

Untersuchungen an 2-Chlorpyridinium-Salzen, II¹⁾**2-Thiopyridone und Pyrido[2,1-*b*]thiazolium-Salze**Hartmut Pauls²⁾ und Fritz Kröhnke*

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

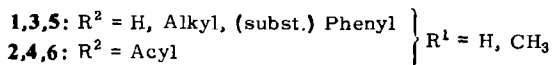
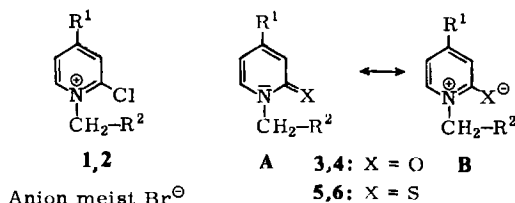
Eingegangen am 15. März 1976

1-Alkyl-, 1-Benzyl- und 1-Acylalkyl-2-chlorpyridinium-Salze (**1, 2**) gehen in Äthanol mit Dinatriumsulfid-Lösung schon bei Raumtemperatur in *N*-substituierte 2-Thiopyridone (**5, 6**) über. In 1-Acylalkyl-2-thiopyridonen **6A** ↔ **6B** sind polare Strukturen (**6B**) stärker am Grundzustand beteiligt als in den entsprechenden 2-Pyridonen (**4B**) (¹H-NMR). – 1-Acylmethyl-2-thiopyridone geben mit starken Säuren Pyrido[2,1-*b*]thiazolium-Salze (**9**); die Zwischenprodukte **7** sind isolierbar.

Investigations on 2-Chloropyridinium Salts, II¹⁾**2-Thiopyridones and Pyrido[2,1-*b*]thiazolium Salts**

1-Alkyl-, 1-benzyl-, and 1-acylalkyl-2-chloropyridinium salts (**1, 2**) in ethanol are transformed into *N*-substituted 2-thiopyridones (**5, 6**) by a solution of disodium sulfide. The contribution of polar structures **6B** to the ground state in 1-acylalkyl-2-thiopyridones **6A** ↔ **6B** is higher than in the corresponding 2-pyridones **4B** (n. m. r.). With strong acids 1-acylmethyl-2-thiopyridones form pyrido[2,1-*b*]thiazolium salts (**9**); the intermediates **7** are isolated.

Wie 1-Alkyl-, 1-Benzyl- und 1-Acylmethyl-2-chlorpyridinium-Salze (**1, 2**) schon mit heißem Wasser³⁾ zu den Pyridonen (**3, 4**) reagieren, so führt Dinatriumsulfid-Lösung diese Salze bereits bei Raumtemperatur in die 2-Thiopyridone (**5, 6**) über.



Es ist bekannt, daß 1-Alkyl-2-thiopyridone (**5**, R² = H oder Alkyl) sich von den entsprechenden Pyridonen (**3**) durch die größere Aromatizität unterscheiden⁴⁻⁶⁾. Das be-

¹⁾ I. Mitteil.: H. Pauls und F. Kröhnke, Chem. Ber. 109, 3646 (1976), vorstehend.

²⁾ Teil der Dissertation H. Pauls, Univ. Gießen 1974.

³⁾ F. Kröhnke und W. Heffe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 877 (1937); s. auch voranstehende Arbeit.

⁴⁾ M. H. Krackov, C. M. Lee und H. G. Mauter, J. Amer. Chem. Soc. 87, 892 (1965).

⁵⁾ P. Beak und J. T. Lee, J. Org. Chem. 34, 2125 (1969).

