



werden können, dass das von diesen Autoren untersuchte Kondensationsprodukt nicht die von ihnen formulierte Struktur aufweist.

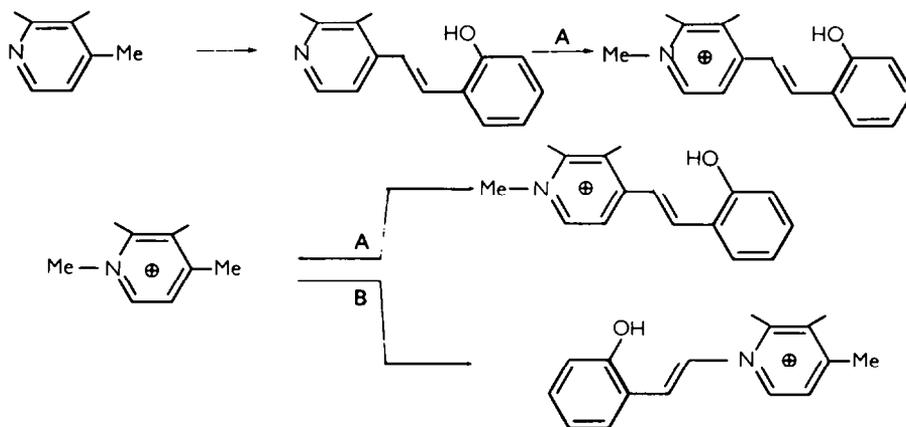


FIG. 2.

Ausgangsprodukt	Typ der Kondensationsprodukte mit	
	Salicylaldehyd	2-Oxynaphthaldehyd(1)
$\alpha$ -Picolin <sup>5</sup>	A	A
N-Methyl- $\alpha$ -picoliniumjodid <sup>5</sup>	A	A
$\gamma$ -Picolin	A	A
N-Methyl- $\gamma$ -picoliniumjodid	A	A
2-Methylbenzthiazol		A
N-Methyl-2-methylbenzthiazoliumjodid	B	B
Chinaldin <sup>4</sup>		A
N-Methyl-chinaldiniummethosulfat <sup>2, 4</sup>		B
Lepidin	A	A
N-Methyl-lepidiniumjodid	B	B

### EXPERIMENTELLES

2-(*o*-Hydroxy)styrylbenzthiazol (1). 14.9 g 2-Methylbenzthiazol ( $\frac{1}{10}$  Mol) und 12.1 g Salicylaldehyd ( $\frac{1}{10}$  Mol) wurden mit 22 g Ac<sub>2</sub>O 5 Std. Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Kristalle und eine dunkelbraune ölige Phase ab. Fälln mit H<sub>2</sub>O und Kochen mit NH<sub>4</sub>OH liefert ein hellgelbes festes Produkt. Nach wiederholtem Kristallisieren aus Methanol weisgelbe mikrokristalline Nadelchen von Schmp. 238°. Ausbeute 15 g, 60% d. Th. Ber: C, 71.14; H, 4.38; N, 5.52; S, 12.65. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>OSN (253.31) Gef: C, 71.0; H, 4.3; N, 5.5; S, 12.8%; IR-Spektrum (KBr): 3180, 3100, 2947, 2880, 2750, 2615, 2580, 2500 (OH, NH); 1624 (C=C); 1561 (C=N); 1383 (OH); 1305 (C-N); 1256 (C-O); 759, 724 ( $\gamma$ CH Benzthiazol); 744 cm<sup>-1</sup> ( $\gamma$ CH).

2-(*o*-Hydroxy)styrylbenzthiazoliumperchlorat (1a) konnte erstaunlicherweise nicht dargestellt werden. Beim Zutropfen einer äquimolaren Menge 0.1N HClO<sub>4</sub> in Eisessig zu einer Suspension von 1 in Eisessig

wurde **1** unverändert zurückerhalten. Auch die Versuche zur Isolierung des Perchlorates aus Dioxan und Methanol verliefen negativ.

