

Das entsprechende *Jodid*, mit Natriumjodid in Alkohol gefällt, bildet tiefrote Nadeln vom Zers.-P. 198° (Aufschäumen). Zahlreiche andere Versuche, Allyl-acridiniumsalze aus Acridin unmittelbar darzustellen, hatten ein schlechteres oder gar kein positives Ergebnis. Nach 5-wöchigem Aufbewahren der Komponenten in scharf getrocknetem Dimethylformamid waren nur etwa 24% d. Th. an Allyl-acridiniumbromid entstanden, das aber durch Acridin-hydrobromid verunreinigt war.

N-Benzyl-acridiniumbromid: 17.9 g (0.1 Mol) *Acridin* werden mit 17.1 g (0.1 Mol) *Benzylbromid* 4 Stdn. auf 100° im Bombenrohr erhitzt; man digeriert und wäscht danach mit viel Äther: 18.5 g. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus etwa 7 Tln. Methanol unter Verwendung von Tierkohle erhält man schließlich goldgelbe Würfel, die bei 209° (Zers.) schmelzen. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt nur etwa 3.8 g (10% d. Th.). Verlust nach 3 stdg. Trocknen i. Vak. über P₂O₅: 7.8% = fast 1 Mol. Methanol; bei weiterem Erhitzen auf 150° bleibt dann das Gewicht konstant. An der Luft erfolgt auch nach Tagen keine Wiederaufnahme.

[C₂₀H₁₆N]Br (350.2) Ber. C 68.56 H 4.61 N 4.00 Gef. C 68.53 H 4.97 N 4.19

Das *Jodid* bildet aus Alkohol tiefrote Rhomboeder vom Schmp. 201–203° (Zers.).

Nach 6-wöchigem Stehenlassen von Acridin mit Benzylbromid in getrocknetem Dimethylformamid ließ sich nur Acridin-hydrobromid vom Schmp. 264° nachweisen.

FRITZ KRÖHNKE*) und ISOLDE VOGT

Über Pseudobasen, VI¹⁾

meta-SUBSTITUTIONEN IM CHINOLIN- UND ISOCHINOLINKERN
VON PSEUDOBASEN-ADDUKTEN

Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander-A.G., ehem. Säckingen (Baden)
(Eingegangen am 25. Mai 1957)

Die Methyl- und Methylen-ke-ton-Addukte der Chinolinium- und Isochinolinium-Reihe lassen sich unter viel milderen Bedingungen im Kern bromieren als die zugrunde liegenden Cyclammoniumsalze. Während aus Isochinoliniumbasen mit ω -Chlor-acetophenon Addukte entstehen, die also mit Säuren rückläufig spaltbar sind, wirkt es auf Chinoliniumbasen in Alkohol zumeist substituierend ein, *meta*-ständig zum Stickstoff, wie die Spaltung mit Eisessig/Bromwasserstoffsäure zeigt. — Es wird ein Weg zur Einführung der Methylgruppe in die *p*-Stellung des Chinolinkerns mit Hilfe von Malodinitril aufgezeigt.

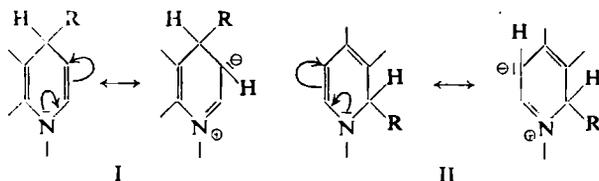
In den salzartigen *Methyl- und Methylen-ke-ton-Addukten* der Chinolinium- und Isochinolinium-Reihe²⁾ sind die Stellungen 3 bzw. 4 des Kations gemäß I bzw. II negativiert: durch *kationisches Brom* werden sie schon in der Kälte substituiert, weitaus leichter als in (Iso-)Chinoliniumsalzen selbst. So gibt das Desoxybenzoin-

*) Jetzige Anschrift: Gießen (Lahn), Ludwigstr. 21, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ V. Mitteil.: F. KRÖHNKE und H. L. HONIG, Chem. Ber. **90**, 2215 [1957].

²⁾ F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **600**, 211 [1956]. In den Formeln I und II sind die Reste R der Übersichtlichkeit halber in 4- bzw. 1-Stellung fixiert geschrieben.

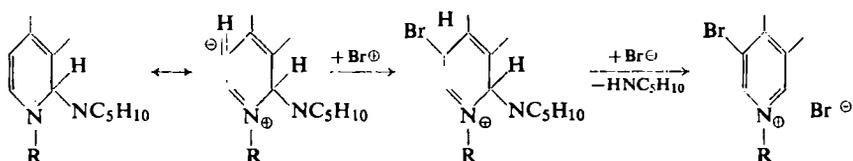
Addukt aus 2,6-Dichlorbenzyl-chinoliniumbase mit flüssigem Brom oder mit Bromdampf neben *ms*-Brom-desoxybenzoin und etwa 25 % d. Th. Benzil — der Mechanismus seiner Bildung wurde noch nicht aufgeklärt — das *N*-[2,6-Dichlor-benzyl]-3-brom-chinoliniumbromid in einer Ausbeute von 76 % d. Th. Seine Konstitution geht aus seiner Synthese aus 3-Brom-chinolin und 2,6-Dichlor-benzylbromid hervor.



