

## Untersuchungen an 2-Chlorpyridinium-Salzen, I

**Dipyrido[1,2-*a*:1',2'-*c*]imidazol-10-ium- und Pyrido[2,1-*b*]oxazolium-Salze**Hartmut Pauls<sup>1)</sup> und Fritz Kröhnke\*Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 15. März 1976

1-Acylmethyl-2-chlorpyridinium-Salze **1** reagieren mit Pyridin und substituierten Pyridinen, teilweise schon bei Raumtemperatur, zu 11-Acyldipyrido[1,2-*a*:1',2'-*c*]imidazol-10-ium-Salzen **6**. Der Acylrest ist glatt abspaltbar. Isochinolin verhält sich analog ( $\rightarrow$  **6g**). Im Sauerstoffstrom betragen die Ausbeuten an **6** bis 87%; damit ist das Ringsystem in **6** nunmehr leicht zugänglich. Mit Äthyl-diisopropylamin in heißem Dioxan geben die Salze **1** Pyrido[2,1-*b*]oxazolium-Salze **9**; diese entstehen auch aus **1** beim Erhitzen mit *o*-substituierten Pyridinen oder mit Chinolin. 1 *N* NaOH spaltet **9** sofort zu 1-Phenacyl-2-pyridonen.

**Investigations on 2-Chloropyridinium Salts, I****Dipyrido[1,2-*a*:1',2'-*c*]imidazol-10-ium- and Pyrido[2,1-*b*]oxazolium Salts**

1-Acylmethyl-2-chloropyridinium salts **1** react with pyridine and substituted pyridines, partially even at room temperature, to give 11-acyldipyrido[1,2-*a*:1',2'-*c*]imidazol-10-ium salts **6**. The acyl group can be cleaved readily. Isoquinoline behaves analogously ( $\rightarrow$  **6g**). In flowing oxygen the yields are up to 87%. Thus the ring system of **6** is now easily available. Under the influence of ethyl-diisopropylamine in hot dioxane the salts **1** form pyrido[2,1-*b*]oxazolium salts **9**, which may be prepared as well by heating **1** with *o*-substituted pyridines or quinoline. 1 *N* NaOH splits **9** at once forming 1-phenacyl-2-pyridones.

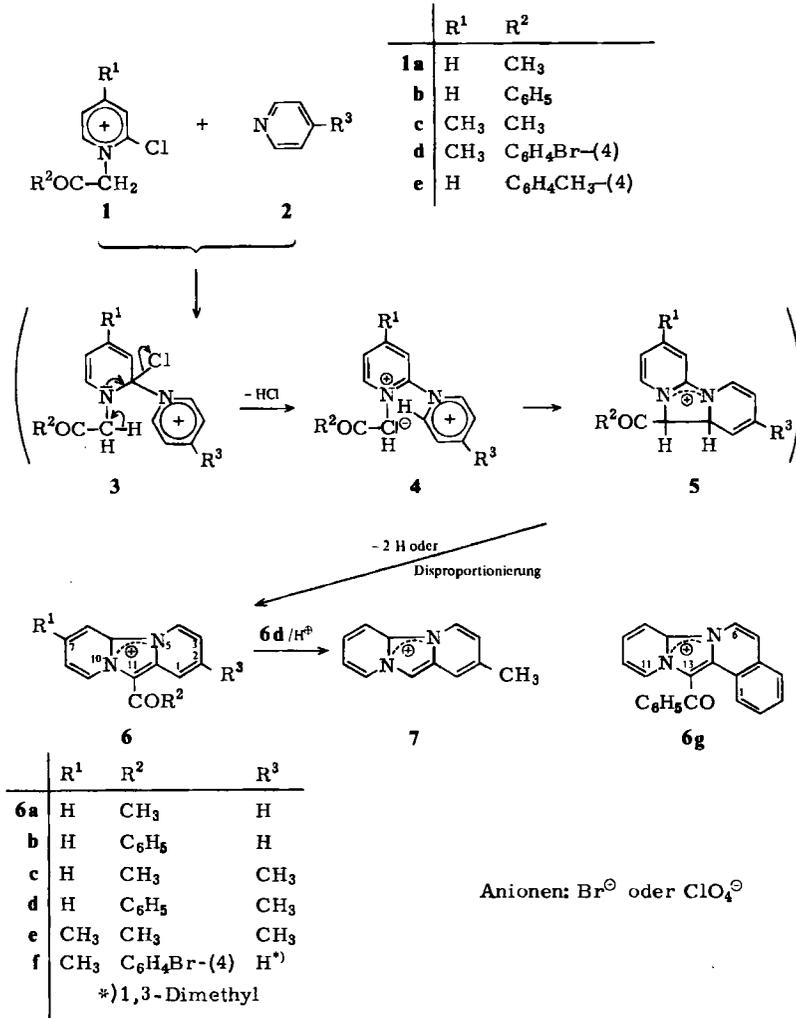
Leitet man bei Raumtemperatur durch die Suspension von 1-Acylmethyl-2-chlorpyridinium-bromiden **1** in Pyridin oder substituierten Pyridinen **2** einen langsamen Sauerstoffstrom, so geht **1** alsbald in Lösung, und es erscheinen gelbe Kristalle der 11-Acyldipyrido[1,2-*a*:1',2'-*c*]imidazol-10-ium-bromide **6**; die Ausbeuten betragen bis zu 87%, bezogen auf **1**. Bei höherer Temperatur läßt sich auch Isochinolin einsetzen ( $\rightarrow$  **6g**)<sup>2)</sup>. In manchen Fällen haben wir nur die Perchlorate charakterisiert.

