

88. Anil-Synthese

6. Mitteilung¹⁾Über die basenkatalysierte Umsetzung von methylsubstituierten 2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl-benzol und -naphthalinen mit Anilen aromatischer Aldehydevon M. Brunold²⁾ und A. E. Siegrist

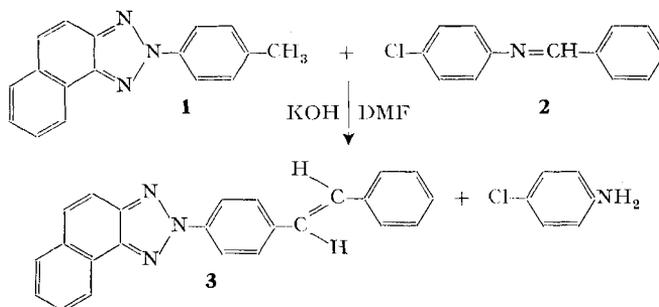
Organisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz)

(8. II. 72)

Zusammenfassung: Methylgruppen in verschiedenen Stellungen des Benzolringes von 2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl-benzol können mit Anilen aromatischer Aldehyde in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid in Styrylgruppen übergeführt werden («Anil-Synthese»). Der Einfluss von Substituenten in Nachbarstellung zur Methylgruppe von 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol auf den Reaktionsablauf wird untersucht. Aus 2-Fluor-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-toluol und Anilen aromatischer Aldehyde entstehen in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid 1,2,3-Triphenyl-7-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-1,4-dihydrochinolin-Derivate.

1. Problemstellung. – Zu den fluoreszenzfähigen organischen Verbindungen, die auf dem Gebiete der optischen Aufheller schon seit geraumer Zeit von grosser technischer Bedeutung sind, gehören die 2-(Stilben-4-yl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazole. Verbindungen dieser Klasse sind wegen ihrer bemerkenswerten Oxydationsbeständigkeit von besonderem Interesse, wobei vor allem wasserlösliche Derivate [2] in der Waschmittelindustrie Eingang gefunden haben.

Zur Darstellung wasserunlöslicher 2-(Stilben-4-yl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazole eröffnete die «Anil-Synthese» [3] einen sehr einfachen Weg. So entsteht zum Beispiel aus 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol (**1**) und der Schiff'schen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin (**2**) in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von Kaliumhydroxid leicht und in guter Ausbeute das 2-(Stilben-4-yl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol (**3**):



¹⁾ 5. Mitteilung siehe [1].

²⁾ Aus der Inaugural-Dissertation Nr. 684 von M. Brunold, Universität Freiburg, Schweiz.

Bislang wurde die «Anil-Synthese» lediglich am 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol untersucht. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst abgeklärt werden, ob auch die entsprechenden *o*- und *m*-Tolyl-Derivate zur Reaktion befähigt sind. Danach soll die Reaktionsfähigkeit von 2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl-benzolen mit 2 und 3 Methylgruppen im Benzolring untersucht werden. Schliesslich wird der zusätzliche Einfluss von Substituenten in Nachbarstellung zur Methylgruppe von 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol bei der Umsetzung mit Anilen aromatischer Aldehyde aufgezeigt.

2. Reaktionsfähigkeit von Methylgruppen an 2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl-substituierten Aromaten. – Durch Vorversuche wurden die optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt: die *Schiff*'schen Basen aus *p*-Chloranilin führen, gegenüber solchen aus Anilin, bereits bei niedrigeren Reaktionstemperaturen zu höheren Ausbeuten. Im allgemeinen ist eine Reaktionszeit von 1 Std. im Temperaturbereich von 40–95° ausreichend. In einzelnen Fällen gelingt die «Anil-Synthese» schon bei 20°. Zur Synthese der in Tabellen 1–21 aufgeführten Stilben- bzw. Styrylverbindungen werden 4 Mol-Äqu. Kaliumhydroxid pro umzusetzende Methylgruppe benötigt.

2.1 *Reaktionsfähigkeit von Methylgruppen in verschiedenen Stellungen des 2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl-benzols* (s. Tab. 1–11). In der Tab. I sind links die methyl-substituierten Ausgangsprodukte (Z 1 – Z 11) zusammengestellt, welche mit den *Schiff*'schen Basen aus *p*-Chloranilin und Benzaldehyd, *p*-Chlorbenzaldehyd, *p*-Methoxybenzaldehyd und Biphenyl-4-carbaldehyd umgesetzt wurden. Auf der rechten Seite sind die Ausbeuten in % der Theorie an erhaltenen Produkten und die Reaktionstemperaturen aufgeführt.

Tabelle I. *Ausbeuten an 1-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-styryl-benzol-Derivaten* (s. Tab. 1–11)

Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	H	Cl	OCH ₃	C ₆ H ₅	Reak- tions- Temp. °C
Z 1	CH ₃	H	H	H	H	45	24,9	54,4	57,6	90–95
Z 2	H	CH ₃	H	H	H	48,4	–	49,9	7,8	90–95
Z 3	H	H	CH ₃	H	H	83,9	69,5	88,4	79,3	40–45
Z 4	CH ₃	CH ₃	H	H	H	23,3	–	29,2	–	90–95
Z 5	CH ₃	H	CH ₃	H	H	27,6	9,3	44,3	49,9	90–95
Z 6	CH ₃	H	H	CH ₃	H	40,2	–	61,5	39,9	90–95
Z 7	CH ₃	H	H	H	CH ₃	28,6	–	44,8	36,7	90–95
Z 8	H	CH ₃	CH ₃	H	H	23,9	–	59,7	25,7	90–65
Z 9	H	CH ₃	H	CH ₃	H	42,0	–	50,8	5,3	90–95
Z 10	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	25,8	–	8,7	17,8	90–95
Z 11	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	36,3	–	18,7	29,8	90–95

Ausbeuten in % d. Th.

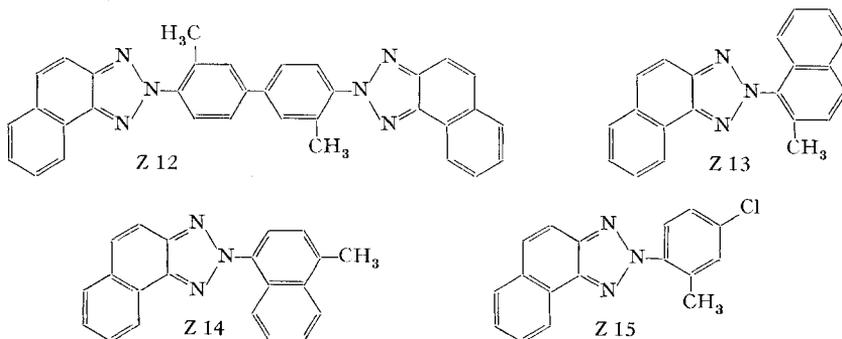
Von den 3 möglichen 2-Tolyl-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazolen ergibt die *p*-Tolylverbindung (Z 3) schon bei 40–45° mit guten Ausbeuten die entsprechenden Styryl-Derivate. Zur Umsetzung der *o*- und *m*-Tolylverbindung muss die Reaktionstemperatur auf 90–95° erhöht werden, wobei die *o*-Tolylverbindung (Z 1) sich als etwas reaktionsfähiger als die *m*-Tolylverbindung (Z 2) erweist. Letztere kann mit der Schiff'schen Base aus *p*-Chloranilin und *p*-Chlorbenzaldehyd nicht mehr in das Styrylderivat übergeführt werden.

Bei einer Reaktionstemperatur von 90–95° können auch die 6 stellungsisomeren 2-Xylyl-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazole (Z4–Z9) und zwei 2-(Trimethylphenyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazole (Z10 und Z11) zu den entsprechenden Distyryl- bzw. Tristyryl-Derivaten umgesetzt werden. Ausser beim 2-(2,4-Dimethylphenyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol (Z5) unterbleibt jedoch wiederum die «Anil-Synthese» mit der Schiff'schen Base aus *p*-Chloranilin und *p*-Chlorbenzaldehyd.

Die hohe Reaktionsfähigkeit des 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazols (Z3) kann auch mit einer Reihe weiterer Schiff'scher Basen bestätigt werden (s. Tab. 3, 3.5–3.18).

Interessant ist die Tatsache, dass Methylgruppen in allen Stellungen des Benzolringes des 2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl-benzols, wenn auch recht unterschiedlich, zur «Anil-Synthese» befähigt sind.

2.2. *Reaktionsfähigkeit von Methylgruppen an weiteren 2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl-substituierten Aromaten.* Neben den Methylgruppen am Benzolring des 2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl-benzols sind auch Methylgruppen an anderen 2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl-substituierten, carbocyclischen Aromaten bei 90–95° der «Anil-Synthese» zugänglich. So werden zum Beispiel aus 3,3'-Dimethyl-4,4'-di-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-biphenyl (Z12) und den 2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl-methylnaphthalinen (Z13 und Z14) die entsprechenden Styryl-Derivate erhalten (s. Tab. 12–14).



Schliesslich können methylsubstituierte Benzolringe noch weiter substituiert sein. Als Beispiel hierfür sei das 2-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-5-chlor-toluol (Z15) genannt (s. Tab. 15). Zur Salzbildung befähigte Gruppen indessen, wie Hydroxyl-, Carbonsäure- oder Sulfonsäure- Gruppen, verhindern den Ablauf der «Anil-Synthese».

2.3. *Einfluss von Substituenten in Nachbarstellung zur Methylgruppe von 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol.* 4-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-stilben-Derivate lassen sich mit Hilfe der «Anil-Synthese» besonders gut herstellen und weisen zudem

eine hervorragende Alkalibeständigkeit auf. Aus diesen Gründen eignet sich das 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol als Modellsubstanz zur Untersuchung des Einflusses von Substituenten in Nachbarstellung zur Methylgruppe auf den Reaktionsablauf.

In der Tab. II sind die Ausbeuten in % der Theorie des unsubstituierten und einer Reihe von in 2-Stellung substituierten Derivaten des 4-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-stilbens (rechte Seite) zusammengestellt (s. Tab. 3 und 16–21), die aus den entsprechenden 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazolen (Z3, Z8, Z16–Z20) und den Schiff'schen Basen aus *p*-Chloranilin und Benzaldehyd, *p*-Chlorbenzaldehyd, *p*-Methoxybenzaldehyd und Biphenyl-4-carbaldehyd erhalten wurden.

Während zur Umsetzung des 2-Methoxy-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-toluols (Z17) eine Reaktionstemperatur von 90–95° erforderlich ist, gelingt die «Anil-Synthese» mit den anderen aufgeführten Zwischenprodukten schon bei 60–65° und in einzelnen Fällen bei noch tieferen Temperaturen. Insbesondere für das 2-Chlor-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-toluol (Z16) ist wegen des möglichen Austausches von Chlor gegen Wasserstoff bei höheren Temperaturen [4] eine niedrige Reaktionstemperatur (40–45°) angezeigt. Die geringen Ausbeuten mit 2-(3,4-Dimethylphenyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol (Z8) sind auf die gleichzeitige Bildung der entsprechenden 1-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-3,4-distyryl-benzol-Derivate zurückzuführen.

Tabelle II. Ausbeuten an in 2-Stellung substituierten 4-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-stilbenen (s. Tab. 3, 16–21)

Nr.	R ₁	H	Cl	OCH ₃	C ₆ H ₅	Reaktions-temp. °C
Z 3	H	83,9	69,5	88,4	79,3	40–45
Z 16	Cl	51,9	43,3	74,0	64,1	40–45
Z 17	OCH ₃	37,2	35,0	58,9	50,0	90–95
Z 18	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	16,0	46,7	13,5	66,7	60–65
Z 19	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3,5	28,0	37,6	50,5	40–45 60–65
Z 20	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	14,3	9,2	20,3	12,4	20 60–65
Z 8	CH ₃	4,4	5,5	4,1	6,2	20

Ausbeuten in % d. Th.

3. Einfluss von Substituenten auf die Elektronen-Anregung und Fluoreszenz bei 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilbenen. – 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben-Derivate sind, wie schon eingangs gesagt wurde, als optische Aufheller von besonderem Interesse. Im nachfolgenden wird zunächst der Einfluss einer Reihe von Substituenten in 2-, bzw. 4'-Stellung des Stilbenrestes auf die Elektronen-Anregung und die Fluoreszenz aufgezeigt (s. Tab. III).

