

Umlagerung von 5-Amino-5-X-pentadienalen zu 2-Aminopyrylium-Salzen¹⁾

von Fabian Fischer²⁾, Daniel Berger und Markus Neuenschwander*

Departement für Chemie und Biochemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Rearrangement of 5-Amino-5-X-pentadienals to 2-Aminopyrylium Salts

Various 2-aminopyrylium salts **7** (X = Cl, Br, I) are available in a simple one-pot procedure by reacting 'push-pull' enynes **5** with equivalent amounts of HCl, HBr, or HI. On the other hand, reaction of HF or AcOH with 'push-pull' enynes **5** is considerably slower so that an excess of HF or AcOH is needed for the reaction to **7** (X = F, AcO). The 2-aminopyrylium salts **7** are the key intermediates in the postulated rearrangement of 5-amino-5-halogeno-pentadienals **6** to 5-halogenopenta-2,4-dienamides **8** (*Scheme 1*, bottom), which is vinyllogous to the well-known rearrangement of 3-amino-3-X-propenals **2** to 3-X-propenamides **3** (*Scheme 1*, top).

1. Einleitung. – 'Push-Pull'-Acetylene (**1**)³⁾ reagieren sehr leicht und mit hohen Ausbeuten mit Carbonsäuren und Halogenwasserstoffsäuren [4], wobei sich die intermediär gebildeten 3-Amino-3-X-propenale **2** annähernd quantitativ in 3-X-Propenamide **3** umlagern [4][8] (*Scheme 1*). Dabei machen kinetische Untersuchungen und Markierungsexperimente wahrscheinlich, dass die Umlagerung der 'HCl-Addukte' **2** über Oxetiminium-chloride **4** (X = Cl) verläuft [9], welche sich dem spektroskopischen Nachweis entziehen⁵⁾. Die pp-Enine **5** sind zu pp-Acetylenen **1** vinylog, und als typische Inamine [11] sollten sie unter schonenden Bedingungen Halogenwasserstoffsäuren und Carbonsäuren addieren. Die dabei gebildeten 5-Amino-5-X-pentadienale **6** könnten prinzipiell eine bisher unbekannte (zu der mit **2** vinyloge) Umlagerung eingehen, welche über 2-Aminopyrylium-Salz-Zwischenstufen **7** zu 5-X-Pentadienamiden **8** führen sollte. Nachdem einfache pp-Enine **5**⁶⁾ langezeit unbekannt waren, sind vor wenigen Jahren zwei Synthesen entwickelt worden [13]⁷⁾ [14][15]⁸⁾, welche es erlauben, das reaktive Verhalten der pp-Enine **5** mit Säuren eingehender zu untersuchen.

1) 32. Mitteilung über Aminoacrylderivate. 31. Mitteilung: [1].

2) Teil der Dissertation [2].

3) Wichtigste Synthesen: [3–7].

4) Im folgenden wird 'push-pull' mit pp abgekürzt.

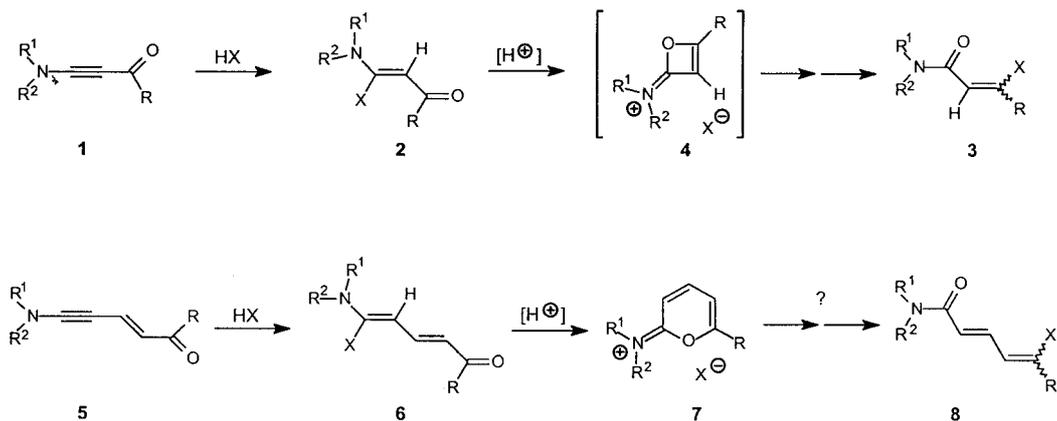
5) Man beachte, dass die Umlagerung der Carbonsäure-Addukte **2** (X = OAc) nach einem andern Mechanismus erfolgt und in einer intramolekularen Umacylierung besteht, welche über Sechsring-Zwischenstufen verläuft [10].

6) Zur Synthese von zwei hochsubstituierten pp-Eninen des Typs **5**, vgl. [12].

7) Drei pp-Enine **5** sind überraschend einfach durch Aldol-Kondensation von pp-Acetylenen **1** (Synthese nach [4]) mit Ketonen hergestellt worden [13].

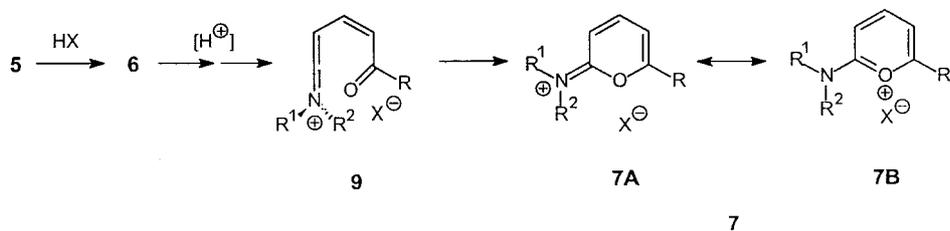
8) Eine im Vergleich zu [13] viel grössere Anwendungsbreite besitzt die von uns entwickelte Pd(0)-katalysierte Kupplung von (Trialkylsilyl)- und (Trialkylstannylin)aminen mit 3-Iodopropenal und 4-Iodobutenon [14][15]. Das Verfahren erlaubt insbesondere auch die Synthese verschiedener Aldehyde **5** (R = H) [15].

Schema 1



Wir haben kürzlich berichtet, dass sich pp-Enine **5** in hohen Ausbeuten mit Säuren wie HCl und AcOH zu 5-Amino-5-X-pentadienalen **6** umsetzen lassen [16]. Im Hinblick auf die postulierte Umlagerung **6** \rightarrow **7** \rightarrow **8** erwiesen sich jedoch die AcOH-Addukte **6** ($X = \text{AcO}$) als überraschend reaktionsträge und zersetzten sich in CDCl_3 -Lösung beim Stehen innerhalb von 1–2 Tagen. Andererseits beobachteten wir, dass sich 5-Chloro-5-(dimethylamino)penta-2,4-dienal (**6a**, $X = \text{Cl}$) wohl sehr leicht ins 2-(Dimethylamino)pyrylium-chlorid **7a** ($X = \text{Cl}$) umlagert, jedoch keine Ringöffnung **7** \rightarrow **8** eingeht. Wir berichten im folgenden über eine allgemeine Synthese von 2-Aminopyrylium-Salzen **7** aus pp-Eninen **5**, welche meist als einfache ‘Eintopfreaktion’ **5** + $HX \rightarrow \rightarrow \mathbf{7}$ durchgeführt werden kann (Schema 2) und unter geeigneten Bedingungen auch für die Addukte **6** anderer Halogenwasserstoffsäuren ($X = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$) sowie von Essigsäure ($X = \text{AcO}$) möglich ist.

