

## 147. Anil-Synthese

20. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Über die Herstellung von Stilbenyl-Derivaten des 1,2,4-Oxadiazols

von Hanny Berger<sup>2)</sup> und Adolf Emil Siegrist

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

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. *Edgardo Giovannini* zum 70. Geburtstag gewidmet

(30.IV.79)

---

#### Preparation of Stilbenyl Derivatives of 1,2,4-Oxadiazoles

##### Summary

*Schiffs* bases derived from 3- and 5-(*p*-formylphenyl)-phenyl-1,2,4-oxadiazoles and chloroanilines are reacted with various *p*-tolyl substituted aromatic heterocycles in the presence of dimethylformamide and potassium hydroxide to yield the corresponding heterocyclic substituted stilbenes ('Anil synthesis'). The reactivity of 5-[4-(chlorophenylimino-methyl)phenyl]-3-phenyl-1,2,4-oxadiazoles is very low and side reactions will predominate.

---

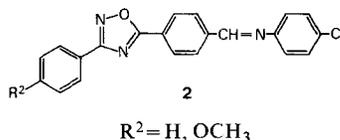
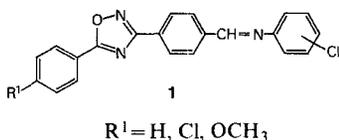
**Einleitung und Problemstellung.** – 1,2,4-Oxadiazole wurden schon wiederholt als Bausteine für optische Aufheller eingesetzt, wobei der 1,2,4-Oxadiazol-Ring zum Aufbau der fluoreszierenden Systeme direkt oder über Brückenglieder mit Cumarinen [2] [3], Benzofuranen [4], Benzoxazolen [5] [6], Stilbenen [7–9] und Distyrylbenzol [10] verknüpft wurde.

Auch die «Anil-Synthese» [11] wurde zur Herstellung heterocyclisch substituierter Stilbenyl- und Styryl-1,2,4-oxadiazole mit Erfolg verwendet. Dazu wurden in 3- bzw. 5-Stellung *p*-tolyl-substituierte 1,2,4-Oxadiazole mit *Schiffs*chen Basen aus aromatischen [11] und heterocyclischen Formyl- bzw. *p*-Formylphenyl-Verbindungen aus der Reihe des Benzofurans [12], Dibenzofurans [13], Isoxazols [1], 1,2-Benzisoxazols [14], 2*H*-1,2,3-Triazols [15] [16], 2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazols [17] und des 8*H*-[1,2,4]-Triazol[1,5-*a*]pyridins [18] und Anilin bzw. Chloranilinen umgesetzt.

<sup>1)</sup> 19. Mitt. siehe [1].

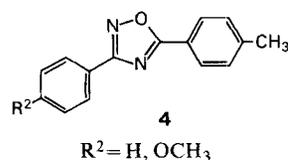
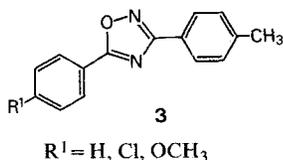
<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von Fräulein *H. Berger*.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob heterocyclisch substituierte Stilbenyl-1,2,4-oxadiazole auch ausgehend von den *Schiffschen* Basen **1** und **2** aus *p*-Formylphenyl-1,2,4-oxadiazolen und Chloranilinen und *p*-tolyl-substituierten Heterocyclen mit Hilfe der «Anil-Synthese» zugänglich sind.



Schliesslich sollen die Zielverbindungen auf ihre spektralen Eigenschaften und ihre mögliche Eignung als optische Aufheller geprüft werden.

**1. Anil-Synthese.** - Die als Ausgangsverbindungen benötigten *p*-tolyl-substituierten 1,2,4-Oxadiazole **3** und **4** sind durch Erhitzen entsprechend substituierter Benzamidoxime mit Benzoylchloriden zugänglich [11] [16] [19]. Die Methylgruppe wird mit *N*-Bromsuccinimid bromiert und die entstandene Brommethylgruppe zum Aldehyd oxydiert. Die *Schiffschen* Basen **1** und **2** werden aus den Aldehyden durch Umsetzung mit Chloranilinen erhalten.



Die als zweiter Reaktionspartner zur «Anil-Synthese» erforderlichen methyl- bzw. *p*-tolyl-substituierten Heterocyclen sind bekannt [1] [11] [14] [16] [17] [20-23].

Die *Schiffschen* Basen **1** und **2** werden nun in Dimethylformamid mit 4-6 mol-Äquiv. Kaliumhydroxidpulver mit den in der *Tabelle 1* aufgeführten methyl- bzw. *p*-tolyl-substituierten Heterocyclen zu Styryl- bzw. Stilbenylverbindungen umgesetzt (s. *Tab. 1-18*). So entsteht zum Beispiel aus der *Schiffschen* Base **Z 3** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol und *p*-Chloranilin) und 3-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-1,2,4-oxadiazol (**5**), in Gegenwart von Dimethylformamid und 4 Mol-Äquiv. Kaliumhydroxid bei 40-45°, das 3-[4''-(3'''-Phenyl-1''',2''',4'''-oxadiazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol (**11.1**) in einer Ausbeute von etwa 53% (s. Vorschrift C).

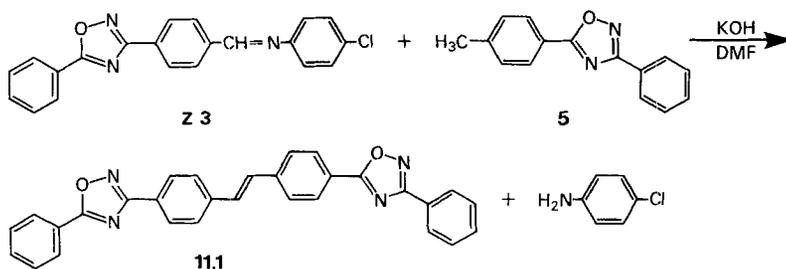
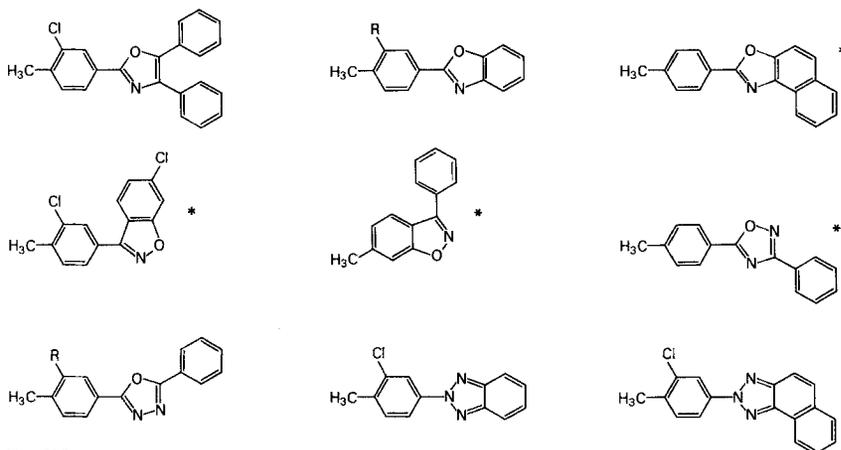


Tabelle I. Methyl- bzw. p-tolyl-substituierte Ausgangsverbindungen, die durch «Anil-Synthese» in Styryl- bzw. Stilbenylverbindungen umgesetzt wurden

R = H, Cl



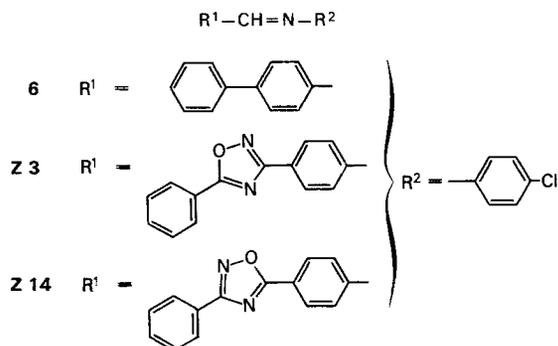
R = H\*

Die mit \* bezeichneten Verbindungen gingen mit der Schiff'schen Base 2 keine «Anil-Synthese» ein.