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylbenzthiazol (**2**) 14.9 g 2-Methylbenzthiazol ( $\frac{1}{10}$  Mol) und 17.2 g 2-Oxynaphthaldehyd-1 ( $\frac{1}{10}$  Mol) wurden mit 22 g  $\text{Ac}_2\text{O}$  5 Std. Rückfluss gekocht. Das erhaltene dunkelbraune, viskose Öl lieferte nach Fällen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und längerem Kochen mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  ein graugrünes festes Produkt. Nach Umkristallisation aus Essigester grünelbe mikrokristalline Nadeln vom Schmp. 227–228°. Ausbeute 9.6 g, 35% d. Th. Ber.: C, 75.23; H, 4.32; N, 4.62; S, 10.56.  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{OSN}$  (303.37) Gef.: C, 75.0; H, 4.2; N, 4.6; S, 10.4%; IR-Spektrum (KBr): um 3100, 2940, 2890, 2835, 2800, 2775, 2738, 2640, 2410 (OH, NH); 1624 (C=C); 1570 (C=N); 1253 (C—O); 808, 744 ( $\gamma\text{CH}$ ); 759, 724  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}$  Benzthiazol).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylbenzthiazoliumperchlorat (**2a**) wurde durch Zutropfen einer äquimolaren Menge 0.1N  $\text{HClO}_4$  in Eisessig zu einer Suspension von **2** in Eisessig erhalten. Braune Mikrokriställchen vom Schmp. 225–228°. Ausbeute ca. 60% d. Th. (Ber.: C, 56.51; H, 3.48; N, 3.47.  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{ONSJClO}_4$  (403.84) Gef.: C, 56.5; H, 3.6; N, 3.7%; IR-Spektrum (KBr): 3355 (OH); 3220–2800 (NH, OH); 1622 (C=C); 1567 (C=N); 1524 (C—O); 1104, 628 ( $\text{ClO}_4$ ); 821, 762, 746  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}$ ).

N-Methyl-2-methylbenzthiazoliumjodid (**3**) resultierte beim Zutropfen einer äquimolaren Menge Methyljodid zu einer erwärmten äthanolischen Lösung von 2-Methylbenzthiazol. Weisse Kristalle vom Schmp. 224–225°. Ausbeute 10% d. Th. (Ber.: C, 37.13; H, 3.47; N, 4.82; J, 43.59.  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NSJ}$  (292.05) Gef.: C, 36.9; H, 3.4; N, 4.9; J, 43.4%; IR-Spektrum (KBr): 2969, 2956, 2915, 2810 ( $\text{CH}_3$ ); 1586, 1628, 1448, 1339, 1014, 769  $\text{cm}^{-1}$  (Benzthiazol).

N-Methyl-2-methylbenzthiazoliumperchlorat (**3a**). Aus **3** mit 70% iger  $\text{HClO}_4$ . Nach Kristallisation aus Methanol hatten die weissen Kristalle einen Schmp. von 120–122°. Ausbeute nahezu quantitativ. (Ber.: C, 41.02; H, 3.83; N, 5.15.  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NSJClO}_4$  (264.60) Gef.: C, 40.6; H, 3.8; N, 5.3%; IR-Spektrum (KBr): 2972, 2928, 2868, 2755, 2733 ( $\text{CH}_3$ ); 1581, 1625, 1449, 1346, 1019, 780 (Benzthiazol); 1088, 624  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{ClO}_4$ ).

2-(o-Hydroxy)styryl-N-methylbenzthiazoliumjodid nach Wizinger (**4**). 12.0 g **3** (0.04 Mol) und 4.9 g Salicylaldehyd (0.04 Mol) wurden in 50 ml Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin nach Wizinger<sup>2</sup> kondensiert. Bereits nach kurzer Zeit wurde die Ausscheidung eines gelben Festkörpers beobachtet. Nach 5 Std. wurde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 243–245°. Ausbeute 14.5 g, 92% d. Th. (Ber.: C, 48.62; H, 3.56; N, 3.55; J, 32.10.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ONSJ}$  (395.27) Gef.: C, 48.5; H, 3.6; N, 3.6; J, 31.8%; IR-Spektrum (KBr): 3180 (OH); 3020–2400 (OH,  $\text{CH}_3$ ); 1602 (C=C); 761  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}$ ).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-methylbenzthiazoliumjodid nach Wizinger (**5**). 5.84 g **3** und 3.44 g 2-Oxynaphthaldehyd-1 (0.02 Mol) wurden in 50 ml Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin nach Wizinger<sup>2</sup> kondensiert. Der Ansatz verfärbt sich dabei unter Ausscheidung eines dunkelviolettten, voluminösen Niederschlags von hellblau nach schwarz. Nach Abfiltrieren und zweimaliger Kristallisation aus Methanol zeigen die daraus erhaltenen mikrokristallinen, dunkelviolettten Nadelchen einen Schmp. von 215–216°. Das erhaltene "Spirain" löst sich in Pyridin weinrot, in konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  violett. Trotz wiederholter Kristallisation aus Methanol und Auskochen in  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  wurde das Produkt nicht einheitlich erhalten. Auf MN-Polygram Dünnschichtplatten (Fließmittel Benzol/ $\text{CH}_3\text{OH}$  9:1) waren unter UV-Bestrahlung immer zwei Komponenten zu unterscheiden, die im RF-Wert weit auseinander liegen. Diese Uneinheitlichkeit ist auch in den Analysenwerten zu erkennen. (Ber.: C, 75.67; H, 4.76; N, 4.42.  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ONS}$  (317.38) Gef.: C, 65.9; H, 4.75; N, 3.93%.)