Schema 2



- a** $R^1 = R^2 = \text{Me}, R = \text{H}$ **b** $R^1, R^2 = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2, R = \text{H}$ **c** $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Ph}, R = \text{H}$
d $R^1 = R^2 = \text{Me}, R = \text{Me}$ **e** $R^1, R^2 = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2, R = \text{Me}$ **f** $R^1 = \text{Me}, R^2 = \text{Ph}, R = \text{Me}$
g $R^1, R^2 = \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}, R = \text{H}$

2. Reaktion von pp-Eninen 5 mit Säuren. – Zusätzlich zu den publizierten Umsetzungen der pp-Enine **5a–f** mit HCl und AcOH [16] untersuchten wir das Verhalten von pp-Eninen gegenüber HF, HBr, HI und PhOH. NMR-Kontrollexperimente lehren, dass die Additions geschwindigkeit qualitativ mit zunehmender Säurestärke ansteigt. Demnach reagieren HF (eingesetzt als $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3 \text{HF}$) und AcOH bereits merklich langsamer mit pp-Eninen **5** als HCl, während die entsprechenden Additionen $\mathbf{5} + \text{HX} \rightarrow \mathbf{6}$ von HBr und HI sehr schnell sind⁹⁾. Andererseits setzt sich Phenol selbst mit pp-Eninen mit starken Donor-Gruppen, z.B. **5b**, innerhalb von 15 h nur unvollständig um, während Phenol-Additionen an pp-Enine mit schwachen Donorgruppen, z.B. **5g**, nur bei Pd⁰-Katalyse möglich sind.

Alle bisher isolierten bzw. NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Addukte **6** von HF, HCl, HBr und AcOH an pp-Enine **5** fallen nicht als Isomerengemische an, sondern es lässt sich innerhalb der NMR-Nachweisbarkeitsgrenze nur je ein einheitliches Produkt erkennen (vgl. *Fig. 1*), dessen Struktur durch die spektroskopischen Daten bewiesen wird. Dabei belegen die ¹H-NMR-Spektren die all-*trans*-Anordnung des Skeletts $\text{N}-\text{C}(5)=\text{C}(4)-\text{C}(3)=\text{C}(2)-\text{C}(1)=\text{O}$ von **6**¹⁰⁾, was deshalb überrascht, weil sich keine zwingenden Argumente für eine stereoselektive *trans*-Addition von HX finden lassen [16]. Deshalb ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass Säure-Additionen an pp-Enine **5** grundsätzlich zu (*Z*)/(*E*)-Gemischen der Säure-Addukte **6** führen, welche sich bei starken Donor- und Akzeptor-Gruppen bereits einen erheblichen Bindungslängenausgleich besitzen¹¹⁾. Spätestens im Säurekontakt¹²⁾ sollte eine rasche Einstellung des Gleichgewichts erfolgen können, welches im Normalfalle aus sterischen Gründen auf der Seite der (*Z*)-Isomeren (vgl. *Formel 6*) liegen müsste. Diese Vermutung wird durch das Ergebnis der Phenol-Addition an 5-(1*H*-Pyrrol-1-yl)pent-2-en-4-inal (**5g**; ein pp-Dien mit einer schwachen Donor-Gruppe!) gestützt, das bei Abwesenheit starker Säuren ein Isomerengemisch **6** ($\text{X} = \text{PhO}$, (*E*)/(*Z*) *ca.* 1 : 1) anzeigt¹³⁾.

Die Addition von HF oder AcOH an pp-Enine **5** lässt sich bequem im ¹H-NMR-Spektrometer verfolgen: Nach *Fig. 1* reagiert HF (eingesetzt als $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3 \text{HF}$) mit dem pp-Eninal **5b** bei Raumtemperatur relativ langsam, wobei innerhalb von rund 7 h in sehr einheitlicher Reaktion mit hoher Ausbeute das *trans*-Addukt (*Z*)-**6b** ($\text{X} = \text{F}$) gebildet wird. Dabei zeigt das Produktspektrum (*Fig. 1, e*) keine Hinweise auf Spuren von (*E*)-**6b** ($\text{X} = \text{F}$), welches aufgrund der charakteristischen ³*J*(H,F)-Kopplung leicht identifiziert werden könnte.

⁹⁾ Da sich die dabei gebildeten Addukte **6** ($\text{X} = \text{Br}$, I) in Gegenwart von Säurespuren sehr leicht zu Pyrylium-Salzen **7** ($\text{X} = \text{Br}$, I) umlagern (vgl. später), können sie nur selten nachgewiesen werden. Beispielsweise gelang der NMR-Nachweis von **6a** ($\text{X} = \text{Br}$) durch schonende Umsetzung von **5a** mit $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HBr}$ bei -25° .

¹⁰⁾ Zur Diskussion der NMR-Spektren der Säure-Addukte **6** sowie des spekulativen Mechanismus' der Säure-Addition, vgl. [2][15][17].

¹¹⁾ Typische ³*J*-Kopplungskonstanten der pp-Diene **6a–c** ($\text{X} = \text{Cl}$, AcO): $J(1,2) = 8,1$, $J(2,3) = 14,7$ und $J(3,4) = 11,4$ Hz.

¹²⁾ Eine *O*-Protonierung der pp-Diene **6** erhöht den Bindungslängenausgleich und erleichtert eine (*Z*)/(*E*)-Äquilibrierung.

¹³⁾ Bei Zugabe von Spuren starker Säuren lässt sich das Gleichgewicht einstellen ((*Z*)/(*E*) *ca.* 9:1).

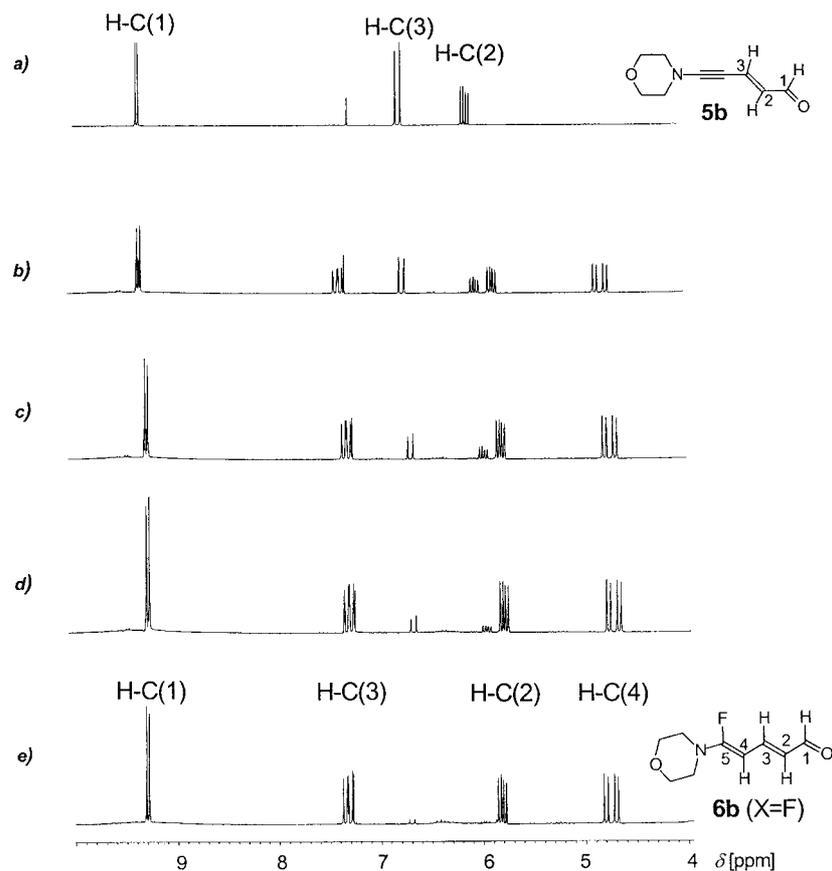


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle (300 MHz, CDCl_3 , RT.) der Addition von HF (eingesetzt als $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3 \text{HF}$) ans *pp*-Enin **5b**: a) Start, b) 7 min, c) 34 min, d) 111 min und e) 413 min Reaktionsdauer