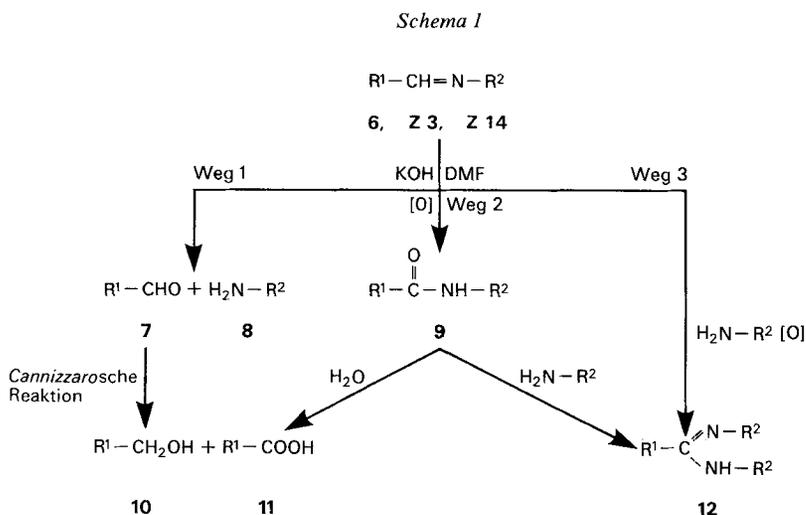
In der Regel ergibt die «Anil-Synthese» mit der Schiff'schen Base 1 bessere Ausbeuten als mit 2. In vielen Fällen ist sie mit 2 überhaupt nicht durchführbar. Für diese unterschiedliche Reaktivität dürfte eine weiter unten zu besprechende Nebenreaktion verantwortlich sein.

**2. Konkurrenz-Reaktionen zur «Anil-Synthese».** - Die Tatsache, dass die «Anil-Synthese» mit den Schiff'schen Basen vom Typ 2 nur schlecht oder gar nicht durchführbar ist (s. Tab. I), kann entweder durch Ringöffnung des 1,2,4-Oxadiazolringes unter stark basischen Bedingungen oder durch eine Nebenreaktion der Azomethingruppe bedingt sein.

Um dies abzuklären, werden unter den Bedingungen der «Anil-Synthese» nach Vorschrift A (60 Min., 40–45°) unter Weglassung der Tolykomponente folgende Schiff'sche Basen umgesetzt:



Dabei zeigt sich, dass den *Schiffschen* Basen **6**, **Z 3** und **Z 14** in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid aufgrund der isolierten Produkte drei Reaktionswege offen stehen (s. *Schema 1*).



Durch Spaltung der Azomethingruppe entstehen der Aldehyd **7** und *p*-Chloranilin **8**. Nach *Cannizzaro* kann der Aldehyd zum Alkohol **10** und der entsprechenden Säure **11** disproportioniert werden (Weg 1). Andererseits kann die Azomethingruppe durch Kaliumhydroxid/Dimethylformamid zum Amid **9** oxydiert werden, aus dem entweder unter Abspaltung von *p*-Chloranilin die Säure **11** gebildet wird oder durch Kondensation mit *p*-Chloranilin das Amidin **12** entsteht (Weg 2). Schliesslich kann durch direkte Anlagerung von *p*-Chloranilin an die *Schiffsche* Base und anschliessende Oxydation das Amidin **12** gebildet werden (Weg 3).

Für die drei nach Vorschrift A unter Weglassung der Tolykomponente untersuchten Anile liegen folgende Ergebnisse vor (s. exper. Teil, 3). Die *Schiffsche* Base **6** [22] aus 4-Formylbiphenyl und *p*-Chloranilin kann zum grössten Teil unverändert neben etwas Säure und wenig Amidin aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen werden. Mit der *Schiffschen* Base **Z 3** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol und *p*-Chloranilin) werden ausser wenig nicht umgesetztem Reaktand noch Amid, *p*-Chloranilin, Säure und ein Aldehyd/Alkohol-Gemisch isoliert; Amidin entsteht nur in Spuren. Die *Schiffsche* Base **Z 14** (aus 5-(*p*-Formylphenyl)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol und *p*-Chloranilin) geht unter den selben Bedingungen vollständig in die Nebenprodukte über. Isoliert wurden Säure, Amid und Amidin; ausserdem entstehen Ringöffnungsprodukte.

Die Bildung der Nebenprodukte scheint von der Elektrophilie der Azomethingruppe abhängig zu sein. Je elektrophiler ihr C-Atom durch die elektronenziehende Wirkung der eingebauten Heterocyclen wird, um so leichter kann eine die «Anil-Synthese» konkurrenzierende Addition von Hydroxylionen und/oder *p*-Chloranilin erfolgen.

Einen Hinweis für die zunehmende Elektrophilie von  $-\text{CH}=\text{N}-$  der *Schiffschen* Basen  $\mathbf{6} < \mathbf{Z} \mathbf{3} < \mathbf{Z} \mathbf{14}$  geben die zunehmend bei tieferem Feld erscheinenden chemischen Verschiebungen der Azomethin-Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ . Sie betragen für  $\mathbf{6}$  8,66 ppm, für  $\mathbf{Z} \mathbf{3}$  8,72 ppm und für  $\mathbf{Z} \mathbf{14}$  8,78 ppm (bei  $70^\circ$  in DMSO aufgenommen). Durch den Einbau eines 1,2,4-Oxadiazols in die *Schiffsche* Base  $\mathbf{6}$  (aus 4-Formylbiphenyl und *p*-Chloranilin) erreicht man eine Zunahme der Elektrophilie an der Azomethingruppe, die etwa der Zunahme der Elektrophilie entspricht, die durch Einführung einer Nitrogruppe in die 4-Stellung des Benzalanilins entsteht (das  $\Delta\delta$  von 4-Nitrobenzalanilin gegenüber Benzalanilin beträgt *ca.* 0,12 ppm [24])<sup>3)</sup>.

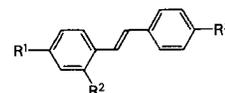
Da die «Anil-Synthese» durch die Bildung eines Carbanions an der Tolykomponente und dessen Addition an die Azomethingruppe eingeleitet wird [25], hängt es nun von der Elektrophilie der Azomethingruppe ab, ob die Addition des Carbanions oder diejenige von Hydroxylionen und/oder Chloranilin überwiegt. Je elektrophiler die Azomethingruppe wird, um so mehr treten Konkurrenz-Reaktionen zur «Anil-Synthese» auf.

**3. Fluoreszenzspektren einiger Stilbenyl-1,2,4-oxadiazole.** - In den *Figuren 1* und *2* sind die in Dimethylformamid aufgenommenen und normierten Fluoreszenzspektren einiger heterocyclisch substituierter Chlorstilbenyl-1,2,4-oxadiazole wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

Ein Vergleich der spektralen Bandenlagen der 3-Stilbenyl-1,2,4-oxadiazol-Verbindungen mit denjenigen der isomeren 5-Stilbenyl-1,2,4-oxadiazol-Verbindungen zeigt, dass letztere nach längeren Wellen hin verschoben sind. Eine Ausnahme bilden lediglich die 2*H*-Benzotriazolyl-stilbenyl-1,2,4-oxadiazole (s. *Tab. II*). In der *Tabelle II* sind die Fluoreszenz-Maxima, die Absorptions-Maxima

Tabelle II.

