

Dichlormethoxymethan als Reagenz zur Synthese von Carbocyaninfarbstoffen mit heterocyclischen Endgruppen hoher Basizitaet?

D. Schelz und H. Balli

Institut für Farbenchemie, St Johanns-Vorstadt 10-12,
CH-4056 Basel, Switzerland

(Received: 18 September, 1985)

SUMMARY

*Cycloimmonium salts 4 containing a weakly acidic methyl group were tested for the formation of carbocyanine dyes: powdered sodium hydroxide was combined with a moderately polar solvent to generate the nucleophilic bases 3, which reacted *in situ* with an excess of dichloromethoxymethane. Following this pattern, dinuclear trimethine cyanine dyes 1 of benzimidazole, indazole and pyridine were obtained under mild conditions. The formation of trinuclear tetramethine cyanine dyes 9 was favoured by higher temperatures or lower amounts of the reagent. Reacting salts 4 of imidazole, however, resulted exclusively in the formation of 9 or even in the exhaustive addition of 3 to the central carbon atom of the methine chain. The limiting conditions are discussed in detail.*

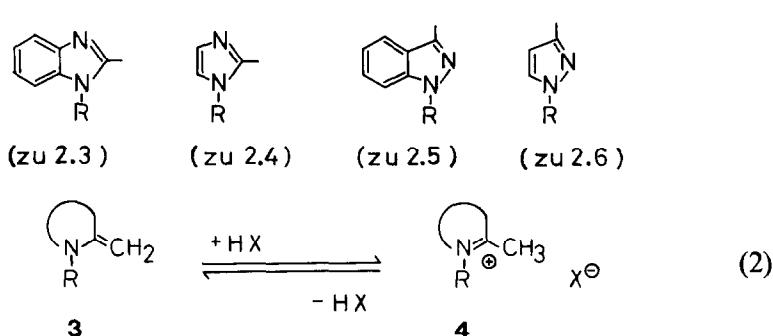
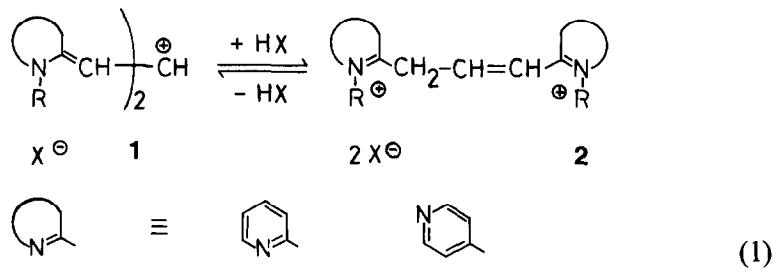
By crystallisation from acidic solutions the corresponding salts 2 or 10 were obtained. Visible and ^1H NMR spectra are presented.

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Versuche, in Reaktionsserien ein quantitatives Mass für die Donor/Akzeptor-Eigenschaften heterocyclischer Reste zu finden, sind nicht ganz unproblematisch;^{1,2} denn ‘ π -Mangel’ oder ‘ π -Ueberschuss’ wirken

sich auf die an solchen Modellreaktionen in unterschiedlicher Anzahl und Qualität beteiligten π - und σ -Orbitale nur höchst selten völlig gleichartig aus. Tatsächlich ist aber für eine Klassifizierung nach dem Donor- oder Akzeptor-charakter eine exakte Uebereinstimmung der Skalen garnicht erforderlich; an das 'elektronenreiche', basische Ende verweisen sie übereinstimmend—and das gilt selbst für ein abweichendes Konzept³—vom 1-Alkylypyridin-2 (und -4) oder 1,3-Dialkyl-benzimidazol-2 abgeleitete Reste. Als weitere Beispiele für steigende Basizität, die von keiner der zitierten, zwischen 8 und 25 Beispielen aufweisenden Skalen erfasst wurden, dürfen aufgrund ihrer (analogen) Struktur-elemente vom 1,3-Dialkyl-imidazol-2, 1,2-Dialkyl-indazol-3 und 1,2-Dialkyl-pyrazol-3 abgeleitete Reste postuliert werden.

In Cyaninfarbstoffe 1 sind diese Endgruppen nur vereinzelt eingebaut worden. Auf dem Umweg über Pyrylocyanine⁴ oder mit Hilfe eines ungewöhnlichen Reagenzes⁵ sind zwar Cyanine 1.1 und 1.2 bequem zugänglich. Wenn man aber von wenigen Derivaten mit z.B. Het = 5-Chlor-benzimidazol⁶ oder Het = 5-Chlor-indazol⁷ absieht, bei denen die Substitution den Donorcharakter reduzieren dürfte, fehlen Vorschriften für die Synthese der übrigen Beispiele entweder ganz (1.4 bis



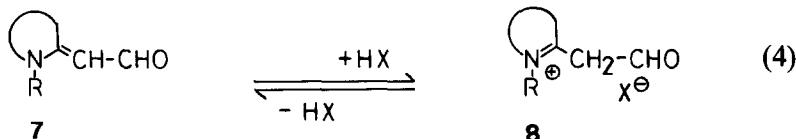
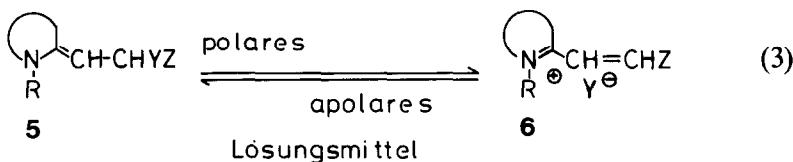
1.6), oder sie garantieren wie im Fall 1.3 eine Ausbeute von höchstens 30 %.^{3,8-11} Setzt steigender Donorcharakter des Heterocyclus den konventionellen Methoden also eine Grenze, die aus noch ungeklärten Gründen nicht überwunden werden kann? Die seit langem¹² bewährte Umsetzung von Quartärsalzen **4** mit Formylierungsreagenzien HCXYZ, deren Anwendungsbreite im Hinblick auf neuere und künftige Variationen von X, Y und Z noch nicht ausgeschöpft sein dürfte, ist Gegenstand dieses Beitrages, da sie am ehesten geeignet schien, die aufgeworfene Frage teilweise zu beantworten.

Als Vertreter für HCXYZ mit günstigen Voraussetzungen, die bisher überwiegend (vgl. Ref. 13) verwendeten Varianten vom Typ HCX_3 mit $\text{X} = \text{Cl},^{12} \text{Br},^{14} \text{J},^{15} \text{OC}_2\text{H}_5^{16}$ oder $\text{SC}_2\text{H}_5^{17}$ (partiell) zu ersetzen, stand das leicht zugängliche¹⁸⁻²⁰ und im Handel erhältliche Dichlormethoxy-methan zur Verfügung. Charakteristisch für dieses Reagenz sind die niedrigen Reaktionstemperaturen, die sich mit einer Vielzahl an Reaktionen—insbesondere Formylierungen von O-, N-, S-, P- und C-Nucleophilen—belegen lassen.²¹

ERGEBNISSE

Tatsächlich konnten aus den korrespondierenden schwach aciden Salzen **4** mit Dichlormethoxymethan Farbstoffe **1** unter vergleichbar milden Bedingungen gewonnen werden. Als unerlässlich erwies sich hierbei mit einer Kombination von Natriumhydroxid-Pulver und einem mässig polaren Reaktionsmedium—wie z.B. einer Mischung von CH_3CN und CH_2Cl_2 —eine heterogene Reaktionsführung, die zwar in einem Ansatz mit Trimethyl-benzimidazolium-perchlorat auf Anhieb zum Erfolg geführt hatte, andererseits aber häufig Rohprodukte lieferte, die infolge partieller Desaktivierung des Reagenzes durch erhebliche Mengen an Edukt **4** verunreinigt waren.

Nach mässiger Ueberdosierung des Dichlormethoxymethans traten gelegentlich leichter lösliche Beimengungen auf, die im Gegensatz zu grösseren Mengen an überschüssigem **4** nach Kristallisation von **1** oder **2** in den Mutterlangen zurückblieben. Mit weiter steigender Dosierung nahm auch der Farbstoffgehalt zugunsten dieser leichter löslichen Komponenten ab, ein Befund, der Produkte wie **5** bis **8** vermuten liess. Nennenswerte Farbstoffanteile konnten jedoch nicht nachgewiesen werden, wenn nach Ueberdosierung in einem ersten Reaktionsschritt



versucht wurde, diese für eine zweistufige Reaktionsführung vorteilhaft erscheinenden Substanzen weiter umzusetzen.

Die Dosierung des Dichlormethoxymethans und andere Versuchsbedingungen mussten deshalb häufig anhand von Vorversuchen an ein Optimum angenähert werden, wobei sich das Mischungsverhältnis der Beimengungen in der Regel als stärker beeinflussbar erwies als der Anteil an 1/2. Ebenfalls unbefriedigend verließen die meisten Versuche, chromatographisch nachgewiesene Substanzen zu isolieren. Isoliert und charakterisiert wurden Beispiele für 10 und 12 (vgl. Ref. 11), deren Bildungstendenz mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels und steigender Reaktionstemperatur zunimmt. In den extremen Fällen 1.5 und 1.6 blieb der Umsatz bei Raumtemperatur ungenügend; bei höherer Temperatur dominierten dann die unerwünschten Produkte, was die eingangs postulierte Grenze zu bestätigen scheint.

Wie Parallelversuche zeigten, erfordern Umsetzungen mit hohem (als Lösungsmittel dienendem) Ueberschuss an Trimethoxymethan Temperaturen um 100°C, welche die Persistenz der Farbstoffe 1 schon in

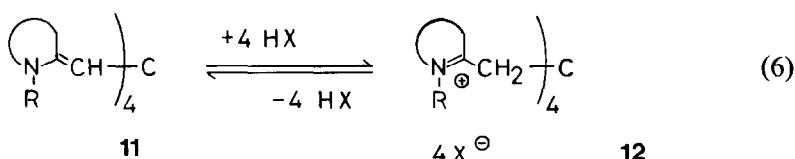
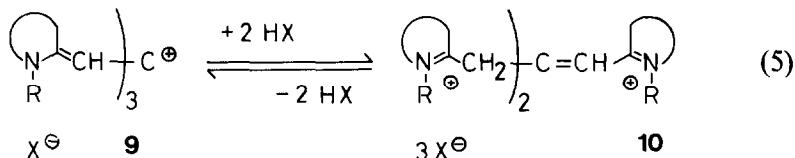


TABELLE 1

Di- und tri-nucleare Trimethincyanine **1** und **9**, korrespondierende Salze **2** und **10** sowie Folgeprodukt **12**: Uebersicht und Ausbeuten

Code	Heterocyclus (Het nach Gl. (1))	R	Ausbeute (%) von				
			1	2	9	10	12
a	3-Methylbenzimidazol-2	CH ₃	50	69	—	—	—
b	3-Phenylbenzimidazol-2	C ₁₈ H ₃₇	7	9	—	—	—
c	1-Methylindazol-3	CH ₃	22	—	—	21	—
d	1-Methylindazol-3	C ₁₈ H ₃₇	(45)	19	—	—	—
f	Pyridin-2	CH ₃	—	49	—	29	—
g	Pyridin-2	C ₁₈ H ₃₇	17	—	30	21	—
h	Pyridin-4	C ₁₈ H ₃₇	—	59	—	—	—
i	3-Methyl-4,5-diphenylimidazol	CH ₃	—	—	—	40	—
k	3-Methylimidazol	CH ₃	—	—	—	—	77

Gegenwart stöchiometrischer oder niedriger Dosierung des NaOH drastisch beeinträchtigen. Aus diesem Grunde dürfte mit Orthoestern oder ähnlichen Reagenzien—vgl. z.B. X = NR₂, Y = Z = OR²²—erst dann ein Erfolg erzielt werden, wenn statt der Kombination Salz **4**/Natriumhydroxid isolierte Enamine **3** (1,3-Dimethyl-2-methylidenbenzimidazolin siehe Ref. 11) zur Verfügung stehen.

