

138. Anil-Synthese

22. Mitteilung¹⁾

Über die Herstellung von Styryl- und Distyryl-Derivaten des Pyridins

von Adolf Emil Siegrist^{a)}, Hans Rudolf Meyer^{a)}, Peter Gassmann^{a)} und Serge Moss^{b)}

Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe und Chemikalien^{a)}
und Zentrale Funktion Forschung, Abteilung Physik^{b)}, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

(25. IV. 80)

Preparation of Styryl and Distyryl Derivatives of Pyridine

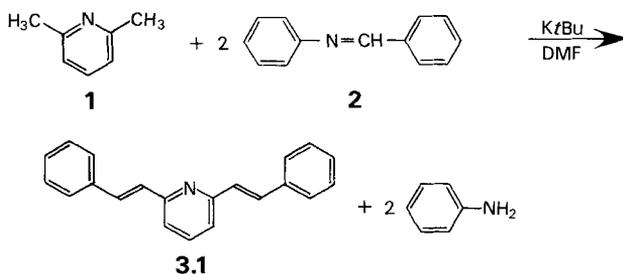
Summary

2,4-, 2,5- and 2,6-Dimethylpyridines react with anils of aromatic aldehydes in the presence of dimethylformamide and potassium hydroxide to yield the corresponding distyrylpyridines ('anil synthesis'). Under the same reaction conditions (4-methylstyryl)pyridines are converted to (stilbenylvinyl)pyridines. Similarly, the *Schiff's* base derived from pyridine-3-carbaldehyde and *p*-chloroaniline on treatment with methyl- and *p*-tolyl-substituted aromatic heterocycles gives the corresponding (heteroaryl-styryl)pyridines, whereas with the *Schiff's* bases derived from pyridine-2- and -4-carbaldehyde side reactions, such as dimerization followed by disproportionation predominate.

Problemstellung. - Styryl-, Distyryl- und (4-Heteroarylstyryl)pyridine sind schon verschiedentlich als optische Aufheller vorgeschlagen worden [2-5]. In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob Verbindungen dieser Art mit Hilfe der «Anil-Synthese» [6] zugänglich sind und welche spektralen Eigenschaften die Zielverbindungen aufweisen.

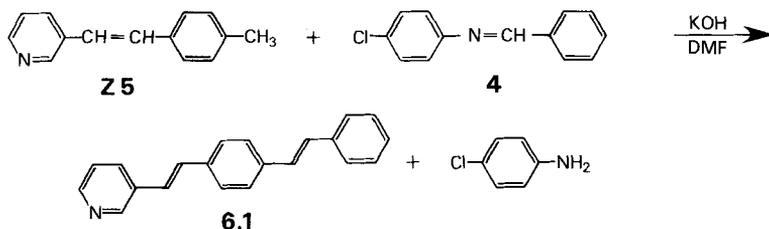
1. Anil-Synthese. - In der Reihe methylsubstituierter Pyridine wurde die «Anil-Synthese» erstmals von *Newkome & Robinson* [7] zur Herstellung von 2,6-Distyrylpyridin (3.1) herangezogen. Danach erbrachte die Umsetzung von 2,6-Dimethylpyridin (1) mit Benzylidenanilin (2) in Gegenwart von Dimethylformamid und Kalium-*t*-butylat wesentlich höhere Ausbeuten an 3.1, als die Umsetzung von 1 mit Benzaldehyd.

¹⁾ 21. Mitt. s. [1].

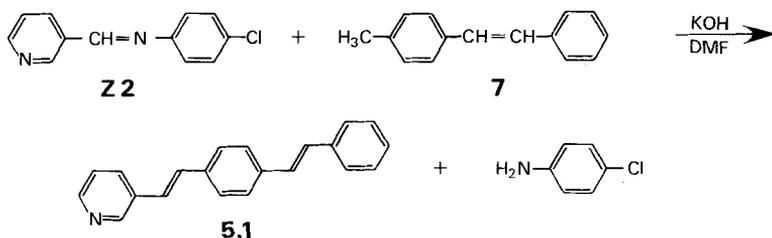


In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst die isomeren 2,4-, 2,5- bzw. 2,6-Dimethylpyridine mit einer Reihe von *Schiffschen* Basen aus aromatischen Aldehyden und *p*-Chloranilin unter Verwendung von Kaliumhydroxid als Base umgesetzt (s. Vorschrift A und *Tab. 1-3*). Dabei erwies sich das 2,6-Dimethylpyridin als reaktionsfähiger als seine 2,4- bzw. 2,5-Isomeren.

Zur Herstellung von [2-(Stilben-4'-yl)vinyl]pyridinen werden (4-Methyl-*a*-styryl)pyridine mit *Schiffschen* Basen zur Reaktion gebracht. So entsteht zum Beispiel 3-[2'-(Stilben-4''-yl)vinyl]pyridin (**6.1**) aus der *Schiffschen* Base **4** (aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin) und 3-(4'-Methyl-*a*-styryl)pyridin (**Z 5**) in Gegenwart von Dimethylformamid bei 90° mit 8 mol-Äquiv. Kaliumhydroxid in einer Ausbeute von etwa 62% (s. Vorschrift D). Diese Methode ist auf alle (4-Methyl-*a*-styryl)pyridine anwendbar (s. *Tab. 4, 6* und *8*).



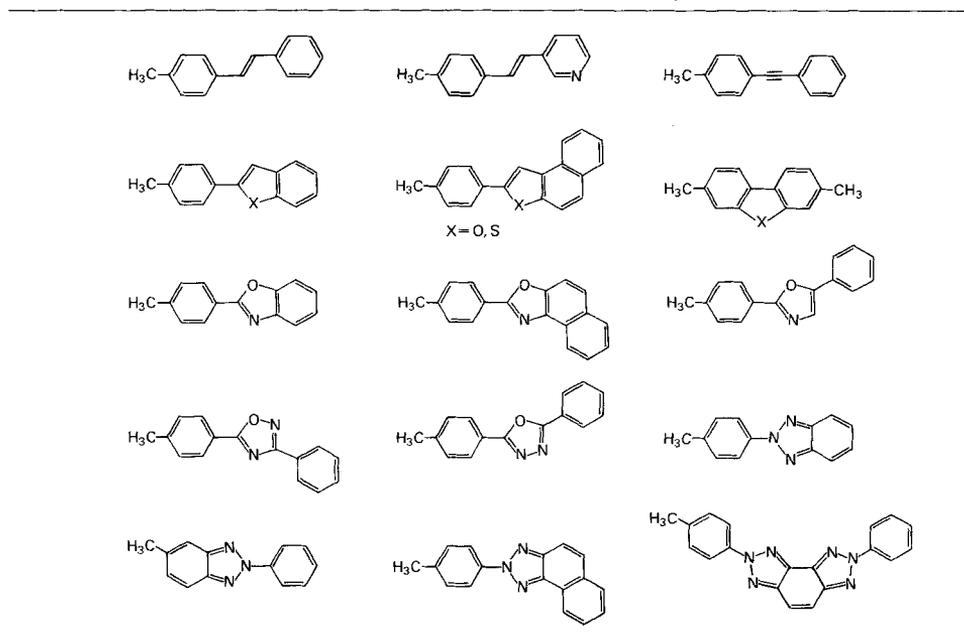
Der umgekehrte Weg zur Herstellung von [2-(Stilben-4'-yl)vinyl]pyridinen [8], ausgehend von 4-Methylstilbenen, gelingt nur mit Anilen des Pyridin-3-carbaldehyds. So bildet sich zum Beispiel aus der *Schiffschen* Base **Z 2** (aus Pyridin-3-carbaldehyd und *p*-Chloranilin) und 4-Methylstilben (**7**) das 3-[2'-(Stilben-4''-yl)vinyl]pyridin (**5.1**), das mit **6.1** identisch ist, nach Vorschrift C in einer Ausbeute von etwa 25% (s. *Tab. 5*).



In ähnlicher Weise können mit der *Schiffschen* Base **Z 2** die in der *Tabelle I* aufgeführten methyl- bzw. *p*-tolylsubstituierten Ausgangsverbindungen in die entsprechenden Olefine übergeführt werden (s. *Tab. 5, 7 und 9-22*). In allen Fällen kann die «Anil-Synthese» mit 4-8 mol-Äquiv. fein pulverisiertem Kaliumhydroxid (s. Vorschriften A-G) oder mit *ca.* 2 mol-Äquiv. Kalium-*t*-butylat (s. Vorschrift H) pro umzusetzende Methylgruppe bewerkstelligt werden.

Mit den *Schiffschen* Basen **Z 1** und **Z 3** (aus Pyridin-2- bzw. -4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin) ist die «Anil-Synthese» mit den in der *Tabelle I* aufgeführten Reaktanten nicht durchführbar. Für die unterschiedliche Reaktivität der *Schiffschen* Base **Z 2** einerseits und **Z 1** und **Z 3** andererseits dürfte eine weiter unten zu besprechende Konkurrenzreaktion, die offensichtlich ohne Beteiligung der Methylkomponente abläuft, verantwortlich sein.

Tabelle I. Mit 3-(*p*-Chlorphenylimino-methyl)pyridin (**Z 2**) zu Styrylverbindungen umgesetzte methyl- bzw. *p*-tolylsubstituierte Ausgangsverbindungen

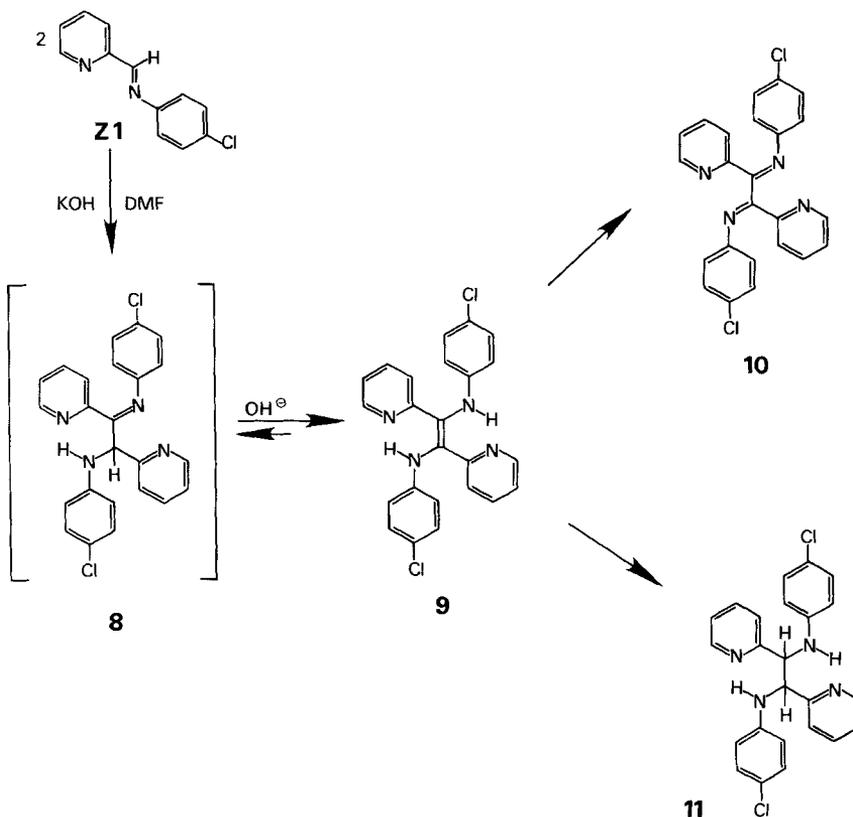


2. Konkurrenz-Reaktionen zur «Anil-Synthese». - Bislang sind schon eine Reihe von Konkurrenz-Reaktionen zur «Anil-Synthese» bekannt geworden [9] [10], welche zunächst auf eine besondere Reaktivität einer der beiden Reaktanten zurückzuführen sind, wobei anschliessend auch Folgereaktionen auftreten können.

