

BIBLIOGRAPHY

- [1] R. Glaser, U. Séquin, Ch. Tamm, L. Henning & R. Guggenheim, *Experientia* **30**, (1974), in press.
- [2] M. Laskowski, Sr., "The Enzymes", 3rd ed., Vol. 4, p. 313 (1971).
- [3] A. Bernardi & G. Bernardi, "The Enzymes", 3rd Ed., Vol. 4, p. 329 (1971).
- [4] M. Hoffer, *Chem. Ber.* **93**, 2777 (1960).
- [5] H. Schaller, G. Weimann, B. Lerch & H. G. Khorana, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3821 (1963).
- [6] W. Falk & Ch. Tamm, *Helv.* **55**, 1928 (1972).
- [7] A. M. Michelson & A. R. Todd, *J. chem. Soc.* **1953**, 95; J. P. Horwitz, J. A. Urbanski & J. Chua, *J. org. Chemistry*, **27**, 3300 (1962).
- [8] U. Séquin & Ch. Tamm, *Helv.* **55**, 1196 (1972).
- [9] P. T. Gilham & H. G. Khorana, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6212 (1958).
- [10] R. Lohrmann & H. G. Khorana, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 829 (1966).
- [11] I. Gregor, U. Séquin & Ch. Tamm, unpublished results.
- [12] R. L. Letsinger & K. K. Ogilvie, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 3350 (1969).
- [13] N. S. Kondo, H. M. Holmes, L. M. Stempel & P. O. P. Ts'o, *Biochemistry* **9**, 3479 (1970).
- [14] J. Sulston, R. Lohrmann, L. E. Orgel & H. T. Miles, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* **59**, 726 (1968).
- [15] P. S. Miller, K. N. Fang, N. S. Kondo & P. O. P. Ts'o, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 6657 (1971).
- [16] M. Ikehara, S. Uesugi & M. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.* **20**, 2394 (1972).
- [17] A. Holý & F. Šorm, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **34**, 3383 (1969).
- [18] A. Holý & F. Šorm, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **36**, 3282 (1971).
- [19] I. Tazawa, S. Tazawa, L. M. Stempel & P. O. P. Ts'o, *Biochemistry* **9**, 3499 (1970).
- [20] H. Pischel & A. Holý, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **34**, 89 (1969).
- [21] W. Zürcher, U. Séquin & Ch. Tamm, unpublished results.
- [22] H. Pischel & A. Holý, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **35**, 3584 (1970).
- [23] A. Holý, R. W. Bald & F. Šorm, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **37**, 592 (1972).
- [24] G. M. Richards, D. J. Tutas, W. J. Wechter & M. Laskowski, Sr., *Biochemistry* **6**, 2908 (1967).
- [25] A. Holý, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **38**, 100 (1973).
- [26] R. Glaser, U. Séquin & Ch. Tamm, *Helv.* **56**, 654 (1973).
- [27] H. G. Khorana & J. P. Vizsolyi, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 675 (1961).
- [28] L. R. Melby & D. R. Strobach, *J. org. Chemistry* **34**, 421 (1969).

8. Anil-Synthese

9. Mitteilung¹⁾

Über die Darstellung von in 4'-Stellung heterocyclisch substituierten 4-(2H-Arenotriazol-2-yl)-stilbenen

von A. E. Siegrist

Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe und Chemikalien,
CIBA-GEIGY AG, Basel

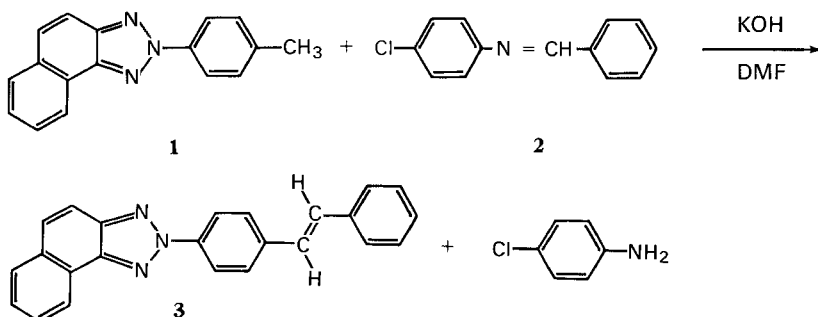
(8. XI. 73)

Zusammenfassung. Durch Umsetzung von Schiff'schen Basen aus 4-(2H-Arenotriazol-2-yl)-benzaldehyden und *p*-Chloranilin mit *p*-tolyl-substituierten Heterocyclen aromatischen Charakters mit mindestens einem Ring-Stickstoffatom können in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid die entsprechenden, in 4'-Stellung heterocyclisch substituierten 4-(2H-Arenotriazol-2-yl)-stilbene dargestellt werden («Anil-Synthese»).

In vorangehenden Arbeiten [2] [3] wurde über die Darstellung von 2-(Stilben-4-yl)-2H-naphtho[1,2-*d*]triazolen mit Hilfe der «Anil-Synthese» berichtet. So entsteht

¹⁾ 8. Mitt. siehe [1].

zum Beispiel aus 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol (**1**) und der *Schiff*'schen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin **2** in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von Kaliumhydroxid das 2-(Stilben-4-yl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol (**3**):



Analog können auch 2-(Stilben-4-yl)-2*H*-benzotriazole [2] [4] und 2-(Stilben-4-yl)-7-aryl-benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazole [1] aus den entsprechenden 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-benzotriazolen, bzw. 2-(*p*-Tolyl)-7-aryl-benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazolen gewonnen werden.

Neuerdings sind 2-(Stilben-4-yl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazole bekannt geworden, die in 4'-Stellung des Stilbens noch durch einen Benzoxazol-2-yl-Rest weiter substituiert sind. Solche Verbindungen eignen sich als optische Aufheller für Synthesefasern und Kunststoffe [5]–[7] sowie für photographische Zwecke [8]. Es stellt sich nun die Frage, ob diese 4-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-4'-(benzoxazol-2-yl)-stilbene nicht auch über den Weg der «Anil-Synthese» zugänglich wären.

Erste Versuche, das 4-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben (**6**) ausgehend von 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol (**1**) und der *Schiff*'schen Base aus 4-(Benzoxazol-2-yl)-benzaldehyd und *p*-Chloranilin nach dem oben vorgezeichneten Weg darzustellen, blieben zunächst ohne Erfolg. Eine «Anil-Synthese» konnte jedoch erreicht werden indem anstelle des 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazols (**1**) die entsprechende *Schiff*'sche Base aus 4-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-benzaldehyd und *p*-Chloranilin **4** als die eine Ausgangskomponente und 2-(*p*-Tolyl)-benzoxazol (**5**) als die andere Ausgangskomponente verwendet wurden. In Dimethylformamid und in Gegenwart von Kaliumhydroxid erhält man so das 4-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben (**6**) in guter Ausbeute:

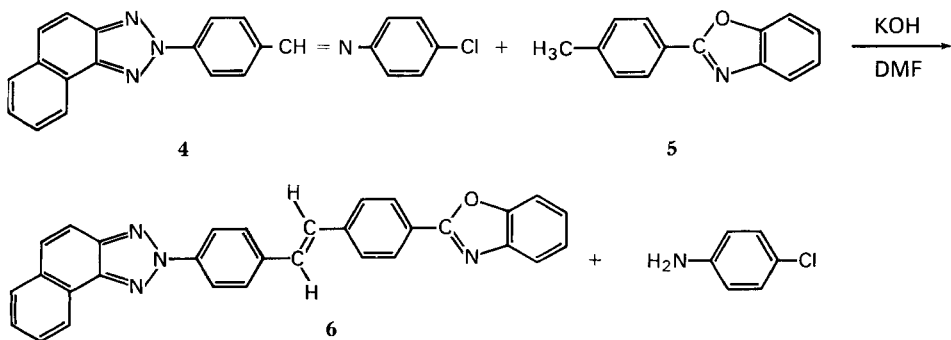
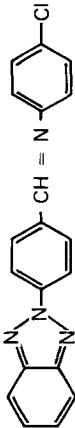
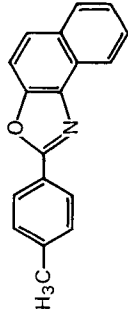
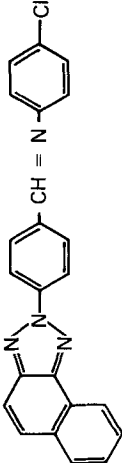
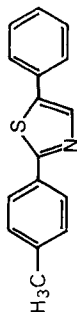
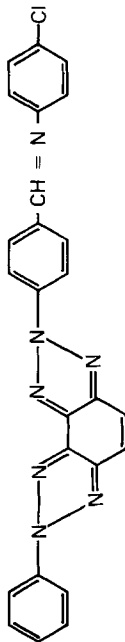
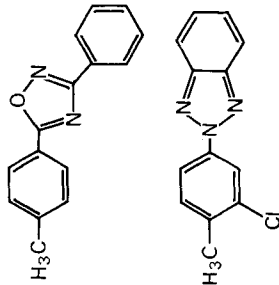
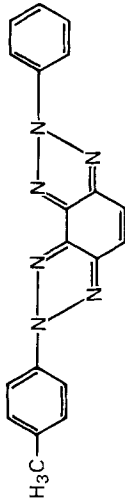
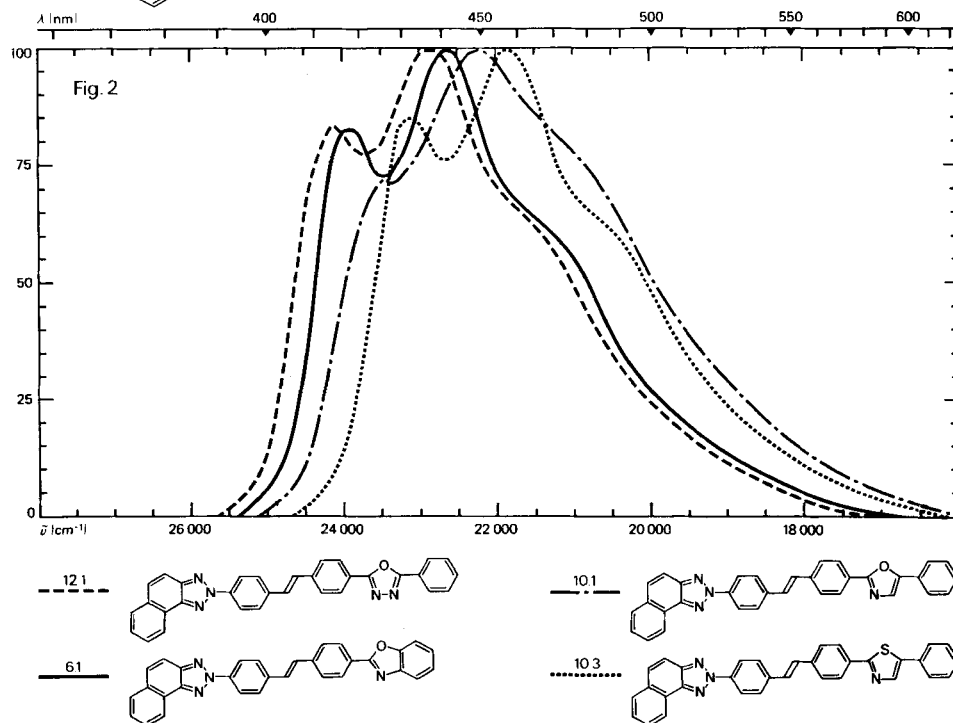
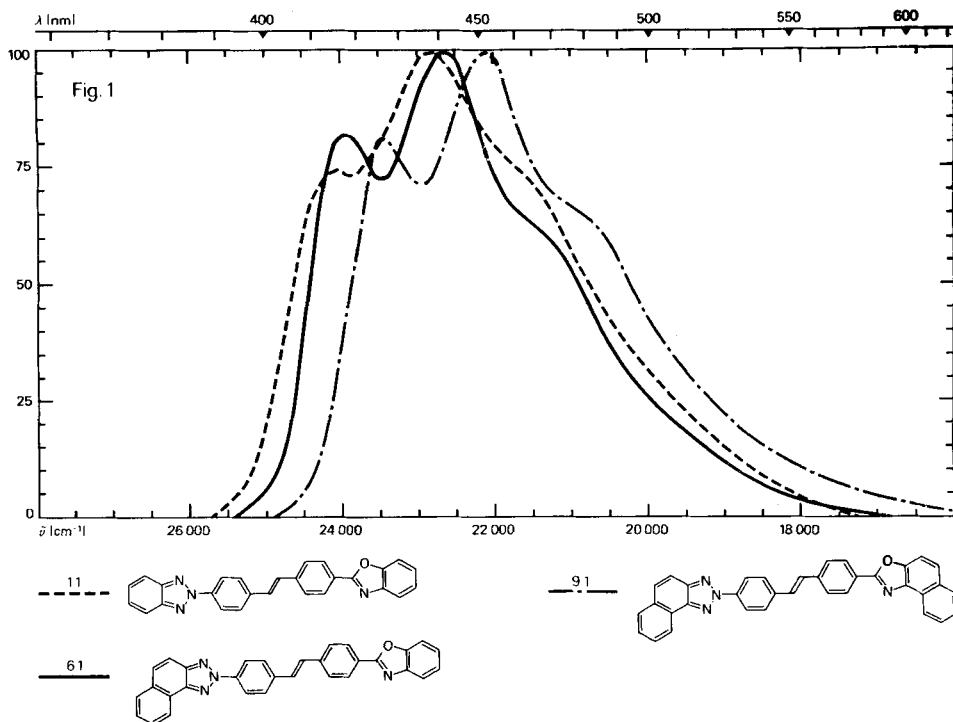


Tabelle 1. In Stilben-Verbindungen übergeführte Heterocyclen

Schiff'sche Basen	<i>p</i> -tolyl-substituierte Heterocyclen
	
	
	
	



In ähnlicher Weise können die in der Tabelle 1 in der linken Spalte aufgeführten *Schiff*'schen Basen mit den in der rechten Spalte angegebenen *p*-tolylsubstituierten Heterocyclen zu heterocyclisch substituierten Triazolyl-Derivaten des Stilbens umgesetzt werden (s. Herstellungsvorschriften A bis F und Tabellen 1 bis 17).

Von besonderem Interesse sind die Fluoreszenzspektren der dargestellten Verbindungen. In den Figuren 1 und 2 sind die in Dimethylformamid aufgenommenen Fluoreszenzspektren der wichtigsten Grundkörper wiedergegeben, in welchen die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

Figur 1 zeigt die bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzspektren von 1.1 nach 6.1. zu 9.1, hervorgerufen durch das Hinzufügen eines weiteren Benzolringes in 4, 5-Stellung am Benzotriazolyl- bzw. Benzoxazolyl-Rest. Figur 2 veranschaulicht den Einfluss verschiedener heterocyclischer Reste in 4'-Stellung des 4-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-stilbens auf die Fluoreszenzspektren.

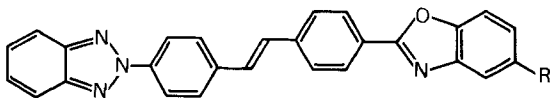
Tabellarische Übersicht der dargestellten Verbindungen

In den Tabellen 1 bis 17 und Z1 bis Z7 bedeuten:

Spalte I	obere Zeile: Formel-Nummer mittlere Zeile: Herstellungsvorschrift untere Zeile: Zwischenprodukt-Nummer oder Literatur-Hinweis
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 2 nahezu farblos 3 blass grünstichig-gelb 4 hell grünstichig-gelb 5 grünstichig-gelb 6 blass-gelb 7 hellgelb 8 gelb untere Zeile: Kristallform des Reaktionsproduktes bezeichnet mit folgenden Buchstaben: B Blättchen N Nadelchen K feine Kristalle
Spalte V	obere Zeile: Smp. (unkorr.) in °C untere Zeile: Umkristallisationsmedium, mittels folgender Zahlen bezeichnet: 1 Äthanol 2 Toluol 3 Xylol 4 <i>o</i>-Dichlorbenzol 5 Dimethylformamid 6 Wasser 7 Methanol 8 Benzol 9 Hexan 10 Tetrachloräthylen
Spalte VI	Summenformel, Molekulargewicht und Analysendaten obere Zeile: berechnete Werte untere Zeile: gefundene Werte
Spalte VII	Absorption-Maxima (in DMF); linke Zahl: $\lambda_{\max}$ in nm rechte Zahl: molare Extinktion
Spalte VIII	Fluoreszenz-Maxima (in DMF): $\lambda_{\max}$ in nm untere Zahl: Hauptmaximum

Tabelle 1.

