

12. Anil-Synthese

17. Mitteilung¹⁾

Über die Herstellung von Styryl-Derivaten des 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridins

von Jean-Paul Pauchard²⁾ und Adolf Emil Siegrist

Organisch-Chemisches Institut der Universität Fribourg, CH-1705 Fribourg

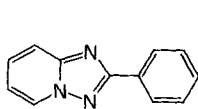
(21.IX.77)

Preparation of styryl derivatives of 2-phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridine

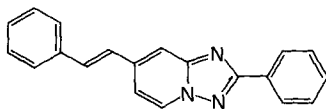
Summary

7-Methyl-2-phenyl- and 2-(3-chloro-4-methylphenyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridines react with anils of aromatic aldehydes in the presence of dimethylformamide and potassium hydroxide at 20–45° to yield the 2-phenyl-7-styryl- and 2-(2-chloro-stilben-4-yl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridines respectively ('Anil Synthesis'). Further, the *Schiff's* bases derived from *o*-chloroaniline and 2-(*p*-formyl-phenyl)- and 7-formyl-2-phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridine yield, with methyl- and with *p*-tolyl-substituted heterocycles, the corresponding heterocyclic substituted styryl and stilbenyl derivatives.

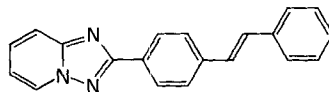
Problemstellung. – In der vorangehenden Mitteilung [1] wurde über die Umsetzung von methylsubstituierten 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridinen mit aromatischen Aldehydanilen zu 2-Phenyl-7-styryl-imidazo[1,2-*a*]– bzw. 2-(Stilben-4-yl)-imidazo[1,2-*a*]pyridinen mit Hilfe der «Anil-Synthese» [2] berichtet. In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, inwieweit, ausgehend von Methyl-Derivaten bzw. *Schiff's*chen Basen aus Formyl-Derivaten des 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridins³⁾ (**1**), 2-Phenyl-7-styryl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridine (**1.1**), bzw. 2-(Stilben-4-yl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridine (**2**) hergestellt werden können.



1



1.1



2

¹⁾ 16. Mitt. siehe [1].

²⁾ Teil der Inaugural-Dissertation Nr. 767 von Jean-Paul Pauchard, Universität Freiburg, Schweiz.

³⁾ Numerierung nach Ring Index, Supplement I, 7939.

Da das 4*H*-1,2,4-Triazolo[1,5-*a*]pyridin-System noch nicht zum Aufbau fluoreszierender Verbindungen herangezogen wurde, interessieren vor allem die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der Zielverbindungen.

1. Anil-Synthese. - Die zur «Anil-Synthese» benötigten methylsubstituierten 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin-Derivate (s. Tab. 37 und 38) können durch oxydativen Ringschluss entsprechender methylsubstituierter *N*-(pyrid-2-yl)-benzamidine in Eisessig mittels Bleitetraacetat nach [3] hergestellt werden. Die ihreits als Ausgangsverbindungen erforderlichen *N*-(Pyrid-2-yl)-benzamidine sind nach [4] aus entsprechend substituierten 2-Aminopyridinen und Benzonitrilen mittels Aluminiumchlorid zugänglich. Im Falle des *p*-Methoxybenzonitrils muss zur Vermeidung der Entmethylierung der Methoxygruppe Zinkchlorid als Kondensationsmittel verwendet werden.

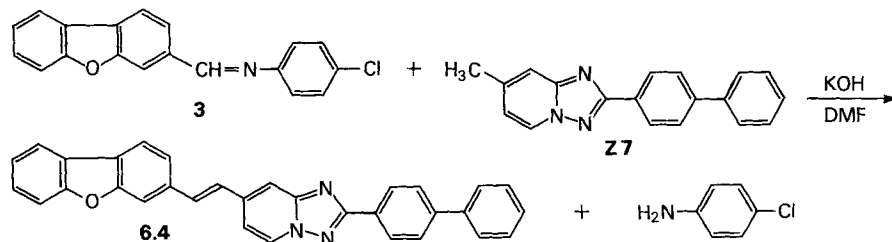
Die zur «Anil-Synthese» benötigten *Schiff*'schen Basen (s. Tab. 39 und 40) werden durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit *o*-Chloranilin in Xylol (s. Vorschrift M) erhalten. Zur Herstellung der Aldehyde können die entsprechenden methylsubstituierten Verbindungen zunächst mit *N*-Bromsuccinimid in die entsprechenden Brommethylverbindungen übergeführt (s. Vorschrift K) und diese mit 2-Nitropropan zu den Aldehyden oxydiert werden (s. Vorschrift L).

Das 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin-System weist unter den Reaktionsbedingungen der «Anil-Synthese» eine geringere Alkalibeständigkeit auf als des 2-Phenylimidazo[1,2-*a*]pyridin-System. Sie ist jedoch im Temperaturbereich zwischen 20–45° zur Durchführung der Reaktion ausreichend.

Zur Herstellung der Styryl-Derivate des 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridins kann man entweder von Methyl-Derivaten oder von *Schiff*'schen Basen aus Formyl-Derivaten des 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridins ausgehen. Damit stehen zwei Wege zum Aufbau der Zielverbindungen zur Wahl.

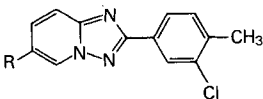
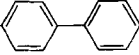
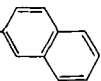
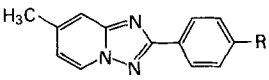
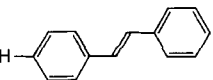
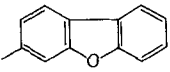
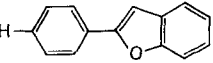
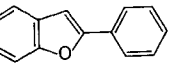
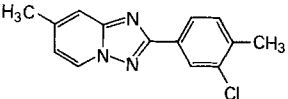
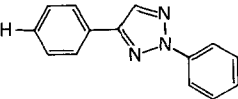
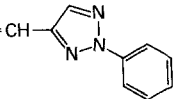
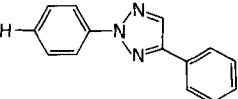
1.1 Anil-Synthese mit methylsubstituierten 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridinen. Zunächst sollen die auf einfache Weise zugänglichen methylsubstituierten 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridine als Reaktionspartner der «Anil-Synthese» untersucht werden. Die Methylgruppe in 7-Stellung des 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridins reagiert problemlos, wogegen die Methylgruppe in 6-Stellung nicht zur Reaktion gebracht werden kann und die Methylgruppe in 8-Stellung nur unter Bildung von Zersetzungsprodukten zur Reaktion gebracht werden kann.

So erhält man zum Beispiel aus der *Schiff*'schen Base **3** aus (3-Formyl-dibenzofuran und *p*-Chloranilin [5]) und 2-(*p*-Biphenyl)-7-methyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**Z7**) in Gegenwart von Dimethylformamid (DMF) und Kaliumhydroxid das 2-(*p*-Biphenylyl)-7-[β-(dibenzofuran-3-yl)-vinyl]-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**6.4**) in einer Ausbeute von etwa 71% (s. Vorschrift E):



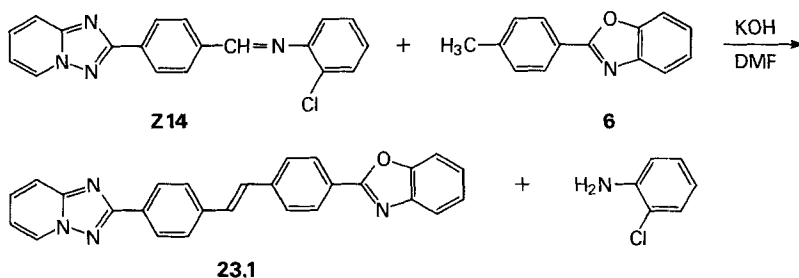
In ähnlicher Weise können die in der *Tabelle I* in der linken Spalte aufgeführten methylsubstituierten 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridine mit den in der rechten Spalte angegebenen *Schiff*schen Basen in Styrol- bzw. Stilben-Derivate übergeführt werden.

Tabelle I. Ausgangsverbindungen, die durch «Anil-Synthese» in Styrol- bzw. Stilbenverbindungen übergeführt wurden

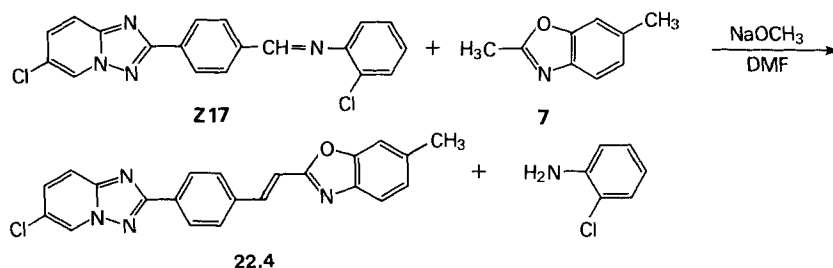
Methylsubstituierte Ausgangsverbindungen	<i>Schiff</i> sche Basen	
	$R = $  oder 	
 $R = H, CH_3$	$RN=CH-$ 	$RN=CH-$ 
	$RN=CH-$ 	$RN=CH-$ 
 $R = H, CH_3, OCH_3, C_6H_5$	$RN=CH-$ 	$RN=CH-$ 
	$RN=CH-$ 	$RN=CH-$ 
	$RN=CH-$ 	$RN=CH-$ 
	$RN=CH-$ 	

In allen Fällen kann die «Anil-Synthese» mit 4-8 Mol-Äqu. fein-pulverisiertem Kaliumhydroxid pro umzusetzende Methylgruppe bewerkstelligt werden.

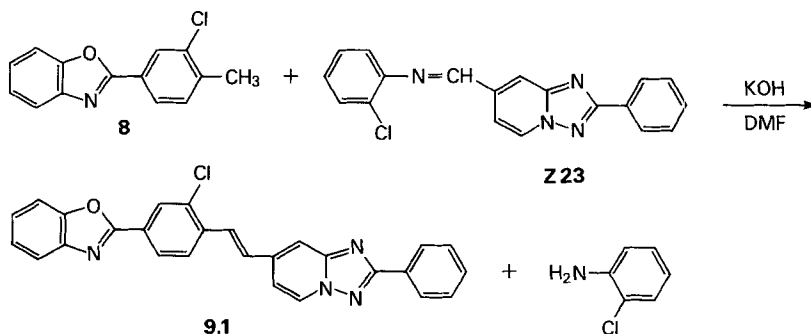
1.2 *Anil-Synthese mit Anilen aus Formyl-Derivaten des 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridins.* Von den *Schiff*schen Basen aus *o*-Chloranilin und Formyl-Derivaten des 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridins reagiert diejenige des 2-(*p*-Formyl-phenyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridins **Z 14** am leichtesten. So entsteht zum Beispiel aus **Z 14** und 2-(*p*-Tolyl)-benzoxazol (**6**) in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid das 2-[4'-(Benzoxazol-2-yl)-stilben-4-yl]-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**23.1**) in einer Ausbeute von etwa 65% (s. Vorschrift F):



Die *Schiff'sche* Base **Z17** aus (6-Chlor-2-(*p*-formylphenyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin und *o*-Chloranilin) ist in Dimethylformamid gegenüber Kaliumhydroxid nicht beständig. Sie kann jedoch zum Beispiel mit 2,6-Dimethylbenzoxazol (7) in Gegenwart von Dimethylformamid und Natriummethylat in das 6-Chlor-2-{*p*-[β -(6-methyl-benzoxazol-2-yl)-vinyl]-phenyl}-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**22.4**) übergeführt werden (s. Vorschrift H; Ausbeute etwa 24%).



