

## Zur Acylierbarkeit von Carbonylverbindungen mittels 1-Acylpyridiniumsalzen

Ernst Anders\*, Wolfgang Will und Thomas Gaßner

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 17. August 1982

Durch die Verwendung von 1-Acyl-4-benzylpyridinium-tetrafluoroboraten **5** werden allgemeingültige Aussagen über die Reaktionsmöglichkeiten von Aldehyden **6** und Ketonen **7** mit 1-Acylpyridiniumsalzen gewonnen (Schema 2): a) Nicht-enolisierbare Aldehyde **6** reagieren mit **5** zu *N*-[1-(Aryl- bzw. Alkylcarboxyloxy)alkyl]pyridiniumsalzen **14**, b) enolisierbare Aldehyde **6** können mittels **5** sowohl in die Pyridiniumsalze **14** als auch in Enolester **12** übergeführt werden, der Reaktionsverlauf ist – wie vor allem am Beispiel des Aldehyds **6b** gezeigt wird – bezüglich der Natur der Produkte (**12** oder **14**) durch einfache Variation der Reaktionsbedingungen lenkbar. c) Ketone reagieren i. a. nicht mit **5**. Der Gültigkeitsbereich dieser Aussagen wird definiert. – Wir vermuten, daß der Reaktionsverlauf durch die Bildung des Carbenium-Ions **19** sowie eines aus Aldehyd und Pyridin-Derivat entstehenden Addukts **8** bestimmt wird.

### Acylation Reactions of Carbonyl Compounds with 1-Acylpyridinium Salts

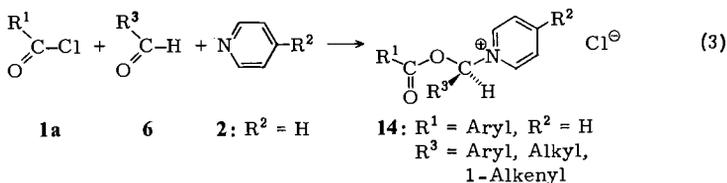
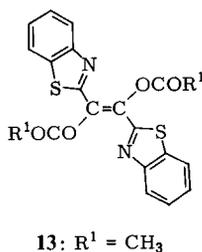
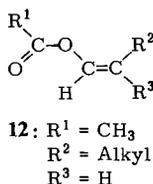
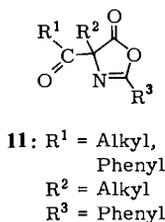
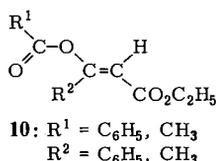
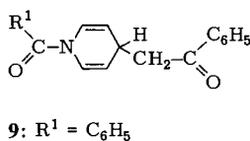
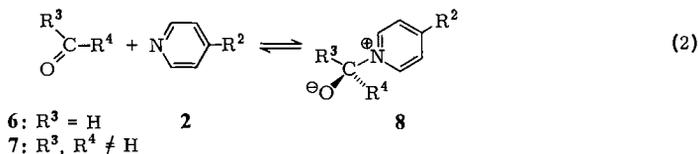
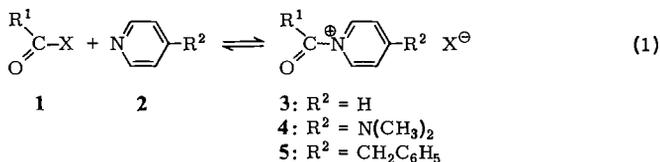
1-Acyl-4-benzylpyridinium tetrafluoroborates **5** have been used to derive generally applicable guidelines for the reaction of aldehydes **6** and ketones **7** with 1-acylpyridinium salts (scheme 2): a) Non-enolizable aldehydes **6** react with **5** to give *N*-[1-(aryl- or alkylcarboxyloxy)alkyl]pyridinium salts **14**. b) Enolizable aldehydes **6** can be transformed by means of **5** into pyridinium salts **14** and enol esters **12**, respectively. Using aldehyde **6b** as an example, it was possible to show that the reaction course (formation of **12** or **14**) can be controlled by simple variation of the reaction conditions. c) In general, ketones will not react with **5**. The range of applicability of this guidelines has been defined. – We suggest, that the reaction course is mainly determined by the formation of the carbenium ion **19** and the aldehyde-pyridine derivative addition product **8**.

Während zur Acylierbarkeit von Aminen, Alkoholen, Thiolen, Phenolen sowie von einigen Anionen (z. B. Cyanid- und Hydrogensulfid-Ionen) mit 1-Acylpyridiniumsalzen umfangreiches experimentelles Material vorliegt<sup>1–3</sup>, sind nur wenige Untersuchungen über die Reaktionsmöglichkeiten dieser Salzklasse mit Carbonylverbindungen bekannt<sup>4–10</sup> (Schema 1).

Ketone wie Acetophenon reagieren mit Benzoylchlorid in Pyridin (**2**, R<sup>2</sup> = H) nur langsam und mit schlechten Ausbeuten zu 1-Acyl-1,4-dihydropyridinen des Typs **9**, als einziges Nebenprodukt entsteht der entsprechende Enolester des Acetophenons<sup>4</sup>).

β-Dicarbonylverbindungen werden meist *O*-acyliert<sup>5</sup>) (z. B. entsteht aus Benzoylessigsäureethylester in Pyridin bei Verwendung von Benzoylchlorid als Acylierungsreagenz der Enolester **10**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>5a,b</sup>), enolisierbare 2-Oxazolin-5-one werden durch Carbonsäureanhydride mittels 4-(Dimethylamino)pyridin („DMAP“, **2**, R<sup>2</sup> = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-Katalyse<sup>6</sup>) *C*-acyliert (Bildung von **11**; vgl. *Dakin-West*-Reaktion<sup>10</sup>).

Schema 1



Enolisierbare Aldehyde werden DMAP-katalysiert durch Acetanhydrid in Gegenwart von Triethylamin in Enolester **12** übergeführt<sup>7)</sup>. – Die Reaktionsweisen nichtenolisierbarer Aldehyde und Ketone wurden in diesem Zusammenhang nicht systematisch untersucht, nur vom 2-Benzothiazolcarbaldehyd ist bekannt, daß er mit Acetanhydrid in Pyridin zum zweifach acetylierten Acyloin-Derivat **13** reagiert, während unter sonst gleichen Bedingungen aus Chloral dessen zweifach acetyliertes Hydrat entsteht (1,1-Diacetoxy-2,2,2-trichlorethan)<sup>8)</sup>.

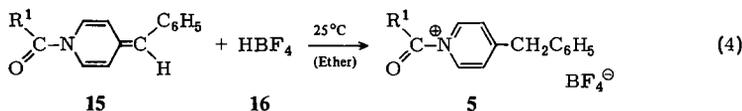
Nach unseren Untersuchungen entstehen aus Aldehyden **6**, Acylchloriden **1a** und Pyridin in ausgezeichneten Ausbeuten die *N*-[1-(Arylcarbonyloxy)alkyl]pyridinium-chloride **14** [Gl. (3)], über deren Herstellung und Verwendungsmöglichkeiten wir kürzlich berichteten<sup>9)</sup>.

