

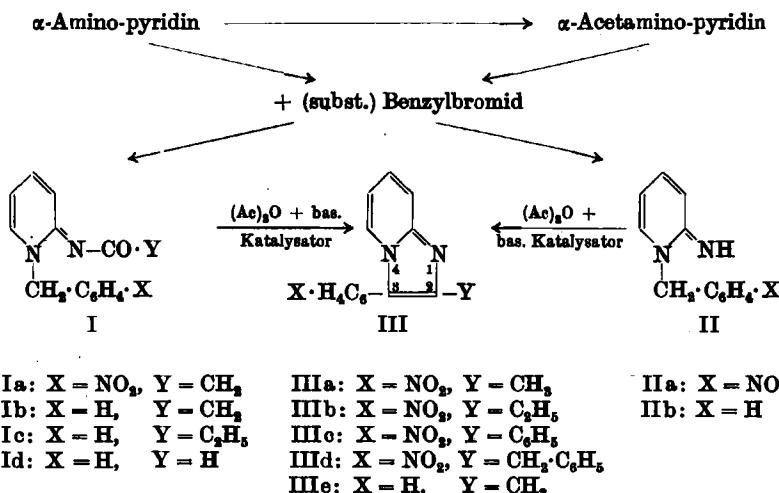
155. Fritz Kröhnke und Botho Kickhöfen: Synthesen von Imidazopyridinen, II¹⁾

[Aus dem Dr. A. Wander-Forschungsinstitut, Säckingen (Baden)]
(Eingegangen am 2. April 1955)

Man kann α -Amino-pyridin mit Benzylhalogeniden über nur eine Zwischenstufe in Imidazopyridine überführen.

Nicht ganz so leicht wie bei den *N*-Phenacyl-acetiminopyridonen-(2) schließt sich der Ring zu einem Imidazopyridin von den entsprechenden *N*-Benzyl-Verbindungen aus. Wir konnten indessen zunächst das *N*-*p*-Nitrobenzyl-acetiminopyridon-(2) (Ia) recht gut in das 2-Methyl-3-*p*-nitrophenyl-imidazopyridin (IIIa) überführen, aber nur durch Kochen mit Acetanhydrid/Kaliumacetat, also nicht, wie bei den Phenacyl-Verbindungen²⁾, bereits mit Alkali in der Kälte.

Da sich zu diesem Ringschluß schon das aus α -Amino-pyridin und *p*-Nitrobenzylbromid in guter Ausbeute erhältliche *N*-*p*-Nitrobenzyl-iminopyridon-(2)-hydrobromid (IIa-Hydrobromid) heranziehen läßt, bedeutet die Reaktionsfolge α -Amino-pyridin \rightarrow IIa \rightarrow IIIa mit einer Gesamtausbeute von 70 % d. Th. einen der einfachsten und ergiebigsten Wege zu einem Imidazopyridin. Er läßt Variationen zu in der Verwendung des Säureanhydrids und auch des Benzylhalogenids.



Mit Propionsäureanhydrid/Triäthylamin entstand aus IIa das 2-Äthyl-Derivat (IIIb), mit Benzoesäure sowie Phenylsuccinsäure-anhydrid das 2-Phenyl- bzw. das 2-Benzyl-Derivat (IIIc bzw. IIId).

¹⁾ II. Mitteil. über Imidazo-pyridin und verwandte Ringsysteme; I. Mitteil. siehe K. Schilling, F. Kröhnke u. B. Kickhöfen, Chem. Ber. 88, 1093 [1955] (voranstehende Arbeit).

²⁾ S. I. Mitteil.

Das Hydrobromid des *N*-Benzyl-acetiminopyridons-(2) (IIb) und das des *N*-Benzyl-iminopyridons-(2) (IIb) reagierten mit Acetanhydrid/Kaliumacetat zum 2-Methyl-3-phenyl-imidazopyridin (IIIe), einer öligen Base, die durch ihr krist. Jodmethylat charakterisiert wurde; während IIb mit Propionsäure-anhydrid auf der Stufe des *N*-Benzyl-propiminopyridons-(2) (Ic) stehen blieb.