Für Literaturvergleiche wurde aus dem "Spirain" mit 70% iger  $\text{HClO}_4$  das Perchlorat hergestellt. Nach 3-maliger Kristallisation aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  orangefarbene, mikrokristalline Nadelchen vom Schmp. 243–246°. Die Uneinheitlichkeit des Ausgangsproduktes gibt sich in den Analysenwerten des mehrfach kristallisierten Perchlorates noch zu erkennen. (Ber.: C, 57.48; H, 4.77; N, 3.35.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ONSJClO}_4$  (417.87) Gef.: C, 54.9; H, 3.5; N, 3.1%.)

Aus der Mutterlauge kristallisierten nach längerem Stehen im Kühlschrank rote Nadeln vom Schmp. 238–239°. Ausbeute 1.5 g (15% d. Th.). Der Analyse nach handelt es sich bei dieser Fraktion um das Styryljodid. (Ber.: C, 53.93; H, 3.63; N, 3.15; J, 28.50.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ONSJ}$  (445.33) Gef.: C, 54.0; H, 3.6; N, 3.2; J, 28.3%; IR-Spektrum (KBr): 3000–2600 (OH,  $\text{CH}_3$ ); 1566 (C=N); 1586; 1618, 1448, 1340, 755 (Benzthiazol); 843, 832, 742  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{CH}$ ).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-methylbenzthiazoliumperchlorat wurde aus **5** mit 70% iger  $\text{HClO}_4$  in Methanol erhalten. Rotorange Nadelchen vom Schmp. 252–255°. Ausbeute fast quantitativ. (Ber.: C, 57.50; H, 3.86; N, 3.36.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ONSJClO}_4$  (417.88) Gef.: C, 57.2; H, 3.8; N, 3.2%; IR-Spektrum

(KBr): 3410, 3210 (OH); 2751, 2686, 2600, 2522 (CH<sub>3</sub>); 1621 (C=C); 1569 (C=N); 1113, 628 (ClO<sub>4</sub>); 844, 828, 753 cm<sup>-1</sup> (γCH).

2-(*o*-Hydroxy)styryl-*N*-methyl-benzthiazoliummethosulfat (4a) konnte, wie das Perchlorat der Styrylverbindung, nicht dargestellt werden. Tropft man 12.6 g Dimethylsulfat (0.1 Mol) langsam unter Rühren zu 3.79 g 1 (0.015 Mol) in 50 ml Äthanol zu und kocht danach 3 Std. Rückfluss, so kristallisiert zwar nach Stehen über Nacht ein gelbes, grobkristallines Rohprodukt aus, das nach mehrmaligem Digerieren mit Äther chromatographisch einheitliche gelbe Mikrokriställchen vom Schmp. 120–124° liefert. Die Analysenwerte, die in keiner Weise den berechneten Werten entsprechen, lassen jedoch auf einen Abbau der Styrylverbindung schliessen. Das *N*-methylierte Produkt war auch mit CH<sub>3</sub>J nicht zu erhalten. (Ber: C, 58.77; H, 4.93; N, 4.04. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ONS]CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> (347.40) Gef: C, 39.8; H, 4.3; N, 8.0%.)

