

gegeben, die 200 g wie beschrieben vorbehandelter Kohle-Kieselgur-Mischung enthält. Mit 500 ccm Wasser und 600 ccm 4-proz. Äthanol werden Na_2SO_4 und geringe Mengen an Nebenprodukten eluiert, dann mit 1.2 / 10-proz. Äthanol die *N*-Glucoside. Zuerst erscheint in stark angereicherter Form das [1- α -D-Glucosyl-guanyl]-glycin, zum Schluß fast reines β -Isomeres (I), die durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Propanol-(2) rein erhalten werden.

GÜNTHER DREFAHL, GERHARD PLÖTNER und GÜNTHER BUCHNER

Untersuchungen über Stilbene, XL¹⁾

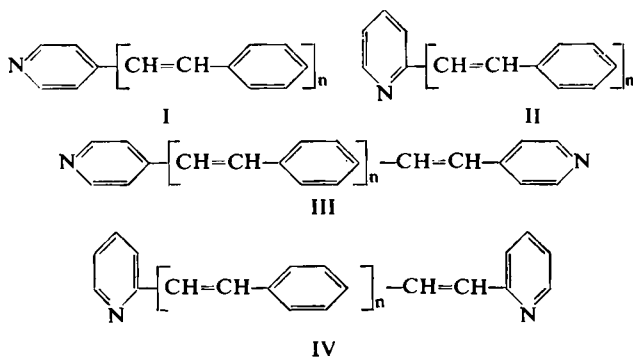
Konjugierte Stilbazole

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 29. November 1960)

Die Darstellung von Stilbazolen auf verschiedenen Wegen wird beschrieben und das spektroskopische Verhalten dieser Verbindungen diskutiert.

Im Anschluß an die Darstellung der Polyphenylpolyene²⁾, bei denen besonders die rasche Konvergenz der Lichtabsorption mit steigender Gliederzahl auffiel, wurden höhere Homologe des Stilbazols bzw. des Bis-pyridyl-äthylens vom Bautyp I–IV



synthetisiert, um die Eigenschaftsänderungen bei Ersatz eines bzw. zweier Benzolkerne in den Polyphenylpolyenen durch Pyridin besonders hinsichtlich der Lichtabsorption und der Fluoreszenz zu untersuchen.

¹⁾ XXXIX. Mittel.: G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 94, 907 [1961].

²⁾ G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 91, 1274 [1958]; Chem. Ber. 94, 907 [1961].

Zur Darstellung derartiger Aza-Kohlenwasserstoffe bestehen allgemein folgende Möglichkeiten:

1. Durch Kondensation von N-Heterocyclen mit reaktionsfähiger Methylgruppe und aromatischen Aldehyden:

a) Mittels wasserfreien Zinkchlorids als Kondensationsmittel bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten^{3a, b, c, d};

b) Mit Acetanhydrid nach B. D. SHAW und E. A. WAGSTAFF⁴) unter milderen Reaktionsbedingungen;

c) Unter den Bedingungen einer Perkin-Synthese nach D. JERCHEL und H. HECK⁵) mit Acetanhydrid/Eisessig bei Luftabschluß oder nach J. STANEK und N. HORÁK⁶) mit Kaliumacetat und Acetanhydrid bei Zugabe katalytischer Mengen Jod unter Luftabschluß.

2. Durch Wittig-Reaktion⁷) entsprechender N-heterocyclischer Aldehyde mit mono- oder bifunktionellen Triphenylphosphoniumsalzen.

Die Grundkörper dieser Verbindungsreihen (I–IV), α -Stilbazol^{3a}), γ -Stilbazol^{3b}), α,β -Di-pyridyl-(2)-äthylen^{3c}) und α,β -Di-pyridyl-(4)-äthylen^{3d}) wurden nach 1. synthetisiert. Außerdem wurde die Lichtabsorption von Stilbazolen im UV-Licht von E. R. BLOUT und V. W. EAGER⁸) untersucht sowie von M. YAMIN und R. M. FUOSS⁹) die UV-Absorptionsspektren der Di-pyridyl-äthylene einschließlich ihrer Methojodide aufgenommen.

