

FRITZ KRÖHNKE und KARL FRIEDRICH GROSS*)

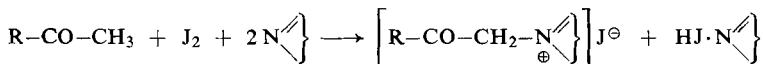
Beispiele zur King-Reaktion

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

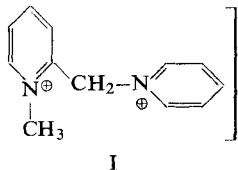
(Eingegangen am 12. August 1958)

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 -methylenketone 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 öfter 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-jodmethylat in das 1-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 Methylgruppen von 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.

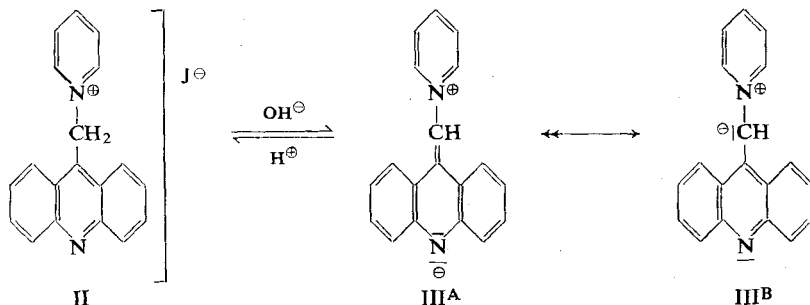
¹⁾ L. C. KING, J. Amer. chem. Soc. 66, 894 [1944] und spätere Arbeiten ebenda bis 1948.

²⁾ Literatur und Tabellen über alle bisher nach der King-Reaktion dargestellten Salze s. in der Dissertat. 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 Nitrone⁵⁾ gelangten sie zu Aldehyden sowie Dialdehyden oder ihren Abkömmlingen.

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-[Chinoly(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 Chinolylmethyl-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].

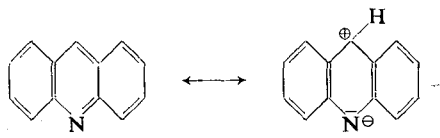
⁵⁾ F. KRÖHNKE, Angew. Chem. **65**, 605 [1953]; s. auch Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 7/1, S. 200 ff., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954.

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.

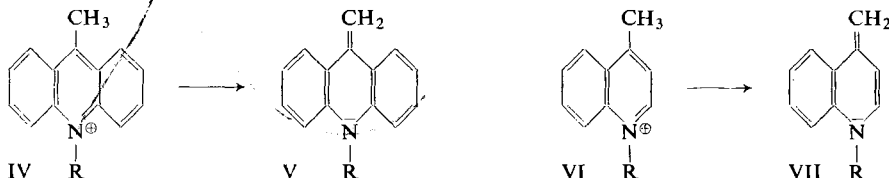
⁷⁾ J. chem. Soc. [London] **1952**, 581.

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 1-[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 CH_3 -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-

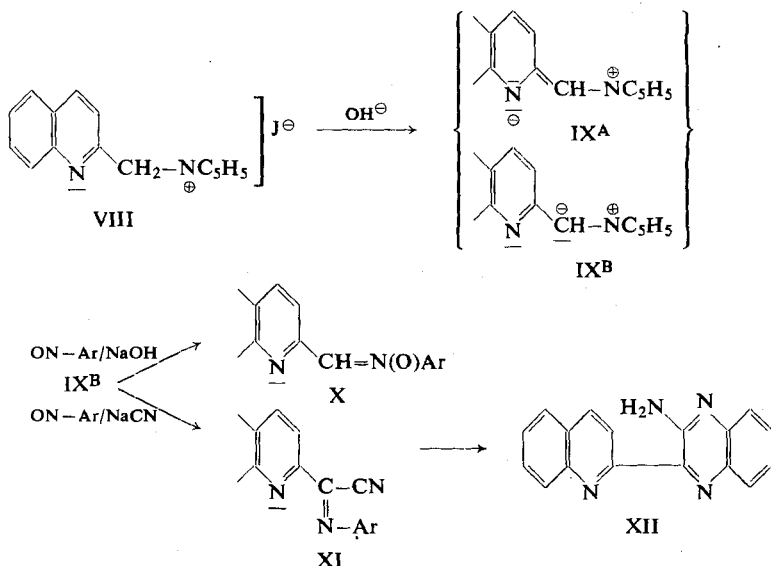
⁸⁾ F. SACHS und R. KEMPF, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1224 [1902].

