

Helmut Quast und Edeltraud Schmitt

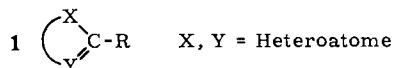
Eine einfache Synthese von Benzazoliumsalzen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 7. August 1968)

Unter sehr milden Bedingungen gelingt die Darstellung von Benzimidazolium- und Benzthiazoliumsalzen aus Carbonsäuren und *o*-substituierten *N*-Methyl-anilinen. Mit Ferrocen-carbonsäure wurde ein Vertreter der bisher unbekanntenen Metall- π -Komplexe der Heteroanaloge des Sesquifulvalens erhalten.

Eine große Zahl von Heterocyclen der allgemeinen Formel **1** läßt sich aus bifunktionellen Verbindungen darstellen, wobei das Kohlenstoffatom zwischen den beiden Heteroatomen auf der Oxydationsstufe der Carbonsäure eingeführt wird¹⁾. Außer



den Carbonsäuren selbst und ihren gebräuchlichsten Derivaten sind vor allem in neuerer Zeit Orthoester²⁾, Imidsäureestersalze³⁾ und Carbonsäureamidchloride⁴⁾ dazu verwendet worden. Dabei variieren die Reaktionsbedingungen häufig entsprechend der Reaktivität des Carbonsäureabkömmlings. Stets besteht der erste Schritt in einer Acylierung eines der beiden Heteroatome zu einer (in manchen Fällen isolierbaren) Zwischenstufe, die den Ring meist leicht unter dem Einfluß von Säuren schließt. Die Verwendung von Reagentien zur Aktivierung von Carboxylgruppen, die im Zusammenhang mit Peptidsynthesen entwickelt wurden^{5,6)}, sollte die Darstellung von Heterocyclen vom Typ **1** sehr vereinfachen.

Besonders geeignet erschien uns die Methode der gemischten Anhydride aus Carbonsäuren und Kohlensäurehalbestern, die kürzlich genau ausgearbeitet wurde⁶⁾. Wir haben daher auf diesem Wege einige Benzazoliumsalze synthetisiert (Tab.).

¹⁾ K. Hofmann in *A. Weissberger*, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. IV, Interscience Publishers, New York 1953; L. C. Behr, ebenda, Bd. XVII, 1962; W. L. F. Armarego, ebenda, Bd. XXIV, 1967; R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Bd. V, 1957; Bd. VII, 1961, Wiley & Sons, New York.

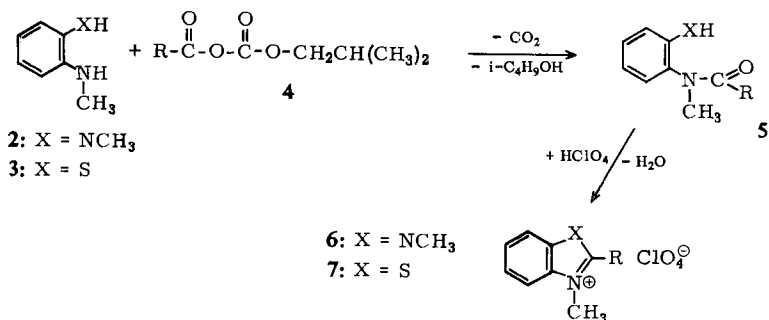
²⁾ C. Ainsworth, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1148 (1955).

³⁾ H. Weidinger und J. Kranz, Chem. Ber. **96**, 1049, 1059, 1064 (1963); R. Roger und D. G. Neilson, Chem. Reviews **61**, 179 (1961).

⁴⁾ H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. **96**, 2671 (1963).

⁵⁾ M. Bodanzky und M. A. Ondetti, Peptide Synthesis, Interscience Publishers, New York 1966; B. Belleau und G. Malek, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1651 (1968).

⁶⁾ G. W. Anderson, J. E. Zimmerman und F. M. Callahan, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5012 (1967).