Potentiell oxydierend wirkende Lösungsmittel sind zu vermeiden, wie auch ein ¹HNMR-Spektrum von **1h** zeigte: Bereits bei 90 °C wurden in d₆-DMSO anstelle der charakteristischen Signale der Methinkette und des Pyridinrestes ausschliesslich die bei tieferem Feld erscheinenden Signale der Umwandlungsprodukte registriert. Möglicherweise ebenfalls auf oxydative Umwandlung zurückzuführen sind die unbefriedigende Lagerfähigkeit der Indazolderivate **1c** und **1d** (vgl. Ref. 23). Beachtenswert ist ein analoger Mangel an Persistenz, welcher in mehreren Fällen beim Versuch einer säulenchromatographischen Reinigung von **1/2** zu erheblichem bis totalem Ausbeuteverlust führte.

ZUR REINHEITS- UND REAKTIONS-KONTROLLE MITTELS HPLC

Für die ionischen Substanzen **1** und **2** liessen sich Peaksymmetrie und Retentionszeiten im Einklang mit einer allgemein gültigen Regel durch

Säure- oder Salz-Zusätze zu den Laufmitteln günstig beeinflussen. Im ersten Fall wurden meist zwei Peaks (a und b) registriert, die E- und Z-Formen von **2** zuzuordnen sind, wobei die relative Intensität (a:b) sowohl von der Azidität/Basizität der Probelösungen als auch von der Verweildauer zwischen Lösen und Einspritzen abhing.

Für die Analyse von Reaktionsgemischen waren säurehaltige Laufmittel mangels hinreichend reiner Vergleichssubstanzen **1** und **2** häufig ungeeignet. Als vorteilhafter erwies sich dann ein Zusatz von 2g/L Lithiumacetat (und Methanol); allerdings wurden unter diesen Bedingungen zusätzlich zum Farbstoff-Signal die (nur in Ausnahmefällen restlos eliminierbaren) Signale von **2** registriert, die durch Vergleich der Retentionszeiten bei einer geeigneten Messwellenlänge mit den R_t bei λ_{\max} des Farbstoffes zugeordnet werden konnten. Je nach Endgruppe und Acidität der Probelösungen nahm der Farbstoff-Gehalt mit Halbwertszeiten zwischen 4 und 14 Tagen ab, wobei die geringere Persistenz den Lösungen der Kationsäure **2** zukommt.

Charakteristisch für die bei Ueberdosierung des $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ dominierende Gruppe von Beimengungen ist eine den Befunden für **1/2** analoge Peakmultiplizität sowie eine geringe R_t -Differenz zum Peak von **1**. Bei Ueberwiegen einer dieser Komponenten blieb die Auflösung

TABELLE 2

Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2-stearyl-indazolium-perchlorat (Q) zu Bis-((1-Methyl-2-stearyl-2,3-dihydro-indazolyliden-3)-methyl)-carbenium-perchlorat unter wechselnden Bedingungen

Methode ^a	Stöchiometrie Q: Reagenz	Reaktions-temperatur (°C)	Probe-entnahme nach t (Min.)	HPLC-Flächen (%) bei $\lambda = 280 \text{ nm}$		
				Farbstoff	Edukt	'Formyl' (?)
A	2:2.6	17 ± 2	15	26	46	8
			60	33	32	19
			300	47	18	14
B	2:15	10→20	60	27	29	28
			300	41	29	16

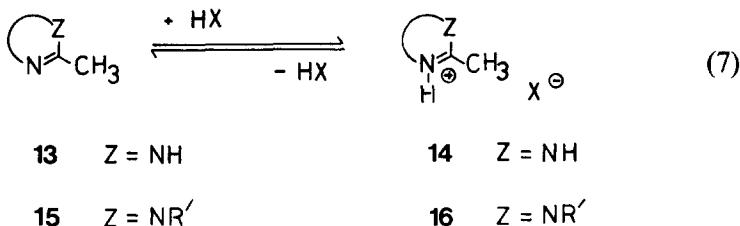
^a A: Q (0.78 g) und Reagenz (0.23 g) in CH_2Cl_2 (5 ml) gelöst, NaOH-Pulver (0.68 g) in CH_3CN (8 ml) vorgelegt, gerührt, Reaktanden innerhalb 10 Min. zugetropft.

B: Q (1.04 g) und NaOH-Pulver (3.3 g) in $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{CH}_3\text{CN}$ 2:1 (27 ml) vorgelegt, gerührt, Reagenz (1.76 g) innerhalb 80 Min. zugetropft, Temperatur danach innerhalb 120 Min. auf $19 \pm 2^\circ\text{C}$ erhöht.

deshalb ungenügend, was sich auch anhand willkürlich hergestellter Mischungsverhältnisse demonstrieren liess.

SYNTHESE DER CYCLIMONIUMSALZE 4

Die Derivate des Pyridins und des *N*-Phenyl-benzimidazols (**4b**, **4f**, **4g** und **4h**) wurden unmittelbar durch Alkylierung einer leicht zugänglichen Vorstufe, die restlichen Beispiele auf dem Wege **13** → **16** → **15** → **4** gewonnen. Um stearylsubstituierte Salze **4** ($X = \text{Br}, \text{ClO}_4^-$) mit vertretbaren Ausbeuten zu isolieren, genügte hier dank des Donorcharakters des Heterocyclus die Einwirkung von Stearylchlorid (vgl. Ref. 24). Durch einen (auch nach der Umsetzung mit $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ möglichen) Br/ClO_4^- -Austausch wurden so die besser kristallisierenden Perchlorate **1**, **2** zugänglich, während nach Alkylierung mit Stearyljodid oder Stearyl-4-chlorbenzolsulfonat ein Anionenaustausch meist unvollständig blieb.



Aufmerksamkeit verdient die Alkylierung des 2,3-Dimethyl-indazols mit $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}$, die unter Eliminierung von CH_3Br zu **15e** führte. Gleches gilt für die des 3-Methylindazols, bei welcher ein Ueberschuss an $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}$ in Kombination mit hoher Reaktionstemperatur Neben- oder Folge-reaktionen begünstigte, sowie für das Eintopfverfahren nach Hünig und Quast,²⁵ welches bei Alkylierungen mit Dimethylsulfat die Reaktionsfolge **13** → **4** elegant vereinfacht.

DISKUSSION

Wenn ein Cyclimoniumsalz **4** in Gegenwart einer Hilfsbase mit HCXYZ zu einem Cyaninfarbstoff umgesetzt wird, ist das Enamin **3** das wirksame Nucleophil. Die Donor/Akzeptor-Eigenschaft des heterocyclischen Restes muss dann auf mehrfache Weise ins Spiel kommen, nämlich (a) über die Beeinflussung des Gleichgewichtes (2), (b) über die Reaktivität

von 3 und der intermediären Komponenten und (c) über die Reaktivität der Produkte.

Zu (a)

Wie zunehmender Donorcharakter des heterocyclischen Restes den pK_a des Gleichgewichtes (2) ansteigen lässt, ist anhand der Literaturbeispiele in Tabelle 3 leicht zu demonstrieren. Wegen des Elektronegativitätsunterschiedes zwischen N- und C-Atomen dürfte die Skala gegenüber der mit Aminocyclimoniumsalzen (Tabelle 3, unten) insgesamt nach positiveren Werten verschoben sein; einzelne Wertepaare (Pyridin-2/Chinolin-2) weisen zudem auf eine stärkere Spreizung—entsprechend einer grösseren Ansprechbarkeit der CH-Azidität (ΔpK_a 4 bzw. 1·5). Bei pK_a -Werten um oder grösser als 20 muss den Fragen nach geeigneten Hilfsbasen, der basenkatalysierten Solvolyse von HCXYZ (und der Zwischenstufe) und nach einem der Stärke der Hilfsbasen angepassten Reaktionsmedium zentrale Bedeutung zukommen.

Wenn also mit steigendem Donorcharakter die Stärke der Hilfsbasen nicht variiert werden kann, wird infolge abnehmender Konzentrationen von 3 ein wachsender Anteil des Reagenzes (und der Zwischenstufe) durch Konkurrenzreaktion verloren gehen. In diesem Zusammenhang sei schliesslich noch auf einen nucleophilen Angriff von 3 auf 4 hingewiesen,

TABELLE 3
CH- und NH-Azidität substituierter Cyclimoniumsalze

Kation	pK_a	Solvens ^a	Lit.
1,4-Dimethylpyridinium	20·2	a	28
1,2-Dimethylpyridinium	19·3	a	28
1,2-Dimethylchinolinium	15·5	a	28
1,2-Dimethylisochinolinium	15·5	a	28
1,2-Dimethyl-3,4-dihydroisochinolinium	13·1	a	28
1,2,3-Trimethylchinoxalinium	9·3	b	29
1,2,3,3-Tetramethylindolinium	8·0	c	30
1-Aethyl-2-amino-pyridinium	13·1	b	1
1-Aethyl-2-amino-chinolinium	11·9	b	1
1,3-Diaethyl-2-amino-benzimidazolium	10·8	b	1
2-Amino-3-äthyl-benzthiazolium	8·2	b	1
2-Amino-3-äthyl-benzoaxazolium	7·4	b	1

^a a, DMSO/H₂O, auf H₂O extrapoliert, 20 °C; b, H₂O, 25 °C; c, H₂O, Messtemperatur nicht angegeben.

der wie ein Literaturbeispiel^{26,27} zeigt, letztlich zur Dimerisation von **3** führen kann.

