Liebigs Ann. Chem. **715**, 98–105 (1968)

Synthese von Azastilbenen

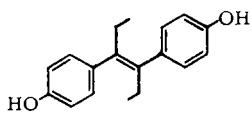
von *Felix Zymalkowski* und *Eberhard Reimann*

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn

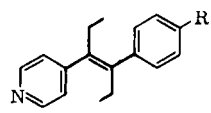
Eingegangen am 24. November 1967

Zur Synthese N-haltiger Analoga des Stilböstrols werden aus 4-Acyl-pyridinen (**4, 9, 12**) mit Lithium-organischen Verbindungen die entsprechenden tertiären Alkohole (**10, 13**) gewonnen. Diese liefern durch Wasser-Abspaltung bei tiefer Temperatur Azastilbene (**2, 14**) als *cis/trans*-Isomeren-Gemische. Ihre Stilben-Struktur wird durch das NMR-Spektrum bewiesen.

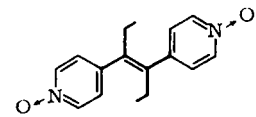
Die Vollsynthese von Azasteroiden gelang bisher nur selten, weil dabei erhebliche sterische Probleme zu lösen sind. Bei dem Versuch, 5-Aza-tetralon[1] zum Ausgangspunkt einer Synthese von Azaöstron-Derivaten zu machen, kamen uns *Speckamp* und Mitarbeiter[2] zuvor. Nun wirkt bekanntlich *p.p'*-Dihydroxy-α.α'-diäthyl-stilben (Stilböstrol, **1**) ebenfalls östrogen, so daß es vorstellbar wäre, daß Diäthyl-azastilbene, z. B. **2** und **3**, ähnlich wirken wie Azaöstron-Analoga.



1



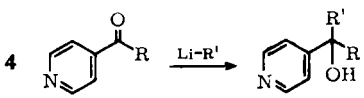
2a: R = H
b: R = OCH_3



3

In einer üblichen Synthese von Brücken-substituierten Stilbenen werden Acylbenzole mit einer Grignard-Verbindung zu Derivaten des 1.2-Diphenyl-äthans mit einer tertiären Alkoholgruppe umgesetzt, aus denen dann Wasser abgespalten wird. Übertragen auf die Pyridin-Reihe gelingen einige Stufen mit nur minimalen Ausbeuten, während die Grignard-Reaktion erfolglos bleibt.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung α.α'-disubstituierter Azastilbene über die korrespondierenden tertiären Alkohole **5** ist die Umsetzung von Acylpyridinen **4** mit Lithium-organischen Verbindungen.



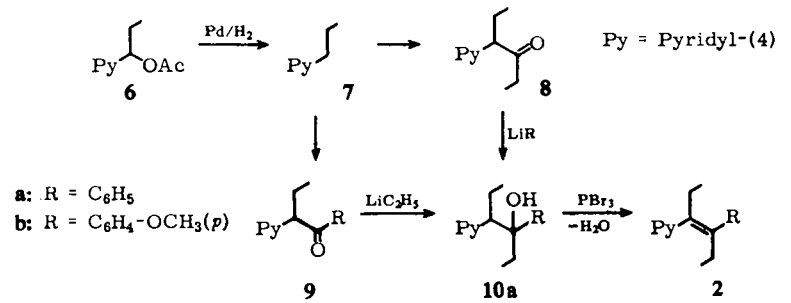
5a: R = CH_3, R' = CH_3(Tab. 2)
b: R = CH_3, R' = C_2H_5(Tab. 2)
c: R = C_2H_5, R' = C_2H_5

[1] *F. Zymalkowski* und *H. J. Rimek*, Arch. Pharmaz. **294**, 759 (1961).
[2] *M. A. T. Sluyter, U. K. Pandit, W. N. Speckamp* und *H. O. Huisman*, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 87.

Wie die Modellbeispiele zeigen, erhielten wir besonders gute Ergebnisse durch Zugabe der Lithium-organischen Verbindung zur Lösung des Acylpyridins bei $< -30°$. Nach der Hydrolyse schieden sich die in Wasser unlöslichen Alkohole **5** ab, so daß ihre Isolierung keine Schwierigkeiten bereitete.

