

80. Anil-Synthese

19. Mitteilung¹⁾

Über die Herstellung von Stilbenyl-Derivaten des Isoxazols

von Hanny Berger²⁾ und Adolf Emil Siegrist

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

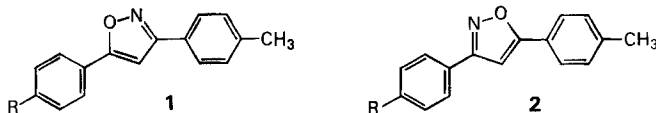
(26. I. 79)

Preparation of Stilbenyl Derivatives of Isoxazoles

Summary

Schiff's bases derived from 3- and 5-(*p*-formylphenyl)-phenylisoxazoles and *o*- or *p*-chloroaniline are reacted with various *p*-tolyl substituted aromatic heterocycles in the presence of dimethylformamide and potassium hydroxide or potassium *t*-butoxide to yield the corresponding heterocyclic substituted stilbenes ('Anil synthesis'). 5-[4-(Chlorphenylimino-methyl)phenyl]-phenylisoxazoles react less readily than the corresponding 3-isomers.

Problemstellung. - In 3- bzw. 5-Stellung *p*-tolylsubstituierte Isoxazole **1** und **2** wurden schon mehrfach mit Anilen aromatischer, carbocyclischer sowie heterocyclischer Aldehyde mit Hilfe der «Anil-Synthese» [2] in die entsprechenden Stilbenyl-Verbindungen übergeführt [1-4]. Dabei erwies sich die Verbindung **2** im allgemeinen als reaktionsfähiger als **1**.



In der vorliegenden Arbeit sollte nun abgeklärt werden, ob nicht auch der umgekehrte Weg zur Herstellung von Stilbenyl-Derivaten des Isoxazols gangbar wäre. Für diesen Fall kommen die entsprechenden *Schiff'schen* Basen **3** und **4** als Ausgangskomponenten in Frage (s. *Tab. I*). Es sollte somit geprüft werden, ob und mit welchen methylsubstituierten Heterocyclen sie sich für die Herstellung von Stilbenylverbindungen durch die «Anil-Synthese» eignen und welche spektralen Eigenschaften die Zielverbindungen aufweisen.

¹⁾ 18. Mitt. s. [1].

²⁾ Teil der geplanten Dissertation von Fräulein H. Berger.

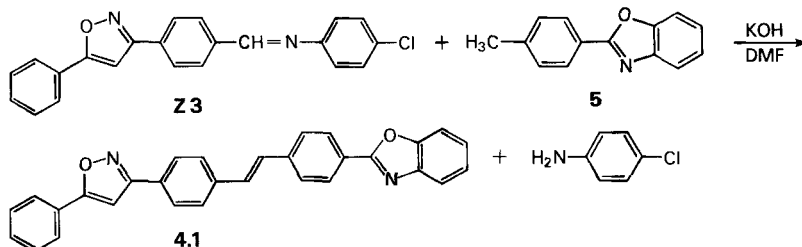
1. Anil-Synthese. - Die zur «Anil-Synthese» als Ausgangsverbindungen benötigten *p*-tolylsubstituierten Isoxazole **1** und **2** können aus entsprechend substituierten α,β -Dibromchalkonen durch Umsetzung mit Hydroxylamin hergestellt werden [3] [5]. Durch Bromierung der Methylgruppe mit *N*-Bromsuccinimid (s. Vorschrift L) und anschliessender Oxydation mit 2-Nitropropan werden die Aldehyde erhalten (s. Vorschrift M), die mit *o*- bzw. *p*-Chloranilin und katalytischen Mengen Borsäure durch Erwärmen unter Rückfluss in Xylol in die *Schiffschen* Basen **3** und **4** übergeführt werden (s. Vorschrift N).

Die *Schiffschen* Basen **3** und **4** können, mit wenigen Ausnahmen, mit den in der *Tabelle I* im unteren Teil aufgeführten methyl- bzw. *p*-tolylsubstituierten Heterocyclen nach den Vorschriften A-K in Styryl- bzw. Stilbenylverbindungen übergeführt werden (s. *Tab. 1-35*). Als Basen können 4-8 mol-Äquiv. Kaliumhydroxid (s. Vorschriften A-H) oder 1 mol-Äquiv. Kalium-*t*-butylat (s. Vorschriften J und K) pro umzusetzende Methylgruppe verwendet werden.

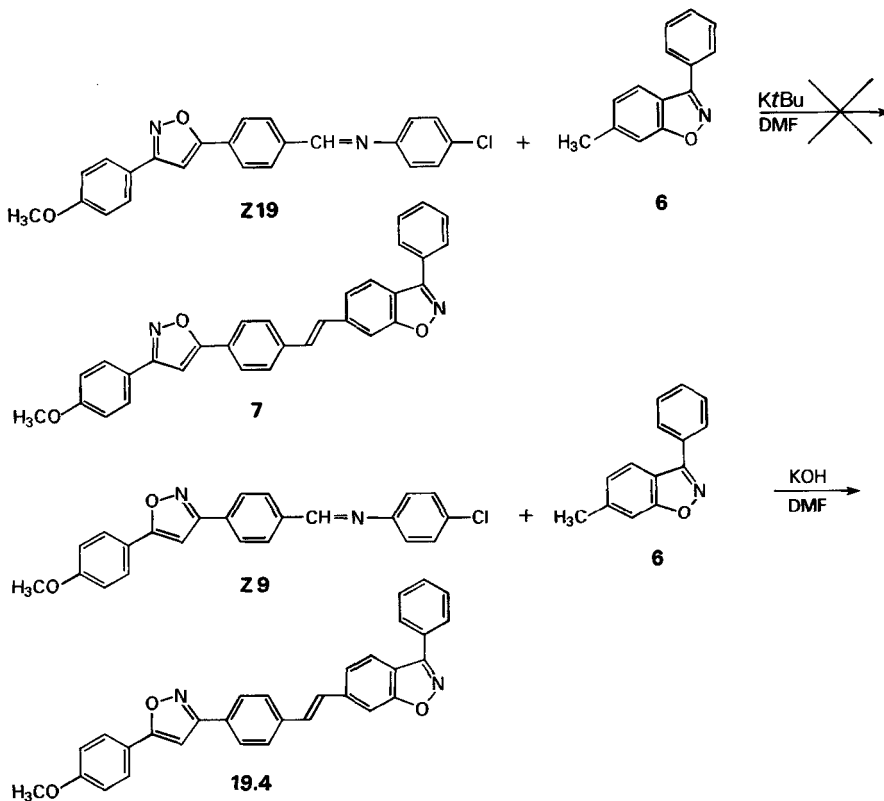
Tabelle I. *Ausgangsverbindungen, die durch «Anil-Synthese» in Styryl- bzw. Stilbenylverbindungen übergeführt wurden*

<i>Schiffsche</i> Basen		
	3	
R ¹ = H, Cl, CH ₃ O		R ² = <i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ , <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄
Methylsubstituierte Ausgangsverbindungen		R = H, Cl

So entsteht zum Beispiel 3-[4''-(Benzoxazol-2''-yl)stilben-4'-yl]-5-phenylisoxazol (**4.1**) aus der *Schiffschen* Base **Z 3**, aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-phenylisoxazol und *p*-Chloranilin, und 2-(*p*-Tolyl)benzoxazol (**5**) in Gegenwart von Dimethylformamid bei 40° mit 4 mol-Äquiv. Kaliumhydroxid in einer Ausbeute von etwa 72% (Vorschrift A).



Die *Schiffschen* Basen **4** aus 5-(*p*-Formylphenyl)-3-(*p*-*R*-phenyl)isoxazol und Chloranilin erweisen sich als weniger reaktionsfähig als ihre Isomeren **3** aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-*R*-phenyl)isoxazol und ergeben im allgemeinen niedrigere Ausbeuten. Einige Anilinsynthesen, die mit **3** noch erfolgreich sind, können mit **4** nicht mehr ausgeführt werden. So werden zum Beispiel beim Versuch der Umsetzung der *Schiffschen* Base **Z 19** aus 5-(*p*-Formylphenyl)-3-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol



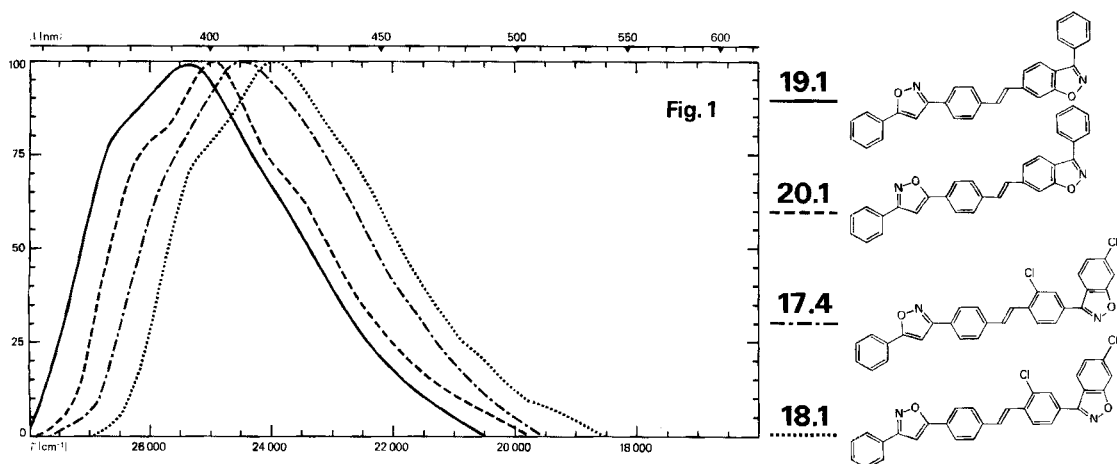
und *p*-Chloranilin mit 6-Methyl-3-phenyl-1,2-benzisoxazol (**6**) in Gegenwart von Dimethylformamid und Kalium-*t*-butylat nach Vorschrift J nicht das erwartete Produkt **7**, sondern lediglich die nicht umgesetzten Edukte isoliert. Wird jedoch die *Schiffsche* Base **Z 19** durch die isomere *Schiffsche* Base **Z 9** aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol und *p*-Chloranilin ersetzt, so bildet sich bereits mit dem schwächer basischen Kaliumhydroxid das 6-{4'-[5''-(*p*-Methoxyphenyl)isoxazol-3''-yl]-styr- α -yl}-3-phenyl-1,2-benzisoxazol (**19.4**) in einer Ausbeute von etwa 58%.

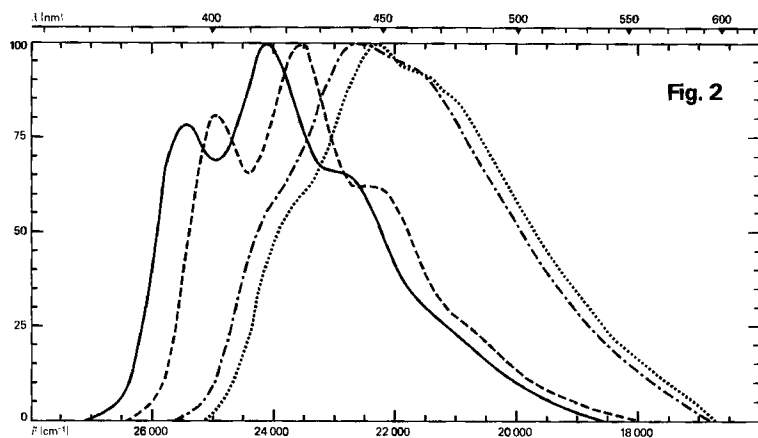
Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der *Schiffschen* Basen **3** und **4** ist auch deshalb bemerkenswert, weil sie der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der analogen *p*-tolylsubstituierten Isoxazole **1** und **2** gerade entgegengesetzt ist (**2** ist reaktiver als **1**, **3** dagegen reaktiver als **4**). Daraus ergibt sich für den Fall der Isoxazole, dass einer gut reagierenden Methylkomponente eine schlecht reagierende *Schiffsche* Base entspricht und umgekehrt.

