

151. Anil-Synthese

11. Mitteilung¹⁾Über die Darstellung von in 4'-Stellung substituierten
4-Styryl-stilben-, 4-(Benzo[*b*]furan-2-yl)-stilben- und
 β -(2-Phenyl-benzo[*b*]furan-6-yl)-styrol-Derivatenvon Alain de Buman²⁾ und Adolf Emil Siegrist

Organisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz)

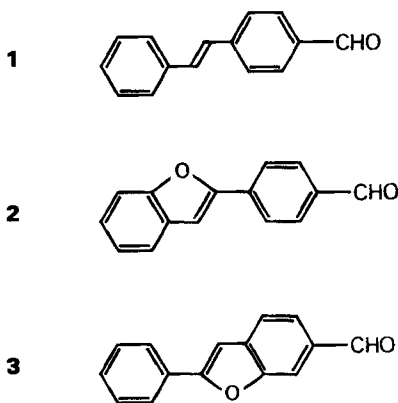
(25. IV. 74)

Zusammenfassung. Schiff'sche Basen aus Stilben-4-carbaldehyd, 2-(*p*-Formyl-phenyl)-benzo[*b*]furan und 2-Phenyl-6-formyl-benzo[*b*]furan und *p*-Chloranilin können mit *p*-tolyl- bzw. methyl-substituierten heterocyclischen und carbocyclischen Aromaten in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid bzw. Kalium-*t*-butylat in die entsprechenden Stilben- bzw. Styrol-Derivate übergeführt werden («Anil-Synthese»).

Die Lage der Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima der dargestellten Grundkörper der Benzo[*b*]furan-Reihe wird mit derjenigen entsprechender Stilben-Verbindungen verglichen.

Problemstellung. – Styryl-Derivate des Dibenzofurans [1] [2] sowie Styryl- bzw. Stilben-Derivate des Benzo[*b*]furans [2] wurden erstmals mit Hilfe der «Anil-Synthese» [3] dargestellt. Dabei haben sich Dibenzofuran und Benzo[*b*]furan als nützliche Bausteine zum Aufbau optischer Aufheller erwiesen [4].

In der vorliegenden Arbeit sollte nun abgeklärt werden, ob nicht auch in 4'- bzw. 4-Stellung weiter substituierte 4-(Benzo[*b*]furan-2-yl)-stilben- bzw. β -(2-Phenyl-benzo[*b*]furan-6-yl)-styrol-Derivate mit Hilfe der «Anil-Synthese» zugänglich wären. Als Substituenten interessierten vor allem Heterocyclen aromatischen Charakters. Des weiteren sollten entsprechend substituierte 4-Styryl-stilben-Derivate als Vergleichssubstanzen hergestellt werden.



¹⁾ 10. Mitt. siehe [1].

²⁾ Aus der Inaugural-Dissertation No. 717 von A. de Buman, Universität Freiburg, Schweiz.

Zur Darstellung der Zielverbindungen können *Schiff*'sche Basen aus Stilben-4-carbaldehyd (**1**), 2-(*p*-Formyl-phenyl)-benzo[*b*]furan (**2**), 2-Phenyl-6-formyl-benzo[*b*]furan (**3**) und *p*-Chloranilin als Ausgangskomponenten dienen.

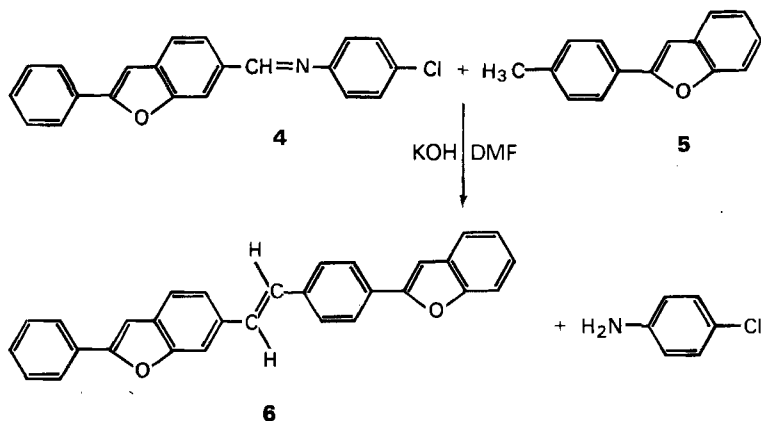
Interesse verdiente schliesslich die Klärung der Frage, in welcher Weise sich Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima der Zielverbindungen ändern, wenn die Stilbendoppelbindung des *trans*-Stilbens durch Sauerstoff-Ringschluss in einen Benzofuranring einbezogen wird.

