

188. Anil-Synthese

21. Mitteilung¹⁾

Über die Herstellung von Stilbenyl-Derivaten des Pyrazols

von Roger B. Palmberg²⁾ 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

(17.V.79)

Preparation of Stilbenyl Derivatives of Pyrazoles

Summary

Schiffs bases derived from 1-, 3- and 5-(*p*-formylphenyl)phenylpyrazoles and *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). Introduction of a chloro substituent in the 4- and 4,5-positions of the pyrazole system causes a decrease in yield and a hypsochromic shift in the absorption and fluorescence maxima of the title compounds.

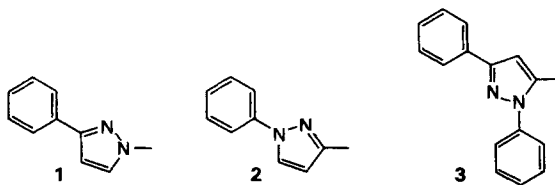
Problemstellung. – Der Pyrazol-Ring wurde schon verschiedentlich in Kombinationen mit anderen fluoreszierenden Systemen wie Cumarinen [2–15], Naphthalimiden [16], Styrolen [17–21], Stilbenen [21–26] und Benzimidazolyl-furanen [27] zum Aufbau optischer Aufheller verwendet.

Zur Herstellung von Stilbenyl-pyrazolen wurde auch die «Anil-Synthese» schon herangezogen [28]. Dazu wurden in 1-, 3- bzw. 5-Stellung *p*-tolyl-substituierte Pyrazole mit *N*-Benzylidenanilinen in Gegenwart von Kaliumhydroxid und Dimethylformamid umgesetzt, wobei jeweils jedoch nur sehr geringe Ausbeuten erzielt wurden.

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob heterocyclisch substituierte Stilbenylpyrazole auch ausgehend von *Schiffs*chen Basen aus (*p*-Formylphenyl)-pyrazolen und *p*-Chloranilin und *p*-tolyl-substituierten Heterocyclen mit Hilfe der «Anil-Synthese» zugänglich sind. Dabei soll der Stilbenyl-Rest in 1-, 3- bzw. 5-Stellung der Pyrazole 1–3 angeknüpft werden.

¹⁾ 20. Mitt. siehe [1].

²⁾ Aus der Dissertation von Herrn R. B. Palmberg.



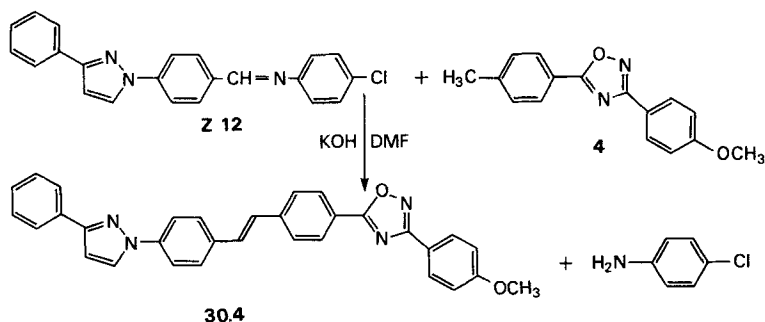
Weiter soll abgeklärt werden, welchen Einfluss die Einführung von Chlor-substituenten in den Pyrazol-Ring auf den Verlauf der «Anil-Synthese» und die Fluoreszenzeigenschaften der Zielverbindungen ausübt.

1. Anil-Synthese. - Die zur «Anil-Synthese» benötigten *Schiffschen* Basen können durch Erwärmen unter Rückfluss der entsprechenden Aldehyde mit *p*-Chloranilin in Xylol mit katalytischen Mengen Borsäure hergestellt werden (s. Vorschrift N). Die dazu erforderlichen (*p*-Formylphenyl)pyrazole sind entweder durch Hydrierung entsprechender (*p*-Chloroformyl-phenyl)pyrazole nach *Rosenmund* (s. Vorschrift M) oder durch Oxydation entsprechender (*p*-Brommethyl-phenyl)pyrazole mit 2-Nitropropan (s. Vorschrift R) zugänglich. Die als Ausgangsprodukte benötigten (*p*-Carboxyphenyl)- bzw. (*p*-Tolyl)pyrazole werden durch Dehydrogenierung entsprechender Pyrazoline mit Blei(IV)oxid in Eisessig erhalten (s. Vorschrift J). Die (*p*-Chloroformyl-phenyl)pyrazole sind aus den entsprechenden Carbonsäuren mit Thionylchlorid (s. Vorschrift K), die (*p*-Brommethyl-phenyl)pyrazole aus den entsprechenden methylsubstituierten Verbindungen mit *N*-Bromsuccinimid (s. Vorschrift Q) zugänglich.

Die Einführung eines Chlorsubstituenten an C(4) des Pyrazolrings gelingt durch direkte Chlorierung (s. Vorschrift L) oder mit Hilfe von Sulfurylchlorid (s. Vorschrift O). Durch energische Chlorierung in Chlorbenzol können 2 Chlorsubstituenten an C(4) und C(5) des Pyrazolrings eingeführt werden (s. Vorschrift P).

Die als zweiter Reaktionspartner zur «Anil-Synthese» benötigten *p*-tolyl-substituierten Heterocyclen sind bekannt [28-40] oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden (s. Vorschrift J und [41]).

Das Pyrazolsystem weist unter den Reaktionsbedingungen der «Anil-Synthese» eine genügende Alkalibeständigkeit auf. So bildet sich zum Beispiel aus der *Schiffschen* Base **Z 12** (aus 1-(*p*-Formylphenyl)-3-phenylpyrazol und *p*-Chloranilin) und 3-(*p*-Methoxyphenyl)-5-(*p*-tolyl)-1,2,4-oxadiazol (**4**) in Dimethylformamid

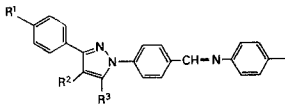
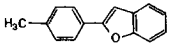
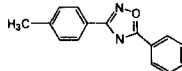
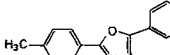
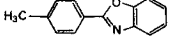
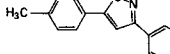
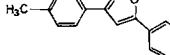
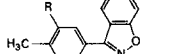
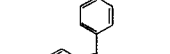


(DMF) in Gegenwart von Kaliumhydroxid das 3-(*p*-Methoxyphenyl)-5-[4''-(3'''-phenylpyrazol-1'''-yl)stilben-4'-yl]-1,2,4-oxadiazol (**30.4**) in einer Ausbeute von etwa 83% (s. Vorschrift E).

In ähnlicher Weise können die in der *Tabelle I* in der linken Spalte aufgeführten *Schiffschen* Basen mit den in der rechten Spalte angegebenen methyl- bzw. *p*-tolyl-substituierten Heterocyclen in Stilbenylpyrazole übergeführt werden (s. *Tab. 1-52*). In allen Fällen kann die «Anil-Synthese» mit 4-8 mol-Äquiv. feinpulverisiertem Kaliumhydroxid (s. Vorschriften A-F) oder mit 1-4 mol-Äquiv. Kalium-*t*-butylat (s. Vorschriften G und H) pro umzusetzende Methylgruppe bewerkstelligt werden.

Trägt der Pyrazolring Chlorsubstituenten, dann werden bedeutend geringere Ausbeuten an Stilbenylpyrazolen erhalten (s. *Tab. 13-15* und 37). Dies kann auf verschiedenen Ursachen beruhen. Um eine mögliche Alkaliempfindlichkeit der 4-Chlor- bzw. 4,5-Dichlorpyrazole als Ursache auszuschliessen, wurden 4-Chlor-1,3-diphenylpyrazol und 4,5-Dichlor-1-(*p*-chlorphenyl)-3-phenylpyrazol den Bedingungen der «Anil-Synthese» (60 Min./40-45°) unterworfen. Dabei konnten die

Tabelle I. In Stilbenylpyrazole übergeführte Ausgangsverbindungen

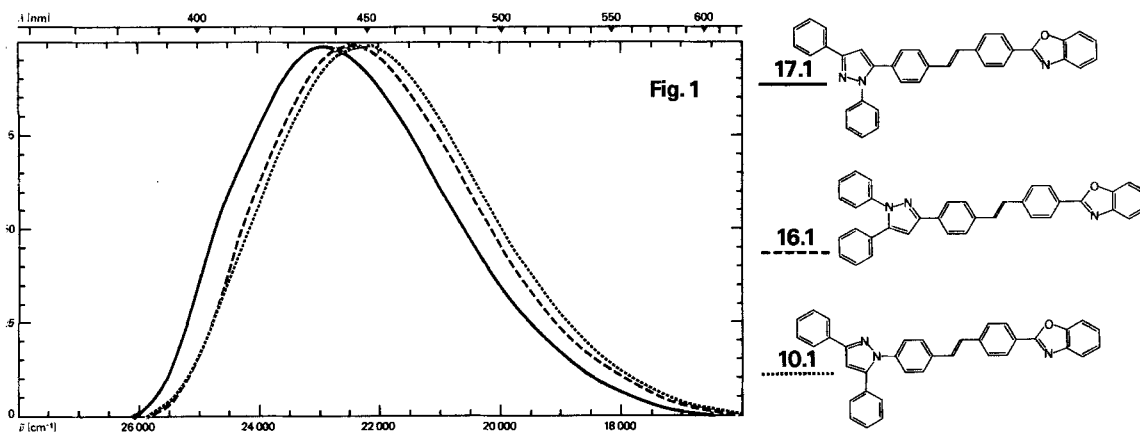
<i>Schiffsche Basen</i>	<i>Methylsubstituierte Ausgangsverbindungen</i>	
		
a) $R^1 = R^2 = R^3 = H$		
b) $R^1 = Cl; R^2 = R^3 = H$		$R = H, C_6H_5$
c) $R^1 = R^2 = Cl; R^3 = H$		
d) $R^1 = R^3 = H; R^2 = C_6H_5$		
		$R = H, C_6H_5$
		
		$R = H, Cl, C_6H_5$
a) $R^1 = R^2 = R^3 = H$		
b) $R^1 = R^3 = H; R^2 = Cl$		
c) $R^1 = R^2 = Cl; R^3 = H$		
d) $R^1 = R^2 = R^3 = Cl$		
e) $R^1 = R^2 = H; R^3 = C_6H_5$		
f) $R^1 = Cl; R^2 = R^3 = H$		
		$R = H, Cl$
		$R = H, Cl$
		$R = H, Cl$
		

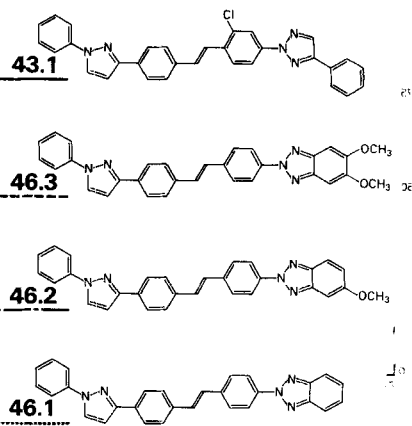
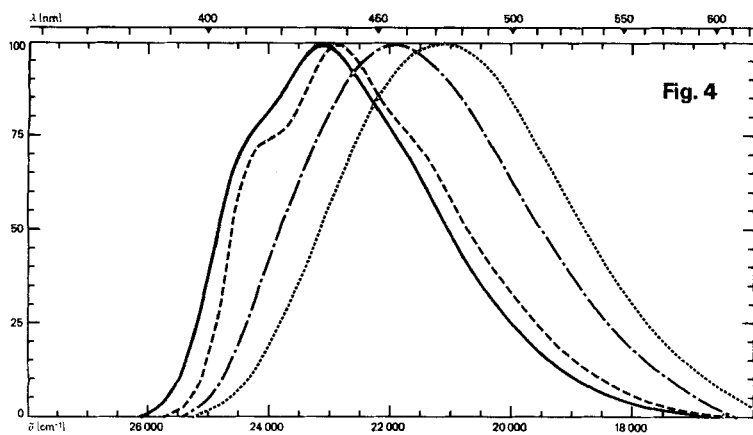
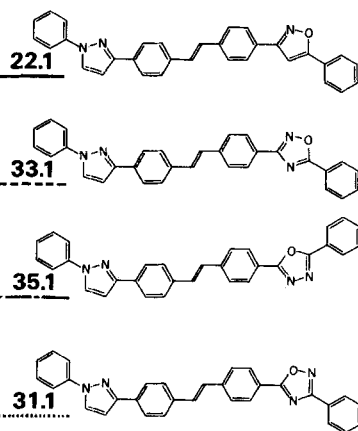
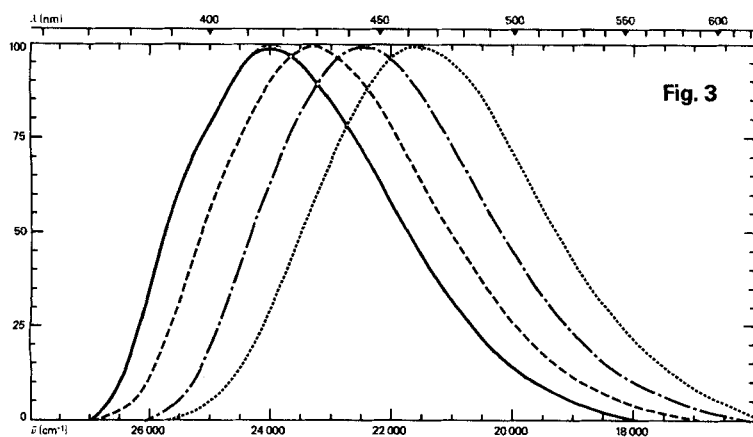
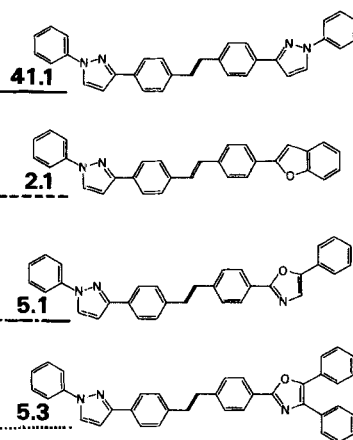
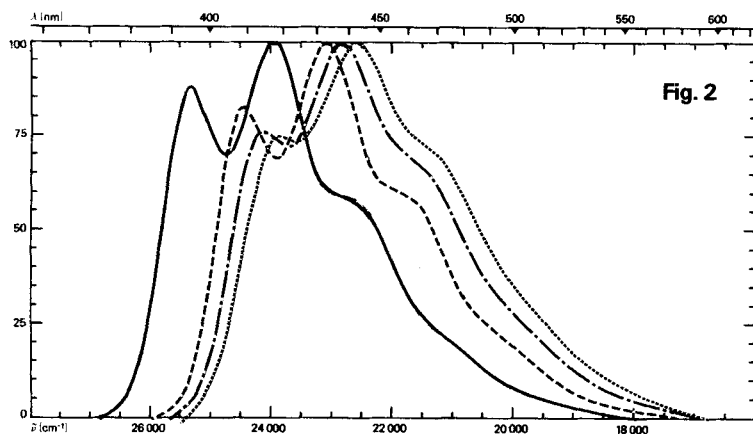
Ausgangsverbindungen nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Da somit weder eine Ringöffnung noch eine Chlorabspaltung stattfinden, dürfte der Grund der geringeren Ausbeuten in einer Konkurrenzreaktion der *Schiffschen* Basen zu suchen sein [1].