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-*N*-methyl-benzthiazoliummethosulfat (5a). Zu 4.53 g 2 (0.015 Mol) in 50 ml Methanol wurden 1.89 g Dimethylsulfat (0.015 Mol) unter Rühren langsam zuge tropft, danach 5 Std. Rückfluss gekocht. Die grüne Styrylverbindung geht hierbei mit dunkelroter Farbe in Lösung. Beim Abkühlen kristallisieren rote, mikrokristalline Nadelchen vom Schmp. 190–193° aus. Ausbeute 3.5 g (60% d. Th.). Das *N*-methylierte Produkt war mit CH<sub>3</sub>J nicht zu erhalten. (Ber: C, 58.72; H, 4.46; N, 3.27. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ONS]CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> (397.45) Gef: C, 58.8; H, 4.6; N, 3.4%; IR-Spektrum (KBr): 3115–2600 (OH, CH<sub>3</sub>); 1622 (C=C); 1567 (C=N); 1535 (C=O); 1185 (SO<sub>4</sub>); 821, 759, 746 cm<sup>-1</sup> (γCH).

2-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-*N*-methyl-benzthiazoliumperchlorat. Zu einer Suspension von 5a in Eisessig wurde eine äquimolare Menge 0.1N HClO<sub>4</sub> in Eisessig zuge tropft. Man erhält ein orangefarbenes mikrokristallines Produkt vom Schmp. 220–225°. (Ber: C, 57.50; H, 3.86; N, 3.36. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ONS]ClO<sub>4</sub> (417.88) Gef: C, 58.2; H, 3.8; N, 3.5%; IR-Spektrum (KBr): 3355 (OH); 3220–2800 (NH, OH); 1622 (C=C); 1567 (C=N); 1524 (C=O); 1104, 628 (ClO<sub>4</sub>); 821, 762, 746 cm<sup>-1</sup> (γCH).

4-(*o*-Hydroxy)styrylchinolin (6). 71.5 g 4-Methylchinolin (0.5 Mol) und 61 g Salicylaldehyd wurden mit 110 g Ac<sub>2</sub>O 5 Std. Rückfluss gekocht. Das dabei erhaltene dunkelbraune, viskose Öl lieferte nach Fällen mit H<sub>2</sub>O und längerem Kochen mit NH<sub>4</sub>OH ein graubraunes festes Rohprodukt. Mehrmaliges Umfällen des Rohproduktes mit H<sub>2</sub>O aus einer Lösung in Pyridin liefert die gewünschte Verbindung in Form gelber Mikrokriställchen vom Schmp. 221–222° (Lit.<sup>7</sup> 215°). Ausbeute 42.5 g (40% d. Th.). (Ber: C, 82.56; H, 5.31; N, 5.67. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON (247.27) Gef: C, 82.1; H, 5.5; N, 5.6%; IR-Spektrum (KBr): um 3100, 2930, 2860, 2710, 2575, 2495 (OH, NH); 1621 (C=C); 1576 (C=N); 1252 (C—O); 818, 766 (γCH Chinolin); 744 cm<sup>-1</sup> (γCH).