Zu (b)

Setzt man voraus, dass steigender Donorcharakter das Gleichgewicht (3) in Richtung auf das reaktivere **6** verschiebt, so verdient der zweite Reaktionsschritt besondere Beachtung. Denn gesteigerte Reaktivität vermindert grundsätzlich die Chance zu selektiver Reaktion. Solvens und/oder Hilfsbase werden also in verstärktem Masse mit dem erwünschten Nucleophil um die Zwischenstufe konkurrieren. Zwar dürfte dieser Effekt ganz oder teilweise durch die mit zunehmendem Donorcharakter ebenfalls wachsende Nucleophilie von **3** kompensiert werden. Wegen potentieller Ambidenz von **6** gewinnt mit abnehmender Selektivität andererseits aber ein Angriff von **3** auf das elektrophile Ring-C-Atom von **6** zunehmend an Wahrscheinlichkeit.

Zu (c)

Aufmerksamkeit verdient, wie mit der Isolierung von **9** und **12** gezeigt wurde, die von Redoxreaktionen begleitete Addition von **3** an das elektrophile C-Atom der Methinkette. Analoges gilt vermutlich für die allenbildende Deprotonierung³¹ und einen Angriff von HCXYZ auf die heterocyclischen Endgruppen und/oder die nucleophilen C-Atome der Methinkette, die mit wachsender Stärke oder Dosierung der Hilfsbasen bzw. mit steigendem Donorcharakter an Wahrscheinlichkeit gewinnen.

Zum Reagenz

Wie der Vergleich Trimethoxymethan/Dichlormethoxymethan zeigt, ist (relativ) hohe Reaktivität eines Reagenzes an die Anwesenheit einer effektiven Abgangsgruppe gebunden. Mit dem gegenüber stark basischen Nucleophilen **3** in der Tat reaktionsträgen Orthoester werden niedrige Reaktionstemperaturen deshalb erst möglich, wenn weniger basische Nucleophile, die an eine höhere Acidität des Mediums gekoppelte Abspaltung von ROH (anstelle von RO⁻) zulassen.

Kombiniert man andererseits in X, Y, Z zweckmässige nucleofuge Gruppen mit wirksamen +M-Substituenten, so lässt sich eine reaktionsbeschleunigende Dissoziation—analog Gleichung (3)—bereits für den ersten Reaktionsschritt postulieren.³² Als besonders effektiv und im Hinblick auf milde Reaktionsbedingungen vorzuziehen wären

demnach Kombinationen wie (a) $X = Y = Cl$, $Z = N(CH_3)_2$ ³² und (b) $X = Cl$ oder CN , $Y = OCH_3$ oder $N(CH_3)_2$, $Z = N(CH_3)_2$ (vgl. z.B. Ref. 33), wobei $Y = Cl$ eine reaktivere, $Y = OCH_3$ oder $N(CH_3)_2$ eine reaktionsträgere Zwischenstufe der Cyaninsynthese vorhersehen lassen.

Eine dritte Möglichkeit ist schliesslich zu diskutieren, wenn im Hinblick auf niedrigere Reaktionstemperaturen hohe, bezüglich hoher Selektivität niedrige Reaktivität erforderlich wird. In diesem Sinne dürfte die Kombination $X = Y = Cl$, $Z = OCH_3$ nicht nur hinsichtlich der Verfügbarkeit als vertretbarer Kompromiss zu werten sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Angaben siehe Ref. 34.

UV/Vis-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 5. HPLC: Hewlett-Packard hp 1080 B mit 25-cm-Säulen der Firmen Macherey-Nagel (CN) und Hewlett-Packard (RP 8 und Diol), Lösungsmittel der Firma Merck zur Chromatographie. Dünnschichtchromatogramme: rasches, irreversibles Ausbleichen der Farbstoff-Flecken unter Luftzutritt auf trockener Platte; Reinheitsprüfungen von 1/2 erforderten deshalb Probelösungen mit ca 20-prozentigem Zusatz eines hochsiedenden Lösungsmittels.

Synthesen

Trocknung der Lösungsmittel: Destillieren über NaOH-Pulver (chlorierte Lösungsmittel) oder über CaH₂ (CH₃CN).

*2(3(1,3-Dimethyl-1,2-dihydrobenzimidazol-2-yliden)-1-propenyl)-1,3-dimethyl-benzimidazolium-perchlorat =
Bis ((1,3-dimethyl-1,2-dihydrobenzimidazolyliden-2)-methyl) carbenium-perchlorat =
1,1',3,3'-Tetramethyl-1,1',2,2'-tetrahydro-2,2'(dimethylcarbenio-diyilden)-dibenzimidazol-perchlorat (1a)**

* Die Autoren ziehen es vor, symmetriegerechte Grenzformeln (1,9) zugrunde zu legen. Dass solche Formeln hinsichtlich vinyloge Reihen abwechselnd mono- und tri-polar formuliert werden müssen, mag die Akzeptanz entsprechender Vorschläge beeinträchtigen. Inkonsistent wäre es aber, auf halbem Wege stehen zu bleiben, nachdem bei Triphenylcarbeniumfarbstoffen ein Schritt in diese Richtung—Vinyloge blieben vorerst ausgenommen—akzeptiert worden ist³⁵ (vgl. auch die analoge Lösung in den neueren Bänden des Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*, z.B. EIII/IV 27/13).

Eine Suspension von 2·35 g (9·01 mmol) 1,2,3-Trimethyl-benzimidazolium-perchorat (**4a**)²⁵ und 2·55 g (45 mmol) KOH-Pulver in 20 ml CH₃CN wurde unter Röhren bei ca 15°C innerhalb 5 Min. portionsweise mit 0·74 g (6·43 mmol) Cl₂CHOCH₃ in 5 ml CH₃CN versetzt. Danach wurde 15 Min. bei 25°C gerührt, die tieforange Lösung mit 8·4 g NaClO₄ in 60 ml H₂O versetzt und der Niederschlag abgesaugt. Zur Trennung von mitgefälltem KClO₄ wurde 10 Min. in siedendem H₂O gerührt, heiß abgesaugt und mit reichlich H₂O gewaschen. Nach Trocknen über NaOH 0·91 g (50 %) **1a**; rote Kristalle, verdünnte Lösungen in CH₃OH, CH₃CN, CH₂Cl₂ oder DMF sind gelb; DC an Al₂O₃ mit EtOAc/EtOH/Et₃N 10:1:1. Vis (Rohprodukt in CH₃OH/Et₃N 50:1): $\lambda = 490\text{ nm}$ ($\varepsilon = 142\,000\text{ L Mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Analysenprobe aus CH₃NO₂/1-Propanol, 3 Tage bei 120°C/13 Pa getrocknet, Smp. 295–297°C (Zers.)

FT-¹HNMR (90 MHz, CD₃NO₂/wenig CF₃COOH; Lösung blassgelb): 4·11 (6H, s, H₃C—N); 4·26 (6H, s, H₃C—N); 4·71–4·76 (2H, schlecht aufgelöstes m, H₂C—C(2)); ca 7·04 (schlecht aufgelöstes m, 2H, HC=CH, *cis* + *trans*); 7·68–8·01 (m, 8 arom H); die beiden Benzimidazolreste sind diastereotop: Struktur **2a**.

FT-¹HNMR (90 MHz, CD₃NO₂): 3·88 (12H, s, H₃C—N); 5·74 (<2H, d, 13Hz, HC=C(2)); 7·28–7·45 (symmetrisches m, 8 arom H); 8·26 (1H, t, 13Hz, überlagert von d, 13 Hz, HC⁺; partieller H/D-Austausch an HC=C(2); die handelsüblichen deuterierten Lösungsmittel sind häufig D₂O-haltig); die beiden Benzimidazolreste sind homotop: Struktur **1a**.

C₂₁H₂₃ClN₄O₄ Ber.: C, 58·5; H, 5·4; Cl, 8·2; N, 13·0 %.
(430·9) Gef.: C, 58·5; H, 5·5; Cl, 8·1; N, 13·1 %.

2(3(1,2-Dimethyl-benzimidazol-1-*io*-2-yl)-1-propenyl-1,2-dimethyl-benzimidazolium-diperchlorat (**2a**)

Eine Suspension von 2·74 g (10·5 mmol) **4a** und 2·10 g (52·5 mmol) gepulvertem NaOH in 55 ml ClCH₂CH₂Cl wurde mit 1·02 g (7·9 mmol) Cl₂CHOCH₃ in 5 ml ClCH₂CH₂Cl versetzt und das Gemisch 20 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Ansäuern und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit einer Lösung von 6·8 g NaClO₄ in 150 ml H₂O aufgenommen. Absaugen, Waschen mit H₂O und Trocknen bei 2700 Pa ergaben 1·81 g (69 %) **2a**.

Analysenprobe durch Lösen in CH₃NO₂ und Fällen mit wenig HClO₄ in EtOAc, farblose Kristalle; Smp. 327–328°C (Zers.). Vis (CH₃OH/1N wässrige NaOH-Lösung 9:1): 490 (144 000). FT-¹HNMR (360 MHz,

CD_3NO_2): 4.12 (6H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); 4.27 (6H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); 4.75 (2H, d, 6 Hz, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(2)$); 7.03 (1H, d, 15 Hz, $\text{HC}-\text{C}(2)$); 7.12 (1H, dxt, 15/6 Hz, $\text{HC}=\text{C}-\text{C}(2)$); 7.72–8.00 (m, 8 arom H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$ Ber.: C, 47.5; H, 4.6; Cl, 13.3; N, 10.5 %.
(531.3) Gef.: C, 47.5; H, 4.6; Cl, 13.4; N, 10.6 %.

2-Methyl-1-phenyl-benzimidazolium-chlorid (16b)

In 45 ml Essigsäureanhydrid/Eisessig 5:4 wurden 10.83 g (58.8 mmol) 2-Aminodiphenylamin und 4.88 g (59.5 mmol) Natriumacetat 150 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Eintragen in Eiswasser wurde mit verd. wässr. NaOH-Lösung neutralisiert und das Produkt mit Et_2O extrahiert. Die Lösung in Et_2O wurde mit 35 g 2-Propanol/32 proz. wässr. HCl-Lösung 5:2 versetzt und eingedampft. Lösen in wenig 1-Propanol und Fällen mit Et_2O ergaben 11.84 g (82 %) rohes 16b, Smp. 210–215 °C.

2-Methyl-1-phenyl-benzimidazol (15b), vgl. Ref. 36

Nach Eintragen von 16b in überschüssige wässr. NH_3 -Lösung, Extrahieren mit Et_2O und Eindampfen wurde der ölige Rückstand in 10 ml Ligroin gelöst. Bei –30 °C kristallisierten 8.22 g (67 %) 15b, Smp. 71–72 °C.