3. Umlagerung der Säure-Addukte 6 zu Pyrylium-Salzen 7. – Die 5-Amino-5-X-pentadienale **6** sind zu den von uns früher untersuchten 3-Amino-3-X-propenalen **2** [4][8] vinylog (*Schema 1*). Bei der Umlagerung $2 \rightarrow 4 \rightarrow 3$ ($\text{X} = \text{Cl}$) besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einem Säure-katalysierten Austritt von Chlorid [9]. Falls sich 5-Amino-5-X-pentadienale analog verhalten würden, so sollten starke Säuren in der Lage sein, sowohl den (vermutlich geschwindigkeitsbestimmenden) Austritt von X aus **6** als auch (*Z*)/(*E*)-Äquilibrierungen zu katalysieren¹²) (vgl. $6 \rightarrow 9$; *Schema 2*), und der nachfolgende Ringschluss $9 \rightarrow 7$ müsste zu den elektronisch stabilisierten 2-Aminopyrylium-Salzen **7** führen.

Tatsächlich reagieren die Addukte **6** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) starker Halogenwasserstoffsäuren in Gegenwart von Säurespuren sehr leicht zur 2-Aminopyrylium-Salzen **7**. Qualitativ nimmt die Umlagerungsgeschwindigkeit in der Reihe $\text{X} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zu, wobei auch die HCl-Addukte in Et_3N -freien Solventien sehr reaktiv sind. Deshalb wurde eine präparative Vorschrift ausgearbeitet, welche es ermöglicht, *pp*-Enine **5** mit

einem leichten Säureüberschuss in einer Eintopfreaktion direkt in die entsprechenden Pyrylium-Salze **7** (X = Cl, Br, I) umzusetzen (vgl. *Exper. Teil*).

Andererseits zeigen die Addukte **6** schwacher Säuren (HF, AcOH) an pp-Enine eine sehr viel geringere Umlagerungstendenz. Beispielsweise sind CDCl₃-Lösungen von 5-Acetoxy-5-(dialkylamino)pentadienalen **6** (X = AcO) bei –30° einige Wochen lang haltbar, zersetzen sich jedoch bei Raumtemperatur innerhalb von Tagen in undefinierter Weise. Ebenso sind CDCl₃-Lösungen von **6b** (X = F), welche durch Umsetzung äquimolarer Mengen von **5b** und Et₃N · 3 HF gewonnen werden, bei –20° während Tagen relativ stabil, zerfallen jedoch bei Raumtemperatur langsam, ohne dass im ¹H-NMR-Spektrum Signale des 2-Morpholinopyrylium-fluorids **7b** (X = F) erkennbar wären. In beiden Fällen lassen sich jedoch die Umsetzungen **5b** → **6b** → **7b** (X = AcO, F) durch Reaktion der pp-Eninale **5b** oder der Säure-Addukte **6b** mit einem hohen Überschuss an Et₃N · 3 HF (10 mol-equiv.) oder AcOH (25 mol-equiv.) in CDCl₃ oder (D₈)THF in hohen Ausbeuten erreichen. Ebenso kann das HF-Addukt **6b** (X = F) durch rasche Zugabe zu BF₃ · OEt₂ in CH₂Cl₂ ins Fluoroborat **7b** (X = BF₄) übergeführt werden, welches bei –30° annähernd quantitativ auskristallisiert. Alle diese Pyrylium-Salze **7** (X = F, OAc, BF₄) sind jedoch in Lösung recht instabil und zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb von einigen Stunden. Dabei wird in Abwesenheit starker Nucleophile keine Umlagerung **7** → **8** beobachtet.

Diese Versuche sind mit dem in *Schema 2* postulierten Reaktionsverlauf in Übereinstimmung; sie stützen insbesondere die Annahme, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umlagerung durch Säuren (oder Lewis-Säuren) katalysiert wird und in einem Austritt von X[–] besteht (vgl. **6** → **9**). Damit im Einklang steht auch die Tatsache, dass bei konstanter Katalysator-Konzentration offensichtlich die nucleofugen Eigenschaften der Abgangsgruppe X entscheidend sind, indem die Geschwindigkeit der Umlagerung in der Reihe I > Br > Cl >> F, AcO absinkt.

Die Struktur der 2-Aminopyrylium-Salze **7** wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen: In den ¹H-NMR-Spektren (*Fig. 2*¹⁴, *Tab.*) absorbieren alle Ring-H-Atome im 'aromatischen Bereich' zwischen 6,5 und 8,6 ppm, wobei die Signale für H–C(5) und H–C(3) generell bei höherem Feld liegen als die für H–C(6) und H–C(4), was primär auf Ladungsdichtedifferenzen zurückzuführen ist. Ferner ist die Rotation um die (C=N)-Bindung (im Sinne der Grenzstruktur **7A**) bereits blockiert, obwohl die ³J-Kopplungskonstanten ($J(4,5) = 7,0$ und $J(3,4) = 9,5$ Hz)¹⁵ auf einen teilweisen Bindungslängenausgleich hinweisen. Wie üblich [18] lassen sich Ladungsdichteeffekte besonders deutlich in den ¹³C-NMR-Spektren erkennen, wo C(6) und C(4) wie erwartet bei tiefem Feld (146–163 ppm) absorbieren, während die Signale von C(5) und C(3) bei hohem Feld (108–112 ppm) beobachtet werden. *Fig. 2* belegt das typische Aufspaltungsmuster der Vinyl-H-Atome von 2-Aminopyrylium-Salzen **7**, wobei H–C(4) und H–C(5) charakteristische *ddd*-Signale erzeugen, während H–C(3) und H–C(6) als (gelegentlich verwischte) *dt*-Signale erscheinen.

4. Diskussion. – Die pp-Enine **5** lassen sich mit äquivalenten Mengen HCl [16], HBr und HI sehr leicht zu 5-Amino-5-X-pentadienalen umsetzen. Die dabei gebildeten pp-Diene **6** (X = Cl, Br, I) sind hochreaktiv und lagern sich in Gegenwart von Säurespuren spontan zu 2-Aminopyrylium-Salzen **7** um, was eine direkte Synthese **5** + HX → **7** ermöglicht. Andererseits verläuft die Umlagerung der 5-Amino-5-fluoropentadienale **6** (X = F) und der 5-Acetoxy-5-aminopentadienale **6** (X = AcO) zu **7** sehr

¹⁴) Reaktionslösung in CDCl₃, enthaltend 25 mol-equiv. AcOH bzgl. des umgesetzten pp-Eninals **5b**.

¹⁵) Der Betrag von $J(5,6)$ wird durch die Anwesenheit des elektronegativen O-Atoms herabgesetzt.

