

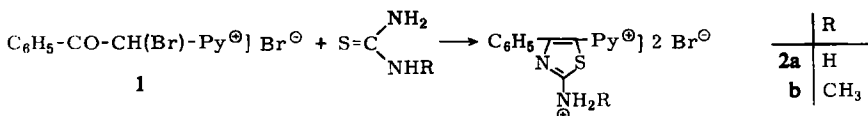
Detlef-Ingo Schütze¹⁾, Helmut Timmler²⁾ und Fritz Kröhnke

Notiz über Thiazolyl-pyridiniumsalze

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

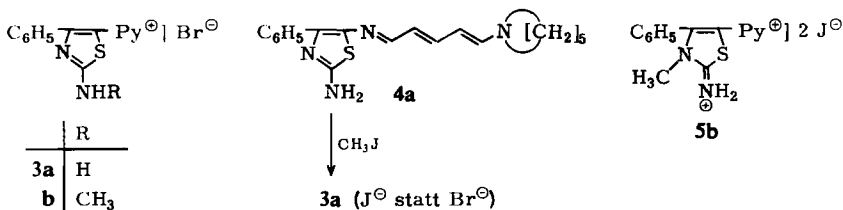
(Eingegangen am 23. Mai 1972)

1-[ω -Brom-phenacyl]-pyridiniumbromid (1)³⁾ reagiert mit Thioharnstoff in wasserfreiem Äthanol im wesentlichen zum säurebeständigen Thiazolyl-pyridiniumsalz 2:



Bei Gegenwart von Wasser erhält man die acylierbaren Amino-thiazolyl-pyridinium-bromide 3. Das gelbe Salz 3a wird im Sonnen-, schneller im UV-Licht rot; Lösen in Äthanol regeneriert die gelbe Form, die den gleichen Schmelzpunkt und das in KBr gleiche IR-Spektrum aufweist wie die rote.

Mit Natronlauge erfolgt bei 3a die Zincke-König-Aufspaltung des Pyridiniumkerns. Das mit Piperidin gewonnene Aufspaltungsprodukt 4a geht mit Methyljodid wieder in 3a (J[⊖] statt Br[⊖]) über⁴⁾:



Erhitzt man dagegen 3a mit Methyljodid, so erhält man das 3-Methylderivat 5b.

Monoalkyl-thioharnstoffe gehen die analoge Reaktion 1 → 2 ein. Mit Dialkyl-, Monoaryl- oder Diaryl-thioharnstoffen wird dagegen nur Phenacyl-pyridiniumbromid und Schwefel als Folge einer Reduktions-Oxydations-Reaktion erhalten. Analog wie 1 reagiert auch 1-[ω -Brom-acetonyl]-pyridiniumbromid.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1-[2-Amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-pyridiniumbromid-hydrobromid (2a): 3.6 g (10 mmol) 1-[ω -Brom-phenacyl]-pyridiniumbromid³⁾ (1) und 0.76 g (10 mmol) Thioharnstoff werden in 50 ccm absol. Äthanol 15 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren 2.4 g

1) Teil der Dissertation D.-I. Schütze, Univ. Gießen 1971.

2) H. Timmler, unveröffentlichte Arbeiten aus dem Jahre 1937.

3) F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1386 (1933).

4) Vgl. dazu H. Ahlbrecht und F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. 701, 126 (1967).

(58%) verfilzte, farblose Nadeln, die aus Äthanol (+ etwas HBr) umkristallisiert werden. Schmp. 266–267° (Zers.).

$C_{14}H_{13}N_3S]Br_2$ (415.3) Ber. C 40.48 H 3.14 N 10.12 Gef. C 40.38 H 3.32 N 10.03

Aus dem Filtrat fallen mit Aceton 0.8 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 0.4 g Schwefel.

1-[2-Amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-pyridiniumbromid (3a): Wird **2a** aus wäbr. Äthanol umkristallisiert, dann erhält man gelbe Prismen vom Schmp. 263° (Zers.).