Tabelle III. *Absorptions-Maxima* (Zahl links, in nm) und *Fluoreszenz-Maxima* (Zahl rechts, in nm) der in Dimethylformamid aufgenommenen Spektren von in 2- bzw. 4'-Stellung substituierten 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilbenen

R ₁	H		Cl		C ₆ H ₅		OCH ₃	
H	366	432	367	426	373	446	371	483
CH ₃	364	437	364	433	372	450	369	491
OCH ₃	373	454	375	453	382	465	380	494
Cl	366	427	368	426	375	451	374	488
CON(CH ₃) ₂	365	425	366	424	373	445	372	483
SO ₂ N(CH ₃) ₂	365	424	369	426	375	452	375	489
SO ₂ C ₆ H ₅	363	425	368	427	378	460	378	496

Wie aus der Tab. III ersichtlich ist, wirkt sich die Einführung von Substituenten in 2-, bzw. 4'-Stellung des 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilbens in den meisten

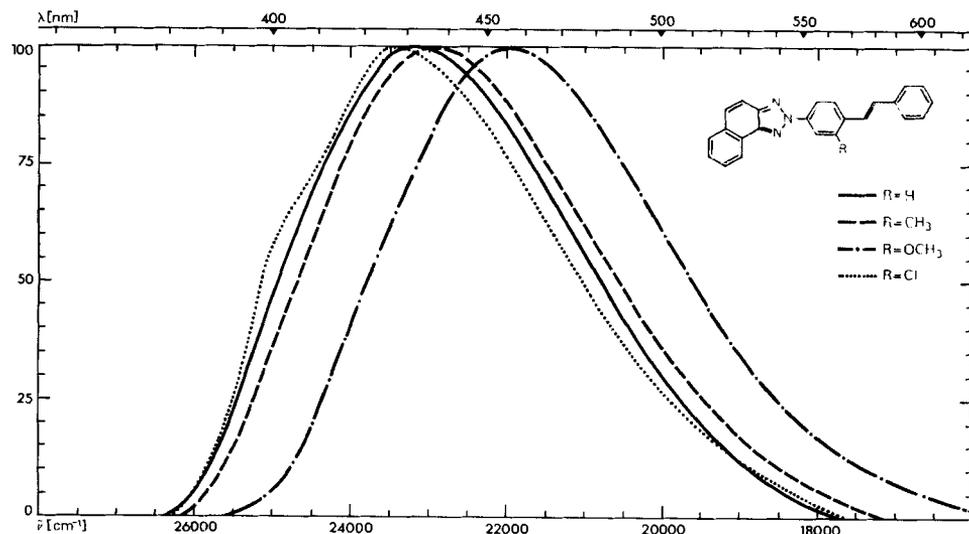


Fig. 1. *Fluoreszenzspektren* von 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben und den in 2-Stellung durch Chlor, Methyl- und Methoxy-Gruppen substituierten Derivaten

Fällen auf die Fluoreszenz stärker aus, als auf die Elektronen-Anregung. Dies gilt vor allem für die Methoxy-Gruppe. Aus diesem Grunde verdienen die Fluoreszenzspektren (in Dimethylformamid aufgenommen) besondere Beachtung.

Erfolgt eine Substitution lediglich in der 2-Stellung des 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilbens, so ergeben die Methyl- und Methoxy-Gruppe gegenüber der unsubstituierten Verbindung eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzspektren

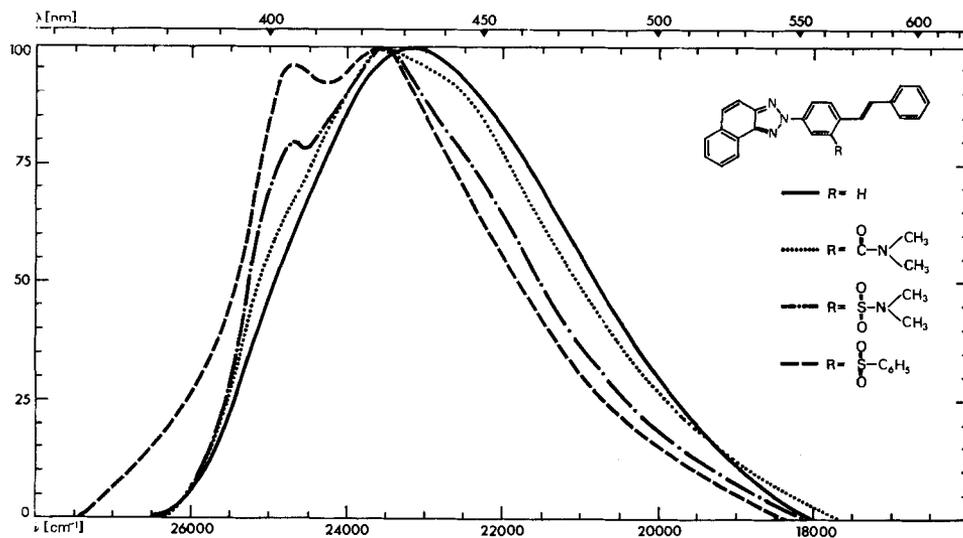


Fig. 2. Fluoreszenzspektren von 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben und den in 2-Stellung durch N,N-Dimethylcarbamyl-, N,N-Dimethylsulfamyl- und Phenylsulfonyl-Gruppen substituierten Derivaten

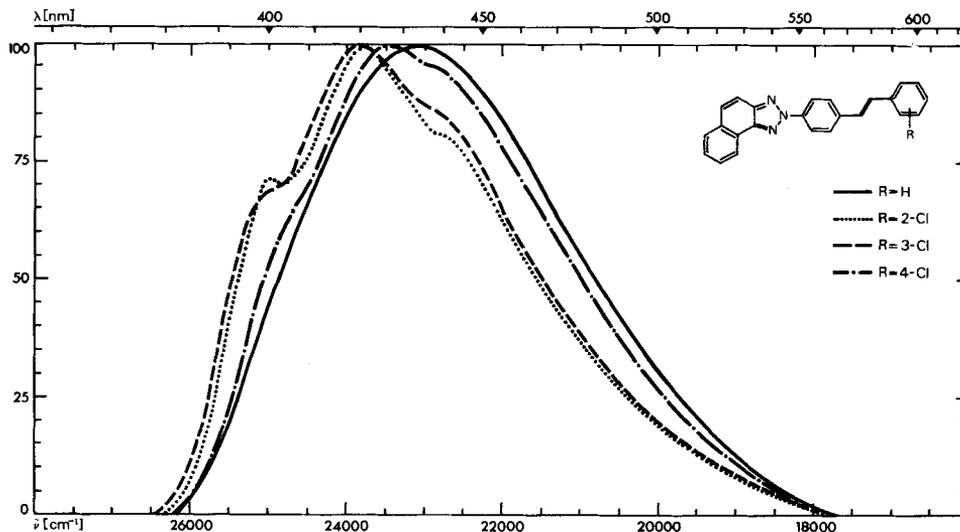


Fig. 3. Fluoreszenzspektren von 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben und den Chlor-Derivaten in 2'-, 3'- bzw. 4'-Stellung

(s. Fig. 1), während Chlor, N,N-Dimethylcarbamy-, N,N-Dimethylsulfamyl- und Phenylsulfonyl-Gruppen in der genannten Reihenfolge eine zunehmend hypsochrome Verschiebung verursachen (s. Fig. 1 und 2).

Durch Einführung von Chlor in 2'-, 3'- und 4'-Stellung des 4-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-stilbens erfahren die Fluoreszenzspektren gegenüber dem der unsubstituierten Verbindung eine hypsochrome Verschiebung (s. Fig. 3), durch Einführung von Methoxygruppen eine bemerkenswerte bathochrome Verschiebung, die von der

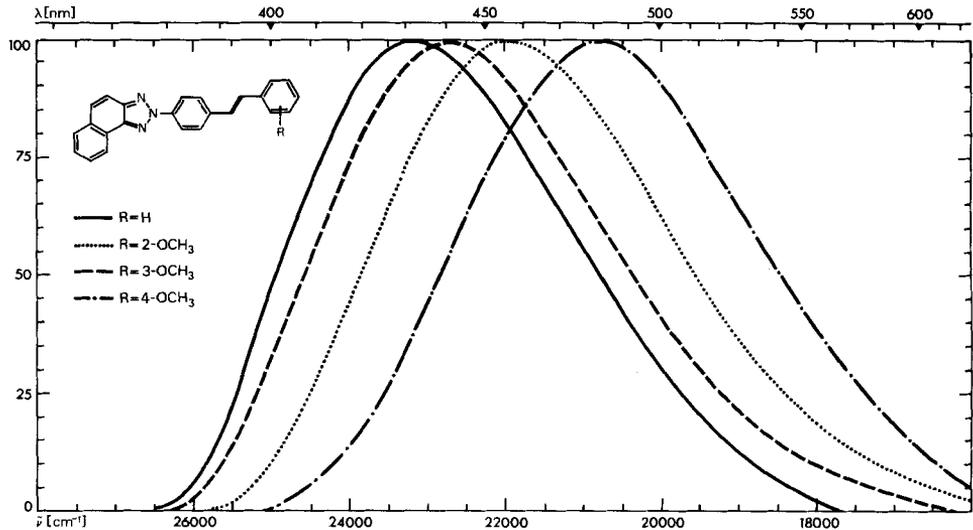


Fig. 4. Fluoreszenzspektren von 4-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-stilben und den Methoxy-Derivaten in 2'-, 3'- bzw. 4'-Stellung

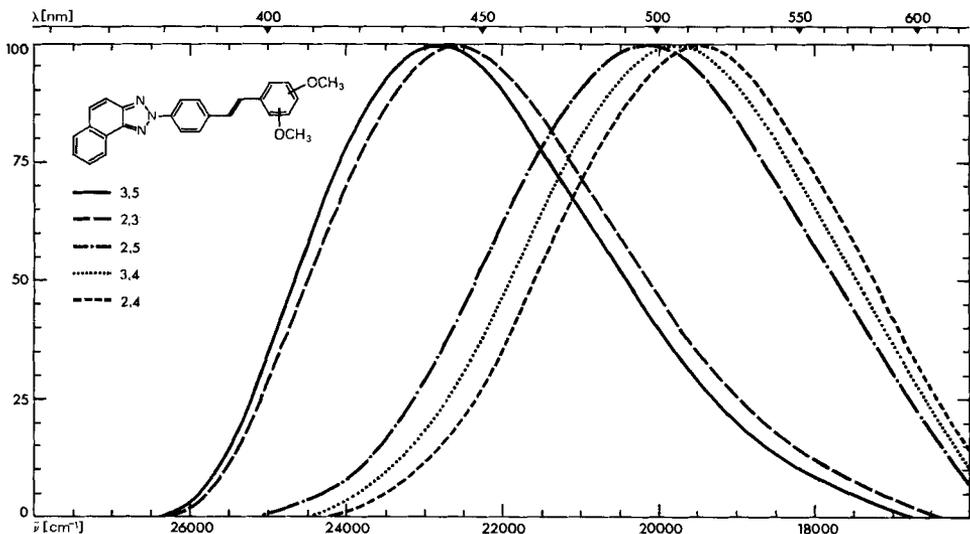
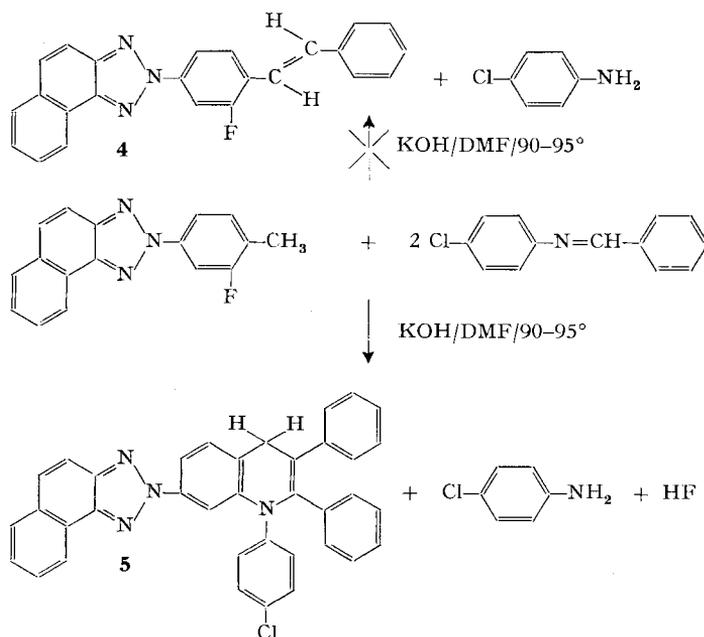


Fig. 5. Fluoreszenzspektren von 4-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-dimethoxy-stilbenen

3'- nach der 2'- zur 4'-Stellung zunimmt (s. Fig. 4). Zwei Methoxy-Gruppen in 3', 5', 2', 3', 2', 5', 3', 4'- und 2', 4'-Stellung bewirken in der aufgeführten Reihenfolge eine bathochrome Verschiebung, die bei den drei letzteren Stellungsisomeren besonders ausgeprägt ist (s. Fig. 5).

4. Anlagerung und Ringschluss zu 1,4-Dihydrochinolin-Derivaten. – Bei der Umsetzung von 2-Fluor-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-toluol mit der *Schiff*'schen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin entsteht in Gegenwart von Kaliumhydroxid und Dimethylformamid bei 90–95° nicht das erwartete 2-Fluor-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-stilben (**4**), sondern das 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-7-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-1,4-dihydrochinolin (**5**):



In analoger Weise verläuft, oberhalb 60–65°, die Umsetzung von 2-Fluor-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-toluol mit den *Schiff*'schen Basen aus *p*-Chlor- bzw. *p*-Phenylbenzaldehyd und *p*-Chloranilin (s. Vorschrift A, Tab. 23) und mit Benzalanilin bzw. *p*-Chlorbenzalanilin (s. Vorschrift H, Tab. 22).

4.1. *Sicherstellung der 1,4-Dihydrochinolin-Struktur.* Zunächst lässt die Elementaranalyse die Abwesenheit von Fluor im erhaltenen Produkt **5** erkennen (s. Tab. 23, Verbindung 23.1). Aus den Analysendaten können die Summenformel $C_{37}H_{25}Cl N_4$ und aus dieser das Molekulargewicht von 561,91 errechnet werden. Das Molekulargewicht wird durch das Massenspektrum bestätigt.

Diese Daten deuten auf die Bildung eines Dihydrochinolin- oder Dihydroisochinolin-Ringes hin. Danach haben 1 Mol 2-Fluor-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-toluol mit 2 Mol der *Schiff*'schen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin unter Abspaltung von je 1 Mol *p*-Chloranilin und Fluorwasserstoff reagiert.