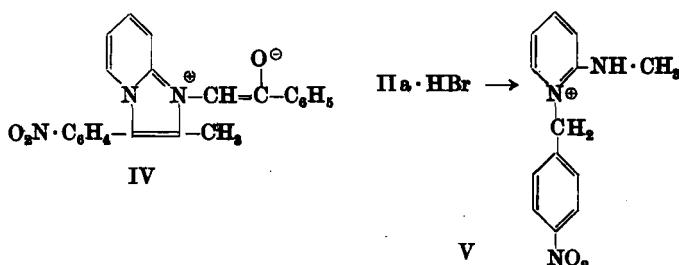
Dagegen verliefen Versuche, *N*-Benzyl-formiminopyridon-(2)-hydrobromid durch Kochen mit konz. Ameisensäure zu cyclisieren ebenso negativ, wie solche, die Reaktion auf andere *N*-substituierte Pyridon-imine wie z. B. *N*-Allyl-iminopyridon-(2) zu übertragen³⁾.

Die hier neu beschriebenen 3-*p*-Nitrophenyl-imidazopyridin-Basen zeigen unter der Analysen-Quarzlampe eine gelbe, für eine Nitro-Verbindung auffallend intensive Fluorescenz und unterscheiden sich dadurch charakteristisch von der Ausgangsbase, so daß man das Gelingen der Ringschluß-Reaktion leicht feststellen kann; 2-Methyl-3-phenyl-imidazopyridin (IIIe) gibt dagegen im UV-Licht keine nennenswerte Fluorescenz.

Eine andere Methode den Ringschluß zu beweisen, besteht in der Anlagerung von ω -Brom-acetophenon an eine Probe der Substanz. Man nimmt die Schmelze der Komponenten in verd. Bromwasserstoffsäure auf, kocht kurz und kühl dann. Nach Durchschütteln mit Chloroform, worin sich das überschüssige Bromacetophenon löst, wird die Pikrylchlorid-Reaktion⁴⁾ ausgeführt, die nur im Falle einer ringgeschlossenen Verbindung positiv ausfällt. Die Blindprobe mit *N*-*p*-Nitrobenzyl-acetiminopyridon-(2) ist negativ.

Aus dem quartären Salz aus 2-Methyl-3-*p*-nitrophenyl-imidazopyridin (IIIa) und ω -Brom-acetophenon wurde ein orangegelbes Enolbetain (IV) gewonnen. Die Analyse und auch der verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkt zeigen, daß kein hier an sich auch mögliches „Anhydro-enolbetain“²⁾ entstanden ist.

Schließlich soll noch die Reaktion des *N*-*p*-Nitrobenzyl-iminopyridon-(2)-hydrobromids (IIa-Hydrobromid) mit Jodmethan erwähnt werden. Man erhält dabei ein zitronengelbes Jodmethylat, dessen intensiv violetter Pikrylchlorid-Reaktion nur die Formel V gerecht wird. Sie verlangt⁵⁾, daß die Pikrylchlorid-Reaktion intensiver ist als die des *p*-Nitrobenzyl-pyridinium-bromids: denn die Basizität des Kations wird durch die Methylamino-Gruppe gesteigert.



³⁾ Einzelheiten s. Dissertat. B. Kickhöfen, Göttingen 1949.

⁴⁾ F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1182 [1935]; F. Kröhnke u. H. Schmeiß, ebenda 70, 1728 [1937]. ⁵⁾ F. Kröhnke, unveröffentlicht.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmpp. sind unkorrigiert; „P.R.“ bedeutet „Pikrylchlorid-Reaktion“⁴⁾

1-p-Nitrobenzyl-acetiminopyridon-(2)-hydrobromid (Ia-Hydrobromid): 1.4 g Acetamino-pyridin und 2 g p-Nitrobenzylbromid wurden in 20 ccm Aceton gelöst und 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man erhielt 1.65 g derbe, domatische Prismen, die, aus 4 $\frac{1}{2}$ Tln. heißem Alkohol umkristallisiert, 1.1 g Hydrobromid vom Schmp. 182° lieferten. Durch Weitererhitzen der Mutterlauge kamen noch 500 mg; Gesamt-ausbeute 45% d.Theorie.