Lage der Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima (in nm) einiger Stilbenyl-1,2,4-oxadiazole

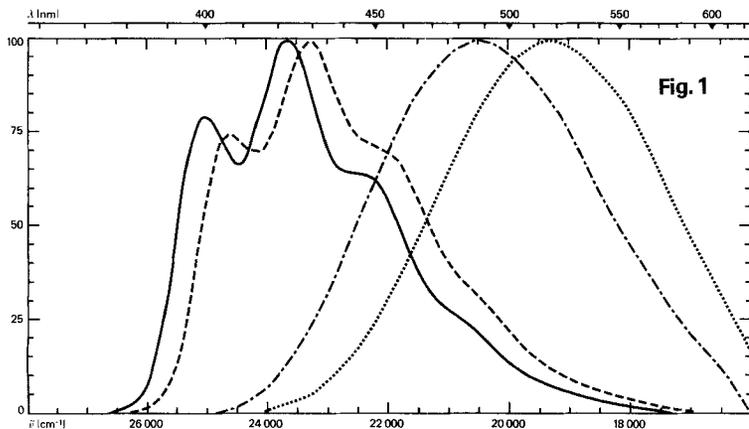


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>			R <sup>3</sup>		
		$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Fl}}^{\text{max}}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Fl}}^{\text{max}}$	$\Delta\lambda$
4,5-Diphenyl-oxazol-2-yl	H	368	490	122	372	519	147
Benzoxazol-2-yl	H	360	417	57	365	428	63
Benzoxazol-2-yl	Cl	363	423	60	366	429	63
Naphth[1,2- <i>d</i> ]oxazol-2-yl	H	375	458	83	-	-	-
6-Chlor-1,2-benzisoxazol-3-yl	Cl	342	405	63	-	-	-
3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	H	348	409	61	-	-	-
5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl	Cl	355	414	59	360	421	61
2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl	Cl	357	431	74	363	431	68

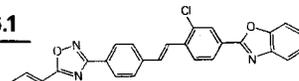
<sup>3)</sup> Wir danken Herrn Professor Dr. H.-J. Hansen und Herrn Dr. D. Belluš für wertvolle Anregungen und Hinweise.

und ihre Differenz  $\Delta\lambda$  (ein angenähertes Mass für die *Stokessche* Verschiebung) der 3- bzw. 5-Stilbenyl-1,2,4-oxadiazole zusammengestellt.

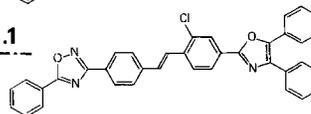
Eine Reihe der Zielverbindungen eignen sich dank ihrer spektralen Eigenschaften als optische Aufheller.



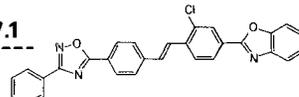
6.1



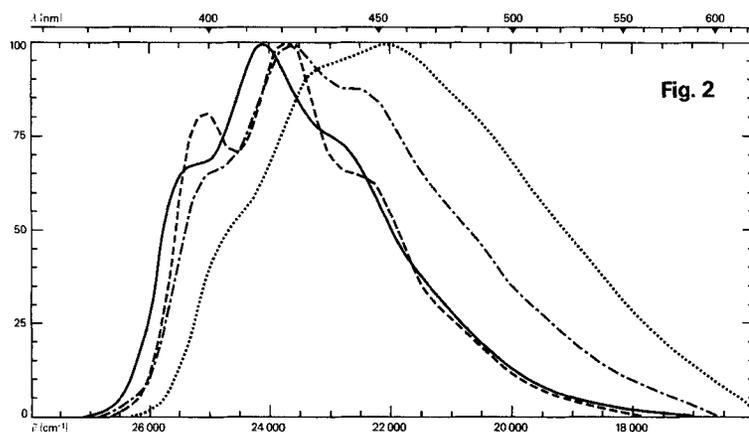
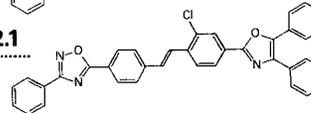
1.1



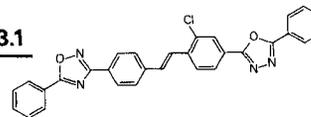
7.1



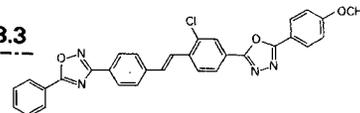
2.1



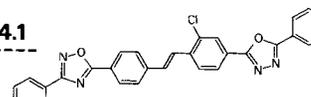
13.1



13.3



14.1



14.3

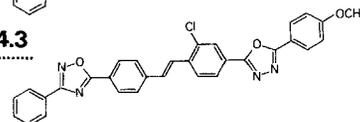


Fig. 1 und 2. Fluoreszenzspektren (in DMF) einiger Stilbenyl-Derivate des 1,2,4-Oxadiazols

#### 4. Tabellarische Übersicht der hergestellten Verbindungen

In den Tabellen 1-20 bedeuten:

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

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 folgender Zahlen bezeichnet:

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

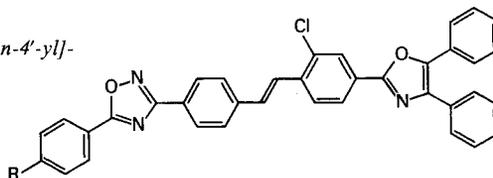
Spalte VI: Summenformel und Molekulargewicht.

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

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

Tabelle 1.

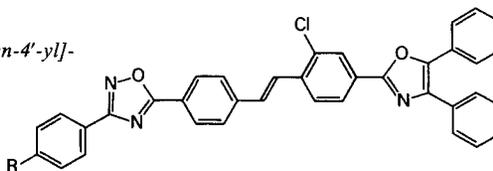
3-[2''-Chlor-4''-(4''', 5'''-diphenyloxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-  
 5-(*p*-*R*-phenyl)-1, 2, 4-oxadiazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\phi$
1.1	H	88,2	7	243-244	C <sub>37</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	368	5,39	490	0,60
A		77,8	N	2	(578,07)				
1.2	Cl	68,6	7	262-263	C <sub>37</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	366	5,40	492	0,62
B		62,1	N	2	(612,52)				
1.3	CH <sub>3</sub> O	85,5	7	244-245	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	367	5,72	487	0,65
A		80,6	N	1	(608,10)				

Tabelle 2.

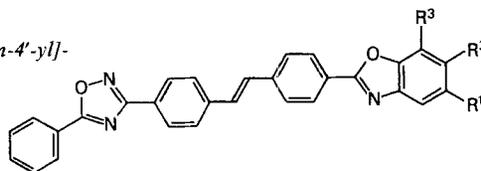
5-[2''-Chlor-4''-(4''', 5'''-diphenyloxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-  
 3-(*p*-*R*-phenyl)-1, 2, 4-oxadiazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\phi$
2.1	H	5,2	10	239-240	C <sub>37</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	372	5,30	519	0,59
A		2,1	K	2	(578,07)				
2.2	CH <sub>3</sub> O	12,5	10	245-246	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	372	5,60	518	0,60
A		3,1	N	1	(608,10)				

Tabelle 3.

