

Gerhard W. Fischer¹⁾ und Werner Schroth^{*)}

Pyryliumverbindungen, IX²⁾

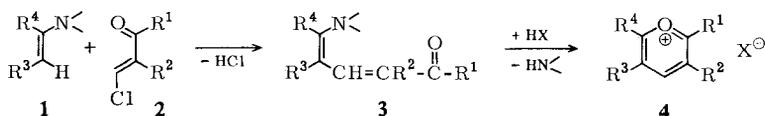
Pyryliumsalze aus Ketovinyl-enaminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 9. Januar 1967)

Es wird eine neue Synthese von Pyryliumsalzen (**17–28**, **32–34** und weitere) durch Cyclo-desaminierung zweifach ungesättigter 1.5-Aminoketone (Ketovinyl-enamine) (**5–16**, **29–31** und weitere), die durch Umsetzung von β -Chlor-vinylketonen mit Enaminen leicht erhältlich sind²⁾, beschrieben. Ausgehend von ketovinylierten Aldehyd-Enaminen sind erstmals 2.5-disubstituierte Pyryliumsalze zugänglich; aus ketovinylierten Ringketon-Enaminen resultieren Pyryliumsysteme mit angegliedertem Carbocyclus.

Wie vorstehend²⁾ ausführlich gezeigt, lassen sich Enamine **1**³⁾ mit β -Chlor-vinylketonen **2** zu den farbigen Ketovinyl-enaminen **3** umsetzen, die wir auch hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität eingehender untersucht haben. Unter geeigneten Bedingungen können die Ketovinyl-enamine **3**, sei es direkt oder über faßbare Zwischenstufen, zu Pyryliumsalzen **4** desaminieren, worüber wir im folgenden berichten.



Die bislang bekannten, unter Ringschluß eines C₅-Bausteines verlaufenden Pyrylium-synthesen sind im Gegensatz zu den geläufigeren Mehrkomponenten-Synthesen nicht allgemein, sondern nur in wenigen Spezialfällen präparativ brauchbar⁴⁾. Dagegen stellen die leicht zugänglichen Ketovinyl-enamine **3**²⁾ einen C₅-Baustein dar, der eine verallgemeinerungsfähige Synthese der Pyryliumsalze ermöglicht^{5,6)}.

*) Jetzige Adresse: Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Weinbergweg.

1) Teil der Dissertation G. W. Fischer, Univ. Leipzig 1965.

2) VIII. Mitteil.: W. Schroth und G. W. Fischer, Chem. Ber. **102**, 575 (1969), vorstehend.

3) Zusammenfassung über Enamine: J. Szmuszkovicz in „Advances in Organic Chemistry“, Bd. 4, Interscience Publishers, New York/London 1963.

4) Zusammenfassungen über Synthesen von Pyryliumsalzen: 4a) A. T. Balaban, W. Schroth und G. Fischer in A. R. Katritzky (Editor): „Advances in Heterocyclic Chemistry“, Academic Press, New York, London, im Druck; 4b) W. Schroth und G. Fischer, Z. Chem. **4**, 281 (1964); 4c) K. Dimroth, Angew. Chem. **72**, 331 (1960); K. Dimroth in W. Foerst (Herausgeber): „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, Bd. III, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961; 4d) H. Meerwein in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 6/3 (Sauerstoffverbindungen I), S. 352–358, 363 bis 365, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1965.

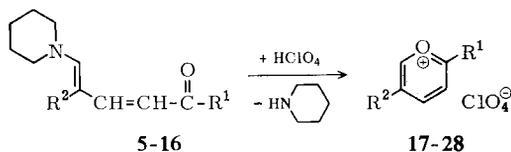
5) W. Schroth und G. Fischer, Angew. Chem. **75**, 574 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 394 (1963).

6) W. Schroth und G. Fischer, Z. Chem. **3**, 277 (1963).

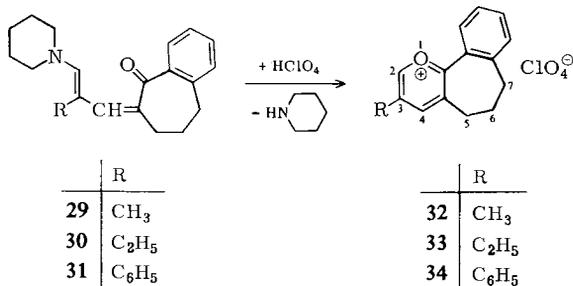
Die zur Abspaltung des sek. Aminrestes in **3** notwendigen Bedingungen sowie die Cyclisierungstendenz hängen empfindlich von sterischen Verhältnissen, besonders von denen der eingesetzten Enaminkomponente (mit den Strukturelementen R^3 und R^4 in **1** bzw. **3**) ab. Während sich z. B. die aus Aldehyd-Enaminen gewonnenen Ketovinyl-enamine **3**, $R^4 = H$, unter Standardbedingungen in einem Schritt zu Perylumsalzen umsetzen lassen, erfordern ketovinylierte Cyclanon-Enamine **3**, $R^3-R^4 = -[CH_2]_n-$, je nach Ringgröße eine individuelle Arbeitsweise. Die sich jeweils als zweckmäßig erwiesenen Methoden sind daher in den Abschnitten I–III getrennt beschrieben.