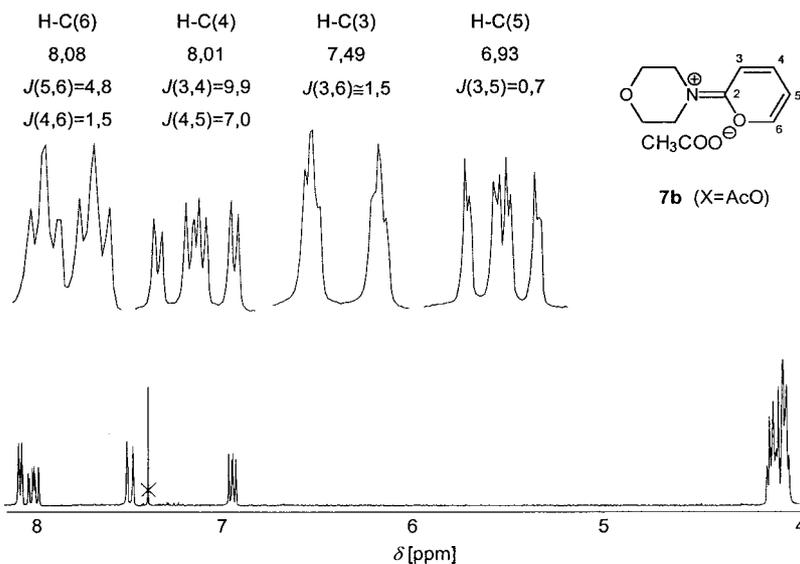
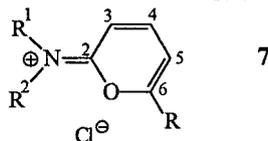


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von 2-Morpholinopyrylium-acetat (**7b**, X=AcO)¹⁴. Eingerrückt: Dehnung der Signale im Bereich von 8,1–6,9 ppm.

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der 2-Aminopyrylium-chloride **7** (X=Cl)^{a)}



	7a	7b	7c	7d	7e	7f
H–C(3)	7,89	8,15	6,67	7,53	7,75	6,49
H–C(4)	8,15	8,15	8,05	8,03	8,04	8,06
H–C(5)	7,09	7,08	7,16	6,77	6,85	7,02
H–C(6)	8,42	8,42	8,52	–	–	–
$J(3,4)$	9,7	b)	9,5	9,5	9,5	b)
$J(4,5)$	6,9	b)	7,0	7,0	7,0	b)
$J(5,6)$	4,9	b)	5,0	–	–	–
C(2)	163,1	161,8	163,7	163,7	162,4	164,1
C(3)	112,0	111,7	111,3	108,6	108,4	109,1
C(4)	146,3	146,6	146,4	147,4	148,0	147,8
C(5)	110,7	110,7	111,1	108,3	108,6	107,7
C(6)	151,7	151,4	151,6	162,7	162,6	163,2

^{a)} Chemische Verschiebungen δ in ppm bzgl. SiMe_4 (= 0 ppm) und Kopplungskonstanten J in Hz. Die ^1H - und (in geringerem Ausmass) ^{13}C -NMR-Signallagen werden durch die Lösungsmittelpolarität beeinflusst. Beim Wechsel von CDCl_3 zu CD_3CN werden folgende mittlere Hochfeld-Verschiebungen beobachtet: H–C(3) 0,75, H–C(4) 0,25, H–C(5) 0,2 und H–C(6) 0,3 ppm. ^{b)} Ungenaue J -Werte wegen Linienverbreiterungen.

viel langsamer und lässt sich nur mit einem hohen Überschuss der entsprechenden Säuren realisieren. Dies ist mit dem in *Schema 2* skizzierten Mechanismus vereinbar, welcher im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einen Austritt von X^- aus **6** postuliert.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen ferner, dass 2-Aminopyrylium-Salze **7** ($X = F, Cl, Br, I, AcO$) überraschend unreaktiv sind und spontan keine Umlagerungstendenz zu 5-Halogenopentadienamiden **8** erkennen lassen. Damit unterscheiden sich z.B. 5-Amino-5-chloropentadienale **6** ($X = Cl$) sehr stark von 3-Amino-3-chlorpropenalen **2** ($X = Cl$; *Schema 1*), welche sich bei Säurekatalyse schnell zu 3-Chlorpropenamiden **3** umlagern. Wir nehmen an, dass das unterschiedliche reaktive Verhalten der pp-Ene **2** und pp-Diene **6** mit den relativen Energien der Zwischenstufen **4** und **7** im Zusammenhang steht. Oxetiminium-Salze **4** sind hochgespannte Verbindungen ohne Resonanzstabilisierung¹⁶), während 2-Aminopyrylium-Salze **7** weitgehend spannungsfreie Moleküle sind, deren Energie durch π -Delokalisation abgesenkt wird (vgl. **7B**). Damit wird plausibel, weshalb 2-Aminopyrylium-Salze **7** mit schwach nucleophilen Gegenionen (deren Angriff an C(6) von **7** erfolgen sollte) keine leichte Ringöffnung **7**→**8** eingehen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 20-43112.95 und 20-50331.97) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Allgemeine Angaben bzgl. Tieftemp.-Reaktionen zur Synthese von pp-Eninen **5** und 5-Amino-5-X-pentadienalen **6** sowie zur Aufarbeitung empfindlicher Substanzen **5** und **6**, vgl. [16]; detaillierte Beschreibung der Synthesen von **5**–**7**, vgl. [2][17]. Wenn nichts anderes vermerkt, wurden die Reaktionen in abs. Lösungsmitteln und mit abs. Reagenzien in ausgeheizten Dreihals-Kolben mit Inertgas-Überleitung, Tieftemp.-Thermometer und Septum unter N_2 oder Ar durchgeführt. Kältemischungen: Trockeneis/i-PrOH (-78°). Schmp.: Schmelzpunktsapparatur Büchi 51; nicht korrigiert. UV-Spektren: Perkin-Elmer 554; λ_{max} (ϵ) in nm. IR-Spektren: Perkin-Elmer 399 B und Perkin-Elmer 1600; $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} . NMR-Spektren: Bruker AC300, AM-400 und AM-500; δ in ppm bzgl. $SiMe_4$, J in Hz. MS: Varian-MAT CH-7A und 445; m/z (rel. %). GC-MS: Varian-MAT 44S (GC-Säule SE-54, 22 m). Elektrospray-MS: Platform. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. H. Eder, Institut de chimie pharmaceutique, Service microchimique, Quai Ernest-Ansermet 30, CH-1211 Genève.

1. Synthese von pp-Eninen **5**. 1.1. Synthese von **5a**–**f**. Vgl. [15]. 1.2. Synthese von **5g**. 1-[*(Tributylstannyl)ethinyl*]-1*H*-pyrrol. Zu einer Lsg. von 17 g (105 mmol) (*E*)-1-(1,2-Dichlorovinyl)-1*H*-pyrrol [2] [19] in Et_2O/THF 1:1 (200 ml) werden unter Rühren bei -50 bis -60° tropfenweise 132 ml 1,6M BuLi-Lsg. in Hexan (210 mmol) gegeben. Darauf wird das Gemisch innert $1\frac{1}{4}$ h auf 0° erwärmt. Unter Kühlen (Eisbad) werden bei 0 – 5° 34,18 g (105 mmol) Tributylchlorostannan zuge tropft. Nach 3 h Rühren bei 0 – 5° wird das Gemisch eingedampft, der Rückstand in 200 ml Petrolether (30 – 50°) aufgenommen, die Lsg. über 1 cm Celite abgenutscht und eingeeengt und der Rückstand im Kugelrohr bei $170^\circ/1$ Torr destilliert: 36 g (90%) farbloses Öl¹⁷).