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.

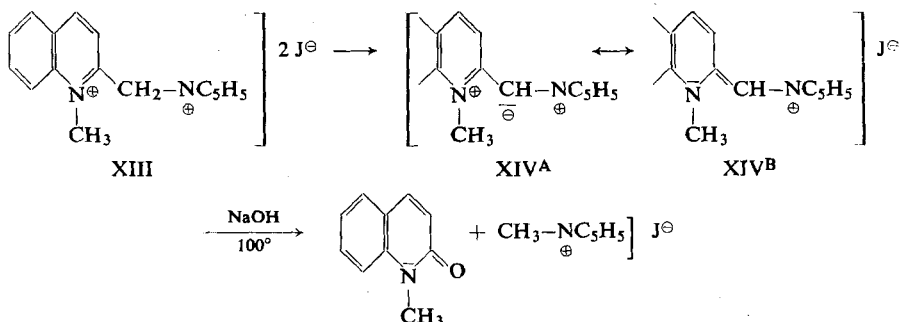
¹¹⁾ F. KRÖHNKE und H. L. HONIG, Chem. Ber. **90**, 2215 [1957].

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



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-jodmethylat* reagieren auch *Chinaldin*- und *Lepidin-jodmethylat* 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 $\text{XIV}^{\text{A}} \leftrightarrow \text{XIV}^{\text{B}}$ 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].

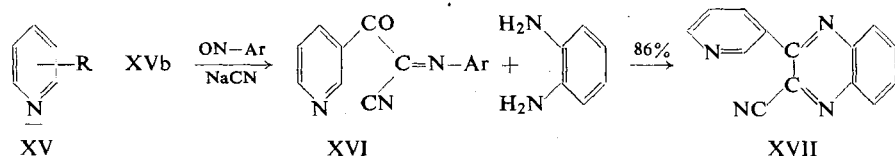
bindung vor, die BERSON und COHEN³⁾ als Zwischenstufe bei ihrer Pyridonsynthese angenommen haben, die sie aber nicht isolieren konnten. Jodwasserstoffsäure führt demgemäß in das Dijodid zurück, während energischere Einwirkung von Natronlauge in 1-Methyl-chinolon-(2) und 1-Methyl-pyridiniumjodid spaltet.

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.

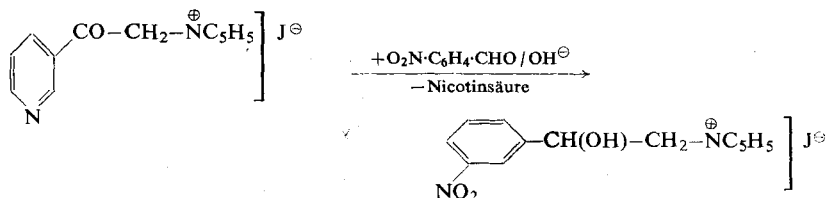
Geeignete Objekte für die K.-R. sind weiterhin die drei Acetylpyridine¹⁴⁾. Sie liefern mit Jod/Pyridin glatt die Salze XVa bis XVc, die, soweit sie bekannt waren¹⁵⁾, bisher nur auf umständlicheren Wegen dargestellt werden konnten; die Vorzüge der K.-R. treten hier deutlich zutage.

Diese Pyridacyl-pyridiniumjodide¹⁶⁾ 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 dartun:



a, b, c: $R = 2\text{-}, 3\text{-}$ oder $4\text{-CO-CH}_2\text{-}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5\text{]} \text{J}^\ominus$

Beim 1-[Pyridacyl-(4)]-pyridiniumsalz (XVc) gelang auch die Umsetzung mit Nitroso-dimethylanilin/Natronlauge zu einem kristallisierten Pyridyl-(4)-glyoxal-[p-dimethylaminophenyl-aldonitron]: $\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO-CH=N(O)-Ar}$. 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.