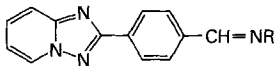
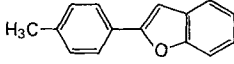
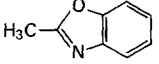
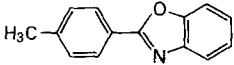
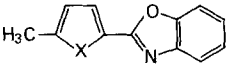
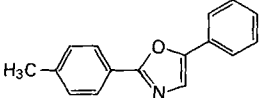
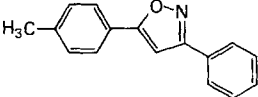
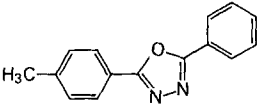
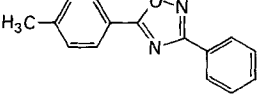
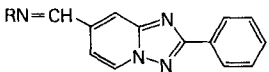
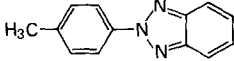
Die *Schiff'sche* Base **Z23** aus (7-Formyl-2-phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin und *o*-Chloranilin) ist bedeutend weniger reaktionsfähig als diejenige aus 2-(*p*-Formylphenyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin und *o*-Chloranilin. Zur Durchführung der «Anil-Synthese» bedarf es sehr reaktionsfähiger Methylkomponenten als Reaktionspartner. Die Aktivierung der Methylgruppe kann wiederum durch ein zur Methylgruppe *o*-ständiges Chloratom erreicht werden. So gelingt die Umsetzung von **Z23** mit 2-(3-Chlor-4-methylphenyl)-benzoxazol (8) in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid zum 7-{ β -[4-(Benzoxazol-2-yl)-2-chlor-phenyl]-vinyl}-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**9.1**) nach Vorschrift C mit einer Ausbeute von etwa 46%.



Mit der Schiff'schen Base **Z20** aus (6-Formyl-2-phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin und *o*-Chloranilin) gelingt die «Anil-Synthese» nicht.

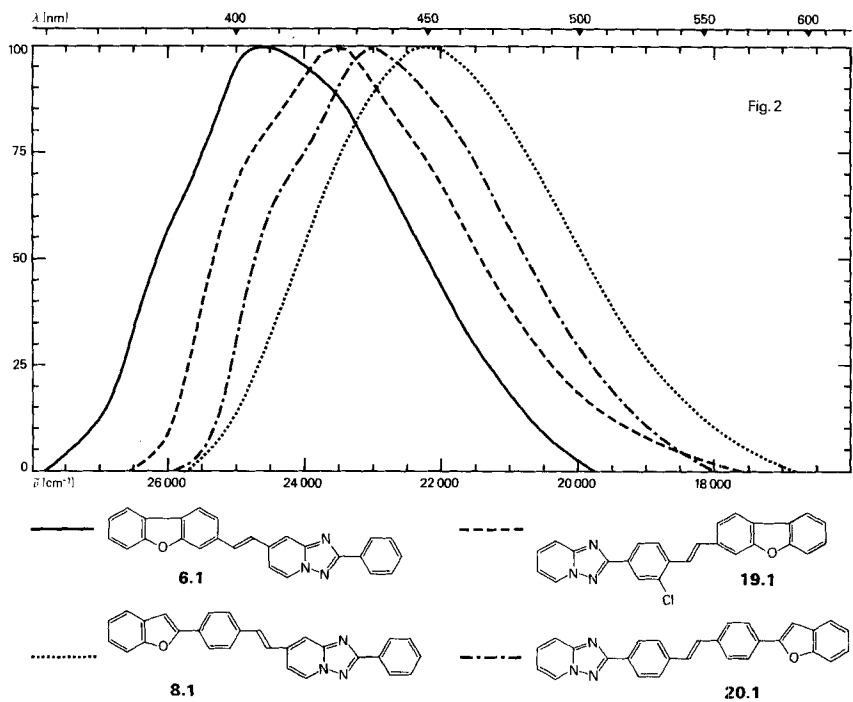
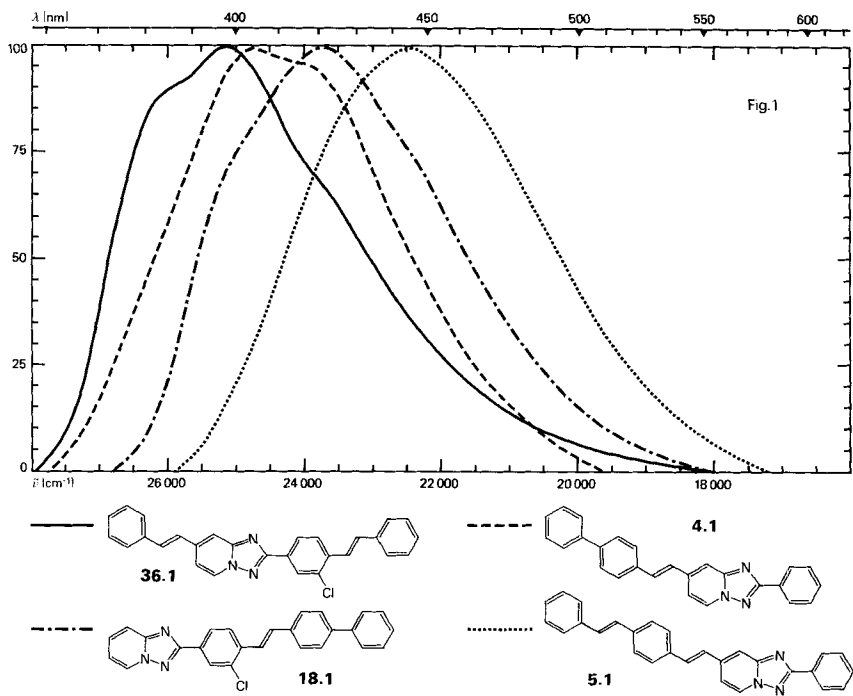
In der *Tabelle II* sind in der linken Spalte die Schiff'schen Basen aus Formyl-Derivaten des 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridins und *o*-Chloranilin und in der rechten Spalte die methyl- bzw. *p*-tolylsubstituierten Heterocyclen zusammengestellt, welche zu Styrol- bzw. Stilben-Derivaten reagieren.

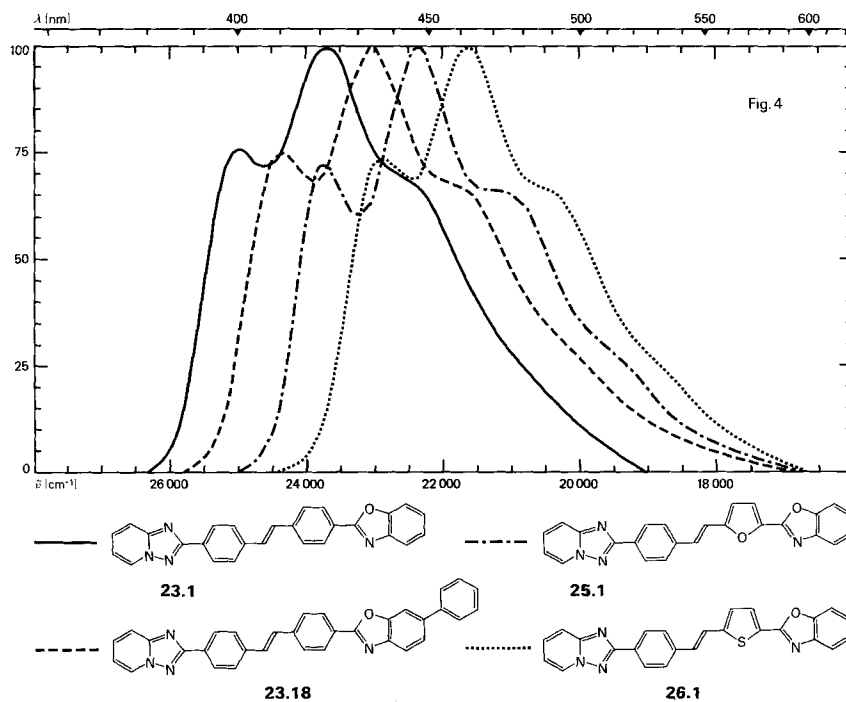
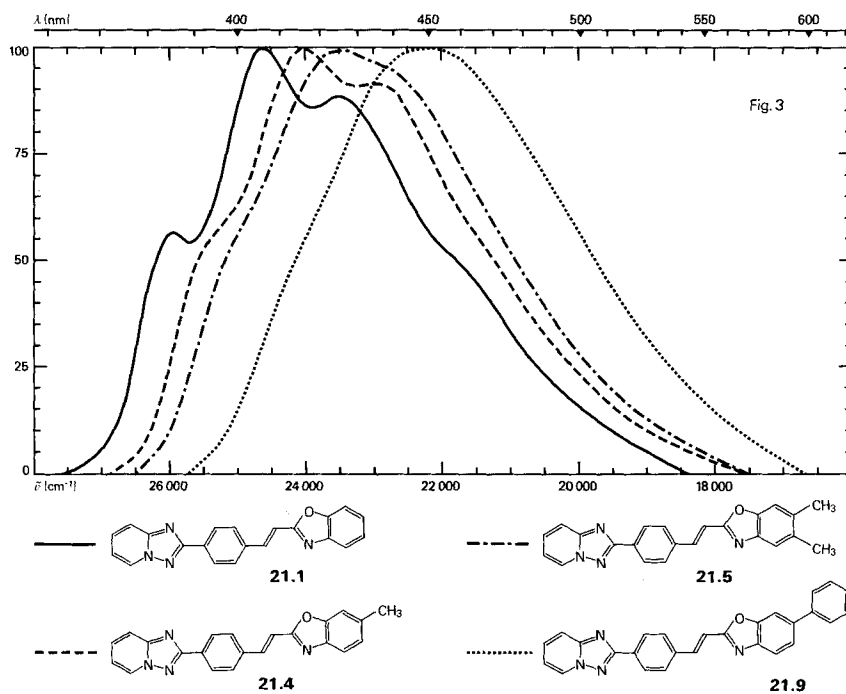
Tabelle II. Ausgangsverbindungen, die durch «Anil-Synthese» in Styrol- bzw. Stilben-Verbindungen übergeführt wurden

