

Gerhard Lehmann, Helmut Wehlan und Günter Hilgetag

Totalsynthese des A-Nor-2.3-diaza-östran-Ringsystems¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 28. März 1967)

Der Aufbau des A-Nor-2.3-diaza-östran-Ringsystems durch Grignard-Reaktion von 4-Oxo-4.5.6.7-tetrahydro-indazolen mit Vinylmagnesiumbromid und nachfolgende Kondensation mit 2-Methyl-cyclopentandion-(1.3) wird beschrieben.

Die bemerkenswerten pharmakologischen Eigenschaften verschiedener 2'-aryl-substituierter Androstano[3.2-c]pyrazole²⁾ veranlaßten uns zur Synthese von Verbindungen, bei denen eine entsprechende Arylpyrazol-Gruppierung den Ring A des Steroidgerüsts bildet. Die einzigen uns bekannten Vertreter von A-Nor-2.3-diaza-steroiden wurden partialsynthetisch aus Testosteron gewonnen³⁾, 3-Arylderivate davon sind nicht bekannt. Für den Aufbau des 3-Aryl-A-nor-2.3-diaza-östran-Ringsystems wählten wir das Syntheschema $B \rightarrow AB \rightarrow AB-D \rightarrow ABCD$.

Ausgangsmaterial war das bekannte⁴⁾ 2-[*N*-Phenyl-formimidoyl]-cyclohexandion-(1.3) (**1a**), das wir durch Kondensation von *N*-Phenyl-formimidsäure-äthylester mit Dihydroresorcin gewannen. Durch Umsetzung von **1a** mit Arylhydrazinen erhielten wir die 2-Arylhydrazonomethyl-cyclohexandione-(1.3)⁵⁾ **1b–d**. Das *p*-Nitro-phenylhydrazon **1d** war außerdem auch durch Kondensation von *N*-[*p*-Nitro-anilino]-formimidsäure-äthylester⁶⁾, $C_2H_5O-CH=N-NHC_6H_4NO_2$, mit Dihydroresorcin zugänglich. Diese Bildungsweise sichert die Stellung der Arylhydrazon-Gruppierung am exocyclischen Kohlenstoffatom.

Durch Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol bzw. Toluol ließen sich die Arylhydrazone **1b–d** zu den entsprechenden 4-Oxo-1-aryl-4.5.6.7-tetrahydro-indazolen **2b–d** cyclisieren⁷⁾.

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: G. Lehmann, H. Wehlan und G. Hilgetag, Tetrahedron Letters [London] 1967, 123.

²⁾ S. z. B.: R. Hirschmann, P. Buchschacher, N. G. Steinberg, J. H. Fried, R. Ellis, G. J. Kent und M. Tishler, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1520 (1964); R. Hirschmann, N. G. Steinberg, E. F. Schoenewaldt, W. J. Paleveda und M. Tishler, J. med. Chemistry **7**, 352 (1964).

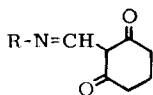
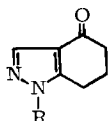
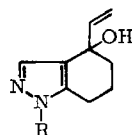
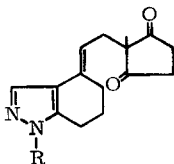
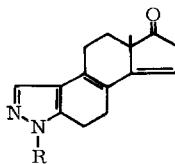
³⁾ J. A. Vida und M. Gut, J. med. Chemistry **6**, 792 (1963).

⁴⁾ N. A. J. Rogers und H. Smith, J. chem. Soc. [London] 1955, 341.

⁵⁾ Untersuchungen über die Tautomerieverhältnisse dieser Verbindungen haben wir nicht durchgeführt.

⁶⁾ C. Runtti und C. Nisi, J. med. Chemistry **7**, 814 (1964).

⁷⁾ G. Lehmann, Vortrag auf dem Festkolloquium zum 10jährigen Bestehen des Instituts für Organische Chemie der DAW, Berlin-Adlershof am 26. Nov. 1964, Angew. Chem. **77**, 383 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 366 (1965).

