

Alfred Roedig, Gottfried Märkl und Hermann Schaller

γ -Pyridone und Pyrazolo[1,5-*a*]pyridinium-Salze aus perhalogenierten *cis.cis*-2.4.6-Heptatrienalen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 22. Oktober 1969)

Die perhalogenierten *cis.cis*-Heptatrienale **1a** und **1b** geben mit Phenylhydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Semicarbazid die Carbonyl-Derivate **4**, die sich in protischen, wasserhaltigen Solventien in die zugehörigen 2-Vinyl-pyridone-(4) **6** umwandeln. Beim Erhitzen in aprotischen Lösungsmitteln gehen sie unter HCl-Abspaltung in die Pyrazolo[1,5-*a*]pyridinium-Salze **8** über, deren weitere Hydrolyse zu den 2-Oxo-Derivaten **9** führt. Als unter den Reaktionsbedingungen nicht faßbare Vorstufen von **6** und **8** bei ihrer Bildung aus **4** werden die Pyridiniumsalze **5** postuliert. Isolierbar sind diese nur, wenn der Pyrazolopyridinium-Ringschluß durch geeignete Substitution verhindert wird (Ersatz der Trichlorvinylgruppe in **4** durch Phenyl). Das von dem Dinitrophenylhydrazon **11** abgeleitete Pyridiniumchlorid **12a** wird erwartungsgemäß zum Pyridon **13** hydrolysiert und durch wasserfreie Base zum Pyridiniumimin-Betain **15a** deprotoniert.

Das 2-*trans*,4-*cis*-Heptatrienal **3** aus *cis*-Perchlorpentadienal (**2**) und Triphenylphosphin-formylmethylen liefert mit den *N*-Basen normale stabile Derivate, die aus sterischen Gründen zu keiner der genannten Ringschlußreaktionen befähigt sind.

γ -Pyridones and Pyrazolo[1,5-*a*]pyridinium Salts from Perhalogenated *cis,cis*-Hepta-2,4,6-trienals

The perhalogenated *cis,cis*-heptatrienals **1a** and **1b** react with phenylhydrazine, 2,4-dinitrophenylhydrazine and semicarbazide to form the carbonyl derivatives **4**, which react further in protic solvents in the presence of water to give the corresponding 2-vinyl-4-pyridones **6**. When heated in aprotic solvents the derivatives **4** lose HCl to give the pyrazolo[1,5-*a*]pyridinium salts **8**; further hydrolysis yields the 2-ketones **9**. The formation of **6** and **8** from **4** probably occurs via the pyridinium salts **5**, which could not be isolated under these reaction conditions. They can, however, be isolated when the pyrazolopyridinium ring closure is prevented by suitable substitution, e. g., phenyl instead of trichlorovinyl in **4**. The pyridinium chloride **12a** derived from the dinitrophenylhydrazone **11** hydrolyzes to give the pyridone **13** as expected and is deprotonated by nonaqueous bases to give the pyridiniumimin betaine **15a**.

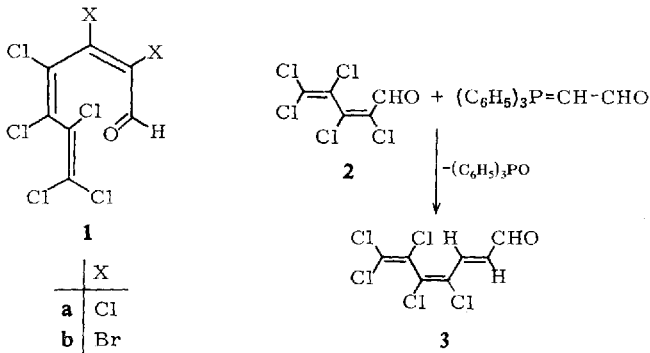
2-*trans*,4-*cis*-heptatrienal **3**, synthesized by reaction of *cis*-perchloropentadienal **2** with triphenylphosphine-formylmethylene, reacts with *N*-bases to form normal, stable derivatives, which for steric reasons cannot undergo the ring closure reactions described for **1a** and **1b**.

In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ wurde eine Synthese perhalogenerter *cis.cis*-2.4.6-Heptatrienale (**1**) beschrieben und das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen

¹⁾ A. Roedig, G. Märkl und H. Schaller, Chem. Ber. 103, 1011 (1970), vorstehend.

mit dem der niederen Homologen **2**²⁾ und 4.5.5-Trichlor-2.3-dibrom-pentadien-(2c.4)-al³⁾ verglichen. Dabei ergab sich, daß die C₇-Polyenaldehyde zwar ebenso wie die C₅-Polyenaldehyde zum säurekatalysierten Pyronringschluß, nicht aber zur thermischen Umlagerung in ein Carbonsäurechlorid befähigt sind.

Bei dem 2-*trans*.4-*cis*-Pentachlorheptatrienal **3**, das nun zu weiteren Vergleichszwecken aus **2** mit Triphenylphosphin-formylmethylen dargestellt wurde, verbietet sich die thermische Umlagerung zu einem Carbonsäurechlorid durch die α,β -*trans*-Konfiguration von selbst. Außerdem fehlt die für die Pyronbildung wesentliche konstitutionelle Voraussetzung, nämlich ein Halogenatom in β -Stellung (γ -Pyron) oder ein zweites Halogenatom in δ -Stellung (α -Pyron)⁴⁾. Der Aldehyd **3** ist daher thermisch und chemisch sehr stabil. Er zersetzt sich erst bei $\sim 300^\circ$ und wird erwartungsgemäß von siedendem Chlorwasserstoff/Eisessig nicht angegriffen.



Mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin, Semicarbazid und Dimedon liefert **3** normale, stabile Derivate, die keinerlei Neigung zu Ringschlußreaktionen zeigen.

Von den perhalogenierten *cis*-Pentadienalen ist hingegen bekannt, daß sie mit N-haltigen Carbonylreagentien wie Phenylhydrazin und Semicarbazid sehr hydrolyseempfindliche Derivate bilden, die meist als solche gar nicht isolierbar sind, sondern sofort in α -Pyridone übergehen. Eine ähnliche Reaktionsweise lassen auch die entsprechenden Derivate **4** der höheren Homologen **1a** und **1b** auf Grund der α,β -*cis*-Konfiguration erwarten; nur sollte die Hydrolyse der primär gebildeten Pyridiniumsalze **5**, denen das für die α -Pyridonbildung erforderliche α -Halogenatom fehlt, ein γ -Pyridon-Derivat **6** ergeben.

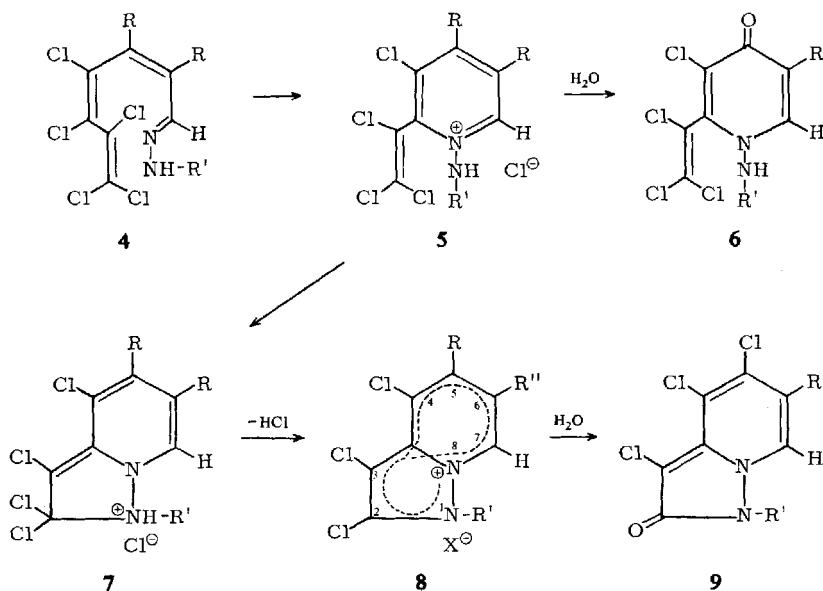
Während von **2** bisher nur in einem Fall ein normales Kondensationsprodukt an Stelle des α -Pyridons gefaßt werden konnte²⁾, sind die entsprechenden Verbindungen **4a** – **e** aus **1a** bzw. **1b** mühelos unter den üblichen Reaktionsbedingungen erhältlich und ganz offensichtlich weniger labil. Beim Erhitzen in 90proz. Äthanol bleiben die Dinitrophenylhydrazone **4b** und **4c** längere Zeit unverändert, wohingegen das

²⁾ A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt und M. Schlosser, Chem. Ber. **100**, 2730 (1967); A. Roedig, R. Kohlhaupt und G. Märkl, Chem. Ber. **99**, 698 (1966); A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962).

³⁾ A. Roedig, G. Märkl, W. Ruch, H. G. Kleppe, R. Kohlhaupt und H. Schaller, Liebigs Ann. Chem. **692**, 83 (1966).

⁴⁾ Die α,β -*trans*-Konfiguration wäre kein Hindernis der säurekatalysierten Pyronbildung.

Phenylhydrazon **4a** innerhalb von 2 Stunden in das Pyridon **6a** übergeht. Der Pyridonringschluß von **4b** und **4c** zu **6b** bzw. **6c**, sowie der des Semicarbazons **4e** zu **6e** tritt erst bei längerem Erhitzen in 90proz. Essigsäure ein. Das Hydrazon **4d** liefert unter diesen Bedingungen nur undefinierbare Zersetzungsprodukte. Die IR-Spektren der γ -Pyridone **6a–c** und **6e** zeigen eine C=O-Frequenz im Bereich von 1600–1615/cm (in KBr). Bei **6e** tritt eine zusätzliche C=O-Bande bei 1695/cm auf, die der Carbonamidgruppe zukommt. Auch die UV-Spektren (Abbild.) sind typisch für γ -Pyridone⁵⁾. Die Hauptmaxima liegen durchweg etwas kürzerwellig als bei vergleichbaren α -Pyridonen⁶⁾.