⁶⁾ M. J. Cook, A. R. Katritzky, P. Linda und R. D. Tack, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 1295.

dingt eine im Vergleich mit den Pyridonen stärkere Beteiligung polarer Struktur (**5B**, **6B**) bei den Thiopyridonen. In der Tat konnten *Stewart* und *Sidall*⁷⁾ die gegenüber den Pyridonen (**3**, **4**) größere Entschirmung der Protonen am heterocyclischen Ring gemäß **5B** nachweisen. Wir führten vergleichende ¹H-NMR-Untersuchungen an 1-Acylmethyl-2-pyridonen (**4**) und 1-Acylmethyl-2-thiopyridonen (**6**) durch (Tab. 1 und 2). Auch die ¹H-NMR-Daten der 1-Methyl- und 1-Benzyl-2-pyridone **3** und der entsprechenden Thiopyridone **5** wurden aufgenommen.

<table border="1"> <tr><td></td><td>R²</td></tr> <tr><td>3a</td><td>H</td></tr> <tr><td>b</td><td>C₆H₄Br-(4)</td></tr> </table>			R ²	3a	H	b	C ₆ H ₄ Br-(4)			<table border="1"> <tr><td></td><td>R¹</td><td>R²</td></tr> <tr><td>4a</td><td>H</td><td>C₆H₅</td></tr> <tr><td>b</td><td>H</td><td>C₆H₄CH₃-(4)</td></tr> <tr><td>c</td><td>H</td><td>C₆H₄Br-(4)</td></tr> <tr><td>d</td><td>CH₃</td><td>C₆H₅</td></tr> <tr><td>e</td><td>CH₃</td><td>C₆H₄Br-(4)</td></tr> </table>		R ¹	R ²	4a	H	C ₆ H ₅	b	H	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	c	H	C ₆ H ₄ Br-(4)	d	CH ₃	C ₆ H ₅	e	CH ₃	C ₆ H ₄ Br-(4)									
	R ²																																				
3a	H																																				
b	C ₆ H ₄ Br-(4)																																				
	R ¹	R ²																																			
4a	H	C ₆ H ₅																																			
b	H	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)																																			
c	H	C ₆ H ₄ Br-(4)																																			
d	CH ₃	C ₆ H ₅																																			
e	CH ₃	C ₆ H ₄ Br-(4)																																			
<table border="1"> <tr><td></td><td>R²</td></tr> <tr><td>5a</td><td>H</td></tr> <tr><td>b</td><td>C₆H₄Br(4)</td></tr> </table>			R ²	5a	H	b	C ₆ H ₄ Br(4)			<table border="1"> <tr><td></td><td>R¹</td><td>R²</td></tr> <tr><td>6a</td><td>H</td><td>C₆H₅</td></tr> <tr><td>b</td><td>H</td><td>C₆H₄CH₃-(4)</td></tr> <tr><td>c</td><td>H</td><td>C₆H₄Br-(4)</td></tr> <tr><td>d</td><td>CH₃</td><td>C₆H₅</td></tr> <tr><td>e</td><td>CH₃</td><td>C₆H₄Br-(4)</td></tr> <tr><td>f</td><td>CH₃</td><td>C₆H₄CH₃-(4)</td></tr> <tr><td>g</td><td>H</td><td>CH₃</td></tr> <tr><td>h</td><td>CH₃</td><td>CH₃</td></tr> </table>		R ¹	R ²	6a	H	C ₆ H ₅	b	H	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	c	H	C ₆ H ₄ Br-(4)	d	CH ₃	C ₆ H ₅	e	CH ₃	C ₆ H ₄ Br-(4)	f	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	g	H	CH ₃	h	CH ₃	CH ₃
	R ²																																				
5a	H																																				
b	C ₆ H ₄ Br(4)																																				
	R ¹	R ²																																			
6a	H	C ₆ H ₅																																			
b	H	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)																																			
c	H	C ₆ H ₄ Br-(4)																																			
d	CH ₃	C ₆ H ₅																																			
e	CH ₃	C ₆ H ₄ Br-(4)																																			
f	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)																																			
g	H	CH ₃																																			
h	CH ₃	CH ₃																																			

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der 2-Pyridone **3** und **4** ([D₆]DMSO, δ in ppm, J in Hz)