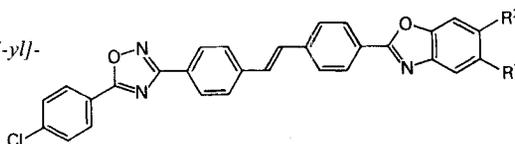
3-[4''-(5'''-R<sup>1</sup>-6'''-R<sup>2</sup>-7'''-R<sup>3</sup>-Benzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-5-phenyl-1,2,4-oxadiazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
3.1 C	H	H	H	34,0 27,2	6 K	243-244 2	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (441,49)	360 378	7,42 4,75	394 417*	0,79 440
3.2 C	CH <sub>3</sub>	H	H	42,9 38,5	6 K	258-259 2	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (455,52)	362 380	7,52 4,83	397 419*	0,79
3.3 C	H	CH <sub>3</sub>	H	28,6 20,9	9 N	245-246 2	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (455,52)	362	7,40	400 422*	0,79
3.4 C	H	H	CH <sub>3</sub>	25,3 19,8	5 N	239-240 1	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (455,52)	360 378	7,40 4,72	395 418*	0,77 440
3.5 C	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	17,1 12,8	6 N	262-263 2	C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (469,54)	364	7,35	428	0,75
3.6 C	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	20,9 14,9	6 N	211-212 1	C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (469,54)	362 380	7,32 4,69	399 421*	0,78
3.7 C	<i>t</i> -Bu	H	H	25,2 14,1	5 K	196-196,5 1	C <sub>33</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (497,60)	362 380	7,59 4,85	398 419*	0,77
3.8 C	Cl	H	H	8,4 7,4	6 N	239-240 2	C <sub>29</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (475,94)	362 379	7,90 5,20	397 419*	0,75
3.9 C	CH <sub>3</sub> O	H	H	31,8 28,7	9 N	219-220 2	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (471,52)	365	7,10	449	0,74
3.10 C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	19,3 16,4	8 N	239-240 2	C <sub>35</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (517,59)	363 382	7,97 5,20	399 422*	0,75
3.11 C	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	21,3 19,3	7 N	223-224 2	C <sub>35</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (517,59)	368	7,95	436	0,74
3.12 C	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	19,4 15,5	6 N	240-241 3/4	C <sub>35</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (517,59)	361 380	7,50 4,90	395 418*	0,73 442

Tabelle 4.

3-[4''-(5'''-R<sup>1</sup>-6'''-R<sup>2</sup>-Benzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-5-(*p*-chlorphenyl)-1,2,4-oxadiazole



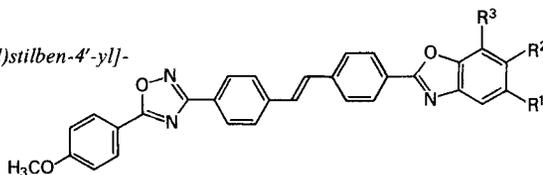
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
4.1 D	H	H	14,7 8,4	6 N	293-294 3/4	C <sub>29</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (475,94)	360 377	7,48 4,80	394 417*	0,73 440

Tabelle 4. Forts.

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
4.2 D	CH <sub>3</sub>	H	16,4 7,3	9 K	309-310 3	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (489,96)	362	7,80	397 419*	0,73
4.3 D	CH <sub>3</sub> O	H	17,8 12,9	6 N	313-314 3	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (505,96)	365	7,13	451	0,74
4.4 D	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	14,5 9,1	6 N	325-326 3	C <sub>35</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (552,03)	364 382	8,04 5,23	399 422* 444	0,75
4.5 D	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10,9 5,4	4 N	319-320 3+4/4/2	C <sub>35</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (552,03)	367	8,28	437	0,76

Tabelle 5.

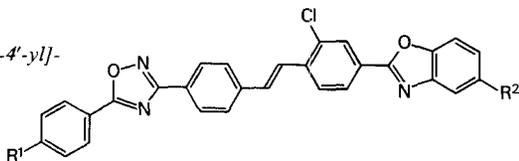
3-[4''-(5'''-R<sup>1</sup>-6'''-R<sup>2</sup>-7'''-R<sup>3</sup>-Benzoxazol-2''-yl)stilben-4'-yl]-  
5-(p-methoxyphenyl)-1,2,4-oxadiazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
5.1 C	H	H	H	44,6 41,4	6 N	222-223 3/4/2	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (471,52)	360 378	7,78 5,00	394 416* 440	0,73
5.2 C	CH <sub>3</sub>	H	H	42,3 36,1	6 N	218-219 2	C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (485,54)	362 379	7,82 5,02	397 419* 443	0,76
5.3 C	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	40,2 36,1	6 N	227-228 2	C <sub>32</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (499,57)	362	7,60	400 421*	0,77
5.4 C	CH <sub>3</sub> O	H	H	51,9 47,9	6 N	228-229 2+3/2	C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (501,54)	365	7,37	449	0,74
5.5 C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	42,0 38,4	6 N	225-226 2+3/2	C <sub>36</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (547,61)	363 382	8,25 5,35	399 422* 445	0,73
5.6 C	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	43,9 39,3	7 N	220-221 3/4	C <sub>36</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (547,61)	368	8,28	435	0,75
5.7 C	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	11,1 7,3	9 K	228-229 3/4	C <sub>36</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (547,61)	361	7,60	396 419* 440	0,74

Tabelle 6.

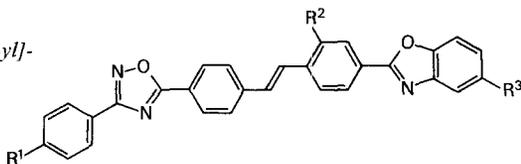
3-[2''-Chlor-4''-(5'''-R<sup>2</sup>-benzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-  
5-(p-R<sup>1</sup>-phenyl)-1,2,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
6.1 A	H	H	67,4 54,7	3 N	242-243 3/4	C <sub>29</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (475,94)	363	6,15	400 423* 447	0,51
6.2 A	H	<i>t</i> -Bu	69,5 50,8	6 N	196,5-197 1	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (532,04)	363	6,40	403 426*	0,59
6.3 B	Cl	H	78,4 74,5	5 N	274-275 3/4/2	C <sub>29</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (510,38)	362	6,12	400 423* 447	0,51
6.4 B	Cl	<i>t</i> -Bu	74,2 66,3	6 N + B	265-266 2	C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (566,49)	363	6,39	403 427* 450	0,63
6.5 A	CH <sub>3</sub> O	H	85,1 73,3	6 N	233-234 3/4	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (505,96)	363	6,56	400 423*	0,48
6.6 A	CH <sub>3</sub> O	<i>t</i> -Bu	69,4 69,1	7 N	225-226 2	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (562,07)	363	6,37	403 426* 450	0,57

Tabelle 7.

5-[2''-R<sup>2</sup>-4''-(5'''-R<sup>3</sup>-Benzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-  
3-(p-R<sup>1</sup>-phenyl)-1,2,4-oxadiazole

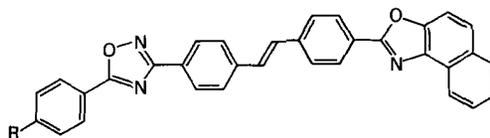


I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
7.1 A	H	H	H	9,1 6,8	6 N	263-264 <sup>a)</sup> 2	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (441,49)	365 389	7,52 5,22	428	0,76
7.2 A	H	H	CH <sub>3</sub>	6,6 3,1	6 N	310-311 2	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (455,52)	366	7,75	432	0,76
7.3 A	H	Cl	H	24,2 15,7	6 K	259-260 2	C <sub>29</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (475,94)	366	6,54	406 429*	0,66
7.4 A	CH <sub>3</sub> O	H	H	8,5 3,4	6 K	294-295 2	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (471,52)	364 383	7,82 5,10	427	0,77
7.5 A	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	7,0 1,7	6 N	310-311 2	C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (485,54)	367 386	7,95 5,22	431	0,75
7.6 A	CH <sub>3</sub> O	Cl	H	42,9 13,4	6 N	238-239 1	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (505,96)	366	6,50	405 429*	0,63

<sup>a)</sup> Smp. 250-252° [7].