Der Weg zu **6** dürfte über **3**  $\rightarrow$  **4**  $\rightarrow$  **5** verlaufen. Das Salz **5** wird zu **6** dehydriert, kann aber – unter Disproportionierung – auch **6** und ein nicht isoliertes hydriertes Produkt geben. Da die Ausbeute an **6** – auch bei Sauerstoff-Ausschluß – nicht selten über 50%

<sup>1)</sup> Hauptsächlich aus der Dissertation H. Pauls, Univ. Gießen 1974; dort weitere Verbindungen der Typen **6** und **8**.

<sup>2)</sup> Der Ringschluß dürfte, wie es auch Brown et al.<sup>7a)</sup> angenommen haben, in die 1-Stellung des Isochinolins erfolgen.

beträgt, kann das Salz **5** offenbar mindestens 4 H-Atome aufnehmen. Die Konstitution von **6** ist durch die Analyse und die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gesichert.



Der Acylrest in 11-Stellung von **6** läßt sich in bekannter Weise<sup>3-6</sup>, etwa mit konz. Schwefelsäure, zum Grundgerüst **7**, dem Dipyrido[1,2-*a*:1',2'-*c*]imidazol-10-ium-Salz mit freier 11-Stellung abspalten. Dieses ist früher von *Brown* und Mitarbb.<sup>7a-c</sup>) auf einem recht umständlichen Wege mit wenig befriedigender Ausbeute erhalten worden. *Hamana*,

<sup>3)</sup> K. Schilling, F. Kröhnke und B. Kickhöfen, Chem. Ber. **88**, 1093 (1955).

<sup>4)</sup> J. Fröhlich und F. Kröhnke, Chem. Ber. **104**, 1621 (1971).

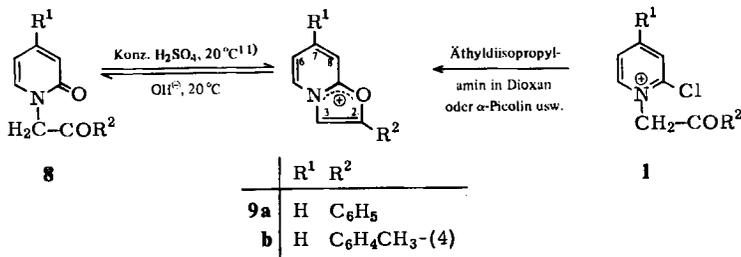
<sup>5)</sup> W. Augstein und F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. **697**, 158 (1966).

<sup>6)</sup> M. Scholtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 734 (1912).