Es ist schwierig, gemeinsame mechanistische Prinzipien der voranstehend (vgl. auch Schema 1) zusammengefaßten Umsetzungen zu erkennen. Besonders erschwerend wirkt sich die mangelnde

Kenntnis über Lage und Einfluß des Gleichgewichts (1) zwischen Acylkomponente **1**, Pyridinderivate **2** und 1-Acylpyridiniumsalz (**3–5**) aus. So könnte die Gegenwart von **2** (das aus **3–5** nach Gleichung (1) entsteht<sup>11)</sup>) den Reaktionsverlauf beeinflussen, da dann entsprechend Gleichgewicht (2) mit leicht acylierbaren betainischen Addukten **8** aus Carbonylverbindung und Pyridinderivat **2** zu rechnen ist.

Die beiden gekoppelten Gleichgewichte (1) und (2) verhindern also die eindeutige Beantwortung der grundlegenden Frage, ob Carbonylverbindungen ohne „Aktivierung“ (Bildung von **8**) direkt von 1-Acylpyridiniumsalzen **3–5** angreifbar sind. Die zuverlässige Beurteilung der Reaktivität dieser Salzkategorie ist hier nur mit solchen Beispielen für **3–5** möglich, deren Anionen keine oder verschwindende Nucleophilie besitzen: Nur so läßt sich die Rückreaktion entsprechend Gl. (1) unterdrücken, die 1-Acylpyridiniumsalze **3–5** wirken dann nicht schon vor Beginn des eigentlichen Acylierungsschritts als Quelle der Carbonyl-Aktivierungskomponente **2**.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Acylierbarkeit einiger Carbonylverbindungen unter Verwendung von 1-Acyl-4-benzylpyridinium-tetrafluoroboraten **5**, deren einfache und nahezu quantitativ verlaufende Synthese aus 1-Acyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridinen **15**<sup>12)</sup> und etherischer Tetrafluoroborsäure (**16**) wir kürzlich beschrieben<sup>13)</sup> [Gl. (4)].



5, 15	R <sup>1</sup>	5, 15	R <sup>1</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	d	CH <sub>3</sub>
b	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	e	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
c	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH

Die Salze **5** sind für die geplanten Untersuchungen besonders geeignet:

Wie IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, sind sie sowohl in Substanz als auch in Lösung (Trichlormethan, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Acetonitril) stabil, d. h. die Rückbildung von **2** tritt erwartungsgemäß – bedingt durch die fehlende Nucleophilie des BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ions – nicht auf. Das einfache Herstellungsverfahren [Gl. (4)] erlaubt die Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Salzkategorie **5** nahezu ohne Einschränkung bezüglich des Restes R<sup>1</sup> des Acylteils (R<sup>1</sup> = Aryl, Alkyl, 1-Alkenyl).

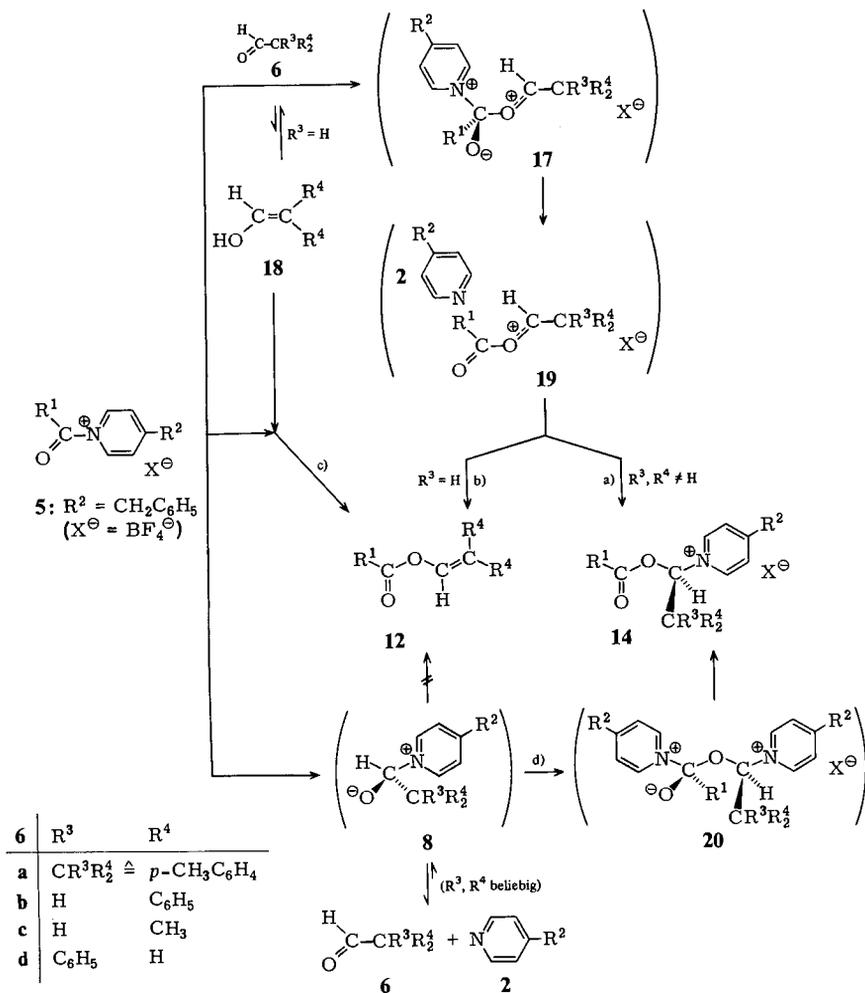
### A) Acylierbarkeit von Aldehyden

Werden Aldehyde **6** mit den 1-Acylpyridiniumsalzen **5** umgesetzt, lassen sich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und der Natur des eingesetzten Aldehyds zwei prinzipiell unterschiedliche Produkttypen isolieren (vgl. Schema 2).

Aus nicht-enolisierbaren Aldehyden [z. B. *p*-Toluylaldehyd (**6a**)] entstehen *N*-[1-(Aryl- bzw. Alkylcarbonyloxy)alkyl]pyridiniumsalze **14** [hier: **14a**; Weg a)], enolisierbare Aldehyde [z. B. Diphenylacetaldehyd (**6b**)] werden dagegen in die entsprechenden Enolester **12** übergeführt [hier: **12a**; **12c**; **12e**; **12f**; Weg b) bzw. Weg c)].

Speziell durch die Entstehung des Pyridiniumsalzes **14a** ist gezeigt, daß die Reaktionsfähigkeit der „milden“<sup>2)</sup> Acylierungsmittel **5** durchaus ausreicht, Aldehyde am Sauerstoffatom zu acylieren, ohne daß deren Aktivierung durch ein Pyridinderivat entsprechend Gl. (2) erforderlich ist.

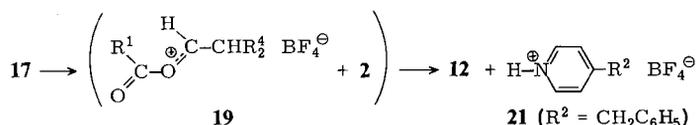
Schema 2. Acylierung von Aldehyden mit 1-Acylpyridiniumsalzen



Wir nehmen an, daß primär die Bildung des Zwischenprodukts **17** erfolgt, das sich nach Abspaltung des Pyridinderivats **2** und dessen erneuter Anlagerung an den Carbeniumionteil von **17** bzw. an **19** unter Bildung des Salzes **14a** stabilisiert [Weg a)].

Im Fall enolisierbarer Aldehyde ergibt sich eine zweite und dann bevorzugt ablaufende Möglichkeit für Folgereaktionen:

Nach Abspaltung des Pyridinderivats **2** aus **17** fungiert **2** als Base und deprotoniert das Carbenium-Ion **19** rasch unter Bildung des Enolesters **12**, die mögliche Addition von **2** an **19** (Bildung eines Salzes von Typ **14**) wird zufolge der erwartungsgemäß leichten Deprotonierbarkeit von **19** nicht beobachtet.



