

FRITZ KRÖHNKE und KARL FRIEDRICH GROSS*)

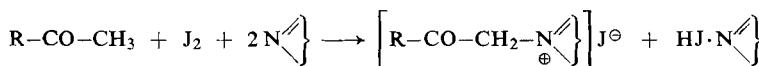
Beispiele zur King-Reaktion

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

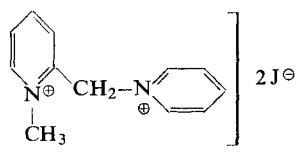
(Eingegangen am 12. August 1958)

CH-Acide Verbindungen wie Chinaldin, Lepidin, 9-Methyl-acridin, die drei Acetylpyridine, Aceton, 2,4-Dinitro-toluol und ein Phenacyl-thioäther werden nach KING mit Jod/Pyridin, teilweise auch mit Jod/Thioharnstoff umgesetzt; mit einigen der so erhaltenen Salze werden Ringschluß-Reaktionen vollzogen. Mit Brom/Pyridin gelingt die King-Reaktion nur in wenigen Fällen. Mittels der Umsetzung mit *p*-Nitroso-dimethylanilin sowie der nach King wird gezeigt und begründet, daß die Reaktivität der Methylgruppe in der Reihe α - und γ -Picolin \rightarrow Chinolin/Lepidin \rightarrow 9-Methyl-acridin zu-, daß sie aber in deren Halogenalkylaten in der gleichen Reihenfolge abnimmt. Es werden Benzologe eines von BERSON und COHEN bei ihrer Pyridonsynthese angenommenen Zwischenproduktes in kristallisierter Form gefaßt.

Vor mehreren Jahren fand L. C. KING¹⁾, daß man Aryl-methyl- und -methylene-ketone mit Pyridin oder ähnlichen N-Aromaten und Jod unmittelbar in Phenacyl- usw. -pyridiniumjodide überführen kann:



Die Ausbeuten dabei übertreffen oft, aber nicht immer, die des bisherigen zweistufigen Verfahrens, der Umsetzung des Methylketons mit Halogen, der die des Phenacylhalogenids mit Pyridin folgt. Als Nachteil des Verfahrens nach KING erweist es sich nicht selten, daß man das entstehende Gemisch der Jodide trennen muß. Diese Reaktion, für die wir den Namen „King-Reaktion“ vorschlagen, ist seitdem



oftter zur bequemen Darstellung vor allem von Pyridiniumsalzen herangezogen worden²⁾.

J. BERSON und T. COHEN³⁾ haben mittels der King-Reaktion (im folgenden „K.-R.“) das α -Picolin-jod-methylat in das *I*-Methyl-2-[pyridinio-methyl]-pyridinium-dijodid^{**} (I) übergeführt. Die damit erneut bestätigte Tatsache, daß zum Heteroatom 2- und 4-ständige Methylgruppen heterocyclischer Verbindungen in ihrer Reaktivität den Methylketonen

*) Teil der Dissertat. K. F. Gross, Univ. Gießen 1958.

**) Im Einvernehmen mit dem Beilstein-Institut und in Anlehnung an die von J. F. BUNNETT, J. Amer. chem. Soc. 75, 642 [1953], eingeführte Bezeichnung „Ammonio“ wurde der über den Stickstoff gebundene Pyridinium-Substituent „Pyridinio“ genannt.

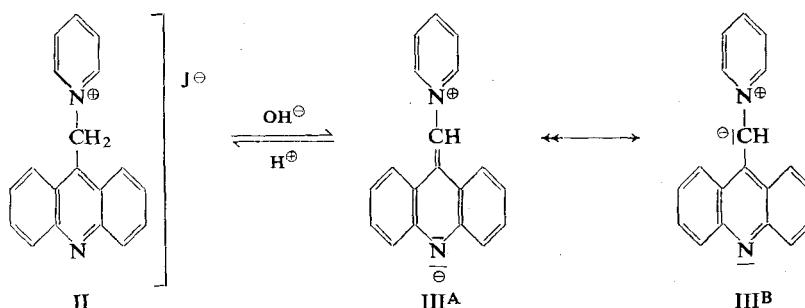
1) L. C. KING, J. Amer. chem. Soc. 66, 894 [1944] und spätere Arbeiten ebenda bis 1948.

2) Literatur und Tabellen über alle bisher nach der King-Reaktion dargestellten Salze s. in der Dissertation. GROSS, a. a. O. 3) J. Amer. chem. Soc. 78, 416 [1956].

vergleichbar sind, ließ RIED und Mitarbb.⁴⁾ die K.-R. auf Heterocyclen mit zwei Heteroatomen, wie Benzoxazol-, Benzthiazol-, Selenazol-, Pyrimidin- und Pyrazinderivate anwenden. Durch Kombination dieser Methode mit der Aldehydsynthese über Nitronen⁵⁾ gelangten sie zu Aldehyden sowie Dialdehyden oder ihren Abkömmlichen.

Unsere eigenen Untersuchungen sollten die Grenzen der Anwendbarkeit der K.-R. feststellen. Da bei der K.-R. die Loslösung eines Protons aus der CH-aciden Komponente, dem Methylketon usw., erfolgen muß, so sollte der Erfolg der Umsetzung mit Jod/Pyridin entscheidend von der Protonenbeweglichkeit jener Komponente abhängen. Zur Nachprüfung dieses Schlusses haben wir verschiedenartige CH-acide Verbindungen der K.-R. unterworfen.

Zunächst stellte es sich heraus, daß die bisher nicht herangezogenen Basen *Chinaldin*, *Lepidin* und *9-Methyl-acridin* besonders geeignete Objekte für das Studium der K.-R. sind: Aus Chinaldin entsteht unter den normalen Bedingungen der K.-R. (90–100°) in über 90-proz. Ausbeute das *1-[Chinolyl-(2)-methyl]-pyridiniumjodid* (VIII), ja schon bei 20° erhielten wir in wenigen Stunden dieses Salz. Lepidin verhielt sich analog, reagierte aber nicht unerheblich langsamer. Beim Chinaldin, nicht aber beim Lepidin, gelingt es sogar, die K.-R. mit Brom oder mit Bromierungsmitteln und Pyridin sowohl bei 20° wie auch bei 100° durchzuführen, freilich mit durchweg – gegenüber Jod – geringeren Ausbeuten (40–70% d. Th.). Damit sind diese Chinolymethyl-pyridiniumsalze nunmehr leicht zugänglich, während sie sonst über das Tribromchinaldin durch dessen partielle Reduktion⁶⁾ oder durch Komproportionierung⁶⁾ oder aus den [ω -Hydroxy-methyl]-chinolinen⁶⁾ gewonnen werden mußten. Bei anderen von uns herangezogenen Substraten, so vor allem beim *Acetophenon*, hat die K.-R. mit Brom/Pyridin versagt; früher ist sie nur W. H. STAFFORD⁷⁾ am *Indandion-(1,3)* mittels Broms gelungen.



⁴⁾ W. RIED und H. BENDER, Chem. Ber. 89, 1893 [1956]; W. RIED und R. M. GROSS, ebenda 90, 2646 [1957].

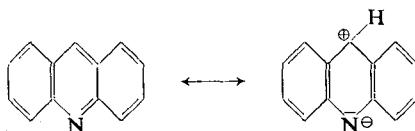
⁵⁾ F. KRÖHNKE, Angew. Chem. 65, 605 [1953]; s. auch Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 7/1, S. 200 ff., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954.

⁶⁾ B. R. BROWN, D. LL. HAMMICK und B. H. THEWLIS, J. chem. Soc. [London] 1951, 1145; B. R. BROWN, J. O. GRICE, D. LL. HAMMICK und B. H. THEWLIS, ebenda 1951, 1149; A. ASTELL-BURST und D. LL. HAMMICK, ebenda 1952, 1186.

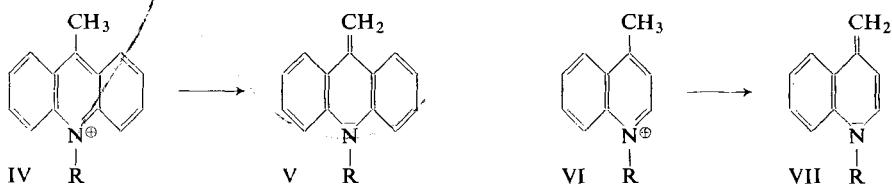
⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 581.