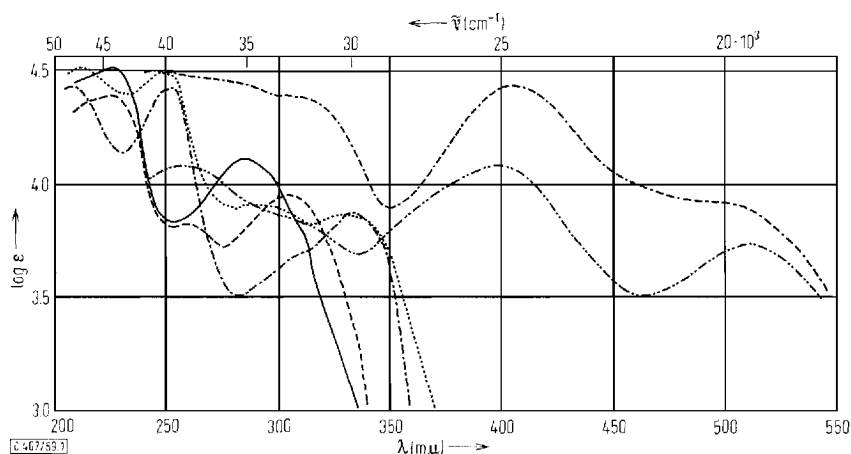
	R	R'	R''	X
4, 6, 9a	Cl	C ₆ H ₅		
4, 6, 9b	Cl	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2.4)		
4, 6, 9c	Br	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2.4)		
4 d	Cl	H		
4, 6 e	Cl	CO-NH ₂		
8 f	Cl	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2.4)	Cl	Cl
8 g	Cl	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2.4)	Cl	ClO ₄
8 h	Cl	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2.4)	Br	Br
8 i	Cl	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2.4)	Br	ClO ₄
8 k	Cl	C ₆ H ₅	Cl	Cl
8 l	Cl	C ₆ H ₅	Cl	ClO ₄

⁵⁾ Th. Wieland, C. Fest und G. Pfeleiderer, Liebigs Ann. Chem. **642**, 163 (1961).

⁶⁾ A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962).

Völlig anders verhalten sich die Phenylhydrazone **4a–c** beim Erhitzen in aprotischen Lösungsmitteln. In siedendem absol. Toluol beobachtet man eine starke HCl-Entwicklung und bereits nach 15 Minuten die Abscheidung farbloser, in DMF, DMSO und Acetonitril löslicher Kristalle. In wäßrigem Äthanol sind Chlorid-Ionen nachweisbar und mit Natriumperchlorat läßt sich das „Chlorid“ in ein schwer lösliches Perchlorat überführen. In der Molekularformel unterscheiden sich die gebildeten Salze von den Hydrazonen nur durch das Minus von einem Mol Chlorwasserstoff. Die Struktur von Pyrazolo[1.5-*a*]pyridinium-Salzen **8** ergibt sich zwangsläufig unter der sehr plausiblen Annahme der primären Bildung der Pyridiniumsalze **5**, in denen die von dem Heteroatom ausgehende Aktivierung für den Angriff nucleophiler Agenzien sich bis auf das endständige C-Atom der Trichlorvinylgruppe erstreckt. Die bei der Angliederung des Ringes auftretende, nicht faßbare Zwischenstufe **7** spaltet sofort ein Mol HCl ab unter Rearomatisierung des Systems⁷⁾. In den protischen, wasserhaltigen Solventien wandeln sich die Pyridiniumsalze **5**, die als solche weder in den protischen noch in den aprotischen Lösungsmitteln faßbar sind, in die γ -Pyridone **6** um. Aus **4d** und **4e** konnten wir keine Pyrazolopyridinium-Salze erhalten.

Die Stammverbindung Pyrazolo[1.5-*a*]pyridin ist bekannt. Bei ihrer Synthese wird die in unserem Fall vorgegebene N–N-Bindung im letzten Reaktionsschritt geknüpft⁸⁾. Einen heterocyclischen Ringschluß, dem ein ähnliches Aktivierungsprinzip zu Grunde liegt wie das für den Übergang **5** \rightarrow **8** postulierte, stellt die kürzlich beschriebene intramolekulare Quartärisierung von *cis*-2'-Chlor-2-stilbazolen zu Benzo[*c*]chinolinium-Salzen dar⁹⁾. Hier erstreckt sich der vom Pyridin-N ausgehende Effekt sogar über die α -ständige Vinylseitenkette hinaus auf ein aromatisch gebundenes Chloratom.



UV-Spektren von γ -Pyridonen (**6a** —, **6b** ---), Pyrazolo[1.5-*a*]pyridinium-Salzen (**8f** ·····, **8k** - · - ·) und Pyridiniumimin-Betainen (**15a** - - - - - und **15b** ···) in $4.5 \cdot 10^{-5} m$ Dioxanlösung

⁷⁾ Bei der Bildung des Pyrazolo[1.5-*a*]pyridinium-Salzes aus **4c** wird ein Bromatom gegen ein Chloratom wahrscheinlich schon in der Zwischenstufe **5c** ausgetauscht.

⁸⁾ J. D. Bower und G. R. Ramage, J. chem. Soc. [London] 1957, 4506.

⁹⁾ A. Fozard und C. K. Bradsher, J. org. Chemistry 31, 2346 (1966).

Die IR-Spektren der Pyrazolopyridinium-Salze **8g** und **8i** (in KBr)¹⁰, die nur im Gebiet der Deformationsschwingungen geringfügige Unterschiede aufweisen, lassen keinen Rückschluß auf die Natur des Heterocyclus zu. Die Abbild. zeigt die UV-Spektren von **8f** und **8k**. Das UV-Spektrum von **8k** mit λ_{\max} 208 m μ (log ϵ 4.43), 252 m μ (log ϵ 4.42) und 332 m μ (log ϵ 3.87) läßt sich gut vergleichen mit dem des „3-Methyl-1-phenyl-1.2.7a-triaza-indenium-chlorids“¹¹, dessen längstwelliges Maximum bei 307 m μ liegt. Die Rotverschiebung bei **8k** ist eine Folge der Chlorsubstitution. Der Ersatz von CH durch N im Ring beeinflusst die Absorption wenig¹². Ein Pyrazolo[1.5-*a*]pyridinium-Salz ist unseres Wissens bisher nicht bekannt. Versuche, das Pyrazolopyridin mit 2.4-Dinitro-chlorbenzol am N-1 zu quartarisieren, um so zu spektroskopisch mit **8f** und **8g** vergleichbaren Salzen zu gelangen, waren erfolglos.