4-(*o*-Hydroxy)styrylchinoliniumperchlorat (6a) wurde durch Zutropfen einer äquimolaren Menge 0.1N HClO<sub>4</sub> in Eisessig zu einer Suspension von 6 in Eisessig erhalten. Orange Mikrokristalle vom Schmp. 296–300°. Ausbeute ca. 50% d. Th. (Ber: C, 58.56; H, 4.06; N, 4.03. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON]ClO<sub>4</sub> (347.77) Gef: C, 58.3; H, 4.2; N, 4.1%; IR-Spektrum (KBr): 3429 (OH); 3266, 3256, 3225, 3166–2840 (NH, OH); 1630 (C=C); 1587 (C=N); 1541 (C=O); 1109, 629 (ClO<sub>4</sub>); 799, 757 cm<sup>-1</sup> (γCH).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-*N*-methyl-chinolin (7). 71.5 g 4-Methylchinolin (0.5 Mol) und 86 g 2-Oxy-naphthaldehyd-1 wurden mit 110 g Ac<sub>2</sub>O 5 Std. Rückfluss gekocht. Nach Fällen mit H<sub>2</sub>O wurde ca. 5 Std. in NH<sub>4</sub>OH gekocht, wobei ein gelbbraunes Rohprodukt anfällt. Mehrmaliges Kristallisieren aus Methanol liefert hellgelbe Mikrokristalle vom Schmp. 218–220°. Ausbeute 22.5 g (15% d. Th.). (Ber: C, 84.82; H, 5.07; N, 4.72. C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>ON (297.34) Gef: C, 85.6; H, 5.26; N, 4.65%; IR-Spektrum (KBr): um 3100, 3000–2400 (OH, NH); 1624 (C=C); 1575 (C=N); 1279 (C—O); 797, 769 (γCH Chinolin); 815, 749 cm<sup>-1</sup> (γCH).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-*N*-methyl-chinoliniumperchlorat (7a) wurde durch Zutropfen einer äquimolaren Menge 0.1N HClO<sub>4</sub> in Eisessig zu einer Suspension von 7 in Eisessig erhalten. Dunkelrote Mikrokristalle vom Schmp. 262°. Ausbeute ca. 50% d. Th. (Ber: C, 63.40; H, 4.05; N, 3.52. C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>ON]ClO<sub>4</sub> (397.82) Gef: C, 63.6; H, 3.9; N, 3.6%; IR-Spektrum (KBr): 3375 (OH); 3270, 3243, 3210–2800 (NH, OH); 1628 (C=C); 1566 (C=N); 1538 (C=O); 1090, 628 (ClO<sub>4</sub>); 815, 747 cm<sup>-1</sup> (γCH).

*N*-Methyl-lepidiniumjodid (8). Zu 42.9 g Lepidin (0.3 Mol) wurden 42.3 g Methyljodid (0.3 Mol) unter Rühren langsam zuge tropft, danach eineinhalb Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Das anfallende gelbe Produkt wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Nach Umkristallisation aus Methanol gelbe Nadeln mit einem Schmp. von 172–174°. Ausbeute 84 g (98% d. Th.). (Ber: C, 46.35; H, 4.24; N, 4.92; J, 44.53. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N]J (285.14) Gef: C, 46.5; H, 4.3; N, 4.8; J, 44.6%; IR-Spektrum (KBr): 1377 (CH<sub>3</sub>); 837, 787 cm<sup>-1</sup> (γCH Chinolin).

*N*-Methyl-lepidiniumperchlorat (8a). Aus 8 mit 70%iger HClO<sub>4</sub>. Nach Kristallisation aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 162–163°. Ausbeute nahezu quantitativ. (Ber: C, 51.26; H, 4.70; N, 5.44. C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N]ClO<sub>4</sub> (257.68) Gef: C, 51.1; H, 4.8; N, 5.3%; IR-Spektrum (KBr): 3535, 3430, 3410, 3225

(OH); 3018–2800 (CH<sub>3</sub>); 1618, 1606, 1588, 1531, 1370 (Chinolin); 839, 833, 781 (γCH).

4-(o-Hydroxy)styryl-N-methyl-chinoliniumjodid nach Wizinger (9). 14.2 g **8** (0.05 Mol) und 6.1 g Salicylaldehyd (0.05 Mol) wurden in 50 ml Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin nach Wizinger<sup>2</sup> kondensiert, wobei sich nach kurzer Zeit ein hellgrüner Festkörper abschied. Nach Kristallisation aus Methanol grüne, mikrokristalline Nadeln vom Schmp. 243–245°. Ausbeute 2.5 g (15% d. Th.). (Ber: C, 55.54; H, 4.15; N, 3.60; J, 32.60. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON]J (389.25) Gef: C, 55.4; H, 3.8; N, 3.8; J, 33.0%); IR-Spektrum (KBr): 3280 (OH); 3007, 2987, 2960, 2935, 2847 (CH<sub>3</sub>); 1619 (C=C); 1577 (C=N); 1532 (C=O); 841, 769, 762 cm<sup>-1</sup> (γCH).

Aus der Mutterlauge schied sich nach längerem Stehen im Kühlschrank eine zweite Fraktion in Form eines dunkelgrünen, metallisch glänzenden Grobkristallites ab. Nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol dunkelgrüne, metallisch glänzende Blättchen vom Schmp. 263–265°. Das erhaltene "Spirain" erwies sich als chromatographisch rein und zeigt in reinem Pyridin eine braungrüne Farbe, welche beim Verdünnen mit H<sub>2</sub>O nach dunkelrot umschlägt. Seine Lösung in NH<sub>4</sub>OH ist ebenfalls dunkelrot. Es ergaben sich folgende mit dem Chromatographiebefund nicht übereinstimmende Analysenwerte. (Ber: C, 82.73; H, 5.79; N, 5.37. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ON (261.33) Gef: C, 72.0; H, 4.7; N, 3.8%.)