2. Fluoreszenzspektren einiger Styryl- bzw. Stilbenylisoxazole. - Die hergestellten Styryl- bzw. Stilbenylisoxazole weisen in Lösung eine violette bis grünstichigblaue Fluoreszenzfarbe auf. Von den einfachsten Vertretern sind in den *Figuren 1-5* die in Dimethylformamid aufgenommenen und normierten Fluoreszenzspektren wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

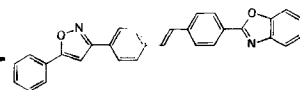
Zunächst interessiert ein Vergleich der spektralen Bandenlagen der 3-Stilbenylisoxazol-Verbindungen mit denjenigen der isomeren 5-Stilbenylisoxazol-Verbindungen. Letztere sind, mit Ausnahme der [4'-(Isoxazolyl)stilben-4-yl]-2*H*-benzotriazole, durchwegs um etwa 5-10 nm nach längeren Wellen hin verschoben (s. auch *Tab. II*).

Wie weiter aus den in den *Figuren 1-5* aufgezeichneten Fluoreszenzspektren hervorgeht, sind eine Anzahl der hergestellten Verbindungen dank der günstigen Lage ihrer Fluoreszenzspektren als optische Aufheller geeignet. Dies gilt insbesondere für die 3- bzw. 5-[4''-(Benzoxazolyl)stilben-4'-yl]isoxazole, welche auf Polyesterstraten gut lichtechte Aufhelleffekte ergeben.

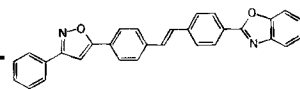




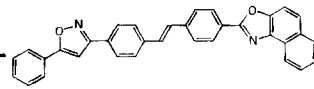
4.1



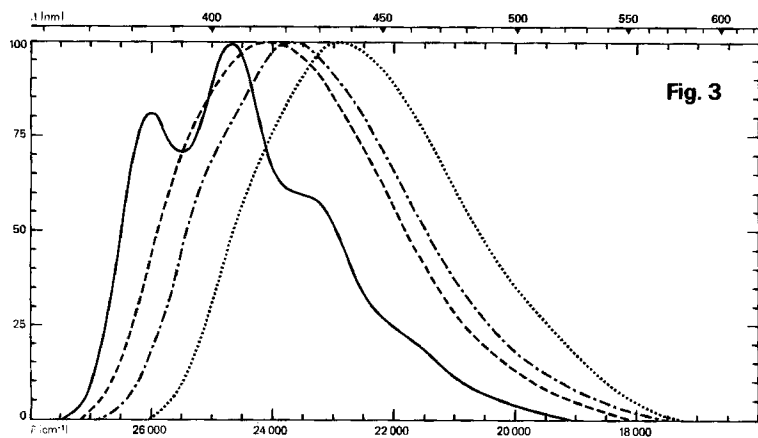
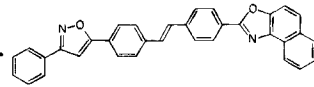
8.1



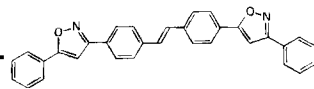
14.1



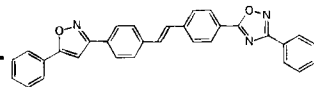
15.1



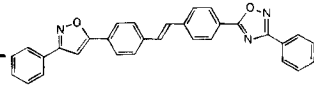
16.1



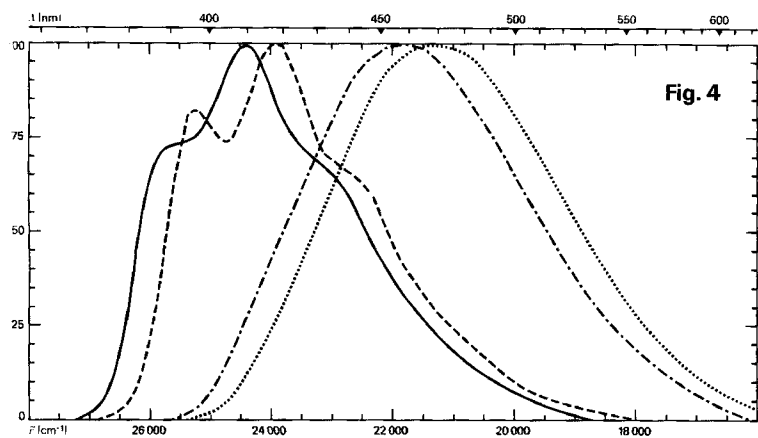
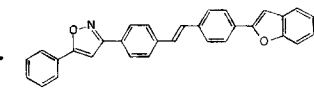
21.1



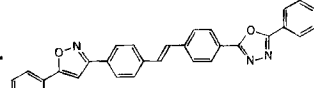
22.1



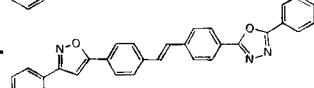
1.1



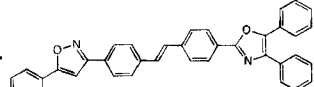
23.1



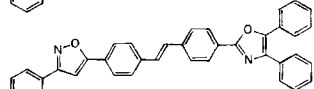
26.1



2.2



3.1



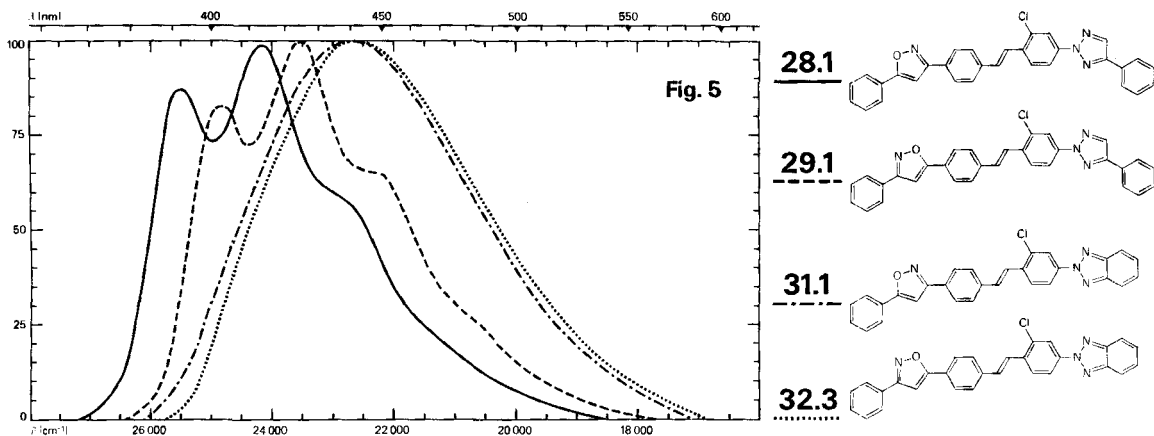
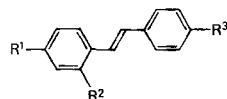


Fig. 1-5. Fluoreszenzspektren (in DMF) einiger Styryl- und Stilbenyl-Derivate des Isoxazols

Tabelle II.

Lage der Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima (in nm)
einiger Stilbenyl-isoxazole bzw. -1,2-benzisoxazole^{a)}



R ^I	R ²	R ³			R ³			R ³		
		$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Fl}}^{\text{max}}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Fl}}^{\text{max}}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Fl}}^{\text{max}}$	$\Delta\lambda$
Benzofuran-2-yl	H	-	-	-	365	437	72	-	-	-
5-Phenyl-oxazol-2-yl	H	-	-	-	368	443	75	367	452	85
4,5-Diphenyl-oxazol-2-yl	H	372	470	98	367	459	92	367	464	97
Benzoxazol-2-yl	H	367	424	57	360	414	54	360	417	57
Naphth[1,2-d]oxazol-2-yl	H	380	449	69	375	443	68	-	-	-
3-Phenyl-isoxazol-5-yl	H	-	-	-	350	405	55	351	408	57
1,2-Benzisoxazol-3-yl	H	351	408	57	340	397	57	342	400	58
3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	H	359	423	64	349	416	67	348	413	65
5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl	H	360	418	58	353	409	56	352	410	58
2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl ^{b)}	H	360	418	58	352	407	55	-	-	-
4-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl ^{b)}	H	362	422	60	354	410	56	-	-	-
4-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl	Cl	360	425	65	355	414	59	354	417	63
2H-Benzotriazol-2-yl	H	368	442	74	360	442	82	-	-	-
2H-Benzotriazol-2-yl	Cl	367	442	75	358	440	82	359	435	76
2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl	Cl	378	440	62	374	434	60	-	-	-
8H-1,2,4-Triazolo[1,5-a]pyridin-2-yl	Cl	-	-	-	349	405	56	348	408	60

^{a)} s. [1].

^{b)} s. [3].

In der *Tabelle II* sind die Fluoreszenz-Maxima, die Absorptions-Maxima und ihre Differenz $\Delta\lambda$ (ein angenähertes Mass für die *Stokes*sche Verschiebung) der 3- bzw. 5-Stilbenylisoxazole und, zum Vergleich, der 3-Stilbenyl-1,2-benzisoxazole zusammengestellt. Dabei zeigt sich, dass sowohl die Fluoreszenz-Maxima wie auch die Werte für $\Delta\lambda$ der Stilbenyl-1,2-benzisoxazol-Verbindungen im allgemeinen zwischen den Werten der entsprechenden 3- bzw. 5-Stilbenylisoxazol-Verbindungen zu liegen kommen.

3. Tabellarische Übersicht der hergestellten Verbindungen

In den *Tabellen 1-38* bedeuten:

Spalte I: obere Zeile Formel-Nummer, untere Zeile Herstellungsvorschrift (grosse Buchstaben) und Art der *Schiffschen* Base (*o* bedeutet mit *o*-Chloranilin und *p* mit *p*-Chloranilin gebildet).

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 blassgrün 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

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

1 Toluol 3 *o*-Dichlorbenzol 5 Hexan 7 Tetrachloräthylen
 2 Xylol 4 Dimethylformamid 6 Dimethylsulfoxid 8 Ligroin

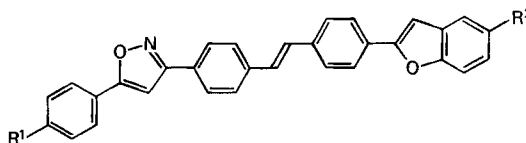
Spalte VI: Summenformel und Molekulargewicht.

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

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

Tabelle 1.