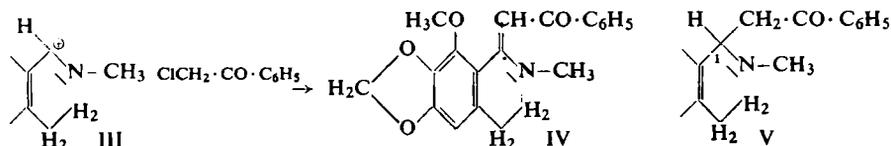
R = Desyl- usw.

Ebenso wurde das *N*-[2,4-Dichlor-benzyl]-4-brom-isochinoliniumbromid gewonnen (Ausb. 94 % d. Th.). Diese glatte Bromierung in der Kälte hat vielleicht auch ein gewisses präparatives Interesse. Sie gelingt ebenfalls bei dem Alkyläther der 2,6-Dichlorbenzylisochinolinium-Pseudobase und bei deren Reaktionsprodukt mit *Piperidin*.

Den Mechanismus der Einwirkung des Broms kann man, etwa im letzterwähnten Falle, wie folgt formulieren:



Substitutionen in den *meta*-Stellungen des mesomeren Chinolinium- und Isochinoliniumkerns haben wir später auch bei der Einwirkung von ω -Halogen-acetophenon beobachtet. Veranlaßt wurden diese Versuche durch einen anderen Gedanken. Um die bei Benzylchinolinium- und -isochinoliniumbasen mit Methylketon beobachtete Adduktbildung und folgende Dehydrierung in *einer* Operation möglich zu machen, vor allem auch, um der nicht immer leichten Auswahl des geeigneten Dehydrierungsmittels entoben zu sein, hofften wir, daß etwa ω -Chlor-acetophenon mit dem „mesomeren Kation“ unmittelbar zur Dehydroverbindung reagieren würde. Tatsächlich erhält man aus *Cotarnin*chlorid mit ω -Chlor-acetophenon/Alkali in fast 90 % d. Th. orangefarbene Prismen, deren Formel und Farbe sich mit einer Entstehung nach III \rightarrow IV erklären lassen.

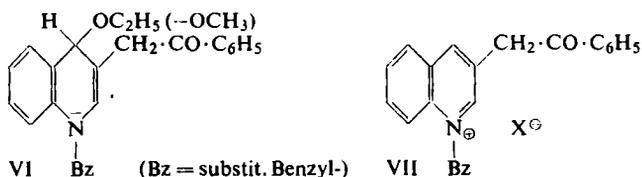


Die Methylenebase IV ist aus dem bekannten³⁾ Reaktionsprodukt des Acetophenons mit *Cotarnin* (Teilformel V) in Alkohol mit Nitrosodimethylanilin/Natron-

³⁾ C. LIEBERMANN und F. KROPP, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 211 [1904].

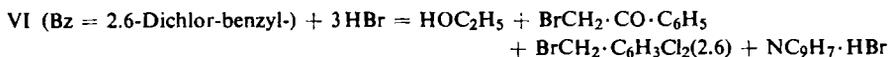
lauge auch in der Hitze nicht erhältlich, ebenfalls nicht mit Kaliumpermanganat/Aceton. In beiden Fällen wird das Oxydationsmittel nicht oder nur sehr langsam verbraucht, was übrigens zeigt, daß das Gelingen dieser Dehydrierung eine besondere Aktivierung des H-Atoms in der 1-Stellung von V erfordert, die der benachbarte Phenylkern offenbar nicht bewirkt. Aus dem gleichen Grunde sind die Addukte der Isochinolinium-Reihe durchweg nicht dehydrierbar⁴⁾.

Auf Benzyl-*chinolinium*basen (*o*- und *p*-Chlor-, 2,4-Dichlor-benzyl-) wirkt dagegen ω -Chlor-acetophenon in anderer Weise ein. Es kommt die gemäß I negativierte 3-Stellung zum Zuge. In alkoholischer Lösung bilden sich die äthoxylhaltigen sub-



stituierten Basen VI. Denn Säuren geben damit phenacylierte Salze VII, deren Spaltung mit Eisessig/Bromwasserstoffsäure⁵⁾ ein Phenacylchinolin liefert, das als Pikrat weder mit 2- noch mit 4-Phenacyl-chinolin-pikrat identisch ist und daher wohl nur das 3-substituierte Derivat sein kann.

Eine bemerkenswerte Ausnahme macht die *N*-[2,6-Dichlor-benzyl]-chinoliniumbase. Ihr Addukt mit ω -Chlor-acetophenon in Äthanol, wie das entsprechende in Methanol, geben zwar die mit VI übereinstimmende Summenformel, doch führt die Spaltung mit Eisessig/Bromwasserstoff bei 180° zu ω -Brom-acetophenon, 2,6-Dichlor-benzylbromid und quantitativ zu *Chinolin*:



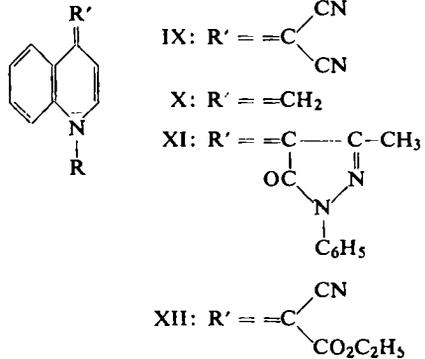
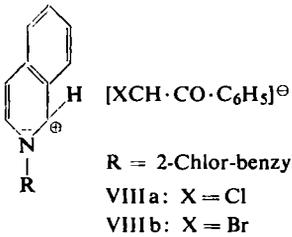
Schon beim Kochen mit Eisessig/Bromwasserstoff unter Rückfluß tritt ω -Brom-acetophenon auf, wie übrigens unter diesen Umständen als Nebenreaktion bei allen Basen der Formel VI.

