

**2-Amino-3-aro-yl-4,6-diaryl-pyryliumsalze aus Chalkonen und Aroylacetonitrilen via 2-Aroyl-3,5-diaryl-5-oxo-pentannitrile****T. Zimmermann**

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Universität

**R. Rade-*glia***

Berlin-Adlershof, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Außenstelle Adlershof

Eingegangen am 9. Dezember 1993 bzw. 8. Februar 1994

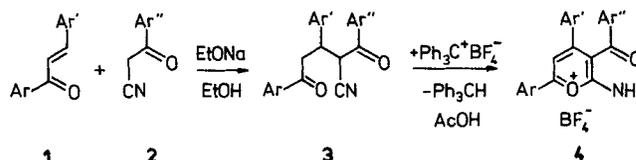
*Herrn Prof. Dr. Ch. Reichardt mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet***2-Amino-3-aro-yl-4,6-diarylpyrylium Salts from Chalcones and Aroylacetonitriles via 2-Aroyl-3,5-diaryl-5-oxopentenenitriles**

Zur Struktursicherung von Pyryliumringtransformationsprodukten [1] suchten wir nach Möglichkeiten, 2,4,6-Triaryl-3-cyano-pyryliumsalze zu synthetisieren. Diese sollten in Analogie zu bekannten Darstellungsmethoden für Pyryliumsalze [2] durch MICHAEL-Addition von Aroylacetonitrilen an Chalkone und Cyclisierung der gebildeten 2-Aroyl-5-oxo-pentannitrile leicht zugänglich sein. Obwohl der erste Reaktionsschritt realisierbar ist, entstehen bei der abschließenden Cyclisierung trotz der Tatsache, daß 3-elektronen-akzeptorsubstituierte 2,4,6-Triaryl-pyryliumsalze in der Literatur beschrieben wurden [3], überraschenderweise nicht die gewünschten Salze mit einer Cyanogruppe in 3-Position. Über die entsprechenden Untersuchungen wird in dieser Mitteilung berichtet.

*2-Aroyl-3,5-diaryl-5-oxo-pentannitrile durch MICHAEL-Addition von Aroylacetonitrilen an Chalkone*

Setzt man die Chalkone **1a–c** in ethanolhaltigem Ethanol mit den Aroylacetonitrilen **2a–d** um, erhält man in Ausbeuten vom 80–90 % durch basenkatalysierte MICHAEL-Addition [4] die 2-Aroyl-3,5-diaryl-5-oxo-pentannitrile **3a–g**. Die Reaktionsprodukte scheiden sich nach Ansäuern der Reaktionslösungen zunächst als Öle ab, die beim Aufbewahren bei Raumtemperatur kristallisieren.

Im Verlauf der Addition werden zwei Stereozentren ausgebildet, so daß formal zwei diastereomere Aroyloxopentannitrile **3a–g** möglich sind [5]. NMR-Untersuchungen zeigen aber (s. unten), daß frisch hergestellte Deuteriochloroformlösungen praktisch nur ein Diastereomer enthalten und man folglich davon ausgehen kann, daß dieses auch im kristallinen Zustand vorliegt. Offenbar ist die Kristallisation eines der Diastereomeren begünstigt. Da zudem die gegenseitige Umwandlung der diastereomeren MICHAEL-Addukte wegen des aciden Protons in 2-Position leicht erfolgen kann, wird die Isolierung



1	2	Ar	Ar'	Ar''	3	4
a	a	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	Ph	a	a
b	a	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	Ph	b	b
c	a	Ph	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	c	c
d	a	Ph	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ph	d	d
e	b	Ph	Ph	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	e	e
e	c	Ph	Ph	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	f	f
e	d	Ph	Ph	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	g	g
e	a	Ph	Ph	Ph		h

nur eines Diastereomeren der Nitrile **3** in hohen Ausbeuten verständlich [6].