Eine Nebenreaktion, die nach Acylierung der Enolform **18** des Aldehyds **6** ebenfalls zu **12** führen würde [Weg c)], ist mit dem vorliegenden experimentellen Material nicht vollständig auszuschließen. Die folgenden, am Beispiel des Isobutyraldehyds (**6c**) verdeutlichten Argumente lassen diese Möglichkeit jedoch sehr unwahrscheinlich erscheinen:

a) Der Enolanteil des Isobutyraldehyds sollte deutlich unter dem des strukturell verwandten 3-Methyl-1-butanons von  $2.7 \cdot 10^{-10}\%$  liegen<sup>14a)</sup>.

b) Der Enolanteil des 1,2-Diphenyl-1-ethanons (**22**) ist sicher wesentlich größer als der des Isobutyraldehyds (**6c**)<sup>14a)</sup>, dennoch läßt sich **22** im Gegensatz zu **6c** nicht zum entsprechenden Enolester umsetzen (s. Teil B), Acylierbarkeit von Ketonen).

c) Durch Protonenkatalyse, die sonst bei über Aldehyd-Enole verlaufenden Reaktionen günstig wirkt<sup>14b)</sup>, wird die Ausbeute an Enolester **12b** drastisch verringert. Aus diesem Grund muß das zur Synthese von **12b** eingesetzte 1-Acylpyridiniumsalz **5a** durch mehrmaliges Waschen mit Ether von HBF<sub>4</sub>-Spuren befreit werden.

Insgesamt zeigt sich, daß mit der Reaktionsfolge **5 + 6** → **12** eine neue und experimentell leicht auszuführende Synthesemöglichkeit für von Aldehyden abgeleitete Enolester gefunden wurde, die sich vor allem durch eine große Variationsbreite im Acylteil der Produkte auszeichnet und demzufolge als Ergänzung zu bekannten Synthesewegen<sup>7,15-17)</sup> anzusehen ist.

Daß auch das Gleichgewicht (2) (**6 + 2** ⇌ **8**) für den Reaktionsverlauf zwischen 1-Acylpyridiniumsalzen **5** und Aldehyden **6** von Bedeutung ist, zeigen die folgenden Umsetzungen eines enolisierbaren Aldehyds mit **5a**:

a) Zur Lösung von **5a** gibt man die äquimolekulare Menge 4-Benzylpyridin (**2**, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Nach Umsetzung dieser Lösung mit Diphenylacetaldehyd (**6b**) entstehen in ca. 80proz. Ausbeute das Pyridiniumsalz **14d** und zu ca. 10% der Enolester **12a**<sup>18)</sup>.

b) Wird dagegen reines **5a** eingesetzt, kehrt sich das Ausbeuteverhältnis nahezu um: Der Enolester **12a** wird zum Hauptprodukt (70%), das Pyridiniumsalz **14d** läßt sich im Produktgemisch (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch) nicht nachweisen.

Im Experiment a) macht sich der Einfluß des Gleichgewichts (2) bemerkbar: Durch Zugabe der Carbonyl-Aktivierungskomponente **2** entsteht das leicht acylierbare beta-

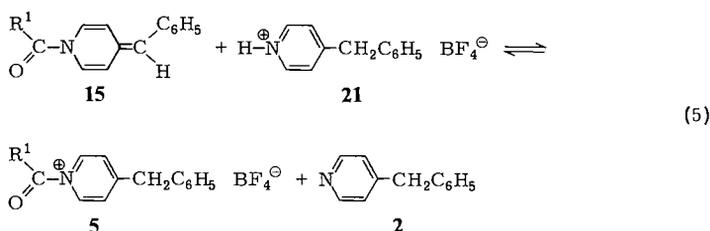
inische Addukt **8** und daraus das Salz **20**, die Enolesterbildung [Experiment b)] wird zu Gunsten der Entstehung des Pyridiniumsalz **14d** unterdrückt [Weg d) in Schema 2].

Bei enolisierbaren Aldehyden ist also durch einfache Variation der Reaktionsbedingungen der Verlauf der Umsetzung (Bildung von **14** oder **12**) lenkbar.

Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen führten zu einer experimentell vorteilhaften Methode zur Herstellung der Salze **14**, bei der die Acylierungskomponente (das 1-Acylpyridiniumsalz **5** mit dem nicht-nucleophilen Tetrafluoroborat-Anion) und die Carbonyl-Aktivierungskomponente **2** *in situ* erzeugt werden:

Zur Lösung eines 1-Acyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridins **15** und eines Aldehyds **6** fügt man 4-Benzylpyridinium-tetrafluoroborat (**21**) (jeweils äquimolekulare Mengen, gelöst in Dichlormethan). Nach etwa 17 Stunden bei Raumtemperatur lassen sich in guten Ausbeuten die Salze **14** isolieren (vgl. exp. Teil, Herstellung der Salze **14a–e**).

Dieser Reaktionsverlauf wird durch das Säure-Base-Gleichgewicht (5) bestimmt.



Das basische 1-Acylidihydropyridin **15** deprotoniert **21**. Durch diesen Reaktionsschritt entstehen aus **15** die Acylierungs- und Aktivierungskomponenten **5** und **2**. UV-spektrometrische Untersuchungen dieses Gleichgewichts (5) zeigen, daß seine vier Komponenten annähernd im Molverhältnis 1:1:1:1 vorliegen<sup>19)</sup>. Die Gleichgewichtskonzentration an **2** ist somit ausreichend, die Enolesterbildung zu verhindern.

## B) Acylierbarkeit von Ketonen

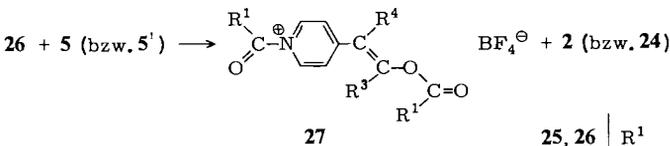
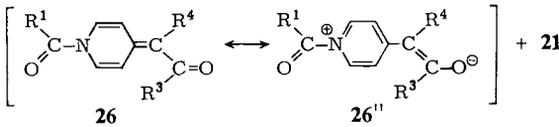
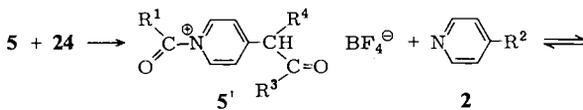
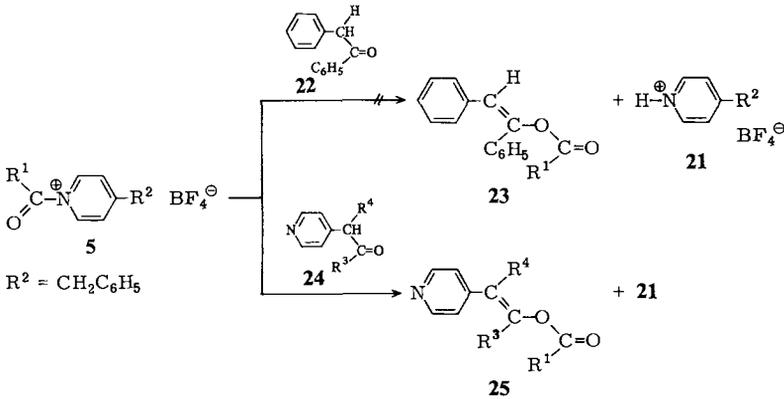
Während Aldehyde unter Anwendung der beschriebenen milden Reaktionsbedingungen zu den Salzen **14** bzw. zu den Enolestern **12** reagieren, gelingen entsprechende Umsetzungen von Ketonen mit 1-Acylpyridiniumsalzen **5** nicht: Acetophenon, Benzophenon und 1,2-Diphenyl-1-ethanon (**22**) lassen sich unverändert zurückgewinnen, Aceton wird sowohl durch Einwirken der äquimolekularen Mischung aus **15** und **21** als auch durch reines **5a** ( $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) unvollständig in ein nicht einheitliches (vermutlich aus Aceton-Additions- und -Kondensationsprodukten bestehendes) Substanzgemisch übergeführt.