(*E*)/(*Z*)-5-(1*H*-Pyrrol-1-yl)pent-2-en-4-inal (**5g**). Zu einer Lsg. von 2,91 g (9 mmol) Bu_4NBr in 20 ml THF werden unter Rühren und N_2 bei ca. 2° (Eisbad) nacheinander 2,28 g (6 mmol) 1-[*(Tributylstannyl)ethinyl*]-1*H*-pyrrol, 1,09 g (6 mmol) (*E*)-3-Iodoprop-2-enal [15] (in 3 ml THF) und 346 mg $[Pd(PPh_3)_4]$ gegeben. Nach Entfernen des Septums und der N_2 -Überleitung wird der verschlossene Rundkolben mit Alufolie bedeckt und das Gemisch $2\frac{1}{2}$ Tage bei 2° gerührt. Danach wird das schwarze Gemisch mit 100 ml Hexan versetzt, kurz gerührt und in eine auf -35° gekühlte doppelwandige Chromatographiesäule mit ca. 150 ml freiem Volumen transferiert. Man filtriert langsam über 10 g Alox neutral IV und wäscht den Filterkuchen mit 100 ml Hexan/ Et_2O 1:1 nach. Nach dem Eindampfen bei RT. wird der Rückstand in 50 ml MeCN gelöst, die Lsg. zur

¹⁶) Man beachte die 'antiaromatische' Grenzform von **4** mit positiver Ladung am O-Atom.

¹⁷) Abbildungen der 1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR-, UV- und Massenspektren sowie ausführliche spektroskopische Angaben, vgl. [2].

Abtrennung von Bu_3SnI mit Hexan (4×50 ml) ausgeschüttelt, das vereinigte Hexan-Extrakt auf 50 ml eingengt und mit 50 ml MeCN ausgeschüttelt. Diese Prozedur wird mit der MeCN-Phase 2-mal wiederholt. Nach total 3 Extraktionen werden die vereinigten Hexan-Fractionen eingedampft und der Rückstand bei -35° chromatographiert (30 g Alox neutral IV, Hexan/Et₂O 4 : 1): 340 mg (39%) **5g**. Braungelbes Öl, Schmp. um RT. UV/VIS: 312 (23219). IR (Film): 3418m-s, 2956s, 2923s, 2871m-s, 2854m-s, 2234s, 1681s, 1607m-s, 1481s, 1377m, 1352m-s, 1124m-s, 1072m, 1049m-s, 1010m-s, 956m, 728m-s, 697m, 670m, 590m-s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9,57 (d, $J = 7,7$, 1 H); 6,92 (m, 2 H); 6,80 (d, $J = 15,8$, 1 H); 6,43 (dd, $J = 15,8, 7,7$, 1 H); 6,29 (m, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 192,6 (d); 136,7 (d); 131,9 (d); 124,8 (d); 112,1 (d); 97,8 (s); 66,3 (s). MS: 146 (19), 145 (100, M^{+}), 144 (26), 133 (6), 119 (6), 118 (8), 117 (39), 116 (24), 95 (26), 91 (16), 90 (26), 89 (50), 78 (6), 75 (6), 71 (6), 67 (10), 63 (6), 62 (14), 52 (6), 51 (6), 50 (16), 49 (10), 39 (10), 38 (6). HR-MS: 145,0528 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}^+$; ber. 145,0528)¹⁷.

2. *Synthese von Säure-Addukten 6*. 2.1. *Synthese von 6a-f* ($X = \text{AcO}$) und **6a-c,e** ($X = \text{Cl}$). Vgl. [16].

2.2. *5-(Dimethylamino)-5-fluoropenta-2,4-dienal (6a, X = F)*. Eine Lsg. von 61,6 mg (0,5 mmol) **5a** in 1,5 ml Stabilisator-freiem CH_2Cl_2 wird bei RT. rasch mit 80,6 mg (0,5 mmol) $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3 \text{HF}$ in 0,5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Der verschlossene Kolben wird 10 h bei -30° (Tiefkühler) gehalten. Danach wird unter Rühren (Magnetrührer) und N_2 bei -30° 1 ml Me_2EtN zugegeben. Die dunkle Lsg. wird auf 0,5 ml eingengt und bei -20° mit AcOEt über 15 g Alox neutral III chromatographiert. Das gelbe Eluat wird bei -30° eingedampft, wobei gelbe Kristalle ausfallen, die bei 10^{-3} Torr getrocknet werden: 48 mg (67%) **6a** ($X = \text{F}$). Gelbe instabile Kristalle. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9,35 (d, $J = 8,5$, 1 H); 7,41 (dd, $J = 14,7, 11,8$, 1 H); 5,87 (dd, $J = 14,7, 8,5$, 1 H); 4,71 (dd, $J = 30,2, 11,8$, 1 H); 2,96 (s, 6 H). MS: 144 (7), 143 (100, M^{+}), 142 (7), 124 (7), 122 (11), 115 (11), 114 (18), 112 (23), 100 (45), 99 (63), 98 (10), 94 (11), 89 (87), 85 (9), 74 (45), 73 (8), 72 (30), 71 (18), 60 (14), 57 (14), 55 (9), 53 (9), 51 (9), 44 (14), 43 (9), 42 (24), 39 (8)¹⁷.

2.3. *5-Fluoro-5-morpholinopenta-2,4-dienal (6b, X = F)*. Nach 2.2 werden 82,5 mg (0,5 mmol) **5b** mit 80,6 mg (0,5 mmol) $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3 \text{HF}$ 20 h bei -30° umgesetzt. Chromatographie, Eindampfen und Trocknen bei 10^{-3} Torr ergeben 77 mg (83%) **6b** ($X = \text{F}$). Gelbe instabile Kristalle. UV/VIS (Cyclohexan): 314 (81954). IR (KBr): 1611m-s, 1258m, 1147w-m, 1117m, 954w-m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9,38 (d, $J = 8,5$, 1 H); 7,4 (dd, $J = 15,1, 11,4$, 1 H); 5,91 (dd, $J = 15,1, 8,5$, 1 H); 4,80 (dd, $J = 30,2, 11,4$, 1 H); 3,77 (m, 4 H); 3,26 (m, 4 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 192,9 (d); 161,0 (s ($^1J(\text{C,F}) = 258,8$)); 148,2 (d ($^2J(\text{C,F}) = 6,1$)); 123,2 (d); 81,1 (d ($^2J(\text{C,F}) = 17,7$)); 65,6 (t); 45,1 (t). MS: 186 (21), 185 (100, M^{+}), 165 (34), 164 (18), 142 (27), 137 (30), 131 (44), 129 (71), 116 (17), 114 (56), 108 (12), 107 (49), 101 (31), 100 (33), 99 (86), 98 (22), 96 (14), 87 (42), 86 (93), 79 (27), 78 (16), 74 (59), 73 (22), 72 (23), 71 (33), 59 (58), 58 (19), 57 (55), 56 (47), 45 (40), 44 (18), 43 (45), 42 (24), 41 (36). HR-MS: 185,0852 ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{F}^+$; ber. 185,0856)¹⁷.