1. Anil-Synthese. – Die zur «Anil-Synthese» benötigten *Schiff*'schen Basen (s. Tab. I, linke Spalte) können durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit *p*-Chloranilin in Äthanol (s. Vorschrift G) oder durch Zusammenschmelzen beider Komponenten (s. Z3) erhalten werden.

Zur Darstellung der Aldehyde wurden die entsprechenden methylsubstituierten Verbindungen zunächst mit N-Bromsuccinimid in die Brommethylverbindungen übergeführt und aus diesen mit Hexamethylentetramin nach *Sommelet* [5] die Urotropin-Anlagerungsprodukte gebildet. Durch Zersetzung letzterer mit 50proz. Essigsäure erhält man schliesslich die Aldehyde (s. Vorschrift H).

Die methylsubstituierten Ausgangsverbindungen (s. Tab. I, rechte Spalte) sind grösstenteils bekannt (s. Literaturhinweise in den Tab. 1–26 und 28–39) oder können nach bekannten Methoden dargestellt werden (s. Z4). Sie können auch weitere Substituenten enthalten, sofern es sich nicht um Gruppen handelt, die zur Salzbildung befähigt sind, wie z.B. Hydroxyl-, Carbonsäure- oder Sulfonsäure-Gruppen.

Zur Durchführung der «Anil-Synthese» wurden 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, B, D–F). So erhält man zum Beispiel aus 2-(*p*-Tolyl)-benzo[*b*]furan (**5**) und der *Schiff*'schen Base **4** aus 2-Phenyl-6-formyl-benzo[*b*]furan und *p*-Chloranilin in Gegenwart von Dimethylformamid (DMF) und Kaliumhydroxid das β -(2-Phenyl-benzo[*b*]furan-6-yl)-4-(benzo[*b*]furan-2-yl)-styrol (**6**) in guter Ausbeute (s. Vorschrift A):

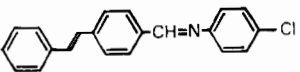
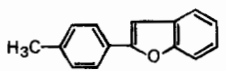
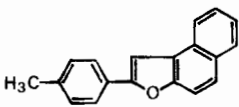
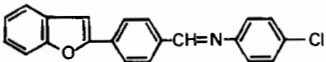
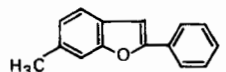
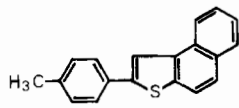
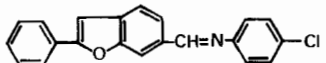
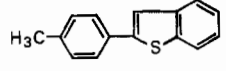
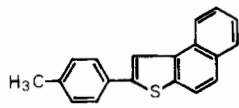
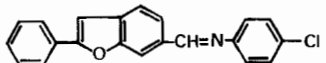
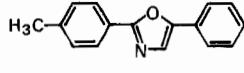
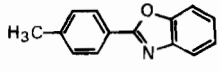
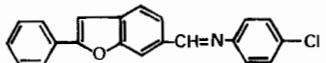
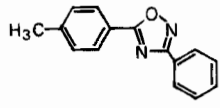
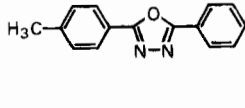
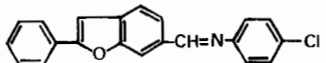
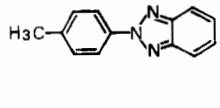
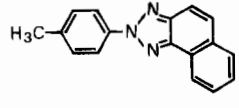
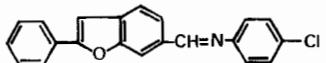
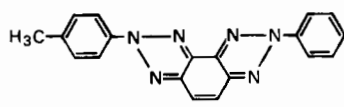

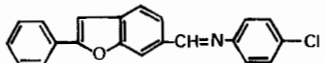
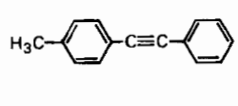
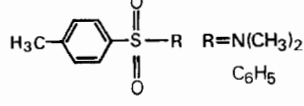


In ähnlicher Weise können die in der Tabelle I in der linken Spalte aufgeführten *Schiff*'schen Basen mit den in der rechten Spalte angegebenen methylsubstituierten Ausgangsverbindungen in Stilben- bzw. Styrol-Derivate übergeführt werden. Ledig-