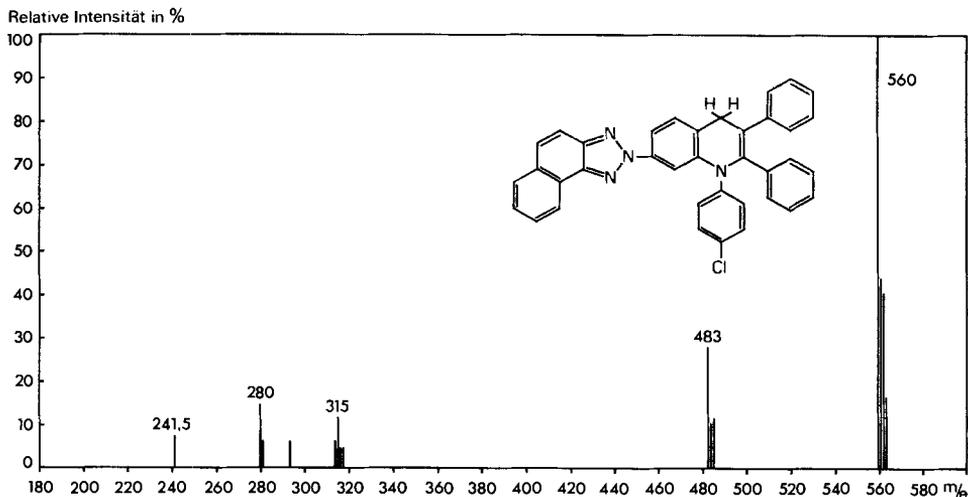


Fig. 6. Massenspektrum (70 eV) der Verbindung 5: 1-(p-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-7-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-1,4-dihydrochinolin (23.1)

Molekel-Ion M^+ 560 und Fragmente (versuchswise Zuordnung in Klammern) m/e : 483 (560 - C_6H_5), 315 (483 - $C_{10}H_6N_3$) und 280 (M^{2+})

Um zu einer eindeutigen Interpretation des NMR.-Spektrums zu gelangen, erscheint es angezeigt, die weiteren Untersuchungen mit einer Modellschubstanz durchzuführen. Die Vereinfachung besteht in der Weglassung des 2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl-Restes: Aus 2-Fluortoluol und der Schiff'schen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin kann in Gegenwart von Kalium-*t*-butylat und Dimethylformamid bei

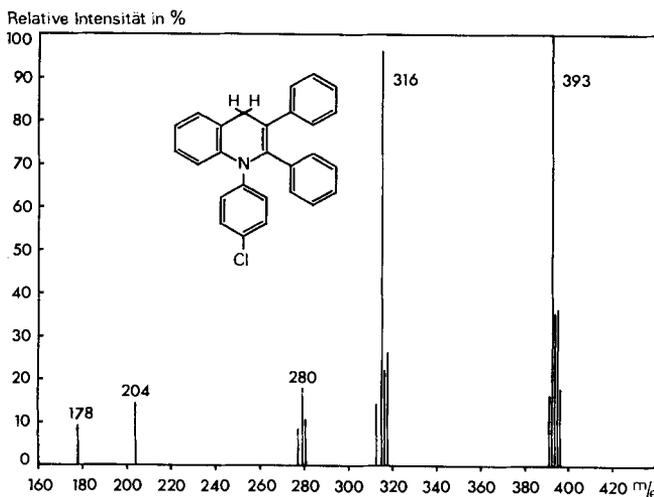


Fig. 7. Massenspektrum (70 eV) der Verbindung 6: 1-(p-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-dihydrochinolin

Molekel-Ion M^+ 393 und Fragmente (versuchswise Zuordnung in Klammern) m/e : 316 (393 - C_6H_5), 281 (316 - Cl), 280 (316 - HCl) und 204 (281 - C_6H_5)

90–95° die Verbindung **6** hergestellt werden (Vorschrift I). Die Analysendaten dieser Verbindung entsprechen der Summenformel $C_{27}H_{20}ClN$ mit einem Molekulargewicht von 393,92. Durch das Massenspektrum wird das Molekulargewicht bestätigt.

Weit wichtigere Informationen liefert jedoch das NMR.-Spektrum der Verbindung **6**:

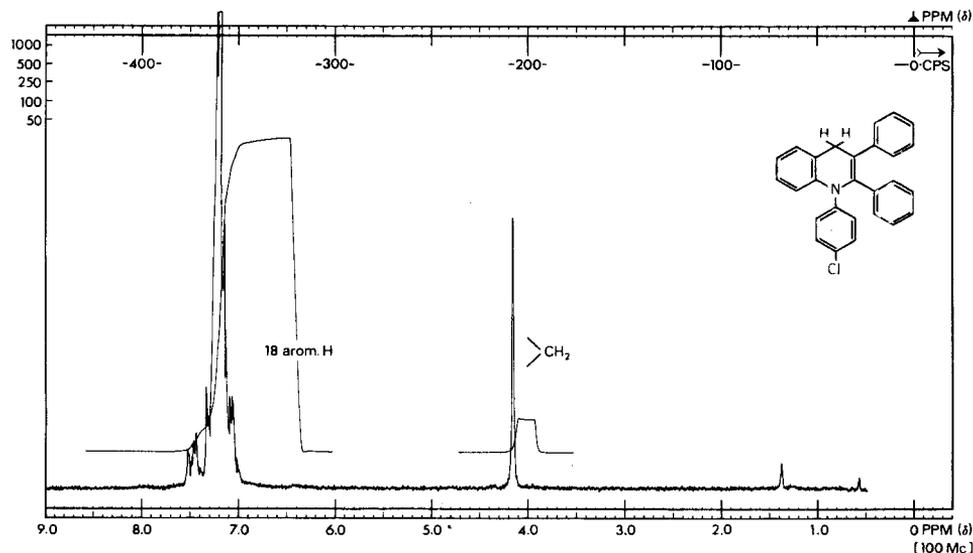
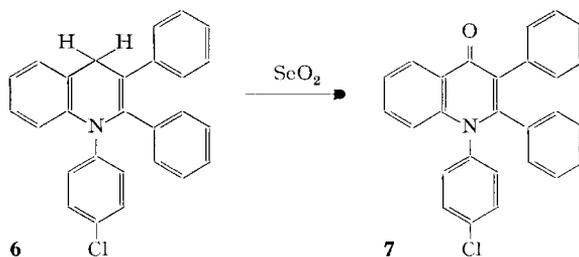


Fig. 8. NMR.-Spektrum der Verbindung **6**: 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-dihydrochinolin. Aufgenommen in deuteriertem Chloroform bei 100 MHz gegen Tetramethylsilan als internen Standard

Das Singulett bei $\delta = 4,16$ ppm kann der cycloaliphatischen Methylengruppe im stickstoffhaltigen Ring zugeordnet werden. Die verbleibenden 18 aromatischen Protonen erscheinen als Multipllett bei $\delta = 7-7,55$ ppm. Wesentlich ist das Ausbleiben eines Signals für ein Vinylproton. Damit scheidet von den 12 möglichen Strukturisomeren des N-(*p*-Chlorphenyl)-diphenyl-dihydrochinolins, bzw. -dihydroisochinolins, deren 8 für die weiteren Betrachtungen aus. Eine Quaternierung des Stickstoffs bei der Aufnahme des NMR.-Spektrums mit Trifluoressigsäure würde eine dem Stickstoff benachbarte Methylengruppe über einen zusätzlichen induktiven Effekt beeinflussen, was im Spektrum an einer wesentlichen Verschiebung des Signals bei $\delta = 4,16$



ppm nach tieferem Feld zu erkennen sein müsste. Eine solche Verschiebung kann nicht beobachtet werden. Diese Aussage erlaubt, von den 4 noch verbleibenden möglichen Stukturisomeren des N-(*p*-Chlorphenyl)-diphenyl-dihydrochinolins, bzw. -dihydro-

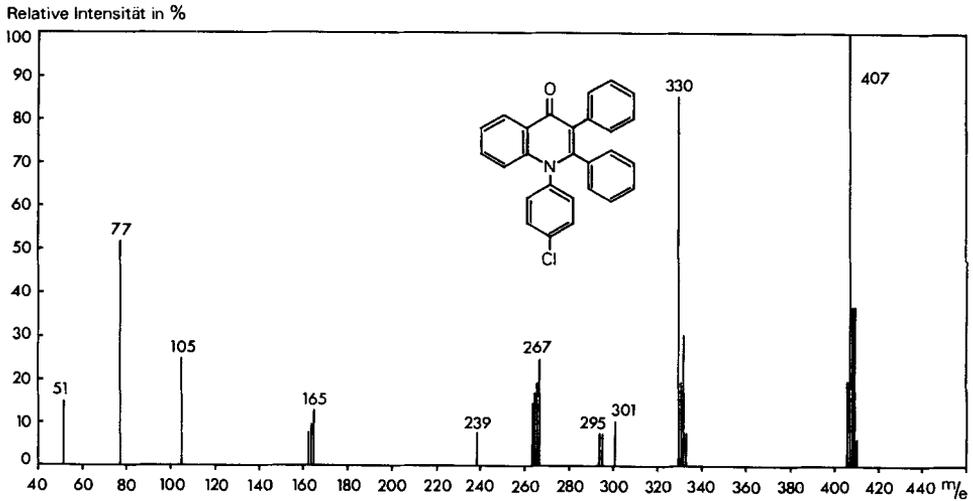


Fig. 9. Massenspektrum (70 eV) der Verbindung 7: 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-dihydrochinolin-4-on

Molekel-Ion M^+ 407 und Fragmente (versuchsweise Zuordnung in Klammern) m/e : 330 ($407 - C_6H_5$), 301 ($330 - CHO$), 295 ($330 - Cl$), 267 ($407 - COC_6H_5 - Cl$), 105 ($C_6H_5CO^+$) und 77 ($C_6H_5^+$)

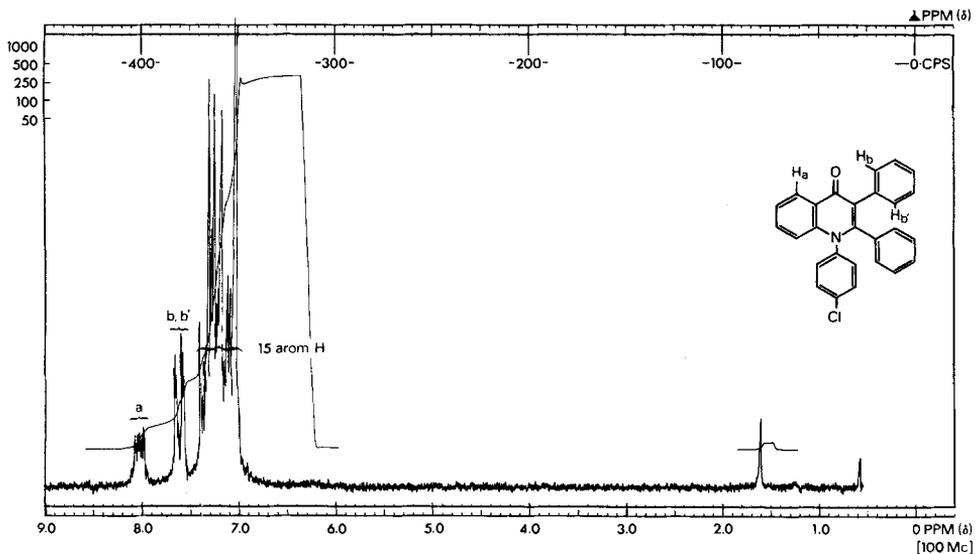
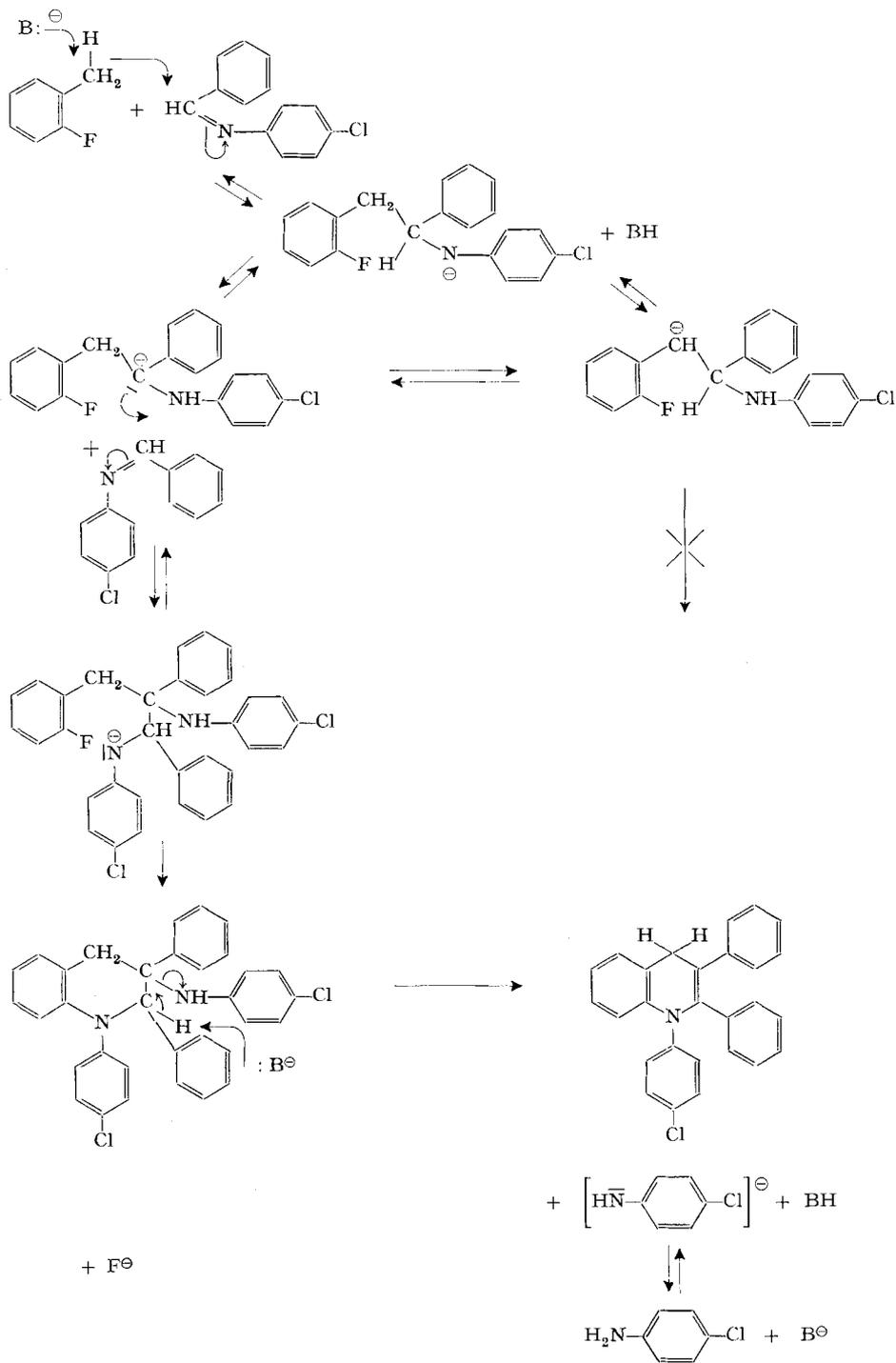


Fig. 10. NMR.-Spektrum der Verbindung 7: 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-dihydrochinolin-4-on
Aufgenommen in deuteriertem Chloroform bei 100 MHz gegen Tetramethylsilan als internen Standard



isochinolin, deren 3 auszuschliessen und somit der Verbindung **6** die Struktur des 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-dihydrochinolins zuzuordnen.

