

5. Methylsubstituierte Zwischenprodukte

Die als *Zwischenprodukte* verwendeten methylsubstituierten Heterocyclen und Aromaten sind bis auf eine Ausnahme bekannt (s. Literaturhinweise in den *Vorschriften A–F*), oder wurden nach bekannten Methoden dargestellt.

2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-4,5-diphenyl-oxazol. Durch Kondensation von Benzoin mit 3-Chlor-4-methyl-benzoylchlorid in Pyridin und Ringschluss mit Harnstoff/Eisessig nach [2] dargestellt: 83,8% farblose, feine, verfilzte Nadelchen nach Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle); Smp. 97,5–98°.

$C_{22}H_{16}ClNO$ (345,83) Ber. C 76,41 H 4,66 N 4,05% Gef. C 76,27 H 4,67 N 4,18%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. de Buman & A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 1352 (1974).
- [2] A. E. Siegrist, *Helv.* 50, 906 (1967).
- [3] J. Merz & R. Pécorini (Ciba-Geigy AG), Arbeitsbericht vom 5.8.1969, unveröffentlicht.
- [4] a) W. Stilz & H. Pommer (BASF AG), Deutsch. Pat. 1108219 vom 15.5.1959; b) W. Stilz & H. Pommer (BASF AG), Deutsch. Pat. 1122524 vom 26.3.1960.
- [5] A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer & K. Weber, *Helv.* 52, 2521 (1969).
- [6] F. Bergmann & D. Schapiro, *J. org. Chemistry* 12, 57 (1947).
- [7] V. Baliah & K. Ganapathy, *J. Indian chem. Soc.* 32, 333 (1955).
- [8] O. H. Wheeler & H. N. Battle De Pabon, *J. org. Chemistry* 30, 1473 (1965).
- [9] T. Salvatori & F. Giorgio, *Chem. Abstr.* 71, 49119a (1969).
- [10] A. E. Siegrist & R. Zweidler, *Helv.* 55, 2300 (1972).
- [11] G. Kormany, G. Kabas, H. Schläpfer & A. E. Siegrist (Ciba-Geigy AG), Schweiz. Patentanmeldung 74-11110 vom 14.8.1974.
- [12] M. Brunold & A. E. Siegrist, *Helv.* 55, 818 (1972).
- [13] A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 81 (1974).

83. Anil-Synthese

13. Mitteilung¹⁾

Über die Darstellung von cyansubstituierten Styryl- und Stilbenyl-Verbindungen

von Vincenzo Coviello²⁾ und Adolf Emil Siegrist

Organisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz)

(15. I. 76)

Preparation of cyano-substituted styryl and stilbenyl compounds. – *Zusammenfassung.* *o*- und *p*-Cyansubstituierte Toluol-Derivate können mit Anilen aromatischer carbocyclischer oder heterocyclischer Aldehyde in Gegenwart von Dimethylformamid und Natrium-methylat bei Raumtemperatur in die entsprechenden Styryl- bzw. Stilbenyl-Verbindungen übergeführt werden («Anil-Synthese»). Zur Darstellung Cyan-substituierter Bis-styryl-Verbindungen sind *Schiffsche* Basen aus aromatischen Dialdehyden und *o*-Chloranilin ihrer guten Löslichkeit wegen besonders geeignet.

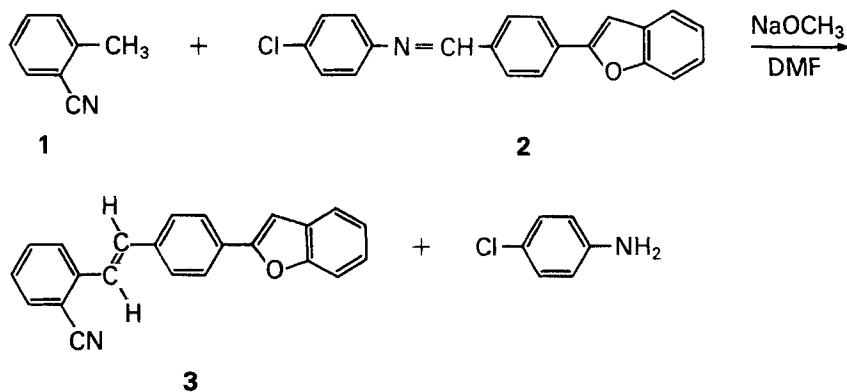
Problemstellung. – Cyansubstituierte Styryl- bzw. Stilbenyl-Derivate carbocyclischer und heterocyclischer Aromaten sind in grosser Zahl als fluoreszenzfähige

¹⁾ 12. Mitt. siehe [1].

²⁾ Teil der Inaugural-Dissertation No. 737 von Vincenzo Coviello, Universität Freiburg, Schweiz.

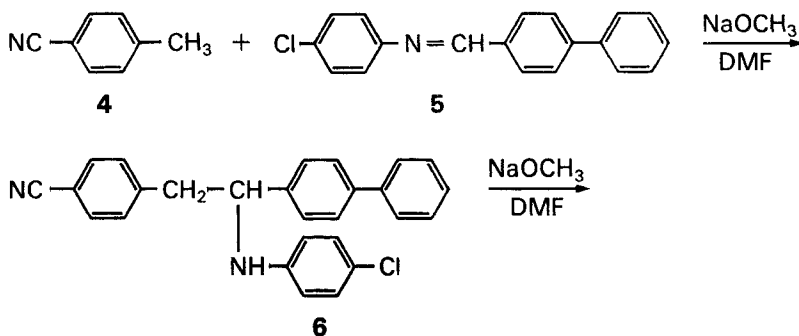
organische Verbindungen bekannt. Insbesondere *p*-cyansubstituierte Styryl-Derivate des Benzoxazols [2], des Benzo[*b*]furans [3] sowie *o*- bzw. *p*-cyansubstituierte 1,4-Distyrylbenzol-Verbindungen [4] haben als optische Aufheller für Synthesefasern und Kunststoffe technische Bedeutung erlangt.

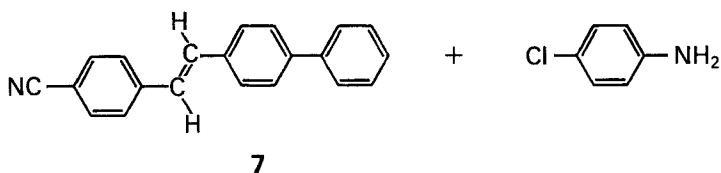
In der vorliegenden Arbeit soll nun abgeklärt werden, ob cyansubstituierte Styryl- bzw. Stilbenyl-Verbindungen auch mit Hilfe der «Anil-Synthese» [5], ausgehend von cyansubstituierten Toluol-Derivaten und Anilen aromatischer carbocyclischer oder heterocyclischer Aldehyde, zugänglich sind. So sollte zum Beispiel *o*-Tolunitril (**1**) mit der *Schiffschen* Base **2** aus 2-(*p*-Formylphenyl)-benzo[*b*]furan und *p*-Chloranilin in Gegenwart von Dimethylformamid (DMF) und Natriummethylat zum 2-(2-Cyanstilben-4'-yl)-benzo[*b*]furan (**3**) umgesetzt werden können:



Da eine Verseifung der Nitrilgruppe zur Carbonamidgruppe vermieden werden muss, ist es das eigentliche Problem dieser Arbeit, möglichst milde Reaktionsbedingungen zum Ablauf der «Anil-Synthese» ausfindig zu machen, unter denen die elektronenanziehende Wirkung der Nitrilgruppe in cyansubstituierten Toluol-Derivaten zur Aktivierung der Methylgruppe und somit zur Ausbildung eines reaktionsfähigen Carbanions noch ausreicht.