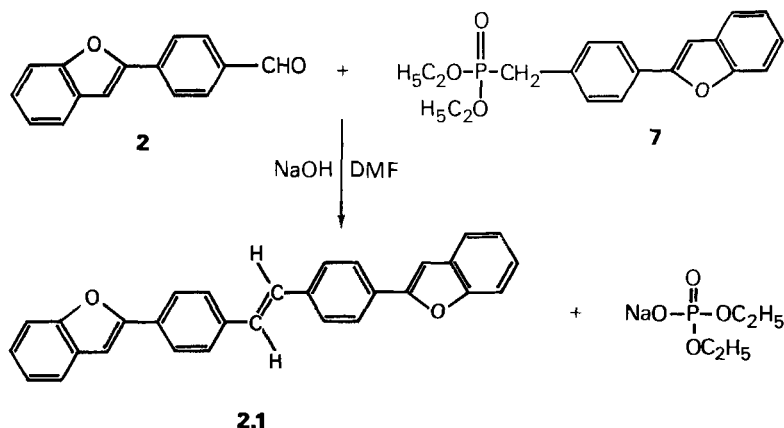
lich zur Umsetzung des 2-Phenyl-6-methyl-benzo[*b*]furans wurde das stärker basische Kalium-*t*-butylat benötigt (s. Vorschrift C).

Es wurden insgesamt 156 Stilben- bzw. Styrol-Verbindungen mit Hilfe der «Anil-Synthese» dargestellt, wobei die in reiner Form isolierten Verbindungen sämtlich in der *trans*-Form vorlagen (s. Tab. 1-39).

Tabelle I. In Stilben- bzw. Styrol-Verbindungen übergeführte Ausgangsprodukte

Schiff'sche Basen	methylsubstituierte Ausgangsverbindungen	
		
		
		
		
		
		
		
		

Kurz vor Abschluss der vorliegenden Arbeit ist das 4,4'-Di-(benzo[*b*]furan-2-yl)-stilben (2.1) als optischer Aufheller bekannt geworden [6]. Die Darstellung erfolgte mit Hilfe der «PO-aktivierten Olefinierung» nach *Horner* [7] aus 2-(*p*-Formylphenyl)-benzo[*b*]furan (**2**) und 2-(*p*-Diäthylphosphonomethylphenyl)-benzo[*b*]furan (**7**):



Vergleicht man das Reaktionsschema der «Anil-Synthese» mit dem der «PO-aktivierten Olefinierung», so wird ersichtlich, dass im ersten Falle die zur Stilben-Bildung erforderliche Reaktivität durch Überführung des Aldehydes in die *Schiff*'-Base und im zweiten Falle durch Umwandlung der Methyl-Komponente über die Halogenmethyl- in die Diäthylphosphonomethyl-Verbindung zustande kommt.