Der endgültige Strukturbeweis für das 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-dihydrochinolin (**6**) kann durch Oxydation der Methylengruppe mit Selendioxid zum entsprechenden 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-dihydrochinolin-4-on (**7**) erbracht werden (Vorschrift K). Als Belege für die Struktur der Verbindung **7** seien aufgeführt: die Elementaranalyse (s. Vorschrift K), das IR.-Spektrum (intensive Carbonylbande bei $\tilde{\nu} = 1640 \text{ cm}^{-1}$), das Massenspektrum mit dem charakteristischen Fragment 105 für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ (s. Fig. 9) und das NMR.-Spektrum (s. Fig. 10).

Das zur Carbonylgruppe peri-ständige Proton erscheint als Multipllett bei $\delta = 7,95\text{--}8,1$ ppm, zwei in *o,o'*-Stellung am zur Carbonylgruppe benachbarten Benzolring stehende Protonen als Doppel Dublett bei $\delta = 7,63$ ppm und die restlichen 15 aromatischen Protonen als Multipllett bei $\delta = 7\text{--}7,4$ ppm.

Die NMR.-Spektren der in den Tab. 22 und 23 aufgeführten 1,2,3-Triphenyl-7-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-1,4-dihydrochinolin-Derivate sind dem NMR.-Spektrum der Verbindung **6** ähnlich.

4.2. *Zum Reaktionsverlauf der 1,4-Dihydrochinolin-Bildung.* Die einleitende Deprotonierung der Methylgruppe am aromatischen System und die nachfolgende Addition des Carbanions an das Aldehydanil erfolgen analog der «Anil-Synthese» s. [4]. Als nächstes ermöglicht eine 1,2-Protonenverschiebung vom Methin-Kohlenstoff zum Stickstoff die Bildung eines weiteren Carbanions und die Anlagerung an ein zweites Aldehydanil. Die anschliessende Ablösung von Fluor und die intramolekulare Ausbildung zum sechsgliedrigen Ring sind besonders begünstigt. Im letzten Schritt führt eine basen-katalysierte β -Eliminierung des *p*-Chloranilins zum 1,4-Dihydrochinolin-Derivat.

Entscheidend für den geschilderten Reaktionsablauf ist die Möglichkeit der Ringbildung, verursacht durch ein stark nukleophiles Azeniat-Stickstoffatom, das in die Nähe eines vom Fluoratom aktivierten Kohlenstoffs gelangt.

5. Tabellarische Übersicht der dargestellten Verbindungen

In den Tab. 1–23 und Z1 bedeuten:

Spalte I	obere Zeile: Formel-Nummer untere Zeile: Darstellungsvorschrift	
Spalte II	Variable Strukturelemente	
Spalte III	obere Zeile: Rohausbeute in % untere Zeile: Ausbeute an analysenreiner Verbindung in %	
Spalte IV	obere Zeile: Farbe des reinen Reaktionsproduktes bezeichnet mit folgenden Zahlen:	
	1 farblos	8 grünstichig-gelb
	2 nahezu farblos	9 blass rotstichig-gelb
	3 blass-gelb	10 hellbeige
	4 hellgelb	11 beige
	5 gelb	12 blass-rosa
	6 blass grünstichig-gelb	13 hellrosa
	7 hell grünstichig-gelb	

untere Zeile: Kristallform des Reaktionsproduktes bezeichnet mit folgenden Buchstaben:

- B Blättchen
- K feine Kristalle
- N Nadelchen
- P Plättchen
- S Spiesse

Spalte V obere Zeile: Smp. (unkorr.) in °C

untere Zeile: Umkristallisationsmittel, in Klammern das zur Säulenchromatographie verwendete Lösungsmittel, bezeichnet mit folgenden Zahlen:

- | | |
|---------------------|----------------------------|
| 1 Methanol | 10 Chloroform |
| 2 Äthanol | 11 Tetrachlorkohlenstoff |
| 3 Isopropanol | 12 Toluol |
| 4 Dioxan | 13 Xylol |
| 5 Cyclohexan | 14 <i>o</i> -Dichlorbenzol |
| 6 Hexan | 15 Dimethylformamid |
| 7 Ligroin | 16 Essigester |
| 8 Methylenchlorid | 17 Eisessig |
| 9 Tetrachloräthylen | |

Spalte VI Summenformel, Molekulargewicht und Analysendaten

obere Zeile: berechnete Werte

untere Zeile: gefundene Werte

Spalte VII Absorptions-Maxima (in DMF);

linke Zahl: λ_{max} in nm

rechte Zahl: molare Extinktion

Spalte VIII Literatur-Hinweise.

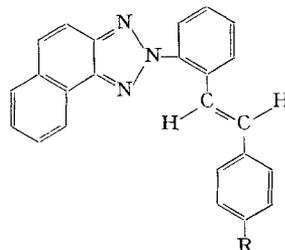
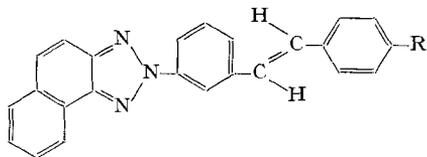


Tabelle 1

2-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben-Derivate
aus 2-(*o*-Tolyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol (Z1)

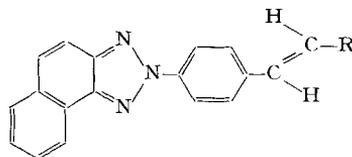
I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1.1	H	69,2	1	118,5–119	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ (347,40)	305	3,10
A		45,0	N	2	C 82,97 H 4,93 N 12,10 C 82,93 H 4,98 N 12,14		
1.2	Cl	36,7	10	181–181,5	C ₂₄ H ₁₆ ClN ₃ (381,87)	310	3,00
A		24,9	K	2+4	C 75,49 H 4,22 Cl 9,28 C 75,72 H 4,32 Cl 9,26		
1.3	OCH ₃	83,0	13	137–137,5	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O (377,43)	319	3,10
A		54,4	N	2+4	C 79,55 H 5,07 N 11,13 O 4,24 C 79,40 H 5,15 N 11,16 O 4,19		
1.4	C ₆ H ₅	77,5	4	165–165,5	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ (423,49)	320	4,30
A		57,6	N	2+4	C 85,08 H 5,00 N 9,92 C 84,92 H 5,12 N 10,02		

Tabelle 2

*3-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben-Derivate*aus 2-(*m*-Tolyl)-2H-naphtho[1,2-*d*]triazol (Z2)

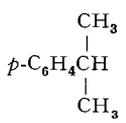
I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
2.1 A	H	69,2	1	188,5–189	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ (347,40)	286	4,88
		48,4	K	2+4	C 82,97 H 4,93 N 12,10	312	3,72
					C 82,78 H 4,99 N 12,03	341	3,16
						359	2,28
2.2 A	OCH ₃	66,8	12	171–171,5	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O (377,43)	287	3,85
		49,9	N	2+4	C 79,55 H 5,07 N 11,13 O 4,24	340	4,55
					C 79,34 H 5,14 N 11,09 O 4,18		
2.3 A	C ₆ H ₅	16,3	4	249,5–250,5	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ (423,49)	289	3,65
		7,8	K	2+4	C 85,08 H 5,00 N 9,92	341	6,10
					C 84,97 H 5,17 N 9,96		

Tabelle 3

*4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben-Derivate*aus 2-(*p*-Tolyl)-2H-naphtho[1,2-*d*]triazol (Z3)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
3.1 B	C ₆ H ₅	91,9	6	175,5–176	C ₂₄ H ₁₇ N ₃ (347,40)	315	2,15	1)
		83,9	B	2+12	C 82,97 H 4,93 N 12,10	366	5,40	
					C 83,09 H 4,99 N 12,16			
3.2 B	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	81,1	7	237–238	C ₂₄ H ₁₆ ClN ₃ (381,87)	319	2,10	2)
		69,5	B+N	13	C 75,49 H 4,22 N 11,00	367	5,95	
					C 75,35 H 4,37 N 11,07			
3.3 B	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	95,8	6	214–215	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O (377,43)	371	5,65	3)
		88,4	B	12	C 79,55 H 5,07 N 11,13			
					C 79,46 H 5,24 N 11,16			
3.4 B	<i>p</i> -Biphenyl	88,7	7	255–256	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ (423,49)	327	2,45	4)
		79,3	B	13	C 85,08 H 5,00 N 9,92	373	6,80	
					C 85,05 H 5,01 N 9,98			
3.5 B	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl	62,2	7	175–175,5	C ₂₄ H ₁₆ ClN ₃ (381,87)	302	2,40	5)
		47,4	N	2+12	C 75,49 H 4,22 N 11,00	365	5,45	
					C 75,34 H 4,23 N 11,16			
3.6 B	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl	65,3	6	182,5–183	C ₂₄ H ₁₆ ClN ₃ (381,87)	314	2,20	6)
		63,2	K	2+12	C 75,49 H 4,22 N 11,00	365	5,60	
					C 75,53 H 4,31 N 11,10			

Tabelle 3 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
3.7	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	92,3	7	170,5–171	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ (361,43)	318	1,80	
B		75,6	B+N	2+12	C 83,07 H 5,30 N 11,63 C 83,03 H 5,26 N 11,63	367	5,35	
3.8		90,7	4	172–172,5	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ (389,48)	320	2,10	7)
B		78,4	N	2+12	C 83,26 H 5,95 N 10,79 C 83,15 H 5,97 N 10,84	367	5,80	
3.9	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	94,7	7	153,5–154	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O (377,43)	369	5,30	
B		77,7	N	2+12	C 79,55 H 5,07 N 11,13 C 79,43 H 5,29 N 11,12			
3.10	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	91,5	7	156,5–157	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O (377,43)	300	2,20	
B		47,9	B	2+12	C 79,55 H 5,07 N 11,13 C 79,77 H 5,13 N 11,01	366	5,50	
3.11	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	96,0	7	217–218	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O (391,45)	372	5,65	
B		78,6	B+N	13	C 79,77 H 5,41 N 10,74 C 79,93 H 5,46 N 10,60			
3.12	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₅	95,4	6	200–201	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O (439,49)	369	5,90	
C		84,4	B+N	13	C 81,98 H 4,82 N 9,56 C 82,07 H 4,87 N 9,62			
3.13	2,3-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	95,1	7	172,5–173	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ (407,45)	314	3,00	
B		78,3	N	2+12	C 76,64 H 5,20 N 10,31 C 76,61 H 5,22 N 10,32	366	5,40	
3.14	2,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	96,1	8	157–157,5	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ (407,45)	377	4,05	
B		58,4	N	2+12	C 76,64 H 5,20 N 10,31 C 76,47 H 5,21 N 10,51			
3.15	2,5-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	94,1	8	132–132,5	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ (407,45)	300	1,70	
B		67,8	S	2+12	C 76,64 H 5,20 N 10,31 C 76,66 H 5,23 N 10,12	374	4,80	
3.16	3,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	97,0	8	208–209	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ (407,45)	375	5,50	
B		82,2	N	12	C 76,64 H 5,20 N 10,31 C 76,64 H 5,37 N 10,27			
3.17	3,5-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	95,1	7	195,5	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ (407,45)	365	5,75	
B		89,1	N	2+12	C 76,64 H 5,20 N 10,31 C 76,72 H 5,25 N 10,31			
3.18	3,4,5-C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃	96,3	7	166,5–167	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₃ (437,48)	370	5,65	
C		86,3	K	2+12	C 74,12 H 5,30 N 9,61 C 74,39 H 5,34 N 9,64			
1)	Smp. 182–182,5° [3], 179–180° [5], 177° [6].				5)	Smp. 255–256° [3].		
2)	Smp. 237,5–238° [3].				6)	Smp. 182–182,5° [3].		
3)	Smp. 215–215,5° [3].				7)	Smp. 173,5–174° [3].		
4)	Smp. 175–176,5° [6].							

