

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. W. Benson & H. E. O'Neal, «Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions», NSRDS-NBS 21, Washington 1970.
- [2] J. Troe in «Physical Chemistry: An Advanced Treatise»; Hrsg. H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, Vol. VI, «Gas Kinetics», Academic Press (im Druck).
- [3] A. Makovsky & L. Lenji, Chem. Rev. 58, 627 (1958).
- [4] C. G. Crawforth & D. J. Waddington, Trans. Faraday Soc. 65, 1334 (1969).
- [5] J. N. Bradley, Trans. Faraday Soc. 57, 1750 (1961).
- [6] H. Hiraoka & R. Hardwick, J. chem. Physics 39, 2361 (1963).
- [7] A. A. Borisov, S. M. Kogarko & G. I. Skachkov, Kinetika i Kataliz 7, 589 (1966).
- [8] I. M. Napier & R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. A 229, 317 (1967).
- [9] H. A. Olszewski, J. Troe & H. Gg. Wagner, Z. physikal. Chem. NF 44, 173 (1965).
- [10] E. F. Greene & J. P. Toennies, «Chemische Reaktionen in Stosswellen», Bd. 3 der «Fortschritte der Physikalischen Chemie»; Hrsg. W. Jost; D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1959.
- [11] J. G. Calvert & J. N. Pitts Jr., «Photochemistry», John Wiley & Sons, New York 1967.
- [12] S. Nagakura, Mol. Physics 3, 152 (1960).
- [13] J. Kuhn, W. Hug, R. Geiger & G. Wagnière, Helv. 54, 2260 (1971).
- [14] R. E. Huffman & N. Davidson, J. Amer. chem. Soc. 81, 2311 (1959).
- [15] J. Troe, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 144 (1969).
- [16] D. M. Golden, R. K. Solly & S. W. Benson, J. phys. Chemistry 75, 1333 (1971).
- [17] J. Troe & H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 937 (1967).
- [18] L. Phillips & R. Shaw, Tenth Symp. (Intern.) on Combustion, 453 (1965).
- [19] a) P. Gray, R. Shaw & J. C. J. Thynne, Progress Reaction Kinetics 4, 65 (1968); b) R. C. P. Cubbon, ibid. 5, 29 (1970).
- [20] H. V. Eremin, I. S. Zaslonsko, S. N. Kogarko, E. V. Mozhukhin & Yu. P. Petrov, Kinetika i Kataliz 11, 869 (1970).
- [21] JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition, NSRDS-NBS 37, Washington 1971.
- [22] A. J. Wells & E. B. Wilson Jr., J. chem. Physics 9, 314 (1941).
- [23] E. Tannenbaum, R. J. Myers & W. D. Gwinn, J. chem. Physics 25, 42 (1956); M. Ribeaud, A. Bauder & H. H. Günthard, Mol. Physics 23, 235 (1972).
- [24] E. Thiele, J. chem. Physics 39, 3258 (1963).
- [25] E. V. Waage & B. S. Rabinovitch, Chem. Rev. 70, 377 (1970).
- [26] D. L. Bunker & M. Pattengill, J. chem. Physics 48, 772 (1968).

293. Anil-Synthese

8. Mitteilung¹⁾Über die basenkatalysierte Umsetzung von 2-(*p*-Tolyl)-7-arylbenzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazolen mit Anilen aromatischer Aldehyde

von A. E. Siegrist

Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe und
Chemikalien, CIBA-GEIGY AG, Basel

(28 IX 72)

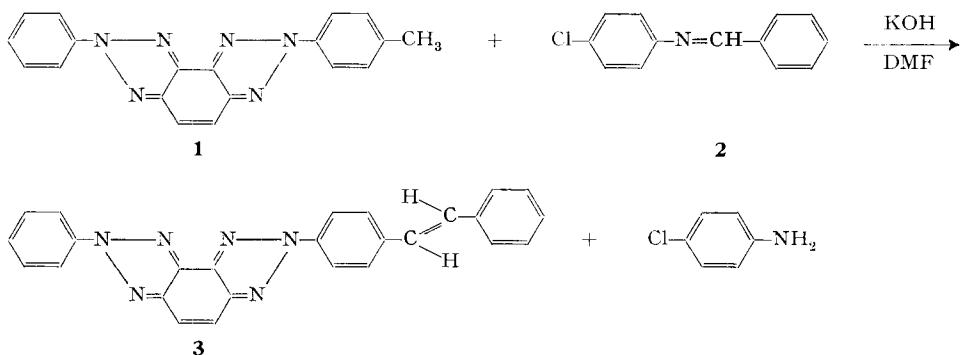
Herrn Dr. Guido Schetty zum 60. Geburtstag gewidmet

Zusammenfassung. 2-(*p*-Tolyl)-7-arylbenzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazole und 2,7-Di-(*p*-tolyl)-benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazole können mit Anilen aromatischer Aldehyde in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid in 2-(Stilben-4-yl)-7-aryl- bzw. 2,7-Di-(stilben-4-yl)-benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazole übergeführt werden («Anil-Synthese»).

¹⁾ 7. Mitteilung siehe [1].

Wasserlösliche 2-(Stilben-4-yl)-7-aryl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazole [2] [3] und 2,7-Di-(stilben-4-yl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazole [2] sind schon seit langem als optische Aufheller für Cellulosefasern bekannt. In neuerer Zeit wurden auch 2-(2-Cyano-4'-carboxy-stilben-4-yl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate zum Aufhellen von synthetischen Fasern und Kunststoffen beschrieben [4].

Die Darstellung wasserunlöslicher 2-(Stilben-4-yl)-7-aryl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazole und 2,7-Di-(stilben-4-yl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazole gelingt in einfacher Weise mit Hilfe der «Anil-Synthese» [5]. So erhält man zum Beispiel aus 2-(*p*-Tolyl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (**1**) und der *Schiff'schen* Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin **2** in Gegenwart von Dimethylformamid (DMF) und Kaliumhydroxid das 2-(Stilben-4-yl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (**3**) in guter Ausbeute:



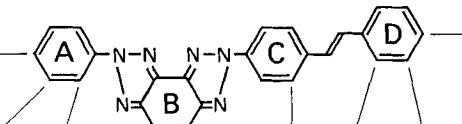
Die 2-(Stilben-4-yl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazole können in allen Benzolkernen noch weiter substituiert sein, wie z. B. durch Chlor oder Alkoxy-Gruppen. Eine Anzahl weiterer Substituenten lassen sich in die beiden endständigen Benzolkerne durch Wahl entsprechender Ausgangsverbindungen einführen (s. Tab. 1-21). 2-(4'-Phenyl-stilben-4-yl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate sind als optische Aufheller für Polyester-Spinnmassen von Interesse [5].

Als stark basische Alkaliverbindung wurden für die methylsubstituierten Ausgangsverbindungen 4 Mol-Äquivalente Kaliumhydroxid pro umzusetzende Methylgruppe verwendet, wobei im allgemeinen eine Reaktionszeit von 30–60 Min. im Temperaturbereich von 40–95° ausreichend war (s. Vorschriften A–H, K und L). Lediglich zur Umsetzung des in Dimethylformamid schwer löslichen 2-(*p*-Tolyl)-7-(*p*-chlorphenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazols (Z 4) war eine Reaktionszeit von 4 Std. bei 90–95° und ein Überschuss an *Schiff'scher* Base erforderlich (s. Vorschrift I).

Einfluss von Substituenten auf die Fluoreszenz bei 2-(Stilben-4-yl)-7-aryl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazolen. – Wie aus den in Dimethylformamid aufgenommenen Elektronen- und Fluoreszenz-Spektren ersichtlich ist (s. λ_{\max} in nm in den Tab. 1–21), wirkt sich die Einführung von Substituenten in die Benzolkerne des 2-(Stilben-4-yl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazols auf die Absorption und Fluoreszenz recht unterschiedlich aus. Zur Veranschaulichung sind in der Tab. I an einigen Beispielen die Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima (in

nm) durch Einführung eines Substituenten in den Grundkörper (λ_A : 351 nm; λ_F : 440 nm) zusammengestellt. Methoxygruppen in 2- bzw. 2'- und 4'-Stellung der Benzolkerne C bzw. D bewirken eine bemerkenswerte bathochrome, in 4-, 5- bzw. 2'-Stellung der Benzolkerne B bzw. A eine deutliche hypsochrome Verschiebung des

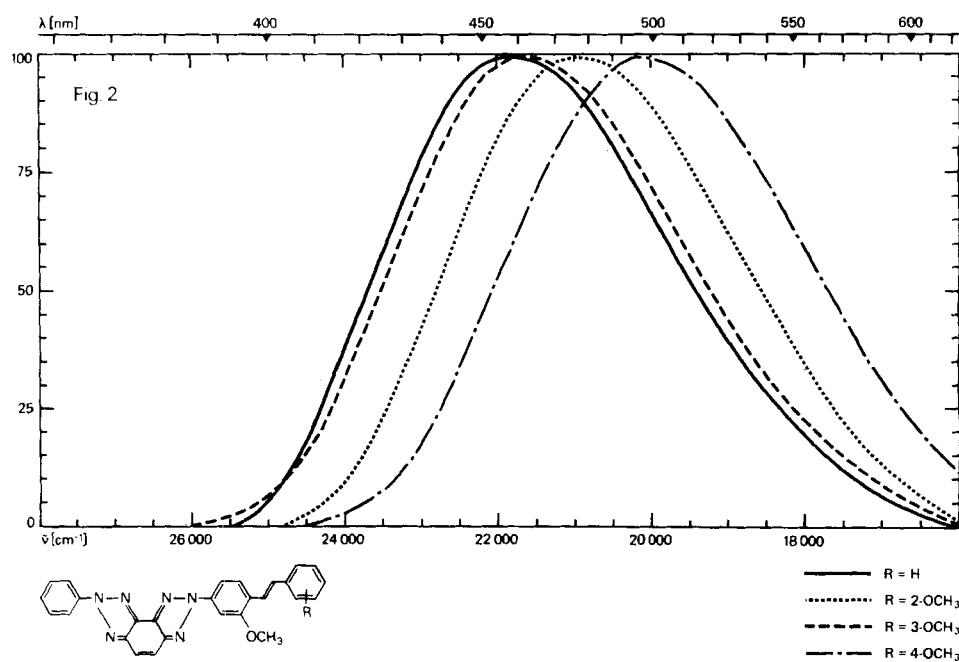
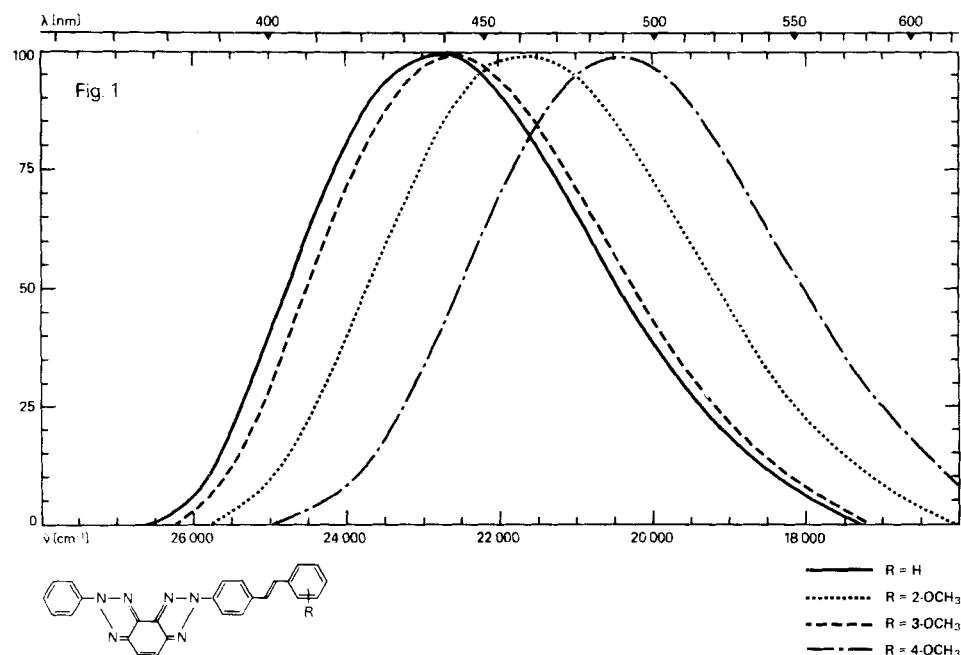
Tabelle I. *Verschiebung des Absorptions- (obere Zahl, in nm) und des Fluoreszenz-Maximums (untere Zahl, in nm) durch Einführung eines Substituenten in den Grundkörper (λ_A : 351 nm; λ_F : 440 nm)*