Nachfolgend wird am Beispiel der *Schiffschen* Base **Z 1** (aus Pyridin-2-carbaldehyd und *p*-Chloranilin) untersucht, welcher Art im vorliegenden Falle die Konkurrenz-Reaktionen zur «Anil-Synthese» sind. Dazu wird **Z 1** mit 2 mol-Äquiv. Kaliumhydroxid 1 Std. bei 20-25° in Dimethylformamid unter Weglassung der

Methylkomponente und unter Ausschluss von Luftsauerstoff gerührt. Nach Auftrennung des Gemisches werden das Dimerisierungsprodukt **9** und die aus **8** oder **9** entstandenen Disproportionierungsprodukte **10** und **11** erhalten (s. *Schema*).

Schema

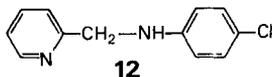


Die Dimerisierung von *Schiffschen* Basen durch eine cyanid-katalysierte Reaktion analog der Benzoinkondensation wurde schon am Benzylidenanilin untersucht. Dabei entsteht, je nach dem verwendeten Lösungsmittel (Ammoniak oder Dimethylformamid), entweder das α -Anilino- β -phenylimino- α,β -dihydrostilben (entsprechend **8**) oder das tautomere α,β -Dianilinostilben (entsprechend **9**) [11] [12]. In Gegenwart von Luftsauerstoff wird als weiteres Reaktionsprodukt das α,β -Bis(phenylimino)- α,β -dihydrostilben (entsprechend **10**) erhalten [12] [13].

Bei der basenkatalysierten Dimerisierung von *Schiffschen* Basen in Dimethylformamid könnten Cyanidionen, die in 10^{-3} - 10^{-5} molaren Mengen als Verunreinigungen in Dimethylformamid vorhanden sind, für das Zustandekommen der Reaktion verantwortlich sein [7] [14].

Im vorliegenden Fall kann das Primärprodukt der Benzoinkondensation, das 1-(*p*-Chloranilino)-2-(*p*-chlorphenylimino)-1,2-di-(2-pyridyl)äthan (= *N*-(*p*-Chlorphenyl)-2-(*p*-chlorphenylimino)-1,2-di(2-pyridyl)äthylamin; **8**) deshalb nicht iso-

liert werden, weil durch eine basenkatalysierte Tautomerisierung das thermodynamisch stabilere 1,2-Bis(*p*-chloranilino)-1,2-di(2-pyridyl)äthylen (= *N,N'*-Bis(*p*-chlorphenyl)-1,2-di(2-pyridyl)vinylendiamin; **9**) gebildet wird. Unter den stark basischen Bedingungen der «Anil-Synthese» scheint als Folgereaktion eine Disproportionierung analog der *Cannizzaro*-Reaktion abzulaufen, wobei das Diketimin **10** und das Dianilino-Derivat **11** entstehen. Das Auftreten der Azomethingruppe der *Schiffschen* Base **Z 1** als möglicher Oxydationspartner [15] ist wenig wahrscheinlich, da das zu erwartende Reduktionsprodukt, das 2-(*p*-Chloranilino-methyl)pyridin (**12**) nicht nachgewiesen werden kann.



Die Strukturen der Verbindungen **9-11** sind sichergestellt durch Elementaranalysen und Massenspektren mit den erwarteten Molekel-Ionen 432, 430 bzw. 434. Die ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren²⁾ weisen ferner auf einen symmetrischen Aufbau der drei Reaktionsprodukte hin (s. exper. Teil und *Tab. II*). Lediglich für

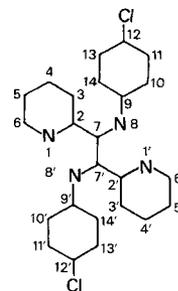


Tabelle II. ^{13}C -NMR.-Spektren der Dimeren **9-11** der *Schiffschen* Base **Z 1** (**9** in $\text{DMSO}-d_6$, **10** und **11** in CDCl_3).

Art der C-Atome	Zuordnung ^{a)}	Verbindung		
		9	10	11
Pyridin-C-Atome	C(2), C(2')	156,4	156,3	159,3
	C(3), C(3')	123,0	124,8	122,6
	C(4), C(4')	136,6	136,8	136,6
	C(5), C(5')	121,5	121,5	122,0
	C(6), C(6')	148,1	148,8	149,0
Alkyl- bzw. Olefin-C-Atome	C(7), C(7')	a)	165,7	62,9
Benzol-C-Atome	C(9), C(9')	144,4	148,0	145,5
	C(10), C(10'), C(14), C(14')	118,0	121,1	114,7
	C(11), C(11'), C(13), C(13')	128,4	128,4	128,9
	C(12), C(12')	a)	130,5	122,3

a) Zuordnung nicht möglich.

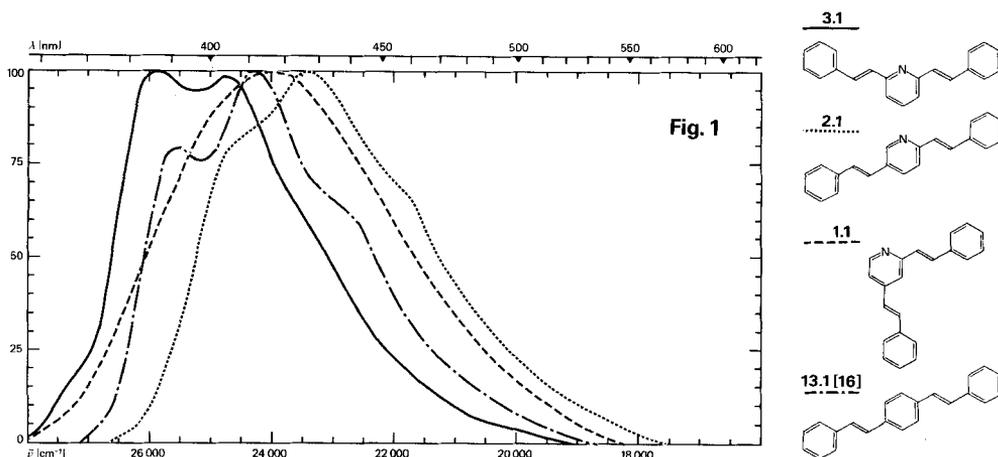
²⁾ Der besseren Übersicht wegen wurde zur Beschreibung der Spektren von **9-11** eine von den IUPAC-Regeln abweichende Numerierung gewählt, vgl. Formel in *Tabelle II*.

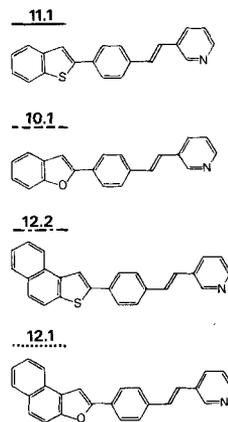
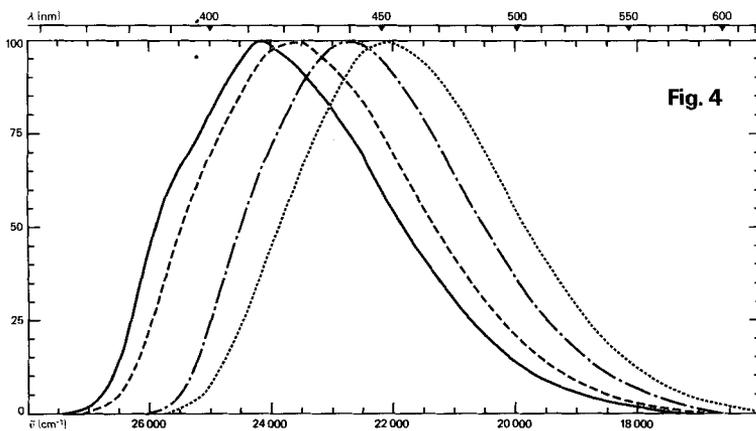
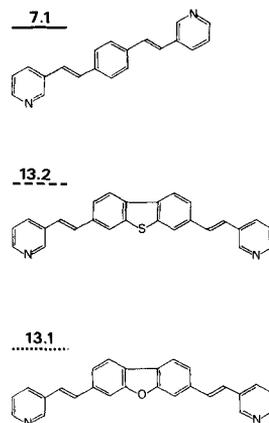
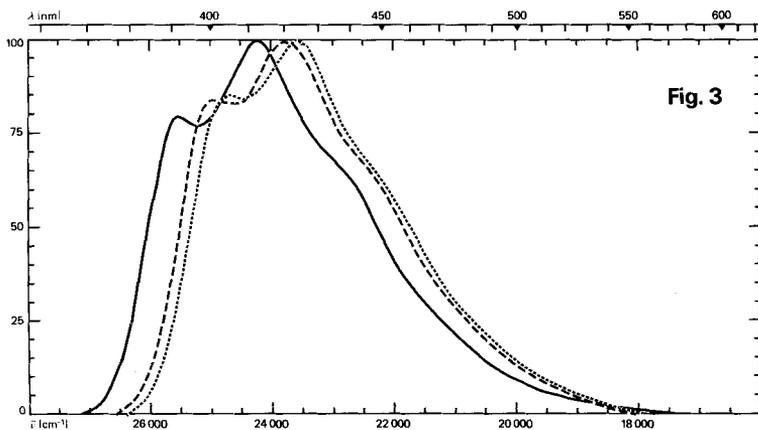
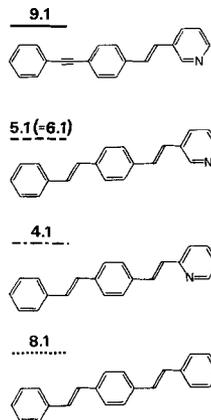
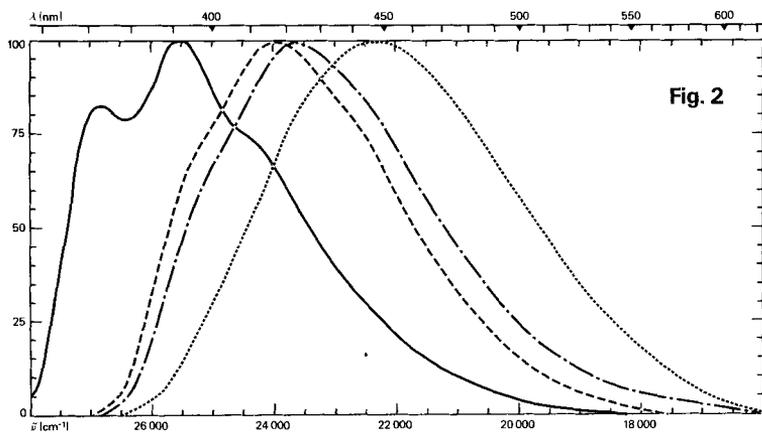
9, das in DMSO schwer löslich ist und dessen ^{13}C -NMR.-Spektrum deshalb bei 120° aufgenommen werden musste; findet sich noch ein schwaches Signal bei 62,2 ppm, das dem C(7') von **8** zugeordnet werden kann. Gemäss dem bei 50° aufgenommenen 360-MHz- ^1H -NMR.-Spektrum liegt **9** bei 50° jedoch als eine einheitliche Substanz vor. Somit scheint **9** erst bei höherer Temperatur teilweise in die tautomere Form **8** überzugehen.