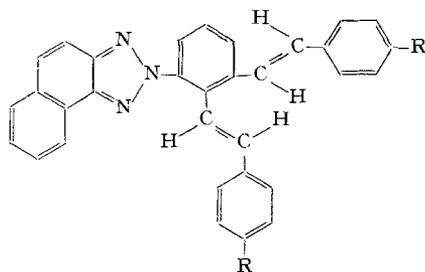


Tabelle 4

1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-2,3-distyryl-benzol-Derivate

aus 2-(2,3-Dimethylphenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol (Z4)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
4.1	H	55,4	2	164-164,5	$C_{32}H_{23}N_3$ (449,53)	283	4,96
D		23,3	N	2+12	C 85,49 H 5,16 N 9,35 C 85,54 H 5,19 N 9,34	318	3,64
4.2	OCH ₃	42,6	12	166,5-167	$C_{34}H_{27}N_3O_2$ (509,58)	330	4,44
D		29,2	N	2+12	C 80,13 H 5,34 N 8,25 O 6,28 C 80,19 H 5,43 N 8,51 O 6,42		

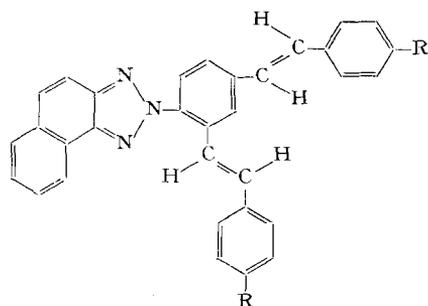


Tabelle 5

1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-2,4-distyryl-benzol-Derivate

aus 2-(2,4-Dimethylphenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol (Z5)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
5.1	H	67,8	3	151,5-152	$C_{32}H_{23}N_3$ (449,53)	316	6,12
D		27,6	N	2+4	C 85,49 H 5,16 N 9,35 C 85,40 H 5,26 N 9,44		
5.2	Cl	20,0	3	239-240	$C_{32}H_{21}Cl_2N_3$ (518,45)	320	6,30
D		9,3	K	2+12	C 74,14 H 4,08 N 8,11 C 74,19 H 4,12 N 8,08		
5.3	OCH ₃	76,1	3	157-157,5	$C_{34}H_{27}N_3O_2$ (509,58)	336	6,25
D		44,3	K	2+4/5+13	C 80,13 H 5,34 N 8,25 O 6,28 C 80,27 H 5,42 N 7,98 O 6,08		
5.4	C ₆ H ₅	75,2	4	226-227	$C_{44}H_{31}N_3$ (601,75)	341	8,70
D		49,9	K	13	C 87,82 H 5,19 N 6,98 C 87,72 H 5,31 N 6,73		

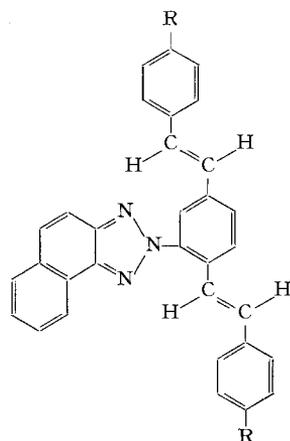


Tabelle 6

1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-2,5-distyryl-benzol-Derivate

aus 2-(2,5-Dimethylphenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol (Z6)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
6.1	H	57,2	6	191–192	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ (449,53)	340	5,90
D		40,2	N	13	C 85,49 H 5,16 N 9,35 C 85,63 H 5,17 N 9,36	356	5,55
6.2	OCH ₃	77,1	5	211–212	C ₃₄ H ₂₇ N ₃ O ₂ (509,58)	371	5,20
D		61,5	K	13	C 80,13 H 5,34 N 8,25 C 80,41 H 5,49 N 8,28		
6.3	C ₆ H ₅	45,3	8	309–310	C ₄₄ H ₃₁ N ₃ (601,75)	379	7,40
D		39,9	N	14/15	C 87,82 H 5,19 N 6,98 C 87,76 H 5,13 N 6,96		

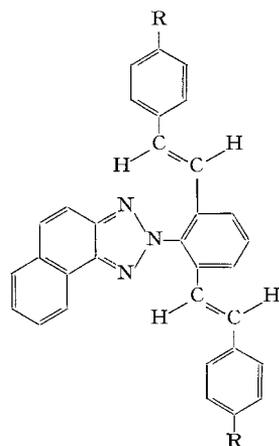


Tabelle 7

1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-2,6-distyryl-benzol-Derivate

aus 2-(2,6-Dimethylphenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol (Z7)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
7.1	H	52,7	2	184,5–185	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ (449,53)	307	6,16
D		28,6	N	2+12	C 85,49 H 5,16 N 9,35 C 85,61 H 5,28 N 9,34	313	6,13

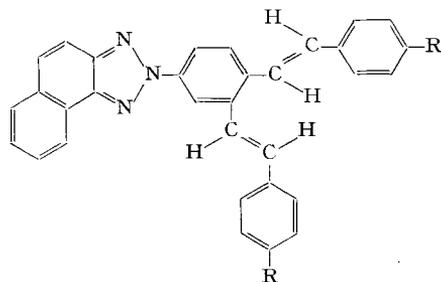
Tabelle 7 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
7.2 D	OCH ₃	62,9 44,8	2 K	163–163,5 2+12	C ₃₄ H ₂₇ N ₃ O ₂ (509,58) C 80,13 H 5,34 N 8,25 C 80,16 H 5,26 N 8,28	329	5,40
7.3 D	C ₆ H ₅	48,0 36,7	6 N	209–210 2+12	C ₄₄ H ₃₁ N ₃ (601,75) C 87,82 H 5,10 N 6,98 C 88,07 H 5,30 N 7,16	330	8,50

Tabelle 8

1-(2H-Naphtho[1, 2-d]triazol-2-yl)-3,4-distyryl-benzol-Derivate

aus 2-(3,4-Dimethylphenyl)-2H-naphtho[1, 2-d]-triazol (Z8)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
8.1 D	H	67,6 23,9	4 N	155,5–156 5+12/5+3	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ (449,53) C 85,49 H 5,16 N 9,35 C 85,41 H 5,22 N 9,26	299 364	4,60 4,90
8.2 D	OCH ₃	87,2 59,7	7 N	222–223 13/2+4	C ₃₄ H ₂₇ N ₃ O ₂ (509,58) C 80,13 H 5,34 N 8,25 C 80,22 H 5,41 N 8,34	310 351	3,70 5,15
8.3 D	C ₆ H ₅	86,5 25,7	8 K	239–240 12/5+13	C ₄₄ H ₃₁ N ₃ (601,75) C 87,82 H 5,19 N 6,98 C 87,75 H 5,28 N 7,03	313 353	4,85 6,00

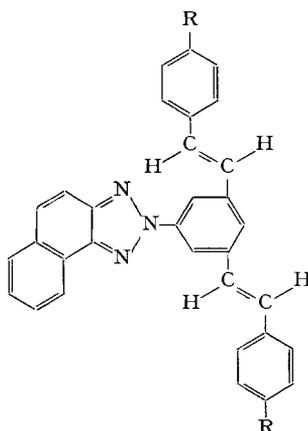


Tabelle 9

1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-3,5-distyryl-benzol-Derivate
aus 2-(3,5-Dimethylphenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol (Z9)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
9.1	H	53,0	1	265–266	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ (449,53)	300	6,25
		42,0	N	2+12	C 85,49 H 5,16 N 9,35 C 85,48 H 5,13 N 9,53	316	6,65
9.2	OCH ₃	75,2	2	221–222	C ₃₄ H ₂₇ N ₃ O ₂ (509,58)	335	7,75
		50,8	N	2+12	C 80,13 H 5,34 N 8,25 O 6,28	342	7,75
					C 80,11 H 5,37 N 8,43 O 6,36		
9.3	C ₆ H ₅	18,0	1	331–332	C ₄₄ H ₃₁ N ₃ (601,75)	343	10,75
		5,3	K	2+12	C 87,82 H 5,19 N 6,98 C 87,90 H 5,18 N 7,10		

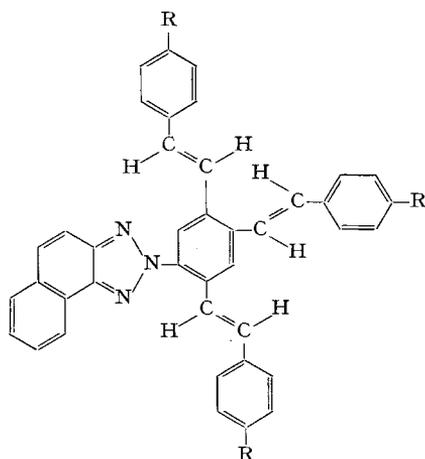


Tabelle 10

1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-2,4,5-tristyryl-
benzol-Derivate
aus 2-(2,4,5-Trimethylphenyl)-2H-naphtho-
[1,2-d]triazol (Z10)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
10.1	H	49,4	6	199–199,5	C ₄₀ H ₂₉ N ₃ (551,66)	339	7,40
		25,8	P	2+12	C 87,08 H 5,30 N 7,62		
					C 87,19 H 5,35 N 7,73		

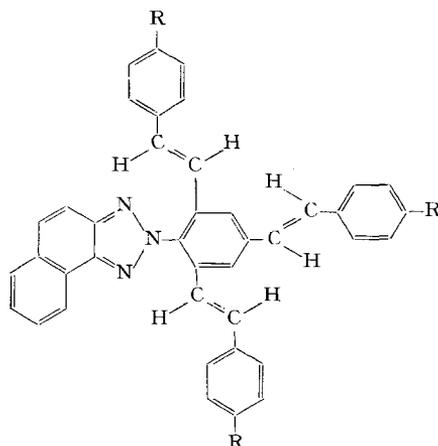
Tabelle 10 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
10.2	OCH ₃	74,0	5	190–191	C ₄₃ H ₃₅ N ₃ O ₃ (641,73)	288	3,40
E		8,7	P	2+4 (9+10)	C 80,47 H 5,50 N 6,55 O 7,48 C 80,61 H 5,71 N 6,43 O 7,76	350	7,50
10.3	C ₆ H ₅	58,5	5	261–262	C ₅₈ H ₄₁ N ₃ (779,99)	355	10,10
E		17,8	K	2+12	C 89,31 H 5,30 N 5,39 C 89,20 H 5,44 N 5,48		

Tabelle 11

1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-2,4,6-tristyrylbenzol-Derivate

aus 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol (Z11)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
11.1	H	65,3	2	215–216	C ₄₀ H ₂₉ N ₃ (551,66)	318	9,68
E		36,3	N	2+4	C 87,08 H 5,30 N 7,62 C 86,95 H 5,23 N 7,70		
11.2	OCH ₃	77,3	4	185–185,5	C ₄₃ H ₃₅ N ₃ O ₃ (641,73)	333	10,40
E		18,7	B	2+4	C 80,47 H 5,50 O 7,48 C 80,34 H 5,44 O 7,50		
11.3	C ₆ H ₅	63,6	6	282–283	C ₅₈ H ₄₁ N ₃ (779,99)	340	13,60
E		29,8	K	2+12	C 89,31 H 5,30 N 5,39 C 89,45 H 5,28 N 5,55		

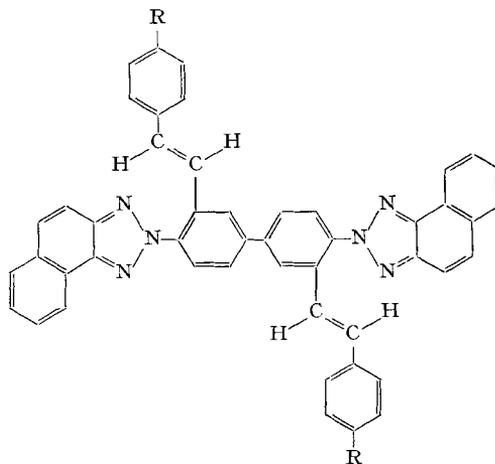


Tabelle 12

3,3'-Distyryl-4,4'-di-(2H-naphtho[1,2-d]-triazol-2-yl)-biphenyl-Derivate

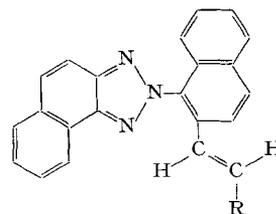
aus 3,3'-Dimethyl-4,4'-di-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-biphenyl (Z12)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
12.1	H	80,8	12	247-248	C ₄₈ H ₃₂ N ₆ (692,83)	295	8,10
D		36,4	K	13/2+12	C 83,21 H 4,66 N 12,13 C 82,99 H 4,63 N 12,27	330	5,50
12.2	Cl	78,8	2	316-318	C ₄₈ H ₃₀ Cl ₂ N (761,72)	294	7,90
D		17,3	K	14 (14)	C 75,69 H 3,97 N 11,03 C 75,52 H 4,02 N 11,04	314	7,35
12.3	OCH ₃	84,0	4	249-250	C ₅₀ H ₃₆ N ₆ O ₂ (752,38)	293	6,80
D		28,4	N	12/13/2+12	C 79,77 H 4,82 N 11,16 C 79,85 H 5,03 N 11,09	330	8,16
12.4	C ₆ H ₅	90,0	8	314-315	C ₆₀ H ₄₀ N ₆ (845,02)	330	10,85
D		43,6	N	14	C 85,28 H 4,77 N 9,95 C 85,20 H 4,86 N 9,94		

Tabelle 13

1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-2-styryl-naphthalin-Derivate

aus 1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-2-methyl-naphthalin (Z13)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
13.1	C ₆ H ₅	83,8	7	156-156,5	C ₂₈ H ₁₉ N ₃ (397,46)	356	3,35
A		35,7	K	7 (9+10)	C 84,61 H 4,82 N 10,57 C 84,41 H 4,73 N 10,64		