1. Anil-Synthese. – Zur Ermittlung optimaler Reaktionsbedingungen wurde zunächst die Umsetzung von *p*-Tolunitril (**4**) mit der *Schiffschen* Base **5** aus Biphenyl-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin zum 4-Cyan-4'-phenylstilben (**7**) untersucht:



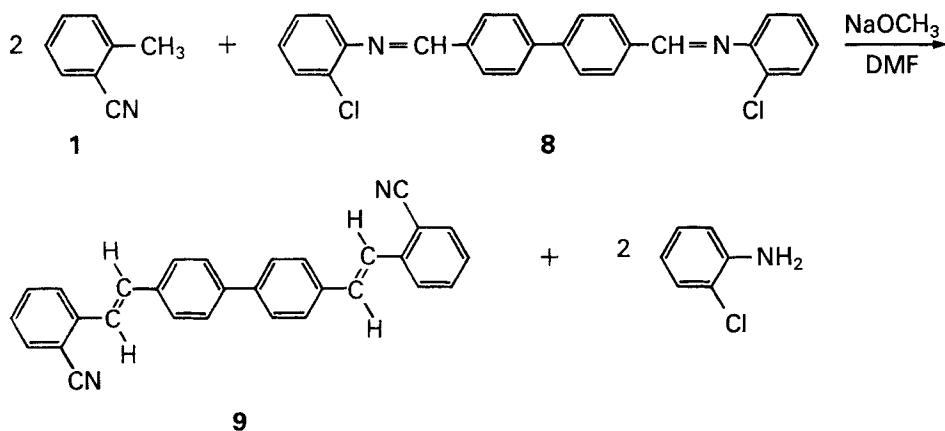


Dabei ergab sich, dass sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Art der Base eine massgebende Rolle spielen. Bei Raumtemperatur (20–25°) und mit 2 bis 4 Mol-Äquiv. Natriummethylat pro umzusetzende Methylgruppe konnte eine Verseifung der Nitrilgruppe zur Carbonamidgruppe im wesentlichen vermieden werden. Zur Erzielung hoher Ausbeuten (etwa 80% d.Th.) an **7** sind Reaktionszeiten von 16 bis 24 Std. erforderlich (s. *Vorschrift A*). Verringert man die Reaktionsdauer auf 2 Std., so wird neben **7** zur Hauptsache das Additionsprodukt **6** erhalten (s. *Vorschrift G*). Eine kürzere Reaktionsdauer (30–60 Min.) ist erst dann möglich, wenn in den cyansubstituierten Toluol-Derivaten neben der Nitrilgruppe noch ein Chlor-Substituent zugegen ist.

Der Vorteil der «Anil-Synthese» wird ersichtlich, wenn man unter gleichen Reaktionsbedingungen die *Schiffsche* Base **5** durch den Biphenyl-4-carbaldehyd ersetzt (s. *Vorschrift B*): die Ausbeute an **7** sinkt von etwa 80% d.Th. auf etwa 22% ab.

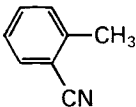
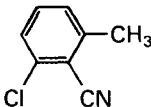
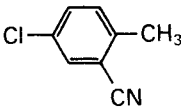
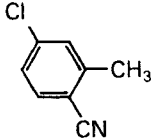
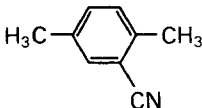
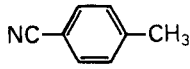
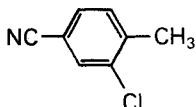
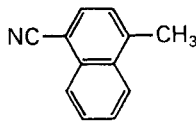
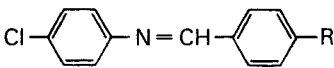
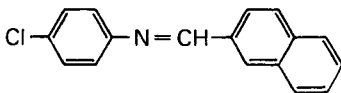
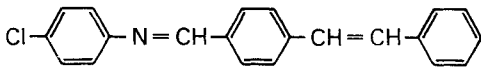
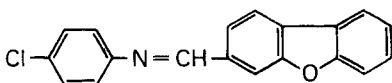
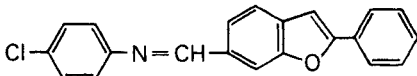
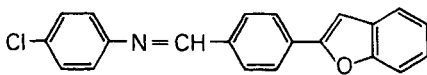
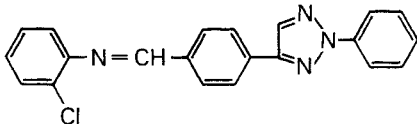
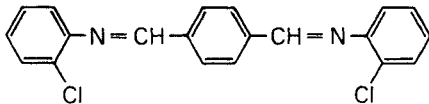
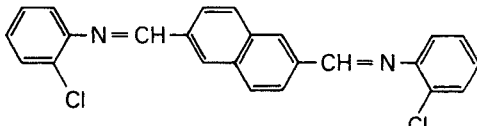
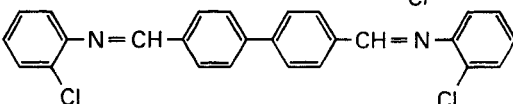
In der Tabelle I sind in der linken Spalte *o*- und *p*-cyansubstituierte Toluol-Derivate und in der rechten Spalte *Schiffsche* Basen zusammengestellt, welche nach den *Vorschriften A* und *C bis F* in die entsprechenden Styryl- bzw. Stilbenyl-Verbindungen übergeführt werden können (s. Tabellen 1–12). Mit *m*-Tolunitril hingegen gelang die «Anil-Synthese» in keinem Falle.