Die Verbindung **9** liegt wahrscheinlich in der (*E*)-Konfiguration vor, wofür eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen N(1) und N(8')² spricht. Im ^1H -NMR.-Spektrum (360 MHz, 50° , DMSO-*d*₆) erscheint das entsprechende Signal für die HN-Protonen bei 9,80 ppm als scharfes Singulett (zum Vergleich: HN-Protonen im Dianilino-Derivat **11** bei 5,73 ppm, in CDCl_3). Da jedoch auch eine Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel DMSO und den Aminprotonen nicht auszuschliessen ist und für die starke Entschirmung verantwortlich sein könnte, wurde **9** auch IR.-spektroskopisch untersucht. Die klassische Methode zur Ermittlung intramolekularer Wasserstoffbrücken durch eine Verdünnungsreihe in apolaren Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) war wegen der Schwerlöslichkeit von **9** in diesen Lösungsmitteln nicht anwendbar. Da aber die NH-Frequenz bei Vorhandensein einer intramolekularen Wasserstoffbrücke durch die Polarität von Lösungsmitteln kaum beeinflusst sein dürfte, wurde das IR. von **9** in KBr und Lösungsmitteln verschiedener Polarität aufgenommen. Dabei wurden für NH folgende Wellenzahlen gefunden: 3245 (KBr), 3240 (Dioxan), 3260 (DMSO-*d*₆) und 3240 cm^{-1} (CCl_4). Diese Lösungsmittel-Unabhängigkeit sowie die tiefe Wellenzahl der stark verdünnten CCl_4 -Lösung ($5 \cdot 10^{-4}\text{M}$) scheinen für eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zu sprechen. Im Vergleich dazu zeigt die Verbindung **12**, bei der eine intramolekulare Wasserstoffbrücke nicht in Frage kommt, eine starke, durch die Polarität des Lösungsmittels bedingte Variation der NH-Absorption: 3365 (KBr), 3380 (Dioxan), 3305 (DMSO-*d*₆) und 3450 cm^{-1} (CHCl_3).

3. Fluoreszenzspektren einiger Styryl- und Distyryl-Derivate des Pyridins. – In den *Figuren 1–7* sind die in Dimethylformamid aufgenommenen, normierten Fluoreszenzspektren der einfachsten Vertreter und einiger besonders interessanter Derivate wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahlintervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

Bei den Distyrylpyridinen wird das kurzwelligste Fluoreszenzmaximum beim 2,6- und das langwelligste beim 2,5-Distyrylpyridin beobachtet (s. *Fig. 1*). Die isomeren [2-(Stilben-4-yl)vinyl]pyridine zeigen eine zunehmend bathochrome Ver-





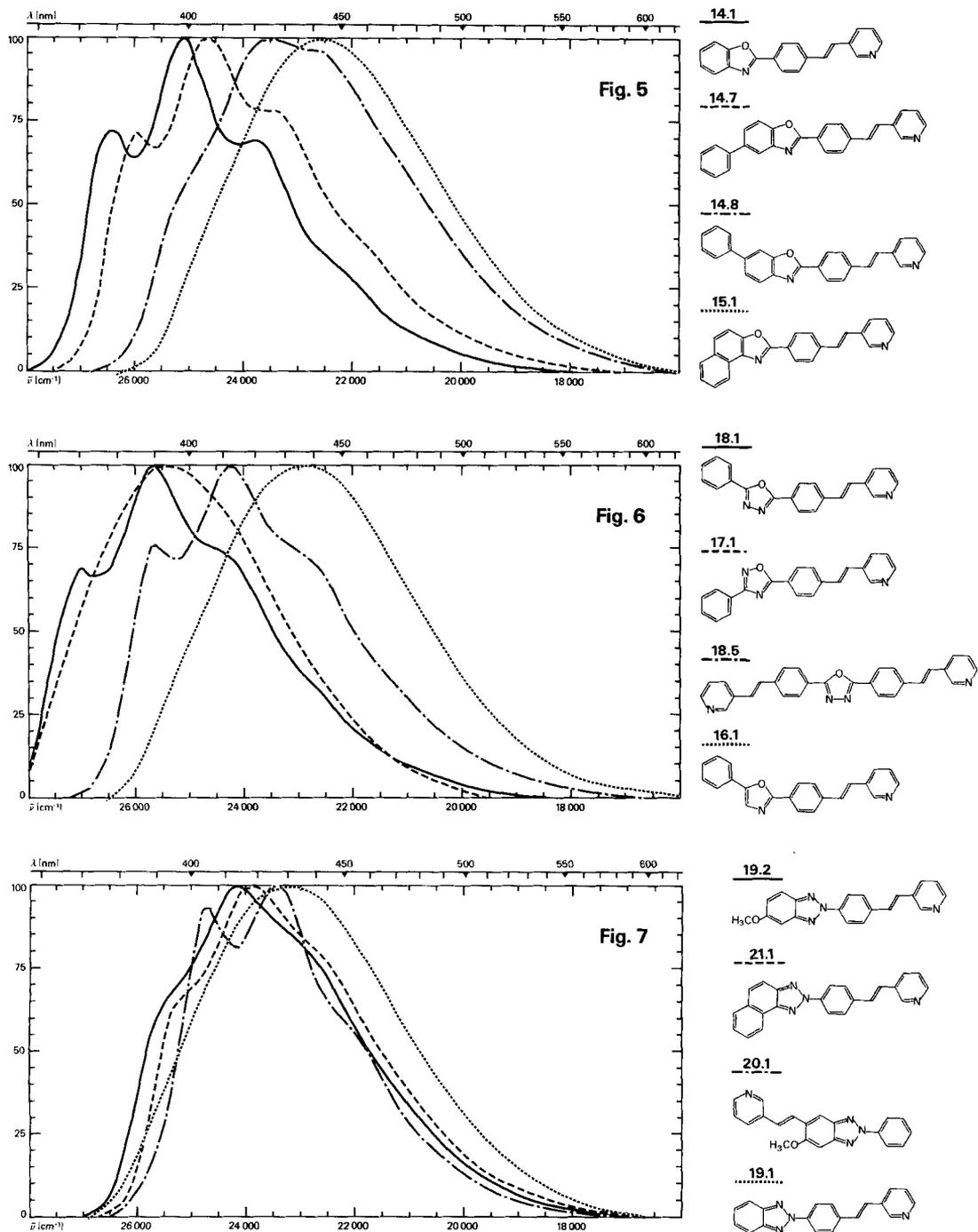


Fig. 1-7. Fluoreszenzspektren (in DMF) einiger Styryl- und Distyryl-Derivate des Pyridins

schiebung des Fluoreszenzmaximums vom 3- zum 2- nach dem 4-Isomeren hin (s. Fig. 2).

Von den (4-Heteroarylstyryl)pyridinen (s. Fig. 4-7) und den Di-[2-(3-pyridyl)-vinyl]heteroaromaten (s. Fig. 3 und 6) sind nur wenige der unsubstituierten Vertreter dank der richtigen Lage ihrer Fluoreszenzspektren als optische Aufheller geeignet. Durch Einführung von Substituenten kann jedoch die Fluoreszenz der Zielverbindungen in einigen Fällen in die für optische Aufheller gewünschte Lage gesteuert werden (s. zum Beispiel 14.1 und 14.8 in Fig. 5 oder 19.1 und 19.2 in Fig. 7).

4. Tabellarische Übersicht der hergestellten Verbindungen

In den Tabellen 1-24 bedeuten:

Spalte I: obere Zeile Formel-Nummer, untere Zeile Herstellungsvorschrift.

Spalte II: variable Strukturelemente.

Spalte III: obere Zeile Rohausbeute in %, untere Zeile Ausbeute an analysenreiner Verbindung in %.

Spalte IV: obere Zeile Farbe des reinen Reaktionsproduktes, bezeichnet mit folgenden Zahlen:

- | | | |
|------------------|--------------------------|-------------|
| 1 farblos | 4 blass grünstichig-gelb | 7 blassgelb |
| 2 nahezu farblos | 5 hell grünstichig-gelb | 8 hellgelb |
| 3 blassgrün | 6 grünstichig-gelb | 9 gelb |

untere Zeile Kristallform des Reaktionsproduktes, bezeichnet mit folgenden Buchstaben:

- | | | |
|-------------|-------------------|-------------|
| B Blättchen | K feine Kristalle | N Nadelchen |
|-------------|-------------------|-------------|

Spalte V: obere Zeile Smp. (unkorr.) in °C, untere Zeile Umkristallisationsmedium, mittels folgender Zahlen bezeichnet:

- | | | | | |
|------------|--------------|----------|---------------------------|--------------------|
| 1 Wasser | 3 Äthanol | 5 Toluol | 7 <i>o</i> -Dichlorbenzol | 9 Methylenechlorid |
| 2 Methanol | 4 2-Propanol | 6 Xylol | 8 Dimethylformamid | 10 Hexan |

Spalte VI: Summenformel und Molekulargewicht.

Spalte VII: Absorptions-Maxima (in DMF); linke Zahl λ_{max} in nm, rechte Zahl molare Extinktion.

Spalte VIII: Fluoreszenz-Maxima (in DMF); linke Zahl λ_{max} in nm (Hauptmaximum mit • bezeichnet), rechte Zahl Fluoreszenz-Quantenausbeute.