2.4. *5-Bromo-5-(dimethylamino)penta-2,4-dienal (6a, X = Br)*. Eine Lsg. von 29,2 mg (0,24 mmol) **5a** in 1 ml CDCl_3 wird unter Rühren und N_2 bei -25° tropfenweise mit 43 mg (0,24 mmol) $(\text{Et}_3\text{NH})\text{Br}$ in 0,5 ml CDCl_3 versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man innert 2,5 h auf 5° erwärmen und registriert rasch das ¹H-NMR-Spektrum, das die Bildung von **6a** ($X = \text{Br}$) anzeigt. Die Probe ist sehr reaktiv und zersetzt sich selbst bei -30° innert Stunden. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): 9,38 (d, $J = 8,4$, 1 H); 7,39 (dd, $J = 14,3, 10,7$, 1 H); 5,96 (dd, $J = 8,4, 14,3$, 1 H); 5,2 (d, $J = 10,7$, 1 H); 3,11 (s, 6 H).

2.5. *(Z)/(E)-5-Phenoxy-5-(1H-pyrrol-1-yl)penta-2,4-dienal (6a, X = PhO)*. Ein Gemisch von 343 mg (2,36 mmol) **5g**, 223 mg (2,36 mmol) Phenol und 136 mg (0,12 mmol = 5 mol-%) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ sowie 7,5 ml CH_2Cl_2 (Stabilisator-frei) wird in einem geschlossenen, in Alufolie eingewickelten Kolben 24 h bei RT. gerührt. Das schwarze Gemisch wird auf ca. 1 ml eingengt und bei -20° chromatographiert (20 g Alox neutral III, Hexan (farblose Vorfraktion), dann Hexan/Et₂O 4 : 1, später 1 : 1). Das gelbe Eluat wird eingedampft und der Rückstand bei 10^{-2} Torr getrocknet: 359 mg (64%) **6g** ($X = \text{PhO}$; (Z)/(E) ca. 1 : 1). Braunes öliges (Z)/(E)-Gemisch. Nach 9 d Stehen bei RT. in CDCl_3 : (Z)/(E) = 9 : 1. UV/VIS (Cyclohexan): 315 (24570). IR (Film): 2927w-m, 2852w-m, 1672m, 1619s, 1475m-s, 1365m, 1324m, 1203m, 1164m-s, 1058m, 1020w-m, 972w-m, 942w-m, 735m, 692m. ¹H-NMR: sehr komplex, Daten und Abb. [2]. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): 194,3 (d); 194,1 (d); 148,4 (d); 146,7 (d); 131,1 (d); 130,5 (d); 126,5 (d); 124,9 (d); 120,7 (d); 120,2 (d); 116,7 (d); 116,2 (d); 112,9 (d); 112,0 (d); 102,0 (d); 99,5 (d). MS: 239 (4, M^+), 210 (30), 174 (29), 173 (100), 146 (35), 131 (8), 118 (12), 117 (35), 115 (10), 91 (13), 77 (16), 65 (6), 51 (10), 39 (8)¹⁷.

3. *Synthese von 2-Aminopyrylium-Salzen 7*. 3.1. *Allgemeine Vorschrift zur direkten Synthese von 7* ($X = \text{Cl}$) aus pp-Eninen **5**. Eine Lsg. von 1 mmol **5a-f** unter N_2 in 5 ml THF wird bei 0° gekühlt und innert 10 min unter Rühren tropfenweise mit 1,14 ml 0,9M HCl in THF (1,03 mmol) versetzt. Bei den pp-Eninen **5a,b,d,e** erzeugt jeder Tropfen HCl/THF eine Ausfällung, welche sich rasch wieder auflöst. Nach Zugabe der halben Menge HCl/THF fallen die farblosen Niederschläge der 2-Aminopyrylium-chloride **7a,b,d,e** ($X = \text{Cl}$) aus. Nach beendeter HCl-Zugabe werden die Suspensionen 2 h bei RT. gerührt.

Bei den pp-Eninen **5c,f** fällt während der Zugabe von HCl/THF kein Niederschlag aus. Zur Ausfällung von **7c,f** (X = Cl) werden deshalb 5 ml Et₂O zugefügt, wonach die Suspensionen 2 h bei RT. gerührt werden.

Lsgm. werden mit einer Kapillarpipette abgesaugt und die feinteiligen Rückstände bei 10⁻³ Torr getrocknet. Zur Charakterisierung wird in 1–2 ml CHCl₃ aufgenommen und die Lsg. in ein Zentrifugenglas zu 10 ml THF oder Et₂O getropft. Nach der Zentrifugation wird das Lsgm. abdekantiert und der weiss-beige Rückstand erneut bei 10⁻³ Torr getrocknet.

3.2. 2-(Dimethylamino)pyrylium-chlorid (**7a**, X = Cl). Vgl. [16].

3.3. 2-Morpholinopyrylium-chlorid (**7b**, X = Cl). Nach 3.1 werden 165 mg (1 mmol) **5b** mit HCl/THF umgesetzt. Der feinteilige zitronengelbe Feststoff (198 mg, 98%) wird zur Charakterisierung aus THF umgefällt: 151 mg (75%) **7b** (X = Cl). Schmp. 123°. UV/VIS (MeCN): 236(6960), 322(8400). IR (CHCl₃): 2936m, 1656s, 1589s, 1548s, 1447m, 1310m, 1281m, 1118m, 962m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8,42 (br. s, 1 H); 8,15 (br. s, 2 H); 7,08 (br. s, 1 H); 4,26 (br. s, 2 H); 4,04 (br. s, 2 H); 3,95 (br. s, 4 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 161,8 (s); 151,4 (d); 146,6 (d); 111,7 (d); 110,7 (d); 65,3 (t); 64,9 (t); 47,1 (t); 45,3 (t). MS: 203 (2,2, M⁺), 201 (7, M⁺), 167(10), 166(100), 138(9), 117(7), 115(17), 112(21), 108(14), 87(10), 86(15), 81(9), 80(14), 79(7), 78(15), 75(7), 68(7), 56(22), 55(7), 54(7), 53(14), 51(15), 45(9), 43(12), 42(17), 41(12), 39(15). Anal. ber. für C₉H₁₂ClNO₂ (201,66): C 53,61, H 6,00, N 6,95; gef.: C 52,52, H 6,42, N 6,84¹⁸).

3.4. 2-[Methyl(phenyl)amino]pyrylium-chlorid (**7c**, X = Cl). Nach 3.1 werden 185 mg (11 mol) **5c** mit HCl/THF umgesetzt: 186 mg (84%) **7c** (X = Cl), (E)/(Z)-Isomerengemisch 85:15 (¹H-NMR). Schmp. 108°. UV/VIS (MeCN): 238(7390), 320(9270). IR (CHCl₃): 2937m, 1654s, 1574s, 1548s, 1494m, 1412m, 1244w-m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8,52 (d, J = 5,0, 1 H); 8,05 (dd, J = 7,0, 9,5, 1 H); 7,60 (m, 5 H); 7,16 (dd, J = 7,0, 5,0, 1 H); 6,67 (d, J = 9,5, 1 H); 3,77 (s, 3 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 163,7 (s); 151,6 (d); 146,4 (d); 138,4 (s); 130,5 (d); 129,9 (d); 125,4 (d); 111,3 (d); 111,1 (d); 40,3 (q). MS: 188(8), 187(8), 186(48), 160(24), 149(8), 137(8), 134(40), 117(8), 115(8), 108(10), 107(100), 106(78), 105(20), 104(10), 97(24), 91(20), 83(8), 79(16), 77(48), 69(10), 55(12), 51(8), 44(14), 43(10), 41(8). Anal. ber. für C₁₂H₁₂ClNO (221,69): C 65,02, H 5,46, N 6,32; gef.: C 61,65, H 5,59, N 6,08¹⁸).