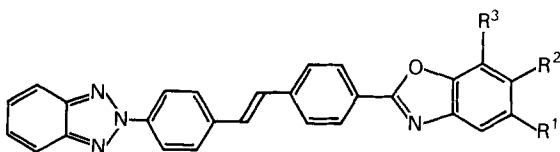
4-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
1.1 B [2]	H	43,9 31,7	5 N	> 360 3	C ₂₇ H ₁₈ N ₄ O (414,45) C 78,24 H 4,38 N 13,52 C 78,30 H 4,45 N 13,43	374	8,76	415 437
1.2 E [2]	CH ₃	40,5 33,4	5 N	357–358 3	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O (428,47) C 78,48 H 4,71 N 13,08 C 78,59 H 4,80 N 13,24	376	8,67	416 439
1.3 F Z 1	C ₂ H ₅	36,3 9,1	5 N	333–334 3	C ₂₉ H ₂₂ N ₄ O (442,50) C 78,71 H 5,01 N 12,66 C 78,49 H 4,91 N 12,79	376	8,49	416 439
1.4 C Z 2	CH ₂ –CH ₂ –CH ₃	35,5 25,6	5 N	316–317 3	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O (456,52) C 78,92 H 5,30 N 12,27 C 78,51 H 5,33 N 12,40	376	8,33	416 439
1.5 C [10]	CH(CH ₃) ₂	28,9 21,1	5 B + N	305–306 3	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O (456,52) C 78,92 H 5,30 N 12,27 C 78,77 H 5,36 N 12,53	377	8,34	416 439
1.6 C [2]	C(CH ₃) ₃	27,7 20,2	4 B + N	310–311 3	C ₃₁ H ₂₆ N ₄ O (470,55) C 79,12 H 5,57 N 11,91 C 79,22 H 5,65 N 11,91	377	8,44	416 439
1.7 F Z 4	CH ₂ –C ₆ H ₅	40,0 30,0	5 N	281–282 3	C ₃₄ H ₂₄ N ₄ O (504,56) C 80,93 H 4,79 N 11,11 C 81,06 H 4,85 N 11,18	377	8,65	416 439
1.8 F [2]	C(CH ₃) ₂ –C ₆ H ₅	33,8 30,1	5 B	297–298 3	C ₃₆ H ₂₈ N ₄ O (532,62) C 81,18 H 5,30 N 10,52 C 80,97 H 5,32 N 10,55	377	9,10	416 440
1.9 C [2]	C ₆ H ₅	38,8 31,7	5 B + N	320–321 3	C ₃₃ H ₂₂ N ₄ O (490,57) C 80,80 H 4,52 N 11,42 C 80,50 H 4,53 N 11,36	378	9,02	416 439
1.10 C Z 5	OCH ₃	34,1 22,7	5 K	323–324 3	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ (444,47) C 75,65 H 4,54 N 12,61 C 75,40 H 4,53 N 12,91	380	8,40	420 442

Tabelle 2.

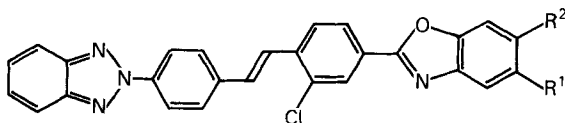
4-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
2.1 B [2]	H	CH ₃	H	9,5 2,8	5 K	344–345 3	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O (428,47) C 78,48 H 4,71 N 13,08 C 78,37 H 4,85 N 13,24	377	8,46	416 440
2.2 C Z 6	H	H	CH ₃	26,9 19,8	5 N	278–279 3	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O (428,47) C 78,48 H 4,71 N 13,08 C 78,50 H 4,78 N 12,92	375	8,41	415 438
2.3 C Z 7	CH ₃	H	CH ₃	31,8 13,6	5 N	270–271 3	C ₂₉ H ₂₂ N ₄ O (442,50) C 78,71 H 5,01 N 12,66 C 78,52 H 5,06 N 12,76	376	8,52	416 441
2.4 C [2]	H	C ₆ H ₅	H	40,9 32,7	5 N	318–319 3	C ₃₂ H ₂₂ N ₄ O (490,57) C 80,80 H 4,52 N 11,42 C 80,58 H 4,53 N 11,33	383	9,20	421 445

Tabelle 3.

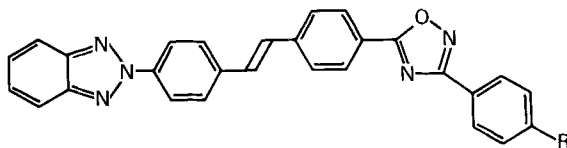
4-(2H-Benzotriazol-2-yl)-2'-chlor-4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
3.1 A Z 12	H	H	82,6 55,7	4 K	293–294 2/5	C ₂₇ H ₁₇ ClN ₄ O (448,91) C 72,24 H 3,82 N 12,48 C 72,07 H 3,84 N 12,22	372	7,36	415 440
3.2 A Z 13	CH ₃	CH ₃	92,3 60,9	5 N	274–275 2	C ₂₉ H ₂₁ ClN ₄ O (476,97) C 73,03 H 4,44 N 11,75 C 72,91 H 4,30 N 11,67	380	7,88	420 445
3.3 A Z 14	C(CH ₃) ₃	H	73,2 49,5	4 N	238–239 2	C ₃₁ H ₂₅ ClN ₄ O (505,02) C 73,73 H 4,99 N 11,09 C 73,50 H 5,04 N 10,88	375	7,45	419 443
3.4 A Z 15	H	C ₆ H ₅	60,9 38,1	5 N	244–245 2	C ₃₃ H ₂₁ ClN ₄ O (525,01) C 75,50 H 4,03 N 10,67 C 75,56 H 4,19 N 10,37	381	8,30	426 452

Tabelle 4.

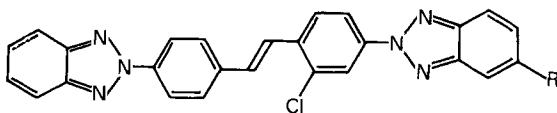
4-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4'-
(3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-
stilben-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
4.1					$C_{28}H_{18}N_5O$ (441,47)			
B	H	49,9	4	266–267	C 76,17 H 4,34 N 15,87	368	7,37	410
[2]		40,8	N	2	C 76,02 H 4,40 N 16,13			430
4.2					$C_{29}H_{21}N_5O$ (455,50)			
B	CH_3	43,9	4	262–263	C 76,46 H 4,65 N 15,38	368	7,32	410
[2]		24,4	K	2	C 76,61 H 4,69 N 15,16			430
4.3					$C_{28}H_{18}ClN_5O$ (475,94)			
B	Cl	42,0	3	260–261	C 70,66 H 3,81 N 14,71	368	7,44	410
Z 17		18,9	K	2/3	C 70,50 H 3,85 N 14,87			431

Tabelle 5.

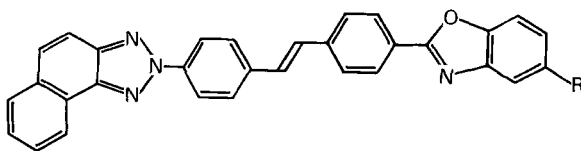
2-Chlor-4,4'-di-(2H-benzotriazol-
2-yl)-stilben-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
5.1					$C_{26}H_{17}ClN_6$ (448,92)			
A	H	87,0	5	302,5–303,5	C 69,56 H 3,82 N 18,72	375	7,30	421
[4]		57,8	N	2	C 69,63 H 3,95 N 18,66			443
5.2					$C_{27}H_{19}ClN_6O$ (478,94)			
A	OCH_3	50,2	5	256,5–257,5	C 67,71 H 4,00 N 17,55	380	8,12	420
[4]		37,5	K	3	C 67,78 H 4,03 N 17,54			443

Tabelle 6.