Für Literaturvergleiche wurde aus dem "Spirain" mit 70%iger HClO<sub>4</sub> das Perchlorat hergestellt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 214–216°. (Ber: C, 59.75; H, 4.47; N, 3.87. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON]ClO<sub>4</sub> (361.79) Gef: C, 59.7; H, 4.2; N, 3.8%.)

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-methyl-chinoliniumjodid nach Wizinger (10). 14.2 g **8** und 8.6 g 2-Oxynaphthaldehyd-1 wurden in 50 ml Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin nach Wizinger<sup>2</sup> kondensiert. Der Ansatz verfärbt sich sogleich von hellbraun nach dunkelgrün, aus ihm scheiden sich nach längerem Stehen im Kühlschrank rote, mikrokristalline Nadelchen ab, die nach Umkristallisation aus Methanol einen Schmp. von 228–230° zeigen. Ausbeute 2% d. Th. Das Auftreten eines "Spirains" konnte nicht beobachtet werden. (Ber: C, 60.15; H, 4.12; N, 3.19; J, 28.89. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>ON]J (439.30) Gef: C, 60.1; H, 4.1; N, 3.1; J, 28.6%); IR-Spektrum (KBr): 3430 (OH); 2820, 2780, 2680 (CH<sub>3</sub>); 1562 (C=N); 1534 (C=O); 1387 (CH<sub>3</sub>); 814, 755 cm<sup>-1</sup> (γCH).

4-(o-Hydroxy)styryl-N-methyl-chinoliniumjodid (9a). 2.48 g **6** (0.01 Mol) wurden in 50 ml Methanol suspendiert und unter gelindem Erwärmen 7.05 g Methyljodid (0.05 Mol) langsam zugetropft. Der Festkörper wurde nach etwa 1 Stunde abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Orange Mikrokristalle vom Schmp. 256–258°. Ausbeute 1.7 g (50% d. Th.). (Ber: C, 55.54; H, 4.15; N, 3.60; J, 32.60. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON]J (389.25) Gef: C, 55.5; H, 4.2; N, 3.7; J, 32.2%); IR-Spektrum (KBr): 3135 (OH); strukturiert 3000–2370 (CH<sub>3</sub>); 1572 (C=N); 1534 (C=O); 1615 (C=C); 820, 762, 757 cm<sup>-1</sup> (γCH).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-methyl-chinoliniumjodid (10a). Zu 4.45 g **7** (0.015 Mol) in 50 ml Methanol wurden 10.5 g Methyljodid (0.07 Mol) unter Rühren langsam zugetropft, danach 3 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaktion macht sich in einer intensiven Rotfärbung bemerkbar. Die Styrylverbindung geht jedoch nicht in Lösung. Nach Abfiltrieren und Waschen mit Äther verbleiben rote, verfilzte mikrokristalline Nadelchen vom Schmp. 237–239°. Ausbeute 1.5 g (23% d. Th.). (Ber: C, 60.15; H, 4.12; N, 3.19; J, 28.89. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>ON]J (439.30) Gef: C, 59.8; H, 4.1; N, 3.2; J, 28.8%); IR-Spektrum (KBr): 3429, 3143 (OH); 1616 (C=C); 1562 (C=N); 1533 (C=O); 819, 748 cm<sup>-1</sup> (γCH).

4-(o-Hydroxy)styrylpyridin (11). 46.5 g γ-Picolin (0.5 Mol) und 61 g Salicylaldehyd (0.5 Mol) wurden mit 110 g Ac<sub>2</sub>O 5 Std. Rückfluss gekocht. Nach Füllen mit H<sub>2</sub>O und mehrstündigem Kochen mit NH<sub>4</sub>OH erhält man ein hellbraunes Rohprodukt. Wiederholtes Kristallisieren aus Methanol führt zu hellbraunen, groben Kristallen vom Schmp. 165°. Ausbeute 29 g 30% d. Th. (Ber: C, 79.17; H, 5.63; N, 7.11. C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON (197.23) Gef: C, 79.1; H, 5.6; N, 7.1%); IR-Spektrum (KBr): um 3110, 3050, 2965, 2943, 2875, 2723, 2600, 2947 (OH, NH); 1627 (C=C); 1551 (C=N); 1262 (C=O); 1007 (Pyridin); 806 (γCH Pyridin); 754 cm<sup>-1</sup> (γCH).