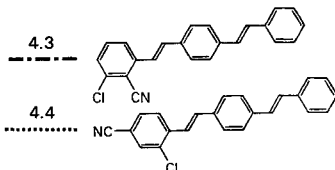
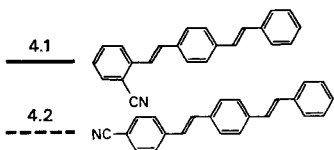
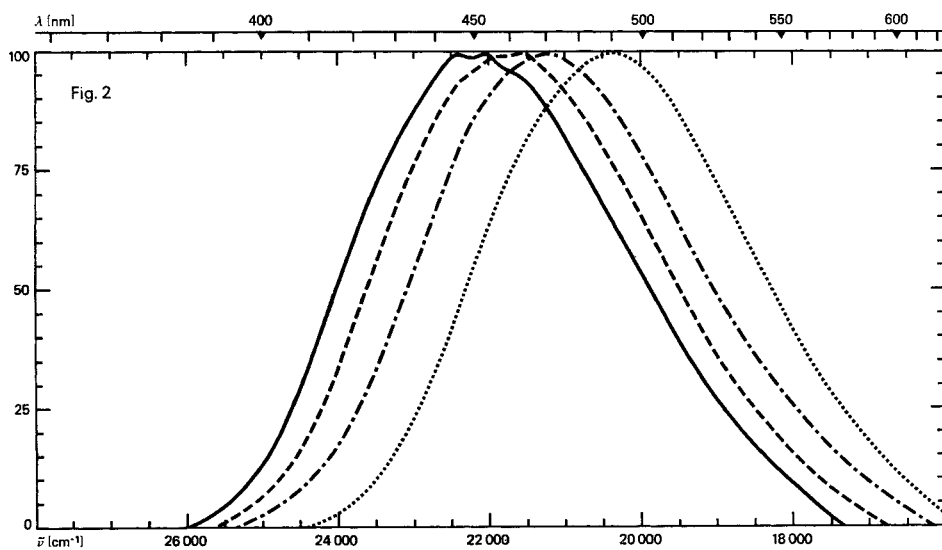
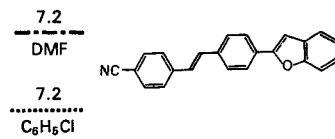
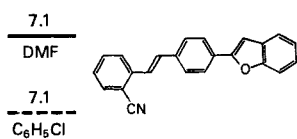
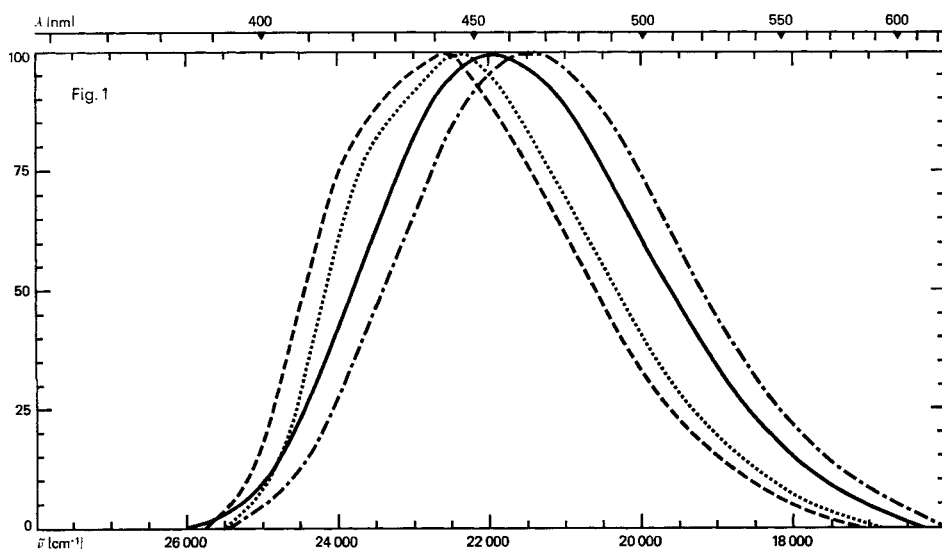
Zur Darstellung cyansubstituierter Bis-styryl-aryl-Verbindungen (s. Tabellen 10 bis 12) sind *Schiffsche* Basen aus aromatischen Dialdehyden und *o*-Chloranilin ihrer guten Löslichkeit wegen besonders geeignet. So erhält man zum Beispiel aus 2 mol *o*-Tolunitril (**1**) und 4,4'-Bis-(*o*-chlorphenylimino-methyl)-biphenyl (**8**) das 4,4'-Di-(2-cyanstyryl)-biphenyl (**9**):



Eine Reihe der dargestellten cyansubstituierten Stilbenyl-, Styryl- und Bis-styryl-Verbindungen sind entweder als optische Aufheller für hochmolekulare orga-

Tabelle I. In Styryl- bzw. Stilbenyl-Verbindungen übergeführte Ausgangsprodukte

Cyan-subst. Toluol-Derivate	Schiff'sche Basen
       	 R = H, Cl, OCH₃, C₆H₅         



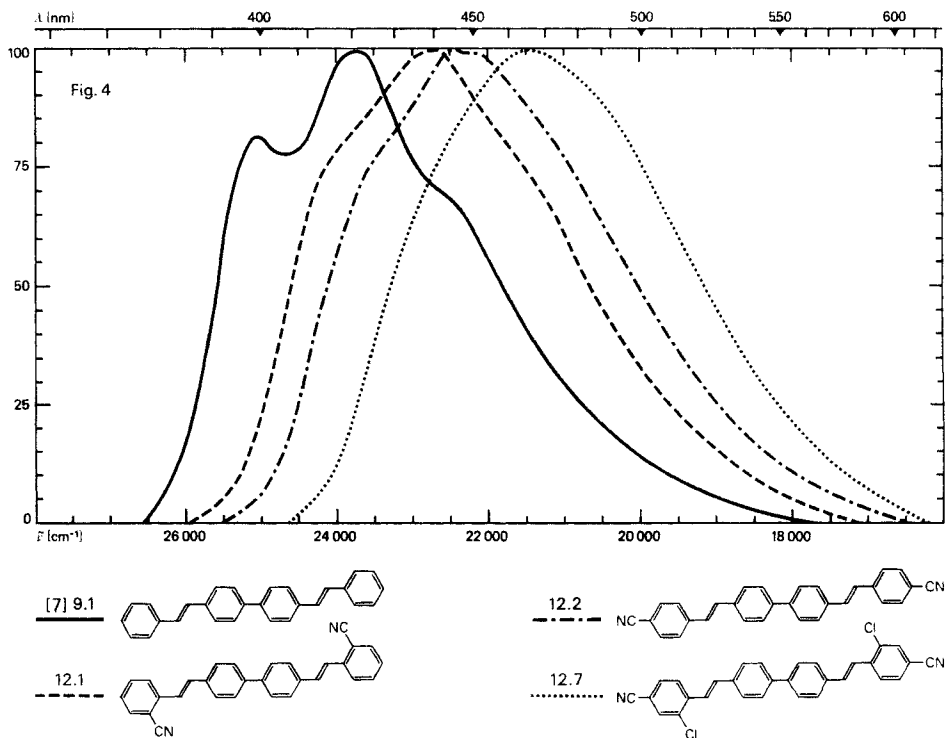
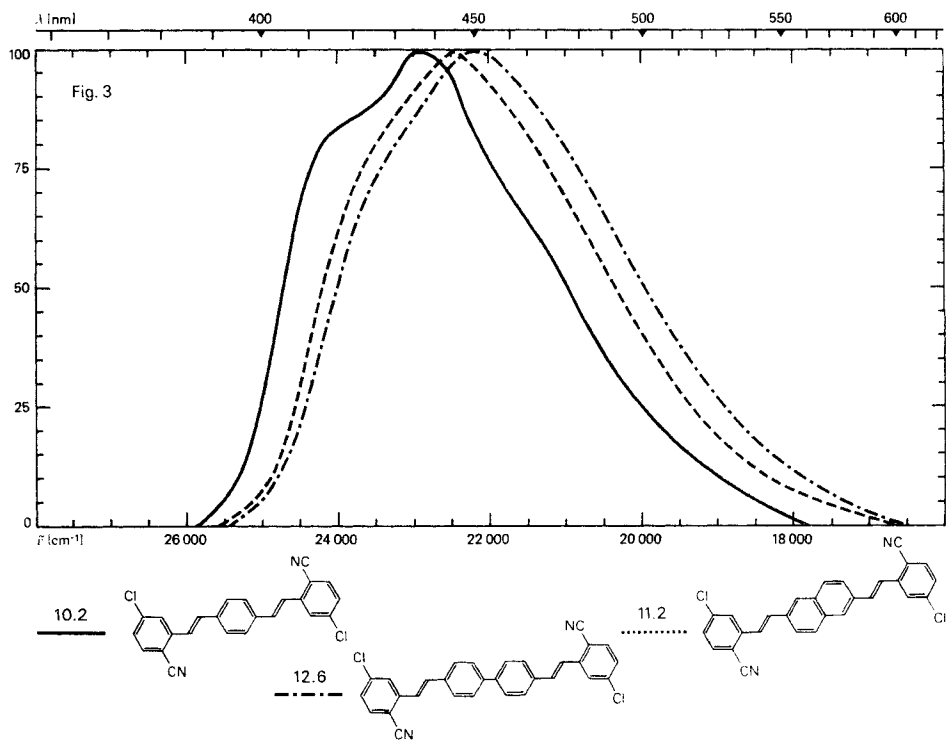