Von den 3-kernigen Aza-Kohlenwasserstoffen der genannten Bautypen sind das 1.4-Bis- $[\beta$ -pyridyl-(2)-vinyl]-benzol (IV, $n = 1$) und das 1.4-Bis- $[\beta$ -pyridyl-(4)-vinyl]-benzol (III, $n = 1$) durch Kondensation von Terephthalaldehyd mit α - bzw. γ -Picolin in Acetanhydrid synthetisiert sowie UV-spektroskopisch untersucht worden⁸). Bei dieser Kondensation tritt jedoch eine z. T. nur einseitige Wasserabspaltung zum Stilbazol-aldehyd-(4')¹⁰) ein, der mit dem Acetanhydrid Stilbazol-acrylsäure-(4')¹⁰) liefert. Nach dem klassischen Verfahren der Kondensation von γ -Picolin mit Terephthalaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid erfolgt bei 170–180° während eines Zeitraumes von 40–50 Stdn. einseitige Wasserabspaltung zum γ -Stilbazol-aldehyd-(4'). Das 1.4-Bis- $[\beta$ -pyridyl-(4)-vinyl]-benzol fällt dabei lediglich als Nebenprodukt an und kann im Hochvakuum in Anschluß an den Stilbazolaldehyd destilliert werden. Erst unter verschärften Bedingungen bei 210–215° und 50stdg. Reaktionsdauer im Bombenrohr erhält man diesen Aza-Kohlenwasserstoff in 60–65-proz. Ausbeute. Er wird als Zinnchlorid-Doppelsalz isoliert und die durch Ammoniak gefällte freie Base durch Vakuumdestillation gereinigt. Auch bei Einsatz von γ -Stilbazol-aldehyd-(4') und γ -Picolin sind diese Bedingungen erforderlich.

³) a) H. BAURATH, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2719 [1887]; b) C. FRIEDLÄNDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 159 [1905]; c) G. H. LÉNÁRT, Liebigs Ann. Chem. **410**, 95 [1915]; d) H. I. THAYER und B. B. CORSON, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2330 [1948].

⁴) J. chem. Soc. [London] **1933**, 77.

⁵) Liebigs Ann. Chem. **613**, 176 [1958].

⁶) Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 1037 [1951].

⁷) U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. **71**, 260 [1959].

⁸) J. Amer. chem. Soc. **67**, 1315 [1945].

⁹) J. Amer. chem. Soc. **75**, 4860 [1953].

¹⁰) G. DREFAHL und E. GERLACH, J. prakt. Chem. [4] **6**, 72 [1958]; Dissertat. E. GERLACH, Univ. Jena 1957.

Bedeutend leichter verläuft die Kondensation von Stilben-aldehyd-(4) mit γ -Picolin mittels Zinkchlorids. Nach 20stdg. Reaktion bei 180° erhält man über das Zinkchlorid-Doppelsalz das 4-[β -Pyridyl-(4)-vinyl]-stilben (I, $n = 2$) in guter Ausbeute.

Auch nach der Methode von JERCHEL und HECK⁵⁾ läßt sich Stilben-aldehyd-(4) mit α - und γ -Picolin in guter Ausbeute zu I bzw. II ($n = 2$) kondensieren. Die Wittig-Reaktion von α - und γ -Pyridinaldehyd mit *p*-Xylylen-bis-[triphenylphosphoniumchlorid]¹¹⁾ in absol. äthanolischer Lösung mittels Lithiumäthylats liefert IV bzw. III ($n = 1$) in Ausbeuten von 40–60% und hoher Reinheit. In gleich guter Ausbeute erhält man durch Umsetzung von α - und γ -Pyridinaldehyd mit Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumbromid²⁾ in absol. Äthanol mittels Lithiumäthylats II bzw. I ($n = 2$).

Die Darstellung der nächst höheren Homologen wurde gleichfalls auf mehreren Wegen versucht. Eine Synthese des 4,4'-Bis-[β -pyridyl-(4)-vinyl]-stilbens (III, $n = 2$) durch thermische Zersetzung des Aldazins des Stilbazolaldehyds gelingt nur sehr unbefriedigend. Mit besseren Ausbeuten verläuft die Kondensation von Stilben-dialdehyd-(4,4')²⁾ mit α - und γ -Picolin in Gegenwart von Acetanhydrid bei 200°. Auch hier entsteht als Nebenprodukt die entsprechende Acrylsäure. Sie ist außerordentlich schwer löslich und läßt sich leicht abtrennen. Man erhält so in 30–40-proz. Ausbeute III bzw. IV ($n = 2$) in chromgelben Nadeln oder Blättchen, deren Lösungen intensiv blau fluoreszieren. Die Kondensation von Stilben-dialdehyd-(4,4') mit γ -Picolin in Gegenwart von Zinkchlorid verläuft sehr schlecht. Die hohe Reaktionstemperatur führt schon zur Zersetzung des gegenüber Terephthalaldehyd thermisch weniger stabilen Stilbendialdehyds.

Die Wittig-Reaktion liefert auch bei den 4-kernigen Aza-Kohlenwasserstoffen die reinsten Produkte bei guten Ausbeuten. So erhält man das 4-[β -Pyridyl-(2)-vinyl]-4'-styryl-stilben (II, $n = 3$) durch Umsetzung von α -Pyridinaldehyd mit Triphenyl-[4-(4-styryl-styryl)-benzyl]-phosphoniumbromid²⁾. Analog läßt sich aus dem γ -Pyridinaldehyd und obigem Phosphoniumsalz oder aus γ -Stilbazol-aldehyd-(4') und Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumbromid das 4-[β -Pyridyl-(4)-vinyl]-4'-styryl-stilben (I, $n = 3$) synthetisieren. Diese 4-kernigen Aza-Kohlenwasserstoffe lassen sich am besten durch Hochvakuumsublimation reinigen.