2. Fluoreszenzspektren einiger Stilbenylpyrazole. - Die hergestellten Zielverbindungen weisen in Lösung im sichtbaren Bereich eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz auf. In den *Figuren 1-7* sind die in Dimethylformamid aufgenommenen, normierten Fluoreszenzspektren der einfachsten Vertreter und einiger besonders interessanter Derivate wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahlintervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

Für die Lage des Fluoreszenzmaximums ist zunächst die Verknüpfungsstelle des Stilbenylrestes mit dem Pyrazolring von Bedeutung. Dies sei am Beispiel der 2-[4''-(Diphenylpyrazolyl)stilben-4'-yl]benzoxazole veranschaulicht (s. *Fig. 1*). Durch Verknüpfung des Stilbenylrestes mit C(5) des Pyrazolringes wird in diesem Falle das kurzwelligste und mit N(1) das langwelligste Fluoreszenzmaximum beobachtet. Dies gilt, mit wenigen Ausnahmen, auch für die anderen hergestellten (4'-Heteroaryl-stilben-4-yl)pyrazole (s. *Tab. II* und *III*). In den *Tabellen II* und *III* sind die Fluoreszenzmaxima, die Absorptionsmaxima und ihre Differenz $\Delta\lambda$ (ein angenähertes Mass für die *Stokesche* Verschiebung) der (4'-Heteroaryl-stilben-4-yl)pyrazole zusammengestellt. Dabei zeigt sich, dass sowohl die Fluoreszenzmaxima wie auch die Werte für $\Delta\lambda$ der 1-Phenyl-3-(4''-heteroaryl-stilben-4'-yl)pyrazole im allgemeinen niedriger bzw. kleiner sind als die der entsprechenden 3-Phenyl-1-(4''-heteroaryl-stilben-4'-yl)pyrazole.

In den *Fig. 2-4* wird am Beispiel des 1-Phenyl-3-stilbenylpyrazols der Einfluss des Heteroaryl-Substituenten in 4''-Stellung des 1-Phenyl-3-(4''-heteroaryl-stilben-4'-yl)pyrazols auf die Lage des Fluoreszenzmaximums aufgezeigt. Mit dem (5-Phenylisoxazol-3-yl)-Rest wird das kurzwelligste (417 nm), mit dem (2*H*-Benzotriazol-2-yl)-Rest das langwelligste (473 nm) Fluoreszenzmaximum beobachtet (s. auch *Tab. II*).





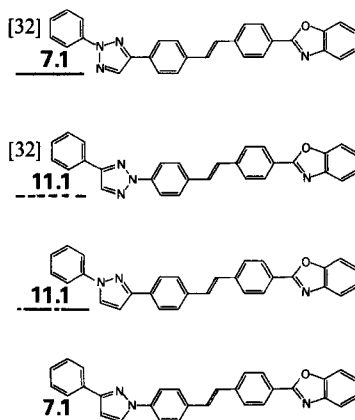
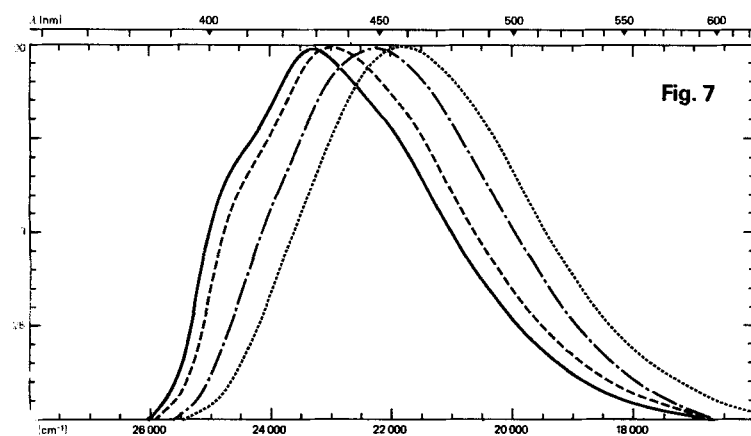
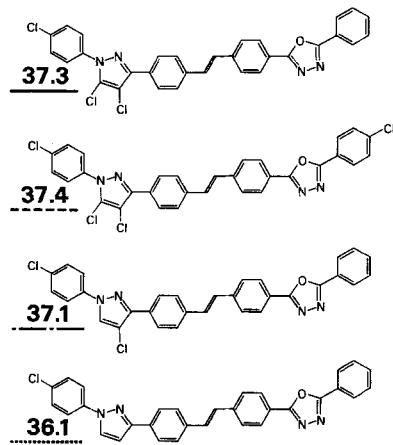
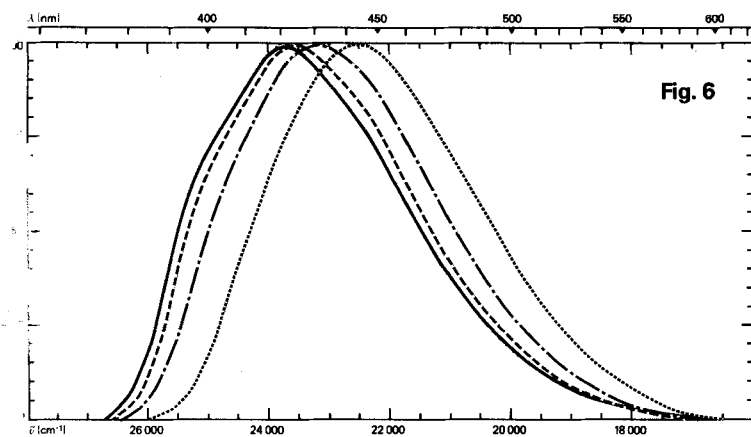
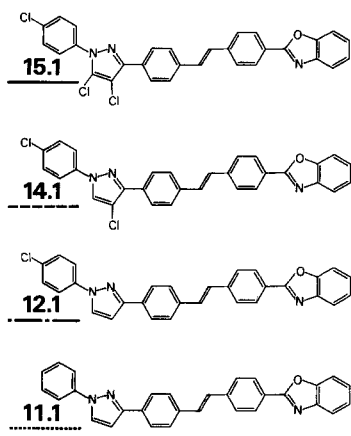
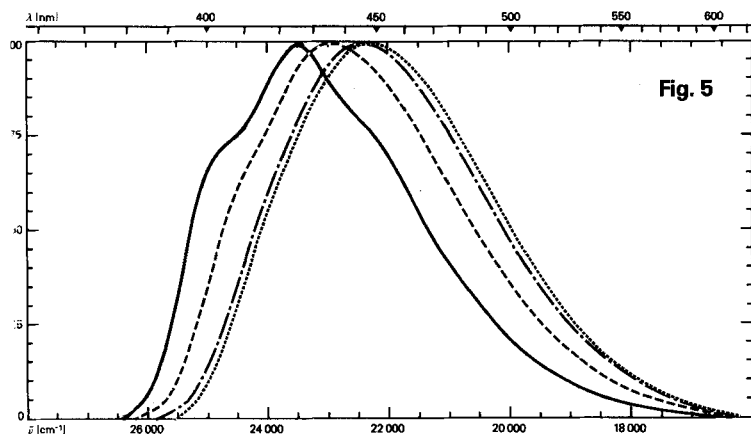


Fig. 1-7. Fluoreszenzspektren (in DMF) einiger Stilbenylpyrazole und Stilbenyl-2H-1,2,3-triazole

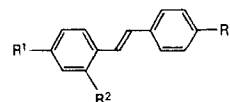
Durch Einführung von Chlorsubstituenten, sei es in *p*-Stellung des Phenylrests an N(1) oder in 4- bzw. 4,5-Stellung des Pyrazolringes, wird, in der angegebenen Reihenfolge, eine zunehmend hypsochrome Verschiebung des Fluoreszenzmaximums bewirkt. Dies wird am Beispiel des 2-[4''-(1'''-Phenylpyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]benzoxazols (**11.1**, s. *Fig. 5*) und des 2-[4''-(1'''-(*p*-Chlorphenyl)pyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-phenyl-1,3,4-oxadiazols (**36.1**, s. *Fig. 6*) ersichtlich. In der *Tabelle IV* sind die dazugehörigen Absorptionsmaxima und die Werte für $\Delta\lambda$ angegeben. Bemerkenswert sind hier die immer kleiner werdenden Werte für $\Delta\lambda$ mit zunehmender Zahl der eingeführten Chloratome. Damit eröffnet sich eine weitere Möglichkeit, sowohl die Absorption als auch die Fluoreszenz der Zielverbindungen in die für optische Aufheller gewünschte Lage zu steuern.

Dank der richtigen Lage ihrer Fluoreszenzspektren und einer guten Fluoreszenz-Quantenausbeute sind eine grosse Anzahl der Zielverbindungen als optische Aufheller, insbesondere für Polyestersubstrate geeignet. Durch Einführung von Chlorsubstituenten in den Pyrazolring kann zudem die Lichtechtheit verbessert werden.

In *Figur 7* sind die Fluoreszenzspektren von 2-[4''-(Phenylpyrazolyl)stilben-4'-yl]benzoxazolen und, zum Vergleich, die entsprechender Phenyl-[4''-(benzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-2-*H*-1,2,3-triazole [32] aufgezeichnet. Der Ersatz der CH-Gruppe in 5-Stellung des Pyrazolringes durch ein Stickstoffatom führt zu einer deutlichen hypsochromen Verschiebung der Fluoreszenzspektren.

Tabelle II.

Lage der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima (in nm)
einiger Phenyl-stilbenyl-pyrazole



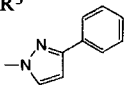
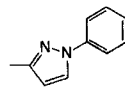
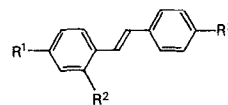
R ¹	R ²						
		$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Fl}}^{\text{max}}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Fl}}^{\text{max}}$	$\Delta\lambda$
Benzofuran-2-yl	H	371	434	63	373	433	60
5-Phenyl-oxazol-2-yl	H	373	440	67	373	438	65
Benzoxazol-2-yl	H	367	458	91	368	450	82
3-Phenyl-isoxazol-5-yl	H	360	439	79	362	431	69
5-Phenyl-isoxazol-3-yl	H	352	423	71	353	417	64
1,2-Benzisoxazol-3-yl	H	350	438	88	354	432	78
3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	H	362	473	111	363	463	100
5-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl	H	–	–	–	353	430	77
5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl	H	362	454	92	363	445	82
1-Phenyl-pyrazol-3-yl	H	358	417	59	359	418	59
3-Phenyl-pyrazol-1-yl	H	357	416	59	358	417	59
4-Phenyl-2- <i>H</i> -1,2,3-triazol-2-yl	Cl	360	437	77	365	433	68
2- <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl	H	368	486	118	371	473	102
2- <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>d</i>]triazol-2-yl	H	377	462	85	378	458	80
4- <i>H</i> -[1,2,4]Triazol-5-ylpyrid-2-yl	Cl	358	442	84	359	438	79

Tabelle III.

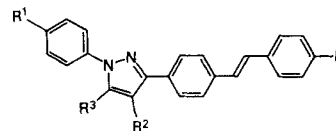
Lage der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima (in nm)
einiger Diphenyl-stilbenyl-pyrazole



R ¹	R ²	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	432	67	372	433	61	367	434	67
5-Phenyl-oxazol-2-yl	H		–	–	–	–	–	–	368	437	69
Benzoxazol-2-yl	H		359	450	91	367	445	78	360	437	77
3-Phenyl-isoxazol-5-yl	H		350	431	81	358	430	72	352	422	70
5-Phenyl-isoxazol-3-yl	H		340	417	77	–	–	–	342	410	68
1,2-Benzisoxazol-3-yl	H		342	428	86	–	–	–	343	419	76
3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	H		350	463	113	–	–	–	352	450	98
5-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl	H		–	–	–	351	426	75	–	–	–
5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl	H		352	447	95	–	–	–	355	433	78
1-Phenyl-pyrazol-3-yl	H		–	–	–	358	415	57	–	–	–
3-Phenyl-pyrazol-1-yl	H		–	–	–	357	414	57	–	–	–
4-Phenyl-2 <i>H</i> -1,2,3-triazol-2-yl	Cl		360	437	77	365	433	68	355	425	70
2 <i>H</i> -Benzotriazol-2-yl	H		360	471	111	–	–	–	363	459	96
2 <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>d</i>]triazol-2-yl	H		372	451	79	377	458	81	373	444	71
4 <i>H</i> -[1,2,4]Triazolo[1,5- <i>a</i>]pyrid-2-yl	Cl		345	436	91	–	–	–	–	–	–

Tabelle IV.

Lage der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima (in nm)
einiger Stilbenylpyrazole und deren Chloridivate



R ¹	R ²	R ³	R						
				$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Fl}}^{\text{max}}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Fl}}^{\text{max}}$	$\Delta\lambda$
H	H	H		368	450	82	363	445	82
Cl	H	H		369	446	77	363	444	81
H	Cl	H		364	436	72	–	–	–
Cl	Cl	H		365	436	71	359	431	72
Cl	Cl	Cl		362	426	64	355	422	67

3. Tabellarische Übersicht der hergestellten Verbindungen

In den Tabellen 1–61 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	4 blassgrün	7 blass grünstichig-gelb	10 blassgelb
2 nahezu farblos	5 hellgrün	8 hell grünstichig-gelb	11 hellgelb
3 hellbeige	6 grün	9 grünstichig-gelb	12 gelb

untere Zeile Kristallform des Reaktionsproduktes, bezeichnet mit folgenden Buchstaben:

B Blättchen K feine Kristalle N Nadelchen S Spiesse

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

1 Toluol	4 Dimethylformamid	7 Petroläther	10 Äthanol	13 Tetrachloräthylen
2 Xylol	5 Pentan	8 Wasser	11 2-Propanol	14 Tetrachlor-
3 <i>o</i> -Dichlorbenzol	6 Hexan	9 Methanol	12 Dioxan	kohlenstoff

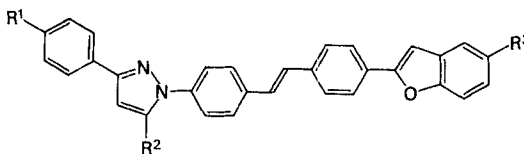
Spalte VI: Summenformel und Molekulargewicht.

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

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

Tabelle 1.

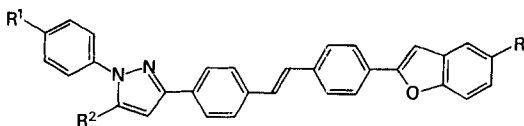
1-[4''-(5'''-R³-Benzofuran-2'''-yl)stilben-4'-yl]-
3-(p-R¹-phenyl)-5-R²-pyrazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
1.1 F	H	H	H	65,6 58,5	8 N	292-293 3/4/2	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O (438,53)	371	8,32	411 434*	0,75
1.2 F	H	H	Cl	82,3 78,7	9 N	283-284 3/4	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₂ O (472,98)	372	8,48	437	0,75
1.3 F	Cl	H	H	48,3 44,5	9 N	321-322 3/4	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₂ O (472,98)	371	8,40	411 434*	0,75
1.4 F	H	H	CH ₃ O	43,6 37,0	12 N	279-280 3/4	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ (468,56)	374	8,50	414 438*	0,77
1.5 F	H	H	C ₆ H ₅	82,1 71,4	8 N	297-298 3/4	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O (514,63)	373	8,79	414 437*	0,74
1.6 F	H	C ₆ H ₅	H	55,3 43,1	7 N	261-262 3/4	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O (514,63)	365	7,18	410 432*	0,74

Tabelle 2.