Gegenüber *N*-Benzyl-*isochinolinium*-Basen verhält sich ω -Chlor-acetophenon anders als gegenüber *N*-Benzyl-*chinolinium*-Basen. So entsteht aus *o*-Chlorbenzyl-*isochinolinium*base damit in Alkohol ein äthoxylfreies, intensiv gelbes Produkt, das Chlor bzw. bei Verwendung von ω -Brom-acetophenon Brom enthält, und das mit Bromwasserstoffsäure das Ausgangssalz, neben Halogenacetophenon, zurückliefert. Es dürfte ihm daher Formel VIII zukommen. In der Tat wirkt Piperidin ein zum Phenacyl-piperidin; Nitrosodimethylanilin. dehydriert nicht. Die Doppelrolle des ω -Chlor-acetophenons, einmal als elektrophiles Agens, als $(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)^\oplus$ gegenüber I, zum andern gegenüber dem Benzyl-*isochinolinium*-Kation, als nucleophiler Partner, als $(\text{ClCH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)^\ominus$, erscheint bemerkenswert.

⁴⁾ F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. 600, 230 [1956].

⁵⁾ F. KRÖHNKE und K. ELLEGAST, Liebigs Ann. Chem. 600, 198 [1956]; F. KRÖHNKE und I. VOGT, ebenda 600, 228 [1956].

Malodinitril gehört zu den Verbindungen mit „aktivem“ Wasserstoff, die sich besonders leicht an Pyridinium-⁶⁾ und Chinoliniumbasen⁷⁾ addieren. Die primär ent-



R = substit. Dichlorbenzyl- in IX, XI und XII
 R = H in X

stehenden Dihydro-Addukte sind dabei nicht leicht zu fassen⁷⁾, da sie schon durch Luftdehydrierung die gelben bis gelbroten Dehydroverbindungen des Typus IX, und zwar in 50–70-proz. Ausbeute geben. Bemerkenswert an ihnen ist ihre Spaltung durch Eisessig/Bromwasserstoffsäure bei 180°. Sie führt unter Verseifung und Abspaltung *beider* Cyangruppen sowie der normalen⁵⁾ Entfernung des Benzylrestes zur Methylenbase X, die im sauren Milieu natürlich sofort *Lepidin-hydrobromid* entstehen läßt. Diese Art der Einführung einer Methylgruppe mit Hilfe von Malodinitril könnte sich in geeigneten Fällen als nützlich erweisen⁸⁾.

Als weitere Beispiele für spontane Dehydrierungen der Primär-Addukte („Dihydrokörper“) der Chinolinium-Reihe durch Luftsauerstoff bringt der Versuchsteil die Umsetzung von 2,4-Dichlorbenzyl-chinoliniumbase mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5), die schon bei 0° und ohne besondere Vorkehrungen in 82-proz. Ausbeute zur Dehydroverbindung (XI) führt, während die der gleichen Chinoliniumbase mit Cyanessigeste immerhin über 30% d. Th. am Dehydroprodukt XII ergibt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Einwirkung von Brom auf Chinolinium- und Isochinolinium-Addukte

N-[2,6-Dichlor-benzyl]-3-brom-chinoliniumperchlorat: 0,5 g Addukt aus *N*-[2,6-Dichlor-benzyl]-chinoliniumbase + *Desoxybenzoin*⁹⁾ und 0,5 ccm Brom läßt man bei 20° 1–2 Stdn. aufeinander einwirken. Nach Verdampfen des überschüss. Broms nimmt man in Aceton +

⁶⁾ F. KRÖHNKE und K. ELLEGAST, Liebigs Ann. Chem. **600**, 189, Tab. 2, Nr. 13 [1956].

⁷⁾ N. J. LEONARD und R. L. FOSTER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2110 [1952].

⁸⁾ Ein vergleichbares Verfahren beschreibt F. ADICKES, J. prakt. Chem. **161**, 271 [1943]; s. auch H. G. WALKER und CH. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1386 [1946], dort weitere Literatur; besonders aber J. BRUNKEN und G. BACH, Chem. Ber. **89**, 1363 [1956].

⁹⁾ F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **600**, 223 Nr. 20 [1956].

Alkohol auf und fällt mit Äther 0.35 g Spindeln (76 % d. Th.). Das *Perchlorat* daraus bildet aus viel heißem Alkohol Rhomboeder vom Schmp. 235–238°.

$[C_{16}H_{11}NCl_2Br]ClO_4$ (467.5) Ber. C 41.10 H 2.37 N 2.99 Gef. C 41.52 H 2.72 N 3.39

Das gleiche Salz wurde durch 50stdg. Stehenlassen von 1 g *2,6-Dichlor-benzylbromid* mit 1 ccm *3-Brom-chinolin* bei 85° gewonnen; Ausb. 1.8 g (98 % d. Th.). Nach Überführen ins *Perchlorat* und Umkristallisieren aus viel Alkohol kommen farblose Rhomboeder vom Schmp. 237–238°, Misch-Schmp. mit dem aus dem obigen Addukt gewonnenen *Perchlorat*: 236 bis 237°.