I. Cyclodesaminierung der Ketovinyl-enamine mit Perchlorsäure

Die aus Aldehyd-Enaminen gewonnenen Ketovinyl-enamine **5–16** und **29–31** sowie die ketovinylierten Tetralon-(2)-Enamine **35–41** werden bereits durch kurzes Erhitzen mit verdünnter, meist 35proz. Perchlorsäure glatt und mit guten, vielfach quantitativen Ausbeuten in Perylumsalze übergeführt. Ausgehend von Aldehyd-Enaminen sind auf diese Weise erstmals 2,5-disubstituierte Perylumsalze zugänglich. Im Gegensatz zu den klassischen 2,6-diarylsubstituierten Systemen^{4,7)} kann hier ein Substituent (R^2) wahlweise aliphatischer (Verbindungen **17–24**) oder auch aromatischer Natur sein (Verbindungen **25–28**).



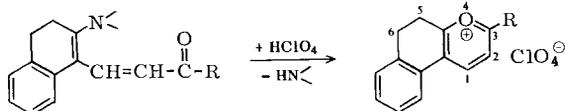
	R^1	R^2	
5	C_6H_5	CH_3	17
6	$p\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	CH_3	18
7	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	CH_3	19
8	$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4$	CH_3	20
9	C_6H_5	C_2H_5	21
10	$p\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	C_2H_5	22
11	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	C_2H_5	23
12	$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4$	C_2H_5	24
13	C_6H_5	C_6H_5	25
14	$p\text{-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	26
15	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	27
16	$p\text{-Br-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	28



⁷⁾ W. Dilthey, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1008 (1917); vgl. M. Siemiatycki und R. Fugnitto, Bull. Soc. chim. France **1961**, 5381.

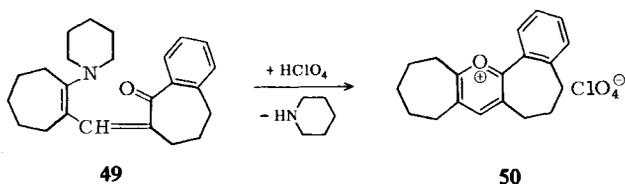
Die Ketovinyl-enamine **29**–**31** lassen sich zu tricyclischen 6,7-Dihydro-5*H*-benzo[6.7]cyclohepta[1.2-*b*]pyrylium-perchloraten **32**–**34** abwandeln.

In analoger Weise führen die ketovinylierten Tetralon-(2)-Enamine **35**–**41** zu 5,6-Dihydro-naphtho[2.1-*b*]pyrylium-perchloraten **42**–**48**.



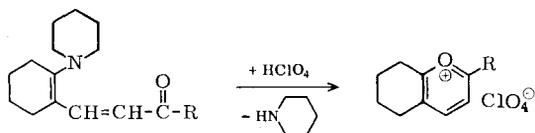
	N	R
35		C ₆ H ₅
36		<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄
37		<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄
38		CH ₃
39		C ₂ H ₅
40		<i>n</i> -C ₃ H ₇
41		<i>i</i> -C ₃ H ₇

	R
42	C ₆ H ₅
43	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄
44	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄
45	CH ₃
46	C ₂ H ₅
47	<i>n</i> -C ₃ H ₇
48	<i>i</i> -C ₃ H ₇



Aus dem Ketovinyl-enamin **49** resultiert das 2,3-Pentamethylen-6,7-dihydro-5*H*-benzo[6.7]cyclohepta[1.2-*b*]pyrylium-perchlorat (**50**).

Unter etwas variierten Bedingungen (Erhitzen in methanolischer Lösung mit 35proz. Perchlorsäure) lassen sich in prinzipiell gleicher Weise auch die vom 1-Piperidino-cyclohexen abgeleiteten, aromatisch substituierten Ketovinyl-enamine **51**–**53** zu den 5,6,7,8-Tetrahydro-1-benzopyrylium-perchloraten **54**–**56** abwandeln.

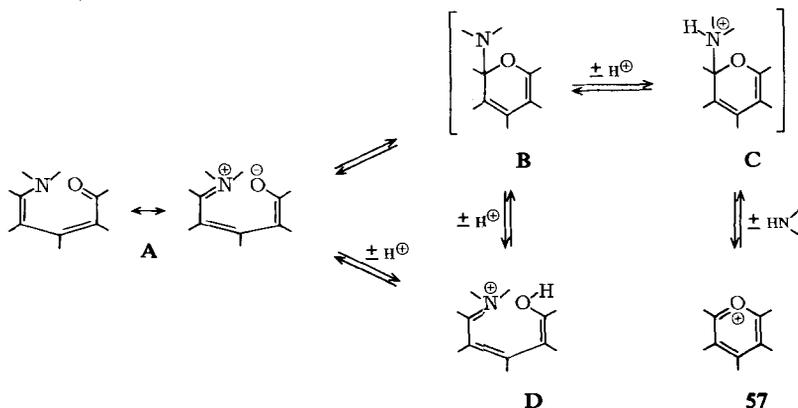


	R
51	C ₆ H ₅
52	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄
53	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄