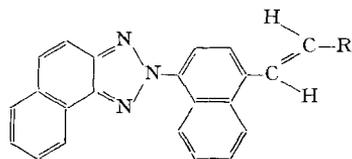
Tabelle 13 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
13.2 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	57,5 18,5	4 K	209–211 2+12	C ₂₈ H ₁₈ ClN ₃ (431,93) C 77,86 H 4,20 N 9,73 C 78,11 H 4,26 N 9,58	357	3,60
13.3 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	79,6 31,8	4 N	167–168 2+13	C ₂₈ H ₂₁ N ₃ O (427,48) C 81,48 H 4,95 N 9,83 C 81,24 H 5,00 N 9,70	365	3,55
13.4 A	<i>p</i> -Biphenyl	82,0 61,7	7 N	228–229 12	C ₃₄ H ₂₃ N ₃ (473,55) C 86,23 H 4,90 N 8,87 C 86,43 H 5,14 N 8,82	366	4,35
13.5 A	Naphthyl(1)	82,3 66,2	7 N	219,5–220,5 13	C ₃₃ H ₂₁ N ₃ (447,51) C 85,88 H 4,73 N 9,39 C 85,59 H 4,85 N 9,38	365	3,25
13.6 A	Naphthyl(2)	78,8 57,3	5 N+S	186,5–187,5 13	C ₃₂ H ₂₁ N ₃ (447,51) C 85,88 H 4,73 N 9,39 C 86,16 H 4,67 N 9,28	366	3,94

Tabelle 14

1-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-4-styryl-naphthalin-Derivate

aus 1-(2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-4-methyl-naphthalin (Z14)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
14.1 A	C ₆ H ₅	80,7 39,8	2 K	192–192,5 2+13	C ₂₉ H ₁₉ N ₃ (397,46) C 84,61 H 4,82 N 10,57 C 84,70 H 4,81 N 10,48	288 315 330	4,30 4,05 3,77
14.2 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	63,9 18,5	3 K	194–195,5 7	C ₂₈ H ₁₈ ClN ₃ (431,93) C 77,86 H 4,20 N 9,73 C 78,14 H 4,34 N 9,67	282 317 330	4,00 4,10 4,15
14.3 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	76,5 13,1	1 K	140,5–141,5 2/6+16	C ₂₉ H ₂₁ N ₃ O (427,48) C 81,48 H 4,95 N 9,83 C 81,48 H 4,96 N 9,83	285 330 340	3,00 4,00 3,80
14.4 A	<i>p</i> -Biphenyl	73,4 52,4	3 K	237–238 2+13	C ₃₄ H ₂₃ N ₃ (473,55) C 86,23 H 4,90 N 8,87 C 85,96 H 4,99 N 8,70	295 330 346	3,30 4,60 4,75
14.5 A	Naphthyl(1)	83,6 30,2	2 K	183,5–184 2+12	C ₃₂ H ₂₁ N ₃ (447,51) C 85,88 H 4,73 N 9,39 C 86,05 H 4,67 N 9,27	330	3,05
14.6 A	Naphthyl(2)	85,5 58,4	1 N	224–225 2+12	C ₃₂ H ₂₁ N ₃ (447,51) C 85,88 H 4,73 N 9,39 C 85,93 H 4,55 N 9,52	278 289 339	4,90 3,76 4,55

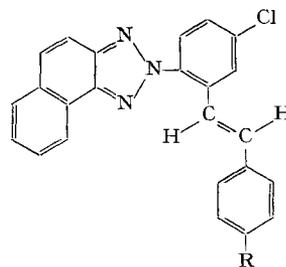


Tabelle 15

2-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-5-chlor-stilben-Derivate

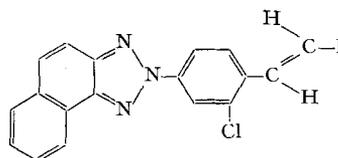
aus 2-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-5-chlor-toluol (Z15)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
15.1	H	62,0	2	181,5–182	$C_{24}H_{16}ClN_3$ (381,87)	310	2,90
	F	43,1	N	2+12	C 75,49 H 4,22 N 11,00 C 75,38 H 4,28 N 11,01		
15.2	Cl	75,5	12	229–230	$C_{24}H_{15}Cl_2N_3$ (416,31)	313	3,25
	F	58,2	N	13	C 69,24 H 3,63 N 10,09 C 69,18 H 3,74 N 10,00		
15.3	OCH_3	66,3	13	157,5–158	$C_{25}H_{18}ClN_3O$ (411,89)	322	3,25
	F	42,2	N	2+12	C 72,90 H 4,41 Cl 8,61 N 10,20 C 73,00 H 4,44 Cl 8,77 N 10,02		
15.4	C_6H_5	69,4	4	195–196	$C_{30}H_{20}ClN_3$ (457,96)	323	4,40
	F	42,8	N	2+12	C 78,68 H 4,40 N 9,18 C 78,81 H 4,69 N 9,10		

Tabelle 16

2-Chlor-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben-Derivate

aus 2-Chlor-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-toluol (Z16)

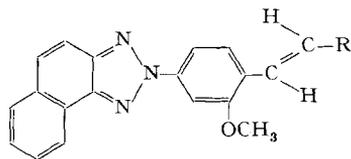


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
16.1	C_6H_5	79,6	7	172,5–173	$C_{24}H_{16}ClN_3$ (381,87)	301	2,05
	B	51,9	N	12	C 75,49 H 4,22 N 11,00 C 75,22 H 4,34 N 11,13	366	5,20
16.2	<i>p</i> - C_6H_4Cl	87,5	7	191,5–192	$C_{24}H_{15}Cl_2N_3$ (416,31)	319	2,20
	B	43,3	K	13	C 69,24 H 3,63 N 10,09 C 69,04 H 3,69 N 10,26	368	5,64
16.3	<i>p</i> - $C_6H_4OCH_3$	87,5	8	188–188,5	$C_{25}H_{18}ClN_3O$ (411,89)	279	1,80
	B	74,0	K	13	C 72,90 H 4,41 N 10,20 C 73,07 H 4,48 N 10,19	374	5,23

Tabelle 16 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
16.4	<i>p</i> -Biphenyl	93,0	7	198,5–199	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ (457,96)	375	6,67
B		64,1	K	13	C 78,68 H 4,40 N 9,18 C 78,55 H 4,41 N 9,34		
16.5	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH CH ₃	68,5	4	155,5–156,5	C ₂₇ H ₂₂ ClN ₃ (423,95)	369	5,35
B		43,4	K	7 (9+10)	C 76,49 H 5,23 N 9,91 C 76,64 H 5,33 N 10,10		
16.6	3,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	85,8	8	195–196,5	C ₂₆ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (441,92)	282	1,80
B		62,7	N	13	C 70,67 H 4,56 O 7,24 C 70,64 H 4,65 O 7,14	378	5,25
16.7	Naphthyl(1)	85,3	8	199,5–201	C ₂₈ H ₁₈ ClN ₃ (431,93)	288	1,60
B		61,2	N	12/13	C 77,86 H 4,20 Cl 8,21 N 9,73 C 77,92 H 4,12 Cl 8,42 N 9,91	372	5,00
16.8	Naphthyl(2)	87,6	8	210–210,5	C ₂₈ H ₁₈ ClN ₃ (431,93)		
B		72,2	N	13	C 77,86 H 4,20 N 9,73 C 77,61 H 4,26 N 9,87	290	2,50 375 6,20

Tabelle 17

2-Methoxy-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-stilben-Derivateaus 2-Methoxy-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)-toluol (Z17)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
17.1	C ₆ H ₅	78,8	8	144–144,5	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ O (377,43)		
A		37,2	N	2	C 79,55 H 5,07 O 4,24 C 79,65 H 5,11 O 4,27	297	1,95 373 5,10
17.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	66,0	8	188,5–189	C ₂₅ H ₁₈ ClN ₃ O (411,89)		
A		35,0	K	2+12	C 72,90 H 4,41 Cl 8,61 N 10,20 C 72,95 H 4,45 Cl 8,44 N 10,21	298	2,10 375 5,40
17.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	88,3	8	150,5–151	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ (407,45)		
A		58,9	N	2+13	C 76,64 H 5,20 O 7,85 C 76,45 H 5,03 O 7,91	290	1,75 380 5,20
17.4	<i>p</i> -Biphenyl	82,2	8	189–190	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O (453,52)		
A		50,0	K	13	C 82,09 H 5,11 N 9,27 O 3,53 C 82,29 H 4,97 N 9,35 O 3,65	209	1,95 382 6,20
17.5	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH CH ₃	86,0	8	145,5–146	C ₂₆ H ₂₅ N ₃ O (419,50)		
A		44,4	N	2+12	C 80,16 H 6,01 N 10,02 C 80,15 H 6,10 N 10,19	295	1,90 376 5,40

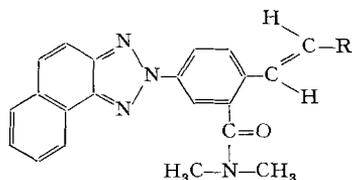
Tabelle 17 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
17.6 A	3,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	91,5	8	175,5–176	C ₂₇ H ₂₃ N ₃ O ₃ (437,48)	284	2,00
		63,1	B	2+12	C 74,12 H 5,30 N 9,61	383	5,20
					C 74,04 H 5,41 N 9,70		
17.7 A	Naphthyl(1)	89,0	8	181,5–182,5	C ₂₉ H ₂₁ N ₃ O (427,48)	285	1,75
		53,0	K	13/2+4	C 81,48 H 4,95 N 9,83 O 3,74	378	4,90
					C 81,76 H 4,98 N 10,05 O 3,81		
17.8 A	Naphthyl(2)	83,0	8	187–187,5	C ₂₉ H ₂₁ N ₃ O (427,48)	290	2,45
		59,6	K	13	C 81,48 H 4,95 N 9,83 O 3,74	381	5,85
					C 81,43 H 4,94 N 9,92 O 3,78		

Tabelle 18

2-(N, N-Dimethylcarbamyl)-4-(2H-naphtho[1, 2-d]triazol-2-yl)-stilben-Derivate

aus 2-(N, N-Dimethylcarbamyl)-4-(2H-naphtho[1, 2-d]triazol-2-yl)-toluol (Z18)

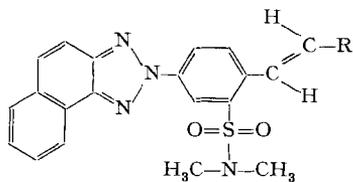


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
18.1 F	C ₆ H ₅	79,7	6	160–160,5	C ₂₇ H ₂₂ N ₄ O (418,48)	316	2,05
		16,0	K	3	C 77,49 H 5,30 N 13,38	365	5,25
					C 77,78 H 5,54 N 13,41		
18.2 F	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	76,0	2	215–216	C ₂₇ H ₂₁ ClN ₄ O (452,94)	318	2,20
		46,7	K	2+12	C 71,60 H 4,67 N 12,37	366	5,60
					C 71,77 H 4,75 N 12,21		
18.3 F	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	58,1	7	124,5–125	C ₂₈ H ₂₄ N ₄ O ₂ (448,50)	372	5,60
		13,5	K	3 (9)	C 74,98 H 5,39 N 12,49 O 7,14		
					C 74,95 H 5,48 N 12,55 O 7,17		
18.4 F	<i>p</i> -Biphenyl	87,4	7	230–231	C ₃₃ H ₂₆ N ₄ O (494,57)	373	6,15
		66,7	B	12	C 80,14 H 5,30 N 11,33		
					C 80,19 H 5,40 N 11,18		
18.5 F	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃ CH ₃	71,6	2	151–151,5	C ₃₀ H ₂₈ N ₄ O (460,56)	319	2,00
		20,8	K	3	C 78,23 H 6,13 N 12,17	368	5,50
					C 78,11 H 6,25 N 12,16		
18.6 F	3,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	81,4	11	204–205	C ₂₉ H ₂₆ N ₄ O ₃ (478,53)	374	5,00
		7,5	K	13	C 72,78 H 5,48 N 11,71		
					C 72,77 H 5,61 N 11,91		
18.7 F	Naphthyl(2)	74,4	6	203–204	C ₃₁ H ₂₄ N ₄ O (468,53)	290	2,50
		28,2	K	2+12	C 79,46 H 5,16 N 11,96	323	2,25
					C 79,49 H 5,33 N 12,09	373	6,35

Tabelle 19

2-(*N,N*-Dimethylsulfamyl)-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]-triazol-2-yl)-stilben-Derivate

aus 2-(*N,N*-Dimethylsulfamyl)-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]-triazol-2-yl)-toluol (Z19)



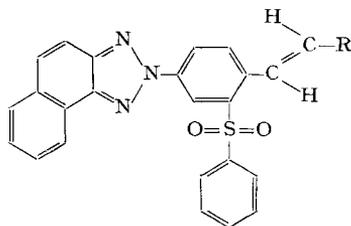
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
19.1	C ₆ H ₅	82,8	4	184-184,5	C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ S (454,55)	365	5,00	*)
B		3,5	K	2 (9)	C 68,70 H 4,88 N 12,33 C 68,92 H 4,82 N 12,20			
19.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	81,7	7	211-212	C ₂₆ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ S (489,00)	369	5,35	
B		28,0	N	2+13	C 63,86 H 4,33 Cl 7,25 N 11,46 C 63,84 H 4,40 Cl 7,35 N 11,22			
19.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	81,0	7	232-233	C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O ₃ S (484,57)	375	4,85	
F		37,6	N	13	C 66,92 H 4,99 N 11,56 O 9,91 C 67,16 H 5,02 N 11,47 O 9,92			
19.4	<i>p</i> -Biphenyl	80,7	7	237-238	C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O ₂ S (530,65)	375	6,35	
F		50,5	B	13	C 72,43 H 4,94 N 10,56 C 72,22 H 4,82 N 10,67			
19.5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	87,1	7	184,5-185	C ₂₉ H ₂₈ N ₄ O ₂ S (496,63)	372	5,55	
F		35,4	K	2+12	C 70,14 H 5,68 N 11,28 O 6,44 C 70,20 H 5,59 N 11,37 O 6,54			
19.6	3,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	71,5	5	204-205	C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O ₄ S (514,60)	381	5,00	
F		28,8	K	13	C 65,35 H 5,09 O 12,44 C 65,51 H 5,20 O 12,28			
19.7	Naphthyl(1)	74,6	8	277-278	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O ₂ S (504,61)	289	1,80	
F		39,7	N	12/2+4	C 71,41 H 4,79 N 11,10 O 6,34 C 71,53 H 4,89 N 11,06 O 6,27	373	4,65	
19.8	Naphthyl(2)	61,9	5	241-242	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O ₂ S (504,61)	290	2,50	
F		17,5	N	2+12	C 71,41 H 4,79 N 11,10 O 6,34 C 71,17 H 4,79 N 10,99 O 6,37	376	6,15	

*) Smp. 180-182° [7].