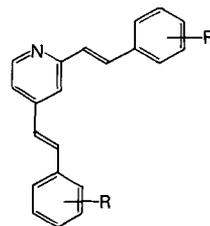


Tabelle 1.

2,4-Bis(x'-R-a-styryl)pyridine

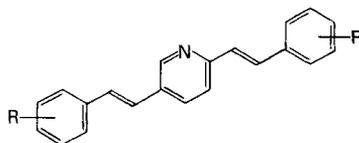
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
1.1 A	H	33,6	7	172-172,5 ^a	C ₂₁ H ₁₇ N (283,35)	299	4,50	417	0,20
		9,9	N	3		311	4,50		
1.2 A	<i>p</i> -CH ₃ O	51,0	8	196-196,5	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ (343,41)	338	4,60	457	0,24
		34,7	B+N	5					

Tabelle 1 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
1.3 A	<i>p</i> -C ₂ H ₅ O	57,9 38,2	5 B	176-176,5 5	C ₂₅ H ₂₅ NO ₂ (371,46)	342	4,60	455	0,24
1.4 A	<i>p</i> -CH ₃ S	43,9 31,0	9 N	189-189,5 5	C ₂₃ H ₂₁ NS ₂ (375,56)	347	5,70	485	0,33
1.5 A	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ CH	59,7 10,9	8 N	146,5-147 3	C ₂₇ H ₂₉ N (367,51)	303 318	4,60 4,70	426	0,37
1.6 A	<i>p</i> -C ₆ H ₅	49,4 33,3	8 N	266-267 6	C ₃₃ H ₂₅ N (435,54)	339	6,85	443	0,44
1.7 A	3,4-Benzo	47,0 29,1	9 B	279-280 6	C ₂₉ H ₂₁ N (383,47)	328	5,50	443	0,50

a) Smp. 173-174° [17], 175° [18].

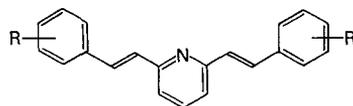
Tabelle 2.

2,5-Bis(*x'*-R-*a*-styryl)pyridine

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
2.1 A	H	37,2 30,0	8 B	208-209 5	C ₂₁ H ₁₇ N (283,35)	361	5,50	427	0,41
2.2 A	<i>o</i> -CH ₃ O	48,0 31,4	5 N	178,5-179 5	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ (343,41)	374	5,10	445	0,35
2.3 A	<i>m</i> -CH ₃ O	20,4 7,7	8 B	145,5-146 4	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ (343,41)	363	5,60	433	0,55
2.4 A	<i>p</i> -CH ₃ O	59,4 50,0	8 B	257-258 7	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ (343,41)	375	5,85	448	0,23
2.5 A	<i>p</i> -C ₂ H ₅ O	55,9 44,8	5 B	249-250 6	C ₂₅ H ₂₅ NO ₂ (371,46)	376	5,35	450	0,22
2.6 A	<i>p</i> -CH ₃ S	35,9 29,3	6 B	267-268 6	C ₂₃ H ₂₁ NS ₂ (375,56)	384	7,15	469	0,62
2.7 A	<i>p</i> (CH ₃) ₂ CH	34,0 23,1	8 B	224-225 5	C ₂₇ H ₂₉ N (367,51)	366	5,95	435	0,43
2.8 A	<i>p</i> -C ₆ H ₅	13,8 8,7	9 B	330-331 7	C ₃₃ H ₂₅ N (435,54)	381	8,20	454	0,72
2.9 A	3,4-Benzo	18,3 11,5	6 B	289-290 6	C ₂₉ H ₂₁ N (383,47)	378	6,70	445	0,74

Tabelle 3.

2,6-Bis(x'-R-a-styryl)pyridine



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ρ
3.1	H	70,6	7	166,5-167 ^{a)}	C ₂₁ H ₁₇ N (283,35)	293	4,00	387*	0,59
A		52,5	N	3		345	2,50	404	
3.2	p-Cl	28,6	2	183,5-184 ^{b)}	C ₂₁ H ₁₅ Cl ₂ N (352,27)	296	4,60	390*	0,61
A		7,1	K	5		345	3,00	408	
3.3	p-CH ₃ O	81,6	1	183,5-184 ^{c)}	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ (343,41)	308	4,10	407	0,18
A		71,4	N	5		321	4,00	423*	
						349	3,25		
3.4	p-C ₂ H ₅ O	82,1	2	188,5-189	C ₂₅ H ₂₅ NO ₂ (371,46)	309	4,10	407	0,21
A		72,9	B	5		323	4,10	423*	
						350	3,20		
3.5	p-CH ₃ S	73,3	7	175-175,5	C ₂₃ H ₂₁ NS ₂ (375,56)	332	4,80	426	0,30
A		63,4	N	5		360	4,25		
3.6	p-(CH ₃) ₂ CH	98,9	8	150-150,5	C ₂₇ H ₂₉ N (367,51)	302	4,50	394*	0,28
A		40,6	N	3		345	3,00	408	
3.7	p-C ₆ H ₅	68,9	7	268-269	C ₃₃ H ₂₅ N (435,54)	320	6,00	405*	0,54
A		58,6	B	6		353	4,65	422	
3.8	2,3-Benzo	63,9	7	141,5-142	C ₂₉ H ₂₁ N (383,47)	340	3,30	418	0,36
A		40,8	N	5+3					
3.9	3,4-Benzo	76,6	8	237-238	C ₂₉ H ₂₁ N (383,47)	318	5,30	401*	0,45
A		52,4	B	5		352	3,80	413	

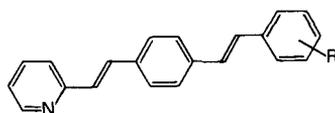
a) Smp. 164° [19] [20], 166,5° [21], 166-167° [22], 167,5° [18] [23].

b) Smp. 186° [21].

c) Smp. 184-186° [21].

Tabelle 4.

2-[2'-(x'''-R-Stilben-4''-yl)vinyl]pyridine



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ρ
4.1	H	73,5	6	220-221 ^{a)}	C ₂₁ H ₁₇ N (283,35)	359	6,00	423	0,47
D		43,8	N	6					
4.2	p-Cl	60,4	6	247-248	C ₂₁ H ₁₆ ClN (317,82)	361	6,70	421	0,54
C		43,3	N	5					
4.3	m-CH ₃ O	71,8	5	152-152,5	C ₂₂ H ₁₉ NO (313,38)	360	6,15	425	0,57
C		43,6	K	3					
4.4	p-CH ₃ O	67,7	6	230-231	C ₂₂ H ₁₉ NO (313,38)	368	6,12	472	0,66
D		53,6	K	7/6					
4.5	p-C ₂ H ₅ O	85,4	6	235-236	C ₂₃ H ₂₁ NO (327,41)	369	6,20	473	0,72
C		63,4	B+N	6					

Tabelle 4 (Fortsetzung)

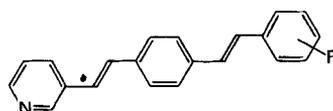
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
4.6 D	3,4-(CH ₃ O) ₂	81,5 69,7	6 K	200-201 6	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ (343,41)	372	5,90	492	0,69
4.7 D	<i>p</i> -CH ₃ S	87,8 69,5	6 N	245-246 6	C ₂₂ H ₁₉ NS (329,46)	370	6,65	480	0,75
4.8 C	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ CH	54,4 39,5	5 N	207-208 5	C ₂₄ H ₂₃ N (325,43)	362	6,26	435	0,63
4.9 D	<i>p</i> -C ₆ H ₅	84,6 71,4	6 K	288-289 6	C ₂₇ H ₂₁ N (359,45)	370	7,65	438	0,75
4.10 D	3,4-Benzo	85,4 70,9	9 N	224-225 6	C ₂₅ H ₁₉ N (333,41)	369	7,00	435	0,71

^{a)} Smp. 224-225° [24].

Tabelle 5.

3-[2'-(*x'''*-R-Stilben-4''-yl)vinyl]pyridine.

Mit 3-(*p*-Chlorphenylimino-methyl)pyridin (**Z 2**) hergestellt.

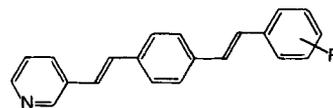


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
5.1 C	H	33,9 25,4	4 N	234-235 6	C ₂₁ H ₁₇ N (283,35)	357	6,17	417	0,72
5.2 C	3,4-(CH ₃ O) ₂	33,8 10,5	5 N	190-190,5 6	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ (343,41)	368	5,85	482	0,73
5.3 B	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ CH	24,7 12,4	4 B	218-219 6/5	C ₂₄ H ₂₃ N (325,43)	360	6,35	426	0,73
5.4 B	<i>p</i> -C ₆ H ₅	77,5 20,2	5 N	292-293 6	C ₂₇ H ₂₁ N (359,45)	369	7,50	434	0,75

Tabelle 6.

3-[2'-(*x'''*-R-Stilben-4''-yl)vinyl]pyridine.

Mit 3-(4'-Methyl- α -styryl)pyridin (**Z 5**) hergestellt.

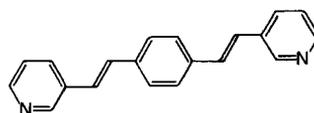


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
6.1 D	H	82,0 62,2	6 N	232-233 6	C ₂₁ H ₁₇ N (283,35)	357	6,00	417	0,72
6.2 D	<i>p</i> -Cl	54,2 32,7	6 N	221-222 6	C ₂₁ H ₁₆ ClN (317,82)	359	6,45	396 417*	0,69
6.3 C	<i>o</i> -CH ₃ O	78,0 29,4	5 K	140-140,5 3+1	C ₂₂ H ₁₉ NO (313,38)	364	5,60	443	0,73
6.4 C	<i>m</i> -CH ₃ O	61,4 35,8	8 N	144-144,5 3	C ₂₂ H ₁₉ NO (313,38)	358	6,15	423	0,75

Tabelle 6 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
6.5 D	<i>p</i> -CH ₃ O	79,1 65,0	6 N	257-258 7/6	C ₂₂ H ₁₉ NO (313,38)	365	6,05	462	0,67
6.6 C	<i>p</i> -C ₂ H ₅ O	91,5 79,0	5 N	272-273 6	C ₂₃ H ₂₁ NO (327,41)	365	6,15	464	0,66
6.7 D	3,4-(CH ₃ O) ₂	50,0 32,6	6 N	190-191 6	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ (343,41)	368	5,83	482	0,71
6.8 D	<i>p</i> -CH ₃ S	87,4 76,4	6 N	256-257 6	C ₂₂ H ₁₉ NS (329,46)	370	6,70	473	0,75
6.9 D	<i>p</i> -C ₆ H ₅	88,0 71,4	6 N	293-294 7	C ₂₇ H ₂₁ N (359,45)	369	7,50	434	0,76
6.10 D	2,3-Benzo	66,0 21,6	6 K	154,5-155 6/3	C ₂₅ H ₁₉ N (333,41)	366	5,22	445	0,70
6.11 D	3,4-Benzo	72,0 55,3	6 N	235-236 6	C ₂₅ H ₁₉ N (333,41)	301 366	1,46 6,94	431	0,75

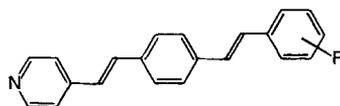
Tabelle 7.