	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	CH ₂	Ph	CH ₃	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6}
3a ^{c)}	6.57 (d)	7.53 (dd)	6.29 (dd)	7.71 (d)			3.56 (s)	9.1	6.7	6.7
b	6.45 (d)	≈ 7.5 ^{a)}	6.25 (dd)	7.81 (d)	5.08 (s)	7.41 (m)		8.9		6.7
4a ^{b)}	6.41 (d)	^{a)}	6.25 (dd)	^{a)}	5.38 (s)	7.50 (m) 7.99 (m)		9.5		
b	6.45 (d)	≈ 7.45 ^{a)}	6.27 (dd)	7.68 (d)	5.48 (s)	7.71 (m)	2.40 (s)	8.8		6.5
c	6.40 (d)	7.46 (dd)	6.25 (dd)	7.59 (d)	5.46 (s)	7.88 (m)		9.0	6.0	7.0
d	6.23 (s)		6.18 (d)	^{a)}	5.48 (s)	7.64 (m) 8.05 (m)	2.17 (s)			
e	6.23 (s)		6.18 (d)	7.53 (d)	5.43 (s)	7.92 (m)	2.17 (s)			6.6

^{a)} Liegt unter Ph.

^{b)} In [D₃]Nitromethan.

^{c)} In [D₃]Acetonitril.

Der Vergleich der chemischen Verschiebungen für die Pyridon-Protonen (H³–H⁶) von **3** und **4** mit denen von **5** und **6** zeigt die größere Entschirmung der Protonen in den letzteren. In den Verbindungen **5**, **6** ist auch die chemische Verschiebung der 1-Methylen- bzw. 1-Methyl-Protonen größer als in den 2-Pyridonen (**3**, **4**). Besonders auffällig ist die Differenz der chemischen Verschiebungen für H³.

⁷⁾ W. E. Stewart und T. H. Sidall, J. Phys. Chem. **74**, 2027 (1970).

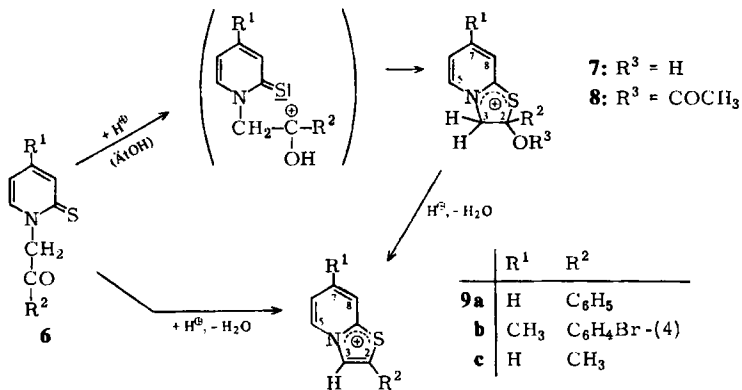
Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 2-Thiopyridone **5** und **6** ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$, δ in ppm, J in Hz)

	H^3	H^4	H^5	H^6	CH_2	Ph	CH_3	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$	$J_{5,6}$
5a	7.43 (a)	7.29 (dd)	6.75 (dd)	8.09 (d)			3.85 (s)	8.5	7.0	6.5
b	a ¹⁾	a ¹⁾	6.86 (dd)	8.25 (d)	5.80 (s)	7.49 (m)			6.5	6.5
6a	a ¹⁾	7.40 (dd)	6.85 (dd)	$\approx 8.05^{\text{a)}}$	6.10 (s)	7.60 (m) 8.05 (m)				
b	a ¹⁾	a ¹⁾	6.86 (dd)	8.07 (d)	6.08 (s)	7.66 (m)	2.41 (s)		6.4	6.5
c	7.48 (m)	7.48 (m)	6.90 (m)	8.18 (d)	6.08 (s)	7.95 (m)				6.0
d	7.36 (s)		6.73 (d)	8.04 (d)	6.06 (s)	7.64 (m) 7.97 (m)	2.21 (s)			6.8
e	7.35 (s)		6.72 (d)	7.96 (d)	6.01 (s)	7.90 (m)	2.22 (s)			6.5
f	7.34 (s)		6.70 (d)	7.95 (d)	6.03 (s)	7.66 (m)	2.21 (s) 2.41 (s)			6.9
g	7.52 (d)	7.37 (dd)	6.82 (dd)	7.98 (d)	5.40 (s)		2.23 (s)	9.0	6.5	6.5
h ^{b)}	7.38 (s)		6.58 (d)	7.61 (d)	5.28 (s)		2.20 (s) 2.25 (s)			6.4