$C_{14}H_{13}O_3N_3 \cdot HBr$ (352.5) Ber. C 47.72 H 4.01 N 11.94 Gef. C 47.85 H 4.06 N 12.16

Leicht lösli. in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — P.R.: negativ.

Perchlorat: Schmale, gefiederte Blättchen, Schmp. 188–190°.

Pikrat: Verästelte, domatische Prismen, Schmp. 163–165°.

Die Base (aus dem Hydrobromid mit Natriumcarbonat) kam zuerst in Nadeln, die dann in kurze Prismen vom Schmp. 140–141° übergingen, die in Äther, Aceton und Chloroform leicht löslich waren.

1-p-Nitrobenzyl-iminopyridon-(2) (IIa): Das Hydrobromid wurde durch 3 stdg. Erhitzen auf 65° in der Druckflasche von 3 g 2-Amino-pyridin in 10 ccm trockenem Aceton mit 6.9 g p-Nitrobenzylbromid in 15 ccm trockenem Aceton erhalten: 7.3 g. Aus 6–7 Tln. heißer 0.5nHBr kristallisierten 72% d.Th. an derben, domatischen Prismen vom Schmp. 245°.

$C_{12}H_{11}O_3N_3 \cdot HBr$ (310.2) Ber. C 46.47 H 3.90 N 13.55 Gef. C 46.92 H 4.08 N 13.74
Geschmack bitter; P.R.: negativ.

Die aus dem Hydrobromid fast quantitativ gewonnene Base zeigte aus Benzol/Petroläther den Schmp. 131–132°. Sie ist leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in Benzol, schwer in Petroläther und in Wasser.

Einwirkung von Jodmethan: 610 mg Base wurden in 9 ccm Aceton mit 1.1 ccm Jodmethan 2 Stdn. in der Druckflasche bei 80° gehalten; es waren 280 mg derbe, domatische Prismen des Hydrojodids der Ausgangsbase vom Schmp. 242–243° (Zers.) ausgefallen. Äther fällte aus dem Filtrat 170 mg des quartären Salzes (V) vom Schmp. 159 bis 162° (rote Schmelze); P.R.: rotviolett, Farbreaktion mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol: marineblau.

$[C_{13}H_{14}O_2N_3]J$ (371.2) Ber. C 42.06 H 3.80 N 11.32 Gef. C 42.26 H 4.03 N 11.42

Ringschluß zum 2-Methyl-3-p-nitrophenyl-imidazopyridin (IIIa)

Base: 300 mg 1-p-Nitrobenzyl-acetiminopyridon-(2) (Ia) wurden mit einer heißen Lösung von 150 mg Kaliumacetat in 3 ccm Acetanhydrid übergossen und 2 Stdn. im Ölbad zum Sieden erhitzt. Das Säureanhydrid wurde i.Vak. abgezogen, der Rückstand mit Aceton aufgerührt und dieses ebenfalls verdampft. Nach kurzem Kochen des in Wasser aufgenommenen Rückstandes und Abkühlen wurde mit festem Natriumhydrogen-carbonat versetzt; dabei schieden sich kleine, prismatische Nadelchen in fast quant. Ausbeute ab. Sie wurden aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkristallisiert. Schmp. 162–163° (rote Schmelze).

$C_{14}H_{11}O_2N_3$ (253.1) Ber. C 66.38 H 4.38 N 16.60 Gef. C 66.75 H 4.28 N 16.95

Die Base ist leicht löslich in Äther, Aceton und Alkohol, fast unlöslich in Wasser; sie zeigte im UV-Licht intensiv gelbe Fluoreszenz und gab nach Verschmelzen mit ω -Brom-acetophenon stark positive P.R.