3-Aryl-4-[pyridyl-(4)]-hexene-(3) (2)

Als Ausgangsprodukt diente 4-n-Propyl-pyridin (**7**), leicht erhältlich durch Hydrogenolyse von *O*-Acetyl-pyridyl-(4)-äthylcarbinol (**6**). **7** lieferte bei der Kondensation mit Propionsäure- bzw. Benzoesäuremethylester in Gegenwart von Natriumamid in flüssigem Ammoniak 4-[Pyridyl-(4)]-hexanon-(3) (**8**) bzw. 1-Phenyl-2-[pyridyl-(4)]-butanon-(1) (**9**), deren Daten in Tabelle 1 (S. 101) enthalten sind. Sowohl bei der Umsetzung von **8** mit Lithiumphenyl und dessen *p*-Methyläther als auch von **9** mit Lithiumäthyl entstanden 3-Aryl-4-[pyridyl-(4)]-hexanole-(3) (**10**), die durch Wasser-Abspaltung mit Phosphortribromid in Chloroform bei niedriger Temperatur in die 3-Aryl-4-[pyridyl-(4)]-hexene-(3) (**2**) übergingen. Diese fallen als *cis*/*trans*-Isomeren-Gemische an. Das NMR-Spektrum beweist eindeutig ihre Stilben-Struktur.



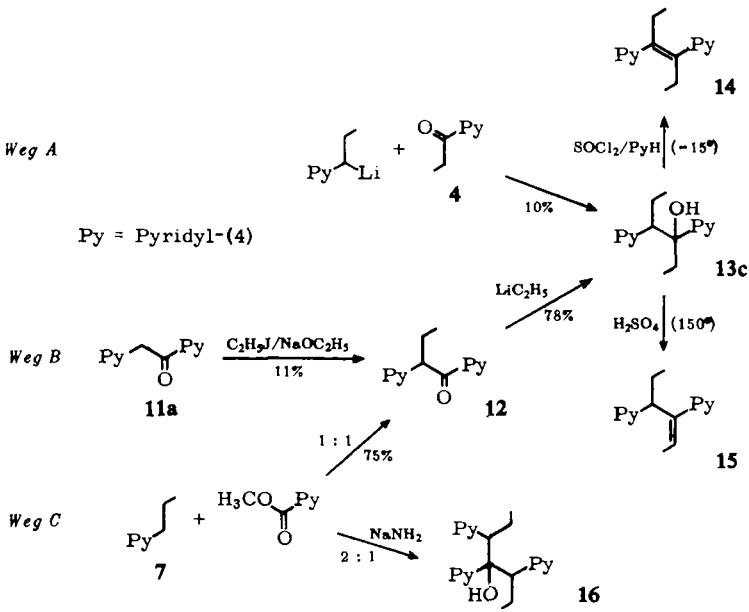
6 **7** **8** **9** **10a** **2**

Das krist. α.α′-Diäthyl-4-aza-stilben (**2a**) sollte in Analogie zu anderen Stilbenen die *trans*-Form aufweisen, während das in geringerem Umfang anfallende ölige Produkt das *cis*-Isomere sein müßte. Die 4′-Methoxy-Verbindung **2b** ist bei Raumtemperatur flüssig; erst bei Abkühlung setzt Kristallisation zu einer halbfesten Masse ein.

Nach der Cramschen Regel sollte die hier angewandte Synthese vorwiegend die *threo*-Form des gebildeten Phenyl-pyridyl-hexanols **10a** liefern. Sie könnte leicht die transplanare Anordnung von H und OH für den bevorzugt zum *trans*-Olefin verlaufenden Eliminierungsschritt ermöglichen.

α.α′-Diäthyl-4.4′-diaza-stilben (14)

Als Vorstufen zu seiner Synthese dienten die Pyridyl-(4)-Verbindungen **4** (R = C_2H_5) und **12**, von denen letzteres auf zwei Wegen erhältlich ist.



Die reduktive Alkylierung von Äthyl-pyridyl-(4)-keton (**4**, R = C_2H_5) mit 4-[α-Lithium-propyl]-pyridin ergab zwar unmittelbar (*Weg A*) 3.4-Bis-[pyridyl-(4)]-hexanol-(3) (**13c**), jedoch blieb die Ausbeute mit 10% d. Th. sehr mäßig. In der gleichen Größenordnung lag sie auch bei *Weg B*, auf dem man zunächst durch *C*-Alkylierung von Desoxy-4.4'-diaza-benzoin (**11a**) mit Äthyljodid/Na-äthanolat zum 1.2-Bis-[pyridyl-(4)]-butanon-(1) (**12**) kam. Da **11a** vorwiegend in der Enolform vorliegt, wofür die intensiv gelbe Farbe und das IR-Spektrum sprechen, ist die Umsetzung zum Keton **12** stark eingeschränkt.