Das *9-Methyl-acridin* reagiert schon bei Raumtemperatur und beim bloßen Vermischen seiner Lösung in Pyridin mit einer Jod/Pyridin-Lösung unter Wärmeentwicklung; man erhält nach wenigen Minuten das *I-[Acridyl-(9)-methyl]-pyridiniumjodid* (II) in einer Ausbeute von fast 80% d. Th.

Im Gegensatz dazu blieben Versuche, aus *α*- und *γ*-*Picolin* in gleicher Weise zu den Pyridiniumsalzen zu gelangen, bisher erfolglos. Die erforderliche Aktivierung der Methylgruppe ist in diesen Basen also geringer als in Chinaldin usw. Im *9-Methyl-acridin* ist die CH₃-Gruppe wegen der Positivierung der 9-Stellung gemäß



besonders aktiviert. Mit *p*-Nitrosodimethylanilin tritt daher nach der SACHSSchen Methode⁸⁾ leicht Reaktion ein zu einem Anil/Nitron-Gemisch⁹⁾. *Chinaldin* und *Lepidin* setzen sich leicht nach KING (s. oben), etwas schwieriger mit der Nitroso-Base um; die *Picoline*, die auch die K.-R. nicht eingehen, dagegen überhaupt nicht. Gerade umgekehrt liegen aber die Verhältnisse bei den zugehörigen *Halogen-alkylaten*. Während nämlich die Jodmethylate der 2- und 4-Methyl-pyridine und -chinoline wesentlich stärker als die freien Basen aktiviert und damit zur Umsetzung mit *p*-Nitroso-dimethylanilin in der Lage sind, reagiert das *9,10-Dimethyl-acridiniumjodid* weder damit noch mit Aldehyden¹⁰⁾. Die Ursache sehen wir darin, daß, wie in anderem Zusammenhang ausführlicher dargelegt¹¹⁾, das Bindungssystem des Acridiniums (in IV) mit nur geringem Energieaufwand in das des Acridans bzw. der Methylenbase (V) übergehen kann, während in der Reihe etwa des Lepidiniums (VI) und noch mehr in der des *γ*-Picoliniums der Übergang in die Methylenbase (z. B. VII) die Aufhebung eines aromatischen Systems erfordert und daher benachteiligt ist. Im



1-[Acridyl-(9)-methyl]-pyridinium-Betain ($\text{III}^A \leftrightarrow \text{III}^B$) dagegen ist die Grenzstruktur III^A gegenüber III^B bevorzugt; es ist daher reaktionslos gegenüber Nitroso-dimethylanilin.

Ebenso ist es zu verstehen, daß das nun leicht zugängliche *1-[Chinolyl-(2)-methyl]-pyridiniumjodid* (VIII) glatt mit Nitroso-dimethylanilin/Natronlauge zum Nitron X, bei Natriumcyanid-Zusatz zum „roten Anil“ XI reagiert, das weiterhin mit *o*-Phe-

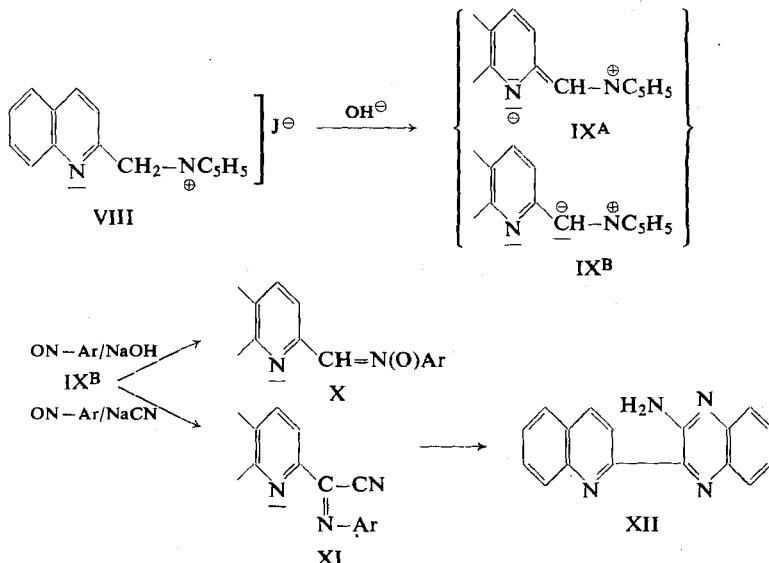
⁸⁾ F. SACHS und R. KEMPF, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1224 [1902].

⁹⁾ L. CHARDONNENS und P. HEINRICH, Helv. chim. Acta **32**, 656 [1949]; das Anil/Nitron-Gemisch läßt sich hier auf Grund der Löslichkeitsunterschiede gut trennen. — R. M. ACHESON, *Acridines*, Interscience Publishers Inc., New York 1956, S. 68 ff.

¹⁰⁾ F. M. HAMER, J. chem. Soc. [London] **1930**, 995. In Eisessig dagegen, in dem das zu II gehörende Kation vorliegt, tritt mit Nitroso-dimethylanilin Umsetzung ein.

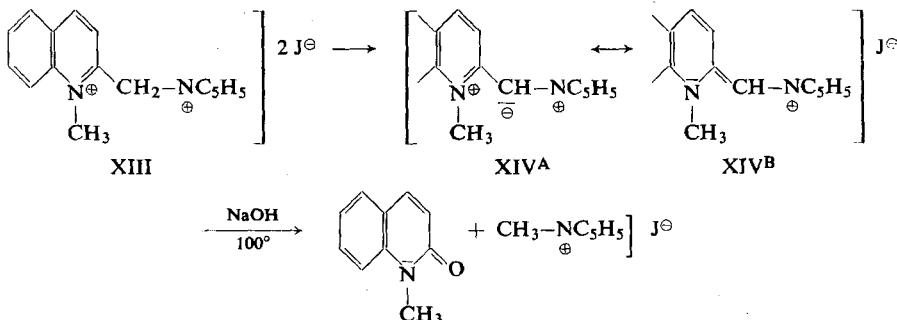
¹¹⁾ F. KRÖHNKE und H. L. HONIG, Chem. Ber. **90**, 2215 [1957].

nylendiamin in Eisessig das *Chinoxalin XII* gibt¹²⁾. Denn aus dem genannten Grunde reagiert das Betain **IX** gemäß der Grenzstruktur **IX^A**:



Das aus *Lepidin* mit Hilfe der K.-R. erhaltene *1-[Chinolyl-(4)-methyl]-pyridinium-jodid* setzt sich genauso mit Nitroso-dimethyl- (und -diäthyl)anilin/Natriumcyanid zum **XI** entsprechenden „roten Anil“ um; das **X** analoge Nitron ließ sich hier ebenfalls gewinnen.

Wie α -³⁾ und γ -¹³⁾ *Picolin-jodmethylest* reagieren auch *Chinaldin-* und *Lepidin-jodmethylest* nach KING. Während aber aus 1-Methyl-2-[pyridinio-methyl]-pyridinium-dijodid (**I**)³⁾ Nitron¹³⁾ und „rotes Anil“ leicht zu gewinnen waren, wirkten bereits verd. Natronlauge oder Piperidin auf das 1-Methyl-2-[pyridinio-methyl]-chinolinium-



dijodid (**XIII**) ein zu einer intensiv rotbraunen Verbindung von metallischem Oberflächenglanz. Es liegt in ihr zweifellos das Benzologe **XIV^A** \leftrightarrow **XIV^B** jener Ver-

¹²⁾ Methode: F. KRÖHNKE und H. LEISTER, Chem. Ber. 91, 1479 [1958].

¹³⁾ F. KRÖHNKE, H. LEISTER und I. VOGT, Chem. Ber. 90, 2793 [1957].

