

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 14. Mitteilung: P. RYS & O. A. STAMM, *Helv.* **49**, 2287 (1966).
 [2] H. FIKENTSCHER & K. H. MEYER, *Melliand Textilber.* **7**, 605 (1927); **8**, 781 (1927).
 [3] Vgl. z. B. G. BACK & H. ZOLLINGER, *Helv.* **41**, 2242 (1958); **42**, 1526, 1539, 1553 (1959); M. GREENHALGH, A. JOHNSON & R. H. PETERS, *J. Soc. Dyers Col.* **78**, 315 (1962); H. BRODY, *Text. Res. J.* **35**, 844, 895 (1965), und frühere, dort zitierte Arbeiten.
 [4] G. BACK, B. MILICEVIC, A. ROSEIRA & H. ZOLLINGER, *Melliand Textilber.* **42**, 73 (1961).
 [5] A. N. DERBYSHIRE & W. J. MARSHALL, *Disc. Faraday Soc.* **16**, 140 (1954); A. N. DERBYSHIRE, *Hexagon Digest* **27**, 12 (1955); *Trans. Faraday Soc.* **51**, 909 (1955).
 [6] A. N. DERBYSHIRE & R. H. PETERS, *J. Soc. Dyers Col.* **71**, 530 (1955).
 [7] H. ZOLLINGER, «Chemie der Azofarbstoffe», Basel 1958, S. 278.
 [8] B. G. FERRINI, Diss. ETH Zürich 1966, S. 67–74.
 [9] T. IJIMA & H. ZOLLINGER, *Teintex* **32**, im Druck (1967).
 [10] R. BAUHOFFER, Diplomarbeit ETH Zürich 1963/64.
 [11] P. D. BARTLETT, F. E. CONDON & A. SCHNEIDER, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 1531 (1944).
 [12] G. SCATCHARD, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 660 (1949).
 [13] B. MILICEVIC & G. EIGENMANN, *Helv.* **47**, 1041 (1964).
 [14] M. FARBER, *Amer. Dyest. Rep.* **55**, 536 (1966).
 [15] T. IJIMA & M. SEKIDO, *Sen-i Gakkaishi* **15**, 911 (1959); *Text. Res. J.* **32**, 784 (1962); T. IJIMA, unveröffentlicht.
 [16] G. A. GILBERT & E. K. RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.* **182A**, 335 (1944).
 [17] B. MILICEVIC, *Chimia* **16**, 29 (1962).
 [18] R. W. GURNEY, *J. Chem. Phys.* **6**, 499 (1938).
 [19] E. K. RIDEAL, «An Introduction to Surface Chemistry», 2. Aufl., London 1930, S. 430.
 [20] C. TANFORD, «Physical Chemistry of Macromolecules», New York 1961, Kap. 8, vgl. besonders S. 548.
 [21] B. MILICEVIC & R. MCGREGOR, *Textilveredlung* **2**, 84 (1967).
 [22] T. IJIMA & M. SEKIDO, *Sen-i Gakkaishi* **18**, 153 (1962).
 [23] P. B. WEISZ, Diss. ETH Zürich 1966, S. 38–60; P. B. WEISZ & J. S. HICKS, *Trans. Faraday Soc.*, in Vorbereitung (1967).
 [24] R. ROTTA, Diss. Universität Basel 1962, S. 74.
 [25] L. H. HORSLEY, *Analyt. Chemistry* **19**, 508 (1947).

91. Über eine neue Synthese zur Darstellung heterocyclisch substituierter Stilbenverbindungen, die Anil-Synthese¹⁾

von A. E. Siegrist

(15. XII. 66)

Fluoreszierende organische Verbindungen haben in neuerer Zeit Interesse wegen ihrer Verwendungsmöglichkeit als Scintillatoren zur Zählung atomarer Zerfallsereignisse erregt, insbesondere jedoch haben solche mit blauer Fluoreszenz erhebliche technische Bedeutung als optische Aufheller erlangt. Durch ihre blaue Fluoreszenz kompensieren sie die gelbliche Eigenfarbe des aufzuhellenden Substrates und durch die zusätzliche Lichtausstrahlung wird ein reines und leuchtendes Weiss erzielt.

Stilbenderivate, bei denen ein oder zwei heterocyclische Ringsysteme mit einem Kohlenstoff- oder Stickstoff-Atom direkt oder über ein –NH–Brückenglied in 4- bzw.

¹⁾ Schweizer Patentanmeldungen vom 28. Oktober 1965, 4. Juli und 23. September 1966.

4,4'-Stellung an Stilben gebunden sind, wurden als optische Aufheller besonders eingehend untersucht.

Bisherige Synthesen. – Zur Synthese solcher Verbindungen standen bislang zwei allgemeine Wege zur Verfügung. Der erste und meist eingeschlagene geht von einem Stilbenderivat mit einer oder mehreren reaktionsfähigen Gruppierungen aus, die mit einem heterocyclischen Ringsystem verknüpft werden oder von denen ausgehend Heterocyclen aufgebaut werden. Als wichtigste Ausgangsmaterialien dienen die technisch zugänglichen 4,4'-Diamino-stilben-2,2'-disulfonsäure [1], 4-Amino-stilben-2-sulfonsäure [2] und Stilben-4,4'-dicarbonsäure [3], die unter anderem folgendermassen verwendet werden:

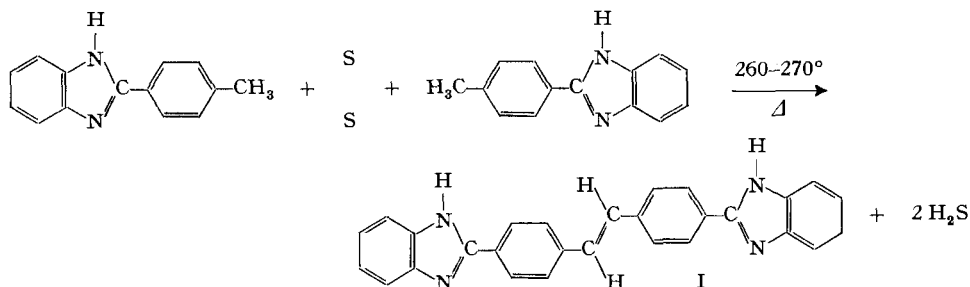
a) durch Kondensation mit Cyanurchlorid wird die Aminogruppe mit einem Triazinring verbunden, dessen zwei übrige Chloratome mit Aminen oder Phenolen umgesetzt werden [4];

b) durch Diazotierung und Kupplung mit 2-Naphtylamin kann nach Ringschluss ein Triazolring gebildet werden [5];

c) durch Kondensation der Säurechloridgruppe mit *o*-Nitrilanilin und reduzierenden Ringschluss kann ein Benzimidazolring angehängt werden [6].

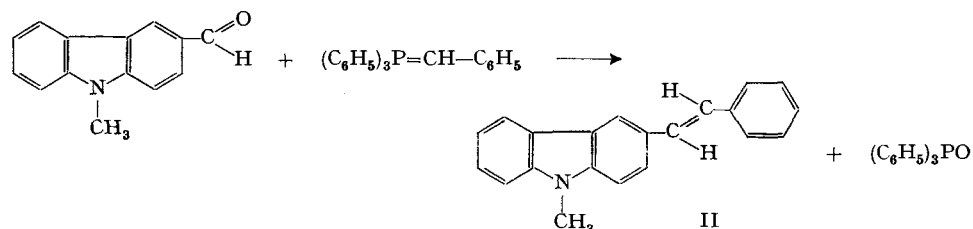
Der zweite Weg beruht auf der Synthese eines Stilbenderivates, ausgehend von einem heterocyclischen Ringsystem, wozu bisher nur zwei Verfahren bekannt sind:

a) Die Kondensation von 2 Mol eines heterocyclisch substituierten Toluols zum symmetrischen Stilbenderivat mittels Schwefelschmelze [7] [8], z. B. die Synthese von 4,4'-Di-(benzimidazol-2-yl)-stilben (I) aus 4-(Benzimidazol-2-yl)-toluol [7]:



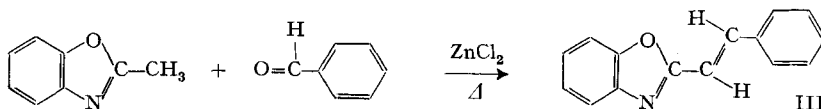
Dieses Verfahren erfordert hohe Reaktionstemperaturen, und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ist oft recht beschwerlich.

b) Die Carbonylolefinierung nach WITTIG. Als Beispiel sei die Darstellung von N-Methyl-3-styryl-carbazol (II) aus N-Methyl-carbazol-3-aldehyd genannt [9]:



Andererseits kennt man zahlreiche Styrylderivate heterocyclischer Ringsysteme, bei denen die Styrylgruppe durch Kondensation einer am heterocyclischen Ringsystem

stehenden Methylgruppe mit einem Aldehyd unter neutralen, basischen oder sauren Bedingungen gebildet wird. Als Beispiel sei die Bildung des 2-Styryl-benzoxazols (III) aus 2-Methyl-benzoxazol und Benzaldehyd [10] gegeben:

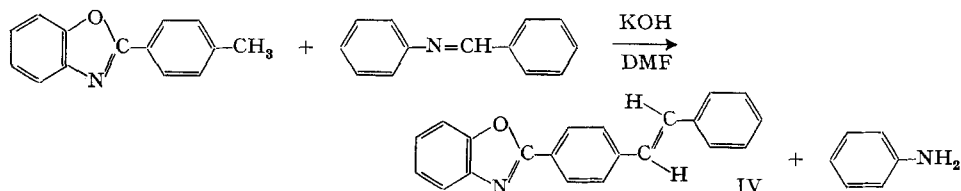


Eine Umsetzung von Aldehyden mit Heterocyclen, bei denen die Methylgruppe vom Heterocyclen durch eine 1,4-Phenylen-Gruppierung getrennt ist, wurde bislang nicht beschrieben, trotz der für eine derartige Umsetzung zu erwartenden erheblichen praktischen Bedeutung. Denn einerseits sind die Ausgangskomponenten meist gut zugänglich, und andererseits könnte die Verknüpfung des fluoreszierenden Stilbens mit zur Fluoreszenz befähigten Heterocyclen zu einem System hoher Oszillatorenstärke und damit grosser Wirksamkeit führen. Schliesslich müsste auf diese Weise eine grosse Reihe neuer heterocyclisch substituierter Stilbene leicht zugänglich werden.

Das Interesse galt zunächst den Stilbenyl-benzoxazolen, da mit Verbindungen, die das Benzoxazol-Ringsystem enthalten – insbesondere mit α,β -Di-(benzoxazol-2-yl)-äthylen- [11] und 2,5-Di-(benzoxazol-2-yl)-thiophen-Derivaten [12] – erstmals optische Aufheller mit hervorragender Lichtechtheit, vor allem für synthetische Fasern, aufgefunden worden sind.

Unsere Untersuchungen führten zu einer einfach durchzuführenden und ausgedehnt anwendbaren Synthese, die im nachfolgenden als «Anil-Synthese» bezeichnet wird.

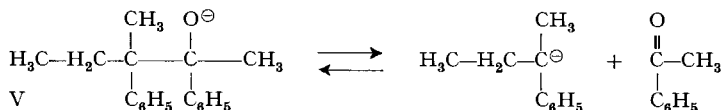
Anil-Synthese. – Bei der zunächst versuchten Alkali-katalysierten Kondensation von *p*-tolylsubstituierten Heterocyclen mit aromatischen Aldehyden zu Stilbenderivaten waren die Ausbeuten derart niedrig, dass diese Reaktion nicht befriedigte. Um so überraschender war die Beobachtung, dass heterocyclisch substituierte Stilbene, zum Beispiel das 4-(Benzoxazol-2-yl)-stilben (IV), leicht und in guter Ausbeute aus 4-(Benzoxazol-2-yl)-toluol und Benzalanilin in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von Kaliumhydroxid gewonnen werden:



Es zeigte sich, dass die Anwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel von entscheidender Bedeutung ist. Andere Amide mit ähnlichen Dielektrizitätskonstanten, wie Dimethylacetamid oder Phosphorsäure-tri-dimethylamid, ja sogar Diäthylformamid, erfordern weit höhere Reaktionstemperaturen und ergeben wesentlich niedrigere Ausbeuten, während die Reaktion in Formamid, Monomethylformamid, Tetramethylharnstoff und ähnlichen Verbindungen misslingt. Dimethylsulfoxid ist als Lösungsmittel nicht geeignet, da nach BECKER [13] die Selbstkondensation des Anils in Gegenwart von Dimethylsulfinyl-Anion schneller als die Kondensation mit aktivierten Methylgruppen erfolgt.

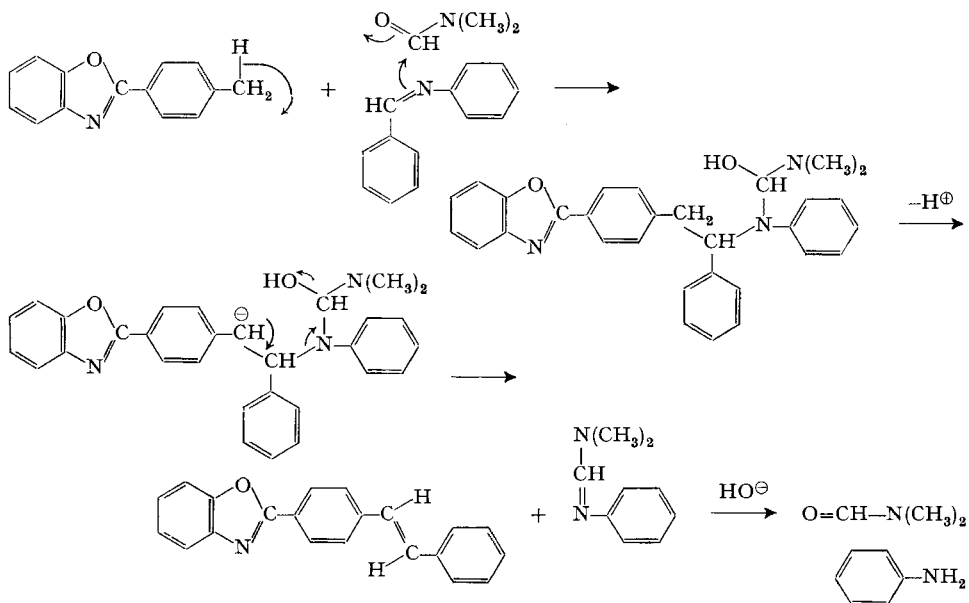
Die Vorteile der Verwendung eines Anils anstelle des freien Aldehyds können nicht, wie BECKER [13] vermutete, darin bestehen, dass während der Kondensation kein Wasser, sondern ein Amin freigesetzt wird, da in vielen Fällen die Anwesenheit geringer Mengen Wasser die Ausbeute nicht verminderte. Die Ausbeute hängt ausserdem vom verwendeten Alkalimetall-Kation ab, indem Kalium- (sowie Rubidium- und Cäsium-, soweit sie untersucht wurden) den Lithium- und Natrium-hydroxiden bzw. -alkoholaten deutlich überlegen sind.

Da im Laufe der Reaktion zweifellos Carbanionen²⁾ gebildet werden, kann die Ähnlichkeit mit anderen Carbanion-Prozessen, wie sie von CRAM und Mitarbeitern [15] in Bezug auf Reaktionsbedingungen und deren Einfluss auf den Reaktionsablauf eingehend untersucht wurden, kaum überraschen. Die oben erwähnte Aktivitätsreihe der Metall-Ionen wurde von CRAM [16] bei der (reversiblen) Spaltung von V in Di-



methylsulfoxid beobachtet und mit der von Kalium über Natrium zu Lithium abnehmenden Abschirmung der positiven Ladung durch Elektronen in Beziehung gebracht, die in protonenfreien Lösungsmitteln die Dissoziation der primär gebildeten Ionenpaare in der genannten Reihe erschwert und damit die Geschwindigkeit der Spaltreaktion herabsetzt.

Dass das in Dimethylformamid nahezu unlösliche Kaliumhydroxid als Base dem Natriummethylat überlegen ist und dem Kalium-*t*-butylat sehr nahe kommt, lässt eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion vermuten. Es könnte zum Bei-



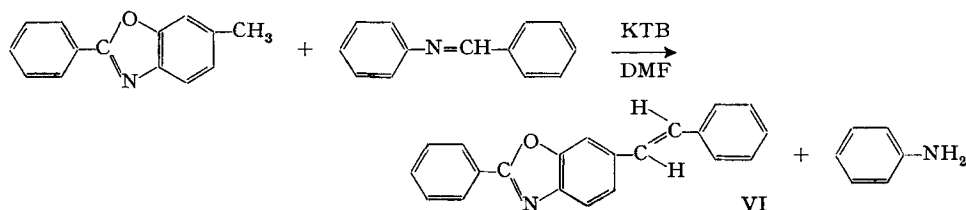
²⁾ Die tiefe Färbung, die zu Beginn der Reaktion auftritt, könnte dem resonanzstabilisierten Benzyl-Anion zugeschrieben werden (vgl. [14]).

spiel aus Dimethylformamid und dem Anil mit Kaliumhydroxid eine durch Dimethylformamid solvatisierte, lösliche Base entstehen, die für die Protonenablösung am Benzylkohlenstoff verantwortlich wäre. Dies würde gleichzeitig auch die Überlegenheit des Anils über den freien Aldehyd verständlich machen, da das Stickstoffatom des Anils stärker nucleophil als das Sauerstoffatom des Aldehyds sein dürfte. Diese Reaktion lässt sich in ihrer ersten Phase mit einer quasi-cyclischen Übergangsstufe wie folgt formulieren (S. 909) (wobei sowohl ein stufenweiser als auch ein gleichzeitiger Reaktionsablauf in Betracht kommen).

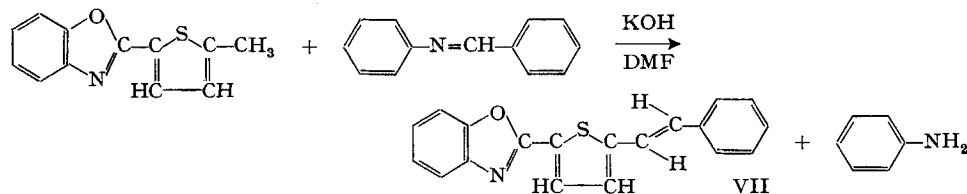
Die anschliessende basenkatalytische Eliminierungsreaktion wird indessen durch eine inter- oder intramolekulare Protonenablösung eingeleitet. Auch für Eliminierungsreaktionen dieses Typs (nämlich bei basenkatalysierten β -Eliminierungen von Schwefelverbindungen) wurde die Geschwindigkeitsabhängigkeit $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ nachgewiesen [17].

Ein weiterer interessanter Vorteil der Anil-Synthese heterocyclisch substituierter Stilbene beruht auf der praktisch ausschliesslichen Bildung der thermodynamisch stabileren *trans*-Stilbene. Ob dies die Folge einer Äquilibration unter den Reaktionsbedingungen ist, oder durch die bevorzugte transplanare Anordnung der C-Phenylgruppen, und damit auch der an der Eliminierung beteiligten Atome (Wasserstoff und Stickstoff) kinetisch bedingt ist³⁾, können wir noch nicht entscheiden.

Zur Anil-Synthese können auch Heterocyclen mit ankondensiertem Benzolring dienen, welche im Benzolring eine Methylgruppe in *p*-Stellung zu einer $-\text{C}=\text{N}-$ oder $-\text{N}=\text{C}-$ Gruppe des Heterocyclen tragen, wenn auch hier diese Umsetzung gelegentlich energischere Bedingungen erfordert. So reagiert 2-Phenyl-6-methyl-benzoxazol mit Benzalanilin in Dimethylformamid in Gegenwart von Kalium-*t*-butylat (KTB) unter Bildung von 2-Phenyl-6-styryl-benzoxazol (VI):



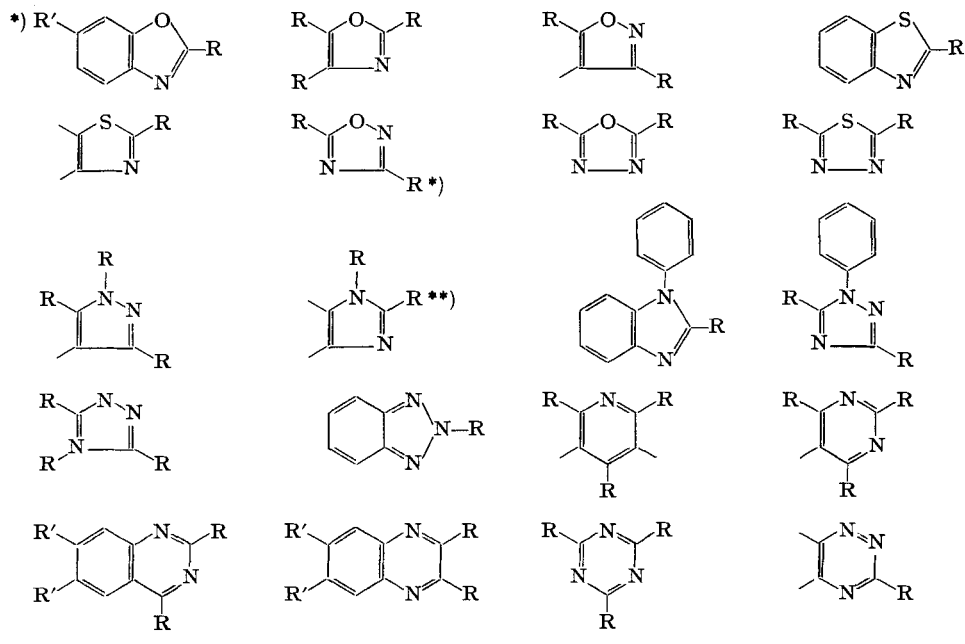
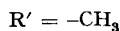
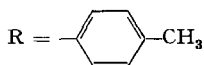
Schliesslich kann am Heterocyclen anstelle des *p*-Tolyl-Restes ein 5-Methylthienyl-Rest treten, wodurch man zu Thiophen-Analogen des Stilbens gelangt, die über eine 2,5-Thienylen-Gruppierung an den Heterocyclen gebunden sind. So entsteht aus 2-(Benzoxazol-2-yl)-5-methylthiophen durch Umsetzung mit Benzalanilin in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid das 2-(Benzoxazol-2-yl)-5-styrylthiophen (VII):



³⁾ Vergleiche dazu die Stilbenbildung bei CRAM *et al.* [18].

Unter den diskutierten Reaktionsbedingungen wurden eine ganze Reihe von Anilen aus aromatischen und heterocyclischen Aldehyden mit 20 Typen (s. deren Liste in untenstehender Tabelle) heterocyclischer Verbindungen aromatischen Charakters, die entweder eine oder mehrere *p*-Tolylgruppen oder in einem an den Heterocyclus ankondensierten Benzolring eine Methylgruppe in *p*-Stellung zu einer $-C=N-$ oder $-N=C-$ Gruppe des Heterocyclus tragen, unter gleichen Reaktionsbedingungen (Reaktion bei 60 bis 65° während 30 Min., vier- bis achtfache Menge Kaliumhydroxid pro aktivierte Methylgruppe) zu Stilbenverbindungen umgesetzt. Nur in drei Fällen bedurfte es energischerer Reaktionsbedingungen, wobei im ersten die Reaktionstemperatur auf 90 bis 95° erhöht und in den beiden anderen Kalium-*t*-butylat anstelle von Kaliumhydroxid verwendet wurde.

In Stilbenverbindungen übergeführte Heterocyclusen



*) mit K-*t*-butylat

**) bei 90 bis 95°

Gestützt auf die Erkenntnisse, die bei der Darstellung der 230 weiter unten beschriebenen Stilbenverbindungen gewonnen wurden, können Umfang und Grenzen der Anil-Synthese wie folgt umrissen werden:

Das *heterocyclische Ringsystem* der Ausgangskomponente muss aromatischen Charakter haben, mindestens eine *p*-Tolylgruppe oder in einem an den Heterocyclus ankondensierten Benzolring eine Methylgruppe in *p*-Stellung zu einer $-C=N-$ oder $-N=C-$ Gruppe des Heterocyclus enthalten und fünf- bis sechsgliedrige Ringe mit mindestens einem Ring-Stickstoffatom umfassen. Die Ring-Stickstoffatome dürfen keine

Wasserstoffatome tragen, die unter den Reaktionsbedingungen durch Alkalimetallkationen ersetzbar sind, was zum Beispiel beim 4-(Benzimidazol-2-yl)-toluol der Fall wäre. Ferner dürfen keine mit den verwendeten Basen zur Salzbildung befähigten Gruppen vorhanden sein, und schliesslich muss das heterocyclische System gegenüber Alkalien unter den Reaktionsbedingungen beständig sein.