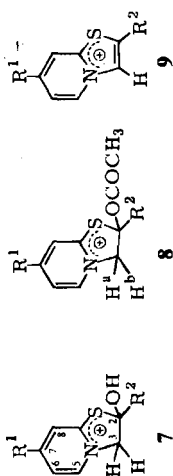
a¹⁾ Liegt unter Ph.b¹⁾ In $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$.

Diese Befunde bestätigen eindeutig, daß auch bei den 1-Acylmethyl-2-thiopyridonen (**6**) polare Strukturen **6B** stärker am Grundzustand beteiligt sind als die entsprechenden Strukturen **4B** bei den 1-Acylmethyl-2-pyridonen.

Eine größere Delokalisierung der π -Elektronen der Thiopyridone sollte sich auch in den Kopplungskonstanten zu erkennen geben. Die Kopplungskonstanten $J_{3,4}$ und $J_{5,6}$ sollten in **3** und **4** größer sein als in **5** und **6**; für $J_{4,5}$ ist dagegen ein Ansteigen beim Übergang von den Pyridonen zu den Thiopyridonen zu erwarten. Die Kopplungskonstanten $J_{5,6}$ deuten diesen Gang an. Zur Bestimmung *aller* Kopplungskonstanten wäre die Verwendung teilweise deuterierter Verbindungen nötig gewesen. Darauf wurde aber verzichtet, weil die Meßergebnisse völlige Analogie zu den Untersuchungen von *Stewart* und *Sidall*⁷⁾ zeigen.



Bei der Einwirkung starker Bromwasserstoff- oder Perchlorsäure auf die äthanolischen Lösungen der aus 2-Chlorpyridinium-Salzen **2** leicht zugänglichen 1-Acylmethyl-2-thiopyridone **6** entstehen bei 20–50°C 2-Hydroxy-2,3-dihydropyrido[2,1-b]thiazolium-

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 7–9^{b)} ([D₆]DMSO, δ in ppm, J in Hz)

	R ¹	R ²	H ³	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ⁸	OH	Ph	CH ₃	J _{5,6}	J _{6,7}	J _{7,8}
7a	H	C ₆ H ₅	6.05 (s)	8.13 (d)	6.93 (dd)	≈7.55 ^{a)}	≈7.55 ^{a)}	9.43 (s)	7.55 (m) 7.99 (m)		6.5	6.2	
b	CH ₃	C ₆ H ₄ Br-(4)	5.90 (s)	8.06 (d)	6.86 (d)		7.43 (s)	9.45 (s)	7.83 (m)	2.26 (s)	6.5		
8	H	C ₆ H ₅	5.63 ^{b)}	8.90 (d)	7.84 (dd)	8.40 (dd)	8.21 (d)		7.50 (m) 7.65 (m)	2.15 (s)	6.2	7.4	8.2
9a	H	C ₆ H ₅	9.52 (s)	9.35 (d)	7.98 (dd)	8.29 (dd)	8.85 (d)		7.58 (m) 7.84 (m)		6.5	7.6	8.8
b	CH ₃	C ₆ H ₄ Br-(4)	9.24 (s)	9.11 (d)	7.83 (d)		8.60 (s)		7.75 (s)	2.64 (s)	6.5		
c	H	CH ₃	8.36 (s)	9.10 (d)	7.89 (dd)	8.23 (dd)	8.49 (d)			2.78 (s)	7.0	7.0	9.0

a) Liegt unter Ph.

b) AB-Aufspaltung, J_{AB} = 16.0 Hz.