2-Methyl-3-phenyl-1-stearyl-benzimidazoliumbromid (4b)

Ein Gemisch aus 8.15 g (39.1 mmol) 15b, 12.9 g (38.7 mmol) Stearylchlorid und 4.5 g Dimethylformamid wurde 150 Min. bei 120 °C gerührt. Nach Einröhren in 200 ml Et_2O wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und bei 20 °C/65 Pa über NaOH getrocknet: 10.63 g (51 %) 4b. Analysenprobe aus Ligroin/Aceton 15:1, 3 Tage bei 50 °C/13 Pa getrocknet, Smp. 116–120 °C. FT-¹HNMR (90 MHz, CDCl_3): 0.88–2.15 (35H, m); 3.10 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 4.69 (2H, t, $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$); 7.33–7.84 (9H, m).

$\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{BrN}_2 + 0.2 \text{ H}_2\text{O}$ Ber.: C, 70.5; H, 9.1; Br, 14.7; N, 5.1 %.
(545.3) Gef.: C, 70.5; H, 9.0; Br, 15.0; N, 5.2 %.

Analysenprobe aus CH_3OH /konz. wässr. HClO_4 -Lösung 15:1, getrocknet bei 50 °C/13 Pa, Smp. 90–92 °C (4b*, X = ClO_4).

$\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{ClN}_2\text{O}_4$ Ber.: C, 68.5; H, 8.8; Cl, 6.3; N, 5.0 %.
(561.2) Gef.: C, 68.5; H, 8.9; Cl, 6.2; N, 5.1 %.

*Bis((3-phenyl-1-stearyl-1,2-dihydrobenzimidazolyliden-2)methyl)carbenium-perchlorat (**1b**) und*

2-(3(3-Phenyl-1-stearyl-benzimidazolio-2-yl)-1-propenyl)-3-phenyl-1-stearyl-benzimidazolium-jodid-trijodid (2b)

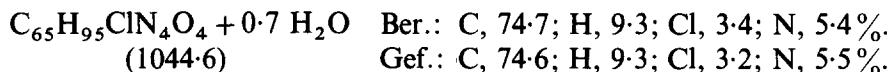
Eine gerührte Suspension von 0·60 g (15 mmol) NaOH-Pulver in 5 ml CH₃CN/CH₂Cl₂ 1:1 wurde portionsweise bei 35 °C innerhalb 20 Min. mit einer Lösung von 1·58 g (2·92 mmol) **4g** und 0·28 g (2·43 mmol) Cl₂CHOCH₃ in 10 ml CH₃CN/CH₂Cl₂ 1:1 versetzt. Nach Zugabe einer zweiten Portion (1·20 g) NaOH wurde noch 10 Min. bei 20 °C gerührt, das Gemisch mit 300 ml CH₂Cl₂ und wenig H₂O versetzt, die organische Phase abgetrennt und eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in Et₂O wurde an Al₂O₃ (neutral, Aktivitätsstufe 2) säulenchromatographisch fraktioniert.

Mit Et_2O /wenig Et_3N und steigenden Mengen CH_2Cl_2 wurde zuerst eine (**3b**-haltige?) gelbe Fraktion eluiert; nach Eindampfen, Aufnehmen mit Aceton/wenig konz. wässr. HJ-Lösung und mehrtägigem Stehenlassen kristallisierten 0·27 g einer Substanz mit Smp. 100–118°C und $R_t = 1\cdot38$ Min., identisch mit R_t von **4b** (HPLC an RP8-Säule bei 50°C mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 9:6:5).

Die anschliessend mit Aceton/CH₂Cl₂/Et₃N eluierte **1b**-haltige Fraktion wurde eingedampft. Eine Hälfte des viskosen Rückstandes wurde mit CH₂Cl₂ und verdünnter wässriger HClO₄-Lösung aufgenommen, die organische Phase abgetrennt und mehrmals mit halbkonzentrierter, wässriger NH₃-Lösung geschüttelt. Nach Eindampfen und Aufnehmen mit wenig CH₃OH kristallisierten während 5 Tagen bei -30 °C ca 100 mg **1b**, Smp. 50–55 °C.

Der zweite Teil des Rückstandes wurde in Aceton gelöst; nach Zugabe von verdünnter methanolischer HJ-Lösung wurde eingeeengt, der Niederschlag abgesaugt, mit Et_2O gewaschen und getrocknet: 200 mg **2b**, Smp. 130–140 °C.

Eine Probe **1b** wurde 5 Tage bei 30 °C/13 Pa getrocknet. Vis mit 0·05N 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (**17**) in CH₃CN: 510 (135 000).



Eine Probe **2b** wurde 4 Tage bei 50 °C/13 Pa getrocknet. Vis (0·05N 17 in CH₃CN): 510 (120 000). HPLC an RP8-Säule bei 50 °C mit

$\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 9:6:5 und 2·0 g/L LiOAc: Intensitätsverhältnis 125:1 von Farbstoff-Signal zu Edukt-Signal bei 280 nm.

$\text{C}_{65}\text{H}_{96}\text{J}_{4.5}\text{N}_4$ Ber.: C, 51·9; H, 6·4; J, 38·0; N, 3·7%.
 (1504·6; partieller J^-/J_3^- -Austausch) Gef.: C, 51·9; H, 6·4; J, 38·0; N, 4·0%.

1,2,3-Trimethyl-indazolium-perchlorat (4c), vgl. Ref. 37

In 20 ml $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}/\text{CH}_3\text{OH}$ 6:1:1 wurden 4·02 g (30·4 mmol) 3-Methylindazol (13c),³⁹ 13·02 g (155·0 mmol) NaHCO_3 und 15·41 g (122·2 mmol) Dimethylsulfat 16 Stdn. bei 25 °C gerührt. Einengen, Zugabe von 9·2 g NaClO_4 in 30 ml siedendem H_2O , 60 Min. Röhren bei 15 °C, Absaugen und Trocknen ergaben 7·59 g (69 %), 4c. Smp: 217–222 °C, Lit.-Smp. 219–220 °C. Aus einem analogen Ansatz mit 8·61 g 13c resultierten nach Zugabe von 15·9 g KJ, Extrahieren mit CH_3NO_2 , Einengen und Fällen mit Et_2O 16·8 g (89 %) 1,2,3-Trimethyl-indazolium-jodid (4c*) Smp. 215–219 °C (lebhafte Zers.).

Bis((1,2-dimethyl-2,3-dihydroindazolyliden-2)methyl)carbenium-perchlorat (1c)

Ein trockenes Gemisch aus 3·03 g (11·6 mmol) 4c und 2·29 g (57·3 mmol) NaOH-Pulver wurde unter Röhren mit einer Lösung von 0·69 g (6·0 mmol) $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ in 10 ml CH_3CN aufgenommen. Nach Abklingen der leicht exothermen Reaktion wurde eine zweite Portion von 0·29 g (1·9 mmol) $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ zugesetzt und das Gemisch 14 Std. bei 25 °C gerührt. Die kristallinen anorganischen Beimengungen wurden danach durch Zugabe von 60 ml $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 1:1 und kurzes Röhren gelöst; der kristalline Farbstoffanteil wurde abgesaugt, eine Probe zur Elementanalyse 30 Std. bei 120 °C/13 Pa, die restliche Substanz bei 130 Pa über NaOH getrocknet: 0·56 g (22 %) 1c, Probe von begrenzter Beständigkeit, Smp. 193 °C, zähflüssig. Vis (CH_3CN mit 16·1 mg 17 auf 25 ml): 562 (40 200).

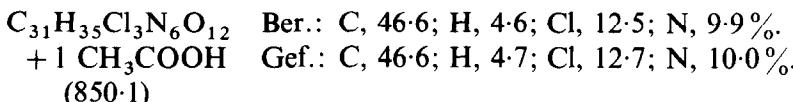
FT-¹H NMR (90 MHz, CD_3CN /wenig NaOD in D_2O): 3·64 (6H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(1)$); 3·74 (6H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(2)$); 5·96 (2H, d, 13·5 Hz, $\text{HC}=\text{C}(3)$); 7·27–7·78 (6H, m); 8·13 (2H, d × d); 8·44 (1H, t, 13·5 Hz, HC^+); Verunreinigung: 3·24/3·35 und 4·16/4·29 (s, Intensität 7 bzw. 14 % der Methylsignale bei 3·64/3·74 ppm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{O}_4$ Ber.: C, 58·5; H, 5·4; Cl, 8·2; N, 13·0; O, 14·9%.
 (430·9) Gef.: C, 58·4; H, 5·3; Cl, 8·1; N, 13·0; O, 15·2%.

*Tris((1,2-dimethyl-2,3-dihydroindazolyliden-3)methyl)carbenium-perchlorat (**9c**) und*

*3(3(1,2-Dimethyl-indazol-2-*io*-3-yl)-2-(1,2-dimethyl-indazol-2-*io*-3-ylmethyl)-1-propenyl)-1,2-dimethyl-indazolium-tris-perchlorat (**10c**)*

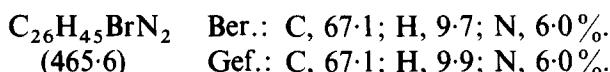
Eine heisse Lösung von 2.05 g (7.86 mmol) **4b** und 0.45 g (3.91 mmol) $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ in 15 ml $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 2:1 wurde unter Rühren mit 1.57 g (39.3 mmol) NaOH-Pulver versetzt. Das bereits nach kurzem Rühren tiefviolette Gemisch wurde mit einer zweiten Portion (0.22 g; 1.91 mmol) $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ in 5 ml CH_3CN vermischt und kurz zum Sieden erhitzt. Nach allmählichem Abkühlen wurden ca 15 g Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe 1) zugesetzt, das Lösungsmittel abgezogen und der adsorbierte Farbstoff auf eine mit dem gleichen Sorbens gefüllte Säule gegeben. Mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}/30\% \text{CH}_3\text{NH}_2$ in EtOH 10:2:1 wurde eine farbstoffhaltige Fraktion eluiert. Eindampfen des Eluates, Aufnehmen des Rückstandes mit ca 3N wässriger NaOH-Lösung, Absaugen und Waschen mit H_2O ergaben 0.8 g rohes **9c**. Nach Lösen in 85 ml Aceton/AcOH 80:5, Filtrieren und Zugabe von 1 ml 70% wässriger HClO_4 -Lösung wurde eingeengt, der hellgelbe Niederschlag abgesaugt, mit wenig Aceton/EtOAc und reichlich Et_2O gewaschen und bei 40 Pa über H_2SO_4 getrocknet: 0.44 g (21%) **10c**, Smp. 297–300 °C (Zers.). Analysenprobe aus $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{AcOH}$ durch Fällen mit Et_2O , Smp. 310–312 °C (lebhafte Zersetzung). Vis ($\text{CH}_3\text{OH}/1\text{N}$ wässr. NaOH 9:1): 523 (20 300). FT- $^1\text{HNMR}$ (360 MHz, CD_3CN): 3.82 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); 4.07 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); 4.13 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); 4.14 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); 4.18 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); 4.19 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$); 4.24 (2H, s, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(3)$); 4.88 (2H, s, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(3)$); 5.84 (1H, s, $\text{HC}-\text{C}(3'')$); 7.43 (t, 1 arom H); 7.50–7.64 (m, 3 arom H); 7.68–7.98 (m, 7 arom H); 8.03 (d, 1 arom H): die Indazolreste sind diastereotop: Struktur **10c**. FT- $^1\text{HNMR}$ (360 MHz, CD_3CN /wenig NaOD in D_2O): 3.57 (9H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(1)$); 3.63 (9H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(2)$); 4.00 (3H, s, $\text{HC}=\text{C}(3)$); 7.18 (3H, t, $\text{HC}(5)$); 7.38 (3H, d, $\text{HC}(7)$); 7.61 (3H, t, $\text{HC}(6)$); 7.94 (3H, d, $\text{HC}(4)$): die drei Indazolreste sind homotop: Struktur **9c**.