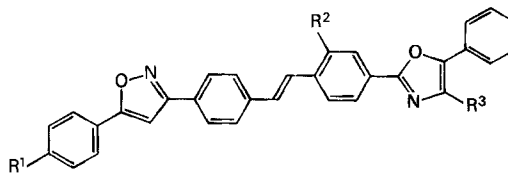
3-[4''-(5'''-R²-Benzofuran-2'''-yl)stilben-4'-yl]-5-(p-R¹-phenyl)isoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
1.1 G, p	H	H	27,3 20,5	6 N	305-306 3/4	C ₃₁ H ₂₁ NO ₂ (439,51)	365	7,10	437	0,74
1.2 G, p	H	CH ₃	34,2 21,0	4 N	337-338 4	C ₃₂ H ₂₃ NO ₂ (453,54)	368	7,45	444	0,75
1.3 G, p	H	CH ₃ O	33,0 22,4	6 N	347-348 4	C ₃₂ H ₂₃ NO ₃ (469,54)	370	7,50	448	0,78
1.4 G, p	CH ₃ O	H	42,7 38,5	6 N	297-298 3/4	C ₃₂ H ₂₃ NO ₃ (469,54)	366	7,60	436	0,66
1.5 G, p	CH ₃ O	C ₆ H ₅	56,3 20,0	6 N	355-356 3/4	C ₃₈ H ₂₇ NO ₃ (545,64)	368	7,90	437	0,76

Tabelle 2.

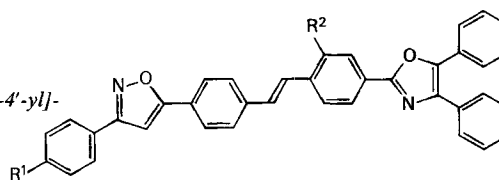
5-(p-R¹-Phenyl)-3-[2''-R²-4''-(4'''-R³-5'''-phenyloxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]isoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
2.1 D, p	H	H	H	65,5 54,7	6 K	235-236 2	C ₃₂ H ₂₂ N ₂ O ₂ (466,54)	368	6,70	443	0,75
2.2 D, p	H	H	C ₆ H ₅	72,0 60,0	6 N	238-239 1	C ₃₈ H ₂₆ N ₂ O ₂ (542,64)	367	6,35	459	0,74
2.3 A, p	H	Cl	C ₆ H ₅	97,1 91,9	7 N	245-246 1	C ₃₈ H ₂₅ ClN ₂ O ₂ (577,08)	367	5,50	475	0,68
2.4 D, o	Cl	H	H	52,0 36,0	6 N	311-312 3/4	C ₃₂ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (500,99)	367	7,02	448	0,66
2.5 D, p	CH ₃ O	H	H	74,6 66,5	6 N	241-242 2	C ₃₃ H ₂₄ N ₂ O ₃ (496,57)	367	7,10	445	0,67

Tabelle 3.

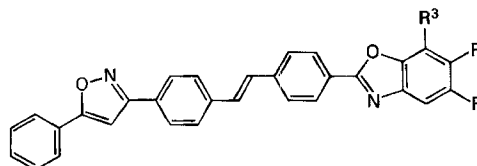
5-[2''-R²-4''-(4'''-5'''-Diphenyloxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-3-(p-R¹-phenyl)isoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
3.1 G, o	H	H	33,2 12,9	6 N	244-245 6/2	C ₃₈ H ₂₆ N ₂ O ₂ (542,64)	372	7,07	470	0,73
3.2 A, o	H	Cl	88,4 81,5	7 N	226-227 2	C ₃₈ H ₂₅ ClN ₂ O ₂ (577,08)	375	6,20	483	0,71
3.3 A, o	Cl	Cl	83,9 63,6	7 N	255-256 3/4	C ₃₈ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ (611,53)	375	6,32	486	0,68
3.4 A, p	CH ₃ O	Cl	86,8 56,3	7 N	237-238 2	C ₃₉ H ₂₇ ClN ₂ O ₃ (607,11)	373	6,36	483	0,69

Tabelle 4.

2-[4''-(5'''-Phenylisoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-R¹-6-R²-7-R³-benzoxazole



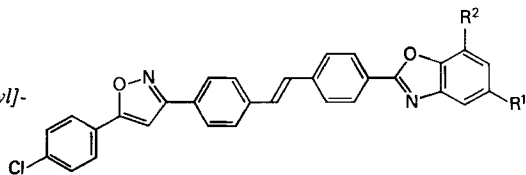
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
4.1 A, p	H	H	H	83,9 72,0	I N	313-314 3/4	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (440,50)	360	7,70	393 414*	0,72

Tabelle 4. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
4.2 A, <i>p</i>	CH ₃	H	H	87,0 69,4	5 N	321-322 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	361	7,70	394 417*	0,76
4.3 A, <i>p</i>	H	CH ₃	H	84,4 75,6	5 N	317-318 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	362	7,70	396 419*	0,76
4.4 A, <i>p</i>	H	H	CH ₃	76,4 61,7	8 B	258-259 2	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	360 378	7,50 4,80	394 416*	0,77
4.5 A, <i>p</i>	CH ₃	CH ₃	H	89,5 68,4	7 N	329-330 3/4	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ (468,56)	365	7,60	400 423*	0,75
4.6 A, <i>p</i>	CH ₃	H	CH ₃	80,1 66,3	5 B	245-246 2	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ (468,56)	363	7,55	395 418*	0,74
4.7 A, <i>p</i>	CH ₃	H	<i>t</i> -Bu	82,4 57,7	1 B	253-254 2	C ₃₅ H ₃₀ N ₂ O ₂ (510,64)	364	7,00	396 419* 443	0,74
4.8 A, <i>p</i>	Pr	H	H	87,1 78,8	3 N	309-310 2	C ₃₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ (482,58)	361	7,80	395 418* 441	0,74
4.9 A, <i>p</i>	<i>t</i> -Bu	H	H	78,6 68,6	6 N	332-333 2	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ (496,61)	362	7,70	394 418*	0,72
4.10 A, <i>p</i>	<i>t</i> -Bu	H	CH ₃	83,3 76,5	3 B	280-281 2	C ₃₅ H ₃₀ N ₂ O ₂ (510,64)	363	7,70	396 419* 442	0,77
4.11 A, <i>p</i>	Cl	H	H	42,1 33,8	6 N	331-332 3/4	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	360	7,85	420	0,71
4.12 A, <i>p</i>	CH ₃ O	H	H	87,2 70,2	6 B	329-330 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ (470,53)	365	7,30	425	0,78
4.13 A, <i>p</i>	C ₆ H ₅	H	H	80,8 71,2	3 N	335-336 3/4	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	363	8,20	398 420*	0,72
4.14 A, <i>p</i>	H	C ₆ H ₅	H	77,5 52,0	4 B+N	306-307 3/4	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	368	8,15	409 432*	0,75
4.15 A, <i>p</i>	H	H	C ₆ H ₅	71,4 66,9	6 N	247-248 2	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	362 378	7,62 4,94	398 419*	0,65

Tabelle 5.

2-[4''-(5'''-(*p*-Chlorphenyl)isoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-7-R²-benzoxazole



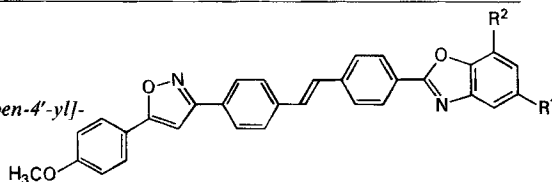
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
5.1 A, <i>o</i>	H	H	37,9 16,9	6 B	289-290 3/4	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	358 377	7,65 4,95	395 417*	0,76
5.2 A, <i>o</i>	CH ₃	H	90,2 67,6	3 B	290-291 3/4	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (488,97)	362 380	7,65 4,90	396 419* 443	0,76

Tabelle 5. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
5.3 A, o	CH ₃	CH ₃	77,7 56,0	6 N	315-316 3/4	C ₃₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ (503,00)	363 380	7,60 4,88	399 420* 445	0,68
5.4 A, o	H	C ₆ H ₅	61,8 50,9	6 N	260-261 2	C ₃₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ (551,05)	362 378	7,78 5,04	398 419*	0,66

Tabelle 6.

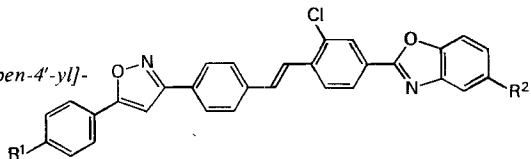
2-[4'-(5'''-(p-Methoxyphenyl)isoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-R¹-7-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
6.1 A, p	H	H	85,1 76,6	8 B	327-328 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ (470,53)	358 377	7,80 5,00	395 417*	0,73
6.2 A, p	CH ₃	H	86,7 78,5	8 N	284-285 3/4	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₃ (484,56)	360 378	7,73 4,95	397 419* 442	0,74
6.3 A, p	H	CH ₃	99,2 74,4	9 N	290-291 2	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₃ (484,56)	360 378	7,70 4,90	396 418*	0,68
6.4 A, p	CH ₃	CH ₃	72,3 66,3	6 N	271-272 3/4	C ₃₃ H ₂₆ N ₂ O ₃ (498,58)	362 380	7,80 4,98	398 420* 444	0,68
6.5 E, p	CH ₃ O	H	76,0 72,0	6 N	281-282 3/4	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ (500,55)	365	7,50	404 427* 448	0,74
6.6 E, p	C ₆ H ₅	H	77,8 74,2	5 B	327-328 3/4	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O ₃ (546,63)	362 380	8,40 5,48	400 422*	0,75
6.7 A, p	H	C ₆ H ₅	75,1 65,9	6 N	269-270 2	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O ₃ (546,63)	360 379	7,85 5,06	398 420*	0,73

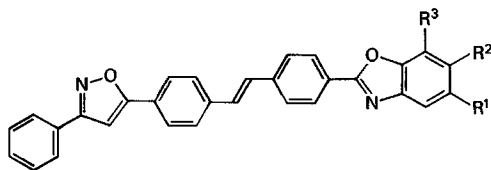
Tabelle 7.

2-[2'-Chlor-4''-(5'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
7.1 A, p	H	H	67,4 54,9	7 N	228-229 2	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	362	6,40	402 423*	0,32
7.2 A, p	H	<i>t</i> -Bu	32,0 14,1	6 N	203-204 1	C ₃₄ H ₂₇ ClN ₂ O ₂ (531,06)	363	6,40	403 425*	0,46
7.3 A, o	Cl	H	78,7 68,9	6 N	273-274 2 + 3/2	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ (509,39)	362	6,43	404 425*	0,39

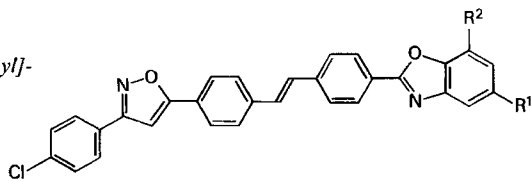
Tabelle 8.