Benzazoliumperchlorate vom Typ 6 bzw. 7

	R	% Ausb.	Schmp.
6a	Cyclopropyl	71	192–193°
6b	Cyclobutyl	78	169.5–171.5°
6c	Cyclopentyl	77	230.5–231.5°
6d	Cyclohexyl	19	295–298° ^{c)}
6e	Isopropyl	24	237–238°
6f	Styryl ^{a)}	47	270–273° ^{c)}
7a	Cyclopropyl	77	102–103°
7b	Cyclobutyl	69	147–147.5°
7c	Cyclopentyl	74	139.5–140.5°
7d	Cyclohexyl	75	147.5–149°
7f	Styryl ^{a)}	70	236–239.5°
7g	β-Chlor-styryl	57; 24 ^{b)}	229–232°
7h	Ferrocenyl	39	> 350°
7i	Pyridyl-(2)	85	197–197.5°
7j	Pyridyl-(3)	64	215–216°
7k	Pyridyl-(4)	78	231–232°

a) Tetrafluorborat. b) Aus Phenylpropionsäure. c) Korrigiert.

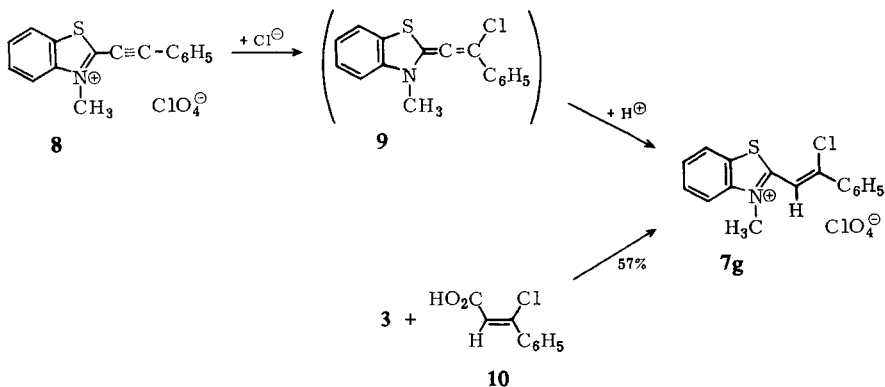
Wie bei der Peptidsynthese⁶⁾ wurden die gemischten Anhydride **4** mit Chlorameisensäure-isobutylester und *N*-Methyl-morpholin in Tetrahydrofuran bei -18 bis -20° bereitet und in situ mit dem *o*-substituierten *N*-Methyl-anilin **2** bzw. **3** umgesetzt. Die Acylierung vollzieht sich bereits bei tiefer Temperatur (ca. -10°), wodurch Folgereaktionen von **5** (z. B. bei der Darstellung von **7g** aus *trans*-β-Chlor-zimtsäure) weitgehend vermieden werden können. **5** schließt bei Zugabe von Perchlorsäure oder Tetrafluoroborsäure augenblicklich den Ring⁷⁾, im Falle der farbigen Verbindungen **7f** und **7h** leicht erkennbar. Das von der Bildung des Anhydrids **4** herrührende, im Reaktionsgemisch vorhandene *N*-Methyl-morpholin-hydrochlorid reicht offenbar nicht als Protonenquelle aus. Die Benzazoliumsalze **6** bzw. **7** fielen kristallin und bereits ziemlich sauber an und waren meist nach einmaligem Umkristallisieren analysenrein.

⁷⁾ Kinetik des Ringschlusses bei Benzthiazoliumsalzen: *H. Vorsanger*, Bull. Soc. chim. France **1967**, 556.

Alkyl- und aromatische Carbonsäuren lieferten glatt die erwarteten Produkte (Ausnahmen s. unten). Dabei zeigt das deutliche Absinken der Ausbeute beim Übergang von der Cyclopentyl- (**6c**) zur Cyclohexyl- (**6d**) und Isopropylverbindung (**6e**), daß ab einer gewissen Größe des 2-Substituenten der Ringschluß zu Benzimidazolium-Ionen **6** sterisch gehindert ist. Das ist wohl zum Teil die Ursache dafür, daß das 1.3-Dimethyl-2-phenyl-benzimidazolium-Kation (**6**, R = C₆H₅)⁸⁾ sich auch unter verschärften Bedingungen (Erhitzen in Gegenwart von Perchlorsäure bzw. Verwendung wasserfreier Fluorsulfonsäure) nicht bildete. Ebenso wenig konnte **6**, R = Ferrocenyl, erhalten werden. Vielmehr wurden 70% der eingesetzten Ferrocencarbonsäure zurückgewonnen.