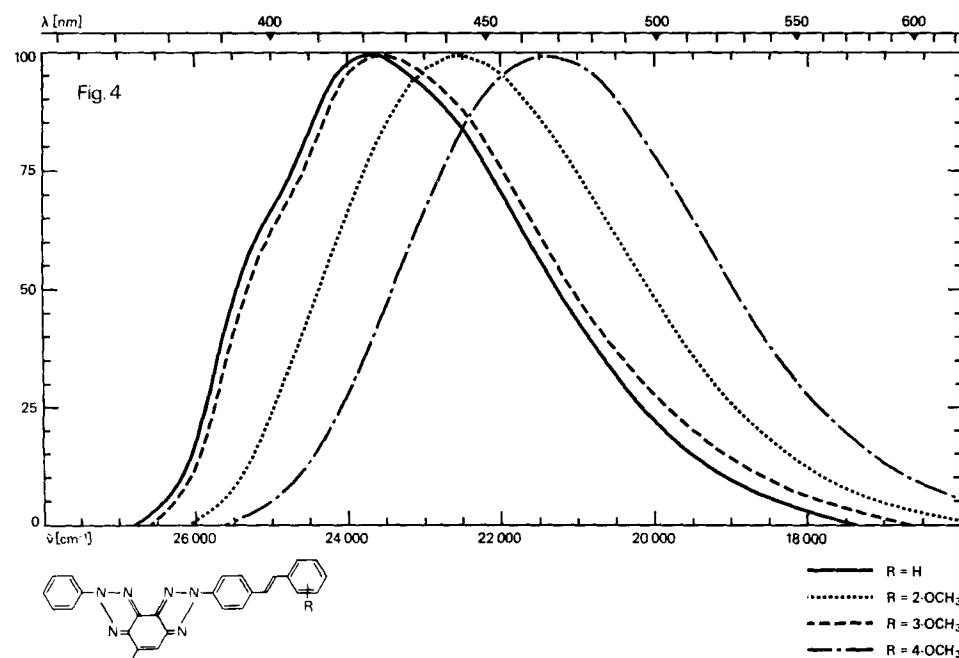
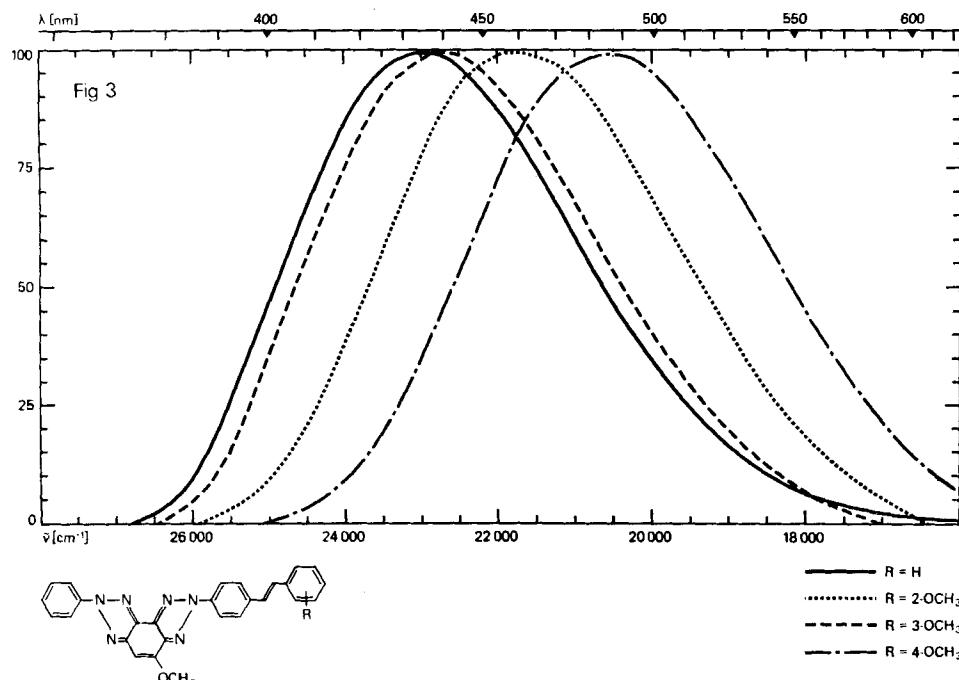
Substituent									
	-5 0	-3 +1	-1 -8	+7 -19	-5 -8	+12 +18	+6 +22	+2 +3	+12 +49
-OCH ₃	-5 0	-3 +1	-1 -8	+7 -19	-5 -8	+12 +18	+6 +22	+2 +3	+12 +49
-OC ₆ H ₅	-6 +1	-	-	-	-	-	-	-	+6 +32
-i-Pr	-4 0	-	-1 -4	-	-	-	-	-	+4 +11
-C ₆ H ₅	-6 +1	-	-	-	-	-	-	-	+14 +14
-Cl	-1 +3	0 +2	-1 +2	-	-	+1 -5	-2 -7	-1 -16	+3 -4

Fluoreszenz-Maximums gegenüber dem unsubstituierten Grundkörper. Bei den Chlor-Derivaten in 2- bzw. 2', 3'- und 4'-Stellung der Benzolkerne C bzw. D ist eine hypsochrome Verschiebung des Fluoreszenz-Maximums zu verzeichnen.

Von besonderem Interesse ist der Einfluss der Methoxygruppe in den Benzolkernen B, C und D auf die Fluoreszenz; dies wird aus den in Dimethylformamid aufgenommenen Fluoreszenzspektren in den Fig. 1-4 ersichtlich, in welchen die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

Bei den Methoxy-Derivaten in 3', 2'- bzw. 4'-Stellung (Benzolkern D) des 2-(Stilben-4-yl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazols wird eine bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzspektrums beobachtet, die von der 3' - nach der 2' - zur 4'-Stellung zunimmt (s. Fig. 1). Durch Einführung einer Methoxygruppe in 2-Stellung (Benzolkern C) wird eine bathochrome (s. Fig. 2), in 4- bzw. 5-Stellung (Benzolkern B) eine hypsochrome Verschiebung (s. Fig. 3 und 4) des Fluoreszenzspektrums verursacht.





Tabellarische Übersicht der dargestellten Verbindungen

In den Tabellen 1 bis 24 und Z1 sowie Z2 bedeuten:

Spalte I obere Zeile: Formelnummer

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 | 6 grünstichig-gelb |
| 2 nahezu farblos | 7 blass-gelb |
| 3 blass-grün | 8 hellgelb |
| 4 blass grünstichig-gelb | 9 gelb |
| 5 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: Umkristallisationsmedium, in Klammern Lösungsmittel für die Säulenchromatographie, bezeichnet mit folgenden Zahlen:

- | | |
|-----------|---------------------|
| 1 Äthanol | 5 o-Dichlorbenzol |
| 2 Benzol | 6 Tetrachloräthylen |
| 3 Toluol | 7 Dimethylformamid |
| 4 Xylol | |

Spalte VI Summenformel, Molekulargewicht und Analysendaten

obere Zeile: berechnete Werte (in %)

untere Zeile: gefundene Werte (in %)

Spalte VII Absorptions-Maxima (in DMF):

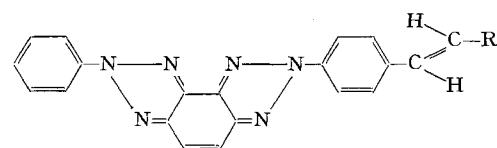
linke Zahl: λ_{\max} in nm

rechte Zahl: molare Extinktion

Spalte VIII Fluoreszenz-Maxima (in DMF): λ_{\max} in nm

Tabelle 1

2-(*Stilben-4-yl*)-7-phenyl-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-phenyl-benzo-
[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 1)