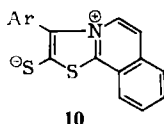
Salze 7. Diese lassen sich mit den genannten Säuren bei höherer Temperatur in die Pyrido[2,1-*b*]thiazolium-Salze 9 überführen, die man auch unmittelbar aus den Thiopyridonen 6 erhalten kann.

Das IR-Spektrum der Salze 7 zeigt das Fehlen der Carbonylbande, während die Hydroxylgruppe sich durch eine verbreiterte Bande bei 3350 cm^{-1} zu erkennen gibt.

Mit Acetanhydrid/Pyridin erhält man aus 7 ($R^1 = R^3 = \text{H}$; $R^2 = \text{Ph}$) das *O*-Acetyl-derivat 8. — Die Pyrido[2,1-*b*]thiazolium-Salze 9 zeigen in den IR-Spektren oberhalb 1600 cm^{-1} — abgesehen von den Absorptionen für die CH-Schwingungen — nur eine Bande zwischen 1610 und 1635 cm^{-1} . Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 7–9 sind in Tab. 3 zusammengestellt⁸⁾.

Das Pyrido[2,1-*b*]thiazolium-Ringsystem ist bereits bekannt. *Babichev* und *Bubnovskaya*⁹⁾ und etwas später *Bradsher* und *Lohr*¹⁰⁾ stellten es in einer Zweistufenreaktion aus 2-Mercaptopyridinen mit α -Halogenketonen über die α -(2-Pyridylthio)ketone dar, die mit starken Säuren behandelt wurden. Sie gelangten meist zu 3- oder 2,3-disubstituierten Verbindungen, während in dieser Arbeit nur 2-substituierte Derivate beschrieben werden; doch dürfte die Darstellung von 2,3-disubstituierten Salzen mit den entsprechenden Ausgangsstoffen ohne weiteres möglich sein. — Abgesehen von der Möglichkeit, auf unserem Wege auch die 2,3-Dihydroverbindungen 7 isolieren zu können, sind bei unserem Vorgehen die Ausgangsstoffe, die 1-Acylmethyl-2-thiopyridone 6, leicht zugänglich, die Reaktionszeiten wesentlich kürzer und die Ausbeuten sehr gut.

Thiazolo[2,3-*a*]isochinolinium-Verbindungen 10 haben wir früher¹¹⁾ aus 1-Benzylisochinoliniumsalzen mit Schwefelkohlenstoff/Natronlauge erhalten.



Mit 1-Benzyl-pyridinium-Salzen gelingt eine analoge Reaktion nicht, weil hier die C-Atome 2 und 6 des Pyridiniumkerns weniger positiviert sind als das C-Atom 1 der Isochinolinium-Kationen.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Bayer AG*, Leverkusen, für Sachbeihilfen; den Damen und Herren *Ingrid Burghardt*, *Inge Fernhomberg*, *W. Kreiling*, *Edith Sauerwein* und *A. Schönke* für wertvolle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte Varian A 60 und T 60 sowie Jeol JNM-MH-100. Wenn nichts anderes vermerkt ist, gesättigte Lösungen der Substanzen in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 35°C , Tetramethylsilan innerer Standard. — Schmelzpunkte: Metallblock der Firma Wagner und Munz, München, unkorrigiert. — C. H und N-Analysen: Verbrennungsapparatur Mikro U der Firma Heraeus, Hanau.

⁸⁾ Eine eingehende Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren s. in l. c.²⁾

⁹⁾ *F. S. Babichev* und *V. N. Bubnovskaya*, *Ukr. Khim. Zh.* **30** (8), 848 (1964) [*C. A.* **62**, 1766c (1965)].

¹⁰⁾ *C. K. Bradsher* und *D. F. Lohr jr.*, *J. Heterocycl. Chem.* **3**, 37 (1966).