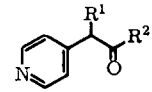
Die Acylierung von 4-Propyl-pyridin (**7**) mit Isonicotinsäuremethylester (*Weg C*) ergab in 75proz. Ausbeute das Keton **12**. Hierbei wurden genau äquimolare Mengen von **7**, dem Ester und dem Kondensationsmittel ($NaNH_2$) eingesetzt, da **12** mit einem Überschuß von Na-propylpyridin sofort zu 3.4.5-Tris-[pyridyl-(4)]-heptanol-(4) (**16**) weiterreagiert. Das Keton **12**, welches im Gegensatz zu dem in der Seitenkette nicht-substituierten Desoxydiazabenzoin farblos ist, ließ sich ohne Schwierigkeiten mit Lithiumäthyl zum Dipyridylhexanol **13c** reduktiv alkylieren.

Die *Dehydratisierung des Alkohols* **13c** verlief nicht so glatt wie bei dem Benzol-Analogen.

Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure gelang sie erst bei 150°, führte aber nicht zum α.α'-Diäthyl-4.4'-diaza-stilben (**14**), sondern zum isomeren Olefin **15**, wie das NMR-Spektrum eindeutig erkennen ließ. Versuche, **15** zu **14** zu isomerisieren, sind bisher mißlungen.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf den Alkohol **13c** in Pyridin bei −15° fiel ein Isomeren-Gemisch an, dessen Ausbeute nach Reinigung durch Destillation i. Vak. etwa 50% d. Th. betrug. Aus dem zunächst öligen Destillat schied sich allmählich

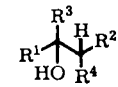
Tabelle 1. Weitere dargestellte Mono- und Bis-pyridylketone aus Alkylpyridinen und Carbonsäuremethylestern



Nr.	Molverhältnis Na:$PyCH_2R^1$: Ester	R^1	R^2	Schmp. bzw. Sdp./Torr (% Ausbeute)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	oben Ber., darunter Gef. C	H	N
8	2:2:1	C_2H_5	C_2H_5	85°/0.6 [b] (57)	$C_{11}H_{15}NO$ (177.3)	74.54 74.55	8.53 8.63	7.91 7.94
9	1:1:1	C_2H_5	C_6H_5	75−76° [c] (51)	$C_{15}H_{15}NO$ (225.2)	80.02 80.14	6.71 6.80	6.22 6.35
11a	2:2:1	H	Py [a]	119−121° [d] (58)	$C_{12}H_{10}N_2O$ (198.2)	— —	— —	— —
11b	2:2:1	CH_3	Py [a]	83−84° [e] (55)	$C_{13}H_{12}N_2O$ (212.2)	73.56 73.84	5.71 5.80	13.19 13.06

[a] Py = Pyridyl-(4). — [b] $n_D^{20} = 1.5011$. — [c] Aus Petroläther (40−60°). — [d] *C. Osuch* und *R. Levine*, J. org. Chemistry **22**, 939 (1957): Schmp. 116−116.8°; Ausbeute 56% d. Th. — [e] Aus Petroläther (40−60°)/Tetrahydrofuran (10:1).

Tabelle 2. Weitere dargestellte Pyridylalkohole vom Typ **5** (R^1 = Py [a]), **13** und **16** (R^1 = R^2 = Py) sowie **10** (R^2 = Py)



Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	Schmp. (% Ausbeute)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	C	H	N
5a	Py	H	CH_3	H	139−140° (58)	$C_8H_{11}NO$ (137.2)	Ber. 70.05 Gef. 70.28	8.10 8.17	10.00 10.27
5b	Py	CH_3	CH_3	H	102−104° (63)	$C_9H_{13}NO$ (151.2)	Ber. 71.49 Gef. 71.38	8.66 8.75	9.27 9.41
13a	Py	Py [a]	H	H	129−131° (76)	$C_{12}H_{12}N_2O$ (200.2)	Ber. 71.98 Gef. 72.28	6.05 6.26	— —
13b	Py	Py	H	CH_3	155−156° (82)	$C_{13}H_{14}N_2O$ (214.2)	Ber. 72.88 Gef. 72.93	6.59 6.60	13.07 12.91
13d	Py	Py	CH_3	CH_3	195−196° (75)	$C_{14}H_{16}N_2O \cdot H_2O$ (246.2)	Ber. 68.28 Gef. 68.38	7.35 7.48	11.37 [b] 11.27
13e	Py	Py	CH_3	C_2H_5	201−204° (60)	$C_{15}H_{18}N_2O$ (242.3)	Ber. 74.37 Gef. 74.45	7.47 7.56	11.56 11.66
16	Py	Py	$C_8H_{10}N$	C_2H_5	275−277° (36)	$C_{22}H_{25}N_3O$ (347.5)	Ber. 76.04 Gef. 75.90	7.26 7.20	12.10 12.30
10b	*p*-Methoxyphenyl	Py	C_2H_5	C_2H_5	156−158° (75)	$C_{18}H_{23}NO_2$ (285.4)	Ber. 75.76 Gef. 76.16	8.12 8.24	4.90 4.66

[a] Py = Pyridyl-(4). — [b] Ber. O 12.99, Gef. O 12.81%.

eine Kristallfraktion ab, die sich anhand von NMR-Spektrum und analytischen Daten als *α.α'-Diäthyl-4.4'-diaza-stilben* (**14**) erwies. Über die konfigurative Zuordnung sowie über das Mengenverhältnis von *cis*- und *trans*-Isomerem können wir noch nichts aussagen. Wahrscheinlich entspricht der kristalline Anteil von **14** der *trans*-Form (vgl. S. 99).

Eine Reihe weiterer homologer Vorstufen (Keton **11b**, Alkohole **10b** und **13a, b, d, e**) sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Beschreibung der Versuche

Die *Schmelzpunkte* sind unkorrigiert. — Die *NMR-Spektren* wurden mit einem Gerät Varian A 60 in $CDCl_3$ gegen Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

Pyridyl-(4)-äthyl-keton (**4**, R = C_2H_5). — Eine äther. Lösung von 0.45 Mol *Äthylmagnesiumbromid* (aus 11 g Mg in 100 ccm Äther und 49 g Äthylbromid in 75 ccm Äther) tropft man unter Eiskühlung und Rühren zur Lösung von 31.2 g (0.3 Mol) *Isonicotinsäurenitril* in 350 ccm Äther. Danach läßt man noch 2.5 Stdn. bei Raumtemperatur weiterrühren, trägt das braune Gemisch in 400 ccm Wasser ein und destilliert so lange mit Wasserdampf, bis 2 *l* Destillat übergegangen sind. Dieses wird nach Sättigen mit K_2CO_3 erschöpfend mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Sikkon getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Ausbeute 21.2 g (53%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.$_9$ 101—103°, n_D^{25} = 1.5218.

C_8H_9NO (135.2) Ber. C 71.10 H 6.71 N 10.37 Gef. C 71.21 H 6.49 N 10.56

Diäthyl-[pyridyl-(4)]-carbinol (**5c**). — Darstellung aus **4** (*R* = C_2H_5) und *Lithiumäthyl* analog **10a** (S. 103). Ausbeute 69% farblose Kristalle vom Schmp. 146—148° (aus Benzol); Sublimation ab 115° zu langen farblosen Nadeln.

$C_{10}H_{15}NO$ (165.2) Ber. C 72.69 H 9.15 N 8.48 Gef. C 72.95 H 8.95 N 8.64

Hydrochlorid: Farblose Kristalle vom Schmp. 174—175° (ab 140° Umwandlung in Blättchen).

$C_{10}H_{15}NO \cdot HCl$ (201.7) Ber. Cl 17.65 Gef. Cl 17.43

4-n-Propyl-pyridin (**7**). — 1) *Pyridyl-(4)-äthyl-carbinolacetat* (**6**): Man gießt 64 g (0.47 Mol) *Pyridyl-(4)-äthyl-carbinol*[3] in kleinen Anteilen vorsichtig zu 250 g *Acetanhydrid*, läßt 15 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und erwärmt dann 2 Stdn. auf 100° (Wasserbad). Das überschüssige Acetanhydrid wird abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Ausbeute 71.5 g (85%) farblose Flüssigkeit; Sdp.$_8$ 118—119°, Sdp.$_{0.04}$ 75—77°.