*3-Methyl-2-stearyl-indazolium-bromid (**16d**)*

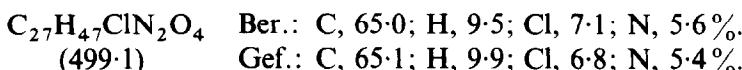
In 15 ml 1-Propanol wurden 2.97 g (22.5 mmol) 3-Methyl-indazol (**13c**) und 7.89 g (23.7 mmol) Stearylboromid 24 Stdn. unter Rückfluss erhitzt.

Nach Einengen und Zusatz von 30 ml Et₂O kristallisierte das Produkt während 2 Stdn. bei -30 °C. Absaugen, Waschen mit wenig Et₂O und Trocknen ergaben 6·68 g (64%) **16d**; Smp. 83–91 °C. Umsatzkontrolle mittels HPLC an RP8-Säule, 50 °C, 2·0 ml/Min. CH₃CN/CH₃OH/ClCH₂CH₂Cl 54:36:5 mit 2·0 g/L LiOAc; Retentionszeiten in Min.: 1·5 (**13c**), 2·3 (**16d**), 2·5 und 5·8; Peak-Intensitäten = 21:27:46 (bei 280 nm, gefunden mit C₁₈H₃₇Br:**13c** = 2:1 in siedendem 2-Aethoxyäthanol nach 60 Stdn.). Analysenprobe aus (wenig) Toluol, getrocknet bei 50 °C/13 Pa, Smp. 91–92 °C. UV (1N KOH in CH₃OH): 277 (5500); 302 (7000). FT-¹HNMR (90 MHz, CDCl₃): 0·83–2·13 (35H, m); 2·80 (3H, s, H₃C—C(3)); 4·81 (2H, t, H₂C—N); 7·38–7·86 (4H, m).



1,3-Dimethyl-2-stearyl-indazolium-perchlorat (4d)

In 30 ml H₂O/CH₃OH/CH₂Cl₂ 4:1:1 wurden 3·23 g (6·94 mmol) **16d** mit 4·88 g (38·7 mmol) Dimethylsulfat und 4·39 g (52·2 mmol) NaHCO₃ 24 Stdn. bei 25 °C gerührt. Nach portionsweisem Zusatz von verd. wässr. HClO₄-Lösung wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert, die organische Phase abgetrennt, mit reichlich Aceton versetzt und eingedampft. Aufnehmen mit verd. wässr. NaClO₄-Lösung, Absaugen und Trocknen ergaben 3·15 g (91%) **4d**. Analysenprobe aus CH₃OH/CH₃CN 10:1, getrocknet bei 50 °C/25 Pa, Smp. ca 115 °C (Schmelze lichtdurchlässig zwischen gekreuzten Nicols bis 135 °C). FT-¹HNMR (90 MHz, CDCl₃): 0·81–1·73 (35H, m); 2·85 (3H, s, H₃C—C); 4·23 (3H, s, H₃C—N); 4·73 (2H, t, H₂C—N); 7·66–7·90 (4H, m).



Bis((1-methyl-2-stearyl-2,3-dihydroindazolyliden-3)-methyl)carbenium-perchlorat (1d)

Eine gerührte Suspension von 0·68 g (17·0 mmol) NaOH-Pulver in 8 ml CH₃CN wurde bei 17 ± 2 °C innerhalb 10 Min. tropfenweise mit einer Lösung von 0·78 g (1·56 mmol) **4d** und 0·23 g (2·0 mmol) Cl₂CHOCH₃ in 5 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 5-stündigem Rühren bei 20 °C wurden 100 ml verdünnte wässrige NaClO₄-Lösung, danach 250 ml CH₂Cl₂ und 15 ml konz. wässr. NH₃-Lösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und eingedampft. Aus der Lösung des Rückstandes in 90 ml Aceton

kristallisierten nach Zugabe von 4·3 g NaClO₄ in 30 ml H₂O/CH₃OH 2:1 bei -30 °C während 16 Stunden 0·39 g (45 %) rohes **1d**. Nach Umkristallisieren bei -30 °C aus Aceton und wässriger NH₃/NaClO₄-Lösung 0·26 g **1d**, Smp. 46–49 °C, Probe von begrenzter Beständigkeit; HPLC an RP8-Säule, 50 °C, 2·5 ml/Min., Gradient in 6 Min. von 95 % CH₃CN/CH₃OH 3:2 auf 95 % ClCH₂CH₂Cl/CH₃OH 1:1 mit jeweils 2·0 g/L LiOAc.

3(3(1-Methyl-2-stearylindazol-2-io-3-yl)-1-propenyl)-1-methyl-2-stearyl-indazol-2-iun-diperchlorat (2d)

Eine Lösung von 1·45 g (2·91 mmol) **4d** und 0·51 g (4·43 mmol) Cl₂CHOCH₃ in 9 ml CH₃CN wurde unter Rühren bei 80 °C innerhalb 5 Min. portionsweise mit 0·66 g (16·5 mmol) NaOH-Pulver versetzt. Nach 50 Min. wurde gekühlt. Fällen mit H₂O, Lösen in Aceton/wenig konz. wässr. HClO₄-Lösung, Einengen auf 40 ml, Absaugen, Waschen mit Et₂O und Trocknen ergaben 0·28 g (19 %) **2d**, E- und Z-Form(?), Smp. 95–100 °C, Schmelze lichtdurchlässig zwischen gekreuzten Nicols bis 160 °C. Analysenprobe getrocknet bei 50 °C/20 Pa.

Vis (CH₃CN mit 1 g/L **17**): 575 (29 000). FT-¹HNMR (360 MHz, CDCl₃): 0·8–2·1 (70H, m); 4·13 (ca 1·3H, s, H₃C—N); 4·22 (ca 3·0H, s, H₃C—N); 4·31 (ca 1·7H, s, H₃C—N); 4·55–4·90 (6H, m, H₂C—N und H₂C—C); 7·1–8·3 (10H, m, HC=CH—C(2) und arom H).

C₅₅H₉₂Cl₂N₄O₈ Ber.: C, 64·9; H, 9·2; Cl, 7·0; N, 5·5; H₂O, 0·9 %.
+ 0·5 H₂O Gef.: C, 64·8; H, 9·1; Cl, 7·0; N, 5·5; H₂O, 0·4 %.
(1017·3)

3-Methyl-1-stearyl-indazolium-perchlorat (16e)

In 10 ml *o*-Dichlorobenzol wurden 2·69 g (18·4 mmol) 2,3-Dimethyl-indazol⁴⁰ und 6·75 g (20·2 mmol) Stearylchlorid 17 Stdn. bei 165 °C gerührt (anfangs merkliche Gasentbindung). Nach Zusatz von 500 ml 2N wässriger HClO₄-Lösung und Abziehen des C₆H₄Cl₂ wurde mit Et₂O extrahiert, abgetrennt und eingedampft. Aufnehmen mit CH₃OH/70 proz. wässr. HClO₄-Lösung 30:1, Kristallisation bei -30 °C, Absaugen, Waschen mit Ligroin (-30 °C) und Trocknen bei 25 °C/70 Pa über NaOH ergaben 3·49 g (39 %) **16e**, Smp. 73–86 °C. Analysenprobe durch Lösen in Et₂O und Fällen mit wenig Eisessig/70 proz. wässrige HClO₄-Lösung 10:1, getrocknet bei 50 °C/13 Pa, Smp. 90–92 °C. UV (1N KOH in CH₃OH): 258 (2820); 298 (5940); 310 (4680); vgl. UV/Vis-Spektrum

von 3-Methyl-indazol (**13c**) in CH₃OH: 254 (3420); 289 (4950); 300 (4380). FT-¹HNMR (90 MHz, CDCl₃): 0.81–2.08 (35H, m); 2.91 (3H, s, H₃C—C (3)); 4.62 (2H, t, H₂C—N); 7.46–7.95 (4H, m).

C₂₆H₄₅ClN₂O₄ Ber.: C, 64.4; H, 9.2; Cl, 7.3; N, 5.8%.
(485.1) Gef.: C, 64.1; H, 9.3; Cl, 7.5; N, 5.8%.

2,3-Dimethyl-1-stearyl-indazolium-perchlorat (**4e**)

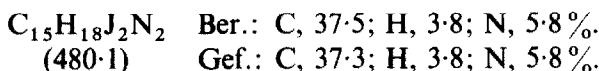
In 38 ml H₂O/CH₂Cl₂/Aceton 27:7:4 wurden 6.52 g (13.4 mmol) **16e**, 7.35 g (58.3 mmol) Dimethylsulfat und 6.05 g (80.0 mmol) NaHCO₃ 24 Stdn bei ca 20 °C gerührt. Zutropfen von verd. wässriger HClO₄-Lösung, Absaugen, Waschen mit H₂O und Trocknen bei 25 °C/70 Pa über NaOH ergaben 2.57 g (38 %) **4e**, Smp. ca 102–110 °C. Analysenprobe aus Ligroin/1-Propanol 7:1 bei –30 °C, getrocknet bei 70 °C/13 Pa, Smp. 109–110 °C. FT-¹HNMR (90 MHz, CDCl₃): 0.79–2.00 (35H, m); 2.88 (3H, s, H₃C—C); 4.35 (3H, s, H₃C—N); 4.66 (2H, t, H₂C—N); 7.3–8.0 (4H, m).

C₂₇H₄₇ClN₂O₄ Ber.: C, 65.0; H, 9.5; Cl, 7.1; N, 5.6%.
(499.1) Gef.: C, 65.0; H, 9.6; Cl, 6.9; N, 5.6%.