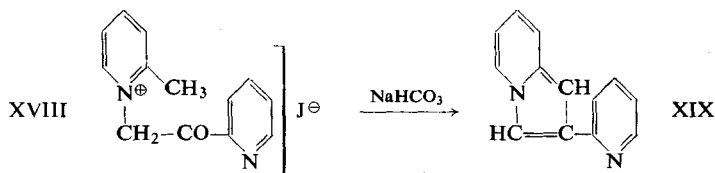
¹⁵⁾ Das Salz der Formel XVb hat A. DORNOW, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 187 [1940], auf einem ganz anderen Wege, aus Nicotinsäure, dargestellt; vgl. auch A. DORNOW, H. MACHENS und K. BRUNCKEN, Chem. Ber. 84, 147 [1951].

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].

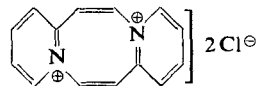
mit *m*-Nitro-benzaldehyd: Unter Abspaltung von Nicotinsäure entstand aus XVb das gleiche „Pyridinium-äthanol“, das — als Bromid — aus Phenacyl-pyridiniumbromid unter Abspaltung von Benzoesäure zu erhalten ist¹⁸⁾.

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:

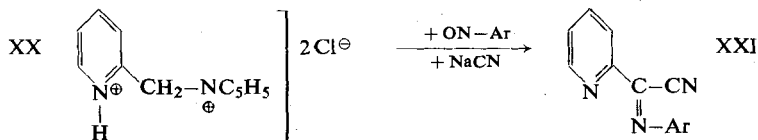


Die Unmöglichkeit, etwa das 2-Acetyl-pyridin mit Chinaldin/Jod nach KING umzusetzen, zeigt, daß bei der K.-R. die gleichen sterischen Hemmnisse sich geltend machen, die auch bei dem Versuch der Bildung quartärer Chinaldiniumsalze auftreten.

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 -Picolyl-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 Rotfärbung, und Nitroso-dimethylanilin/Natriumcyanid wirken erwartungsgemäß ein zum Anil XXI (Ausb. 88% d. Th.), das sich mit *o*-Phenylendiamin 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 erhitzen 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].

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.).

$C_{15}H_{13}N_2J$ (348.2) Ber. J 36.45 N 8.05 Gef. J 36.68 N 8.31

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.

$C_{15}H_{13}N_2ClO_4$ (320.7) Ber. N 8.74 Gef. N 8.79

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.).

$C_{15}H_{13}N_2J$ (348.2) Ber. J 36.45 N 8.05 Gef. J 36.65 N 8.23

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.).

$C_{15}H_{13}N_2ClO_4$ (320.7) Ber. N 8.74 Gef. N 8.83

Umsetzung von Chinaldin mit Pyridin-perhalogeniden bzw. mit N-Halogen-pyridinium-halogeniden: 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*²⁸⁾ umgesetzt; das entstandene Salzgemisch wird in 30 ccm Wasser gelöst, mit A-Kohle behandelt und mit 2n $NaClO_4$ 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.).

$C_{19}H_{15}N_2J$ (397.3) Ber. J 31.95 N 7.05 Gef. J 32.20 N 7.06

Pikrylchlorid-Reaktion und Chloranil-Reaktion: negativ.

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

$C_{19}H_{15}N_2ClO_4$ (370.8) Ber. N 7.56 Gef. N 7.63

Chinolyl-(2)-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anil] (XI): Eine auf 20° gekühlte Lösung von 1.05 g (3 mMol) *1-[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 $\frac{1}{2}$ Sde. 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°).

$C_{19}H_{16}N_4$ (300.3) Ber. N 18.66 Gef. N 18.79

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-Phenylendiamin* in 3 ccm 50-proz. Eisessig kurz auf und beläßt $\frac{1}{2}$ Sde. 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).

$C_{17}H_{12}N_4$ (272.3) Ber. N 20.58 Gef. N 20.63

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

$C_{21}H_{20}N_4$ (328.4) Ber. N 17.06 Gef. N 17.18

Chinolin-aldehyd-(2)-[p-dimethylamino-phenylnitron] (X): Die vereinten Lösungen von 0.7 g (2 mMol) *1-[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 orangefarbene, schmale Prismen vom Schmp. 150–151.5°.