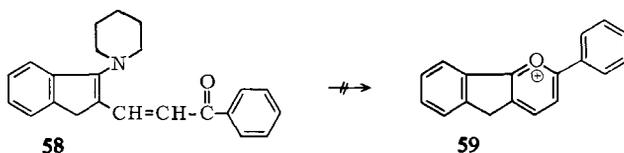
	R
54	C ₆ H ₅
55	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄
56	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄

Die Cyclodesaminierung des Ketovinyl-enamins **A** zum Pyryliumsalz **57** würde das α -Amino-pyran **B** und das *N*-Protonierungsprodukt **C** als energiereiche Zwischen-

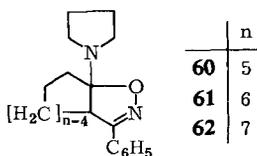
stufen passieren⁸⁾: Der Ringschluß von **A** zu **B** ist mit Mesomerieverlust verbunden; die *N*-Protonierung (mit nachfolgender oder synchroner Amin-Eliminierung) muß einer zu erwartenden *N,O*-Acetal-Reaktivität von **B** (unter *O*-Protonierung und C–O-Bindungsöffnung zu **D**) Konkurrenz bieten⁹⁾.



O-Protonierungsprodukte **D** lassen sich aus den von Fünfringketonen abgeleiteten Ketovinyl-enaminen unter sauren Bedingungen erhalten¹⁰⁾. Ein Höchstmaß an Stabilität (selbst gegen Solvolyse nach Abschnitt II und III) weist das ausgehend von Indanon-(1) gewonnene Ketovinyl-enamin **58**²⁾ auf, das unter keinen Umständen zum entsprechenden Indenopyryliumsalz **59** cyclisiert werden konnte¹¹⁾.



Eine ähnliche Behinderung der Amin-Eliminierung an Fünfring-Derivaten beobachteten Kühne et al.¹²⁾ an dem Pyrrolidino-dihydro-isoxazol **60**, das sogar gegen kochende konzentrierte Salzsäure einer Amin-Eliminierung widerstand und nur mittels Hofmann-Abbaus in das entsprechende Isoxazol überführbar war, während die Homologen **61** und **62** den Aminrest bei saurer Behandlung leicht abspalteten.



8) Die Cyclodesaminierung zu den Pyryliumsalzen erfordert eine *all-cis*-Konfiguration der Ketovinyl-enamine, die möglicherweise auch erst durch Einfluß des Reaktionsmediums eingenommen werden kann. Zur Frage der *cis-trans*-Konfiguration vgl. I.c.²⁾ (dort Anmerkung¹⁴⁾).

9) Vgl. auch H. Meerwein^{4d)} (S. 194 f., „Umwandlungen der α -Amino-äther“).

10) Vgl. auch I.c.²⁾, dort Abschnitt III.

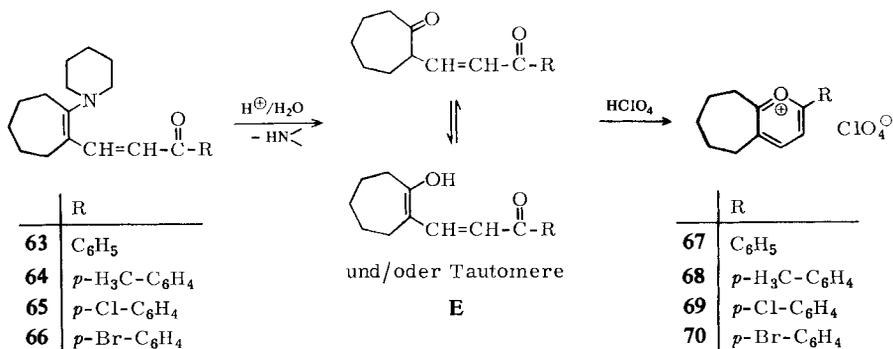
11) Dagegen unterliegen die aus Indanon-(2) abgeleiteten Ketovinyl-enamine schon unter mildesten Bedingungen (z. B. verd. Essigsäure bei Raumtemperatur) der Cyclodesaminierung. Zum Reaktionsablauf vgl. spätere Mitteilung dieser Reihe.

12) M. E. Kühne, S. J. Weaver und P. Franz, J. org. Chemistry **29**, 1582 (1964).

Als rückführender Vorgang der Cyclodesaminierung kann die von *Lombard* und *Kress*¹³⁾ beschriebene Addition sekundärer Amine an 2.4.6-Triaryl-pyryliumsalze angesehen werden. Ein Ablauf über nucleophile Addition an **57** in α -Stellung (zu **C**), Entprotonierung (zu **B**) und Ringöffnung (zu **A**)¹⁴⁾ ist im Hinblick auf bekannte Verhaltensweisen des Pyrylium-Kations plausibel^{4c)}. Sowohl die nach *Lombard* und *Kress*¹³⁾ erhältlichen als auch einige aus Aldehyd-Enaminen gewonnene disubstituierte Ketovinyl-enamine²⁾ lassen sich, wie wir fanden, auch glatt im wasserfreien Medium, in ätherischer HBF_4 -Lösung, in Pyryliumsalze **57** überführen. Das spricht, zumindest bei den genannten Beispielen, für den skizzierten Verlauf über „direkte“ Cyclodesaminierung und nicht, wie im nachfolgenden Abschnitt II gehandhabt, über intermediäre Hydrolyse zum ungesättigten 1.5-Diketon.