Die Darstellung höherer Homologer wurde lediglich beim Bautyp III versucht. Hierbei führt ausschließlich die Wittig-Reaktion zu einem Erfolg. Durch Umsetzung von γ -Stilbazol-aldehyd-(4') mit *p*-Xylylen-bis-[triphenylphosphoniumchlorid] sowie mit Stilben-4,4'-bis-[methyl-triphenylphosphoniumbromid]¹²⁾ in absol. Äthanol mittels Lithiumäthylats erhält man 1,4-Bis-[4-(β -pyridyl-(4)-vinyl)-styryl]-benzol (III, $n = 3$) und 4,4'-Bis-[4-(β -pyridyl-(4)-vinyl)-styryl]-stilben (III, $n = 4$) in Form voluminöser Niederschläge, die nach dem Trocknen und zweifacher Hochvakuumsublimation aus Nitrobenzol bzw. α -Methylnaphthalin in gelben bis orangefarbenen, winzigen Schuppen kristallisieren. Während die *cis*-Anteile schnell in Lösung gehen, lösen sich die *all-trans*-Formen erst durch längeres Kochen in Nitrobenzol. Der ausgefallene Aza-Kohlenwasserstoff ist bei 60° abzusaugen, da die *cis*-Form erst bei weiterem Abkühlen kristallisiert.

¹¹⁾ T. W. CAMPBELL und R. N. McDONALD, J. org. Chemistry **24**, 1246 [1959].

¹²⁾ G. DREFAHL, G. PLÖTNER und F. RUDOLPH, Chem. Ber. **93**, 998 [1960].

Diese Aza-Kohlenwasserstoffe bilden in methanolischer Salzsäure mit zunehmender Molekülgröße schlechter kristallisierende orange- bis tiefrote Hydrochloride, deren Lösungen gelborange bis orangerot fluoreszieren. Ähnlich verhalten sich Lösungen in Eisessig. Durch die Salzbildung erfolgt eine bathochrome Farbverschiebung. Wegen der geringen Basizität der „Stilbazole“ tritt beim Erhitzen der Hydrochloride in wäßriger Lösung Hydrolyse ein. Man muß deshalb beim Umkristallisieren Salzsäure zusetzen. Wie bei verschiedenen Cyaninen kann bei den Hydrochloriden auch eine reversible Aggregation erfolgen, die von der Verdünnung und der Temperatur abhängig ist. Durch Aneinanderlagerung entsteht ein hochgeladenes Riesenkation, das stark hydratisiert ist. Es resultiert eine sprunghafte Viskositätssteigerung, d. h. die Lösungen bilden steife Gallerten. Diese Erscheinung wurde besonders beim Hydrochlorid des 4,4'-Bis-[β -pyridyl-(4)-vinyl]-stilbens beobachtet.

Übersicht über die dargestellten Verbindungen

Verbindung	Farbe	Schmp.	Fluoreszenz	
			in Lösung	in festem Zustand
I (n = 2)	blaßgelb	263–264°	blauviolett	hellgrün
I (n = 3)	chromgelb	332–335° (Zers.)	blau	gelb
II (n = 2)	blaßgelb	224–225°	blauviolett	hellgrün
II (n = 3)	chromgelb	317–319° (Zers.)	blau	gelbgrün
III (n = 1)	blaßgrün	262–263°	blauviolett	hellgrün
III (n = 2)	chromgelb	340–342° (Zers.)	blau	gelbgrün
III (n = 3)	chromgelb	385–390° (Zers.)	blaugrün	gelb
III (n = 4)	orange gelb	410° (Zers.)	blaugrün	gelb
IV (n = 1)	blaßgrün	231–232°	blauviolett	hellgrün
IV (n = 2)	chromgelb	320–322° (Zers.)	blau	gelbgrün

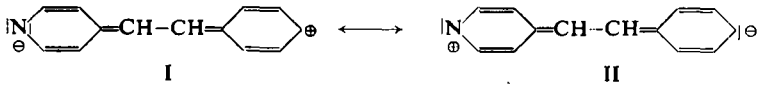
UV-ABSORPTIONSSPEKTREN

Die UV-Spektren der beschriebenen Aza-Kohlenwasserstoffe wurden mit einem Uvispek-Spektralphotometer der Fa. Hilger & Watts, London, aufgenommen. Wegen der geringen Löslichkeit der mehrkernigen Verbindungen wurde als Lösungsmittel Dioxan gewählt, da es neben seiner ausgezeichneten Lösungseigenschaft besonders leicht durch mehrfaches Ausfrieren für spektroskopische Zwecke gereinigt werden kann.