Auch nach den literaturbekannten Verfahren gelingt die Synthese von Enolestern aus Monoketonen meist erst nach vorangehender Derivatisierung der Carbonylverbindung, etwa durch Umsetzung mit Alkalimetall-hydriden oder -aminen zu den entsprechenden Enolaten<sup>20)</sup>.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang das Reaktionsverhalten pyridylsubstituierter enolisierbarer Ketone des Typs **24**<sup>21)</sup>: Während z. B. 1,2-Diphenyl-1-ethanon (**22**) nicht mit dem 1-Acylpyridiniumsalz **5b** ( $\text{R}^1 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) reagiert, entsteht aus dem strukturell analogen, jedoch pyridylsubstituierten Keton **24** ( $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ )

bei Raumtemperatur in Dichlormethan nahezu quantitativ der Enolester **25d** (Schema 3). Dieser Befund war Anlaß, hier einen von dem Verhalten der Aldehyde (Schema 2) und dem oben erwähnten „normalen“ Verhalten der Ketone gegenüber 1-Acylpyridiniumsalzen abweichenden Reaktionsverlauf zu vermuten.

Schema 3. Acylierbarkeit von Ketonen mittels 1-Acylpyridiniumsalzen



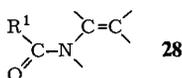
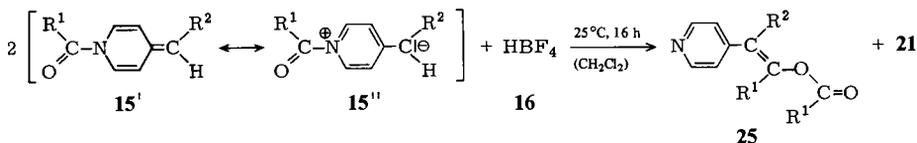
<b>25, 26</b>	$R^1$	$R^3$	$R^4$
<b>a</b>	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>b</b>	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>c</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	H
<b>d</b>	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	H

Neben untergeordneten Einflüssen (z. B. einem geringfügig im Vergleich zu **22** erhöhten Enolanteil des Ketons **24** infolge der induktiven und mesomeriestabilisierenden Wirkung des Pyridin-Restes<sup>22)</sup> läßt sich die eigentliche Bedeutung des Pyridin-Rings experimentell begründbar (s. u.) wie folgt verstehen (Schema 3): Zunächst acyliert **5** das Stickstoffatom des pyridylsubstituierten Ketons **24**. Das so entstehende neue 1-Acyl-

pyridiniumsalz **5'** wird durch die freigewordene Pyridinbase **2** zum 1-Acyl-1,4-dihydropyridinderivat **26** deprotoniert. Für den Folgeschritt (Acylierung des Ketonsauerstoffatoms in **26** durch ein 1-Acylpyridiniumsalz **5**) ist die spezielle Struktur des Dihydropyridins **26** verantwortlich, dessen große Reaktionsbereitschaft gegenüber **5** mit der für diese Substanzklasse wichtigen polaren Grenzstruktur (hier **26''**) begründbar ist<sup>21,23</sup> (vgl. hierzu auch den folgenden Abschnitt C)). Am Beispiel des einfach herstellbaren **26c** ( $R^1 = R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = H$ ) läßt sich die leichte Acylierbarkeit dieser Substanzklasse experimentell nachprüfen (Schema 3). Hierzu wird **26c** einerseits mit 4-Benzylpyridinium-tetrafluorborat (**21**) umgesetzt (Erzeugung des 1-Acylpyridiniumsalzes **5'** durch Protonenübertragung von **21** auf **26c**<sup>24</sup>), andererseits wird **26c** zu einer Lösung von Benzoylchlorid in Pyridin gegeben<sup>25</sup>). In beiden Fällen läßt sich nach 16 Stunden bei Raumtemperatur der erwartete Enolester **25c** isolieren, die Ausbeuten sind nahezu gleich (68 bzw. 66%).

### C) Acylierung spezieller Enamide (1-Acyl-4-alkyliden-1,4-dihydropyridin-Typ)

Enamide des Typs **28** reagieren nur mit starken Elektrophilen wie Brom, Ozon, Per-säuren usw. Die Reaktionsprodukte entsprechen dann eher denen der Umsetzungen isolierter Doppelbindungen als denen eines Enamins<sup>26</sup>), eine ausgeprägte Reaktionsbereitschaft gegenüber milden Acylierungsmitteln ist nicht zu erwarten.



<b>25</b>	$R^1$	$R^2$
e	$C_6H_5$	$C_6H_5$
f	<i>p</i> - $CH_3C_6H_4$	$C_6H_5$
g	$CH(CH_3)_2$	$C_6H_5$
h	$C_6H_5$	$CH_3$

Wie unsere Umsetzungen von 1-Acyl-4-alkyliden-1,4-dihydropyridinen **15** mit einigen Elektrophilen (aktivierten Aldehyden, Acetylendicarbonsäure-dimethylester) zeigen<sup>21,23</sup>), ist jedoch bei dieser Substanzklasse die Grenzstruktur **15''** von erheblicher Bedeutung für die Beschreibung des Reaktionsverhaltens dieser speziellen Enamide **15**.

Darauf und auf den Ergebnissen des vorangehenden Abschnitts aufbauend war zu testen, ob die Verbindungen **15** geeignete Reaktionspartner für 1-Acylpyridiniumsalze **5** sein können.

Es zeigt sich, daß sich aus diesem Test eine einfache Synthesemöglichkeit für pyridyl-substituierte Enolester **25** ergibt:

Zu 2 Äquivalenten eines 1-Acyl-4-alkyliden-1,4-dihydropyridins **15** in Dichlormethan wird ein Äquivalent etherischer Tetrafluoroborsäure (**16**) gegeben. Nach ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur lassen sich die Enolester **25** in guten Ausbeuten isolieren.

Dieses Verfahren zur Herstellung von **25** zeichnet sich durch die große Variationsbreite des Acylrestes ( $R^1$ ) und durch die Tatsache aus, daß weder die Isolierung der

Acylierungskomponente **5** erforderlich ist (**5** entsteht sofort nach Zugabe von **16** und reagiert mit überschüssigem **15** zu **26**), noch das entsprechende pyridylsubstituierte Keton **24** (s. Schema 3) hergestellt werden muß.