II. Pyryliumsalz-Bildung nach Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure

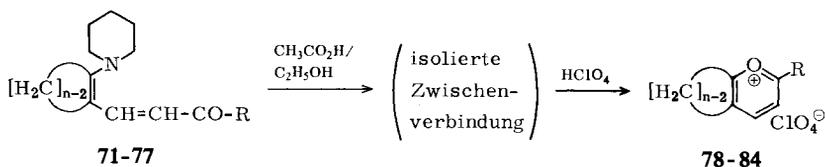
Bei den ketovinylierten 1-Piperidino-cycloheptenen **63**–**66** bereitet eine direkte Überführung in Pyryliumsalze analog der in Abschnitt I dargelegten Methode Schwierigkeiten. Es erwies sich als zweckmäßig, **63**–**66** zunächst der Säurehydrolyse zu unterwerfen und im getrennten Arbeitsgang die Abwandlung zu den 6.7.8.9-Tetrahydro-5*H*-cyclohepta[*b*]pyryliumsalzen **67**–**70** vorzunehmen. Hierbei wurden die bei Erhitzen der Ketovinyl-enamine in verdünnter Salzsäure meist ölig anfallenden Hydrolyseprodukte sogleich in Äther aufgenommen und mit 70proz. Perchlorsäure behandelt.



Die gleiche Verfahrensweise ließ sich auf die von Aldehyden abgeleiteten Ketovinyl-enamine übertragen. Die aus **13**–**15** erhältlichen Hydrolyseprodukte gaben mit 35proz. Perchlorsäure die gleichen Pyryliumsalze **25**–**27**, die wir bereits nach der in Teil I beschriebenen Methode gewinnen konnten.

¹³⁾ *R. Lombard* und *A. Kress*, Bull. Soc. chim. France **1960**, 1528.

¹⁴⁾ Die einer *N.O*-Acetal-Reaktivität entsprechende Ringöffnung $\text{C} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{A}$ findet sich auch bei Umsetzung von Pyryliumsalzen mit primären Aminen, hierbei zu 1-Iminopentadien-(2.4)-onen-(5) (*R. Lombard* und *J. P. Stephan*, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1458; vgl. auch l.c.¹³⁾), und mit NH_3 (über die Zwischenstufe bei der Pyridinbildung: l.c.^{4c,d)}).



	R	n	
71	C ₆ H ₅	5	78
72	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	5	79
73	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	5	80
74	CH ₃	6	81
75	C ₂ H ₅	6	82
76	<i>n</i> -C ₃ H ₇	6	83
77	<i>i</i> -C ₃ H ₇	6	84

Die Verbindungen **78–80** bieten sich als Ausgangsstufen für die Synthese von 5-Aryloxalenen²¹⁾ an.

Über die Struktur der unbeständigen Solvolyseprodukte, die noch nicht analysenrein zu erhalten waren, haben wir keine Klarheit erlangen können. Wir kommen auf dieses Problem in einer späteren Veröffentlichung dieser Reihe zurück.

Die eben skizzierte Verfahrensweise hat sich auch für die Überführung der von 1-Piperidino-cyclohexen abgeleiteten, aliphatisch substituierten Ketovinyl-enamine **74–77** in entsprechende Pyryliumsalze als günstig erwiesen. Die Bildung der 5.6.7.8-Tetrahydro-1-benzopyryliumsalze **81–84** erfolgt hier unter wesentlich milderen Bedingungen (in ätherischer Lösung mit 70proz. Perchlorsäure).

Herrn Prof. Dr. M. Mühlstädt sei für reges Interesse und Förderung unserer Arbeiten herzlich gedankt. Für die Aufnahme und Diskussion der Spektren sind wir den Herren Dr. R. Borsdorf und Dr. M. Scholz, für die Durchführung der Mikroanalysen Herrn R. Martin vom Leipziger Institut zu Dank verbunden.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte der Pyryliumsalze wurden im Aluminiumblock bestimmt und sind unkorrigiert. — Die zur Umkristallisation von Pyryliumsalzen angegebenen Lösungsmittel enthielten stets 5–10% an 70proz. Perchlorsäure.

Darstellung von Ketovinyl-enaminen*)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (zu Tab. S. 597): Die Lösung von 0.025 Mol Enamin und 2.5 g Triäthylamin in 50 ccm absol. Äther wird mit 0.025 Mol β -Chlor-vinylketon versetzt und die angegebene Zeit bei Raumtemp. oder auf dem Wasserbade unter Rückfluß gehalten. Nach

*) Ergänzende Versuche zu Mitteilung VIII (voranstehend). Die hier beschriebenen Ketovinyl-enamine stellen ausnahmslos ölige Intermediate für die sich anschließende Pyryliumsynthese dar.

²¹⁾ Oxalen = Cyclopenta[*b*]pyran; vgl. W. Treibs und W. Schroth, Liebigs Ann. Chem. **642**, 82 (1961).