Die SCHIFF'sche Base darf weder reaktive Methylgruppen (bei Aromaten z. B. solche in *p*-Stellung zur Azomethin-Gruppierung, sei es im Anilin-, sei es im Benzaldehyd-Rest), noch zur Salzbildung befähigte Gruppen enthalten. In Betracht kommen somit SCHIFF'sche Basen aus Aldehyden aromatischen Charakters und aus primären Aminen, deren Aminogruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Von besonderem Interesse sind wegen ihrer Zugänglichkeit und Reaktionsfähigkeit SCHIFF'sche Basen aus aromatischen Aminen, vor allem aus Anilin. Die reaktionsfähigen Heterocyclen werden mit den Aldehyd-anilen in äquivalenten Mengen zur Umsetzung gebracht (ein Überschuss an Anil stört kaum).

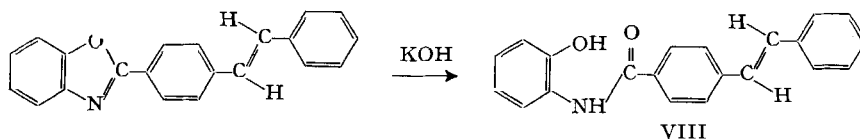
Die Umsetzung erfordert weiterhin eine *stark basische Alkaliverbindung*. Mit Vorteil verwendet man, vor allem wenn eine niedrige Reaktionstemperatur angezeigt erscheint, Kaliumverbindungen, wie Kalium-*t*-butylat und vor allem Kaliumhydroxid. Es kommen aber auch die Hydroxide des Natriums, Rubidiums und Cäsiums sowie Natriummethylat und Natrium- oder Lithium-amid in Betracht, wobei jedoch im Falle des Natriums und insbesondere des Lithiums wesentlich höhere Temperaturen erforderlich sind. Mit den Alkoholaten und Amidien wird in praktisch wasserfreiem Medium gearbeitet, während bei Verwendung von Hydroxiden Wassergehalte bis zu 25% (bei Kaliumhydroxid z. B. bis zu etwa 15%) nicht stören. Wegen seiner geringen Löslichkeit in Dimethylformamid ist es angezeigt, Kaliumhydroxid in Pulverform zu verwenden. Zur Erzielung guter Ausbeuten werden etwa vier bis acht Äquivalente Alkalihydroxid pro umzusetzende Methylgruppe benötigt.

Die günstigste *Reaktionstemperatur* hängt von der Reaktionsfreudigkeit der betreffenden Methylgruppe und von der Art der Alkaliverbindung ab. Sie ist so zu wählen, dass die Reaktion verhältnismässig rasch abläuft, da die wenigsten heterocyclischen Ringsysteme längere Einwirkung von starken Basen ertragen. In Dimethylformamid, dem bevorzugten Lösungsmittel, findet die Reaktion mit Kalium-*t*-butylat schon bei Raumtemperatur statt, während mit Kaliumhydroxid Temperaturen zwischen 25 und 95°, meist zwischen 40 und 60°, erforderlich sind. Mit Natriumverbindungen tritt die Reaktion erst oberhalb 70°, mit Lithiumverbindungen erst oberhalb 130° ein.

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen muss unter Ausschluss von Luft gearbeitet werden. Eine gute Durchmischung ist zur Erzielung hoher Ausbeuten wesentlich, insbesondere bei Anwendung von Basen, die in Dimethylformamid schwer löslich sind.

Dargestellte Verbindungen. – 1. *Stilbenyl-benzoxazol- und -naphtoxazol-Derivate* (Tabellen 1.1 bis 1.8). 4-(Benzoxazol-2-yl)-stilben- und 4-(Naphtoxazol-2-yl)-stilben-Derivate [19] sind als optische Aufheller bekannt geworden. Die für ihre Anil-Synthese erforderlichen 4-(Benz- bzw. Naphth-oxazol-2-yl)-toluol-Derivate (Tabelle Z.1) werden durch Umsetzung von *o*-Aminophenolen, bzw. *o*-Aminonaphtholen, mit *p*-Toluylsäure hergestellt; diese Zwischenprodukte werden mit der äquivalenten Menge SCHIFF'scher Base in Dimethylformamid 30 Min. auf 60 bis 65° in Gegenwart von 8 Mol-Äq. Kaliumhydroxid pro umzusetzende Methylgruppe erwärmt. Hierbei trat in

manchen Fällen als Nebenreaktion eine Öffnung des Benzoxazolrings unter Bildung der entsprechenden *o*-Hydroxyanilide ein, z. B. solcher der Formel VIII:



Diese *o*-Hydroxyanilide können durch 5-proz. alkoholische Natriumhydroxid-Lösung von den 4-(Benz- bzw. Napht-oxazol-2-yl)-stilben-Derivaten getrennt werden. Nach ihrer Isolierung durch Ansäuern können sie wieder zu Oxazolen cyclisiert werden.

Zur Erzielung optimaler Ausbeuten sind für jeden Fall die mindest nötigen Reaktionstemperaturen und -zeiten durch Reihenversuche zu ermitteln. Die Anil-Synthese mit verschiedenen substituierten 4-(Benz- bzw. Napht-oxazol-2-yl)-toluolen gelingt mit einer ganzen Reihe SCHIFF'scher Basen aus Anilin und Benzaldehyd, *p*-Chlorbenzaldehyd, *p*-Methoxybenzaldehyd, Diphenyl-4-aldehyd, 1- und 2-Naphtaldehyd und Thiophen-2-aldehyd. Im Falle des Thiophen-2-aldehyds wurde dessen SCHIFF'sche Base mit *p*-Chloranilin verwendet, da sie kristallin und in guter Ausbeute anfällt.

Da die Anil-Synthese mit 3-(Benzoxazol-2-yl)-toluol vollständig unterbleibt, konnten aus 1-(Benzoxazol-2-yl)-3,4-dimethyl-benzol (Zwischenprodukt Z14) die entsprechenden 4-(Benzoxazol-2-yl)-3-methyl-stilben-Derivate (11.4, 13.4 und 14.5) leicht dargestellt werden.

Von besonderem Interesse sind die bisher nicht beschriebenen 4-(Benzoxazol-2-yl)-4'-phenyl-stilbene (Tabelle 1.3) und ferner die 4-(6-Phenyl-benzoxazol-2-yl)-stilbene (11.9, 12.3, 12.8 und 13.9) [20] wegen des ausgeprägt konjugationsverlängernden Phenyl-Restes in 4'-Stellung des Stilbens bzw. in 6'-Stellung des Benzoxazols. Schliesslich sind auch die 2,2'-Di-(stilben-4-yl)-6,6'-bi-benzoxazol-Derivate (Tabelle 1.7) wegen der hohen Extinktionswerte, und als Thiophen-Analogon das 2-(Benzoxazol-2-yl)-5-styryl-thiophen (18.1), welches gegenüber dem isomeren β -(Thien-2-yl)-4-(benzoxazol-2-yl)-styrol (18.3) im Absorptionsmaximum eine bathochrome Verschiebung um 19 nm aufweist, bemerkenswert.

Zur Abklärung der Stereoisomerie des Stilbenrestes wurde das 4-(Benzoxazol-2-yl)-stilben (11.1) zwecks Umlagerung eventuell vorhandener *cis*-Anteile in die *trans*-Form mit Jod in Nitrobenzol zum Sieden erhitzt [21]. Nach dieser Behandlung lag das Absorptionsmaximum bei 350 nm ($\epsilon = 61\,000$). Damit dürfte die *trans*-Konfiguration für das nach der Anil-Synthese dargestellte 4-(Benzoxazol-2-yl)-stilben (11.1: λ_{max} 350 nm, $\epsilon = 60\,000$) als gesichert erscheinen⁴⁾.

2. *6-Styryl-benzoxazol-Derivate* (Tabellen 2.1 bis 2.4). Diese noch nicht bekannten Derivate entstanden durch Anil-Synthese aus den entsprechenden 6-Methyl-benzoxazol-2-yl-Verbindungen bei Verwendung von Kalium-*t*-butylat anstelle von Kaliumhydroxid (Vorschrift C). Die Methylgruppe in 6-Stellung des Benzoxazol-Ringes scheint demnach weniger reaktionsfähig als eine solche in 4-Stellung des 1-(Benzoxazol-2-yl)-benzols zu sein. Mit einer Methylgruppe in 5-Stellung des Benzoxazol-Ringes bleibt die Reaktion, selbst mit Kalium-*t*-butylat, aus.

⁴⁾ Diese Behandlung ergab auch bei (112.1) und (154.1) ähnliche Ergebnisse.

Das Absorptionsmaximum des 6-Styryl-(benzoxazol-2-yl)-benzols (21.1) ist gegenüber demjenigen des isomeren 4-(Benzoxazol-2-yl)-stilbens (11.1) um etwa 6 nm hypsochrom verschoben. Eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums kann jedoch leicht durch Einführung geeigneter Substituenten bewirkt werden (Tabelle 2.1). Eine weitere bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums wird erreicht, wenn man neben dem Styryl-Rest in 6-Stellung noch einen Stilben-Rest in 2-Stellung am Benzoxazol einführt (Tabelle 2.4). Dies geschieht durch Umsetzung von 1 Mol 4-(6-Methyl-benzoxazol-2-yl)-toluol (Z4) mit 2 Mol SCHIFF'scher Base mittels Kalium-*t*-butylat.

3. *Stilbenyl-oxazol- und -isoxazol-Derivate* (Tabellen 3.1 bis 3.6). Lösungen von Stilbenyl-oxazolen [22] zeigen im UV.-Licht – wie auch schon im diffusen Tageslicht – eine blaue bis blauviolette Fluoreszenz, wogegen die isomeren Stilbenyl-isoxazole eine ausgeprägte hypsochrome Verschiebung des Maximums aufweisen.

Die als Ausgangsmaterialien für die Anil-Synthese dieser Verbindungen untersuchten, mit *p*-Tolylgruppen substituierten Oxazole wurden nach verschiedenen Verfahren hergestellt [23] [24]. Das noch nicht beschriebene 2-(*p*-Tolyl)-4,5-diphenyl-oxazol (Z20) und das 2-Phenyl-4,5-di-(*p*-tolyl)-oxazol (Z21) wurden durch Ringschluss der entsprechenden methylsubstituierten *o*-Benzoylbenzoine mit Harnstoff [25] in Eisessig dargestellt [26]. Diese Oxazole erweisen sich unter den Reaktionsbedingungen der Anil-Synthese als sehr reaktionsfähig und sind auch bei höheren Temperaturen gut alkalibeständig. Aus diesem Grunde wurde das 2-(*p*-Tolyl)-4,5-diphenyl-oxazol (Z20) für die Untersuchung der Eignung verschiedener Alkali-Verbindungen herangezogen (Tabelle 3.5); es wurde mit Diphenyl-4-aldehyd-anil zum 2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-4,5-di-phenyl-oxazol (32.6) umgesetzt. Die bei Verwendung von Dimethylformamid einzuhaltenden Reaktionstemperaturen wurden auf Seite 912 schon erörtert. Mit Diäthylformamid und Dimethylacetamid anstelle von Dimethylformamid muss man in Gegenwart von Kaliumhydroxid bei 90 bis 95°, bzw. 120 bis 125°, arbeiten; trotzdem sinken die Ausbeuten auf etwa 25% bzw. 2% ab (Vorschrift F).

Ersetzt man das Diphenyl-4-aldehyd-anil durch den Diphenyl-4-aldehyd, so erhält man in Dimethylformamid mit Kaliumhydroxid (30 Minuten, 60 bis 65°) das 2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-4,5-di-phenyl-oxazol (32.6) in einer Ausbeute von nur 19,5% (Vorschrift G), wogegen mit dem Diphenyl-4-aldehyd-anil eine Ausbeute von 88,4% erreicht wird (Tabelle 3.5).

Das 3-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-isoxazol (Z23) [27] und das 3,5-Di-(*p*-tolyl)-isoxazol (Z24) sind für die Anil-Synthese ebenfalls genügend alkalibeständig und führen zu den entsprechenden, bisher nicht beschriebenen Stilbenyl-isoxazolen (Tabelle 3.6).

4. *Stilbenyl-thiazol- und -benzthiazol-Derivate* (Tabellen 4.1 und 4.2). 4-(Benzthiazol-2-yl)-stilben-Derivate [19] und die bisher nicht beschriebenen 2-(Stilben-4-yl)-5-phenyl-thiazol-Derivate zeichnen sich in Lösung durch eine blaue bis grünstichig-blaue Fluoreszenz aus. Gegenüber den entsprechenden Stilbenyl-benzoxazol- bzw. -oxazol-Derivaten weist ihr Absorptionsmaximum eine bathochrome Verschiebung um etwa 10 bis 11 nm, bzw. 5 bis 7 nm, auf.

Das erforderliche 4-(Benzthiazol-2-yl)-toluol (Z25) und auch das 2-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-thiazol (Z26) können durch Kondensation von *o*-Aminothiophenol mit *p*-Tolylsäure und anschließendem Ringschluss [28] bzw. durch Umsetzung von ω -Amino-

acetophenon mit *p*-Toluylsäurechlorid und Ringschluss mittels Phosphorpentasulfid in Pyridin gewonnen werden.

5. *Stilbenyl-1,2,4-oxadiazol-Derivate* (Tabellen 5.1 bis 5.3). Mit *p*-Tolylgruppen substituierte 1,2,4-Oxadiazole, welche durch Erhitzen der entsprechend methyl-substituierten Benzoylchloride mit Benzamidoximen zugänglich sind [29] (Tabelle Z.2), weisen in der Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen unter den Bedingungen der Anil-Synthese deutliche Unterschiede auf. Während 3-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-1,2,4-oxadiazol (Z29) mit SCHIFF'schen Basen in Gegenwart von Kaliumhydroxid (30 Min., 60 bis 65°) zu 3-Phenyl-5-(stilben-4-yl)-1,2,4-oxadiazolen (Tabelle 5.2) reagieren, gelingt die Umsetzung des isomeren 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazols (Z28) zu den 3-(Stilben-4-yl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazolen (Tabelle 5.1) erst mit Kalium-*t*-butylat (Vorschrift C). Die in 4'-Stellung des Stilbens mit Phenylgruppen substituierten Stilben-1,2,4-oxadiazole weisen in Lösung eine violett-blaue bis blaue Fluoreszenz auf.

6. *Stilbenyl-1,3,4-oxadiazol-Derivate* (Tabellen 6.1 bis 6.7). 1,3,4-Oxadiazol-Verbindungen sind sowohl als optische Aufheller [30] als auch als Scintillatoren [31] bekannt geworden, während Stilbenyl-1,3,4-oxadiazol-Verbindungen erst in neuerer Zeit näher untersucht wurden [8b] [32].

Das zu ihrer Anil-Synthese benötigte 2,5-Di-(*p*-tolyl)-1,3,4-oxadiazol (Z37) kann durch Erwärmen von *p*-Toluylsäure mit Hydrazinhydrat in Pyrophosphorsäure gewonnen werden [33], wogegen die nur mit einer *p*-Tolylgruppe substituierten 1,3,4-Oxadiazole (Tabelle Z.3) durch Ringschluss der entsprechenden Diacylhydrazine mittels Thionylchlorid darstellbar sind.

Zur Anil-Synthese verwendet man mit Vorteil Kaliumhydroxid, da mit Kalium-*t*-butylat, infolge einer Nebenreaktion, gelegentlich 1,2,4-Triazol-Derivate gebildet werden (Vorschrift H). Von den Stilbenyl-1,3,4-oxadiazol-Derivaten zeichnen sich vor allem die 2,5-Di-(stilben-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-Derivate (Tabellen 6.5 und 6.6) durch eine beachtlich hohe Oscillatorenstärke aus.

7. *Stilbenyl-1,3,4-thiadiazol-Derivate* (Tabellen 7.1 und 7.2). Von den Stilbenyl-1,3,4-thiadiazolen sind bislang lediglich 4,4'-Di-(5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-stilben-Derivate bekannt geworden [8b]. Die 2-(Stilben-4-yl)-5-phenyl- und das 2,5-Di-(stilben-4-yl)-1,3,4-thiadiazol(e) entstehen mittels der Anil-Synthese aus den entsprechend substituierten 1,3,4-Thiadiazolen (Tabelle Z.4), welche ihrerseits aus den entsprechenden Diacylhydrazinen durch Ringschluss mit Phosphorpentasulfid in Pyridin zugänglich sind [34].

Gegenüber den analogen Stilbenyl-1,3,4-oxadiazolen weisen die untersuchten Stilbenyl-1,3,4-thiadiazole eine bathochrome Verschiebung ihres UV.-Absorptionsmaximums um etwa 10 bis 14 nm auf.

8. *Stilbenyl-pyrazol-Derivate* (Tabelle 8.1 bis 8.4). Stilbenyl-pyrazole wurden aus *p*-tolyl-substituierten Phenylpyrazolen (Tabelle Z.5) hergestellt, welche durch Dehydrogenierung der entsprechenden Pyrazoline mit Blei(IV)-oxid in Eisessig erhalten wurden [35].

Die Umsetzung in Dimethylformamid mit Benzalanilin oder Diphenyl-4-aldehydanil und Kaliumhydroxid (Vorschrift A) führt zu sehr unreinen Rohprodukten, aus denen die reinen Stilbenyl-pyrazole nur in niedrigen Ausbeuten anfallen. Von den dargestellten Monostilbenyl-pyrazolen weisen die 3-(Stilben-4-yl)-1,5-di-phenyl-pyrazole

(Tabelle 8.2) im Absorptionsmaximum gegenüber den 1- und den 5-Stilbenyl-pyrazolen (Tabellen 8.1 und 8.3) eine bathochrome Verschiebung um etwa 6 bis 9 nm auf.

9. *Stilbenyl-imidazol- und -benzimidazol-Derivate* (Tabellen 9.1 bis 9.4). Stilbenyl-imidazol- [36] und -benzimidazol-Derivate [19] sind als optische Aufheller bekannt geworden. Ihre Anil-Synthese wurde mit in 1-Stellung mit Phenyl- bzw. *p*-Tolyl-Gruppen substituierten Imidazolen und Benzimidazolen ausgeführt, da in 1-Stellung unsubstituierte Imidazole, selbst bei Verwendung von Kalium-*t*-butylat, nicht reagieren.

Mit Methylgruppen entsprechend substituierte 1,2,4,5-Tetraphenyl-imidazole wurden durch Umsetzung von Benzil, Benzaldehyd, bzw. *p*-Toluylaldehyd und Anilin, bzw. *p*-Toluidin mit Ammoniumacetat in Eisessig erhalten [26] (Tabelle Z.6), 1-Phenyl-2-(*p*-tolyl)-benzimidazol (Z48) wurde durch Kondensation von 1-Phenyl-amino-2-amino-benzol mit *p*-Toluylsäure und anschliessenden Ringschluss dargestellt.

Während die Anil-Synthese mit dem methyl-substituierten 1,2,4,5-Tetraphenyl-imidazol etwas höherer Reaktionstemperaturen (30 Min., 90 bis 95°) bedarf (Vorschrift B), verläuft sie mit 1-Phenyl-2-(*p*-tolyl)-benzimidazol (Z48) bei 60 bis 65° (30 Min.) nach Vorschrift A.

Von Interesse sind das 2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-1,4,5-triphenyl-imidazol (92.2) und das 1-Phenyl-2-(4'-phenyl-stilben-4-yl)-benzimidazol (94.2) wegen des konjugationsverlängernden Phenyl-Restes in 4'-Stellung des Stilbens.

10. *Stilbenyl-1,2,4-triazol-Derivate* (Tabellen 10.1 bis 10.4). Von den bisher nicht beschriebenen Stilbenyl-1,2,4-triazolen verdienen die durch die Anil-Synthese zugänglich gewordenen Di- und Tri-stilbenyl-1,2,4-triazole wegen ihrer hohen Oscillatorenstärke und die Phenyl-stilbenyl-1,2,4-triazole wegen ihrer blauen Fluoreszenz besondere Beachtung.

Die als Ausgangsmaterialien erforderlichen 1,2,4-Triazole (Tabelle Z.7) können aus (methylsubstituierten) Dibenzoylhydrazinen und Anilin, bzw. *p*-Toluidin mit Phosphorpentoxid [37] oder Phosphortrichlorid [38] dargestellt werden. 1-Phenyl-3,5-di-(*p*-tolyl)-1,2,4-triazol (Z49) ist durch Umsetzung von *p*-Tolunitril mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Natrium erhältlich [39].

11. *2-Stilbenyl-benz- bzw. -napht-1,2,3-triazol-Derivate* (Tabellen 11.1 und 11.2). 2-Stilbenyl-napht-1,2,3-triazole mit Sulfonsäure- [5] oder Sulfonsäureamid-Gruppen [40] oder ohne wasserlöslichmachende Gruppen [41] haben technische Bedeutung als optische Aufheller erlangt.

Mit der Anil-Synthese sind 2-Stilbenyl-benz- und -napht-1,2,3-triazole in einfacher Weise zugänglich. Die Ausgangstriazole werden durch Kupplung von diazotiertem *p*-Toluidin mit *m*-Phenylendiamin, bzw. 2-Naphtylamin, und anschliessenden Ringschluss erhalten [42]; im Falle des *m*-Phenylendiamins wird die zweite Aminogruppe über das Diazoniumsalz entfernt [43].

Die Absorptionsmaxima der 2-(Stilben-4-yl)-napht[1',2':4,5]-1,2,3-triazole sind im Vergleich zu denjenigen der 2-(Stilben-4-yl)-1,2,3-benzotriazole um etwa 10 bis 14 nm bathochrom verschoben.

12. *Stilbenyl-pyridin-Derivate* (Tabellen 12.1 bis 12.3). Stilbenyl-pyridin-Derivate sind bisher nicht beschrieben worden. Sie werden durch die Anil-Synthese aus *p*-tolyl-substituierten Pyridinen erhalten. Die Ausgangsmaterialien (Tabelle Z.8) wurden aus

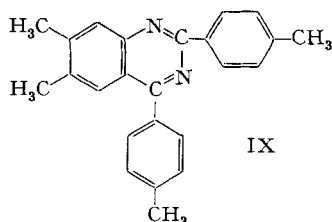
Acetophenonen, bzw. *p*-Methylacetophenon, durch Umsetzung mit *p*-Toluylaldehyd, bzw. Benzaldehyd, in Gegenwart von Ammoniumacetat in Eisessig dargestellt [44].

Sie zeichnen sich durch hohe Oscillatorenstärke aus, besonders die 2,6-Di-(stilben-4-yl)-4-phenyl-pyridin- (Tabelle 12.2) und 2,4,6-Tri-(stilben-4-yl)-pyridin-Derivate (Tabelle 12.3), wobei vor allem die in der 4'-Stellung des Stilbens mit Phenylgruppen substituierten Verbindungen hervorstechen.

13. *Stilbenyl-pyrimidin- und -chinazolin-Derivate* (Tabellen 13.1 bis 13.6). Von den bisher nicht beschriebenen Stilbenyl-chinazolinen und Stilbenyl-pyrimidinen sind die 2,4,6-Tri-(stilben-4-yl)-pyrimidin-Derivate (Tabelle 13.1) wegen ihrer blauen Fluoreszenz und hohen Oscillatorenstärke von Interesse.

Das benötigte 2,4,6-Tri-(*p*-tolyl)-pyrimidin (Z58) wurde aus 2,4,6-Trichlorpyrimidin und Toluol mit Aluminiumchlorid gewonnen. Die mit Methyl- bzw. *p*-Tolyl-Gruppen substituierten Chinazoline (Tabelle Z.9) wurden durch Kondensation der entsprechenden, mit Methylgruppen substituierten *N*-Arylacyl-imidchloride mit Benzonnitril, bzw. *p*-Tolunitril, in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten [45].