4-(Hydroxy)styrylpyridiniumperchlorat (11a) wurde durch Zutropfen einer äquimolaren Menge 0.1N HClO<sub>4</sub> in Eisessig zu einer Lösung von **11** in Eisessig erhalten. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 201–204°. Ausbeute ca. 60% d. Th. (Ber: C, 52.45; H, 4.06; N, 4.72. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON]ClO<sub>4</sub> (297.69) Gef: C, 52.6; H, 4.0; N, 4.7%); IR-Spektrum (KBr): 3350 (OH); 3260, 3200–2600 (OH, NH); 1639 (C=C); 792, 764 (γCH); 1110, 1092, 627 cm<sup>-1</sup> (ClO<sub>4</sub>).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylpyridin (12). 46.5 g γ-Picolin (0.5 Mol) und 86 g 2-Oxynaphthaldehyd-1 (0.5 Mol) wurden mit 110 g Ac<sub>2</sub>O 5 Std. Rückfluss gekocht. Füllen mit H<sub>2</sub>O und mehrstündiges Kochen mit NH<sub>4</sub>OH lieferte ein dunkelbraunes Rohprodukt. Nach Kristallisation aus Methanol olivgrüne Nadelchen vom Schmp. 210–212°. Ausbeute 20 g, 16% d. Th. (Ber: C, 82.56; H, 5.30; N, 5.66. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON (247.30) Gef: C, 82.5; H, 5.3; N, 5.6%); IR-Spektrum (KBr): Strukturierte Absorption von 3080–2400

(OH, NH); 1628 (C=C); 1548 (C=N); 1279 (C—O); 1007 (Pyridin); 803 ( $\gamma$ CH Pyridin); 815, 741  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma$ CH).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylpyridiniumperchlorat (12a) wurde durch Zutropfen einer äquimolaren Mengen 0.1N  $\text{HClO}_4$  in Eisessig zu einer Lösung von 12 in Eisessig erhalten. Gelbbraune Nadelchen vom Schmp. 238–240°. Ausbeute ca. 60% d. Th. (Ber.: C, 58.70; H, 4.06; N, 4.04.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}[\text{ClO}_4]$  (347.77) Gef.: C, 58.4; H, 4.0; N, 4.0%; IR-Spektrum (KBr): 3576, 3470 (OH); 3276, 3248, 3153, 2956 (NH, OH); 1570 (C=N); 1637 (C=C); 817, 799, 748 ( $\gamma$ CH); 1092, 627  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{ClO}_4$ ).

N-Methyl-4-methylpyridiniumjodid (13). Beim Zutropfen einer äquimolaren Menge Methyljodid zu einer erwärmten äthanolischen Lösung von 4-Methylpyridin scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Kristalle mit einem Schmp. von 138–140° aus. Ausbeute ca. 85% d. Th. (Ber.: C, 35.77; H, 4.29; N, 5.96; J, 54.01.  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}[\text{J}]$  (235.07) Gef.: C, 35.2; H, 4.3; N, 6.06; J, 54.10%; IR-Spektrum (KBr): 2940, 2898, 2860, 2740, 2706, 2640 ( $\text{CH}_3$ ); 1643 (C=C); 1383 ( $\text{CH}_3$ ); 812  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma$ CH).

N-Methyl-4-methylpyridiniumperchlorat (13a). Aus 13 mit 70%iger  $\text{HClO}_4$ . Weisse Kristalle vom Schmp. 130–132°. Ausbeute nahezu quantitativ. (Ber.: C, 40.35; H, 4.86; N, 6.75.  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}[\text{ClO}_4]$  (207.62) Gef.: C, 40.1; H, 4.8; N, 6.7%; IR-Spektrum (KBr): 3100–2600 ( $\text{CH}_3$ ); 1645 (C=C); 1385 ( $\text{CH}_3$ ); 826 ( $\gamma$ CH); 1100, 629  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{ClO}_4$ ).