Eine andere Ursache für das Ausbleiben des Ringschlusses kann die geringere Nucleophilie des Heteroatoms X in **5** sein. So ist von *o*-[Methyl-acyl-amino]-phenolen (**5**, X = O) bekannt, daß sie selbst im wasserfreien Medium mit starken Säuren keine *N*-Methyl-benzoxazoliumsalze liefern⁹⁾. Schließlich kann die **5** entsprechende Zwischenstufe selbst so reaktiv sein, daß sie bereits mit dem in der Reaktionslösung vorhandenen Isobutylalkohol unter Esterbildung reagiert. Daher sind aus den gemischten Anhydriden **4** und *o*-Phenylendithiol unter den hier verwendeten Versuchsbedingungen keine 1.3-Benzodithioliumsalze¹⁰⁾ erhältlich.

Während in allen anderen Fällen die NMR- und Elektronenspektren der Verbindungen der Erwartung entsprachen, wurde aus Phenylpropionsäure ein Perchlorat gewonnen, dem nicht die Struktur **8**¹¹⁾, sondern aufgrund von Analyse, NMR- und



Elektronenspektrum die Konstitution **7g** zukommen konnte. Diese Vermutung ließ sich leicht durch die unabhängige Synthese von **7g** aus *trans*- β -Chlor-zimtsäure (**10**) bestätigen. Es erscheint denkbar, daß die in **8** stark polarisierte Dreifachbindung über die Zwischenstufe **9** ein Mol Salzsäure addiert hat.

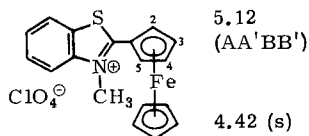
⁸⁾ H. Quast und E. Schmitt, Chem. Ber. **101**, 4012 (1968).

⁹⁾ L. M. Clark, J. chem. Soc. [London] **1926**, 232.

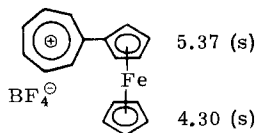
¹⁰⁾ H. Prinzbach und E. Futterer in A. R. Katritzky und A. J. Boulton, Advances in Heterocyclic Chemistry, Bd. 7, S. 39, Academic Press, New York und London 1966.

¹¹⁾ A. I. Kiprianov und Ya. Shtets, J. allg. Chem. (russ.) **33**, 3519 (1963), C. A. **60**, 10839 (1964).

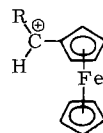
Die Verwendung von Ferrocencarbonsäure führte zu einem intensiv farbigen, explosiven Perchlorat **7h**, dessen violettrote Lösungen extrem lichtempfindlich sind. Dieser unseres Wissens erste Vertreter der Metall- π -Komplexe der Heteroanaloga des Sesquifulvalens^{10,12)} ist dem kürzlich beschriebenen carbocyclischen π -Komplex



$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CN}}$ 524 nm, $\log \epsilon$ 3.43

7h

$\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$ 700 nm, $\log \epsilon$ 3.7

11¹³⁾**12**

11¹³⁾ an die Seite zu stellen, wie das Elektronenspektrum und insbesondere das NMR-Spektrum lehrt: Die chemischen Verschiebungen der Protonen des Ferrocenylrests (ppm, in Acetonitril relativ TMS) von **7h** und **11** liegen im gleichen Bereich, und der Abstand zwischen den Zentren der beiden zum AA'BB'-System gehörenden Multipletts des substituierten Ferrocenfünftrings, $\Delta\nu = \nu(\text{H}_{2,5}) - \nu(\text{H}_{3,4})$, ist in **7h** ähnlich klein (13 Hz) wie in **11** (ca. 2 Hz). Für Ferrocenyl-Carboniumionen vom Typ **12** beträgt dagegen $\Delta\nu$ 66 (**12**, R = Phenyl) bis 97 Hz (**12**, R = H)¹⁴⁾.