4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-
4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben-
Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
6.1	H	65,4	5	306–307 ¹⁾	C ₃₁ H ₂₀ N ₄ O (464,50)	336	3,30	418
E					C 80,15 H 4,34 N 12,06			
[2]					C 80,05 H 4,39 N 12,06			
6.2	CH ₃	63,6	5	278–279 ²⁾	C ₃₂ H ₂₂ N ₄ O (478,53)	337	3,15	418
E					C 80,31 H 4,63 N 11,71			
[2]					C 80,45 H 4,73 N 11,74			
6.3	C ₂ H ₅	73,8	5	237–238	C ₃₃ H ₂₄ N ₄ O (492,55)	336	3,20	417
E					C 80,46 H 4,91 N 11,38			
Z 1					C 80,51 H 5,01 N 11,46			
6.4	CH ₂ –CH ₂ –CH ₃	66,1	5	271–272	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O (506,58)	337	3,10	418
E					C 80,61 H 5,17 N 11,06			
Z 2					C 80,90 H 5,14 N 11,02			
6.5	CH(CH ₃) ₂	68,3	5	265–266	C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O (506,58)	336	3,16	418
B					C 80,61 H 5,17 N 11,06			
[10]					C 80,85 H 5,33 N 11,21			
6.6	C(CH ₃) ₃	73,8	5	288–289	C ₃₅ H ₂₈ N ₄ O (520,61)	336	3,25	418
E					C 80,74 H 5,42 N 10,76			
[2]					C 80,77 H 5,39 N 10,84			
6.7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	73,6	5	273–274	C ₃₉ H ₃₆ N ₄ O (576,71)	336	3,15	417
B					C 81,22 H 6,29 N 9,72			
[10]					C 81,20 H 6,25 N 9,76			
6.8	Cyclohexyl	76,4	5	291–292	C ₃₇ H ₃₀ N ₄ O (546,64)	336	3,20	417
B					C 81,29 H 5,53 N 10,25			
Z 3					C 81,23 H 5,49 N 10,27			
6.9	CH ₂ –C ₆ H ₅	88,4	5	280–281	C ₃₈ H ₂₆ N ₄ O (554,62)	336	3,60	418
B					C 82,29 H 4,73 N 10,10			
Z 4					C 82,10 H 4,92 N 10,18			
6.10	C(CH ₃) ₂ –C ₆ H ₅	48,0	5	236–237	C ₄₀ H ₃₀ N ₄ O (582,67)	337	3,75	419
E					C 82,45 H 5,19 N 9,62			
[2]					C 82,38 H 5,27 N 9,52			
6.11	C ₆ H ₅	66,7	5	278–279	C ₃₇ H ₂₄ N ₄ O (540,59)	385	9,63	419
B					C 82,20 H 4,48 N 10,36			
[2]					C 82,39 H 4,50 N 10,42			

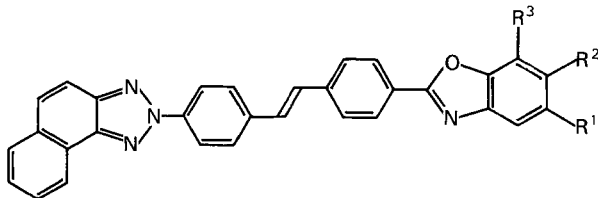
1) Smp. > 310° [8].

2) Smp. 238–239° [5]; Smp. 268–270° [7].

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
6.12					$C_{32}H_{22}N_4O_2$ (494,53)			
B	OCH_3	65,0	5	256–257	C 77,71 H 4,48 N 11,33	383	8,65	418
Z 5		43,4	N	3	C 77,92 H 4,68 N 11,46			443
6.13					$C_{31}H_{19}ClN_4O$ (498,97)			
B	Cl	58,7	8	298–299	C 74,62 H 3,84 N 11,23	337	3,15	421
[11]		51,6	K	3	C 74,76 H 3,91 N 11,23	381	8,65	443

Tabelle 7.

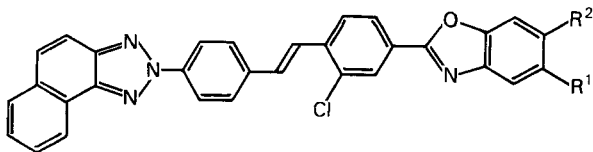
4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-
4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben-
Derivate



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R^1	R^2	R^3					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
7.1							$C_{32}H_{22}N_4O$ (478,53)			
E	H	CH_3	H	91,5	5	271–272	C 80,31 H 4,63 N 11,71	336	3,05	418
[2]				57,5	B	3	C 80,30 H 4,80 N 11,71	382	8,85	443
7.2							$C_{32}H_{22}N_4O$ (478,53)			
B	H	H	CH_3	76,3	5	281–282	C 80,31 H 4,63 N 11,71	337	3,30	418
Z 6				67,8	N	3	C 80,16 H 4,75 N 12,01	382	8,89	443
7.3							$C_{33}H_{24}N_4O$ (492,55)			
E	CH_3	CH_3	H	78,6	5	299–300	C 80,46 H 4,91 N 11,38	385	9,18	420
[2]				40,9	K	3	C 80,67 H 4,79 N 11,37			444
7.4							$C_{33}H_{24}N_4O$ (492,55)			
E	CH_3	H	CH_3	69,4	5	260–261	C 80,46 H 4,91 N 11,38	382	8,80	417
Z 7				51,1	N	3	C 80,33 H 4,93 N 11,39			442
7.5							$C_{36}H_{30}N_4O$ (534,63)			
B	CH_3	H	<i>t</i> -Bu	74,2	5	282–283	C 80,87 H 5,66 N 10,48	381	8,65	417
Z 8				65,2	N	2	C 80,76 H 5,88 N 10,63			442
7.6							$C_{36}H_{30}N_4O$ (534,63)			
B	<i>t</i> -Bu	H	CH_3	66,7	5	245–246	C 80,87 H 5,66 N 10,48	336	3,10	417
Z 9				53,8	K	2	C 80,70 H 5,85 N 10,64	382	8,75	442
7.7							$C_{37}H_{24}N_4O$ (540,59)			
E	H	C_6H_5	H	74,6	5	286–287	C 82,20 H 4,48 N 10,36	387	10,10	424
[2]				56,7	B + N	4/5	C 82,04 H 4,47 N 10,14			449
7.8							$C_{37}H_{24}N_4O_2$ (556,59)			
B	H	OC_6H_5	H	75,3	5	259–260	C 79,84 H 4,35 N 10,07	384	9,30	420
Z 10				62,3	B + N	3	C 80,04 H 4,49 N 10,17			444
7.9							$C_{32}H_{21}ClN_4O$ (513,00)			
B	Cl	H	CH_3	43,8	5	265–266	C 74,92 H 4,13 N 10,92	337	3,18	419
Z 11				29,7	K	3	C 74,74 H 4,29 N 11,16	382	8,70	443

Tabelle 8.

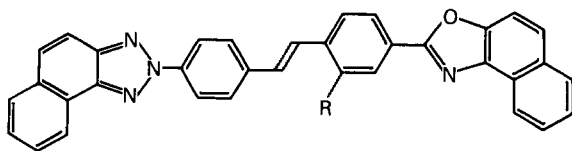
4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-
2'-chlor-4'-(benzoxazol-2-yl)-
stilben-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
8.1						C ₃₁ H ₁₉ ClN ₄ O (498,97)			
A	H	H	90,2	5	285–286	C 74,62 H 3,84 N 11,23	383	8,24	426
Z 12			52,1	N	3	C 74,39 H 3,79 N 11,19			450
8.2						C ₃₃ H ₂₃ ClN ₄ O (527,03)			
A	CH ₃	CH ₃	96,2	8	297–298	C 75,21 H 4,40 N 10,63	387	8,43	427
Z 13			71,8	N	3/5	C 75,00 H 4,44 N 10,62			452
8.3						C ₃₅ H ₂₇ ClN ₄ O (555,08)			
A	<i>t</i> -Bu	H	81,8	5	228–229	C 75,73 H 4,90 N 10,09	386	8,18	426
Z 14			58,2	N	2	C 75,62 H 4,85 N 9,98			451
8.4						C ₃₇ H ₂₅ ClN ₄ O (575,07)			
A	H	C ₆ H ₅	78,2	5	264–265	C 77,28 H 4,03 N 9,74	388	8,88	434
Z 15			52,2	N	3	C 77,11 H 4,00 N 9,62			457

Tabelle 9.

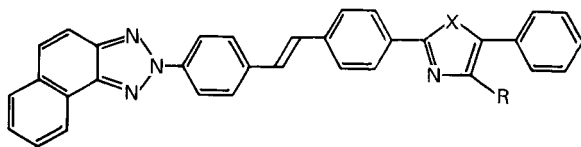
4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-
4'-(naphth[1,2-d]oxazol-2-yl)-
stilben-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII		
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$			
9.1	H				C ₃₅ H ₂₂ N ₄ O (514,59)					
B		77,8	5	335–336	C 81,69	H 4,31	N 10,89	317	1,62	426
[2]		55,4	N	4	C 81,58	H 4,24	N 10,81	391	9,40	452
9.2	Cl				C ₃₅ H ₂₁ ClN ₄ O (549,03)					
A		92,8	8	296–297	C 76,57	H 3,86	N 10,20	393	8,51	435
Z 16		69,1	N	4/3	C 76,66	H 3,96	N 10,15			462

Tabelle 10.