Die Frage, ob es sich bei den MICHAEL-Addukten **3** um die *erythro*- oder *threo*-Form handelt, konnte anhand detaillierter NMR-spektroskopischer Untersuchungen der Verb. **3d** geklärt werden (vgl. Tab. 1). Neben den eindimensionalen Meßtechniken (<sup>1</sup>H-NMR sowie <sup>13</sup>C-NMR mit und ohne <sup>1</sup>H-Breitbandentkopplung) wurden zur zweifelsfreien Signalzuordnung auch zweidimensionale H/H- und C/H-COSY-Experimente durchgeführt. Durch Aufnahme von selektiv entkoppelten (mit sehr kleiner Entkopplerleistung) <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gelang schließlich auch die eindeutige Zuordnung der mittels gated decoupling registrierten <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten über mehrere Bindungen zu den kopplenden Protonen.

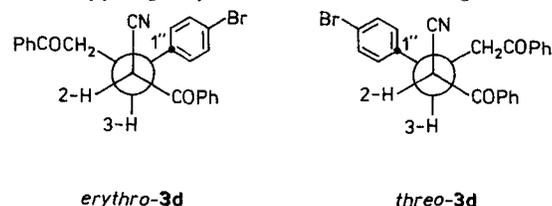
**Tabelle 1**  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Chemische Verschiebungen sowie  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten des Nitrils (**3d**)

Pos. a)	$\delta(\text{C})$ (ppm) <sup>b)</sup>	$^n\text{J}(\text{C-H})$ (Hz)			$\delta(\text{H})$ (ppm) <sup>b)</sup>	$^n\text{J}(\text{H-H})$ (Hz)	
		n=1	n=2	n=3		n=2	n=3
$\text{C}\equiv\text{N}$	116,00		9,6	9,6			
C-2	46,51	153	3(3-H)	6(4-H <sub>a</sub> ) 3(4-H <sub>b</sub> )	5,33		4,8(3-H)
C-3	40,30	136	2...3	2...3	4,12		4,8(2-H) 3,5(4-H <sub>a</sub> ) 10,2(4-H <sub>b</sub> )
C-4	42,06	127	3	1	3,42(4-H <sub>a</sub> ) 3,89(4-H <sub>b</sub> )	(-)18,6(4-H <sub>a</sub> ,4-H <sub>b</sub> )	3,5(3-H) 10,2(3-H)
C-5	197,65		3(4-H)	3(2'-H)			
COPh	190,16		4(2-H)	4(2'''-H) 1(3-H)			
C-1'	136,12			7,4(3'-H)			
C-2'	128,04	161		6,9	7,99		7,6(3'-H)
C-3'	128,82	162,4		7,6	7,48		7,6(2'-H) 7,3(4'-H)
C-4'	133,90	154,6		7,0	7,60		7,3(3'-H)
C-1''	136,73		6(3-H)	6(3''-H) 6(2-H)			
C-2''	129,71	161		7,3(3-H) 5,4(6''-H)	7,00		8,4(3''-H)
C-3''	131,88	166,7		5,7	7,35		8,4(2''-H)
C-4''	122,31		3,5	10,9			
C-1'''	134,21			7,6(3'''-H)			
C-2'''	128,90	161,0		6,2	8,10		7,6(3'''-H)
C-3'''	129,17	162,7		7,6	7,55		7,6(2'''-H) 7,3(4'''-H)
C-4'''	134,37	154,0		7,0(2'''-H)	7,66		7,3(3'''-H)

a) C-x', C-x'' und C-x''' bezeichnen die jeweiligen Positionen x der Arylreste Ar(=Ph), Ar' (= 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) bzw. Ar'' (=Ph);

b) gegen TMS.

Die NMR-Parameter bestätigen die angegebene Konstitution der Verb. **3d** und damit auch der übrigen Nitrile **3**. Insbesondere die Signale der aliphatischen Baugruppen sind sehr charakteristisch (vgl. exp. Teil). Wegen des Fehlens geeigneten Referenzmaterials ist es nicht möglich, eine Zuordnung der Diastereomeren zur *erythro*- bzw. *threo*-Konfiguration allein aufgrund der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen vorzunehmen, wie es bei Chalkonderivaten gelingt [7, 8]. Wir haben unter Ausnutzung der bekannten Diederwinkelabhängigkeit der  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten über drei Bindungen [9–11] am zentralen C-2/C-3-Fragment die Konfiguration trotzdem bestimmen können: Aus der mit 4,8 Hz relativ kleinen vicinalen Kopplungskonstante zwischen 2-H und 3-H folgt, daß sich diese Protonen keinesfalls in antiperiplanarer Anordnung befinden können. Die mit 9,6 Hz recht große Kopplungskonstante zwischen C-1 (Nitrilkohlenstoff) und 3-H zeigt dagegen die eindeutige antiperiplanare Anordnung dieser Kopplungspartner [12] und damit zugleich das Überwiegen nur einer Konformation im Gleichgewicht. Die sehr geringe Kopplungskonstante zwischen 2-H und C-4 (Methylenkohlenstoff) wie die wegen schlechter auflösbaren weiteren Kopplungen problematisch meßbare große Kopplungs-