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> B. R. Brown und J. Humphreys, J. Chem. Soc. **1959**, 2040. — <sup>7b)</sup> B. R. Brown und E. H. Wild, J. Chem. Soc. **1956**, 1158. — <sup>7c)</sup> B. R. Brown und D. White, ebenda **1957**, 2040.

Umezawa und Noda<sup>8)</sup> gingen wie Brown vom 2-Picolin-*N*-oxid aus, das sie im Sinne einer Ortoleva-King-Reaktion<sup>9)</sup> mit Pyridin unmittelbar (Ausb. 5%) oder über ein Zwischenprodukt (8%) zum Ringsystem 7 cyclisierten.

Dagegen werden *N*-Heterocyclen mit einem sterisch behindernden *o*-Substituenten, wie 2-Picolin, 2,4-Lutidin, Chinolin oder 4-Methylchinolin nicht gemäß 1 → 6 eingebaut, sondern es entstehen beim Erhitzen damit aus 1 über die Enolbetaine<sup>10)</sup> die *Pyrido*[2,1-*b*]-oxazolium-Salze 9. Diese erhält man auch sehr glatt aus den Salzen 1 durch Erhitzen mit Äthyl-diisopropylamin in Dioxan. Mit kalter 1 *N* NaOH gehen sie spielend in die Pyridone 8 über.



Bradsher et al.<sup>11)</sup> haben Salze des Typus 9 erstmals dargestellt, und zwar aus 2-Methoxy-pyridin, das mit überschüssigem Phenacylbromid und folgender Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur über das 2-Pyridon (8) zu 9a cyclisiert wurde (39% als Perchlorat). Die von ihnen angegebenen spektroskopischen Daten und der Schmelzpunkt stimmen mit denen des von uns aus dem Salz 1b erhaltenen Perchlorats 9a überein.

Tab.: <sup>1</sup>H-NMR-Daten der *Pyrido*[2,1-*b*]oxazolium-Salze 9 ( $\delta$  in ppm, *J* in Hz)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	H <sup>3</sup>	H <sup>5</sup>	H <sup>6</sup>	H <sup>7</sup>	H <sup>8</sup>	Ph	CH <sub>3</sub>	<i>J</i> <sub>5,6</sub>	<i>J</i> <sub>6,7</sub>	<i>J</i> <sub>7,8</sub>
a <sup>b)</sup> H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.25 (s)	9.10 (d)	a <sup>c)</sup>	8.75 (m)	8.75 (m)	7.56 (m) 7.90 (m)		6.6		
b <sup>c)</sup> H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -(4)	9.35 (s)	9.27 (d)	a <sup>c)</sup>	8.31 (dd)	8.09 (d)	7.51 (m)	2.36 (s)	7.3	7.5	8.2

a<sup>c)</sup> Liegt unter Ph.

b<sup>b)</sup> In [D<sub>6</sub>]DMSO/[D<sub>4</sub>]Methanol.

c<sup>c)</sup> In [D<sub>3</sub>]Nitromethan.

Schon vor vielen Jahren haben wir<sup>12)</sup> festgestellt, daß das Chloratom der 1-Acylmethyl-2-chlorpyridinium-Salze des Typus 1 durch nucleophile Reagentien leicht ausgetauscht wird: bereits heißes Wasser führt in das 1-Acylmethyl-2-pyridon (8) über. Mit Anilin reagiert etwa 1b zum 1-Phenacyl-2-pyridon-anil, das leicht in das 1-Phenacyl-2-pyridon übergeht<sup>13)</sup>.

<sup>8)</sup> M. Hamana, B. Umezawa und K. Noda, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 11, 694 (1963) [C. A. 59, 10023 g (1963)].

<sup>9)</sup> Über die Ortoleva-King-Reaktion s. F. Kröhnke, Angew. Chem. 65, 605 (1953).

<sup>10)</sup> F. Kröhnke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 68, 1177 (1935), und zahlreiche spätere Arbeiten von F. K.

<sup>11)</sup> C. K. Bradsher und M. F. Zinn, J. Heterocycl. Chem. 1, 219 (1964).