3-[4''-(5'''-R³-Benzofuran-2'''-yl)stilben-4'-yl]-
1-(p-R¹-phenyl)-5-R²-pyrazole



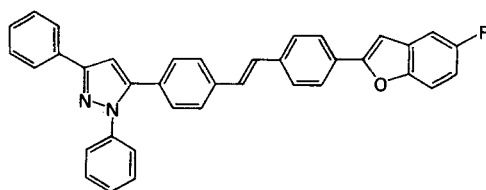
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
2.1 F	H	H	H	82,2 71,5	8 N	299-300 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O (438,53)	373	8,47	410 433*	0,76
2.2 F	H	H	Cl	82,4 74,9	8 N	306-307 3/4	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₂ O (472,98)	374 392	8,70 5,90	410 434*	0,75

Tabelle 2. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
2.3	Cl	H	H	58,8	8	309-310	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₂ O	373	8,65	410	0,76
F				51,0	N	3/4	(472,98)	392	5,85	434*	
2.4	H	H	CH ₃ O	61,2	9	278-279	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂	374	8,70	413	0,76
F				49,2	N	3/4	(468,56)	393	5,95	437*	
2.5	H	H	C ₆ H ₅	68,5	5	300-301	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O	374	9,20	412	0,75
F				56,5	N	3/4	(514,63)	394	6,20	436*	
2.6	H	C ₆ H ₅	H	74,7	10	303-304	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O	372	8,30	410	0,77
F				65,0	N	3/4	(514,63)			433*	

Tabelle 3.

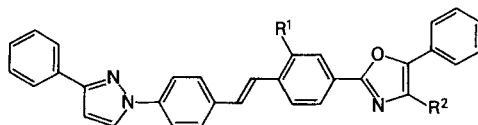
5-[4''-(5'''-R-Benzofuran-2'''-yl)stilben-4'-yl]-
1,3-diphenylpyrazole



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
3.1	H	26,9	5	247-248	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O	367	7,22	434	0,74
F		19,2	N	1	(514,63)				
3.2	Cl	66,9	8	253-254	C ₃₇ H ₂₅ ClN ₂ O	367	7,56	409	0,75
F		53,8	N	1	(549,07)			433*	
3.3	CH ₃ O	39,3	8	257-258	C ₃₈ H ₂₈ N ₂ O ₂	370	7,30	440	0,74
F		23,1	N	1	(544,65)				
3.4	C ₆ H ₅	50,9	8	254-255	C ₄₃ H ₃₀ N ₂ O	370	8,70	414	0,70
F		34,6	N	2	(590,73)			436*	

Tabelle 4.

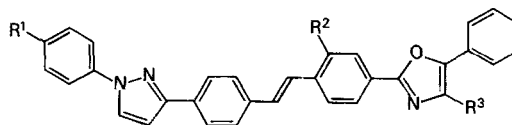
2-[2'-R¹-4''-(3'''-Phenylpyrazol-1'''-yl)stilben-4'-yl]-
4-R²-5-phenyloxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
4.1	H	H	91,1	8	285-286	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O	373	7,62	440	0,71
F			76,4	B	3/4	(465,56)				
4.2	H	C ₆ H ₅	88,9	8	220-221	C ₃₈ H ₂₇ N ₃ O	374	7,30	443	0,71
G			67,8	N	1	(541,65)				
4.3	Cl	C ₆ H ₅	81,6	9	225-226	C ₃₈ H ₂₆ ClN ₃ O	375	6,32	460	0,50
G			62,5	N	1	(576,10)				

Tabelle 5.

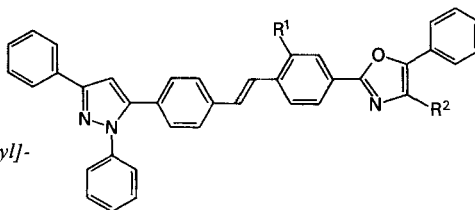
2-[2'-R²-4''-[1'''-(p-R¹-Phenyl)pyrazol-3'''-yl]-stilben-4'-yl]-4-R³-5-phenyloxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
5.1 G	H	H	H	93,1 82,8	8 N	262-263 2	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O (465,56)	373	7,80	414 438*	0,76
5.2 G	Cl	H	H	92,8 78,6	8 N	274-275 2	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O (500,00)	375	8,00	414 438*	0,74
5.3 G	H	H	C ₆ H ₅	59,4 47,2	8 N	198,5-199 1	C ₃₈ H ₂₇ N ₃ O (541,65)	375	7,30	420 443*	0,73
5.4 G	H	Cl	C ₆ H ₅	87,3 73,0	9 N	214-215 1	C ₃₈ H ₂₆ ClN ₃ O (576,10)	377	6,45	457	0,64

Tabelle 6.

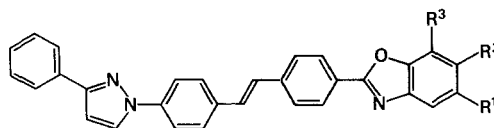
2-[2'-R¹-4''-(1'''-3'''-Diphenylpyrazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-4-R²-5-phenyloxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
6.1 G	H	H	69,4 54,2	9 N	208-209 1+6	C ₃₈ H ₂₇ N ₃ O (541,65)	368	6,50	415 437*	0,75
6.2 G	H	C ₆ H ₅	76,5 66,5	9 N	216-217 1+10	C ₄₄ H ₃₁ N ₃ O (617,75)	369	6,28	444	0,72
6.3 G	Cl	C ₆ H ₅	76,4 45,1	9 K	212-213 1+6	C ₄₄ H ₃₀ ClN ₃ O (652,20)	370	5,32	458	0,67

Tabelle 7.

2-[4''-(3'''-Phenylpyrazol-1'''-yl)stilben-4'-yl]-5-R¹-6-R²-7-R³-benzoxazole



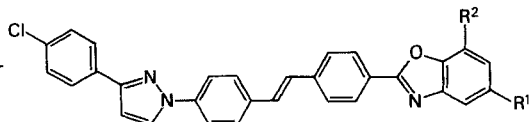
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
7.1 E	H	H	H	57,1 51,6	8 B	262-263 3/4	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O (439,52)	367	7,85	458	0,63
7.2 E	CH ₃	H	H	57,5 44,5	8 N	251-252 2	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O (453,55)	370	7,70	456	0,65
7.3 E	H	CH ₃	H	64,1 53,5	9 N	244-245 3/4	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O (453,55)	370	7,85	454	0,68

Tabelle 7. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
7.4 E	H	H	CH ₃	31,5 22,0	11 N	187,5–188 1	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O (453,55)	367	7,54	456	0,64
7.5 E	CH ₃ O	H	H	58,9 48,7	8 B	228–229 3/4	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₂ (469,54)	373	7,88	456	0,68
7.6 E	C ₆ H ₅	H	H	71,3 60,4	8 N	281–282 3/4	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	370	8,15	462	0,68
7.7 E	H	C ₆ H ₅	H	70,7 59,7	8 B + N	196,5–197 3/4	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	375	8,52	463	0,69
7.8 E	H	H	C ₆ H ₅	28,7 15,7	7 N	239–240 1	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	369	7,41	463	0,67

Tabelle 8.

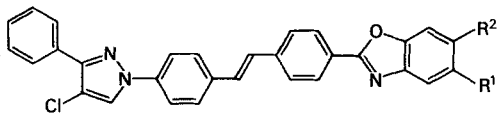
2-{4''-[3'''-(p-Chlorphenyl)pyrazol-1'''-yl]stilben-4'-yl}-
5-R¹-7-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
8.1 E	H	H	72,3 63,0	8 S	286–287 3/4	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O (473,96)	368	7,78	456	0,62
8.2 E	CH ₃	H	85,7 77,8	8 N	283–284 3/4	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O (487,99)	369	7,98	453	0,66
8.3 E	CH ₃	CH ₃	63,4 49,4	9 N	204–205 1	C ₃₂ H ₂₄ ClN ₃ O (502,02)	369	7,84	451	0,67
8.4 E	C ₆ H ₅	H	78,9 72,0	9 N	303–304 3/4	C ₃₆ H ₂₄ ClN ₃ O (550,06)	370	8,33	460	0,65

Tabelle 9.

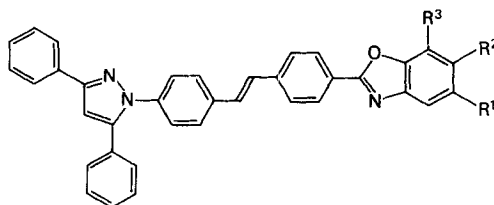
2-[4''-(4'''-Chlor-3'''-phenylpyrazol-1'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-6-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
9.1 E	H	H	10,6 6,3	8 N	237–238 1	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O (473,96)	365	7,58	445	0,65
9.2 E	CH ₃	H	13,1 7,4	9 N	221–222 1	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O (487,99)	367	7,79	445	0,68
9.3 E	H	CH ₃	13,5 8,6	8 N	220–221 1	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O (487,99)	368	7,84	440	0,67
9.4 E	CH ₃	CH ₃	20,7 16,3	11 N	251–252 1	C ₃₂ H ₂₄ ClN ₃ O (502,02)	369	7,70	412 434*	0,73

Tabelle 10.

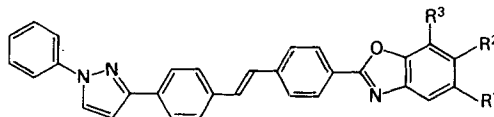
2-[4''-(3''',5'''-Diphenylpyrazol-1'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-6-R²-7-R³-benzoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
10.1 E	H	H	H	22,7 15,9	10 N	224-225 1	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	359	6,79	450	0,66
10.2 E	CH ₃	H	H	58,1 50,6	1 N	246-247 1	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O (529,64)	360	6,95	447	0,71
10.3 E	H	CH ₃	H	56,6 50,2	1 N	245-246 1	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O (529,64)	360	7,00	444	0,70
10.4 E	CH ₃	H	CH ₃	31,6 23,3	1 N	198,5-199 1	C ₃₈ H ₂₉ N ₃ O (543,67)	360	6,90	443	0,71

Tabelle 11.

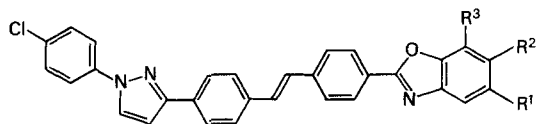
2-[4''-(1'''-Phenylpyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-6-R²-7-R³-benzoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
11.1 B	H	H	H	76,5 60,2	10 N	264-265 2	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O (439,52)	368	7,80	450	0,74
11.2 B	CH ₃	H	H	85,9 70,5	8 N	237-238 2	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O (453,55)	370	8,00	447	0,70
11.3 B	H	CH ₃	H	79,3 69,6	8 N	228-229 1	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O (453,55)	371	7,90	443	0,73
11.4 B	H	H	CH ₃	56,0 40,5	11 N	215-216 1	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O (453,55)	368	7,65	447	0,64
11.5 B	Cl	H	H	40,5 32,1	7 N	283-284 2	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O (473,96)	372	7,85	461	0,72
11.6 B	CH ₃ O	H	H	82,6 49,8	11 N	235-236 1	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₂ (469,54)	373	7,90	446	0,74
11.7 B	C ₆ H ₅	H	H	80,2 67,1	10 K	288-289 3/4	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	372	8,60	453	0,72
11.8 B	H	C ₆ H ₅	H	79,5 67,8	8 N	290-291 3/4	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	377	8,70	452	0,70
11.9 B	H	H	C ₆ H ₅	52,3 38,8	11 N	190,5-191 1	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	370	7,60	453	0,71

Tabelle 12.

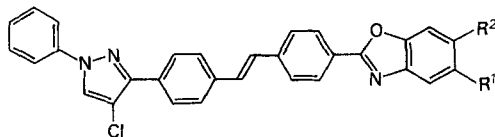
2-[4''-[1'''-(p-Chlorphenyl)pyrazol-3'''-yl]-stilben-4'-yl]-5-R¹-6-R²-7-R³-benzoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
12.1 B	H	H	H	59,5 46,8	4 B + N 2	280–281	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O (473,96)	369	7,95	446	0,70
12.2 B	CH ₃	H	H	87,5 74,6	7 N 2	253–254	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O (487,99)	370	8,20	443	0,72
12.3 B	H	CH ₃	H	94,3 82,4	8 N 3/4	268–269	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O (487,99)	371	8,25	440	0,71
12.4 B	H	H	CH ₃	51,2 29,1	8 N 1	225–226	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O (487,99)	370	7,90	444	0,69
12.5 B	Cl	H	H	41,7 35,6	8 B + N 3/4	293–294	C ₃₀ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O (508,41)	372	8,10	462	0,69
12.6 B	CH ₃ O	H	H	88,7 72,4	8 B + N 3/4	268–269	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O ₂ (503,99)	373	8,20	442	0,71
12.7 B	C ₆ H ₅	H	H	77,6 60,0	8 B + N 3/4	296–297	C ₃₆ H ₂₄ ClN ₃ O (550,06)	373	8,70	449	0,70

Tabelle 13.

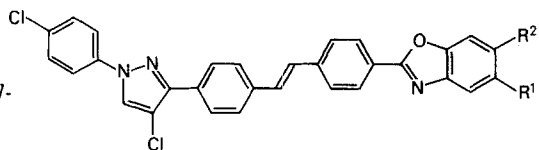
2-[4''-(4'''-Chlor-1'''-phenylpyrazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-R¹-6-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
13.1 B	H	H	43,8 26,3	8 N	194–194,5 1	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O (473,96)	364	7,42	436	0,70
13.2 B	CH ₃	H	10,0 6,7	11 K	173,5–174 1	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O (487,99)	365	7,50	434	0,76
13.3 B	H	CH ₃	15,8 9,6	11 N	184–185 1	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O (487,99)	365	7,50	432	0,75
13.4 B	Cl	H	13,8 7,5	11 N	213–214 1	C ₃₀ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O (508,41)	365	7,42	448	0,72
13.5 B	CH ₃ O	H	19,8 5,6	12 K	172–172,5 1	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₃ O ₂ (503,99)	368	7,38	435	0,71
13.6 B	C ₆ H ₅	H	40,7 26,2	11 K	177–178 1	C ₃₆ H ₂₄ ClN ₃ O (550,06)	367	8,02	438	0,73

Tabelle 14.

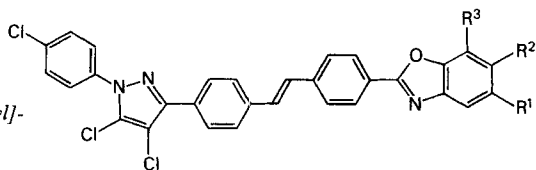
2-{4''-[4'''-Chlor-1'''-(p-chlorphenyl)pyrazol-3'''-yl]-stilben-4'-yl}-5-R¹-6-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
14.1 B	H	H	16,5 5,9	11 N	219-220 1	C ₃₀ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O (508,41)	365	7,56	436	0,71
14.2 E	CH ₃ O	H	17,0 12,0	11 N	202-203 1	C ₃₁ H ₂₁ Cl ₂ N ₃ O ₂ (538,43)	370	7,51	435	0,73
14.3 E	C ₆ H ₅	H	6,7 5,3	3 N	235-236 2	C ₃₆ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ O (584,51)	368	8,10	437	0,73
14.4 E	H	C ₆ H ₅	17,9 7,1	11 N	268-269 2	C ₃₆ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ O (584,51)	373	8,25	442	0,74

Tabelle 15.