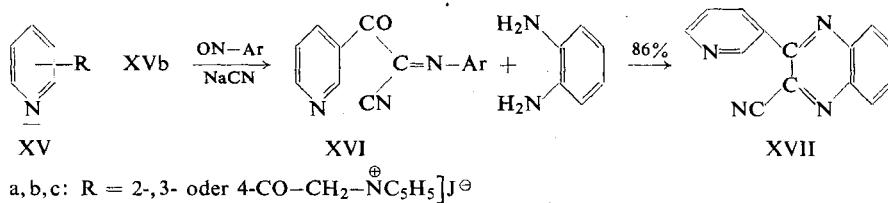
bindung vor, die BERTON und COHEN³⁾ als Zwischenstufe bei ihrer Pyridonsynthese angenommen haben, die sie aber nicht isolieren konnten. Jodwasserstoffsäure führt demgemäß in das Dijodid zurück, während energischere Einwirkung von Natronlauge in *1-Methyl-chinolon-(2)* und *1-Methyl-pyridiniumjodid* spaltet.

Ganz analog erhält man aus der entsprechenden *Lepidin*-Verbindung das $XIV^A \leftrightarrow XIV^B$ entsprechende Jodid, das durch warme verd. Natronlauge zum *1-Methyl-chinolon-(4)* gespalten wird.

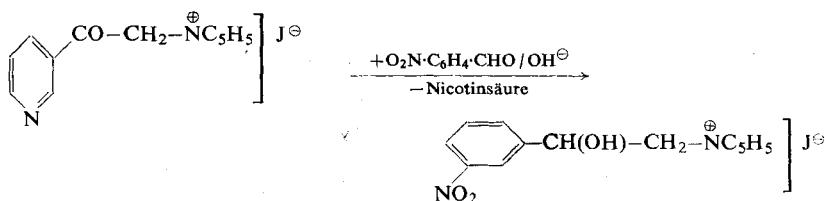
Das Salz $XIV^A \leftrightarrow XIV^B$ und das aus der Lepidinverbindung gewonnene sind den *Cyaninfarbstoffen* konstitutionell vergleichbar, doch sind hier die beiden Hetero-N-Atome durch eine Kette gerader C-Zahl verbunden; unsere Methinverbindungen lassen nicht das Auftreten symmetrischer Grenzstrukturen zu.

Geeignete Objekte für die K.-R. sind weiterhin die drei *Acetylpyridine*¹⁴⁾. Sie liefern mit Jod/Pyridin glatt die Salze XVa bis XVc, die, soweit sie bekannt waren¹⁵⁾, bisher nur auf umständlicheren Wegen dargestellt werden konnten; die Vorzüge der K.-R. treten hier deutlich zutage.

Diese *Pyridacyl-pyridiniumjodide*¹⁶⁾ haben wir durch ihre Umsetzungen mit Nitroso-dimethylanilin/Natriumcyanid charakterisiert. Die erhaltenen „roten Anile“ ließen sich in bekannter Weise¹⁷⁾ in *Cyan-pyridyl-chinoxaline* überführen, wie es für den Fall der Verbindung aus 3-Acetyl-pyridin die Formeln XVI und XVII dar tun:



Beim 1-[Pyridacyl-(4)]-pyridiniumsalz (XVc) gelang auch die Umsetzung mit Nitroso-dimethylanilin/*Natronlauge* zu einem kristallisierten *Pyridyl-(4)-glyoxal-[p-dimethylaminophenyl-aldonitron]*: $N\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}=\text{N}(\text{O})-\text{Ar} \end{array}$. Die Analogie zwischen Pyridacyl und Phenacyl-pyridiniumsalzen erwies sich ferner bei der Reaktion



¹⁴⁾ Die Acetylpyridine wie auch andere Pyridin- und Chinolinverbindungen verdanken wir der Freundlichkeit der Firma Dr. F. RASCHIG GmbH. Ludwigshafen a. Rhein.

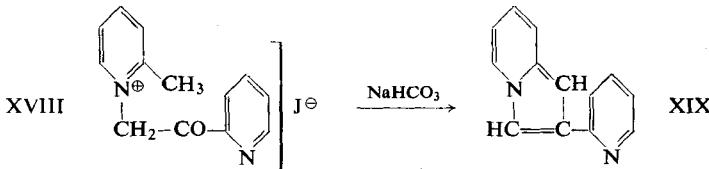
¹⁵⁾ Das Salz der Formel XVb hat A. DORNOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 187 [1940], auf einem ganz anderen Wege, aus Nicotinsäure, dargestellt; vgl. auch A. DORNOW, H. MACHENS und K. BRUNCKEN, Chem. Ber. **84**, 147 [1951].

¹⁶⁾ „Pyridacyl“, analog „Phenacyl“. Diese Salze geben die für Phenacyl-pyridiniumsalze charakteristischen intensiven Farbreaktionen mit Pikrylchlorid und mit Chloranil: F. KRÖHNKE, Angew. Chem. **65**, 605 [1953].

¹⁷⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **80**, 300 [1947].

mit *m*-Nitro-benzaldehyd: Unter Abspaltung von Nicotinsäure entstand aus XVb das gleiche „Pyridinium-äthanol“, das — als Bromid — aus Phenacyl-pyridiniumbromid unter Abspaltung von Benzoesäure zu erhalten ist¹⁸⁾.

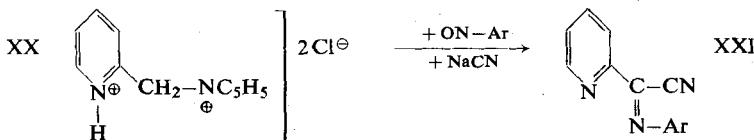
Schließlich haben wir noch das *2-Acetyl-pyridin* durch eine K.-R. mit α -Picolin/Jod in das *1-[Pyridacyl-(2)]- α -picoliniumjodid* (XVIII) übergeführt, das nach dem Verfahren von A. E. TSCHITSCHIBABIN¹⁹⁾ mit Natriumhydrogencarbonat den Ring zum *Pyridyl-pyrrocolin* (XIX) schloß:



Die Unmöglichkeit, etwa das 2-Acetyl-pyridin mit Chinaldin/Jod nach KING umzusetzen, zeigt, daß bei der K.-R. die gleichen sterischen Hemmnisse sich geltend machen, die auch bei dem Versuch der Bildung quartärer Chinaldiniumsalze auftreten.

Da es nicht gelang, α - und γ -Picolin der K.-R. zu unterwerfen, haben wir α - und γ -Chlormethyl-pyridin-hydrochlorid¹⁴⁾ mit überschüssigem Pyridin auf dem Wasserbad umgesetzt. Aus der α -Picolyld-Verbindung entstand dabei offenbar das erwartete 2-[Pyridinio-methyl]-pyridinium-dichlorid (XX) und nicht das von V. BOEKELHEIDE und W. FEELY²⁰⁾ aus dem gleichen Salz ohne Pyridin erhaltene Salz nebenstehender Formel:

Denn Natronlauge gibt nicht, wie mit diesem, intensive Rottfärbung, und Nitroso-dimethylanilin/Natriumcyanid wirken erwartungsgemäß ein zum Anil XXI (Ausb. 88 % d. Th.), das sich mit *o*-Phenyldiamin in 2-Amino-3-[pyridyl-(2)]-chinoxalin



überführen lässt.

4-Chlormethyl-pyridin-hydrochlorid¹⁴⁾ setzt sich unter den gleichen Bedingungen zu einem auch bei 325° noch nicht schmelzenden Salz um, dem der Analyse nach Formel XXII zukommen könnte²¹⁾.

Denn Natronlauge erzeugt intensive Rotfärbung, die durch Bildung eines Betains XXIII oder durch Öffnung eines Pyridinringes zustande kommen könnte. *p*-Nitroso-

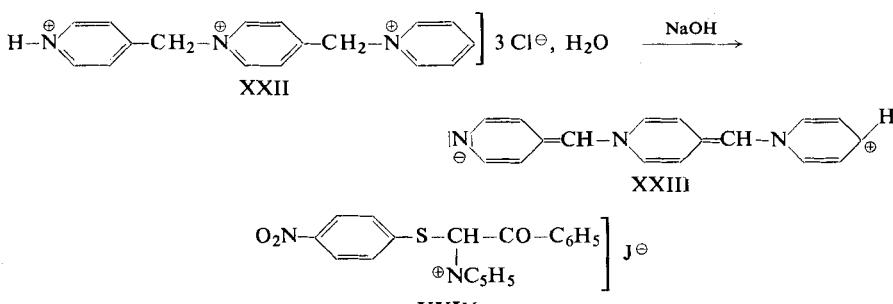
¹⁸⁾ F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 656 [1934].

19) Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1611 [1927].

20) J. Amer. chem. Soc. **80**, 2220 [1958]; die Autoren erhitzten 2-Chlormethyl-pyridin 5 Tage lang in Acetonitril.

21) F. ŠORM und L. ŠEDIVÝ, Collect. czechoslov. chem. Commun. 13, 289 [1948]; zit. nach C. A. 43, 2996 [1949].

dimethylanilin/Natriumcyanid wirken auf XXII leicht zum XXI entsprechenden cyanierten Anil ein.



Die King-Reaktion mit einem *Oxoniumsalz*, dem *2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlörat*, ist uns nicht gelungen. Vielmehr beobachtet man hier schon beim Zugeben von Pyridin das Auftreten tiefvioletter Farbe²²⁾; wir verzichten hier darauf, das Zustandekommen dieser markanten Farbreaktion zu deuten²³⁾.

Während die K.-R. mit *Aceton* und *Jod/Pyridin* bei 35° in 2 Tagen in einer Ausbeute von etwa 70% d. Th. zum bekannten²⁴⁾ *Acetonylen-bis-pyridiniumjodid* führt, ergibt sie mit *Chinolin* statt Pyridin 40% d. Th. an *Acetonyl-chinoliniumjodid*; beide Salze lassen sich also bequem auf diese Weise darstellen. —

Mit nur mäßiger Ausbeute (23% d. Th.) gelang es, das *p-Nitrophenyl-phenacylsulfid* zum Pyridiniumsalz (XXIV) umzusetzen. Der Elektronensog der *p*-ständigen Nitrogruppe positiviert hier den Schwefel, der dadurch seine benachbarte Methylengruppe hinreichend aktivieren kann. Beim *Phenyl-phenacylsulfid* überwiegt dagegen die für derartige Sulfide charakteristische²⁵⁾ Abspaltung von Thiophenol so sehr, daß sich kein Pyridiniumsalz erhalten läßt. — Sehr günstig ließ sich dagegen *2,4-Dinitro-toluol* durch eine K.-R. zum bekannten²⁶⁾ *I-[2,4-Dinitro-benzyl]-pyridiniumjodid* umsetzen.

Versuche, bei der K.-R. das Pyridin durch *Dimethylanilin* zu ersetzen, zeigten, daß dabei die Einwirkung des Jods auf die Base ganz in den Vordergrund tritt: man erhält Methylviolett²⁷⁾.

Endlich haben wir auch die *Thioharnstoff-Variante* der King-Reaktion zu erweitern gesucht. *2- und 4-Acetyl-pyridin* lieferten recht glatt *2-Amino-4-[pyridyl-(2)]* -bzw. *2-Amino-4-[pyridyl-(4)]-thiazol*.

²²⁾ R. L. SHRINER, The Roger Adams Symposium 1954, 122, hat beim Behandeln von Flavyliumsalzen mit Pyridin in Gegenwart von Spuren Feuchtigkeit das Auftreten eines blauen Farbstoffs beobachtet.

²³⁾ Eine Vermutung über den Reaktionsverlauf findet sich in der Dissertat. K. F. GROSS, Univ. Gießen 1958, S. 38/39.

²⁴⁾ F. KRÖHNKE und O. LÜDERITZ, Chem. Ber. 83, 60 [1950].

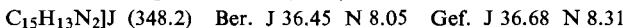
²⁵⁾ F. KRÖHNKE und K. F. GROSS, unveröffentlicht.

²⁶⁾ F. KRÖHNKE und H. SCHMEISS, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 443 [1939]; F. KRÖHNKE und M. MEYER-DELIUS, Chem. Ber. 84, 423 [1951].

²⁷⁾ A. WEBER, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 765 [1877]; A. v. BAAYER, ebenda 38, 2762 [1905].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-[Chinolyl-(2)-methyl]-pyridiniumjodid (VIII): Zur Lösung von 10.15 g (0.04 Mol) *Jod* in 60 ccm trockenem *Pyridin* gibt man die Lösung von 5.73 g (0.04 Mol) *Chinaldin* in 20 ccm Pyridin, erwärmt 3 Stdn. auf dem Wasserbad und läßt über Nacht stehen. Danach saugt man ab, wäscht mit Pyridin und erhält 12.7 g (91 % d. Th.) hellbraunes Rohprodukt. Aus 22 Tln. Äthanol unter Zusatz von A-Kohle kristallisiert das *Jodid* in fast farblosen, säulenförmigen Prismen vom Schmp. 214–216° (Zers.).



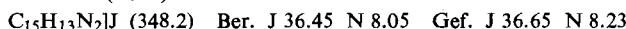
Läßt man 0.01 Mol *Chinaldin* mit 0.001 Mol *Jod* und 10 ccm *Pyridin* bei 20° stehen, so ist nach etwa 3 Stdn. die ber. Menge des obigen *Jodids*, neben *Chinaldin-hydrojodid*, ausgefallen. — Pikrylchlorid-Reaktion¹⁶⁾: blauviolett; Chloranil-Reaktion¹⁶⁾: rot, dann braunrot.

Das *Perchlorat* kommt aus 25 Tln. Äthanol in farblosen, schmalen Prismen, die bei 182 bis 183° unter Zers. schmelzen.



Bromid: Zur Lösung von 1.43 g (0.01 Mol) *Chinaldin* in 10 ccm trockenem *Pyridin* gibt man unter Kühlung tropfenweise 0.51 ccm (0.01 Mol) *Brom*. Beim Stehenlassen erwärmt sich das Gemisch und wird dunkelbraun. Nach 24 Stdn. löst man durch Reiben die Kristallisation aus, saugt ab, wäscht 5 mal mit je 1 ccm kaltem Pyridin und erhält 2.11 g (70 % d. Th.) braunes, hygroskopisches Produkt. Aus 4 Tln. Äthanol unter Zusatz von A-Kohle kristallisieren cremefarbene Prismen vom Schmp. 237–238° (Zers.) (Lit.⁶⁾: 239°).

1-[Chinolyl-(4)-methyl]-pyridiniumjodid entsteht aus *Lepidin* analog in 90-proz. Ausb. Aus 35–40 Tln. Äthanol unter Zusatz von A-Kohle kommen gelbliche, glitzernde Täfelchen vom Schmp. 213–214° (Zers.).



Läßt man 0.01 Mol *Lepidin* mit 0.001 Mol *Jod* in 10 ccm *Pyridin* bei 20° stehen, so ist nach 7–8 Stdn. die ber. Menge des hier beschriebenen *Jodids* neben *Lepidin-hydrojodid* ausgefallen. Pikrylchlorid-Reaktion¹⁶⁾: blauviolett; Chloranil-Reaktion: rot. Das *Perchlorat* kristallisiert aus 10 Tln. Wasser oder 35 Tln. Äthanol in farblosen, glitzernden Blättchen vom Schmp. 208–210° (Zers.).

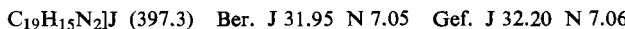


Umsetzung von Chinaldin mit Pyridin-perhalogeniden bzw. mit N-Halogen-pyridiniumhalogeniden: 1.43 g (10 mMol) *Chinaldin* in 5 ccm trockenem Pyridin werden mit 2.55 g *Jod* oder 1.6 g *Brom* oder 3.2 g *Pyridin-hydrobromid-perbromid*²³⁾ umgesetzt; das entstandene Salzgemisch wird in 30 ccm Wasser gelöst, mit A-Kohle behandelt und mit 2n *NaClO₄* das *1-[Chinolyl-(2)-methyl]-pyridiniumperchlorat* gefällt. Die Versuchsbedingungen und Resultate ergeben sich aus der folgenden Tab.

| Pyridin-perhalogenid | Reakt.-Temp. (°C) | Reakt.-Dauer (Stdn.) | Ausb. (% d. Th.) |
|------------------------|----------------------|-------------------------|---------------------|
| Py·J ₂ | 20 | 24 | 89 |
| Py·J ₂ | 100 | 3 | 91 |
| Py·Br ₂ | 20 | 3 | 56 |
| Py·Br ₂ | 20 | 24 | 59.5 |
| Py·Br ₂ | 100 | 3 | 40 |
| Py·HBr·Br ₂ | 20 | 3 | 69 |
| Py·HBr·Br ₂ | 20 | 24 | 68 |
| Py·HBr·Br ₂ | 100 | 3 | 47 |

²⁸⁾ C. DJERASSI und R. C. SCHOLZ, J. Amer. chem. Soc. **70**, 417 [1948].