Die dargestellten Stilbenyl-chinazoline (Tabellen 13.2 bis 13.6) veranschaulichen recht deutlich, dass sämtliche in der Formel IX durch $-C=N-$ bzw. $-N=C-$ Gruppen aktivierten Methylgruppen nach dem Prinzip der Anil-Synthese zu reagieren vermögen.



14. *Stilbenyl- und 6-Styryl-chinoxalin-Derivate* (Tabellen 14.1 bis 14.3). Stilbenyl-chinoxaline [46] wurden schon auf ihre Brauchbarkeit als Scintillatoren untersucht [47]. Über die Anil-Synthese werden sie erhalten, indem man nach HINSBERG [48] dargestellte methyl-, bzw. *p*-tolyl-substituierte Chinoxaline (Tabelle Z.10) mit SCHIFF'schen Basen in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid nach der Vorschrift A umsetzt.

15. *Stilbenyl-1,3,5-triazin- und -1,2,4-triazin-Derivate* (Tabellen 15.1 bis 15.5). Von den Stilbenyl-1,3,5-triazinen sind in neuerer Zeit 4,4'-Bis-(2,4-phenyl-1,3,5-triazin-6-yl)-stilben-Derivate als optische Aufheller bekannt geworden [8d]. Stilbenyl-1,3,5- und -1,2,4-triazin-Derivate mit nur einem Triazin-Ring lassen sich mittels der Anil-Synthese aus den entsprechenden *p*-tolylsubstituierten 1,3,5- bzw. 1,2,4-Triazin darstellen.

Synthese der Ausgangsmaterialien: a) 2,4,6-Tri-(*p*-tolyl)-1,3,5-triazin (Z71) durch Kondensation von Cyanurchlorid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid [49]. – b) 2-(*p*-Tolyl)-4,6-di-phenyl-1,3,5-triazin (Z67) und 2,6-Di-(*p*-tolyl)-4-phenyl-triazin (Z68) durch Kondensation von 1 Mol *p*-Toluylsäurechlorid mit 2 Mol Benzonnitril, bzw. von 1 Mol Benzoylchlorid mit 2 Mol *p*-Tolunitril, in Gegenwart von Aluminiumchlorid [50] und Ringschluss mit Ammoniumchlorid [51]. – c) 3-(*p*-Tolyl)-5,6-di-phenyl-1,2,4-triazin (Z72) durch Kondensation von Benzil mit *p*-Toluylsäurehydrazid in Eisessig und Ringschluss mit Ammoniumacetat [52].

Von den Stilbenyl-1,3,5-triazinen weisen die 4'-Phenylstilben-Derivate eine bemerkenswert hohe Oscillatorenstärke auf. Die Extinktion im Absorptionsmaximum steigt von dem 2-(4'-Phenylstilben-4-yl)-4,6-di-phenyl-1,3,5-triazin (151.2: λ_{max} 356 nm, $\epsilon = 60000$) über das 2,6-Di-(4'-phenylstilben-4-yl)-4-phenyl-1,3,5-triazin (153.1: λ_{max} 370 nm, $\epsilon = 108000$) nach dem 2,4,6-Tri-(4'-phenylstilben-4-yl)-1,3,5-triazin (154.2: λ_{max} 375 nm, $\epsilon = 161000$) hin an. Die auffallend hohe Extinktion der letzteren Verbindung wurde in ähnlicher Grössenordnung ebenfalls beim 2,4,6-Tri-(4'-phenylstilben-4-yl)-pyridin (123.2: λ_{max} 360 nm, $\epsilon = 161000$) und beim 2,4,6-Tri-(4'-phenylstilben-4-yl)-pyrimidin (131.2: λ_{max} 367 nm, $\epsilon = 159000$) beobachtet.

1,2,4-Triazine absorbieren ebenfalls im UV.-Licht [53], jedoch sind die 3-(Stilben-4-yl)-5,6-di-phenyl-1,2,4-triazine wenig zur Fluoreszenz befähigt.

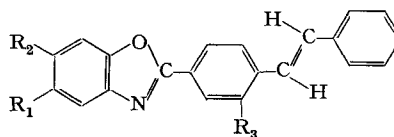
Übersicht der dargestellten Verbindungen (Tabelle 1.1 bis 15.5)

Es bedeuten:

Spalte I	obere Zeile: Formelnummer untere Zeile: Nummer des Zwischenproduktes																		
Spalte II	Strukturelemente bzw. Strukturformel																		
Spalte III	obere Zeile: Rohausbeute in % der Theorie untere Zeile: Ausbeute an analysenreiner Verbindung in % der Theorie																		
Spalte IV	obere Zeile: Farbe der reinen Verbindung, mittels folgender Zahlen bezeichnet: <table border="0" style="margin-left: 20px;"> <tbody> <tr> <td>1 farblos</td> <td>7 gelb</td> </tr> <tr> <td>2 nahezu farblos</td> <td>8 blass grünstichig-gelb</td> </tr> <tr> <td>3 blass-grün</td> <td>9 hell grünstichig-gelb</td> </tr> <tr> <td>4 hellgrün</td> <td>10 grünstichig-gelb</td> </tr> <tr> <td>5 blass-gelb</td> <td>11 rotstichig-gelb</td> </tr> <tr> <td>6 hellgelb</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> untere Zeile: Kristallform der Verbindung, mittels folgender Buchstaben bezeichnet: <table border="0" style="margin-left: 20px;"> <tbody> <tr> <td>B Blättchen</td> <td>P Prismen</td> </tr> <tr> <td>K feine Kristalle</td> <td>S Spiesse</td> </tr> <tr> <td>N Nadelchen</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	1 farblos	7 gelb	2 nahezu farblos	8 blass grünstichig-gelb	3 blass-grün	9 hell grünstichig-gelb	4 hellgrün	10 grünstichig-gelb	5 blass-gelb	11 rotstichig-gelb	6 hellgelb		B Blättchen	P Prismen	K feine Kristalle	S Spiesse	N Nadelchen	
1 farblos	7 gelb																		
2 nahezu farblos	8 blass grünstichig-gelb																		
3 blass-grün	9 hell grünstichig-gelb																		
4 hellgrün	10 grünstichig-gelb																		
5 blass-gelb	11 rotstichig-gelb																		
6 hellgelb																			
B Blättchen	P Prismen																		
K feine Kristalle	S Spiesse																		
N Nadelchen																			
Spalte V	obere Zeile: Smp. (unkorr.) in °C untere Zeile: Umkristallisationsmedium, in Klammern das zur Säulenchromatographie verwendete Lösungsmittel, mittels nachfolgender Zahlen bezeichnet: <table border="0" style="margin-left: 20px;"> <tbody> <tr> <td>1 Wasser</td> <td>10 Hexan</td> </tr> <tr> <td>2 Äthanol</td> <td>11 Xylol</td> </tr> <tr> <td>3 Dioxan</td> <td>12 Methylenchlorid</td> </tr> <tr> <td>4 Dimethylformamid</td> <td>13 Chloroform</td> </tr> <tr> <td>5 Tetrachloräthylen</td> <td>14 Ligroin</td> </tr> <tr> <td>6 Chlorbenzol</td> <td>15 Cyclohexan</td> </tr> <tr> <td>7 o-Dichlorbenzol</td> <td>16 Essigester</td> </tr> <tr> <td>8 Trichlorbenzol</td> <td>17 Tetrachlorkohlenstoff</td> </tr> <tr> <td>9 Toluol</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	1 Wasser	10 Hexan	2 Äthanol	11 Xylol	3 Dioxan	12 Methylenchlorid	4 Dimethylformamid	13 Chloroform	5 Tetrachloräthylen	14 Ligroin	6 Chlorbenzol	15 Cyclohexan	7 o-Dichlorbenzol	16 Essigester	8 Trichlorbenzol	17 Tetrachlorkohlenstoff	9 Toluol	
1 Wasser	10 Hexan																		
2 Äthanol	11 Xylol																		
3 Dioxan	12 Methylenchlorid																		
4 Dimethylformamid	13 Chloroform																		
5 Tetrachloräthylen	14 Ligroin																		
6 Chlorbenzol	15 Cyclohexan																		
7 o-Dichlorbenzol	16 Essigester																		
8 Trichlorbenzol	17 Tetrachlorkohlenstoff																		
9 Toluol																			
Spalte VI	Summenformel, Molekulargewicht und Analysendaten: obere Zeile: berechnete Werte; untere Zeile: gefundene Werte																		
Spalte VII	UV.-Absorptionsmaxima (in DMF): linke Zahl: λ_{max} in nm; rechte Zahl: molare Extinktion (eingeklammerte Zahlen: Werte nach « <i>trans</i> »-Umlagerung» gemäss [21])																		
Spalte VIII	Literaturhinweise (nur bei den Zwischenprodukten)																		

Tabelle 1.1

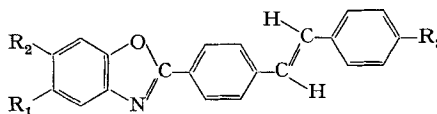
4-(Benzoxazol-2-yl)-stilben-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II			III	IV	V	VI	VII	
	R ₁	R ₂	R ₃					λ	ε · 10 ⁻⁴
11.1 Z1	H	H	H	45,7 18,2	1 N + B	199–199,5 2	C ₂₁ H ₁₅ ON (297,34) C 84,82 H 5,09 N 4,71 C 84,61 H 4,89 N 4,90	350 (350)	6,0 (6,1)
11.2 Z3	CH ₃	H	H	43,4 4,8	1 N	182,5–183 2 (5)	C ₂₂ H ₁₇ ON (311,36) C 84,86 H 5,50 N 4,50 C 84,59 H 5,52 N 4,44	353	6,0
11.3 Z4	H	CH ₃	H	32,1 6,4	5 N	180–180,5 1/4 (5)	C ₂₂ H ₁₇ ON (311,36) C 84,86 H 5,50 N 4,50 C 85,12 H 5,58 N 4,66	354	5,8
11.4 Z14	H	H	CH ₃	48,2 13,5	2 N	126–126,5 2 (5)	C ₂₂ H ₁₇ ON (311,36) C 84,86 H 5,50 N 4,50 C 84,73 H 5,56 N 4,49	346	5,02
11.5 Z5	CH ₃	CH ₃	H	78,0 43,7	1 N	233–233,5 5 (5)	C ₂₈ H ₁₉ ON (325,39) C 84,89 H 5,89 N 4,30 C 84,64 H 5,72 N 4,40	356	5,92
11.6 Z8	<i>t</i> -Bu	H	H	51,0 36,8	1 N	174–174,5 2	C ₂₅ H ₂₃ ON (353,44) C 84,95 H 6,56 N 3,96 C 85,09 H 6,59 N 4,00	353	6,1
11.7 Z9	CH ₃ C–C ₆ H ₅ CH ₃	H	H	36,2 10,6	1 N	144–144,5 2/3 (5)	C ₃₀ H ₂₅ ON (415,51) C 86,71 H 6,06 N 3,37 C 86,75 H 6,05 N 3,40	353	6,0
11.8 Z10	C ₆ H ₅	H	H	55,2 25,7	5 B	236,5–237 5 (5)	C ₂₇ H ₁₉ ON (373,43) C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 86,73 H 5,20 N 3,77	356	6,28
11.9 Z11	H	C ₆ H ₅	H	56,8 8,0	8 N + B	225,5–226 5 (5)	C ₂₇ H ₁₉ ON (373,43) C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 86,63 H 5,09 N 3,74	360	7,0

Tabelle 1.2

4-(Benzoxazol-2-yl)-stilben-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



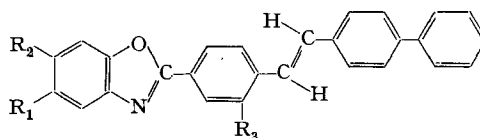
I	II			III	IV	V	VI	VII	
	R ₁	R ₂	R ₃					λ	ε · 10 ⁻⁴
12.1 Z1	H	H	Cl	69,4 19,9	1 B	239–239,5 5 (5)	C ₂₁ H ₁₄ ONCl (331,80) C 76,02 H 4,25 N 4,22 C 75,95 H 4,19 N 4,36	353	6,4
12.2 Z8	<i>t</i> -Bu	H	Cl	71,1 21,6	1 N	228,5–229 5 (5)	C ₂₅ H ₂₂ ONCl (387,91) C 77,41 H 5,72 N 3,61 C 77,37 H 5,76 N 3,68	356	6,44

Tabelle 1.2 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII	
	R ₁	R ₂	R ₃					λ	ε · 10 ⁻⁴
12.3 Z 11	H	C ₆ H ₅	Cl	58,7 10,3	8 N	255–255,5 5 (5)	C ₂₇ H ₁₈ ONCl (407,90) C 79,50 H 4,45 N 3,43 C 79,36 H 4,51 N 3,37	362	7,36
12.4 Z 1	H	H	OCH ₃	52,6 6,1	3 N+B	220,5–222 2/3 (5)	C ₂₂ H ₁₇ O ₂ N (327,36) C 80,71 H 5,23 N 4,28 C 80,46 H 5,38 N 4,20	361	5,6
12.5 Z 8	<i>t</i> -Bu	H	OCH ₃	44,3 28,2	2 N	211–211,5 5 (5)	C ₂₈ H ₂₅ O ₂ N (383,47) C 81,43 H 6,57 N 3,65 C 81,53 H 6,72 N 3,69	364	5,8
12.6 Z 9	CH ₃ C–C ₆ H ₅ CH ₃	H	OCH ₃	53,9 27,8	9 N	197–197,5 5 (5)	C ₃₁ H ₂₇ O ₂ N (445,53) C 83,57 H 6,11 N 3,14 C 83,64 H 6,18 N 3,16	366	6,08
12.7 Z 11	H	C ₆ H ₅	OCH ₃	56,6 6,9	3 N	254–254,5 5	C ₂₈ H ₂₁ O ₂ N (403,46) C 83,35 H 5,25 N 3,47 C 82,93 H 5,36 N 3,33	368	5,64
12.8 Z 11	H	C ₆ H ₅	CH ₃ CH CH ₃	72,5 8,7	9 N+B	196,5–197 2/4	C ₃₀ H ₂₅ ON (415,51) C 86,71 H 6,06 N 3,37 C 86,58 H 6,18 N 3,43	364	6,9

Tabelle 1.3

4-(Benzoxazol-2-yl)-4'-phenyl-stilben-
Derivate:
Herstellungsvorschrift A



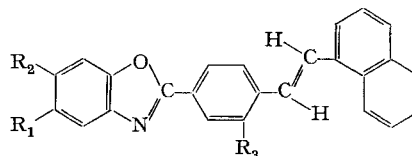
I	II			III	IV	V	VI	VII	
	R ₁	R ₂	R ₃					λ	ε · 10 ⁻⁴
13.1 Z 1	H	H	H	66,2 45,2	6 B	276–276,5 7	C ₂₇ H ₁₉ ON (373,43) C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 86,78 H 5,16 N 3,83	362	7,12
13.2 Z 3	CH ₃	H	H	77,6 44,4	3 N+B	294,5–295 5 (5)	C ₂₈ H ₂₁ ON (387,46) C 86,79 H 5,46 N 3,62 C 86,87 H 5,46 N 3,61	364	7,32
13.3 Z 4	H	CH ₃	H	78,4 20,7	9 N	280–280,5 4	C ₂₈ H ₂₁ ON (387,46) C 86,79 H 5,46 N 3,62 C 86,79 H 5,50 N 3,71	366	6,88
13.4 Z 14	H	H	CH ₃	50,6 13,0	8 N	213–213,5 5 (5)	C ₂₈ H ₂₁ ON (387,46) C 86,79 H 5,46 N 3,62 C 86,55 H 5,46 N 3,82	360	6,12

Tabelle 1.3 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII	
	R ₁	R ₂	R ₃					λ	ε · 10 ⁻⁴
13.5 Z 5	CH ₃	CH ₃	H	82,7 47,3	9 N	306–308 5 (5)	C ₂₉ H ₂₃ ON (401,48) C 86,75 H 5,87 N 3,49 C 86,88 H 5,85 N 3,48	367	7,28
13.6 Z 8	<i>t</i> -Bu	H	H	80,0 34,4	3 N	264–265 4	C ₃₁ H ₂₇ ON (429,53) C 86,68 H 6,34 N 3,26 C 86,83 H 6,11 N 3,29	364	7,40
13.7 Z 9	CH ₃ C–C ₆ H ₅ CH ₃	H	H	77,0 38,2	6 K	238–238,5 5	C ₃₆ H ₂₉ ON (491,60) C 87,95 H 5,94 N 2,85 C 87,90 H 5,84 N 2,75	364	7,12
13.8 Z 10	C ₆ H ₅	H	H	69,0 60,1	6 N + B	294,5–295,5 7	C ₃₃ H ₂₃ ON (449,52) C 88,17 H 5,16 N 3,12 C 88,33 H 5,26 N 3,11	367	7,68
13.9 Z 11	H	C ₆ H ₅	H	70,3 60,5	9 B	284–284,5 7	C ₃₃ H ₂₃ ON (449,52) C 88,17 H 5,16 N 3,12 C 88,28 H 5,04 N 3,19	370	7,84

Tabelle 1.4

4-(Benzoxazol-2-yl)-2',3'-benzostilben-
Derivate:
Herstellungsvorschrift A

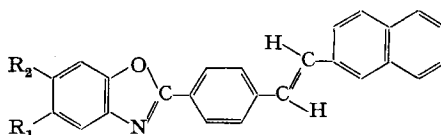


I	II			III	IV	V	VI	VII	
	R ₁	R ₂	R ₃					λ	ε · 10 ⁻⁴
14.1 Z 1	H	H	H	89,0 12,7	8 N + B	165–166 2/3 (5)	C ₂₅ H ₁₇ ON (347,39) C 86,43 H 4,93 N 4,03 C 86,54 H 4,91 N 4,08	359	4,52
14.2 Z 8	<i>t</i> -Bu	H	H	89,4 23,7	8 N	141–141,5 2/3 (5)	C ₂₉ H ₂₅ ON (403,50) C 86,32 H 6,25 N 3,47 C 86,35 H 6,17 N 3,56	360	4,78
14.3 Z 10	C ₆ H ₅	H	H	90,0 7,1	6 B	150,5–151 2/3 (5)	C ₃₁ H ₂₁ ON (423,49) C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,89 H 5,26 N 3,33	363	4,88
14.4 Z 11	H	C ₆ H ₅	H	95,8 9,4	3 N + B	183–183,5 2/3 (5)	C ₃₁ H ₂₁ ON (423,49) C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,98 H 4,81 N 3,35	366	5,36
14.5 Z 14	H	H	CH ₃	95,7 21,4	9 N	168–168,5 5 (5)	C ₂₆ H ₁₉ ON (361,42) C 86,40 H 5,30 N 3,88 C 86,44 H 5,30 N 3,95	357	4,2

Tabelle 1.5

4-(Benzoxazol-2-yl)-3',4'-benzostilben-
Derivate:

Herstellungsvorschrift A

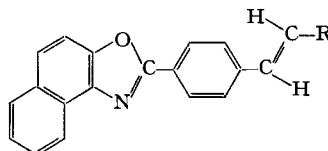


I	II		III	IV	V	VI	VII	
	R ₁	R ₂					λ	ε · 10 ⁻⁴
15.1 Z 1	H	H	65,7 5,7	2 N	225–226 2/3 (5)	C ₂₅ H ₁₇ ON (347,39) C 86,43 H 4,93 N 4,03 C 86,47 H 5,18 N 4,05	299 360	1,8 6,32
15.2 Z 8	<i>t</i> -Bu	H	61,4 10,6	1 N	208–208,5 2/3 (5)	C ₂₉ H ₂₅ ON (403,50) C 86,32 H 6,25 N 3,47 C 86,15 H 6,30 N 3,52	299 363	1,72 6,8
15.3 Z 10	C ₆ H ₅	H	60,2 30,7	8 B	261–261,5 7	C ₃₁ H ₂₁ ON (423,49) C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,87 H 5,06 N 3,39	364	6,96
15.4 Z 11	H	C ₆ H ₆	62,4 19,0	8 N + B	264–265 5	C ₃₁ H ₂₁ ON (423,49) C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,72 H 5,03 N 3,43	370	7,48

Tabelle 1.6

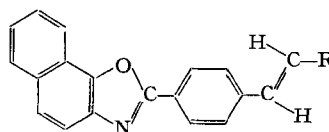
a) 4-(Naph[1',2':4,5]oxazol-2-yl)-stilben-
Derivate:

Herstellungsvorschrift A



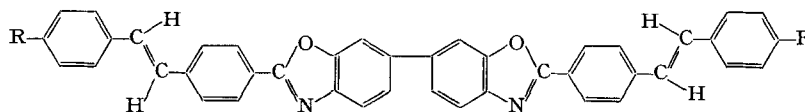
I	II	III	IV	V	VI	VII	
	R					λ	ε · 10 ⁻⁴
16.1 Z 16	C ₆ H ₅	64,5 38,0	9 N	204–204,5 2/3	C ₂₅ H ₁₇ ON (347,39) C 86,43 H 4,39 N 4,03 C 86,69 H 5,15 N 3,98	318 369	2,6 5,96
16.2 Z 16	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	75,5 35,7	9 N + B	222–223 5 (5)	C ₂₅ H ₁₆ ONCl (381,86) C 78,63 H 4,22 N 3,67 C 78,68 H 4,34 N 3,83	319 370	2,76 6,4
16.3 Z 16	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	56,2 18,0	9 B	216–217 5 (5)	C ₂₆ H ₁₉ O ₂ N (377,42) C 82,74 H 5,07 N 3,71 C 82,52 H 5,23 N 3,54	375	6,16
16.4 Z 16	<i>p</i> -Diphenyl	72,7 63,7	7 N + B	259,5–260 7	C ₃₁ H ₂₁ ON (423,49) C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,91 H 5,11 N 3,26	377	7,1
16.5 Z 16	Naphtyl-(1)	72,5 17,1	6 B + N	206,5–207 3 (5)	C ₂₉ H ₁₉ ON (397,45) C 87,63 H 4,82 N 3,52 C 87,88 H 4,99 N 3,60	375	5,52
16.6 Z 16	Naphtyl-(2)	80,5 40,3	9 N	256–256,5 5	C ₂₉ H ₁₉ ON (397,45) C 87,63 H 4,82 N 3,52 C 87,88 H 4,83 N 3,58	322 377	2,24 6,88

b) 4-(Naph[2',1':4,5]oxazol-2-yl)-stilben-Derivat:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
16.7	<i>p</i> -Diphenyl	94,8	9	279–279,5	C ₃₁ H ₂₁ ON (423,49)	374	7,36
Z17		11,9	N	11	C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,83 H 4,99 N 3,22		

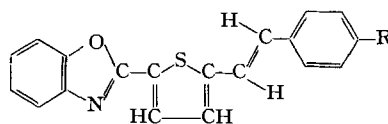
Tabelle 1.7 2,2'-Di-(stilben-4-yl)-6,6'-bi-benzoxazol-Derivate: Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
17.1	H	75,6	6	352–353	C ₄₂ H ₂₈ O ₂ N ₂ (592,66)	373	10,0
Z18		16,8	K	7	C 85,11 H 4,76 N 4,73 C 84,81 H 4,78 N 4,71		
17.2	<i>i</i> -Pr	62,7	6	> 360	C ₄₈ H ₄₀ O ₂ N ₂ (676,82)	377	8,5
Z18		16,6	K	7	C 85,17 H 5,96 N 4,14 C 85,01 H 5,93 N 4,14		

Tabelle 1.8 Thiopen-Analoga

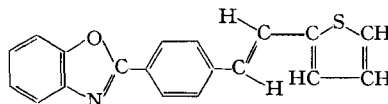
a) 2-(Benzoxazol-2-yl)-5-styryl-thiopen-Derivate:
Herstellungsvorschrift D



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
18.1	H	75,0	10	166,5–167	C ₁₉ H ₁₃ ONS (303,38)	383	4,68
Z15		2,6	N	2 (5)	C 75,22 H 4,32 N 4,62 C 75,33 H 4,41 N 4,50		
18.2	C ₆ H ₅	75,0	7	222,5–223	C ₂₅ H ₁₇ ONS (379,48)	394	5,84
Z15		24,2	N + S	5	C 79,13 H 4,52 N 3,69 C 78,74 H 4,50 N 3,70		

b) β -(Thien-2-yl)-4-(benzoxazol-2-yl)-styrol:

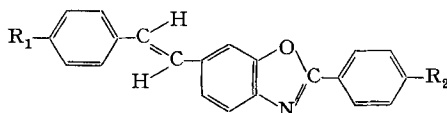
Herstellungsvorschrift A



18.3	—	44,2	9	216–216,5	C ₁₉ H ₁₃ ONS (303,38)	364	5,5
Z1		17,8	B + N	2	C 75,22 H 4,32 N 4,62 C 75,22 H 4,38 N 4,57		

Tabelle 2.1

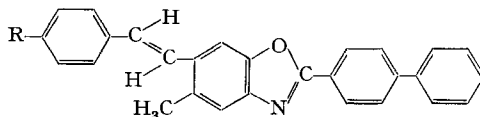
6-Styryl-benzoxazol-2-yl-Derivate:
Herstellungsvorschrift C



I	II R ₁	R ₂	III	IV	V	VI	VII λ	ε · 10 ⁻⁴
21.1 Z 2	H	H	77,6 10,2	1 N	146–146,5 2 (5)	C ₂₁ H ₁₅ ON (297,34) C 84,82 H 5,09 N 4,71 C 84,87 H 5,24 N 4,55	344	4,6
21.2 Z 7	H	<i>t</i> -Bu	77,3 17,8	1 N	141–141,5 2 (5)	C ₂₅ H ₂₃ ON (353,44) C 84,95 H 6,56 N 3,96 C 84,76 H 6,68 N 4,00	348	4,96
21.3 Z 12	H	C ₆ H ₅	67,5 12,9	5 N	203–203,5 5 (5)	C ₂₇ H ₁₉ ON (373,43) C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 86,72 H 5,01 N 3,49	355	5,75
21.4 Z 2	C ₆ H ₅	H	97,0 12,1	3 N	215–216 5 (5)	C ₂₇ H ₁₉ ON (373,43) C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 86,85 H 5,22 N 3,75	357	6,2
21.5 Z 7	C ₆ H ₅	<i>t</i> -Bu	92,1 6,3	2 N	199,5–200 5 (5)	C ₃₁ H ₂₇ ON (429,53) C 86,68 H 6,34 N 3,26 C 86,72 H 6,38 N 3,21	360	6,6
21.6 Z 12	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	87,5 4,1	9 B	289–289,5 6 (6)	C ₃₃ H ₂₃ ON (449,52) C 88,17 H 5,16 N 3,12 C 87,98 H 5,19 N 3,15	365	7,04
21.7 Z 6	OCH ₃	Cl	51,4 11,6	5 N	199–199,5 5	C ₂₂ H ₁₆ O ₂ NCl (361,83) C 73,03 H 4,46 N 3,87 C 73,16 H 4,51 N 3,90	358	4,7
21.8 Z 12	OCH ₃	C ₆ H ₅	60,5 21,3	9 N	232–232,5 2/3 (5)	C ₂₈ H ₂₁ O ₂ N (403,46) C 83,35 H 5,25 N 3,47 C 83,23 H 5,12 N 3,45	295 364	2,12 5,36

Tabelle 2.2

2-(*p*-Diphenyl)-5-methyl-6-styryl-
benzoxazol-Derivate:
Herstellungsvorschrift C

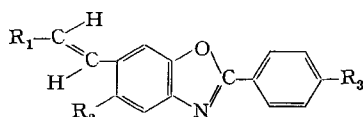


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	ε · 10 ⁻⁴
22.1 Z 13	H	74,4 12,4	3 N	179,5–180,5 2/3 (5)	C ₂₈ H ₂₁ ON (387,46) C 86,79 H 5,46 N 3,62 C 86,59 H 5,53 N 3,63	294 357	2,08 4,84
22.2 Z 13	Cl	66,4 12,3	5 K	200–201 2 (5)	C ₂₈ H ₂₀ ONCl (421,93) C 79,71 H 4,78 N 3,32 C 79,95 H 4,61 N 3,40	293 360	2,28 5,24
22.3 Z 13	OCH ₃	52,6 20,1	5 B	191,5–192 10/11 (5)	C ₂₈ H ₂₃ O ₂ N (417,48) C 83,43 H 5,55 N 3,36 C 83,35 H 5,81 N 3,29	294 365	2,6 4,88
22.4 Z 13	C ₆ H ₅	100 20,8	9 N+B	259–259,5 4 (5)	C ₃₄ H ₂₅ ON (463,55) C 88,09 H 5,44 N 3,02 C 87,79 H 5,48 N 3,06	303 368	2,2 5,95

Tabelle 2.3

2-Phenyl-6-benzostyryl-benzoxazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift C

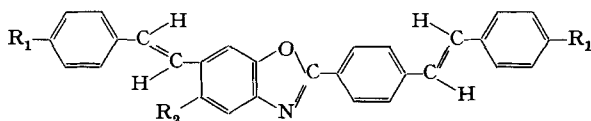


I	II R ₁	R ₂	R ₃	III	IV	V	VI	VII λ	ε · 10 ⁻⁴
23.1 Z13	Naphtyl-(1)	CH ₃	C ₆ H ₅	85,0 20,1	10 S	202,5–203 (5)	C ₃₂ H ₂₃ ON (437,51) C 87,84 H 5,30 N 3,20 C 87,59 H 5,41 N 3,35	305 365	1,86 4,6
23.2 Z13	Naphtyl (2)	CH ₃	C ₆ H ₅	78,6 8,2	9 B + N	228–228,5 2/3 (5)	C ₃₂ H ₂₃ ON (437,51) C 87,84 H 5,30 N 3,20 C 87,56 H 5,44 N 3,30	302 366	2,84 5,36
23.3 Z12	Naphtyl-(2)	H	C ₆ H ₅	76,7 15,3	9 K	248–249 5 (5)	C ₃₁ H ₂₁ ON (423,49) C 87,91 H 5,00 N 3,31 C 87,75 H 4,86 N 3,45	300 365	2,6 6,68
23.4 Z7	Naphtyl-(2)	H	<i>t</i> -Bu	100 17,4	2 K	185,5–186 2/3 (5)	C ₂₉ H ₂₅ ON (403,50) C 86,32 H 6,25 N 3,47 C 86,27 H 6,22 N 3,53	297 357	2,12 6,0

Tabelle 2.4

4-(6-Styryl-benzoxazol-2-yl)-stilben-Derivate:

Herstellungsvorschrift C

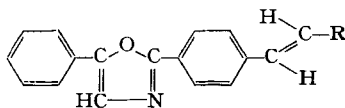


I	II R ₁	R ₂	III	IV	V	VI	VII λ	ε · 10 ⁻⁴
24.1 Z4	H	H	22,0 2	9 N	260–260,5 5 (5)	C ₂₉ H ₂₁ ON (399,47) C 87,19 H 5,30 N 3,51 C 87,04 H 5,32 N 3,71	372	7,36
24.2 Z5	H	CH ₃	43,5 8,7	9 N	222–223 2/3 (5)	C ₃₀ H ₂₃ ON (413,49) C 87,14 H 5,61 N 3,39 C 87,12 H 5,62 N 3,49	325 376	2,54 6,66
24.3 Z5	C ₆ H ₅	CH ₃	90,5 19,1	10 N	296,5–298,5 7	C ₄₂ H ₃₁ ON (565,68) C 89,17 H 5,52 N 2,48 C 88,96 H 5,70 N 2,64	387	8,4

Tabelle 3.1

2-(Stilben-4-yl)-5-phenyl-oxazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	ε · 10 ⁻⁴
31.1 Z19	C ₆ H ₅	76,8 25,0	3 N + B	156–156,5 2	C ₂₃ H ₁₇ ON (323,37) C 85,42 H 5,30 N 4,33 C 85,51 H 5,27 N 4,35	291 358	1,12 5,52
31.2 Z19	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	88,5 56,0	8 N	204–205 5	C ₂₃ H ₁₆ ONCl (357,84) C 77,20 H 4,51 N 3,91 C 77,14 H 4,56 N 3,86	293 361	1,16 5,8

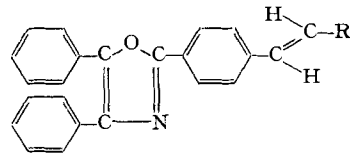
Tabelle 3.1 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
31.3 Z 19	<i>p</i> -Isopropylphenyl	86,5 49,3	2 B	142–142,5 2	C ₂₈ H ₂₉ ON (365,45) C 85,45 H 6,34 N 3,83 C 85,33 H 6,19 N 3,98	362	5,76
31.4 Z 19	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	86,0 53,3	8 N	191,5–192,5 5	C ₂₄ H ₁₉ O ₂ N (353,40) C 81,56 H 5,42 N 3,96 C 81,39 H 5,47 N 3,83	367	5,98
31.5 Z 19	<i>p</i> -Diphenyl	80,1 51,0	9 N + B	230–230,5 5	C ₂₉ H ₂₁ ON (399,47) C 87,19 H 5,30 N 3,51 C 87,29 H 5,35 N 3,27	370	6,84
31.6 Z 19	Naphtyl-(1)	88,0 7,4	9 N	169–169,5 11	C ₂₇ H ₁₉ ON (373,43) C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 87,09 H 5,25 N 3,70	366	5,0
31.7 Z 19	Naphtyl-(2)	89,0 63,3	8 B	214,5–215 11	C ₂₇ H ₁₉ ON (373,43) C 86,84 H 5,13 N 3,75 C 87,02 H 5,28 N 3,87	280 303 368	1,6 1,76 6,64

Tabelle 3.2

2-(Stilben-4-yl)-4,5-di-phenyl-oxazol-
Derivate:

Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
32.1 Z 20	C ₆ H ₅	85,1 61,0	3 N	181,5–182 5	C ₂₉ H ₂₁ ON (399,47) C 87,19 H 5,30 N 3,51 C 87,36 H 5,32 N 3,69	357	5,02
32.2 Z 20	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	84,0 44,3	9 K	206–207 5	C ₂₉ H ₂₀ ONCl (433,94) C 80,27 H 4,65 N 3,23 C 80,02 H 4,55 N 3,31	358	5,32
32.3 Z 20	<i>o,p</i> -C ₆ H ₃ Cl ₂	55,6 3,4	9 N	171,5–172 2	C ₂₉ H ₁₉ ONCl ₂ (468,38) C 74,37 H 4,09 N 2,99 C 74,40 H 4,19 N 3,15	361	4,86
32.4 Z 20	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	69,0 40,0	9 N	182,5–183 5	C ₃₀ H ₂₃ O ₂ N (429,49) C 83,89 H 5,40 N 3,26 C 84,01 H 5,52 N 3,16	365	5,5
32.5 Z 20	<i>p</i> -Diäthylamino-phenyl	82,7 36,3	11 K	198,5–199 2/3	C ₃₃ H ₃₀ O ₂ N ₂ (470,59) C 84,22 H 6,43 N 5,95 C 84,23 H 6,34 N 5,85	284 326 407	1,54 1,88 5,4
32.6 Z 20	<i>p</i> -Diphenyl	92,5 79,3	9 N + B	255–255,5 5	C ₃₅ H ₂₅ ON (475,56) C 88,39 H 5,30 N 2,95 C 88,69 H 5,43 N 3,01	369	6,64

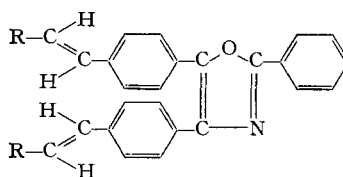
Tabelle 3.2 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
32.7 Z 20	Naphtyl-(1)	87,1 32,0	6 N	159,5–160 2/3	$C_{33}H_{23}ON$ (449,52) C 88,17 H 5,16 N 3,12 C 88,22 H 5,05 N 3,10	280 366	1,54 4,84
32.8 Z 20	Naphtyl-(2)	86,2 65,0	9 N	202–202,5 5	$C_{33}H_{22}ON$ (449,52) C 88,17 H 5,16 N 3,12 C 88,07 H 5,23 N 3,09	285 368	2,44 5,88
32.9 Z 20	α -Thienyl	80,9 54,3	8 N	186–186,5 2/3	$C_{27}H_{19}ONS$ (405,52) C 79,97 H 4,72 N 3,45 C 79,73 H 4,94 N 3,44	370	5,3

Tabelle 3.3

2-Phenyl-4,5-di-(stilben-4-yl)-oxazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

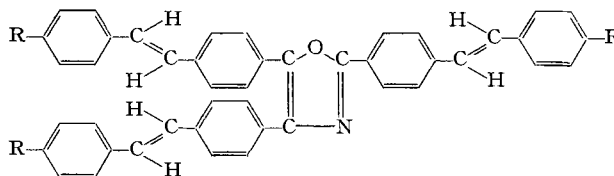


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
33.1 Z 21	C_6H_5	70,1 22,3	10 N	233–233,5 11	$C_{37}H_{27}ON$ (501,59) C 88,59 H 5,43 N 2,79 C 88,46 H 5,64 N 2,79	330	6,16
33.2 Z 21	<i>p</i> -Diphenyl	93,6 30,0	10 K	319–319,5 5	$C_{49}H_{35}ON$ (563,83) C 90,01 H 5,40 N 2,14 C 90,04 H 5,53 N 1,93	345	9,2
33.3 Z 21	Naphtyl-(1)	88,5 55,2	7 N	242,5–243 11	$C_{45}H_{31}ON$ (601,75) C 89,82 H 5,19 N 2,33 C 89,91 H 5,39 N 2,22	350	6,28

Tabelle 3.4

2,4,5-Tri-(stilben-4-yl)-oxazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
34.1 Z 22	H	88,9 20,0	7 N	239,5–242 5	$C_{45}H_{33}ON$ (603,77) C 89,52 H 5,51 N 2,32 C 89,22 H 5,61 N 2,38	356	7,84
34.2 Z 22	C_6H_5	93,0 48,3	7 N	274–275 5	$C_{63}H_{45}ON$ (832,06) C 90,94 H 5,45 N 1,68 C 91,04 H 5,58 N 1,84	364	10,9

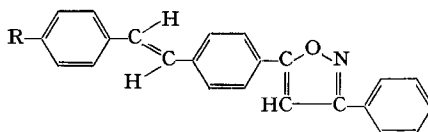
Tabelle 3.5. Herstellung von 32.6 unter verschiedenen Bedingungen
Herstellungsvorschrift E

Alkaliverbindung		Reaktionszeit in Min.	Temperatur in °C	Roh-Produkt		Rein-Produkt
Formel	g			Ausbeute in %	Smp. in °C	Ausbeute in %
LiNH ₂	6,9	60	140–145	64	228 –235	40,0
NaOH	12,0	120	120–125	75,2	239 –244	54,0
NaNH ₂	11,7	120	90– 95	76,6	249 –251	68,3
NaOCH ₃	16,2	90	60– 65	69,2	249 –249,5	62,4
NaOCH ₃	16,2	60	90– 95	95,2	253,5–254	86,8
KOH + 10% H ₂ O	12,5	300	25	84,3	252 –252,5	75,0
KOH + 10% H ₂ O	12,5	120	35– 40	91,0	253 –253,5	83,5
KOH + 10% H ₂ O	12,5	30	60– 65	92,5	254 –254,5	88,4
KOH + 10% H ₂ O	12,5	60	90– 95	89,4	254 –254,5	85,2
KOC(CH ₃) ₃	8,41	120	25	93,4	253,5–254	89,3
RbOH, 2H ₂ O	10,0	90	60– 65	86,8	254 –254,5	81,3
CsOH, H ₂ O	10,0	90	60– 65	90,2	253,5–254	83,5

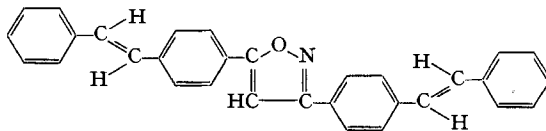
Tabelle 3.6

a) 3-Phenyl-5-(stilben-4-yl)-isoxazol-
Derivate:

Herstellungsvorschrift A



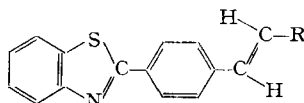
I	II R	III	IV	VI	VI	VII λ	ε · 10 ⁻⁴
36.1 Z 23	H	65,5 22,5	1 N	210,5–211 5	C ₂₃ H ₁₇ ON (323,37) C 85,42 H 5,30 N 4,33 C 85,18 H 5,14 N 4,22	339	5,4
36.2 Z 23	C ₆ H ₅	66,0 48,1	8 N + B	300,5–301 7	C ₂₉ H ₂₁ ON (399,47) C 87,19 H 5,30 N 3,51 C 87,08 H 5,16 N 3,48	353	6,79

b) 3,5-Di-(stilben-4-yl)-isoxazol:
Herstellungsvorschrift A

36.3 Z 24	—	80,0 46,0	1 B	311–314 7	C ₃₁ H ₂₃ ON (425,50) C 87,50 H 5,45 N 3,29 C 87,78 H 5,33 N 3,36	342	9,6
--------------	---	--------------	--------	--------------	---	-----	-----

Tabelle 4.1

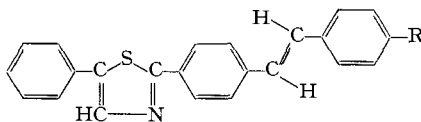
4-(Benzthiazol-2-yl)-stilben-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
41.1 Z 25	C_6H_5	80,6 33,8	3 K	231–231,5 4 (5)	$C_{21}H_{15}NS$ (313,43) C 80,48 H 4,82 N 4,47 C 80,39 H 4,98 N 4,49	357	5,7
41.2 Z 25	<i>p</i> - C_6H_4Cl	82,8 48,3	8 B+N	263,5–264 5	$C_{21}H_{14}NSCl$ (347,87) C 72,51 H 4,06 N 4,03 C 72,60 H 4,01 N 3,95	358	6,08
41.3 Z 25	<i>p</i> - $C_6H_4OCH_3$	90,8 52,4	9 B+N	244,5–245 5	$C_{22}H_{17}ONS$ (343,45) C 76,94 H 4,99 N 4,08 C 76,61 H 5,01 N 4,11	368	5,52
41.4 Z 25	<i>p</i> -Diphenyl	88,0 65,6	9 B	299–300 7	$C_{27}H_{19}NS$ (389,52) C 83,26 H 4,92 N 3,60 C 83,33 H 4,79 N 3,41	367	6,2
41.5 Z 25	Naphtyl-(1)	92,5 26,4	6 N	145,5–146 2/3	$C_{25}H_{17}NS$ (363,48) C 82,61 H 4,71 N 3,85 C 82,67 H 4,75 N 3,90	365	4,52
41.6 Z 25	Naphtyl-(2)	80,5 40,8	5 B+N	249,5–250 5	$C_{25}H_{17}NS$ (363,48) C 82,61 H 4,71 N 3,85 C 82,38 H 4,81 N 3,92	300 367	1,68 6,16

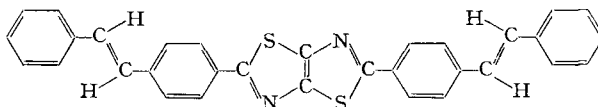
Tabelle 4.2

a) 2-(Stilben-4-yl)-5-phenyl-thiazol-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
42.1 Z 26	H	87,3 46,5	9 B	210–210,5 11	$C_{23}H_{17}NS$ (339,46) C 81,38 H 5,05 N 4,13 C 81,45 H 5,17 N 3,89	369	5,44
42.2 Z 26	C_6H_5	93,5 50,1	7 B	279–281 11	$C_{29}H_{21}NS$ (415,56) C 83,82 H 5,09 N 3,37 C 83,97 H 5,30 N 3,23	380	6,8

b) 2,5-Bis-(stilben-4-yl)-
thiazolo[5,4-d]-thiazol:
Herstellungsvorschrift A

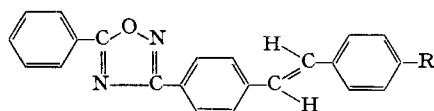


42.3 Z 27	—	75,2 21,0	7 B	> 400 7	$C_{32}H_{22}N_2S_2$ (498,67) C 77,08 H 4,45 N 5,62 C 77,06 H 4,22 N 5,66	unlöslich	
--------------	---	--------------	--------	------------	---	-----------	--

Tabelle 5.1

3-(Stilben-4-yl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift C

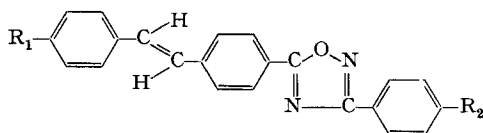


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
51.1	H	70,2	2	159–159,5	$C_{22}H_{16}ON_2$ (324,36)	328	4,62
Z 28		28,3	N	2	C 81,46 H 4,97 N 8,64 C 81,51 H 4,91 N 8,78		
51.2	C_6H_5	75,0	1	228–228,5	$C_{28}H_{20}ON_2$ (400,46)	346	6,0
Z 28		45,0	N	5	C 83,97 H 5,03 N 7,00 C 84,20 H 5,15 N 6,77		

Tabelle 5.2

5-(Stilben-4-yl)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

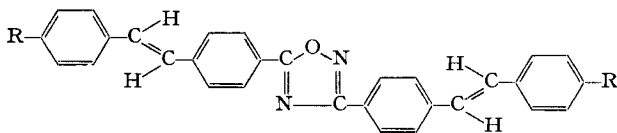


I	II R ₁	R ₂	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
52.1	H	H	54,2	1	144–144,5	$C_{22}H_{16}ON_2$ (324,36)	338	4,86
Z 29			12,3	N	2	C 81,46 H 4,97 N 8,64 C 81,67 H 5,05 N 8,78		
52.2	C_6H_5	H	70,0	6	230–230,5	$C_{28}H_{20}ON_2$ (400,46)	354	5,92
Z 29			31,1	B	11	C 83,97 H 5,03 N 7,00 C 83,97 H 5,10 N 7,02		
52.3	H	CH_3	71,0	1	158–159	$C_{28}H_{18}ON_2$ (338,39)	338	4,86
Z 30			16,5	N	2	C 81,63 H 5,36 N 8,28 C 81,41 H 5,39 N 8,31		
52.4	C_6H_5	CH_3	90,0	6	294.5–295	$C_{30}H_{22}ON_2$ (414,48)	356	5,12
Z 30			15,7	K	11	C 84,03 H 5,35 N 6,76 C 84,13 H 5,31 N 6,66		

Tabelle 5.3

3,5-Di-(stilben-4-yl)-1,2,4-oxadiazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift C

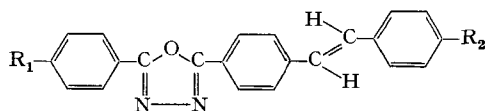


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
53.1	H	64,5	8	246,5–247	$C_{30}H_{22}ON_2$ (426,49)	337	8,88
Z 30		21,1	N	5	C 84,48 H 5,20 N 6,57 C 84,61 H 5,25 N 6,53		
53.2	C_6H_5	91,7	9	329–330	$C_{42}H_{30}ON_2$ (578,68)	357	11,35
Z 30		19,0	B	7	C 87,17 H 5,23 N 4,84 C 87,14 H 5,28 N 4,79		