3.5. 2-(Dimethylamino)-5-methylpyrylium-chlorid (**7d**, X = Cl). Nach 3.1 werden 137 mg (1 mmol) **5d** mit HCl/THF umgesetzt: 110 mg (63%) **7d** (X = Cl). Schmp. 119°. UV/VIS (MeCN): 238(4660), 330(7780). IR (CHCl₃): 2935m, 1677s, 1608s, 1557s, 1433m, 1417m, 1244w-m, 1170w. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8,03 (dd, J = 9,5, 7,0, 1 H); 7,53 (d, J = 9,5, 1 H); 6,77 (d, J = 7,0, 1 H); 3,61 (s, 3 H); 3,49 (s, 3 H); 2,57 (s, 3 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 163,7 (s); 162,7 (s); 147,4 (d); 108,6 (d); 108,3 (d); 40,0 (q); 38,8 (q); 19,5 (q). MS: 138 (11, M⁺), 137(100), 122(6), 108(11), 94(16), 93(7), 86(8), 84(12), 72(11), 65(23), 44(12), 42(6), 39(5). Anal. ber. für C₈H₁₂ClNO (173,64): C 55,34, H 6,97, N 8,07; gef.: C 48,83, H 7,14, N 7,18¹⁸).

3.6. 5-Methyl-2-morpholinopyrylium-chlorid (**7e**, X = Cl). Nach 3.1 werden 179,2 mg (1 mmol) **5e** mit HCl/THF umgesetzt. Zur Charakterisierung wird mit Et₂O umgefällt: 177 mg (82%) **7e** (X = Cl). Schmp. 112°. UV/VIS (MeCN): 234(6780), 334(9620). IR (CHCl₃): 2934s, 1670s, 1584s, 1556s, 1449m, 1274m, 1118m, 980m, 868w-m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8,04 (dd, J = 7,0, 9,5, 1 H); 7,75 (d, J = 9,5, 1 H); 6,85 (d, J = 7,0, 1 H); 4,14 (m, 2 H); 4,02 (m, 2 H); 3,92 (m, 4 H); 2,59 (s, 3 H). ¹³C-NMR (85 MHz, CDCl₃): 162,6 (s); 162,4 (s); 148,0 (d); 108,6 (d); 108,4 (d); 65,4 (t); 65,0 (t); 47,0 (t); 45,2 (t); 19,3 (q). MS: 180(12), 179(100), 122(6), 121(12), 94(11), 93(24), 92(6), 66(7), 65(39), 56(8). Anal. ber. für C₁₀H₁₄ClNO₂ (215,68): C 55,69, H 6,54, N 6,49; gef.: C 52,42, H 7,06, N 6,24¹⁸).

3.7. 5-Methyl-2-[methyl(phenyl)amino]pyrylium-chlorid (**7f**, X = Cl). Nach 3.1 werden 199 mg (1 mmol) **5f** mit HCl/THF umgesetzt: 163 mg (69%) **7f** (X = Cl), (E)/(Z)-Isomerengemisch 89:11. Schmp. 125°. UV/VIS (MeCN): 240(6360), 330(10890). IR (CHCl₃): 2930m, 1668s, 1556s, 1494m, 1411w-m, 1247w-m, 1165w-m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 8,06 (br. s, 1 H); 7,60 (m, 5 H); 7,02 (br. d, 1 H); 6,49 (br. d, 1 H); 3,85 (s, 3 H); 2,36 (s, 3 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 164,1 (s); 163,2 (s); 147,9 (d); 138,5 (s); 130,3 (d); 129,6 (d); 125,4 (d); 109,1 (d); 107,7 (d); 40,4 (q); 19,3 (q). MS: 200 (12, M⁺), 199(88), 184(7), 170(10), 107(58), 106(26), 104(7), 93(22), 77(27), 66(7), 65(100), 51(8), 39(32). Anal. ber. für C₁₃H₁₄ClNO (235,72): C 66,24, H 5,99, N 5,94; gef.: C 64,82, H 6,28, N 6,15¹⁸).

3.8. 2-(Dimethylamino)pyrylium-bromid (**7a**, X = Br). Eine Lsg. von 308 mg (2,5 mmol) **5a** in 20 ml THF wird bei -10° unter Rühren tropfenweise mit einer Lsg. von 182 mg (2,25 mmol) HBr in 5 ml THF versetzt (jeder Tropfen verursacht eine Ausfällung, welche sich wieder auflöst; später braunes, trübes Gemisch). Man rührt weitere 20 min bei -20°, dampft das Lsgm. ein, nimmt den braunen Rückstand in 20 ml Stabilisator-

¹⁸⁾ 2-Aminopyrylium-Salze **7** sind hygroscopisch: selbst bei schneller Arbeitsweise zeigen die IR- und Massenspektren Wasserspuren an.

freiem CH_2Cl_2 auf und rührt 45 min bei RT. Die Lsg. wird auf ca. 4 ml eingengt und das Produkt mit ca. 10 ml Et_2O ausgefällt und bei 10^{-3} Torr getrocknet: 213 mg (47%) **7a** (X=Br). Braunes Öl. UV/VIS (MeCN): 217 (sh, 8964), 313 (4112). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): 8,03 (dt, $J=4,9, 1,5, 1\text{ H}$); 7,90 (ddd, $J=9,8, 7,0, 1,5, 1\text{ H}$); 7,18 (br. d, $J=9,8, 1\text{ H}$); 6,87 (ddd, $J=7,0, 4,9, 0,9, 1\text{ H}$); 3,35 (s, 3 H); 3,33 (s, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): 164,3 (s); 152,5 (d); 146,6 (d); 112,1 (d); 111,0 (d); 39,9 (q); 39,1 (q). MS: 124 (28, M^{++}), 109 (6), 96 (13), 94 (54), 81 (73), 80 (68), 70 (11), 68 (14), 67 (8), 55 (29), 53 (14), 42 (100), 41 (15), 39 (9). HR-MS: 124,0761 ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}^+$; ber. 124,0762)¹⁷).

3.9. 2-(Dimethylamino)pyrylium-iodid (**7a**, X=I). Nach 3.8 werden 308 mg (2,5 mmol) **5a** mit 288 mg (2,5 mmol) HI in 5 ml THF umgesetzt. Umfällen und Trocknen bei 10^{-3} Torr ergeben 277 mg (49%) **7g** (X=I). Braunes Öl. UV/VIS (MeCN): 245 (10893), 292 (14979), 352 (7489). IR (KBr): 3049w-m, 2933w-m, 1658s, 1602s, 1546m-s, 1414m-s, 1252w-m, 1208w-m, 1165m, 968w-m, 776w-m, 758m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): 8,01 (dt, $J=4,8, 1,5, 1\text{ H}$); 7,89 (ddd, $J=9,6, 7,0, 1,5, 1\text{ H}$); 7,14 (dt, $J=9,6, 1,1, 1\text{ H}$); 6,87 (ddd, $J=7,0, 4,8, 1,1, 1\text{ H}$); 3,34 (s, 3 H); 3,33 (s, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3CN): 164,3 (s); 152,6 (d); 146,7 (d); 112,1 (d); 111,1 (d); 40,1 (q); 39,3 (q). MS: 124 (36, M^{++}), 109 (7), 96 (14), 94 (53), 81 (77), 80 (69), 70 (14), 68 (16), 67 (8), 55 (30), 53 (12), 42 (100), 41 (15), 39 (8). HR-MS: 124,0761 ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}^+$; ber. 124,0762)¹⁷).