2(3(1-Methyl-pyridinio-2-yl)-1-propenyl)-1-methyl-pyridinium-dijodid (**2f**)

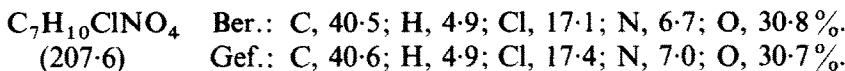
Ein gerührtes Gemisch aus 2.39 g (10.2 mmol) 1,2-Dimethyl-pyridinium-jodid⁴¹ und 2.91 g (51.9 mmol) KOH-Pulver in 12 ml CH₃CN wurde innerhalb 5 Min. mit einer Lösung von 0.74 g (6.4 mmol) Cl₂CHOCH₃ in 8 ml CH₃CN portionsweise versetzt. Das etwa 50 °C warme, tief rotviolette Gemisch wurde bis zum Abkühlen auf ca 20 °C gerührt. Nach Zugabe von 60 ml CH₃OH und 250 ml ClCH₂CH₂Cl wurde filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit einer gekühlten Lösung von 9.8 g KJ in 150 ml H₂O aufgenommen, abgesaugt, mit wenig H₂O gewaschen und bei 25 °C/65 Pa über NaOH getrocknet: 0.99 g (55 %) **1f**, Kristalle mit blauem Oberflächenglanz, die im DC an Kieselgel mit Aceton/wenig Et₃N oder CH₃OH/wenig Et₃N eine geringe Verunreinigung mit einem R_f < 0.1 erkennen liessen. Nach Lösen in 180 ml CH₃OH und Ansäuern mit 0.8 g 57 % wässriger HJ-Lösung wurde wenig Aktivkohle zugegeben. Filtrieren, Eindampfen, Aufnehmen mit EtOAc, Absaugen und Trocknen ergaben 1.21 g (49 %) **2f**. Analysenprobe aus ClCH₂CH₂Cl/Et₂O; nach Aufrühen mit Aceton/wenig konz. wässriger HJ-Lösung 3 Tage bei 100 °C/13 Pa getrocknet, Smp.

205–210 °C (Zers.). Vis (0·379 mg **2f** + 17·5 mg **17** auf 100 ml CH₃CN; $\epsilon = f(c)$): 552 (97 300); pK' (H₂O/CH₃OH 3:2 v/v) = 6·3. FT-¹HNMR (90 MHz, d₆-DMSO/wenig d₅-Pyridin): 3·70 (6H, s, H₃C—N); 5·82 (2H, d, 13 Hz, HC=C (2)); 6·60 (2H, m, HC (5)); 7·56 (2H, d × d × d, 8/7/ca 1·5 Hz, HC(4)); 7·96 (2H, d × d, 7/ca 1·5 Hz, HC(6)); 8·11 (2H, d × d, 8/ca 1·5 Hz, HC(3)); 8·29 (1H, t, 13 Hz, überlagert von d, 13 Hz, HC⁺): Spektrum von **1f**; zusätzliche schwache Signale oberhalb 8·4 ppm weisen auf eine geringe Gleichgewichtskonzentration an **2f**. FT-¹HNMR (90 MHz, d₆-DMSO): 3·58 (>2H, s, H₂C—C(2) + H₂O); 4·28 (3H, s, H₃C—N(1)); 4·35 (3H, s, H₃C—N(1')); ca 7·15 (2H, schlecht aufgelöstes m, HC=CH—C (2)); 7·99–8·19 (3H, m); 8·41–8·59 (3H, m); 8·92–9·15 (2H, m); zusätzliche Signale bei 3·69 (s), 5·82 (d), 6·67 (m) und 7·5 (m) weisen im Einklang mit der Lösungsfarbe auf eine ca 20 proz. Gleichgewichtskonzentration an **1f**.



*1,2-Dimethyl-pyridinium-perchlorat (**4f**), vgl. Ref. 42*

Ein gerührtes Gemisch aus 10·61 g (113·9 mmol) 2-Picolin und 9·87 g (117·5 mmol) NaHCO₃ in 10 ml H₂O wurde portionsweise mit einer Lösung von 21·45 g (170·1 mmol) Dimethylsulfat versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde noch mehrere Std. bei 25 °C gerührt, mit verdünnter wässriger HCl-Lösung angesäuert, mit 7·11 g NaClO₄ in wenig H₂O versetzt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit CH₃OH/CH₃NO₂ 10:3 extrahiert. Eindampfen, Aufnehmen mit wenig 1-Propanol/verd. wässr. HClO₄-Lösung 20:1, Absaugen und Trocknen bei 25 °C/130 Pa über NaOH ergaben 18·0 g (76 %) **4f**. Analysenprobe aus ClCH₂CH₂Cl/CH₃CN 3:1, getrocknet bei 100 °C/13 Pa, Smp. 151–152 °C (Zers.), Lit.-Smp. 124–125·5 °C.



*2(3-(1-Methyl-pyridinio-2-yl)-2-(1-methyl-pyridinio-2-yl)methyl-1-propenyl)-1-methyl-pyridinium-tris-perchlorat (**10f**)*

Ein gerührtes Gemisch aus 4·26 g (20·5 mmol) **4f**, 1·20 g (10·4 mmol) Cl₂CHOCH₃, 4·22 g (105·5 mmol) NaOH-Pulver und 15 ml ClCH₂CH₂Cl wurde portionsweise mit 5 ml CH₃CN versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion und Zugabe von weiteren 0·60 g (5·2 mmol)

$\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ in 5 ml CH_3CN wurde 50 Min. bei 25 °C gerührt, das Gemisch mit ca 20 g Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe 1) versetzt, das Lösungsmittel abgezogen und der adsorbierte Farbstoff auf eine mit dem gleichen Sorbens gefüllte, kurze Säule gegeben. Eluieren mit CH_2Cl_2 /Aceton 4:1, Filtrieren und Ansäuern mit wenig HClO_4 in AcOH, Einengen, Absaugen, Waschen mit Aceton und Trocknen über H_2SO_4 bei 130 Pa ergaben 1·26 g (29 %) **10f**. Analysenprobe aus $\text{CH}_3\text{CN}/$ Eisessig, 3 Tage bei 120 °C/13 Pa getrocknet, Smp. 263–265 °C (Zers.). Vis (CH_3CN /wenig 17): 537 (85 800). FT- $^1\text{HNMR}$ (90 MHz, CD_3OD /wenig NaOD in D_2O): 3·72 (9H, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(1)$); 3·97 (3H, $\text{HC}=\text{C}(2)$); 6·60 d × d × d, 3H, $\text{H}-\text{C}(5)$); 7·45 (d × d × d, 3H, $\text{HC}(4)$); 7·79 (d × d, 3H, $\text{HC}(6)$); 8·01 (d × d, 3H, $\text{HC}(3)$): Spektrum von **9f**.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_{12}$ Ber.: C, 41·8; H, 4·3; Cl, 15·8; N, 6·2; O, 31·9 %.
+ 0·7 CH_3COOH Gef.: C, 42·0; H, 4·4; Cl, 15·6; N, 6·1; O, 31·6 %.
(672·6)

2-Methyl-1-stearyl-pyridinium-bromid (**4g**)

In 5 ml 1-Propanol wurden 10·12 g (30·4 mmol) Stearylchlorid und 3·54 g (38·0 mmol) 2-Picolin 2 Stdn. unter Druck (Glasautoklav) auf 145 °C erhitzt. Zusatz von 170 ml *n*-Hexan/Aceton 15:2, Absaugen, Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen ergaben 10·15 g (78 %) **4g**. FT- $^1\text{HNMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 0·8–2·0 (35H, m); 2·99 (3H, s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 4·90 (2H, t, $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$); 7·93–8·10 (2H, m, $\text{HC}(3)$ und $\text{HC}(5)$); 8·43 (1H, d × d × d, $\text{HC}(4)$); 9·61 (1H, d × d, $\text{HC}(6)$). Analysenprobe aus Aceton bei –30 °C, getrocknet bei 50 °C/13 Pa, Smp. ca 118 °C, Schmelze lichtdurchlässig zwischen gekreuzten Nicols bis 165 °C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{BrN}$ Ber.: C, 67·6; H, 10·4; Br, 18·7; N, 3·5 %.
(426·5) Gef.: C, 67·3; H, 10·4; Br, 19·1; N, 3·4 %.

Bis((1-stearyl-1,2-dihydropyridinyliden-2)methyl)carbenium-perchlorat (**1g**) und

2-(3-(1-Stearyl-pyridinio-2-yl)-2-((1-stearyl-pyridinio-2-ylmethyl)-1-propenyl)-1-stearyl-pyridinium-tris-perchlorat (**10g**)

Eine Lösung von 3·06 g (7·17 mmol) **4d** und 1·26 g (11·0 mmol) $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ in 40 ml CH_2Cl_2 wurde unter Rühren bei 25 °C portionsweise mit 1·74 g (43·5 mmol) NaOH-Pulver versetzt. Nach 4 Stdn. wurden je 100 ml H_2O und CH_2Cl_2 zugegeben, die org. Phase abgetrennt und mit verd. wässr. HClO_4 -Lösung geschüttelt. Eindampfen, Aufnehmen mit

wenig $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_3\text{N}$ 3:1 und Absaugen ergaben eine erste Fraktion **1g**. Die **1g**- und **9g**-haltigen Mutterlangen (DC an Al_2O_3 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_3\text{N}$ 3:1) wurden an Al_2O_3 (basisch, Aktivitätsstufe 1) mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_3\text{N}$ 20:1 säulenchromatographisch fraktioniert. Die nach einem **9g**-haltigen Vorlauf und einer Mischfraktion eluierte, **1g**-haltige Fraktion wurde mit einer Lösung der 1. Fraktion **1g** in CH_2Cl_2 vereinigt. Filtrieren, Eindampfen und Röhren des Rückstandes mit reichlich Et_2O , Absaugen und Trocknen bei $90^\circ\text{C}/70 \text{ Pa}$ ergaben 0·48 g (17%) **1g**, Smp. 203–206 °C (Zers.). Vis (CH_3CN mit wenig 17): 562 (94 300). FT- ^1H NMR (90 MHz, CDCl_3): 0·88–1·69 (70H, m); 4·01 (4H, Quasi-Triplett, $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$); 5·73 (2H, d, 13 Hz, $\text{HC}=\text{C}(2)$); 6·50 (2H, d \times d, HC(5)); 7·27–7·48 (4H, m, HC(4) und HC(6)); 7·82 (2H, d, 9 Hz, HC(3)); 8·05 (1H, t, 13 Hz, HC^+).