Tabelle 20

2-Phenylsulfonyl-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben-Derivate

aus 2-Phenylsulfonyl-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-toluol (Z 20)

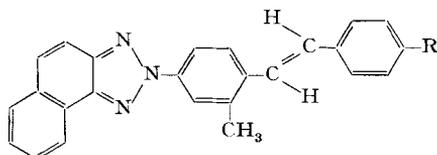


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
20.1 F	C ₆ H ₅	47,0	7	241-242	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O ₂ S (487,58)	363	4,10
		14,3	K	7+12	C 73,90 H 4,34 O 6,56		
					C 74,22 H 4,49 O 6,66		
20.2 G	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	63,0	2	235-236	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ S (522,03)	368	5,30
		9,2	N	9 (9)	C 69,03 H 3,86 Cl 6,79 N 8,05		
					C 69,27 H 3,96 Cl 6,78 N 8,14		
20.3 F	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	48,4	7	229-230	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₃ S (517,61)	378	4,95
		20,3	K	13	C 71,94 H 4,48 N 8,12 O 9,27		
					C 72,21 H 4,55 N 7,88 O 9,28		
20.4 F	<i>p</i> -Biphenyl	48,7	5	256-257	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O ₂ S (563,68)	378	5,82
		12,4	K	7+12	C 76,71 H 4,47 O 5,68		
					C 76,60 H 4,48 O 5,71		
20.5 G	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃ CH CH ₃	72,3	7	220-221	C ₃₃ N ₂₇ N ₃ O ₂ S (529,67)	372	5,35
		13,6	N	12/2+4	C 74,83 H 5,14 N 7,93		
					C 74,91 H 5,18 N 8,11		
20.6 F	3,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	52,5	5	256-257	C ₃₂ H ₂₅ N ₃ O ₄ S (547,64)	383	4,80
		11,7	B+S	13 (13)	C 70,18 H 4,60 N 7,67		
					C 70,67 H 4,72 N 7,57		
20.7 F	Naphthyl(1)	75,0	8	244-245	C ₃₄ H ₂₃ N ₃ O ₂ S (537,64)	290	1,70
		22,4	K	12+14	C 75,96 H 4,31 N 7,82 O 5,95		
					C 76,00 H 4,40 N 7,57 O 5,82		
20.8 F	Naphthyl(2)	57,4	7	262-263	C ₃₄ H ₂₃ N ₃ O ₂ S (537,64)	379	5,90
		20,5	K	13	C 75,96 H 4,31 N 7,82 O 5,95		
					C 76,18 H 4,47 N 7,73 O 5,99		

Tabelle 21

2-Methyl-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben-Derivate

aus 2-Methyl-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-toluol (Z 8)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
21.1 G	H	74,3	3	148-148,5	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ (361,43)	304	2,05
		4,4	K	1/9+11	C 83,07 H 5,30 N 11,63		
				(6+8)	C 82,93 H 5,34 N 11,33		

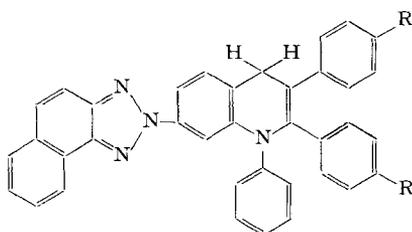
Tabelle 21 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
21.2 G	Cl	98,0	7	176,5–177	C ₂₅ H ₁₈ ClN ₃ (395,90)	306	2,05
		5,5	K	1 (6+8)	C 75,85 H 4,58 N 10,61	318	2,10
					C 75,89 H 4,59 N 10,75	364	5,25
21.3 G	OCH ₃	78,7	7	156,5–157	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O (391,45)	369	5,20
		4,1	K	2/9	C 79,77 H 5,41 N 10,74		
					C 79,82 H 5,50 N 10,86		
21.4 G	C ₆ H ₅	66,6	7	164,5–165,5	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ (437,52)	372	6,20
		6,2	N	3/9	C 85,10 H 5,29 N 9,61		
					C 84,98 H 5,30 N 9,67		

Tabelle 22

1,2,3-Triphenyl-7-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-1,4-dihydrochinolin-Derivate

aus 2-Fluor-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-toluol (Z 21)

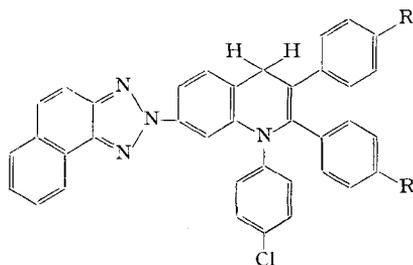


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
22.1 H	H	50,0	6	212–213	C ₃₇ H ₂₆ N ₄ (526,61)	366	3,35
		22,8	N	2+12	C 84,38 H 4,98 N 10,64		
					C 84,56 H 5,07 N 10,44		
22.2 H	Cl	46,9	9	263–264	C ₃₇ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ (595,53)	366	3,60
		12,1	N	2+12	C 74,62 H 4,06 N 9,41		
					C 74,91 H 4,24 N 9,38		

Tabelle 23

1-(4-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-7-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-1,4-dihydrochinolin-Derivate

aus 2-Fluor-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-toluol (Z 21)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
23.1 A	H	85,7	7	248–249	C ₃₇ H ₂₅ ClN ₄ (561,09)	365	3,40
		22,8	N	17	C 79,21 H 4,49 Cl 6,32 N 9,99		
					C 78,97 H 4,35 Cl 6,47 N 9,95		

Tabelle 23 (Fortsetzung)

I	H R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
23.2	Cl	62,8	7	292,5–293,5	C ₃₇ H ₂₃ Cl ₃ N ₄ (629,98)	364	3,40
A		28,0	N	2+12	C 70,54 H 3,68 N 8,89 C 70,83 H 3,87 N 8,98		
23.3	C ₆ H ₅	93,1	6	235,5–236,5	C ₄₉ H ₃₃ ClN ₄ (713,29)	368	4,25
A		13,5	K	12/2+12	C 82,51 H 4,66 N 7,85 C 82,81 H 4,75 N 7,77		

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Smp. (nicht korrigiert) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die Absorptionsspektren wurden auf einem Cary-Recording-Spektrophotometer, Modell 14M, in Dimethylformamid (Lösungen unter Ausschluss von Licht hergestellt), die Fluoreszenzspektren auf einem Hitachi-Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell MPF-2A, bei einem Messwinkel von 90° und einer spektralen Bandbreite von 4,0 nm mit $5 \cdot 10^{-6}$ M Lösungen in Dimethylformamid (Schichtdicke 1 cm) aufgenommen. Angeregt wurde bei 365,0 nm. Für die Ermittlung der weiteren Spektren dienten folgende Geräte: Massenspektren: Varian-Massenspektrometer CH4 und CH7; NMR.-Spektren: Varian-HA-100; IR.-Spektren: Perkin-Elmer 221.

Alle basen-katalysierten Reaktionen wurden unter Stickstoff ausgeführt; als Lösungsmittel diente Dimethylformamid «zur Synthese» von Merck; das Kaliumhydroxidpulver hatte einen Wassergehalt von etwa 10%. Zur Reinigung der Produkte wurde als Bleicherde Tonsil optimum NFF und als Aktivkohle Norit eingesetzt. Die Säulenchromatographie wurde mit Aluminiumoxid, Aktivität I nach Brockmann, ausgeführt.

1. Stilben- bzw. Styryl-Derivate

Mit den Herstellungsvorschriften A bis G werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften dargestellten Verbindungen siehe Tab. 1–21. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Die Rohprodukte wurden zwei bis viermal umkristallisiert.

Vorschrift A: 2-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben (1.1). 6,5 g (0,025 Mol) 2-(*o*-Tolyl)-2H-naphtho[1,2-*d*]triazol (Z1), 5,4 g (0,025 Mol) des Anils aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 6,25 g ($\sim 0,1$ Mol) Kaliumhydroxidpulver mit etwa 10% Wassergehalt werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei allmählich über violett nach dunkelblau. Man rührt eine Std. bei 90–95°, kühlt auf Raumtemperatur ab, gibt 200 ml Methanol zu und kühlt weiter bis auf 2°. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, durch mehrmaliges Überdecken mit insgesamt 150 ml Methanol gewaschen und danach getrocknet: 6,0 g (69,2% d. Th.), beiges Pulver vom Smp. 115,5–116°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle): 3,9 g (45,0%) farblose, glänzende, verfilzte Nadeln vom Smp. 118,5–119°. Analytische Daten und UV.-Absorption: s. Tab. 1.

Vorschrift B: 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben (3.1). 6,5 g (0,025 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-2H-naphtho[1,2-*d*]triazol (Z3), 5,4 g (0,025 Mol) des Anils aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 6,25 g ($\sim 0,1$ Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt. Die Mischung wird im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt, wobei die Farbe über braun allmählich nach blau umschlägt, und eine Std. bei 40–45° gerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 8,0 g (91,9%), beiges Pulver vom Smp. 174,5–175°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol-Äthanol 1:2 (Bleicherde): 7,3 g (83,9%) blass grünstichig-gelbe, feine Nadelchen vom Smp. 175,5–176°. Analytische Daten und UV.-Absorption: s. Tab. 3.

Vorschrift C: 4-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-4'-phenoxy-stilben (3.12). 6,5 g (0,025 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-2H-naphtho[1,2-*d*]triazol (Z3), 7,0 g (0,025 Mol) *p*-Phenoxybenzalanilin und 6,25 g

($\sim 0,1$ Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und 1 Std. bei $60\text{--}65^\circ$ nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 10,4 g (95,4%) Verbindung 3.12 als hellbeiges Pulver vom Smp. $199\text{--}199,5^\circ$. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 9,2 g (84,4%) blass grünstichig-gelbe, feine Blättchen und Nadelchen vom Smp. $200\text{--}201^\circ$. Analytische Daten und UV.-Absorption: s. Tab. 3.

Vorschrift D: 1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-2,5-di-(4-methoxystyryl)-benzol (6.2). 6,8 g (0,025 Mol) 2-(2,5-Dimethylphenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol (Z 6), 13,5 g (0,055 Mol) des Anils aus *p*-Methoxybenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 12,5 g ($\sim 0,2$ Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 200 ml Dimethylformamid nach Vorschrift A umgesetzt: 9,8 g (77,1%) Verbindung 6.2 als gelbes, kristallines Pulver vom Smp. $211\text{--}212^\circ$. Zweimaliges Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde) ergibt 7,8 g (61,5%) gelbe, sehr feine Kristalle; Smp. unverändert. Analytische Daten und UV.-Absorption: s. Tab. 6.

Vorschrift E: 1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-2,4,6-tristyrylbenzol (11.1). 3,6 g (0,0125 Mol) 2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol (Z 11), 10,8 g (0,05 Mol) des Anils aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 9,37 g ($\sim 0,15$ Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid nach Vorschrift A umgesetzt: 4,5 g (65,3%) blass-gelbes Pulver vom Smp. $210\text{--}211^\circ$. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan/Äthanol 1:2 (Aktivkohle): 2,5 g (36,3%) nahezu farblose, kurze Nadeln vom Smp. $215\text{--}216^\circ$. Analytische Daten und UV.-Absorption: s. Tab. 11.

Vorschrift F: 3,4'-Dichlor-6-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben (15.2). 7,3 g (0,025 Mol) 2-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-5-chlor-toluol (Z 15), 6,3 g (0,025 Mol) des Anils aus *p*-Chlorbenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 6,25 g ($\sim 0,1$ Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 200 ml Dimethylformamid nach Vorschrift C umgesetzt: 7,85 g (75,5%) blass-rosafarbene, feine, verfilzte Kristalle vom Smp. $227\text{--}228^\circ$. Zweimaliges Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde) ergibt 6,05 g (58,2%) blass-rosafarbene, verfilzte Nadelchen vom Smp. $229\text{--}230^\circ$. Analytische Daten und UV.-Absorption: s. Tab. 15.

Vorschrift G: 2-Phenylsulfonyl-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-4'-isopropyl-stilben (20.5). 5,0 g (0,0125 Mol) 2-Phenylsulfonyl-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-toluol (Z 20), 3,22 g (0,0125 Mol) des Anils aus *p*-Isopropylbenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 3,12 g ($\sim 0,05$ Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid $1\frac{1}{2}$ Std. bei 20° verrührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 4,78 g (72,3%) beiges Pulver vom Smp. $207\text{--}210^\circ$. Zweimaliges Umkristallisieren aus Dioxan/Äthanol 1:3 (Bleicherde) und danach zweimal aus Toluol (Bleicherde) ergibt 0,9 g (13,6%) helle, grünstichig-gelbe, sehr feine, verfilzte Nadelchen vom Smp. $220\text{--}221^\circ$. Analytische Daten und UV.-Absorption: s. Tab. 20.