Fig. 1–4. Fluoreszenzspektren einiger Styryl- und Bistyryl-Verbindungen

nische Materialien oder als Zwischenprodukte zur Herstellung optischer Aufheller von Interesse [6].

2. Fluoreszenzspektren einiger cyansubstituierter Styryl-Verbindungen. –

An einigen typischen Beispielen soll der Einfluss der Nitrilgruppe auf die Fluoreszenz von Styryl-Verbindungen veranschaulicht werden. Dazu sind in den Fig. 1–4 die in Dimethylformamid (in Fig. 1 auch die in Chlorbenzol) aufgenommenen, normierten Fluoreszenzspektren dieser Verbindungen wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

In allen Fällen beobachtet man eine bathochrome Verschiebung des Fluoreszenz-Bandes von den *o*-Cyan- zu den entsprechenden *p*-Cyan-Verbindungen hin. Die Fluoreszenz-Bande können durch Einführung von Chlor-Substituenten weiterhin nach längeren Wellen verschoben werden.

In Fig. 1 ist zudem der Einfluss des Lösungsmittels auf die Fluoreszenzspektren am Beispiel des 2-(2- bzw. 4-Cyanstilben-4'-yl)-benzo[*b*]furans (7.1) bzw. (7.2) aufgezeigt. In Chlorbenzol liegen die Fluoreszenz-Banden kürzerwellig als in dem stärker polaren Dimethylformamid. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in einer Zunahme des Dipolmomentes vom Grundzustand zum Anregungszustand dieser Verbindungen zu suchen sein.

Tabellarische Übersicht der dargestellten Verbindungen

In den Tabellen 1 bis 12 bedeuten:

Spalte I	obere Zeile: Formelnummer	
	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	6 grünstichig-gelb
	2 nahezu farblos	7 blassgelb
	3 blassgrün	8 hellgelb
	4 blass grünstichig-gelb	9 gelb
	5 hell grünstichig-gelb	
	untere Zeile: Kristallform des Reaktionsproduktes bezeichnet mit folgenden Buchstaben:	
	B Blättchen	N Nadelchen
	K feine Kristalle	S Spiesse
Spalte V	obere Zeile: Smp. (unkorr.) in °C; in Klammern: Klärpunkt	
	untere Zeile: Umkristallisationsmedium, mittels folgender Zahlen bezeichnet:	
	1 Äthanol	5 Xylol
	2 2-Propanol	6 <i>o</i> -Dichlorbenzol
	3 Dioxan	7 Dimethylformamid
	4 Toluol	

Spalte VI Summenformel, Molekulargewicht und Analysendaten

obere Zeile: berechnete Werte

untere Zeile: gefundene Werte

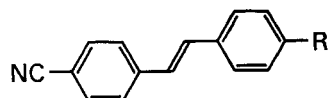
Spalte VII Absorptions-Maxima (in DMF);

linke Zahl: $\lambda_{\max}$ in nm

rechte Zahl: molare Extinktion

Spalte VIII Fluoreszenz-Maxima (in DMF): $\lambda_{\max}$ in nm*): nicht angegeben, sofern Quantenausbeute $< 0,05$

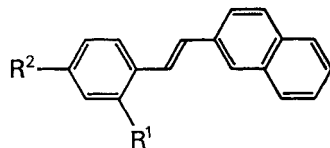
Tabelle 1.

4-Cyanstilben-Derivate

I	II	III	IV	V	VI
1.1					$C_{15}H_{11}N$ (205,25)
A	H	31,2 5,5	2 N	117–117,5 ¹⁾ 4	C 87,77 H 5,40 N 6,82 C 87,89 H 5,51 N 6,87
1.2					$C_{15}H_{10}ClN$ (239,71)
A	Cl	46,7 24,2	1 N	179,5–180 ²⁾ 4	C 75,16 H 4,21 Cl 14,79 C 75,09 H 4,10 Cl 14,73
1.3					$C_{16}H_{13}NO$ (235,27)
A	OCH_3	58,5 40,8	1 B	144–144,5 ³⁾ (160–160,5) 1	C 81,68 H 5,57 N 5,95 C 81,58 H 5,67 N 6,02

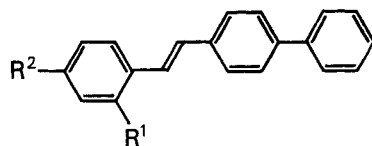
¹⁾ Smp. 114° [8], 115° [9], 115,5–117,5° [10].²⁾ Smp. 178–180° [11].³⁾ Smp. 149° (162°) [12], 143–143,5° [13], 144,5–145,5° [9].

Tabelle 2.