Sie ließ sich ebenfalls aus 1-p-Nitrobenzyl-acetiminopyridon-(2)-hydrobromid (Ia-Hydrobromid) direkt erhalten. Zu diesem Zweck wurden 2–3 Äquiv. trockenes Kaliumacetat mit ca. 75 Tln. Acetanhydrid übergossen, bis zur Lösung des Salzes vorsichtig zum Sieden erhitzt und dann 1 Äquiv. feingepulvertes Hydrobromid zugegeben. Nach 2–3 stdg. Erhitzen wurde wie oben aufgearbeitet.

Hydrobromid: Die Base wurde in möglichst wenig Aceton gelöst und mit einigen Tropfen konz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Aus 32–35 Tln. heißem Alkohol kommen domatische Prismen von rhomb. Umriß, Schmp. 316–317°. — Das Hydrobromid konnte

auch direkt aus dem Reaktionsansatz gewonnen werden, indem nach dem Entfernen des Säureanhydrides mit der hinreichenden Menge Bromwasserstoffsäure versetzt, kurz aufgekocht und mit Kohle geklärt wurde; es schied sich beim Abkühlen aus.

Pikrat: Schmp. 250–252°.

Jodmethylat: Aus der Base in wenig Aceton mit überschüss. Jodmethan in 6 Stdn. bei 90° (Druckflasche!). Nach Anspritzen mit Äther wurden außerdem violette Nadeln erhalten, wohl des Perjodids; es ging beim Waschen mit Aceton in Lösung. Das zurückbleibende Jodmethylat (44% d.Th.) wurde aus 10 Tln. Wasser unter Zusatz von wenig Hydrogensulfit umkristallisiert: dunkelgelbe, derbe, domatische Prismen vom Schmp. 246–248°; P.R.: negativ.

$[C_{15}H_{14}O_2N_3]J$ (395.2) Ber. C 45.37 H 3.57 N 10.63 Gef. C 45.40 H 3.81 N 10.33

2-Äthyl-3-*p*-nitrophenyl-imidazopyridin (IIIb)

Hydrobromid: Zu einem Gemisch von 21 ccm Propionsäureanhydrid und 1.8 ccm Triäthylamin wurden 3 g feingepulvertes 1-*p*-Nitrobenzyl-iminopyridon-(2)-hydrobromid gegeben; man hielt unter gelegentlichem Umschütteln 2 Stdn. bei 130°. Nach etwa 1 Stde. war alles in Lösung gegangen; beim Abkühlen kristallisierte Triäthylamin-hydrobromid aus. Es wurde abgetrennt und das Säureanhydrid i. Vak. entfernt. Der rotbraune, z. Tl. ölige Rückstand wurde mit 20–24 ccm 2*n*HBr übergossen und wie üblich weiterbehandelt. Es kristallisierten 2.65 g domatische, noch etwas rötliche Prismen aus (Ausb. 79% d.Th.). Zur Reinigung wurden 2.5 g Hydrobromid mit 20 ccm Dioxan versetzt und 3 Min. gekocht: 2.4 g vom Schmp. 283°. Man kann aus ca. 34 Tln. Methanol umkristallisieren.

$C_{15}H_{13}O_2N_3 \cdot HBr$ (348.2) Ber. C 51.74 H 4.05 N 12.07 Gef. C 51.49 H 4.12 N 12.04

Das Hydrobromid ist mäßig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton.

Die zugehörige Base bildet schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 158–159° und intensiv gelber Fluorescenz im UV-Licht. Die P.R. ist nach Verschmelzen mit Bromacetophenon stark positiv.

Das Jodmethylat, in der Druckflasche erhalten, bildet aus 6 $\frac{1}{2}$ Tln. Methanol tiefgelbe, derbe Prismen vom Schmp. 207–208°.