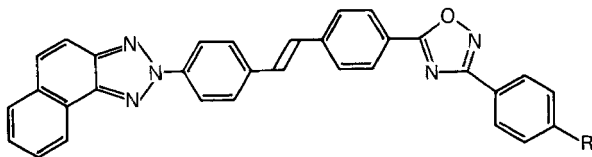
4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-
4'-(5-phenyl-oxazol- bzw.
-thiazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	x	R					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
10.1						$C_{33}H_{22}N_4O$ (490,57)			
B	O	H	26,5	5	260–261	C 80,80 H 4,52 N 11,42	386	8,95	426
[2]			14,3	N	2	C 80,51 H 4,45 N 11,44			449
10.2						$C_{39}H_{26}N_4O$ (566,66)			
B	O	C_6H_5	31,8	5	247–248	C 82,66 H 4,62 N 9,89	387	8,82	453
[2]			19,4	N	2	C 82,37 H 4,74 N 9,86			
10.3						$C_{33}H_{22}N_4S$ (506,63)			
B	S	H	41,5	5	255–256	C 78,24 H 4,38 N 11,06	392	9,05	432
[2]			19,8	N + B	3	C 77,99 H 4,36 N 10,99			457

Tabelle 11.

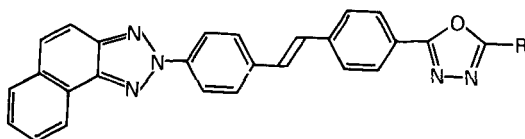
4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-
4'-(3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-
stilben-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
	R					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
11.1 B [2]	H	85,5 67,2	4 N	255–256 3	C ₃₂ H ₂₁ N ₅ O (491,55) C 78,19 H 4,31 N 14,25 C 77,91 H 4,24 N 14,20	331 378	3,04 7,66	416 439
11.2 B [2]	CH ₃	83,2 65,3	4 N	255–256 3	C ₃₃ H ₂₃ N ₅ O (505,58) C 78,40 H 4,59 N 13,85 C 78,43 H 4,56 N 13,75	331 378	2,91 7,78	416 438
11.3 B Z 17	Cl	79,8 66,6	4 N	269–270 3	C ₃₂ H ₂₀ ClN ₅ O (526,00) C 73,07 H 3,83 N 13,31 C 72,90 H 3,81 N 13,23	331 378	2,77 7,65	416 441

Tabelle 12.

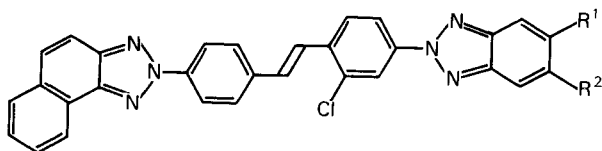
4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-
4'-(5-aryl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-
stilben-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
12.1					$C_{32}H_{21}N_5O$ (491,55)			
D	C_6H_5	68,8	5	262–263	C 78,19 H 4,31 N 14,25	333	3,20	414
[2]		50,5	K	4/3	C 78,36 H 4,35 N 14,01	379	8,15	437
12.2					$C_{33}H_{23}N_5O$ (505,58)			
A	$m-C_6H_4CH_3$	82,6	4	260–261	C 78,40 H 4,59 N 13,85	331	3,15	413
Z 18		50,8	K	3	C 78,31 H 4,73 N 13,75	376	8,00	436
12.3					$C_{36}H_{29}N_5O$ (547,63)			
D	$p-C_6H_4C(CH_3)_3$	65,7	4	269–270	C 78,95 H 5,34 N 12,79	333	3,45	414
[2]		56,3	B	3	C 79,18 H 5,36 N 13,06	379	8,50	437
12.4					$C_{32}H_{20}ClN_5O$ (526,00)			
A	$p-C_6H_4Cl$	66,2	5	293–294	C 73,07 H 3,83 N 13,31	332	3,10	413
[14]		46,2	K	4/3	C 72,76 H 3,96 N 13,22	377	7,90	436
12.5					$C_{33}H_{23}N_5O_2$ (521,58)			
A	$o-C_6H_4OCH_3$	55,4	5	211–212	C 75,99 H 4,44 N 13,43	332	3,10	412
[14]		12,3	N	2 + 1	C 75,84 H 4,56 N 13,53	375	7,90	435
12.6					$C_{33}H_{23}N_5O_2$ (521,58)			
A	$m-C_6H_4OCH_3$	81,5	5	233–234	C 75,99 H 4,44 N 13,43	332	3,25	413
Z 19		47,7	N	3	C 76,22 H 4,59 N 13,49	376	8,00	436
12.7					$C_{33}H_{23}N_5O_2$ (521,58)			
A	$p-C_6H_4OCH_3$	61,5	4	236–237	C 75,99 H 4,44 N 13,43	333	3,45	413
[14]		36,9	N	3	C 76,11 H 4,60 N 13,52	378	8,40	437
12.8					$C_{38}H_{25}N_5O$ (567,62)			
A	$p-C_6H_4C_6H_5$	76,1	5	300–301	C 80,40 H 4,44 N 12,34	335	3,90	415
[2]		64,8	N	4/3	C 80,59 H 4,44 N 12,33	378	8,50	439
12.9					$C_{36}H_{23}N_5O$ (541,61)	303	2,15	
A	Naphthyl-(1)	82,8	5	276–277	C 79,83 H 4,28 N 12,93	336	3,70	416
Z 20		42,4	K	3	C 79,64 H 4,20 N 12,89	380	8,85	440
12.10					$C_{36}H_{23}N_5O$ (541,61)			
A	Naphthyl-(2)	79,6	5	299–300	C 79,83 H 4,28 N 12,93	381	8,85	416
Z 21		48,0	N	3	C 79,56 H 4,22 N 12,82			440
12.11					$C_{31}H_{20}N_6O$ (492,54)			
A	Pyridyl-(4)	54,9	5	280–281	C 75,60 H 4,09 N 17,06	334	3,06	420
Z 22		24,5	N	4/5	C 75,61 H 4,21 N 17,23	380	8,23	441

Tabelle 13.

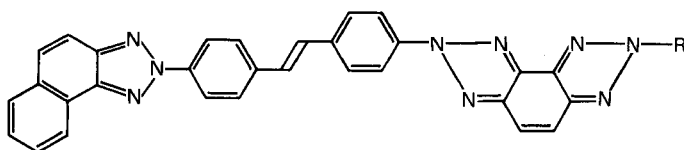
4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-
2'-chlor-4'-(2H-benzotriazol-2-yl)-
stilben-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R¹	R²					λ	ε · 10⁻⁴	
13.1						C ₃₀ H ₁₉ ClN ₆ (498,98)			
A	H	H	80,1	5	288–289	C 72,21 H 3,84 N 16,84	383	8,15	452
[4]			58,2	N	3	C 72,05 H 3,90 N 17,02			
13.2						C ₃₁ H ₂₁ ClN ₆ O (529,00)			
A	OCH ₃	H	83,5	5	267–268	C 70,39 H 4,00 N 15,89	387	8,91	424
[4]			64,0	K	3	C 70,21 H 4,16 N 16,09			448
13.3						C ₃₂ H ₂₃ ClN ₆ O ₂ (559,03)			
A	OCH ₃	OCH ₃	75,2	5	268–269	C 68,75 H 4,15 N 15,03	389	9,60	426
[4]			35,6	K	4/2	C 68,64 H 4,13 N 14,89			451

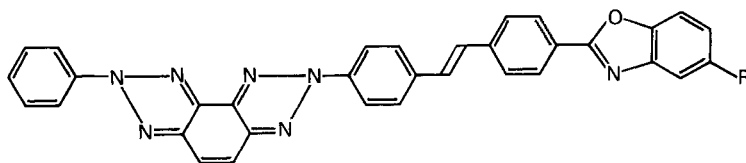
Tabelle 14.