**1a:** R = C₆H₅**1b:** R = C₆H₅NH**1c:** R = *p*-H₃C-C₆H₄NH**1d:** R = *p*-O₂N-C₆H₄NH**2b:** R = C₆H₅**2c:** R = *p*-H₃C-C₆H₄**2d:** R = *p*-O₂N-C₆H₄**3b:** R = C₆H₅**3c:** R = *p*-H₃C-C₆H₄**4b:** R = C₆H₅**4c:** R = *p*-H₃C-C₆H₄**5b:** R = C₆H₅**5c:** R = *p*-H₃C-C₆H₄

Bei diesen Ringschlüssen isolierten wir in jedem Falle nur ein einziges Indazol-derivat. Für eine Wanderung der Hydrazon-Gruppierung an ein benachbartes Carbonylkohlenstoffatom während der Ringschlußreaktion⁸⁾ und die dadurch bedingte Mitentstehung 2-arylsu-stituierter Indazol-derivate haben wir keine Hinweise. Einen eindeutigen Beweis für die 1-Stellung des Arylrestes erbrachte die Wolff-Kishner-Reduktion von **2b**, die zu dem bekannten⁹⁾ 1-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol führte.

Durch Umsetzung der Tetrahydroindazolone **2b** und **2c** mit Vinylmagnesiumbromid erhielten wir in Ausbeuten um 95% die kristallinen Vinylcarbinole **3b** und **3c**. Die Angliederung des Ringes D gelang durch Kondensation der Carbinole mit 2-Methylcyclopentandion-(1.3)¹⁰⁾, für das wir verschiedene neue Synthesen ausgearbeitet haben¹¹⁾.

Die 9(11)-Stellung der CC-Doppelbindung (Steroid-Ringbezeichnung) in den Kondensationsprodukten **4b** und **4c** konnte durch einen Vergleich der UV-Spektren von **2b**, **3b**, **4b** und **5b** einerseits mit den UV-Spektren entsprechender Zwischenprodukte der Totalsynthese des Östrons¹²⁾ und D-Homo-östrons¹³⁾ andererseits nicht zweifelsfrei gesichert werden. Der Nachweis für diese Stellung der Doppelbindung gelang

⁸⁾ J. D. Albright und L. Goldman, *J. org. Chemistry* **31**, 273 (1966).

⁹⁾ K. v. Auwers, W. Buschmann und R. Heidenreich, *Liebigs Ann. Chem.* **435**, 277 (1924), dort S. 315.

¹⁰⁾ A. V. Zakharychev, D. R. Lagidze und S. N. Ananchenko, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 803.

¹¹⁾ H. Schick, G. Lehmann und G. Hilgetag, *Angew. Chem.* **79**, 97, 378 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 80 (1967); *J. prakt. Chem.* [4] **35**, 28 (1967); *Chem. Ber.* **100**, 2973 (1967), nachstehend.

¹²⁾ G. H. Douglas, J. M. H. Graves, D. Hartley, G. A. Hughes, B. J. McLoughlin, J. Siddall und H. Smith, *J. chem. Soc.* [London] **1963**, 5072; H. Smith, G. A. Hughes, G. H. Douglas et al., *J. chem. Soc.* [London] **1964**, 4472.

¹³⁾ S. N. Ananchenko, V. Ye. Limanov, V. N. Leonov, V. N. Rzhazhnikov und I. V. Torgov, *Tetrahedron* [London] **18**, 1355 (1962).

jedoch durch Permanganatoxydation von **4b** in Aceton in Gegenwart von Natriumcarbonat, die zum Ausgangsketon **2b** führte. Durch Erhitzen von **4b** mit Natriumcarbonat in Aceton hatten wir zuvor gesichert, daß unter diesen Bedingungen keine Wanderung der Doppelbindung erfolgt.