<sup>12)</sup> F. Kröhnke und W. Heffe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 877 (1937).

<sup>13)</sup> U. Habermalz, Dissertation, Univ. Gießen 1966, S. 13/14; 63/64; s. auch im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG, Leverkusen, danken wir verbindlich für Sachbeihilfen, den Damen und Herren *Ingrid Burghardt*, *W. Kreiling*, *Edith Sauerwein* und *A. Schönke* für ihre wertvolle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Metallblock der Fa. Wagner und Munz, München, unkorrigiert. — C,H,N-Analysen: Verbrennungsapparatur Mikro U der Fa. Heraeus, Hanau. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 225. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: 60-MHz-Spektrometer Varian A 60 und T 60 sowie 100-MHz-Spektrometer JNM-MH-100 der Fa. Jeol, Tokio; wenn nichts anderes vermerkt ist, gesättigte Lösungen in Hexadeuterio-dimethylsulfoxid, Tetramethylsilan innerer Standard.

*1-Acylmethyl-2-chlorpyridinium-Salze 1*: Die Salze werden in bekannter Weise<sup>12)</sup> aus 2-Chlorpyridin<sup>14)</sup> bzw. 2-Chlor-4-picolin<sup>15)</sup> und  $\alpha$ -Bromketonen, am besten in Acetonitril, dargestellt. Sie reizen stark zum Niesen und erregen Kopfschmerzen, vor allem Augenbeschwerden. Sie dürfen nur in gut ziehendem Abzug hergestellt, insbesondere gepulvert werden. Sie liegen oft als Hydrate oder Halbhydrate vor.

*1-Acetyl-2-chlorpyridinium-bromid (1a)*: Aus 2-Chlorpyridin und Bromaceton in 65proz. Ausb.; farblose Nadeln vom Schmp. 153–155°C (Monohydrat).

[C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ClNO]Br · 1H<sub>2</sub>O (268.5) Ber. C 35.76 H 4.10 Gef. C 35.65 H 3.75

*2-Chlor-1-phenacylpyridinium-bromid (1b)*: Aus 2-Chlorpyridin und Phenacylbromid in 78proz. Ausb.; farblose Nadeln vom Schmp. 179–180°C (Monohydrat) (Lit.<sup>12)</sup> Schmp. 179°C).

*1-Acetyl-2-chlor-4-picolinium-bromid (1c)*: Aus 2-Chlor-4-methylpyridin<sup>15)</sup> und Bromaceton in 68proz. Ausb.; farblose Nadeln vom Schmp. 189–190°C (Monohydrat).

[C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ClNO]Br · 1H<sub>2</sub>O (282.6) Ber. C 38.23 H 4.61 Gef. C 38.51 H 4.32

*1-(4-Bromphenacyl)-2-chlor-4-picolinium-bromid (1d)*: Aus 2-Chlor-4-methylpyridin<sup>15)</sup> und 4-Bromphenacylbromid in 78proz. Ausb.; farblose Nadeln vom Schmp. 158–160°C.

[C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrClNO]Br (405.6) Ber. C 41.46 H 2.98 Gef. C 40.98 H 2.82

*2-Chlor-1-(4-methylphenacyl)pyridinium-bromid (1e)*: Aus 2-Chlorpyridin und 4-Methylphenacylbromid in 68proz. Ausb.; farblose Nadeln vom Schmp. 177–178°C (Halbhydrat).

[C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ClNO]Br · ½H<sub>2</sub>O (335.7) Ber. C 50.09 H 4.20 Gef. C 49.68 H 4.27