 2-[4''-(3'''-Phenylisoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-
 5-R¹-6-R²-7-R³-benzoxazole


I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
8.1 A, <i>o</i>	H	H	H	57,5 49,1	3 N	297-298 3/4	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (440,50)	367 385	8,20 5,35	401 424*	0,77
8.2 A, <i>p</i>	CH ₃	H	H	66,1 41,8	6 N	319-320 2	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	368 387	8,20 5,35	402 426* 450	0,74
8.3 A, <i>p</i>	H	CH ₃	H	46,3 37,5	7 B	318-319 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	368 387	8,32 5,42	404 428*	0,74
8.4 A, <i>p</i>	H	H	CH ₃	37,4 28,6	7 N	254-255 2	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	367 386	8,15 5,30	401 424* 448	0,74
8.5 A, <i>p</i>	CH ₃	H	CH ₃	42,7 31,0	7 N	272-273 2	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ (468,56)	368 388	8,20 5,32	403 427* 450	0,73
8.6 A, <i>o</i>	CH ₃	H	<i>t</i> -Bu	47,1 43,1	5 N	262-263 2	C ₃₅ H ₃₀ N ₂ O ₂ (510,64)	368 387	8,15 5,30	404 428* 453	0,75
8.7 A, <i>o</i>	Pr	H	H	51,9 40,4	6 N	317-318 2	C ₃₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ (482,58)	367 386	8,12 5,31	404 428* 452	0,75
8.8 A, <i>p</i>	<i>i</i> -Pr	H	H	47,7 37,3	5 N	299-300 3/4	C ₃₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ (482,58)	366 386	8,22 5,40	404 428* 452	0,75
8.9 A, <i>p</i>	<i>t</i> -Bu	H	H	48,4 40,3	6 N	335-336 2	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ (496,61)	368 387	8,35 5,45	403 427* 450	0,75
8.10 A, <i>o</i>	<i>t</i> -Bu	H	CH ₃	43,1 37,2	5 B	285-286 2	C ₃₅ H ₃₀ N ₂ O ₂ (510,64)	368 387	8,14 5,28	404 428* 452	0,75
8.11 A, <i>p</i>	Cl	H	H	50,6 47,5	5 N	280-281 3/4	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	368 387	8,30 5,54	406 428*	0,75
8.12 A, <i>p</i>	CH ₃ O	H	H	69,2 36,2	6 B	331-332 2/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ (470,53)	371	8,00	409 432* 454	0,74
8.13 A, <i>p</i>	C ₆ H ₅	H	H	73,6 54,3	6 N	324-325 3/4	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	370 388	8,70 5,70	404 429* 452	0,75
8.14 A, <i>p</i>	H	C ₆ H ₅	H	60,1 49,4	6 B	325-326 3/4	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	374	8,75	413 438* 462	0,77
8.15 A, <i>o</i>	H	H	C ₆ H ₅	63,0 48,4	7 N	265-266 2	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	367 386	8,08 5,30	404 428*	0,74

Tabelle 9.

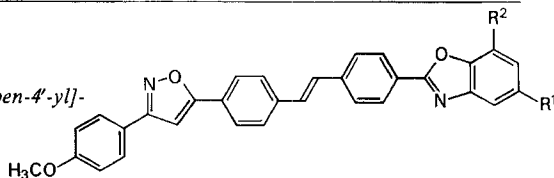
2-[4''-(3'''-(p-Chlorphenyl)isoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-7-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
9.1 A, o	H	H	57,0 50,6	9 B	284-285 3/4	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	367 384	7,80 5,10	402 425* 449	0,76
9.2 A, o	CH ₃	H	56,4 38,9	6 B	233-234 3/4	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (488,97)	367 386	8,40 5,50	404 428* 452	0,76
9.3 A, o	CH ₃	CH ₃	61,6 38,8	7 N	256-257 3/4	C ₃₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ (503,00)	368 387	8,09 5,25	404 429* 453	0,73
9.4 A, o	C ₆ H ₅	H	67,2 43,5	8 N	354-355 3/4	C ₃₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ (551,05)	370 389	8,71 5,76	406 430* 454	0,74
9.5 A, o	H	C ₆ H ₅	61,7 49,0	6 N	257-258 2	C ₃₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ (551,05)	368 387	8,05 5,30	404 428*	0,74

Tabelle 10.

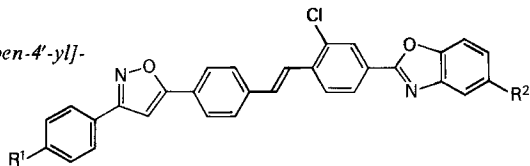
2-[4''-(3'''-(p-Methoxyphenyl)isoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-7-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
10.1 A, p	H	H	65,1 61,7	5 B	334-335 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ (470,53)	366 385	8,21 5,40	403 426*	0,74
10.2 A, p	CH ₃	H	68,2 62,0	5 N	343-344 3/4/2	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₃ (484,56)	368 387	8,25 5,58	404 428* 452	0,75
10.3 A, p	H	CH ₃	49,6 43,6	8 B	245-246 2	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₃ (484,56)	365 385	8,90 5,80	403 426* 450	0,75
10.4 A, p	CH ₃	CH ₃	60,2 54,2	6 N	310-311 2	C ₃₃ H ₂₆ N ₂ O ₃ (498,58)	369 388	8,30 5,40	404 429* 452	0,74
10.5 A, p	CH ₃ O	H	76,0 59,0	6 N	342-343 3/4	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ (500,55)	370	8,15	409 434*	0,74
10.6 A, p	C ₆ H ₅	H	76,9 30,2	6 N	352-353 3/4	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O ₃ (546,63)	369 389	8,93 5,90	407 430* 454	0,73
10.7 A, p	H	C ₆ H ₅	62,3 42,1	6 N	249-250 2	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O ₃ (546,63)	366 387	8,36 5,50	404 428*	0,75

Tabelle 11.

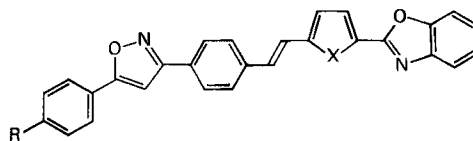
2-[2'-Chlor-4''-(3'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-5-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
11.1 A, p	H	H	90,7 78,1	7 N	244-245 2 + 3/2	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	369	6,80	412 434*	0,48
11.2 A, o	H	<i>t</i> -Bu	49,9 47,1	6 N	193-193,5 2	C ₃₄ H ₂₇ ClN ₂ O ₂ (531,06)	370	6,95	412 435*	0,55
11.3 A, o	Cl	H	87,4 47,2	9 N	265-266 2 + 3/2	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ (509,39)	369	6,80	411 434*	0,51
11.4 A, o	Cl	<i>t</i> -Bu	61,9 50,2	6 N	295-296 2	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ (565,50)	369	7,15	412 435*	0,56
11.5 A, p	CH ₃ O	H	67,5 64,5	9 N	237-238 2	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₃ (504,97)	368	6,40	435	0,47
11.6 A, p	CH ₃ O	<i>t</i> -Bu	67,7 59,7	6 N	251-252 2	C ₃₅ H ₂₉ ClN ₂ O ₃ (561,08)	370	6,70	413 436*	0,54

Tabelle 12.

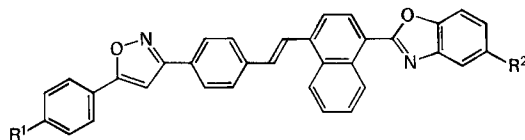
2-[5'-[4''-(5'''-(p-R-Phenyl)isoxazol-3'''-yl)styr-a-yl]-2'-thienyl(bzw. furyl)benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	X	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
12.1 A, p	O	H	58,1 51,2	6 N	233-234 2	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ (430,46)	381	5,80	420 445*	0,72
12.2 A, p	O	CH ₃ O	26,1 21,7	10 N	232-233 1	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ (460,49)	382 403	5,60 3,65	420 445*	0,73
12.3 A, p	S	H	67,3 51,6	7 N	237-238 2	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (446,52)	392	6,14	433 459*	0,37

Tabelle 13.

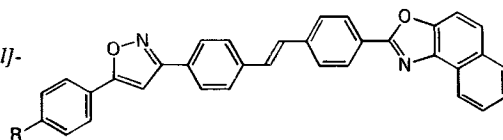
2-[4'-[4''-(5'''-(p-R¹-Phenyl)isoxazol-3'''-yl)styr-a-yl]naphth-1'-yl]-5-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
13.1 A, p	H	H	71,8 55,9	7 N	218-219 2	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ (490,56)	380	4,69	446 472*	0,71
13.2 A, p	H	CH ₃	83,3 58,3	10 N	218-219 2	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₂ (504,59)	382	4,75	447 473*	0,74
13.3 A, p	CH ₃ O	H	81,1 66,9	7 N	234-235 2	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ (520,59)	380	4,79	447 472*	0,71

Tabelle 14.

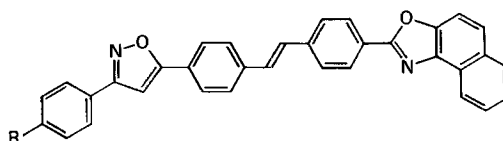
2-[4''-(5'''-(p-R-Phenyl)isoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
naphth[1,2-d]oxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
14.1	H		78,8	6	217-218	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ (490,56)	322	2,78	443	0,76
B, p			60,0	N	2		375	7,30		
14.2	Cl		80,6	7	316-317	C ₃₄ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (525,01)	322	2,88	444	0,75
B, o			64,6	B	3/4		375	7,40		
14.3	CH ₃ O		87,7	6	293-294	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ (520,59)	322	3,18	442	0,72
B, p			73,1	N	3/4		376	7,52		

Tabelle 15.

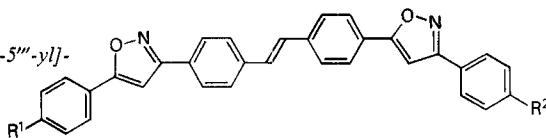
2-[4''-(3'''-(p-R-Phenyl)isoxazol-5'''-yl)stilben-
4'-yl]naphth[1,2-d]oxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
15.1	H		44,9	7	275-276	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ (490,56)	326	2,40	449	0,75
B, p			30,6	N	3/2		380	8,00		
15.2	Cl		61,6	7	291-292	C ₃₄ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (525,01)	325	2,58	450	0,76
B, o			34,2	N	3/4		380	8,16		
15.3	CH ₃ O		62,3	7	310-311	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ (520,59)	325	2,46	447	0,75
B, p			40,0	N	3/4		379	7,96		

Tabelle 16.

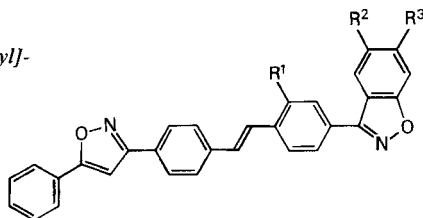
5-(p-R¹-Phenyl)-3-{4''-[3'''-(p-R²-phenyl)isoxazol-5'''-yl]-
stilben-4'-yl}isoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
16.1	H	H	79,4	2	297-298	C ₃₂ H ₂₂ N ₂ O ₂ (466,54)	350	6,89	384	0,72
F, p			19,3	N	3/4				405*	
16.2	H	Cl	80,0	8	319-320	C ₃₂ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (500,99)	351	6,45	384	0,72
F, p			17,0	B	3/4				405*	
16.3	H	CH ₃ O	59,5	1	336-337	C ₃₃ H ₂₄ N ₂ O ₃ (496,57)	351	7,40	384	0,71
F, p			44,4	N	3/4				404*	
16.4	H	C ₆ H ₅	83,0	8	353-354	C ₃₈ H ₂₆ N ₂ O ₂ (542,64)	350	7,60	384	0,71
F, p			16,6	N	3/4				405*	
16.5	CH ₃ O	H	78,6	2	344-345	C ₃₃ H ₂₄ N ₂ O ₃ (496,57)	350	7,30	385	0,72
F, p			68,5	N	3/4		368	4,68	406*	
16.6	CH ₃ O	CH ₃ O	84,5	8	354-355	C ₃₄ H ₂₆ N ₂ O ₄ (526,59)	352	7,72	385	0,69
F, p			17,1	B	3/4		368	5,04	407*	

Tabelle 17.