Tabelle 8.

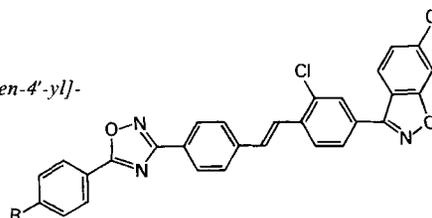
3-[4''-(Naphth[1,2-d]oxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-5-(p-R-phenyl)-1,2,4-oxadiazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>8.1</b> C	H	37,0	7	227-228	$C_{33}H_{21}N_3O_2$ (491,55)	320	2,60	458	0,77
		19,5	N	2		375	6,96		
<b>8.2</b> D	Cl	24,7	7	311-312	$C_{33}H_{20}ClN_3O_2$ (526,00)	320	2,64	459	0,76
		8,8	K	3/4		375	6,98		
<b>8.3</b> C	CH <sub>3</sub> O	44,1	7	231-232	$C_{34}H_{23}N_3O_3$ (521,58)	320	2,88	456	0,74
		26,8	N	2		374	7,28		

Tabelle 9.

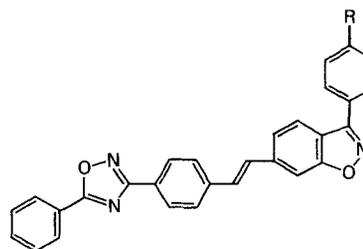
3-[2''-Chlor-4''-(6'''-chlor-1''',2'''-benzisoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-(p-R-phenyl)-1,2,4-oxadiazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>9.1</b> A	H	64,7	2	248-249	$C_{29}H_{17}Cl_2N_3O_2$ (510,38)	342	5,20	405	0,32
		59,8	N	2		340	5,08		
<b>9.2</b> B	Cl	64,3	5	279-280	$C_{29}H_{16}Cl_3N_3O_2$ (544,83)	340	5,08	406	0,36
		54,2	N	2 + 3/2		340	5,40		
<b>9.3</b> A	CH <sub>3</sub> O	79,6	3	271-272	$C_{30}H_{19}Cl_2N_3O_3$ (540,41)	340	5,40	406	0,32
		66,7	N	3/4		340	5,40		

Tabelle 10.

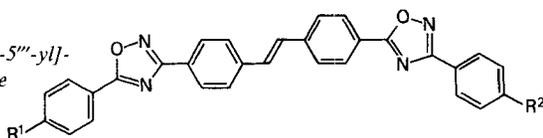
3-{4'-[3''-(p-R-Phenyl)-1'',2''-benzisoxazol-6''-yl]styr-a-yl}-5-phenyl-1,2,4-oxadiazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>10.1</b> C	H	9,1	1	224-225	$C_{29}H_{19}N_3O_2$ (441,49)	338	5,60	376	0,59
		4,5	N	1		394*			
<b>10.2</b> C	CH <sub>3</sub> O	4,3	1	199-199,5	$C_{30}H_{21}N_3O_3$ (471,52)	338	5,67	375	0,61
		0,9	B	1/5		394*			

Tabelle 11.

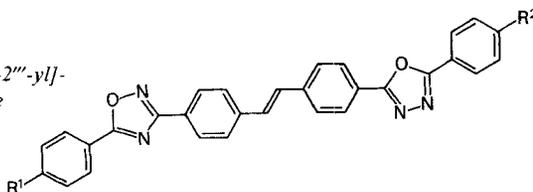
3-{4''-[3'''-(p-R<sup>2</sup>-Phenyl)-1''', 2''', 4'''-oxadiazol-5'''-yl]-stilben-4'-yl}-5-(p-R<sup>1</sup>-phenyl)-1, 2, 4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
11.1 C	H	H	72,6 53,4	9 N	262-263 2	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (468,52)	348	6,60	409	0,60
11.2 C	H	<i>t</i> -Bu	48,8 40,1	8 K	263-264 3/4	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (524,62)	348	6,50	409	0,63
11.3 C	H	Cl	72,9 63,0	9 N	262-263 3/4	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (502,96)	348	6,80	412	0,59
11.4 C	H	CH <sub>3</sub> O	67,3 52,2	3 N	235-236 2	C <sub>31</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (498,54)	348	6,70	409	0,56
11.5 C	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80,9 59,7	9 B	279-280 2	C <sub>36</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (544,61)	348	7,12	411	0,60
11.6 D	Cl	H	59,8 53,8	9 N	265-266 3/4	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (502,96)	348	6,85	408	0,55
11.7 C	CH <sub>3</sub> O	H	62,2 57,2	5 B	218-219 3/4	C <sub>31</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (498,54)	348	6,72	409	0,57

Tabelle 12.

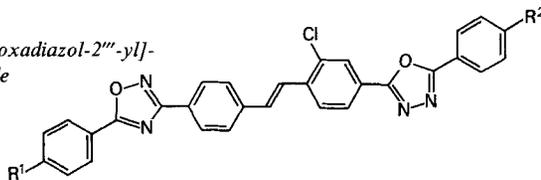
3-{4''-[5'''-(p-R<sup>2</sup>-Phenyl)-1''', 3''', 4'''-oxadiazol-2'''-yl]-stilben-4'-yl}-5-(p-R<sup>1</sup>-phenyl)-1, 2, 4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
12.1 C	H	H	23,6 16,0	3 N	278-279 4	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (468,52)	352 368	7,12 4,60	389 408*	0,71
12.2 D	Cl	H	17,9 3,0	4 K	267-268 3 + 4/4	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (502,96)	353 370	7,02 4,55	388 409*	0,71
12.3 C	CH <sub>3</sub> O	H	46,2 41,2	6 N	259-260 3/4	C <sub>31</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (498,54)	352 370	7,35 4,72	388 409*	0,71
12.4 C	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	45,3 33,1	6 N	260-261 3/4	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (528,57)	357	7,40	394 414*	0,70

Tabelle 13.

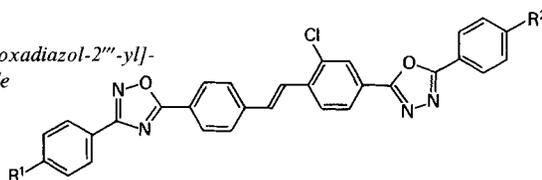
3-[2''-Chlor-4''-[5'''-(p-R<sup>2</sup>-phenyl)-1''', 3''', 4'''-oxadiazol-2'''-yl]-stilben-4'-yl]-5-(p-R<sup>1</sup>-phenyl)-1, 2, 4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
13.1	H	H	75,7	7	263-264	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	355	5,15	414	0,40
A			59,8	N	3/4	(502,96)				
13.2	H	Cl	77,3	6	289-290	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	355	6,02	416	0,41
A			59,6	K	3/4	(537,41)				
13.3	H	CH <sub>3</sub> O	84,6	9	286-287	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	355	6,18	423*	0,60
A			72,4	N	3/4	(532,99)			443	
13.4	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74,3	6	264-265	C <sub>36</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	358	6,70	400	0,56
A			58,7	N	3/4	(579,06)			420*	
13.5	Cl	H	89,4	6	269-270	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	354	5,98	394	0,39
B			59,6	K	6	(537,41)			414*	
13.6	CH <sub>3</sub> O	H	93,0	10	235-236	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	357	6,02	395	0,36
A			77,1	K	3/4/2	(532,99)			415*	

Tabelle 14.