4-(2H-Naphtho[1,2-d]
triazol-2-yl)-4'-(2-phenyl-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-
triazol-7-yl)-stilben-Derivate



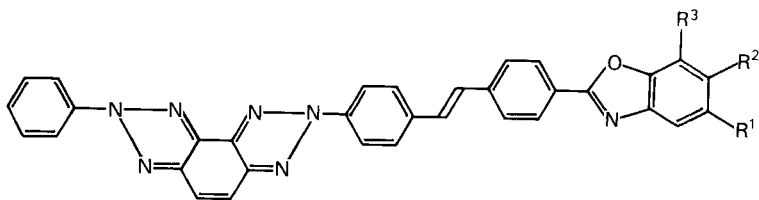
I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
14.1					C ₃₇ H ₂₅ N ₉ O (611,67)			
C	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	40,8	5	316–317	C 72,66 H 4,12 N 20,61	379	8,75	419
[1]		23,7	N	4	C 72,44 H 4,13 N 20,65			442
14.2					C ₃₉ H ₂₉ N ₉ (623,72)			
C	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	32,0	5	> 350	C 75,10 H 4,69 N 20,21	380	8,75	420
[1]		16,7	N	4	C 75,26 H 4,76 N 20,46			443

Tabelle 15. 4-(2-Phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-7-yl)-4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben-Derivate



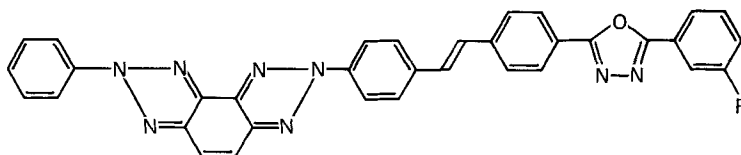
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
15.1 C [2]	H	82,7 54,7	7 K	354–355 4	C ₃₃ H ₂₁ N ₇ O (531,58) C 74,56 H 3,98 N 18,44 C 74,39 H 3,85 N 18,72	377	8,95	414 437
15.2 C Z 1	C ₂ H ₅	75,0 50,0	4 N	325–326 4	C ₃₅ H ₂₅ N ₇ O (559,63) C 75,12 H 4,50 N 17,52 C 75,11 H 4,63 N 17,31	375	8,60	413 437
15.3 C [2]	C(CH ₃) ₃	74,0 49,4	5 K	352–353 4/3	C ₃₇ H ₂₉ N ₇ O (587,69) C 75,62 H 4,97 N 16,68 C 75,39 H 5,09 N 16,67	378	9,00	414 438
15.4 C [10]	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	87,5 48,5	4 N	349–350 4/3	C ₄₁ H ₃₇ N ₇ O (643,79) C 76,49 H 5,79 N 15,23 C 76,25 H 5,78 N 15,26	378	9,17	416 439
15.5 C Z 3	Cyclohexyl	90,0 53,4	5 N	345–346 4	C ₃₉ H ₃₁ N ₇ O (613,72) C 76,33 H 5,09 N 15,98 C 76,32 H 5,11 N 15,92	378	7,59	416 439
15.6 C Z 4	CH ₂ –C ₆ H ₅	90,3 54,8	4 N	339–340 4	C ₄₀ H ₂₇ N ₇ O (621,70) C 77,28 H 4,38 N 15,77 C 77,04 H 4,31 N 15,84	374	8,85	415 438
15.7 C [2]	C ₆ H ₅	83,4 63,3	5 N	> 355 4	C ₃₉ H ₂₅ N ₅ O (607,68) C 77,09 H 4,15 N 16,13 C 76,99 H 4,11 N 15,96	379	8,90	416 441
15.8 C Z 5	OCH ₃	82,1 57,2	5 N	338–339 4	C ₃₄ H ₂₃ N ₇ O ₂ (561,60) C 72,72 H 4,13 N 17,46 C 72,62 H 4,24 N 17,19	377	8,70	416 440
15.9 C [11]	Cl	70,7 45,9	5 N	> 355 4	C ₃₃ H ₂₀ ClN ₇ O (566,02) C 70,03 H 3,56 N 17,32 C 69,72 H 3,48 N 17,44	375	8,96	416 440

Tabelle 16. 4-(2-Phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-7-yl)-4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
16.1							C ₃₄ H ₂₃ N ₇ O (545,60)			
C	H	CH ₃	H	74,1	5	350–351	C 74,85 H 4,25 N 17,97	375	8,70	414
[2]				48,2	N	4	C 74,65 H 4,53 N 18,13			438
16.2							C ₃₅ H ₂₅ N ₇ O (559,63)			
C	CH ₃	CH ₃	H	89,3	4	358–359	C 75,12 H 4,50 N 17,52	378	8,75	418
[2]				45,1	N	4/5	C 74,73 H 4,58 N 17,73			442
16.3							C ₃₅ H ₂₅ N ₇ O (559,63)			
C	CH ₃	H	CH ₃	75,0	5	320–321	C 75,12 H 4,50 N 17,52	376	8,65	413
Z 7				53,6	N	4	C 74,85 H 4,62 N 17,38			437
16.4							C ₃₈ H ₃₁ N ₇ O (601,71)			
C	CH ₃	H	<i>t</i> -Bu	100	7	329–330	C 75,85 H 5,19 N 16,29	378	9,14	416
Z 8				53,3	N	4/3	C 75,83 H 5,16 N 16,32			440
16.5							C ₃₈ H ₃₁ N ₇ O (601,71)			
C	<i>t</i> -Bu	H	CH ₃	83,3	4	288–289	C 75,85 H 5,19 N 16,29	378	8,68	416
Z 9				50,0	K	4/3	C 75,73 H 5,22 N 16,07			440
16.6							C ₃₉ H ₂₅ N ₇ O (607,68)			
C	H	C ₆ H ₅	H	76,2	5	> 355	C 77,09 H 4,15 N 16,13	381	9,20	420
[2]				53,1	N	4	C 76,77 H 4,12 N 16,18			443
16.7							C ₃₉ H ₂₅ N ₇ O ₂ (623,68)			
C	H	OC ₆ H ₅	H	74,2	4	337–338	C 75,11 H 4,04 N 15,72	384	7,85	421
Z 10				61,2	N	4	C 75,02 H 4,03 N 15,51			445

Tabelle 17. 4-(2-Phenyl-benzo(1,2-d:3,4-d')bis-triazol-7-yl)-4'-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
	R					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
17.1					$C_{34}H_{22}N_8O$ (558,60)			
C	H	78,6	4	341–342	C 73,11 H 3,97 N 20,06	373	8,49	410
[2]		46,4	N	4	C 72,94 H 3,94 N 19,96			433
17.2					$C_{35}H_{24}N_8O$ (572,63)			
C	CH_3	78,6	4	317–318	C 73,41 H 4,22 N 19,57	367	8,05	411
Z 18		42,9	K	4	C 73,18 H 4,17 N 19,60			432
17.3					$C_{35}H_{24}N_8O_2$ (588,63)			
C	OCH_3	79,3	4	309–310	C 71,42 H 4,11 N 19,04	369	8,18	411
Z 19		48,3	K	4/3	C 71,18 H 4,14 N 19,12			433

Experimenteller Teil

(Mitarbeiter: A. Müller, B. Kägi und E. Nanser)

Allgemeines. Die Smp. (nicht korr.) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die Absorptionsspektren wurden auf einem Cary-Recording-Spektrophotometer, Modell 14 M, in Dimethylformamid (Lösungen unter Ausschluss von Licht hergestellt), die Fluoreszenzspektren auf einem Hitachi-Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell MPF-2A, bei einem Messwinkel von 90° und einer spektralen Bandbreite von 4,0 nm mit $5 \cdot 10^{-6}$ M Lösungen in Dimethylformamid (Schichtdicke 1 cm) aufgenommen. Angeregt wurde bei 365,0 nm.

Alle basenkatalysierten Reaktionen wurden unter Stickstoff ausgeführt; als Lösungsmittel diente Dimethylformamid «zur Synthese» von Merck; das Kaliumhydroxidpulver hatte einen Wassergehalt von etwa 10%. Zur Reinigung der Produkte wurde als Bleichmittel Tonsil optimum NFF und als Aktivkohle Norit eingesetzt.

Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung (unter Leitung von Herrn Dr. W. Padowetz), die Elektronenspektren sowie die Fluoreszenzspektren in der physikalischen Abteilung (unter Leitung der Herren Dres. H. Hürzeler und B. G. Somers) der CIBA-GEIGY AG, Werk Klybeck, durchgeführt bzw. aufgenommen.

1. Stilben-Derivate

Mit den Herstellungsvorschriften A bis F werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften dargestellten Verbindungen s. Tab. 1 bis 17. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Die Rohprodukte wurden zwei bis dreimal umkristallisiert.