4-(o-Hydroxy)styryl-N-methyl-pyridiniumjodid nach Wizinger (14) wurde aus 5.87 g 13 und 3.05 g Salicylaldehyd (0.025 Mol) in 50 ml Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin nach Wizinger<sup>2</sup> erhalten. Die Reaktionszeit betrug 5 Std.; dabei färbte sich nach kurzer Zeit der Ansatz von hellgelb nach dunkelbraun. Bei längerem Stehen im Kühlschrank scheiden sich gelbe Nadeln ab, die aus Methanol umkristallisiert einen Schmp. von 240° zeigen. Ausbeute 3 g, 40% d. Th. (Ber.: C, 49.58; H, 4.16; N, 4.14; J, 37.43.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}[\text{J}]$  (339.17) Gef.: C, 49.3; H, 4.1; N, 4.0; J, 37.5%; IR-Spektrum (KBr): 3198 (OH); 2945, 2850, 2830, 2700, 2620 ( $\text{CH}_3$ ); 1643 (C=C); 1612, 1564, 984, 828 (Pyridin); 757  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma$ CH).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinyl-N-methyl-pyridiniumjodid nach Wizinger (15) sollte literaturanalog aus 5.87 g 13 und 4.3 g 2-Oxynaphthaldehyd-1 in 50 ml Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin<sup>2</sup> dargestellt werden. Die Reaktionszeit betrug 5 Std.; dabei verfärbte sich der Ansatz bereits nach kurzer Zeit von braun nach dunkelgrün. Beim Stehen im Kühlschrank schied sich jedoch der eingesetzte Aldehyd quantitativ wieder aus; das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten.

4-(o-Hydroxy)styryl-N-methyl-pyridiniumjodid (14a). Zu 3.94 g 11 (0.02 Mol) in 50 ml Methanol wurden unter Rühren langsam 14.1 g Methyljodid (0.1 Mol) zugegeben. Danach wurde 3 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Styrylverbindung geht dabei in Lösung; beim Abkühlen kristallisiert das gewünschte Produkt in hellgelben Nadeln vom Schmp. 239–240° aus. Ausbeute 2 g, 30% d. Th. (Ber.: C, 49.58; H, 4.16; N, 4.14; J, 37.43.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}[\text{J}]$  (339.17) Gef.: C, 49.8; H, 4.3; N, 4.2; J, 37.1%; IR-Spektrum (KBr): 3198 (OH); 1642 (C=C); 1613, 1564, 984, 828 (Pyridin); 757  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma$ CH).

4-(2-Hydroxy-1-naphthyl)vinylpyridiniumjodid (15a). Zu 5.83 g 12 (0.015 Mol) in 50 ml Methanol wurden unter Rühren langsam 10.5 g Methyljodid (0.07 Mol) zugegeben. Danach wurde 3 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Styrylverbindung geht dabei in Lösung; beim Abkühlen kristallisiert das gewünschte Produkt in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 245–247° aus. (Ber.: C, 55.54; H, 4.15; N, 3.60; J, 32.61.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}[\text{J}]$  (389.24) Gef.: C, 55.7; H, 4.2; N, 3.6; J, 32.6%; IR-Spektrum (KBr): 3182 (OH); 1639 (C=C); 1618, 1566, 832 (Pyridin); 817, 753  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma$ CH).

Wir danken abschliessend Herrn G. Arnold für die Auswertung der IR-Spektren, Herrn D. Hendriks für die Durchführung der Analysen.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> O. Chaudé, *Cah. Phys.* **50**, 17; **51**, 6; **52**, 3 (1954).
- <sup>2</sup> R. Wizinger und H. Wenning, *Helv. Chim. Acta* **23**, 247 (1940).
- <sup>3</sup> E. B. Knott, *J. chem. Soc.* 3038 (1951).
- <sup>4</sup> C. Schiele und H. O. Kalinowski, *Liebigs Ann.* **696**, 81 (1966).
- <sup>5</sup> C. Schiele, M. Ruch und D. Hendriks, *Tetrahedron* **23**, 3733 (1967).
- <sup>6</sup> J. E. Lohr und G. Kortüm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 817 (1966).
- <sup>7</sup> B. Heymann und W. Koenigs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 1429 (1888).