konstante zwischen 2-H und C-1'' (*ipso*-Kohlenstoff von Ar' = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, antiperiplanare Anordnung) beweisen schließlich eindeutig die *erythro*-Konfiguration [13].

#### Cyclisierung der 2-Aroyl-3,5-diaryl-5-oxo-pentannitrile zu 2-Amino-3-aryol-4,6-diaryl-pyrylium-tetrafluoroboraten

1,3,5-Triarylsubstituierte 1,5-Diketone reagieren in der Regel bei Einwirkung von Triphenylcarbeniumsalzen in guten Ausbeuten zu 2,4,6-Triaryl-pyryliumsalzen [2], wobei sowohl Wasser eliminiert als auch ein Hydridion auf das Carbeniumion übertragen wird. Läßt man jedoch auf die Aroyloxopentannitrile **3** („cyanosubstituierte 1,3,5-Triaryl-1,5-diketone“) Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat in Eisessig einwirken, entstehen nicht die gewünschten 2,4,6-Triaryl-3-cyano-pyrylium-tetrafluoroborate, sondern man erhält in Ausbeuten von 54–74 % die 2-Amino-3-aryol-4,6-diaryl-pyrylium-tetrafluoroborate **4a–g** in Form gelber bis orangefarbener, fluoreszierender Kristalle (Variante a, s. exp. Teil). Bei der Synthese der Pyryliumsalze **4** kann auch auf die Isolierung und Reinigung der Aroyloxopentannitrile **3** verzichtet werden (Variante b). So ist es möglich, aus Aroyloxopentannitrilen, die nicht kristallin anfallen, Pyryliumsalze vom Typ **4** (z. B. **4h**) darzustellen. Dennoch sollte dieser Arbeitsweise das zweistufige Verfahren wegen der größeren Reinheit der entstehenden Produkte vorgezogen werden.

Die Synthese von 2-Amino-3-aryol-4,6-diaryl-pyryliumsalzen **4** aus Chalkonen **1** und Aroylacetonnitrilen **2** via Aroyloxopentannitrile **3** ergänzt die bekannten Verfahren zur Herstellung von Pyryliumsalzen mit unsubstituierter Aminogruppe in 2-

Position [14, 15], indem es den Zugang zu Vertretern dieser Substanzklasse mit bislang unbekanntem Substituentenmuster eröffnet.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie dankenswerterweise gefördert.

## Beschreibung der Versuche

Zur Schmelzpunktbestimmung diente ein Mikroheiztisch nach BOËTIUS.  $^1\text{H-NMR}$ - sowie  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten Bruker AM 250 und MSL 400 (250 bzw. 400,1 MHz für Protonen, 62,9 bzw. 100,6 MHz für  $^{13}\text{C}$ -Kerne, falls nicht anders angegeben, HMDSO als interner Standard), IR-Spektren mit dem Spektrophotometer Zeiss M 80 (in KBr), UV-Spektren mit dem Gerät Zeiss M 40 (Acetonitril, 25°C) und Massenspektren mit den Geräten Finnigan MAT 111A (70 eV, Elektronenstoßionisation) und MAT 701A (FAB, 8 keV, Argon, Matrix: Nitrobenzylalkohol) aufgenommen. Die Herstellung der Chalkone **1a–b** [16], **1c** [17], **1d** [18] und **1e** [19] sowie der Aroylacetonitrile **2a** [20], **2b** [21] und **2c,d** [22] erfolgte nach Literaturvorschriften. Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat stand als Handelsprodukt (Firma Fluka) zur Verfügung. Die Zusammensetzung der neu hergestellten Verbindungen **3a–g** und **4a–h** wurde durch Elementaranalysen gesichert; die Analysenwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den berechneten überein.