$[C_{16}H_{15}O_2N_3]J$ (410.2) Ber. C 46.84 H 3.93 N 10.24 Gef. C 46.68 H 4.21 N 10.41

2-Phenyl-3-*p*-nitrophenyl-imidazopyridin (IIIc)

Hydrobromid: 4 g Benzoësäureanhydrid wurden geschmolzen, 0.7 ccm Triäthylamin zugegeben und die Mischung auf 100° gebracht. Nach Hinzufügen von 1 g feingepulvertem 1-*p*-Nitrobenzyl-iminopyridon-(2)-hydrobromid wurde 3 Stdn. im Ölbad auf 135° gehalten. Die orangefarbene, von Kristallen durchsetzte Lösung wurde mit Äther überschichtet und mit 10 ccm *n*NaOH versetzt. Es wurde wiederholt ausgeäthert, wobei durch weitere Zugabe von Natronlauge das *p*H der weinroten, wäßrigen Lösung auf 12 gebracht wurde. Die schwachgelbe Ätherlösung wurde sodann mit insgesamt 650 ccm *n*₁₀₀ HBr geschüttelt, wobei das Reaktionsprodukt als Hydrobromid in die wäßr. Phase überging. Beim Einengen der wäßr. Lösung i. Vak. wurden 510 mg (= 40% d.Th.) erhalten, die aus 24 Tln. Methanol gerade abgeschnittene Prismen liefern. Aus Propanol erhält man 6seitige Platten vom Schmp. 290–292°.

$C_{16}H_{15}O_2N_3 \cdot HBr$ (396.2) Ber. C 57.59 H 3.56 Gef. C 57.43 H 3.67

Das Hydrobromid ist in Äther und Aceton unlöslich, mäßig löslich in Wasser.

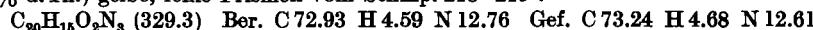
Base: Gelbe Prismen aus Aceton/Wasser vom Schmp. 179–181°, Ausb. 80–90% d. Theorie. Zur Analyse wurde aus trockenem Toluol umkristallisiert.

$C_{16}H_{15}O_2N_3$ (315.3) Ber. C 72.37 H 4.16 N 13.33 Gef. C 72.45 H 4.30 N 13.03

Die Base ist unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Äther, Aceton, Chloroform und Toluol. Sie zeigt intensiv gelbe Fluorescenz im UV-Licht. Die P.R. ist nach Verschmelzen mit Brom-acetophenon stark positiv.

Jodmethylat: Prismen aus wenig Propanol vom Schmp. 209–210°.

2-Benzyl-3-*p*-nitrophenyl-imidazopyridin (III d): 4 g Phenylessigsäure-anhydrid⁶⁾ wurden mit 0.7 ccm Triäthylamin erwärmt und zu der Schmelze 1 g feingepulvertes 1-*p*-Nitrobenzyl-iminopyridon-(2)-hydrobromid gegeben. Die rot gefärbte Schmelze wurde 2 Stdn. auf 135° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde alkaliert und mit 200 ccm Äther behandelt. Die etwas schwierig trennbare Ätherlösung wurde mit 430 ccm *n*/₂₀ HBr ausgeschüttelt und die wäbr. Lösung i. Vak. eingengt. Auf Zugabe von Natronlauge trat eine ölig-schmierige Fällung auf, die sich am nächsten Tage filtrieren ließ. Beim Behandeln dieser Fällung mit wenig warmem Aceton konnten Verunreinigungen abgetrennt werden. Die Hauptmenge wurde in 22 ccm warmem Aceton gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung angespritzt. Es kristallisierten Prismen aus, die auf Ton getrocknet und aus Toluol umkristallisiert wurden: 546 mg (52% d. Th.) gelbe, feine Prismen vom Schmp. 218–219°.



Die Base ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Toluol, mäßig in Aceton und Äther. Sie gibt unter der Analysen-Quarzlampe eine intensiv gelbe Fluoreszenz und zeigt nach Verschmelzen mit Bromacetophenon stark positive P.R.

1-Benzyl-acetiminopyridon-(2) (Ib)

Hydrobromid: 2.8 g Acetamino-pyridin wurden mit 2.7 ccm Benzylbromid übergossen und zuerst ohne Verdünnungsmittel bei 100° gehalten. Sobald nach etwa 15 Min. alles zu einer festen, farblosen Kristallmasse erstarrt war, wurde diese nach Zugabe von 5 ccm Benzol fein zerstoßen. Sodann wurde noch 2 Stdn. rückgekocht und danach 5.4 g Substanz erhalten, die aus 25 ccm Alkohol umkristallisiert wurden: 5 g (79% d. Th.) schneeweisse Blättchen mit rhomb. Umriß vom Schmp. 188°; kein Verlust über Diphosphorperoxyd i. Vakuum.