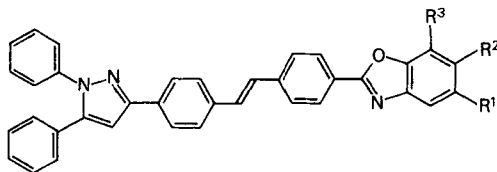
2-{4''-[4''',5'''-Dichlor-1'''-(p-chlorphenyl)pyrazol-3'''-yl]-stilben-4'-yl}-5-R¹-6-R²-7-R³-benzoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
15.1 E	H	H	H	37,4 32,6	8 N	273-274 2	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₃ N ₃ O (542,85)	362	7,40	426	0,69
15.2 E	CH ₃	H	H	32,9 26,4	8 N	257-258 1	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₃ N ₃ O (556,88)	364	7,60	405 426*	0,71
15.3 E	H	CH ₃	H	28,6 16,8	8 N	252-253 1	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₃ N ₃ O (556,88)	365	7,50	404 427*	0,73
15.4 E	Cl	H	H	4,8 3,4	8 N	268-269 2	C ₃₀ H ₁₇ Cl ₄ N ₃ O (577,30)	364	7,40	433	0,69
15.5 E	CH ₃ O	H	H	38,6 33,4	8 N	245-246 1	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₃ N ₃ O ₂ (572,88)	367	7,42	408 430*	0,74
15.6 E	C ₆ H ₅	H	H	15,5 8,1	8 N	215-216 1	C ₃₆ H ₂₂ Cl ₃ N ₃ O (618,95)	366	8,00	429	0,71
15.7 E	H	C ₆ H ₅	H	29,7 20,3	8 N	220-221 1	C ₃₆ H ₂₂ Cl ₃ N ₃ O (618,95)	371	8,20	414 437*	0,74
15.8 E	H	H	C ₆ H ₅	35,5 19,4	8 N	240-241 2/1	C ₃₆ H ₂₂ Cl ₃ N ₃ O (618,95)	364	7,40	428	0,72

Tabelle 16.

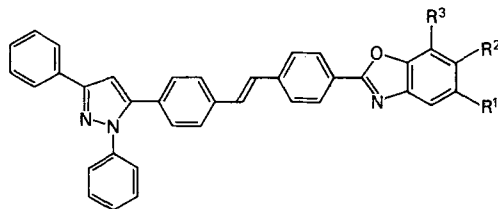
2-[4''-(1''', 5'''-Diphenylpyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-6-R²-7-R³-benzoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
16.1 E	H	H	H	23,8 14,8	8 N	242–243 1	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	367	7,60	445	0,69
16.2 E	CH ₃	H	H	48,9 38,4	7 N	249–250 1	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O (529,64)	369	7,90	443	0,69
16.3 D	H	CH ₃	H	55,9 45,3	8 N	247–248 2	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O (529,64)	368	7,48	443	0,71
16.4 B	H	H	CH ₃	45,3 29,4	11 K	185–185,5 1	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O (529,64)	367	7,68	445	0,72
16.5 D	CH ₃ O	H	H	30,0 22,4	8 K	226–227 1	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O ₂ (545,64)	373	7,62	444	0,72
16.6 B	C ₆ H ₅	H	H	54,1 43,9	11 N	273–274 3/4/2	C ₄₂ H ₂₉ N ₃ O (591,71)	370	8,25	450	0,69

Tabelle 17.

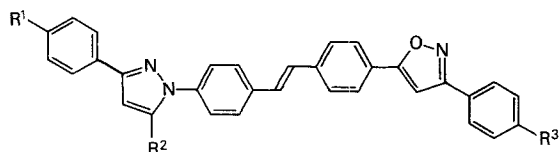
2-[4''-(1''', 3'''-Diphenylpyrazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-6-R²-7-R³-benzoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
17.1 E	H	H	H	38,1 21,9	4 N	236–237 1	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	360	6,80	437	0,72
17.2 E	CH ₃	H	H	64,2 45,9	4 N	230–231 1	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O (529,64)	363	6,90	433	0,72
17.3 E	H	CH ₃	H	66,8 56,6	7 N	213–214 1	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O (529,64)	363	6,90	432	0,74
17.4 E	CH ₃	H	CH ₃	73,5 60,3	7 N	202–203 1+6	C ₃₈ H ₂₉ N ₃ O (543,67)	364	6,93	432	0,70
17.5 E	CH ₃ O	H	H	45,2 30,3	11 N	209–210 1	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O ₂ (545,64)	367	6,82	435	0,74
17.6 E	C ₆ H ₅	H	H	23,7 14,2	8 N	240–241 1	C ₄₂ H ₂₉ N ₃ O (591,71)	365	7,50	438	0,73

Tabelle 18.

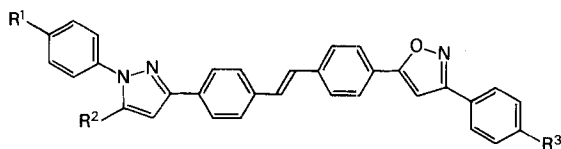
3-(p-R³-Phenyl)-5-{4''-[3'''-(p-R¹-phenyl)-5'''-R²-pyrazol-1'''-yl]stilben-4'-yl}isoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
18.1 G	H	H	H	93,4 88,0	8 N	252–253 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O (465,56)	360	7,12	439	0,66
18.2 G	H	H	Cl	89,4 83,8	7 N	280–281 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O (500,00)	360	7,30	443	0,64
18.3 G	Cl	H	H	91,6 78,0	8 N	290–291 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O (500,00)	359	7,35	436	0,63
18.4 G	H	H	CH ₃ O	85,5 76,0	4 N	252–253 3/4	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₂ (495,58)	358	7,32	438	0,65
18.5 G	H	H	C ₆ H ₅	68,3 39,1	4 B	293–294 3/4	C ₃₈ H ₂₇ N ₃ O (541,65)	360	7,72	441	0,66
18.6 G	H	C ₆ H ₅	H	83,5 78,1	2 N	253–254 2	C ₃₈ H ₂₇ N ₃ O (541,65)	350	6,25	431	0,65

Tabelle 19.

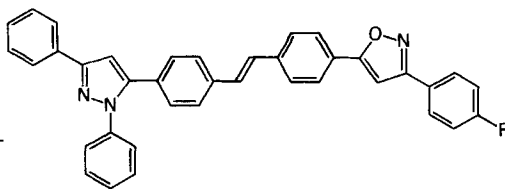
3-(p-R³-Phenyl)-5-{4''-[1'''-(p-R¹-phenyl)-5'''-R²-pyrazol-3'''-yl]stilben-4'-yl}isoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
19.1 G	H	H	H	94,2 85,0	2 N	251–252 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O (465,56)	362	7,40	431	0,70
19.2 G	H	H	Cl	90,0 83,6	5 N	298–299 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O (500,00)	363	7,42	434	0,70
19.3 G	Cl	H	H	90,4 81,4	4 N	280–281 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O (500,00)	362	7,65	430	0,71
19.4 G	H	H	CH ₃ O	89,1 81,1	7 N	238–239 3/4	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₂ (495,58)	360	7,52	429	0,70
19.5 G	H	H	C ₆ H ₅	88,0 76,4	4 N	296–297 3/4	C ₃₈ H ₂₇ N ₃ O (541,65)	362	7,89	432	0,69
19.6 G	H	C ₆ H ₅	H	56,1 48,7	7 N	235–236 3/4	C ₃₈ H ₂₇ N ₃ O (541,65)	358	7,28	430	0,60

Tabelle 20.

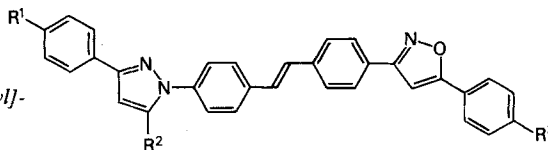
5-[4''-(1''', 3'''-Diphenylpyrazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-
3-(p-R-phenyl)isoxazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
20.1 G	H	70,9 55,7	4 N	224-225 2	C ₃₈ H ₂₇ N ₃ O (541,65)	352	6,40	422	0,71
20.2 G	Cl	69,4 55,2	8 N	241-242 2	C ₃₈ H ₂₆ ClN ₃ O (576,10)	353	6,40	424	0,72
20.3 G	CH ₃ O	69,9 59,8	4 N	259-260 2	C ₃₉ H ₂₉ N ₃ O ₂ (571,68)	353	6,58	422	0,70
20.4 G	C ₆ H ₅	49,4 37,4	7 N	281-282 2	C ₄₄ H ₃₁ N ₃ O (617,75)	353	6,84	423	0,71

Tabelle 21.

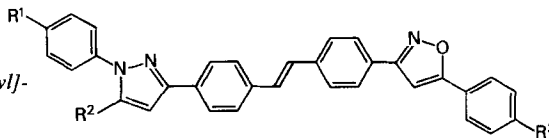
3-{4''-[3'''-(p-R¹-Phenyl)-5'''-R²-pyrazol-1'''-yl]-stilben-4'-yl}-5-(p-R³-phenyl)isoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
21.1 G	H	H	H	39,1 29,4	1 N	271-272 2	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O (465,56)	352	6,81	423	0,62
21.2 G	H	H	Cl	74,4 69,0	4 K	274-275 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O (500,00)	351	6,90	423	0,60
21.3 G	Cl	H	H	8,4 6,4	4 N	282-283 3/4/2	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O (500,00)	352	7,00	421	0,58
21.4 G	H	H	CH ₃ O	66,1 60,9	1 N	242-243 3/4	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₂ (495,58)	291 350	2,54 7,18	420	0,65
21.5 G	H	C ₆ H ₅	H	66,9 63,1	10 N	233-234 1	C ₃₈ H ₂₇ N ₃ O (541,65)	340	5,78	417	0,66

Tabelle 22.

3-{4''-[1'''-(p-R¹-Phenyl)-5'''-R²-pyrazol-3'''-yl]-stilben-4'-yl}-5-(p-R³-phenyl)isoxazole



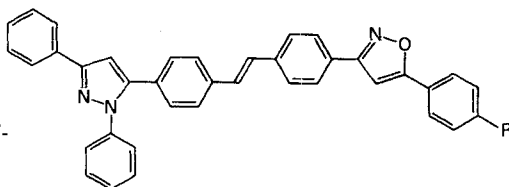
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
22.1 G	H	H	H	18,5 11,8	3 N	251-252 2	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O (465,56)	353	6,95	417	0,70

Tabelle 22. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
22.2 G	H	H	Cl	55,0 44,4	10 N	258–259 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O (500,00)	353	7,15	418	0,69
22.3 G	Cl	H	Cl	58,3 49,2	2 N	278–279 3/4	C ₃₂ H ₂₁ Cl ₂ N ₃ O (534,45)	353	7,43	418	0,69
22.4 G	H	H	CH ₃ O	18,4 15,3	2 N	234–235 3/4	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₂ (495,58)	353	7,29	416	0,69
22.5 G	H	C ₆ H ₅	Cl	65,1 57,3	10 N	281–282 3/4	C ₃₈ H ₂₆ ClN ₃ O (576,10)	350	7,00	417	0,64

Tabelle 23.

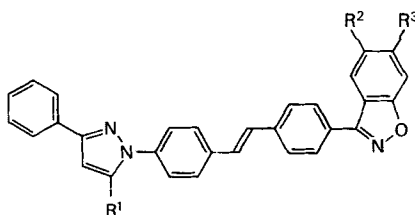
3-[4''-(1''', 3'''-Diphenylpyrazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-(p-R-phenyl)isoxazole



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
23.1 G	H	37,8 28,5	I N	245–246 1	C ₃₈ H ₂₇ N ₃ O (541,65)	342	5,80	410	0,70
23.2 G	Cl	15,6 12,5	I N	242–243 1	C ₃₈ H ₂₆ ClN ₃ O (576,10)	343	5,88	412	0,69
23.3 G	CH ₃ O	4,9 1,1	I N	251–252 2	C ₃₉ H ₂₉ N ₃ O ₂ (571,68)	343	6,00	410	0,69

Tabelle 24.

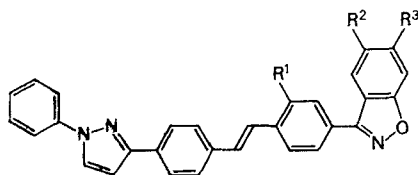
3-[4''-(3'''-Phenyl-5'''-R¹-pyrazol-1'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R²-6-R³-1,2-benzisoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
24.1 E	H	H	H	50,0 34,1	10 N	220–221 3/4	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O (439,52)	350	6,29	438	0,63
24.2 E	H	CH ₃	H	52,9 39,7	10 N	186–186,5 3/4	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O (453,55)	350	6,46	434	0,65
24.3 E	H	H	Cl	54,9 42,2	10 K	236–237 3/4	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O (473,96)	352	6,38	446	0,66
24.4 E	C ₆ H ₅	H	H	23,5 16,0	1 N	218–219 1	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	342	5,40	428	0,64

Tabelle 25.

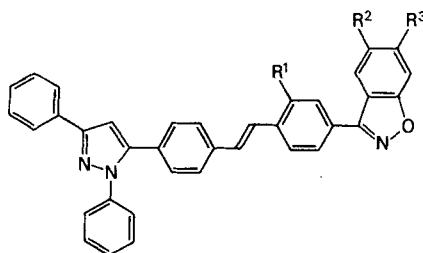
3-[2'-R¹-4''-(1'''-Phenylpyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R²-6-R³-1,2-benzisoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
25.1 E	H	H	H	43,6 28,9	10 N	202-203 3/4	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O (439,52)	354	6,20	432	0,64
25.2 E	H	CH ₃	H	74,7 28,0	10 N	178-178,5 1	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O (453,55)	353	6,60	427	0,71
25.3 E	H	H	Cl	47,3 35,0	10 N	241-242 2	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O (473,96)	355	6,40	438	0,69
25.4 B	Cl	H	Cl	90,6 78,7	8 N	226-227 1	C ₃₀ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O (508,41)	355	5,45	456	0,44

Tabelle 26.

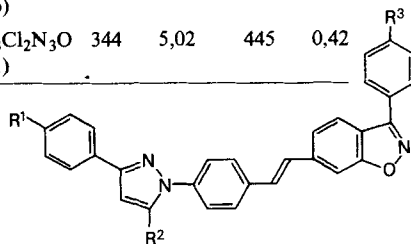
3-[2'-R¹-4''-(1'''-3'''-Diphenylpyrazol-5'''-yl)-
stilben-4'-yl]-5-R²-6-R³-1,2-benzisoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
26.1 G	H	H	H	55,4 40,3	10 N	187-187,5 6+1	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	343	5,30	419	0,68
26.2 G	H	CH ₃	H	64,1 16,6	11 N	176-176,5 11	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O (529,64)	343	4,80	417	0,68
26.3 G	H	H	Cl	29,1 20,7	1 N	208-209 6+1	C ₃₆ H ₂₄ ClN ₃ O (550,06)	345	5,40	426	0,69
26.4 G	Cl	H	Cl	49,7 29,1	11 N	195,5-196 6+1	C ₃₆ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ O (584,51)	344	5,02	445	0,42

Tabelle 27.

3-(p-R³-Phenyl)-6-{4'-[3''-(p-R¹-phenyl)-
5''-R²-pyrazol-1''-yl]styr-a-yl}-1,2-benzisoxazole



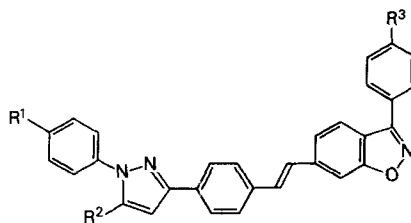
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
27.1 E	H	H	H	89,1 80,9	7 B	211-212 1	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O (439,52)	351	5,99	434	0,51
27.2 E	Cl	H	H	82,6 76,6	7 N	236-237 1	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O (473,96)	351	6,20	431	0,52

Tabelle 27. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
27.3 E	H	H	CH ₃ O	73,6 67,2	11 N	211-212 2	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₂ (469,54)	351	6,15	430	0,50
27.4 G	H	C ₆ H ₅	H	89,2 79,6	10 N	234-235 2	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	340	4,96	427	0,57

Tabelle 28.