 3-{4'-[2''-(3'''-Pyridyl)vinyl]- α -styryl]pyridin


I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
7.1 C		50,7 28,2	9 B	194-194,5 5	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ (284,34)	356	6,00	392 414*	0,67

Tabelle 8.

4-[2'-(X'''-R-Stilben-4''-yl)vinyl]pyridine



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
8.1 D	H	59,3 39,5	9 N	283-284 ^a 7	C ₂₁ H ₁₇ N (283,35)	358	5,40	447	0,52
8.2 D	<i>p</i> -CH ₃ O	66,0 40,6	9 K	263-264 7	C ₂₂ H ₁₉ NO (313,38)	369	5,50	498	0,71
8.3 C	<i>p</i> -C ₂ H ₅ O	70,7 16,0	9 K	271-272 7/6	C ₂₃ H ₂₁ NO (327,41)	370	5,70	497	0,68
8.4 D	<i>p</i> -C ₆ H ₅ O	71,6 25,6	9 K	243-244 7/6	C ₂₇ H ₂₁ NO (375,45)	364	5,95	475	0,73
8.5 D	<i>p</i> -CH ₃ S	73,2 42,7	9 N	269-270 7	C ₂₂ H ₁₉ NS (329,46)	373	6,24	503	0,70

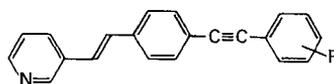
Tabelle 8 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
8.6 C	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ CH	56,6 26,8	9 K	240-241 6/5	C ₂₄ H ₂₃ N (325,43)	361	5,50	451	0,59
8.7 D	<i>p</i> -C ₆ H ₅	82,4 53,9	9 N	315-316 7/6	C ₂₇ H ₂₁ N (359,45)	370	7,30	455	0,78
8.8 D	3,4-Benzo	69,7 40,9	9 K	260-261 7/6	C ₂₅ H ₁₉ N (333,41)	368	6,80	455	0,73

^{a)} Smp. 263-264° [24].

Tabelle 9.

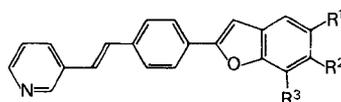
3-[2'-(x''-R-Tolan-4''-yl)vinyl]pyridine
(= 3-[4'-(x''-R-Phenyl)äthynyl]- α -styryl]pyridine)



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
9.1 C	H	44,2 27,1	7 N	201-202 6	C ₂₁ H ₁₅ N (281,34)	342	5,60	373 392*	0,76
9.2 B	<i>p</i> -CH ₃ O	29,6 12,8	7 N	190-190,5 9+10	C ₂₂ H ₁₇ NO (311,36)	346	5,62	423	0,77
9.3 C	3,4-(CH ₃ O) ₂	29,3 20,1	8 N	152-153 4	C ₂₃ H ₁₉ NO ₂ (341,39)	348	5,60	459	0,71
9.4 B	<i>p</i> -C ₆ H ₅	60,7 45,0	4 N	243-244 6	C ₂₇ H ₁₉ N (357,43)	347	6,90	386 404*	0,76

Tabelle 10.

3-[4'-(5''-R¹-6''-R²-7''-R³-Benzofuran-2''-yl)- α -styryl]pyridine



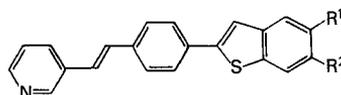
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
10.1 C	H	H	H	53,9 39,8	8 N	239-240 6	C ₂₁ H ₁₅ NO (297,34)	354	5,80	424	0,78
10.2 C	CH ₃	H	H	54,0 42,6	5 N	257-258 6	C ₂₂ H ₁₇ NO (311,36)	356	5,80	426	0,77
10.3 C	H	CH ₃	H	33,4 18,0	5 B+N	222-223 6	C ₂₂ H ₁₇ NO (311,36)	359	5,72	437	0,76
10.4 C	CH ₃	CH ₃	H	39,6 22,0	5 N	259-260 6	C ₂₃ H ₁₉ NO (325,39)	362	5,80	443	0,77
10.5 C	CH ₃	H	CH ₃	43,0 27,1	5 B+N	189-189,5 6	C ₂₃ H ₁₉ NO (325,39)	358	5,84	433	0,74

Tabelle 10 (Fortsetzung).

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
10.6 C	C ₆ H ₅	H	H	70,8 49,6	5 B+N	236-237 6	C ₂₇ H ₁₉ NO (373,43)	358	6,75	423	0,76
10.7 C	CH ₃ O	H	H	43,9 29,3	5 B	241-242 6/5	C ₂₂ H ₁₇ NO ₂ (327,36)	357	6,05	431	0,65
10.8 C	Cl	H	H	55,6 38,8	5 B	205-206 6	C ₂₁ H ₁₄ ClNO (331,80)	356	6,25	413	0,77

Tabelle 11.

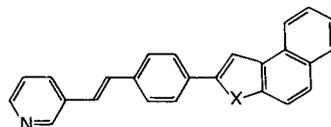
3-[4'-(5''-R¹-6''-R²-Benzo[b]thien-2''-yl)-a-styryl]pyridine



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
11.1 C	H	H	40,8 28,1	8 N	262-263 6	C ₂₁ H ₁₅ NS (313,43)	354	5,50	414	0,61
11.2 C	CH ₃	H	44,0 15,0	7 N	275-276 6	C ₂₂ H ₁₇ NS (327,45)	356	5,52	417	0,58
11.3 C	H	CH ₃	61,1 14,9	7 N	295-296 6	C ₂₂ H ₁₇ NS (327,45)	357	5,55	426	0,59
11.4 C	Cl	H	81,4 46,5	7 B	217-218 6/5	C ₂₁ H ₁₄ ClNS (347,87)	355	5,93	388 409*	0,73

Tabelle 12.

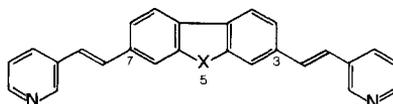
3-[4'-(Naphtho[2,1-b]furan- bzw. -thien-2''-yl)-a-styryl]pyridin



I	II X	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
12.1 B	O	53,5 37,2	5 N	216-216,5 6	C ₂₅ H ₁₇ NO (347,39)	324 372	2,13 6,39	453	0,81
12.2 B	S	44,5 33,4	8 N	216,5-217 6	C ₂₅ H ₁₇ NS (363,48)	289 370	1,42 5,75	442	0,61

Tabelle 13.

3,7-Bis[2'-(3''-pyridyl)vinyl]dibenzofuran- bzw. -dibenzothiophen^{a)}

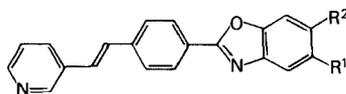


I	II X	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
13.1	O	35,4	8	223-224	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O	368	8,00	406	0,77
H		19,8	B	7	(374,42)	383	6,85	424*	
13.2	S	34,5	8	247-248	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ S	366	8,20	401	0,56
H		27,3	K	7	(390,50)	383	6,95	421*	

^{a)} Numerierung des Dibenzofuran- bzw. Dibenzothiophen-Ringes nach «Ring Index», Second Edition, 3011 bzw. 3059.

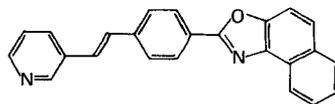
Tabelle 14.

3-[4'-(5''-R¹-6''-R²-Benzoxazol-2''-yl)-a-styryl]pyridine



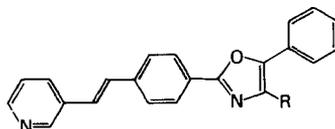
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
14.1	H	H	29,7	7	190,5-191	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O	348	5,65	379	0,72
G			12,2	K	6/5	(298,33)			399*	
									420	
14.2	CH ₃	H	21,7	8	168-168,5	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O	351	5,60	381	0,81
F			15,4	N	3+1	(312,35)			402*	
									423	
14.3	H	CH ₃	33,3	4	183-183,5	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O	352	5,49	386	0,72
G			26,9	N	5/3	(312,35)			405*	
									422	
14.4	CH ₃	CH ₃	58,8	5	237-238	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O	354	5,90	412	0,76
F			45,4	B	6	(326,38)				
14.5	<i>t</i> -Bu	H	27,1	1	196,5-197	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O	351	5,95	381	0,73
F			20,3	B	6	(354,43)			403*	
									423	
14.6	CH ₃ O	H	36,6	4	186-186,5	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₂	356	5,42	443	0,77
G			22,0	K	5/3	(328,35)				
14.7	C ₆ H ₅	H	18,7	1	206-207	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O	354	6,40	386	0,73
G			16,7	B + N	6	(374,42)			406*	
									428	
14.8	H	C ₆ H ₅	45,9	3	216-217	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O	357	6,50	425*	0,75
G			35,2	N + B	6	(374,42)			422	

Tabelle 15.

 3-[4'-(Naphth[1,2- δ]oxazol-2''-yl)- α -styryl]pyridin


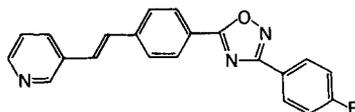
I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
15.1 E		31,5	8	190,5-191	$C_{24}H_{16}N_2O$ (348,38)	318	2,50	444	0,71
		13,8	N	6		367	5,50		

Tabelle 16.

 3-[4'-(4''-R-5''-Phenyloxazol-2''-yl)- α -styryl]pyridine


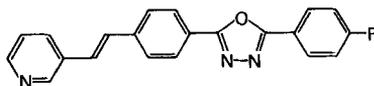
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
16.1 F	H	55,1	4	162-162,5	$C_{22}H_{16}N_2O$ (324,36)	356	5,40	438	0,81
		50,0	B+N	3		367			
16.2 F	C_6H_5	57,0	5	165-165,5	$C_{28}H_{20}N_2O$ (400,46)	355	4,95	449	0,66
		43,5	N	3+1					

Tabelle 17.