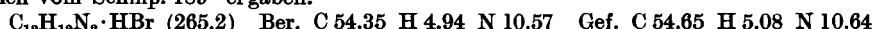


Der Geschmack ist leicht bitter und kührend, P.R. negativ.

Die zugehörige Base bildet aus Ligroin Kristalle vom Schmp. 84°, die in Kohlenwasserstoffen schwer löslich sind.

Pikrat: Aus Wasser Rhomboeder vom Schmp. 176–177°.

1-Benzyl-iminopyridon-(2)-hydrobromid (IIb-Hydrobromid): 5 g 2-Amino-pyridin wurden in 10 ccm trockenem Aceton gelöst und mit 5.6 ccm Benzylbromid in der Druckflasche vermischt. Die Mischung wurde 2 Stdn. bei 60–70° gehalten und lieferte 7.76 g (55% d. Th.), die aus 4–4 $\frac{1}{2}$ Tln. Propanol schneeweisse, domatische Prismen vom Schmp. 189° ergaben.



Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, mäßig in Propanol, unlöslich in Äther und Aceton.

A. E. Tschitschibabin⁷⁾ hat das entsprechende Hydrochlorid mit dem Schmp. 202–203° beschrieben.

Ringschluß zum 2-Methyl-3-phenyl-imidazopyridin (III e)

a) Base aus 1-Benzyl-acetiminopyridon-(2)-hydrobromid (Ib-Hydrobromid): 3 g feingepulvertes Hydrobromid wurden zu einer heißen Lösung von 2.3 g trockenem Kaliumacetat in 85 ccm Acetanhydrid gegeben. Man kochte 1 $\frac{1}{2}$ Stdn., beseitigte das Kaliumbromid und Kaliumacetat und zog das Säureanhydrid i. Vak. ab. Der braune, schmierige Rückstand wurde in 50 ccm *n* HBr aufgenommen und durch Kochen (Kohle) in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen wurde sauer ausgeäthert und mit 2*n* NaOH alkalisiert. Die milchige Trübung wurde in Äther geschüttelt, dieser getrocknet und verdampft. Das zurückbleibende Öl wurde bei 0.07 Torr, 183–187° (Luftbad) destilliert. Ausb. 650 mg (23% d. Th.). Es kristallisierte nicht und zeigte im UV-Licht nur schwache Fluoreszenz.

Pikrat: Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 189–190°.

⁶⁾ Zur Darstellung von Phenylessigsäure-anhydrid siehe W. Autenrieth u. G. Thomas, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 423 [1924]; C. D. Hurd, R. Christ u. C. L. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 55, 2589 [1933]; J. M. Heilbron, D. H. Hey u. B. Lythgoe, J. chem. Soc. [London] 1936, 295. ⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 814 [1921].

b) Jodmethylat aus 1-Benzyl-iminopyridon-(2)-hydrobromid (IIb-Hydrobromid): 992 mg feingepulvertes Hydrobromid wurden zu einer in der Wärme bereiteten Lösung von 900 mg Kaliumacetat in 20 ccm Acetanhydrid gegeben und die Mischung 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. zum Sieden erhitzt. Die wie oben gewonnene Base wurde in wenig Aceton aufgenommen und in der Druckflasche mit 2 ccm Methyljodid 3 Stdn. bei 100° gehalten: 273 mg Substanz (= 24% d.Th.), die aus 5–6 Tln. Methanol schmale Prismen lieferten; Schmp. 187–188°.