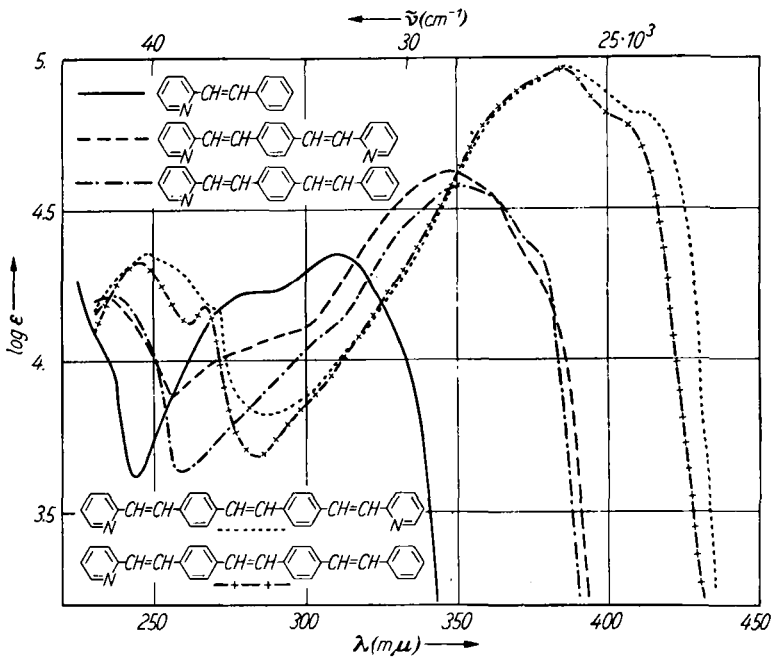
Ein Vergleich der Spektren des Benzols und des Pyridins zeigt, daß der Ersatz einer Methingruppe durch ein Stickstoffatom nur geringfügigen Einfluß auf die Mesomerie des Systems ausübt. Dies äußert sich in einer weitgehenden Übereinstimmung der Spektren beider Verbindungen auch bei einem Vergleich von kondensierten Aromaten mit den entsprechenden Aza-Kohlenwasserstoffen. Man kann daraus schließen, daß ein Stickstoffatom in aromatischen Systemen einer Methingruppe UV-spektroskopisch gleichwertig ist, falls man von Banden geringer Intensität, die auf $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen beruhen, absieht, und Verbindungen mit stark polaren Substituenten von der Diskussion ausschließt.

Wenn man die Lage entsprechender Maxima in beiden Reihen der Tabelle vergleicht, so ist bei Ersatz endständiger Benzolringe durch Pyridin, wie zu erwarten, kaum eine bathochrome Verschiebung festzustellen. Einen merklichen Einfluß findet man lediglich bei den 2-kernigen Stilbazolen.

BLOUT und EAGER⁸⁾ machen für diese bathochrome Verschiebung die elektro-negative Natur des Stickstoffs und den daraus resultierenden größeren Beitrag der mesomeren Grenzstruktur mit getrennten Ladungen, insbesondere die Form I, verantwortlich.



Bei den zur Diskussion stehenden Verbindungen befinden sich in Konjugation zu den Pyridinringen noch weitere chromophore Gruppen. Die durch etwaige Übergänge der freien Elektronen am Stickstoff in angeregte Zustände bedingte Bande wird wegen ihrer geringen Extinktion die mit wachsender Konjugation dieser Systeme auftretende starke Absorption noch weitaus weniger beeinflussen, als ein Vergleich



UV-Spektren von: — α -Stilbazol, - - - 1.4-Bis-[β -pyridyl-(2)-vinyl]-benzol, - · - · 4-[β -Pyridyl-(2)-vinyl]-stilben, - - - - 4.4'-Bis-[β -pyridyl-(2)-vinyl]-stilben und - + - + 4-[β -Pyridyl-(2)-vinyl]-4'-styryl-stilben in Dioxan

Pyridin/Benzol zeigt. Mit zunehmender Anzahl konjugierter Styrylgruppen in den homologen Stilbazolen erfolgt, wie bei den entsprechenden Stilbenen, eine bathochrome Verschiebung der Hauptbande. Auch hier konvergiert die Lichtabsorption innerhalb einer jeden Reihe sehr rasch. Wegen der außerordentlichen Schwerlöslichkeit war ein Vermessen der Lichtabsorption der 5- und 6-kernigen Stilbazole selbst in beheizten Küvetten nicht möglich.