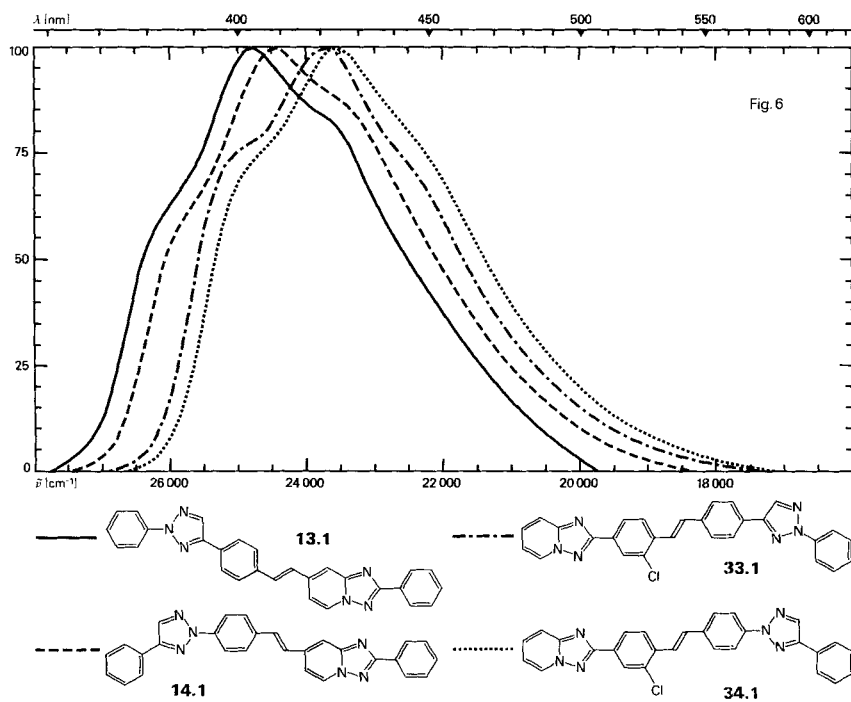
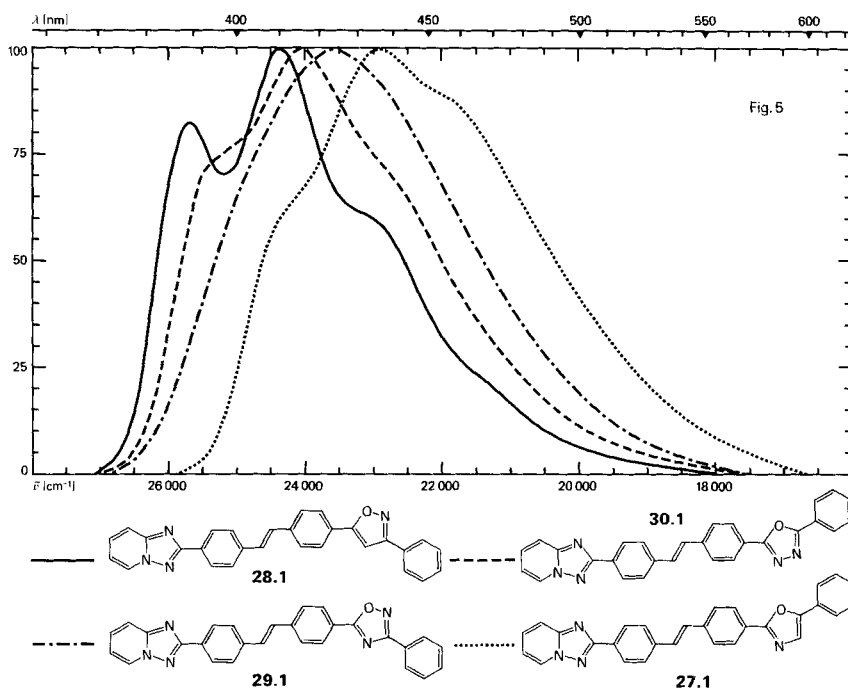
Schiff'sche Basen	Methylsubstituierte Ausgangsverbindungen	
$R = $ 		
		
		
		
		
		

Als Basen wurden pro umzusetzende Methylgruppe 4–8 Mol-Äqu. Kaliumhydroxid (s. Vorschriften C, D und F) oder im Falle des 2-(*p*-Tolyl)-benzo[*b*]furans 2 Mol-Äqu. Kalium-*t*-butylat (s. Vorschrift G) und schliesslich für die alkaliempfindlichen 2-Methyl-benzoxazole 2 Mol-Äqu. Natriummethylat (s. Vorschrift H) verwendet.

2. Fluoreszenzspektren einiger Styryl-Derivate des 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridins. - Eine grosse Zahl der hergestellten Verbindungen weisen eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz im sichtbaren Bereich auf. In den *Figuren 1–7* sind die in Dimethylformamid aufgenommenen, normierten Fluoreszenzspektren einiger Grundkörper und Derivate wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.







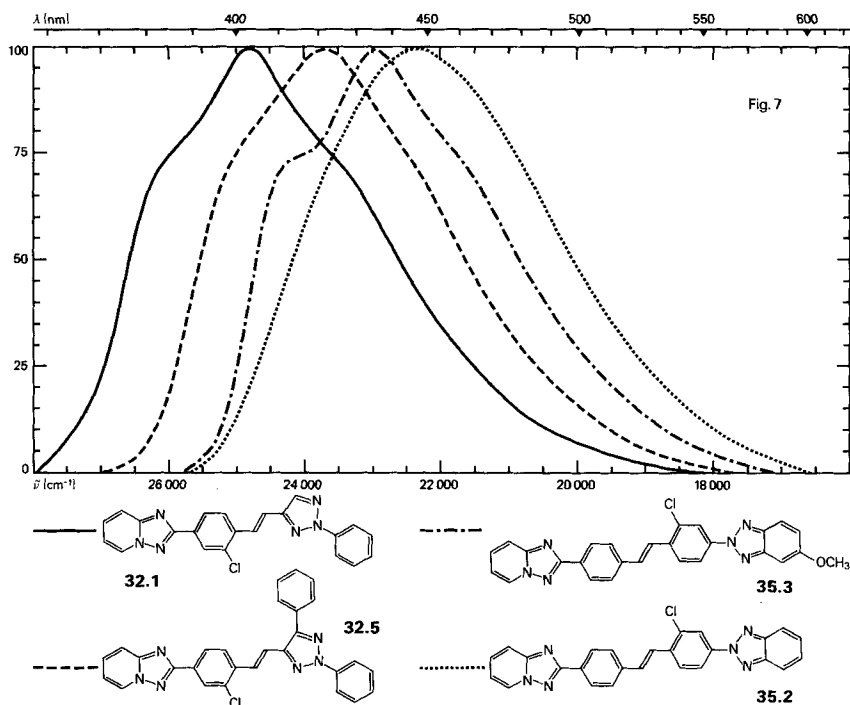


Fig. 1–7. Fluoreszenzspektren (in DMF) einiger Styryl-Derivate des 2-Phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridins

Eine Anzahl der hergestellten Verbindungen sind dank der richtigen Lage ihrer Fluoreszenzspektren, einer ausreichenden Fluoreszenz-Quantenausbeute und einer guten Lichtechtheit in verschiedenen Substraten als optische Aufheller geeignet [6] [7]. Für die Lage der Fluoreszenzspektren der Zielverbindungen ist zunächst der Ort der Anknüpfung des Styryl-Restes an das 2-Phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin von entscheidender Bedeutung (s. z.B. Fig. 6). Durch geeignete Wahl des heterocyclischen Restes, sei es in 4'-Stellung des 2-(Stilben-4-yl)-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridins (s. z.B. Fig. 5) oder sei es in 4-Stellung des Styryl-Restes des 2-Phenyl-7-styryl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridins (s. z.B. Fig. 2) kann ebenfalls eine Verschiebung im gewünschten Sinne erreicht werden. Schliesslich können durch Einführung von Substituenten, z.B. in den Benzoxazolyl-Rest (s. Fig. 3) die Fluoreszenzspektren in die richtige Lage gesteuert werden.

3. Tabellarische Übersicht der hergestellten Verbindungen

In den Tabellen 1 bis 40 bedeuten:

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

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 3 hellbeige 5 blass grünstichig-gelb 7 grünstichig-gelb 9 hellgelb
2 nahezu farblos 4 hellgrün 6 hell grünstichig-gelb 8 blassgelb 10 gelb

untere Zeile Kristallform des Reaktionsproduktes, bezeichnet mit folgenden Buchstaben:

- B Blättchen K feine Kristalle N Nadelchen S Spiesse

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

- 1 Wasser 4 2-Propanol 7 Toluol
2 Methanol 5 Dimethylformamid 8 Xylol
3 Äthanol 6 Tetrachloräthylen 9 o-Dichlorbenzol

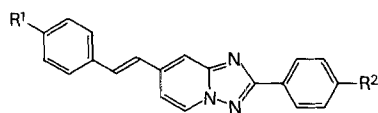
Spalte VI: Summenformel und Molekulargewicht.

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

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

Tabelle 1.

2-Phenyl-7-styryl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate

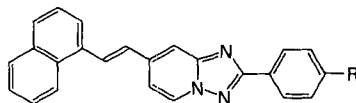


I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
1.1	H	H	44,4	8	170-170,5	C ₂₀ H ₁₅ N ₃	327	4,40	*)	0,07
A			32,1	S	7	(297,34)	344	3,50		
1.2	Cl	H	67,6	8	198-198,5	C ₂₀ H ₁₄ ClN ₃	330	4,95	*)	0,01
A			53,5	B	7	(331,81)	347	3,95		
1.3	Cl	CH ₃	79,2	1	221-222	C ₂₁ H ₁₆ ClN ₃	331	4,75	*)	0,11
A			62,3	N	7	(345,83)	347	3,80		
1.4	OCH ₃	H	79,0	1	169,5-170	C ₂₁ H ₁₇ N ₃ O	339	4,30	*)	0,05
A			67,1	N	7	(327,37)				
1.5	OCH ₃	CH ₃	61,6	1	170-170,5	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O	340	4,44	*)	0,02
A			49,9	B	7/3	(341,40)				
1.6	H	C ₆ H ₅	68,8	1	243-244	C ₂₆ H ₁₉ N ₃	329	5,41	*)	0,10
E			49,5	N	7	(373,44)	346	4,81		

*) Maximum nicht bestimmbar.

Tabelle 2.

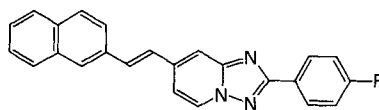
7-(2,3-Benzo-styryl)-2-phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
2.1	H	75,6	6	178,5-179	C ₂₄ H ₁₇ N ₃	350	3,10	425	0,13
A		52,6	B	7	(347,40)				
2.2	CH ₃	76,2	6	206-207	C ₂₅ H ₁₉ N ₃	351	3,50	420	0,18
A		58,2	N	7	(361,43)				
2.3	C ₆ H ₅	72,3	8	194-194,5	C ₃₀ H ₂₁ N ₃	349	4,10	422	0,19
E		48,9	N	7	(423,49)				

Tabelle 3.