$\text{C}_{49}\text{H}_{85}\text{ClN}_2\text{O}_4$ Ber.: C, 73·4; H, 10·7; Cl, 4·4; N, 3·5%.
(801·7) Gef.: C, 73·4; H, 11·0; Cl, 4·3; N, 3·4%.

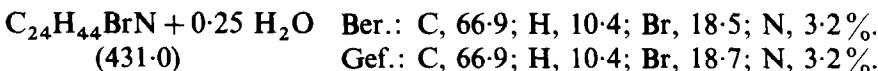
Nach Auftrennen der Mischfraktion an einer zweiten Säule mit Cyclohexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_3\text{N}$ 6:6:1 wurden die **9g**-haltigen Eluate filtriert, eingedampft und der Rückstand (ca 30% **9g**) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ gelöst. Zugabe von verdünnter wässr. HClO_4 -Lösung, Abziehen des CH_2Cl_2 , Aufrühren des Niederschlages mit ca 25 ml verdünnter methanolischer HClO_4 -Lösung (20 Min.), Absaugen und Trocknen bei $70^\circ\text{C}/70 \text{ Pa}$ ergaben 0·40 g (21%) **10g**, Smp. 140–142 °C (Zers.). Vis (0·1M 17 in CH_3CN): 548 (70 000). FT- ^1H NMR (90 MHz, CDCl_3): 0·8–2·2 (105H, m); 3·87 (2H, s, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(2)$); 3·88 (2H, s, $\text{H}_2\text{C}-(2')$); 4·25–4·64 (6H, m, $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$); 6·00 (1H, s, $\text{HC}-\text{C}(2'')$); 7·6–8·7 (12H, m): **10g**. FT- ^1H NMR (90 MHz, CDCl_3 nach Zusatz von wenig $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$ und mehrtägigem Stehenlassen): 0·8–2·0 (105H, m); 3·92 (3H, s, $\text{HC}=\text{C}(2)$); 4·02 (6H, breites t, $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$); 6·55 (3H, d \times d, HC(5)); 7·32 (3H, d \times d, HC(4)); 7·59 (3H, d, HC(6)); 7·88 (3H, d, HC(3)): **9g**.

$\text{C}_{73}\text{H}_{128}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_{12}$ Ber.: C, 65·1; H, 9·6; Cl, 7·9; N, 3·1%.
(1346·2) Gef.: C, 65·1; H, 9·6; Cl, 7·5; N, 3·0%.

4-Methyl-1-stearyl-pyridinium-bromid (4h)

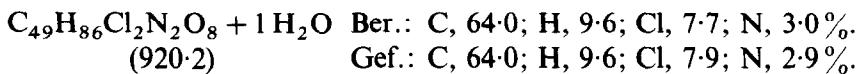
In 5 ml 1-Propanol wurden 11·88 g (35·6 mmol) Stearylchlorid mit 4·00 g (43·0 mmol) 4-Picolin 60 Min. unter Rückfluss erhitzt. Eintragen in 120 ml Et_2O , Absaugen, Waschen mit Et_2O und Trocknen ergaben 12·66 g (83%) **4h**. Analysenprobe aus Ligroin/Aceton 15:1, getrocknet 3 Tage bei $50^\circ\text{C}/13 \text{ Pa}$, Smp. 89–91 °C. FT- ^1H NMR (90 MHz, CDCl_3):

0·8–2·1 (35H, m); 2·68 (3H, s, H₃C—C); 4·93 (2H, t, H₂C—N); 7·89 (2H, d, HC(3) und HC(5)); 9·34 (2H, HC(2) und HC(6)).



4(3(1-Stearyl-pyridinio-4-yl)-1-propenyl)-1-stearyl-pyridinium-diperchlorat (2h)

Eine gerührte Suspension von 1·45 g (36·3 mmol) NaOH-Pulver in 5 ml CH₂Cl₂ wurde innerhalb 30 Min. bei 22 °C tropfenweise mit einer Lösung von 3·10 g (7·27 mmol) **4h** und 0·63 g (5·48 mmol) Cl₂CHOCH₃ in 25 ml CH₂Cl₂ versetzt. Danach wurde eine zweite Portion (1·45 g) NaOH eingetragen und noch 2·5 Stunden gerührt. Nach Zusatz von 60 ml H₂O wurde das CH₂Cl₂ abgezogen und der Niederschlag (**1h***, X = Br) abgesaugt.* Eine Lösung dieses Rohproduktes in 140 ml 1-Propanol/konz. wässriger HClO₄-Lösung 4:1 wurde vom geringen Rückstand filtriert, mit 140 ml heissem H₂O versetzt und bei 20 °C 14 Stunden gerührt. Absaugen, Waschen mit wenig H₂O und Trocknen über NaOH ergaben 1·96 g (59 %) **2h**. DC an Al₂O₃ mit Aceton/CH₂Cl₂/Et₃N. Analysenprobe (**2h**) aus CH₃OH/HClO₄ 20:1 bei –30 °C, 4 Tage bei 50 °C/7 Pa getrocknet, Smp. 82–85 °C (Schmelze lichtdurchlässig zwischen gekreuzten Nicols bis 236 °C; Zers.).



Analysenprobe (**1h**) durch Eintragen einer CH₃CN-Lösung von **2h** in das mehrfache Volumen konz. wässriger NH₃-Lösung, nach Absaugen und Waschen mit CH₃OH 3 Tage bei 50 °C/7 Pa getrocknet, Smp. ca 105 °C (zähflüssige dunkle Schmelze). Vis (CH₃CN mit 1 g/L **17**): 604 (132 000). FT-¹H NMR (360 MHz, CDCl₃): 0·80–1·90 (70 H, m); 3·83 (4H, t, H₂C—N); 5·68 (2H, d, HC=C(2)); ca 7·2 (4H, sehr breites Quasi-Singulett, HC(3) und HC(5)); 7·32 (4H, breites Quasi-Singulett, HC(2) und HC(6)); 7·93 (1H, s, HC⁺). FT-¹H NMR (360 MHz, CD₃CN, 90 °C): 0·80–1·80 (70 H, m); 3·85 (4H, t, H₂C—N); 5·74 (2H, d, H₂C=C(2)); 6·93 (4H, d, HC(3) und HC(5)); 7·37 (4H, d, HC(2) und HC(6)); 7·90 (1H, s, HC⁺).

* Einengen einer Lösung von **1h*** in ClCH₂CH₂Cl/Ligroin bewirkt—infolge kovalenter Verknüpfung des Anions mit CH⁺ des Kations?—eine reversible Farbänderung nach gelb-grün.

$C_{49}H_{85}ClN_2O_4$ Ber.: C, 72·6; H, 10·7; Cl, 4·4; N, 3·5; H_2O , 1·1%.
 + 0·5 H_2O Gef.: C, 72·6; H, 10·9; Cl, 4·4; N, 3·4; H_2O , 0·8%.
 (810·7)

Vergleichssubstanz nach der S-Triazin-Methode (vgl. Ref. 5)

Eine Lösung von 1·70 g (3·99 mmol) **4h**, 0·31 g (3·82 mmol) 1,3,5-Triazin und 0·57 g (5·08 mmol) Diazabicyclo[2,2,2]octan in 10 ml siedendem 1-Propanol wurde mit 0·27 g (4·81 mmol) granuliertem KOH versetzt. Ohne weiter zu heizen wurde noch 30 Min gerührt. Nach Zusatz von 100 ml $ClCH_2CH_2Cl$ wurde filtriert, der Rückstand mit reichlich $ClCH_2CH_2Cl$ gewaschen, das Filtrat auf ca 20 ml eingeengt, das Produkt durch Zugabe von 200 ml Et_2O gefällt, abgesaugt, mit $EtOAc$ gewaschen und bei ca 250 Pa über NaOH getrocknet: 1·39 g (89%) **1h*** ($X = Br$), tiefblaue Substanz, Smp. ca 140 °C (zähflüssig), $\epsilon = 119\,000$.

1,2,3-Trimethyl-4,5-diphenyl-imidazolium-perchlorat (4i)

Eine Suspension von 20·1 g (85·8 mmol) 2-Methyl-4,5-diphenylimidazol⁴³ und 37·4 g (445 mmol) $NaHCO_3$ in 45 ml H_2O wurde mit einer Lösung von 42·5 g (340 mmol) Dimethylsulfat in 70 ml CH_3OH/CH_2Cl_2 , 9:5 versetzt. Unter Kontrolle der Gasentbindung wurde 2 Tage bei 25 °C gerührt. Nach Ansäuern mit verd. wässr. HCl-Lösung wurden 40 g $NaClO_4$ in 100 ml H_2O zugesetzt der Niederschlag abgesaugt, mit reichlich H_2O gewaschen und getrocknet: 30·5 g (98%) **4i**. Analysenprobe aus CH_2Cl_2/Et_2O , getrocknet bei 80 °C/13 Pa, Smp. 170–172 °C. FT-¹HNMR (90 MHz, $CDCl_3$): 2·79 (3H, s, $H_3C—C$); 3·62 (6H, s, $H_3C—N$); 7·32 (10H, s).

$C_{18}H_{19}ClN_2O_4$ Ber.: C, 59·6; H, 5·3; Cl, 9·8; N, 7·7%.
 (362·8) Gef.: C, 59·5; H, 5·3; Cl, 9·8; N, 7·6%.

2-(3-(1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-imidazol-1-io-2-yl)-2-(1,3-dimethyl-4,5-diphenyl-imidazol-1-io-2-ylmethyl)-1-propenyl)-1,3-dimethyl-4,5-diphenyl-imidazolium-tris-perchlorat (10i)

Ein Gemisch aus 3·47 g (9·56 mmol) **4i**, 2·11 g (52·8 mmol) NaOH-Pulver und 0·58 g (5·04 mmol) Cl_2CHOCH_3 in 10 ml $ClCH_2CH_2Cl$ wurde zunächst 15 Min., nach Zusatz von weiteren 0·33 g (2·87 mmol) Cl_2CHOCH_3 in 5 ml $ClCH_2CH_2Cl$ zusätzlich 90 Min. unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf ca 20 °C und Zusatz von 400 ml verd. wässr. $NaClO_4$ -Lösung/ CH_2Cl_2 1:3 wurde die org. Phase abgetrennt, eingedampft und der Rückstand in Aceton/EtOH gelöst. Einengen und Zusatz

von reichlich Et_2O , Absaugen und Trocknen ergaben 1·65 g blassorange Kristalle: nach Vis-Spektrum und Elementaranalyse Gemisch aus **9i** und **10i**, Smp. 190 °C (zähflüssig). Eine Lösung von 0·52 g dieses Rohproduktes in siedendem Aceton/ CH_3OH 4:1 wurde mit HClO_4 angesäuert und in das etwa sechsfache Volumen H_2O eingetragen, der Niederschlag abgesaugt und über H_2SO_4 getrocknet: 0·44 g (40 %) **10i**. Analysenprobe durch Zugabe von C_6H_{12} zu einer Lösung in CH_2Cl_2 , 3 Tage bei 120 °C/13 Pa getrocknet, Smp. 250–255 °C (Zers.). Vis (CH_3CN mit 1 g/L **17**): 490 (51 000). Vis ($\text{CH}_3\text{OH}/1\text{N NaOH}$ 9:1): 490 (50 000; 1 % Extinktionsabfall nach 60 Min.). FT- $^1\text{HNMR}$ (90 MHz, CD_3OD /wenig NaOD in D_2O): 3·67 (18H, $\text{H}_3\text{C—N}$); 3·77 (3H, s, $\text{HC}\equiv\text{C}(2)$); 7·3–7·5 (m, 30 arom H): **9i**.