$C_{10}H_{13}NO_2$ (179.2) Ber. C 67.40 H 6.79 N 7.86 Gef. C 67.36 H 6.85 N 8.22

2) *Hydrierung zu* **7**: 64 g (357 mMol) **6** werden in 500 ccm absol. Äthanol mit 20 g *Pd(OH)$_2$/BaSO$_4$* (5%) nach *Kuhn* und *Haas*[4] bei Raumtemperatur mit *Wasserstoff* geschüttelt. Nach Verbrauch von 1 Moläquiv. H_2 (Dauer etwa 6 Stdn.) zentrifugiert man ab, dampft i. Vak. ein und fraktioniert den Rückstand. Ausbeute 39 g (90%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.$_{10}$ 73—75° (Lit.[5] Sdp.$_{760}$ 184—186°).

[3] *I. Suzuki*, Pharmac. Bull. [Tokyo] **4**, 211, 479 (1956) [C. A. **51**, 7372, 13862 (1957)].
[4] *R. Kuhn* und *H. J. Haas*, Angew. Chem. **67**, 785 (1955).
[5] *E. Koenigs* und *W. Jaeschke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1351 (1921).

3-Phenyl-4-[pyridyl-(4)]-hexanol-(3) (**10a**). — Eine Lösung von 10.5 g (60 mMol) *4-[Pyridyl-(4)]-hexanon* (**8**, Tab. 1) in 110 ccm Äther versetzt man unter lebhaftem Rühren und Stickstoff bei −40° mit 68 ccm (72 mMol) 1.06*m* äther. *Phenyllithium*-Lösung, wobei ein dicker, farbloser Niederschlag ausfällt. Es wird 30 Min. weitergerührt und anschließend durch Eintragen in 200 ccm 10proz. NH_4Cl-Lösung hydrolysiert. Nach 3stdg. Stehenlassen saugt man ab, wäscht mehrmals mit Äther und trocknet (i. Vak.). Rohausbeute 10 g, aus dem Filtrat weitere 3.6 g; Gesamtausbeute 89% d. Th. Umkristallisation aus sehr wenig Äthanol liefert 12.2 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 150−151° (Sublimation ab 135° zu langen rhombenförmigen Nadeln).

$C_{17}H_{21}NO$ (255.4) Ber. C 79.96 H 8.29 N 5.49 Gef. C 79.46 H 8.21 N 5.75

α.α'-Diäthyl-4-aza-stilben (**2a**). — 4.6 g (18 mMol) **10a** in 30 ccm Chloroform (trocken, Alkohol-frei) werden bei −10° unter Rühren zu einer Lösung von 9.8 g (36 mMol) *Phosphortribromid* in 30 ccm absol. $CHCl_3$ gegeben. Man läßt 15 Stdn. bei −5° stehen, gießt in 75 ccm Eis/Wasser, macht mit verd. Ammoniak alkalisch und extrahiert noch 2mal mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird fraktioniert. Ausbeute 2.5 g (58%) fast farbloses Öl vom $Sdp._1$ 136−137°, das in der Vorlage zu einer halbfesten Masse erstarrt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser schmilzt der feste Anteil bei 94−95°. — *NMR-Spektrum* ($CDCl_3$): τ = 9.21 (t; J = 8 Hz), 7.82 (q; J = 8 Hz) im Verhältnis 3 : 2.

$C_{17}H_{19}N$ (237.4) Ber. C 86.03 H 8.06 N 5.91 Gef. C 85.49 H 7.97 N 6.18

4'-Methoxy-α.α'-diäthyl-4-aza-stilben (**2b**). — Es wird analog **2a** aus **10b** (Tab. 2) und *4-Methoxy-phenyllithium* erhalten. Ausbeute 60% d. Th. fast farbloses Öl vom $Sdp._{0.1}$ 151−152°.