Nichtisolierte Ketovinyl-enamine (RF = Rückfluß, RT = Raumtemperatur)

Verb.	Ausgangskomponenten Enamin	Chlorvinylketon	Reaktionszeit (Stdn.)	Umsatz (% (C ₂ H ₅) ₃ NHCl)
29	1-Piperidino- propen-(1)	2-Chlor- methylen- benzosuberon	10 RF 48 RT	97
30	1-Piperidino- buten-(1)	2-Chlor- methylen- benzosuberon	10 RF 48 RT	99
31	<i>N</i> -Styryl- piperidin	2-Chlor- methylen- benzosuberon	8 RF 24 RT	87
38	3-Morpholino- 1.2-dihydro- naphthalin	Methyl- [β-chlor-vinyl]- keton	6 RF	98
39	3-Morpholino- 1.2-dihydro- naphthalin	Äthyl-[β-chlor- vinyl]-keton	6 RF	98
40	3-Morpholino- 1.2-dihydro- naphthalin	Propyl-[β-chlor- vinyl]-keton	6 RF	97
41	3-Morpholino- 1.2-dihydro- naphthalin	Isopropyl- [β-chlor-vinyl]- keton	6 RF	96
49	1-Piperidino- cyclohepten-(1)	2-Chlor- methylen- benzosuberon	8 RF 48 RT	93
51	1-Piperidino- cyclohexen-(1)	[β-Chlor-vinyl]- phenyl-keton	16 RT	97
52	1-Piperidino- cyclohexen-(1)	[β-Chlor-vinyl]- <i>p</i> -tolyl-keton	16 RT	99
53	1-Piperidino- cyclohexen-(1)	[β-Chlor-vinyl]- [<i>p</i> -brom-phenyl]- keton	16 RT	96
63	1-Piperidino- cyclohepten-(1)	[β-Chlor-vinyl]- phenyl-keton	16 RT	98
64	1-Piperidino- cyclohepten-(1)	[β-Chlor-vinyl]- <i>p</i> -tolyl-keton	16 RT	99
65	1-Piperidino- cyclohepten-(1)	[β-Chlor-vinyl]- [<i>p</i> -chlor-phenyl]- keton	16 RT	98
66	1-Piperidino- cyclohepten-(1)	[β-Chlor-vinyl]- [<i>p</i> -brom-phenyl]- keton	16 RT	95
73	1-Piperidino- cyclopenten-(1)	[β-Chlor-vinyl]- [<i>p</i> -brom-phenyl]- keton	16 RT	98
74	1-Piperidino- cyclohexen-(1)	Methyl-[β-chlor- vinyl]-keton	6 RF	96
75	1-Piperidino- cyclohexen-(1)	Äthyl-[β-chlor- vinyl]-keton	6 RF	96
76	1-Piperidino- cyclohexen-(1)	Propyl-[β-chlor- vinyl]-keton	6 RF	94
77	1-Piperidino- cyclohexen-(1)	Isopropyl- [β-chlor-vinyl]- keton	6 RF	95

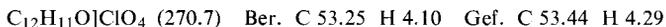
Absaugen des ausgeschiedenen Triäthylamin-hydrochlorides (dessen Menge ein Maß für die Vollständigkeit der Umsetzung ist) und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. resultieren gelbe bis braune, nichtdestillierbare viskose Öle, die ohne weitere Behandlung direkt zu den entsprechenden Pyryliumsalzen umgesetzt werden.

Pyryliumsalze aus Ketovinyl-enaminen

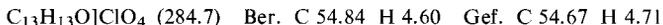
Nach Abschnitt I

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die *Ketovinyl-enamine**) werden in *Perchlorsäure* der jeweils angegebenen Konzentration kurze Zeit (5–10 Min.) erhitzt. Bei schwerlöslichen Verbindungen vollzieht sich die Pyryliumsalzbildung mit meist quantitat. Ausb. in heterogener Phase, bei leichter löslichen Ketovinyl-enaminen verbleiben auch die gebildeten Pyryliumsalze in Lösung, aus der sie sich — gegebenenfalls nach Abfiltrieren dunkler öligter Nebenprodukte — beim Erkalten kristallin abscheiden. Die *Perchlorate* werden abgesaugt, zuerst mit wenig Essigsäure, dann mehrmals mit Äther gewaschen und aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

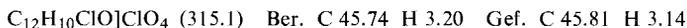
5-Methyl-2-phenyl-pyrylium-perchlorat (17): Aus 4.0 g *Ketovinyl-enamin 5* in 20 ccm 35proz. *Perchlorsäure*; nach Filtration 3.5 g (83%) graues Rohperchlorat. Aus Eisessig lange, farblose Nadeln vom Schmp. 123°.



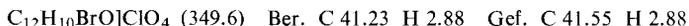
5-Methyl-2-p-tolyl-pyrylium-perchlorat (18): Aus 2.5 g *Ketovinyl-enamin 6* in 5 ccm 70proz. *Perchlorsäure*/20 ccm Wasser; nach Filtration 1.8 g (68%) gelbes Kristallinat. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 148–149°.



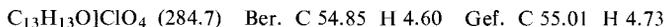
5-Methyl-2-[p-chlor-phenyl]-pyrylium-perchlorat (19): Aus 3.0 g *Ketovinyl-enamin 7* in 8 ccm 70proz. *Perchlorsäure*/25 ccm Wasser; nach Filtration 2.1 g (62%) Rohkristallinat. Aus Eisessig blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 155–156°.