 3-{4'-[3''-(p-R-Phenyl)-1'',2'',4''-oxadiazol-5''-yl]- α -styryl}pyridine


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
17.1 G	H	73,7	1	174-174,5	$C_{21}H_{15}N_3O$ (325,35)	335	4,80	394	0,31
		39,4	N	5		367			
17.2 G	CH_3	69,8	2	184,5-185	$C_{22}H_{17}N_3O$ (339,38)	335	4,60	393	0,31
		30,7	N	5					
17.3 G	Cl	66,7	2	186,5-187	$C_{21}H_{14}ClN_3O$ (359,82)	335	4,75	398	0,26
		26,7	N	5					

Tabelle 18.

 3-{4'-[5''-(p-R-Phenyl)-1'',3'',4''-oxadiazol-2''-yl]- α -styryl}pyridine


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
18.1 E	H	33,4	7	168-168,5	$C_{21}H_{15}N_3O$ (325,35)	342	5,51	371	0,70
		25,0	N	3+1				390*	
18.2 E	Cl	55,6	2	221-222	$C_{21}H_{14}ClN_3O$ (359,82)	343	5,64	376	0,71
		46,7	N	5+3				393*	

Tabelle 18 (Fortsetzung)

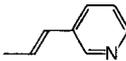
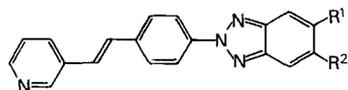
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
18.3 E	CH ₃ O	53,4 38,4	2 K	183-183,5 5/3	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₂ (355,38)	344	5,52	399	0,74
18.4 E	C ₆ H ₅	57,2 14,1	2 N + B	211-212 8 + 2	C ₂₇ H ₁₉ N ₃ O (401,45)	348	6,26	381 398*	0,74
18.5 G		35,4 17,2	5 N	268-269 7	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O (428,47)	357	8,15	391 413*	0,74

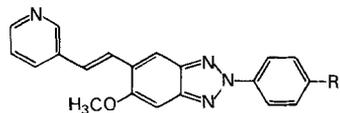
Tabelle 19.

3-[4'-(5''-R¹-6''-R²-2''-H-Benzotriazol-2''-yl)- α -styryl]pyridine

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
19.1 E	H	H	48,6 36,3	7 N	199,5-200 6	C ₁₉ H ₁₄ N ₄ (298,33)	349	5,20	429	0,69
19.2 E	CH ₃ O	H	77,2 36,0	5 N	188,5-189 5	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O (328,36)	359	5,40	415	0,71
19.3 E	CH ₃ O	CH ₃ O	39,0 15,6	8 N	205-206 9 + 10	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₂ (358,38)	363	6,56	393 413*	0,76

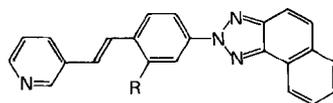
Tabelle 20.

3-{2'-[6''-Methoxy-2''-(p-R-phenyl)-2''-H-benzotriazol-5''-yl]vinyl}pyridine



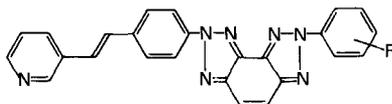
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
20.1 E	H	60,8 30,1	8 K	140-141 9 + 10	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O (328,36)	363	3,40	405 426*	0,67
20.2 E	Cl	65,6 46,7	8 K	265-266 6	C ₂₀ H ₁₅ ClN ₄ O (362,82)	364	3,50	408 427*	0,26
20.3 E	CH ₃ O	58,4 11,2	5 N	180-180,5 3	C ₂₁ H ₁₈ N ₄ O ₂ (358,38)	367	3,70	414 434*	0,62

Tabelle 21.

 3-[2'-R-4'-(2''H-Naphtho[1,2-d]triazol-2''-yl)-*o*-styryl]pyridine


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
21.1	H	49,4	7	194-194,5	C ₂₃ H ₁₆ N ₄ (348,39)	316	2,35	419	0,64
		F	N	6		365	5,90		
21.2	CH ₃ O	47,9	6	182-182,5	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O (378,42)	293	1,95	443	0,62
		E	N	3		372	5,10		

Tabelle 22.

 3-[4'-[7''-(*p*-R-Phenyl)-2''H, 7''H-triazolo[4',5':3,4]benzo-[1,2-d]triazol-2''-yl]styr-*o*-yl]pyridine


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
22.1	H	86,6	7	270-271	C ₂₅ H ₁₇ N ₇ (415,44)	348	5,60	422	0,79
		E	K	7					
22.2	<i>o</i> -CH ₃ O	74,5	7	237-238	C ₂₆ H ₁₉ N ₇ O (445,48)	350	5,67	422	0,78
		E	N	5/6					
22.3	<i>m</i> -CH ₃ S	85,9	7	240-241	C ₂₆ H ₁₉ N ₇ S (461,55)	347	6,25	423	0,78
		B	K	5					

Experimenteller Teil

Mitarbeiter: Albert Müller und Bruno Kägi

Allgemeines. - Smp. (nicht korrigiert) in offenen Glaskapillaren. UV./VIS.-Spektren auf Cary-Recording Spektrophotometer 14 M, in Dimethylformamid; Fluoreszenzspektren auf Hitachi-Perkin-Elmer MPF-2A, bei einem Messwinkel von 90° und einer spektralen Bandbreite von 4,0 nm mit $5 \cdot 10^{-6}$ M Lösungen in Dimethylformamid (Schichtdicke 1 cm); Anregung bei 365,0 nm. IR.-Spektren auf Perkin-Elmer 221 und 580 B, Daten in cm^{-1} , br.= breit, Sch.= Schulter. ¹H-NMR.-Spektren, 100 MHz auf Varian XL-100/12 und 360 MHz auf Bruker HX-360; ¹³C-NMR.-Spektren auf Bruker WP-80 und Varian XL-100-15; chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS (=0 ppm) als internen Standard; Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s*=Singulett, *d*=Dublett, *t*=Triplett, *m*=komplex aufgespaltene Signalgruppe, br.= breit. Massenspektren (MS.) bei 70 eV auf Varian CH 7, Angabe der charakteristischen Signale *m/z* (rel.-%). Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck Art.7734), 0,063-0,2 mm; Dünnschichtchromatographie (DC.) an Kieselgel Typ 60 HF₂₅₄ (Merck), Laufmittel: Toluol/Methyl(isobutyl)keton/Äthanol 2:1:1. - Alle basenkatalysierten Reaktionen wurden unter gutem Rühren unter Stickstoff ausgeführt; als Lösungsmittel diente Dimethylformamid «zur Synthese» von Merck; das Kaliumhydroxid hatte einen Wassergehalt von etwa 10%. - Von allen in den Tabellen 1-24 aufgeführten Verbindungen wurden für C, H und N Elementaranalysen durchgeführt, die eine maximale Abweichung von $\pm 0,3\%$ von den theoretischen berechneten Werten ergaben. Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung (unter Leitung von

Herrn Dr. *W. Padowetz*), die Instrumentalanalysen, die Elektronenspektren sowie die Fluoreszenzspektren in der physikalischen Abteilung (unter Leitung der Herren Dres. *H. Fuhrer*, *H. Hürzeler* und *B. G. Somers*) der *Ciba-Geigy AG*, Werk Klybeck, durchgeführt bzw. aufgenommen.

1. Styryl-Derivate. - Mit den Herstellungsvorschriften A-H werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften hergestellten Verbindungen s. *Tabellen 1-22*. Die Rohprodukte wurden 2-3mal umkristallisiert, wobei zur Reinigung als Bleicherde *Tonsil optimum NFF* und als Aktivkohle *Norit* verwendet wurde.

Vorschrift A. 2,6-Bis(4'-äthoxy-*a*-styryl)pyridin (**3.4**). In 100 ml DMF werden 2,14 g (20 mmol) 2,6-Dimethylpyridin, 10,39 g (40 mmol) *Schiffsche Base* (aus 4-Äthoxybenzaldehyd und *p*-Chloranilin) und 10 g (*ca.* 160 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver gerührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei von gelb über braun nach violett. Nach 1 Std. Rühren bei 90-95° wird auf RT. abgekühlt, danach werden 400 ml Methanol zugegeben und das Gemisch auf -10° gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet: 6,1 g (82,1%) **3.4** als blassgelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 188-188,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde) 5,42 g (72,9%) nahezu farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 188,5-189°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 3*.

C₂₅H₂₅NO₂ (371,46) Ber. C 80,83 H 6,78 N 3,77% Gef. C 81,00 H 6,66 N 3,82%

Vorschrift B. 3-[4'-(Naphtho[2,1-*b*]furan-2''-yl)-*a*-styryl]pyridin (**12.1**). Nach *Vorschrift A* werden in 70 ml DMF 3,24 g (12,5 mmol) 2-(*p*-Tolyl)naphtho[2,1-*b*]furan (s. **Z 20** in [25]), 2,71 g (12,5 mmol) *Schiffsche Base Z 2* (aus Pyridin-3-carbaldehyd und *p*-Chloranilin) und 3,12 g (*ca.* 50 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver umgesetzt: 2,3 g (53,5%) **12.1** als gelbes Pulver vom Smp. 213-214°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 1,6 g (37,2%) helle, grünstichig-gelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 216-216,5°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 12*.

C₂₅H₁₇NO (347,39) Ber. C 86,43 H 4,93 N 4,03% Gef. C 86,36 H 4,92 N 4,11%

Vorschrift C. 3-[4'-(5'-Chlorbenzo[*b*]thien-2''-yl)-*a*-styryl]pyridin (**11.4**). Nach *Vorschrift A* werden in 80 ml DMF 3,24 g (12,5 mmol) 5-Chlor-2-(*p*-tolyl)benzo[*b*]thiophen (s. **Z 28** in [25]), 2,71 g (12,5 mmol) *Schiffsche Base Z 2* (aus Pyridin-3-carbaldehyd und *p*-Chloranilin) und 6,25 g (*ca.* 100 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver umgesetzt: 3,5 g (81,4%) **11.4** als gelbes Pulver vom Smp. 206-207°. Nach Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde) und danach aus Toluol 2,0 g (46,5%) gelbes Pulver vom Smp. 217-218° (Klärpunkt: 284-285°). - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 11*.

C₂₁H₂₄ClNS (347,87) Ber. C 72,51 H 4,06 N 4,03% Gef. C 72,46 H 4,03 N 4,07%

Vorschrift D. 3-[2'-(4''-Phenylstilben-4''-yl)vinyl]pyridin (**6.9**). Nach *Vorschrift A* werden in 80 ml DMF 2,44 g (12,5 mmol) 3-(4'-Methyl-*a*-styryl)pyridin (**Z 5**), 3,22 g (12,5 mmol) *Schiffsche Base* (aus Biphenyl-4-carbaldehyd und Anilin) und 6,25 g (*ca.* 100 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver umgesetzt: 3,95 g (88,0%) **6.9** als grünstichig-gelbes Pulver vom Smp. 288-291°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) 3,2 g (71,4%) grünstichig-gelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 293-294°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 6*.