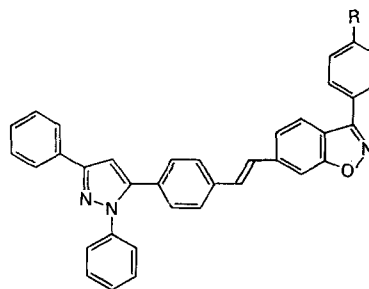
3-(p-R³-Phenyl)-6-{4'-[1''-(p-R¹-phenyl)-5''-R²-pyrazol-3''-yl]styr-a-yl]-1,2-benzisoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
28.1 C	H	H	H	93,4 80,9	10 N	222-223 1/2	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O (439,52)	352	6,15	428	0,59
28.2 C	Cl	H	H	74,3 61,8	1 N	204-205 1	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O (473,96)	352	6,40	425	0,63
28.3 C	H	H	CH ₃ O	78,1 70,2	10 N	195,5-196 1	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₂ (469,54)	352	6,33	427	0,62
28.4 G	H	C ₆ H ₅	H	74,4 66,2	10 N	195,5-196 1	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	348	5,88	426	0,55

Tabelle 29.

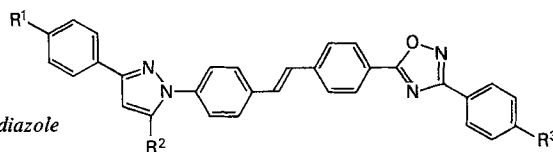
6-[4'-(1'',3''-Diphenylpyrazol-5''-yl)styr-a-yl]-3-(p-R-phenyl)-1,2-benzisoxazole



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
29.1 G	H	75,6 57,4	2 N	188,5-189 1+6	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O (515,62)	343	5,00	420	0,62
29.2 G	CH ₃ O	76,9 68,5	10 N	209-210 1+6	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O ₂ (545,64)	343	5,24	417	0,61
29.3 G	C ₆ H ₅	77,7 60,1	4 N	224-225 1+6	C ₄₂ H ₂₉ N ₃ O (591,71)	343	5,50	420	0,63

Tabelle 30.

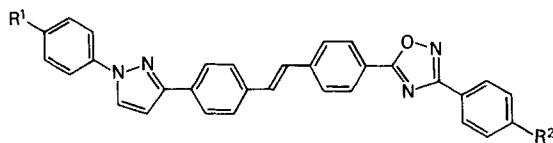
3-(p-R³-Phenyl)-5-{4''-[3'''-(p-R¹-phenyl)-5'''-R²-pyrazol-1'''-yl]stilben-4'-yl}-1,2,4-oxadiazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
30.1	H	H	H	73,8	12	206–207	C ₃₁ H ₂₂ N ₄ O (466,54)	362	6,28	473	0,50
E				55,8	N	2					
30.2	H	H	Cl	69,5	11	230–231	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	362	6,06	478	0,55
E				59,9	N	3/4					
30.3	Cl	H	H	56,0	12	240–241	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	359	6,27	464	0,35
E				48,0	N	3/4					
30.4	H	H	CH ₃ O	90,5	8	217–218	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ O ₂ (496,57)	362	6,60	472	0,53
E				82,9	N	3/4					
30.5	H	H	C ₆ H ₅	83,2	11	270–271	C ₃₇ H ₂₆ N ₄ O (542,64)	362	6,70	474	0,54
E				70,2	B	3/4					
30.6	H	C ₆ H ₅	H	18,9	1	195,5–196	C ₃₇ H ₂₆ N ₄ O (542,64)	350	5,58	463	0,57
E				12,2	N	1					

Tabelle 31.

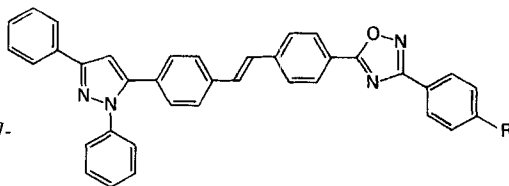
3-(p-R²-Phenyl)-5-{4''-[1'''-(p-R¹-phenyl)-pyrazol-3'''-yl]stilben-4'-yl}-1,2,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
31.1	H	H	78,1	11	191–192	C ₃₁ H ₂₂ N ₄ O (466,54)	363	6,35	463	0,63
B			65,7	N	1					
31.2	H	Cl	65,2	11	222–223	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	364	6,50	466	0,64
B			57,2	N	1					
31.3	Cl	H	59,9	9	221–222	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	362	6,78	462	0,63
B			48,5	N	3/4					
31.4	H	CH ₃ O	84,3	4	194–195	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ O ₂ (496,57)	362	6,60	462	0,54
B			71,4	K	1					
31.5	H	C ₆ H ₅	85,6	7	247–248	C ₃₇ H ₂₆ N ₄ O (542,64)	363	6,40	460	0,61
B			75,6	N	2					

Tabelle 32.

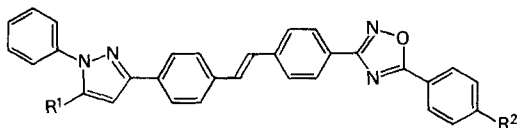
5-[4''-(1''',3'''-Diphenylpyrazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-
3-(p-R-phenyl)-1,2,4-oxadiazole



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
32.1	H	80,1	7	220–221	$C_{37}H_{26}N_4O$	352	5,60	450	0,62
E		63,8	N	1 + 6	(542,64)				
32.2	Cl	85,7	7	237–238	$C_{37}H_{25}ClN_4O$	353	5,72	453	0,62
E		70,8	N	1 + 6	(577,09)				
32.3	CH ₃ O	83,9	2	233–234	$C_{38}H_{28}N_4O_2$	353	5,85	448	0,61
E		66,4	N	1 + 6	(572,67)				
32.4	C ₆ H ₅	88,4	10	227–228	$C_{43}H_{30}N_4O$	353	6,23	451	0,59
E		64,5	N	1 + 6	(618,74)				

Tabelle 33.

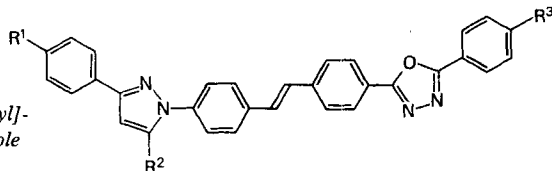
3-[4''-(1'''-Phenyl-5'''-R¹-pyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-(p-R²-phenyl)-1,2,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
33.1	H	H	55,8	3	197,5–198	$C_{31}H_{22}N_4O$	353	6,50	430	0,60
G			39,9	N	1+6	(466,54)				
33.2	H	Cl	32,0	1	230–231	$C_{31}H_{21}ClN_4O$	354	6,58	432	0,57
G			22,4	N	1	(500,99)				
33.3	H	CH_3O	36,3	10	192,5–193	$C_{32}H_{24}N_4O_2$	353	6,82	428	0,64
G			27,0	K	1	(496,57)				
33.4	C_6H_5	H	35,9	10	206–207	$C_{37}H_{26}N_4O$	351	6,30	426	0,55
G			24,4	N	1+6	(542,64)				

Tabelle 34.

2-[4''-{3'''-(p-R¹-Phenyl)-5'''-R²-pyrazol-1'''-yl}-
stilben-4'-yl]-5-(p-R³-phenyl)-1,3,4-oxadiazole



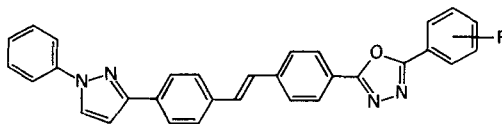
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
34.1	H	H	H	50,2	11	237–238	$C_{31}H_{22}N_4O$	362	7,05	454	0,61
D				38,6	B	4	(466,54)				
34.2	H	H	Cl	39,9	11	276–277	$C_{31}H_{21}ClN_4O$	364	7,52	458	0,65
D				34,9	N	4	(500,99)				

Tabelle 34. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
34.3 E	Cl	H	H	49,4 41,6	11 N	271-272 4	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	362	7,23	452	0,61
34.4 D	H	H	CH ₃ O	80,5 72,6	3 B	235-236 3/4	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ O ₂ (496,57)	366	7,42	449	0,63
34.5 E	H	C ₆ H ₅	H	40,4 34,8	7 N	223-224 2	C ₃₇ H ₂₆ N ₄ O (542,64)	352	6,12	447	0,60

Tabelle 35.

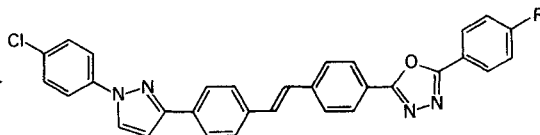
2-[4''-(1'''-Phenylpyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-(R-phenyl)-1,3,4-oxadiazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
35.1 B	H	64,0 57,5	8 N	223-224 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₄ O (466,54)	363	7,20	445	0,69
35.2 B	<i>p</i> -Cl	77,2 67,6	8 N	279-280 3/4	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	364	7,60	448	0,69
35.3 B	<i>o</i> -CH ₃ O	62,8 38,2	4 N	169-169,5 1	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ O ₂ (496,57)	362	7,19	441	0,71
35.4 B	<i>m</i> -CH ₃ O	70,0 56,5	6 B	185-186 2	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ O ₂ (496,57)	364	7,30	447	0,71
35.5 B	<i>p</i> -CH ₃ O	87,9 74,2	11 N	223-224 3/4	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ O ₂ (496,57)	365	7,70	442	0,71
35.6 B	<i>p</i> -C ₆ H ₅	91,5 81,2	7 N	284-285 3/4	C ₃₇ H ₂₆ N ₄ O (542,64)	367	8,20	448	0,72

Tabelle 36.

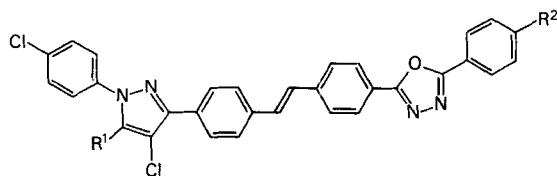
2-[4''-(1'''-(*p*-Chlorphenyl)pyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-(*p*-R-phenyl)-1,3,4-oxadiazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
36.1 B	H	88,0 78,4	5 B	267-268 3/4	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	363	7,55	444	0,68
36.2 B	Cl	84,7 75,3	4 B	291-292 3/4	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (535,43)	364	7,61	448	0,71
36.3 B	CH ₃ O	92,7 79,5	10 B	255-256 3/4	C ₃₂ H ₂₃ ClN ₄ O ₂ (531,02)	365	8,00	440	0,70
36.4 B	C ₆ H ₅	90,6 78,2	8 B	301-302 3/4	C ₃₇ H ₂₅ ClN ₄ O (577,09)	367	8,39	447	0,71

Tabelle 37.

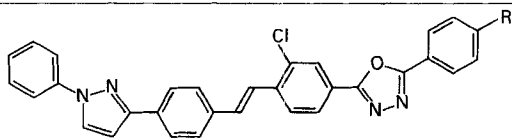
2-[4''-(1'''-(p-Chlorphenyl)-4'''-chlor-5'''-R¹-pyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-(p-R²-phenyl)-1,3,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
37.1 B	H	H	13,9 7,4	12 K	215–216 1	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (535,43)	359	6,56	431	0,64
37.2 E	H	Cl	9,5 5,3	11 K	255–256 2/1	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₃ N ₄ O (569,88)	360	7,00	433	0,71
37.3 E	Cl	H	14,0 6,8	11 N	238–239 1	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₃ N ₄ O (569,88)	355	7,13	422	0,69
37.4 B	Cl	Cl	33,3 26,0	8 N	270–271 2	C ₃₁ H ₁₈ Cl ₄ N ₄ O (604,32)	357	7,16	425	0,67

Tabelle 38.

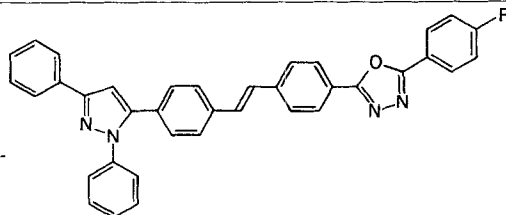
2-[2'-Chlor-4''-(1'''-phenylpyrazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-(p-R-phenyl)-1,3,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
38.1 B	H		50,1 38,9	12 N	207–208 1	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	365	5,45	465	0,38
38.2 B	Cl		65,8 51,6	12 N	225–226 4	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (535,43)	368	6,20	468	0,36
38.3 B	CH ₃ O		72,9 53,7	9 N	210–211 1	C ₃₂ H ₂₃ ClN ₄ O ₂ (531,02)	368	6,55	460	0,37
38.4 B	C ₆ H ₅		55,1 41,6	8 N	225–226 1	C ₃₇ H ₂₅ ClN ₄ O (577,09)	370	6,65	467	0,42

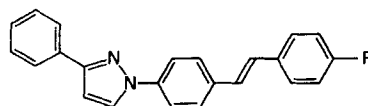
Tabelle 39.

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



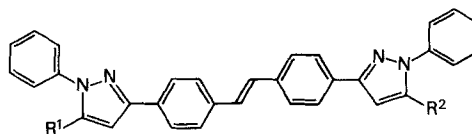
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
39.1 E	H		51,7 27,9	8 N	255–256 1 + 6	C ₃₇ H ₂₆ N ₄ O (542,64)	355	6,20	433	0,70
39.2 E	Cl		32,6 21,9	8 N	226–227 1 + 6	C ₃₇ H ₂₅ ClN ₄ O (577,09)	355	6,62	438	0,70
39.3 E	CH ₃ O		66,4 46,5	8 N	230–231 1 + 6	C ₃₈ H ₂₈ N ₄ O ₂ (572,67)	357	6,64	428	0,69

Tabelle 40.

3-Phenyl-1-(4''-R-stilben-4'-yl)pyrazole

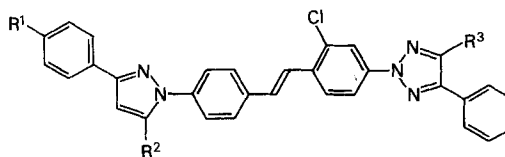
I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
40.1 H		17,2 6,5	7 N	295–296 3/2	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ (464,57)	357	7,70	394 416*	0,65
40.2 H		36,4 25,9	7 N	303–304 3/2	C ₃₂ H ₂₄ N ₄ (464,57)	358	7,80	395 417*	0,67
40.3 H		23,7 7,4	10 N	204–205 1 + 6	C ₃₈ H ₂₈ N ₄ (540,67)	357	7,68	394 414*	0,63

Tabelle 41.

1-Phenyl-3-[4''-(1'''-phenyl-5-R²-pyrazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-R¹-pyrazole

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
41.1	H	H	36,9	10	296-297	$C_{32}H_{24}N_4$ (464,57)	359	8,00	395	0,71
H			26,1	N	3/2				418*	
41.2	H	C_6H_5	31,8	10	215-216	$C_{38}H_{28}N_4$ (540,67)	358	7,80	393	0,70
H			15,9	K	1				415*	
41.3	C_6H_5	C_6H_5	59,0	2	311-312	$C_{44}H_{32}N_4$ (616,77)	356	7,85	391	0,69
H			43,6	N	3/4				413*	

Tabelle 42.