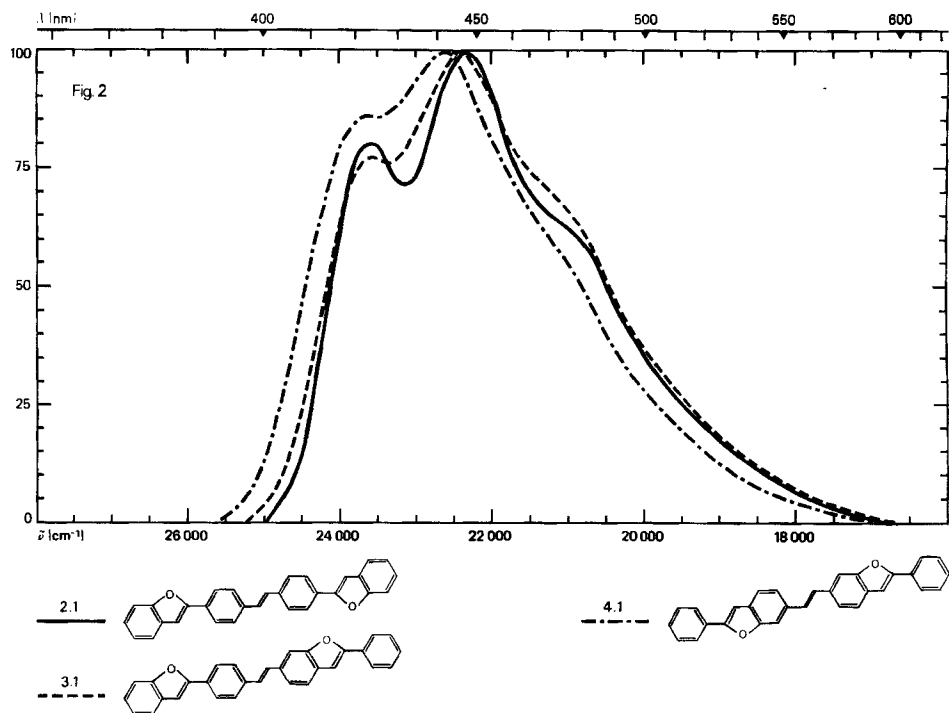
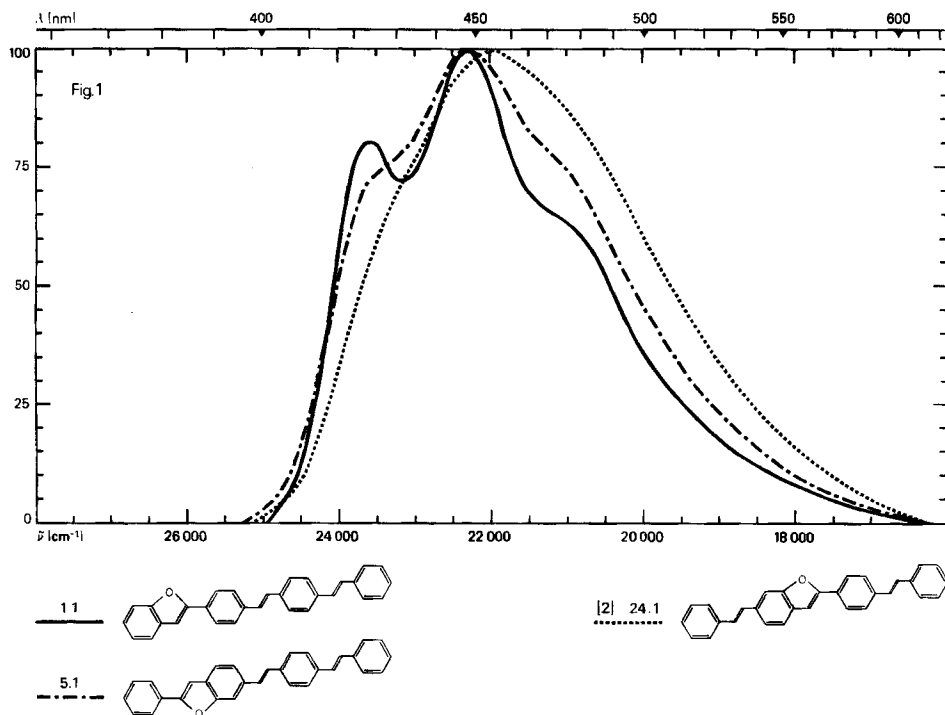
Bei der Wahl des Synthese-Weges ist zunächst die Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen zu berücksichtigen, nämlich ob Methyl- oder Halogenmethyl-Verbindungen leichter zugänglich sind. Bei Ausgangsverbindungen mit mehreren Methylgruppen ist die Darstellung entsprechender Monohalogenmethyl-Verbindungen oft mit Schwierigkeiten verbunden. Für die «Anil-Synthese» gilt allerdings die Einschränkung, dass keine zur Salzbildung befähigten Gruppen in der Methyl-Komponente vorhanden sein dürfen.