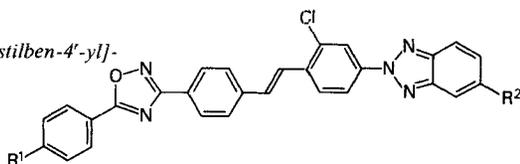
5-[2''-Chlor-4''-[5'''-(p-R<sup>2</sup>-phenyl)-1''', 3''', 4'''-oxadiazol-2'''-yl]-stilben-4'-yl]-3-(p-R<sup>1</sup>-phenyl)-1, 2, 4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
14.1	H	H	23,1	7	300-301	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	360	6,12	399	0,61
A			9,9	K	2	(502,96)			421*	
14.2	H	Cl	24,2	7	296-297	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	360	6,32	400	0,62
A			14,9	N	2	(537,41)			422*	
14.3	H	CH <sub>3</sub> O	18,8	10	268-269	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	362	6,35	453	0,67
A			8,4	K	2	(532,99)				
14.4	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	38,7	7	263-264	C <sub>36</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	362	6,46	403	0,68
A			13,1	N	2	(579,06)			426*	
14.5	CH <sub>3</sub> O	H	30,0	7	236-237	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	360	6,28	399	0,43
A			16,7	K	2	(532,99)			421*	
14.6	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	32,9	6	278-279	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	363	6,41	453	0,61
A			19,5	K	3/4	(563,01)				

Tabelle 15.

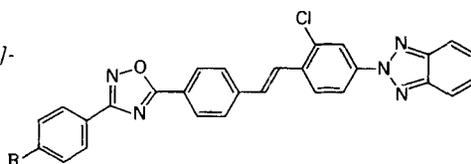
3-[2''-Chlor-4''-(5'''-R<sup>2</sup>-2'''H-benzotriazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-5-(p-R<sup>1</sup>-phenyl)-1,2,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
15.1 A	H	H	71,6 53,2	6 N	249-250 2	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> O (475,94)	357	6,15	431	0,64
15.2 A	H	CH <sub>3</sub> O	45,5 38,6	7 N	233-234 2	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (505,97)	368	6,35	408 430*	0,64
15.3 B	Cl	H	66,5 59,7	6 N	289-290 3/4/2	C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O (510,38)	360	6,26	431	0,66
15.4 A	CH <sub>3</sub> O	H	79,2 68,3	7 N	244-245 2	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (505,97)	358	6,40	433	0,66
15.5 A	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	67,4 59,9	7 N	240-241 3/2	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (535,99)	368	6,62	408 430*	0,65

Tabelle 16.

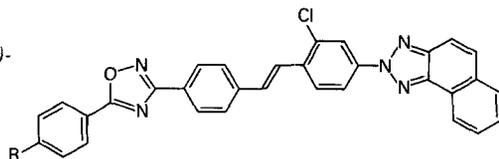
5-[2''-Chlor-4''-(2'''H-benzotriazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-3-(p-R-phenyl)-1,2,4-oxadiazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
16.1 A	H	5,9 3,9	6 N	266-267 2	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> O (475,94)	363	6,60	410 431*	0,66
16.2 A	CH <sub>3</sub> O	3,9 0,4	6 N	237-238 2	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (505,97)	363	6,71	410 432*	0,66

Tabelle 17.

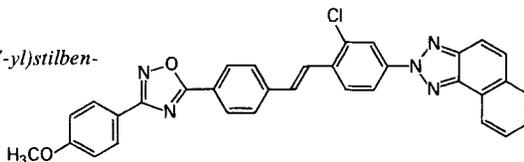
3-[2''-Chlor-4''-(2'''H-naphtho[1,2-d]triazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-5-(p-R-phenyl)-1,2,4-oxadiazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
17.1 A	H	51,7 38,7	6 N	274-275 2	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O (526,00)	323 373	2,74 6,80	409 433*	0,65
17.2 B	Cl	50,7 30,4	7 K	297-298 3/4	C <sub>32</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O (560,44)	322 373	2,80 6,80	409 433*	0,67
17.3 A	CH <sub>3</sub> O	34,2 26,4	7 N	253-254 3/4	C <sub>33</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (556,03)	323 372	2,94 6,90	409 434*	0,65

Tabelle 18.

5-[2''-Chlor-4''-(2'''H-naphtho[1,2-d]triazol-2'''-yl)stilben-4''-yl]-3-(p-methoxyphenyl)-1,2,4-oxadiazol



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>18.1</b>		30,0	10	254-255	$C_{33}H_{22}ClN_5O_2$	330	2,82	416	0,66
A		6,3	K	I	(556,03)	376	7,28	440*	

### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** - S. [1]. Von allen in den Tabellen 1-20 aufgeführten Verbindungen wurden für C, H und N Elementaranalysen durchgeführt, die eine maximale Abweichung von  $\pm 0,3\%$  von den theoretisch berechneten Werten ergaben.

Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung (unter Leitung von Herrn Dr. W. Padowetz), die Instrumentalanalysen, die Elektronenspektren sowie die Fluoreszenzspektren in der physikalischen Abteilung (unter Leitung der Herren Dres. H. Fuhrer, H. Hürzeler, M. Ribeaud, W. Richter und Herrn S. Moss) der Ciba-Geigy AG durchgeführt bzw. aufgenommen.

**1. Styryl- bzw. Stilbenyl-Derivate.** - Mit den Herstellungsvorschriften A-D werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften hergestellten Verbindungen s. Tabellen 1-18. Alle Versuche wurden unter Stickstoff und gutem Rühren ausgeführt. Schwer lösliche Ausgangsprodukte wurden vorgängig der Basen-Zugabe zunächst durch Erwärmen in Dimethylformamid gelöst und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Rohprodukte wurden 2- bis 3mal umkristallisiert.

**Vorschrift A.** - 3-[2''-Chlor-4''-(4'''',5'''-diphenyloxazol-2'''-yl)stilben-4''-yl]-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol (**1.1**). In 80 ml DMF werden 1,73 g (0,005 mol) 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4,5-diphenyloxazol [20], 1,79 g (0,005 mol) Schiff'sche Base **Z 3** (aus 3-(p-Formylphenyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol und p-Chloranilin) und 1,25 g (ca. 0,02 mol) Kaliumhydroxidpulver verrührt und im Verlaufe von 15 Min. auf 40° erwärmt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei von hellgelb über rotbraun nach violett. Nach 1 Std. Rühren bei 40-45° werden 400 ml Methanol zugegeben und das Gemisch auf -10° gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet: 2,55 g (88,2%) **1.1** als braunes Pulver vom Smp. 241-242°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 2,25 g (77,8%) grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 243-244°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tabelle 1.

$C_{37}H_{24}ClN_3O_2$  (578,07) Ber. C 76,88 H 4,18 N 7,27% Gef. C 77,03 H 4,30 N 7,31%

**Vorschrift B.** - 3-[2''-Chlor-4''-(benzoxazol-2'''-yl)stilben-4''-yl]-5-(p-chlorphenyl)-1,2,4-oxadiazol (**6.3**). Nach Vorschrift A werden in 80 ml DMF 2,44 g (0,01 mol) 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)benzoxazol [17], 3,95 g (0,01 mol) Schiff'sche Base **Z 7** (aus 5-(p-Chlorphenyl)-3-(p-formylphenyl)-1,2,4-oxadiazol und o-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 4,0 g (78,4%) **6.3** als blassgelbes Pulver vom Smp. 273-274°. Nach Umkristallisieren aus o-Dichlorbenzol (Bleicherde), danach aus DMF und schliesslich aus Xylol: 3,8 g (74,5%) blass grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 274-275°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tabelle 6.