2-Cyanstyryl-naphthalin-Derivate

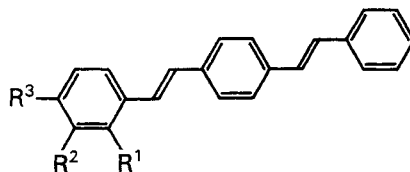
I	II		III	IV	V	VI
	R¹	R²				
2.1						$C_{19}H_{13}N$ (255,30)
A	CN	H	51,7 32,9	1 N	116,5–117 2	C 89,38 H 5,13 N 5,49 C 89,17 H 5,07 N 5,46
2.2						$C_{19}H_{13}N$ (255,30)
A	H	CN	79,2 72,1	1 B + N	180,5–181 4	C 89,38 H 5,13 N 5,49 C 89,49 H 5,11 N 5,52
2.3						$C_{19}H_{12}ClN$ (289,77)
C	Cl	CN	24,9 13,8	5 N	169–170 2	C 78,76 H 4,17 N 4,83 C 78,67 H 4,18 N 4,80

Tabelle 3.

4-Cyanstyryl-biphenyl-Derivate

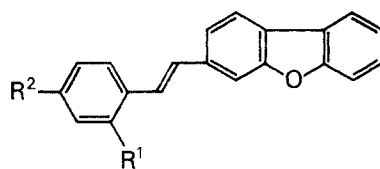
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
3.1						C ₂₁ H ₁₅ N (281,34)			
A	CN	H	29,1 26,3	1 N	136–136,5 2	C 89,65 H 5,37 N 4,98 C 89,38 H 5,30 N 4,74	337	3,89	410
3.2						C ₂₁ H ₁₅ N (281,34)			
A	H	CN	90,8 80,1	2 N	198,5–199 (253–254) 5	C 89,65 H 5,37 N 4,98 C 89,41 H 5,32 N 4,99	342	5,00	423
3.3						C ₂₁ H ₁₄ ClN (315,81)			
C	Cl	CN	57,1 30,4	7 N	191–191,5 4 + 1	C 79,87 H 4,47 Cl 11,23 C 79,87 H 4,34 Cl 11,07	345	4,23	443
3.4						C ₂₂ H ₁₇ N (295,36)			
A	CH ₃	CN	44,0 36,9	9 N	180,5–181 4	C 89,46 H 5,80 N 4,74 C 89,30 H 5,94 N 4,70	340	3,60	*)

Tabelle 4.

4-Cyanstyryl-stilben-Derivate
Schiffsche Base: s. [14].

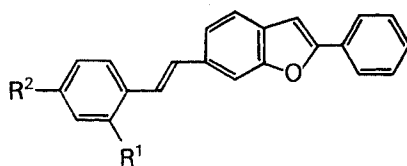
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
4.1							C ₂₃ H ₁₇ N (307,37)			
A	CN	H	H	50,5 17,9	8 K	178–179 1	C 89,86 H 5,58 N 4,56 C 90,00 H 5,78 N 4,56	362	5,75	445 452
4.2							C ₂₃ H ₁₇ N (307,37)			
A	H	H	CN	84,6 68,4	5 N	257–258 (310–311) 5	C 89,86 H 5,58 N 4,56 C 89,61 H 5,26 N 4,43	368	6,46	455 463
4.3							C ₂₃ H ₁₆ ClN (341,84)			
C	CN	Cl	H	37,2 10,5	8 B + N	202–203 4	C 80,81 H 4,72 N 4,10 C 80,94 H 4,87 N 3,80	368	4,81	470
4.4							C ₁₃ H ₁₆ ClN (341,84)			
C	Cl	H	CN	82,1 52,8	9 N	230–231 4	C 80,81 H 4,72 N 4,10 C 80,97 H 4,88 N 3,97	369	5,51	491
4.5							C ₂₄ H ₁₉ N (321,40)			
A	CH ₃	H	CN	65,4 45,2	5 K	207–208 4	C 89,68 H 5,96 N 4,36 C 89,47 H 5,92 N 4,36	365	5,86	459

Tabelle 5.

*3-Cyanstyryl-dibenzofuran-Derivate**Schiffsche Base*: s. [15].

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
5.1						C ₂₁ H ₁₃ NO (295,32)			
A	CN	H	54,1 44,6	4 N	143–143,5 4 + 1	C 85,40 H 4,44 N 4,74 C 85,13 H 4,38 N 4,69	345	4,50	*)
5.2						C ₂₁ H ₁₃ NO (295,32)			
A	H	CN	78,6 65,3	7 N	216–217 (251–252) 4	C 85,40 H 4,44 N 4,74 C 85,32 H 4,33 N 4,82	350	5,60	421
5.3						C ₂₁ H ₁₂ ClNO (329,79)			
C	Cl	CN	52,2 43,1	6 N	214–215 5	C 76,48 H 3,67 N 4,25 C 76,30 H 3,77 N 4,20	356	3,85	*)
5.4						C ₂₂ H ₁₅ NO (309,35)			
A	CH ₃	CN	30,4 17,8	2 N	178–178,5 1	C 85,41 H 4,89 N 4,53 C 85,14 H 4,96 N 4,55	350	4,90	423

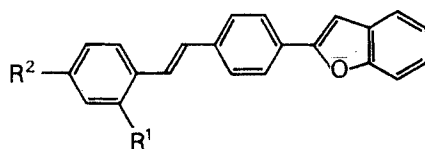
Tabelle 6.

*2-Phenyl-6-cyanstyryl-benzo[b]furan-Derivate**Schiffsche Base*: s. [14].

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
6.1						C ₂₃ H ₁₅ NO (321,36)			
D	CN	H	58,7 38,8	3 B + N	164,5–165 4	C 85,96 H 4,71 N 4,36 C 85,78 H 4,78 N 4,51	358	5,03	452
6.2						C ₂₃ H ₁₅ NO (321,36)			
D	H	CN	95,0 82,5	8 N	233–234 4	C 85,96 H 4,71 N 4,36 C 85,78 H 4,71 N 4,25	365	5,71	467
6.3						C ₂₃ H ₁₄ ClNO (355,82)			
C	Cl	CN	45,4 27,3	9 N	193–193,5 4 + 1	C 77,64 H 3,97 N 3,94 C 77,87 H 4,11 N 3,68	372	4,74	489

Tabelle 7.

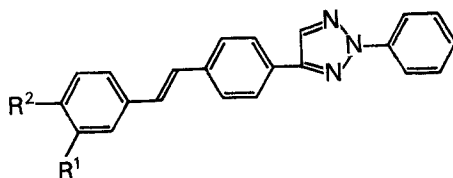
2-(Cyanstilben-4'-yl)-benzo[b]furan-Derivate
 Schiffsche Base: s. [14].