## Diskussion

Die Resultate der in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Umsetzungen von 1-Acylpyridiniumsalzen **5** mit Carbonylverbindungen lassen sich in Form der Aussagen a) – c) zusammenfassen.

a) Nicht-enolisierbare Aldehyde reagieren mit 1-Acylpyridiniumsalzen **5** zu *N*-[1-(Aryl- bzw. Alkylcarbonyloxy)alkyl]pyridiniumsalzen **14**.

b) Enolisierbare Aldehyde können mittels **5** sowohl in *N*-[1-(Aryl- bzw. Alkylcarbonyloxy)alkyl]pyridiniumsalze **14** als auch in Enolester **12** übergeführt werden, wobei die Natur der Produkte (Bildung von **14** oder **12**) durch einfache Variation der Reaktionsbedingungen kontrollierbar ist.

c) Ketone reagieren im allgemeinen nicht mit 1-Acylpyridiniumsalzen.

Diese Aussagen a) – c) gelten für milde Reaktionsbedingungen und für 1-Acylpyridiniumsalze **5** mit nicht-nucleophilem Anion; die nicht aktivierten Carbonylverbindungen werden mit **5** in 1,2-Dichlorethan oder Dichlormethan umgesetzt. Wie im Fall der pyridylsubstituierten Ketone **24** (Abschnitt B)) sind Abweichungen von diesen Aussagen für solche Carbonylverbindungen denkbar, bei denen zufolge spezieller sterischer und elektronischer Moleküleigenschaften Besonderheiten im Reaktionsverhalten zu erwarten sind. Unter Aktivierung verstehen wir z. B. die Bildung von Enolat-Anionen, deren Reaktionsmöglichkeiten mit Hilfe literaturbekannter experimenteller und semiempirischer Methoden abgeschätzt werden können<sup>6a,b,15,20,27</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Acculab 8 (Fa. Beckman). – UV-Spektren: DU-8 UV-Visible Computing Spectrometer (Fa. Beckman). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: JNM-PMX 60 (Fa. Jeol, Tokio), innerer Standard TMS. – Massenspektren: CH 4 B MAT (Fa. Varian), Direkteinlaß (70 eV). – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Im Kupferblock nach Linström.

### A) Acylierung von Aldehyden

#### 1) Enolester **12** aus Aldehyden **6**

Zu einer Lösung von 40 mmol 1-Acyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin **15** werden unter Rühren 7.0 ml (50 mmol) 54proz. etherische Tetrafluoroborsäure (**16**) gegeben. Das entstandene 1-Acyl-4-benzylpyridinium-tetrafluoroborat **5** wird filtriert, mit Diethylether gewaschen, an der Ölpumpe getrocknet und in 400 ml 1,2-Dichlorethan gelöst. Zur siedenden Lösung tropft man innerhalb von 2 h 40 mmol Aldehyd **6**, gelöst in 50 ml 1,2-Dichlorethan, zu und kocht noch einige Stunden. Anschließend wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen, mit 1 M HCl, Natriumhydrogensulfid- und schließlich Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird im Kugelrohr destilliert oder umkristallisiert.

a) *Benzoessäure-(2,2-diphenylvinylester)* (**12a**): 10.9 g 1-Benzoyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15a**) in 600 ml Diethylether; 7.10 ml Diphenylacetaldehyd (**6b**); noch 5 h kochen. Ausb. 8.8 g (73%) (Lit.<sup>28</sup> 39%), Schmp. 98–99°C (aus Ethanol) (Lit.<sup>28</sup> 98.6–99.2°C). – IR (KBr) (Lit.<sup>26</sup> in CHCl<sub>3</sub>): 1720 (1710, C=O), 1630 (1630, C=C), 1260, 1105 cm<sup>-1</sup> (1255, C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.20–7.60 (m; 13H, Aromaten-H), 7.90–8.20 (m; 3H, davon 8.00 (s; –CH=) und 8.24 (mc; Aromaten-H)).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (300.4) Ber. C 83.98 H 5.37 Gef. C 83.58 H 5.50

b) *Benzoessäure-(2-methyl-1-propenylester)* (**12b**): 10.9 g 1-Benzoyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15a**) in 600 ml Diethylether; 3.63 ml Isobutyraldehyd (**6c**); noch 3 h kochen. Ausb. 2.9 g (41%), Sdp. 57°C/0.05 Torr. – IR (Film): 1720 (C=O), 1690 (C=C), 1445 (CH<sub>3</sub>), 1260, 1120 cm<sup>-1</sup> (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.77 (d, J = 1.4 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.86 (d, J = 1.1 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 7.18 (mc; 1H, –CH=), 7.40–7.75 (m; 3H, Aromaten-H), 8.20 (mc; 2H, Aromaten-H).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 74.80 H 6.89

c) *Isobuttersäure-(2,2-diphenylvinylester)* (**12c**): 9.6 g 4-Benzyliden-1,4-dihydro-1-isobutyrylpyridin (**15e**) in 200 ml Diethylether; 7.10 ml Diphenylacetaldehyd (**6b**); noch 5 h kochen. Nach mehrfachem Destillieren im Kugelrohr kristallisiert **12c** spontan. Ausb. 8.0 g (75%), Sdp. 99°C/0.05 Torr, Schmp. 46–47°C. – IR (KBr): 1735 (C=O), 1630 (C=C), 1445, 1385, 1185, 1170 (CH<sub>3</sub>), 1125 cm<sup>-1</sup> (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20 (d, J = 7 Hz; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH–), 2.66 (sept, J = 7 Hz; 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH–), 7.25–7.50 (m; 10H, Aromaten-H), 7.66 (s; 1H, –CH=).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.05 H 6.51

d) *Isobuttersäure-(2-methyl-1-propenylester)* (**12d**): 9.6 g 4-Benzyliden-1,4-dihydro-1-isobutyrylpyridin (**15e**) in 200 ml Diethylether; 3.63 ml Isobutyraldehyd (**6c**); noch 3 h kochen. Ausb. 1.0 g (18%), Sdp. 50°C/25 Torr. – IR (Film): 1740 (C=O), 1690 (C=C), 1465, 1450, 1385, 1375, 1180 (CH<sub>3</sub>), 1145 cm<sup>-1</sup> (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.24 (d, J = 7 Hz; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH–), 1.60–1.85 (m; 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=), 2.66 (sept, J = 7 Hz; 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH–), 6.90 (mc; 1H, –CH=).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.75 H 9.96

e) *Zimtsäure-(2,2-diphenylvinylester)* (**12e**): 12.0 g 4-Benzyliden-1-cinnamoyl-1,4-dihydropyridin (**15f**) in 600 ml Benzol; 7.10 ml Diphenylacetaldehyd (**6b**); noch 5 h kochen. Ausb. 8.0 g (61%), Schmp. 110–111°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1725 (C=O), 1625 (C=C), 1120 cm<sup>-1</sup> (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.45 (AB, J = 16 Hz; 1H, =CH–CO–), 7.25–7.55 (m; 15H, Aromaten-H), 7.60–7.95 (m; 2H, davon 7.76 (AB, J = 16 Hz; Ph–CH=) und 7.86 (s; =CH–O–)).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (326.4) Ber. C 84.64 H 5.56 Gef. C 84.38 H 5.34

f) *Anissäure-(2,2-diphenylvinylester)* (**12f**): 12.1 g 1-Anisoyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15e**) in 300 ml Benzol; 7.10 ml Diphenylacetaldehyd (**6b**); noch 5 h kochen. Ausb. 9.1 g (69%), Schmp. 96–97°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1715 (C=O), 1640 (C=C), 1250, 1105 cm<sup>-1</sup> (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.86 (s; 3H, CH<sub>3</sub>O), 6.92 (AA'BB', J = 9 Hz; 2H, Aromaten-H), 7.30–7.55 (m; 10H, Aromaten-H), 7.85–8.15 (m; 3H, davon 7.96 (s; –CH=) und 7.99 (AA'BB', J = 9 Hz; Aromaten-H)).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (330.4) Ber. C 79.98 H 5.49 Gef. C 80.20 H 5.35