UV-Absorptionsmaxima der Stilbazole und der entsprechenden Stilben-Kohlenwasserstoffe

Stilbene	λ_{\max}	Stilbazole	λ_{\max}	
$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$	294 m μ , Hex	(α) $C_6H_5-CH=CH-C_5H_4N$ (γ) $C_6H_5-CH=CH-C_5H_4N$	310 m μ 303 m μ 307 m μ	A Di A
		(α) $C_3H_4N-CH=CH-C_3H_4N$ (γ) $C_3H_4N-CH=CH-C_3H_4N$	309 m μ 299 m μ	A A
$C_6H_5-[CH=CH-C_6H_4]_2H$	352 m μ , Hex	(α) $C_3H_4N-[CH=CH-C_6H_4]_2-H$ (γ) $C_3H_4N-[CH=CH-C_6H_4]_2-H$ (α) $C_3H_4N-CH=CH-C_6H_4-CH=CH-C_3H_4N$ (γ) $C_3H_4N-CH=CH-C_6H_4-CH=CH-C_3H_4N$	353 m μ 348 m μ 349 m μ 354 m μ 350 m μ 353 m μ	Di Di Di A Di A
$C_6H_5-[CH=CH-C_6H_4]_3H$	385 m μ , Di	(α) $C_3H_4N-[CH=CH-C_6H_4]_3H$ (γ) $C_3H_4N-[CH=CH-C_6H_4]_3H$	385 m μ (267 m μ) 385 m μ (268 m μ)	Di Di Di Di
		(α) $C_3H_4N-[CH=CH-C_6H_4]_2-CH=CH-C_3H_4N$ (γ) $C_3H_4N-[CH=CH-C_6H_4]_2-CH=CH-C_3H_4N$	(386 m μ) (260-265 m μ) 385 m μ (270 m μ)	Di Di Di Di
Hex = Hexan	A = Äthanol	Di = Dioxan		

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-[β-Pyridyl-(4)-vinyl]-stilben (I, n = 2)

a) Eine Mischung aus 6.3 g *Stilben-aldehyd-(4)*, 3.5 ccm γ -Picolin und 3 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid wird 20 Stdn. auf 180–190° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das braune Kondensationsprodukt mit salzsaurer Zinkchloridlösung aufgeköcht, das Zinkchloridaddukt abfiltriert und zur Entfernung von nichtumgesetztem Stilben-aldehyd-(4) mit heißem Chloroform ausgewaschen. Das gelbe, kristalline Addukt wird dann in wenig heißem Pyridin gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Ammoniak versetzt. Nach dem Abkühlen saugt man die gelblichen Nadeln ab und kristallisiert aus Pyridin um. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 263–264°. Ausb. 45% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 348 m μ ($\log \epsilon = 4.64$), Schulter: λ 275–285 m μ in Dioxan.

C₂₁H₁₇N (283.4) Ber. C 89.01 H 6.05 N 4.94 Gef. C 88.72 H 6.01 N 5.13

Hydrochlorid: Gelbe Kristalle aus methanolischer Salzsäure.

b) Unter Stickstoff wird ein Gemisch aus 4.7 g γ -Picolin, 10.4 g *Stilben-aldehyd-(4)*, 5 ccm Acetanhydrid und 3 ccm Eisessig 8–9 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird in Benzol gelöst, mehrmals mit Wasser und verd. Ammoniak geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und die Lösung an Al₂O₃ chromatographiert. Nach dem Einengen des Eluats kristallisiert *I, n = 2*, in gelben Nadeln, die bei 200°/10⁻²Torr sublimiert und aus Xylol umkristallisiert werden. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 264°. Ausb. 40% d. Th.

c) 4.2 g γ -*Stilbazol-aldehyd-(4')* und 7.8 g *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid* werden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 50 ccm 0.4*m* äthanol. Natriumäthylat versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich orangerot, und nach wenigen Augenblicken fällt der Aza-Kohlenwasserstoff als gelber Niederschlag aus. Nach 2 Stdn. versetzt man mit 40 ccm Wasser und saugt ab. Der Rückstand wird mit wenig 60-proz. Äthanol alkalifrei gewaschen und nach dem Trocknen unter Zusatz von Aktivkohle aus Xylol oder Pyridin umkristallisiert. Schmp. 264°. Ausb. 52% d. Th.

d) Analog erhält man *I, n = 2*, aus γ -*Pyridinaldehyd* und *Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumbromid* in absol. Äthanol mit Lithiumäthylatlösung.

4-[β-Pyridyl-(4)-vinyl]-4'-styryl-stilben (I, n = 3)

a) 2 g γ -*Stilbazol-aldehyd-(4')* und 5.4 g *Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumbromid* werden unter Erwärmen in 150 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 50 ccm 0.2*m* äthanol. Lithiumäthylat versetzt. Die beim Vermischen auftretende Orangefärbung verschwindet augenblicklich unter Abscheidung des gelben, feinkristallinen Aza-Kohlenwasserstoffs. Nach 2 Stdn. wird dieser abgesaugt, mit Äthanol gewaschen, getrocknet und bei 230–240°/10⁻³Torr sublimiert. Das gelbe Sublimat wird aus Xylol umkristallisiert. Chromgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 332–335° (Zers.), Ausb. 45% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 385 m μ ($\log \epsilon = 4.93$), λ 268 m μ ($\log \epsilon = 4.21$), λ 244 m μ ($\log \epsilon = 4.37$) in Dioxan.