Die Behandlung des obigen Addukts mit Brom in Alkohol hatte keinen Erfolg.

Die entsprechende Behandlung des *N*-[2,6-Dichlor-benzyl]-chinolinium-acetons¹⁰⁾ ergab lediglich 2,6-Dichlorbenzyl-chinoliniumperchlorat (Schmp. und Misch-Schmp. 224–225°); die Bromsubstitution war also ausgeblieben, wahrscheinlich, weil zuerst die Methylgruppe des Acetons bromiert worden war und der entstandene Bromwasserstoff sofort spaltend auf das Addukt eingewirkt hatte.

N-[2,4-Dichlor-benzyl]-4-brom-isochinoliniumbromid: 1.95 g *N*-[2,4-Dichlor-benzyl]-isochinolinium-desoxybenzoin¹¹⁾ werden bei 20° 18 Stdn. im Exsikkator mit Brom-Dampf behandelt, wobei sich die Substanz verflüssigt. Nach Verjagen des Broms wird zweimal mit Aceton abgedampft, dann mit Äther digeriert, aus dem man 0.2 g (25 % d. Th.) an *Benzil* erhält (Schmp. und Misch-Schmp. 93–95°). Das vom Äther Ungelöste (1.7 g = 94 % d. Th.) bildet aus wenig Alkohol + wenig Wasser farblose, derbe Prismen vom Schmp. 255–256.5°.

$[C_{16}H_{11}NCl_2Br]Br$ (447.9) Ber. C 42.90 H 2.47 N 3.12 Gef. C 43.05 H 2.61 N 3.17

Perchlorat: Farblose, derbe Prismen aus Alkohol vom Schmp. 190–192°.

Die gleiche Behandlung mit Brom ließ das *N*-[2,4-Dichlor-benzyl]-isochinoliniumbromid¹²⁾ unverändert (Schmp. und Misch-Schmp. 206–208°). Das gleiche, kernbromierte Bromid entstand nach Schmp. und Misch-Schmp. a) aus dem *N*-[2,4-Dichlor-benzyl]-isochinolinium-acetophenon¹³⁾ unter gleichen Bedingungen; Ausb. an Rohprodukt: 75 % d. Th.; Schmp. aus viel Wasser 253–254°. Das mitentstandene *Phenacylbromid* wurde als Pyridiniumsalz (Schmp. und Misch-Schmp. 194–196°) nachgewiesen. Dagegen konnte bei der Einwirkung von Natriumhypobromitlösung sowie von Brom in Alkohol auf das Addukt nur das Ausgangssalz isoliert werden.

b) aus *N*-[2,4-Dichlor-benzyl]-isochinoliniumbromid¹²⁾ durch direktes Bromieren bei 180°.

c) aus 4-Brom-isochinolin¹⁴⁾ und 2,4-Dichlor-benzylbromid durch Kochen in wenig Aceton unter Rückfluß; Schmp. 258–259°.

Ganz entsprechend wurde das *N*-[2,6-Dichlor-benzyl]-isochinolinium-desoxybenzoin¹⁵⁾ mit Brom-Dampf bei 20° behandelt; Ausbeute (roh) 92 % d. Th. an *N*-[2,6-Dichlor-benzyl]-4-brom-isochinoliniumbromid; aus Wasser kristallisieren kurze, derbe Prismen vom Schmp. 195–197°; Verlust bei 70° 4 %, Wiederaufnahme 3 %; ber. für 1 H₂O: 3.8 %.

$[C_{16}H_{11}NCl_2Br]Br + 1 H_2O$ (465.9) Ber. C 41.24 H 2.81 N 3.01
Gef. C 41.68 H 3.03 N 2.98

Das *Perchlorat* bildet aus Alkohol farblose, 6seitige Tafeln vom Schmp. 232–233°.

10) F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **600**, 221, Nr. 1 [1956].

11) F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **600**, 223, Nr. 18 [1956].

12) F. KRÖHNKE und I. VOGT, Chem. Ber. **86**, 1507 [1953], Tafel 1, Nr. 8.

13) F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **600**, 222, Nr. 7 [1956].

14) J. J. CRAIG und W. E. CASS, J. Amer. chem. Soc. **64**, 783 [1942].

15) F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **600**, 223, Nr. 21 [1956].

Das gleiche kernbromierte Bromid entstand 1) bei der Behandlung von *N*-[2,6-Dichlor-benzyl]-1-piperidino-1,2-dihydro-isochinolin¹⁶⁾ mit gasförmigem Brom: 61 % d. Th.; Schmp. aus Alkohol 197–198°, Verlust bei 70° 3.5 %, Wiederaufnahme 3 %; 2) zu 80 % d. Th. bei der gleichen Behandlung des *N*-[2,6-Dichlor-benzyl]-isochinolinium-äthylats¹⁷⁾; Schmp. und Misch-Schmp. des Perchlorats: 232–233°.