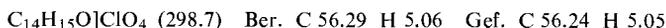
5-Methyl-2-[p-brom-phenyl]-pyrylium-perchlorat (20): Aus 2.5 g *Ketovinyl-enamin 8* in 5 ccm 70proz. *Perchlorsäure*/20 ccm Wasser; nach Filtration 2.1 g (79%) Rohperchlorat. Aus Eisessig blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 203–204° (Zers.).



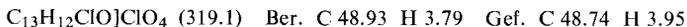
5-Äthyl-2-phenyl-pyrylium-perchlorat (21): Aus 2.5 g *Ketovinyl-enamin 9* in 5 ccm 70proz. *Perchlorsäure*/20 ccm Wasser resultieren 2.1 g (80%) farbloses Kristallinat. Aus Äthanol lange farblose Nadeln vom Schmp. 152–153°.



5-Äthyl-2-p-tolyl-pyrylium-perchlorat (22): 3.0 g *Ketovinyl-enamin 10* in 8 ccm 70proz. *Perchlorsäure*/25 ccm Wasser geben 2.4 g (76%) Rohperchlorat. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 88°.



5-Äthyl-2-[p-chlor-phenyl]-pyrylium-perchlorat (23): Aus 3.0 g *Ketovinyl-enamin 11* resultieren analog **22** 2.8 g (85%) Rohkristallinat. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 160 bis 161°



*) Angaben in der Tab. S. 597 oder in vorangehender Mitteilung²⁾.

5-Äthyl-2-[*p*-brom-phenyl]-pyrylium-perchlorat (**24**): 3.0 g *Ketovinyl-enamin* **12** geben analog **22** 3.0 g Rohperchlorat (96%). Aus Äthanol blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 187 bis 188°.

$C_{13}H_{12}BrO]ClO_4$ (363.6) Ber. C 42.94 H 3.33 Gef. C 43.15 H 3.45

2.5-Diphenyl-pyrylium-perchlorat (**25**): 2.5 g *Ketovinyl-enamin* **13** werden durch 5 Min. Erhitzen mit 10 ccm 35proz. *Perchlorsäure* in 2.6 g Rohperchlorat übergeführt (quantitative Ausb.). Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Schmp. 214–215° (Zers.).

$C_{17}H_{13}O]ClO_4$ (332.8) Ber. C 61.36 H 3.94 Gef. C 60.98 H 3.96

5-Phenyl-2-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorat (**26**): Aus 2.7 g *Ketovinyl-enamin* **14** resultieren analog **25** in quantitat. Ausb. 2.8 g *Pyryliumperchlorat*. Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Schmp. 203–204° (Zers.).

$C_{18}H_{15}O]ClO_4$ (346.8) Ber. C 62.35 H 4.36 Gef. C 62.02 H 4.46

5-Phenyl-2-[*p*-chlor-phenyl]-pyrylium-perchlorat (**27**): Analog **25** aus 2.5 g *Ketovinyl-enamin* **15** in quantitat. Ausb. (2.6 g). Aus Eisessig gelbe Blättchen vom Schmp. 188–189°.

$C_{17}H_{12}ClO]ClO_4$ (377.2) Ber. C 54.13 H 3.21 Gef. C 54.40 H 3.52

5-Phenyl-2-[*p*-brom-phenyl]-pyrylium-perchlorat (**28**): Analog **25** aus 2.5 g *Ketovinyl-enamin* **16** in quantitat. Ausb. (2.6 g). Aus Eisessig gelbbraune Kristalle vom Schmp. 204 bis 205° (Zers.).

$C_{17}H_{12}BrO]ClO_4$ (411.7) Ber. C 49.60 H 2.94 Gef. C 50.08 H 3.36

3-Methyl-6.7-dihydro-5H-benzo[6.7]cyclohepta[1.2-*b*]pyrylium-perchlorat (**32**): Aus 5.9 g öligem *Ketovinyl-enamin* **29** in 10 ccm $HClO_4/30$ ccm Wasser resultieren nach Filtration 3.5 g (47%) farbloses *Perchlorat*. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 166–167°.

$C_{15}H_{15}O]ClO_4$ (310.8) Ber. C 57.98 H 4.87 Gef. C 58.28 H 4.78

3-Äthyl-6.7-dihydro-5H-benzo[6.7]cyclohepta[1.2-*b*]pyrylium-perchlorat (**33**): Analog **32** geben 6.2 g *Ketovinyl-enamin* **30** 2.4 g (37%) Rohkristallisat. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 172–173°.

$C_{16}H_{17}O]ClO_4$ (324.8) Ber. C 59.17 H 5.28 Gef. C 59.46 H 5.31

3-Phenyl-6.7-dihydro-5H-benzo[6.7]cyclohepta[1.2-*b*]pyrylium-perchlorat (**34**): Aus 3.5 g *Ketovinyl-enamin* **31** in 20 ccm 35proz. *Perchlorsäure* resultieren 1.3 g (35%) Rohperchlorat. Aus Eisessig blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 213–214° (Zers.).

$C_{20}H_{17}O]ClO_4$ (372.8) Ber. C 64.43 H 4.60 Gef. C 63.96 H 4.55

3-Phenyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-*b*]pyrylium-perchlorat (**42**): Aus *Ketovinyl-enamin* **35** durch 5 Min. Erhitzen mit 35proz. *Perchlorsäure* in quantitat. Ausb. Gelbe Kristalle (aus Eisessig/70proz. *Perchlorsäure* 3:1); Schmp. 210°.