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Bromide und Perchlorate 6*: Die Suspension von 2 mmol reinstem, bei 80–100°C i. Vak. getrocknetem Bromid **1** wird in 15 ml frisch dest., trockenem Pyridin bzw. 4-Picolin oder 3,5-Lutidin<sup>16)</sup> bei Raumtemp. unter langsamem Durchleiten von Sauerstoff gerührt. Nach etwa 30 min ist das Salz **1** in Lösung gegangen, und es erscheinen gelbe Kristalle, die nach etwa 7 h und Stehenlassen über Nacht bei 0°C abgesaugt und mit wenig eiskaltem Äthanol, dann mit Aceton und mit Äther gewaschen werden. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Einengen und Fällern mit wenig Äther weiteres, recht reines Kristallisat. — Im Falle des Isochinolins erhitzt man 7 h auf 100°C. Oft tritt anfangs eine tiefere, braun- oder grünrote Farbe (AD-Komplex?) auf, die dann meist in gelb übergeht. Die *Bromide*, die noch Hydrochlorid der verwendeten Base enthalten, werden zweimal aus Äthanol, dem man etwas n HBr zusetzt, umkristallisiert. — Zur Gewinnung der hellgelben *Perchlorate 6* fällt man das in Äthanol gelöste Rohprodukt mit 2 n HClO<sub>4</sub>. Die *Perchlorate* werden aus Äthanol oder 1-Propanol, evtl. unter Zusatz von Aktivkohle

<sup>14)</sup> Fa. Th. Schuchardt, München.

<sup>15)</sup> Fa. Fluka AG, Buchs/Schweiz.

<sup>16)</sup> 3-Picolin reagiert ebenfalls gut, doch wurden die erhaltenen Isomeren nicht getrennt.

und 2 N HClO<sub>4</sub>, umkristallisiert. Die festen Salze, nicht aber ihre methanolischen Lösungen, zeigen im UV-Licht (350 nm) gelbe bis gelbrote Lumineszenz, die in geringerem Grade auch den Bromiden zukommt (s. auch bei 7). — Die IR-Spektren der Bromide **6** zeigen alle zwei Banden zwischen 1608 und 1660 sowie eine Bande um 1515 cm<sup>-1</sup>. Für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden stets die Bromide eingesetzt.

**11-Acetyldipyrido[1,2-a:1',2'-c]imidazol-10-ium-perchlorat (6a)**: Aus **1a** und Pyridin 62% gelbe Nadeln vom Schmp. 253°C (Zers., aus Äthanol). — <sup>1</sup>H-NMR: H<sup>1</sup> δ = 8.42 ppm (d, mit H<sup>7</sup>), H<sup>2</sup> 8.10 (dd, mit H<sup>8</sup>), H<sup>3</sup> 7.58 (dd), H<sup>4</sup> 9.50 (d), H<sup>6</sup> 9.17 (d), H<sup>9</sup> 10.23 (d), CH<sub>3</sub>: 2.90 (s), J<sub>1,2</sub> = 9.0, J<sub>2,3</sub> = 6.0, J<sub>3,4</sub> = 7.5, J<sub>6,7</sub> = 8.0, J<sub>7,8</sub> = 6.5, J<sub>8,9</sub> = 7.0 Hz.

[C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> (310.7) Ber. C 50.25 H 3.56 N 9.01 Gef. C 50.02 H 3.76 N 9.11

**11-Benzoyldipyrido[1,2-a:1',2'-c]imidazol-10-ium-bromid (6b)**: Aus 1.29 g (4.0 mmol) **1b**-Halbhydrat<sup>17)</sup> und Pyridin. Ausb. 1.24 g (86%). Beim Umkristallisieren aus 80 Tln. Äthanol, dem man 2 ml 2 N HBr zusetzt, erhält man zunächst Prismen, die alsbald in gelbe Rauten und 6seitige Täfelchen von anhaltend bitterem Geschmack übergehen. Sie lösen sich in 10 Tln. heißem Wasser sowie in 180 Tln. heißem Acetonitril. Das gleiche Bromid entsteht auch in 5 h beim Erhitzen des obigen Ansatzes auf 100°C mit 53% Ausb.; Schmp. 297°C (Zers.). Zur Analyse wurde 12 h bei 100°C i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet; es liegt dann das Halbhydrat vor.

[C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O]Br · ½ H<sub>2</sub>O (362.2) Ber. C 59.69 H 3.87 N 7.74 Gef. C 59.85 H 3.96 N 7.49

Das Kristall-Wasser wird bei 140°C i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Laufe mehrerer Tage abgegeben (ber. und gef. 2.5%). Beim Liegen an der Luft wird langsam wieder ½ Mol-Äquiv. aufgenommen.