### Darstellung der 2-Aroyl-3,5-diaryl-5-oxo-pentannitrile (3) aus Chalkonen (1) und Aroylacetonitrilen (2)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In 60 ml abs. Ethanol werden 0,23 g (10 mmol) Natrium gelöst und anschließend 20 mmol Chalkon **1** sowie 20 mmol Aroylacetonitril **2** zugegeben. Nach fünfständigem Rückflußerhitzen säuert man die noch warme Reaktionslösung mit 20 proz. Schwefelsäure an, worauf sich die gebildeten Nitrile **3** als Öle abscheiden, die beim Aufbewahren bei Raumtemperatur kristallisieren. Die Rohprodukte werden abgesaugt, mit Wasser und Ethanol gewaschen und aus Ethanol/Aceton umkristallisiert.

#### 2-Benzoyl-5-(4-chlor-phenyl)-5-oxo-3-phenyl-pentannitril (3a)

Ausb. 80 %, Fp. 112–113°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2248  $\text{cm}^{-1}$  (CN), 1680 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3,37 (dd,  $^2J$  = 18,6 Hz,  $^3J$  = 3,6 Hz, 1H, 4- $\text{H}_a$ ), 3,83 (dd,  $^2J$  = 18,6 Hz,  $^3J$  = 10,1 Hz, 1H, 4- $\text{H}_b$ ), 4,08 (m, 1H, 3-H), 5,27 (d,  $^3J$  = 5,0 Hz, 1H, 2-H), 7,02–8,04 (m, 14H, Ar-H). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$  (387,87).

#### 2-Benzoyl-5-(4-brom-phenyl)-5-oxo-3-phenyl-pentannitril (3b)

Ausb. 90 %, Fp. 116–118°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2248  $\text{cm}^{-1}$  (CN), 1688 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3,37 (dd,  $^2J$  = 18,6 Hz,  $^3J$  = 3,6 Hz, 1H, 4- $\text{H}_a$ ), 3,82 (dd,  $^2J$  = 18,6 Hz,  $^3J$  = 10,1 Hz, 1H, 4- $\text{H}_b$ ), 4,07 (m, 1H, 3-H), 5,26 (d,  $^3J$  = 5,0 Hz, 1H, 2-H), 7,02–8,04 (m, 14H, Ar-H). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$  (432,33).

#### 2-Benzoyl-3-(4-chlor-phenyl)-5-oxo-5-phenyl-pentannitril (3c)

Ausb. 86 %, Fp. 130–131°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2248  $\text{cm}^{-1}$  (CN), 1684 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3,37 (dd,  $^2J$  = 18,5 Hz,  $^3J$  = 3,6 Hz, 1H, 4- $\text{H}_a$ ), 3,83 (dd,  $^2J$  = 18,5 Hz,  $^3J$  = 10,1 Hz,

1H, 4- $\text{H}_b$ ), 4,08 (m, 1H, 3-H), 5,27 (d,  $^3J$  = 4,9 Hz, 1H, 2-H), 6,99–8,06 (m, 14H, Ar-H). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$  (387,87).

#### 2-Benzoyl-3-(4-brom-phenyl)-5-oxo-5-phenyl-pentannitril (3d)

Ausb. 86 %, Fp. 130–131°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2248  $\text{cm}^{-1}$  (CN), 1684 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): s. Tab. 1. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): s. Tab. 1. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 431 (0,3) [ $\text{M}^+$ ], 105 (67) [ $\text{PhCO}^+$ ], 77 (100) [ $\text{Ph}^+$ ]. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$  (432,33).

#### 2-(4-Methoxy-benzoyl)-5-oxo-3,5-diphenyl-pentannitril (3e)

Ausb. 87 %, Fp. 106–108°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2248  $\text{cm}^{-1}$  (CN), 1688 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3,39 (dd,  $^2J$  = 18,5 Hz,  $^3J$  = 3,5 Hz, 1H, 4- $\text{H}_a$ ), 3,82 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,87 (dd,  $^2J$  = 18,5 Hz,  $^3J$  = 10,1 Hz, 1H, 4- $\text{H}_b$ ), 4,09 (m, 1H, 3-H), 5,20 (d,  $^3J$  = 5,0 Hz, 1H, 2-H), 6,94–8,07 (m, 14H, Ar-H). –  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  (383,45).