2) *N-[1-(Aryl- bzw. Alkylcarbonyloxy)alkyl]-4-benzylpyridinium-tetrafluoroborate* **14** aus Aldehyden **6**

20 mmol 1-Acyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin **15** und 5.2 g (20 mmol) 4-Benzylpyridinium-tetrafluoroborat (**21**) werden in 200 ml Dichlormethan gelöst, mit 20 mmol Aldehyd **6** versetzt

und bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird die Lösung etwas eingengt und mit Diethylether das Produkt ausgefällt. Der Niederschlag wird in Aceton aufgenommen und mit Wasser wieder ausgefällt. Nach erneutem Aufnehmen in Dichlormethan, Trocknen mit Magnesiumsulfat und Ausfällen mit Diethylether werden an der Ölpumpe Lösungsmittelreste entfernt. Die Fällungen sind eventuell zu wiederholen.

a) *N*-[ $\alpha$ -(Benzoyloxy)-4-methylbenzyl]-4-benzylpyridinium-tetrafluoroborat (**14a**): 5.5 g 1-Benzoyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15a**) werden mit **21** und 2.36 ml *p*-Toluylaldehyd (**6a**) 16 h gerührt. Ausb. 5.0 g (52%), Schmp. 79–82°C. – IR (KBr): 1735 (C=O), 1630 (arC–N<sup>⊕</sup>), 1255 (C–O), 1080 cm<sup>-1</sup> (B–F). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.38 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 4.46 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.25–8.40 (m; 16H, Aromaten-H), 8.46 (s; 1H, O–CH–Py<sup>⊕</sup>), 9.49 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py<sup>⊕</sup>).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (481.3) Ber. C 67.38 H 5.03 N 2.91 Gef. C 67.01 H 4.97 N 2.86

Die nach IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu der oben beschriebenen Verbindung identische Substanz **14a** erhält man auch durch 4stdg. Kochen einer Lösung von 40 mmol 1-Benzoyl-4-benzylpyridinium-tetrafluoroborat (**5a**) und 4.72 g (40 mmol) *p*-Toluylaldehyd (**6a**) in 400 ml 1,2-Dichlorethan. Ausb. 6.3 g (33%).

b) *N*-[1-(Benzoyloxy)-2-methylpropyl]-4-benzylpyridinium-tetrafluoroborat (**14b**): 5.5 g 1-Benzoyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15a**) werden mit **21** und 1.82 ml Isobutyraldehyd (**6c**) 16 h gerührt. Ausb. 4.6 g (53%), Schmp. 52–60°C. – IR (KBr): 1730 (C=O), 1630 (arC–N<sup>⊕</sup>), 1245 (C–O), 1075 cm<sup>-1</sup> (B–F). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.97 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.89 (mc; 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH–), 4.49 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.07 (d, *J* = 8 Hz; 1H, O–CH–Py<sup>⊕</sup>), 7.25–7.85 (m; 8H, Aromaten-H), 8.10–8.40 (m; 4H, Aromaten-H, davon 8.25 (AA'BB'; 3- und 5-H von Py<sup>⊕</sup>)), 9.40 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py<sup>⊕</sup>).

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (433.3) Ber. C 63.76 H 5.58 N 3.23 Gef. C 63.03 H 5.53 N 3.04

c) *N*-[1-(Benzoyloxy)-2-phenylethyl]-4-benzylpyridinium-tetrafluoroborat (**14c**): 5.5 g 1-Benzoyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15a**) werden mit **21** und 2.34 ml Phenylacetaldehyd (**6d**) 16 h gerührt. Ausb. 5.0 g (52%), Schmp. 59–69°C. – IR (KBr): 1730 (C=O), 1635 (arC–N<sup>⊕</sup>), 1250 (C–O), 1080 cm<sup>-1</sup> (B–F). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.80–4.20 (m; 2H, Ph–CH<sub>2</sub>–CH, davon 3.89 (d, *J* = 6 Hz) und 3.94 (d, *J* = 7 Hz)), 4.42 (s; 2H, Py<sup>⊕</sup>–CH<sub>2</sub>–Ph), 7.20–7.80 (m; 14H, Aromaten-H und O–CH–Py<sup>⊕</sup>), 8.05–8.30 (m; 4H, Aromaten-H, davon 8.14 (AA'BB'; 3- und 5-H von Py<sup>⊕</sup>)), 9.36 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py<sup>⊕</sup>).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (481.3) Ber. C 67.38 H 5.03 N 2.91 Gef. C 67.27 H 4.44 N 2.66

d) *N*-[1-(Benzoyloxy)-2,2-diphenylethyl]-4-benzylpyridinium-tetrafluoroborat (**14d**): 5.5 g 1-Benzoyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15a**) werden mit **21** und 3.55 ml Diphenylacetaldehyd (**6b**) 16 h gerührt. Ausb. 8.0 g (72%), Schmp. 208–212°C. – IR (KBr): 1735 (C=O), 1635 (arC–N<sup>⊕</sup>), 1255 (C–O), 1075 cm<sup>-1</sup> (B–F). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.23 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 5.39 (d, *J* = 10 Hz; 1H, Ph<sub>2</sub>CH–CH), 7.00–8.45 (m; 23H, Aromaten-H und 8.25 (d, *J* = 10 Hz; O–CH–Py<sup>⊕</sup>)), 9.44 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py<sup>⊕</sup>).

C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>BF<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (557.4) Ber. C 71.11 H 5.06 N 2.51 Gef. C 71.14 H 4.89 N 2.28

Aus der eingengten Lösung in Dichlormethan, aus der mit Diethylether **14d** ausgefällt wurde, läßt sich noch Benzoesäure-(2,2-diphenylvinylester) (**12a**) isolieren. Ausb. 0.8 g (13%). Die Substanz ist laut IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren identisch mit der unter „Enolester aus Aldehyden“ beschriebenen.

e) *N*-(1-Acetoxy-2-phenylethyl)-4-benzylpyridinium-tetrafluoroborat (**14e**): 4.2 g 1-Acetyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15d**) werden mit **21** und 2.34 ml Phenylacetaldehyd (**6d**) 3 d ge-

rührt. Ausb. 3.5 g (42%), Schmp. 35–50°C. – IR (KBr): 1760 (C=O), 1635 (arC–N<sup>⊕</sup>), 1210 (C–O), 1060 cm<sup>-1</sup> (B–F). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): δ = 2.17 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.60–3.80 (m; 2H, Ph–CH<sub>2</sub>–CH, davon 3.68 (d, *J* = 7 Hz) und 3.70 (d, *J* = 7 Hz)), 4.43 (s; 2H, Py<sup>⊕</sup>–CH<sub>2</sub>–Ph), 7.25–7.55 (m; 11H, Aromaten-H und 7.20 (t, *J* = 7 Hz; O–CH–Py<sup>⊕</sup>), 8.11 (AA'BB'; 2H, 3- und 5-H von Py<sup>⊕</sup>), 9.13 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py<sup>⊕</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>BF<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (419.2) Ber. C 63.03 H 5.29 N 3.34 Gef. C 63.39 H 4.96 N 3.12