**Perchlorat**: Gelbe Prismen aus n-Propanol vom Schmp. 220°C. — <sup>1</sup>H-NMR: H<sup>1</sup> δ = 7.06 ppm (d), H<sup>2</sup> unter Ph, H<sup>3</sup> 7.53 (dd), H<sup>4</sup> 9.70 (d), H<sup>6</sup> 9.36 (d), H<sup>7</sup> 8.49 (dd), H<sup>8</sup> 8.15 (dd), H<sup>9</sup> 9.97 (d), Ph 7.78 (m), J<sub>1,2</sub> = 9.3, J<sub>2,3</sub> = 7.0, J<sub>3,4</sub> = 7.0, J<sub>6,7</sub> = 8.9, J<sub>7,8</sub> = 7.0, J<sub>8,9</sub> = 7.0 Hz.

[C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> (372.8) Ber. C 57.99 H 3.51 N 7.51 Gef. C 58.38 H 3.48 N 7.62

**11-Acetyl-2-methyldipyrido[1,2-a:1',2'-c]imidazol-10-ium-perchlorat (6c)**: Aus **1a** und 4-Picolin 46% gelbe Nadeln vom Schmp. 263–265°C (Zers., aus Äthanol). — <sup>1</sup>H-NMR: H<sup>1</sup> δ = 8.23 ppm (s), H<sup>3</sup> 7.48 (d), H<sup>4</sup> 9.48 (d), H<sup>6</sup> 9.13 (d), H<sup>7</sup> 8.37 (dd), H<sup>8</sup> 8.01 (dd), H<sup>9</sup> 10.19 (d), 2-CH<sub>3</sub> 2.70 (s), CH<sub>3</sub>CO 2.89 (s), J<sub>3,4</sub> = 7.1, J<sub>6,7</sub> = 8.9, J<sub>7,8</sub> = 7.2, J<sub>8,9</sub> = 6.9 Hz.

[C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> (324.7) Ber. C 51.78 H 4.03 N 8.62 Gef. C 51.42 H 3.93 N 8.65

**11-Benzoyl-2-methyldipyrido[1,2-a:1',2'-c]imidazol-10-ium-bromid (6d)**: Aus **1b** und 4-Picolin; Ausb. 1.28 g (87%). Aus viel Äthanol hellgelbe Rautentafeln vom Schmp. 321°C (Zers.). Aus viel Methanol kommen zuerst lange Stäbchen und Nadeln, die alsbald in Rautentafeln übergehen.

[C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O]Br (367.2) Ber. C 62.15 H 4.12 N 7.63 Gef. C 62.04 H 4.02 N 7.30  
(kein Verlust beim Trocknen)

**6d-Perchlorat**: Hellgelbe Plättchen aus Äthanol vom Schmp. 210–212°C. — <sup>1</sup>H-NMR: H<sup>1</sup> δ = 6.79 ppm (s), H<sup>3</sup> 7.44 (d), H<sup>4</sup> 9.97 (d), H<sup>6</sup> 9.28 (d), H<sup>7</sup> 8.42 (dd), H<sup>8</sup> 8.11 (dd), H<sup>9</sup> 9.60 (d), Ph 7.58 (m), CH<sub>3</sub> 2.36 (s), J<sub>3,4</sub> = 7.0, J<sub>6,7</sub> = 9.2, J<sub>7,8</sub> = 7.2, J<sub>8,9</sub> = 7.5 Hz.