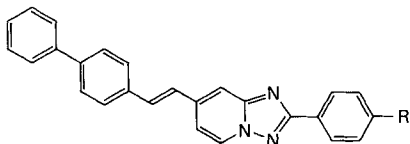
7-(3,4-Benzo-styryl)-2-phenyl-4H-
1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
3.1	H	74,4	8	207–208	C ₂₄ H ₁₇ N ₃	338	5,40	405	0,17
A		54,6	N	7	(347,40)				
3.2	CH ₃	85,9	2	230–231	C ₂₅ H ₁₉ N ₃	338	5,21	404	0,28
A		72,0	K	7	(361,43)	353	4,30		
3.3	C ₆ H ₅	85,7	2	271–272	C ₃₀ H ₂₁ N ₃	340	6,20	402	0,28
E		71,4	N	9/5	(423,49)				

Tabelle 4.

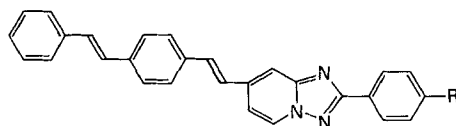
2-Phenyl-7-(p-phenyl-styryl)-4H-
1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
4.1	H	68,5	8	222–223	C ₂₆ H ₁₉ N ₃	344	6,30	404	0,16
A		57,1	K	7	(373,44)				
4.2	CH ₃	87,8	1	234–235	C ₂₇ H ₂₁ N ₃	344	5,80	403	0,27
A		72,3	K	7	(387,46)				
4.3	C ₆ H ₅	90,8	8	283–284	C ₃₂ H ₂₃ N ₃	345	6,70	404	0,28
E		77,4	N	9	(449,53)				

Tabelle 5.

2-Phenyl-7-[β -(stilben-4-yl)-vinyl]-
4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate
Schiff'sche Base s. [9].

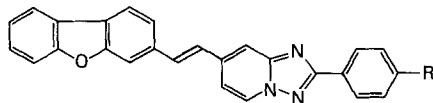


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
5.1	H	86,3	9	227–228	C ₂₈ H ₂₁ N ₃	369	7,50	444	0,49
A		73,6	N	8	(399,47)				
5.2	CH ₃	87,3	6	235–236	C ₂₉ H ₂₃ N ₃	368	7,42	445	0,67
A		70,4	N	8	(413,50)				
5.3	C ₆ H ₅	87,6	6	295–296	C ₃₄ H ₂₅ N ₃	369	8,20	446	0,72
E		69,3	K	9/5	(475,56)				

Tabelle 6.

7-[β -(Dibenzofuran-3-yl)-vinyl]-2-phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate

Schiff'sche Base s. [5].

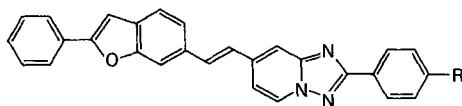


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
6.1	H	87,8	6	248–249	$C_{26}H_{17}N_3O$	350	6,40	407	0,25
A		69,4	N	8	(387,42)	365	5,20		
6.2	CH ₃	92,3	8	250–251	$C_{27}H_{19}N_3O$	352	6,45	406	0,38
A		79,8	N	8	(401,45)	367	5,20		
6.3	OCH ₃	29,8	8	228–229	$C_{27}H_{19}N_3O_2$	352	6,65	407	0,40
A		12,5	B	7	(417,45)	368	5,30		
6.4	C ₆ H ₅	83,6	8	270–271	$C_{32}H_{21}N_3O$	352	7,45	408	0,40
E		71,1	B	9/5	(463,51)	368	5,95		

Tabelle 7.

2-Phenyl-7-[β -(2-phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-vinyl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate

Schiff'sche Base s. [9].

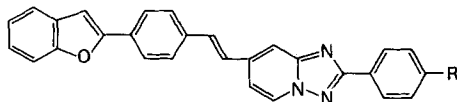


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
7.1	H	87,2	6	237–238	$C_{28}H_{19}N_3O$	365	6,30	448	0,22
A		70,8	N	8	(413,46)				
7.2	CH ₃	72,6	6	236–237	$C_{29}H_{21}N_3O$	366	6,50	446	0,45
A		62,0	N	8	(427,48)				
7.3	C ₆ H ₅	88,6	9	278–279	$C_{34}H_{23}N_3O$	367	7,20	449	0,45
E		69,5	B	9/5	(489,55)				

Tabelle 8.

7-[p-[β -(Benzo[b]furan-2-yl)-vinyl]-phenyl]-2-phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate

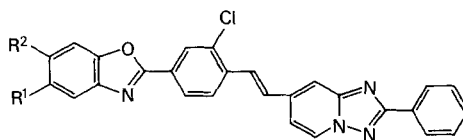
Schiff'sche Base s. [9].



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
8.1	H	40,0	9	246–247	$C_{28}H_{19}N_3O$	368	7,45	450	0,68
A		24,6	N	8	(413,46)				
8.2	CH ₃	60,8	9	257–258	$C_{29}H_{21}N_3O$	368	7,25	449	0,76
E		44,2	N	8	(427,48)				
8.3	C ₆ H ₅	62,4	9	311–312	$C_{34}H_{23}N_3O$	368	8,10	450	0,74
E		45,6	K	9/5	(489,55)				

Tabelle 9.

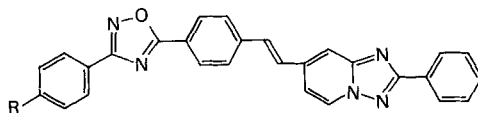
7- $\{\beta$ -[4-(Benzoxazol-2-yl)-2-chlor-phenyl]-vinyl]-2-phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
9.1 C	H	H	53,6 45,8	8 N	277-278 8	C ₂₇ H ₁₇ ClN ₄ O (448,91)	363	6,40	421	0,69
9.2 C	CH ₃	CH ₃	59,9 21,0	6 N	283-284 7	C ₂₉ H ₂₁ ClN ₄ O (476,97)	368	6,35	443	0,68
9.3 C	<i>t</i> -Bu	H	43,6 29,7	6 N	254-255 8	C ₃₁ H ₂₅ ClN ₄ O (505,02)	366	6,50	424	0,70
9.4 C	H	C ₆ H ₅	60,9 45,7	6 N	281-282 8	C ₃₃ H ₂₁ ClN ₄ O (525,01)	371	6,85	464	0,74

Tabelle 10.

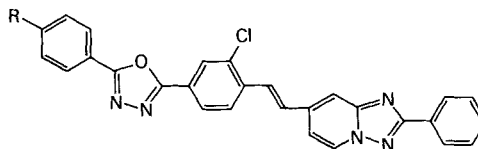
2-Phenyl-7- $\{\beta$ -[p-(3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-phenyl]-vinyl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
10.1 D	H	13,1 8,8	8 N	240–241 7	C ₂₈ H ₁₉ N ₅ O (441,47)	348	6,20	416	0,76
10.2 D	Cl	36,4 18,3	8 K	307–308 9/5	C ₂₈ H ₁₈ ClN ₅ O (475,94)	349	6,23	418	0,73
10.3 D	CH ₃	25,7 13,6	1 N	259–260 8	C ₂₉ H ₂₁ N ₅ O (455,50)	348	6,30	416	0,73
10.4 D	OCH ₃	36,1 19,1	9 N	288–289 9/5/8	C ₂₉ H ₂₁ N ₅ O ₂ (471,50)	349	6,45	415	0,63
10.5 D	C ₆ H ₅	30,9 27,1	8 N	293–294 9/5	C ₃₄ H ₂₃ N ₅ O (517,56)	348	6,76	417	0,71

Tabelle 11.

7- $\{\beta$ -[2-Chlor-4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phenyl]-vinyl]-2-phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



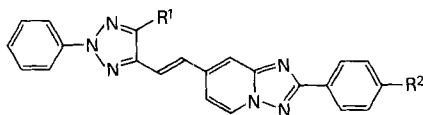
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
11.1 C	H	51,6 26,7	7 N	301-302 9/5	C ₂₈ H ₁₈ ClN ₅ O (475,94)	357	5,90	417	0,59
11.2 C	Cl	83,7 54,7	6 N	323-324 9/5	C ₂₈ H ₁₇ Cl ₂ N ₅ O (510,38)	356	6,10	421	0,63

Tabelle 11 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
11.3 C	OCH ₃	63,4 43,5	8 K	296-297 9/5	C ₂₉ H ₂₀ ClN ₅ O ₂ (506,97)	358	6,15	434	0,67
11.4 C	C ₆ H ₅	74,1 48,2	6 K	318-319 9/5	C ₃₄ H ₂₂ ClN ₅ O (552,04)	358	6,70	420	0,65

Tabelle 12.

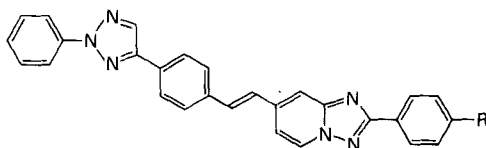
2-Phenyl-7- $\{ \beta$ -(2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-vinyl $\}$ -4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate
Schiff'sche Basen s. [8].



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
12.1 A	H	H	48,5 35,7	1 N	253-254 8	C ₂₂ H ₁₆ N ₆ (364,40)	330	5,20	395	0,53
12.2 A	CH ₃	H	35,0 21,3	2 N	208-209 7	C ₂₃ H ₁₈ N ₆ (378,42)	337 348	4,60 4,62	401	0,51
12.3 A	H	CH ₃	73,5 61,6	1 N	240-241 8	C ₂₃ H ₁₈ N ₆ (378,42)	331	4,95	389	0,66
12.4 A	H	C ₆ H ₅	62,5 52,5	8 N	229-230 8	C ₂₈ H ₂₀ N ₆ (440,49)	332	6,10	396	0,75
12.5 A	CH ₃	C ₆ H ₅	36,5 26,6	2 N	219-220 7	C ₂₉ H ₂₂ N ₆ (454,51)	338 348	5,30 5,35	402	0,69

Tabelle 13.

2-Phenyl-7- $\{ \beta$ -[p-(2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-phenyl]-vinyl $\}$ -4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate
Schiff'sche Base s. [8].

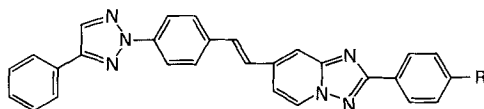


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
13.1 B	H	77,4 63,4	8 N	236-237 8	C ₂₈ H ₂₀ N ₆ (440,49)	352	6,80	403	0,40
13.2 B	CH ₃	40,7 31,9	5 N	251-252 8	C ₂₉ H ₂₂ N ₆ (454,51)	352	7,18	403	0,57
13.3 B	C ₆ H ₅	85,8 67,4	8 N	269-270 9/5	C ₃₄ H ₂₄ N ₆ (516,58)	353	8,05	405	0,54

Tabelle 14.

2-Phenyl-7-[β -(p-(4-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)-phenyl)-vinyl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate

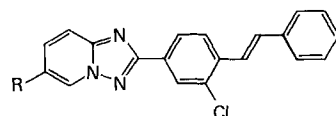
Schiff'sche Base s. [8].



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
14.1	H	96,5	6	289–290	C ₂₈ H ₂₀ N ₆	354	6,90	409	0,53
B		80,4	K	9/5	(440,49)				
14.2	CH ₃	95,5	8	294–295	C ₂₉ H ₂₂ N ₆	354	7,03	409	0,55
B		81,4	N	9/5	(454,51)				
14.3	OCH ₃	93,2	8	273–274	C ₂₉ H ₂₂ N ₆ O	356	7,10	409	0,54
B		67,8	N	8	(470,51)				
14.4	C ₆ H ₅	87,5	8	283–284	C ₃₄ H ₂₄ N ₆	355	7,90	409	0,52
B		71,7	N	9/5	(516,58)				

Tabelle 15.