## B) Acylierung von Pyridylalkanonen

1) 2-(4-Pyridyl)vinylester **25** aus 2-(4-Pyridyl)-1-alkanonen **24** (bzw. 4-(2-Oxoalkyl)pyridinium-tetrafluoroboraten)

Eine Lösung von 20 mmol 4-(2-Oxoalkyl)pyridinium-tetrafluoroborat und 20 mmol 1-Acyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin **15** in 200 ml Dichlormethan wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels nimmt man in Diethylether und 1 M HCl auf und schüttelt gut durch. Die wäßrige Phase wird mit Natriumcarbonat-Lösung alkalisch gemacht und mehrmals ausgeethert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird die organische Phase zur Trockene eingedampft.

a) *p*-Toluylsäure-[1,2-diphenyl-2-(4-pyridyl)vinylester] (**25a**): Aus 7.2 g 4-(2-Oxo-1,2-diphenylethyl)pyridinium-tetrafluoroborat und 5.8 g 4-Benzyliden-1,4-dihydro-1-(*p*-toluoyl)pyridin (**15b**). Ausb. 6.1 g (78%), Schmp. 138–140°C (aus Aceton/Wasser). – IR (KBr): 1725 (C=O), 1610 (C=C), 1245, 1075 cm<sup>-1</sup> (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.40 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 7.00–7.65 (m; 14H, Aromaten-H), 7.91 (AA'BB', *J* = 8 Hz; 2H, Aromaten-H), 8.51 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py).

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (391.4) Ber. C 82.84 H 5.41 N 3.58 Gef. C 82.88 H 5.35 N 3.29

b) Essigsäure-[1,2-diphenyl-2-(4-pyridyl)vinylester] (**25b**): Aus 7.2 g 4-(2-Oxo-2-diphenylethyl)pyridinium-tetrafluoroborat und 4.2 g 1-Acetyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15d**). Ausb. 3.8 g (60%), Schmp. 143–145°C (aus Aceton/Wasser). – IR (KBr): 1745 (C=O), 1620 (C=C), 1205, 1060 cm<sup>-1</sup> (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.02 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 7.00–7.45 (m; 12H, Aromaten-H), 8.65 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (315.4) Ber. C 79.98 H 5.43 N 4.44 Gef. C 80.30 H 5.71 N 4.30

c) *p*-Toluylsäure-[1-phenyl-2-(4-pyridyl)vinylester] (**25d**): Aus 5.7 g 4-Phenacylpyridinium-tetrafluoroborat und 5.8 g 4-Benzyliden-1,4-dihydro-1-(*p*-toluoyl)pyridin (**15b**). Ausb. 3.8 g (60%), Schmp. 132–133°C (aus Aceton/Wasser). – IR (KBr): 1730 (C=O), 1640 (C=C), 1240, 1080 cm<sup>-1</sup> (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.47 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 6.76 (s; 1H, –CH=), 7.25–7.80 (m; 9H, Aromaten-H), 8.18 (AA'BB', *J* = 8 Hz; 2H, Aromaten-H), 8.53 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (315.4) Ber. C 79.98 H 5.43 N 4.44 Gef. C 79.70 H 5.42 N 4.79

2) Benzoesäure-[1-phenyl-2-(4-pyridyl)vinylester] (**25c**): Eine Lösung von 6.0 g (20 mmol) 1-Benzoyl-4-(benzoylmethylen)-1,4-dihydropyridin (**26c**) und 5.2 g (20 mmol) 4-Benzylpyridinium-tetrafluoroborat (**21**) in 200 ml Dichlormethan wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Abschnitt B 1) beschrieben. Ausb. 4.1 g (68%), Schmp. 118–119°C (aus Aceton/Wasser) (Lit.<sup>4)</sup> 121–121.5°C). – IR (KBr): 1735 (C=O), 1645 (C=C), 1240, 1085 cm<sup>-1</sup> (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.79 (s; 1H, –CH=), 7.30–7.85 (m; 10H, Aromaten-H), 8.31 (mc; 2H, Aromaten-H), 8.59 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (301.3) Ber. C 79.72 H 5.02 N 4.65 Gef. C 79.60 H 4.77 N 4.33

Die nach IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu der oben beschriebenen Verbindung identische Substanz **25c** erhält man auch durch 16stdg. Rühren einer Lösung von 6.0 g (20 mmol) 1-Benzoyl-4-

(benzoylmethylen)-1,4-dihydropyridin (**26c**) und 2.32 ml (20 mmol) Benzoylchlorid in 100 ml Pyridin bei Raumtemp. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. erfolgt die gleiche Aufarbeitung wie oben. Ausb. 4.0 g (66%).

### C) Acylierung von 1-Acyl-4-alkyliden-1,4-dihydropyridinen

#### 2-(4-Pyridyl)vinylester **25** aus 1-Acyl-4-alkyliden-1,4-dihydropyridinen **15**

Eine Lösung von 40 mmol 1-Acyl-4-alkyliden-1,4-dihydropyridin **15** in 50 ml Dichlormethan wird mit 2.80 ml (20 mmol) 54proz. etherischer Tetrafluoroborsäure (**16**) versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Abschnitt B 1).

a) *Benzoessäure-[1,2-diphenyl-2-(4-pyridyl)vinylester]* (**25e**): Aus 10.9 g 1-Benzoyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15a**). Ausb. 3.7 g (49%), Schmp. 139–142 °C (aus Aceton/Wasser). – IR (KBr): 1730 (C=O), 1620 (C=C), 1245, 1080  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.00–7.65 (m; 15H, Aromaten-H), 8.01 (mc; 2H, Aromaten-H), 8.51 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py). – MS (70 eV):  $m/e$  = 377 (69%,  $\text{M}^{\oplus}$ ), 105 (100%,  $\text{Ph-C}=\text{O}^{\oplus}$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (377.4) Ber. C 82.74 H 5.07 N 3.71 Gef. C 82.70 H 5.09 N 3.89

b) *p-Toluylsäure-[2-phenyl-2-(4-pyridyl)-1-(p-tolyl)vinylester]* (**25f**): Aus 11.5 g 4-Benzyliden-1,4-dihydro-1-(p-toluoyl)pyridin (**15b**). Ausb. 5.0 g (62%), Schmp. 134–135 °C (aus Aceton/Wasser). – IR (KBr): 1725 (C=O), 1610 (C=C), 1260, 1080  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.26 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.85–7.45 (m; 13H, Aromaten-H), 7.91 (AA'BB',  $J$  = 8 Hz; Aromaten-H), 8.49 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py).