$C_{18}H_{17}N_3O$ (291.3) Ber. N 14.42 Gef. N 14.58

Chinolin-aldehyd-(4)-[p-dimethylamino-phenylnitron] wurde analog aus *1-[Chinolyl-(4)-methyl]-pyridiniumjodid* dargestellt. Ausb. 70 % d. Th. Aus 30 Tln. Benzol + 10 Tln. Äthanol kommen rote Prismen vom Schmp. 178–179°.

$C_{18}H_{17}N_3O$ (291.3) Ber. N 14.42 Gef. N 14.44

²⁹⁾ W. BORSCHKE 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 *1-[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 *Jodmethylat des Pyridyl-(2)-glyoxylsäurenitril-[p-dimethylamino-anils]* wurde aus *1-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. absol. Äthanol kristallisieren rotbraune, metallisch grünlänzende 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

1-Methyl-2-[pyridinio-methyl]-chinolinium-dijodid (XIII): Zur Suspension von 5.7 g (0.02 Mol) *Chinaldin-jodmethylat* in 40 ccm trockenem Pyridin gibt man auf einmal die Lösung von 5.1 g (0.02 Mol) *Jod* in 20 ccm *Pyridin*, erwärmt 10 Sdn. 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.).

1-Methyl-2-[pyridinio-methylen]-1,2-dihydrochinolin-jodid ($XIV^A \leftrightarrow XIV^B$): 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 Diphosphorpentoxyd bei 60° i. Vak. 1.2 %; ber. für 1/4 Mol. Wasser 1.23 %.

$C_{16}H_{15}N_2J \cdot 1/4 H_2O$ (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

1-Methyl-chinolon-(2): 980 mg *Dijodid* XIII in 25 ccm Wasser versetzt man mit 10 ccm 2*n* NaOH. Der zunächst ausfallende, rote Niederschlag ($XIV^A \leftrightarrow XIV^B$) 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°.

*1-Methyl-4-[pyridinio-methyl]-chinolinium-dijodid*³³ wird aus *Lepidin-jodmethylat* mit *Jod*/Pyridin ganz ebenso bereitet wie das *Dijodid* XIII aus *Chinaldin-jodmethylat*; 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. BORSCHKE und L. BÜTSCHLI, Liebigs Ann. Chem. 529, 266 [1937].

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

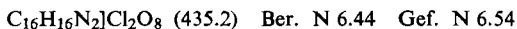
³²) F. KROLLPFEIFFER und E. BRAUN, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2523 [1936].

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

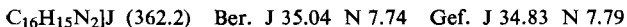
Äthanol liegt der Schmp. bei 200–202° (Zers.). Verlust i. Vak. über P_2O_5 bei 60°: 6.8 %; Wiederaufnahme beim Liegen an der Luft: 3.5 %, entspr. 1 H_2O (3.5 %).



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 $XIV^A \leftrightarrow XIV^B$ 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.



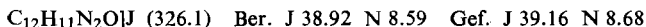
Dieses Monojodid geht, ebenso wie $XIV^A \leftrightarrow XIV^B$, auf Säurezusatz unter Rückbildung des Di-Salzes farblos in Lösung.

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) *Acetylpyridin* 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.).

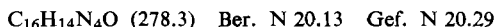


Pikrylchlorid-Reaktion: dunkel rotbraun; Chloranil-Reaktion: dunkelgrün.

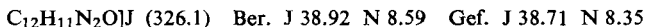
Das *Perchlorat* kann man unmittelbar aus dem King-Ansatz mit Natriumperchlorat-Lösung gewinnen (Methode von W. RIED⁴⁾); die Ausb. an Rohprodukt ist dann fast quantitativ; cremefarbene Prismen aus 80 Tln. Äthanol vom Schmp. 188–189°.



[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 beigefarbene, 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°.

$C_{12}H_{11}N_2O]ClO_4$ (298.7) Ber. N 9.38 Gef. N 9.33

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).

$C_{16}H_{14}N_4O$ (278.3) Ber. N 20.13 Gef. N 20.26

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).