II. Versuche mit Cotarnin

1-Phenacal-cotarnin (IV): 0.3 g Cotarninchlorid und 0.15 g ω -Chlor-acetophenon in 8 ccm Alkohol versetzt man bei 20° mit 0.2 ccm 10 *n* NaOH. Die Lösung wird sofort tiefrot und nach ca. 5 Stdn. kristallisieren gelbrote, schmale, 6seitige Tafeln aus: 0.28 g (ca. 84 % d. Th.). Aus Alkohol erhält man derbe, hell gelbrote Prismen vom Schmp. 116–118°.

$C_{20}H_{19}O_4N$ (337.3) Ber. C 71.21 H 5.68 N 4.15
Gef. C 71.64, 71.15 H 5.76, 6.01 N 4.21

Das gleiche Produkt (Schmp. 114–116°, Misch-Schmp. 115–116°) entstand in einer Ausbeute von 75 % d. Th. bei Verwendung von ω -Brom- statt ω -Chlor-acetophenon. – In allen diesen Fällen eignete sich ω -Chlor-acetophenon besser als ω -Brom-acetophenon.

Durch Lösen von IV in Alkohol und Zugabe von Wasser und Perchlorsäure, Umkristallisieren des Kristallisats aus Alkohol/Wasser + Perchlorsäure erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 146–148° des *1-Hydroxy-1-phenacyl-cotarnin-hydroperchlorats*.

$C_{20}H_{21}O_5N \cdot HClO_4$ (455.8) Ber. C 52.70 H 4.86 N 3.07
Gef. C 52.33 H 5.11 N 3.12, 3.18

Das entsprechende *Hydrobromid*, aus der Base in Alkohol mit *n* Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet aus Alkohol/Wasser + etwas HBr farblose Nadeln, die bei 80° 2.8 % verlieren, danach nichts wieder aufnehmen; Schmp. 152–154°.

$C_{20}H_{21}O_5N \cdot HBr$ (436.3) Ber. C 55.05 H 5.08 N 3.21 Gef. C 54.88 H 5.26 N 3.22

III. Bildung von Basen des Typus VI aus ω -Chlor-acetophenon und *N*-Chlorbenzyl-chinoliniumbromid in Alkohol

Allgemeine Darstellung: 3 mMol substit. Benzyl-chinoliniumbromid und 4 mMol ω -Chlor-acetophenon, in 30 ccm Äthanol oder Methanol gelöst, versetzt man bei 0° mit 0.7 ccm 10 *n* NaOH. Bei 0° kristallisiert nach einiger Zeit das Produkt (Typus VI), meist mit Natriumchlorid verunreinigt, aus; man wäscht gut mit Wasser und kristallisiert aus Alkohol oder Alkohol/Dioxan um. – Die Perchlorate mit dem Kation gemäß VII erhält man durch Lösen der Basen VI in Alkohol und Zugabe von *n* Perchlorsäure bei 20°.

N-[2-Chlor-benzyl]-3-phenacyl-chinolinium-äthylat: Ausb. 71 % d. Th.; aus viel Alkohol kristallisieren rhombische Tafeln vom Schmp. 145–147°.

$C_{26}H_{24}O_2NCl$ (417.9) Ber. C 74.72 H 5.78 N 3.35 Gef. C 74.68 H 5.82 N 3.19

daraus *N*-[2-Chlor-benzyl]-3-phenacyl-chinoliniumperchlorat: aus Alkohol Rautenblättchen vom Schmp. 155–157°.

$[C_{24}H_{19}ONCl] ClO_4$ (472.3) Ber. C 61.03 H 4.05 N 3.03 Gef. C 61.38 H 4.13 N 3.06

¹⁶⁾ F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **600**, 224, Nr. 2 [1956].

¹⁷⁾ F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **600**, 227 [1956].

Das entsprechende *Bromid*, aus dem Äthylat durch Verreiben mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure, dann Aufnehmen in wenig Alkohol und Wasser gewonnen, bildet winzige, fahlgelbe Kristalle vom Schmp. 206–207°.

[C₂₄H₁₉ONCl] Br (452.7) Ber. C 63.67 H 4.23 N 3.04 Gef. C 62.83 H 4.43 N 3.12

N-[4-Chlor-benzyl]-3-phenacyl-chinolinium-äthylat: Ausb. 96 % d. Th.; aus Alkohol kommen farblose, rautenförmige Tafeln vom Schmp. 135–137°.

C₂₆H₂₄O₂NCl (417.9) Ber. C 74.72 H 5.78 N 3.35 OC₂H₅ 10.78
Gef. C 74.49, 74.27 H 6.24, 5.52 N 3.25, 3.36 OC₂H₅ 10.43

daraus *N*-[4-Chlor-benzyl]-3-phenacyl-chinoliniumperchlorat: aus Alkohol glänzende, farblose Täfelchen vom Schmp. 192–194°.

[C₂₄H₁₉ONCl] ClO₄ (472.3) Ber. C 61.03 H 4.05 N 3.03 Gef. C 60.85 H 4.27 N 2.90

Das entsprechende *Bromid*, aus dem Äthylat durch Verreiben mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure, dann Alkoholzugabe gewonnen, bildet aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. (getrocknet) 165–168°; Verlust bei 60° 3.3 %, langsame Wiederaufnahme 1 %, ber. für 1/2 H₂O: 1.9 %.