[C₁₅H₁₅N₂]J (350.2) Ber. C 51.44 H 4.32 N 8.00 Gef. C 51.64 H 4.42 N 7.69

1-Benzyl-propiminopyridon-(2)-hydrobromid (Ic-Hydrobromid): 2 g feingepulvertes 1-Benzyl-iminopyridon-(2)-hydrobromid, 14 ccm Propionsäure-anhydrid und 1.4 ccm Triäthylamin wurden 70 Min. bei 125° gehalten. Die rotbraune Lösung wurde von ausgeschiedenem Triäthylamin-hydrobromid befreit und das Säure-anhydrid i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde mit 12 ccm *n* HBr vorsichtig gekocht; es kristallisierten danach 1.26 g (56% d.Th.) Rhomboeder, die aus 9–10 Tln. Alkohol oder aus 8 Tln. Methanol zu rhombischen Blättchen vom Schmp. 199–200° umkristallisiert wurden; kein Verlust über Diphosphorpanoxyd i. Vakuum.

C₁₅H₁₆ON₂·HBr (321.2) Ber. C 56.08 H 5.33 N 8.72 Gef. C 56.39 H 5.24 N 8.70

Das Salz ist unlöslich in Aceton und Äther.

Pikrat: Prismen aus Wasser vom Schmp. 141–142°.

1-Benzyl-formiminopyridon-(2)-hydrobromid (Id-Hydrobromid): 1.22 g 2-Formamino-pyridin und 1.25 g Benzylbromid wurden 2 Stdn. bei 100° gehalten. Es entstand eine hellgelbe, zunehmend zähe Lösung, die, nach dem Erkalten mit Benzol digeriert, eine zähe, klebrige Masse bildete. Man löste in heißem Alkohol und fälgte mit Äther: 1.17 g (58% d.Th.) gedrungene Prismen aus Alkohol-Aceton (1:3) vom Schmp. 127–128°; kein Verlust über Diphosphorpanoxyd i. Vakuum.

C₁₃H₁₂ON₂·HBr (293.2) Ber. C 53.24 H 4.47 N 9.55 Gef. C 52.83 H 4.56 N 9.62

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Methanol, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton.

1-Allyl-iminopyridon-(2)-hydrobromid: 3.7 g 2-Amino-pyridin in 25 ccm trockenem Aceton wurden mit 3.5 ccm Allylbromid 4 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Decken mit wenig Aceton und Äther wurden 5.9 g (70% d.Th.) Substanz erhalten, die aus 3 Tln. heißem Alkohol schneeweisse Oktaeder vom Schmp. 150 bis 151° lieferten. – Ließ man die Reaktion bei 100° in einer Druckflasche vor sich gehen, so setzten sich die Komponenten stürmisch um und man erhielt 2 Schichten, von denen die untere beim Kühlen kristallisierte. In diesem Fall betrug die Ausbeute 65% d.Th.; kein Verlust über Diphosphorpanoxyd i. Vakuum.

C₉H₁₀N₂·HBr (215.1) Ber. C 44.67 H 5.16 N 13.02 Gef. C 44.50 H 5.23 N 12.95

Das Salz ist leicht löslich in kaltem Wasser, mäßig in Alkohol und Methanol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther.

Pikrat: Schmale Prismen aus Wasser vom Schmp. 130–131°.

Perchlorat: Prismen aus wenig Wasser vom Schmp. 82–83°.

Enolbetrain des Salzes aus 2-Methyl-3-*p*-nitrophenyl-imidazopyridin (IIIa) + ω -Brom-acetophenon (IV): 210 mg IIIa und 170 mg Bromacetophenon wurden in 6 ccm Aceton gelöst und in einer Druckflasche 6 Stdn. bei 100° gehalten. Es hatte sich ein Öl abgeschieden, das, in Aceton aufgenommen und mit Äther versetzt, eine zähe Masse gab, die nach einigen Tagen kristallisierte. Die Kristalle wurden in Wasser gelöst und durch Zugabe von 2*n* NaOH gefiederte, orangegelbe Blättchen des Enolbetrains vom Schmp. 143–145° (unter Verfärbung ab 100° und Zers.) erhalten; Verlust über Diphosphorpanoxyd i. Vak. bei Zimmertemperatur 10.4%, ber. für 2 $\frac{1}{2}$ H₂O 10.8%.

C₂₂H₁₇O₃N₃·2 $\frac{1}{2}$ H₂O (416.3) Ber. C 63.45 H 5.33 N 10.09 Gef. C 63.70 H 5.33 N 9.96