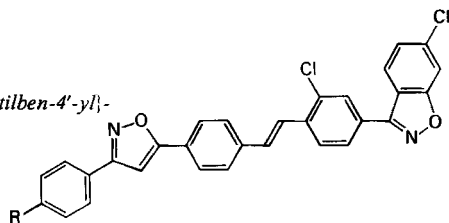
5-*R*²-6-*R*³-3-[2'-*R*¹-4''-(5'''-Phenylisoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
17.1	H	H	H	22,7	1	240-241	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂	340	6,20	380	0,68
H, <i>p</i>				14,8	N	2	(440,50)			397*	
17.2	H	CH ₃	H	35,2	8	204-205	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂	342	6,02	379	0,68
H, <i>p</i>				28,6	N	2	(454,53)			397*	
17.3	H	H	Cl	19,0	1	303-304	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂	342	6,30	400	0,67
H, <i>p</i>				15,2	N	3/4	(474,95)				
17.4	Cl	H	Cl	92,3	5	282-283	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	340	5,10	409	0,26
B, <i>p</i>				78,6	N	3/4	(509,39)				

Tabelle 18.

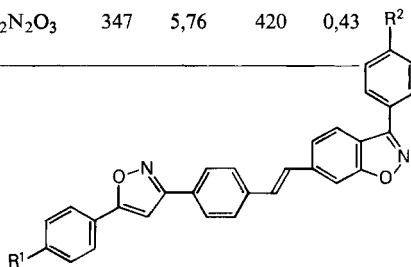
6-Chlor-3-{2'-chlor-4''-[3'''-(*p*-*R*-phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl}-1,2-benzisoxazole



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
18.1	H	68,8	5	276-277	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	353	5,75	418	0,45
B, <i>o</i>		55,0	N	3/4	(509,39)				
18.2	Cl	73,5	6	312-313	C ₃₀ H ₁₇ Cl ₃ N ₂ O ₂	351	5,89	418	0,46
B, <i>o</i>		60,9	N	3/4	(543,84)				
18.3	CH ₃ O	78,1	6	278-279	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₃	347	5,76	420	0,43
B, <i>p</i>		65,1	N	3/4	(539,42)				

Tabelle 19.

3-(*p*-*R*²-Phenyl)-6-{4'-[5'''-(*p*-*R*¹-phenyl)isoxazol-3'''-yl]styr-a-yl}-1,2-benzisoxazole



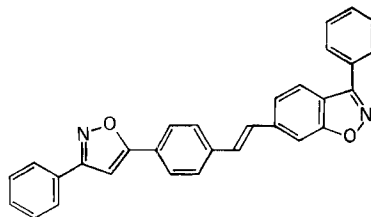
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
19.1	H	H	60,2	1	275-276	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂	337	5,85	394	0,51
C, <i>p</i>			56,8	B	3/4	(440,50)				
19.2	H	CH ₃ O	64,9	2	292-293	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	338	6,08	395	0,52
E, <i>p</i>			60,6	N	3/2	(470,53)				

Tabelle 19. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
19.3 J, p	H	C ₆ H ₅	62,0 58,1	1 B	255-256 3/4/2	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	339	6,44	396	0,58
19.4 E, p	CH ₃ O	H	80,5 58,1	2 N	306-307 2	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ (470,53)	337	6,22	396	0,51

Tabelle 20.

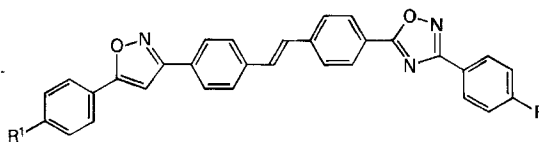
3-Phenyl-6-[4'-(3''-phenylisoxazol-5''-yl)styr- α -yl]-
1,2-benzisoxazol



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
20.1 C, o		18,2 8,0	1 B	250-251 4	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (440,50)	348	6,25	400	0,68

Tabelle 21.

3-(p-R²-Phenyl)-5-[4''-[5'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-
3'''-yl]stilben-4'-yl]-1,2,4-oxadiazole



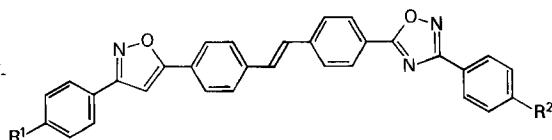
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
21.1 A, p	H	H	82,4 66,4	6 N	294-295 2	C ₃₁ H ₂₁ N ₃ O ₂ (467,53)	349	6,50	416	0,48
21.2 A, p	H	<i>t</i> -Bu	83,6 63,3	5 N	342-343 2	C ₃₅ H ₂₉ N ₃ O ₂ (523,64)	350	6,75	413	0,48
21.3 A, p	H	Cl	69,7 52,0	2 N	282-283 3/4	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	350	6,70	419	0,52
21.4 A, p	H	CH ₃ O	84,5 68,4	6 B	313-314 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	350	6,75	412	0,54
21.5 A, p	H	C ₆ H ₅	79,6 66,3	9 B	326-327 3/4	C ₃₇ H ₂₅ N ₃ O ₂ (543,63)	350	7,10	416	0,51
21.6 A, o	Cl	H	98,0 88,0	6 N	242-243 3/4	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	348	6,75	416	0,46
21.7 A, o	Cl	Cl	80,2 63,4	1 N	262-263 3/4	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ (536,42)	349	6,81	419	0,49
21.8 A, o	Cl	CH ₃ O	81,1 67,9	8 N	250-251 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	348	6,91	414	0,49
21.9 A, p	CH ₃ O	H	90,7 84,7	1 N	344-345 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	350	6,86	418	0,46

Tabelle 21. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
21.10 A, p	CH ₃ O	Cl	62,3 56,6	2 N	347-348 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	349	6,90	420	0,45
21.11 A, p	CH ₃ O	CH ₃ O	91,3 72,2	1 N	298-299 3/4	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₄ (527,58)	348	6,95	416	0,48

Tabelle 22.

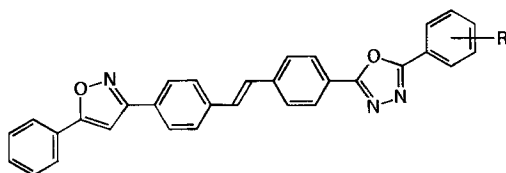
3-(p-R²-Phenyl)-5-[4''-[3'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl]-1,2,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
22.1 A, o	H	H	81,4 49,3	7 N	240-241 1	C ₃₁ H ₂₁ N ₃ O ₂ (467,53)	359	6,80	423	0,62
22.2 A, o	H	<i>t</i> -Bu	80,0 50,1	6 N	263-264 1	C ₃₅ H ₂₉ N ₃ O ₂ (523,64)	357	7,00	422	0,57
22.3 A, o	H	Cl	74,3 45,0	10 N	245-246 2	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	358	7,00	425	0,63
22.4 A, o	H	CH ₃ O	77,5 42,3	9 N	296-297 2	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	358	7,10	420	0,61
22.5 A, o	H	C ₆ H ₅	81,4 60,4	9 N	311-312 3/4	C ₃₇ H ₂₅ N ₃ O ₂ (543,63)	357	7,50	424	0,61
22.6 A, o	Cl	H	72,0 50,0	6 N	239-240 3/4	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	357	7,28	423	0,67
22.7 A, p	CH ₃ O	H	74,4 48,4	9 N	310-311 2+3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	358	6,71	424	0,51

Tabelle 23.

2-(*x*-R-Phenyl)-5-[4''-(5'''-phenylisoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-1,3,4-oxadiazole



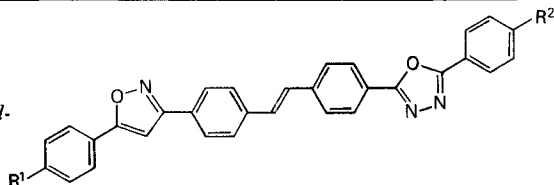
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
23.1 A, p	H	83,5 68,5	6 N	284-285 3/4	C ₃₁ H ₂₁ N ₃ O ₂ (467,53)	353	7,20	409	0,70
23.2 A, p	<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	85,5 68,6	5 N	315-316 3/4	C ₃₅ H ₂₉ N ₃ O ₂ (523,64)	354	7,45	389 409*	0,67
23.3 A, p	<i>p</i> -Cl	80,0 65,0	2 B	307-308 3/4	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	354	7,46	412	0,70
23.4 A, p	<i>o</i> -CH ₃ O	48,3 44,3	8 N	216-217 2	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	353	6,95	389 409*	0,74

Tabelle 23. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
23.5 A, <i>p</i>	<i>m</i> -CH ₃ O		90,1 84,7	5 N	222-223 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	355	7,25	390 409*	0,71
23.6 A, <i>p</i>	<i>p</i> -CH ₃ O		84,7 60,5	6 N	295-296 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	357	7,45	390 412*	0,75
23.7 A, <i>p</i>	<i>p</i> -C ₆ H ₅		90,2 71,8	5 B	290-291 3/4	C ₃₇ H ₂₅ N ₃ O ₂ (543,63)	357	8,10	394 414*	0,73

Tabelle 24.

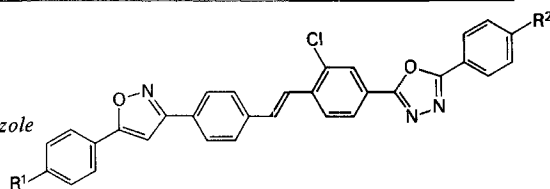
2-(*p*-R²-Phenyl)-5-[4''-[5'''-(*p*-R¹-phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl]-1,3,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
24.1 A, <i>o</i>	Cl	H	71,8 56,0	6 N	287-288 3/4	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	353	7,32	390 410*	0,67
24.2 A, <i>o</i>	Cl	Cl	78,3 59,7	3 N	315-316 3/4	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ (536,42)	353	8,01	413	0,68
24.3 A, <i>o</i>	Cl	CH ₃ O	71,7 52,8	3 N	337-338 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	356	7,58	392 412*	0,70
24.4 A, <i>p</i>	CH ₃ O	H	96,8 56,5	3 N	295-296 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	352	7,40	392 411*	0,69
24.5 A, <i>p</i>	CH ₃ O	Cl	84,9 75,5	8 N	350-351 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	353	7,72	414	0,72
24.6 A, <i>p</i>	CH ₃ O	CH ₃ O	93,2 77,9	8 N	297-298 3/4	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₄ (527,58)	355	7,72	392 414*	0,71

Tabelle 25.

2-(2'-Chlor-4''-[5'''-(*p*-R¹-phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl)-5-(*p*-R²-phenyl)-1,3,4-oxadiazole



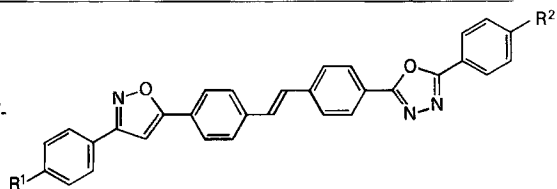
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
25.1 A, <i>p</i>	H	H	69,9 53,9	6 K	275-276 3/4/2	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	354	5,95	417	0,27
25.2 A, <i>p</i>	H	Cl	63,4 37,3	6 N	285-286 4	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ (536,42)	355	6,10	420	0,32
25.3 A, <i>p</i>	H	CH ₃ O	77,1 65,8	6 N	262-263 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	358	6,30	400 422*	0,47
25.4 A, <i>p</i>	H	C ₆ H ₅	70,9 45,0	8 N	233-234 4	C ₃₇ H ₂₄ ClN ₃ O ₂ (578,07)	358	6,90	401 423*	0,44

Tabelle 25. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
25.5 A, o	Cl	H	85,8 63,4	6 K	294-295 3/4	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ (536,42)	355	5,82	419	0,29
25.6 A, p	CH ₃ O	H	67,9 43,4	7 N	245-246 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	355	6,20	421	0,27

Tabelle 26.