Die Pyrazolopyridinium-Salze **8f**, **8h** und **8k** sind ziemlich hydrolysebeständig. Aus wäßrigem Äthanol lassen sie sich ohne Verluste umkristallisieren. Dagegen werden sie von 2*n* NaOH bereits bei Raumtemperatur rasch zersetzt. In siedender Ameisensäure oder Essigsäure wandeln sie sich durch nucleophilen Austausch des 2-Chloratoms praktisch quantitativ in die zugehörigen 2-Oxo-1.2-dihydro-pyrazolo[1.5-*a*]pyridine **9** um. Die IR-Spektren (in KBr) von **9b** und **9c** weisen eine intensive Carbonylbande bei 1681/cm auf, die im Bereich der bei nicht assoziierten Pyrazolonen beobachteten C=O-Frequenzen liegt¹³. Bei γ -Pyridonen liegen die CO-Banden wesentlich längerwellig (vgl. die Angaben zu **6a–c** und **6e**). Ein 5-Oxo-Derivat, das aus dem theoretisch ebenfalls denkbaren nucleophilen Angriff auf die 5-Stellung von **8** hervorgehen sollte, kann also kaum vorliegen.

Daß die Annahme der Bildung von Pyridiniumsalzen in dem ersten, den beiden Reaktionen **4** \rightarrow **6** bzw. **4** \rightarrow **8** gemeinsamen Schritt berechtigt ist, beweist das Verhalten des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons **11**, das seiner Konstitution nach nicht zur Pyrazolopyridinium-Salzbildung befähigt ist, so daß die Reaktion in absol. Toluol auf der Stufe des Pyridiniumsalzes **12a** stehenbleibt. Beim Erwärmen in 90proz. Eisessig geht dieses erwartungsgemäß in das γ -Pyridon **13** über.

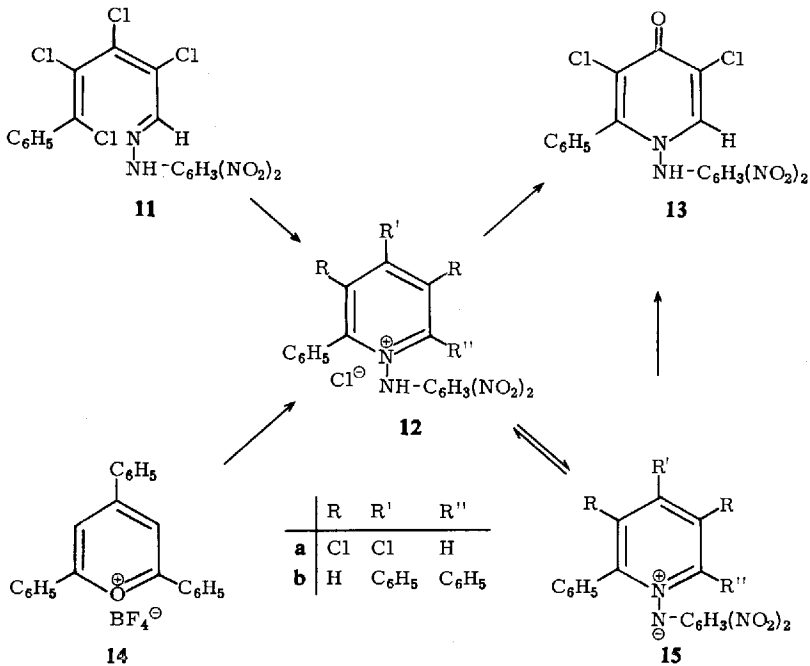
In siedendem Toluol löst sich **12a** teilweise unter Rotfärbung auf. In absol. Toluol mit Äthylidicyclohexylamin entsteht eine karminrote Verbindung, die sich in Eisessig bei Raumtemperatur ebenfalls in das γ -Pyridon **13** umwandelt. Auf Grund der Elementaranalyse und der Lösungsfarbe in verschiedenen Solventien (in Benzol blutrot, in Äthanol orange) ist dafür die Struktur des Pyridiniumimin-Betains **15a** anzunehmen. Zur Absicherung seiner Konstitution wurde nach *Dimroth* und Mitarbeitern¹⁴ aus dem Triphenylpyrylium-fluoroborat **14** mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin über das Pyridiniumsalz **12b** das Pyridiniumimin-Betain **15b** dargestellt. Die IR-Spektren von **15a** und **15b** stimmen in den wesentlichen Bandenlagen gut überein. Aussagekräftiger sind die UV-Spektren (Abbild.), die sich im Gesamthabitus sehr gut denen anderer Pyridiniumimin-Betaine¹⁴ anpassen. In absol. Toluol wird **15a** durch Chlorwasserstoff quantitativ zum Pyridiniumsalz **12a** reprotoniert. Damit dürfte nicht nur dessen Struktur gesichert sein, sondern auch der angenommene Bildungsmechanismus der Pyrazolopyridinium-Salze wesentlich gestützt werden.