#### 2-(4-Chlor-benzoyl)-5-oxo-3,5-diphenyl-pentannitril (3f)

Ausb. 88 %, Fp. 124–126°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2252  $\text{cm}^{-1}$  (CN), 1688 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3,36 (dd,  $^2J$  = 18,5 Hz,  $^3J$  = 3,2 Hz, 1H, 4- $\text{H}_a$ ), 3,82 (dd,  $^2J$  = 18,5 Hz,  $^3J$  = 10,1 Hz, 1H, 4- $\text{H}_b$ ), 4,00 (m, 1H, 3-H), 5,20 (d,  $^3J$  = 4,7 Hz, 1H, 2-H), 7,03–7,97 (m, 14H, Ar-H). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$  (387,87).

#### 2-(4-Brom-benzoyl)-5-oxo-3,5-diphenyl-pentannitril (3g)

Ausb. 90 %, Fp. 131–133°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2252  $\text{cm}^{-1}$  (CN), 1688 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3,39 (dd,  $^2J$  = 18,4 Hz,  $^3J$  = 2,9 Hz, 1H, 4- $\text{H}_a$ ), 3,88 (dd,  $^2J$  = 18,4 Hz,  $^3J$  = 10,4 Hz, 1H, 4- $\text{H}_b$ ), 4,04 (m, 1H, 3-H), 5,24 (d,  $^3J$  = 4,6 Hz, 1H, 2-H), 7,04–7,96 (m, 14H, Ar-H). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$  (432,33).

### Synthese der 2-Amino-3-aryoyl-4,6-diaryl-pyrylium-tetrafluoroborate (4)

#### a) aus 2-Aroyl-3,5-diaryl-5-oxo-pentannitrilen (3)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Man erhitzt 4 mmol Nitril **3** und 1,31 g (4 mmol) Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat in 10 ml Eisessig 0,25 Std. unter Rückfluß. Die sich beim Kühlen des Reaktionsgemisches kristallin abscheidenden 2-Amino-3-aryoyl-4,6-diaryl-pyrylium-tetrafluoroborate **4** werden abgesaugt, mit Ethanol und Diethylether gewaschen und – falls nicht anders angegeben – aus Eisessig umkristallisiert.

#### b) aus Chalkonen (1) und Aroylacetonitrilen (2)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 0,12 g (5 mmol) Natrium in 30 ml abs. Ethanol gibt man 10 mmol Chalkon **1** sowie 10 mmol Aroylacetonitril **2** und erhitzt 5 Std. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch mit 40 ml 20proz. Schwefelsäure versetzt, zweimal mit 40 ml Diethylether extrahiert, die Etherphase zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Den nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibenden öligen Rückstand nimmt man in 30 ml Eisessig auf, setzt 3,27 g (10 mmol) Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat zu und erhitzt 0,25 Std. rückfließend. Die sich beim Kühlen des Reaktionsgemisches kristallin abscheidenden 2-Amino-3-aryoyl-4,6-diaryl-pyrylium-tetrafluoroborate **4** werden analog Variante a) isoliert und gereinigt.

**2-Amino-3-benzoyl-6-(4-chlor-phenyl)-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (4a)**

Ausb. 65 % bzw. 32 %, Fp. 224–226 °C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3396  $\text{cm}^{-1}$ , 3200 ( $\text{NH}_2$ ), 1668 (CO). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 262 nm (4,47), 384 (4,25). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 7,27–8,21 (m, 14H, Ar-H), 7,88 (s, 1H, 5-H), 10,09 (s, 1H, NH), 10,95 (s, 1H, NH)<sup>1</sup>. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{BClF}_4\text{NO}_2$  (473,67).