2-{2'-Chlor-4''-[3'''-(p-R¹-phenyl)-5'''-R²-pyrazol-1'''-yl]stilben-4'-yl]-4-phenyl-5-R³-2H-1,2,3-triazole

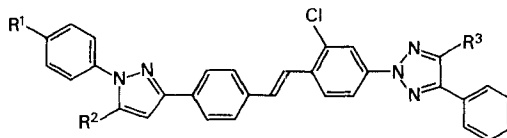
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
42.1	H	H	H	87,6	12	227-228	$C_{31}H_{22}ClN_5$ (500,01)	360	6,00	437	0,41
G				73,2	N	2					
42.2	Cl	H	H	81,5	12	213-214	$C_{31}H_{21}Cl_2N_5$ (534,45)	361	6,10	435	0,51
G				77,2	N	1					
42.3	Cl	H	Cl	74,6	9	245-246	$C_{31}H_{20}Cl_3N_5$ (568,90)	364	6,83	447	0,56
G				70,5	N	2					

Tabelle 42. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
42.4 G	H	H	C ₆ H ₅	83,7 80,4	7 N	223-224 1	C ₃₇ H ₂₆ ClN ₅ (576,10)	365	7,19	441	0,62
42.5 G	H	C ₆ H ₅	H	48,8 44,3	12 K	168,5-169 1	C ₃₇ H ₂₆ ClN ₅ (576,10)	354	6,10	430	0,61
42.6 G	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	66,3 64,3	11 K	200-201 1	C ₄₃ H ₃₀ ClN ₅ (652,20)	357	6,40	433	0,63

Tabelle 43.

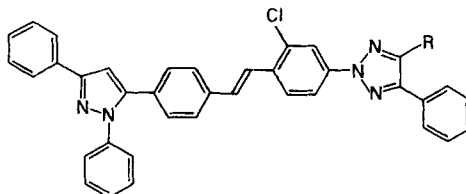
2-[2'-Chlor-4''-[1'''-(p-R¹-phenyl)-5'''-R²-pyrazol-3'''-yl]stilben-4'-yl]-4-phenyl-5-R³-2H-1,2,3-triazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
43.1 G	H	H	H	54,4 42,6	12 N	200-201 1	C ₃₁ H ₂₂ ClN ₅ (500,01)	365	7,00	433	0,64
43.2 G	H	H	Cl	82,8 71,5	9 N	217-218 1	C ₃₁ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ (534,45)	364	6,59	445	0,68
43.3 A	Cl	H	H	33,7 28,7	12 N	224-225 1	C ₃₁ H ₂₁ Cl ₂ N ₅ (534,45)	365	7,10	430	0,65
43.4 G	Cl	H	Cl	58,7 52,7	9 N	218-219 1	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₃ N ₅ (568,90)	365	6,80	450	0,64
43.5 A	H	H	C ₆ H ₅	86,8 71,0	5 N	202-203 1	C ₃₇ H ₂₆ ClN ₅ (576,10)	367	7,18	438	0,66
43.6 G	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	82,5 75,8	9 N	245-246 1	C ₄₃ H ₃₀ ClN ₅ (652,20)	367	7,20	434	0,63

Tabelle 44.

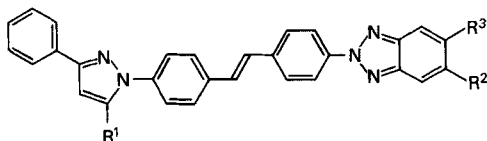
2-[2'-Chlor-4''-(1''',3'''-diphenylpyrazol-5'''-yl)-stilben-4'-yl]-4-phenyl-5-R-2H-1,2,3-triazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R							λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
44.1 G	H		70,8 45,1	11 N	200-201 1 + 10	C ₃₇ H ₂₆ ClN ₅ (576,10)		355	6,16	406 425*	0,67
44.2 G	Cl		67,5 36,7	7 B	211-212 1 + 10	C ₃₇ H ₂₅ Cl ₂ N ₅ (610,55)		355	5,89	432	0,65
44.3 G	C ₆ H ₅		80,0 47,9	8 N	208-209 1 + 10	C ₄₃ H ₃₀ ClN ₅ (652,20)		357	6,32	410 429*	0,67

Tabelle 45.

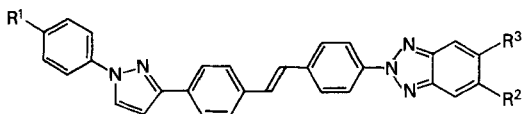
2-[4''-(3'''-Phenyl-5'''-R¹-pyrazol-1'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-R²-6-R³-2H-benzotriazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
45.1 F	H	H	H	85,7 77,1	8 B	256–257 3/4	C ₂₉ H ₂₁ N ₅ (439,52)	368	6,95	486	0,76
45.2 F	H	CH ₃ O	H	77,8 62,1	8 B	244–245 3/4	C ₃₀ H ₂₃ N ₅ O (469,55)	373	7,70	465	0,77
45.3 F	H	CH ₃ O	CH ₃ O	33,7 26,3	8 N	251–252 3/4	C ₃₁ H ₂₅ N ₅ O ₂ (499,57)	375	8,68	443	0,65
45.4 F	C ₆ H ₅	CH ₃ O	CH ₃ O	36,6 28,3	7 N	199,5–200 1	C ₃₇ H ₂₉ N ₅ O ₂ (575,67)	370	7,59	434	0,72

Tabelle 46.

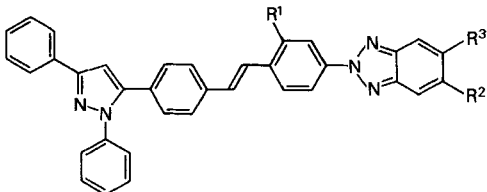
2-[4''-[1'''-(p-R¹-Phenyl)pyrazol-3'''-yl]-stilben-4'-yl]-5-R²-6-R³-2H-benzotriazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
46.1 F	H	H	H	85,2 75,2	8 N	258–259 2	C ₂₉ H ₂₁ N ₅ (439,52)	371	7,10	473	0,74
46.2 F	H	CH ₃ O	H	75,5 59,6	11 N	239–240 2	C ₃₀ H ₂₃ N ₅ O (469,55)	374	7,75	456	0,73
46.3 F	H	CH ₃ O	CH ₃ O	52,4 20,8	11 K	253–254 3/4	C ₃₁ H ₂₅ N ₅ O ₂ (499,57)	377	8,70	438	0,72
46.4 F	Cl	CH ₃ O	CH ₃ O	63,3 50,4	9 N	270–271 2	C ₃₁ H ₂₄ ClN ₅ O ₂ (534,02)	375	9,04	417 439*	0,72

Tabelle 47.

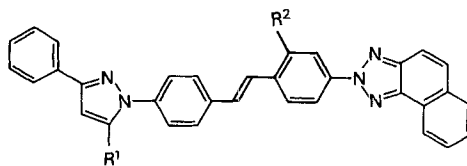
2-[2'-R¹-4''-(1'''-3'''-Diphenylpyrazol-5'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-R²-6-R³-2H-benzotriazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
47.1 F	H	H	H	73,6 62,0	9 N	237–238 1	C ₃₅ H ₂₅ N ₅ (515,62)	363	6,36	459	0,72
47.2 F	H	CH ₃ O	H	35,2 24,5	9 N	209–210 1 + 9	C ₃₆ H ₂₇ N ₅ O (545,65)	369	7,06	443	0,70
47.3 F	H	CH ₃ O	CH ₃ O	55,6 29,2	8 N	252–253 1 + 9	C ₃₇ H ₂₉ N ₅ O ₂ (575,67)	371	7,68	411 434*	0,71
47.4 B	Cl	CH ₃ O	H	89,6 52,8	9 N	253–254 1 + 6	C ₃₆ H ₂₆ ClN ₅ O (580,09)	370	6,15	451	0,67

Tabelle 48.

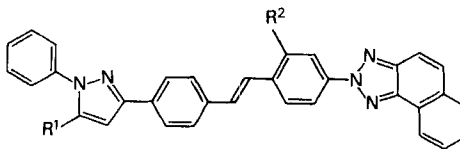
2-[2'-R²-4''-(3'''-Phenyl-5'''-R¹-pyrazol-1'''-yl)-stilben-4'-yl]-2H-naphtho[1,2-d]triazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
48.1	H	H	47,4	8	273-274	C ₃₃ H ₂₃ N ₅	332	2,85	462	0,71
F			28,6	N	2	(489,58)	377	7,75		
48.2	H	Cl	96,6	9	207-208	C ₃₃ H ₂₂ ClN ₅	379	7,27	473	0,68
B			64,9	N	1	(524,03)				
48.3	C ₆ H ₅	H	58,7	9	231-232	C ₃₉ H ₂₇ N ₅	372	6,95	451	0,70
F			42,4	N	1+6	(565,68)				

Tabelle 49.

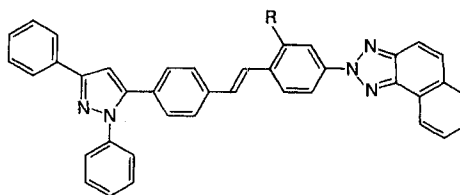
2-[2'-R²-4''-(1'''-Phenyl-5'''-R¹-pyrazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-2H-naphtho[1,2-d]triazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
49.1	H	H	65,3	8	276-277	C ₃₃ H ₂₃ N ₅	332	2,86	458	0,68
F			44,9	N	2	(489,58)	378	7,80		
49.2	H	Cl	91,6	9	219-220	C ₃₃ H ₂₂ ClN ₅	379	7,23	461	0,68
B			61,1	N	1	(524,03)				
49.3	C ₆ H ₅	H	36,4	7	243-244	C ₃₉ H ₂₇ N ₅	329	2,70	458	0,71
F			25,8	N	1	(565,68)	377	7,50		

Tabelle 50.

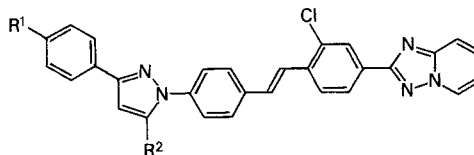
2-[2'-R-4''-(1''', 3'''-Diphenylpyrazol-5'''-yl)-stilben-4'-yl]-2H-naphtho[1,2-d]triazole



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
50.1	H	77,7	8	237-238	C ₃₉ H ₂₇ N ₅	373	6,77	444	0,72
F		37,8	N	1	(565,68)				
50.2	Cl	93,3	8	254-255	C ₃₉ H ₂₆ ClN ₅	375	6,50	449	0,68
B		52,7	N	1	(600,13)				

Tabelle 51.

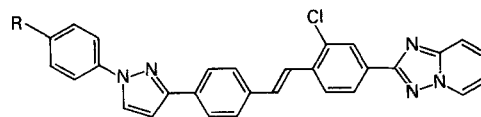
2-{2'-Chlor-4''-[3'''-(p-R¹-phenyl)-5'''-R²-pyrazol-1'''-yl]stilben-4'-yl}-4H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridine



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
51.1 B	H	H	50,6 22,4	8 K	218-219 1+6	C ₂₉ H ₂₀ ClN ₅ (473,97)	358	6,28	442	0,28
51.2 B	Cl	H	69,7 47,6	8 N	267-268 3/2	C ₂₉ H ₁₉ Cl ₂ N ₅ (508,41)	356	6,34	439	0,29
51.3 B	H	C ₆ H ₅	76,4 54,5	2 N	225-226 1+6	C ₃₅ H ₂₄ ClN ₅ (550,07)	345	5,48	436	0,35

Tabelle 52.

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



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	VIII	
								λ	φ
52.1 B	H	77,9 47,5	11 K	225-226 1+6	C ₂₉ H ₂₀ ClN ₅ (473,97)	359	6,20	438	0,43
52.2 B	Cl	86,6 57,1	10 N	274-275 3/2	C ₂₉ H ₁₉ Cl ₂ N ₅ (508,41)	360	6,55	434	0,48

Experimenteller Teil

Allgemeines. - Von allen in den Tabellen 1-61 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. Stilbenylderivate. - Mit den Herstellungsvorschriften A-H werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften hergestellten Verbindungen s. Tabellen 1-52. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Schwer lösliche Ausgangsprodukte wurden vorgängig der Basenzugabe zunächst durch Erwärmen in Dimethylformamid gelöst und danach auf RT. abgekühlt. Die Rohprodukte wurden 2-3mal umkristallisiert.

Vorschrift A. 2-[2'-Chlor-4''-(1'''-phenylpyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-4,5-diphenyl-2H-1,2,3-triazol (43.5). In 80 ml DMF werden 3,45 g (0,01 mol) 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4,5-diphenyl-2H-1,2,3-triazol [41], 3,58 g (0,01 mol) Schiffsche Base **Z 34** (aus 3-(p-Formylphenyl)-1-phenylpyrazol und p-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver 60 Min. bei 20-30° unter Stickstoff verrührt, wobei während der ersten 10 Min. das Gemisch mit UV.-Licht von Wellenlängen über 300 nm bestrahlt wird. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei rasch von hellbraun nach dunkelrot. Nach Zugabe von 320 ml Methanol wird auf -10° gekühlt, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit Methanol gewaschen und getrocknet: 5,00 g (86,8%) **43.5** als blassgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 200-201°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 4,09 g (71%) hellgrüne, verfilzte Nadelchen vom Smp. 202-203°. - UV.- und Fluoreszenzmaxima: s. Tabelle 43.

C₃₇H₂₆ClN₅ (576,10) Ber. C 77,14 H 4,55 N 12,16% Gef. C 77,03 H 4,63 N 12,04%

Vorschrift B. 2-{4''-[1'''-(*p*-Chlorphenyl)pyrazol-3'''-yl]stilben-4'-yl]-6-methylbenzoxazol (**12.3**). In 80 ml DMF werden 2,23 g (0,01 mol) 6-Methyl-2-(*p*-tolyl)benzoxazol [28], 3,92 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 35** (aus 1-(*p*-Chlorphenyl)-3-(*p*-formylphenyl)pyrazol und *p*-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt und noch 1 Std. bei 40–45° gerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 4,60 g (94,3%) **12.3** als hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 260–261°. Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF ergibt 4,02 g (82,4%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 268–269°. – UV.- und Fluoreszenzmaxima: s. *Tabelle 12*.

C₃₁H₂₂ClN₃O (487,99) Ber. C 76,30 H 4,54 N 8,61% Gef. C 76,32 H 4,75 N 8,47%

Vorschrift C. 3-Phenyl-6-{4'-[1'''-phenylpyrazol-3'''-yl]styr-*a*-yl]-1,2-benzisoxazol (**28.1**). Nach *Vorschrift B* werden 2,09 g (0,01 mol) 6-Methyl-3-phenyl-1,2-benzisoxazol [34], 3,58 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 34** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-1-phenylpyrazol und *p*-Chloranilin) und 5,0 g (ca. 0,08 mol) Kaliumhydroxidpulver in 80 ml DMF umgesetzt: 4,11 g (93,4%) **28.1** als hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 216–217°. Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde) und danach aus Xylol ergibt 3,56 g (80,9%) blassgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 222–223°. – UV.- und Fluoreszenzmaxima: s. *Tabelle 28*.