2. 1, 4-Dihydrochinolin-Derivate

Vorschrift H: 1,2,3-Triphenyl-7-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-1,4-dihydrochinolin (22.1). 6,94 g (0,025 Mol) 2-Fluor-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-toluol (Z 21), 10,0 g (0,055 Mol) Benzalanilin und 12,5 g ($\sim 0,2$ Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt und nach den Angaben der Vorschrift A umgesetzt: 6,6 g (50,0%) blass-gelbes Pulver vom Smp. $178\text{--}180^\circ$. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol 1:1 (Bleicherde): 3,0 g (22,8%) blass-gelbe, glänzende, feine, verfilzte Nadelchen vom Smp. $212\text{--}213^\circ$. Analytische Daten und UV.-Absorption: s. Tab. 22.

Vorschrift I: 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-dihydrochinolin. 11 g (0,1 Mol) *o*-Fluortoluol, 64,6 g (0,3 Mol) des Anils aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 33,6 g (0,3 Mol) Kalium-*t*-butylat werden in 150 ml Dimethylformamid verrührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei allmählich über grün nach braun. Man rührt 1 Std. bei $90\text{--}95^\circ$, kühlt auf Raumtemperatur ab, gibt 300 ml Methanol und 30 ml Wasser zu und kühlt auf -15° ab. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, durch mehrmaliges Überdecken mit insgesamt 200 ml eisgekühltem Methanol gewaschen und danach getrocknet. Nach Chromatographieren mit Tetrachloräthylen über Aluminiumoxid und Umkristallisieren aus Hexan (Bleicherde): 2,8 g (7,1%) farblose, derbe Kristalle vom Smp. $125,4\text{--}125,8^\circ$. UV.-Absorption in DMF: λ_{max} 299 nm, ϵ 17 200.

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{ClN}$ (393,92) Ber. C 82,33 H 5,12 N 3,56% Gef. C 82,40 H 5,03 N 3,64%

Vorschrift K: 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-dihydrochinolin-4-on. 1,091 g (0,003 Mol) 1-(*p*-Chlorphenyl)-2,3-diphenyl-1,4-dihydrochinolin und 1,11 g (0,01 Mol) Selendioxid werden in

30 ml Xyiol während 15 Std. unter starkem Rühren am Rückfluss erhitzt, wobei allmählich metallisches Selen abgeschieden wird und die Farbe der Lösung über gelb, orange nach dunkelrot umschlägt. Danach kühlt man auf Raumtemperatur, filtriert vom ausgefallenen Selen ab und dampft das Filtrat zur Trockene ein. Das gebildete Keton wird säulenchromatographisch gereinigt.

Mit Benzol wird das Ausgangsprodukt ausgewaschen, mit Benzol/Essigester 9:1 das Keton eluiert. Nach Umkristallisation aus Ligroin (Bleicherde): 0,5 g (40,9%) farblose Nadelchen vom Smp. 206,6–207,2°.

C₂₇H₁₈ClNO (407,90) Ber. C 79,50 H 4,45 N 3,43% Gef. C 79,62 H 4,38 N 3,62%

3. Zwischenprodukte

Vorschrift L: 2-(o-Tolyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol (Z1). 107,15 g (1 Mol) o-Toluidin werden in einer 2,5 Mol HCl enthaltenden wässrigen Lösung mit einer 4N Natriumnitritlösung bei 0–5° innerhalb von 30 Min. diazotiert. Es wird 30 Min. bei 0–5° nachgerührt und der Überschuss an salpetriger Säure mit Sulfaminsäure entfernt. Bei gleicher Temperatur tropft man zur Lösung des Diazoniumsalzes im Verlaufe von 2 Std. eine Lösung von 143,2 g (1 Mol) 2-Naphthylamin in 1600 ml Methanol zu. Das Gemisch wird durch Zugabe von Natriumacetat auf pH 4–5 gehalten, 2 Std. bei 0–5° und unter allmählichem Temperaturanstieg auf Raumtemperatur solange gerührt, bis die Kupplung beendet ist. Der ausgefallene Farbstoff wird abgenutscht, mit viel Wasser neutral gewaschen und gut abgepresst. Das feuchte Nutschgut wird in 2000 ml Pyridin mit 1000 g Kupfer(II)-acetat 4 Std. unter Rückfluss und gutem Rühren erhitzt. Danach wird das olivgrüne Gemisch auf etwa 10° gekühlt. Man nutscht das ausgefallene Produkt, wäscht zunächst mit kaltem, dann mit warmem Wasser und trocknet: 204,3 g (78,8%) beige Kristalle vom Smp. 95,5–96°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle): 161,5 g (57,8%) beige, glänzende, lange Nadeln vom Smp. 96–96,5° (Lit. [8]: 96°).

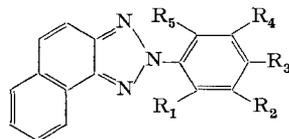
C₁₇H₁₃N₃ (259,30) Ber. C 78,74 H 5,05 N 16,21% Gef. C 78,49 H 5,19 N 15,91%

In analoger Weise können die in der Tab. Z1 aufgeführten methylsubstituierten 2-Phenyl-2H-naphtho[1,2-d]triazole dargestellt werden. 2-(N,N-Dimethylsulfamyl)-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-toluol (Z19) und 2-Phenylsulfonyl-4-(2H-naphtho-[1,2-d]triazol-2-yl)-toluol (Z20) werden aus 2-Sulfophenyl-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-toluol über das Säurechlorid durch Umsetzung mit N,N-Dimethylamin bzw. mit Benzol und Aluminiumchlorid erhalten.

Tabelle Z1

nach Vorschrift L dargestellte

methyl-substituierte 2-Phenyl-2H-naphtho[1,2-d]triazole:



I	II					III	IV	V	VI	VIII
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅					
Z2	H	CH ₃	H	H	H	76,7 57,2	11 N	119,5–120 2	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ (259,30) C 78,74 H 5,05 N 16,21 C 78,56 H 5,14 N 16,00	⁹⁾
Z3	H	H	CH ₃	H	H	87,5	1 N	148,5–149 2	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ (259,30) C 78,74 H 5,05 N 16,21 C 79,00 H 5,16 N 16,36	¹⁰⁾
Z4	CH ₃	CH ₃	H	H	H	47,0 34,5	1 N + P	84–84,5 2	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ (273,32) C 79,09 H 5,53 N 15,38 C 78,85 H 5,53 N 15,59	

⁹⁾ Smp. 123–124° [9].

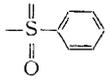
¹⁰⁾ Smp. 148–149° [8], 148,5–149° [3], 149° [10].

Tabelle Z 1 (Fortsetzung)

I	II					III	IV	V	VI	VIII
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅					
Z5	CH ₃	H	CH ₃	H	H	84,5 65,0	2 N	86,5–87 2	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ (273,32) C 79,09 H 5,53 N 15,38 C 79,38 H 5,64 N 15,38	¹¹⁾
Z6	CH ₃	H	H	CH ₃	H	54,7 31,8	3 N	108–108,5 2	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ (273,32) C 79,09 H 5,53 N 15,38 C 79,13 H 5,61 N 15,57	
Z7	CH ₃	H	H	H	CH ₃	49,5 25,5	1 P	166,5–167 2	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ (273,32) C 79,09 H 5,53 N 15,38 C 78,97 H 5,45 N 15,38	¹²⁾
Z8	H	CH ₃	CH ₃	H	H	94,2 59,1	4 N	138–138,5 12	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ (273,32) C 79,09 H 5,53 N 15,38 C 79,21 H 5,59 N 15,45	
Z9	H	CH ₃	H	CH ₃	H	83,0 40,2	2 N	145–145,5 2	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ (273,32) C 79,09 H 5,53 N 15,38 C 79,08 H 5,61 N 15,63	
Z10	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	88,0 58,0	1 N	79,5–80 2	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ (287,35) C 79,41 H 5,96 N 14,62 C 79,61 H 5,99 N 14,92	¹³⁾
Z11	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	63,0 43,3	10 P	120–120,5 2	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ (287,35) C 79,41 H 5,96 N 14,62 C 79,37 H 6,06 N 14,52	
Z15	CH ₃	H	H	Cl	H	96,5 82,5	2 N	164–164,5 13	C ₁₇ H ₁₂ ClN ₃ (293,76) C 69,51 H 4,12 N 14,30 C 69,42 H 4,24 N 14,27	
Z16	H	Cl	CH ₃	H	H	87,2 52,5	2 N	160–160,5 13	C ₁₇ H ₁₂ ClN ₃ (293,76) C 69,51 H 4,12 N 14,30 C 69,42 H 4,19 N 14,41	
Z17	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	49,2 31,1	1 N	123,5 2+12	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O (289,32) C 74,72 H 5,23 N 14,53 C 74,61 H 5,32 N 14,43	
Z18	H	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{---C---N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH ₃	H	H	89,0 50,6	1 N	169,5–170 2	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O (330,38) C 72,70 H 5,49 N 16,96 C 72,66 H 5,58 N 16,73	
Z19	H	$\begin{array}{c} \text{O} \text{ CH}_3 \\ \parallel \quad \\ \text{---S---N} \\ \parallel \quad \\ \text{O} \text{ CH}_3 \end{array}$	CH ₃	H	H	73,5 62,0	1 N	146,5–148 2	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O ₂ S (366,44) C 62,28 H 4,95 N 15,29 C 62,18 H 4,94 N 15,41	

¹¹⁾ Smp. 84–85° [11].¹²⁾ Smp. 167° [11].¹³⁾ Smp. 102° [12].

Tabelle Z1 (Schluss)

I	II					III	VI	V	VI	VIII
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅					
Z20	H		CH ₃	H	H	75,3 27,6	1 K	182,5–183 12/9+14	C ₂₃ H ₁₇ N ₃ O ₂ S (399,47) C 69,15 H 4,29 O 8,01 C 69,38 H 4,25 O 8,11	
Z21	H	F	CH ₃	H	H	99,5 56,8	3 N	156,5–157 2/13	C ₁₇ H ₁₂ FN ₃ (277,30) C 73,63 H 4,36 N 15,15 C 73,36 H 4,37 N 15,22	

Vorschrift M: 3,3'-Dimethyl-4,4'-di-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-biphenyl (Z12). Durch Tetratzotierung von 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-biphenyl analog *Vorschrift L* dargestellt. Rohausbeute 45,2% orange-beiges Pulver vom Smp. 244–245,5°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Tetrachloräthylen und danach aus Xylol (Bleicherde) ergibt 36,6% nahezu farblose, sehr feine Kristalle vom Smp. 251–252°.

C₃₄H₂₄N₆ (516,58) Ber. C 79,05 H 4,68 N 16,27% Gef. C 79,07 H 4,58 N 16,34%

Vorschrift N: 1-(2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-2-methyl-naphthalin (Z13). Aus 1-Amino-2-methylnaphthalin analog *Vorschrift L* dargestellt. Rohausbeute 70,0% rotstichig-beige, feine Nadeln vom Smp. 162,5–163°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol 1:3 (Bleicherde): 50,4% farblose, feine Nadeln vom Smp. 163–163,5°.

C₂₁H₁₅N₃ (309,35) Ber. C 81,53 H 4,89 N 13,58% Gef. C 81,66 H 4,97 N 13,56%

Vorschrift O: 1-Methyl-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-naphthalin (Z14). Aus 1-Amino-4-methyl-naphthalin analog *Vorschrift L* dargestellt. Rohausbeute 49,3% braunes Pulver vom Smp. 125,5–127°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle) ergibt 30,1% farblose, aggregierte Plättchen vom Smp. 129–130°.

C₂₁H₁₅N₂ (309,35) Ber. C 81,53 H 4,89 N 13,58% Gef. C 81,29 H 4,92 N 13,80%

Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung (unter Leitung von Herrn Dr. W. Padowetz), die Instrumentalanalysen sowie die Fluoreszenzspektren in der physikalischen Abteilung (unter der Leitung der Herren Dres. H. Fuhrer, H. Hürzeler und B. G. Somers) der CIBA-GEIGY AG, Werk Klybeck, durchgeführt bzw. aufgenommen. Der CIBA-GEIGY AG sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Weickhardt & A. E. Siegrist, Helv. 55, 173 (1972).
- [2] E. Keller, R. Zweidler & H. Häusermann (GEIGY), US.P. 2784183 (Schw. Prior. 6.9.1951).
- [3] A. E. Siegrist, Helv. 50, 906 (1967).
- [4] B. Weickhardt & A. E. Siegrist, Helv. 55, 138 (1972).
- [5] S. Jono & K. Tonogawa (Osaka Seika Chemical Co.), JA. P. 12834 (JA. Prior. 10.7.1959).
- [6] A. F. Strobel & S. C. Catino (GAFC), US. P. 3565893 (US. Prior. 23.7.1968).
- [7] R. Zweidler & E. Keller (GEIGY), US. P. 2784184 (Schw. Prior. 16.10.1953).
- [8] G. Charrier & G. B. Crippa, Gazz. chim. ital. 55, 11 (1925). V. Chmátal, J. Poskočil & Z. J. Allan, Chem. listy 52, 1156 (1958); Collection Czech. chem. Commun. 24, 494 (1959).
- [9] G. Charrier, Gazz. chim. ital. 59, 486 (1929).
- [10] G. T. Morgan & F. M. G. Micklethwait, J. chem. Soc. 103, 76 (1913).
- [11] Z. Vrba, Z. J. Allan & V. Chmátal, Collection Czech. chem. Commun. 28, 2005 (1963).
- [12] G. B. Crippa, Gazz. chim. ital. 55, 706 (1925).