Der Ringschluß der Seco-Verbindungen **4b** und **4c** zu den entsprechenden 17-Oxo-3-aryl-A-nor-2.3-diaza-östratetraenen-(1.5(10).8.14) (**5b** und **5c**) gelang durch Erhitzen mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol. Die Carbonylgruppe in **5b** ließ sich mit Äthylenglykol ketalisieren. Ein identisches Ketal erhielten wir beim Ringschluß von **4b** in Gegenwart von Glykol. Das Ketal ist leicht zum Keton **5b** verseifbar. Reduktion des Ketons mit Natriumborhydrid führt zu einem einheitlichen sekundären Alkohol, den wir aus Analogiegründen vorläufig mit einer 17 β -OH-Gruppe formulieren. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Herrn Prof. Dr. A. Rieche danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Heitzschmikroskop nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert. Die UV-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer Unicam SP 700 aufgenommen, die IR-Spektren mit dem Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10 der Fa. Carl Zeiss, Jena.

2-[*N*-Phenyl-formimidoyl]-cyclohexandion-(1.3) (**1a**): 11.21 g (0.10 Mol) Dihydroresorcin und 14.91 g (0.10 Mol) *N*-Phenyl-formimidsäure-äthylester werden 1 Stde. auf 130° und weitere 10 Min. auf 140–150° Badtemperatur erhitzt. Entstehender Alkohol wird über eine kurze Kolonne fortlaufend abdestilliert. Nach dem Abkühlen reibt man mit Äther an, saugt ab und kristallisiert aus Benzin (90–100°) um. Ausb. 85%, Schmp. 124°, ohne Depression mit einem nach l. c.⁴⁾ dargestellten Präparat.

N-[*p*-Nitro-anilino]-formimidsäure-äthylester: 4.60 g (0.03 Mol) *p*-Nitro-phenylhydrazin und 40 ccm Orthoameisensäure-triäthylester werden unter Rühren erhitzt, bis kein Äthanol mehr abdestilliert (ca. 30 Min.). Nach Einengen kristallisieren 4.40 g (70%), Schmp. 148–149° (aus Benzol) [Lit.⁶⁾: 45%, Schmp. 147°].

2-Phenylhydrazonomethyl-cyclohexandion-(1.3) (**1b**): 10.76 g (0.05 Mol) **1a** werden mit 6.49 g (0.06 Mol) Phenylhydrazin in 100 ccm Äthanol 1.5 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Nach Einengen auf das halbe Vol. kühlt man ab und saugt den Niederschlag ab. Ausb. 9.30 g (81%), Schmp. 179–180° (aus Äthanol).

C₁₃H₁₄N₂O₂ (230.3) Ber. C 67.79 H 6.13 N 12.17 Gef. C 67.58 H 5.95 N 12.05

2-[*p*-Tolyldiazonomethyl]-cyclohexandion-(1.3) (**1c**): Analog **1b** aus **1a** und *p*-Tolylhydrazin. Ausb. 70%, Schmp. 148–149° (aus Äthanol).

C₁₄H₁₆N₂O₂ (244.3) Ber. C 68.83 H 6.60 N 11.47 Gef. C 69.11 H 6.78 N 11.47

2-[*p*-Nitro-phenylhydrazonomethyl]-cyclohexandion-(1.3) (**1d**)

a) Analog **1b** aus **1a** und *p*-Nitro-phenylhydrazin. Ausb. 90%, Schmp. 231–234° (aus Dioxan/Dimethylformamid).

C₁₃H₁₃N₃O₄ (275.3) Ber. C 56.71 H 4.76 Gef. C 56.61 H 4.64

b) 3.14 g (15 mMol) *N*-[*p*-Nitro-anilino]-formimidsäure-äthylester und 1.67 g (15 mMol) Dihydroresorcin werden in 10 ccm Glykolmonomethyläther erhitzt, bis kein Äthanol mehr

abdestilliert (ca. 30 Min.). Nach dem Abkühlen setzt man 60 ccm Äthanol zu und saugt am folgenden Tage ab. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von 60 ccm Äther eine zweite Fraktion. Ausb. 1.15 g (28%), Schmp. und Misch-Schmp. wie unter a).

4-Oxo-1-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (2b): 23.03 g (0.10 Mol) **1b** und 0.6 g *p-Toluolsulfonsäure* werden in 120 ccm Benzol 1 Stde. am Wasserabscheider erhitzt. Den Abdampfrückstand des Benzols kristallisiert man aus Äthanol. Ausb. 18.28 g (86%), Schmp. 139 bis 140°.