Tabelle 6.1

2-(Stilben-4-yl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

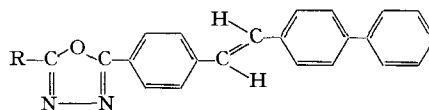


I	II R ₁	R ₂	III	IV	V	VI	VII λ	ε · 10 ⁻⁴
61.1 Z 31	H	H	50,6 16,7	2 N	168,5–169,5 2	C ₂₂ H ₁₆ ON ₂ (324,36) C 81,46 H 4,97 N 8,64 C 81,29 H 5,25 N 8,89 C 82,07 H 6,27 N 7,47	343	5,42
61.2 Z 32	<i>t</i> -Bu	H	59,4 37,3	1 N	166–167 2	C ₂₆ H ₂₄ ON ₂ (380,47) C 82,07 H 6,36 N 7,36 C 82,00 H 6,27 N 7,47	344	5,72
61.3 Z 33	C ₆ H ₅	H	72,5 40,0	1 N	227–228 5	C ₂₈ H ₂₀ ON ₂ (400,46) C 83,97 H 5,03 N 7,00 C 83,93 H 5,06 N 7,07	348	6,44
61.4 Z 31	H	Cl	64,0 12,8	3 N	209,5–210 5 (5)	C ₂₂ H ₁₅ ON ₂ Cl (358,83) C 73,64 H 4,21 N 7,81 C 73,54 H 4,23 N 7,78	344	5,72
61.5 Z 32	<i>t</i> -Bu	Cl	67,0 44,9	1 B + N	217,5–219 5	C ₂₆ H ₂₃ ON ₂ Cl (414,94) C 75,26 H 5,59 N 6,75 C 75,20 H 5,67 N 6,88	346	6,12
61.6 Z 33	C ₆ H ₅	Cl	78,4 57,1	2 N	250–251 7	C ₂₈ H ₁₉ ON ₂ Cl (434,93) C 77,33 H 4,40 N 6,44 C 77,10 H 4,63 N 6,50	350	6,68
61.7 Z 31	H	OCH ₃	58,1 13,0	9 N	176 5 (5)	C ₂₃ H ₁₈ O ₂ N ₂ (354,39) C 77,95 H 5,12 N 7,91 C 77,74 H 5,15 N 7,91	354	5,04
61.8 Z 32	<i>t</i> -Bu	OCH ₃	65,7 31,2	9 B + N	190,5–191 5	C ₂₇ H ₂₆ O ₂ N ₂ (410,49) C 79,00 H 6,38 N 6,83 C 79,18 H 6,24 N 6,81	355	5,2
61.9 Z 33	C ₆ H ₅	OCH ₃	56,6 21,4	8 N	246–246,5 7	C ₂₉ H ₂₂ O ₂ N ₂ (430,48) C 80,90 H 5,15 N 6,51 C 81,14 H 5,16 N 6,59	358	6,08

Tabelle 6.2

2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-5-phenyl- bzw. -5-(thien-2-yl)-1,3,4-oxadiazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

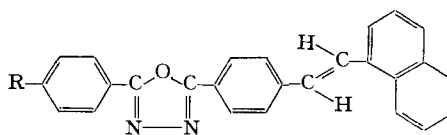


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	ε · 10 ⁻⁴
62.1 Z 31	C ₆ H ₅	84,0 28,5	5 N	217–217,5 5	C ₂₈ H ₂₀ ON ₂ (400,46) C 83,97 H 5,03 N 7,00 C 83,96 H 5,15 N 6,94	357	6,56
62.2 Z 32	<i>p</i> -(<i>t</i> -Butyl)-phenyl	88,4 47,5	8 N	235–235,5 5	C ₃₂ H ₂₈ ON ₂ (456,56) C 84,18 H 6,18 N 6,14 C 83,98 H 6,25 N 6,13	357	6,6
62.3 Z 33	<i>p</i> -Diphenyl	88,5 73,8	8 B	286,5–287 7	C ₃₄ H ₂₄ ON ₂ (476,55) C 85,69 H 5,08 N 5,88 C 85,99 H 4,83 N 5,83	360	7,35
62.4 Z 36		63,5 43,8	9 N + B	288–288,5 7	C ₃₂ H ₂₂ ON ₂ S (482,61) C 79,64 H 4,60 N 5,80 C 79,82 H 4,89 N 5,91	371	7,65

Tabelle 6.3

2-(2',3'-Benzostilben-4-yl)-5-phenyl-
1,3,4-oxadiazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

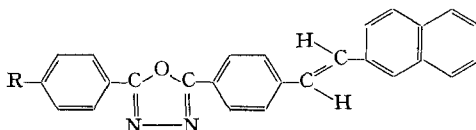


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
63.1 Z 31	H	85,4 20,8	9 N	188,5–189,5 5	$C_{28}H_{18}ON_2$ (374,42) C 83,40 H 4,85 N 7,48 C 83,40 H 4,97 N 7,55	353	3,55
63.2 Z 32	<i>t</i> -Bu	71,5 12,5	5 N	164,5–165,5 5	$C_{30}H_{26}ON_2$ (430,52) C 83,69 H 6,09 N 6,51 C 83,52 H 5,99 N 6,53	351	3,48
63.3 Z 33	C_6H_5	79,0 20,5	9 N	218,5–219 2/4 (12/13)	$C_{32}H_{22}ON_2$ (450,51) C 85,31 H 4,92 N 6,22 C 85,29 H 5,13 N 6,17	356	5,04

Tabelle 6.4

2-(3',4'-Benzostilben-4-yl)-5-phenyl-
1,3,4-oxadiazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

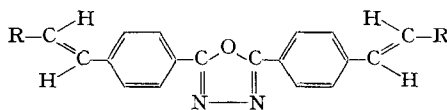


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
64.1 Z 31	H	66,3 17,1	5 N	200,5–202 7	$C_{28}H_{18}ON_2$ (374,42) C 83,40 H 4,85 N 7,48 C 83,57 H 5,00 N 7,47	298 354	2,32 6,0
64.2 Z 32	<i>t</i> -Bu	69,9 39,1	3 N	219–219,5 5	$C_{30}H_{26}ON_2$ (430,52) C 83,69 H 6,09 N 6,51 C 83,99 H 6,05 N 6,63	299 355	2,48 6,28
64.3 Z 33	C_6H_5	71,0 46,3	3 N + B	265–265,5 7	$C_{32}H_{22}ON_2$ (450,51) C 85,31 H 4,92 N 6,22 C 85,31 H 4,98 N 6,30	357	7,08

Tabelle 6.5

2,5-Di-(stilben-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-
Derivate

Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
65.1 Z 37	C_6H_5	85,9 56,7	8 B	279–280 7	$C_{30}H_{22}ON_2$ (426,49) C 84,48 H 5,20 N 6,57 C 84,25 H 5,28 N 6,51	360	8,45
65.2 Z 37	<i>p</i> - C_6H_4Cl	88,2 41,3	8 N	310–311 7	$C_{30}H_{20}ON_2Cl_2$ (495,41) C 72,74 H 4,07 N 5,65 C 72,66 H 4,23 N 5,79	362	8,6

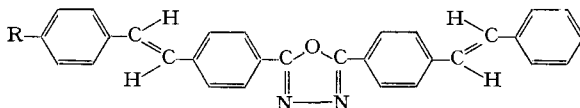
Tabelle 6.5 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
65.3 Z 37	<i>p</i> -Isopropyl-phenyl	91,6 7,8	1 K	285–286,5 11 (5)	$C_{36}H_{39}ON_2$ (510,65) C 84,67 H 6,71 N 5,49 C 84,82 H 6,71 N 5,73	365	8,84
65.4 Z 37	<i>p</i> - $C_6H_4OCH_3$	83,0 37,1	5 N+B	310–311 7	$C_{32}H_{26}O_3N_2$ (486,54) C 78,99 H 5,39 N 5,76 C 79,12 H 5,63 N 5,87	373	8,6
65.5 Z 37	<i>p</i> -Diphenyl	93,6 49,4	8 N	371–372,5 8	$C_{42}H_{30}ON_2$ (578,68) C 87,17 H 5,23 N 4,84 C 86,91 H 5,30 N 4,81	unlöslich	
65.6 Z 37	Naphtyl-(1)	92,5 20,5	6 N	255–255,5 11 (12)	$C_{35}H_{26}ON_2$ (526,60) C 86,66 H 4,98 N 5,32 C 86,76 H 5,19 N 5,24	372	7,76
65.7 Z 37	Naphtyl-(2)	92,0 36,8	8 N+B	334–335 7	$C_{35}H_{26}ON_2$ (526,60) C 86,66 H 4,98 N 5,32 C 86,65 H 5,15 N 5,28	371	9,5
65.8 Z 37	α -Thienyl	94,0 57,6	6 B+N	272,5–273,5 7	$C_{26}H_{16}ON_2S_2$ (438,57) C 71,21 H 4,14 N 6,39 C 71,13 H 4,09 N 6,55	373	7,4

Tabelle 6.6

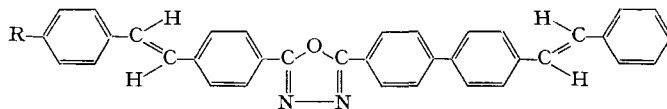
2,5-Di-(stilben-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
66.1 Z 34	H	84,9 55,4	8 B	278 7	$C_{30}H_{22}ON_2$ (426,49) C 84,48 H 5,20 N 6,57 C 84,52 H 5,18 N 6,53	360	8,35
66.2 Z 34	Cl	73,8 43,5	3 B+N	289–290 5	$C_{30}H_{21}ON_2Cl$ (460,96) C 78,17 H 4,59 N 6,08 C 78,04 H 4,46 N 5,99	361	8,48
66.3 Z 34	C_6H_5	90,9 62,8	8 B	305–306 7	$C_{36}H_{26}ON_2$ (502,58) C 86,03 H 5,31 N 5,57 C 85,74 H 5,18 N 5,63	unlöslich	

Tabelle 6.7 2-(4'-styryl-di-phenyl-4-yl)-5-(stilben-4-yl)-1,3,4-oxadiazol-Derivate: Herstellungsvorschrift A

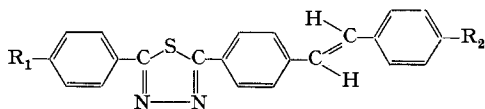


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
67.1 Z 35	H	85,6 25,8	8 N	309–310 7	$C_{36}H_{26}ON_2$ (502,58) C 86,03 H 5,21 N 5,57 C 86,03 H 5,25 N 5,64	356	9,9
67.2 Z 35	C_6H_5	86,5 31,2	8 N	375–376 7	$C_{42}H_{30}ON_2$ (578,68) C 87,17 H 5,23 N 4,84 C 87,21 H 5,47 N 4,78	unlöslich	

Tabelle 7.1

2-(Stilben-4-yl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A



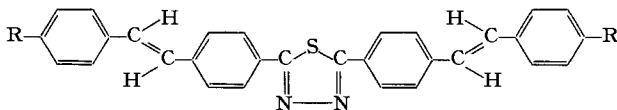
I	II		III	IV	V	VI	VII	
	R ₁	R ₂					λ	ε · 10 ⁻⁴
71.1 Z 38	H	H	84,7 61,8	3 B + N	227 5	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ S (340,45) C 77,62 H 4,74 N 8,23 C 77,50 H 4,84 N 8,33	357	5,16
71.2 Z 38	H	C ₆ H ₅	91,3 69,7	6 N	320–320,5 7	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ S (416,55) C 80,74 H 4,84 N 6,73 C 80,62 H 4,77 N 6,70	367	6,48
71.3 Z 39	C ₆ H ₅	H	93,3 57,7	6 N	317–318 7	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ S (416,55) C 80,74 H 4,84 N 6,73 C 80,56 H 4,97 N 6,57	360	6,2
71.4 Z 39	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	95,0 61,8	10 N	371–373 7	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ S (492,64) C 82,89 H 4,91 N 5,69 C 82,86 H 5,07 N 5,49	373	7,5

Tabelle 7.2 2,5-Di-(stilben-4-yl)-1,3,4-thiadiazol-Derivate:

72.1,

72.3: Herstellungsvorschrift A

72.2: Herstellungsvorschrift C

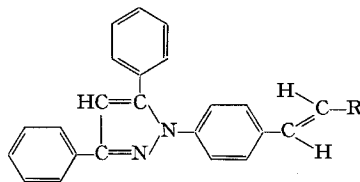


I	II		III	IV	V	VI	VII	
	R						λ	ε · 10 ⁻⁴
72.1 Z 40	H		93,2 49,8	5 N + B	361–362 7	C ₃₀ H ₂₂ N ₂ S (442,58) C 81,42 H 5,01 N 6,33 C 81,14 H 5,00 N 6,28	284 374	2,15 8,0
72.2 Z 40	OCH ₃		83,5 44,6	6 B	300–300,5 7	C ₃₂ H ₂₆ O ₂ N ₂ S (502,64) C 76,46 H 5,21 N 5,57 C 76,75 H 5,36 N 5,50	unlöslich	
72.3 Z 40	C ₆ H ₅		94,9 44,4	10 B	> 400 8	C ₄₂ H ₃₀ N ₂ S (594,78) C 84,81 H 5,08 N 4,71 C 84,76 H 5,19 N 4,79	unlöslich	

Tabelle 8.1

1-(Stilben-4-yl)-3,5-di-phenyl-pyrazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

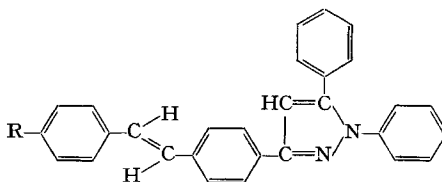


I	II		III	IV	V	VI	VII	
	R						λ	ε · 10 ⁻⁴
81.1 Z 41	H		89,8 6,0	1 N	164,5–165 14 (9)	C ₂₉ H ₂₂ N ₂ (398,48) C 87,40 H 5,57 N 7,03 C 87,23 H 5,64 N 7,02	329	4,06
81.2 Z 41	C ₆ H ₅		99 3,4	1 N	212–213 10/11	C ₃₅ H ₂₆ N ₂ (474,57) C 88,57 H 5,52 N 5,90 C 88,24 H 5,54 N 5,94	343	5,36

Tabelle 8.2

3-(Stilben-4-yl)-1,5-di-phenyl-pyrazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

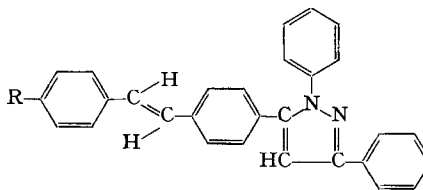


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
82.1 Z 42	H	93,0 4,5	1 N	216-216,5 10/11	$C_{29}H_{22}N_2$ (398,48) C 87,40 H 5,57 N 7,03 C 87,20 H 5,72 N 7,01	336	5,54
82.2 Z 42	C_6H_5	17 1	1 K	277,5-278 11	$C_{35}H_{26}N_2$ (474,57) C 88,57 H 5,52 N 5,90 C 88,68 H 5,49 N 5,83	351	6,96

Tabelle 8.3

5-(Stilben-4-yl)-1,3-di-phenyl-pyrazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

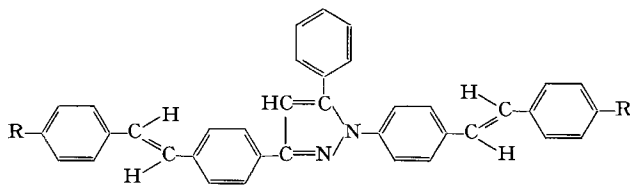


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
83.1 Z 43	H	90 5	1 N	163,5-164 10 (9)	$C_{29}H_{22}N_2$ (398,48) C 87,40 H 5,57 N 7,03 C 87,17 H 5,72 N 7,14	327	3,96
83.2 Z 43	C_6H_5	95,7 5,5	2 N+B	208,5-209 2/4	$C_{35}H_{26}N_2$ (474,57) C 88,57 H 5,52 N 5,90 C 88,74 H 5,59 N 5,78	345	5,8

Tabelle 8.4

1,3-Di-(stilben-4-yl)-5-phenyl-pyrazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

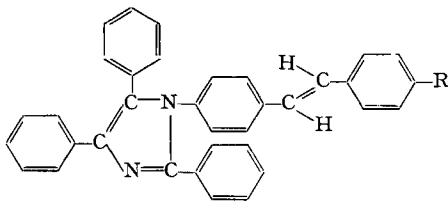


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
84.1 Z 44	H	68,7 1,6	1 K	236-237 11	$C_{37}H_{28}N_2$ (500,61) C 88,77 H 5,64 N 5,60 C 88,28 H 5,62 N 5,64	340	7,68
84.2 Z 44	C_6H_5	80,9 1,2	6 N	318-319 11	$C_{49}H_{36}N_2$ (652,84) C 90,15 H 5,56 N 4,29 C 89,60 H 5,65 N 4,47	358	10,1

Tabelle 9.1

1-(Stilben-4-yl)-2,4,5-triphenyl-imidazol-Derivat:

Herstellungsvorschrift B

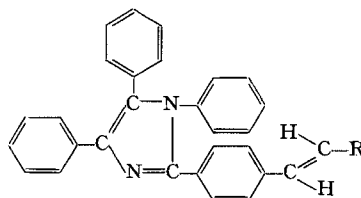


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
91.1	C_6H_5	54,4	2	226,5–227	$C_{41}H_{30}N_2$ (550,67)	334	5,45
Z 45		24,7	K	5	C 89,42 H 5,49 N 5,09 C 89,60 H 5,66 N 5,30		

Tabelle 9.2

2-(Stilben-4-yl)-1,4,5-triphenyl-imidazol-Derivate:

Herstellungsvorschrift B

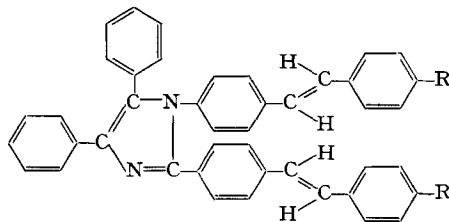


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
92.1	C_6H_5	44,7	5	253–253,5	$C_{35}H_{26}N_2$ (474,57)	296	2,44
Z 46		22,8	N	5	C 88,57 H 5,52 N 5,90 C 88,77 H 5,61 N 6,00	346	4,2
92.2	<i>p</i> -Diphenyl	58,2	9	308–308,5	$C_{41}H_{30}N_2$ (550,67)	359	5,7
Z 46		45,1	N	7	C 89,42 H 5,49 N 5,09 C 89,35 H 5,52 N 4,96		
92.3	Naphtyl-(1)	70,3	5	230,5–231,5	$C_{39}H_{28}N_2$ (524,63)	360	4,0
Z 46		37,4	K	2/3	C 89,28 H 5,38 N 5,34 C 89,53 H 5,51 N 5,44		
92.4	Naphtyl-(2)	53,4	5	274,5–275	$C_{39}H_{28}N_2$ (524,63)	285	2,75
Z 46		33,6	K	11	C 89,28 H 5,38 N 5,34 C 89,24 H 5,52 N 5,23	357	5,0

Tabelle 9.3

1,2-Di-(stilben-4-yl)-4,5-di-phenyl-imidazol-Derivate:

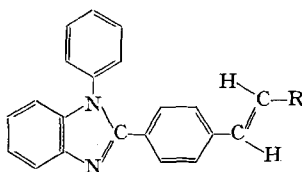
Herstellungsvorschrift B



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
93.1	H	63,8	3	234	$C_{43}H_{32}N_2$ (576,70)	318	6,88
Z 47		15,3	K	2/3	C 89,55 H 5,59 N 4,86 C 89,37 H 5,58 N 5,00		
93.2	C_6H_5	73,7	9	285,5–286	$C_{55}H_{40}N_2$ (728,94)	338	9,5
Z 47		34,6	K	11	C 90,63 H 5,53 N 3,84 C 90,74 H 5,55 N 4,12		

Tabelle 9.4

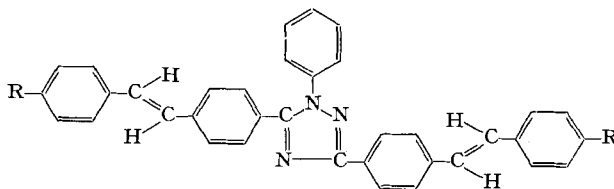
1-Phenyl-2-(stilben-4-yl)-benzimidazol-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
94.1 Z 48	C_6H_5	55,8 32,6	1 B	133–133,5 11	$C_{27}H_{20}N_2$ (372,45) C 87,06 H 5,41 N 7,52 C 87,06 H 5,59 N 7,64	338	5,28
94.2 Z 48	<i>p</i> -Diphenyl	46,3 30,4	8 B	196,5–197 11	$C_{33}H_{24}N_2$ (448,54) C 88,36 H 5,39 N 6,25 C 88,32 H 5,57 N 6,29	353	6,25
94.3 Z 48	Naphtyl-(1)	72,0 30,3	3 N	173,5–174 2	$C_{31}H_{22}N_2$ (422,50) C 88,12 H 5,25 N 6,63 C 88,13 H 5,38 N 6,64	353	4,2
94.4 Z 48	Naphtyl-(2)	67,5 30,5	1 N	207–207,5 2	$C_{31}H_{22}N_2$ (422,50) C 88,12 H 5,25 N 6,63 C 88,10 H 5,29 N 6,65	351	5,68

Tabelle 10.1

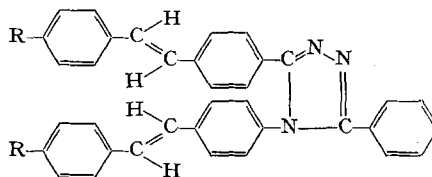
1-Phenyl-3,5-di-(stilben-4-yl)-
1,2,4-triazol-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
101.1 Z 49	H	91,0 21,6	1 N	219,5–220 10/11	$C_{36}H_{27}N_3$ (501,60) C 86,20 H 5,43 N 8,38 C 86,17 H 5,55 N 8,29	336	9,16
101.2 Z 49	C_6H_5	90,5 11,6	5 K	315–317 4	$C_{48}H_{35}N_3$ (653,78) C 88,18 H 5,40 N 6,43 C 88,29 H 5,53 N 6,45	353	11,5

Tabelle 10.2

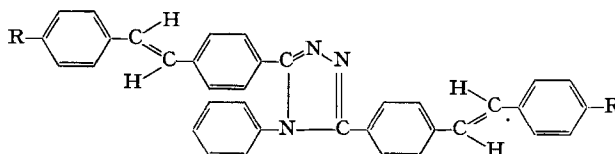
3-Phenyl-4,5-di-(stilben-4-yl)-1,2,4-triazol-
Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
102.1 Z 50	H	96,5 21,6	1 K	268–268,5 6	$C_{36}H_{27}N_3$ (501,60) C 86,20 H 5,43 N 8,38 C 85,91 H 5,55 N 8,42	318	7,2
102.2 Z 50	C_6H_5	85,6 42,9	1 K	296–297 7	$C_{48}H_{35}N_3$ (653,78) C 88,18 H 5,40 N 6,43 C 87,99 H 5,53 N 6,49	337	10,8

Tabelle 10.3

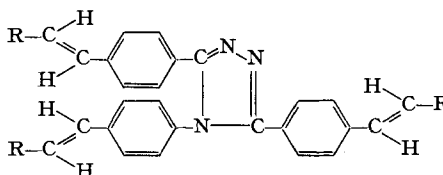
4-Phenyl-3,5-di-(stilben-4-yl)-
1,2,4-triazol-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
103.1	H	90,0	1	343-344	$C_{36}H_{27}N_3$ (501,60)	338	8,15
Z 51		56,0	N	7	C 86,20 H 5,43 N 8,38 C 85,91 H 5,53 N 8,28		
103.2	C_6H_5	88,7	1	> 380	$C_{48}H_{35}N_3$ (653,78)	354	9,3
Z 51		27,0	N	7	C 88,18 H 5,40 N 6,43 C 87,93 H 5,40 N 6,52		

Tabelle 10.4

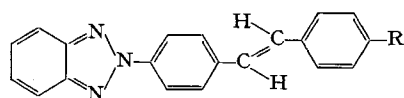
3,4,5-Tri-(stilben-4-yl)-1,2,4-triazol-
Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
104.1	C_6H_5	92,5	5	276-276,5	$C_{44}H_{33}N_3$ (603,77)	336	9,2
Z 52		18,9	K	4	C 87,53 H 5,51 N 6,96 C 87,42 H 5,47 N 7,08		
104.2	<i>p</i> - C_6H_4Cl	87,5	6	279,5-280,5	$C_{44}H_{30}N_3Cl_3$ (707,10)	340	10,0
Z 52		22,1	N	11	C 74,74 H 4,28 N 5,94 C 74,71 H 4,20 N 6,01		
104.3	<i>p</i> - $C_6H_4OCH_3$	95,2	9	260-260,5	$C_{47}H_{39}O_3N_3$ (693,81)	348	10,3
Z 52		52,0	N	7	C 81,36 H 5,67 N 6,06 C 81,31 H 5,66 N 5,99		
104.4	<i>p</i> -Diphenyl	95,5	5	365-366	$C_{82}H_{45}N_3$ (832,06)	353	13,3
Z 52		41,9	N	7	C 89,50 H 5,45 N 5,05 C 89,23 H 5,55 N 5,19		
104.5	Naphtyl-(1)	95,5	6	296,5-297	$C_{56}H_{39}N_3$ (753,95)	350	8,1
Z 52		15,2	N	11	C 89,21 H 5,21 N 5,57 C 88,96 H 5,26 N 5,55		
104.6	Naphtyl-(2)	92,4	5	319-319,5	$C_{56}H_{39}N_3$ (753,95)	287	6,7
Z 52		51,1	N	7	C 89,21 H 5,21 N 5,57 C 88,92 H 5,21 N 5,83	349	11,8