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}_2$  (405.5) Ber. C 82.94 H 5.72 N 3.45 Gef. C 82.54 H 5.72 N 3.45

c) *Isobuttersäure-[1-isopropyl-2-phenyl-2-(4-pyridyl)vinylester]* (**25g**): Aus 9.6 g 4-Benzyliden-1,4-dihydro-1-isobutrylpyridin (**15e**): Ausb. 3.0 g (48%), Schmp. 101–102 °C (aus Aceton/Wasser). – IR (KBr): 1745 (C=O), 1645 (C=C), 1090  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.90–1.20 (m; 12H, davon 1.02 (d,  $J$  = 7 Hz;  $\text{CH}_3$ ) und 1.07 (d,  $J$  = 7 Hz;  $\text{CH}_3$ )), 2.10–3.25 (m; 2H, davon 2.49 (sept.  $J$  = 7 Hz; CH) und 2.85 (sept.  $J$  = 7 Hz; CH)), 7.10–7.50 (m; 7H, davon 7.19 (AA'BB'; 3- und 5-H von Py) und 7.37 (mc; Aromaten-H)), 8.57 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_2$  (315.4) Ber. C 77.64 H 7.49 N 4.53 Gef. C 77.32 H 7.45 N 4.43

d) *Benzoessäure-[1-phenyl-2-(4-pyridyl)-1-propenylester]* (**25h**): Aus 8.5 g 1-Benzoyl-4-ethyliden-1,4-dihydropyridin. Ausb. 1.7 g (27%), Schmp. 112–113 °C (aus Aceton/Wasser). – IR (KBr): 1725 (C=O), 1630 (C=C), 1240, 1080  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.22 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.10–7.75 (m; 10H, Aromaten-H), 7.96 (mc; 2H, Aromaten-H), 8.60 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (315.4) Ber. C 79.98 H 5.43 N 4.44 Gef. C 79.72 H 5.47 N 4.32

#### UV-Spektrometrische Untersuchung des Säure-Base-Gleichgewichts (5)

Die Konzentrationsverhältnisse der vier Komponenten (**15a**, **21**, **5a** und **2**) in Gleichung (5) werden UV-spektrometrisch bestimmt, indem zu einer Lösung von 0.1 mmol 1-Benzoyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15a**)/l Dichlormethan verschiedene Mengen 4-Benzylpyridinium-tetrafluoroborat (**21**) gegeben werden. Die Gleichgewichtskonzentration an **15a** läßt sich ermitteln, da die restlichen Komponenten am Absorptionsmaximum von **15a** ( $\lambda$  = 363 nm) optisch völlig durchlässig sind. Für die Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{c_5 \cdot c_2}{c_{15} \cdot c_{21}}$  ergibt sich ein Wert von 0.86.

Bei  $\lambda$  = 292 nm ist ein isobestischer Punkt erkennbar, der der identischen Absorption ( $\lg \epsilon$  = 3.77) von **15a** und **5a** entspricht. Derselbe isobestische Punkt ergibt sich bei Zugabe verschiedener Mengen an etherischer Tetrafluoroborsäure (**16**) zu einer Lösung von 0.1 mmol 1-Benzoyl-4-benzyliden-1,4-dihydropyridin (**15a**)/l Dichlormethan.

*1-Benzoyl-4-(benzoylmethylen)-1,4-dihydropyridin (26c)*: Zu einer Lösung von 10.0 ml (103 mmol) 4-Methylpyridin in 500 ml Toluol werden unter Rühren 23.2 ml (200 mmol) Benzoylchlorid gegeben. Nach 20 min fügt man 70 ml (0.50 mol) Triethylamin hinzu, rührt weitere 20 min bei Raumtemp. und erhitzt schließlich 5 h zum Sieden. Nach 16 h wird vom Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer vollständig abgezogen. Ausb. 16.8 g (56%), Schmp. 118–119°C (aus Aceton). – IR (KBr): 1685 (C=O), 1655 (C=C), 1520 cm<sup>-1</sup> (C=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 235 (4.20), 420 (4.33), 439 nm (4.32). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.15–6.40 (m; 2H, davon 6.27 (mc; 3-H von Dihydropyridin) und 6.34 (mc; =CH–)), 7.25–7.75 (m; 10H, Aromaten-H, 2- und 5-H vom Dihydropyridin), 7.97 (mc; 2H, 2- und 6-H vom Benzoylrest), 8.17 (mc; 1H, 6-H vom Dihydropyridin).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (301.3) Ber. C 79.72 H 5.02 N 4.65 Gef. C 79.92 H 4.95 N 4.65

- 1) A. N. Kost, S. I. Suminow und A. K. Sheinkman, *N*-Acylpyridinium Salts, in: *Advances in Organic Chemistry* (E. C. Taylor), Bd. IX/2, S. 573, Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1979; und dort zitierte Literatur.
- 2) G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **90**, 602 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 569 (1978), und dort zitierte Literatur.
- 3) B. Neises und W. Steglich, *Angew. Chem.* **90**, 556 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 522 (1978).
- 4) E. Doering und W. E. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2104 (1951).
- 5) <sup>5a</sup>) W. R. Gilkerson, W. J. Argersinger jr. und W. E. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 41 (1954). – <sup>5b</sup>) P. E. Wright und W. E. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4540 (1954). – <sup>5c</sup>) R. L. Stutz, C. A. Reynolds und W. E. McEwen, *J. Org. Chem.* **26**, 1684 (1961). – <sup>5d</sup>) M. Suama, Y. Murata und K. Ichikawa, *J. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 162, 168 (1970) [*Chem. Abstr.* **73**, 24604h, 24605j (1970)].
- 6) <sup>6a</sup>) W. Steglich und G. Höfle, *Chem. Ber.* **102**, 1129 (1969), und <sup>6b</sup>) **104**, 3644 (1971).
- 7) T. J. Cousineau, S. L. Cook und J. A. Secrist, *Synth. Commun.* **9**, 157 (1979).
- 8) P. Baudet und C. Otten, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1330 (1970).
- 9) E. Anders und T. Gäßner, *Angew. Chem.* **94**, 282 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 289 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 675.
- 10) H. D. Dakin und R. West, *J. Biol. Chem.* **78**, 91, 745 (1928).
- 11) Wird reines 1-Acetylpyridiniumchlorid (**3a**) in CDCl<sub>3</sub> gelöst, zerfällt es entsprechend Lit.<sup>2)</sup> vollständig in Pyridin und Acetylchlorid.
- 12) E. Anders, *Synthesis* **1978**, 586.
- 13) E. Anders und W. Will, *Chem. Ber.* **115**, 390 (1982).
- 14) <sup>14a</sup>) A. Gero, *J. Org. Chem.* **19**, 469, 1960 (1954). – <sup>14b</sup>) R. C. Fuson, E. W. Maynert und W. J. Shenk jr., *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1939 (1945).
- 15) D. Ladjama und J. J. Riehl, *Synthesis* **1979**, 504.
- 16) F. W. Semmler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **42**, 584, 1161, 2014 (1909).
- 17) P. Z. Bedoukian, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1325 (1944).
- 18) <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopische Mengenangabe. Zur Synthese von **12a** wurde sonst die äquimolare Mischung aus **15a** und **21** mit **6b** umgesetzt, die Ausbeuten beziehen sich dann auf die reinen isolierten Produkte: **12a**: 13%, **14d**: 72%.
- 19) W. Anders und W. Will (unveröffentlicht): Wir konnten zeigen, daß sich diese Mischung als mildes und hochwirksames Acylierungsreagenz z. B. zur Herstellung der Ester tertiärer Alkohole einsetzen läßt.
- 20) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2. Aufl., W. A. Benjamin, New York 1972, und dort zitierte Literatur.
- 21) E. Anders und W. Will, *Synthesis* **1978**, 899.
- 22) A. R. Katritzky, H. Z. Kucharska und J. D. Rowe, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3093.
- 23) E. Anders, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3547.
- 24) Anwendung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen am Säure-Base-Gleichgewicht (5), Abschnitt A).
- 25) Hierbei handelt es sich um die Bedingungen zur Herstellung der *N*-[1-(Arylcarbonyloxy)alkyl]pyridiniumchloride **14** aus Aldehyden entspr. Lit.<sup>9)</sup>.
- 26) G. R. Lenz, *Synthesis* **1978**, 489.
- 27) R. Gompper und H. U. Wagner, *Angew. Chem.* **88**, 389 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 321 (1976).
- 28) H. O. House und D. J. Reif, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6525 (1955).

[254/82]