[C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> (386.8) Ber. C 58.99 H 3.90 N 7.24 Gef. C 58.80 H 3.72 N 7.48

**2-Methyldipyrido[1,2-a:1',2'-c]imidazol-10-ium-perchlorat (7)**: 0.77 g (2.0 mmol) **6d** (Perchlorat) werden in 5 ml konz. Schwefelsäure 2 h auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die grüne Lösung wird vorsichtig mit 20 ml Wasser versetzt und ausgeäthert. Aus der Äther-Phase lassen sich nach Aufarbeitung 0.21 g (86%) Benzoesäure (identifiziert durch Schmp. und IR-Spektrum) isolieren. Die wäßrige Phase wird mit Bariumhydroxid neutralisiert und anschließend über Nacht bei 60°C stehengelassen. Das ausgefallene Bariumsulfat wird abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und i. Vak. bei 60°C vom Lösungsmittel befreit. Der

Rückstand, aus Äthanol unter Zusatz von einigen Tropfen Perchlorsäure und von Aktivkohle umkristallisiert, liefert 0.42 g (74%) grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 196 °C.

<sup>1</sup>H-NMR: H<sup>1</sup> δ = 7.64 ppm (s), H<sup>3</sup> 7.05 (d), H<sup>4</sup> 8.99 (d), H<sup>6</sup> 8.72 (d), H<sup>7</sup> 7.97 (dd), H<sup>8</sup> 7.69 (dd), H<sup>9</sup> 9.06 (d), H<sup>11</sup> 8.55 (s), CH<sub>3</sub> 2.43 (s), J<sub>3,4</sub> = 7.2, J<sub>6,7</sub> = 9.0, J<sub>7,8</sub> = 7.0, J<sub>8,9</sub> = 6.8 Hz. Zuordnung durch Entkopplungsversuche gesichert. – Im Gegensatz zur nicht fluoreszierenden, methanolischen Lösung des Salzes **6d** fluoresziert **7** in methanol. Lösung blaugrün im UV-Licht.

[C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (282.7) Ber. C 50.98 H 3.92 N 9.91 Gef. C 50.66 H 3.86 N 10.01

*11-Acetyl-2,7-dimethyldipyrido[1,2-a:1',2'-c]imidazol-10-ium-perchlorat (6e)*: Aus **1c** und 4-Picolin 51% hellgelbe, kurze Prismen vom Schmp. 300 °C (Zers., aus Äthanol). – <sup>1</sup>H-NMR: H<sup>1</sup> δ = 8.30 ppm (s), H<sup>3</sup> 7.53 (d), H<sup>4</sup> 9.54 (d), H<sup>6</sup> 9.22 (s), H<sup>8</sup> 8.00 (d), H<sup>9</sup> 10.35 (d), 7-CH<sub>3</sub> 2.76 (s), 2-CH<sub>3</sub> 2.67 (s), CH<sub>3</sub>CO 2.89 (s), J<sub>3,4</sub> = 7.0, J<sub>8,9</sub> = 7.0 Hz.

[C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> (338.8) Ber. C 53.18 H 4.46 N 8.27 Gef. C 53.04 H 4.43 N 8.39

*11-(4-Brombenzoyl)-1,3,7-trimethyldipyrido[1,2-a:1',2'-c]imidazol-10-ium-perchlorat (6f)*: Aus **1d** und 3,5-Lutidin, Ausb. 59% gelbe, schmale Prismen vom Schmp. 215–220 °C (Zers., Sintern ab 205 °C). – <sup>1</sup>H-NMR: H<sup>2</sup> δ = 7.48 ppm (s), H<sup>4</sup> 9.07 (s), H<sup>6</sup> 8.80 (s), H<sup>8</sup> unter Ph, H<sup>9</sup> 9.03 (d, mit H<sub>4</sub>), Ph 7.77 (s), 7-CH<sub>3</sub> 2.70 (s), CH<sub>3</sub> 2.41 (s) und 1.98 (s).

[C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>BrN<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> (493.8) Ber. C 51.08 H 3.67 N 5.67 Gef. C 50.62 H 3.62 N 5.80

*13-Benzoylpyrido[1',2':3,2]imidazo[5,1-a]isochinolin-12-ium-bromid (6g)*: Durch die Suspension von 1.29 g (4 mmol) 2-Chlor-1-phenacylpyridinium-bromid (**1b**) in 10 ml Isochinolin leitet man bei 100 °C langsam einen Sauerstoffstrom. Aus der anfangs braunen Lösung kommen nach 7 h beim Abkühlen der nun gelben Lösung auf 0 °C 0.82 g gelbe Kristalle, aus der Mutterlauge noch weitere 0.35 g. Gesamtausb. 1.17 g (66%). Aus 60 Tln. Äthanol, dem man etwas 2 N HBr zusetzt, kristallisieren hellgelbe, kleine, gerade Stäbchen vom Schmp. 318 °C. Zur Analyse wurde kurz i. Vak. getrocknet.