Tabelle 11.1

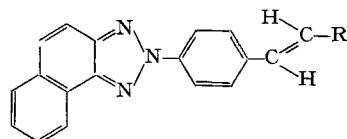
2-(Stilben-4-yl)-1,2,3-benzotriazol-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
111.1	H	49,8	1	196–196,5	$C_{20}H_{15}N_3$ (297,34)	353	5,12
Z 53		18,8	B	2	C 80,71 H 5,09 N 14,13 C 80,74 H 4,82 N 14,21		
111.2	C_6H_5	86,7	8	271–271,5	$C_{26}H_{19}N_3$ (373,44)	364	6,4
Z 53		55,7	B	5	C 83,62 H 5,13 N 11,25 C 83,57 H 5,22 N 11,10		

Tabelle 11.2

2-(Stilben-4-yl)-naphth[1',2':4,5]-
1,2,3-triazol-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



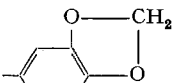
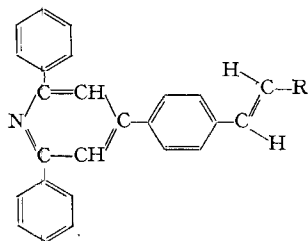
I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
112.1	C_6H_5	90,5	8	182–182,5	$C_{34}H_{17}N_3$ (347,40)	315	2,24
Z 54		39,2	B	5 (5)	C 82,97 H 4,93 N 12,10 C 83,07 H 4,94 N 12,09	(315) 367 (367)	(2,32) 5,7 (5,8)
112.2	<i>m</i> - C_6H_4Cl	66,0	8	182–182,5	$C_{24}H_{16}N_3Cl$ (381,87)	315	2,36
Z 54		13,6	N	5	C 75,49 H 4,22 N 11,00 C 75,32 H 4,42 N 11,09	366	5,76
112.3	<i>p</i> - C_6H_4Cl	86,5	9	237,5–238	$C_{34}H_{16}N_3Cl$ (381,87)	320	2,4
Z 54		57,1	N	5	C 75,49 H 4,22 N 11,00 C 75,29 H 4,04 N 10,91	368	6,08
112.4	<i>p</i> - $C_6H_4OCH_3$	91,2	8	215–215,5	$C_{25}H_{19}ON_3$ (377,43)	372	5,84
Z 54		57,8	B	5	C 79,55 H 5,07 N 11,13 C 79,34 H 5,07 N 11,17		
112.5		69,5	9	232–233	$C_{25}H_{17}O_2N_3$ (391,41)	284	1,8
Z 54		19,4	N	5	C 76,71 H 4,38 N 10,74 C 76,89 H 4,47 N 10,77	375	5,84
112.6	<i>p</i> -Isopropyl-phenyl	84,4	5	173,5–174	$C_{27}H_{23}N_3$ (389,48)	320	2,6
Z 54		45,2	N	2/4	C 83,26 H 5,95 N 10,79 C 82,88 H 5,99 N 10,83	368	6,8
112.7	<i>p</i> -Diphenyl-yl	92,6	9	255–256	$C_{30}H_{21}N_3$ (423,49)	328	2,72
Z 54		85,5	B	7	C 85,08 H 5,00 N 9,92 C 84,98 H 4,86 N 10,07	374	7,28
112.8	Naphthyl-(1)	94,6	10	215–215,5	$C_{28}H_{19}N_3$ (397,46)	289	1,8
Z 54		59,0	N	5	C 84,61 H 4,82 N 10,57 C 84,43 H 4,86 N 10,58	373	5,48
112.9	Naphthyl-(2)	79,5	9	236,5–237	$C_{28}H_{19}N_3$ (397,46)	290	2,6
Z 54		64,4	N	5	C 84,61 H 4,82 N 10,57 C 84,85 H 5,00 N 10,64	324 373	2,4 6,72

Tabelle 12.1

4-(Stilben-4-yl)-2,6-di-phenyl-pyridin-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

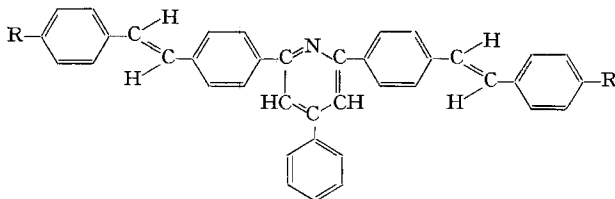


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
121.1	C_6H_5	59,8	1	177,5-178	$C_{31}H_{23}N$ (409,50)	332	5,52
Z 55		28,7	K	2/3	C 90,92 H 5,66 N 3,42 C 90,98 H 5,84 N 3,35		
121.2	<i>p</i> -Diphenyl	84,5	1	275-275,5	$C_{37}H_{27}N$ (485,59)	348	6,8
Z 55		10,3	N	4	C 91,51 H 5,60 N 2,88 C 91,27 H 5,46 N 2,87		

Tabelle 12.2

2,6-Di-(stilben-4-yl)-4-phenyl-pyridin-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

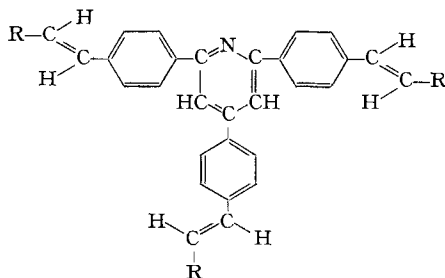


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
122.1	H	77,1	2	256-257	$C_{39}H_{29}N$ (511,63)	331	7,44
Z 56		8,8	B+N	10/11	C 91,55 H 5,71 N 2,74 C 91,56 H 5,89 N 2,67	350	7,0
122.2	C_6H_5	86,6	5	370-371	$C_{51}H_{37}N$ (663,86)	363	10,7
Z 56		33,2	K	4	C 92,27 H 5,62 N 2,11 C 92,11 H 5,80 N 1,96		

Tabelle 12.3

2,4,6-Tri-(stilben-4-yl)-pyridin-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

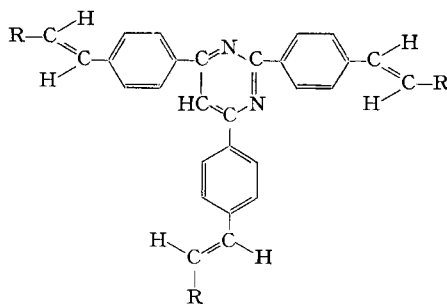


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
123.1	C_6H_5	93,8	2	194,5-195	$C_{47}H_{35}N$ (613,80)	342	12,8
Z 57		41,0	K	5	C 91,97 H 5,75 N 2,28 C 92,06 H 5,84 N 2,24		
123.2	<i>p</i> -Diphenyl	96,3	5	347-350	$C_{65}H_{47}N$ (842,10)	360	16,1
Z 57		55,7	N	4/7	C 92,71 H 5,63 N 1,66 C 92,73 H 5,86 N 1,73		

Tabelle 13.1

2,4,6-Tri-(stilben-4-yl)-pyrimidin-Derivate:

Herstellungsvorschrift A



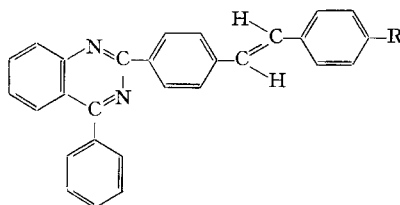
I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
131.1 Z 58	C ₆ H ₅	79,5	9	247–248	C ₄₆ H ₃₄ N ₂ (614,79)	349	12,05
		33,0	N	11	C 89,87 H 5,57 N 4,56 C 89,89 H 5,63 N 4,68	360	11,8
131.2 Z 58	<i>p</i> -Diphenyl	97,5	10	345,5–347,5	C ₈₄ H ₄₆ N ₂ (843,09)	367	15,9
		32,3	N	4/7	C 91,18 H 5,50 N 3,22 C 91,16 H 5,62 N 3,24		
131.3 Z 58	Naphthyl-(1)	97,4	7	288–288,5	C ₅₈ H ₄₀ N ₂ (764,97)	292	3,25
		34,6	N	11, 5	C 91,07 H 5,27 N 3,66 C 91,05 H 5,38 N 3,46	370	11,05
131.4 Z 58	Naphthyl-(2)	100	6	281–281,5	C ₅₈ H ₄₀ N ₂ (764,97)	295	5,6
		56,6	N	7	C 91,07 H 5,27 N 3,66 C 90,86 H 5,30 N 3,50	360	14,3
						373	14,7

Tabelle 13.2

2-(Stilben-4-yl)-4-phenyl-chinazolin-Derivate:

132.1, 132.2: Herstellungsvorschrift A

132.3, 132.4: Herstellungsvorschrift C

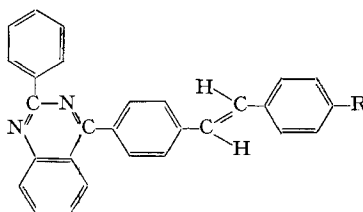


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
132.1 Z 59	H	87,0	2	164,5–165	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ (384,46)	342	5,04
		37,5	N	2/3	C 87,47 H 5,24 N 7,29 C 87,20 H 5,10 N 7,32		
132.2 Z 59	C ₆ H ₅	94,3	6	226,5–227	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ (460,55)	360	6,0
		60,4	N	5	C 88,66 H 5,25 N 6,08 C 88,46 H 4,96 N 6,04		
132.3 Z 59	Cl	94,5	5	185–186	C ₂₈ H ₁₉ N ₂ Cl (418,93)	345	5,4
		43,9	K	2/4	C 80,28 H 4,57 N 6,69 C 80,06 H 4,57 N 6,66		
132.4 Z 59	OCH ₃	94,2	7	167,5–168,5	C ₂₉ H ₂₂ ON ₂ (414,48)	350	4,7
		55,9	N	5	C 84,03 H 5,35 N 6,76 C 84,14 H 5,42 N 6,89		

Tabelle 13.3

2-Phenyl-4-(stilben-4-yl)-chinazolin-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

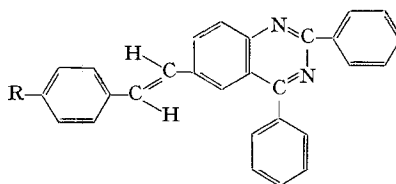


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
133.1	H	92,0	2	218–219	$C_{28}H_{20}N_2$ (384,46)	269	4,08
Z 60		42,2	K	5	C 87,47 H 5,24 N 7,29 C 87,52 H 5,33 N 7,54	348	2,88
133.2	C_6H_5	97,7	5	300–301	$C_{34}H_{24}N_2$ (460,55)	360	4,52
Z 60		75,7	K	7	C 88,66 H 5,25 N 6,08 C 88,73 H 5,31 N 5,93		

Tabelle 13.4

2,4-Di-phenyl-6-styryl-chinazolin-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

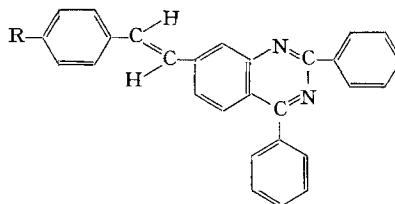


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
134.1	H	93,5	6	198–198,5	$C_{28}H_{20}N_2$ (384,46)	290	3,34
Z 61		47,4	N	5	C 87,47 H 5,24 N 7,29 C 87,67 H 5,35 N 7,12	340	3,92
134.2	C_6H_5	97,0	9	243–243,5	$C_{34}H_{24}N_2$ (460,5)	300	2,92
Z 61		52,6	N	5, 2/3	C 88,66 H 5,25 N 6,08 C 88,42 H 5,43 N 6,15	353	5,36

Tabelle 13.5

2,4-Di-phenyl-7-styryl-chinazolin-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

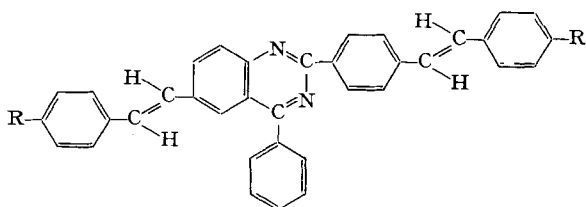


I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
135.1	H	87,5	6	166–166,5	$C_{28}H_{20}N_2$ (384,46)	312	4,56
Z 62		21,9	N	2/3 (5)	C 87,47 H 5,24 N 7,29 C 87,46 H 5,34 N 7,21		
135.2	C_6H_5	92,5	5	242–242,5	$C_{34}H_{24}N_2$ (460,55)	324	4,32
Z 62		48,1	N	5	C 88,66 H 5,25 N 6,08 C 88,71 H 5,32 N 5,84	350	4,32

Tabelle 13.6

2-(Stilben-4-yl)-4-phenyl-6-styryl-chinazolin-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

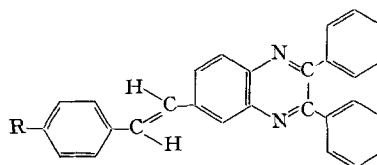


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
136.1	H	92,2	7	290–291	$C_{36}H_{26}N_2$ (486,58)	293	2,75
Z63		55,2	N	11	C 88,86 H 5,39 N 5,76 C 88,76 H 5,37 N 5,63	363	7,0
136.2	C_6H_5	96,5	10	384–384	$C_{49}H_{34}N_2$ (638,77)	296	3,55
Z63		57,9	N	7	C 90,25 H 5,37 N 4,39 C 90,16 H 5,41 N 4,45	374	8,7

Tabelle 14.1

2,3-Di-phenyl-6-styryl-chinoxalin-Derivate:

Herstellungsvorschrift A

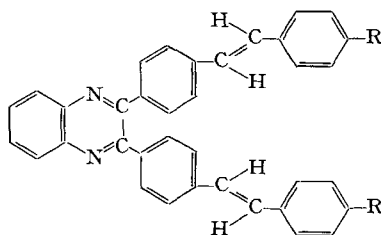


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
141.1	H	84,3	6	153,5–154	$C_{28}H_{20}N_2$ (384,46)	313	3,68
Z64		20,8	N + B	2 (5)	C 87,47 H 5,24 N 7,29 C 87,65 H 5,25 N 7,44	385	2,64
141.2	C_6H_5	94,8	10	230,5–231	$C_{34}H_{24}N_2$ (460,55)	335	4,2
Z64		40,8	N	5	C 88,66 H 5,25 N 6,08 C 88,63 H 5,37 N 6,07	390	3,7

Tabelle 14.2

2,3-Di-(stilben-4-yl)-chinoxalin-Derivate:

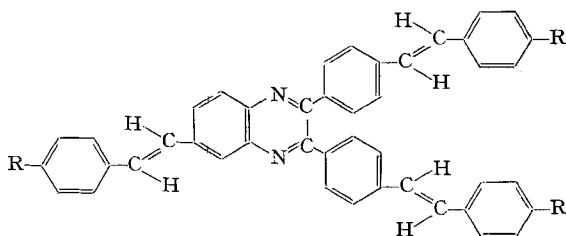
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
142.1	H	93,0	5	243,5–244	$C_{36}H_{26}N_2$ (486,58)	315	6,0
Z65		41,1	N	5	C 88,86 H 5,39 N 5,76 C 88,72 H 5,61 N 5,81		
142.2	C_6H_5	97,7	9	321–323	$C_{49}H_{34}N_2$ (638,77)	332	8,25
Z65		53,2	N	7	C 90,25 H 5,37 N 4,39 C 90,32 H 5,38 N 4,23		

Tabelle 14.3

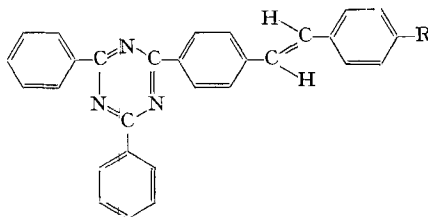
2,3-Di-(stilben-4-yl)-6-styryl-
chinoxalin-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
143.1	H	94,6	10	300-302	$C_{44}H_{32}N_2$ (588,75)	330	8,0
Z 66		16,3	N	11	C 89,76 H 5,48 N 4,76 C 89,70 H 5,62 N 4,60	400	4,5
143.2	C_6H_5	99,0	7	350-353	$C_{63}H_{44}N_2$ (817,05)	344	10,85
Z 66		29,3	N	7	C 91,14 H 5,43 N 3,43 C 91,10 H 5,42 N 3,57	407	6,75

Tabelle 15.1

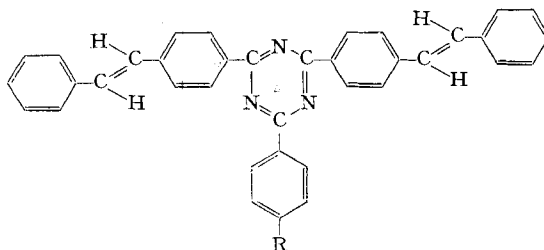
2-(Stilben-4-yl)-4,6-di-phenyl-
1,3,5-triazin-Derivate:
151.1: Herstellungsvorschrift C
151.2: Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
151.1	OCH_3	100	8	235-235,5	$C_{30}H_{23}ON_3$ (441,51)	370	4,6
Z 67		15,0	N	2/3 (5)	C 81,61 H 5,25 N 9,52 C 81,70 H 5,38 N 9,45		
151.2	C_6H_5	98,2	6	284-285	$C_{35}H_{25}N_3$ (487,57)	356	6,0
Z 67		15,2	N	5	C 86,21 H 5,17 N 8,62 C 86,35 H 5,28 N 8,54		

Tabelle 15.2

2,6-Di-(stilben-4-yl)-4-phenyl-
1,3,5-triazin-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



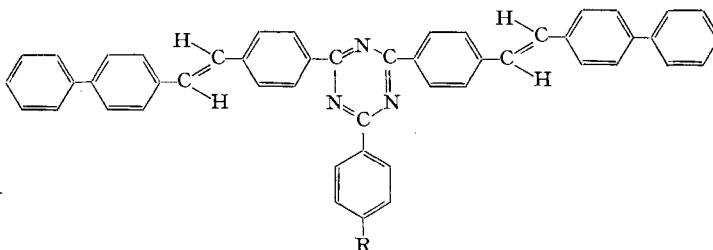
I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
152.1	H	96,6	2	241-241,5	$C_{37}H_{27}N_3$ (513,61)	356	8,65
Z 68		26,1	K	5 (5)	C 86,52 H 5,30 N 8,18 C 86,46 H 5,03 N 7,99		

Tabelle 15.2 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
152.2 Z 69	<i>t</i> -Bu	97,0 14,3	6 K	230,5–231 9/10 (9)	C ₄₁ H ₃₅ N ₃ (569,71) C 86,43 H 6,19 N 7,38 C 86,33 H 6,08 N 7,56	354	8,5
152.3 Z 70	C ₆ H ₅	94,3 17,1	8 K	240,5–241 5 (5)	C ₄₃ H ₃₁ N ₃ (589,70) C 87,58 H 5,30 N 7,13 C 87,44 H 5,55 N 7,13	350	9,4

Tabelle 15.3

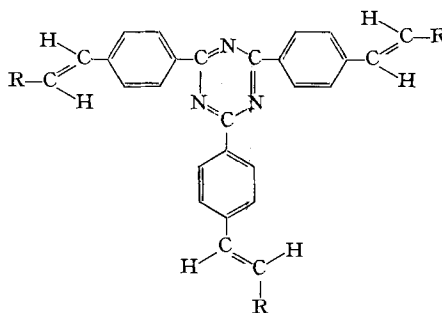
2,6-Di-(4'-phenyl-
stilben-4-yl)-4-phenyl-
1,3,5-triazin-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
153.1 Z 68	H	94,9 39,1	9 N	351–352,5 7	C ₄₀ H ₃₅ N ₃ (665,84) C 88,39 H 5,30 N 6,31 C 88,33 H 5,43 N 6,28	287 370	2,85 10,8
153.2 Z 69	<i>t</i> -Bu	98,0 42,6	10 N	325–328 2/3 (5)	C ₅₃ H ₄₃ N ₃ (721,95) C 88,18 H 6,00 N 5,82 C 88,37 H 6,28 N 5,80	290 370	3,75 10,3
153.3 Z 70	C ₆ H ₅	91,7 34,1	2 K	359–360 7	C ₅₅ H ₃₉ N ₃ (741,94) C 89,04 H 5,30 N 5,66 C 88,80 H 5,51 N 5,73	370	11,3

Tabelle 15.4

2,4,6-Tri-(stilben-4-yl)-1,3,5-triazin-
Derivate:
154.1–154.3: Herstellungsvorschrift A
154.4: Herstellungsvorschrift C



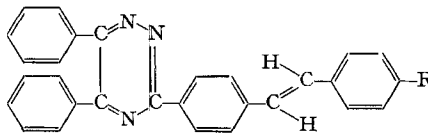
I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
154.1 Z 71	C ₆ H ₅	94,0 14,6	9 N	294–295 5 (5)	C ₄₅ H ₃₃ N ₃ (615,78) C 87,77 H 5,40 N 6,82 C 87,66 H 5,49 N 6,91	360 (360)	13,1 (13,5)

Tabelle 15.4 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
154.2 Z 71	<i>p</i> -Diphenyl	93,1 35,6	10 K	361–362 7	C ₈₃ H ₄₅ N ₃ (844,07) C 89,65 H 5,37 N 4,98 C 89,74 H 5,28 N 5,10	375	16,1
154.3 Z 71	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	94,0 15,0	6 N	315–317 5	C ₄₅ H ₃₀ N ₃ Cl ₃ (719,12) C 75,16 H 4,21 N 5,84 C 75,17 H 4,22 N 6,00	360	13,7
154.4 Z 71	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	96,6 16,1	7 N	300 5	C ₄₈ H ₃₀ O ₃ N ₃ (705,82) C 81,68 H 5,57 N 5,95 C 81,53 H 5,51 N 5,87	381	13,2

Tabelle 15.5

3-(Stilben-4-yl)-5,6-di-phenyl-
1,2,4-triazin-Derivate:
Herstellungsvorschrift A



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
155.1 Z 72	H	69,2 24,8	6 K	202,5–203,5 1/2/4	C ₂₉ H ₂₁ N ₃ (411,48) C 84,64 H 5,14 N 10,21 C 84,60 H 5,32 N 10,24	348	5,3
155.2 Z 72	C ₆ H ₅	85,5 43,6	6 N	264–265 5, 4	C ₃₅ H ₂₅ N ₃ (487,57) C 86,21 H 5,17 N 8,62 C 86,04 H 5,05 N 8,40	363	6,44

Experimenteller Teil

Die Smp. (nicht korr.) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die UV.-Spektren wurden auf einem CARY-Recording-Spektrophotometer, Modell 14 M, in Dimethylformamid-Lösungen (unter Ausschluss von Licht hergestellt) aufgenommen. Als Lösungsmittel für die Anil-Synthesen diente Dimethylformamid «zur Synthese» von MERCK. Zur Reinigung der Präparate wurde als Bleicherde getrocknetes Tonsil F und als Aktivkohle Norit verwendet. Die Säulenchromatographie wurde mit Aluminiumoxid, Aktivität 1 nach BROCKMANN, ausgeführt.

1. Stilben-Derivate

In den Herstellungsvorschriften A bis D werden typische Beispiele gegeben: für die übrigen nach diesen Vorschriften dargestellten Verbindungen s. Tabellen 1.1 bis 15.5. Bei Heterocyclen mit 2 bzw. 3 reaktionsfähigen Methylgruppen wurden 0,025 bzw. 0,0166 Mol Ausgangsmaterial eingesetzt. Alle Versuche wurden unter Stickstoff ausgeführt; zur Reinigung, sofern nicht anders vermerkt, wurden die Produkte mindestens dreimal umkristallisiert.