UV (Dioxan): λ_{\max} 257 nm (log ϵ 4.3).

IR (KBr): 1670/cm (CO).

$C_{13}H_{12}N_2O$ (212.3) Ber. C 73.55 H 5.70 N 13.20 Gef. C 73.45 H 5.61 N 13.21

2b erhält man auch durch 10 min. Erhitzen von **1b** auf 190–200°, Ausb. 75–80%.

Phenylhydrazon: Schmp. 186–187° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{18}N_4$ (302.4) Ber. C 75.46 H 6.00 N 18.53 Gef. C 75.33 H 6.10 N 18.89

Semicarbazon: Schmp. 236–237° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{15}N_5O$ (269.3) Ber. N 26.01 Gef. N 26.00

4-Oxo-1-[p-tolyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (2c): Analog **2b** aus **1c** mit *p-Toluolsulfonsäure* in Benzol. Ausb. 85%, Schmp. 146–147°.

UV (Dioxan): λ_{\max} 256 nm (log ϵ 4.3).

IR (KBr): 1670/cm (CO).

$C_{14}H_{14}N_2O$ (226.3) Ber. C 74.30 H 6.23 Gef. C 74.69 H 6.18

Durch Erhitzen von **1c** über den Schmp. wurde **2c** nicht erhalten.

Phenylhydrazon: Schmp. 157–159° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{20}N_4$ (316.4) Ber. N 17.71 Gef. N 17.81

4-Oxo-1-[p-nitro-phenyl]-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (2d): Analog **2b** aus **1d** mit *p-Toluolsulfonsäure* in Toluol. Ausb. 95%, Schmp. 163–164°.

IR (KBr): 1660/cm (CO).

$C_{13}H_{11}N_3O_3$ (257.3) Ber. C 60.70 H 4.31 N 16.33 Gef. C 60.96 H 4.18 N 16.29

Phenylhydrazon: Schmp. 222–224° (aus Dioxan/Dimethylformamid)

$C_{19}H_{17}N_5O_2$ (347.4) Ber. C 65.68 H 4.93 N 20.16 Gef. C 65.92 H 4.95 N 20.33

1-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol: 4.25 g **2b** (0.02 Mol), 2.68 g 72-proz. wäßr. *Hydrazinhydrat*-Lösung und 4.48 g gepulvertes *Kaliumhydroxid* werden in 20 ccm Triglykol 2 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Dann wird der Rückflußkühler durch einen absteigenden ersetzt und die Reaktionstemperatur auf 195° gesteigert; dabei geht eine kleine Menge Destillat über. Nach 5 Stdn. bei 195° läßt man abkühlen, spült mit 25 ccm Wasser das Destillat zum Ansatz zurück und extrahiert kontinuierlich mit Äther. Die Ätherphase wird mit 2-proz. Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus Leichtbenzin. Ausb. 2.40 g (61%), Schmp. 57–58° (Lit.⁹): 58–59°.

4-Hydroxy-4-vinyl-1-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (3b): 6.08 g (0.25 g-Atom) *Magnesiumspäne* werden mit 90 ccm absol. Tetrahydrofuran (THF) bedeckt und durch Einleiten von *Vinylbromid* in die Grignard-Verbindung übergeführt. Nach Verdünnen mit 40 ccm Äther kühlt man auf –60°, setzt eine gekühlte Suspension von 21.23 g (0.10 Mol) **2b** in 100 ccm THF zu, läßt unter Rühren innerhalb von 70 Min. auf 20° erwärmen, rührt 15 Min. bei dieser Temperatur und schließlich 1 Stde. bei 45°. Das abgekühlte Gemisch wird dann mit 400 g Eis und 80 g Ammoniumchlorid verrührt und mehrfach mit Äther und Chloroform extrahiert.

Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen kristallisiert man den Rückstand aus Essigester. Ausb. 23.01 g (96%) **3b**, Schmp. 142–143°. Die Substanz addiert Brom und reduziert Permanganat.

UV (Dioxan): λ_{\max} 255 nm (log ϵ 4.2).

IR (KBr): 3285 (OH), 975 und 900/cm (CH=CH₂).