**2-Amino-3-benzoyl-6-(4-brom-phenyl)-4-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (4b)**

Ausb. 72 % bzw. 40 %, Fp. 232–234 °C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3332  $\text{cm}^{-1}$ , 3196 ( $\text{NH}_2$ ), 1668 (CO). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 267 nm (4,50), 386 (4,31). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 7,27–8,13 (m, 14H, Ar-H), 7,90 (s, 1H, 5-H), 10,12 (s, 1H, NH), 10,90 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{BBrF}_4\text{NO}_2$  (518,12).

**2-Amino-3-benzoyl-4-(4-chlor-phenyl)-6-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (4c)**

Ausb. 64 % bzw. 33 %, Fp. 229–231 °C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3396  $\text{cm}^{-1}$ , 3204 ( $\text{NH}_2$ ), 1662 (CO). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 262 nm (4,44), 3,84 (4,26). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 7,30–8,20 (m, 14H, Ar-H), 7,84 (s, 1H, 5-H), 10,12 (s, 1H, NH), 10,92 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{BClF}_4\text{NO}_2$  (473,67).

**2-Amino-3-benzoyl-4-(4-brom-phenyl)-6-phenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (4d)**

Ausb. 68 % bzw. 21 %, Fp. 231–233 °C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3400  $\text{cm}^{-1}$ , 3204 ( $\text{NH}_2$ ), 1658 (CO). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 262 nm (4,45), 383 (4,25). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 7,29–8,19 (m, 14H, Ar-H), 7,85 (s, 1H, 5-H), 10,09 (s, 1H, NH), 10,92 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{BBrF}_4\text{NO}_2$  (518,12).

**2-Amino-3-(4-methoxy-benzoyl)-4,6-diphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (4e)**

Ausb. 54 % bzw. 22 %, Fp. 234–236 °C (Acetonitril/Diethylether). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3340  $\text{cm}^{-1}$ , 3200 ( $\text{NH}_2$ ), 1670 (CO). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 262 nm sh (4,34), 273 (4,36), 293 (4,38), 381 (4,26). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 3,72 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6,82–8,19 (m, 14H, Ar-H), 7,85 (s, 1H, 5-H), 9,96 (s, 1H, NH), 10,80 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{NO}_3$  (469,25).

**2-Amino-3-(4-chlor-benzoyl)-4,6-diphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (4f)**

Ausb. 74 % bzw. 29 %, Fp. 234–236 °C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3340  $\text{cm}^{-1}$ , 3204 ( $\text{NH}_2$ ), 1674 (CO). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 263 nm (4,47), 385 (4,27). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 7,28–8,21 (m, 14H, Ar-H), 7,86 (s, 1H, 5-H), 10,06 (s, 1H, NH), 10,90 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{BClF}_4\text{NO}_2$  (473,67).

**2-Amino-3-(4-brom-benzoyl)-4,6-diphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (4g)**

Ausb. 65 % bzw. 27 %, Fp. 233–235 °C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3344  $\text{cm}^{-1}$ , 3192 ( $\text{NH}_2$ ), 1670 (CO). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 266 nm (4,46), 385 (4,26). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 7,33–8,20 (m, 14H,

Ar-H), 7,86 (s, 1H, 5-H), 10,05 (s, 1H, NH), 10,84 (s, 1H, NH). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{BBrF}_4\text{NO}_2$  (518,12).

**2-Amino-3-benzoyl-4,6-diphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat (4h)**

Ausb. 44 % (Var. b), Fp. 221–223 °C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3340  $\text{cm}^{-1}$ , 3208 ( $\text{NH}_2$ ), 1668 (CO). – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 262 nm (4,47), 384 (4,25). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 7,26–8,20 (m, 15H, Ar-H), 7,86 (s, 1H, 5-H), 10,05 (s, 1H, NH), 10,82 (s, 1H, NH). – MS (FAB),  $m/z$  352 [ $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{NO}_2^+$ ]. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{BF}_4\text{NO}_2$  (439, 22).