2-(2-Chlor-stilben-4-yl)-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate

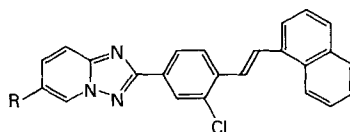


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
15.1	H	56,5	8	207–208	C ₂₀ H ₁₄ ClN ₃	335	4,35	*)	0,06
A		41,9	N	4	(331,81)				
15.2	CH ₃	86,9	2	207–208	C ₂₁ H ₁₆ ClN ₃	338	4,45	*)	0,08
A		63,0	N	7	(345,83)				

*) Maximum nicht bestimmbar.

Tabelle 16.

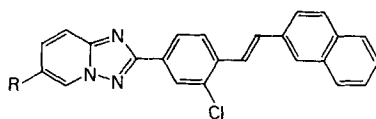
2-(2-Chlor-2',3'-benzo-stilben-4-yl)-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
16.1	H	86,6	6	210–211	C ₂₄ H ₁₆ ClN ₃	348	3,40	435	0,17
A		68,2	N	7	(381,87)				
16.2	CH ₃	78,5	6	181–181,5	C ₂₅ H ₁₈ ClN ₃	348	3,60	434	0,20
A		54,4	N	7	(395,90)				

Tabelle 17.

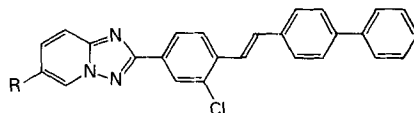
2-(2-Chlor-3',4'-benzo-stilben-4-yl)-
4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
17.1	H	83,7	3	244–245	C ₂₄ H ₁₆ ClN ₃	345	4,90	414	0,25
A		65,6	N	8	(381,87)				
17.2	CH ₃	100	3	241–242	C ₂₅ H ₁₈ ClN ₃	347	5,10	413	0,28
A		81,0	N	7	(395,90)				

Tabelle 18.

2-(2-Chlor-4'-phenyl-stilben-4-yl)-
4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate

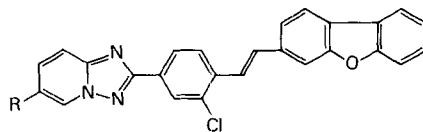


I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
18.1	H	93,4	8	265–266	$C_{26}H_{18}ClN_3$ (407,91)	350	5,68	422	0,26
A		76,2	N	8					
18.2	CH ₃	97,4	8	273–274	$C_{27}H_{20}ClN_3$ (421,93)	350	5,70	420	0,29
A		83,4	N	8					

Tabelle 19.

2-{2-Chlor-4-[β -(dibenzofuran-3-yl)-
vinyl]-phenyl}-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]-
pyridin-Derivate

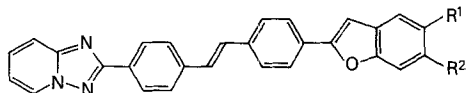
Schiff'sche Base s. [5].



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
19.1	H	95,0	9	267–268	C ₂₆ H ₁₆ ClN ₃ O	359	6,20	425	0,34
A		81,9	K	8	(421,89)				
19.2	CH ₃	100	9	283–284	C ₂₇ H ₁₈ ClN ₃ O	360	6,20	423	0,37
A		86,2	N	8	(435,91)				

Tabelle 20.

2-[4'-(Benzo[b]furan-2-yl)-stilben-4-yl]-
4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



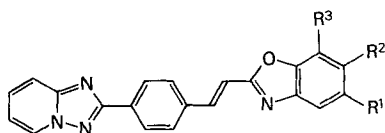
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
20.1	H	H	16,9	6	359-360	$C_{28}H_{19}N_3O$ (413,45)	371	8,20	434	0,72
G			8,5	N	9/5		390	5,70		
20.2	Cl	H	59,3	7	358-359	$C_{28}H_{18}ClN_3O$ (477,92)	371	8,80	406	0,78
G			32,4	B	9/5		390	5,90		
20.3	CH ₃	H	42,9	10	344-345	$C_{29}H_{21}N_3O$ (427,48)	372	8,00	442	0,78
G			21,1	K	9/5/8					

Tabelle 20 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
20.4 G	H	CH ₃	41,0 14,1	10 K	327-328 9/5/8	C ₂₉ H ₂₁ N ₃ O (427,48)	374	7,78	449	0,76
20.5 G	CH ₃	CH ₃	29,5 11,3	10 K	348-349 9/5/8	C ₃₀ H ₂₃ N ₃ O (441,51)	375	7,70	451	0,77
20.6 G	OCH ₃	H	42,9 20,3	7 N	315-316 9/5	C ₂₉ H ₂₁ N ₃ O ₂ (443,48)	373	8,20	444	0,78
20.7 G	C ₆ H ₅	H	63,4 24,5	9 N	297-298 9/5/8	C ₃₄ H ₂₃ N ₃ O (489,55)	373 392	8,58 5,77	436	0,77

Tabelle 21.

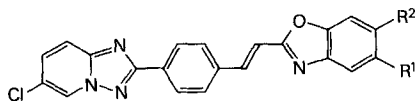
2-{p-[β -(Benzoxazol-2-yl)-vinyl]-phenyl}-
4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
21.1 H	H	H	H	79,9 57,7	8 N	334-335 9/5/8	C ₂₁ H ₁₄ N ₄ O (338,35)	340 353	5,30 5,30	385 405 425	0,10
21.2 H	Cl	H	H	64,5 56,6	5 K	341-342 9/5	C ₂₁ H ₁₃ ClN ₄ O (372,81)	343 356	5,68 5,77	410 432	0,04
21.3 H	CH ₃	H	H	72,4 56,8	5 N+B 8	313-314	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O (352,38)	343 357	5,35 5,42	412	0,22
21.4 H	H	CH ₃	H	96,5 78,1	8 N	286-287 8	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O (352,38)	342 357	5,22 5,27	416 436	0,33
21.5 H	CH ₃	CH ₃	H	46,4 34,2	9 K	322-323 8	C ₂₃ H ₁₈ N ₄ O (366,41)	347 361	5,28 5,38	426	0,54
21.6 H	CH ₃	H	CH ₃	60,1 43,7	8 K	271-272 8	C ₂₃ H ₁₈ N ₄ O (366,41)	344 358	5,23 5,30	415	0,32
21.7 H	OCH ₃	H	H	73,4 58,4	6 N	268-269 8	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O ₂ (368,38)	353	4,62	464	0,62
21.8 H	C ₆ H ₅	H	H	89,4 67,1	8 N	301-302 9/5	C ₂₇ H ₁₈ N ₄ O (414,45)	346 359	5,60 5,75	439	0,34
21.9 H	H	C ₆ H ₅	H	71,3 53,1	6 N	289-290 8	C ₂₇ H ₁₈ N ₄ O (414,45)	356	5,90	450	0,60

Tabelle 22.

2-{p-[β -(Benzoxazol-2-yl)-vinyl]-
phenyl}-6-chlor-4H-1,2,4-triazolo-
[1,5-a]pyridin-Derivate



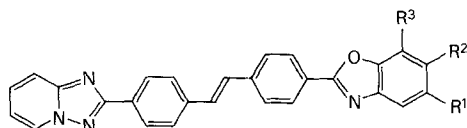
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
22.1 H	H	H	60,7 10,2	8 N	324-325 8	C ₂₁ H ₁₃ ClN ₄ O (372,81)	342 355	5,60 5,70	387 408 429	0,12

Tabelle 22 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
22.2 H	Cl	H	71,1 29,4	8 K	> 360 9/8	C ₂₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O (407,26)	345 357	5,75 5,90	410' 431	0,06
22.3 H	CH ₃	H	50,8 10,4	8 K	343–344 8	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₄ O (386,84)	343 357	5,50 5,65	414	0,27
22.4 H	H	CH ₃	59,3 23,6	9 N	328–329 9/5	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₄ O (386,84)	344 358	5,33 5,40	418	0,41
22.5 H	OCH ₃	H	58,2 8,5	9 K	309–310 7	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₄ O ₂ (402,84)	353 365	4,73 4,70	466	0,61
22.6 H	C ₆ H ₅	H	74,8 48,7	8 N	287–288 9/5	C ₂₇ H ₁₇ ClN ₄ O (448,91)	347 360	5,78 5,99	440	0,42
22.7 H	H	C ₆ H ₅	66,9 31,2	9 N	280–281 8	C ₂₇ H ₁₇ ClN ₄ O (448,91)	357	6,03	452	0,62

Tabelle 23.

2-[4'-(Benzoxazol-2-yl)-stilben-4-yl]-4H-
1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



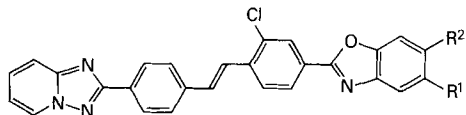
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
23.1 F	H	H	H	72,5 65,2	6 N	> 360 9/5	C ₂₇ H ₁₈ N ₄ O (414,45)	363 385	8,25 5,50	399 422'	0,67
23.2 F	Cl	H	H	58,0 51,3	6 N	342–343 9/5	C ₂₇ H ₁₇ ClN ₄ O (448,91)	367 385	8,40 5,65	426	0,73
23.3 F	Cl	H	CH ₃	56,2 37,2	6 N	309–310 9/5/8	C ₂₈ H ₁₉ ClN ₄ O (462,94)	367 386	8,26 4,95	426	0,63
23.4 F	CH ₃	H	H	77,1 65,4	6 K	324–325 9/5	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O (428,47)	367 386	8,30 5,50	400 423'	0,69
23.5 F	H	CH ₃	H	67,6 75,2	6 K	322–323 9/5	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O (428,47)	368 386	8,26 5,37	400 423' 445	0,75
23.6 F	H	H	CH ₃	67,8 61,9	5 N	286–287 9/5	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O (428,47)	365 385	8,15 5,30	399 422'	0,70
23.7 F	CH ₃	CH ₃	H	65,6 55,6	6 K	> 360 9/5	C ₂₉ H ₂₂ N ₄ O (442,50)	369 387	8,20 5,30	403 426'	0,81
23.8 F	CH ₃	H	CH ₃	61,1 55,1	7 N	275–276 8	C ₂₉ H ₂₂ N ₄ O (442,50)	368 387	8,18 5,35	400 423' 445	0,81
23.9 F	Pr	H	H	70,2 64,7	6 N	273–274 8	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O (456,52)	367 387	8,35 5,45	400 423' 444	0,79
23.10 F	i-Pr	H	H	61,4 57,0	6 B	269–270 8	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O (456,52)	366 384	8,40 5,60	400 423'	0,69

Tabelle 23 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
23.11 F	<i>t</i> -Bu	H	H	75,5 71,3	5 N	317-318 9/5	C ₃₁ H ₂₆ N ₄ O (470,55)	367 387	8,34 5,47	400 423' 445	0,77
23.12 F	<i>t</i> -Bu	H	CH ₃	64,0 55,7	6 N	251-252 8/5	C ₃₂ H ₂₈ N ₄ O (484,58)	368 388	8,20 5,30	400 423' 445	0,82
23.13 F	CH ₃	H	<i>t</i> -Bu	72,3 54,8	6 N	303-304 8	C ₃₂ H ₂₈ N ₄ O (484,58)	367 386	8,20 5,30	400 423' 445	0,81
23.14 F	Benzyl	H	H	73,4 63,5	6 N	296-297 9/5	C ₃₄ H ₂₄ N ₄ O (504,56)	367 389	8,55 5,65	400 423'	0,69
23.15 F	Cyclo- hexyl	H	H	84,7 76,6	6 N	298-299 9/5	C ₃₃ H ₂₈ N ₄ O (496,59)	366 384	8,30 5,45	401 424'	0,75
23.16 F	OCH ₃	H	H	81,8 72,1	6 N	272-273 8	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ (444,47)	370	8,05	404 428'	0,77
23.17 F	C ₆ H ₅	H	H	76,5 69,4	6 K	327-328 9/5	C ₃₃ H ₂₂ N ₄ O (490,57)	369 389	8,75 5,85	403 425'	0,78
23.18 F	H	C ₆ H ₅	H	80,6 70,4	6 N	338-339 9/5	C ₃₃ H ₂₂ N ₄ O (490,57)	373	8,75	410 435'	0,77

Tabelle 24.