¹⁰ CH: 3077; Aromatenbereich: 1618, 1495, 1465; NO₂: 1555, 1340; ClO₄: 1080/cm.

¹¹ R. Kuhn und W. Münzing, Chem. Ber. **85**, 29 (1952).

¹² A. Albert, Chemie der Heterozyklen, S. 300, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

¹³ R. Hüttel, E. Wagner und B. Sickenberger, Liebigs Ann. Chem. **607**, 109 (1957).



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemie* und den *Farbenfabriken Bayer AG* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

4.5.6.7.7-Pentachlor-heptatrien-(2t.4c.6)-al (3): 9.1 g (30 mMol) *Triphenylphosphin-formylmethyl*¹⁵⁾ in 125 ccm absol. Benzol werden mit 6.3 g (30 mMol) *cis-Perchlorpenta-dienal (2)*²⁾ in 30 ccm absol. Benzol 15 Std. bei Raumtemp. gerührt und anschließend 30 Min. auf 50° erhitzt. Man saugt von harzigen Anteilen ab, engt die Benzollösung i. Vak. ein und versetzt mit 150 ccm techn. *NaHSO₃*-Lösung. Nach 2stdg. Schütteln wird die Hydrogensulfidverbindung abgesaugt, in 150 ccm Wasser aufgenommen und mit 150 ccm *CCl₄* unterschichtet und bis zur alkalischen Reaktion mit Natriumcarbonatlösung versetzt. Die wäbr. Phase wird noch zweimal mit *CCl₄* ausgeschüttelt. Die vereinigten *CCl₄*-Lösungen werden bei 0° über *Na₂SO₄* getrocknet. Nach ihrem Eindampfen i. Vak. wird der *Aldehyd* durch Anreiben zur Kristallisation gebracht. Rohausb. 7.5 g (89%) gelbe Kristalle vom Schmp. 96–97° (aus Benzin 50–70°).

C₇H₃Cl₅O (280.4) Ber. C 29.98 H 1.08 Cl 63.22 Gef. C 30.29 H 0.96 Cl 62.83

2.4-Dinitro-phenylhydrazon von 3: Aus 280 mg **3** in 10 ccm Äthanol mit 10 ccm gesätt. alkoholisch-schwefelsaurer *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*-Lösung. Das *Hydrazon* scheidet sich sofort kristallin ab. Ausb. 400 mg (87%) rote, glänzende Kristalle vom Zers.-P. 233° (aus Benzol).

C₁₃H₇Cl₅N₄O₄ (460.5) Ber. Cl 38.49 N 12.16 Gef. Cl 38.06 N 11.88

¹⁴⁾ K. Dimroth, G. Arnoldy, S. von Eicken und G. Schiffler, Liebigs Ann. Chem. **604**, 221 (1957).

¹⁵⁾ S. Trippett und D. M. Walker, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1266.

Semicarbazon von 3: Aus 560 mg **3** in 20 ccm Äthanol und 0.26 g *Semicarbazid-hydrochlorid* + 0.3 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser durch kurzes Erwärmen und Zugabe von 30 ccm Wasser; Ausb. 610 mg (90%) schwach grünlichgelbe, metallisch glänzende Blättchen vom Zers.-P. 202° (aus Toluol).

$C_8H_6Cl_5N_3O$ (337.4) Ber. Cl 52.53 N 12.45 Gef. Cl 52.09 N 12.37

Dimedon-Derivat von 3: 560 mg (2 mMol) **3** und 510 mg (4.4 mMol) *Dimedon* in 50 ccm Äthanol werden mit 30 ccm Wasser versetzt. Nach 1 stdg. Erhitzen auf 60° läßt man mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen. Ausb. 750 mg (72%) farblose Schuppen vom Schmp. 142° (aus wäbr. Äthanol).

$C_{23}H_{25}Cl_5O_4$ (542.3) Ber. C 50.90 H 4.64 Cl 32.67 Gef. C 51.21 H 4.90 Cl 32.64

Perchlorheptatrien-(2c.4c.6)-al-phenylhydrazon (4a): 700 mg *Perchlorheptatrien-(2c.4c.6)-al (1a)*¹⁾ in 10 ccm Äthanol werden mit 280 mg frisch dest. *Phenylhydrazin* in 3 ccm Äthanol und 2 ccm Wasser versetzt und 3 Tropfen 2*n* HCl zugefügt. Die gelbe Lösung bleibt 5 Stdn. bei 0° stehen, wobei sich das *Phenylhydrazon* abscheidet. Rohausb. 850 mg (97%). Grünlichgelbe Kristalle vom Schmp. 107–108° (aus wäbr. Äthanol).

$C_{13}H_7Cl_7N_2$ (439.4) Ber. C 35.53 H 1.60 Cl 56.49 Gef. C 35.60 H 1.66 Cl 56.36

Perchlorheptatrien-(2c.4c.6)-al-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (4b): 700 mg **1a**¹⁾ in 10 ccm Äthanol werden mit 15 ccm alkoholisch-schwefelsaurer 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt und 12 Stdn. bei 0° belassen. Ausb. 1.0 g (96%) orangefarbene, glänzende Schuppen vom Schmp. 171° (aus wäbr. Äthanol). Die Schmelze entwickelt HCl, verfestigt sich wieder und zersetzt sich oberhalb von 230° explosionsartig.