1-[Acridyl-(9)-methyl]-pyridiniumjodid (II): Zu einer Lösung von 3.86 g (0.02 Mol) 9-Methyl-acridin in 12 ccm Pyridin gibt man eine Lösung von 5.1 g (0.02 Mol) *Jod* in 20 ccm Pyridin. Die Reaktion setzt unter starker Selbsterwärmung spontan ein, und nach wenigen Min. scheidet sich ein krist. Niederschlag aus. Man erwärmt noch 3 Stdn. auf dem Wasserbad, saugt ab, wäscht mit 25 ccm Pyridin aus und erhält 5.9 g (79 % d. Th.) gelbbraunes Rohprodukt. Aus 15–18 Tln. 50-proz. Äthanol kommen, nach Klären mit Tierkohle, gelbe Prismen vom Schmp. 190–191° (Zers.).

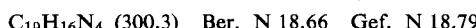


Pikrylchlorid-Reaktion und Chloranil-Reaktion: negativ.

Das *Perchlorat*, aus der Lösung des Jodids in 30 Tln. Wasser mit Natriumperchloratlösung erhalten, bildet aus 20 Tln. 50-proz. Äthanol schwach gelbe Prismen, die sich ab 190° dunkel färben und bei 206–208° (Zers.) schmelzen.

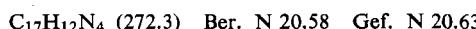


Chinolyl-(2)-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anil] (XI): Eine auf 20° gekühlte Lösung von 1.05 g (3 mMol) *I-[Chinolyl-(2)-methyl]-pyridiniumjodid* (VIII)¹⁾ in 12 ccm 50-proz. Äthanol gibt man zur Mischung aus 0.5 g *p-Nitroso-dimethylanilin* (ca. 10 % Überschuß) in 12 ccm Äthanol und 0.3 g (6 mMol) *Natriumcyanid* in 2 ccm Wasser. Die grüne Lösung färbt sich schlagartig tiefrot und erstarrt alsbald zu einem dunkelroten Kristallbrei. Nach Zugabe des gleichen Volumens Wasser läßt man 1/2 Stde. bei 0° stehen und wäscht den abgesaugten Niederschlag mit kaltem Wasser: 0.9 g (99 % d. Th.); aus 20 Tln. Essigester kommen karminrote Prismen vom Schmp. 157–158° (Lit.²⁹⁾: 162°).

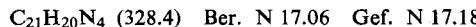


Die weiter unten beschriebenen Anile wurden ganz analog dargestellt.

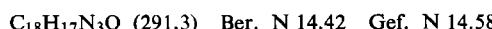
2-Amino-3-[chinolyl-(2)]-chinoxalin (XII): Man kocht die Lösung von 0.3 g (1 mMol) *Anil XI* in 2.5 ccm Eisessig und 0.2 g *o-Phenyldiamin* in 3 ccm 50-proz. Eisessig kurz auf und beläßt 1/2 Stde. im Wasserbad. Nach vorübergehender Blaufärbung ist die Lösung dann tiefbraun; durch Wasserzugabe vervollständigt man die Kristallisation bei 0° und erhält 260 mg (95 % d. Th.) gelbe Nadelchen vom Schmp. 215.5–217° (aus 100 Tln. Äthanol + Tierkohle).



Das XI entsprechende *p-Diäthylaminoanil* bildet aus 10 Tln. Essigester dunkelrote Prismen vom Schmp. 99–100°.



Chinolin-aldehyd-(2)-[p-dimethylamino-phenylnitron] (X): Die vereinten Lösungen von 0.7 g (2 mMol) *I-[Chinolyl-(2)-methyl]-pyridiniumjodid* (VIII) in 8 ccm 50-proz. Äthanol und 330 mg *p-Nitroso-dimethylanilin* (10 % Überschuß) in 6 ccm Äthanol versetzt man bei 0° mit 2 ccm *n* NaOH. Nach dem Farbumschlag nach schließlich Rot gibt man vorsichtig Wasser hinzu: 420 mg (72 % d. Th.) X. Aus 8 Tln. Essigester (+ Tierkohle) kristallisieren orangerote, schmale Prismen vom Schmp. 150–151.5°.



Chinolin-aldehyd-(4)-[p-dimethylamino-phenylnitron] wurde analog aus *I-[Chinolyl-(4)-methyl]-pyridiniumjodid* dargestellt. Ausb. 70 % d. Th. Aus 30 Tln. Benzol + 10 Tln. Äthanol kommen rote Prismen vom Schmp. 178–179°.



²⁹⁾ W. BORSCHE und R. MANTEUFFEL, Liebigs Ann. Chem. **526**, 22 [1936]; Darst. aus Chinolylacetonitril mit Nitrosodimethylanilin.

Chinolyl-(4)-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anil] entsteht analog dem Anil XI aus *I-[Chinolyl-(4)-methyl]-pyridiniumjodid* in einer Ausb. von 93 % d. Th. Aus 8–10 Tln. Essigester + Tierkohle kristallisieren dunkelrote Prismen vom Schmp. 132–133° (Lit.³⁰⁾: 133–135°.

$C_{19}H_{16}N_4$ (300.3) Ber. N 18.66 Gef. N 18.81

Das *Jodmethyлат des Pyridyl-(2)-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anils]* wurde aus *I-Methyl-2-[pyridinio-methyl]-pyridinium-dijodid* (I)³¹ und *p-Nitroso-dimethylanilin* und *Natriumcyanid* ganz ebenso dargestellt wie das oben beschriebene Anil XI; Ausb. 81 % d. Th. Aus 150 Tln. absolut. Äthanol kristallisieren rotbraune, metallisch grünglänzende Prismen vom Schmp. 189–191° (Zers.).

$C_{16}H_{17}N_4J$ (392.2) Ber. C 48.99 H 4.38 N 14.28 Gef. C 48.56 H 5.17 N 14.49

I-Methyl-2-[pyridinio-methyl]-chinolinium-dijodid (XIII): Zur Suspension von 5.7 g (0.02 Mol) *Chinaldin-jodmethyлат* in 40 ccm trocknem Pyridin gibt man auf einmal die Lösung von 5.1 g (0.02 Mol) *Jod* in 20 ccm *Pyridin*, erwärmt 10 Std. auf dem Wasserbad und lässt über Nacht stehen. Nach Auswaschen mit insgesamt 20 ccm Pyridin und Trocknen bei 60° erhält man 7.4 g (75 % d. Th.) Rohprodukt. Zur Reinigung löst man in 10 Tln. 70-proz. Äthanol, behandelt mit A-Kohle und fällt durch Zusatz eines gleichen Vol. Essigester: 6.2 g. Aus 70 Tln. Äthanol kommen gelbbraune, längliche Prismen vom Schmp. 180–181° (Zers.).

$C_{16}H_{16}N_2J_2$ (490.1) Ber. J 51.79 N 5.72 Gef. J 52.05 N 5.67

Das zugehörige *Diperchlorat* bildet aus 200 Tln. Äthanol oder 10 Tln. 50-proz. Äthanol cremefarbene, winzige Prismen vom Schmp. 213–214° (Zers.).

I-Methyl-2-[pyridinio-methylen]-1,2-dihydrochinolin-jodid (XIV^A↔XIV^B): Zur farblosen Lösung von 490 mg (1 mMol) des *Dijodids XIII* in 10 ccm Wasser gibt man bei 20° 0.2 bis 0.4 ccm *Piperidin* oder 2–3 ccm *n NaOH*. Die Lösung färbt sich sofort leuchtend rot, und es scheidet sich ein roter Niederschlag aus. Nach 1/2 Stde. (0°) saugt man ab und wäscht mit Wasser: 350 mg (96.5 % d. Th.) rotbraune Blättchen, die nach 2maligem Umkristallisieren aus 50 Tln. Äthanol bei 183–184° schmelzen. Verlust über Diphosphorpentoxid bei 60° i. Vak. 1.2 %; ber. für 1/4 Mol. Wasser 1.23 %.