Vorschrift A: 4-(5-Phenyl-benzoxazol-2-yl)-4'-phenyl-stilben (13.8): 14,3 g (0,05 Mol) 4-(5-Phenyl-benzoxazol-2-yl)-toluol (Z 10), 12,87 g (0,05 Mol) Diphenyl-4-aldehyd-anil und 25 g (~ 0,25 Mol) Kaliumhydroxidpulver mit etwa 10% Wassergehalt werden in 300 ml Dimethylformamid verrührt. Die Temperatur wird im Verlaufe von 30 Min. auf 60° gebracht, wobei die Farbe über violett allmählich nach braun umschlägt. Man rührt noch 30 Min. bei 60 bis 65°, kühlt auf etwa 10° ab und tropft bei 10 bis 20° nacheinander 10 ml Wasser und 250 ml 10-proz. wässrige Salzsäure zu. Das ausgefallene Produkt wird genutscht, mit Wasser neutral gewaschen, danach mehrmals mit insgesamt 500 ml Methanol überdeckt und getrocknet: 15,5 g (69,0% der Th.) 4-(5-Phenyl-

benzoxazol-2-yl)-4'-phenyl-stilben (13.8) als hellgelbes Pulver vom Smp. 288–291°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol, unter Zuhilfenahme von Bleicherde, werden 13,5 g (60,1%) hellgelbe, glänzende Nadelchen und Flitter vom Smp. 294,5–295,5° erhalten. Analytische Daten und UV.-Spektrum: s. Tabelle 1.3.

Vorschrift B: 1,4,5-Triphenyl-2-(4'-phenyl-stilben-4-yl)-imidazol (92.2): 19,32 g (0,05 Mol) 1,4,5-Triphenyl-2-(*p*-tolyl)-imidazol (Z 46), 12,87 g (0,05 Mol) Diphenyl-4-aldehyd-anil und 25 g (~0,25 Mol) Kaliumhydroxidpulver (Wassergehalt etwa 10%) werden in 300 ml Dimethylformamid verrührt. Man bringt die Temperatur im Verlaufe von 30 Min. auf 90°, wobei allmählich keine rote Färbung auftritt, rührt noch 30 Min. bei 90–95° nach, kühlt darauf auf Raumtemperatur ab und tropft unter Kühlung nacheinander 100 ml Wasser und 250 ml 10-proz. wässrige Salzsäure zu. Das ausgefallene Produkt wird genutscht, mit viel Wasser und danach mit 800 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 16,0 g (58,2%) 1,4,5-Triphenyl-2-(4'-phenyl-stilben-4-yl)-imidazol (92.2) als hellgelbes Pulver vom Smp. 307–308°. Dreimaliges Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) ergibt 12,4 g (45,1%) helle, grünstichgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 308–308,5°. Analytische Daten und UV.-Spektrum: s. Tabelle 9.2.

Vorschrift C: 3-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol (51.2): 11,81 g (0,05 Mol) 3-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol (Z 28) und 12,87 g (0,05 Mol) Diphenyl-4-aldehyd-anil werden in 300 ml wasserfreiem Dimethylformamid bei Raumtemperatur verrührt und auf einmal mit 16,82 g (0,15 Mol) Kalium-*t*-butylat versetzt. Man rührt 30 Min. ohne äusseres Erwärmen nach, wobei die Farbe der Lösung von hellgelb nach dunkelbraun umschlägt und die Temperatur um etwa 5° ansteigt. Danach werden bei 10 bis 15° zuerst 200 ml Wasser und darauf 200 ml 10-proz. wässrige Salzsäure zugetropft. Das ausgefallene Produkt wird genutscht, mit viel Wasser und 750 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 15,0 g (75,0%) 3-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol (51.2) als hellgelbes Pulver vom Smp. 220–227°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Tetrachloräthylen (Bleicherde) werden 9,0 g (45,0%) farblose, sehr feine Nadelchen vom Smp. 228–228,5° erhalten. Analytische Daten und UV.-Spektrum: s. Tabelle 5.1.

*Vorschrift D: 2-(Benzoxazol-2-yl)-5-(*p*-phenyl-styryl)-thiophen (18.2):* 10,76 g (0,05 Mol) 3-(Benzoxazol-2-yl)-5-methylthiophen (Z 15), 12,87 g (0,05 Mol) Diphenyl-4-aldehyd-anil und 25 g (~0,25 Mol) Kaliumhydroxidpulver (Wassergehalt etwa 10%) werden in 300 ml Dimethylformamid verrührt. Die Temperatur wird im Verlaufe von 30 Min. auf 50° gebracht, wobei die anfänglich weinrote Färbung über violettbraun nach dunkelgrün umschlägt. Man rührt noch 30 Min. bei 50–55° nach, kühlt darauf auf etwa 10° ab und tropft unter Kühlung nacheinander 100 ml Wasser und 300 ml 10-proz. wässrige Salzsäure zu. Das ausgefallene Produkt wird genutscht, mit viel Wasser und 700 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 14,2 g (75,0%) 2-(Benzoxazol-2-yl)-5-(*p*-phenyl-styryl)-thiophen (18.2) in Form eines gelbbraunen Pulvers vom Smp. 213,5–215,5°. Dreimaliges Umkristallisieren aus Tetrachloräthylen (Bleicherde) ergibt 4,6 g (24,2%) gelbe, glänzende Spiesse und Nadelchen vom Smp. 222,5–223°. Analytische Daten und UV.-Spektrum: s. Tabelle 1.8.

Vorschrift E: 2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-4,5-di-phenyl-oxazol (32.6): 7,78 g (0,025 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-4,5-di-phenyl-oxazol (Z 20) und 6,44 g (0,025 Mol) Diphenyl-4-aldehyd-anil werden in 200 ml Dimethylformamid mit den in Tabelle 3.5 aufgeführten Mengen von Alkaliverbindungen nach den in dieser Tabelle aufgeführten Reaktionszeiten und -temperaturen umgesetzt. Nach der Umsetzung wird das Gemisch auf Raumtemperatur gekühlt, mit 400 ml verdünnter wässriger Salzsäure kongosauer gestellt, genutscht und das Filtergut mit Wasser neutral und dann mit 500 ml Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man die in Tabelle 3.5 aufgeführten Ausbeuten und Schmelzpunkte an rohem Produkt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Tetrachloräthylen (Bleicherde) erhält man die in Tabelle 3.5 aufgeführten Ausbeuten an reinem 2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-4,5-di-phenyl-oxazol (32.6) vom Smp. 254,5–255°.

Vorschrift F: 2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-4,5-di-phenyl-oxazol (32.6): 3,89 g (0,0125 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-4,5-di-phenyl-oxazol (Z 20), 3,23 g (0,0125 Mol) Diphenyl-4-aldehyd-anil und 6,25 g (~0,1 Mol) Kaliumhydroxidpulver (Wassergehalt etwa 10%) werden in 100 ml Diäthylformamid 1 Stunde bei 90–95° umgesetzt; Weiteraufarbeitung analog *Vorschrift E*: 1,5 g (25,2%) 2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-4,5-di-phenyl-oxazol (32.6) vom Smp. 254–254,5°.

Wird die Reaktion nicht in Diäthylformamid, sondern in Dimethylacetamid während 1 Stunde bei 120–125° durchgeführt, so erhält man 0,125 g (2,1%) 2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-4,5-di-phenyl-oxazol (32.6) vom Smp. 255°.

Vorschrift G: 2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-4,5-di-phenyl-oxazol (32.6): 7,78 g (0,025 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-4,5-di-phenyl-oxazol (Z 20), 4,56 g (0,025 Mol) Diphenyl-4-aldehyd und 12,5 g (~0,125 Mol) Kaliumhydroxidpulver (Wassergehalt etwa 10%) werden in 200 ml Dimethylformamid verrührt. Die Temperatur wird im Verlaufe von 30 Min. auf 60° gebracht, wobei die anfänglich gelborange Färbung nach rotorange umschlägt. Man rührt noch 30 Min. bei 60–65°, kühlt auf Raumtemperatur ab und tropft unter Kühlung 150 ml Wasser und danach 150 ml 10-proz. wässrige Salzsäure zu. Das ausgefallene Produkt wird genutscht, mit viel kaltem Wasser und portionenweise mit 300 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 6,6 g beige gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 196,5–211,3°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Tetrachloräthylen (Bleicherde): 2,3 g (19,4%) 2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-4,5-di-phenyl-oxazol (32.6) in hellgelben, glänzenden Blättchen vom Smp. 254,5°.

Vorschrift H: 2,5-Di-(stilben-4-yl)-1,3,4-oxadiazol (65.1) und 3,5-Di-(stilben-4-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazol (103.1): 8,9 g (0,0356 Mol) 2,5-Di-(*p*-tolyl)-1,3,4-oxadiazol (Z 37) und 13,3 g (0,0712 Mol) Benzalanilin werden in 200 ml wasserfreiem Dimethylformamid verrührt und auf einmal mit 7,7 g (0,0712 Mol) Kalium-*t*-butylat versetzt. Man rührt noch 90 Min. ohne äusseres Erwärmen, wobei die Farbe der Lösung sofort nach violett umschlägt und die Temperatur um etwa 10° ansteigt. Danach werden bei 10° bis 15° 350 ml Wasser zugetropft. Das ausgefallene Produkt wird genutscht, mit viel Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Das erhaltene gelbliche Pulver wird zweimal mit je 250 ml *o*-Dichlorbenzol zum Rückfluss erhitzt. Aus den jeweils heiss filtrierten Lösungen kristallisieren 5,5 g (36,3%) 2,5-Di-(stilben-4-yl)-1,3,4-oxadiazol (65.1) in hellgelben, glänzenden Blättchen vom Smp. 273–273,5°.

Der Filtrückstand wird zweimal aus 300 ml *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert und ergibt 2,7 g (15,1%) 3,5-Di-(stilben-4-yl)-4-phenyl-1,2,4-triazol (103.1) als farbloses, feinkristallines Pulver vom Smp. 337–341°. UV.-Absorption in DMF: λ_{max} 338 nm ($\epsilon = 81500$).

$C_{36}H_{27}N_3$ (501,60) Ber. C 86,20 H 5,43 N 8,38% Gef. C 86,15 H 5,58 N 8,38%

2. Zwischenprodukte

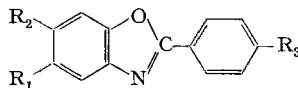
Sämtliche als Zwischenprodukte zur Anil-Synthese verwendeten Heterocyclen wurden im Hochvakuum destilliert oder sublimiert.

Benzoxazole und Naphtoxazole (Tabelle Z. 1). – 4-(Benzoxazol-2-yl)-toluol (Z. 1): 13,6 g (0,1 Mol) *p*-Toluylsäure, 11,0 g (0,1 Mol) *o*-Aminophenol und 0,5 g Borsäure werden in 40 ml Diäthylenglykol-diäthyläther und 10 ml Diäthylenglykol-dibutyläther unter Stickstoff und unter Rühren im Verlaufe von 3 Std. auf 240° erhitzt, wobei das Reaktionswasser und das niedriger siedende Lösungsmittel fortlaufend abdestillieren. Man hält das Gemisch noch 30 Min. bei 240°, lässt abkühlen und gibt dabei zuerst 40 ml Dioxan und danach 60 ml Methanol zu. Man kühlt auf 2–5°, nutscht, wäscht den Niederschlag mit Methanol und trocknet: 11,1 g (52,6%) 4-(Benzoxazol-2-yl)-toluol als hellbraunes Pulver vom Smp. 111–112°.

Analog dargestellte Benzoxazole und Naphtoxazole: s. Tabelle Z. 1 (Z2–Z17).

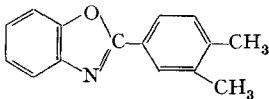
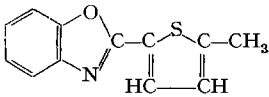
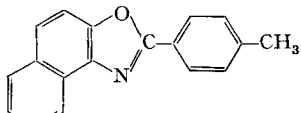
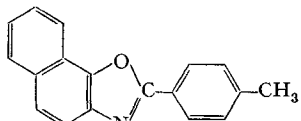
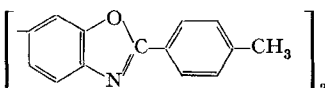
Tabelle Z. 1

Benzoxazole und Naphtoxazole
Z 2 bis Z 17 nach (Z1) dargestellt



I	II			III	IV	V	VI	VIII
	R ₁	R ₂	R ₃					
Z 1	H	H	CH ₃	52,6		114–115 2	C ₁₄ H ₁₁ ON (209,24)	[55]
Z 2	H	CH ₃	H	90,0		92,5–93 2	C ₁₄ H ₁₁ ON (209,24)	[56]
Z 3	CH ₃	H	CH ₃	66,5	1 N	135,5–136 2/3	C ₁₅ H ₁₃ ON (223,26) C 80,69 H 5,87 N 6,27 C 80,77 H 5,72 N 6,49	

Tabelle Z. 1 (Fortsetzung)

I	II R ₁	R ₂	R ₃	III	IV	V	VI	VIII
Z 4	H	CH ₃	CH ₃	83,0		112–112,5 1/2	C ₁₅ H ₁₃ ON (223,26)	[56]
Z 5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	74,0	1 N	207–207,5 5	C ₁₆ H ₁₅ ON (237,29) C 80,98 H 6,37 N 5,90 C 80,86 H 6,29 N 5,97	
Z 6	H	CH ₃	Cl	55,1	1 B+N	151,5–152 2	C ₁₄ H ₁₀ ONCl (243,69) C 69,00 H 4,14 N 5,75 C 68,89 H 4,27 N 5,76	
Z 7	H	CH ₃	<i>t</i> -Bu	95,5	1 N	69,5–70 1/2	C ₁₈ H ₁₉ ON (265,34) C 81,47 H 7,22 N 5,28 C 81,48 H 7,24 N 5,36	
Z 8	<i>t</i> -Bu	H	CH ₃	53,2		113,5–114 2	C ₁₈ H ₁₉ ON (265,34)	[57]
Z 9	CH ₃ C–C ₆ H ₅ CH ₃	H H	CH ₃ CH ₃	75,6	1 N	101–101,5 2	C ₂₃ H ₂₁ ON (327,41) C 84,37 H 6,47 N 4,28 C 84,14 H 6,39 N 4,30	
Z 10	C ₆ H ₅	H	CH ₃	74,5	1 N	166,5–167 2	C ₂₀ H ₁₅ ON (285,33) C 84,18 H 5,30 N 4,91 C 84,17 H 5,39 N 5,00	
Z 11	H	C ₆ H ₅	CH ₃	73,8	1 N	145,5–146 2	C ₂₀ H ₁₅ ON (285,33) C 84,18 H 5,30 N 4,91 C 84,05 H 5,24 N 4,98	
Z 12	H	CH ₃	C ₆ H ₅	79,0	1 N	163–163,5 5	C ₂₀ H ₁₅ ON (285,33) C 84,18 H 5,30 N 4,91 C 83,91 H 5,45 N 4,94	
Z 13	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	83,6	1 N	207,5–208 5	C ₂₁ H ₁₇ ON (299,35) C 84,25 H 5,72 N 4,68 C 84,44 H 5,85 N 4,60	
Z 14				60,0	1 N	119,5–120 2	C ₁₅ H ₁₃ ON (223,26) C 80,69 H 5,87 N 6,27 C 80,70 H 5,86 N 6,46	
Z 15				76,2	1 P	97–97,5 15	C ₁₂ H ₉ ONS (215,27) C 66,95 H 4,21 N 6,51 C 67,17 H 4,23 N 6,79	
Z 16				86,6	6 N	172–172,5 5	C ₁₈ H ₁₃ ON (259,29) C 83,37 H 5,05 N 5,40 C 83,64 H 5,12 N 5,51	
Z 17				5	6 K	150–151 2	C ₁₈ H ₁₃ ON (259,29) C 83,37 H 5,05 N 5,40 C 83,38 H 5,14 N 5,63	
Z 18				54,6	8 B	316–316,5 7	C ₂₈ H ₂₀ O ₂ N ₂ (416,46) C 80,74 H 4,84 N 6,73 C 80,97 H 4,63 N 6,66	[54]

2,2'-Di-(stilben-4-yl)-6,6'-bibenzoxazol (Z 18). 14,5 g (0,05 Mol) 3,3'-Dihydroxy-benzidin-hydrochlorid, 13,6 g (0,1 Mol) *p*-Toluylsäure und 0,5 g Borsäure werden in 90 ml Diäthylenglykol-diäthyläther und 10 ml Diäthylenglykol-dibutyläther unter Stickstoff und unter Rühren im Verlaufe von 4 Std. auf 210° erhitzt, wobei das Reaktionswasser und das niedriger siedende Lösungsmittel fortlaufend abdestillieren. Während des nachfolgenden Abkühlens werden 70 ml Dimethylformamid und danach 70 ml Methanol zugegeben. Man kühlt auf Raumtemperatur, nutsch, wäscht mit 50 ml Methanol und trocknet: 11,4 g (54,6%) hellbraunes Pulver vom Smp. 312–314,5°. Nach Umkristallisation aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) blass-grünstichig-gelbe Blättchen vom Smp. 316–316,5°. Analysendaten: s. Tabelle Z. 1.

Oxazole. – 2-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-oxazol (Z 19): Nach [23] dargestellt. Farblose, feine Kristalle aus Hexan; Ausbeute: 87,3%; nach Destillation im Hochvakuum Smp. 79–79,5°.

2-(*p*-Tolyl)-4,5-di-phenyl-oxazol (Z 20): 165 g (0,5 Mol) *p*-Toluylsäure-desylester und 300 g (5 Mol) Harnstoff werden in 1500 ml Eisessig 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden unter Rühren 1000 ml Wasser zugegeben. Man nutsch das ausgefallene Produkt, wäscht mit viel Wasser, kristallisiert zweimal aus Dimethylformamid/Äthanol (1:2) um und trocknet: 89,7 g (57,8%), 2-(*p*-Tolyl)-4,5-di-phenyl-oxazol (Z 20) in farblosen Nadelchen vom Smp. 128,5–129,5°. Nach weiterer Umkristallisation aus Äthanol und Destillation im Hochvakuum Smp. 130–130,5°.

C₂₂H₁₇ON (311,36) Ber. C 84,86 H 5,50 N 4,50% Gef. C 84,89 H 5,64 N 4,48%

2-Phenyl-4,5-di-(*p*-tolyl)-oxazol (Z 21): 103 g (0,3 Mol) 4,4'-Dimethyl-O-benzoylbenzoin und 180 g (3 Mol) Harnstoff werden in 1000 ml Eisessig 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf etwa 5° gibt man unter Rühren 700 ml Wasser zu, rührt noch 30 Min. bei etwa 5°, nutsch das ausgefallene Produkt, wäscht mit viel Wasser und trocknet: 91,3 g (93,7%) 2-Phenyl-4,5-di-(*p*-tolyl)-oxazol (Z 21) in nahezu farblosen feinen Kristallen vom Smp. 130,5–131°. Aus Dimethylformamid/Äthanol (1:4) umkristallisiert: 72,7 g (74,7%) farblose Nadelchen; nach weiterer Umkristallisation und Destillation im Hochvakuum Smp. 132–132,5°.

C₂₃H₁₉ON (325,39) Ber. C 84,89 H 5,89 N 4,30% Gef. C 85,01 H 5,79 N 4,36%

2,4,5-Tri-(*p*-tolyl)-oxazol (Z 22): Nach [24] dargestellt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dimethylformamid/Äthanol (1:1): 33,8%; Smp. 144,5–145°; nach Destillation im Hochvakuum Smp. 145–145,5°.

Isoxazole. – 3-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-isoxazol (Z 23): Nach [27] dargestellt. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Äthanol 19,3% farblose Blättchen; nach Sublimation im Hochvakuum Smp. 138–138,5°.

3,5-Di-(*p*-tolyl)-isoxazol (Z 24): Nach [27] dargestellt. Roh-Ausbeute: 42,6%; Smp. 136–138°. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Äthanol 23% farblose, feine Nadelchen; nach Sublimation im Hochvakuum Smp. 152–152,5°.

C₁₇H₁₅ON (249,30) Ber. C 81,90 H 6,06 N 5,62% Gef. C 82,02 H 5,89 N 5,75%

Thiazole und Benzthiazole. – 4-(Benzthiazol-2-yl)-toluol (Z 25): Analog dem 4-(Benzoxazol-2-yl)-toluol (Z 1) aus *o*-Aminothiophenol und *p*-Toluylsäure dargestellt. Roh-Ausbeute: 45,6%; Smp. 78–82°; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol 38,4% farblose, feine Nadelchen; nach Destillation im Hochvakuum Smp. 85,5–86°.

C₁₄H₁₁NS (225,31) Ber. C 74,63 H 4,92 N 6,22% Gef. C 74,68 H 4,95 N 6,26%

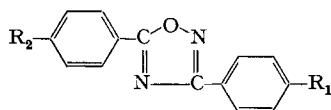
2-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-thiazol (Z 26): 50,6 g (0,2 Mol) ω -(*p*-Toluylamino)-acetophenon und 222 g (1 Mol) Phosphorpentasulfid werden in 500 ml Pyridin unter Stickstoff und unter Rühren 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Kühlen auf Raumtemperatur werden nacheinander 200 ml Äthanol, 300 ml Wasser und 400 ml 30-proz. wässrige Natriumhydroxidlösung zugetropft. Das ausgefallene Produkt wird genutscht, mit viel Wasser neutral gewaschen, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert: 24 g (47,8%) 2-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-thiazol (Z 26) in blassgelben Kristallen vom Smp. 126,5–128°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Äthanol und Destillation im Hochvakuum Smp. 131,5–132°.

C₁₆H₁₃ON (235,27) Ber. C 81,68 H 5,57 N 5,95% Gef. C 81,77 H 5,49 N 6,02%

2,5-Bis-(*p*-tolyl)-thiazolo[5,4-*d*]thiazol (Z 27): Nach [28] dargestellt. Roh-Ausbeute: 51,6%; Smp. 254,5–255°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Tetrachloräthylen 32,8% gelbe, glänzende Flitter vom Smp. 255,5–256°.