$C_{14}H_{12}N_3S]Br$ (334.3) Ber. C 50.31 H 3.62 Br 23.91 N 12.58

Gef. C 50.44 H 3.73 Br 23.37 N 12.79

Die Verbindung färbt sich im Sonnenlicht nach mehreren Tagen, unter der UV-Lampe nach einer halben Stunde rot. Schmp. und Misch-Schmp. 263°; durch Lösen in Äthanol wird die gelbe Form zurückgewonnen.

Acetylderivat von 2a: Farblose Nadeln vom Schmp. 268–270° (aus Äthanol + etwas HBr).

$C_{16}H_{15}N_3OS]Br_2$ (457.3) Ber. C 42.01 H 3.28 Gef. C 41.65 H 3.62

Acetylderivat von 3a: Aus der vorstehenden Verbindung durch Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von Natriumacetat. Kurze, gelbe Prismen, die beim Belichten keine Farbänderung zeigen.

$C_{16}H_{14}N_3OS]Br$ (376.3) Ber. C 51.06 H 3.72 Gef. C 51.00 H 3.95

1-Piperidino-5-[2-amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)-imino]-pentadien-(1.3) (4a): 1.67 g (5 mMol) **3a** in 10 ccm Piperidin werden unter Kühlen mit Eis 3 Stdn. gerührt. Mit Eis werden tiefrote Nadelchen gefällt, die mit Wasser gründlich gewaschen und über Diphosphorpentoxid getrocknet werden. Ausb. 1.3 g (78%); Schmp. 104°.

$C_{19}H_{22}N_4S$ (338.5) Ber. C 67.42 H 6.55 N 16.55 Gef. C 67.63 H 6.84 N 16.31

Werden 1.67 g (5 mMol) **3a** in einem Gemisch von 5 ccm Pyridin, 1.5 ccm Piperidin und 2 ccm Wasser 20 Min. zum Sieden erhitzt, dann werden 1.1 g (65%) **4a** erhalten.

1-[2-Amino-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-pyridiniumjodid (3a, J[⊖] statt Br[⊖]): 0.34 g (1 mMol) **4a** und 0.28 g (2 mMol) Methyljodid werden in 10 ccm Acetonitril 4 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbbraunen Prismen werden abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.21 g (55%); Schmp. 249°.

$C_{14}H_{12}N_3S]J$ (381.3) Ber. C 44.11 H 3.17 Gef. C 44.49 H 3.30

1-[2-Methylamino-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-pyridiniumbromid-hydrobromid (2b): 0.9 g (10 mMol) Methylthioharnstoff und 3.6 g (10 mMol) **1** werden in 50 ccm Äthanol $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Die erkalte, gelbe Lösung wird mit Aceton gefällt. Man erhält 3.4 g (76%) kurze Prismen, die aus Äthanol (+ etwas HBr) umkristallisiert werden. Schmp. 239–240° (Zers.). Bei Lichteinwirkung allmähliche Gelbfärbung.

$C_{15}H_{15}N_3S]Br_2 \cdot H_2O$ (447.2) Ber. C 40.27 H 3.82 Br 35.79 N 9.41

Gef. C 40.29 H 3.82 Br 35.82 N 9.47

1-[2-Methylamino-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-pyridiniumbromid (3b) wird aus **2b** analog **2a** → **3a** gewonnen. Kurze Prismen vom Schmp. 239° (Zers.). Keine Farbänderung im Licht.

$C_{15}H_{14}N_3S]Br$ (348.2) Ber. C 51.73 H 4.02 Gef. C 51.75 H 4.10

1-[2-Imino-3-methyl-4-phenyl-thiazolyl-(5)]-pyridiniumjodid-hydrojodid (5b): 2.0 g (0.66 mMol) **3a** werden mit 10 g CH_3J 5 Stdn. auf 100° erhitzt; man erhält 2.9 g (79%) hellbraune Blättchen vom Schmp. 240–243°, die aus Äthanol (+ etwas HJ) umkristallisiert werden.

$C_{15}H_{15}N_3S]J_2 \cdot H_2O$ (541.4) Ber. C 33.26 H 3.14 Gef. C 33.14 H 3.26