$C_{16}H_{15}N_2J \cdot 1/4H_2O$ (366.7) Ber. C 52.40 H 4.26 J 34.61 N 7.64

Gef. C 52.64 H 4.23 J 33.93 N 7.52

I-Methyl-chinolon-(2): 980 mg *Dijodid XIII* in 25 ccm Wasser versetzt man mit 10 ccm 2n *NaOH*. Der zunächst ausfallende, rote Niederschlag (XIV^A↔XIV^B) geht beim Erwärmen in Lösung. Die nach 30 Min. fast farblose, mit Tierkohle filtrierte Lösung wird 6mal mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung hinterlässt nach dem Trocknen 250 mg (78 % d. Th.) eines beim Anreiben kristallisierenden Öles. Aus 40 Tln. *Ligroin* kommen farblose, schmale Prismen vom Schmp. 73.5–74° (Lit.³¹⁾: 74°). Die mit Salzsäure neutralisierte, wässr. Lösung wird eingeeengt und aus ihr mit Pikrinsäure 350 mg der Molekülverbindung aus *Methylpyridinium-pikrat/Natriumpikrat* gefällt³²⁾: gelbe Nadeln aus Wasser vom Schmp. 210–211°.

*I-Methyl-4-[pyridinio-methyl]-chinolinium-dijodid*³³⁾ wird aus *Lepidin-jodmethyлат* mit *Jod/Pyridin* ganz ebenso bereitet wie das Dijodid XIII aus Chinaldin-jodmethyлат; Ausb. (roh) 94 % d. Th. Aus 10 Tln. 70-proz. Äthanol fallen mit Essigester gelbe, rautenförmige Täfelchen vom Schmp. 198–200° (Zers.); nach nochmaligem Umkristallisieren aus 40 Tln.

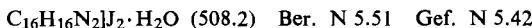
³⁰⁾ W. BORSCHE und L. BÜTSCHLI, Liebigs Ann. Chem. **529**, 266 [1937].

³¹⁾ H. DECKER, J. prakt. Chem. **47**, 31 [1893].

³²⁾ F. KROLLPFEIFFER und E. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2523 [1936].

³³⁾ Dargestellt von cand. chem. W. NEU.

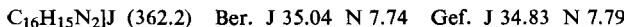
Äthanol liegt der Schmp. bei 200–202° (Zers.). Verlust i. Vak. über P₂O₅ bei 60°: 6.8%; Wiederaufnahme beim Liegen an der Luft: 3.5%, entspr. 1H₂O (3.5%).



Das *Diperchlorat* bildet aus 15 Tln. 50-proz. Äthanol Prismen, die bei 238–239° schmelzen (Zers., vorher sinternd).



1-Methyl-4-[pyridinio-methylen]-1,4-dihydrochinolin-jodid wurde ganz wie XIV^A↔XIV^B aus dem vorstehenden Dijodid in Wasser mit Piperidin erhalten; Ausb. 96% d. Th. Aus 10 Tln. Äthanol erscheinen rotbraune, säulenförmige Prismen mit metallisch-grünem Oberflächenglanz, die bei 163–164° schmelzen.



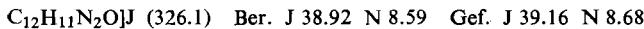
Dieses Monojodid geht, ebenso wie XIV^A↔XIV^B, auf Säurezusatz unter Rückbildung des Di-Salzes farblos in Lösung.

Das *1-Methyl-chinolon-(4)* lässt sich daraus analog wie das 1-Methyl-chinolon-(2) gewinnen; Ausb. 75% d. Th.; Schmp. aus 6 Tln. Äthanol 151–152° (Lit.³⁴⁾: 152°). Das daraus durch Umsetzung mit Pikrinsäure dargestellte *Pikrat* schmilzt nach Umkristallisieren aus Eisessig bei 227–229° (Lit.³⁵⁾: 229°).

Das zweite Spaltprodukt wird in der beim *N*-Methyl-chinolon-(2) angegebenen Weise als Molekülverbindung seines Pikrats mit Natriumpikrat³²⁾ charakterisiert.

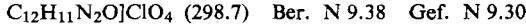
Darstellung der 1-Pyridacyl-pyridinium-jodide: Zur Lösung von 2.42 g (0.02 Mol) *Acetyl-pyridin* in 5 ccm trockenem Pyridin gibt man bei 20° eine Lösung von 5.1 g (0.02 Mol) *Jod* in 15 ccm *Pyridin*, erhitzt 3 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbad und lässt über Nacht stehen. Der ausgeschiedene Kristallbrei wird abgesaugt, mit Pyridin gewaschen und getrocknet. Die Aufarbeitung wird bei den einzelnen Jodiden beschrieben.

1-/Pyridacyl-(2)-pyridiniumjodid (XVa): Die Ausbeute nach der vorstehend angegebenen allgemeinen Darstellungsweise beträgt 5.6 g (86% d. Th.). Nach 2maligem Umkristallisieren aus 18 Tln. Äthanol unter Zusatz von A-Kohle erhält man schwach cremefarbene, glitzernde Blättchen vom Schmp. 198–199° (Zers.).

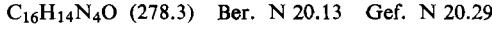


Pikrylchlorid-Reaktion: dunkel rotbraun; *Chloranil-Reaktion:* dunkelgrün.

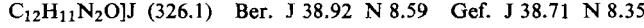
Das *Perchlorat* kann man unmittelbar aus dem King-Ansatz mit Natriumperchloratlösung gewinnen (Methode von W. RIED⁴⁾); die Ausb. an Rohprodukt ist dann fast quantitativ; cremefarbene Prismen aus 80 Tln. Äthanol vom Schmp. 188–189°.



[*Pyridin-carboyl-(2)]-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anil*] (Formel entspr. XVI): Das Anil wurde aus dem vorstehend beschriebenen Perchlorat entsprechend dem Anil XI dargestellt. Ausb. (roh) 97% d. Th. Aus 40–45 Tln. Essigester kristallisieren dunkelrote Nadelchen vom Schmp. 160–161°.



1-/Pyridacyl-(3)-pyridiniumjodid (XVb): Ausb. (roh) 80% d. Th. Aus 25 Tln. Äthanol mit A-Kohle kommen beige-farbene, glitzernde Blättchen vom Schmp. 202–203° (Zers.).



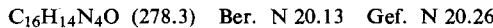
³⁴⁾ E. SPÄTH und A. KOLBE, Mh. Chem. 43, 474 [1923].

³⁵⁾ C. SCHÖPF, Liebigs Ann. Chem. 465, 129 [1928].

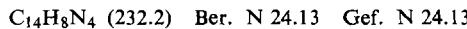
Pikrylchlorid-Reaktion: rotviolett; Chloranil-Reaktion: dunkelgrün. Das *Perchlorat* bildet aus 45 Tln. Äthanol mit A-Kohle farblose Blättchen vom Schmp. 191–192°.



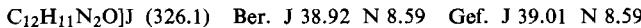
Pyridin-carboyl-(3)-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anil] (XVI): Die Darstellung erfolgt aus *XVb* analog dem Anil XI, Ausb. (roh) 93 % d. Th. Leuchtend rote Nadelchen vom Schmp. 156–157° (aus 30 Tln. Benzol + 10 Tln. Petroläther).



2-Cyan-3-[pyridyl-(3)]-chinoxalin (XVII): Die Darstellung erfolgte aus *XVI* analog der des Chinoxalins XII; Ausb. (roh) 86 % d. Th. Farblose Nadelchen vom Schmp. 193–194° (aus 50 Tln. Essigester).



1-[Pyridacyl-(4)]-pyridiniumjodid (XVc) wird in einer Ausb. von 57 % d. Th. (roh) erhalten. Durch 4 maliges Umkristallisieren mit Tierkohle aus 6 Tln. Äthanol erhält man cremefarbene Prismen vom Schmp. 168–169°.