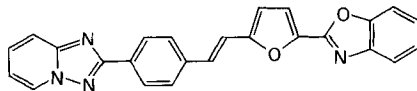
2-[4'-(Benzoxazol-2-yl)-2'-chlor-stilben-4-yl]-4H-1,2,4-triazolo [1,5-a]pyridin-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
24.1 C	H	H	91,5 83,0	6 N	330-331 9/5	C ₂₇ H ₁₇ ClN ₄ O (448,91)	367	6,15	432	0,39
24.2 C	CH ₃	CH ₃	89,3 74,6	7 N	318-319 9/5/8	C ₂₉ H ₂₁ ClN ₄ O (476,97)	371	6,90	413 436'	0,60
24.3 C	<i>t</i> -Bu	H	100 71,3	10 N	324-325 9/5/8	C ₃₁ H ₂₅ ClN ₄ O (505,02)	368	6,76	411 433'	0,49
24.4 C	H	C ₆ H ₅	77,1 66,7	6 N	287-288 9/5/8	C ₃₃ H ₂₁ ClN ₄ O (525,01)	373	7,45	423 445'	0,64

Tabelle 25.

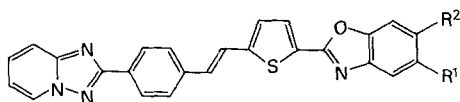
2-[p-[β-(5-(Benzoxazol-2-yl)-fur-2-yl)-vinyl]-phenyl]-4H-1,2,4-triazolo [1,5-a]pyridin



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
25.1 F		44,6 40,8	7 K	279-280 9/5	C ₂₅ H ₁₆ N ₄ O ₂ (401,41)	387 408	6,40 4,20	421 447'	0,71

Tabelle 26.

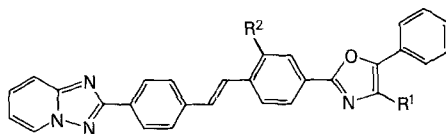
2-[p-[β-(5-(Benzoaxazol-2-yl)-thien-2-yl)-vinyl]-phenyl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
26.1	H	H	80,9	10	282–283	C ₂₅ H ₁₆ N ₄ OS	395	6,50	437	0,34
F			70,2	K	9/5	(420,49)			462 ⁺	
26.2	CH ₃	H	80,6	10	284–285	C ₂₆ H ₁₈ N ₄ OS	398	6,60	438	0,33
F			62,2	K	9/5	(434,52)			464 ⁺	
26.3	CH ₃	CH ₃	91,5	10	277–278	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ OS	400	6,65	442	0,35
F			78,1	N	9/5	(448,54)			468 ⁺	
26.4	H	C ₆ H ₅	85,7	10	279–280	C ₃₁ H ₂₀ N ₄ OS	405	7,10	450	0,41
F			73,6	B	9/5	(496,59)			478 ⁺	

Tabelle 27.

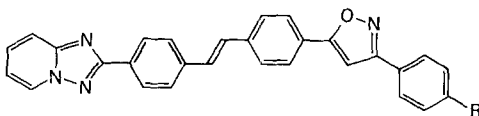
2-[4'-(5-Phenyl-oxazol-2-yl)-stilben-4-yl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II		III	IV	VI	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
27.1	H	H	52,3	7	259–260	C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O	372	7,65	436	0,76
F			37,5	N	8	(440,48)				
27.2	C ₆ H ₅	H	63,0	6	276–277	C ₃₅ H ₂₄ N ₄ O	371	7,08	449	0,74
F			46,5	N	9/5	(516,57)				
27.3	C ₆ H ₅	Cl	98,0	6	275–276	C ₃₅ H ₂₃ ClN ₄ O	372	6,25	469	0,64
C			93,6	N	8	(551,05)				

Tabelle 28.

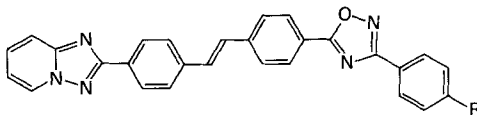
2-[4'-(3-Phenyl-isoxazol-5-yl)-stilben-4-yl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
28.1	H	45,4	5	284–285	C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O	356	7,95	389	0,74
F		39,8	N	8	(440,48)	374	5,20	410'	
28.2	Cl	49,6	6	275–276	C ₂₉ H ₁₉ ClN ₄ O	356	7,70	390	0,75
F		24,3	N	8	(474,95)	375	5,10	412'	
28.3	OCH ₃	33,0	8	280–281	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₂	356	7,81	389	0,75
F		29,8	N	8	(470,51)	374	5,07	411'	
28.4	C ₆ H ₅	63,9	9	349–350	C ₃₅ H ₂₄ N ₄ O	356	8,10	390	0,72
F		16,7	N	9/5	(516,57)	373	5,30	412'	

Tabelle 29.

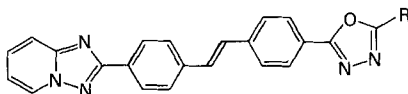
2-[4'-(3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-stilben-4-yl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
29.1	H	75,9	4	287-288	C ₂₈ H ₁₉ N ₅ O	355	7,00	424	0,54
F		73,7	N	9/5	(441,47)				
29.2	Cl	68,4	5	286-287	C ₂₈ H ₁₈ ClN ₅ O	356	7,00	426	0,54
F		62,1	N	9/5	(475,94)				
29.3	CH ₃	93,4	5	259-260	C ₂₉ H ₂₁ N ₅ O	357	7,10	423	0,55
F		86,8	N	9/5	(455,50)				
29.4	<i>t</i> -Bu	96,6	1	296-297	C ₃₂ H ₂₇ N ₅ O	355	7,23	424	0,55
F		86,5	B	9/5	(497,58)				
29.5	OCH ₃	97,7	5	274-275	C ₂₉ H ₂₁ N ₅ O ₂	355	7,20	424	0,54
F		92,4	N	9/5	(471,50)				
29.6	C ₆ H ₅	100	5	287-288	C ₃₄ H ₂₃ N ₅ O	356	7,50	426	0,56
F		95,7	N	9/5	(517,56)				

Tabelle 30.

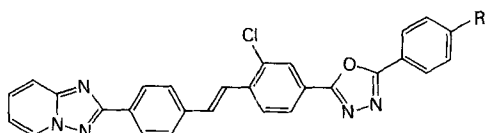
2-[4'-(5-Aryl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-stilben-4-yl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
30.1	C ₆ H ₅	76,4	7	280-281	C ₂₈ H ₁₉ N ₅ O	357	7,75	415	0,73
F		64,6	N	9/5/8	(441,47)				
30.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	75,8	6	322-323	C ₂₈ H ₁₈ ClN ₅ O	359	7,98	418	0,73
F		70,5	N	9/5	(475,94)				
30.3	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	77,1	6	267-268	C ₂₉ H ₂₁ N ₅ O	359	7,74	415	0,74
F		63,7	N	9/5	(455,50)				
30.4	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	65,4	5	322-323	C ₃₂ H ₂₇ N ₅ O	360	8,00	416	0,75
F		53,3	N + B	9/5	(497,58)				
30.5	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	67,9	2	283-284	C ₂₉ H ₂₁ N ₅ O ₂	358	7,50	394	0,73
F		44,6	N	9/5	(471,50)			415	
30.6	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	66,9	6	255-256	C ₂₉ H ₂₁ N ₅ O ₂	358	7,85	416	0,73
F		60,0	N	9/5	(471,50)				
30.7	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	64,7	6	277-278	C ₂₉ H ₂₁ N ₅ O ₂	361	8,00	395	0,77
F		55,2	N	9/5	(471,50)			417	
30.8	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	79,3	6	323-324	C ₃₄ H ₂₃ N ₅ O	363	8,70	420	0,74
F		68,7	N	9/5	(517,56)				
30.9	Naphthyl-(1)	71,3	6	282-283	C ₃₂ H ₂₁ N ₅ O	362	7,65	423	0,75
F		50,9	N	9/5/8	(491,55)				
30.10	Naphthyl-(2)	76,4	6	296-297	C ₃₂ H ₂₁ N ₅ O	362	8,25	420	0,74
F		66,2	N	9/5/8	(491,55)				

Tabelle 31.

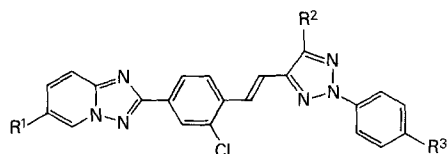
2-[2'-Chlor-4'-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-stilben-4-yl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
31.1 C	H	97,9 86,1	6 N	322-323 9/5	C ₂₈ H ₁₈ ClN ₅ O (475,94)	361	5,95	427	0,30
31.2 C	Cl	92,1 68,4	7 K	347-348 9/5	C ₂₈ H ₁₇ Cl ₂ N ₅ O (510,38)	360	6,10	432	0,31
31.3 C	OCH ₃	94,3 71,3	7 K	314-315 9/5	C ₂₉ H ₂₀ ClN ₅ O ₂ (506,97)	362	6,75	428	0,41
31.4 C	C ₆ H ₅	92,0 68,3	6 N	327-328 9/5	C ₃₄ H ₂₂ ClN ₅ O (552,04)	363	7,35	430	0,39

Tabelle 32.

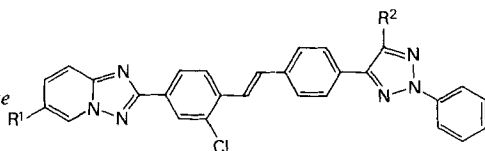
2-{2-Chlor-4-[[β -(2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-vinyl]-phenyl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate
Schiff'sche Basen s. [8].