[C₂₄H₁₉ONCl] Br + 1/2 H₂O (461.7) Ber. C 62.44 H 4.37 N 3.03
Gef. C 62.39 H 4.32 N 3.10

Durch Lösen des Bromids in wenig Piperidin und Fällen mit Wasser fallen gelbe Mikrokristalle, die aus Pyridin/Methanol gelbe Prismen vom Schmp. 215–216° bilden; es liegt wohl das *Enolbetain* vor (Ber. N 3.76 Gef. N 4.19).

N-[2,4-Dichlor-benzyl]-3-phenacyl-chinolinium-äthylat: Ausb. 78 % d. Th. Man kristallisiert zweimal aus Alkohol um zu farblosen, domatischen Prismen vom Schmp. 140–143° (getrocknet); Verlust bei 70°: 3.1 %, keine Wiederaufnahme.

C₂₆H₂₃O₂NCl₂ (452.3) Ber. C 69.04 H 5.13 N 3.10
Gef. C 68.86, 69.25 H 5.10, 5.30 N 3.18, 3.02

N-[2,4-Dichlor-benzyl]-3-phenacyl-chinoliniumperchlorat: aus Alkohol Drusen winziger Blättchen vom Schmp. 174–176°.

[C₂₄H₁₈ONCl₂] ClO₄ (506.7) Ber. C 56.89 H 3.58 N 2.76 Gef. C 57.29 H 3.89 N 2.70

N-[2,6-Dichlor-benzyl]-3-phenacyl-chinolinium-methylat: Ausb. theoretisch; aus viel Methanol + wenig Dioxan kommen farblose, 6seitige, schmale Täfelchen vom Schmp. 186 bis 187°, die bis 50° einen geringen Verlust zeigen.

C₂₅H₂₁O₂NCl₂ (438.3) Ber. C 68.51 H 4.83 N 3.20 OCH₃ 7.08
Gef. C 68.39 H 5.10 N 3.03 OCH₃ 6.96

Das entsprechende *Äthylat* (Ausb. 96 % d. Th.) bildet aus 50 Tln. Alkohol/Dioxan (3:2) nadeldünne Prismen vom Schmp. 195–196°.

C₂₆H₂₃O₂NCl₂ (452.3) Ber. C 69.04 H 5.13 N 3.10 OC₂H₅ 9.96
Gef. C 68.79, 68.84 H 5.25, 4.90 N 3.06, 2.98 OC₂H₅ 9.68

Beim Verreiben mit *n* Perchlorsäure/Aceton bleibt die offenbar sehr schwache Base unverändert.

IV. Spaltungen mit Eisessig/Bromwasserstoffsäure

3-Phenacyl-chinolin-pikrat: 0.3 g *N*-[2,4-Dichlor-benzyl]-3-phenacyl-chinolinium-äthylat erhitzt man mit 2 ccm Eisessig und 1 ccm 68-proz. Bromwasserstoffsäure in einer Ampulle

1 Stde. auf 180°; danach versetzt man mit Wasser und äthert aus. Mit Pikrinsäure kristallisieren aus der wäßr. Lösung gelbe Prismen: 0.15 g (ca. 50 % d. Th.); Schmp. aus Aceton (gelbe Prismen): 203–204°.

Misch-Schmp. mit Chinolin-pikrat (Schmp. 202–203°): 170–176°. Misch-Schmp. mit 2-Phenacyl-chinolinium-pikrat (Schmp. 174–174.5°¹⁸⁾): 165–167°. – Misch-Schmp. mit 4-Phenacyl-chinolinium-pikrat (Schmp. 190°¹⁸⁾): 171–173°.

$C_{17}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ (476.4) Ber. C 57.98 H 3.38 N 11.76
Gef. C 57.61 H 3.61 N 11.45 (nach Verlust von 4.6 %)

Die Spaltung des zugehörigen *Perchlorats* (Schmp. 174–176°) ergab 86 % d. Th. an 3-Phenacyl-chinolin-pikrat. In der Ätherschicht (s. oben) wurde außerdem das 2,4-Dichlorbenzylbromid als Pyridiniumsalz (Schmp. und Misch-Schmp. 204–206°) nachgewiesen.

Ebenso verlief die Spaltung des *N*-[4-Chlor-benzyl]-3-phenacyl-chinolinium-äthylats; Ausbeute an 3-Phenacyl-chinoliniumperchlorat 44 % d. Th. Aus Alkohol erhält man schmale, cremefarbene Blättchen vom Schmp. 194°.

$C_{17}H_{13}ON \cdot HClO_4$ (347.7) Ber. C 58.72 H 4.06 N 4.03
Gef. C 58.73 H 4.08 N 4.05

Misch-Schmp. mit dem 2-Phenacyl-chinoliniumperchlorat (kaum-gelbe Prismen aus Alkohol vom Schmp. 180–182°): 150–158°. Misch-Schmp. mit dem 4-Phenacyl-chinoliniumperchlorat (fahlgelbe Polyeder und Rautentafeln vom Schmp. 208–209°): 160–170°.

Isoliert man als *Pikrat*, so ist die Ausbeute 85 % d. Th. an gelben Prismen aus Alkohol vom Schmp. 200–201°, Misch-Schmp. mit obigem *Pikrat* vom Schmp. 203–204°: 199–201°.