**Literatur**

- [1] T. Zimmermann, M. Pink, Liebigs Ann. Chem. **1993**, 1145
- [2] A. T. Balaban, A. Dinculescu, G. N. Dorofeenko, G. W. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritskii, W. Schroth, Pyrylium Salts. Syntheses, Reactions and Physical Properties. Adv. Heterocycl. Chem., Suppl. 2, New York: Academic Press 1982; W. Schroth, W. Dölling, A. T. Balaban: in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. E7b/II (Hrsgb. R. P. Kreher), Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag 1992, S. 755
- [3] Z. Bsp.: 3-Benzoyl-2,4,6-triphenyl-pyrylium-perchlorat, G. N. Dorofeenko, L. B. Olekhovich, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1972**, 883; 3-Carboethoxy-2,4,6-triphenyl-pyrylium-tetrafluoroborat, J. A. van Allan, G. A. Reynolds, J. Org. Chem. **33** (1968) 1102
- [4] Übersichten zur MICHAEL-Addition: E. D. Bergmann, D. Ginsburg, R. Pappo, Org. React. **10** (1959) 179; F. Kröhnke, W. Zecher, Angew. Chem. **74** (1962) 811; L. A. Yanoskaya, G. V. Kryshchal, V. V. Kulganek, Russ. Chem. Rev. **53** (1984) 744; P. Perlmutter, Tetrahedron Org. Chem. Ser. **9** (1992) 1; vgl. auch: D. N. Dhar, The Chemistry of Chalcones and Related Compounds, New York: Wiley and Sons 1981
- [5] Zur Stereochemie der MICHAEL-Addition s. D. A. Oare, C. H. Heathcock, Top. Stereochem. **19** (1989) 227, **20** (1991) 87 und dort zitierte Zusammenfassungen
- [6] Beispiele für die Isolierung diastereomerenreiner MICHAEL-Addukte: M. M. Al-Arab, Chem. Scr. **27** (1987) 453; J. Chem. Soc. Pak. **11** (1989) 321; M. M. Al-Arab, H. D. Tabbal, I. A. Abu-Yousef, M. M. Olmstead, Tetrahedron **23** (1988) 7293
- [7] F. G. Weber, R. Radeaglia, J. Prakt. Chem. **331** (1989) 212
- [8] F. G. Weber, C. Kaatz, R. Radeaglia, H. Köppel, Monatsh. Chem. **123** (1992) 81
- [9] H. Günther, NMR-Spektroskopie, 3. Aufl., Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag 1992, S. 108
- [10] J. L. Marshall, Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings, Dearfield Beach: Verlag Chemie International 1983, S. 22
- [11] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, Stuttgart: Georg Thieme Verlag 1984, S. 475
- [12] C. A. Kingsbury, M. E. Jordan, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1977**, 364
- [13] Bei längerem Aufbewahren der  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von erythro-**3d** bei Raumtemperatur erfolgt partielle Umwandlung in threo-**3d** ( $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3,62

<sup>1</sup>) Das Auftreten von zwei Singulett für die Protonen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe deutet auf eine Behinderung der freien Rotation dieser Gruppierung bei Raumtemperatur hin.

- (dd,  $^2J = 17,9$  Hz,  $^3J = 4,0$  Hz, 1H, 4-H<sub>a</sub>), 3,75 (dd,  $^2J = 17,9$  Hz,  $^3J = 9,4$  Hz, 1H, 4-H<sub>b</sub>), 4,18 (m, 1H, 3-H), 4,77 (d,  $^3J = 4,9$  Hz, 1H, 2-H); die *threo*-Konfiguration läßt sich analog belegen
- [14] J. Liebscher, H. Hartmann, Z. Chem. **13** (1973) 132; J. Prakt. Chem. **318** (1976) 705
- [15] R. Spitzner, W. Schroth, J. Prakt. Chem. **328** (1986) 314
- [16] W. Dilthey, J. Prakt. Chem. **101** (1921) 177
- [17] R. v. Walther, W. Raetze, J. Prakt. Chem. **65** (1902) 258
- [18] C. Weygand, Liebigs Ann. Chem. **459** (1927) 99
- [19] Org. Synth., Coll. Vol. 1, 78
- [20] A. Obrégia, Liebigs Ann. Chem. **266** (1891) 324
- [21] A. Sonn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51** (1918) 821
- [22] I. Rabcewicz-Zubkowski, H. Kafilinska, Roczn. Chem. **10** (1930) 541; Chem. Abstr. **25** (1931) 505

Korrespondenzanschrift:

Dr. habil. T. Zimmermann

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig,

Projektgruppe P2

Permoserstr. 15

D-04303 Leipzig