¹¹⁾ *F. Kröhnke* und *H. H. Steuernagel*, *Angew. Chem.* **73**, 26 (1961); *Chem. Ber.* **97**, 1118 (1964); *R. Huisgen*, *R. Grashey* und *E. Steingruber*, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1441; *J. E. Baldwin*, *M. C. McDaniel*, *M. G. Newton* und *J. C. Paul*, ebenda **1966**, 4239; *J. Chem. Soc. B* **1967**, 1117; *J. Org. Chem.* **36**, 627 (1971); *Sh. Sato* und *M. Ohta*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 2054 (1969).

1-Methyl-2-pyridon (**3a**) wurde aus 1-Methylpyridinium-jodid, NaOH und Kaliumhexacyanoferrat(III) nach Lit.¹²⁾ dargestellt. Sdp. 128°C/12 Torr (Lit.¹³⁾ Sdp. 121°C/10 Torr).

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 2-Pyridone **3** und **4**³⁾: 1.0 mmol 2-Chlorpyridinium-Salz **1** bzw. **2** in 8 ml 50proz. Äthanol versetzt man mit 2 ml 2 N NaOH. Die Ausbeuten sind etwas geringer als beim Arbeiten in reinem Wasser, aber die Produkte sind oft analysenrein.

1-(4-Brombenzyl)-2-pyridon (**3b**): Ausb. aus 1-(4-Brombenzyl)-2-chlorpyridinium-bromid 52%; Schmp. 95°C.

$C_{12}H_{10}BrNO$ (264.1) Ber. C 54.57 H 3.82 N 5.30 Gef. C 54.32 H 3.81 N 5.24

1-Phenacyl-2-pyridon (**4a**): Aus 1-Phenacyl-2-chlorpyridinium-bromid; Ausb. 88%; farblose Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 153–154°C (Lit.³⁾ 154.5°C).

1-(4-Methylphenacyl)-2-pyridon (**4b**): Ausb. 86%, Schmp. 167°C.

$C_{14}H_{13}NO_2$ (227.3) Ber. C 73.98 H 5.76 N 6.16 Gef. C 73.78 H 5.83 N 6.13

4b wird auch aus 1 mmol 1-(4-Methylphenacyl)-2-chlorpyridinium-bromid durch 3stdg. Erhitzen auf 100°C mit 1 g Ammoniumacetat in 3 ml Eisessig erhalten. Wasser fällt das Pyridon. Ausb. aus Äthanol 75%, Schmp. 167°C.

1-(4-Bromphenacyl)-2-pyridon (**4c**): Ausb. quantitativ; Schmp. 165–166°C (Lit.¹⁴⁾ 168–170°C).

4-Methyl-1-phenacyl-2-pyridon (**4d**): Ausb. 70%; Schmp. 166°C.

$C_{14}H_{13}NO_2$ (227.3) Ber. C 73.98 H 5.76 N 6.16 Gef. C 73.88 H 5.33 N 6.15

1-(4-Bromphenacyl)-4-methyl-2-pyridon (**4e**): Ausb. 62%, Schmp. 167–168°C.

$C_{14}H_{12}BrNO_2$ (306.2) Ber. C 54.92 H 3.95 Gef. C 54.96 H 3.98

1-Methyl-2-thiopyridon (**5a**): 0.51 g (2.0 mmol) 2-Chlor-1-methylpyridinium-jodid in 5 ml Wasser werden mit 2.2 ml 2 M Na_2S versetzt. Die entstehende gelbe Lösung wird mit Chloroform extrahiert, die organische Phase zweimal mit wenig Wasser gewaschen, dann mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert. 0.11 g (44%) gelbe Substanz, Schmp. 85–87°C (aus 40proz. Methanol) (Lit.¹⁵⁾ Schmp. 89–90°C).