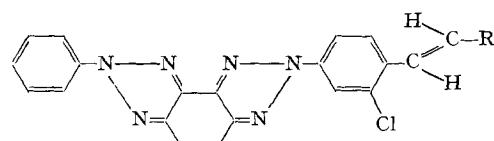
I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1.1 A	C ₆ H ₅	96,6 83,1	5 K	254–255 4	C ₂₆ H ₁₈ N ₆ (414,45) C 75,34 H 4,38 N 20,28 C 75,34 H 4,42 N 20,28	351	5,65 440
1.2 A	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	98,9 62,3	5 K	236–237 4	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ (424,48) C 75,68 H 4,71 N 19,62 C 75,86 H 4,83 N 19,80	352	5,60 442
1.3 B	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	91,2 43,9	4 K	257–258 4	C ₂₉ H ₃₄ N ₆ (456,53) C 76,29 H 5,30 N 18,41 C 76,18 H 5,37 N 18,54	355	5,80 451
1.4 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	74,8 37,4	3 N	281–282 3+1	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ (470,56) C 76,57 H 5,57 N 17,86 C 76,73 H 5,63 N 18,03	354	5,75 451
1.5 C	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl	78,6 65,2	3 P	228–229 3	C ₂₆ H ₁₇ ClN ₆ (448,92) C 69,56 H 3,82 N 18,72 C 69,55 H 3,95 N 18,62	349	5,90 433
1.6 A	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl	82,2 30,2	5 K	261–262 3	C ₂₆ H ₁₇ ClN ₆ (448,92) C 69,56 H 3,82 N 18,72 C 69,70 H 4,01 N 18,80	350	5,90 424
1.7 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	85,7 69,7	5 N	294–295 4	C ₂₆ H ₁₇ ClN ₆ (448,92) C 69,56 H 3,82 N 18,72 C 69,59 H 3,79 N 18,59	354	6,20 436
1.8 A	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	96,4 36,4	4 K	246–247 4	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ O (444,48) C 72,95 H 4,54 N 18,91 C 72,76 H 4,62 N 18,64	357	4,75 462
1.9 A	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	100 74,6	5 K	228–229 4	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ O (444,48) C 72,95 H 4,54 N 18,91 C 73,24 H 4,68 N 19,14	353	5,40 443
1.10 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	99,2 81,8	4 B	280–281 5	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ O (444,48) C 72,95 H 4,54 N 18,91 C 72,86 H 4,53 N 19,00	363	5,52 489
1.11 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	99,4 64,8	4 N	272–273 4	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O (458,50) C 73,34 H 4,84 N 18,33 C 73,14 H 4,93 N 18,39	363	5,50 492

Tabelle 1 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
1.12	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₅	97,9 79,0	3 N	255–256 4	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ O (506,54) C 75,87 H 4,38 N 16,59 C 75,69 H 4,47 N 16,62	357	5,90 472
B							
1.13	2,3-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	96,6 44,1	3 K	210–211 4	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 71,05 H 4,71 N 17,88	352	5,65 454
A							
1.14	2,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	98,3 44,1	6 N	213–215 3 (2)	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 70,67 H 4,70 N 17,32	300 371	3,33 4,71 516
F							
1.15	2,5-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	98,3 81,3	6 K	221–222 3+1	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 70,71 H 4,74 N 17,72	318 368	4,05 4,30 520
A							
1.16	3,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	98,3 45,8	6 K	231–232 4	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 71,03 H 4,77 N 18,01	301 366	3,30 5,20 512
A							
1.17	3,5-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	94,5 86,1	3 K	227–228 4	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 70,91 H 4,68 N 17,77	352	5,65 443
A							
1.18	2,3,4-C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃	66,7 15,9	4 N	209–210 4	C ₂₉ H ₂₄ N ₆ O ₃ (504,53) C 69,03 H 4,79 N 16,66 C 69,26 H 4,83 N 16,85	362	5,35 501
A							
1.19	3,4,5-C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃	96,8 87,3	4 N	245–246 4	C ₂₉ H ₂₄ N ₆ O ₃ (504,53) C 69,03 H 4,79 N 16,66 C 69,13 H 4,83 N 16,74	361	5,50 527
B							
1.20		87,7 29,9	5 K	288–289 5/4	C ₂₇ H ₁₈ N ₆ O ₂ (458,46) C 70,73 H 3,96 N 18,33 C 70,96 H 4,14 N 18,06	311 367	3,30 5,35 506
B							
1.21	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	90,0 78,7	4 K	314–315 5	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ (490,50) C 78,35 H 4,52 N 17,13 C 78,33 H 4,57 N 16,97	365	7,10 454
A							
1.22	Naphthyl-(1)	94,8 70,7	5 K	233–234 4	C ₃₀ H ₂₀ N ₆ (464,51) C 77,57 H 4,34 N 18,09 C 77,65 H 4,48 N 18,10	304 361	3,45 5,00 466
B							
1.23	Naphthyl-(2)	74,2 43,1	5 K	290–291 5	C ₃₀ H ₂₀ N ₆ (464,51) C 77,57 H 4,34 N 18,09 C 77,31 H 4,38 N 18,35	300 360	3,88 6,40 452
B							
1.24	α -Thienyl	82,7 25,1	9 K	240–241 5	C ₂₄ H ₁₆ N ₆ S (420,59) C 68,55 H 3,84 N 19,99 C 68,28 H 3,98 N 20,06	303 366	3,90 3,35 475
A							

Tabelle 2

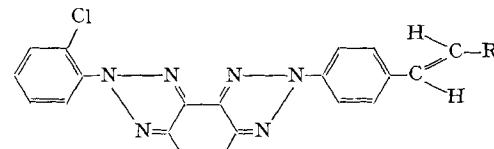
2-(2-Chlorstilben-4-yl)-7-phenyl-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-7-phenyl-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 19)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
2.1 C	C ₆ H ₅	94,5 76,7	5 K	250–251 4	C ₂₆ H ₁₇ ClN ₆ (448,92) C 69,56 H 3,82 N 18,72 C 69,37 H 3,75 N 18,83	352	4,97 435
2.2 C	p-C ₆ H ₄ Cl	96,6 71,7	5 K	298–299 4	C ₂₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ (483,36) C 64,61 H 3,34 N 17,39 C 64,84 H 3,38 N 17,58	354	5,53 431
2.3 C	p-C ₆ H ₄ OCH ₃	100 67,8	9 K	260–261 4	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94) C 67,71 H 4,00 N 17,55 C 67,67 H 3,97 N 17,44	295 366	3,22 5,00 495
2.4 D	p-C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	87,7 69,3	5 K	247–248 4	C ₃₂ H ₂₁ ClN ₆ (525,02) C 73,21 H 4,03 N 16,01 C 72,97 H 4,02 N 16,14	364	6,05 456
2.5 C	Naphthyl-(1)	87,9 62,8	8 K	248–249 4	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₆ (498,98) C 72,21 H 3,84 N 16,84 C 71,97 H 3,96 N 16,84	302 361	3,50 4,61 472
2.6 C	Naphthyl-(2)	93,5 61,3	9 K	250–251 4	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₆ (498,98) C 72,21 H 3,84 N 16,84 C 72,18 H 3,97 N 17,04	298 360	3,90 5,30 453

Tabelle 3

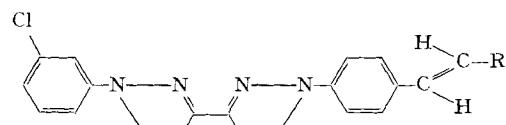
2-(Stilben-4-yl)-7-(o-chlorophenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(p-Tolyl)-7-(o-chlorophenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 2)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
3.1 C	C ₆ H ₅	89,3 50,0	4 N	233–234 3	C ₂₆ H ₁₇ ClN ₆ (448,92) C 69,56 H 3,82 N 18,72 C 69,65 H 3,82 N 18,72	350	5,35 442
3.2 C	p-C ₆ H ₄ OCH ₃	91,7 70,0	5 N	239–240 3	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94) C 67,71 H 4,00 N 17,55 C 67,94 H 4,07 N 17,58	362	5,53 488

Tabelle 4

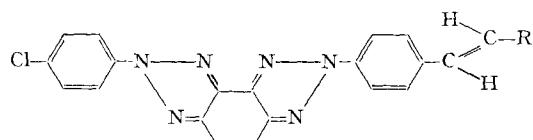
2-(Stilben-4-yl)-7-(m-chlorphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(m-chlorphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 3)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
4.1	C ₆ H ₅ H	83,4 65,2	5 N	292-293 4	C ₂₆ H ₁₇ ClN ₆ (448,92) C 69,56 H 3,82 N 18,72 C 69,53 H 3,90 N 18,81	351	5,90 442
4.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂ H	98,4 32,8	7 N	283-284 4	C ₂₉ H ₂₃ ClN ₆ (490,99) C 70,94 H 4,72 N 17,12 C 70,79 H 4,57 N 17,17	355	5,85 454
4.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl H	86,7 40,0	5 N	319-320 5	C ₂₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ (483,36) C 64,61 H 3,34 N 17,39 C 64,64 H 3,12 N 17,48	353	5,65 441
4.4	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ G	93,3 69,5	5 N	261-262 4	C ₂₂ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94) C 67,71 H 4,00 N 17,55 C 67,73 H 4,15 N 17,49	353	5,75 443
4.5	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ H	95,3 71,8	4 N	320-321 5	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94) C 67,71 H 4,00 N 17,55 C 67,93 H 4,00 N 17,54	363	5,45 491
4.6	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ H	94,5 80,8	4 K	331-332 5	C ₃₉ H ₂₁ ClN ₆ (525,02) C 73,21 H 4,03 N 16,01 C 73,15 H 4,03 N 16,00	364	7,05 455
4.7	Naphthyl-(1) H	94,7 66,6	5 N	265-266 5/4	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₆ (498,98) C 72,21 H 3,84 N 16,84 C 72,45 H 3,93 N 16,65	360	5,65 469
4.8	Naphthyl-(2) H	93,1 72,3	6 N	311-312 5	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₆ (498,98) C 72,21 H 3,84 N 16,84 C 72,04 H 3,90 N 16,64	300 360	3,65 6,25

Tabelle 5

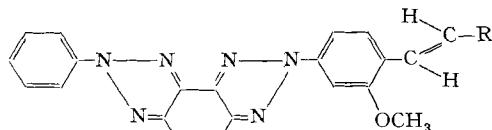
2-(Stilben-4-yl)-7-(*p*-chlorphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(*p*-chlorphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 4)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
5.1	C ₆ H ₅ I	93,5 75,8	2 N	299-300 4	C ₂₆ H ₁₇ ClN ₆ (448,92) C 69,56 H 3,82 N 18,72 C 69,82 H 4,01 N 18,91	350	6,04 443
5.2	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ I	92,1 61,7	7 N	248-249 4	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94) C 67,71 H 4,00 N 17,55 C 67,72 H 4,06 N 17,46	358	5,47 467