C₃₀H₂₁N₃O (439,52) Ber. C 81,98 H 4,82 N 9,56% Gef. C 81,95 H 4,98 N 9,76%

Vorschrift D. 5-(*p*-Methoxyphenyl)-2-{4''-(3'''-phenylpyrazol-1'''-yl)stilben-4'-yl]-1,3,4-oxadiazol (**34.4**). In 80 ml DMF werden 2,66 g (0,01 mol) 5-(*p*-Methoxyphenyl)-2-(*p*-tolyl)-1,3,4-oxadiazol [33], 3,58 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 12** (aus 1-(*p*-Formylphenyl)-3-phenylpyrazol und *p*-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und noch 1 Std. bei 60–65° gerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 4,0 g (80,5%) **34.4** als gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 233–234°. Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF ergibt 3,61 g (72,6%) hellbeige, glänzende Blättchen vom Smp. 235–236°. – UV.- und Fluoreszenzmaxima: s. *Tabelle 34*.

C₃₂H₂₄N₄O₂ (496,57) Ber. C 77,40 H 4,87 N 11,28% Gef. C 77,44 H 4,87 N 11,27%

Vorschrift E. 3-(*p*-Methoxyphenyl)-5-{4''-(3'''-phenylpyrazol-1'''-yl)stilben-4'-yl]-1,2,4-oxadiazol (**30.4**). In 80 ml DMF werden analog *Vorschrift D* 2,66 g (0,01 mol) 3-(*p*-Methoxyphenyl)-5-(*p*-tolyl)-1,2,4-oxadiazol [32], 3,58 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 12** (aus 1-(*p*-Formylphenyl)-3-phenylpyrazol und *p*-Chloranilin) und 3,75 g (ca. 0,06 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 4,50 g (90,5%) **30.4** als hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 213–214°. Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF ergibt 4,12 g (82,9%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 217–218°. – UV.- und Fluoreszenzmaxima: s. *Tabelle 30*.

C₃₂H₂₄N₄O₂ (496,57) Ber. C 77,40 H 4,87 N 11,29% Gef. C 77,26 H 4,91 N 11,36%

Vorschrift F. 1-{4''-(5'''-Chlorbenzofuran-2'''-yl)stilben-4'-yl]-3-phenylpyrazol (**1.2**). In 80 ml DMF werden 2,43 g (0,01 mol) 5-Chlor-2-(*p*-tolyl)benzofuran [29], 3,58 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 12** (aus 1-(*p*-Formylphenyl)-3-phenylpyrazol und *p*-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und noch 1 Std. bei 90–95° gerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 3,87 g (82,3%) **1.2** als hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 278–279°. Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF ergibt 3,70 g (78,7%) grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 283–284°. – UV.- und Fluoreszenzmaxima: s. *Tabelle 1*.

C₃₁H₂₁ClN₂O (472,98) Ber. C 78,72 H 4,48 N 5,92% Gef. C 78,74 H 4,61 N 5,94%

Vorschrift G. 5-{4''-(1'''-3'''-Diphenylpyrazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-3-phenylisoxazol (**20.1**). Nach *Vorschrift A* werden in 80 ml DMF 2,35 g (0,01 mol) 5-Phenyl-3-(*p*-tolyl)isoxazol [32], 4,34 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 43** (aus 1,3-Diphenyl-5-(*p*-formylphenyl)pyrazol und *p*-Chloranilin) und 1,12 g (0,01 mol) Kalium-*t*-butylat umgesetzt: 3,84 g (70,9%) **20.1** als gelbes Pulver vom Smp. 222–223°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,02 g (55,7%) blassgrüne, verfilzte Nadelchen vom Smp. 224–225°. – UV.- und Fluoreszenzmaxima: s. *Tabelle 20*.

C₃₈H₂₇N₃O (541,65) Ber. C 84,26 H 5,02 N 7,76% Gef. C 84,19 H 5,05 N 7,77%

Vorschrift H. 1-Phenyl-3-{4''-(1'''-phenylpyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]pyrazol (**41.1**). In 80 ml DMF werden 2,35 g (0,01 mol) 1-Phenyl-3-(*p*-tolyl)pyrazol (**Z 16**), 3,58 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 34** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-1-phenylpyrazol und *p*-Chloranilin) und 4,49 g (0,04 mol) Kalium-*t*-butylat nach *Vorschrift D* umgesetzt: 1,70 g (36,9%) **41.1** als beige-gelbes Pulver vom Smp. 280–281°. Nach

Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Xylol: 1,20 g (26,1%) blassgelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 296–297°. – UV.- und Fluoreszenzmaxima: s. *Tabelle 41*.

$C_{32}H_{24}N_4$ (464,57) Ber. C 82,73 H 5,21 N 12,06% Gef. C 82,66 H 5,25 N 12,21%

2. Zwischenprodukte der Pyrazolreihe (s. *Tab. 54–61*). – *Vorschrift J. 1-(p-Carboxyphenyl)-3-phenylpyrazol³⁾ (Z 1)*. In 4,5 l Eisessig werden 317,4 g (1,2 mol) 4-(3-Phenyl-2-pyrazolin-1-yl)benzoesäure [42] unter Rühren auf 100° erwärmt. Nun werden 315,7 g (1,32 mol) Blei(IV)oxid in kleinen Portionen so zugegeben, dass die Temp. 112° nicht übersteigt. Das Gemisch wird weitere 2 Std. bei 110–112° gerührt und danach auf 5° abgekühlt. Das Produkt wird abgenutscht, mit etwa 30 l Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Zur Abtrennung von Bleiverbindungen wird das Rohprodukt aus DMF/Äthanol 1:4 umkristallisiert: 262,7 g (82,8%) **Z 1** als hellbeiges Pulver vom Smp. 253–254°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus DMF/Äthanol/Wasser: 81,7% nahezu farblose, feine Kristalle vom Smp. 254–255°.

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ Ber. C 72,72 H 4,58 N 10,60 O 12,11%
(264,28) Gef. „ 73,06 „ 4,68 „ 10,65 „ 12,21%

Vorschrift K. 1-(p-Chloroformyl-phenyl)-3-phenylpyrazol⁴⁾ (Z 4). In 1000 ml Benzol werden 158,6 g (0,6 mol) **Z 1** mit 1 ml DMF und 78,53 g (0,66 mol) Thionylchlorid unter Rühren allmählich zum Sieden erwärmt und 16 Std. unter Rückfluss gehalten. Danach werden 500 ml Benzol abdestilliert, und das Produkt wird mit 1500 ml Hexan ausgefällt. Es wird auf 2° abgekühlt, abgenutscht, mit 800 ml Hexan gewaschen und getrocknet: 146,3 g (86,2%) **Z 4** als blassgelbes Pulver vom Smp. 108–109°. Das Filtrat wird i.V. auf 100 ml eingengt und danach mit 300 ml Hexan versetzt. Nach Kühlen, Abfiltrieren, Waschen mit Hexan und Trocknen werden weitere 20,6 g (12,1%) **Z 4** vom Smp. 108–109° erhalten. Zweimaliges Umkristallisieren aus Tetrachloräthylen/Hexan 1:1 ergibt 83,1% blassgelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 110–110,5°.

$C_{16}H_{11}ClN_2O$ Ber. C 67,97 H 3,92 Cl 12,54 N 9,91%
(282,73) Gef. „ 68,05 „ 3,98 „ 12,17 „ 9,97%

Vorschrift L. 1-(p-Chloroformyl-phenyl)-4-chlor-3-phenylpyrazol⁵⁾ (Z 6). In 2200 ml Methylenchlorid werden 75 g (0,27 mol) **Z 4** bei 35–40° verrührt. Nun wird während 1 Std. ein mässiger Chlorgasstrom durch die Suspension geleitet, wobei nach etwa 30 Sek. eine klare, gelbe Lösung entsteht. Das Gemisch wird mit 350 ml 10proz. wässriger Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und 2mal mit je 500 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit 1000 ml Äther verdünnt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das Produkt in 230 ml Thionylchlorid gelöst und 30 Min. unter Rückfluss erwärmt. Dann wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand aus 1000 ml Tetrachloräthylen/Hexan 1:1 umkristallisiert: 42,1 g (50,1%) **Z 6** als blassgelbe, feine Nadelchen vom Smp. 132,5–133°. – MS.: 318/316 (M^+ , 25/36), 281 ($M^+ - Cl$, 100), 253 ($M^+ - COCl$, 5).

$C_{16}H_{10}ClN_2$ Ber. C 60,59 H 3,18 Cl 22,36 N 8,83%
(317,18) Gef. „ 60,30 „ 3,08 „ 22,63 „ 8,86%

Vorschrift M. 1-(p-Formylphenyl)-3-phenylpyrazol⁶⁾ (Z 8). In 1500 ml trockenem Xylol werden 149,8 g (0,53 mol) **Z 4** mit 15 g 5proz. Pd/BaSO₄ und 375 mg Thioharnstoff bei 140° 6 Std. hydriert (93% Wasserstoffaufnahme). Nach Abfiltrieren wird die hellgelbe Lösung i.V. zur Trockne eingedampft: 125,8 g (95,6%) **Z 8** als blassrotes Pulver vom Smp. 98–99°. Nach Umkristallisieren aus Tetrachloräthylen/Hexan 1:1 und danach aus Toluol: 117,4 g (89,2%) nahezu farblose, feine Kristalle vom Smp. 98,5–99°.

$C_{16}H_{12}N_2O$ Ber. C 77,40 H 4,87 N 11,28 O 6,44%
(248,29) Gef. „ 77,24 „ 5,10 „ 11,18 „ 6,67%

Vorschrift N. 1-[4'-(p-Chlorphenylimino-methyl)phenyl]-3-phenylpyrazol (Z 12). In 1400 ml Xylol werden 112,4 g (0,45 mol) **Z 8**, 63,1 g (0,495 mol) *p*-Chloranilin und 1,5 g Borsäure 3 Std. unter Rückfluss und Abdestillieren des gebildeten Wassers erwärmt. Danach werden 800 ml Xylol abdestilliert,

³⁾ IUPAC-Name: 4-(3'-Phenylpyrazol-1'-yl)benzoesäure.

⁴⁾ IUPAC-Name: 4-(3'-Phenylpyrazol-1'-yl)benzoylchlorid.

⁵⁾ IUPAC-Name: 4-(4'-Chlor-3'-phenylpyrazol-1'-yl)benzoylchlorid.

⁶⁾ IUPAC-Name: 4-(3'-Phenylpyrazol-1'-yl)benzaldehyd.

das Gemisch auf 60° abgekühlt, 1500 ml Methanol zugegeben und weiter auf 0° abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 1500 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 132,4 g (82,2%) **Z 12** als hellgelbes Pulver vom Smp. 155–156°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol: 63,3% hellgelbe, feine Nadelchen vom Smp. 156–156,5° (Klärpunkt 172°).

$C_{22}H_{16}ClN_3$	Ber. C 73,84	H 4,51	Cl 9,91	N 11,74%
(357,84)	Gef. „ 73,96	„ 4,64	„ 9,73	„ 11,77%

Vorschrift O. 4-Chlor-1-phenyl-3-(p-tolyl)pyrazol (Z 18). In 1800 ml Tetrachlorkohlenstoff werden unter Rühren 60 g (0,26 mol) 1-Phenyl-3-(p-tolyl)pyrazol (**Z 16**) bei 70–75° gelöst. Nun wird eine Lösung von 43,9 g (0,33 mol) frisch destilliertem Sulfurylchlorid in 300 ml Tetrachlorkohlenstoff rasch zutropft. Das Gemisch wird 2 Std. unter Rückfluss erwärmt und dann 4 Std. ohne äusseres Erwärmen gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein dunkelgelbes Öl zurück, das bei –10° erstarrt: 65,8 g (94,3%) **Z 18** als hellgelbes Pulver vom Smp. 67–68°. Nach Umkristallisieren aus 700 ml Petroläther: 60,6 g (86,8%) hellgelbe, sehr feine Kristalle vom Smp. 70–70,5° – MS.: 270/268 (M^+ , 38/100), 233 ($M^+ - Cl$, 10).

$C_{16}H_{13}ClN_2$	Ber. C 71,51	H 4,88	Cl 13,19	N 10,42%
(268,75)	Gef. „ 71,23	„ 4,93	„ 13,40	„ 10,51%

Vorschrift P. 1-(p-Chlorphenyl)-4,5-dichlor-3-(p-tolyl)pyrazol (Z 20). In 1300 ml Chlorbenzol werden 75 g (0,28 mol) 1-(p-Chlorphenyl)-3-(p-tolyl)pyrazol (**Z 17**) verrührt. Bei 20° wird ohne äusseres Erwärmen ein kräftiger Chlorgasstrom durch die Suspension geleitet, wobei die Temp. sofort zu steigen beginnt. Bei 25° wird die Suspension dünner und bei 30° geht der Festkörper ganz in Lösung. Die Temp. steigt weiter bis 40° und sinkt dann langsam ab. Nun wird der Chlorgasstrom abgestellt und das Lösungsmittel abgedampft. Das entstandene Produkt wird zur Entfernung gelb gefärbter Verunreinigungen in 700 ml Pentan verrührt, danach auf –10° gekühlt, abgenutscht und getrocknet: 60,5 g (64,1%) **Z 20** als blassgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 137–137,5°. – MS.: 342 (4), 341 (6), 340 (34), 339 (22), 338 (92), 337 (22), 336 (M^+ , 100), 301 ($M^+ - Cl$, 38), 266 ($M^+ - 2 Cl$, 22), 231 ($M^+ - 3 Cl$, 2).

$C_{16}H_{11}Cl_3N_2$	Ber. C 56,92	H 3,28	Cl 31,50	N 8,30%
(337,64)	Gef. „ 56,77	„ 3,31	„ 31,42	„ 8,31%

Vorschrift Q. 3-(p-Brommethyl-phenyl)-1-phenylpyrazol (Z 22). In 2000 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff werden 234,3 g (1 mol) 1-Phenyl-3-(p-tolyl)pyrazol (**Z 16**) mit 195,8 g (1,1 mol) *N*-Bromsuccinimid und 10 g *a,a'*-Azoisobutyronitril unter Rühren allmählich zum Rückfluss erwärmt. Das Gemisch wird noch 2 Std. unter Rückfluss gerührt, wobei es gleichzeitig mit einer 500-W-Lampe bestrahlt wird. Während dieser Zeit werden noch 2mal je 10 g *a,a'*-Azoisobutyronitril zugegeben. Danach wird auf 30° abgekühlt und das entstandene Succinimid durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird auf –4° abgekühlt und das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 180,9 g **Z 22** als hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 100–100,5°. Durch Einengen der organischen Phase können weitere 67,9 g **Z 22** vom gleichen Smp. gewonnen werden, insgesamt somit 248,8 g (79,4%). Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol: 35,4% hellgelbe, glänzende Nadelchen vom Smp. 103–103,5°.

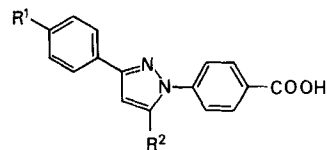
$C_{16}H_{13}BrN_2$	Ber. C 61,36	H 4,19	Br 22,51	N 8,95%
(313,20)	Gef. „ 61,72	„ 4,43	„ 25,30	„ 9,15%

Vorschrift R. 3-(p-Formylphenyl)-1-phenylpyrazol⁷⁾ (Z 28). Zu einer Lösung von 19,54 g (0,85 mol) Natrium in 2550 ml abs. Äthanol werden 98,5 g (1,05 mol) 2-Nitropropan bei 30° gegeben, und nach 1 Std. Rühren wird eine Lösung von 266,2 g (0,85 mol) **Z 22** in 500 ml DMF zugegeben. Das Gemisch wird dann auf 50° erwärmt, 1 Std. bei 50–55° und danach 20 Std. ohne äusseres Erwärmen gerührt. Nun werden 3000 ml Wasser zugegeben, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet: 209,7 g (99,1%) **Z 28** als hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 95–96°. Nach Umkristallisieren aus 2-Propanol: 175,6 g (83,2%) hellgelbe, feine Nadelchen vom Smp. 97–97,5°.