Die beschriebenen Cycloalkylbenzazolium-perchlorate sind bequem zugängliche, stabile Systeme, an denen sich die Einflüsse der Cycloalkylgruppen auf NMR- und Elektronenspektren und das polarographische Verhalten untersuchen lassen. Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Wir danken Herrn Professor S. Hünig für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte wurden größtenteils unter Verwendung eines geeichten Anschütz-Thermometers in dem Gerät der Fa. Büchi bestimmt und sind unkorrigiert. Einige wurden nach Kofler bestimmt (jeweils vermerkt). Elektronenspektren wurden mit dem Cary 14 in Acetonitril (Angaben in nm (ϵ)), IR-Spektren mit dem Beckman Gerät IR 10 (Eichung mit Polystyrol) aufgenommen. NMR-Spektren wurden mit dem Varian-A 60 gemessen und in Acetonitril intern, in Trifluoressigsäure extern gegen TMS standardisiert (chemische Verschiebungen in ppm, TMS = 0).

Reagentien

Tetrahydrofuran wurde über Lithiumaluminiumhydrid destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. N-Methyl-morpholin wurde über Kaliumhydroxid getrocknet, über eine 30-cm-Kolonnen mit Maschendrahringen fraktioniert (Sdp.₇₃₉ 114.3–115.1°) und über Natrium aufbewahrt.

¹²⁾ H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961); J. A. Berson, E. M. Eveleth, jr. und Z. Hamlet, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2887 (1965); E. D. Bergmann, Chem. Reviews **67**, 41 (1967).

¹³⁾ M. Cais und A. Eisenstadt, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5468 (1967).

¹⁴⁾ M. Cais, J. J. Dannenberg, A. Eisenstadt, M. J. Levenberg und J. H. Richards, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 1695; M. Cais, Organomet. Chem. Rev. **1**, 435 (1966); s. a. Fußnote 10) in Lit.¹³⁾.

N,N'-Dimethyl-*o*-phenylendiamin (**2**)¹⁵: Aus 47.3 g (0.4 Mol) Benzimidazol erhaltenes rohes 1,3-Dimethyl-benzimidazolium-perchlorat⁸) wurde mit 64 g (1.6 Mol) Natriumhydroxid in 450 ccm Wasser unter Stickstoff 1 Stde. zum Sieden erhitzt, das entstandene Öl durch Wasserdampfdestillation abtrennt und mit Methylchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurden 41.7 g (77%) blaßgelbes Öl erhalten. Nach Destillation 28.1 g farblose Nadeln, Sdp._{0.05} 75–77°.

o-Methylamino-thiophenol (**3**) wurde durch Spaltung von 1 Mol 3-Methyl-benzthiazolinthion-(2) mit 6 Mol Kaliumhydroxid erhalten, wobei man zweckmäßig statt in Äthanol¹⁶) in 2 l Glykolmonomethyläther unter Stickstoff erhitzt. Nach 2.5 Stdn. wurde das Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation entfernt, die Reaktionsmischung mit konz. Salzsäure auf pH 4–5 eingestellt, **3** durch Wasserdampfdestillation isoliert und i. Vak. destilliert. Ausb. 70–80% blaßgelbes Öl vom Sdp.₁₀ 110–112°.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Benzazoliumsalze **6** bzw. **7**: Unter Reinststickstoff wurden 10 mMol Carbonsäure in 5 ccm (im Falle von **7f**–**7k** in 10 ccm) Tetrahydrofuran mit 1.03–1.05 g (10.2–10.4 mMol) *N*-Methyl-morpholin versetzt und unter magnetischem Rühren auf –18 bis –20° abgekühlt. Es wurden 1.43–1.50 g (10.5–11.0 mMol) Chlorameisensäure-isobutylester und nach 5–15 Min. 10.5–11.0 mMol **2** bzw. **3** zugegeben. Nach 5 Min. wurde das Kältebad entfernt und die Mischung 0.5–0.75 Stdn. gerührt. Danach wurden bei **6f** und **7f** 20 ccm Tetrafluoroborsäure (*d* = 1.22), bei **7g** 20 ccm 60proz. Perchlorsäure, bei **7k** 5 ccm Eisessig und 30 ccm 2*n* NaClO₄, in allen anderen Fällen nacheinander 2 ccm Perchlorsäure und 30 ccm 2*n* NaClO₄ zugetropft, über Nacht auf 0° abgekühlt, abgesaugt, mit Eiswasser und Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeuten und Schmelzpunkte s. Tab. S. 569.