C₂₉H₂₃N (385.5) Ber. C 90.34 H 6.02 N 3.64 Gef. C 90.10 H 5.87 N 3.49

Hydrochlorid: Orangefarbene Nadeln aus methanol. Salzsäure.

b) Durch Umsetzung vom γ -*Pyridin-aldehyd* mit *Triphenyl-[4-(4-styryl-styryl)-benzyl]-phosphoniumbromid* in absol. Äthanol mittels Lithiumäthylats analog II, *n = 3*.

4-[β-Pyridyl-(2)-vinyl]-stilben (II, n = 2)

a) Ein Gemisch aus 4.7 g α -Picolin, 10.4 g *Stilben-aldehyd-(4)*, 5 ccm Acetanhydrid und 3 ccm Eisessig wird unter Stickstoff 8–9 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht

wie bei I, $n = 2$, unter b). Man sublimiert bei $160-170/10^{-3}$ Torr. Blaßgelbe Blättchen vom Schmp. $224-225^{\circ}$ (aus Benzol). Ausb. 65% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 353 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.59$, λ 237 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.23$) in Dioxan.

$C_{21}H_{17}N$ (283.4) Ber. C 89.01 H 6.05 N 4.94 Gef. C 89.24 H 6.29 N 5.18

Hydrochlorid: Gelbe Blättchen aus methanol. Salzsäure.

b) 27 g *Triphenyl-(4-styryl-benzyl)-phosphoniumbromid* werden in 150 ccm absol. Äthanol unter Erwärmen gelöst, 5.5 g α -Pyridinaldehyd zugefügt und die Mischung mit 250 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat versetzt. Nach anfänglicher Orangefärbung trübt sich der Ansatz, und der Aza-Kohlenwasserstoff beginnt flockig auszufallen. Man läßt 2 Stdn. stehen, gibt dann 100 ccm Wasser hinzu und saugt den Niederschlag ab. Das gelbliche Rohprodukt wird mit 60-proz. Äthanol gewaschen, getrocknet und bei $160-170/10^{-3}$ Torr sublimiert. Gelbe Blättchen vom Schmp. 225° (aus Benzol). Ausb. 54% d. Th.

4-[β -Pyridyl-(2)-vinyl]-4'-styryl-stilben (II, $n = 3$): Zu einer Lösung von 16 g *Triphenyl-(4-(4-styryl-styryl)-benzyl)-phosphoniumbromid* und 2.7 g α -Pyridinaldehyd in 100 ccm absol. Äthanol gibt man unter Rühren 120 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat hinzu. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus. Man läßt den Ansatz noch 2 Stdn. stehen, fügt 50 ccm Wasser hinzu und saugt ab. Der Rückstand wird mit Äthanol gewaschen, getrocknet und aus α -Methyl-naphthalin umkristallisiert. Die Verbindung sublimiert bei $250/10^{-3}$ Torr. Gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. $315-317^{\circ}$. Ausb. 50% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 385 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.92$), λ 267 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.14$), λ 245 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.28$) in Dioxan.

$C_{29}H_{23}N$ (385.5) Ber. C 90.34 H 6.02 N 3.64 Gef. C 90.06 H 5.76 N 3.41

Hydrochlorid: Orangerote Nadeln aus methanol. Salzsäure.

1.4-Bis-[β -pyridyl-(4)-vinyl]-benzol (III, $n = 1$)

a) Eine Mischung aus 7.8 g *Terephthalaldehyd*, 6 ccm γ -Picolin und 4 g frischgeschmolzenem Zinkchlorid wird im Bombenrohr 50 Stdn. auf $210-215^{\circ}$ erhitzt. Das gelbbraune Rohprodukt wird in heiße 2*n* HCl gegossen und die rote Lösung mit Ammoniak versetzt. Die hierbei flockig ausfallende Base wird nach mehrstündigem Stehenlassen abfiltriert, mit Ammoniak gewaschen und über Ätzkali getrocknet. Die Chloroformlösung der Base wird an Al_2O_3 chromatographiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man gelbgrüne, fluoreszierende Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Xylol oder Pyridin bei $262-263^{\circ}$ schmelzen. Ausb. 60% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 350 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.67$) in Dioxan.