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
32.1 A	H	H	H	82,9 71,6	8 N	275-276 8	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₆ (398,86)	337	5,10	403	0,64
32.2 A	CH ₃	H	H	84,9 70,4	8 N	263-264 8	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₆ (412,89)	337	5,15	403	0,65
32.3 A	H	CH ₃	H	51,0 44,9	2 N	266-267 7	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₆ (412,89)	343	4,80	415	0,62
32.4 A	CH ₃	CH ₃	H	44,6 38,7	2 N	230-231 7	C ₂₄ H ₁₉ ClN ₆ (426,91)	345	5,00	415	0,58
32.5 A	H	C ₆ H ₅	H	46,4 40,1	2 N	270-271 7	C ₂₈ H ₁₉ ClN ₆ (474,96)	347	4,25	422	0,66
32.6 B	H	H	OCH ₃	60,7 51,4	8 N	250-251 8	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₆ O (428,88)	344	4,70	459	0,76

Tabelle 33.

2-[2-Chlor-4'-(2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-stilben-4-yl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate
Schiff'sche Basen s. [8] [10].



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
33.1 C	H	H	94,9 78,1	5 N	264-265 9/5	C ₂₈ H ₁₉ ClN ₆ (474,96)	356	6,70	422	0,46
33.2 B	CH ₃	H	85,7 61,5	5 N	242-243 7	C ₂₉ H ₂₁ ClN ₆ (488,98)	357	6,79	400 420	0,51

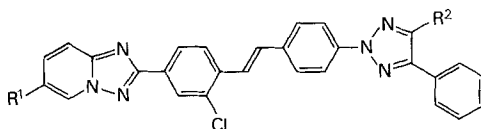
Tabelle 33 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
33.3 B	H	Cl	59,1 49,2	6 N	236-237 8	C ₂₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₆ (509,40)	350	5,95	396 418'	0,56
33.4 A	H	C ₆ H ₅	83,6 47,3	3 N	226-227 8	C ₃₄ H ₂₃ ClN ₆ (551,05)	348	6,00	424	0,53

Tabelle 34.

2-[2-Chlor-4'-(4-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)-stilben-4-yl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate

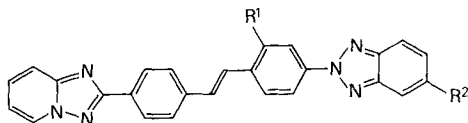
Schiff'sche Basen s. [8] [10].



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
34.1 B	H	H	88,6 75,9	6 N	291-292 9/5/8	C ₂₈ H ₁₉ ClN ₆ (474,96)	358	6,65	424	0,43
34.2 B	CH ₃	H	89,3 52,9	9 K	226-227 7	C ₂₉ H ₂₁ ClN ₆ (488,98)	358	6,95	423	0,48
34.3 A	H	Cl	63,0 55,1	6 N	290-291 8	C ₂₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₆ (509,40)	359	6,68	400 423'	0,52
34.4 A	H	C ₆ H ₅	50,9 34,5	6 N	266-267 9/5	C ₃₄ H ₂₃ ClN ₆ (551,05)	361	7,10	428	0,50

Tabelle 35.

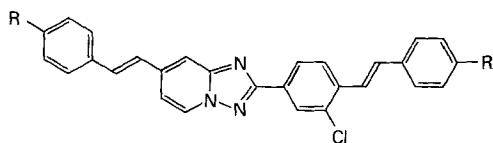
2-[4'-(2H-Benzotriazol-2-yl)-stilben-4-yl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
35.1 G	H	H	56,7 25,3	6 N	> 360 9/5	C ₂₆ H ₁₈ N ₆ (414,45)	365	7,20	448	0,71
35.2 C	Cl	H	99,8 92,6	6 N	349-350 9/5	C ₂₆ H ₁₇ ClN ₆ (448,92)	366	6,30	447	0,67
35.3 C	Cl	OCH ₃	98,9 83,1	10 N	282-283 9/5	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94)	372	6,72	436	0,65

Tabelle 36.

2-(2-Chlor-stilben-4-yl)-7-styryl-
4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
36.1	H	78,3	1	219–220	$C_{28}H_{20}ClN_3$	335	7,60	398	0,31
J		64,5	N	7	(433,94)				
36.2	OCH_3	70,0	6	182,5–183	$C_{30}H_{24}ClN_3O_2$	359	8,40	434	0,06
J		45,3	N	7	(493,99)				
36.3	C_6H_5	94,9	6	272–273	$C_{40}H_{28}ClN_3$	360	8,80	423	0,43
J		54,6	K	9/5	(586,14)				

Experimenteller Teil

Allgemeines. – S. [1]. Für die mit UV.-Licht eingeleiteten Reaktionen (s. Vorschriften A und B) wurde als Lichtquelle ein 300 W Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler vom Typ Q 81 der Firma Hanau verwendet, der sich ca. 10 cm ausserhalb des Reaktionsgefässes befand. Von allen in den Tabellen 1–36 und 37–40 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, Elektronenspektren sowie die Fluoreszenzspektren in der physikalischen Abteilung (unter der Leitung der Herren Dres. H. Fuhrer, H. Hürzeler und H.-R. Stadelmann) der Ciba-Geigy AG, Werk Klybeck, durchgeführt bzw. aufgenommen.

1. Styryl- bzw. -Stilbenyl-Derivate. – Mit den Herstellungsvorschriften A–J werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften hergestellten Verbindungen s. Tabellen 1–36. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Die Rohprodukte wurden 2–3mal umkristallisiert.

Vorschrift A. 2-(2-Chlor-4'-phenyl-stilben-4-yl)-6-methyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin (**18.2**). 2,58 g (0,01 mol) 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-6-methyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin (**Z 9**), 2,92 g (0,01 mol) der Schiff'schen Base aus 4-Formyl-biphenyl und *p*-Chloranilin und 2,5 g ($\sim 0,04$ mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid 1 Std. bei 20–30° unter Stickstoff verrührt. Während den ersten 10 Min. bestrahlt man das Gemisch mit UV.-Licht von Wellenlängen über 300 nm, wobei die Farbe von gelb nach violett wechselt. Nach Zugabe von 400 ml Methanol wird auf -10° abgekühlt, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit 100 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 4,1 g (97,4%) **18.2** als blassgelbes Pulver vom Smp. 266–267°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,52 g (83,4%) blassgelbe, feine Nadelchen vom Smp. 273–274°. – UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tabelle 18.

$C_{27}H_{20}ClN_3$ (421,93) Ber. C 76,86 H 4,78 N 9,96% Gef. C 76,58 H 4,80 N 9,99%

Vorschrift B. 2-Phenyl-7-{ β -[*p*-(4-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)-phenyl]-vinyl}-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin (**14.1**) 2,09 g (0,01 mol) 7-Methyl-2-phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin (**Z 3**), 3,59 g (0,01 mol) der Schiff'schen Base aus 2-(*p*-Formyl-phenyl)-4-phenyl-2H-1,2,3-triazol und *o*-Chloranilin [8] und 2,5 g ($\sim 0,04$ mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid nach Vorschrift A umgesetzt: 4,25 g (96,5%) **14.1** als gelbes Pulver vom Smp. 288–289°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Dimethylformamid: 3,54 g (80,4%) helle, grünstichig-gelbe, feine Kristalle vom Smp. 289–290°. – UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tabelle 14.

$C_{28}H_{20}N_6$ (440,49) Ber. C 76,34 H 4,58 N 19,08% Gef. C 76,27 H 4,61 N 18,93%

Vorschrift C. 7-{ β -[2-Chlor-4-(5-(*p*-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-phenyl]-vinyl}-2-phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin (**11.3**). 3,01 g (0,01 mol) 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-5-(*p*-methoxy-

phenyl)-1,3,4-oxadiazol [9], 3,33 g (0,01 mol) der *Schiff*'schen Base **Z 23** aus 7-Formyl-2-phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin und *o*-Chloranilin und 2,5 g (~0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid 1 Std. bei 25–30° verrührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 3,21 g (63,4%) **11.3** als hellbeiges Pulver vom Smp. 293–294°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Dimethylformamid: 2,2 g (43,5%) blassgelbe, feine Kristalle vom Smp. 296–297°. – UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 11*.

$C_{29}H_{20}ClN_5O_2$ (506,97) Ber. C 68,90 H 3,98 N 13,81% Gef. C 68,83 H 4,14 N 13,90%

Vorschrift D. 2-Phenyl-7-[β -(*p*-(3-(*p*-biphenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-phenyl)-vinyl]-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**10.5**). 3,12 g (0,01 mol) 3-(*p*-Biphenyl)-5-(*p*-tolyl)-1,2,4-oxadiazol [10], 3,33 g (0,01 mol) der *Schiff*'schen Base **Z 23** aus 7-Formyl-2-phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin und *o*-Chloranilin und 5,0 g (~0,08 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid 1 Std. bei 25–30° verrührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 1,6 g (30,9%) **10.5** als grau-beiges Pulver vom Smp. 290–291°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Dimethylformamid: 1,4 g (27,1%) blassgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 293–294°. – UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 10*.

$C_{34}H_{23}N_5O$ (517,56) Ber. C 78,90 H 4,48 N 13,53% Gef. C 78,67 H 4,42 N 13,75%

Vorschrift E. 2-(*p*-Biphenyl)-7-[β -(dibenzofuran-3-yl)-vinyl]-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**6.4**). 2,85 g (0,01 mol) 2-(*p*-Biphenyl)-7-methyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**Z 7**), 3,06 g (0,01 mol) der *Schiff*'schen Base aus 3-Formyldibenzofuran und *p*-Chloranilin [5] und 2,5 g (~0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 15 Min. auf 40° erwärmt und 1 Std. bei 40–45° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 3,87 g (83,6%) **6.4** als hellbeiges Pulver vom Smp. 273–274°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Dimethylformamid: 3,29 g (71,1%) blassgelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 270–271°. – UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 6*.

$C_{32}H_{21}N_3O$ (463,51) Ber. C 82,92 H 4,57 N 9,07% Gef. C 82,84 H 4,51 N 8,88%

Vorschrift F. 2-[4'-(5-(*t*-Butyl)-benzoxazol-2-yl)-stilben-4-yl]-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**23.11**). 2,65 g (0,01 mol) 2-(*p*-Tolyl)-5-(*t*-butyl)-benzoxazol [2], 3,33 g (0,01 mol) der *Schiff*'schen Base **Z 14** aus 2-(*p*-Formyl-phenyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin und *o*-Chloranilin und 2,5 g (~0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid nach Vorschrift E umgesetzt: 3,55 g (75,5%) **23.11** als nahezu farblose, feine Kristalle vom Smp. 317–318°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Dimethylformamid: 3,35 g (71,3%) blass grünstichig-gelbe, glänzende, verfilzte Nadelchen; Smp. unverändert. – UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 23*.