[C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O]Br (403.3) Ber. C 65.53 H 3.75 N 6.95 Gef. C 65.31 H 3.73 N 6.87

*Perchlorat*: Schwach gelbe Spieße aus n-Propanol vom Schmp. 278–280 °C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR: Multipletts zwischen δ = 7.3 und 9.2 ppm.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pyrido[2,1-b]oxazolium-Salze 9*: 4.0 mmol Bromid **1** in 20 ml Dioxan rührt man mit 2.06 g (16 mmol) Äthyldiisopropylamin 1 h bei 100 °C, gibt danach etwas Aceton hinzu, saugt ab und wäscht mit Aceton, dann Äther. Die festen Salze, wie auch ihre methanolischen Lösungen, lumineszieren bei 350 nm stärker als die analogen Pyrido[2,1-b]-thiazolium-Salze (s. über diese die folgende Mitteil.). – <sup>1</sup>H-NMR-Daten s. Tabelle.

*2-Phenylpyrido[2,1-b]oxazolium-bromid (9a)*: Aus **1b**, Ausb. 94%; Nadeldrusen aus Aceton/2 N HBr vom Schmp. 195 °C. Analyse nach Trocknen und Wiederaufnahme von ca. 3.5% Wasser.

[C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>NO]Br · ½ H<sub>2</sub>O (285.1) Ber. C 54.73 H 3.85 N 4.91 Gef. C 54.68 H 4.11 N 4.97

Heißes Pyridin und sogar kochendes Chinolin (236 °C) greifen **9a** nicht an. Durch N NaOH erfolgt allerdings schon bei 20 °C sofortige Ringspaltung zu 1-Phenacyl-2-pyridon (Schmp. und Misch-Schmp. 154.5 °C<sup>12</sup>).

*Perchlorat*: Dünne, farblose Plättchen vom Schmp. 215–216 °C aus 80proz. Äthanol (Lit.<sup>11</sup>) 218–222.5 °C).

*2-p-Tolylpyrido[2,1-b]oxazolium-perchlorat (9b)*: Aus **1e**: 72% farblose Kristalle vom Schmp. 180–181 °C aus n-Propanol.

[C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO]ClO<sub>4</sub> (309.7) Ber. C 54.29 H 3.90 N 4.52 Gef. C 53.97 H 3.81 N 4.67

*1-Phenacyl-2-pyridon-anil*<sup>13)</sup>: 1.60 g (5.0 mmol) getrocknetes Salz **1b** (Halbhydrat<sup>17)</sup>), in 10 ml Methanol aufgeschlämmt, versetzt man mit 1.4 ml (15 mmol) frisch dest. Anilin, erwärmt die gelbe Lösung einige min und läßt bei 20°C 2 h stehen. Dann gibt man bis zur alkalischen Reaktion 2 N NaOH und Wasser hinzu: 1.06 g (73%). Aus Methanol gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 161 bis 162°C (Zers.).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (288.4) Ber. C 79.14 H 5.59 N 9.72 Gef. C 79.02 H 5.68 N 9.80

Man erhält das Anil auch durch Verreiben von **1b** mit Anilin (Mol-Verh. 1 : 2), wobei beträchtliche Erwärmung eintritt. Die Hydrolyse zum *1-Phenacyl-2-pyridon* erfolgt durch zweistündiges Kochen mit Wasser/Äthanol (2 : 1): 87% farblose Nadeln aus heißem Wasser vom Schmp. 154–155°C (Lit.<sup>12)</sup> 154–155°C).

<sup>17)</sup> Das Salz **1b** wird als Monohydrat gewonnen<sup>12)</sup>. Beim Aufbewahren i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liegt das Halbhydrat vor.