Tabelle 6

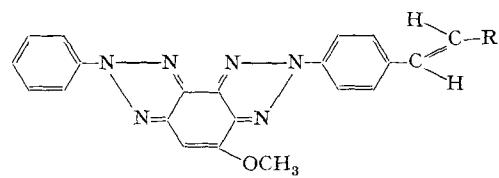
2-(2-Methoxystilben-4-yl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(3-Methoxy-4-methyl-phenyl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 20)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
6.1	C ₆ H ₅ H	93,6 77,3	5 K	225–226 3+1	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ O (444,48) C 72,95 H 4,54 N 18,91 C 72,94 H 4,48 N 19,10	310 363	3,50 4,85
6.2	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ H	95,0 8,5	5 N	197,5–198 3 (2)	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 70,67 H 4,85 N 17,43	303 370	3,58 4,70
6.3	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ H	88,1 42,4	6 K	191–192 3	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 70,87 H 4,68 N 17,77	304 367	3,78 5,10
6.4	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ H	94,9 71,2	9 N	226–227 3+1	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 71,08 H 4,63 N 17,72	299 372	3,30 4,90
6.5	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ H	95,4 49,3	6 K	261–262 4	C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O (520,57) C 76,13 H 4,65 N 16,15 C 76,21 H 4,63 N 16,07	311 374	3,85 6,20
6.6	Naphthyl-(1) H	91,8 54,1	6 N	230–231 3+1	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53) C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,48 H 4,48 N 16,92	301 371	3,20 4,35
6.7	Naphthyl-(2) H	90,2 72,2	5 K	246–247 3+1	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53) C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,20 H 4,49 N 16,81	299 372	3,90 5,65

Tabelle 7

2-(Stilben-4-yl)-4-methoxy-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-4-methoxy-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 22)



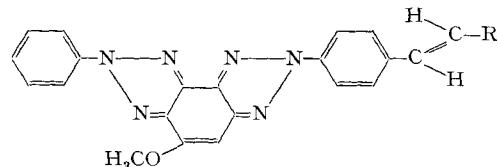
I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
7.1	C ₆ H ₅ F	88,7 54,6	7 N	211–212 3	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ O (444,48) C 72,95 H 4,54 N 18,91 C 73,25 H 4,77 N 18,79	346	6,29
7.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl F	85,7 68,9	5 N	239–240 3	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94) C 67,71 H 4,00 N 17,55 C 67,61 H 4,05 N 17,57	349	6,58
7.3	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ F	92,5 44,4	7 K	236–237 3	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 70,81 H 4,65 N 17,65	356	5,38

Tabelle 7 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
7.4	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	90,5	7	221-222	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50)		
F		48,4	K	3	C 70,87 H 4,67 N 17,71	348	6,08
					C 71,01 H 4,65 N 18,00		443
7.5	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	95,7	5	271-272	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50)		
F		55,4	N	4	C 70,87 H 4,67 N 17,71	362	5,87
					C 71,07 H 4,80 N 17,72		487
7.6	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	88,5	7	297-298	C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O (520,57)		
H		70,2	B	4	C 76,13 H 4,65 N 16,15	364	7,22
					C 75,84 H 4,67 N 15,93		445
7.7	Naphthyl-(2)	91,8	5	237-238	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (496,53)		
F		61,3	N	3	C 75,29 H 4,48 N 17,00	302	3,82
					C 75,29 H 4,47 N 17,18	356	6,59
							444
							452

Tabelle 8

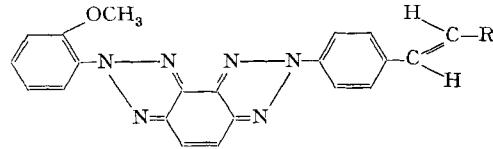
2-(Stilben-4-yl)-5-methoxy-7-phenylbenzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate aus 2-(*p*-Tolyl)-5-methoxy-7-phenylbenzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 21)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
8.1	C ₆ H ₅	90,1	8	254-255	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ O (444,48)		
H		59,1	N	4	C 72,95 H 4,54 N 18,91	358	5,90
					C 73,04 H 4,71 N 18,92		421
8.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	81,6	8	284-285	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94)		
H		61,7	N	4	C 67,71 H 4,00 N 17,55	360	6,30
					C 67,78 H 4,14 N 17,43		419
8.3	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	92,8	8	204-205	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50)		
H		54,8	K	3	C 70,87 H 4,67 N 17,71	308	3,70
					C 70,86 H 4,67 N 17,69	364	5,53
8.4	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	92,8	8	216-218	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50)		
H		59,1	N	4	C 70,87 H 4,67 N 17,71	360	6,04
					C 70,72 H 4,56 N 17,55		424
8.5	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	92,8	8	282-283	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50)		
H		57,0	N	3	C 70,87 H 4,67 N 17,71	302	3,44
					C 70,74 H 4,63 N 17,55	365	6,18
8.6	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	90,3	8	317-318	C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O (520,57)		
H		75,0	N	4	C 76,13 H 4,65 N 16,15	371	7,50
					C 76,15 H 4,65 N 16,28		435
8.7	Naphthyl-(1)	93,0	9	209-210	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53)		
H		66,7	N	3	C 75,29 H 4,48 N 17,00	304	3,53
					C 75,17 H 4,50 N 16,92	366	5,50
8.8	Naphthyl-(2)	93,0	8	296,5-297,5	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53)		
H		70,8	N	4	C 75,29 H 4,48 N 17,00	301	3,81
					C 75,44 H 4,52 N 16,95	367	6,78

Tabelle 9

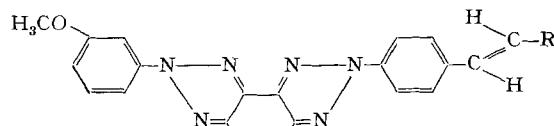
2-(Stilben-4-yl)-7-(o-methoxyphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(p-Tolyl)-7-(o-methoxyphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 5)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
9.1 E	C ₆ H ₅	90,8 76,4	4 K	206–207 3+1	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ O (444,48) C 72,95 H 4,54 N 18,91 C 73,06 H 4,55 N 18,73	350	5,65 441
9.2 E	p-C ₆ H ₄ Cl	76,3 52,6	3 N	236–237 3	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94) C 67,71 H 4,00 N 17,55 C 67,93 H 4,04 N 17,47	353	6,10 430
9.3 E	p-C ₆ H ₄ OCH ₃	84,3 70,8	6 K	231–232 3	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 71,02 H 4,70 N 17,58	361	6,03 484
9.4 E	p-C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	92,3 83,0	5 N	259–260 3	C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O (520,57) C 76,13 H 4,65 N 16,15 C 76,34 H 4,67 N 16,19	364	7,10 444
9.5 E	Naphthyl-(1)	95,5 61,5	8 K	204–205 3+1	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53) C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,46 H 4,52 N 16,89	281 360	2,40 5,25 460 469
9.6 E	Naphthyl-(2)	87,5 79,3	5 N	231–232 3	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53) C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,32 H 4,43 N 16,75	282 360	3,00 6,20 444 452

Tabelle 10

2-(Stilben-4-yl)-7-(m-methoxyphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(p-Tolyl)-7-(m-methoxyphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 6)



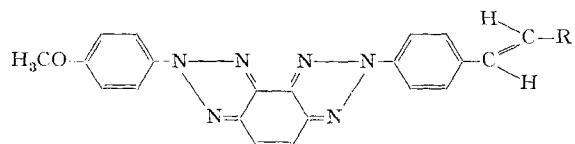
I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
10.1 A	C ₆ H ₅	94,5 70,9	3 B	245–246 4 (6)	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ O (444,48) C 72,95 H 4,54 N 18,91 C 72,97 H 4,63 N 19,06	348	6,20 441
10.2 A	p-C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	95,1 22,9	2 K	238–239 4 (6)	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O (486,56) C 74,05 H 5,39 N 17,27 C 74,04 H 5,49 N 17,28	354	5,80 453
10.3 A	m-C ₆ H ₄ Cl	84,7 42,4	3 K	241–242 4	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94) C 67,71 H 4,00 N 17,55 C 67,55 H 4,08 N 17,57	348	6,15 424
10.4 A	p-C ₆ H ₄ Cl	91,6 24,6	3 K	259–260 4 (6)	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94) C 67,71 H 4,00 N 17,55 C 67,98 H 4,17 N 17,65	352	6,30 437
10.5 A	m-C ₆ H ₄ OCH ₃	91,6 71,2	4 K	209–210 4	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 70,97 H 4,90 N 17,69	351	5,80 443

Tabelle 10 (Fortssetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	VIII $\epsilon \cdot 10^{-4}$
10.6 G	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	96,6	5	268–269	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50)	362	5,70
		72,8	N	4	C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 70,88 H 4,83 N 17,69		
10.7 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	90,8	4	300–301	C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O (520,57)	364	7,00
		69,2	N	4	C 76,13 H 4,65 N 16,15 C 76,34 H 4,79 N 16,29		
10.8 A	Naphthyl-(1)	96,7	5	213–214	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53)	360	5,15
		75,4	N	3+1	C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,26 H 4,68 N 16,97		
10.9 A	Naphthyl-(2)	91,8	5	265–266	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53)	300	3,45
		67,2	K	4	C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,55 H 4,47 N 16,85		

Tabelle 11

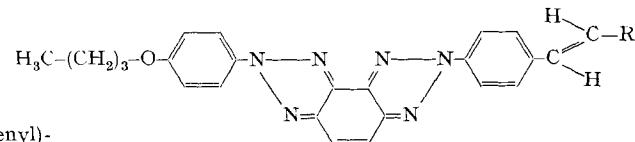
2-(*Stilben-4-yl*)-7-(*p-methoxyphenyl*)-
benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p-Tolyl*)-7-(*p-methoxyphenyl*)-
benzo[1,2-*d*:3,4-*d'*]bis-triazol (Z 7)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
11.1	C ₆ H ₅ H	96,3 83,7	1 K	283-284 4	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ O (444,48) C 72,95 H 4,54 N 18,91 C 72,78 H 4,60 N 18,83	346	6,70	440
11.2	p-C ₆ H ₄ Cl H	91,6 42,4	4 N	310-311 4	C ₂₇ H ₁₉ CIN ₆ O (478,94) C 67,71 H 4,00 N 17,55 C 67,88 H 4,02 N 17,45	349	7,15	430 440
11.3	o-C ₆ H ₄ OCH ₃ H	95,8 51,1	8 N	234-235 4	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 70,68 H 4,67 N 17,57	355	5,82	460
11.4	m-C ₆ H ₄ OCH ₃ H	94,9 72,9	7 K	243-244 3	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 71,08 H 4,68 N 17,64	349	6,40	443
11.5	p-C ₆ H ₄ OCH ₃ H	98,3 67,8	3 K	304-306 5	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 70,80 H 4,67 N 17,57	359	6,05	488
11.6	p-C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ H	95,4 81,6	4 N	337-338 5	C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O (520,57) C 76,13 H 4,65 N 16,15 C 76,11 H 4,63 N 16,08	363	7,45	452
11.7	Naphthyl-(1) H	98,4 70,5	6 K	268-269 4	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53) C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,62 H 4,53 N 16,79	356	5,50	462
11.8	Naphthyl-(2) H	93,4 70,5	7 N	300-301 5/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53) C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,46 H 4,55 N 16,86	301 355	3,45 6,70	445 451