C₂₇H₂₁N (359,45) Ber. C 90,21 H 5,89 N 3,90% Gef. C 90,07 H 5,95 N 3,87%

Vorschrift E. 3-[4'-(5''-(*p*-Chlorphenyl)-1'', 3'', 4''-oxadiazol-2''-yl)-*a*-styryl]pyridin (**18.2**). In 70 ml DMF werden 3,38 g (12,5 mmol) 5-(*p*-Chlorphenyl)-2-(*p*-tolyl)-1,3,4-oxadiazol (s. **55** in [26]), 2,71 g (12,5 mmol) *Schiffsche Base Z 2* (aus Pyridin-3-carbaldehyd und *p*-Chloranilin) und 3,12 g (*ca.* 50 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver gerührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt. Nach 1 Std. Rühren bei 60-65° wird analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 2,5 g (55,6%) **18.2** als gelbes Pulver vom Smp. 221-222°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol 3:1 (Bleicherde) 2,1 g (46,7%) nahezu farblose, sehr feine Nadelchen; Smp. unverändert. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 18*.

C₂₁H₁₄ClN₃O (359,82) Ber. C 70,10 H 3,92 N 11,68% Gef. C 69,98 H 4,06 N 11,66%

Vorschrift F. 3-[4'-(5''-Phenylloxazol-2''-yl)-*a*-styryl]pyridin (**16.1**). Nach *Vorschrift E* werden in 70 ml DMF 2,94 g (12,5 mmol) 5-Phenyl-2-(*p*-tolyl)oxazol (s. **Z 19** in [6]), 2,71 g (12,5 mmol) *Schiffsche Base Z 2* (aus Pyridin-3-carbaldehyd und *p*-Chloranilin) und 6,25 g (*ca.* 100 mmol) Kalium-

hydroxid-Pulver umgesetzt: 2,2 g (55,1%) **16.1** als blassgelbes Pulver vom Smp. 155–156°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle) 2,0 g (50,0%) blass grünstichig-gelbe Blättchen und Nadelchen; Smp. unverändert. Nach Sublimation i.HV. Smp. 162–162,5°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 16*.

$C_{22}H_{16}N_2O$ (324,36) Ber. C 81,46 H 4,97 N 8,64% Gef. C 81,71 H 5,12 N 8,73%

Vorschrift G. 3-[4'-(6''-Phenylbenzoxazol-2''-yl)-a-styryl]pyridin (**14.8**). In 70 ml DMF werden 2,85 g (10 mmol) 6-Phenyl-2-(*p*-tolyl)benzoxazol (s. **Z 11** in [6]), 2,17 g (10 mmol) *Schiffsche Base Z 2* (aus Pyridin-3-carbaldehyd und *p*-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 40 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver gerührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt. Nach 90 Min. Rühren bei 40–45° wird analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 1,7 g (45,9%) **14.8** als hellgelbes Pulver vom Smp. 215–216°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde) 1,3 g (35,2%) blassgrüne, glänzende Nadelchen und Blättchen vom Smp. 216–217°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 14*.

$C_{26}H_{18}N_2O$ (374,42) Ber. C 83,40 H 4,85 N 7,48% Gef. C 83,27 H 4,79 N 7,32%

Vorschrift H. 3,7-Bis[2'-(3''-pyridyl)vinyl]dibenzofuran (**13.1**). In 100 ml DMF werden 4,9 g (25 mmol) 3,7-Dimethyldibenzofuran (s. **Z 23** in [25]), 10,8 g (50 mmol) *Schiffsche Base Z 2* (aus Pyridin-3-carbaldehyd und *p*-Chloranilin) und 12,4 g (110 mmol) Kalium-*t*-butylat gerührt und im Verlaufe von 2 Std. auf 90° erwärmt. Nach 1 Std. Rühren bei 90–95° wird analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 3,1 g (35%) **13.1** als gelbes Pulver vom Smp. 202–206°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) 1,7 g (20%) hellgelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 223–224°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 13*.

$C_{26}H_{18}N_2O$ (374,42) Ber. C 83,40 H 4,85 N 7,48% Gef. C 83,40 H 4,90 N 7,54%

2. Umsetzungsprodukte des 2-(*p*-Chlorphenylimino-methyl)pyridins. - 1,2-Bis(*p*-chloranilino)-1,2-di(2-pyridyl)äthylen (**9**). In 50 ml Dimethylformamid werden 5,42 g (25 mmol) *Schiffsche Base Z 1* (aus Pyridin-2-carbaldehyd und *p*-Chloranilin) mit 3,13 g (ca. 50 mmol) Kaliumhydroxid-Pulver unter Stickstoff gerührt. Nach 60 Min. Rühren bei 20–25° wird die trübe, orangebraune Lösung mit 400 ml Äthanol versetzt und auf –10° gekühlt. Die gelbe Ausfällung wird abgenutscht, mit wenig Methanol gewaschen (Filtrat A) und getrocknet: 915 mg (16,9%) **9** als gelbes Pulver vom Smp. 252–254°. Ein Anteil von 200 mg wird 2mal aus Toluol/Dimethylformamid 10:1 umkristallisiert: 110 mg gelbes Pulver vom Smp. 251–253°, Rf 0,75 (gelber Fleck). - IR. (KBr): 3245 (NH), 1590/1500 (Aromat), 1090 (=C–Cl), 822 (*p*-subst. Aromat). - 1H -NMR.²⁾ (360 MHz, 50°, DMSO-*d*₆): 9,80 (*s*, 2 H, 2 HN); 8,60 (*d* × *d* × *d*, *J* = 5, 2 und 1, 2 H, H–C(6), H–C(6')); 7,70 (*t* × *d*, *J* = 7 und 2, 2 H, H–C(4), H–C(4')); 7,48 (*d*, *J* = 7, 2 H, H–C(3), H–C(3')); 7,21 (*t*, *J* = 7, 2 H, H–C(5), H–C(5')); 7,0 und 6,45 (*AA'**BB'*, 8 arom. H). - ^{13}C -NMR. (120°, DMSO-*d*₆): s. *Tabelle II*. - MS. (180°): 432 (*M*⁺, enthält 2 Cl-Atome, 46), 306 (19), 304 (10), 270 (6), 217 (enthält 1 Cl-Atom, 100), 215 (enthält 1 Cl-Atom, 97), 182 (7), 111 (8), 105 (13), 92 (17), 91 (20), 78 (26).

$C_{24}H_{18}Cl_2N_4$ Ber. C 66,52 H 4,19 Cl 16,36 N 12,93%
(433,34) Gef. „ 66,68 „ 4,16 „ 16,19 „ 12,85%

1,2-Bis(*p*-chlorphenylimino)-1,2-di(2-pyridyl)äthan (**10**). Das Filtrat A (s. Isolierung **9**) wird in 100 ml Toluol aufgenommen und danach mit 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase 2mal mit je 100 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 2mal mit je 50 ml Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.RV. zur Trockne eingedampft: 3,44 g (63,5% bzgl. **Z 1**) dunkelgelbe, kristalline Masse. Diese besteht laut DC. aus 3 Komponenten, Rf 0,71, 0,67 und 0,55, wovon die Komponente mit Rf 0,55 dem nicht umgesetzten Ausgangsprodukt **Z 1** entspricht. Unter Verwendung von Toluol/Methyl(äthyl)keton/Äthanol 2:1:1 werden 710 mg Gemisch an 75 g Kieselgel chromatographiert. Fraktion 7 (ca. 13 ml) enthält 30 mg (2,8%) einer gemäss DC. einheitlichen, gelben Substanz. Sie wird 2mal aus Hexan/Toluol 10:1 (Bleicherde) umkristallisiert: 13 mg **10** als gelbe, watte-artige Substanz vom Smp. 173,5–175°, Rf 0,71. - IR. (CH₂Cl₂): 3050 (=C–H), 1635 (C=N), 1590/1490 (Aromat), 1092 (=C–Cl), 830 (*p*-subst. Aromat). - 1H -NMR.²⁾ (100 MHz, CDCl₃): 8,48 (*d* × *d* × *d*, *J* = 5, 2 und 1, 2 H, H–C(6), H–C(6')); 8,20 (*d* × *d*, *J* = 7 und 1, 2 H, H–C(3), H–C(3')); 7,78 (*t* × *d*, *J* = 7 und 2, 2 H, H–C(4), H–C(4')); 7,28 (*m*, Überlappung mit dem Signal des Lö-

sungsmittels, 2 H, H-C(5), H-C(5'); 7,03 und 6,48 (AA'BB', 8 arom. H). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): s. Tabelle II. - MS. (150°): 430 (M⁺, 2 Cl-Atome, 20), 429 (6), 234 (9), 232 (30), 215 (1 Cl-Atom, 100), 113 (6), 111 (21), 106 (10), 78 (12).

C ₂₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄	Ber. C 66,83	H 3,74	Cl 16,44	N 12,99%
(431,33)	Gef. „ 66,86	„ 3,84	„ 16,30	„ 13,16%

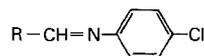
1,2-Bis(p-chloranilino)-1,2-di(2-pyridyl)äthan (11). Die Fraktionen 8-10 (ca. 30 ml, siehe Isolierung von 10) enthalten im wesentlichen die beiden Komponenten mit Rf 0,71 und 0,66. Sie werden i.R.V. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, 580 mg (81,7% bzgl. des eingesetzten Gemisches), wird nochmals an 100 g Kieselgel mit Toluol/Methyl(äthyl)keton/Äthanol 4:2:1 chromatographiert. Die Fraktionen 53 und 54 (ca. 10 ml) enthalten 81 mg (8,8%) einer gemäss DC. nahezu einheitlichen Substanz mit Rf 0,65. Nach 2maliger Umkristallisation aus Hexan/Toluol 10:1 werden 13 mg 11 als hellbeige Nadelchen vom Smp. 178,3-180,7° erhalten, Rf 0,65. - IR. (CH₂Cl₂): 3380 (NH), 3060 (=C-H), 1600/1495 (Aromat) 817 (p-subst. Aromat). - ¹H-NMR.²⁾ (100 MHz, CDCl₃): 8,57 (d×d×d, J=7, 2 und 1, 2 H, H-C(6), H-C(6')); 7,45 (t×d, J=7 und 2, 2 H, H-C(4), H-C(4')); 7,15 (m, teilweise Überlappung mit BB'-Teil eines AA'BB'-Systems, 4 H, H-C(3), H-C(3'), H-C(5), H-C(5')); 6,95 und 6,45 (AA'BB', 8 arom. H); 5,73 (br. d, J=6, 2 HN); 4,43 (d, J=6, 2 H, H-C(7), H-C(7')). Das Signal bei 5,73 verschwindet bei Zugabe von D₂O und das Signal bei 4,43 ergibt ein s. - ¹³C-NMR. (CDCl₃): s. Tabelle II. - MS. (200°): 434 (M⁺, 6), 222 (14), 221 (22), 220 (72), 219 (63), 218 (100), 216 (71), 183 (11), 182 (10), 111 (8), 79 (13), 78 (16), 54 (6).