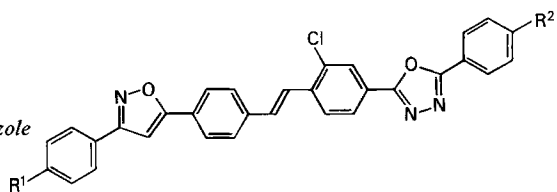
2-(p-R²-Phenyl)-5-{4''-[3'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl}-1,3,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
26.1 A, o	H	H	26,8 22,5	6 N	272-273 3/4	C ₃₁ H ₂₁ N ₃ O ₂ (467,53)	360 378	7,70 5,10	396 418*	0,76
26.2 A, o	H	<i>t</i> -Bu	49,7 41,1	6 N	319-320 3/4	C ₃₅ H ₂₉ N ₃ O ₂ (523,64)	362	7,80	398 420*	0,78
26.3 A, o	H	Cl	52,9 40,9	8 N	292-293 3/4	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	360	7,82	400 422*	0,78
26.4 A, o	H	CH ₃ O	55,3 38,2	8 N	288-289 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	363	8,05	400 422*	0,80
26.5 A, p	CH ₃ O	H	69,7 54,3	9 N	314-315 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	359	7,67	398 419*	0,71
26.6 A, p	CH ₃ O	CH ₃ O	56,9 41,7	9 N	327-328 3/4	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₄ (527,58)	361	7,70	399 421*	0,73

Tabelle 27.

2-{2'-Chlor-4''-[3'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl}-5-(p-R²-phenyl)-1,3,4-oxadiazole



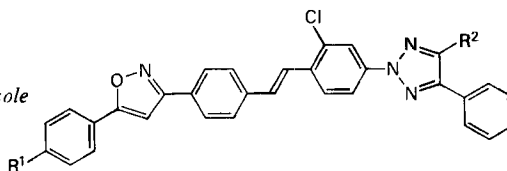
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
27.1 B, o	H	H	74,9 62,9	7 K	262-263 4/2	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	363	6,15	426	0,51
27.2 B, o	H	Cl	95,4 85,8	6 N	279-280 3/4	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ (536,42)	363	6,65	429	0,45
27.3 B, o	H	CH ₃ O	90,4 77,2	6 N	255-256 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	365	6,85	407 429*	0,52
27.4 B, o	H	C ₆ H ₅	82,2 72,7	3 N	267-268 3/4	C ₃₇ H ₂₄ ClN ₃ O ₂ (578,07)	365	7,40	430	0,52
27.5 B, o	Cl	H	80,2 65,3	10 N	289-290 3/4	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ (536,42)	362	6,54	427	0,49

Tabelle 27. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
27.6 B, p	CH ₃ O	H	45,1 27,3	10 N	253-254 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	362	6,40	429	0,41
27.7 B, p	CH ₃ O	CH ₃ O	71,2 59,8	7 N	261-262 3/4	C ₃₃ H ₂₄ ClN ₃ O ₄ (562,03)	362	6,70	410 430*	0,51

Tabelle 28.

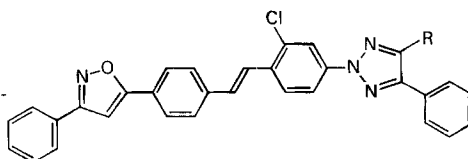
2-[2'-Chlor-4''-[5'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl]-4-phenyl-5-R²-2H-1,2,3-triazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
28.1 J, p	H	H	79,6 54,6	9 N	208-209 1	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	355	6,15	392 414*	0,71
28.2 J, p	H	Cl	86,4 74,0	5 N	212-213 2	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (535,43)	353	6,40	394 416*	0,68
28.3 J, p	H	C ₆ H ₅	66,7 60,7	8 N	240-241 2	C ₃₇ H ₂₅ ClN ₄ O (577,09)	358	6,90	396 419*	0,67
28.4 J, o	Cl	H	57,9 41,2	9 N	238-239 3/4	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (535,43)	355	6,45	394 415*	0,64
28.5 J, o	Cl	Cl	77,5 63,4	9 N	236-237 2 + 3/2	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₃ N ₄ O (569,88)	355	6,40	396 418*	0,62
28.6 J, p	CH ₃ O	Cl	60,3 42,5	6 N	227-228 2	C ₃₂ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₂ (565,46)	355	6,59	396 418*	0,67

Tabelle 29.

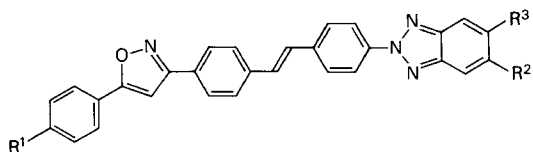
2-[2'-Chlor-4''-(3'''-phenylisoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-4-phenyl-5-R-2H-1,2,3-triazole



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
29.1 K, o	H	13,6 6,8	6 N	227-228 2	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	360	5,80	403 425*	0,71
29.2 K, o	Cl	26,2 16,8	7 N	204-205 2	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (535,43)	362	6,74	403 426*	0,71
29.3 K, o	C ₆ H ₅	12,2 7,6	3 N	231-232 1	C ₃₇ H ₂₅ ClN ₄ O (577,09)	365	7,00	407 430*	0,69

Tabelle 30.

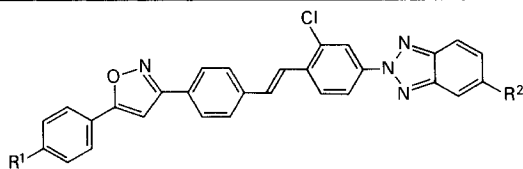
5-*R*²-6-*R*³-2-{4''-[5'''-(*p*-*R*¹-Phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl}-2H-benzotriazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
30.1 G, <i>p</i>	H	H	H	69,3 53,4	6 N	305-306 3/4	C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,51)	360	6,80	442	0,72
30.2 G, <i>p</i>	H	CH ₃ O	H	48,9 35,1	6 N	303-304 3/4/2	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ (470,53)	368	7,18	429	0,76
30.3 G, <i>p</i>	H	CH ₃ O	CH ₃ O	30,0 24,0	6 N	290-291 3/4	C ₃₁ H ₂₄ N ₄ O ₃ (500,56)	370	8,30	406 428*	0,71
30.4 G, <i>p</i>	CH ₃ O	H	H	68,1 53,2	5 B	279-280 3/4	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ (470,53)	360	7,11	446	0,75
30.5 G, <i>p</i>	CH ₃ O	CH ₃ O	H	56,0 46,0	6 B	242-243 3/4	C ₃₁ H ₂₄ N ₄ O ₃ (500,56)	367	7,26	429	0,72
30.6 G, <i>p</i>	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	34,9 29,2	6 N	225-226 3/4	C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O ₄ (530,58)	369	7,81	406 429*	0,72

Tabelle 31.

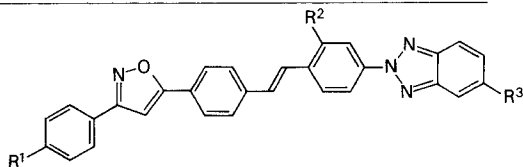
5-*R*²-2-{2'-Chlor-4''-[5'''-(*p*-*R*¹-phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl}-2H-benzotriazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
31.1 A, <i>p</i>	H	H	92,8 87,8	7 N	234-235 2	C ₂₉ H ₁₉ ClN ₄ O (474,95)	358	6,20	440	0,63
31.2 A, <i>p</i>	H	CH ₃ O	91,3 82,3	6 N	222-223 2	C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ (504,98)	368	6,59	410 431*	0,65
31.3 A, <i>o</i>	Cl	H	96,3 88,6	5 N	280-281 3/4	C ₂₉ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O (509,40)	358	6,30	441	0,65
31.4 A, <i>p</i>	CH ₃ O	H	95,2 83,3	3 N	255-256 3/4	C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ (504,98)	357	6,30	446	0,66
31.5 A, <i>p</i>	CH ₃ O	CH ₃ O	84,3 71,2	7 N	224-225 3/2	C ₃₁ H ₂₃ ClN ₄ O ₃ (535,00)	368	6,75	411 432*	0,64

Tabelle 32.

5-*R*³-2-{2'-*R*²-4''-[3'''-(*p*-*R*¹-Phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl}-2H-benzotriazole



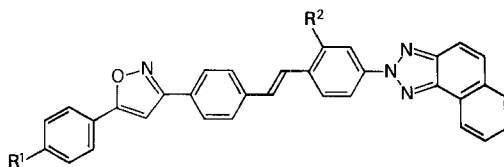
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
32.1 G, <i>p</i>	H	H	H	27,3 18,2	9 N	303-304 3/4/2	C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,51)	368	7,12	442	0,73

Tabelle 32. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
32.2 G, p	H	H	CH ₃ O	11,7 5,3	6 N	305-306 3/4/2	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ * ^a (470,53)	373	7,64	412 434*	0,72
32.3 A, o	H	Cl	H	79,5 73,8	10 N	244-245 2	C ₂₉ H ₁₉ ClN ₄ O (474,95)	367	6,75	442	0,67
32.4 A, o	H	Cl	CH ₃ O	71,4 63,5	6 N	228-229 1	C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ (504,98)	374	7,22	414 437*	0,69
32.5 A, p	Cl	Cl	H	75,3 50,2	6 N	267-268 3/2	C ₂₉ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O (509,40)	366	6,80	443	0,65
32.6 A, p	CH ₃ O	Cl	H	89,5 81,3	9 N	249-250 3/2	C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ (504,98)	365	6,80	445	0,65

Tabelle 33.

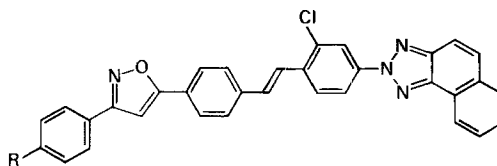
2-{2'-R²-4''-[5'''-(p-R¹-Phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl}-2H-naphtho[1,2-d]triazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
33.1 G, p	H	H	40,0 27,9	6 N + B	249-250 4/2	C ₃₃ H ₂₂ N ₄ O (490,57)	324 372	3,02 7,28	432	0,74
33.2 A, p	H	Cl	84,6 65,3	7 N	246-247 2	C ₃₃ H ₂₁ ClN ₄ O (525,01)	324 374	2,68 6,80	412 434*	0,66
33.3 A, o	Cl	Cl	94,7 80,4	7 N	291-292 3/4	C ₃₃ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (559,46)	324 373	2,98 6,98	411 434*	0,70
33.4 G, p	CH ₃ O	H	39,4 26,9	7 N	257-258 4/2	C ₃₄ H ₂₄ N ₄ O ₂ (520,59)	323 370	3,42 7,44	432	0,74
33.5 A, p	CH ₃ O	Cl	93,9 69,3	6 N	236-237 2	C ₃₄ H ₂₃ ClN ₄ O ₂ (555,04)	323 373	3,25 7,02	412 435*	0,68

Tabelle 34.

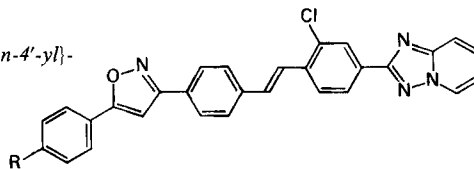
2-{2'-Chlor-4''-[3'''-(p-R-phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl}-2H-naphtho[1,2-d]triazole



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
34.1 A, p	H	58,9 41,4	7 N	225-226 1	C ₃₃ H ₂₁ ClN ₄ O (525,01)	331 378	2,91 7,44	416 440*	0,68
34.2 A, o	Cl	78,6 57,9	7 N	282-283 3/4	C ₃₃ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (559,46)	331 378	2,95 7,35	416 440*	0,68
34.3 A, p	CH ₃ O	76,9 54,2	7 N	234-235 1	C ₃₄ H ₂₃ ClN ₄ O ₂ (555,04)	330 378	3,00 7,60	417 441*	0,67

Tabelle 35.