1,3-Dimethyl-2-cyclopropyl-benzimidazolium-perchlorat (**6a**): Farblose Prismen aus Acetonitril/Äthanol.

NMR (Trifluoressigsäure): 0.65–1.43 (m, 4H); 1.55–2.15 (m, 1H); 3.73 (s, 6H); 7.28 (s, 4H).

C₁₂H₁₅N₂]ClO₄ (286.7) Ber. Cl 12.37 N 9.77 Gef. Cl 12.50 N 9.96

1,3-Dimethyl-2-cyclobutyl-benzimidazolium-perchlorat (**6b**): Farblose Nadeln aus Acetonitril/Äthanol.

NMR (Trifluoressigsäure): 1.50–2.70 (m, 6H); 3.48–4.10 (m, 1H); 3.61 (s, 6H); 7.25 (s, 4H).

C₁₃H₁₇N₂]ClO₄ (300.7) Ber. Cl 11.79 N 9.31 Gef. Cl 11.83 N 9.30

1,3-Dimethyl-2-cyclopentyl-benzimidazolium-perchlorat (**6c**): Farblose Nadeln aus Acetonitril/Äthanol.

NMR (Trifluoressigsäure): 1.20–2.55 (m, 8H); 3.15–3.90 (m, 1H); 3.70 (s, 6H); 7.28 (s, 4H).

C₁₄H₁₉N₂]ClO₄ (314.8) Ber. Cl 11.26 N 8.90 Gef. Cl 11.32 N 9.03

1,3-Dimethyl-2-cyclohexyl-benzimidazolium-perchlorat (**6d**): Farblose Nadeln aus Acetonitril/Äthanol.

NMR (Trifluoressigsäure): 0.80–2.10 (m, 10H); 2.80–3.40 (m, 1H); 3.72 (s, 6H); 7.28 (s, 4H).

C₁₅H₂₁N₂]ClO₄ (328.8) Ber. Cl 10.78 N 8.52 Gef. Cl 10.80 N 8.67

¹⁵) Vgl. G. W. H. Cheeseman, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3309; M. A. Phillips, ebenda **1929**, 2820.

¹⁶) A. I. Kiprianov und Z. N. Pazenko, J. allg. Chem. (russ.) **19**, 1523 (1949), C. A. **44**, 3487 (1950).

1.3-Dimethyl-2-isopropyl-benzimidazolium-perchlorat (6e): Farblose Blättchen aus Acetonitril/Äthanol.

NMR (Trifluoressigsäure): 1.25 (d, 6H); 3.48 (Septett, 1H); 3.71 (s, 6H); 7.28 (s, 4H).

$C_{12}H_{17}N_2ClO_4$ (288.7) Ber. Cl 12.28 N 9.70 Gef. Cl 12.18 N 9.68

1.3-Dimethyl-2-styryl-benzimidazolium-tetrafluoroborat (6f): Farblose Prismen aus Eisessig.

UV: 319 (27800), 265 (11000), 228 nm (Sch.) (12000).

NMR (Acetonitril): 4.07 (s, 6H); 7.03–8.02 (m, 11H).