C₁₈H₁₄N₂S₂ (322,45) Ber. C 67,05 H 4,38 N 8,69% Gef. C 67,28 H 4,21 N 8,60%

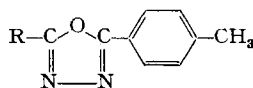
Tabelle Z. 2
1,2,4-Oxadiazole
dargestellt nach [29]



I	II R ₁	R ₂	III	IV	V	VI	VIII
Z 28	CH ₃	H	47,6		104–104,5 2	C ₁₅ H ₁₂ ON ₂ (236,26)	[59]
Z 29	H	CH ₃	42,5		117 2	C ₁₅ H ₁₂ ON ₂ (236,26)	[60]
Z 30	CH ₃	CH ₃	42,2		134–135 2	C ₁₆ H ₁₄ ON ₂ (250,29)	[61] [69]

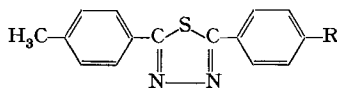
Tabelle Z. 3

1,3,4-Oxadiazole
Z 31–Z 33 dargestellt nach [63]
Z 34–Z 36 dargestellt nach [32]
Z 37 dargestellt nach [33]



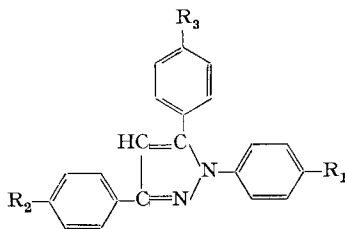
I	II R	III	IV	V	VI	VIII
Z 31	C ₆ H ₅	78,9		125–125,5 2	C ₁₅ H ₁₂ ON ₂ (236,26)	[62]
Z 32	<i>p</i> - <i>t</i> -Butyl-phenyl	79,2		115–115,5 2/1	C ₁₉ H ₂₀ ON ₂ (292,37)	[63]
Z 33	<i>p</i> -Diphenyl	64,1		169–170 2/3	C ₂₁ H ₁₆ ON ₂ (312,35)	[63]
Z 34	Stilben-4-yl	83,7		193,5–194,5 5	C ₂₃ H ₁₈ ON ₂ (338,39)	[32]
Z 35		45,4		258–260 4	C ₂₈ H ₂₂ ON ₂ (414,48)	[32]
Z 36		61,2	8 N	195,5–196 5	C ₁₉ H ₁₄ ON ₂ (318,40) C 71,67 H 4,43 N 8,80 C 71,68 H 4,47 N 8,88	
Z 37	<i>p</i> -Tolyl	91,0		176–176,5 2	C ₁₆ H ₁₄ ON ₂ (250,29)	[64]

Tabelle Z. 4
1,3,4-Thiadiazole
dargestellt nach [34]



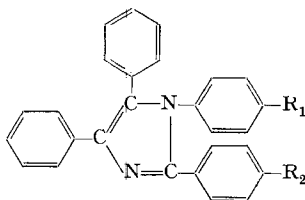
I	II R	III	IV	V	VI	VIII
Z 38	H	88,5		135,5–136 2/1	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ S (252,32)	
Z 39	C ₆ H ₅	100		228–228,5 3/1	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ S (328,41)	
Z 40	CH ₃	91		164–164,5 2	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ S (266,35)	[64]

Tabelle Z. 5
Pyrazole
 dargestellt nach [35]



I	II R ₁	R ₂	R ₃	III	IV	V	VI	VIII
Z 41	CH ₃	H	H	82,6	1 N	109 2	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ (310,38) C 85,13 H 5,85 N 9,03 C 85,06 H 5,90 N 9,29	
Z 42	H	CH ₃	H	63,2		128–129 2	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ (310,38)	[65]
Z 43	H	H	CH ₃	92,6		115 2	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ (310,38)	[65] [66]
Z 44	CH ₃	CH ₃	H	69,3	1 N	142–143 2	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ (324,41) C 85,15 H 6,21 N 8,64 C 85,18 H 6,21 N 8,67	

Tabelle Z. 6
Imidazole
 dargestellt nach [26]



I	II R ₁	R ₂	III	IV	V	VI	VIII
Z 45	CH ₃	H	81,5 68,7	5 N	183–184 5	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ (386,47) C 87,01 H 5,74 N 7,25 C 87,20 H 5,78 N 7,30	
Z 46	H	CH ₃	90,7 76,5	1 N	194,5–195 5	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ (386,47) C 87,01 H 5,74 N 7,25 C 87,29 H 5,79 N 7,33	
Z 47	CH ₃	CH ₃	93,7 84,9	5 N	202–202,5 5	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ (400,50) C 86,96 H 6,04 N 7,00 C 87,17 H 6,11 N 7,07	

Benzimidazol. – *1-Phenyl-2-(p-tolyl)-benzimidazol* (Z 48): 92,1 g (0,5 Mol) 1-Phenylamino-2-amino-benzol, 68,1 g (0,5 Mol) *p*-Toluylsäure und 3 g Borsäure werden unter Stickstoff und unter Rühren im Verlaufe von 2 Std. auf 250° erhitzt, wobei das während der Reaktion entstehende Wasser fortlaufend abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird das dunkle Gemisch unter Erwärmen in Äthanol gelöst. Nach neuerlichem Abkühlen wird von einem auskristallisierten Nebenprodukt abgenutscht und das Filtrat eingengt. Nun kristallisiert das 1-Phenyl-2-(*p*-tolyl)-benzimidazol allmählich aus. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Äthanol: 15,1 g (10,6%) nahezu farblose Kristalle vom Smp. 127,5–128,5°; nach Destillation im Hochvakuum Smp. 128–128,5°.

C₂₀H₁₆N₂ (284,34) Ber. C 84,48 H 5,67 N 9,85% Gef. C 84,68 H 5,60 N 9,80%

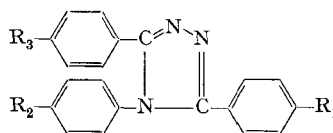
1,2,4-Triazole. – *1-Phenyl-3,5-di-(p-tolyl)-1,2,4-triazol (Z 49)*: Nach [39] dargestellt. Ausbeute nach zweimaliger Umkristallisation aus Äthanol: 41,9% farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 116,5–117°; Smp. nach Destillation im Hochvakuum unverändert.

Tabelle Z. 7

1,2,4-Triazole

Z 50 und Z 52 dargestellt nach [37]

Z 51 dargestellt nach [38]



I	II R ₁	R ₂	R ₃	III	IV	V	VI	VIII
Z 50	H	CH ₃	CH ₃	63,3	1 N	246–246,5 4	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ (325,40) C 81,20 H 5,89 N 12,91 C 80,90 H 5,92 N 12,94	
Z 51	CH ₃	H	CH ₃	57,3	1 N + B	297–298 4	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ (325,40) C 81,20 H 5,89 N 12,91 C 81,28 H 5,93 N 13,02	
Z 52	CH ₃	CH ₃	CH ₃	60	1 N	242,5–243 4	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ (339,42) C 81,38 H 6,24 N 12,38 C 81,15 H 6,27 N 12,20	

2-Phenyl-benz- bzw. -naph-1,2,3-triazole. – *2-(p-Tolyl)-1,2,3-benztriazol (Z 53)*: Nach [43] dargestellt. Blassgelbe, feine Kristalle aus Tetrachloräthylen; nach Destillation im Hochvakuum Smp. 119,5–120°.

2-(p-Tolyl)-naph[1',2':4,5]-1,2,3-triazol (Z 54): Nach [42] dargestellt. Roh-Ausbeute: 92,7%; Smp. 144–145°. Farblose, verfilzte Nadelchen nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol; Smp. nach Sublimation im Hochvakuum Smp. 148,5–149°.

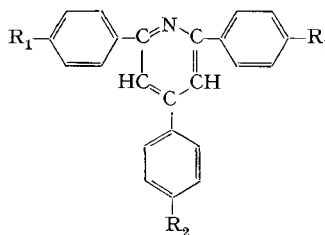


Tabelle Z. 8

2,4,6-Triphenyl-pyridine
nach [44] dargestellt

I	II R ₁	R ₂	III	IV	V	VI	VIII
Z 55	H	CH ₃	40,8 19,8	1 N + B	120,5–121 2	C ₂₄ H ₁₉ N (321,40) C 89,68 H 5,96 N 4,36 C 89,78 H 5,95 N 4,41	
Z 56	CH ₃	H	49,3 14,3		158–158,5 2	C ₂₅ H ₂₁ N (335,43)	[67]
Z 57	CH ₃	CH ₃	— 19,8		175,5–176,5 2	C ₂₆ H ₂₃ N (349,45)	[68]

2,4,6-Triphenyl-pyrimidin. – *2,4,6-Tri-(p-tolyl)-pyrimidin (Z 58)*: 141 g (0,93 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid werden in 171,4 g (1,86 Mol) Toluol unter Rühren auf 80° erwärmt. Man leitet bei dieser Temperatur während 1 Std. trockenen Chlorwasserstoff ein und kühlt darauf die

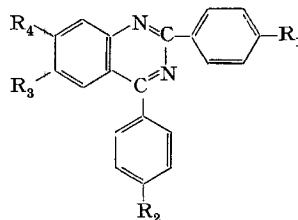
dunkle Lösung auf 20° ab. Nun tropft man 56,7 g (0,31 Mol) 2,4,6-Trichlor-pyrimidin im Verlaufe von 75 Min. bei 60–80° zu und rührt noch 5 Std. bei 108° nach. Das auf Raumtemperatur abgekühlte Gemisch trägt man unter Rühren in 1500 ml Eiswasser ein, dekantiert die wässrige Phase ab und zerreibt den harzigen Rückstand mit Methanol. Nach Nutschen, Waschen mit Essigester und Trocknen: 43,6 g (40,2%) rohes 2,4,6-Tri-(*p*-tolyl)-pyrimidin vom Smp. 225,5–229°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol farblose, feine Nadelchen vom Smp. 235–236°.

$C_{25}H_{22}N_2$ (350,44) Ber. C 85,68 H 6,33 N 7,99% Gef. C 85,93 H 6,87 N 8,20%

Tabelle Z. 9

Chinazoline

dargestellt nach [45], erste Methode

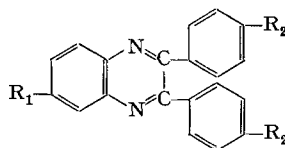


I	II R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	III	IV	V	VI	VIII
Z 59	CH ₃	H	H	H	76,0	1 N	166,5–167 2/4	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ (296,35) C 85,11 H 5,44 N 9,45 C 85,03 H 5,55 N 9,42	
Z 60	H	CH ₃	H	H	89,5	1 N	114,5–115 2/4	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ (296,35) C 85,11 H 5,44 N 9,45 C 85,03 H 5,54 N 9,53	
Z 61	H	H	CH ₃	H	76,5		180–180,5 1/3	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ (296,35)	[45]
Z 62	H	H	H	CH ₃	65,1	1 N	168,5–169 2/4	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ (296,35) C 85,11 H 5,44 N 9,45 C 84,96 H 5,55 N 9,53	
Z 63	CH ₃	H	CH ₃	H	81,1	1 K	180–180,5 1/3	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ (310,38) C 85,13 H 5,85 N 9,03 C 85,20 H 5,56 N 9,00	

Tabelle Z. 10

Chinoxaline

dargestellt nach [48], jedoch in Eisessig



I	II R ₁	R ₂	III	IV	V	VI	VIII
Z 64	CH ₃	H	68,5		118–118,5 2	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ (296,35)	[48]
Z 65	H	CH ₃	65,7	1 N	147–147,5 2	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ (310,38) C 85,13 H 5,85 N 9,03 C 85,02 H 5,86 N 9,13	
Z 66	CH ₃	CH ₃	67,2	1 N	135,5–136 2	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ (324,41) C 85,15 H 6,21 N 8,64 C 85,02 H 6,21 N 8,70	

1,3,5-Triazine. – 2-(*p*-Tolyl)-4,6-di-phenyl-1,3,5-triazin (Z67): 154,6 g (1 Mol) *p*-Toluylsäurechlorid, 206 g (2 Mol) Benzonitril, 133,3 g (1 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid und 20 ml Thionylchlorid werden in 500 ml trockenem *o*-Dichlorbenzol unter Rühren rasch auf 150° erhitzt, 5 Min. bei dieser Temperatur belassen, dann auf 120° abgekühlt und auf einmal mit 107 g (2 Mol) Ammoniumchlorid verrührt. Man rührt 15 Std. bei 120–125° nach, kühlt auf Raumtemperatur und trägt das Gemisch unter gutem Kühlen in 6 l Wasser ein. Nach mehrfachem Waschen mit viel Wasser werden die organischen Lösungsmittel durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Nach Nutschen und Trocknen: 210 g (65,1%) rohes 2-(*p*-Tolyl)-4,6-di-phenyl-1,3,5-triazin vom Smp. 184–186°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Dioxan/Äthanol (2:1) und Sublimation im Hochvakuum farblose, verfilzte Nadelchen vom Smp. 209,5–210°.

$C_{23}H_{17}N_3$ (323,38) Ber. C 81,71 H 5,30 N 13,00% Gef. C 81,79 H 5,58 N 12,78%

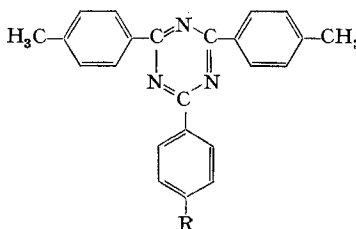


Tabelle Z. 11

2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazine
nach [Z67] dargestellt

I	II R	III	IV	V	VI	VIII
Z 68	H	67,8		218–218,5 16/17	$C_{23}H_{19}N_3$ (337,41)	[69]
Z 69	<i>t</i> -Bu	72,4	1 N	203,5–204 16	$C_{27}H_{27}N_3$ (393,51) C 82,40 H 6,92 N 10,68 C 82,66 H 6,95 N 10,60	
Z 70	C_6H_5	84,6	1 K	217–217,5 3/16	$C_{28}H_{23}N_3$ (413,50) C 84,23 H 5,61 N 10,16 C 84,46 H 5,51 N 10,16	

2,4,6-Tri-(*p*-tolyl)-1,3,5-triazin (Z71): Nach [49], Beispiel 4, dargestellt⁵⁾. Roh-Ausbeute: 68,2%; Smp. 261–265°. Farblose, glänzende Nadelchen nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol; nach Sublimation im Hochvakuum Smp. 278–279°.

1,2,4-Triazin. – 3-(*p*-Tolyl)-5,6-di-phenyl-1,2,4-triazin (Z72): Nach [52] dargestellt. Roh-Ausbeute: 83,7%; Smp. 134–135°. Hellgelbe, glänzende Nadelchen und Blättchen nach Umkristallisation aus Dimethylformamid/Äthanol/Wasser (3:3:2); nach Sublimation im Hochvakuum Smp. 137,5–138°.

$C_{22}H_{17}N_3$ (323,38) Ber. C 81,71 H 5,30 N 13,00% Gef. C 82,01 H 5,28 N 12,97%

Herrn Dr. W. PADOWETZ danke ich für die Durchführung der Mikroanalysen, sowie Fräulein H. FRODL für die Aufnahme der UV.-Spektren. Mein besonderer Dank gilt den Herren Dres. R. ANLIKER, L. GUGLIEMETTI, P. LIECHTI, E. MAEDER, H.-R. MEYER und K. WEBER, vor allem jedoch Herrn Dr. K. HEUSLER für wertvolle Anregungen und Diskussionen. Meinen Mitarbeitern verdanke ich ferner die Darstellung einer Reihe von Zwischenprodukten.

ZUSAMMENFASSUNG

Heterocyclische Ringsysteme aromatischen Charakters mit mindestens einem Ring-Stickstoffatom, die eine oder mehrere *p*-Tolylgruppen oder in einem an den

⁵⁾ Vgl. [70].

Heterocyclus ankondensierten Benzolring eine Methylgruppe in *p*-Stellung zu einer -C=N- oder -N=C-Gruppe des Heterocyclus enthalten, können in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid oder Kalium-*t*-butylat mit aromatischen Aldehydanilen zu heterocyclisch substituierten Stilbenverbindungen umgesetzt werden.

Forschungslaboratorien
der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,
TAP-Abteilung

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. BENDER & G. SCHULTZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 79, 3234 (1886); L. SPIEGLER (DU PONT), A.P. 2784220 (US 17.7.1953).
- [2] H. HÄUSERMANN & R. ZWEIDLER (GEIGY), Sz.P. 273394 (SZ. 13.8.1948); A. F. STROBEL (G.A.F.C.), A.P. 2821550 (US 27.12.1956).
- [3] W. G. TOLAND (CALIFORNIA RESEARCH CORP.), A.P. 2610191 (US 26.9.1949).
- [4] J. EGGERT & B. WENDT (IG FARBEN), A.P. 2171427 (GE 20.3.1937); B. WENDT (BAYER), DRP 752677 (GE 2.3.1940).
- [5] E. KELLER, R. ZWEIDLER & H. HÄUSERMANN (GEIGY), Sz. P. 302533 (SZ 6.9.1951).
- [6] N. N. CROUNSE (STERLING DRUG), A.P. 2838504 (US 21.4.1955).
- [7] N. N. CROUNSE (STERLING DRUG), DBP 1173480 (US 14.3.1958).
- [8] a) P. LIECHTI, E. MAEDER, L. GUGLIELMETTI, M. DÜNNENBERGER & A. E. SIEGRIST (CIBA), F.P. 1415048 (SZ 14.11.1963); b) A. E. SIEGRIST, E. MAEDER, P. LIECHTI & L. GUGLIELMETTI (CIBA), F.P. 1445769 (SZ 15.6.1964); c) A. E. SIEGRIST, E. MAEDER, L. GUGLIELMETTI & P. LIECHTI (CIBA), F.P. 1444508 (SZ 20.8.1964); d) A. E. SIEGRIST, E. MAEDER, P. LIECHTI & L. GUGLIELMETTI (CIBA), F.P. 1456944 (SZ 23.9.1964).
- [9] G. DREFAHL, G. PLÖTNER & A. ZIEGLER, Chem. Ber. 95, 2775 (1962).
- [10] D. M. BROWN & G. A. R. KON, J. chem. Soc. 1948, 2147.
- [11] F. ACKERMANN & A. E. SIEGRIST (CIBA), DBP 1094696 (SZ 15.2.1955); F. ACKERMANN, M. DÜNNENBERGER & A. E. SIEGRIST (CIBA), F.P. 1154529 (SZ 17.6.1955).
- [12] M. DÜNNENBERGER, A. E. SIEGRIST & E. MAEDER (CIBA), DBP 1109177 (SZ 2.9.1958); E. MAEDER, P. LIECHTI, M. DÜNNENBERGER & A. E. SIEGRIST (CIBA), A.P. 3135762 (SZ 19.1.1961).
- [13] H.-D. BECKER, J. org. Chemistry 29, 2891 (1964).
- [14] D. J. CRAM & J. D. KNIGHT, J. Amer. chem. Soc. 74, 5835 (1962).
- [15] D. J. CRAM, «Fundamentals in Carbanion Chemistry», Academic Press, New York und London 1965.
- [16] D. J. CRAM *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 81, 5774 (1959).
- [17] T. J. WALLACE, J. E. HOFMANN & A. SCHRIESHEIM, J. Amer. chem. Soc. 85, 2739 (1963).
- [18] D. J. CRAM, F. D. GREENE & C. H. DEPUY, J. Amer. chem. Soc. 78, 790 (1956).
- [19] M. DÜNNENBERGER, A. E. SIEGRIST, E. MAEDER & P. LIECHTI (CIBA), F.P. 1293281 (SZ 2.6.1960); vgl. (KODAK), F.P. 1378455 (GB 17.12.1962).
- [20] P. LIECHTI, L. GUGLIELMETTI, E. MAEDER & A. E. SIEGRIST (CIBA), F.P. 1455329 (SZ 1.9.1964).
- [21] P. RUGGLI & A. STAUB, Helv. 20, 37 (1937).
- [22] G. DREFAHL & U. ENGELMANN, Chem. Ber. 93, 492 (1960).
- [23] J. LISTER & R. ROBINSON, J. chem. Soc. 107, 1297 (1912); S. MINOVICI, C. D. NENITZESCU & B. ANGELESCU, Bul. Soc. Chim. România 10, 149 (1928).
- [24] A. SCHÖNBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 242 (1921).
- [25] T. VAN ES & O. G. BACKEBERG, J. chem. Soc. 1936, 1363.
- [26] D. DAVIDSON, M. WEISS & M. JELLING, J. org. Chemistry 2, 328 (1937).
- [27] R. B. SHENOI, R. C. SHAH & T. S. WHEELER, J. chem. Soc. 1940, 247; C. WEYGAND & E. BAUER, Liebigs Ann. Chem. 459, 123 (1927).
- [28] M. T. BOGERT & M. MEYER, J. Amer. chem. Soc. 44, 1570 (1922); A. I. KIPRIANOV, I. K. USHENKO & A. L. GERSHUM, Ž. obšč. Chim. 14, 865 (1944).

- [29] F. TIEMANN & M. KRÜGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 77, 1685 (1884).
- [30] A. E. SIEGRIST (CIBA), F.P. 1080106 (SZ 21.5.1952); A. E. SIEGRIST, E. MÖRGELI & K. HÖLZLE (CIBA), F.P. 1080107 (SZ 21.5.1952); A. E. SIEGRIST & W. MÜLLER (CIBA), F.P. 1146197 (SZ 22.2.1955).
- [31] F. N. HAYES, B. S. ROGERS & D. G. OTT, J. Amer. chem. Soc. 77, 1850 (1955).
- [32] A. E. SIEGRIST, P. LIECHTI, E. MAEDER & L. GUGLIEMETTI (CIBA), Be.P. 680775 (SZ 10.5.1965).
- [33] A. E. SIEGRIST & E. MAEDER (CIBA), F.P. 1252957 (SZ 26.3.1959); vgl. W. NEUGEBAUER, M. THOMANEK & H. BEHMENBURG (KALLE), F.P. 1176457 (GE 4.6.1956).
- [34] A. E. SIEGRIST, E. MAEDER, M. DÜNNENBERGER & P. LIECHTI (CIBA), F.P. 1284760 (SZ 1.3.1960).
- [35] K. v. AUWERS & P. HEIMKE, Liebigs Ann. Chem. 458, 199 (1927).
- [36] G. DREFAHL & H. HERMA, Chem. Ber. 93, 486 (1960); G. DREFAHL & W. SCHERMER, J. prakt. Chem. [4] 23, 255 (1964).
- [37] M. BUSCH & C. SCHNEIDER, J. prakt. Chem. [2] 89, 312, 552 (1914).
- [38] E. KLINGSBERG (AMCY), A.P. 2888461 (US 23.12.1957); E. KLINGSBERG, J. org. Chemistry 23, 1086 (1958).
- [39] R. ENGELHARDT, J. prakt. Chem. [2] 54, 143 (1896).
- [40] R. ZWEIDLER & E. KELLER (GEIGY), F.P. 1134746 (SZ 16.10.1953); R. ZWEIDLER (GEIGY), DBP 1090169 (SZ 25.4.1958).
- [41] R. ZWEIDLER & E. KELLER (GEIGY), F.P. 1186313 (SZ 6.9.1956); E. BLANKENSTEIN (DU PONT), F.P. 1316789 (US 1.3.1961).
- [42] V. CHMÁTAL, J. POSKOČIL & Z. J. ALLAN, Chem. Listy 52, 1156 (1958); vgl. (KALLE) DRP 338926 (GE 4.4.1915).
- [43] C. WILLGERODT & H. KLEIN, J. prakt. Chem. [2] 60, 101 (1899).
- [44] M. WEISS, J. Amer. chem. Soc. 74, 200 (1952).
- [45] H. MEERWEIN, P. LAASCH, R. MERSCH & J. NENTWIG, Chem. Ber. 89, 224 (1956).
- [46] L. CHARDONNENS & J. VENETZ, Helv. 22, 822 (1939).
- [47] G. DREFAHL & G. PLÖTNER, Chem. Ber. 95, 2782 (1962).
- [48] O. HINSBERG, Liebigs Ann. Chem. 237, 339 (1887).
- [49] H. HUEMER (DEGUSSA), DBP 959096 (GE 28.2.1957).
- [50] H. MEERWEIN, P. LAASCH, R. MERSCH & J. SPILLE, Chem. Ber. 89, 223 (1956).
- [51] A. H. COOK & D. G. JONES, J. chem. Soc. 1947, 278.
- [52] P. V. LAAKSO, R. ROBINSON & H. P. VANDREWALA, Tetrahedron 7, 103 (1957).
- [53] A. E. SIEGRIST, H.-R. BILAND & M. DÜNNENBERGER (CIBA), DBP 1184761 (SZ 28.3.1961).
- [54] O. TRÖSKEN (CASSELLA), DBP 850008 (GE 4.7.1950).
- [55] S. SKRAUP, Liebigs Ann. Chem. 419, 82 (1919).
- [56] F. HENRICH & N. MATULKA, Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 2509 (1921).
- [57] M. DÜNNENBERGER, E. MAEDER, A. E. SIEGRIST & P. LIECHTI (CIBA), F.P. 1279273 (SZ 23.9.1959).
- [58] J. R. JOHNSON & R. KETCHAM, J. Amer. chem. Soc. 82, 2719 (1960).
- [59] L. H. SCHUBART, Ber. deutsch. chem. Ges. 79, 1490 (1886).
- [60] G. LEANDRI & M. PALLOTTI, Ann. Chimica (Rom) 47, 376 (1957).
- [61] L. H. SCHUBART, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 2433 (1889).
- [62] R. STOLLÉ & E. MÜNCH, J. prakt. Chem. [2] 70, 417 (1904).
- [63] A. E. SIEGRIST (CIBA), F.P. 1223540 (SZ 7.2.1958).
- [64] R. STOLLÉ & H. P. STEVENS, J. prakt. Chem. [2] 69, 377, 380 (1904).
- [65] N. H. CROMWELL & H. HOEKSEMA, J. Amer. chem. Soc. 71, 716 (1949).
- [66] P. GRÜNANGER & M. R. LANGELLA, Gazz. chim. ital. 90, 229 (1960).
- [67] W. DILTHEY, J. prakt. Chem. [2] 702, 209 (1921).
- [68] C. GASTOLDI, Gazz. chim. ital. 57, 306 (1921).
- [69] H. WEIDINGER & J. KRANZ, Chem. Ber. 96, 2070 (1963).
- [70] M. A. KUNZ, K. KOEBERLE & E. BERTHOLD (G.A.F.C.), A.P. 1989042 (GE 11.12.1959).