$C_{17}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ (476.4) Ber. C 57.98 H 3.38 N 11.76
Gef. C 58.00 H 3.82 N 11.60

Bei der Spaltung des *N*-[2,6-Dichlor-benzyl]-3-phenacyl-chinolinium-äthylats mit Eisessig/Bromwasserstoffsäure bei 180° erhielt man, nach Verwässern, Ausäthern und Pikrinsäure-Zugabe, in quantitativer Ausbeute *Chinolin-pikrat* vom Schmp. und Misch-Schmp. 199–201°.

V. Umsetzung von Isochinolinumbasen mit ω -Halogen-acetophenon

N-[2-Chlor-benzyl]-isochinolinium- ω -chloracetophenon (VIIIa): 0.35 g (1 mMol) *N*-[2-Chlor-benzyl]-isochinoliniumbromid und 0.3 g (2 mMol) ω -Chlor-acetophenon in 8 ccm Alkohol versetzt man bei 20° mit 0.2 ccm 10 *n* NaOH. Sofort kristallisieren zitronengelbe Tafeln aus, die mit reichlich Wasser gewaschen werden: 0.4 g (theoret. Ausb.). Aus Alkohol erhält man zitronengelbe, glänzende Rautentafeln vom Schmp. 123–125°, die in Äther unlöslich sind.

$C_{24}H_{19}ONCl_2$ (408.3) Ber. C 70.60 H 4.69 N 3.43 Gef. C 70.89 H 4.87 N 3.75

Mit Perchlorsäure entsteht das Ausgangsperchlorat, Schmp. und Misch-Schmp. 115 bis 117°. – *p*-Nitrobenzylbromid setzt sich nicht wie ω -Chlor-acetophenon um.

N-[2-Chlor-benzyl]-isochinolinium- ω -bromacetophenon (VIIIb): Bei Verwendung von ω -Brom- statt ω -Chlor-acetophenon ist die Ausbeute geringer; Schmp. 118–119°. Aus Alkohol kristallisieren sattgelbe Rhomboeder, die etwas tiefer, bei 107–109°, schmelzen (Schmelze rot).

$C_{24}H_{19}ONClBr$ (452.7) Ber. C 63.67 H 4.23 N 3.02 Gef. C 64.13 H 4.55 N 2.99

¹⁸⁾ F. KRÖHNKE und I. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **600**, 238 [1956].

VI. Malodinitril-Dehydroverbindungen (IX) und deren Spaltung zu X

N-[2.4-Dichlor-benzyl]-1.4-dihydro-4-[dicyan-methylen]-chinolin (IX, R = 2.4-Dichlor-benzyl-): 2.2 g *N*-[2.4-Dichlor-benzyl]-chinoliniumbromid und 0.61 g Malodinitril (1:1 $\frac{1}{2}$ Moll.) in 45 ccm Alkohol versetzt man bei 20° mit 3 ccm 2*n* NaOH. Bei 0° kristallisieren nach kurzer Zeit fahlgelbe Prismen aus, die ganz überwiegend aus der Dihydro-Verbindung *N*-[2.4-Dichlor-benzyl]-1.4-dihydro-4-[dicyan-methyl]-chinolin bestehen; Schmp. 105–107°, Ausb. über 90% d. Th.

$C_{19}H_{13}N_3Cl_2$ (354.2) Ber. C 64.42 H 3.70 Gef. C 63.88 H 4.06

Diese Dihydrobase gibt mit Perchlorsäure das *N*-[2.4-Dichlor-benzyl]-chinoliniumperchlorat vom Schmp. und Misch-Schmp. 214–215° zurück. — Beim Kochen mit Aceton geht sie in orangebraune Prismen über — unter Dehydrierung durch die Luft —, die aus Alkohol, dann aus Aceton, gelbrote, 6seitige Täfelchen vom Schmp. 262° liefern.

$C_{19}H_{11}N_3Cl_2$ (352.2) Ber. C 64.79 H 3.15 N 11.93 Gef. C 64.38 H 3.29 N 11.99

Spaltung: 1 g des Dehydroderivats (Typus IX) in 5 ccm Eisessig/Bromwasserstoffsäure erhitzt man in der Ampulle 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 180° (Vorsicht beim Öffnen, starker Druck!). Man gibt Äther hinzu und isoliert 0.38 g (ca. 60% d. Th.) an Lepidin-hydrobromid. Nach Wasserzugabe zur Mutterlauge wird die Ätherschicht, die das 2.4-Dichlor-benzylbromid enthält, abgehoben und die wäßr. Schicht mit Pikrinsäure versetzt: 0.4 g Lepidin-pikrat (ca. 40% d. Th.), in das auch das obige Hydrobromid verwandelt wird. Schmp. (aus Alkohol) und Misch-Schmp. mit Lepidin-pikrat 211–213°.

$C_{10}H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$ (372.3) Ber. N 15.05 Gef. N 15.27

Das entsprechende Dehydroderivat aus [3.4-Dichlor-benzyl]-chinoliniumbromid und Malodinitril wurde ebenso wie oben dargestellt; Ausb. 70% d. Th. Es bildet aus Aceton gelbe, spindelförmige Kristalle vom Schmp. 253.5°, die stark reibungs elektrisch sind.

$C_{19}H_{11}N_3Cl_2$ (352.2) Ber. C 64.79 H 3.15 N 11.93 Gef. C 64.87 H 3.00 N 11.92

Das entsprechende 2.6-Dichlor-benzyl-Dehydroderivat, Ausb. 67% d. Th., bildet aus Aceton/Dioxan (1:1), dann aus viel Benzol, sattgelbe Prismen vom Schmp. 288–289°.