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
7.1						C ₂₃ H ₁₅ NO (321,36)			
A	CN	H	72,4 61,2	5 B	199,5–200 4	C 85,96 H 4,71 N 4,36 C 85,98 H 4,79 N 4,34	363	5,25	455
7.2						C ₂₃ H ₁₅ NO (321,36)			
A	H	CN	92,5 77,5	5 B	268–269 (333–334) 5	C 85,96 H 4,71 N 4,36 C 85,72 H 4,64 N 4,25	368	6,20	465
7.3						C ₂₃ H ₁₄ ClNO (355,82)			
C	Cl	CN	77,7 56,4	6 N	243–244 (260–261) 5	C 77,64 H 3,97 N 3,94 C 77,57 H 4,12 N 3,98	369	4,95	497
7.4						C ₂₄ H ₁₇ NO (335,38)			
A	CH ₃	CN	55,2 44,8	5 K	232–233 (250–251) 4	C 85,94 H 5,11 N 4,18 C 86,07 H 5,16 N 3,96	364	5,75	468

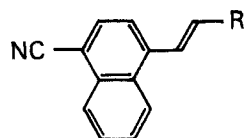
Tabelle 8.

2-Phenyl-4-(cyanstilben-4'-yl)-2H-1,2,3-triazol-Derivate
 Schiffsche Base: s. [16].



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
8.1						C ₂₃ H ₁₆ N ₄ (348,39)			
D	CN	H	29,2 11,2	1 K	164–164,5 3+1	C 79,29 H 4,63 N 16,08 C 78,95 H 4,54 N 16,07	345	5,21	412
8.2						C ₂₃ H ₁₆ N ₄ (348,39)			
D	H	CN	62,9 31,9	1 N	175–175,5 (281–282) 4	C 79,29 H 4,63 N 16,08 C 79,23 H 4,68 N 15,90	348	6,25	421
8.3						C ₂₃ H ₁₅ ClN ₄ (382,86)			
C	Cl	CN	83,7 69,1	5 N	223–224 4	C 72,16 H 3,95 N 14,63 C 72,24 H 4,07 N 14,49	351	5,20	444

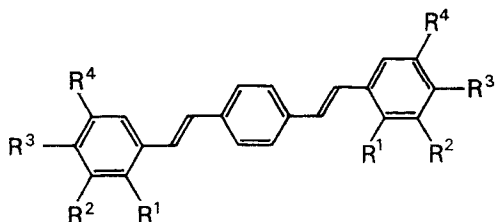
Tabelle 9.

1-Cyan-4-arylvinyl-naphthalin-Derivate

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
9.1		38,5 5 21,4 N	171–171,5 ⁴⁾ 4+1		C ₂₅ H ₁₇ N (331,39)	365	3,60	*)
A					C 90,60 H 5,17 N 4,23 C 90,48 H 5,28 N 4,30			
9.2		57,4 6 36,4 N	204–205 4+1		C ₂₇ H ₁₉ N (357,43)	382	4,94	510
A					C 90,72 H 5,36 N 3,92 C 90,52 H 5,34 N 4,00			
9.3		33,3 9 21,7 N	192–193 4+1		C ₂₅ H ₁₅ NO (345,38)	368	3,93	*)
A					C 86,93 H 4,38 N 4,06 C 86,82 H 4,46 N 4,23			
9.4		41,7 9 32,4 N	186,5–187 4+1		C ₂₇ H ₁₇ NO (371,44)	387	4,25	514
A					C 87,31 H 4,61 N 3,77 C 87,33 H 4,67 N 3,90			

4) Smp. 169–170° [17].

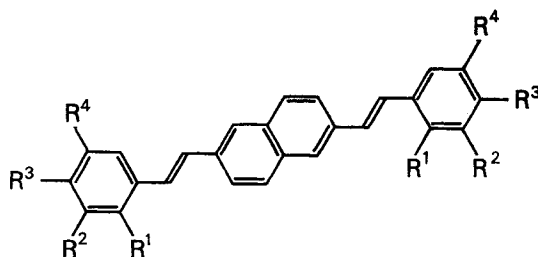
Tabelle 10.

1,4-Di-cyanstyryl-benzol-Derivate
Schiffsche Base Z 1

I	II				III	IV	V	VI	VII		VIII
	R¹	R²	R³	R⁴					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
10.1	CN	Cl	H	H	20,0 4,0	6 N	314–315 6/5	C ₂₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ (401,30)	374	5,15	442
F								C 71,83 H 3,52 N 6,98 C 71,77 H 3,42 N 6,88			
10.2	CN	H	H	Cl	5,0 4,0	6 N	309–310 5	C ₂₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ (401,30)	370	5,47	435
F								C 71,83 H 3,52 N 6,98 C 71,74 H 3,62 N 6,68			
10.3	Cl	H	CN	H	38,0 28,0	9 N	299–300 5	C ₂₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ (401,30)	378	6,63	435 457
F								C 71,83 H 3,52 N 6,98 C 71,99 H 3,50 N 6,86			

Tabelle 11.

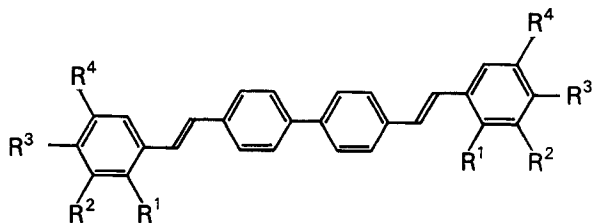
2,6-Di-cyanstyryl-naphthalin-Derivate
Schiffsche Base Z 2



I	II				III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
11.1								C ₂₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ (451,36)			
F	CN	Cl	H	H	55,8	9	354–355	C 74,51 H 3,57 N 6,21	378	5,65	446
					46,1	K	6/7	C 74,21 H 3,67 N 6,15			
11.2								C ₂₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ (451,36)			
F	CN	H	H	Cl	39,0	6	358–359	C 74,51 H 3,57 N 6,21	364	6,20	444
					30,2	N	6	C 74,58 H 3,62 N 6,24			
11.3								C ₂₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ (451,36)			
F	Cl	H	CN	H	86,1	9	> 360	C 74,51 H 3,57 N 6,21	386	6,20	463
					48,8	K	6/7	C 74,30 H 3,77 N 6,46			

Tabelle 12.

4,4'-Di-cyanstyryl-biphenyl-Derivate
Schiffsche Base Z 3



I	II				III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
12.1								C ₃₀ H ₂₀ N ₂ (408,48)			
E	CN	H	H	H	64,7	5	274–275 ⁵⁾	C 88,21 H 4,94 N 6,86	363	7,25	441
					53,0	B	6	C 87,98 H 4,96 N 6,72			
12.2								C ₃₀ H ₂₀ N ₂ (408,48)			
E	H	H	CN	H	80,0	5	276–277 ⁶⁾	C 88,21 H 4,94 N 6,86	370	8,80	445
					63,9	N + S ₆		C 87,90 H 4,97 N 6,75			452
12.3								C ₃₂ H ₂₄ N ₂ (436,53)			
E	CH ₃	H	CN	H	61,5	6	249–250	C 88,04 H 5,54 N 6,42	367	8,90	454
					34,9	N	6/5	C 87,87 H 5,53 N 6,31			
12.4								C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ (477,40)			
F	CN	Cl	H	H	95,0	6	315–316	C 75,48 H 3,80 N 5,87	369	6,97	452
					63,6	N	6/7	C 75,32 H 3,93 N 6,06			

⁵⁾ Smp. 274–275° [18].