2-[2'-Chlor-4'-[5'''-(p-R-phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl]-8H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridine



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
35.1 A, p	H	86,5	2	274-275	C ₂₉ H ₁₉ ClN ₄ O (474,95)	337	5,85	384	0,42
		54,9	N	3/4		349	5,90	405*	
35.2 A, o	Cl	84,3	2	332-333	C ₂₉ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O (509,40)	337	6,01	385	0,43
		35,3	N	3/4		350	6,10	407*	
35.3 A, p	CH ₃ O	87,8	2	290-291	C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ (504,98)	337	6,21	385	0,41
		56,5	N	3/4		350	6,24	406*	

Experimenteller Teil

Allgemeines. - Die Smp. (nicht korrigiert) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die Absorptionsspektren wurden auf einem Cary-Recording-Spektrophotometer, Modell 118 C, 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 (DMF) «zur Synthese» von Merck; das feinpulverisierte Kaliumhydroxid hatte einen Wassergehalt von etwa 10%. Zur Reinigung der Produkte wurde als Bleicherde *Tonsil optimum NFF* und als Aktivkohle *Norit* eingesetzt.

Für die mit UV.-Licht eingeleiteten Reaktionen (s. Vorschrift K) 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 1-35 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 Elektronenspektren sowie die Fluoreszenzspektren in der physikalischen Abteilung (unter Leitung der Herren Dres. *H. Hürzeler* und *M. Ribeaud*) der *Ciba-Geigy AG* durchgeführt bzw. aufgenommen.

1. Styryl- bzw. Stilbenyl-Derivate. - Mit den Herstellungsvorschriften A-K werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften hergestellten Verbindungen s. Tabellen 1-35. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Schwer lösliche Ausgangsprodukte wurden vorgängig der Basen-Zugabe zunächst durch Erwärmen in DMF gelöst und danach auf RT. abgekühlt. Die Rohprodukte wurden 2- bis 3mal umkristallisiert.

Vorschrift A. 2-[2'-Chlor-4'-[3'''-phenylisoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl]benzoxazol (11.1). In 80 ml DMF werden 2,44 g (0,01 mol) 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)benzoxazol [6], 3,59 g (0,01 mol) *Schiffsche Base Z 13* (aus 5-(p-Formylphenyl)-3-phenylisoxazol und p-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver verrührt und im Verlaufe von 15 Min. auf 40° erwärmt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei von gelb über rotbraun nach dunkelbraun. Nach 1 Std. Rühren bei 40-45° werden 400 ml

Methanol zugegeben und auf -10° gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit Methanol mehrmals gewaschen und getrocknet: 4,3 g (90,7%) **11.1** als helgelbes Pulver vom Smp. 238–239°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol/*o*-Dichlorbenzol 7:1 (Bleicherde) und danach aus Xylol: 3,7 g (78,1%) grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 244–245°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 11*.

$C_{30}H_{19}ClN_2O_2$ (474,95) Ber. C 75,87 H 4,03 N 5,90% Gef. C 76,16 H 4,09 N 5,89%

Vorschrift B. 5-(*p*-Chlorphenyl)-2-[2'-chlor-4''-(3'''-phenylisoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-1,3,4-oxadiazol (**27.2**). Nach *Vorschrift A* werden in 80 ml DMF 3,05 g (0,01 mol) 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-5-(*p*-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol [3], 3,59 g (0,01 mol) *Schiffsche Base Z 12* (aus 5-(*p*-Formylphenyl)-3-phenylisoxazol und *o*-Chloranilin) und 3,75 g (ca. 0,06 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 5,1 g (95,1%) **27.2** als oranges Pulver vom Smp. 276–277°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 4,6 g (85,8%) helle, grünstichig-gelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 279–280°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 27*.

$C_{31}H_{19}Cl_2N_3O_2$ (536,42) Ber. C 69,41 H 3,57 N 7,83% Gef. C 69,54 H 3,72 N 7,91%

Vorschrift C. 3-Phenyl-6-[4'-(5''-phenylisoxazol-3''-yl)styr-a-yl]-1,2-benzisoxazol (**19.1**). Nach *Vorschrift A* werden in 80 ml DMF 2,09 g (0,01 mol) 6-Methyl-3-phenyl-1,2-benzisoxazol [1], 3,59 g (0,01 mol) *Schiffsche Base Z 3* (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-phenylisoxazol und *p*-Chloranilin) und 5,0 g (ca. 0,08 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 2,65 g (60,2%) **19.1** als hellbeige, verfilzte Nadelchen vom Smp. 275–276°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 2,5 g (56,8%) farblose, glänzende Blättchen; Smp. unverändert. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 19*.

$C_{30}H_{20}N_2O_2$ (440,50) Ber. C 81,80 H 4,58 N 6,36% Gef. C 81,83 H 4,43 N 6,41%

Vorschrift D. 5-(*p*-Methoxyphenyl)-3-[4''-(5'''-phenyloxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]isoxazol (**2.5**). In 80 ml DMF werden 1,18 g (0,005 mol) 5-Phenyl-3-(*p*-tolyl)oxazol [2], 1,94 g (0,005 mol) *Schiffsche Base Z 9* (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol und *p*-Chloranilin) und 1,25 g (ca. 0,02 mol) Kaliumhydroxidpulver verrührt und im Verlaufe von 15 Min. auf 60° erwärmt. Nach 1 Std. Rühren bei 60 – 65° wird analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 1,85 g (74,6%) **2.5** als gelbes Pulver vom Smp. 239–240°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 1,65 g (66,5%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 241–242°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 2*.

$C_{33}H_{24}N_2O_3$ (496,57) Ber. C 79,82 H 4,87 N 5,64% Gef. C 79,88 H 4,78 N 5,65%

Vorschrift E. 2-[4''-(5'''-(*p*-Methoxyphenyl)isoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-phenylbenzoxazol (**6.6**). Nach *Vorschrift D* werden in 80 ml DMF 2,85 g (0,01 mol) 5-Phenyl-2-(*p*-tolyl)benzoxazol [2], 3,89 g (0,01 mol) *Schiffsche Base Z 9* (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol und *p*-Chloranilin) und 3,75 g (ca. 0,06 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 4,25 g (77,8%) **6.6** als blassgelbes Pulver vom Smp. über 300° . Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 4,05 g (74,2%) blass grünstichig-gelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 327–328°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 6*.

$C_{37}H_{26}N_2O_3$ (546,63) Ber. C 81,30 H 4,79 N 5,12% Gef. C 81,33 H 4,88 N 5,10%

Vorschrift F. 5-(*p*-Methoxyphenyl)-3-[4''-(3'''-phenylisoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]isoxazol (**16.5**). Nach *Vorschrift D* werden in 80 ml DMF 1,18 g (0,005 mol) 3-Phenyl-5-(*p*-tolyl)isoxazol [2], 1,94 g (0,005 mol) *Schiffsche Base Z 9* (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol und *p*-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 1,95 g (78,6%) **16.5** als blassgelbes Pulver vom Smp. über 300° . Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 1,7 g (68,5%) nahezu farblose, verfilzte Nadelchen vom Smp. 344–345°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 16*.

$C_{33}H_{24}N_2O_3$ (496,57) Ber. C 79,82 H 4,87 N 5,64% Gef. C 79,86 H 4,83 N 5,70%

Vorschrift G. 2-[4''-[5'''-(*p*-Methoxyphenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl]-2H-benzotriazol (**30.4**). In 80 ml DMF werden 1,05 g (0,005 mol) 2-(*p*-Tolyl)-2H-benzotriazol [2], 1,94 g (0,005 mol) *Schiffsche* Base **Z 9** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol und *p*-Chloranilin) und 1,25 g (ca. 0,02 mol) Kaliumhydroxidpulver verrührt und im Verlaufe von 15 Min. auf 90° erwärmt. Nach 1 Std. Rühren bei 90–95° wird das Gemisch auf etwa 40° abgekühlt und analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 1,6 g (68,1%) **30.4** als gelbe, verfilzte Blättchen vom Smp. 275–276°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 1,25 g (53,2%) blass grünstichig-gelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 279–280°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 30*.

C₃₀H₂₂N₄O₂ (470,53) Ber. C 76,58 H 4,71 N 11,91% Gef. C 76,39 H 4,74 N 11,90%

Vorschrift H. 5-Methyl-3-[4''-(5'''-phenylisoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol (**17.2**). Nach *Vorschrift G* werden in 80 ml DMF 2,23 g (0,01 mol) 5-Methyl-3-(*p*-tolyl)-1,2-benzisoxazol [1], 3,59 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 3** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-phenylisoxazol und *p*-Chloranilin) und 3,75 g (ca. 0,06 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 1,6 g (35,2%) **17.2** als gelbes Pulver vom Smp. 197–198°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 1,3 g (28,6%) blassgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 204–205°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 17*.

C₃₁H₂₂N₂O₂ (454,53) Ber. C 81,92 H 4,88 N 6,16% Gef. C 81,89 H 4,91 N 6,20%

Vorschrift J. 4-Chlor-2-[2'-chlor-4''-(5'''-phenylisoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol (**28.2**). In 80 ml DMF werden 3,04 g (0,01 mol) 4-Chlor-2-(3'-chlor-4'-methylphenyl)-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol (**Z 23**), 3,59 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 3** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-phenylisoxazol und *p*-Chloranilin) und 1,12 g (0,01 mol) Kalium-*t*-butylat 2 Std. bei 20–30° verrührt. Aufarbeitung nach *Vorschrift A*: 4,62 g (86,4%) **28.2** als dunkelgelbes Pulver vom Smp. 206–207°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,96 g (74,0%) blass grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 212–213°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 28*.

C₃₁H₂₀Cl₂N₄O (535,43) Ber. C 69,54 H 3,77 N 10,46% Gef. C 69,51 H 3,84 N 10,80%

Vorschrift K. 4-Chlor-2-[2'-chlor-4''-(3'''-phenylisoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol (**29.2**). In 80 ml DMF werden 1,52 g (0,005 mol) 4-Chlor-2-(3'-chlor-4'-methylphenyl)-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol (**Z 23**), 1,79 g (0,005 mol) *Schiffsche* Base **Z 12** (aus 5-(*p*-Formylphenyl)-3-phenylisoxazol und *o*-Chloranilin) und 0,56 g (0,005 mol) Kalium-*t*-butylat 5 Std. bei 20–30° verrührt, wobei während der ersten 10 Min. das Gemisch mit UV.-Licht von Wellenlängen über 300 nm bestrahlt wird. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 0,7 g (26,2%) **29.2** als gelbe Nadelchen vom Smp. 196–197°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 0,45 g (16,8%) grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 204–205°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 29*.

C₃₁H₂₀Cl₂N₄O (535,43) Ber. C 69,54 H 3,77 N 10,46% Gef. C 69,74 H 3,97 N 10,36%

2. Zwischenprodukte der Isoxazol-Reihe. – Die als Ausgangsverbindungen benötigten *p*-tolyl-substituierten Isoxazole sind bekannt (s. [2], dort **Z 23**, und [3], dort **Z 29**, **Z 30**, **Z 32–34**).