$C_{31}H_{26}N_4O$ (470,55) Ber. C 79,12 H 5,57 N 11,91% Gef. C 79,30 H 5,75 N 12,01%

Vorschrift G. 2-[4'-(5-Chlor-benzo[*b*]furan-2-yl)-stilben-4-yl]-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**20.2**). 2,43 g (0,01 mol) 5-Chlor-2-(*p*-tolyl)-benzo[*b*]furan [11], 3,33 g (0,01 mol) der *Schiff*'schen Base **Z 14** aus 2-(*p*-Formyl-phenyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin und *o*-Chloranilin und 2,24 g (0,02 mol) Kalium-*t*-butylat werden in 80 ml Dimethylformamid nach Vorschrift C umgesetzt: 2,65 g (59,3%) **20.2** als orange-gelbe, feine Kristalle vom Smp. 334–336°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Dimethylformamid: 1,45 g (32,4%) grünstichig-gelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 358–359°. – UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 20*.

$C_{28}H_{18}ClN_3O$ (447,92) Ber. C 75,08 H 4,05 N 9,38% Gef. C 74,78 H 4,16 N 9,53%

Vorschrift H. 2-[β -(6-Methyl-benzoxazol-2-yl)-vinyl]-phenyl]-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**21.4**). 1,47 g (0,01 mol) 2,6-Dimethylbenzoxazol [2], 3,33 g (0,01 mol) der *Schiff*'schen Base **Z 14** aus 2-(*p*-Formyl-phenyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin und *o*-Chloranilin und 1,08 g (0,02 mol) Natriummethylat werden in 80 ml Dimethylformamid 1 Std. bei 20–25° verrührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 3,4 g (96,5%) **21.4** als blassgelbes, feinkristallines Pulver vom Smp. 284–285°. Nach

3maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 2,75 g (78,1%) blassgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 286–287°. – UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 21*.

$C_{22}H_{16}N_4O$ (352,38) Ber. C 74,98 H 4,58 N 15,90% Gef. C 75,23 H 4,53 N 15,80%

Vorschrift J. 2-(2-Chlor-stilben-4-yl)-7-styryl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**36.1**). 1,29 g (0,005 mol) 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-7-methyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**Z 10**), 3,24 g (0,015 mol) der Schiff'schen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 2,5 g (~0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid nach *Vorschrift E* umgesetzt: 1,7 g (78,3%) **36.1** als hellbeiges Pulver vom Smp. 217–218°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 1,4 g (64,5%) farblose, verfilzte Nadelchen vom Smp. 219–220°. – UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 36*.

$C_{28}H_{20}ClN_3$ (433,94) Ber. C 77,50 H 4,56 N 9,69% Gef. C 77,77 H 4,78 N 9,86%

2. Zwischenprodukte der 4*H*-1,2,4-Triazolo[1,5-*a*]pyridin-Reihe. – Die methylsubstituierten 2-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin-Derivate (s. *Tabellen 37* und *38*) wurden durch oxydativen Ringschluss entsprechender methylsubstituierter *N*-(Pyrid-2-yl)-benzamidine in Eisessig mittels Bleitetraacetat nach [3] hergestellt.

Die als Ausgangsverbindungen benötigten methylsubstituierten *N*-(Pyrid-2-yl)-benzamidine wurden nach [4] aus entsprechend substituierten 2-Aminopyridinen und Benzonitrilen mittels Aluminiumchlorid (im Falle des *p*-Methoxybenzonitrils mittels Zinkchlorid) erhalten.

Vorschrift K. 2-(*p*-Brommethyl-phenyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**Z 12**). 41,85 g (0,2 mol) 2-(*p*-Tolyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**Z 1**) werden bei 50° in 1200 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Danach gibt man 37,4 g (0,21 mol) *N*-Bromsuccinimid und 1 g Dibenzoylperoxid zu und erwärmt unter gutem Rühren und Belichten mit einer 400 W Lampe allmählich zum Sieden. Man hält das Gemisch 4 Std. unter Rückfluss, kühlt danach auf 20° ab und nutscht das ausgefallene Produkt ab. Durch Waschen mit viel Wasser wird das Succinimid entfernt und das Nutschgut getrocknet: 39,2 g (68%) **Z 12** als hellbeiges Pulver vom Smp. 192–193°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol: 32,3 g (56,1%) nahezu farblose, glänzende Nadelchen vom Smp. 195,5–196°.

$C_{13}H_{10}BrN_3$ Ber. C 54,19 H 3,50 Br 27,73 N 14,58%
(288,15) Gef. „ 53,90 „ 3,69 „ 27,75 „ 14,57%

Vorschrift L. 2-(*p*-Formylphenyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**Z 13**). In eine Lösung von 2,3 g (0,1 mol) Natrium in 450 ml abs. Äthanol werden 11,6 g (0,13 mol) 2-Nitropropan bei etwa 30° eingetragen und nach 1 Std. Rühren eine Lösung von 28,8 g (0,1 mol) 2-(*p*-Brommethyl-phenyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**Z 12**) in 290 ml Dimethylformamid gegeben. Das Gemisch wird anschliessend auf 50° erwärmt, danach 20 Std. ohne äusseres Erwärmen gerührt und schliesslich auf –10° abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit kaltem Methanol gewaschen und getrocknet: 19,3 g (86,5%) **Z 13** als blassgelbes Pulver vom Smp. 243–244°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid: 14,67 g (65,7%) nahezu farblose, glänzende Nadelchen vom Smp. 246–247°.

$C_{13}H_9N_3O$ Ber. C 69,94 H 4,06 N 18,83 O 7,17%
(223,23) Gef. „ 69,79 „ 4,30 „ 18,90 „ 7,38%

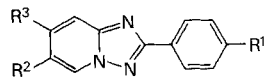
Vorschrift M. 2-[4-(*o*-Chlorphenylimino-methyl)-phenyl]-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**Z 14**). 22,32 g (0,1 mol) 2-(*p*-Formylphenyl)-4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyridin (**Z 13**), 14,03 g (0,11 mol) *o*-Chloranilin und 1 g Borsäure werden in 350 ml Xylol während 2 Std. unter Rückfluss und unter Abdestillieren des gebildeten Wassers erwärmt. Man kühlt auf 60°, gibt 450 ml Methanol zu und kühlt weiter auf –10° ab. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 100 ml kaltem Methanol gewaschen und getrocknet: 26,3 g (79,1%) **Z 14** als hellbeiges Pulver vom Smp. 135–136°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol: 22,2 g (66,7%) blassgelbe, glänzende Nadelchen; Smp. unverändert.

$C_{19}H_{13}ClN_4$ Ber. C 68,57 H 3,94 Cl 10,65 N 16,84%
(332,80) Gef. „ 68,38 „ 4,05 „ 10,86 „ 16,90%

Tabelle 37.

Methylsubstituierte 2-Phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate

Nach [3] hergestellt.



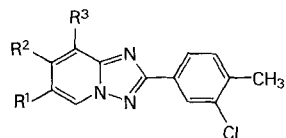
I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 1	CH ₃	H	H	78,9 61,2	1 N	172,5–173 ^a) 7 + 3	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ (209,24)
Z 2	H	CH ₃	H	74,1 40,4	1 K	120,5–121 4	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ (209,24)
Z 3	H	H	CH ₃	71,6 59,3	1 N	143–143,5 3	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ (209,24)
Z 4	CH ₃	Cl	H	49,8 30,3	2 B	183,5–184 6	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₃ (243,70)
Z 5	CH ₃	H	CH ₃	88,7 70,7	2 N	181,5–182 3	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ (223,27)
Z 6	OCH ₃	H	CH ₃	41,8 18,9	1 K	167,5–168 3 + 1	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O (239,27)
Z 7	C ₆ H ₅	H	CH ₃	59,2 32,1	1 K	193–193,5 7	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ (285,33)

^a) Smp. 173° [3].

Tabelle 38.

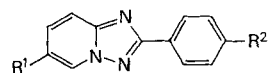
2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate

Nach [3] hergestellt.



I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 8	H	H	H	91,7 77,5	2 K	196–196,5 7	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₃ (243,70)
Z 9	CH ₃	H	H	75,7 58,2	3 B + N	180,5–181 7	C ₁₄ H ₁₂ ClN ₃ (257,72)
Z 10	H	CH ₃	H	96,3 80,2	2 N	202–203 7	C ₁₄ H ₁₂ ClN ₃ (257,72)
Z 11	H	H	CH ₃	95,2 60,4	2 K	153–153,5 7	C ₁₄ H ₁₂ ClN ₃ (257,72)

Tabelle 39.

2-Phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate

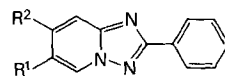
I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 12 K	H	CH ₂ Br	68,0 56,1	2 N	195,5–196 7	C ₁₃ H ₁₀ BrN ₃ (288,15)
Z 13 L	H	CHO	86,5 65,7	2 N	246–247 5	C ₁₃ H ₉ N ₃ O (223,23)

Tabelle 39 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 14 M	H		79,1 66,7	8 N	135–136 2	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₄ (332,80)
Z 15 K	Cl	CH ₂ Br	73,3 61,3	1 N	197,5–198 7	C ₁₃ H ₉ BrClN ₃ (322,59)
Z 16 L	Cl	CHO 	76,1 63,9	1 N	243–244 5	C ₁₃ H ₈ ClN ₃ O (257,68)
Z 17 M	Cl	CH=N 	94,9 70,3	8 B	197–197,5 7	C ₁₉ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ (367,24)

Tabelle 40.

2-Phenyl-4H-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyridin-Derivate



I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 18 K	CH ₂ Br	H	67,5 51,9	2 N	210–211 7	C ₁₃ H ₁₀ BrN ₃ (288,15)
Z 19 L	CHO 	H	66,2 59,7	8 N	218–219 5	C ₁₃ H ₉ N ₃ O (223,23)
Z 20 M	CH=N 	H	92,5 37,0	8 B	166–167 7	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₄ (332,80)
Z 21 K	H	CH ₂ Br	58,1 54,5	3 N + B	196–196,5 8	C ₁₃ H ₁₀ BrN ₃ (288,15)
Z 22 L	H	CHO 	68,2 58,2	1 N	209–210 7	C ₁₃ H ₉ N ₃ O (223,23)
Z 23 M	H	CH=N 	99,2 88,4	8 B	194,5–195 7	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₄ (332,80)

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J.-P. Pauchard & A. E. Siegrist, *Helv.* 61, 129 (1978).
- [2] A. E. Siegrist, *Helv.* 50, 906 (1967).
- [3] J. D. Bower & G. R. Ramage, *J. chem. Soc.* 1957, 4506.
- [4] P. Oxley, M. W. Partridge & W. F. Short, *J. chem. Soc.* 1947, 1110.
- [5] J. Garmatter & A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 945 (1974).
- [6] A. E. Siegrist & J.-P. Pauchard (Ciba-Geigy AG), Lux. Patentanmeldung vom 25.3.1977.
- [7] A. E. Siegrist, J.-P. Pauchard & B. de Sousa (Ciba-Geigy AG), Lux. Patentanmeldung vom 25.3.1977.
- [8] A. E. Siegrist, G. Kormány & G. Kabas, *Helv.* 59, 2469 (1976).
- [9] A. de Buman & A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 1352 (1974).
- [10] A. E. Siegrist, G. Kormány, G. Kabas & H. Schläpfer, *Helv.* 60, 2334 (1977).
- [11] A. E. Siegrist & H. R. Meyer, *Helv.* 52, 1282 (1969).