⁶⁾ Smp. 276–277° [18].

Tabelle 12 (Fortsetzung)

I	II				III	IV	V	VI	VII	VIII
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
12.5								C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ (477,40)		
E	CN	H	Cl	H	50,2	6	281–282	C 75,48 H 3,80 N 5,87 C 75,39 H 3,82 N 5,86	370	7,70
					31,8	K	6			445
12.6								C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ (477,40)		
F	CN	H	H	Cl	23,5	5	299–300	C 75,48 H 3,80 N 5,87 C 75,55 H 3,90 N 5,86	367	7,29
					8,3	B	6/5			450
12.7								C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ (477,40)		
F	Cl	H	CN	H	85,6	6	296–297	C 75,48 H 3,80 N 5,87 C 75,23 H 3,84 N 5,76	374	8,05
					57,0	K	6			466

Experimenteller Teil

Allgemeines: siehe [1].

1. Styryl- bzw. -Stilbenyl-Derivate. – Mit den *Herstellungsvorschriften A bis G* werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften dargestellten Verbindungen s. Tab. 1 bis 12. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Die Rohprodukte wurden 2- bis 3mal umkristallisiert.

Vorschrift A: – 4-Cyan-4'-phenyl-stilben (3.2). 5,86 g (0,05 mol) *p*-Tolunitril, 14,59 g (0,05 mol) der *Schiffschen* Base aus Biphenyl-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin und 5,4 g (0,1 mol) Natriummethylat werden in 100 ml Dimethylformamid während 24 Std. bei 20–25° verrührt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei allmählich von Gelb über Braun nach Violett-Braun. Nach Zugabe von 400 ml Methanol wird auf –10° gekühlt, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit 150 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 12,8 g (90,8% d.Th.) Verbindung **3.2** als blassgelbes Pulver vom Smp. 194–194,5° (Klärpunkt: 253–254°). Zweimaliges Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde) ergibt 11,3 g (80,1%) nahezu farblose, sehr feine Nadelchen vom Smp. 198,5–199° (Klärpunkt: 253–254°). Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 3.

Vorschrift B: – 4-Cyan-4'-phenyl-stilben (3.2). 5,86 g (0,05 mol) *p*-Tolunitril, 9,41 g (0,05 mol) Biphenyl-4-carbaldehyd und 5,4 g (0,1 mol) Natriummethylat werden in 100 ml Dimethylformamid nach *Vorschrift A* umgesetzt: 4,3 g (28,7%) Verbindung **3.2** als beiges Pulver. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,2 g (22,3%) nahezu farblose, sehr feine Nadelchen vom Smp. 196,5–197° (Klärpunkt: 253–254°).

C₂₁H₁₅N (281,34) Ber. C 89,65 H 5,37 N 4,98% Gef. C 89,64 H 5,51 N 5,01%

Vorschrift C: – 3-(2-Chlor-4-cyanstyryl)-dibenzofuran (5.3). 3,79 g (0,025 mol) 3-Chlor-4-methyl-benzonitril, 7,64 g (0,025 mol) der *Schiffschen* Base aus 3-Formyl-dibenzofuran und *p*-Chloranilin [15] und 5,4 g (0,1 mol) Natriummethylat werden in 80 ml Dimethylformamid 1 Std. bei 20–25° verrührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 4,3 g (52,2%) Verbindung **5.3** als gelbe Nadelchen vom Smp. 211–212°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,55 g (43,1%) grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 214–215°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 5.

Vorschrift D: – 2-(4-Cyanstilben-4'-yl)-benzo[b]furan (7.2). 2,93 g (0,025 mol) *p*-Tolunitril, 8,3 g (0,025 mol) der *Schiff'schen* Base aus 2-(4-Formylphenyl)-benzo[b]furan und *p*-Chloranilin [14] und 2,7 g (0,05 mol) Natriummethylat werden in 100 ml Dimethylformamid während 16 Std. bei 20–25° verrührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 7,4 g (92,5%) Verbindung **7.2** als gelbe Blättchen vom Smp. 264–265° (Klärpunkt: 314–315°). Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 6,2 g (77,5%) helle, grünstichig-gelbe, feine Blättchen vom Smp. 268–269° (Klärpunkt: 333–334°). Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 7.

Vorschrift E: – 4,4'-Di-(4-cyanstyryl)-biphenyl (12.2). 2,93 g (0,025 mol) *p*-Tolunitril, 5,37 g (0,0125 mol) der *Schiffschen* Base Z 3 aus 1 mol Biphenyl-4,4'-dicarbaldehyd und 2 mol *o*-Chlor-

anilin und 2,7 g (0,05 mol) Natriummethylat werden in 150 ml Dimethylformamid während 16 Std. bei 20–25° verrührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 4,08 g (80,0%) Verbindung **12.2** als braunstichig-gelbes Pulver vom Smp. 269–270°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde): 3,2 g (63,9%) helle, grünstichig-gelbe Nadelchen und Spiesse, die bei 276–277° schmelzen. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 12.

Vorschrift F: – 2,6-Di-(2-chlor-4-cyanstyryl)-naphthalin (**11.3**). 3,79 g (0,025 mol) 3-Chlor-4-methyl-benzonitril, 5,04 g (0,0125 mol) der *Schiffschen* Base **Z 2** aus 1 mol Naphthalin-2,6-dicarbaldehyd und 2 mol *o*-Chloranilin und 5,4 g (0,1 mol) Natriummethylat werden in 150 ml Dimethylformamid während 30 Min. bei 20–25° verrührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 4,85 g (86,1%) Verbindung **11.3** als gelbes Pulver vom Smp. > 360°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Dimethylformamid: 2,75 g (48,8%) gelbe, sehr feine Kristalle vom Smp. > 360°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 11.

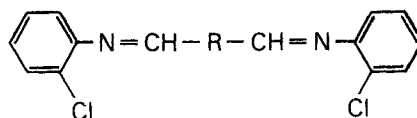
Vorschrift G: – 4-Cyan-4'-phenyl-stilben (**7**) und *N*-[1-(4-Biphenyl)-2-(4-cyanphenyl)-äthyl]-*p*-chloranilin (**6**). 5,86 g (0,05 mol) *p*-Tolunitril und 14,59 g (0,05 mol) der *Schiffschen* Base aus Biphenyl-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin und 10,8 g (0,2 mol) Natriummethylat werden in 100 ml Dimethylformamid 2 Std. bei 20–25° verrührt und danach nach *Vorschrift A* aufgearbeitet: 4,65 g (33,2%) Verbindung **7** als blassgelbes Pulver vom Smp. 193–194° (Klärpunkt: 260–262°). Zweimaliges Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde) ergibt 2,9 g (20,6%) nahezu farblose Nadelchen vom Smp. 198,5–199° (Klärpunkt: 252–253°).