$C_{18}H_{21}NO$ (267.4) Ber. C 80.85 H 7.92 N 5.24 Gef. C 80.12 H 7.72 N 5.50

1.2-Bis-[pyridyl-(4)]-butanon-(1) (**12**). — a) *Durch Alkylierung von Pyridyl-(4)-picolyl-(4)-keton* (**11a**): 0.6 g (25 mg-At.) *Na*-Metall und 6 g (37 mMol) *Äthyljodid* in 50 ccm Äthanol kocht man mit 5 g (25 mMol) **11a** (Tab. 1) 2 Stdn. (Rückfluß). Das abgekühlte Gemisch verdünnt man mit dem gleichen Vol. Wasser, zieht den Alkohol i. Vak. ab und extrahiert die wäßr. Phase mehrmals mit Essigester. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 dampft man den Extrakt ein. Der gelbe Rückstand wird aus n-Hexan unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Ausbeute 0.6 g (11%) farblose Nadelbüschel vom Schmp. 93−94°; Mischprobe mit **12** nach Methode b) ohne Depression, identische IR-Spektren.

b) *Aus 4-n-Propyl-pyridin* (**7**) *mit Isonicotinsäuremethylester:* Zu einer Suspension von *$NaNH_2$* aus 4.6 g (0.2 g-At.) *Na*-Metall in 300 ccm *flüss. Ammoniak* tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 24.2 g (0.2 Mol) **7**, läßt noch 2 Stdn. weiterrühren und fügt innerhalb von 2 Min. 27.5 g (0.2 Mol) *Isonicotinsäuremethylester* in 35 ccm trockenem Äther zu. Nach 2stdg. Rühren beendet man die Reaktion durch Zugabe von 22 g festem NH_4Cl und 80 ccm trockenem Äther, läßt das NH_3 verdunsten und trägt den Rückstand in 200 ccm konz. Salzsäure/Eis (1:1) ein. Man verdünnt mit 500 ccm Wasser, neutralisiert mit festem Na_2CO_3 und schüttelt 3mal mit je 200 ccm Essigester aus. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen erhält man ein dunkles Öl, das nach 12−15 Stdn. durchkristallisiert ist. Von nicht-umgesetztem **7** (10−12 g) wird scharf abgesaugt und das Kristallisat mehrmals mit wenig kaltem Äther gewaschen. Rohausbeute 17 g (75%); Umkristallisation aus n-Hexan

ergibt 16.1 g (71.5%, bez. auf umgesetztes **7**) farblose, große Nadelbüschel vom Schmp. 93–94°.

$C_{14}H_{14}N_2O$ (226.2) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.37 Gef. C 74.20 H 6.37 N 12.27

3.4.5-Tris-[pyridyl-(4)]-heptanol-(4) (**16**). — Man erhält es wie voranstehend durch Umsetzung von $NaNH_2$, Propylpyridin und Isonicotinester im Molverhältnis 2 : 2 : 1. Es fällt bei der Neutralisation mit Na_2CO_3 aus. Ausbeute 35.5% d. Th.; Daten in Tab. 2. — Aus der organischen Phase sind 21% d. Th. Bis-[pyridyl-(4)]-butanon **12** isolierbar.

1.2-Bis-[pyridyl-(4)]-butanol-(1). — 5 g (0.22 mMol) **12** werden in 50 ccm absol. Äthanol mit 1 g *Pd/C* (5% Pd) bei Raumtemperatur hydriert. Nach etwa 4 Stdn. ist 1 Mol-äquiv. H_2 aufgenommen. Man zentrifugiert und dampft ein. Der Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert. Ausbeute 4 g (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 177–178°.

$C_{14}H_{16}N_2O$ (228.2) Ber. C 73.68 H 7.07 Gef. C 73.24 H 7.18

3.4-Bis-[pyridyl-(4)]-hexanol-(3) (**13c**) .— *Weg A:* Zu 55 ccm (33 mMol) 0.65*m* äther. *Methyllithium*-Lösung tropft man unter Rühren und Stickstoff bei Raumtemperatur eine Lösung von 4 g (33 mMol) **7** (S. 102) in 10 ccm Äther. Man hält 2 Stdn. unter Rückfluß, kühlt auf −20° ab und gibt tropfenweise eine Lösung von 4.4 g (33 mMol) **4** (R = C_2H_5; S. 102) in 10 ccm Äther zu. Man läßt 1.5 Stdn. weiterrühren und hydrolysiert das Gemisch durch Eingießen in 50 ccm 10proz. NH_4Cl-Lösung. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem Äther/Tetrahydrofuran (1:1) gewaschen. Ausbeute 0.88 g (10.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 205°; Mischprobe mit **13c** nach *Weg B* ohne Depression, identische IR-Spektren.