$C_{20}H_{16}N_2$ (284.3) Ber. C 84.48 H 5.67 N 9.85 Gef. C 84.07 H 5.70 N 9.61

Hydrochlorid: Orangerote, derbe Nadeln aus methanol. HCl, die im UV-Licht gelbrote Fluoreszenz zeigen.

b) Analog dem 1.4-Bis-[β -pyridyl-(2)-vinyl]-benzol durch Umsetzung von *p*-Xylylen-bis-[*triphenylphosphoniumchlorid*] mit γ -Pyridinaldehyd in absol. Äthanol mittels Lithiumäthylats. Das gelbe Rohprodukt sublimiert bei $200/10^{-3}$ Torr. Blaßgrüne, glänzende Blättchen vom Schmp. 263° (aus Xylol). Ausb. 43% d. Th.

4.4'-Bis-[β -pyridyl-(4)-vinyl]-stilben (III, $n = 2$)

a) Eine Mischung aus 1.5 g *Stilben-dialdehyd-(4.4')*, 2 ccm γ -Picolin und 2 ccm Acetanhydrid wird im Metallbad 30 Stdn. unter Rückfluß auf $200-220^{\circ}$ erhitzt. Nach dem Erkalten wird die dunkle Kristallmasse abgesaugt und mehrmals mit heißem Pyridin gewaschen. Das braune Rohprodukt wird anschließend mit Eisessig ausgekocht und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert der Aza-Kohlenwasserstoff in gelbbraunen Schuppen. Er wird abgesaugt, mit

Benzol und Äther gewaschen und bei $280^{\circ}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Das gelbe Sublimat kristallisiert aus Nitrobenzol in chromgelben Nadeln, die ab 337° sintern und bei $340-342^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen. Ausb. 40% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 385 μ ($\log \epsilon = 4.97$), λ 270 μ ($\log \epsilon = 4.20$), λ 246 μ ($\log \epsilon = 4.40$) in Dioxan.

$C_{28}H_{22}N_2$ (386.5) Ber. C 87.01 H 5.74 N 7.25 Gef. C 86.90 H 5.70 N 7.04

Hydrochlorid: Blutrote Nadeln aus methanol. HCl.

b) Eine Lösung von 18 g *Stilben-4,4'-bis-[methyl-triphenylphosphoniumbromid]* und 4 g γ -*Pyridinaldehyd* in 200 ccm absol. Äthanol versetzt man unter Rühren mit 200 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat. Der sofort ausfallende orangefelbe Niederschlag färbt sich nach 2stdg. Aufbewahren in der Wärme tiefgelb. Nach dem Erkalten und Zugabe von 50 ccm Wasser wird abgesaugt, mit heißem Methanol gewaschen und getrocknet. Das gelbe Rohprodukt wird bei $270-280^{\circ}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 340° (Zers.) (aus Nitrobenzol).

1.4-Bis-[4-(β -pyridyl-(4)-vinyl)-styryl]-benzol (III, $n = 3$): 4.1 g *p*-Xylylen-bis-[triphenylphosphoniumchlorid] und 2.7 g γ -*Stilbazol-aldehyd*-(4') werden in 100 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 80 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich grün, und der entstandene Aza-Kohlenwasserstoff fällt als gelboranger Niederschlag aus. Nach mehrstdg. Aufbewahren wird er abgesaugt, mit Äthanol und Benzol gewaschen, getrocknet und bei $310^{\circ}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Aus Nitrobenzol oder α -Methyl-naphthalin läßt sich das schwerlösliche, gelborange Sublimat umkristallisieren. Tiefgelbe Nadeln, die bei $375-380^{\circ}$ sintern und unter Zersetzung schmelzen. Ausb. 35% d. Th.

$C_{36}H_{28}N_2$ (488.6) Ber. C 88.49 H 5.77 N 5.74 Gef. C 87.92 H 5.89 N 5.68

4.4'-Bis-[4-(β -pyridyl-(4)-vinyl)-styryl]-stilben (III, $n = 4$): 1 g γ -*Stilbazol-aldehyd*-(4') und 2.2 g *Stilben-4,4'-bis-[methyl-triphenylphosphoniumbromid]* werden in 150 ccm absol. Äthanol unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von 0.11 g Natrium in 5 ccm absol. Äthanol versetzt. Die Mischung färbt sich rot, und nach wenigen Augenblicken fällt ein amorph-orangefarbener Niederschlag aus. Die Aufarbeitung geschieht wie bei III, $n = 3$. Das Rohprodukt läßt sich nur schwer sublimieren und ist in Nitrobenzol, α -Methyl-naphthalin oder *o*-Dichlorbenzol selbst in der Siedehitze nur wenig löslich. Orangefelbe Schuppen vom Schmp. $>410^{\circ}$ (Sintern u. Zers.). Ausb. 27% d. Th.