$C_{29}H_{17}Cl_2N_3O_2$  (510,38) Ber. C 68,25 H 3,36 N 8,23% Gef. C 68,51 H 3,37 N 8,24%

**Vorschrift C.** - 3-[4''-(3'''-Phenyl-1'''',2'''',4'''-oxadiazol-5'''-yl)stilben-4''-yl]-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol (**11.1**). In 80 ml DMF werden 2,36 g (0,01 mol) 3-Phenyl-5-(p-tolyl)-1,2,4-oxadiazol [11], 3,59 g (0,01 mol) Schiff'sche Base **Z 3** (aus 3-(p-Formylphenyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol und p-Chloranilin) und 3,75 g (ca. 0,06 mol) Kaliumhydroxidpulver verrührt und im Verlaufe von 15 Min. auf 60° erwärmt. Nach 1 Std. Rühren bei 60-65° wird analog Vorschrift A aufgearbeitet: 3,4 g (72,6%) **11.1** als hellgelbes Pulver vom Smp. 259-260°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 2,5 g (53,4%) hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 262-263°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tabelle 11.

$C_{30}H_{20}N_4O_2$  (468,52) Ber. C 76,91 H 4,30 N 11,96% Gef. C 76,88 H 4,13 N 11,86%

*Vorschrift D.* - 5-(*p*-Chlorphenyl)-3-[4''-(3'''-phenyl-1''', 2''', 4'''-oxadiazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-1, 2, 4-oxadiazol (**11.6**). Analog *Vorschrift C* werden in 80 ml DMF 2,36 g (0,01 mol) 3-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-1, 2, 4-oxadiazol [11], 3,95 g (0,01 mol) *Schiffsche Base Z 7* (aus 5-(*p*-Chlorphenyl)-3-(*p*-formylphenyl)-1, 2, 4-oxadiazol und *o*-Chloranilin) und 3,75 g (ca. 0,06 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 3,0 g (59,8%) **11.6** als gelbes Pulver vom Smp. 249–250°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 2,7 g (53,8%) hellgelbe, glänzende, verfilzte Nadelchen vom Smp. 265–266°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 11*.

$C_{30}H_{19}ClN_4O_2$  (502,96) Ber. C 71,64 H 3,81 N 11,14% Gef. C 71,37 H 3,84 N 11,15%

**2. Zwischenprodukte der 1,2,4-Oxadiazol-Reihe.** - Die als Ausgangsverbindungen benötigten *p*-tolyl-substituierten 1,2,4-Oxadiazole sind bekannt (**Z 28** und **Z 29** [11], **Z 36** [16] und **Z 17** [17]) oder können nach bekannten Methoden [19] hergestellt werden. Durch Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid werden die Brommethylverbindungen erhalten (s. *Vorschrift L* in [1]), welche mit 2-Nitropropan zu den Aldehyden oxydiert werden können (s. *Vorschrift M* in [1]). Durch Kondensation der Aldehyde mit *o*- bzw. *p*-Chloranilin sind die *Schiffschen Basen* zugänglich (s. *Vorschrift N* in [1]).

**3. Nebenprodukte der «Anil-Synthese».** - 3.1 *Nebenprodukte aus Z 14*. In 120 ml Dimethylformamid werden 10,8 g (0,03 mol) *Schiffsche Base Z 14* (aus 5-(*p*-Formylphenyl)-3-phenyl-1, 2, 4-oxadiazol und *p*-Chloranilin) mit 7,5 g (ca. 0,12 mol) Kaliumhydroxidpulver unter Stickstoff verrührt. Das Gemisch wird auf 40° erwärmt, nach 60 Min. Rühren bei 40–45° mit 360 ml Wasser versetzt und auf –10° gekühlt. Die leicht harzige, gelbe Ausfällung **A** wird abgenutscht, die Mutterlauge **B** wird weiterverarbeitet.

*Isolierung des p-Chloranilins 8*. Die Mutterlauge **B** wird mit Äther ausgeschüttelt. In der Ätherphase befindet sich *p*-Chloranilin, das mit 2*N* HCl extrahiert und durch NaOH-Lösung wieder freigesetzt werden kann. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Wasser (Norit): 0,6 g (15,67%) farblose Blättchen vom Smp. 69–70°.

*Isolierung der Säure 11 (5-(p-Carboxyphenyl)-3-phenyl-1, 2, 4-oxadiazol)*. Die Mutterlauge **B** wird nun mit 10proz. Salzsäure angesäuert, wobei die Säure **11** ausfällt. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und Xylol: 1,05 g (13,14%) Säure **11** als farblose, verfilzte Nadelchen vom Smp. 273–274°. - IR.: 2680, 2560 ( $\nu$  OH, Säure dimer); 1680 ( $\nu$  C=O); 1595, 1560, 1445 ( $\nu$  C=C arom.); 1290 (C–O Säure); 930 ( $\delta$  O–H). - MS. (*m/e*): 266 ( $M^+$ ), 249 ( $M$ –OH), 163 ( $M$ –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), 146 (163–OH), 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

$C_{15}H_{10}N_2O_3$  Ber. C 67,66 H 3,78 N 10,52 O 18,02%  
(266,26) Gef. „ 67,41 „ 3,90 „ 10,65 „ 17,89%

Das Nutschgut **A** kann durch Aufschlänmen in Äther in einen löslichen Teil **C** und einen unlöslichen Teil **D** getrennt werden.

*Gemisch von Amid 9 und Ringspaltungsprodukten*. Der ätherunlösliche Teil **D** enthält im wesentlichen 3 Komponenten, die mit Hilfe der Massenspektroskopie identifiziert werden können. Man findet Amid **9** (375,  $M^+$ ) und 2 Ringöffnungsprodukte: das Anil aus 4-Carbamoyl-1-formylphenyl und *p*-Chloranilin (258,  $M^+$ ) sowie 4-Carbamoyl-*N*-(*p*-chlorphenyl)-benzamid (274,  $M^+$ ). Diese Produkte konnten präparativ nicht aufgetrennt werden.

*Isolierung des Amidins 12 als Hydrochlorid*. Aus dem ätherunlöslichen Teil **C** kann durch Zugabe von 10proz. Salzsäure das Amidinhydrochlorid ausgefällt werden. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol 3:2: 1,01 g (6,9%) hellrotes Pulver vom Smp. 282–283°. - IR.: 2660–2710 ( $\nu$  N–H); 1600, 1575 ( $\delta$  N–H und  $\nu$  C=N). - MS. (*m/e*): 484 ( $M^+$ , freie Base), 449 ( $M$ –Cl), 358 ( $M$ –NH–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl), 36 (HCl).

$C_{27}H_{19}Cl_3N_4O$  Ber. C 62,15 H 3,67 Cl 20,38 N 10,73%  
(521,84) Gef. „ 62,15 „ 3,72 „ 20,08 „ 10,89%

*Gemisch aus Alkohol 10 und Aldehyd 7*. Durch Einengen der Ätherphase **C** erhält man nach MS. ein Gemisch, das unter anderem Alkohol **10** (252,  $M^+$ ) und Aldehyd **7** (250,  $M^+$ ) enthält.

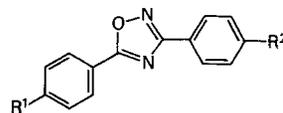
In analoger Weise werden die *Schiffschen Basen 6* (aus *p*-Formylbiphenyl und *p*-Chloranilin) und **Z 3** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-phenyl-1, 2, 4-oxadiazol und *p*-Chloranilin) umgesetzt und aufgetrennt.

3.2 *Nebenprodukte aus 6*. Neben 47,3% nicht umgesetzter *Schiffscher Base 6* vom Smp. 164–165° werden 15,6% Biphenyl-4-carbonsäure als farblose Nadelchen vom Smp. 224–225° isoliert. Ausserdem

Tabelle 19.