$C_{19}H_{15}O]ClO_4$ (358.8) Ber. C 63.61 H 4.21 Cl 9.88 Gef. C 63.04 H 4.07 Cl 9.64

3-*p*-Tolyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-*b*]pyrylium-perchlorat (**43**): Aus *Ketovinyl-enamin* **36** analog **42** in quantitat. Ausb. Hellgelbe Kristalle (aus Eisessig/70proz. *Perchlorsäure* 3:1); Schmp. 207°.

$C_{20}H_{17}O]ClO_4$ (372.8) Ber. C 64.43 H 4.60 Gef. C 64.39 H 4.42

3-[*p*-Brom-phenyl]-5.6-dihydro-naphtho[2.1-*b*]pyrylium-perchlorat (**44**): Aus *Ketovinyl-enamin* **37** analog **42** in quantitat. Ausb. Gelbe Kristalle (aus Eisessig/70proz. *Perchlorsäure* 3:1); Schmp. 291–292°.

$C_{19}H_{14}BrO]ClO_4$ (437.7) Ber. C 52.14 H 3.22 Gef. C 52.05 H 3.25

3-Methyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyrylium-perchlorat (45): Aus 2.8 g *Ketovinylenamin 38* in 10 ccm 35proz. *Perchlorsäure* resultieren nach Filtration 1.6 g (54%) Rohperchlorat. Aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 158—159°.

$C_{14}H_{13}O]ClO_4$ (296.7) Ber. C 56.63 H 4.76 Gef. C 56.39 H 4.81

3-Äthyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyrylium-perchlorat (46): Aus 3.0 g *Ketovinylenamin 39* analog **45** Ausb. 1.8 g (60%). Aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 138—139°.

$C_{15}H_{15}O]ClO_4$ (310.7) Ber. C 57.97 H 4.87 Gef. C 58.15 H 4.61

3-Propyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyrylium-perchlorat (47): Analog **45** geben 3.1 g *Ketovinylenamin 40* 1.5 g (48%) Rohperchlorat. Aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 125—126°.

$C_{16}H_{17}O]ClO_4$ (324.8) Ber. C 59.17 H 5.22 Gef. C 58.97 H 5.08

3-Isopropyl-5.6-dihydro-naphtho[2.1-b]pyrylium-perchlorat (48): Aus 3.1 g *Ketovinylenamin 41* resultieren analog **45** 1.4 g (45%) Rohperchlorat. Aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 170—171°.

$C_{16}H_{17}O]ClO_4$ (324.8) Ber. C 59.17 H 5.22 Gef. C 59.23 H 5.13

2.3-Pentamethylen-6.7-dihydro-5H-benzo[6.7]cyclohepta[1.2-b]pyrylium-perchlorat (50): 3.5 g *Ketovinylenamin 49* in 5 ccm 70proz. *Perchlorsäure*/20 ccm Wasser geben 1.6 g (44%) Rohperchlorat. Aus Eisessig blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 226—228° (Zers.).

$C_{19}H_{21}O]ClO_4$ (364.8) Ber. C 63.55 H 5.80 Gef. C 62.87 H 5.80

2-Phenyl-5.6.7.8-tetrahydro-1-benzopyrylium-perchlorat (54): 3.0 g *Ketovinylenamin 51* in einer minimalen Menge Methanol werden mit einer Mischung aus 4 ccm 35proz. *Perchlorsäure* und 2 ccm Methanol 10 Min. unter Einengen (Abdampfen des Methanols) erhitzt. Die filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten — mitunter erst nach Anreiben oder Zugabe von etwas Äther — das *Perchlorat* in kristalliner Form aus. Ausb. 36%. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Eisessig blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 177—178°.

$C_{15}H_{15}O]ClO_4$ (310.7) Ber. Cl 11.41 Gef. Cl 11.47

2-p-Tolyl-5.6.7.8-tetrahydro-1-benzopyrylium-perchlorat (55): Aus *Ketovinylenamin 52* analog **54** mit 31% Ausb. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Eisessig blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 155—156°.

$C_{16}H_{17}O]ClO_4$ (324.8) Ber. C 59.19 H 5.28 Gef. C 58.88 H 5.16

2-[p-Brom-phenyl]-5.6.7.8-tetrahydro-1-benzopyrylium-perchlorat (56): Analog **54** aus *Ketovinylenamin 53* mit 38% Ausb. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 192—193°.

$C_{15}H_{14}BrO]ClO_4$ (389.7) Ber. C 46.24 H 3.62 Gef. C 45.97 H 3.60

Nach Abschnitt II

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 3.5 g *Ketovinylenamin* werden mit 15 ccm 2*n* *HCl* 10 Min. erhitzt. Nach Filtrieren und Erkalten versetzt man mit Natriumacetat. Die sich meist ölig abscheidenden Hydrolyseprodukte werden in Äther aufgenommen und aus diesem durch Zugabe von 70proz. *Perchlorsäure* (unter Kühlung!) die *Pyrylium-perchlorate* abgeschieden, wobei die Kristallisation oft durch Anreiben eingeleitet werden muß.