3.10. 2-Morpholinopyrylium-fluorid (**7b**, X=F). In einem im Ar-Strom ausgeheizten NMR-Röhrchen wird eine Lsg. von 27 mg (0,1 mmol) **5b** in 0,5 ml CDCl_3 in einem Guss zu 264 mg vorgelegtem (1,64 mmol, 10 mol-equiv.) $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{ HF}$ gegeben. Das Gemisch wird rasch durch Schütteln homogenisiert und der Reaktionsverlauf im $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) kontrolliert. NMR-Ausbeute an **7b** (X=F) nach 11 min 81%, nach 30 min 64%, nach 50 min 49%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,87 (dt, $J=4,8, 1,5, 1\text{ H}$); 7,75 (ddd, $J=9,9, 7,0, 1,5, 1\text{ H}$); 7,19 (br. d, $J=9,9, 1\text{ H}$); 6,71 (ddd, $J=7,0, 4,8, 0,7, 1\text{ H}$); 3,77 (m, 2 H); 2,86 (m, 6 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 162,4 (s); 151,8 (d); 147,1 (d); 110,93 (d); 110,88 (d); 65,6 (t); 65,5 (t); 47,0 (t); 45,8 (t)¹⁷).

3.11. 2-Morpholinopyrylium-tetrafluorborat (**7b**, X= BF_4). Eine Lsg. von 46,4 mg (0,327 mmol) $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ in 5 ml Stabilisator-freiem CH_2Cl_2 wird unter Ar rasch zu 60,5 mg (0,327 mmol) reinem **6b** (X=F) gegeben (schlagartig dunkles Gemisch, später dunkelgrün). Die nun klare Lsg. wird über Nacht bei -30° aufbewahrt (Tiefkühler), wobei helle, feine Kristalle ausfallen. Man erwärmt auf RT. (klare Lsg.) und engt ein, wobei hellorange NMR-reine Kristalle ausfallen, die bei 10^{-3} Torr getrocknet werden: 83,1 mg (99%) **7b** (X= BF_4). Hellorange Kristalle. UV/VIS (MeCN): 234 (10361), 320 (13435). IR (KBr): 3040m, 2870w-m, 1659s, 1593s, 1548s, 1452m-s, 1311m, 1281m-s, 1062vs, 961m-s, 912w-m, 776m-s, 594w-m, 522m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3CN): 7,76 (dt, $J=4,8, 1,5, 1\text{ H}$); 7,68 (ddd, $J=9,8, 6,8, 1,5, 1\text{ H}$); 6,94 (dt, $J=9,8, \text{ca. } 1,1, 1\text{ H}$); 6,63 (ddd, $J=6,8, 4,8, 0,9, 1\text{ H}$); 3,6 (m, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3CN): 163,5 (s); 152,6 (d); 147,6 (d); 111,8 (d); 111,6 (d); 66,2 (t); 66,1 (t); 47,8 (t); 46,5 (t). MS: 166 (44, M^{++}), 138,4 (7), 136 (13), 122 (24), 119 (16), 118 (7), 110 (8), 108 (27), 107 (8), 104 (20), 96 (41), 95 (11), 94 (55), 93 (27), 92 (9), 82 (24), 81 (68), 80 (32), 79 (19), 78 (100), 77 (13), 68 (12), 67 (38), 55 (11), 53 (19), 43 (19), 42 (19), 39 (6). HR-MS: 166,0868 ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_2^+$; ber. 166,0868)¹⁷).

3.12. 2-Morpholinopyrylium-acetat (**7b**, X=AcO). Eine Lsg. von 165 mg (1 mmol) **5b** in 4 ml Stabilisator-freiem CH_2Cl_2 wird rasch mittels Spritze mit einer Lsg. von 1,5 g (25 mmol) AcOH (100%) in 1 ml CH_2Cl_2 versetzt, so dass momentan eine homogene Lsg. entsteht. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle beträgt der Gehalt an **7b** (X=AcO) nach 10 min 90%, nach 30 min 85%, nach 120 min 4%. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8,08 (dt, $J=4,8, 1,5, 1\text{ H}$); 8,01 (ddd, $J=9,9, 7,0, 1,5, 1\text{ H}$); 7,5 (br. d, $J=9,9, 1\text{ H}$); 6,93 (ddd, $J=7,0, 4,8, 0,7, 1\text{ H}$); 3,95 (m, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 162,7 (s); 151,9 (d); 147,3 (d); 111,6 (d); 111,2 (d); 65,85 (t); 65,69 (t); 47,3 (t); 45,9 (t)¹⁷).

3.13. 2-(1H-Pyrrol-1-yl)pyrylium-phenolat bzw. -trichloroacetat (**7g**, X=PhO bzw. CCl_3CO_2). Vorschrift zum $^1\text{H-NMR}$ -Nachweis: 9,4 mg (0,04 mmol) **6g** (X=PhO) werden in 0,5 ml CDCl_3 gelöst, rasch in ein NMR-Röhrchen mit 10,6 mg (0,065 mmol) CCl_3COOH gegeben, vermischt und sogleich vermessen. Das Pyrylium-Salz **7g** ist sehr instabil. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8,9 (ddd, $J=9,2, 7,4, 1,8, 1\text{ H}$); 8,75 (dt, $J=4,4, \text{ca. } 1,5, 1\text{ H}$); 8,10 (dt, $J=9,2, 1,1, 1\text{ H}$); 7,8 (ddd, $J=7,4, 4,4, 1,1, 1\text{ H}$); 7,6 (m, 2 H); 6,7 (m, 2 H).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Fischer, D. Berger, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, im Druck.
- [2] F. Fischer, Dissertation, Universität Bern, 1998.
- [3] K. Hafner, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 443; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 459.
- [4] H. J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2641.
- [5] M. E. Kuehne, P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4406; G. Himbert, M. Regitz, *Synthesis* **1972**, 571.

- [6] G. Himbert, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 432; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 405; G. Himbert, M. Feustel, M. Jung, *Liebigs. Ann. Chem.* **1981**, 1907; M. Feustel, G. Himbert, *ibid.* **1982**, 196.
- [7] T. Sasaki, A. Kojima, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 476.
- [8] M. Neuenschwander, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 444; *ibid.*, *Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 460.
- [9] A. Niederhauser, G. Bart, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2427.
- [10] M. Neuenschwander, G. Bart, A. Niederhauser, *Chimia* **1973**, *27*, 73.
- [11] H. G. Viehe, 'The Chemistry of Acetylenes', Marcel Decker, New York, 1969; J. Ficini, *Tetrahedron* **1976**, *3*, 1449.
- [12] Y. Sato, Y. Kobayashi, M. Sugiura, H. Shirai, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 199; G. Himbert, W. Brunn, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2206.
- [13] I. G. Ostroumov, E. Yu. Khakunova, A. E. Tsil'ko, I. A. Maretina, A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **1990**, *26*, 2508; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1990**, *26*, 12.
- [14] A. Bartlome, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1991**, *45*, 346.
- [15] D. Berger, A. Bartlome, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 179.
- [16] D. Berger, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 192.
- [17] D. Berger, Dissertation, Universität Bern, 1995.
- [18] D. Bürgi, A. Sterchi, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2195.
- [19] J. Pielichowski, D. Bogdal, *J. Prakt. Chem.* **1989**, *331*, 145.

Eingegangen am 10. Juli 1998