$C_{19}H_{11}N_3Cl_2$ (352.2) Ber. C 64.79 H 3.15 N 11.93 Gef. C 64.94 H 3.22 N 11.77

Die Dehydroderivate mit Malodinitril scheinen keine stabilen Salze mit Mineralsäuren zu geben.

VII. Weitere durch Luftpoxidation entstehende Dehydroverbindungen

N-[2.4-Dichlor-benzyl]-4-[1-phenyl-3-methyl-5-oxo-pyrazolylden-(4)]-1.4-dihydro-chinolin (Typus XI): 1.1 g (3 mMol) *N*-[2.4-Dichlor-benzyl]-chinoliniumbromid und 0.5 g (3 mMol) 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in 25 ccm Alkohol versetzt man bei 20° mit 1.5 ccm 2*n* NaOH. Nach 24stdg. Aufbewahren bei 0° filtriert man 1.18 g (82% d. Th.) rotbraune Prismen ab. Aus Methanol (Tierkohle!) erhält man rote Prismen, die beim Trocknen bei 70° 4.1% verlieren, dann beim Liegen an der Luft 3.7% wieder aufnehmen; ber. für 1 H₂O: 3.7%; dabei wird die tief weinrote Farbe wieder heller rot. Schmp. 195–197°.

$C_{26}H_{19}ON_3Cl_2 + H_2O$ (478.3) Ber. C 65.29 H 4.42 N 8.78
Gef. (lufttr.) C 64.88 H 4.49 N 8.80

N-[2.4-Dichlor-benzyl]-4-[carbäthoxy-cyan-methylen]-1.4-dihydro-chinolin (Typus XII): 1.1 g *N*-[2.4-Dichlor-benzyl]-chinoliniumbromid und 0.4 ccm Cyanessigeste in 15 ccm Alkohol versetzt man bei 20° mit 1.5 ccm 2*n* NaOH; das damit gefällte Harz kristallisiert aus Alkohol:

0.37 g (31 % d. Th.). Das Dehydroderivat bildet aus Alkohol gelbrote, spindelförmige Prismen, die langsam in 4seitige, gelbrote Tafeln übergehen; Schmp. 240–241°, vorher sinternnd.

$C_{21}H_{16}O_2N_2Cl_2$ (399.2) Ber. C 63.18 H 4.04 Gef. C 62.78 H 4.12

FRITZ KRÖHNKE *)

CYCLISCHE UND NICHT-CYCLISCHE TIEFFARBIGE SALZE¹⁾

Aus dem Dr. A. Wander-Forschungsinstitut, Säckingen (Baden)**)

(Eingegangen am 28. Juni 1957)

An einem großen, z. T. bekannten Tatsachenmaterial werden konstitutionelle Ursachen für das Auftreten farbvertiefter Salze erörtert. Außer einem leicht polarisierbaren Anion ist ein elektrophiles Kation erforderlich. Die Erscheinung ist nicht auf cyclische Oniumsalze beschränkt, sondern tritt auch bei geeignet gebauten nicht-cyclischen quartären Ammonium-, ferner bei Thiuronium- und Diazoniumsalzen auf.

Die Tieffarbigkeit von Hexacyanoferraten(II), Jodiden, Rhodaniden usw. mit Kationen des Pyridinium-Typus war an einem umfangreichen, experimentellen Material so erklärt worden, daß sich in diesen Salzen der normalen Ionenbeziehung eine zu ihr *gegensinnige* Acceptor-Donator-Beziehung überlagert²⁾. Sie wird durch Elektrophilie des Kations und durch das Oxydationspotential des Anions, dessen „Elektrophobie“, in gleicher Weise veranlaßt. Aus dieser Erkenntnis ergab sich der zwingende Schluß, daß der besondere Charakter der Pyridinium- usw. Kationen nur mittelbar für die Bathochromie***) verantwortlich sein kann, und daß daher auch Salze mit geeignet gebauten anderen Kationen die gleichen Charakteristika, insbesondere die Farbvertiefung gegenüber den Sulfaten usw., aufweisen sollten³⁾. Tatsächlich enthält die Literatur weit verstreut zahlreiche Angaben über tieffarbige Salze von pyridinähnlichen Basen. Einige wenige Beispiele seien angeführt, vor allem von solchen Jodiden und Hydrojodiden, bei denen vergleichbare Angaben über die zugehörigen (Hydro-)Chloride zufällig vorliegen.

*) Jetzige Anschrift: Chemisches Institut der Justus Liebig-Universität Gießen, Gießen (Lahn), Ludwigstraße 21.

¹⁾ Zugl. VI. Mitteil. über „Bathochromie durch Salzbildung“; V. Mitteil.: F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **88**, 863 [1955].

***) Jetzt in Freiburg i. Br.-Zähringen.

²⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **87**, 1129 [1954]; Chem. Techn. **7**, 563 [1955].

****) Unter „Bathochromie“ wird im folgenden, wie auch in unseren früheren Arbeiten, stets Verschiebung der Lichtabsorption nach längeren, unter „Hypsochromie“ die nach kürzeren Wellen verstanden.

³⁾ F. KRÖHNKE, Vortrag vor der GDCh, Ortsgruppe Mainz, am 29. 5. 1952; vgl. Angew. Chem. **64**, 401 [1952].