$\text{C}_{55}\text{H}_{53}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_{12}$ Ber.: 59·4; H, 5·0; Cl, 9·6; N, 7·6; H_2O , 1·3 %.
+ 0·8 H_2O Gef.: 59·4; H, 4·8; Cl, 9·7; N, 7·5; H_2O , 1·3 %.
(1110·8)

1,2,3-Trimethyl-imidazolium-jodid (4k)

Hergestellt nach Lit. 44, Smp. > 360 °C, leicht löslich in verdünnter wässr. NaJ-Lösung. FT- $^1\text{HNMR}$ (90 MHz, CF_3COOD): 2·67 (3H, s, $\text{H}_3\text{C—C}$); 3·87 (6H, s, $\text{H}_3\text{C—N}$); 7·23 (2H, s, HC(4) und HC(5)).

I,I',I'',I''',3,3',3'',3'''-Octamethyl-2,2',2'',2'''(neopentantetrayl)-tetraimidazol-1,I',I'',I'''-tetraimidazolium-tetrajodid (12k)

Eine Lösung von 1·70 g (14·8 mmol) $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ in 25 ml $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wurde mit 4·94 g (20·8 mmol) **4k** und 4·68 g (117 mmol) NaOH-Pulver 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Zusatz von 8·1 g KJ in 40 ml $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 5:3 und Abziehen des $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ wurde noch 2 Stunden bei 25 °C gerührt. Absaugen, Waschen mit wenig H_2O und Trocknen bei 30 °C/13 Pa über NaOH ergaben 3·84 g (77 %) **12k**, Smp. > 360 °C, schlecht löslich in verdünnter wässr. NaJ-Lösung; unvollständiger J/ ClO_4 -Austausch nach Umkristallisieren aus verdünnter wässriger NaClO₄-Lösung: $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{J}_{2.55}\text{Cl}_{1.45}\text{N}_8\text{O}_{5.8}$ (C, H, Cl, N). Analysenprobe aus $\text{HCOOH}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 1:1, getrocknet bei 120 °C/13 Pa. FT- $^1\text{HNMR}$ (90 MHz, CF_3COOD): 3·61 (8H, s, $\text{H}_2\text{C—C}(2)$); 4·04 (24H, s, $\text{H}_3\text{C—N}$); 7·39 (8H, s, HC(4) und HC(5)).

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{J}_4\text{N}_8$ Ber.: J, 52·9; N, 11·7 %.
(960·3) Gef.: J, 53·2; N, 11·7 %.

2,3-Dimethyl-1,5-diphenyl-pyrazolium-perchlorat (4l)

Aus 3·73 g (15·9 mmol) 1,5-Diphenyl-3-methyl-pyrazol⁴⁵ mit 9·40 g (74·5 mmol) Dimethylsulfat analog 4i: 5·40 g (97 %) 4l. Analysenprobe aus CH₃NO₂/Et₂O, getrocknet bei 100 °C/13 Pa, Smp. 181–182 °C.

C₁₇H₁₇ClN₂O₄ Ber.: C, 58·5; H, 4·9; Cl, 10·2; N, 8·0 %.
(348·8) Gef.: C, 58·5; H, 4·9; Cl, 10·2; N, 8·1 %.

1,2,5-Trimethyl-3-phenyl-pyrazolium-perchlorat (4m), vgl. Ref. 46

Aus 11·61 g (73·4 mmol) 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol⁴⁷ mit 28·1 g (223 mmol) Dimethylsulfat analog 4i. Umkristallisieren aus verd. wässr. NaClO₄-Lösung, Absaugen und Trocknen ergaben 9·01 g (43 %) 4m, Probe aus ClCH₂CH₂Cl, getrocknet bei 100 °C/26 Pa: Smp. 187–189 °C (Zers.), Lit.-Smp. 190 °C.

1,2,3,5-Tetramethyl-pyrazolium-perchlorat (4n)

Aus 10·23 g (106·5 mmol) 3,5-Dimethyl-pyrazol⁴⁸ mit 57·6 g (457 mmol) Dimethylsulfat analog 4i. Nach Zutropfen von HClO₄-Lösung wurde mit CH₃NO₂ extrahiert. Abziehen des CH₃NO₂, Aufnehmen mit Aceton/EtOAc 1:1, Kristallisation bei –30 °C, Absaugen, Waschen mit Et₂O und Trocknen bei 25 °C/65 Pa über NaOH ergaben 20·6 g (86 %) 4n, Smp. 60–65 °C. Analysenprobe aus ClCH₂CH₂Cl/EtOAc, getrocknet bei 40 °C/40 Pa, Smp. 65–68 °C.

C₇H₁₃ClN₂O₄ Ber.: C, 37·4; H, 5·8; Cl, 15·8; N, 12·5 %.
(224·6) Gef.: C, 37·2; H, 6·0; Cl, 15·9; N, 12·6 %.

DANK

Dem ‘Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung’ wird für Forschungsmittel, den Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG für die Aufnahme von ¹HNMR-Spektren und die Ausführung der Elementaranalysen gedankt.

LITERATURNACHWEIS

1. H. Balli, B. Hellrunz und H. Hinsken, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1174 (1974).
2. B. Hellrunz und H. Balli, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 1185 (1974).

3. L. G. S. Brooker, A. L. Sklar, H. W. J. Cressman, G. H. Keyes, L. A. Smith, R. H. Sprague, E. Van Lare, G. Van Zandt, F. L. White and W. W. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1875 (1945).
4. A. I. Tolmachev, N. A. Derevyanko, E. F. Karaban und M. A. Kudinova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 612 (1975).
5. A. Kreutzberger, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **299**, 984 (1966).
6. J. Grossmann und G. Bach, Ger. (East) 81 569; *Chem. Abstr.*, **76**, 128 841m (1972).
7. Kodak-Pathé, Fr. Demande 2 142 783; *Chem. Abstr.*, **79**, 67 829b (1973).
8. M. Gandino und A. Baldassari, Fr. 1 525 450; *Chem. Abstr.*, **71**, 40 236d (1969).
9. T. Ogata, *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, **9**, 602 (1933).
10. O. Neunhoeffer, Ger. (East) 20 326; *Chem. Abstr.*, **55**, 8133g (1961).
11. J. Bourson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 644 (1975).
12. Farbenfabriken Lucius und Brüning, Deutsches Reichspatent 200 207 (1907).
13. F. M. Hamer, 'The Cyanine Dyes and related compounds', in *The chemistry of heterocyclic compounds*, ed. A. Weissberger, New York, Interscience Publishers, 1964.
14. E. Rosenhauer und F. Barlet, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **62**, 2724 (1929).
15. J. Fischer und E. Rosenhauer, *Angew. Chem.*, **36**, 330 (1923).
16. W. König, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **55**, 3293 (1922).
17. T. Kimura, *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)*, **13**, 261 (1937).
18. A. Rieche, H. Gross und E. Höft, *Chem. Ber.*, **93**, 88 (1960).
19. H. Gross, A. Rieche und E. Höft, *Chem. Ber.*, **94**, 544 (1961).
20. H. Gross, A. Rieche, E. Höft und E. Beyer, *Org. Syntheses*, **47**, 47 (1967).
21. H. Gross, *Z. Chem.*, **18**, 201 (1978).
22. H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdat, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffman und P. Grieshaber, *Chem. Ber.*, **101**, 41 (1968).
23. R. A. Jeffreys, *Ind. Chim. Belge Suppl.* 2, 495 (1959); *Chem. Abstr.*, **54**, 3959b (1960).
24. J. Sondermann, *Liebigs Ann. Chem.*, **749**, 183 (1971).
25. H. Quast und E. Schmitt, *Chem. Ber.*, **101**, 4012 (1968).
26. O. Mumm, H. Hinz und J. Diederichsen, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **72**, 2107 (1939).
27. D. Schelz, *J. Heterocyclic Chem.*, **21**, 1341 (1984).
28. R. A. Cox, R. Stewart, M. J. Cook, A. R. Katritzky und R. D. Tack, *Can. J. Chem.*, **54**, 900 (1976).
29. C. Furlani, *Gazz. Chim. Ital.*, **85**, 1668 (1955).
30. S. Hünig, F. Linhart und D. Scheutzw, *Liebigs Ann. Chem.*, 2089 (1975).
31. W. Grahn, *Liebigs Ann. Chem.*, 107 (1981).
32. H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1653 (1959).
33. W. Kantlehner und P. Speh, *Chem. Ber.*, **105**, 1340 (1972).
34. D. Schelz und N. Rotzler, *Dyes and Pigments*, **5**, 37 (1984).
35. *Chem. Abstr. Coll. Index.* ab Band **56** (1962).

36. M. A. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 2820 (1929).
37. N. F. Haley, *J. Org. Chem.*, **43**, 1233 (1978).
38. K. von Auwers und M. Duesberg, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **53**, 1179 (1920).
39. R. Sureau und R. Pernot, *Bull. Soc. Chim. France*, 152 (1958).
40. E. Fischer und J. Tafel, *Liebigs Ann. Chem.*, **227**, 303 (1885).
41. P. Murrill, *J. Amer. Chem. Soc.*, **21**, 828 (1899).
42. K. Takagi und Y. Ogata, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1402 (1979).
43. D. Davidson, M. Weiss und M. Jelling, *J. Org. Chem.*, **2**, 319 (1937).
44. H. A. Jowett und C. E. Potter, *J. Chem. Soc.*, **83**, 464 (1903).
45. K. von Auwers und H. Stuhlmann, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **59**, 1043 (1926).
46. N. M. Omar und A. A. Abou-Ouf, *Egypt. J. Pharm. Sci.*, **14**, 205 (1973).
47. B. Sjollema, *Liebigs Ann. Chem.*, **279**, 248 (1894).
48. R. H. Wiley und P. E. Hexner, *Org. Syntheses*, **31**, 43 (1951); Coll. Vol. IV, 351 (1963).