C₁₅H₁₆N₂O (240.3) Ber. C 74.97 H 6.71 N 11.66 Gef. C 75.22 H 6.98 N 11.91

4-Hydroxy-4-vinyl-1-[p-tolyl]-4,5,6,7-tetrahydro-indazol (3c): Zu einer wie bei **3b** aus 6.08 g (0.25 g-Atom) *Magnesiumspänen* bereiteten *Vinylmagnesiumbromid*-Lösung in Tetrahydrofuran/Äther gibt man bei –60° eine gekühlte Suspension von 22.63 g (0.10 Mol) **2c** in 100 ccm THF, erwärmt unter fortwährendem Rühren innerhalb von 30 Min. auf 45° und hält 70 Min. bei dieser Temperatur. Nach Aufarbeitung wie bei **3b** erhält man 24.12 g (95%) **3c**, Schmp. 148–149° (aus Essigester).

UV (Dioxan): λ_{\max} 254 nm (log ϵ 4.3).

IR (KBr): 3290 (OH), 895 und 975/cm (CH=CH₂).

C₁₆H₁₈N₂O (254.3) Ber. C 75.56 H 7.15 N 11.02 Gef. C 75.69 H 7.26 N 11.34

14.17-Dioxo-3-phenyl-8.14-seco-A-nor-2,3-diaza-östratrien-(1.5(10).9(11)) (4b): 6.01 g (25 mMol) **3b** werden mit 4.05 g (36 mMol) *2-Methyl-cyclopentandion-(1.3)* und 0.5 ccm 40-proz. methanol. *Triton-B*-Lösung in 40 ccm Äthanol 70 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in Chloroform auf, filtriert von nicht umgesetztem *2-Methyl-cyclopentandion-(1.3)* ab, wäscht mit 10-proz. Kalilauge und mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein. Der Rückstand kristallisiert aus Äthanol. Ausb. 5.85 g (70%), Schmp. 119–120°.

UV (Dioxan): λ_{\max} 257 nm, breit (log ϵ 4.3).

IR (KBr): 1370 (C–CH₃), 1715 und 1750/cm (CO).

C₂₁H₂₂N₂O₂ (334.4) Ber. C 75.42 H 6.63 Gef. C 75.73 H 6.66

14.17-Dioxo-3-[p-tolyl]-8.14-seco-A-nor-2,3-diaza-östratrien-(1.5(10).9(11)) (4c): Analog **4b** aus **3c**, Ausb. 65%, Schmp. 131° (aus Äthanol).

UV (Dioxan): λ_{\max} 260 nm, breit (log ϵ 4.3).

IR (KBr): 1370 (C–CH₃), 1725 und 1770/cm (CO).

C₂₂H₂₄N₂O₂ (348.4) Ber. C 75.84 H 6.94 N 8.04 Gef. C 76.02 H 6.89 N 7.86

Permanganatabbau von 4b zu 2b: 1.00 g **4b** in 50 ccm Aceton wird mit 0.50 g *Kaliumpermanganat* und 0.50 g wasserfreiem *Natriumcarbonat* unter Rückfluß erhitzt. Nach 15 und nach 30 Min. setzt man abermals je 0.50 g *Kaliumpermanganat* und 0.50 g wasserfreies *Natriumcarbonat* zu, nach insgesamt 45 und 60 Min. nochmals je 0.50 g *Kaliumpermanganat*. Nach weiteren 15 Min. wird abgekühlt, filtriert, eingedampft, in 40 ccm Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Äthanol. Ausb. 66%, Schmp. 139–140°, ohne Depression mit authent. **2b**.

17-Oxo-3-phenyl-A-nor-2,3-diaza-östratetraen-(1.5(10).8.14) (5b): 3.34 g (0.01 Mol) **4b** werden mit 0.15 g *p-Toluolsulfonsäure* in 30 ccm Benzol 1 Stde. am Wasserabscheider erhitzt. Dann wird i. Vak. eingedampft, in 50 ccm Chloroform aufgenommen, mit 5-proz. Kalilauge und mit Wasser gewaschen, getrocknet (Natriumsulfat), eingedampft und aus Äthanol kristallisiert. Ausb. 2.30 g (73%), Schmp. 170–172° (Zers.).