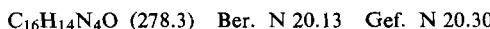


Pikrylchlorid-Reaktion: dunkel rotbraun. Chloranil-Reaktion: dunkelgrün.

Das *Perchlorat*, das man in einer Rohausb. von 62 % d. Th. unmittelbar aus dem King-Ansatz gewinnen kann³⁰⁾, bildet aus etwa 10 Tln. Äthanol feine, cremefarbene Nadelchen vom Schmp. 154–155°.



[*Pyridin-carboyl-(4)]-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anil*] (Formel analog XVI): Die Darstellung erfolgte in gleicher Weise wie die des Anils XI, Ausb. (roh) 93 % d. Th. Aus 60 Tln. Essigester kristallisieren dunkelrote Nadeln vom Schmp. 188–189°.



2-Cyan-3-[pyridyl-(4)]-chinoxalin (Formel entspr. XVII): Die Darstellung erfolgte analog der des Chinoxalins XII; Ausb. (roh) 90 % d. Th. Aus 100 Tln. Essigester kristallisieren farblose Nadelchen vom Schmp. 228–229°.

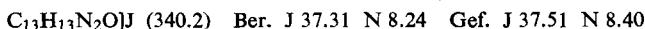


Pyridyl-(4)-glyoxal-[p-dimethylaminophenyl-aldonitron]: Die bei 20° vermischten Lösungen von 326 mg (1 mMol) *1-[Pyridacyl-(4)]-pyridiniumjodid* in 3 ccm 50-proz. Äthanol und von 165 mg *p-Nitroso-dimethylanilin* (10 % Überschuß) in 3 ccm Äthanol werden auf 0° gekühlt und mit 1 ccm *n* NaOH versetzt, wobei die Farbe sofort nach Dunkelrot umschlägt. Unter ständigem Reiben gibt man tropfenweise eiskaltes Wasser hinzu, bis die Kristallisation einsetzt. Nach Zugabe von insgesamt 5 Vol. Wasser läßt man 1 Stde. bei 0° stehen, saugt ab und trocknet den rotbrauen Niederschlag auf Ton: 120 mg (44 % d. Th.) an rohem Nitron. Aus 25 Tln. Essigester kommen rote, an den Enden zugespitzte Prismen vom Schmp. 122–123.5°.

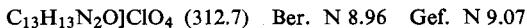


1-[β-(m-Nitro-phenyl)-β-hydroxy-äthyl]-pyridiniumjodid: 326 mg (1 mMol) *1-[Pyridacyl-(3)]-pyridiniumjodid* und 300 mg *m-Nitro-benzaldehyd* in 5 ccm Äthanol + 1.5 ccm Wasser versetzt man bei 20° mit 1 ccm *n* NaOH. Man erhält nach 24 Stdn. bei 0° 160 mg (43 % d. Th.) Rohprodukt. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem aus Phenacyl-pyridiniumbromid dargestellten Jodid¹⁸⁾ 207–209°. Schmp. und Misch-Schmp. der auf beiden Wegen erhaltenen Perchlorate 159–160°.

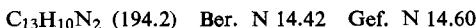
1-[Pyridacyl-(2)]-a-picoliniumjodid (XVIII): Aus 2.42 g (0.02 Mol) *2-Acetyl-pyridin* in 7 ccm *a-Picolin* mit 5.1 g (0.02 Mol) *Jod* durch 8 stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten gewinnt man 2.9 g (42 % d. Th.) Rohprodukt. Aus 8–10 Tln. Äthanol kommen farblose, schmale Prismen vom Schmp. 188–189° (Zers.).



Pikrylchlorid-Reaktion: dunkelrot; Chloranil-Reaktion: dunkelgrün. Das *Perchlorat* bildet aus 25 Tln. Äthanol farblose Prismen vom Schmp. 140–142°.

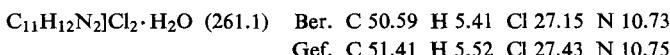


2-[Pyridyl-(2)]-pyrrocolin (XIX): Man löst 680 mg *XVIII* in 10 ccm Wasser, fügt die gleiche Menge Natriumhydrogencarbonat hinzu und erwärmt 15 Min. auf dem Wasserbad. Tags darauf erhält man nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen 0.34 g (87 % d. Th.) rohes Pyrrocolin. Aus 10 Tln. 70-proz. Äthanol kommen farblose Blättchen vom Schmp. 109–110°, die sich am Licht langsam verfärbaren.

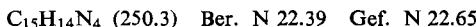


Eine verd. Lösung in Benzol zeigt im UV-Licht intensiv blaue Fluoreszenz.

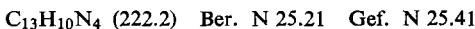
2-[Pyridinio-methyl]-pyridinium-dichlorid (XX): 1.64 g (0.01 Mol) *2-Chlormethyl-pyridin-hydrochlorid* werden mit 10 ccm *Pyridin* 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Das Salz geht hierbei langsam in Lösung, und das Pyridiniumsalz scheidet sich dann als rotes Öl ab, das beim Abkühlen erstarrt. Man dekantiert, wäscht mit Äther, löst den Rückstand in 5 ccm Äthanol, filtriert mit A-Kohle und fällt durch Essigester ein schwach gelbes Öl, das bei 0° langsam kristallisiert. Aus 7 ccm heißem Äthanol erhält man 0.6 g Kristalle, die aus 6 Tln. Äthanol farblose Polyeder vom Schmp. 197–198° bilden. Durch Aufarbeiten der Mutterlaugen erhält man noch 0.5 g; Gesamtausb. 1.1 g (42 % d. Th.). Verlust bei 80° i. Vak. über Diphosphorpentoxid 7.0 %, ber. für Monohydrat 6.86 %.



Pyridyl-(2)-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anil] (XXI): 1.64 g (0.01 Mol) *2-Chlormethyl-pyridin-hydrochlorid* werden mit 10 ccm *Pyridin* 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Aufbewahren über Nacht bei 0° wird dekantiert und mit absol. Äther gewaschen. Den in 10 ccm Wasser gelösten Rückstand gibt man zu einer Mischung aus 1.65 g (10 % Überschuß) *p-Nitroso-dimethylanilin* in 40 ccm Äthanol + 2 g *Natriumcyanid* in 10 ccm Wasser. Nach 3 stdg. Stehenlassen bei 0° setzt man unter Turbinieren langsam 2 Voll. Wasser hinzu, saugt ab und wäscht mit kaltem Wasser, bis das Filtrat farblos abläuft: 1.7 g (68 % d. Th.) *XXI*. Aus 6 Tln. Äthanol kristallisieren rotbraune Prismen vom Schmp. 116–118°.



2-Amino-3-[pyridyl-(2)]-chinoxalin: Die Darst. erfolgte aus *XXI* weitgehend ähnlich der des Chinoxalins XII. Man erhält an Rohprodukt 90 % d. Th. Aus 20 Tln. Äthanol fällen 20 Tle. Wasser Prismen, die aus 25 Tln. Äthanol bei 178–179° schmelzen.



4-[4-(Pyridinio-methyl)-pyridinio-methyl]-pyridinium-trichlorid (XXII): 1.64 g (0.01 Mol) *4-Chlormethyl-pyridin-hydrochlorid* werden mit 10 ccm *Pyridin* 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen gießt man das überschüss. Pyridin von dem entstandenen Kristallbrei ab, nimmt diesen nach Waschen mit Äther in 8 ccm heißem Äthanol auf, klärt mit Tierkohle und fällt aus dem Filtrat mit Essigester 1.9 g Kristallpulver. Aus 7–8 Tln.

Äthanol kristallisieren cremefarbene, kleine Prismen, die bei 325° noch nicht geschmolzen sind, sich aber vorher verfärbten. Verlust bei 80° i. Vak. über P₂O₅ 5.2 %; ber. für 1 H₂O 4.6 %.

C₁₇H₁₈N₃]Cl₃ · H₂O (388.5) Ber. C 52.51 H 5.20 N 10.81 Gef. C 52.52 H 5.50 N 10.82

Die wäsr. Lösung färbt sich auf Zusatz von verd. Natronlauge intensiv rot (→ XXIII).