3,5-Diphenyl-1,2,4-oxadiazol-Derivate

(Nach den Vorschriften L, M, N in [1])

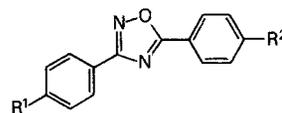


I	II		III	IV	V	VI
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
<b>Z 1</b>	H	CH <sub>2</sub> Br	61,6	1	142-142,5	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O
L			53,9	N	1	(315,17)
<b>Z 2</b>	H	CHO	90,4	8	115,5-116	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
M			66,2	K	7	(250,26)
<b>Z 3</b>	H	CH=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Cl	96,6	8	167,5-168	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O
N			89,8	N	1	(359,82)
<b>Z 4</b>	Cl	CH <sub>3</sub>	86,5	1	145,5-146	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O
			72,9	N	1	(270,72)
<b>Z 5</b>	Cl	CH <sub>2</sub> Br	69,0	8	158-158,5	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> BrClN <sub>2</sub> O
L			50,7	N	1	(349,62)
<b>Z 6</b>	Cl	CHO	82,6	2	186-186,5	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
M			72,8	N	1	(284,70)
<b>Z 7</b>	Cl	CH=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -Cl	93,1	9	149-149,5	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O
N			87,9	N	1	(395,27)
<b>Z 8</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	77,3	2	110-110,5	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
			67,5	N	7	(266,30)
<b>Z 9</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> Br	74,5	2	150-150,5	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
L			61,8	N	8	(345,20)
<b>Z 10</b>	CH <sub>3</sub> O	CHO	83,8	8	158-158,5	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M			63,7	N	1	(280,28)
<b>Z 11</b>	CH <sub>3</sub> O	CH=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Cl	93,1	8	164-164,5	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
N			84,4	N	1	(389,84)

Tabelle 20.

3,5-Diphenyl-1,2,4-oxadiazol-Derivate

(nach den Vorschriften L, M, N in [1])



I	II		III	IV	V	VI
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
<b>Z 12</b>	H	CH <sub>2</sub> Br	93,1	8	134-134,5	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O
L			81,9	N	7	(315,17)
<b>Z 13</b>	H	CHO	69,1	8	128-128,5	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
M			57,5	N	7	(250,26)
<b>Z 14</b>	H	CH=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Cl	97,0	9	181,5-182	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O
N			84,4	B	1	(359,82)
<b>Z 15</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> Br	64,8	2	132,5-133	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
L			54,7	N	7	(345,20)
<b>Z 16</b>	CH <sub>3</sub> O	CHO	66,8	2	144,5-145	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M			58,4	N	1	(280,28)
<b>Z 17</b>	CH <sub>3</sub> O	CH=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Cl	90,8	7	153,5-154	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
N			80,8	B	1	(389,84)

entstehen 1,3% Amidin **12** als Hydrochlorid vom Smp. 294–295°. – MS. (*m/e*): 416 ( $M^+$  der freien Base), 290 ( $M - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ), 36 (HCl).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{N}_2$	Ber. C 66,17	H 4,22	Cl 23,44	N 6,17%
(453,80)	Gef. ,, 66,13	„ 4,34	„ 21,93	„ 6,32%

3.3 Nebenprodukte aus **Z 3**. Aus dem Reaktionsgemisch der *Schiffschen* Base **Z 3** wurden isoliert:

a) *Reaktant Z 3*. 0,75 g (6,9%) **Z 3** vom Smp. 164–165°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}$	Ber. C 70,10	H 3,92	Cl 9,85	N 11,68	O 4,45%
(359,82)	Gef. ,, 70,13	„ 4,13	„ 9,63	„ 11,84	„ 4,65%

b) *Säure 11*. 2,22 g (27,8%) hellbeiges Pulver **11** vom Smp. 252–253°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	Ber. C 67,66	H 3,37	N 10,52	O 18,03%
(266,26)	Gef. ,, 67,47	„ 3,60	„ 10,53	„ 18,21%

c) *Amid 9*. 0,3 g eines Gemisches, das zum grössten Teil Amid **9** enthält. – MS. (*m/e*): 375 ( $M^+$ ), 340 ( $M - \text{Cl}$ ).

d) *Alkohol 10*. 0,23 g eines Gemisches, das im wesentlichen den Alkohol **10** (252,  $M^+$ ) neben wenig Aldehyd **7** (250,  $M^+$ ) enthält.

In den Versuchen 3.2 und 3.3 wurde das *p*-Chloranilin nicht mehr isoliert.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Berger & A. E. Siegrist*, *Helv.* 62, 779 (1979).
- [2] *H. Davidson, K. T. Johnson, B. E. Leggeter & A. J. Moore (Hickson & Welch Ltd.)*, US. Pat. 3933842 (Brit. Prior. 6.9.1972).
- [3] *A. Domerque (Produits Chimiques Ugine Kuhlmann)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2503439 (Franz. Prior. 29.1.1974).
- [4] *G. Prossel, E. Schinzel & G. Rösch (Hoechst AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2724368 (Schweiz. Prior. 4.6.1976).
- [5] *G. Prossel, R. Erckel, E. Schinzel, D. Günther & G. Rösch (Hoechst AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2748660 (Schweiz. Prior. 8.11.1976).
- [6] *D. Günther, E. Schinzel, R. Erckel & G. Rösch (Hoechst AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2629703 (Deutsch. Prior. 2.7.1976).
- [7] *D. Günther, R. Erckel, E. Schinzel & G. Rösch (Hoechst AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2709924 (Schweiz. Prior. 9.3.1976).
- [8] *D. Günther, R. Erckel, G. Rösch & H. Probst (Hoechst AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2721084 (Deutsch. Prior. 11.5.1977).
- [9] *H. Scheuermann (BASF)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 1958778 (Deutsch. Prior. 22.11.1969).
- [10] *H. Scheuermann (BASF)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 1955374 (Deutsch. Prior. 4.11.1969).
- [11] *A. E. Siegrist*, *Helv.* 50, 906 (1967).
- [12] *A. De Buman & A. E. Siegrist*, *Helv.* 57, 1352 (1974).
- [13] *J. Garmatter & A. E. Siegrist*, *Helv.* 57, 945 (1974).
- [14] *B. de Sousa & A. E. Siegrist*, *Helv.* 61, 2904 (1978).
- [15] *A. E. Siegrist, G. Kormány & G. Kabas*, *Helv.* 59, 2469 (1976).
- [16] *A. E. Siegrist, G. Kormány, G. Kabas & H. Schläpfer*, *Helv.* 60, 2334 (1977).
- [17] *A. E. Siegrist*, *Helv.* 57, 81 (1974).
- [18] *J.-P. Pauchard & A. E. Siegrist*, *Helv.* 61, 142 (1978).
- [19] *F. Tiemann & M. Krüger*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 1685 (1884).
- [20] *V. Coviello & A. E. Siegrist*, *Helv.* 59, 802 (1976).
- [21] *A. E. Siegrist & R. Zweidler*, *Helv.* 55, 2300 (1972).
- [22] *M. Brunold & A. E. Siegrist*, *Helv.* 55, 818 (1972).
- [23] *A. E. Siegrist (Ciba-Geigy AG)*, Franz. Pat. 1223540 (Schweiz. Prior. 7.2.1958).
- [24] *A. S. Al-Tai, D. M. Hall & A. R. Mears*, *J. chem. Soc.* 1976, 133.
- [25] *I. J. Fletcher & A. E. Siegrist*, 'Olefin Synthesis with Anils' in *Adv. heterocycl. Chemistry* 23, 171 (1978), herausgegeben von A. R. Katritzky & A. J. Boulton, Academic Press Inc., New York und London.