Weg B: Zu einer Lösung von 15.5 g (69 mMol) **12** in 250 ccm trocknem Tetrahydrofuran + 80 ccm Äther tropft man bei −75° unter Rühren und Stickstoff 66 ccm (76 mMol) vorgekühlte 1.15*m* äther. *Äthyllithium*-Lösung (aus metallischem Li und Äthylchlorid). Das orangegelbe Gemisch wird zunächst 1.5 Stdn. bei −75°, dann 20 Min. bei Raumtemperatur weitergerührt, durch Zugabe von 60–80 ccm Wasser hydrolysiert und nach weiterem 2stdg. Rühren 12–15 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Die organische Phase wird i. Vak. eingedampft, wobei sich **13c** kristallin abscheidet. Man saugt ab, wäscht mehrmals mit kaltem Äther/Tetrahydrofuran (1:1) nach und trocknet (i. Vak.). Ausbeute 13.8 g (78%) farblose Kristalle vom Schmp. 206–207°, die für Folgereaktionen genügend rein sind. Umkristallisation aus Benzol/Tetrahydrofuran liefert dicke Quader vom Schmp. 208–210° (ab etwa 180° Sublimation zu rhombenförmigen Blättchen).

$C_{16}H_{20}N_2O$ (256.4) Ber. C 74.96 H 7.88 N 10.92 Gef. C 74.76 H 8.04 N 10.93

α.α'-Diäthyl-4.4'-diaza-stilben (**14**). — 8.8 g (34 mMol) **13c** werden in 100 ccm trockenem Pyridin warm gelöst und bei −15° unter Rühren mit 10 g (84 mMol) *Thionylchlorid* (über Chinolin/Leinöl destilliert) versetzt. Es bildet sich ein farbloser krist. Niederschlag. Nach 15stdg. Stehenlassen bei −5° wird das Gemisch in 300 ccm Eis/Wasser gegeben, mit 12proz. Ammoniak alkalisiert und 5mal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wird der Extrakt i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand fraktioniert. Ausbeute 4 g (49%) zähes gelbes Öl vom $Sdp._{0.1}$ 152–155°, das zu einer halbfesten Masse erstarrt. Nach Absaugen und 3maligem Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°) schmilzt

der farblose, feste Anteil bei 132–134° (Sublimation ab 115°). – *NMR-Spektrum* ($CDCl_3$): τ = 9.20 (t; J = 7.5 Hz), 7.81 (q; J = 7.5 Hz) im Verhältnis 3 : 2.

$C_{16}H_{18}N_2$ (238.3) Ber. C 80.64 H 7.61 N 11.76 Gef. C 80.60 H 7.44 N 11.77

3.4-Bis-[pyridyl-(4)]-hexen-(2) (**15**). – Man erhitzt 10 g (39 mMol) **13c** in 75 ccm 60proz. *Schwefelsäure* 17 Stdn. auf 155°. Die schwarze Lösung gießt man unter Kühlung auf 150 g konz. Ammoniak/100 g Eis, wobei die Innentemperatur nicht über 30° ansteigen soll. Das sich absetzende Öl wird in 100 ccm Methylenchlorid aufgenommen und die wäßr. Phase noch 2mal mit je 100 ccm CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 dampft man die vereinigten Extrakte ein und destilliert den Rückstand. Ausbeute 7 g (76%) zähes, gelbes Öl vom $Sdp._{0.4}$ 141–143°, das zu einer halbfesten Masse erstarrt. Nach 3maligem Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man große, fast quadratische, farblose Blättchen vom Schmp. 77–78°. – *NMR-Spektrum* ($CDCl_3$): τ = 9.11 (t; J = 7.5 Hz), 8.48 (d; J = 7.5 Hz), 8.20 (m), 6.60 (t; J = 7.5 Hz), 4.18 (q; J = 7.5 Hz) im Verhältnis 3 : 3 : 2 : 1 : 1.

$C_{16}H_{18}N_2$ (238.3) Ber. C 80.64 H 7.61 N 11.76 Gef. C 80.69 H 7.57 N 11.79

[249/67]