C_6H_7NS (125.2) Ber. C 57.56 H 5.63 Gef. C 57.17 H 5.77

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der 2-Thiopyridone **5**, **6**: 1.0 mmol 2-Chlorpyridinium-Salz in 8 ml 50proz. Äthanol wird mit 1 ml 20proz. Na_2S -Lösung versetzt. Nach einigen Sekunden beginnt die Abscheidung von Kristallen. Nach 30 min wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Die so erhaltenen gelben Thiopyridone sind oft analysenrein; die N-Acetylthiopyridone werden in 4 ml Wasser hergestellt, in Gegenwart von Äthanol kristallisieren sie nicht aus.

1-(4-Brombenzyl)-2-thiopyridon (**5b**): 92%; Nadeln vom Schmp. 120°C.

$C_{12}H_{10}BrNS$ (280.2) Ber. C 51.40 H 3.57 N 5.00 Gef. C 51.44 H 3.63 N 4.97

1-Phenacyl-2-thiopyridon (**6a**): 93%; aus Äthanol blaßgelbe, sehr schmale Stäbchen vom Schmp. 180°C.

$C_{13}H_{11}NOS$ (229.3) Ber. C 68.09 H 4.83 N 6.10 Gef. C 68.02 H 4.80 N 6.14

¹²⁾ H. Decker, J. Prakt. Chem. **47**, 29 (1893); s. dazu H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. **641**, 36 (1961), sowie F. A. Prill und S. M. McElvain, Org. Synth., Coll. Vol. **11**, 419 (1943).

¹³⁾ O. Fischer und K. Neundlinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2544 (1913).

¹⁴⁾ C. K. Bradsher und M. F. Zinn, J. Heterocycl. Chem. **1**, 219 (1964).

¹⁵⁾ J. Renault, Bull. Soc. Chim. Fr. **20**, 1001 (1953).

1-(4-Methylphenacyl)-2-thiopyridon (**6b**): 82%; Schmp. 164 °C aus Äthanol.

$C_{14}H_{13}NOS$ (243.3) Ber. C 69.10 H 5.38 N 5.75 Gef. C 69.21 H 5.36 N 5.58

1-(4-Bromphenacyl)-2-thiopyridon (**6c**): 76%; Nadeln, Schmp. 171 °C.

$C_{13}H_{10}BrNOS$ (308.2) Ber. C 50.66 H 3.27 N 4.54 Gef. C 50.62 H 3.27 N 4.48

4-Methyl-1-phenacyl-2-thiopyridon (**6d**): 87%; Spieße aus Äthanol vom Schmp. 178 °C.

$C_{14}H_{13}NOS$ (243.3) Ber. C 69.10 H 5.38 N 5.75 Gef. C 69.33 H 5.37 N 6.05

1-(4-Bromphenacyl)-4-methyl-2-thiopyridon (**6e**): 89%; Schmp. 198 °C aus Äthanol.

$C_{14}H_{12}BrNOS$ (322.2) Ber. C 52.18 H 3.75 N 4.34 Gef. C 51.89 H 3.53 N 4.64

4-Methyl-1-(4-methylphenacyl)-2-thiopyridon (**6f**): 97%; Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 208 °C.

$C_{15}H_{15}NOS$ (257.4) Ber. C 70.00 H 5.87 N 5.44 Gef. C 69.96 H 5.53 N 5.53

1-Acetyl-2-thiopyridon (**6g**): 66%; Nadeln vom Schmp. 114–116 °C aus 50proz. Äthanol.

C_8H_9NOS (167.2) Ber. C 57.45 H 5.42 N 8.37 Gef. C 57.09 H 5.29 N 8.23

1-Acetyl-4-methyl-2-thiopyridon (**6h**): 76%; Nadeln, Schmp. 117–118 °C aus 50proz. Äthanol.

$C_9H_{11}NOS$ (181.3) Ber. C 59.63 H 6.11 N 7.72 Gef. C 59.53 H 5.80 N 7.69

2-Hydroxy-2-phenyl-2,3-dihydropyrido[2,1-*b*]thiazolium-perchlorat (**7a**): 0.46 g (2.0 mmol) **6a** werden in 5 ml Äthanol mit 0.5 ml 60proz. Perchlorsäure 2 min auf 50 °C erwärmt. Anschließend wird 2 h bei 20 °C gerührt, auf 0 °C abgekühlt und abgesaugt. Man erhält nach Waschen mit Äther und Trocknen über P_2O_5 0.54 g (82%) farblose Spieße vom Schmp. 142–143 °C.