$C_{44}H_{34}N_2$ (590.7) Ber. N 4.74 Gef. N 4.58

1.4-Bis-[β -pyridyl-(2)-vinyl]-benzol (IV, $n = 1$): Eine Lösung von 6 g *p*-Xylylen-bis-[triphenylphosphoniumchlorid] und 2.2 g α -*Pyridinaldehyd* versetzt man unter Rühren mit 100 ccm 0.3 *m* Lithiumäthylat. Nach anfänglicher Orangefärbung der Reaktionslösung tritt nach wenigen Augenblicken Aufhellung ein, und ein hellgelber Niederschlag fällt aus. Man läßt den Ansatz noch 2 Stdn. stehen, gibt dann 80 ccm Wasser hinzu und saugt ab. Der Rückstand wird mit Äthanol und Äther gewaschen, getrocknet und bei $150^{\circ}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Blaßgrüne Blättchen vom Schmp. $231-232^{\circ}$ (aus Xylol). Ausb. 56% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 349 μ ($\log \epsilon = 4.63$), λ 235 μ ($\log \epsilon = 4.22$) in Dioxan.

$C_{20}H_{16}N_2$ (284.3) Ber. C 84.48 H 5.67 N 9.85 Gef. C 84.21 H 5.89 N 9.72

Hydrochlorid: Gelbe Blättchen aus methanol. HCl.

4.4'-Bis-[β -pyridyl-(2)-vinyl]-stilben (IV, $n = 2$)

a) Ein Gemisch aus 1 g *Stilben-dialdehyd*-(4.4'), 3 ccm α -*Picolin* und 2 ccm Acetanhydrid wird 20 Stdn. unter Rückfluß auf 180° erhitzt. Unter allmählicher Dunkelfärbung scheiden sich nach etwa 10 Stdn. gelbbraune Kristalle ab. Das erstarrte, dunkelbraune Reaktionsprodukt

wird mit warmem Pyridin gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Reinigung erfolgt durch Sublimation des trockenen Produktes bei $270^{\circ}/10^{-4}$ Torr. Chromgelbe Blättchen vom Schmp. $320-322^{\circ}$ (Zers.) (aus Nitrobenzol). Ausb. 30% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 386 m μ ($\log \epsilon = 4.17$), λ 248 m μ ($\log \epsilon = 4.36$), Schulter bei λ 408–415 m μ und λ 268–273 m μ .

$C_{28}H_{22}N_2$ (386.5) Ber. C 87.01 H 5.74 N 7.25 Gef. C 86.61 H 5.88 N 7.15

Hydrochlorid: Rote Nadeln aus methanol. HCl.

b) Durch Umsetzung von *Stilben-4,4'-bis-[methyl-triphenylphosphoniumbromid]* mit α -*Pyridinaldehyd* und Lithiumäthylat in absol. Äthanol analog III, $n = 2$, unter b). Reinigung erfolgt durch Sublimation bei $260^{\circ}/10^{-4}$ Torr. Chromgelbe Blättchen vom Schmp. 322° (Zers.) (aus Nitrobenzol). Ausb. 56% d. Th.

GÜNTHER DREFAHL, GERHARD PLÖTNER und HEIN HERTZER

Untersuchungen über Stilbene, XLI¹⁾

Konjugierte Tolazole

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena
(Eingegangen am 29. November 1960)

Es wird die Darstellung von Tolazolen aus den entsprechenden Stilbazolen beschrieben und ihr spektroskopisches Verhalten untersucht.

In Analogie zu den Polyphenyl-polyinen²⁾ lag es nahe, aus einer Anzahl der beschriebenen „Stilbazole“ die entsprechenden Tolazole zu synthetisieren, da die Untersuchung ihrer Eigenschaften für eine eventuelle Verwendbarkeit als Szintillator-substanzen von Interesse ist. Die Grundkörper dieser Substanzklasse sind bekannt, jedoch sind mehrkernige „Tolazole“ unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben.

Das α -Tolazol wurde 1929 von G. SCHEUING und L. WINTERHALTER³⁾ durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus α -Stilbazoldibromid mit alkoholischer Kalilauge dargestellt. J. M. SMITH JR. und Mitarbb.⁴⁾ erhielten 1948 auf dem gleichen Wege erstmalig das γ -Tolazol sowie sein *p*-Chlor-Derivat, die wegen ihrer kontaklinsektiziden Eigenschaft Interesse fanden. Die einfachen Dipyridyl-acetylene wurden kürzlich von D. JERCHEL und W. MELLOH⁵⁾

¹⁾ XL. Mitteil.: G. DREFAHL, G. PLÖTNER und G. BUCHNER, Chem. Ber. **94**, 1824 [1961], vorstehend.

²⁾ G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91**, 1280 [1958].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. **473**, 126 [1929].

⁴⁾ J. M. SMITH, H. W. STEWART, B. ROTH und E. H. NORTHEY, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3997 [1948].

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **622**, 53 [1959].