$C_{14}H_8N_4$ (232.2) Ber. N 24.13 Gef. N 24.13

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

$C_{12}H_{11}N_2O]J$ (326.1) Ber. J 38.92 N 8.59 Gef. J 39.01 N 8.59

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°.

$C_{12}H_{11}N_2O]ClO_4$ (298.7) Ber. N 9.38 Gef. N 9.40

[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°.

$C_{16}H_{14}N_4O$ (278.3) Ber. N 20.13 Gef. N 20.30

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°.

$C_{14}H_8N_4$ (232.2) Ber. N 24.13 Gef. N 24.04

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 rotbraunen 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°.

$C_{15}H_{15}N_3O_2$ (269.3) Ber. N 15.61 Gef. N 15.71

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 Std. 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)]- α -picoliniumjodid (XVIII): Aus 2.42 g (0.02 Mol) 2-Acetyl-pyridin in 7 ccm α -Picolin mit 5.1 g (0.02 Mol) Jod durch 8stdg. 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.).

$C_{13}H_{13}N_2OJ$ (340.2) Ber. J 37.31 N 8.24 Gef. J 37.51 N 8.40

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

$C_{13}H_{13}N_2OClO_4$ (312.7) Ber. N 8.96 Gef. N 9.07

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 verfärben.

$C_{13}H_{10}N_2$ (194.2) Ber. N 14.42 Gef. N 14.60

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 $\frac{1}{2}$ 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 Diphosphorpentoxyd 7.0 %, ber. für Monohydrat 6.86 %.

$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 \cdot H_2O$ (261.1) Ber. C 50.59 H 5.41 Cl 27.15 N 10.73
Gef. C 51.41 H 5.52 Cl 27.43 N 10.75

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 3stdg. 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°.

$C_{15}H_{14}N_4$ (250.3) Ber. N 22.39 Gef. N 22.65

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 fallen 20 Tle. Wasser Prismen, die aus 25 Tln. Äthanol bei 178–179° schmelzen.

$C_{13}H_{10}N_4$ (222.2) Ber. N 25.21 Gef. N 25.41

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 verfärben. Verlust bei 80° i. Vak. über P₂O₅ 5.2 %; ber. für 1 H₂O 4.6 %.

C₁₇H₁₈N₃Cl₃·H₂O (388.5) Ber. C 52.51 H 5.20 N 10.81 Gef. C 52.52 H 5.50 N 10.82

Die wäBr. 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

Acetonen-bis-pyridiniumjodid²⁴): 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-perchlorat²⁴) fällen; Ausb. 86 % d. Th. an farblosen, federförmig verwachsenen Prismen, die sich bei 284–285° explosionsartig zersetzen. — Das Bis-pikrat²⁴) 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-Pyridinio-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

1-[2,4-Dinitro-benzyl]-pyridiniumperchlorat²⁶): 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 gefällte 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 Mitarbeitern³⁶) 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

Acetylderivat: 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

Acetylderivat: 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*)

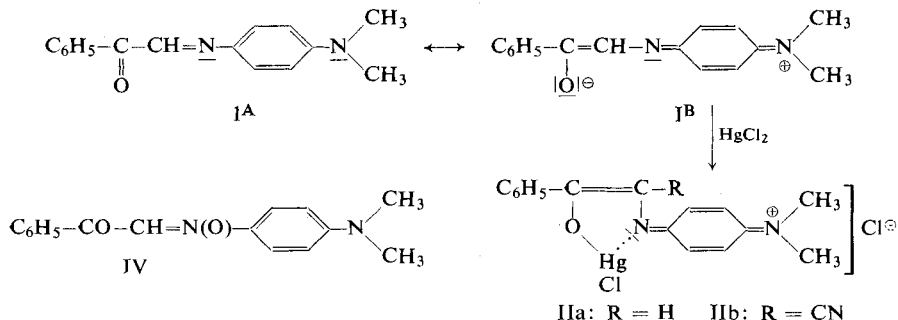
Bathochromie bei Anilen durch Komplexbildung und Adsorption

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 *Phenylglyoxals*¹⁾ ist mesomer zwischen den Grenzstrukturen I^A und I^B:



*) Aus der Dissertat. K. F. GROSS, Univ. Gießen 1958.

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