Vorschrift L. 3-(*p*-Brommethyl-phenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol (**Z 7**). In 1500 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff werden 132,66 g (0,5 mol) 5-(*p*-Methoxyphenyl)-3-(*p*-tolyl)isoxazol [3] verrührt. Unter allmählichem Erwärmen zum Rückfluss werden 92 g (0,52 mol) *N*-Bromsuccinimid und 2 g Dibenzoylperoxid in je 2 Portionen zugegeben, wobei das Gemisch gleichzeitig mit einer 500-W-Lampe belichtet wird. Das Gemisch wird 5 Std. unter Rückfluss gehalten, danach auf 15° abgekühlt und das ausgefallene Produkt abgenutscht. Durch Waschen mit viel Wasser wird das entstandene Succinimid entfernt und das Nutschgut getrocknet: 132,3 g (76,9%) **Z 7** als blassgelbes Pulver vom Smp. 139–140°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol: 60,2% farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 144,5–145°.

C₁₇H₁₄BrNO₂ Ber. C 59,32 H 4,10 Br 23,22 N 4,07%
(344,21) Gef. „ 59,36 „ 4,08 „ 23,22 „ 4,12%

Vorschrift M. 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol (**Z 8**). In eine Lösung von 8,51 g (0,37 mol) Natrium in 2000 ml abs. Äthanol werden 42,86 g (0,48 mol) 2-Nitropropan bei 30° gegeben.

Es wird 1 Std. gerührt und danach eine Lösung von 127,0 g (0,37 mol) 3-(*p*-Brommethyl-phenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol (**Z 7**) in 500 ml DMF zugegeben. Das Gemisch wird dann auf 50° erwärmt, 1 Std. bei 50° und danach 20 Std. ohne äusseres Erwärmen gerührt. Das Produkt wird in 4 l Eiswasser gegossen, der Festkörper abgenutscht, mit viel Wasser salzfrei gewaschen, getrocknet und aus 1500 ml Toluol umkristallisiert: 86,6 g (83,5%) **Z 8** als hellgelbes Pulver vom Smp. 175–175,5°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Toluol: 77,8% blassgelbe, sehr feine Nadelchen, die bei 172,5–173° schmelzen.

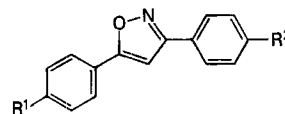
$C_{17}H_{14}NO_3$ Ber. C 72,85 H 5,04 N 5,00 O 17,12%
(280,30) Gef. „ 73,03 „ 4,70 „ 5,03 „ 17,02%

Vorschrift N. 3-[4'-(*p*-Chlorphenylimino-methyl)phenyl]-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol (**Z 9**). In 1500 ml Xylol werden 81,6 g (0,29 mol) 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol (**Z 8**), 40,7 g (0,32 mol) *p*-Chloranilin und 1 g Borsäure 3½ Std. unter Rückfluss und Abdestillieren des gebildeten Wassers erwärmt. Danach werden 400 ml Xylol abdestilliert, das Gemisch auf 60° abgekühlt, 2000 ml Methanol zugegeben und weiter auf –8° abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 300 ml Methanol gewaschen und aus 2300 ml Xylol umkristallisiert: 105,0 g (93,1%) **Z 9** als blassgelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 218–219°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Xylol: 89,4% nahezu farblose, glänzende Blättchen, die bei 221–222° schmelzen.

$C_{23}H_{17}ClN_2O_2$ Ber. C 71,04 H 4,41 Cl 9,12 N 7,20 O 8,23%
(388,85) Gef. „ 70,89 „ 4,39 „ 9,14 „ 7,18 „ 8,24%

Tabelle 36.

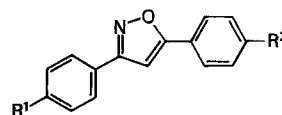
3,5-Diphenyl-isoxazol-Derivate



I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 1 L	H	CH ₂ Br	85,3 71,3	I N	158,5–159 1	C ₁₆ H ₁₂ BrNO (314,18)
Z 2 M	H	CHO	54,7 48,7	8 B	159–159,5 1	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ (249,27)
Z 3 N	H	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	95,1 80,8	2 B	198,5–199 1	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₂ O (358,83)
Z 4 L	Cl	CH ₂ Br	91,4 78,6	8 K	164–164,5 1	C ₁₆ H ₁₁ BrClNO (348,63)
Z 5 M	Cl	CHO	45,4 38,8	2 K	170–170,5 7	C ₁₆ H ₁₀ ClNO ₂ (283,71)
Z 6 N	Cl	<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	86,8 76,5	9 B	180,5–181 1	C ₂₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O (393,27)
Z 7 L	CH ₃ O	CH ₂ Br	76,9 60,2	1 B	144,5–145 1	C ₁₇ H ₁₄ BrNO ₂ (344,21)
Z 8 M	CH ₃ O	CHO	83,5 77,8	8 N	172,5–173 1	C ₁₇ H ₁₄ NO ₃ (280,30)
Z 9 N	CH ₃ O	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	93,1 89,4	2 B	221–222 2	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ (388,85)

Tabelle 37.

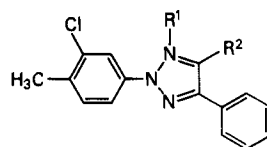
3,5-Diphenyl-isoxazol-Derivate



I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 10 L	H	CH ₂ Br	90,9 75,8	1 N	159-159,5 1	C ₁₆ H ₁₂ BrNO (314,18)
Z 11 M	H	CHO	80,8 64,3	9 N	189,5-190 1	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ (249,27)
Z 12 N	H	<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	77,2 53,3	9 N	154-154,5 1	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₂ O (358,83)
Z 13 N	H	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	81,4 79,7	8 B	213-214 2	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₂ O (358,83)
Z 14 L	Cl	CH ₂ Br	79,2 54,8	2 N	156,5-157 1	C ₁₆ H ₁₁ BrClNO (348,63)
Z 15 M	Cl	CHO	96,8 73,6	8 N	175-175,5 1	C ₁₆ H ₁₀ ClNO ₂ (283,71)
Z 16 N	Cl	<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	77,9 66,4	9 B	181,5-182 1	C ₂₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O (393,27)
Z 17 L	CH ₃ O	CH ₂ Br	62,2 50,6	1 B	152,5-153 1	C ₁₇ H ₁₄ BrNO ₂ (344,21)
Z 18 M	CH ₃ O	CHO	88,1 82,3	8 N	163,5-164 1	C ₁₇ H ₁₄ NO ₃ (280,30)
Z 19 N	CH ₃ O	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	89,7 87,0	8 B	237-238 2	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ (388,85)

Tabelle 38.

2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4-phenyl-2H-1,2,3-triazole



I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 21	O	H	66,0 44,7	2 K	125-126 1	C ₁₅ H ₁₂ ClN ₃ O (285,71) C 63,05 H 4,23 Cl 12,41 N 14,71 C 63,05 H 4,31 Cl 12,97 N 14,63
Z 22	H	H	100 63,7	1 N	76-77 5	C ₁₅ H ₁₂ ClN ₃ (269,73) C 66,80 H 4,48 Cl 13,14 N 15,58 C 67,00 H 4,63 Cl 13,23 N 15,70
Z 23	H	Cl	90,7 64,7	9 N	115-116 8	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ (304,18) C 59,23 H 3,64 Cl 23,31 N 13,82 C 59,43 H 3,75 Cl 22,99 N 13,87
Z 24	H	C ₆ H ₅	89,8 81,5	10 K	108-109 8	C ₂₁ H ₁₆ ClN ₃ (345,83) C 72,94 H 4,66 Cl 10,25 N 12,15 C 72,68 H 4,66 Cl 10,25 N 12,13

3. Methyl- bzw. *p*-tolyl-substituierte Heterocyklen. – Die als Zwischenprodukte verwendeten methyl- bzw. *p*-tolyl-substituierten Heterocyklen sind bekannt (s. [1–4] und [6–11]) oder nach bekannten Methoden hergestellt worden (s. **Z 20** und *Tab. 38*).

7-Phenyl-2-(*p*-tolyl)benzoxazol³) (**Z 20**). Aus 3-Amino-2-hydroxybiphenyl und *p*-Toluoylsäure in Trichlorbenzol/Pyridin nach [12] hergestellt: 91,2% helloranges Pulver vom Smp. 143–144°. Nach Umkristallisieren aus Äthanol Smp. unverändert.

C₂₀H₁₅NO (285,35) Ber. C 84,18 H 5,30 N 4,91% Gef. C 84,38 H 5,42 N 4,99%

2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4-phenyl-2H-1,2,3-triazol³) (s. *Tab. 38*). Das als Ausgangsprodukt für **Z 22** und **Z 23** benötigte 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid (**Z 21**) ist durch Ringschluss von 2-Phenylglyoxal-2-(3'-chlor-4'-methylphenyl)-hydrazon-1-oxim (= 2-[(3'-Chlor-4'-methylphenyl)hydrazono]-2-phenyläthanal-oxim) mittels Kupfer(II)sulfat-pentahydrat zugänglich (s. [3], dort Vorschrift E). Durch Reduktion von **Z 21** mit Zinkstaub in Eisessig nach [13] wird **Z 22** hergestellt. Die Einführung des Chlorsubstituenten an C(5) von **Z 23** gelingt nach *Kirchmayr* [14] ausgehend von **Z 21** mit Hilfe von Salzsäure in Dioxan (s. [3], dort Vorschrift F). Das 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4,5-diphenyl-2H-1,2,3-triazol (**Z 24**) wird durch Ringschluss von Benzil-(3-chlor-4-methylphenyl)hydrazon mit Ammoniumacetat und Kupfer(II)chlorid erhalten (s. [3], dort Vorschrift K).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *B. de Sousa & A. E. Siegrist*, *Helv.* **61**, 2904 (1978).
- [2] *A. E. Siegrist*, *Helv.* **50**, 906 (1967).
- [3] *A. E. Siegrist, G. Kormány, G. Kabas & H. Schläpfer*, *Helv.* **60**, 2334 (1977).
- [4] *J.-P. Pauchard & A. E. Siegrist*, *Helv.* **61**, 142 (1978).
- [5] *R. B. Sheno, R. C. Sha & T. S. Wheeler*, *J. chem. Soc.* **1940**, 247; *C. Weygand & E. Bauer*, *Liebigs Ann. chem.* **459**, 123 (1927).
- [6] *A. E. Siegrist*, *Helv.* **57**, 81 (1974).
- [7] *A. E. Siegrist & H. R. Meyer*, *Helv.* **52**, 1282 (1969).
- [8] *M. Brunold & A. E. Siegrist*, *Helv.* **55**, 818 (1972).
- [9] *A. E. Siegrist & R. Zweidler*, *Helv.* **55**, 2300 (1972).
- [10] *J. Garmatter & A. E. Siegrist*, *Helv.* **57**, 945 (1974).
- [11] *V. Coviello & A. E. Siegrist*, *Helv.* **59**, 802 (1976).
- [12] *E. Matter (Ciba-Geigy AG)*, Schweiz. Pat. 484930 (Schweiz. Prior. 25.8.1967).
- [13] *H. Lind & H. Kristinsson*, *Synthesis* **1974**, 198.
- [14] *R. Kirchmayr (Ciba-Geigy AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2029157 (Schweiz. Prior. 13.6.1969).

³) Diese Verbindungen wurden in verdankenswerter Weise von den Herren Dres. *K. Burdeska* und *G. Kabas* zur Verfügung gestellt.