Pyridyl-(4)-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anil] wird ganz ähnlich der Pyridyl-(2)-Verbindung aus XXII und *p-Nitroso-dimethylanilin/Natriumcyanid* dargestellt; Ausb. 64 % d. Th. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 10–12 Tln. Essigester kommt das Anil in rotbraunen Prismen vom Schmp. 145–146°.

C₁₅H₁₄N₄ (250.3) Ber. N 22.39 Gef. N 22.53

*Acetonylen-bis-pyridiniumjodid*²⁴⁾: Zur Lösung von 0.29 g (5 mMol) über CaCl₂ getrocknetem *Aceton* in 10 ccm Pyridin gibt man die von 2.6 g (10 mMol) *Jod* in 10 ccm *Pyridin*. Das nach 2-tägigem Aufbewahren bei 30–40° ausgeschiedene Produkt wird mit Pyridin, dann mit Äthanol gewaschen: 1.5 g, aus der Mutterlauge noch 0.2 g, insgesamt 72.5 % d.Th. Schmp. und Misch-Schmp.²⁴⁾ der aus 10 Tln. Äthanol erhaltenen Stäbchen 230–231° (Zers.).

Man kann auch nach dem Vorschlag von RIED⁴⁾ unmittelbar das *Bis-perchlorat*²⁴⁾ fällen; Ausb. 86 % d. Th. an farblosen, federförmig verwachsenen Prismen, die sich bei 284–285° explosionsartig zersetzen. — Das *Bis-pikrat*²⁴⁾ bildet aus 500 Tln. Wasser feine, gelbe gebogene Nadeln vom Schmp. 218–222° (Zers.).

Ersetzt man bei der vorstehend geschilderten King-Reaktion das Pyridin durch Chinolin, so erhält man 39 % an rohem *N-Acetonyl-chinoliniumjodid*. Dieses bildet aus 10 Tln. Wasser oder aus 22–25 Tln. Äthanol gelbe Prismen vom Schmp. 207–209° (Zers.).

C₁₂H₁₂NOJ (313.1) Ber. C 46.02 H 3.86 N 4.47 Gef. C 46.07 H 4.08 N 4.60

ω-Pyridino-ω-[(p-nitro-phenyl)-mercapto]-acetophenon-jodid (XXIV) wird aus 2.73 g (0.01 Mol) *p-Nitrophenyl-phenacylsulfid* in 8 ccm *Pyridin* mit 2.6 g (0.01 Mol) *Jod* durch 9 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad erhalten. Man fällt dann mit Benzol, löst das Rohprodukt in 2 Tln. Wasser, filtriert und erhält so 1.1 g (23 % d. Th.) gelbe Prismen. Schmp. aus 40–50 Tln. Äthanol 194–196° (Zers.).

C₁₉H₁₅N₂O₃SJ (478.3) Ber. N 5.86 Gef. N 5.95

Perchlorat: Cremefarbene Prismen aus 50 Tln. Äthanol vom Schmp. 175–177°.

C₁₉H₁₅N₂O₃SJClO₄ (450.8) Ber. N 6.21 Gef. N 6.08

*I-[2,4-Dinitro-benzyl]-pyridiniumperchlorat*²⁶⁾: Eine Lösung von 3.64 g (0.02 Mol) *2,4-Dinitro-toluol* in 15 ccm Pyridin versetzt man mit der von 5.1 g (0.02 Mol) *Jod* in 25 ccm *Pyridin* und erwärmt 8 Stdn. auf dem Wasserbad. Zu einer abgekühlten Probe gibt man tropfenweise Benzol; das so gefallte Öl erstarrt langsam. Zur Hauptmenge gibt man nun 100 ccm Benzol und reibt mit den Impfkristallen an: 10.4 g (96 % d. Th.) an rohem *Jodid*. Man löst es in 100 ccm heißem Wasser, filtriert mit Tierkohle und fällt mit der Lösung von 5 g *Natriumperchlorat* in 20 ccm Wasser: 5.9 g (82 % d. Th.) *Perchlorat*. Aus 15 Tln. Wasser oder 25 Tln. 85-proz. Äthanol kristallisieren fast farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 157–159° (Lit.²⁶⁾: 160–161°).

C₁₂H₁₀N₃O₄ClO₄ (359.7) Ber. N 11.68 Gef. N 11.51

Die Darstellung der *2-Amino-4-pyridyl-thiazole* erfolgte in der von L. C. KING und Mitarb.³⁶⁾ angegebenen Weise, indem man ein Gemisch von 2.42 g (0.02 Mol) *Acetylpyridin*, 3.05 g (0.04 Mol) *Thioharnstoff* und 5.1 g (0.02 Mol) *Jod* über Nacht auf dem Wasserbad

³⁶⁾ R. M. DODSON und L. C. KING, J. Amer. chem. Soc. 67, 2242 [1945]; 68, 871 [1946]; L. C. KING und I. RYDEN, ebenda 69, 1813 [1947].

erhitzte. Das Reaktionsprodukt wird mehrmals mit Äther ausgezogen, in 15 ccm Wasser gelöst und mit Tierkohle filtriert. Nach dem Abkühlen wird das Thiazol mit konz. Ammoniak gefällt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

2-Amino-4-[pyridyl-(2)]-thiazol: Ausb. 2.7 g (76 % d. Th.). Aus 5–6 Tln. 50-proz. Äthanol kristallisieren sandfarbene Prismen vom Schmp. 173–174°.

$C_8H_7N_3S$ (177.2) Ber. N 23.71 S 18.09 Gef. N 23.90 S 17.93

Acetyl derivat: Schmp. 240–241°.

$C_{10}H_9N_3OS$ (219.3) Ber. N 19.17 Gef. N 19.34

2-Amino-4-[pyridyl-(4)]-thiazol: Ausb. 3.1 g (87 % d. Th.). Aus 60–70 Tln. Äthanol kommen schwach gelbliche, rautenförmige Blättchen vom Schmp. 263–265°.

$C_8H_7N_3S$ (177.2) Ber. N 23.71 S 18.09 Gef. N 23.91 S 17.89

Acetyl derivat: Durch 2–3 stdg. Kochen mit Acetanhydrid. Es bildet aus 20 Tln. Dimethylformamid schmale, farblose Prismen vom Schmp. 320–322° (Zers.).

$C_{10}H_9N_3OS$ (219.3) Ber. N 19.17 Gef. N 19.29

FRITZ KRÖHNKE und KARL FRIEDRICH GROSS*)

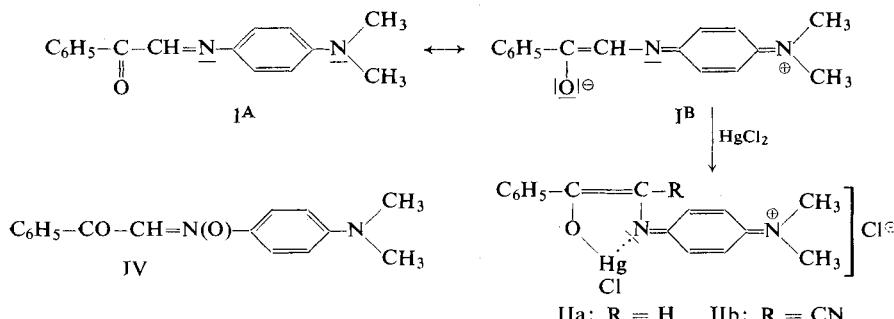
Bathochromie bei Anilen durch Komplexbildung und Adsorption

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 12. August 1958)

Lewis-Säuren sowie Silicagel bewirken bei Anilen bestimmter Konstitution eine Polarisierung in Richtung der dipolaren Grenzformel. Dieser Effekt ist mit einer bedeutenden Farbvertiefung verbunden. Es werden die konstitutionellen Voraussetzungen der Erscheinung erörtert.

Das *p*-Dimethylamino-anil des Phenylglyoxals¹⁾ ist mesomer zwischen den Grenzstrukturen I^A und I^B:



*) Aus der Dissertation. K. F. Gross, Univ. Gießen 1958.

¹⁾ F. KRÖHNKE und E. BÖRNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2012 [1936].