$C_{17}H_{17}N_2BF_4$ (336.1) Ber. N 8.33 Gef. N 8.14

3-Methyl-2-cyclopropyl-benzthiazolium-perchlorat (7a): Farblose Kristalle aus Äthylenchlorid.

NMR (Trifluoressigsäure): 0.80–1.68 (m, 4H); 2.07–2.60 (m, 1H); 4.02 (s, 3H); 7.22 bis 7.87 (m, 4H).

$C_{11}H_{12}NSClO_4$ (289.7) Ber. Cl 12.24 N 4.83 S 11.07 Gef. Cl 12.20 N 4.66 S 11.21

3-Methyl-2-cyclobutyl-benzthiazolium-perchlorat (7b): Farblose Kristalle aus Äthanol.

NMR (Trifluoressigsäure): 1.58–2.83 (m, 6H); 3.70–4.27 (m, 1H); 3.82 (s, 3H); 7.23–7.93 (m, 4H).

$C_{12}H_{14}NSClO_4$ (303.8) Ber. Cl 11.67 N 4.61 S 10.56 Gef. Cl 11.47 N 4.51 S 10.53

3-Methyl-2-cyclopentyl-benzthiazolium-perchlorat (7c): Farblose Kristalle aus Äthanol.

NMR (Trifluoressigsäure): 1.20–2.50 (m, 8H); 3.25–3.83 (m, 1H); 3.97 (s, 3H); 7.23–7.95 (m, 4H).

$C_{13}H_{16}NSClO_4$ (317.8) Ber. Cl 11.16 N 4.41 S 10.09 Gef. Cl 11.00 N 4.48 S 10.21

3-Methyl-2-cyclohexyl-benzthiazolium-perchlorat (7d): Farblose Nadeln aus Äthanol.

NMR (Trifluoressigsäure): 0.70–2.25 (m, 10H); 2.85–3.55 (m, 1H); 3.97 (s, 3H); 7.23–7.97 (m, 4H).

$C_{14}H_{18}NSClO_4$ (331.8) Ber. Cl 10.68 N 4.22 S 9.66 Gef. Cl 10.46 N 4.24 S 9.58

3-Methyl-2-styryl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (7f)

a) Gelbe Kristalle aus Eisessig, identisch nach Schmp. und IR-Spektrum mit nach b) dargestelltem **7f**.

b) *2.3-Dimethyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat*: 4.47 g (30 mMol) *2-Methyl-benzthiazol* in 25 ccm trockenem Äthylenchlorid wurden mit 4.87 g (33 mMol) *Trimethyloxonium-tetrafluoroborat*¹⁷⁾ 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt: 6.02 g (80%). Aus Äthylenchlorid farblose Kristalle vom Schmp. 118–119°.

$C_9H_{10}NSBF_4$ (251.1) Ber. S 12.77 Gef. S 12.85

2.51 g (10 mMol) *2.3-Dimethyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat*, 2.12 g (20 mMol) *Benzaldehyd* und 0.8 g Natriumacetat wurden in 20 ccm Eisessig 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und am nächsten Tag mit 5 ccm Tetrafluoroborsäure und 20 g Natriumtetrafluoroborat in 40 ccm Wasser versetzt: 1.75 g (52%) vom Schmp. 233–240°. Aus Eisessig gelbe Kristalle vom Schmp. 239–240.5° (sintert ab 235°).

UV: 371 (32500), 245 (Sch.) (7800), 235 nm (Sch.) (10600).

NMR (Acetonitril): 4.27 (s, 3H); 7.37–8.35 (m, 11H).

$C_{16}H_{14}NSBF_4$ (339.2) Ber. N 4.13 S 9.45 Gef. N 4.14 S 9.36

¹⁷⁾ H. Meerwein in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VI/3, S. 325, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

3-Methyl-2-[β -chlor-styryl]-benzthiazolium-perchlorat (7g)

a) Aus *trans*- β -Chlor-zimtsäure (10)¹⁸: Der -18° kalten Lösung von 10 in Tetrahydrofuran wurde zuerst Chlorameisensäure-isobutylester, danach *N*-Methyl-morpholin und nach 10 Min. 3 zugesetzt. Nun wurde 45 Min. im Kältebad gerührt, wobei dieses auf -8° kam. Nach Zugabe der Perchlorsäure wurde die Mischung 4 Stdn. bei Raumtemperatur belassen, über Nacht auf 0° abgekühlt und aufgearbeitet: Gelbe Nadeln aus Eisessig, laut Schmp., IR-, NMR- und Elektronenspektrum identisch mit nach b) erhaltenem 7g.

b) Aus Phenylpropiolsäure: Gelbe Nadeln aus Eisessig.