C ₂₄ H ₂₀ Cl ₂ N ₄	Ber. C 66,21	H 4,63	Cl 16,29	N 12,87%
(435,36)	Gef. „ 66,34	„ 4,90	„ 16,51	„ 12,63%

N-(2'-Pyridyl)methyl-p-chloranilin (12). Zu einer Lösung von 2,16 g (10 mmol) Schiffsche Base Z 1 in 25 ml Äthanol wird eine Lösung von 0,193 g (20 mmol; 100% Überschuss) Natriumborhydrid in 4,4 ml Methanol getropft. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird das Gemisch 15 Min. unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und mit 40 ml kaltem Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird 3mal mit 50 ml Äther ausgeschüttelt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und i.R.V. zur Trockne eingedampft; 1,90 g (87,2%) 12 als beige Nadelchen vom Smp. 84-86°. Zur Analyse wird eine Probe 2mal aus Methanol/Wasser 6:1 (Aktivkohle) umkristallisiert, Smp. 86,4-87,2° ([27]: 86°; [28]: 87-88°), Rf 0,50. - IR. (CH₂Cl₂): 3400 (NH), 3050 (=C-H), 1600/1500 (Aromat), 1090 (=C-Cl), 818 (p-subst. Aromat). - ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 8,57 (d×d, J=6 und 2, 1 H, H-C(6')); 7,63 (t×d, J=7 und 2, 1 H, H-C(4')); 7,2-7,0 (m, Überlappung mit BB'-Teil eines AA'BB'-Systems, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 7,1 und 6,56 (AA'BB', J=8, 4 arom. H); 4,85 (br., 1 H); 4,40 (d, J=4, 2 H). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 157,8 (C(2')), 149,1

Tabelle 23.

Schiffsche Basen



I	II R	III	IV	V	VI
Z 1	2-Pyridyl	61,9 40,7	9 N	65,5-66 ^{a)} 10	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ (216,67)
Z 2	3-Pyridyl	88,2 58,1	2 N	72,5-73 ^{b)} 3+1	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ (216,67)
Z 3	4-Pyridyl	72,7 51,6	8 N	85-85,5 ^{c)} 3+1	C ₁₂ H ₉ ClN ₂ (216,67)

a) Smp. 65-66° [29] [30] [31], 66-68° [32], 68-69° [33].

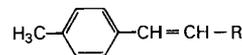
b) Smp. 71-72° [31].

c) Smp. 86-87° [31], 86-88° [32].

Tabelle 24.

(4-Methylstyryl)pyridine

(Nach der Vorschrift für Z 4 in [16]).



I	II R	III	IV	V	VI
Z 4	2-Pyridyl	78,5 51,0	1 N	84,5-85 ^{a)} 3 + 1	C ₁₄ H ₁₃ N (195,25)
Z 5	3-Pyridyl	89,2 69,9	1 N	109,5-110 ^{b)} 3 + 1	C ₁₄ H ₁₃ N (195,25)
Z 6	4-Pyridyl	81,5 65,6	1 B	151-151,5 ^{c)} 3	C ₁₄ H ₁₃ N (195,25)

a) Smp. 82° [34], 83-84° [35], 84-85° [36], 86-87° [37], 87° [38], 88° [39] [40].
 b) Smp. 111° [37].
 c) Smp. 150° [40], 150,5-151° [41], 154-155° [37], 157° [39].

(C(6')), 146,5 (C(1)), 136,6 (C(4')), 129,0 (C(2), C(6)), 122,2 (C(3')); 121,9 (C(4)), 121,5 (C(5')), 144,0 (C(3), C(5)), 49,2 (CH₂).

C₁₂H₁₁ClN₂ Ber. C 65,91 H 5,07 Cl 16,21 N 12,81%
 (218,69) Gef. „ 65,86 „ 5,05 „ 16,18 „ 12,92%

3. Zwischenprodukte. - Die in der Tabelle 23 aufgeführten Schiffischen Basen wurden durch Zusammenschmelzen der Pyridincarbalddehyde mit *p*-Chloranilin (10% Überschuss) während 1 Std. bei 100-150° unter Stickstoffatmosphäre und unter Abdestillieren des gebildeten Wassers hergestellt.

Die (4-Methylstyryl)pyridine (s. Tab. 24) wurden aus (*p*-Tolylmethyl)phosphonsäure-diäthylester und den entsprechenden Pyridincarbaldhyden nach Horner erhalten (s. Vorschrift für Z 4 in [16]).

Die als Reaktionspartner zur «Anil-Synthese» benötigten methyl- bzw. *p*-tolyl-substituierten Ausgangsverbindungen sind bekannt [6] [16] [25] [26] [42-45].

Wir danken Herrn Dr. H. Fuhrer für die Interpretation der NMR.-Spektren und Herrn Dr. D. Belluš für wertvolle Anregungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. B. Palmberg & A. E. Siegrist, Helv. 62, 1816 (1979).
- [2] A. G. Osborne (E. I. du Pont de Nemours & Co.), US. Pat. 2980623 (US. Prior. 25.9.1957).
- [3] G. H. Keats & C. A. Norris (Imperial Chemical Ind. Ltd.), Brit. Pat. 902022 (Brit. Prior. 7.8.1959).
- [4] M. Hirano & E. Hamada (Daito Chemical Industry Co. Ltd.), Jap. Pat. Publ. 69-15150 und 70-09911 (Jap. Prior. 13.7.1964); Chem. Abstr. 72, 56707q.
- [5] A. E. Siegrist & H. R. Meyer (Ciba-Geigy AG), Schweiz. Pat. 523909 (Schweiz. Prior. 9.1.1969).
- [6] A. E. Siegrist, Helv. 50, 906 (1966).
- [7] G. R. Newkome & J. M. Robinson, Tetrahedron Letters 9, 691 (1974).
- [8] A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer & K. Weber (Ciba-Geigy AG), Schweiz. Pat. 500145 (Schweiz. Prior. 14.7.1967).
- [9] I. J. Fletcher & A. E. Siegrist, 'Olefin Synthesis with Anils', in Adv. heterocycl. Chemistry 23, 171 (1978), Herausgeber A. R. Katritzky & A. J. Boulton, Academic Press Inc., New York und London.
- [10] H. Berger & A. E. Siegrist, Helv. 62, 1411 (1979).
- [11] H. H. Strain, J. Amer. chem. Soc. 50, 2218 (1928).
- [12] H. D. Becker, J. org. Chemistry 35, 2099 (1970).

- [13] *J.S. Walia, L. Guillot, J. Singh, M.S. Chattha & M. Satyanarayana*, *J. org. Chemistry* 37, 135 (1972).
- [14] *J.C. Trisler, B.F. Freasier & S.-M. Wu*, *Tetrahedron Letters* 9, 687 (1974).
- [15] *Y. Ogata, A. Kawasaki & S. Suyama*, *Tetrahedron* 25, 1361 (1969).
- [16] *A.E. Siegrist, P. Liechti, H.R. Meyer & K. Weber*, *Helv.* 52, 2521 (1969).
- [17] *G.R. Clemo & W.M. Gourley*, *J. chem. Soc.* 1938, 478.
- [18] *E.R. Blont & V.W. Eager*, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 1315 (1945).
- [19] *A. Ladenburg*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 118 (1903).
- [20] *R. Lukés & I. Ernest*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* 14, 681 (1949).
- [21] *M. Horák & J. Staněk*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* 15, 1037 (1950).
- [22] *D. Zerschel & H.E. Heck*, *Liebigs Ann. Chem.* 613, 171 (1958).
- [23] *F. Schuster*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2398 (1892).
- [24] *G. Drefahl, G. Plötner & G. Buchner*, *Chem. Ber.* 94, 1824 (1961).
- [25] *A.E. Siegrist & H.R. Meyer*, *Helv.* 52, 1282 (1969).
- [26] *A.E. Siegrist (Ciba-Geigy AG)*, *Franz. Pat.* 1223540 (Schweiz. Prior. 7.2.1958).
- [27] *N. Shindo, M. Kuwahara & R. Hakuda (Nissan Chemical Ind. Ltd.)*, *Jap. Pat. Publ.* 70-39256 (Jap. Prior. 13.5.1967); *Chem. Abstr.* 74, 99896j.
- [28] *S. Miyano (Takeda Chemical Ind. Ltd.)*, *Jap. Pat. Publ.* 70-11500 (Jap. Prior. 15.2.1966); *Chem. Abstr.* 73, 14702z.
- [29] *Takeda Chemical Ind. Ltd.*, *Brit. Pat.* 1178012 (Jap. Prior. 28.3.1966); *Chem. Abstr.* 72, 90305s.
- [30] *S. Miyano, N. Abe & A. Abe*, *Chem. pharm. Bull. (Japan)*, 18, 511 (1970).
- [31] *C.S. Barnes, E.J. Halbert, R.J. Goldsack & J.G. Wilson*, *Austral. J. Chemistry* 26, 1031 (1973).
- [32] *P.K. Kadaba*, *J. heterocycl. Chemistry* 12, 143 (1975).
- [33] *G. Matsubayashi, M. Okunaka & T. Tanaka*, *J. organometal. Chemistry* 56, 215 (1973).
- [34] *W. Dierig*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 2774 (1902).
- [35] *W.J. Dale & C.M. Ise*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 2259 (1954).
- [36] *K.G. Tashchuk, A.V. Dombrovskii & V.S. Fedorov*, *Chem. Abstr.* 61, 5606g (1964).
- [37] *G. Galiazzo*, *Gazz. chim. Ital.* 95, 1322 (1965).
- [38] *B.D. Shaw & E.A. Wagstaff*, *J. chem. Soc.* 1933, 77.
- [39] *J.L.R. Williams, R.E. Adel, J.M. Carlson, G.A. Reynolds, D.G. Borden & J.A. Ford*, *J. org. Chemistry* 28, 387 (1963).
- [40] *A.N. Kost, A.K. Sheinkman & A.N. Rozenberg*, *Ž. obšč. Chim.* 34, 4046 (1964); *Chem. Abstr.* 62, 1902b.
- [41] *A.R. Kauritzky, D.J. Short & A.J. Boulton*, *J. chem. Soc.* 1960, 1516.
- [42] *M. Brunold & A.E. Siegrist*, *Helv.* 55, 818 (1972).
- [43] *A.E. Siegrist & R. Zweidler*, *Helv.* 55, 2300 (1972).
- [44] *A.E. Siegrist*, *Helv.* 55, 2893 (1972).
- [45] *A.E. Siegrist*, *Helv.* 57, 81 (1974).