$C_{16}H_{12}N_2O$	Ber. C 77,40	H 4,87	N 11,28	O 6,44%
(248,29)	Gef. „ 77,17	„ 5,11	„ 11,47	„ 6,53%

⁷⁾ IUPAC-Name: 4-(1'-Phenylpyrazol-3'-yl)benzaldehyd.

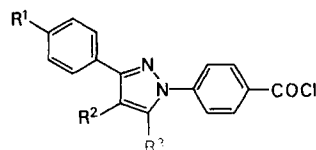
Tabelle 53.

1-(p-Carboxyphenyl)-3-phenylpyrazol-Derivate^{a)}

I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 1	H	H	82,8	2	254–255	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂
J			81,7	K	4 + 8 + 10	(264,28)
Z 2	Cl	H	97,3	1	266–267	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₂ O ₂
J			91,6	N	4 + 10	(298,73)
Z 3	H	C ₆ H ₅	98,9	11	217–218	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₂
J			95,3	N	2	(340,38)

^{a)} IUPAC-Nomenklatur: 4-(3'-Phenylpyrazol-1'-yl)benzoesäure-Derivate.

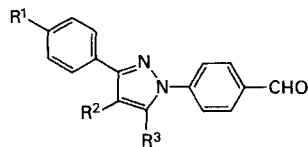
Tabelle 54.

1-(p-Chloroformyl-phenyl)-3-phenylpyrazol-Derivate^{a)}

I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 4	H	H	H	98,3	10	110–110,5	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₂ O
K				83,1	N	13 + 6	(282,73)
Z 5	Cl	H	H	91,6	12	133,5–134	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
K				67,9	N	13 + 6	(317,18)
Z 6	H	Cl	H	–	10	132,5–133	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
L				50,1	N	13 + 6	(317,18)
Z 7	H	H	C ₆ H ₅	88,2	10	111–111,5	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₂ O
K				70,1	K	6	(358,83)

^{a)} IUPAC-Nomenklatur: 4-(3'-Phenylpyrazol-1'-yl)benzoylchlorid-Derivate.

Tabelle 55.

1-(p-Formylphenyl)-3-phenylpyrazol-Derivate^{a)}

I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 8	H	H	H	95,6	2	98,5–99	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O
M				89,2	K	13 + 6/1	(248,29)

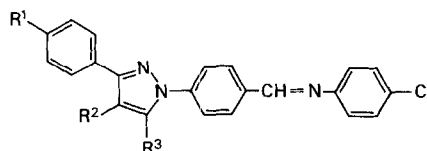
^{a)} IUPAC-Nomenklatur: 4-(3'-Phenylpyrazol-1'-yl)benzaldehyd-Derivate.

Tabelle 55. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 9	Cl	H	H	73,9	11	150-150,5	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₂ O
M				66,4	K	1+6	(282,73)
Z 10	H	Cl	H	69,4	3	152,5-153	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₂ O
M				58,3	K	1+6	(282,73)
Z 11	H	H	C ₆ H ₅	93,5	11	126-126,5	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O
M				68,6	N	13+6	(324,38)

Tabelle 56.

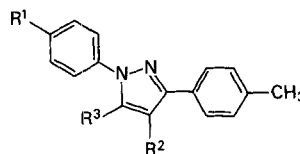
1-[4'-(p-Chlorphenylimino-methyl)phenyl]-
3-phenylpyrazol-Derivate



I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 12	H	H	H	82,2	11	156-156,5	C ₂₂ H ₁₆ ClN ₃
N				63,3	N	1	(357,84)
Z 13	Cl	H	H	89,1	11	205-206	C ₂₂ H ₁₅ Cl ₂ N ₃
N				79,3	N	1	(392,29)
Z 14	H	Cl	H	71,6	10	147,5-148	C ₂₂ H ₁₅ Cl ₂ N ₃
N				65,6	N	1	(392,29)
Z 15	H	H	C ₆ H ₅	86,8	10	124-124,5	C ₂₈ H ₂₀ ClN ₃
N				61,8	N	13+9+6	(433,94)

Tabelle 57.

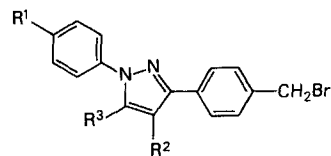
1-Phenyl-3-(p-tolyl)pyrazol-Derivate



I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 16	H	H	H	87,4	11	95,5-96	C ₁₆ H ₁₄ N ₂
J				78,7	N	12+10+8	(234,30)
Z 17	Cl	H	H	86,1	1	175,5-176	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂
J				74,6	B	1	(268,75)
Z 18	H	Cl	H	94,3	11	70-70,5	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂
O				86,8	K	7	(268,75)
Z 19	Cl	Cl	H	-	3	70-71	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ N ₂
O				90,1	N	13+6	(303,19)
Z 20	Cl	Cl	Cl	-	10	137-137,5	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₃ N ₂
P				64,1	N	5	(337,64)
Z 21	H	H	C ₆ H ₅	98,4	10	125-125,5	C ₂₂ H ₁₈ N ₂
J				72,4	K	11	(310,40)

Tabelle 58.

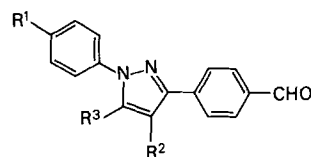
3-(p-Bromomethyl-phenyl)-
1-phenylpyrazol-Derivate



I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 22	H	H	H	79,4	11	103-103,5	C ₁₆ H ₁₃ BrN ₂
Q				35,4	N	10	(313,20)
Z 23	Cl	H	H	72,9	1	139-139,5	C ₁₆ H ₁₂ BrClN ₂
Q				46,0	B	11	(347,64)
Z 24	H	Cl	H	79,5	11	105-105,5	C ₁₆ H ₁₂ BrClN ₂
Q				60,7	N	14+5	(347,64)
Z 25	Cl	Cl	H	-	3	125-125,5	C ₁₆ H ₁₁ BrCl ₂ N ₂
Q				65,3	N	10	(382,09)
Z 26	Cl	Cl	Cl	68,2	11	100-100,5	C ₁₆ H ₁₀ BrCl ₃ N ₂
Q				57,0	N	10	(416,53)
Z 27	H	H	C ₆ H ₅	87,4	10	108-109	C ₂₂ H ₁₇ BrN ₂
Q				51,9	K	1+6	(389,30)

Tabelle 59.

3-(p-Formylphenyl)-1-phenylpyrazol-Derivate^{a)}

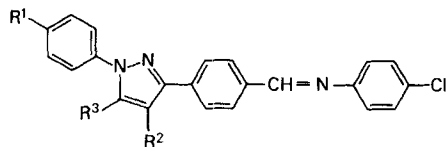


I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 28	H	H	H	99,1	11	97-97,5	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O
R				83,2	N	11	(248,29)
Z 29	Cl	H	H	88,3	11	132-132,5	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₂ O
R				35,3	N	11	(282,73)
Z 30	H	Cl	H	87,7	11	103-103,5	C ₁₆ H ₁₁ ClN ₂ O
R				76,0	K	13+6	(282,73)
Z 31	Cl	Cl	H	96,2	3	134-135	C ₁₆ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
R				87,0	N	11	(317,18)
Z 32	Cl	Cl	Cl	64,0	3	154-154,5	C ₁₆ H ₉ Cl ₃ N ₂ O
R				51,9	N	10	(351,62)
Z 33	H	H	C ₆ H ₅	92,4	11	121-121,5	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O
R				57,3	N	11	(324,38)

^{a)} IUPAC-Nomenklatur: 4-(1'-Phenylpyrazol-3'-yl)benzaldehyd-Derivate.

Tabelle 60.

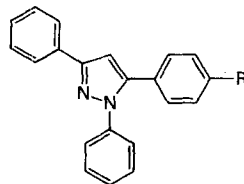
3-[4'-(p-Chlorphenylimino-methyl)phenyl]-
1-phenylpyrazol-Derivate



I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 34	H	H	H	80,9	11	169,5–170	C ₂₂ H ₁₆ ClN ₃
N				74,0	N	1	(357,83)
Z 35	Cl	H	H	71,9	11	204–205	C ₂₂ H ₁₅ Cl ₂ N ₃
N				57,5	N	2	(392,29)
Z 36	H	Cl	H	–	11	129–129,5	C ₂₂ H ₁₅ Cl ₂ N ₃
N				66,3	N	1	(392,29)
Z 37	Cl	Cl	H	92,9	11	137,5–138	C ₂₂ H ₁₄ Cl ₃ N ₃
N				87,5	N	13 + 6	(426,73)
Z 38	Cl	Cl	Cl	79,0	11	170–170,5	C ₂₂ H ₁₃ Cl ₄ N ₃
N				73,7	N	1	(461,18)
Z 39	H	H	C ₆ H ₅	59,1	10	177–177,5	C ₂₈ H ₂₀ ClN ₃
N				39,5	N	13/1	(433,94)

Tabelle 61.

1,3,5-Triphenylpyrazol-Derivate



I	II	III	IV	V	VI
	R				
Z 40	COOH	95,2	10	209–210	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₂
J		78,6	N	1	(340,38)
Z 41	COCl	70,1	11	131,5–132	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₂ O
K		60,3	K	1 + 6	(358,83)
Z 42	CHO	94,0	10	145,5–146	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O
M		78,1	K	10	(324,38)
Z 43	p-Cl–C ₆ H ₄ –N=CH	60,1	11	124,5–125	C ₂₈ H ₂₀ ClN ₃
N		43,1	N	11	(433,94)

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Berger & A. E. Siegrist, *Helv.* 62, 1411 (1979).
- [2] H. Häusermann (Ciba-Geigy AG), US. Pat. 3123617 (Schweiz. Prior. 27.4.1961).
- [3] C.-W. Schellhammer, A. Dorlars & W.-D. Wirth (Bayer AG), US. Pat. 3663560 (Deutsch. Prior. 22.5.1967).
- [4] J. A. Gurney (Ciba-Geigy AG), US. Pat. 3644394 (US. Prior. 24.6.1968).
- [5] G. Kabas & R. Zweidler (Ciba-Geigy AG), US. Pat. 3660424 (Schweiz. Prior. 26.6.1968).
- [6] A. Dorlars & O. Neuner (Bayer AG), US. Pat. 3957817 (Deutsch. Prior. 5.11.1968).
- [7] A. Dorlars & H. Gold (Bayer AG), US. Pat. 3839351 (Deutsch. Prior. 13.8.1970).
- [8] I. Ohkubo, M. Tsujimoto & R. Tsukahara (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), Jap. Pat. Publ. 73-17626 (Jap. Prior. 21.11.1970); Chem. Abstr. 80, 134943v.
- [9] J. Schroeder & C.-W. Schellhammer (Bayer AG), Deutsch. Offenlegungsschrift 2131788 (Deutsch. Prior. 26.6.1971).
- [10] O. Neuner & A. Dorlars (Bayer AG), US. Pat. 3869469 (Deutsch. Prior. 10.12.1971).
- [11] W.-D. Wirth (Bayer AG), US. Pat. 3496188 (Deutsch. Prior. 12.6.1965).
- [12] K.-D. Bode & C.-W. Schellhammer (Bayer AG), Schweiz. Pat. 489522 und 515377 (Deutsch. Prior. 10.6.1968).
- [13] H. Schläpfer (Ciba-Geigy AG), US. Pat. 3966755 (Schweiz. Prior. 21.6.1972).
- [14] H. Schläpfer (Ciba-Geigy AG), Deutsch. Offenlegungsschrift 2355116 (Schweiz. Prior. 10.11.1972).
- [15] C.-W. Schellhammer (Bayer AG), US. Pat. 3784570 (Deutsch. Prior. 23.8.1969).
- [16] C.-W. Schellhammer & A. Wagner (Bayer AG), US. Pat. 3362958 (Deutsch. Prior. 8.8.1964 und 30.3.1965).
- [17] A. K. Sarkar (Hickson & Welch Ltd.), US. Pat. 3428630 (Brit. Prior. 8.12.1964).
- [18] R. H. Hensel & H. Scheuermann (BASF), Deutsch. Offenlegungsschrift 1770614 (Deutsch. Prior. 11.6.1968).
- [19] H. Scheuermann & R. H. Hensel (BASF), Deutsch. Offenlegungsschrift 1770615 (Deutsch. Prior. 11.6.1968).
- [20] H. Scheuermann (BASF), Deutsch. Offenlegungsschrift 2003463 (Deutsch. Prior. 27.1.1970).
- [21] H. Häusermann & E. Troxler (Ciba-Geigy AG), US. Pat. 3796706 (Schweiz. Prior. 14.2.1967).
- [22] P. Zervas, F. Suckfüll & R. Hörnle (Bayer AG), Deutsch. Auslegeschriften 1029338 und 1055173 (Deutsch. Prior. 16.2. und 7.8.1954).
- [23] P. Zervas, F. Suckfüll & R. Hörnle (Bayer AG), Deutsch. Auslegeschrift 1096321 (Deutsch. Prior. 7.8.1954).
- [24] A. Dorlars & O. Neuner (Bayer AG), US. Pat. 3449333 (Deutsch. Prior. 10.8.1966 und 7.1.1967).
- [25] A. Dorlars & O. Neuner (Bayer AG), Deutsch. Auslegeschrift 1594853 (Deutsch. Prior. 13.5.1967).
- [26] G. Hayakawa, T. Miyazawa, T. Inoue & M. Nanbu (Nisso Chemical Industries Ltd.), Jap. Pat. Publ. 73-38207 (Jap. Prior. 20.7.1970); Chem. Abstr. 81, 38965d.
- [27] P. S. Littlewood & A. V. Mercer (Sandoz AG), Deutsch. Offenlegungsschrift 2522139 (Brit. Prior. 23.5., 15.11. und 17.12.1974).
- [28] A. E. Siegrist, *Helv.* 50, 906 (1967).
- [29] A. E. Siegrist & H. R. Meyer, *Helv.* 52, 1282 (1969).
- [30] V. Coviello & A. E. Siegrist, *Helv.* 59, 802 (1976).
- [31] A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 81 (1974).
- [32] A. E. Siegrist, G. Kormány, G. Kabas & H. Schläpfer, *Helv.* 60, 2334 (1977).
- [33] A. E. Siegrist (Ciba-Geigy AG), Franz. Pat. 1223540 (Schweiz. Prior. 7.2.1958).
- [34] B. de Sousa & A. E. Siegrist, *Helv.* 61, 2904 (1978).
- [35] E. Benary, H. Meyer & K. Charisius, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 111 (1926).
- [36] K. v. Auwers & H. Mauss, J. prakt. Chem. 117, 316 (1927).
- [37] A. E. Siegrist & R. Zweidler, *Helv.* 55, 2300 (1972).
- [38] M. Brunold & A. E. Siegrist, *Helv.* 55, 818 (1972).
- [39] J.-P. Pauchard & A. E. Siegrist, *Helv.* 61, 142 (1978).
- [40] H. Berger & A. E. Siegrist, *Helv.* 62, 779 (1979).
- [41] K. v. Auwers & P. Heimke, Liebigs Ann. Chem. 458, 199 (1927).
- [42] A. Wagner & S. Petersen (Bayer AG), Deutsch. Pat. 1104483 (Deutsch. Prior. 10.10.1955).