UV (Dioxan): λ_{\max} 235, 285, 296 und 314 nm (log ϵ 4.1, 4.2, 4.2 und 4.2).

IR (KBr): 1375 (C—CH₃), 1740/cm (CO).

C₂₁H₂₀N₂O (316.4) Ber. C 79.71 H 6.37 N 8.86 Gef. C 79.49 H 6.46 N 8.57

17-Oxo-3-[*p*-tolyl]-*A*-nor-2,3-diaza-östratetraen-(1.5(10).8.14) (**5c**): Analog **5b** aus **4c**. Ausb. 70%, Schmp. 157–158° (aus Äthanol).

UV (Dioxan): λ_{\max} 237, 287, 298 und 317 nm (log ϵ 4.3, 4.2, 4.2 und 4.3).

IR (KBr): 1385 (C—CH₃), 1740/cm (CO).

C₂₂H₂₂N₂O (330.4) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 80.01 H 6.71

17.17-Äthylendioxy-3-phenyl-*A*-nor-2,3-diaza-östratetraen-(1.5(10).8.14)

a) Aus **4b**: 3.34 g (0.01 Mol) **4b**, 0.20 g *p*-Toluolsulfonsäure, 6.21 g (0.10 Mol) Äthylenglykol und 30 ccm Benzol werden 1.5 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt. Dann dampft man ein und kristallisiert nacheinander aus Äthanol und Essigester. Ausb. 2.81 g (78%), Schmp. 138–139°.

b) Aus **5b**: 1.58 g (5 mMol) **5b**, 0.20 g *p*-Toluolsulfonsäure und 12.42 g (0.20 Mol) Äthylenglykol werden 4 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt. Man dampft i. Vak. ein, löst den Rückstand in Chloroform, wäscht mit 3-proz. Kalilauge und Wasser, trocknet, dampft erneut ein und kristallisiert aus Essigester. Ausb. 1.41 g (78%), Schmp. 139–140°, ohne Depression mit einem nach a) bereiteten Präparat.

UV (Dioxan): λ_{\max} 235, 286, 298 und 317 nm (log ϵ 4.2, 4.2, 4.3 und 4.2).

C₂₃H₂₄N₂O₂ (360.5) Ber. C 76.63 H 6.71 N 7.79 Gef. C 76.85 H 6.91 N 7.53

Durch 3 min. Erhitzen mit Dioxan/7-proz. Salzsäure (2:1) wird das Ketal zum Keton **5b** verseift.

17 β -Hydroxy-3-phenyl-*A*-nor-2,3-diaza-östratetraen-(1.5(10).8.14): 3.16 g (0.01 Mol) **5b** werden in einem Gemisch aus 90 ccm Äthanol und 6 ccm Wasser suspendiert, 10 Stdn. mit 1.52 g (0.04 Mol) Natriumborhydrid bei Raumtemperatur gerührt, am folgenden Tage zunächst mit 90 ccm Wasser versetzt und dann unter Kühlung tropfenweise mit 3.3 ccm Eisessig. Man extrahiert mit Chloroform, wäscht dieses mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet über Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus wäbr. Äthanol. Ausb. 2.81 g (88%), Schmp. 109–111°.

UV (Dioxan): λ_{\max} 235, 285, 299 und 317 nm (log ϵ 4.3, 4.2, 4.3 und 4.2).

IR (KBr): 3300/cm (OH).

C₂₁H₂₂N₂O (318.4) Ber. C 79.21 H 6.69 N 8.80 Gef. C 79.32 H 6.77 N 8.80

Acetat: Durch 1tägiges Stehenlassen von 0.32 g (1 mMol) des *Alkohols* mit 15 ccm Pyridin und 3 ccm *Acetanhydrid*, Eingießen in Eiswasser und Ansäuern mit verd. Salzsäure. Ausb. 75%, Schmp. 153–154° (aus Äthanol).

IR (KBr): 1730/cm (CO).

C₂₃H₂₄N₂O₂ (360.5) Ber. C 76.63 H 6.71 Gef. C 76.34 H 6.40

[146/67]