UV: 366 (30200), 254 (Sch.) (5500), 245 nm (Sch.) (6800).

NMR (Acetonitril): 4.35 (s, 3H); 7.48–8.47 (m, 10H).

$C_{16}H_{13}ClNS]ClO_4$ (386.3) Ber. C 49.75 H 3.39 Cl 18.36 N 3.63 S 8.30
Gef. C 49.80 H 3.74 Cl 18.44 N 3.89 S 8.32

3-Methyl-2-ferrocenyl-benzthiazolium-perchlorat (7h): Es wurde unter Lichtausschluß gearbeitet. Bereits nach 1 Stde. wurde abgesaugt: 2.56 g braunviolette Kristalle, die 3.9 mMol 7h enthielten (spektrophotometrisch bestimmt). Aus Acetonitril bei tiefer Temperatur derbe violette Kristalle, die beim Erhitzen heftig verpuffen.

UV: 524 (2700), 385.5 (5600), 329 (14700), 280 (7700), 250 (9700), 223 nm (Sch.) (17000).

NMR (Acetonitril): 4.18 (s, 3H); 4.42 (s, 5H); 5.12 (Zentrum eines AA'BB'-Systems, 4H); 7.65–8.25 (m, 4H).

$C_{18}H_{16}FeNS]ClO_4$ (433.7) Ber. Cl 8.17 N 3.23 S 7.39 Gef. Cl 8.37 N 3.54 S 7.50

3-Methyl-2-[pyridyl-(2)]-benzthiazolium-perchlorat (7i)¹⁹: Farblose Kristalle aus Acetonitril.

UV: 314 (17100), 251 nm (9500).

NMR (Acetonitril): 4.52 (s, 3H); 7.68–8.50 (m, 7H); 8.92–9.08 (m, 1H).

$C_{13}H_{11}N_2S]ClO_4$ (326.8) Ber. Cl 10.85 N 8.57 S 9.81 Gef. Cl 10.73 N 8.47 S 9.89

3-Methyl-2-[pyridyl-(3)]-benzthiazolium-perchlorat (7j)¹⁹: Farblose Kristalle aus Acetonitril.

UV: 299.5 (14300); 249 nm (10600).

NMR (Acetonitril): 4.25 (s, 3H); 7.63–8.57 (m, 6H); 8.95–9.12 (m, 2H).

$C_{13}H_{11}N_2S]ClO_4$ (326.8) Ber. Cl 10.85 N 8.57 S 9.81 Gef. Cl 10.70 N 8.42 S 9.83

3-Methyl-2-[pyridyl-(4)]-benzthiazolium-perchlorat (7k)¹⁹: Farblose Kristalle aus Dimethylformamid/Acetonitril.

UV: 296 (13100), 245.5 nm (13300).

NMR (Acetonitril): 4.24 (s, 3H); 7.73–7.87 und 8.97–9.10 (AA'BB', zentriert bei 8.41, 4H); 7.87–8.57 (m, 4H).

$C_{13}H_{11}N_2S]ClO_4$ (326.8) Ber. Cl 10.85 N 8.57 S 9.81 Gef. Cl 10.74 N 8.52 S 9.93

¹⁸ T. C. James, J. chem. Soc. [London] **99**, 1620 (1911); W. J. Le Noble, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3897 (1961).

¹⁹ Jodid s. V. M. Zubarovskii und A. I. Voronina, J. allg. Chem. (russ.) **23**, 140 (1953), C. A. **48**, 1340 (1954).