Tabelle 12

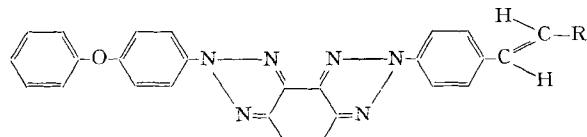
2-(Stilben-4-yl)-7-(*p*-n-butoxyphenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(*p*-n-butoxyphenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 8)



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	VIII $\epsilon \cdot 10^{-4}$
12.1	C ₆ H ₅	96,7	1	281-282	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O (486,56) C 74,05 H 5,39 N 17,27 C 74,34 H 5,55 N 17,39	345	6,75 434
G		88,3	N	3			441
12.2	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl	81,5	1	259-260	C ₃₀ H ₂₅ ClN ₆ O (521,02) C 69,16 H 4,84 N 16,13 C 69,23 H 4,87 N 16,35	346	6,90 423
G		40,0	N	4			
12.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	86,2	2	310-311	C ₃₀ H ₂₅ ClN ₆ O (521,02) C 69,16 H 4,84 N 16,13 C 69,43 H 4,80 N 16,34	347	7,10 430
G		57,0	N	4			441
12.4	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	93,7	4	264-265	C ₃₁ H ₂₈ N ₆ O ₂ (516,58) C 72,07 H 5,46 N 16,27 C 71,98 H 5,34 N 16,20	350	6,60 442
G		76,6	N	4			
12.5	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	87,1	3	337-338	C ₃₆ H ₃₀ N ₆ O (562,65) C 76,84 H 5,37 N 14,94 C 76,95 H 5,29 N 15,00	359	7,40 444
G		72,8	B	5			452
12.6	Naphthyl-(1)	92,4	5	220-221	C ₃₄ H ₂₈ N ₆ O (536,61) C 76,10 H 5,26 N 15,66 C 76,03 H 5,22 N 15,64	355	5,60 460
G		83,5	N	4			
12.7	Naphthyl-(2)	86,6	4	284-285	C ₃₄ H ₂₈ N ₆ O (536,61) C 76,10 H 5,26 N 15,66 C 76,19 H 5,41 N 15,67	300	3,40 445
G		70,2	B	5			353 6,90

Tabelle 13

2-(Stilben-4-yl)-7-(*p*-phenoxyphenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(*p*-phenoxyphenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 9)



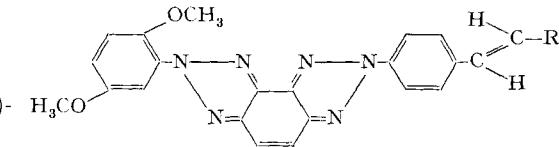
I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	VIII $\epsilon \cdot 10^{-4}$
13.1	C ₆ H ₅	96,8	1	267-268	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ O (506,54) C 75,87 H 4,38 N 16,59 C 76,05 H 4,42 N 16,60	345	6,70 441
H		80,9	B	4			
13.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	95,5	3	282-283	C ₃₂ H ₂₁ ClN ₆ O (541,01) C 71,04 H 3,91 N 15,53 C 71,31 H 4,03 N 15,57	349	6,85 433
H		74,7	B	4			441

Tabelle 13 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
13.3	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ H	95,5 74,6	2 N	221-222 3	C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O ₂ (536,57) C 73,86 H 4,51 N 15,66 C 73,96 H 4,50 N 15,67	348	6,63
13.4	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₅ H	93,3 66,1	2 N	269-270 4	C ₃₈ H ₂₆ N ₆ O ₂ (598,64) C 76,24 H 4,38 N 14,04 C 76,24 H 4,34 N 14,11	356	6,57
13.5	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ H	98,6 84,7	3 B	320-321 5	C ₃₈ H ₂₆ N ₆ O (582,64) C 78,33 H 4,50 N 14,45 C 78,23 H 4,49 N 14,35	364	7,69
13.6	Naphthyl-(1) H	95,7 73,8	5 K	242-243 4	C ₃₆ H ₂₄ N ₆ O (556,60) C 77,68 H 4,35 N 15,10 C 77,93 H 4,48 N 14,90	357	5,40
13.7	Naphthyl-(2) H	97,2 63,8	7 N	284-285 5/4	C ₃₆ H ₂₄ N ₆ O (556,60) C 77,68 H 4,35 N 15,10 C 77,91 H 4,37 N 14,89	303 355	3,70 6,50

Tabelle 14

2-(Stilben-4-yl)-7-(2,5-dimethoxyphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(2,5-dimethoxyphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 10)

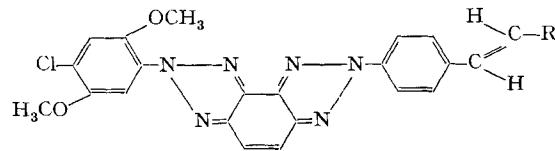


I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
14.1	C ₆ H ₅ A	82,8 64,1	5 N	216-217 3+1	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ O ₂ (474,50) C 70,87 H 4,67 N 17,71 C 71,17 H 4,56 N 17,70	293 350	2,10 5,85
14.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl A	76,2 44,3	5 N	232-233 3+1	C ₂₈ H ₂₁ ClN ₆ O ₂ (508,97) C 66,08 H 4,16 N 16,51 C 66,29 H 4,18 N 16,32	294 352	2,10 6,10
14.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ A	73,5 41,2	8 N	236-237 3+1	C ₃₄ H ₂₆ N ₆ O ₂ (550,60) C 74,16 H 4,76 N 15,26 C 74,36 H 4,73 N 15,12	364	6,95
14.4	Naphthyl-(2) A	59,6 34,6	5 N	199,5-200 3+1	C ₃₂ H ₂₄ N ₆ O ₂ (524,56) C 73,27 H 4,61 N 16,02 C 73,25 H 4,59 N 15,87	283 362	3,16 6,40

Tabelle 15

2-(Stilben-4-yl)-7-(4-chlor-2,5-dimethoxy-phenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate

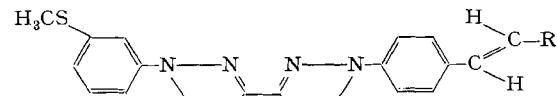
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(4-chlor-2,5-dimethoxy-phenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 11)



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	VIII $\epsilon \cdot 10^{-4}$
15.1	C ₆ H ₅	76,8	8	258-259	C ₂₈ H ₂₁ ClN ₆ O ₂ (508,97) C 66,08 H 4,16 N 16,51 C 65,82 H 3,98 N 16,49	348	5,80
G		51,2	N	3			431 440
15.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	62,6	7	291-292	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ O ₂ (543,41) C 61,89 H 3,71 N 15,47 C 61,90 H 3,84 N 15,70	351	6,20
G		51,5	N	3			430
15.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	90,7	7	293-294	C ₃₄ H ₂₅ ClN ₆ O ₂ (585,07) C 69,80 H 4,31 N 14,36 C 69,64 H 4,46 N 14,50	363	7,35
G		66,7	N	4			453
15.4	Naphthyl-(2)	78,8	8	256-257	C ₃₂ H ₂₃ ClN ₆ O ₂ (559,03) C 68,75 H 4,15 N 15,03 C 68,96 H 4,22 N 15,02	282	2,90
G		51,8	N	4			444 452

Tabelle 16

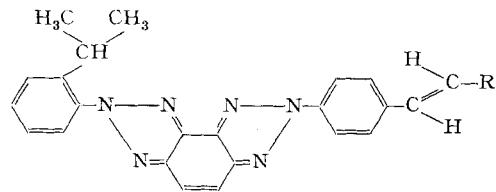
2-(Stilben-4-yl)-7-(*m*-methylthiophenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(*m*-methylthiophenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 12)



I	II R	III	IV	V	VI	VII λ	VIII $\epsilon \cdot 10^{-4}$
16.1	C ₆ H ₅	94,8	4	234-235	C ₂₇ H ₂₀ N ₆ S (460,56) C 70,41 H 4,38 N 18,25 C 70,34 H 4,63 N 18,25	348	6,15
G		79,8	N	3			441
16.2	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl	85,3	4	234-235	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ S (495,00) C 65,51 H 3,87 N 16,98 C 65,68 H 3,99 N 17,22	347	6,25
G		39,4	K	3			424
16.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	90,2	4	264-265	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ S (495,00) C 65,51 H 3,87 N 16,98 C 65,87 H 4,01 N 17,09	350	6,40
G		59,1	N	4			433 441
16.4	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	98,4	4	205-206	C ₂₈ H ₂₂ N ₆ OS (490,58) C 68,55 H 4,52 N 17,13 C 68,54 H 4,65 N 17,30	351	5,90
G		82,0	K	3			443
16.5	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	95,5	4	296-297	C ₃₃ H ₂₄ N ₆ S (536,66) C 73,86 H 4,51 N 15,66 C 74,04 H 4,61 N 15,50	363	7,05
G		70,1	K	5/4			453
16.6	Naphthyl-(2)	92,2	5	262-263	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ S (510,62) C 72,92 H 4,34 N 16,46 C 72,72 H 4,47 N 16,39	298	3,65
G		67,2	K	4			452

Tabelle 17

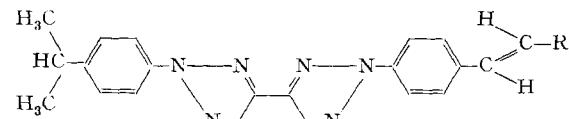
2-(Stilben-4-yl)-7-(*o*-isopropylphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(*o*-isopropylphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 13)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
17.1	C ₆ H ₅	93,0	4	232-233	C ₂₉ H ₂₄ N ₆ (456,53)	294	2,05	436
D		71,9	K	3+1	C 76,29 H 5,30 N 18,41	350	5,70	
17.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	86,8	4	278-279	C ₂₉ H ₂₃ ClN ₆ (490,99)	294	2,20	433
D		65,6	N	3	C 70,94 H 4,72 N 17,12	353	6,00	
17.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	88,5	4	278-279	C ₃₀ H ₂₆ N ₆ O (486,56)	362	5,50	484
D		78,7	N	4	C 74,05 H 5,39 N 17,27			
17.4	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	91,7	5	282-283	C ₃₅ H ₂₈ N ₆ (532,62)	363	6,70	452
D		78,1	N	4	C 78,92 H 5,30 N 15,78			
17.5	Naphthyl-(1)	84,0	5	192-192,5	C ₃₃ H ₂₆ N ₆ (506,59)	360	4,90	461
D		58,1	N	4	C 78,23 H 5,17 N 16,59			
17.6	Naphthyl-(2)	94,0	5	241-242	C ₃₃ H ₂₆ N ₆ (506,59)	283	3,40	444
D		80,0	K	3+1	C 78,31 H 5,13 N 16,50	363	6,25	451