$[C_{13}H_{12}NOS]ClO_4$ (329.8) Ber. C 47.34 H 3.66 N 4.24 Gef. C 47.77 H 3.65 N 4.51

2-Acetoxy-2-phenyl-2,3-dihydropyrido[2,1-*b*]thiazolium-perchlorat (**8**): 0.33 g (1.0 mmol) **7a** werden 30 min mit 2 g Pyridin und 10 g Acetanhydrid bei 20 °C gerührt. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit Äther und erhält nach Trocknen über P_2O_5 0.15 g (48%) farblose Kristalle, Schmp. 182 °C.

$[C_{15}H_{14}NO_2S]ClO_4$ (371.8) Ber. C 48.45 H 3.79 N 3.76 Gef. C 48.25 H 3.76 N 4.05

2-Phenylpyrido[2,1-*b*]thiazolium-bromid (**9a**): 0.46 g (2.0 mmol) **6a** werden in 5 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure auf 100 °C erhitzt. Nach einigen min beginnt die Abscheidung farbloser Kristalle. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus *n*-Propanol/Aktivkohle umkristallisiert. Nach Waschen mit Äther und Trocknen über P_2O_5 erhält man 0.39 g (67%) farblose Kristalle, Schmp. 172 °C.

$[C_{13}H_{10}NS]Br$ (292.2) Ber. C 53.43 H 3.44 N 4.79 Gef. C 53.48 H 3.54 N 5.08

9a kann auch (als Perchlorat) durch kurzes Erhitzen von **7a** in 60proz. Perchlorsäure erhalten werden.

2-(4-Bromphenyl)-2-hydroxy-7-methyl-2,3-dihydropyrido[2,1-*b*]thiazolium-perchlorat (**7b**): 0.64 g (2.0 mmol) **6e** werden in 8 ml Äthanol mit 0.5 ml 60proz. Perchlorsäure 2 min auf 50 °C erwärmt. Anschließend wird 2 h bei 20 °C gerührt, auf 0 °C abgekühlt und abgesaugt. Man erhält nach Waschen mit Äther und Trocknen über P_2O_5 0.70 g (83%) farblose Kristalle, Schmp. 162 °C (aus *n*-Propanol/Aktivkohle).

$[C_{14}H_{13}BrNOS]ClO_4$ (422.7) Ber. C 39.78 H 3.10 N 3.31 Gef. C 39.91 H 2.83 N 3.24

2-(4-Bromphenyl)-7-methylpyrido[2,1-*b*]thiazolium-perchlorat (**9b**): 0.42 g (1.0 mmol) **7b** werden in 7 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure 1 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen wird abgesaugt

und mit Äther gewaschen. Man erhält 0.33 g (85%) Bromid, das mit NaClO_4 in n-Propanol in das farblose Perchlorat übergeführt wird; Schmp. 222°C.

$[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BrNS}]\text{ClO}_4$ (404.7) Ber. C 41.55 H 2.73 N 3.46 Gef. C 41.43 H 2.58 N 3.38

2-Methylpyrido[2,1-b]thiazolium-perchlorat (9c): 0.33 g (2.0 mmol) **6g** werden in 6 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure 2 h auf 100°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit n-Propanol aufgenommen und mit wäßriger Natriumperchlorat-Lösung versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und liefern aus n-Propanol/Aktivkohle 0.31 g (62%) farblose Spieße, Schmp 91°C.

$[\text{C}_8\text{H}_8\text{NS}]\text{ClO}_4$ (249.7) Ber. C 38.48 H 3.22 N 5.61 Gef. C 38.89 H 3.05 N 5.85

[103/76]