$C_{13}H_5Cl_7N_4O_4$ (529.4) Ber. C 29.49 H 0.95 Cl 46.88 Gef. C 29.13 H 1.01 Cl 46.48

4.5.6.7.7-Pentachlor-2.3-dibrom-heptatrien-(2c.4c.6)-al-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (**4c**): 218 mg 4.5.6.7.7-Pentachlor-2.3-dibrom-heptatrien-(2c.4c.6)-al (**1b**)¹⁾ in 5 ccm Äthanol werden mit 10 ccm alkoholisch-schwefelsaurer 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt und einige Stdn. bei 0° aufbewahrt. Ausb. 292 mg (94%) ockerfarbene, metallisch glänzende Schuppen (aus wäbr. Äthanol). Die Substanz sintert bei 180°, schmilzt teilweise bei 185° unter HCl-Entwicklung, verfestigt sich wieder und zersetzt sich erst oberhalb von 230° vollständig.

$C_{13}H_5Br_2Cl_5N_4O_4$ (618.3) Ber. C 25.25 H 0.81 Br 25.88 Cl 28.65 N 9.06
Gef. C 25.26 H 0.99 Br 25.90 Cl 28.38 N 8.88

Perchlorheptatrien-(2c.4c.6)-al-hydrazon (4d): 350 mg (1 mMol) **1a**¹⁾ in 10 ccm Äthanol werden in eine Lösung von 1.3 g (10 mMol) *Hydrazinsulfat* und 1.65 g wasserfreiem Natriumacetat in 10 ccm Wasser getropft. Nach Zugabe von 10 ccm Wasser fällt das *Hydrazon* kristallin aus. Rohausb. 340 mg (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 124° (aus wäbr. Äthanol).

$C_7H_3Cl_7N_2$ (363.3) Ber. C 23.14 H 0.83 Cl 68.31 N 7.71
Gef. C 23.41 H 1.15 Cl 67.75 N 7.82

Perchlorheptatrien-(2c.4c.6)-al-semicarbazon (4e): 350 mg *Aldehyd 1a* in 5 ccm Äthanol werden mit einer wäbr. Lösung von 150 mg *Semicarbazid-hydrochlorid* und 200 mg Natriumacetat 30 Min. auf 60–70° erhitzt. Ausb. 305 mg (75%) hellgelbe, glänzende Schuppen vom Schmp. 168° (aus Chloroform/Benzin 30–50°).

$C_8H_4Cl_7N_3O$ (406.3) Ber. C 23.65 H 1.00 Cl 61.08 N 10.34
Gef. C 23.49 H 1.12 Cl 58.60 N 10.08

3.5-Dichlor-1-anilino-2-trichlorvinyl-pyridon-(4) (**6a**): 220 mg *Phenylhydrazon 4a* werden in 15 ccm 90proz. *Äthanol* 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird das braune Öl in 3 ccm Eisessig aufgenommen und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Rohausb. 130 mg (68%). Farblose Kristalle vom Schmp. 225° (aus *Äthanol*).

$C_{13}H_7Cl_5N_2O$ (384.5) Ber. C 40.61 H 1.83 Cl 46.11 N 7.29
Gef. C 40.57 H 1.86 Cl 45.60 N 7.30

3.5-Dichlor-1-[2.4-dinitro-anilino]-2-trichlorvinyl-pyridon-(4) (**6b**): 290 mg *Dinitrophenylhydrazon 4b* werden in einer Mischung aus 30 ccm *Eisessig*, 5 ccm *Wasser* und 1 ccm konz. *Salzsäure* 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das beim Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene braune Öl wird in 5 ccm *Äthanol* aufgenommen und bis zur beginnenden Kristallisation mit Wasser versetzt. Rohausb. 240 mg (92%). Hellgrüne Kristalle vom Schmp. 157 bis 158° (aus wäbr. *Aceton*). Die Substanz enthält 1 Mol Kristallwasser, das beim Schmelzen abgegeben wird.

$C_{13}H_5Cl_5N_4O_5 \cdot H_2O$ (492.5) Ber. C 31.71 H 1.43 Cl 35.99 N 11.38
Gef. C 32.14 H 1.35 Cl 35.24 N 11.32

3-Chlor-5-brom-1-[2.4-dinitro-anilino]-2-trichlorvinyl-pyridon-(4) (**6c**): 206 mg *Dinitrophenylhydrazon 4c* werden in 25 ccm *Eisessig* und 1 ccm *Wasser* 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird aus Chloroform unter Benzinzusatz (30–50°) oder aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 160 mg (92%) amorphes, grünliches Pulver vom Schmp. 135–137°¹⁶⁾.

3.5-Dichlor-1-ureido-2-trichlorvinyl-pyridon-(4) (**6e**): 200 mg *Semicarbazon 4e* werden in 25 ccm *Eisessig* mit einigen Tropfen *Wasser* 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird in *Aceton* aufgenommen und filtriert. Aus der *Acetonlösung* gewinnt man 145 mg Rohprodukt (83%). Farblose Kristalle vom Zers.-P. 246–247° (aus *Äthanol* oder *Aceton*).