Tabelle 18

2-(Stilben-4-yl)-7-(*p*-isopropylphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(*p*-isopropylphenyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 14)



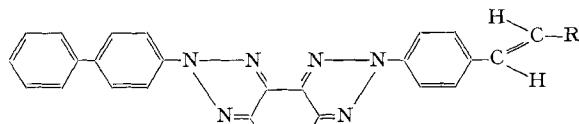
I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
18.1	C ₆ H ₅	89,5	3	244-245	C ₂₉ H ₂₄ N ₆ (456,53)	347	6,10	440
A		33,4	N	4	C 76,29 H 5,30 N 18,41			
					C 76,35 H 5,39 N 18,50			
18.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	91,9	7	284-285	C ₃₂ H ₃₀ N ₆ (498,61)	355	6,10	451
A		37,1	N	4	C 77,09 H 6,06 N 16,86			
					C 77,11 H 6,18 N 16,85			
18.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	87,7	4	308-309	C ₃₅ H ₂₈ N ₆ (532,62)	363	7,35	452
A		71,6	K	4	C 78,92 H 5,41 N 15,93			

Tabelle 18 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
18.4	Naphthyl-(1)	95,2	5	242–243	C ₃₃ H ₂₈ N ₆ (506,59) C 78,23 H 5,17 N 16,59	360	5,15 466
A		71,4	N	4	C 78,50 H 5,15 N 16,46		
18.5	Naphthyl-(2)	90,5	3	277–278	C ₃₃ H ₂₆ N ₆ (506,59) C 78,23 H 5,17 N 16,59	301	3,90 453
A		69,8	N	4	C 78,27 H 5,07 N 16,35	362	6,55

Tabelle 19

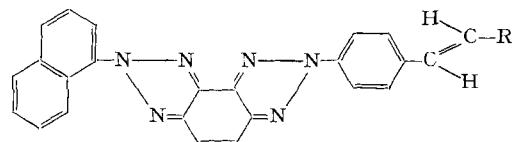
2-(Stilben-4-yl)-7-(4-biphenylyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(4-biphenylyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 15)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
19.1	C ₆ H ₅ H	98,4 77,1	4 K	324–325 5	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ (490,54) C 78,35 H 4,52 N 17,13 C 78,32 H 4,51 N 17,16	345	7,72 441
19.2	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃ H	98,4 82,5	3 K	293–294 4	C ₃₃ H ₂₄ N ₆ (504,57) C 78,55 H 4,79 N 16,66 C 78,78 H 4,75 N 16,41	344	7,55 443
19.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂ H	99,2 76,7	2 N	316–317 4	C ₃₃ H ₂₈ N ₆ (532,62) C 78,92 H 5,30 N 15,78 C 79,10 H 4,23 N 15,88	349	7,10 452
19.4	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl H	80,8 33,6	2 N	311–312 5/4	C ₃₂ H ₂₁ ClN ₆ (525,02) C 73,21 H 4,03 N 16,01 C 73,38 H 4,07 N 16,07	345	7,85 423
19.5	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ H	98,4 78,4	3 N	287–288 4	C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O (520,57) C 76,13 H 4,65 N 16,15 C 76,27 H 4,65 N 16,15	348	7,40 443
19.6	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ H	99,9 75,3	4 B	353–354 5	C ₃₃ H ₂₄ N ₆ O (520,57) C 76,13 H 4,65 N 16,15 C 76,08 H 4,59 N 16,17	355	6,60 491
19.7	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ H	97,2 78,9	5 N	> 360 5	C ₃₈ H ₂₈ N ₆ (566,64) C 80,54 H 4,63 N 14,83 C 80,50 H 4,69 N 15,02	unlöslich	
19.8	Naphthyl-(1) H	98,5 32,1	9 K	298–299 5	C ₃₈ H ₂₄ N ₆ (540,63) C 79,98 H 4,47 N 15,54 C 79,80 H 4,53 N 15,59	348	6,00 464
19.9	Naphthyl-(2) H	97,0 73,2	4 N	345–346 5	C ₃₆ H ₂₄ N ₆ (540,63) C 79,98 H 4,47 N 15,54 C 79,85 H 4,36 N 15,74	354	7,55 453

Tabelle 20

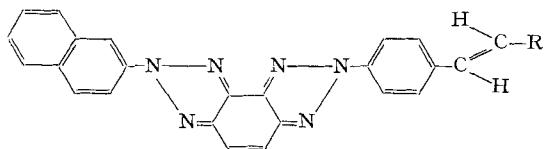
2-(Stilben-4-yl)-7-(1-naphthyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(1-naphthyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 17)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
20.1	C ₆ H ₅ H	96,6 79,3	4 N	247-248 3	C ₃₀ H ₂₀ N ₆ (464,51) C 77,57 H 4,34 N 18,09 C 77,64 H 4,37 N 18,14	349	5,95	441
20.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl H	91,8 57,4	5 N	273-274 4	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₆ (498,98) C 72,21 H 3,84 N 16,84 C 72,40 H 3,90 N 16,97	352	6,25	434
20.3	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ H	96,7 73,8	7 N	233-234 3	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53) C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,45 H 4,49 N 16,98	352	5,65	442
20.4	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ H	96,7 75,4	5 N	254-255 3	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53) C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,32 H 4,52 N 16,98	361	5,60	487
20.5	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ H	94,1 79,1	7 N	292-293 4	C ₃₆ H ₂₄ N ₆ (540,63) C 79,98 H 4,47 N 15,54 C 79,94 H 4,49 N 15,64	362	7,15	452
20.6	Naphthyl-(1) H	93,8 62,5	5 N	253-254 4	C ₃₄ H ₂₂ N ₆ (514,56) C 79,36 H 4,31 N 16,33 C 79,35 H 4,31 N 16,17	360	4,95	462
								468

Tabelle 21

2-(Stilben-4-yl)-7-(2-naphthyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2-(*p*-Tolyl)-7-(2-naphthyl)-
benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 18)



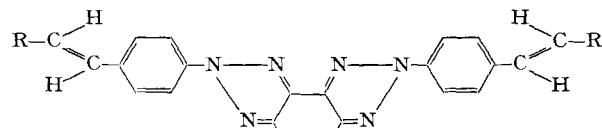
I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
21.1	C ₆ H ₅ H	98,3 74,2	7 N	274-275 5/4	C ₃₀ H ₂₀ N ₆ (464,51) C 77,57 H 4,34 N 18,09 C 77,46 H 4,38 N 18,11	283 349	3,00 7,10	441
21.2	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ H	96,7 67,3	4 N	247-248 3	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53) C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,48 H 4,49 N 16,97	284 352	3,00 6,85	442
21.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ H	100 63,1	7 N	332-333 5	C ₃₁ H ₂₂ N ₆ O (494,53) C 75,29 H 4,48 N 17,00 C 75,07 H 4,54 N 16,97	284 359	3,53 6,66	489

Tabelle 21 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
21.4	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ H	95,5 83,6	7 N	336-337 5	C ₃₆ H ₂₄ N ₈ (540,63) C 79,98 H 4,47 N 15,54 C 79,83 H 4,46 N 15,71	283 358	3,20 7,75	453
21.5	Naphthyl-(1) H	96,4 59,1	8 N	248-249 4	C ₃₄ H ₂₂ N ₆ (514,56) C 79,36 H 4,31 N 16,33 C 79,48 H 4,39 N 16,22	284 356	3,10 5,95	467
21.6	Naphthyl-(2) H	96,3 85,5	8 N	308-309 5	C ₃₄ H ₂₂ N ₆ (514,56) C 79,36 H 4,31 N 16,33 C 79,57 H 4,31 N 16,29	285 354	3,75 7,40	453

Tabelle 22

2,7-Di-(stilben-4-yl)-benzo-[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate
aus 2,7-Di-(*p*-tolyl)-benzo-[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 16)

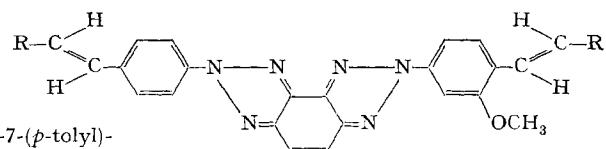


I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
22.1	C ₆ H ₅ K	99,2 85,2	4 K	> 360 5	C ₃₄ H ₂₄ N ₆ (516,58) C 79,05 H 4,68 N 16,27 C 79,08 H 4,78 N 16,32	360	10,15	436
22.2	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃ L	99,9 86,7	3 K	323-324 5	C ₃₆ H ₂₈ N ₆ (544,63) C 79,39 H 5,18 N 15,43 C 79,26 H 5,23 N 15,20	361	10,54	440
22.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂ K	97,3 65,4	7 K	> 360 5	C ₄₀ H ₃₆ N ₆ (600,74) C 79,97 H 6,04 N 13,99 C 79,83 H 6,12 N 14,12	363	10,40	449
22.4	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl C	76,7 34,3	4 N	317-318 5/4	C ₃₄ H ₂₂ Cl ₂ N ₆ (585,50) C 69,75 H 3,79 N 14,35 C 69,99 H 3,95 N 14,41	356	10,20	421
22.5	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ L	95,8 73,7	4 K	303-304 5	C ₃₆ H ₂₈ N ₆ O ₂ (576,63) C 74,98 H 4,89 N 14,58 C 74,70 H 4,94 N 14,38	361	10,30	442
22.6	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ L	95,6 66,8	7 B	> 360 7	C ₃₆ H ₂₈ N ₆ O ₂ (576,63) C 74,98 H 4,89 N 14,58 C 74,68 H 4,94 N 14,59	unlöslich		

Tabelle 23

2-(2-Methoxystilben-4-yl)-7-(stilben-4-yl)-benzo[1,2-d:3,4-d']-bis-triazol-Derivate

aus 2-(3-Methoxy-4-methyl-phenyl)-7-(*p*-tolyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 23)