Vorschrift A: – 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-4'-(5-(p-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-stilben (12.8). 3,90 g (0,0125 mol) 2-(p-Tolyl)-5-(p-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol [2], 4,79 g (0,0125 mol) des Anils aus 2-(4-Formylphenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol und p-Chloranilin und 3,15 g ($\sim 0,05$ mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid verrührt und im Ver-

laufe von 30 Min. auf 40° erwärmt. Die Farbe des Reaktionsgemisches wechselt dabei allmählich von gelb über braun nach dunkel-violett. Man rührt 1 Std. bei 40–45°, kühlt auf Raumtemperatur ab, gibt 450 ml Methanol zu und kühlt weiter bis auf 0°. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, durch mehrmaliges Überdecken mit insgesamt 700 ml Methanol gewaschen und danach getrocknet: 5,4 g (76,1% d. Th.) Verbindung 12.8 als gelbes Pulver vom Smp. 294–295°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Xylol: 4,6 g (64,8%) grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 300–301°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 12.

Vorschrift B: – 4-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4'-(3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-stilben (4.1). 2,36 g (0,01 mol) 3-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-1,2,4-oxadiazol [2], 3,33 g (0,01 mol) des Anils aus 2-(4-Formylphenyl)-2H-benzotriazol und *p*-Chloranilin und 2,5 g (~ 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 120 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt und 90 Min. bei 40–45° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 2,2 g (49,9%) Verbindung 4.1 als gelbe Kristalle vom Smp. 254–259°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 1,9 g (40,8%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 266–267°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 4.

Vorschrift C: – 4-(2-Phenyl-benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazol-7-yl)-4'-(5,7-dimethyl-benzoxazol-2-yl)-stilben (16.3). 2,37 g (0,01 mol) 2-(*p*-Tolyl)-5,7-dimethyl-benzoxazol (Z 7), 4,5 g des Anils aus 2-Phenyl-7-(4-formylphenyl)-benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazol und *p*-Chloranilin und 2,5 g (~ 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und 1 Std. bei 60–65° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 4,2 g (75%) Verbindung 16.3 als gelbes Pulver vom Smp. 315–316°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde): 3,0 g (53,6%) grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 320–321°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 16.

Vorschrift D: – 4-(2H-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-4'-(5-(*p*-*t*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-stilben (12.3). 3,65 g (0,0125 mol) 2-(*p*-Tolyl)-5-(*p*-*t*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol [2], 4,79 g (0,0125 mol) des Anils aus 2-(4-Formylphenyl)-2H-naphtho[1,2-*d*]triazol und *p*-Chloranilin und 6,25 g (~ 0,1 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid nach Vorschrift A umgesetzt: 4,5 g (65,7%) Verbindung 12.3 als gelbes Pulver vom Smp. 269–270°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,85 g (56,3%) helle, grünstichig-gelbe, glänzende Blättchen; Smp. unverändert. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 12.

Vorschrift E: – 4-(2H-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben (6.1). 2,62 g (0,0125 mol) 2-(*p*-Tolyl)-benzoxazol [2], 4,79 g (0,0125 mol) des Anils aus 2-(4-Formylphenyl)-2H-naphtho[1,2-*d*]triazol und *p*-Chloranilin und 6,25 g (~ 0,1 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid nach Vorschrift B umgesetzt: 3,8 g (65,4%) Verbindung 6.1 als grünstichig-gelbes Pulver vom Smp. 303–304°. Zweimaliges Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) ergibt 3,0 g (51,7%) grünstichig-gelbe, sehr feine, verfilzte Nadelchen vom Smp. 306–307°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 6.

Vorschrift F: – 4-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4'-(5- α -cumenyl-benzoxazol-2-yl)-stilben (1.8). 3,27 g (0,01 mol) 2-(*p*-Tolyl)-5-(α -cumenyl)-benzoxazol [2], 3,33 g (0,01 mol) des Anils aus 2-(4-Formylphenyl)-2H-benzotriazol und *p*-Chloranilin und 5,0 g (~ 0,08 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid nach Vorschrift C umgesetzt: 1,8 g (33,8%) Verbindung 1.8 als gelbes Pulver vom Smp. 294–295°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 1,6 g (30,1%) grünstichig-gelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 297–298°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 1.

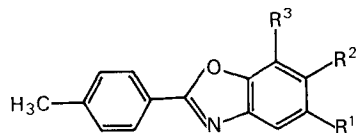
2. Methylsubstituierte Zwischenprodukte

Die als Zwischenprodukte zur «Anil-Synthese» verwendeten methylsubstituierten Heterocyclen sind zum Teil bekannt (s. Literaturhinweise in den Tab. 1–17) oder wurden nach bekannten Methoden dargestellt (Z 1–Z 22); sie werden nachfolgend tabellarisch wiedergegeben (Tab. Z 1 bis Z 4).

Tabelle Z 1.

2-(p-Tolyl)-benzoxazol-Derivate

nach [12] dargestellt

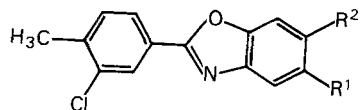


I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 1	C ₂ H ₅	H	H	71,6 55,1	1 K	96,5–97 1	C ₁₆ H ₁₅ NO (237,29) C 80,98 H 6,37 N 5,90 C 81,06 H 6,34 N 5,80
Z 2	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	71,7 61,0	2 K	68,5–69 7	C ₁₇ H ₁₇ NO (251,31) C 81,24 H 6,82 N 5,57 C 81,30 H 6,77 N 5,66
Z 3	Cyclohexyl	H	H	98,0 84,7	2 N	136,5–137 1	C ₂₀ H ₂₁ NO (291,38) C 82,44 H 7,26 N 4,81 C 82,57 H 7,19 N 4,88
Z 4	CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	91,0 81,7	2 N	110,5–111 1	C ₂₁ H ₁₇ NO (299,35) C 84,25 H 5,72 N 4,78 C 84,41 H 5,71 N 4,83
Z 5	OCH ₃	H	H	43,1 31,2	1 N	113–114 7	C ₁₅ H ₁₃ NO ₂ (239,26) C 75,30 H 5,48 N 5,85 C 75,26 H 5,41 N 6,10
Z 6	H	H	CH ₃	83,3 68,2	2 N	86–87 7+6	C ₁₅ H ₁₃ NO (223,26) C 80,69 H 5,87 N 6,27 C 80,92 H 6,04 N 6,48
Z 7	CH ₃	H	CH ₃	78,1 49,0	1 K	89–89,5 1	C ₁₆ H ₁₅ NO (237,29) C 80,98 H 6,37 N 5,90 C 81,19 H 6,33 N 5,94
Z 8	CH ₃	H	C(CH ₃) ₃	– 64,6	1 K	97,5–98 9	C ₁₉ H ₂₁ NO (279,37) C 81,68 H 7,58 N 5,01 C 81,91 H 7,57 N 5,07
Z 9	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	79,9 58,6	2 N	104–104,5 1+6	C ₁₉ H ₂₁ NO (279,37) C 81,68 H 7,58 N 5,01 C 81,74 H 7,55 N 4,98
Z 10	H	OC ₆ H ₅	H	35,1 29,4	1 K	102–102,5 8	C ₂₀ H ₁₅ NO ₂ (301,33) C 79,71 H 5,02 N 4,65 C 79,92 H 5,07 N 4,80
Z 11	Cl	H	CH ₃	83,7 38,1	1 N	135,5–136 1	C ₁₅ H ₁₂ ClNO (257,72) C 69,91 H 4,69 N 5,43 C 69,95 H 4,64 N 5,63

Tabelle Z 2.

2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-
benzoxazol Derivate und 2-(3-Chlor-4-
methyl-phenyl)- (naphth[1,2-d]oxazol

nach [12] dargestellt



I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 12	H	H	89,2 57,6	1 N	121,5–122 1	C ₁₄ H ₁₀ ClNO (243,69) C 69,00 H 4,14 N 5,75 C 69,07 H 4,33 N 5,62
Z 13	CH ₃	CH ₃	86,9 63,5	2 K	184–184,5 10/3	C ₁₆ H ₁₄ ClNO (271,75) C 70,72 H 5,19 N 5,15 C 70,85 H 5,29 N 5,10
Z 14	C(CH ₃) ₃	H	91,0 64,4	1 K	115–115,5 1	C ₁₈ H ₁₈ ClNO (299,80) C 72,11 H 6,05 N 4,67 C 71,86 H 5,94 N 4,63
Z 15	H	C ₆ H ₅	65,5 49,2	1 B	162,5–163 10	C ₂₀ H ₁₄ ClNO (319,79) C 75,12 H 4,41 N 4,38 C 75,18 H 4,37 N 4,38
Z 16			69,3 36,0	8 N	175–175,5 2/1	C ₁₈ H ₁₂ ClNO (293,75) C 73,60 H 4,12 N 4,77 C 73,71 H 4,19 N 4,76

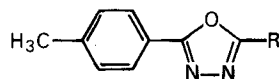
Tabelle Z 3.