$C_8H_4Cl_5N_3O_2$ (351.4) Ber. C 27.34 H 1.51 Cl 50.45 N 11.96
Gef. C 27.48 H 1.38 Cl 49.80 N 11.82

2.3.4.5.6-Pentachlor-1-[2.4-dinitro-phenyl]-pyrazolo[1.5-a]pyridinium-Salze **8f** und **8g**: 265 mg *Dinitrophenylhydrazon 4b* werden in 10 ccm absol. *Toluol* 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Bereits nach 10 Min. beginnt unter Farbvertiefung der Lösung langsame Kristallabscheidung. Die Kristalle werden abgesaugt und mit *Benzin* (90–110°) gewaschen und getrocknet. 200 mg des so erhaltenen *Chlorids 8f* werden unter Zusatz von wenig *Äthanol* in *Wasser* gelöst und mit 5 ccm gesätt. *NaClO₄*-Lösung versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit *Wasser* gewaschen und über *P₂O₅* getrocknet. Durch Lösen des Salzes in *Acetonitril* bei Raumtemperatur, Zugabe des gleichen Volumens *Essigester* und anschließendes Versetzen mit *Äther* bis zur gerade beginnenden Kristallisation erhält man hellgelbe, glänzende Kristalle von **8g** vom Explosionspunkt 260–261°.

$C_{13}H_4Cl_5N_4O_4]ClO_4$ (556.9) Ber. C 28.03 H 0.77 Cl 38.11 N 10.05
Gef. C 28.11 H 0.58 Cl 38.01 N 10.13

Aus der beim Auswaschen von **8f** anfallenden *Benzinlösung* lassen sich 20 mg **9b** isolieren.

2.3.4.5-Tetrachlor-6-brom-1-[2.4-dinitro-phenyl]-pyrazolo[1.5-a]pyridinium-Salze **8h** und **8i**: 206 mg *Dinitrophenylhydrazon 4c* werden in 30 ccm absol. *Toluol* 6 Stdn. zum Sieden erhitzt,

¹⁶⁾ Die Substanz war nicht ganz analysenrein erhältlich.

wobei der abgespaltene Halogenwasserstoff mittels eines Stickstoffstromes ausgetrieben und in 2*n* NaOH aufgefangen wird. Die Kristallabscheidung beginnt nach etwa 15 Min. und ist nach 6 Stdn. beendet. Rohausb. an **Bromid 8h** 150 mg (77%). Durch Lösen in siedendem Methanol und Zugabe von viel Toluol hellgrüne, glänzende Kristalle vom Zers.-P. 249°.

$C_{13}H_4BrCl_4N_4O_4]Br$ (581.8) Ber. C 26.84 H 0.70 Br 27.47 Cl 24.37 N 9.63
Gef. C 26.73 H 0.00 Br 28.46 Cl 25.05 N 8.46

Durch Einengen der Toluollösung lassen sich 30 mg **9c** vom Schmp. 244° gewinnen.

100 mg rohes **Bromid 8h** werden in 10 ccm Wasser und 1 ccm DMF gelöst und mit 3 ccm einer gesätt. $NaClO_4$ -Lösung versetzt. Der erhaltene Niederschlag des **Perchlorats 8i** wird, wie bei **8g** angegeben, weiterverarbeitet und gereinigt. Hellgelbe, glänzende Kristalle vom Explosionspunkt 257°.

$C_{13}H_4BrCl_4N_4O_4]ClO_4$ (601.4) Ber. C 25.95 H 0.67 N 9.32 Cl + Br 42.78
Gef. C 26.22 H 0.68 N 9.47 Cl + Br 42.13

2.3.4.5.6-Pentachlor-1-phenyl-pyrazolo[1.5-a]pyridinium-Salze 8k und **8l**: 440 mg getrocknetes **Phenylhydrazon 4a** werden in 25 ccm absol. Toluol 5 Stdn. auf 90–100° erhitzt, wobei die Lösungsfarbe von Grünlich nach Tieforange umschlägt. Die abgeschiedenen, farblosen, glänzenden Kristalle von **8k** haben den Zers.-P. 250–260°. Ausb. 380 mg (95%).

380 mg **Chlorid 8k** in 10 ccm Wasser werden mit 5 ccm gesätt. $NaClO_4$ -Lösung versetzt. Der Niederschlag wird weiterverarbeitet und gereinigt, wie bei **8g** angegeben. Farblose Nadeln vom Zers.-P. 280°.

$C_{13}H_6Cl_5N_2]ClO_4$ (466.9) Ber. C 33.46 H 1.30 Cl 45.57 N 6.00
Gef. C 33.53 H 1.60 Cl 46.00 N 5.70

3.4.5.6-Tetrachlor-2-oxo-1-phenyl-1.2-dihydro-pyrazolo[1.5-a]pyridin (9a): 300 mg **Chlorid 8k** werden in 30 ccm *Eisessig* und 5 ccm *Wasser* 40 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation gebracht. Rohausb. 220 mg (84%) gelbgrüne Nadeln vom Zers.-P. 245° (aus Äthanol).

$C_{13}H_6Cl_4N_2O$ (348.0) Ber. C 44.86 H 1.74 Cl 40.76 N 8.05
Gef. C 44.38 H 1.78 Cl 39.80 N 8.29

3.4.5.6-Tetrachlor-2-oxo-1-[2.4-dinitro-phenyl]-1.2-dihydro-pyrazolo[1.5-a]pyridin (9b): 125 mg **Chlorid 8f** werden in 15 ccm *Eisessig* und 1 ccm *Wasser* 10 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei die Lösungsfarbe von schwach Grün nach Tieforange umschlägt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. versetzt man bis zur beginnenden Kristallabscheidung mit Wasser. Rohausb. 100 mg (92%). Zitronengelbe Kristalle vom Zers.-P. 248° (aus *Eisessig* unter Wasserzusatz).