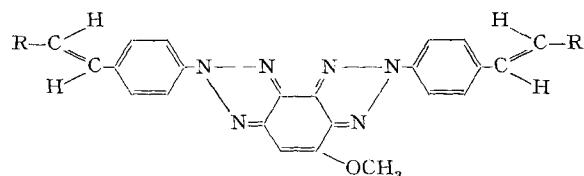


I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII		
								λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
23.1	C ₆ H ₅	96,3	5	216–217	C ₃₅ H ₂₆ N ₆ O (546,63) C 76,90 H 4,79 O 2,93 C 77,13 H 4,99 O 2,92	361	8,45	457	
L		38,9	K	4/3+1					
23.2	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	93,7	4	266–267	C ₄₁ H ₃₈ N ₆ O (630,76) C 78,07 H 6,07 N 13,32 C 77,84 H 6,27 N 13,49	368	9,50	469	
L		44,5	K	4/3+1					
23.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	91,7	6	245–246	C ₃₇ H ₃₀ N ₆ O (606,66) C 73,25 H 4,98 N 13,85 C 72,96 H 4,88 N 14,05	376	9,43	498	
L		41,7	N	4					

Tabelle 24

2,7-Di-(stilben-4-yl)-4-methoxy-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate

aus 2,7-Di-(*p*-tolyl)-4-methoxy-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 24)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	VIII		
								λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
24.1	C ₆ H ₅	98,8	7	309–310	C ₃₅ H ₂₆ N ₆ O (546,63) C 76,90 H 4,79 N 15,37 C 76,90 H 4,85 N 15,08	361	10,10	424	
L		56,8	N	3					
24.2	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	96,0	8	180–181	C ₃₇ H ₃₀ N ₆ O ₃ (606,66) C 73,25 H 4,98 N 13,85 C 72,98 H 5,06 N 13,72	364	10,28	427	
L		31,3	N	3					432
24.3	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	95,0	5	295–296	C ₃₇ H ₃₀ N ₆ O ₃ (606,66) C 73,25 H 4,98 N 13,85 C 72,98 H 5,03 N 14,08	369	10,16	476	
L		58,3	K	5/7					

Experimenteller Teil

Mitarbeiter: A. Müller, B. Kägi und E. Nanser

Allgemeines. – Die *Smp.* (nicht korrigiert) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die *Absorptionspektren* wurden auf einem *Cary-Recording-Spektrophotometer*, Modell 14 M, in Dimethylformamid (Lösungen unter Ausschluss von Licht hergestellt), die *Fluoreszenzspektren* auf einem *Hitachi-Perkin-Elmer-Spektrophotometer*, Modell MPF-2 A, bei einem Messwinkel von 90° und einer spektralen Bandbreite von 4,0 nm mit 5 · 10⁻⁶ M Lösungen in Dimethylformamid (Schichtdicke 1 cm) aufgenommen. Angeregt wurde bei 365,0 nm.

Alle *basenkatalysierten 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-Derivate. — Mit den Herstellungsvorschriften A bis L werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften dargestellten Verbindungen siehe Tabellen 1 bis 24. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Die Rohprodukte wurden zwei bis dreimal umkristallisiert.

Vorschrift A: 2-(3',5'-Dimethoxystilben-4-yl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (1.17). 4,08 g (0,0125 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 1), 3,45 g (0,0125 Mol) des Anils aus 3,5-Dimethoxybenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 3,15 g (~0,05 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt. Die Farbe des Reaktionsgemisches wechselt dabei allmählich über rotbraun nach violett. Man röhrt 1 Std. bei 60–65°, kühlt auf Raumtemperatur ab, gibt 400 ml Methanol zu und kühlt weiter bis auf 0°. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, durch mehrmaliges Überdecken mit insgesamt 150 ml Methanol gewaschen und danach getrocknet: 5,6 g (94,5% d. Th.) Verbindung 1.17 als blond-gelbes Pulver vom Smp. 227–228°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 5,1 g (86,1%) blond-grüne, sehr feine Kristalle; Smp. unverändert. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 1.

Vorschrift B: 2-(4'-Phenoxystilben-4-yl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (1.12). 4,08 g (0,0125 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 1), 3,42 g (0,0125 Mol) *p*-Phenoxybenzalanimin und 3,15 g (~0,05 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid nach Vorschift A umgesetzt: 6,2 g (97,9%) Verbindung 1.12 als blond-gelbes Pulver vom Smp. 252–253°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde) ergibt 5,0 g (79,0%) blond-grüne, sehr feine Nadelchen vom Smp. 255–256°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 1.

Vorschift C: 2-(2-Chlorstilben-4-yl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (2.1). 4,51 g (0,0125 Mol) 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-7-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 19), 2,7 g (0,0125 Mol) des Anils aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 3,15 g (~0,05 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 40–45° erwärmt und eine Std. bei 40–45° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschift A: 5,3 g (94,5%) Verbindung 2.1 als hellgelbes Pulver vom Smp. 249–250°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 4,3 g (76,7%) helle, grünstichig-gelbe, sehr feine Kristalle vom Smp. 250–251°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 2.

Vorschift D: 2-(4'-Phenylstilben-4-yl)-7-(o-isopropylphenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (17.4). 4,61 g (0,0125 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-7-(o-isopropylphenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 13), 3,65 g (0,0125 Mol) des Anils aus Biphenyl-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin und 3,15 g (~0,05 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 15 Min. auf 60° erwärmt und 15 Min. bei 60–65° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschift A: 6,1 g (91,7%) Verbindung 17.4 als helles, grünstichig-gelbes Pulver vom Smp. 280–281°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde) ergibt 5,2 g (78,1%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 282–283°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 17.

Vorschift E: 2-(4'-Phenylstilben-4-yl)-7-(o-methoxyphenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (9.4). 4,45 g (0,0125 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-7-(o-methoxyphenyl)-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol (Z 5) und 3,65 g (0,0125 Mol) des Anils aus Biphenyl-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin werden in 100 ml Dimethylformamid unter Rühren auf 40° erwärmt. Nach Zugabe von 3,15 g (~0,05 Mol) Kaliumhydroxidpulver wird das Reaktionsgemisch im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und 1 Std. bei 60–65° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschift A: 6,0 g (92,3%) Verbindung 9.4 als hellgelbes Pulver vom Smp. 258–259°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde) ergibt 5,4 g (83,0%) helle, grünstichig-gelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 259–260°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 9.

Vorschrift F: 2-(4'-Chlorstilben-4-yl)-4-methoxy-7-phenyl-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (7.2). 3,56 g (0,01 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-4-methoxy-7-phenyl-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (Z 21), 3,75 g (0,015 Mol) des Anils aus *p*-Chlorbenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 2,5 g (~0,04 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid nach Vorschrift A umgesetzt: 4,1 g (85,7%) Verbindung 7.2 als hellgelbes Pulver vom Smp. 231–232°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 3,3 g (68,9%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 239–240°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 7.

Vorschrift G: 2-(2',3'-Benzostilben-4-yl)-7-(*p*-n-butoxyphenyl)-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (12.6). 4,98 g (0,0125 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-7-(*p*-n-butoxyphenyl)-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (Z 8), 3,32 g (0,0125 Mol) des Anils aus α -Naphthaldehyd und *p*-Chloranilin und 3,15 g (~0,05 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und eine Std. bei 90–95° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschift A: 6,2 g (92,4%) Verbindung 12.6 als hellgelbes Pulver vom Smp. 220–221°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 5,6 g (83,5%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen; Smp. unverändert. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 12.

Vorschift H: 2-(2-Methoxystilben-4-yl)-7-phenyl-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (6.1). 4,45 g (0,0125 Mol) 2-(3-Methoxy-4-methyl-phenyl)-7-phenyl-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (Z 20) und 2,7 g (0,0125 Mol) des Anils aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin werden in 100 ml Dimethylformamid unter Röhren auf 60° erwärmt. Nach Zugabe von 3,15 g (~0,05 Mol) Kaliumhydroxidpulver wird das Reaktionsgemisch im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und 1 Std. bei 90–95° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschift A: 5,2 g (93,6%) Verbindung 6.1 als gelbes Pulver vom Smp. 224,5–225,5°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol 1:4 (Bleicherde) ergibt 4,3 g (77,3%) helle, grünstichig-gelbe, sehr feine Kristalle vom Smp. 225–226°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 6.

Vorschift I: 2-(Stilben-4-yl)-7-(*p*-chlorphenyl)-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (5.1). 3,61 g (0,01 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-7-(*p*-chlorphenyl)-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (Z 4) und 4,31 g (0,02 Mol) des Anils aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin werden in 200 ml Dimethylformamid unter Röhren auf 90° erwärmt. Nach Zugabe von 5,0 g (~0,08 Mol) Kaliumhydroxidpulver wird das Reaktionsgemisch 4 Std. bei 90–95° gerührt. Aufarbeitung analog Vorschift A: 4,2 g (93,5%) Verbindung 5.1 als hell-beige, feine Blättchen vom Smp. 295–297°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,4 g (75,8%) nahezu farblose, sehr feine Nadelchen vom Smp. 299–300°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 5.

Vorschift K: 2,7-Di-(stilben-4-yl)-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (22.1). 4,28 g (0,0125 Mol) 2,7-Di-(*p*-tolyl)-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (Z 16), 5,4 g (0,025 Mol) des Anils aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 6,25 g (~0,1 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid nach Vorschift A umgesetzt: 6,4 g (99,2%) Verbindung 22.1 als blass-gelbes Pulver, das über 360° schmilzt. Zweimaliges Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) ergibt 5,5 g (85,2%) blass grünstichig-gelbe, feine, glänzende Kristalle, die oberhalb 360° schmelzen. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 22.

Vorschift L: 2,7-Di-(3'-methylstilben-4-yl)-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (22.2). 4,28 g (0,0125 Mol) 2,7-Di-(*p*-tolyl)-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (Z 16), 8,61 g (0,0375 Mol) des Anils aus *m*-Tolylaldehyd und *p*-Chloranilin und 6,25 g (~0,1 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid nach Vorschift A umgesetzt: 6,8 g (99,9%) Verbindung 22.2 als blass-gelbes Pulver vom Smp. 315–318°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde): 5,9 g (86,7%) blass-grüne, sehr feine Kristalle vom Smp. 323–324°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 22.