2-Phenyl-6.7.8.9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyrylium-perchlorat (67): Aus *Ketovinylenamin 63* mit 32% Ausb. Aus Eisessig gelbe Nadeln; Schmp. 146—147°.

$C_{16}H_{17}O]ClO_4$ (324.8) Ber. Cl 10.92 Gef. Cl 10.77

2-p-Tolyl-6.7.8.9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyrylium-perchlorat (68): Aus *Ketovinyl-enamin 64* mit 34% Ausb. Blaßgelbe Kristalle (aus Eisessig); Schmp. 167–168°.

$C_{17}H_{19}O]ClO_4$ (338.8) Ber. C 60.27 H 5.65 Gef. C 60.14 H 5.44

2-[p-Chlor-phenyl]-6.7.8.9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyrylium-perchlorat (69): Aus *Ketovinyl-enamin 65* mit 33% Ausb. Farblose seidige Nadeln (aus Eisessig); Schmp. 172–173°.

$C_{16}H_{16}ClO]ClO_4$ (359.2) Ber. C 53.50 H 4.49 Gef. C 53.11 H 4.50

2-[p-Brom-phenyl]-6.7.8.9-tetrahydro-5H-cyclohepta[b]pyrylium-perchlorat (70): Aus *Ketovinyl-enamin 66* mit 30% Ausb. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Eisessig blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 184–185°.

$C_{16}H_{16}BrO]ClO_4$ (403.7) Ber. C 47.61 H 3.99 Gef. C 47.07 H 3.94

Nach Abschnitt III

Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) *Zwischenstufe*: Je 5.0 g *Ketovinyl-enamin* werden in einer minimalen Menge Äthanol unter Stickstoff mit 25 ccm *Eisessig*/Äthanol (2:1) im verschlossenen Kolben 10 Min. geschüttelt. Die abgeschiedenen, farblosen bis grauen Zwischenverbindungen werden abgesaugt, mehrmals mit wenig Äthanol gewaschen und sofort zu Pyryliumsalzen weiterverarbeitet.

b) *Pyrylium-perchlorate*: Die aus den *Ketovinyl-enaminen 71–73* resultierenden Zwischenverbindungen werden mit 10 ccm 35proz. *Perchlorsäure* bis zur Bildung einer klaren Lösung erhitzt, aus der sich nach Abfiltration harziger Nebenprodukte beim Erkalten die *Pyrylium-perchlorate 78–80* in großen Nadeln abscheiden. Zur Überführung der aus *74–77* erhaltenen Zwischenverbindungen wird deren konzentrierte äther. Lösung unter Kühlung tropfenweise mit 70proz. *Perchlorsäure* bis zur Emulsionsbildung versetzt, wobei sich — nötigenfalls nach Anreiben — die *Perchlorate 81–84* kristallin abscheiden.

2-Phenyl-6.7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyrylium-perchlorat (78): Aus *Ketovinyl-enamin 71* mit 18% Ausb. Fast farblose Nadeln (aus Eisessig); Schmp. 161–162°.

$C_{14}H_{13}O]ClO_4$ (296.7) Ber. C 56.67 H 4.42 Gef. C 56.29 H 4.54

2-p-Tolyl-6.7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyrylium-perchlorat (79): Aus *Ketovinyl-enamin 72* mit 25% Ausb. Aus Eisessig blaßgrüne, fast farblose Nadeln; Schmp. 169–170°.

$C_{15}H_{15}O]ClO_4$ (310.8) Ber. C 57.98 H 4.87 Gef. C 57.59 H 4.84

2-[p-Brom-phenyl]-6.7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyrylium-perchlorat (80): Aus *Ketovinyl-enamin 73* mit 23% Ausb. Aus Eisessig lange, blaßgrüne, fast farblose Nadeln vom Schmp. 195–196°.

$C_{14}H_{12}BrO]ClO_4$ (375.5) Ber. C 44.78 H 3.22 Gef. C 45.29 H 3.46

2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-1-benzopyrylium-perchlorat (81): Aus *Ketovinyl-enamin 74* mit 33% Ausb. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 175–176°.

$C_{10}H_{13}O]ClO_4$ (248.7) Ber. C 48.23 H 5.23 Gef. C 48.01 H 5.31

2-Äthyl-5.6.7.8-tetrahydro-1-benzopyrylium-perchlorat (82): Aus *Ketovinyl-enamin 75* mit 35% Ausb. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 164–165°.

$C_{11}H_{15}O]ClO_4$ (262.7) Ber. C 50.29 H 5.76 Gef. C 50.09 H 5.95

2-Propyl-5.6.7.8-tetrahydro-1-benzopyrylium-perchlorat (83): Aus *Ketovinyl-enamin 76* mit 31% Ausb. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 98°.

$C_{12}H_{17}O]ClO_4$ (276.8) Ber. C 52.08 H 6.19 Gef. C 51.93 H 6.05

2-Isopropyl-5.6.7.8-tetrahydro-1-benzopyrylium-perchlorat (84): Aus *Ketovinyl-enamin 77* mit 30% Ausb. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 135°.

$C_{12}H_{17}O]ClO_4$ (276.8) Ber. C 52.08 H 6.19 Gef. C 51.88 H 6.12

[15/67]