3-(p-Chlorphenyl)-5-(p-tolyl)-1,2,4-oxadiazol

nach [13] dargestellt

I	II	III	IV	V	VI
Z 17		88,0 78,3	1 N	129,5–130 9	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O (270,72) C 66,55 H 4,10 N 10,35 C 66,50 H 4,08 N 10,51

Tabelle Z 4.

2-(*p*-Tolyl)-5-aryl-1,3,4-oxadiazol-Derivate

nach [14] dargestellt

I	II (R)	III	IV	V	VI
Z 18	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	89,0 69,1	2 K	80,5–81 1	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O (250,29) C 76,78 H 5,64 N 11,19 C 76,83 H 5,48 N 11,35
Z 19	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	96,8 87,8	2 K	97,4–98 1 + 6	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ (266,29) C 72,16 H 5,30 N 10,52 C 72,05 H 5,25 N 10,58
Z 20	Naphthyl-(1)	83,3 70,7	2 K	136–136,5 1	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O (286,32) C 79,70 H 4,93 N 9,78 C 79,60 H 4,91 N 9,54
Z 21	Naphthyl-(2)	95,2 65,0	1 K	147,5–148 1	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O (286,32) C 79,70 H 4,93 N 9,78 C 79,78 H 5,04 N 10,02
Z 22	Pyridyl-(4)	69,7 44,9	1 N	148,5–149 9	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O (237,25) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 70,70 H 4,69 N 17,90

3. Schiff'sche Basen

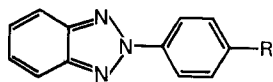
Die in der Tabelle I aufgeführten Schiff'schen Basen wurden durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Aldehyde mit *p*-Chloranilin (5% Überschuss) während 30 Min. bei 190–195° unter Stickstoffatmosphäre und unter Abdestillieren des gebildeten Wassers dargestellt. Ausbeuten, Smp. und analytische Daten: s. Tab. Z 5–Z 7.

Die als Ausgangsprodukte benötigten Aldehyde sind aus den entsprechenden Brommethylverbindungen durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluss mit Hexamethylenetetramin in Chloroform und Verseifung der quarternären Ammoniumsalze mit 50proz. Essigsäure nach [8] erhältlich. Ausbeuten, Smp. und analytische Daten: s. Tab. Z 5–Z 7.

Die Brommethylverbindungen ihrerseits können durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluss der entsprechenden *p*-tolylsubstituierten Heterocyklen (s. [1], [2]) mit N-Bromsuccinimid und katalytischen Mengen Benzoylperoxid oder α , α' -Azo-isobutyronitril in Tetrachlorkohlenstoff nach [8] gewonnen werden. Ausbeuten, Smp. und analytische Daten: s. Tab. Z 5–Z 7.

Tabelle Z 5.

2-[4-(p-Chlorphenyliminomethyl)-phenyl]-2H-benzotriazol (Z 25)



und Vorstufen

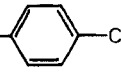
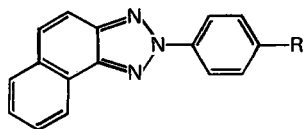
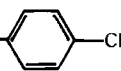
I	II (R)	III	IV	V	VI
Z 23	CH ₂ Br	73,8 44,9	6 N	173,5–175 1	C ₁₃ H ₁₀ BrN ₃ (288,15) C 54,19 H 3,50 N 14,58 C 53,96 H 3,57 N 14,26
Z 24	CH=O	79,4 52,7	6 K	207–208 1	C ₁₃ H ₉ N ₃ O (223,23) C 69,94 H 4,06 O 7,17 C 69,87 H 4,13 O 7,17
Z 25	CH = N- 	83,6 63,3	7 B	208–209 1	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₄ (332,80) C 68,57 H 3,94 N 16,84 C 68,35 H 4,02 N 16,60

Tabelle Z 6.

2-[4-(p-Chlorphenyliminomethyl)-phenyl]-2H-naphtho[1,2-d]triazol (Z 28)



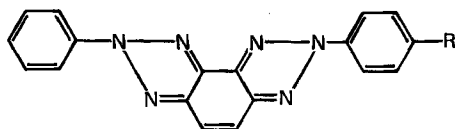
und Vorstufen

I	II (R)	III	IV	V	VI
Z 26	CH ₂ Br	85,7 62,5	6 N	235–236 ³⁾ 3	C ₁₇ H ₁₂ BrN ₃ (338,21) C 60,37 H 3,58 N 12,42 C 60,37 H 3,58 N 12,58
Z 27	CH=O	82,5 48,4	6 K	203–204 ⁴⁾ 10	C ₁₇ H ₁₁ N ₃ O (273,28) C 74,71 H 4,06 O 5,85 C 74,73 H 4,15 O 6,12
Z 28	CH = N- 	93,3 89,2	3 N	223–224 3	C ₂₃ H ₁₅ ClN ₄ (382,85) C 72,16 H 3,95 N 14,63 C 72,03 H 4,05 N 14,71

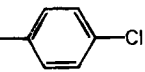
³⁾ Smp. 230–233° [8].⁴⁾ Smp. 207–208 [8].

Tabelle Z 7.

2-[4-(p-Chlorphenyliminomethyl)-phenyl]-7-phenyl- benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 31)



und Vorstufen

I	II (R)	III	IV	V	VI
Z 29	CH ₂ Br	95,4 70,5	2 N + B	263–265 3	C ₁₉ H ₁₃ BrN ₆ (405,26) C 56,31 H 3,23 N 20,74 C 56,50 H 3,36 N 20,87
Z 30	CH=O	92,8 68,4	6 K	300–301 3	C ₁₉ H ₁₂ N ₆ O (340,35) C 67,05 H 3,55 O 4,70 C 67,00 H 3,75 O 4,83
Z 31	CH = N  Cl	68,6 48,0	6 K	268–269 3	C ₂₆ H ₁₆ ClN ₇ (449,91) C 66,74 H 3,58 N 21,79 C 66,45 H 3,63 N 21,71

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. E. Siegrist, *Helv.* **55**, 2893 (1972).
- [2] A. E. Siegrist, *Helv.* **50**, 906 (1967).
- [3] M. Brunold & A. E. Siegrist, *Helv.* **55**, 818 (1972).
- [4] A. E. Siegrist & R. Zweidler, *Helv.* **55**, 2300 (1972).
- [5] M. Hirano & E. Hamada (*Daito Chemical Industry Co.*), *Jap. Pat. Publ.* 70–09911 (*Jap. Prior.* 13. 7. 1964).
- [6] T. Tanaka (*Nippon Kayaku Co.*), *Jap. Pat. Publ.* 68–11243 (*Jap. Proir.* 23. 10. 1964); M. Sumitani & K. Iwata (*Nippon Kayaku Co.*), *Jap. Pat. Publ.* 71–03829 (*Jap. Prior.* 22. 3. 1966).
- [7] J. Okada, S. Imahori & M. Hayakashi (*Mitsubishi Chemical Industries Co.*), *Jap. Pat. Publ.* 69–14707 (*Jap. Prior.* 28. 6. 1966).
- [8] R. A. Jeffreys & D. A. Thomas (*Eastman Kodak Co.*), *US. Pat.* 3674493 (*US. Prior.* 3. 4. 1970).
- [9] A. E. Siegrist (*CIBA-GEIGY AG*), *Schweiz. Patentanmeldungen* 70–14514 und 70–14515 vom 1. 10. 1970.
- [10] M. Dünnenberger, E. Maeder, A. E. Siegrist & P. Liechti (*CIBA*), *US. Pat.* 3095422 (*Schweiz. Prior.* 23. 9. 1959).
- [11] M. S. Bloom & J. A. Hill (*Eastman Kodak Co.*), *US. Pat.* 3458506 (*US. Prior.* 31. 10. 1967).
- [12] E. Matter (*CIBA*), *Schweiz. Pat.* 484930 (*Schweiz. Prior.* 25. 8. 1967).
- [13] F. Tiemann & M. Krüger, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17**, 1685 (1884).
- [14] A. E. Siegrist (*CIBA*), *Franz. Pat.* 1223540 (*Schweiz. Proir.* 7. 2. 1958).