Das Filtrat des Reaktionsproduktes wird mit 300 ml Wasser versetzt, wobei ein blassgelbes Produkt ausfällt. Dieses wird genutscht, mit 400 ml eines Gemisches aus Methanol/Wasser 1:1 gewaschen und getrocknet: 13,85 g (67,6%) Verbindung **6** als blassgelbes Pulver vom Smp. 151–157°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus 2-Propanol (Aktivkohle): 8,4 g (41,2%) blassgelbe, feine Kristalle vom Smp. 160–161°.

$C_{27}H_{21}ClN_2$ Ber. C 79,30 H 5,18 Cl 8,67 N 6,85%
(408,93) Gef. „ 79,21 „ 5,04 „ 8,46 „ 6,68%

2. *Schiffsche* Basen. – Die als Zwischenprodukte zur «Anil-Synthese» verwendeten *Schiffschen* Basen sind zum Teil bekannt (s. Literaturhinweise in den Tabellen 4–8). Die in der Tabelle Z aufgeführten Bis-(*o*-chlorphenylimino-methyl)-arylen-Derivate wurden durch Zusammenschmelzen von 1 Mol der entsprechenden Dicarbaldehyde mit 2 Mol *o*-Chloranilin (10% Überschuss) während 1 Std. bei 130–135° unter Stickstoffatmosphäre und unter Abdestillieren des gebildeten Wassers dargestellt. Ausbeuten, Smp. und analytische Daten: s. Tab. Z.

Tabelle Z.

 Bis-(*o*-chlorphenylimino-methyl)-arylen-Derivate


I	II R	III	IV	V	VI
Z 1		58,7 46,1	5 K	158–158,5 4 + 1	$C_{20}H_{14}Cl_2N_2$ (353,25) C 68,00 H 3,99 Cl 20,07 N 7,93 C 68,19 H 4,04 Cl 20,27 N 7,83
Z 2		95,8 47,8	8 N	162,5–163 4 + 1	$C_{24}H_{16}Cl_2N_2$ (403,31) C 71,47 H 4,00 Cl 17,58 N 6,95 C 71,76 H 4,09 Cl 17,59 N 6,66
Z 3		75,6 61,5	8 K	189,5–190,5 4	$C_{26}H_{18}Cl_2N_2$ (429,35) C 72,74 H 4,23 Cl 16,51 N 6,52 C 72,89 H 4,35 Cl 16,24 N 6,80

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. Coviello & A. E. Siegrist, *Helv.* 59, 802 (1976).
- [2] I. Okubo & M. Tsujimoto (*Mitsui Chemical Industry Co.*), Jap. Pat. Publ. 63-25832 und 64-5962 (Jap. Prior. 12.9.1961) und 64-29450 (Jap. Prior. 18.7.1962); G. Hayakawa & T. Inoue (*Nisso Chemical Industries Ltd.*), Jap. Pat. Publ. 65-2777 (Jap. Prior. 14.3.1962) und Jap. Pat. Publ. 65-25508 (Jap. Prior. 26.2.1962); E. Schinzel, R. Austrup & K. H. Lebkücher (*Farbwerke Hoechst AG*), Deutsch. Pat. 1419330 und 1670931 vom 9.6.1962.
- [3] W. Sahm, E. Schinzel & G. Rösch (*Farbwerke Hoechst AG*), Deutsch. Offenlegungsschrift 2105305 vom 5.2.1972.
- [4] W. Stilz & H. Pommer (*BASF AG*), Deutsch. Pat. 1108219 vom 15.5.1959, 1122065 vom 15.3.1960 und 1122524 vom 26.3.1960; W. Stilz, H. Pommer & K. H. König (*BASF AG*), Deutsch. Pat. 1112072 vom 12.8.1959; H. Pommer, W. Stilz, H. Hantge & M. Rosenkranz (*BASF AG*), Deutsch. Pat. 1444003 vom 31.10.1963; W. Stilz, H. Pommer, E. Wolff & H. Fessmann (*BASF AG*), Deutsch. Pat. 1469821 vom 24.6.1959.
- [5] A. E. Siegrist, *Helv.* 50, 906 (1967).
- [6] A. E. Siegrist & V. Coviello (*Ciba-Geigy AG*), Schweiz. Patentanmeldung 73-16246 und 73-16247 vom 19.11.1973.
- [7] A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer & K. Weber, *Helv.* 52, 2521 (1969).
- [8] J. N. Ashky, H. J. Barber, A. J. Erwins, G. Newbery & A. D. H. Self, *J. chem. Soc.* 1942, 103.
- [9] G. Riezebos & E. Havinga, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 80, 446 (1961).
- [10] Kodak Ltd., Franz. Pat. 1378455 (Engl. Prior. 17.12.1962).
- [11] H. Scheuermann & P. Hell (*BASF AG*), Deutsch. Offenlegungsschrift 2038408 vom 1.8.1970.
- [12] R. Neher & K. Miescher, *Helv.* 29, 449 (1946).
- [13] W. J. Dale & H. R. Hennis, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 2143 (1959).
- [14] A. de Buman & A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 1352 (1974).
- [15] J. Garmatter & A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 945 (1974).
- [16] G. Kormany, G. Kabas, H. Schläpfer & A. E. Siegrist (*Ciba-Geigy AG*), Schweiz. Patentanmeldung 74-11109 vom 18.8.1974.
- [17] U. Pintschovius, E. Schinzel & G. Rösch (*Farbwerke Hoechst AG*), Deutsch. Offenlegungsschrift 2060228 vom 8.12.1970.
- [18] K. Weber, P. Liechti, H. R. Meyer & A. E. Siegrist (*Ciba-Geigy AG*), Deutsch. Pat. 1794386 (Schweiz. Prior. 3.10.1967).

84. Photoreaktionen von 3-substituierten Cumarinen

von Karl-Heinz Pfoertner

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.,
CH-4002 Basel

(12. I. 76)

Photoreactions of 3-substituted Coumarins. – *Summary.* UV.-irradiation of 3-acetylcoumarin in 2-propanol gives the dihydrodimer **2**. In benzene solutions 2- and 4-vinylpyridine, 1,1-dichloro-ethylene, 2,3-dimethylbutadiene, vinylene carbonate and cyclohexene add to 3-acetylcoumarin and 3-methoxycarbonylcoumarin yielding the cyclobutanes **4** to **11**.

1. Dihydrodimerisierung von 3-Acetylcoumarin. – Kürzlich haben wir ein Dihydrodimeres beschrieben, das bei der Photoreduktion von 4,6-Dimethyl-2-pyrimidinol in 2-Propanol entsteht [1]. Wir haben nun gefunden, dass die Photoreduktion des 3-Acetylcumarins (**1**) in 2-Propanol ein formal analoges Dihydrodimeres **2** liefert. Die beiden Reaktionen unterscheiden sich vermutlich im photophysikalischen Primärprozess, der beim Pyrimidin-Derivat zu einer π, π^* -Anregung, beim