2. Zwischenprodukte. – *Vorschift M:* 2-(*p*-Tolyl)-7-phenyl-benzo[1, 2-d:3, 4-d']bis-triazol (Z 1). 55,88 g (0,6 Mol) Anilin werden in einer 2,5 Mol Salzsäure enthaltenden wässerigen Lösung mit einer 4 N Natriumnitritlösung bei 0–5° innerhalb von 30 Min. diazotiert. Es wird 30 Min. bei 0–5° nachgerührt und der Überschuss an salpetriger Säure mit Sulfamidsäure entfernt. Bei gleicher Temperatur tropft man zur Lösung des Diazoniumsalzes im Verlaufe einer Std. eine Lösung von 134,6 g (0,6 Mol) 2-(*p*-Tolyl)-5-amino-2*H*-benzotriazol[6] in 1000 ml Dimethylformamid zu. Das Reaktionsgemisch wird durch Zugabe von Natriumacetat auf pH 4–5 gehalten und 3 Std. bei 0–5° nachgerührt.

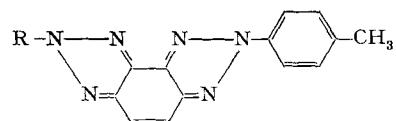
Danach gibt man 300 g 30proz. wässrige Natriumhydroxidlösung zu und lässt die Temperatur allmählich auf 20° ansteigen. Der ausgefallene Farbstoff wird abgenutscht und gut abgepresst. Das feuchte Nutschgut wird in 1400 ml Pyridin mit 600 g Kupfer(II)-acetat 4 Std. unter Rückfluss und gutem Rühren erhitzt. Danach wird das dunkelgrüne Reaktionsgemisch auf etwa 10° gekühlt und mit 2000 ml Wasser versetzt. Man nutsche das ausgefallene Produkt, wäscht zunächst mit kaltem, dann mit warmem Wasser und trocknet: 185 g (94,5%) Verbindung Z 1 als hellbraune Kristalle vom Smp. 218–219°. Nach Umkristallisieren aus 3500 ml Xylol (Bleicherde): 166,3 g (85,1%) farblose Nadelchen; Smp. unverändert. Analytische Daten: s. Tab. Z 1.

In analoger Weise können die in den Tab. Z 1 und Z 2 aufgeführten 2-(*p*-Tolyl)-7-aryl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate dargestellt werden.

Tabelle Z 1

*2-(*p*-Tolyl)-7-aryl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate*

nach Vorschrift M dargestellt



I	II R	III	IV	V	VI
Z 1	C ₆ H ₅	94,5 85,1	1 N	218–219 4	C ₁₈ H ₁₄ N ₆ (326,35) C 69,92 H 4,32 N 25,75 C 69,81 H 4,46 N 25,53
Z 2	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl	99,5 89,2	1 N	235–236 4	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₆ (360,81) C 63,25 H 3,63 N 23,29 C 63,45 H 3,63 N 23,40
Z 3	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl	96,5 80,3	1 K	261 4	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₆ (360,81) C 63,25 H 3,63 N 23,29 C 63,37 H 3,58 N 23,37
Z 4	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	96,8 83,0	1 N	327–328 4	C ₁₉ H ₁₃ ClN ₆ (360,81) C 63,25 H 3,63 N 23,29 C 63,10 H 3,61 N 23,27
Z 5	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	99,2 76,3	1 N	189,5–190 4	C ₂₀ H ₁₆ N ₆ O (356,38) C 67,40 H 4,53 N 23,58 C 67,40 H 4,52 N 23,62
Z 6	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	91,5 62,5	2 N	210,5–211,5 4	C ₂₀ H ₁₆ N ₆ O (356,38) C 67,40 H 4,53 N 23,58 C 67,34 H 4,60 N 23,76
Z 7	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	91,3 74,6	1 N + B	252–253 4	C ₂₀ H ₁₆ N ₆ O (356,38) C 67,40 H 4,53 N 23,58 C 67,63 H 4,50 N 23,71
Z 8	<i>p</i> -C ₆ H ₄ O(CH ₂) ₃ CH ₃	90,2 78,1	1 K	202–203 4	C ₂₃ H ₂₂ N ₆ O (398,45) C 69,33 H 5,57 N 21,09 C 69,29 H 5,57 N 20,88
Z 9	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₅	93,0 66,6	1 B	177,5–178 4	C ₂₅ H ₁₈ N ₆ O (418,44) C 71,75 H 4,34 N 20,09 C 71,88 H 4,29 N 20,15
Z 10	2,5-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	85,4 37,7	8 N + S	205–206 4	C ₂₁ H ₁₈ N ₆ O ₂ (386,40) C 65,27 H 4,70 N 21,75 C 65,42 H 4,70 N 21,84

Tabelle Z 1 (Fortsetzung)

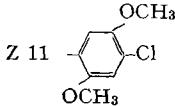
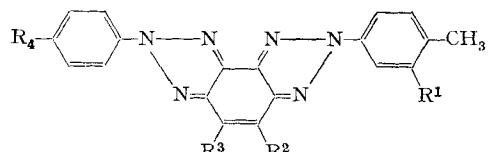
I	II R	III	IV	V	VI
Z 11		99,0 74,5	1 K	225-226 6/4	$C_{21}H_{17}ClN_6O_2$ (420,86) C 59,93 H 4,07 N 19,97 C 60,02 H 3,97 N 20,17
Z 12	$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$	85,1 52,4	7 B	202-203 6/3	$C_{20}H_{16}N_6S$ (372,45) C 64,50 H 4,33 N 22,56 C 64,71 H 4,41 N 22,33
Z 13	$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH(CH}_3)_2$	60,4 52,3	1 B	185-185,5 3+1	$C_{22}H_{20}N_6$ (368,43) C 71,72 H 5,47 N 22,81 C 71,78 H 5,38 N 22,82
Z 14	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH(CH}_3)_2$	97,0 77,1	1 B+N	213-214 4	$C_{22}H_{20}N_6$ (368,43) C 71,72 H 5,47 N 22,81 C 71,86 H 5,43 N 22,98
Z 15	$p\text{-C}_6\text{H}_4C_6H_5$	92,6 75,0	1 B+N	264-265 4	$C_{25}H_{18}N_6$ (402,44) C 74,61 H 4,51 N 20,88 C 74,74 H 4,42 N 20,97
Z 16	$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	96,5 86,7	1 K	290-291 4	$C_{20}H_{16}N_6$ (340,38) C 70,57 H 4,74 N 24,69 C 70,83 H 4,75 N 24,47
Z 17	Naphthyl-(1)	86,5 67,7	1 N	233-234 4	$C_{23}H_{18}N_6$ (376,41) C 73,39 H 4,28 N 22,33 C 73,42 H 4,29 N 22,47
Z 18	Naphthyl-(2)	95,5 76,9	1 K	239-240 4	$C_{23}H_{16}N_6$ (376,41) C 73,39 H 4,28 N 22,33 C 73,52 H 4,29 N 22,46

Tabelle Z 2

Weiter substituierte 2-(*p*-Tolyl)-7-*p*-phenylbenzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-Derivate nach Vorschrift M dargestellt



I	II	III	IV	V	VI	
	R ¹ R ² R ³ R ⁴					
Z 19	Cl	H H H	85,5 59,4	1 N	265-266 4	$C_{19}H_{13}ClN_6$ (360,81) C 63,25 H 3,63 N 23,29 C 63,06 H 3,75 N 23,00
Z 20	OCH_3	H H	93,5 82,2	1 N	227-228 4	$C_{20}H_{16}N_6O$ (356,38) C 67,40 H 4,53 N 23,58 C 67,46 H 4,47 N 23,60

Tabelle Z 2 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴			
Z 21 H	OCH ₃	H	H	88,0 73,2	2 N	233–234 4	C ₂₀ H ₁₈ N ₆ O (356,38) C 67,40 H 4,53 N 23,58 C 67,22 H 4,34 N 23,56
Z 22 H	H	OCH ₃	H	97,1 80,7	1 K	242–243 3	C ₂₀ H ₁₈ N ₆ O (356,38) C 67,40 H 4,53 N 23,58 C 67,28 H 4,32 N 23,65
Z 23	OCH ₃	H	H	CH ₃ 97,3 72,0	2 N	240,5–241,5 6/4	C ₂₁ H ₁₈ N ₆ O (370,40) C 68,09 H 4,90 N 22,69 C 68,21 H 4,98 N 22,91
Z 24 H	OCH ₃	H	CH ₃	94,6 71,0	2 N	246–247 4	C ₂₁ H ₁₈ N ₆ O (370,40) C 68,09 H 4,90 N 22,69 C 68,38 H 4,92 N 22,56

Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung (unter Leitung von Herrn Dr. W. Padowitz), die Elektronenspektren sowie die Fluoreszenzspektren in der physikalischen Abteilung (unter Leitung der Herren Dres. H. Hürzeler und B. G. Somers) der CIBA-GEIGY AG, Werk Klybeck, durchgeführt bzw. aufgenommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. E. Siegrist & R. Zweidler, Helv. 55, 2300 (1972).
- [2] R. Zweidler & E. Keller (Geigy), Schweiz. Pat. 329041 (Schweiz. Prior. 19. 3. 1954).
- [3] F. Marschall, H. B. Freyermuth & W. W. Williams (GAF Corp.), US. Pat. 3157644 (US. Prior. 4. 4. 1956).
- [4] K. Iwata & T. Noguchi (Nippon Kayaku Co.), DT. OLS. 2010764 (Jap. Prior. 7. 3. und 2. 7. 1969).
- [5] A. E. Siegrist (CIBA-GEIGY AG), Schweiz. Patentanmeldungen vom 1. 10. 1970 und 23. 8. 1971.
- [6] I. Cepciansky, V. Vanicek & Z. Vrba, Chem. Abstr. 65, 2379 d (1966).

294. The Photodecarbonylation of α -Aryl Aldehydes: 1-Formyl-1-methyl-indan and Heterocyclic Analogues¹⁾

by H. Wolf^{2a)}, H.-U. Gonzenbach^{2b)}, K. Müller^{2c)}, and K. Schaffner³⁾

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(18. IX. 72)

Summary. The singlet photodecarbonylation of the indanyl aldehyde **7** – a benzohomologue of lauroenal (**1**) and also a conformationally rigid ‘out-of-plane’ analogue of the α -aryl aldehyde **4** previously studied [5] [6], – and of the heterocyclic derivatives **8–10** in degassed solutions, has

- ¹⁾ Photochemical Reactions, part 70 [1].
- ²⁾ Taken in part from a) the doctoral thesis of Wolf [2], b) the diploma thesis of Gonzenbach [3] and c) of Müller [4].
- ³⁾ Address correspondence to the Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4.