$C_{13}H_4Cl_4N_4O_5$ (438.0) Ber. C 35.65 H 0.92 Cl 32.38 N 12.79
Gef. C 35.57 H 0.93 Cl 31.78 N 12.36

3.4.5-Trichlor-6-brom-2-oxo-1-[2.4-dinitro-phenyl]-1.2-dihydro-pyrazolo[1.5-a]pyridin (9c): 290 mg **Bromid 8h** werden in 25 ccm *Eisessig* mit einigen Tropfen *Wasser* 12 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei die Lösungsfarbe von Hellgrün nach Tieforange umschlägt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 210 mg (87%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 254° (aus Aceton).

$C_{13}H_4BrCl_3N_4O_5$ (482.5) Ber. C 32.36 H 0.84 Br + Cl 38.61 N 11.61
Gef. C 32.37 H 0.97 Br + Cl 37.32 N 11.04

3.4.5-Trichlor-1-[2.4-dinitro-anilino]-2-phenyl-pyridiniumchlorid (**12a**)

a) Aus 2.3.4.5-Tetrachlor-5-phenyl-pentadien-(2c.4t)-al-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (**11**): 1.5 g getrocknetes **11**¹⁷⁾ werden in 25 ccm absol. Toluol unter strengem Feuchtigkeitsschluß 15 Min. auf 100° erhitzt. Dabei wandeln sich die ockerfarbenen Kristalle von **11** in die hellgrünen Kristalle des Pyridiniumchlorids **12a** um. Man saugt auf einer Umkehrfritte ab, wäscht mehrmals mit absol. Benzin (90--110°) und trocknet scharf i. Vak. über P₂O₅. Ausb. 1.2 g (80%). Hellgrüne Kristalle vom Zers.-P. 185–190°.

C₁₇H₉Cl₃N₄O₄]Cl (476.1) Ber. Cl 29.78 Gef. Cl 28.61

b) Aus dem Pyridiniumimin-Betain **15a**: 50 mg **15a** werden unter Erwärmen in 20 ccm absol. Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt, wobei sich das Pyridiniumsalz **12a** alsbald abscheidet.

3.5-Dichlor-1-[2.4-dinitro-anilino]-2-phenyl-pyridon-(4) (**13**)

a) Aus dem Pyridiniumchlorid **12a**: Aus der Lösung von 100 mg **12a** in 5 ccm 90proz. Essigsäure scheiden sich bereits nach 2 Min. blaßgelbe Kristalle ab. Durch Zugabe von 2 ccm Wasser wird die Kristallabscheidung vervollständigt. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 271–273° (aus Eisessig).

C₁₇H₁₀Cl₂N₄O₅ (421.2) Ber. C 48.47 H 2.39 Cl 16.83 N 13.30
Gef. C 48.25 H 2.48 Cl 16.82 N 13.02

b) Aus dem Pyridiniumimin-Betain **15a**: 50 mg **15a** werden in 5 ccm 90proz. Essigsäure gelöst und nach 3 Min. bei Raumtemperatur mit 5 ccm Wasser versetzt, wobei sich blaßgelbe Kristalle von **13** abscheiden. Schmp. 271–273° (aus Eisessig).

3.4.5-Trichlor-2-phenyl-pyridinium-[2.4-dinitro-phenylimin]-Betain (**15a**): 480 mg (1 mMol) Pyridiniumchlorid **12a** werden mit 30 ccm absol. Toluol angeteigt und bei Raumtemperatur mit 210 mg trockenem Äthylidicyclohexylamin in 5 ccm absol. Toluol verrührt, wobei sofort eine blutrote Färbung auftritt. Man saugt den Salzniederschlag ab und gewinnt **15a** durch Einengen der Lösung i. Vak. Rohausb. 370 mg (84%). Karminrote, glänzende Blättchen vom Schmp. 157–158° (aus Toluol und Benzin 90–110°).

C₁₇H₉Cl₃N₄O₄ (439.6) Ber. C 46.44 H 2.06 Cl 24.20 N 14.56
Gef. C 47.17 H 2.86 Cl 24.47 N 13.55

2.4.6-Triphenyl-pyridinium-[2.4-dinitro-phenylimin]-Betain (**15b**): 400 mg 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-tetrafluorborat (**14**) werden in 40 ccm absol. Benzol aufgeschlämmt, mit der heißen Lösung von 250 mg 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 60 ccm absol. Benzol versetzt und 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die gelben Kristalle von **14** wandeln sich dabei in die fast farblosen Kristalle des Pyridiniumsalzes **12b** um. Ausb. 500 mg (87%).

Die Kristalle von **12b** werden mit Benzin (50–70°) gewaschen, in 25 ccm Äthanol suspendiert und unter gelindem Erwärmen tropfenweise mit 2*n* NaOH versetzt, wobei sich **15b** in zinnoberroten Kristallen quantitativ abscheidet. Schmp. 227–228° (aus Chloroform/Äthanol).

C₂₉H₂₀N₄O₄ (488.5) Ber. C 71.29 H 4.12 N 11.47 Gef. C 70.84 H 4.40 N 11.61

¹⁷⁾ Dissertat. V. Schaal, Univ. Würzburg 1961.