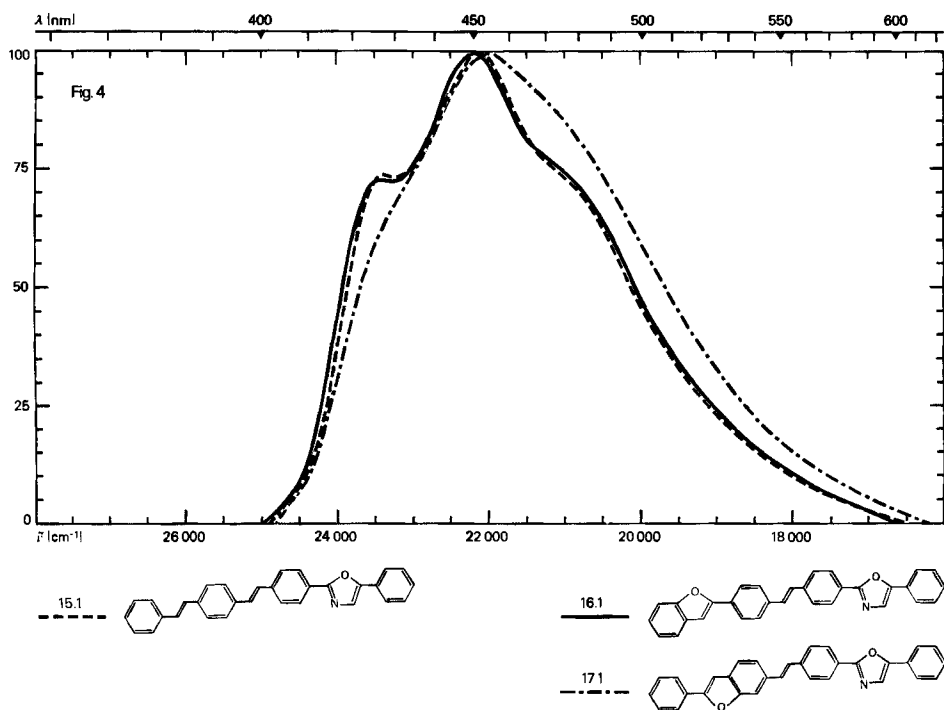
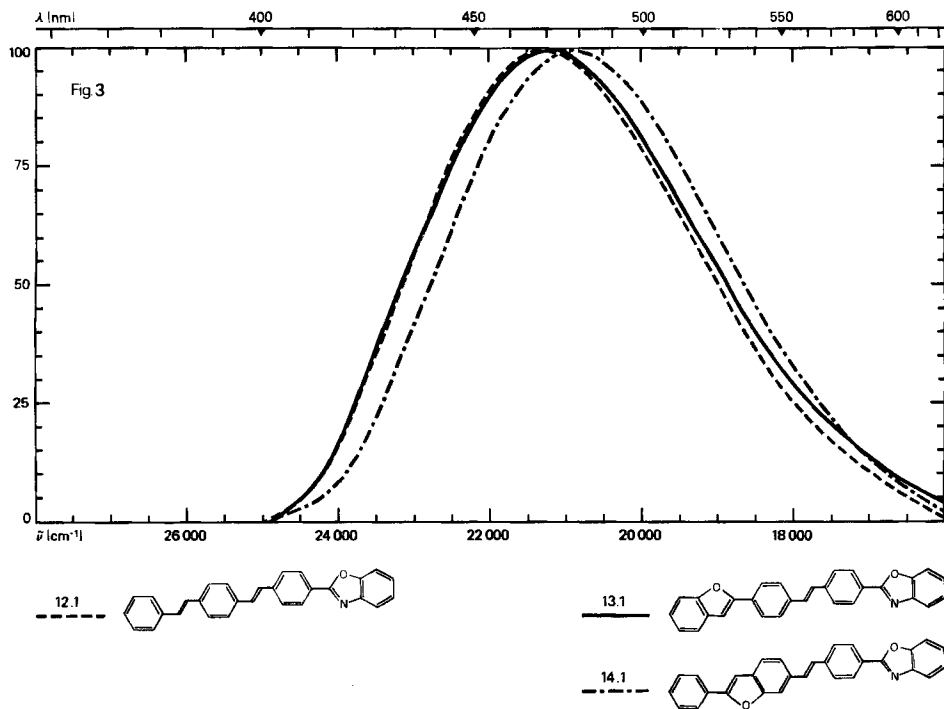
Die «PO-aktivierte Olefinierung» führt gelegentlich zu Gemischen von *cis*- und *trans*-Stilbenen, während mit der «Anil-Synthese» bislang ausschliesslich *trans*-Stilbene erhalten wurden.

Da beide Synthese-Wege technische Bedeutung erlangt haben, spielen schliesslich die entstehenden Nebenprodukte eine wesentliche Rolle. Die bei der «Anil-Synthese» anfallenden Anilin-Derivate können leicht zurückgewonnen werden, während das Natriumsalz des Phosphorsäure-dialkylesters, das bei der «PO-aktivierten Olefinierung» entsteht, nur schwer verseifbar ist und aus ökologischen Gründen verbrannt werden muss.

2. Fluoreszenzspektren einiger Grundkörper. – Alle dargestellten Verbindungen weisen eine ausgeprägte Fluoreszenz im sichtbaren Bereich auf. In den Fig. 1–6 sind die in Dimethylformamid aufgenommenen, normierten Fluoreszenzspektren typischer Grundkörper wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist. Soweit die Spektren eine genügende Strukturierung zeigen, ist das Fluoreszenz-Maximum am 0-1 Schwingungsteilband zu erkennen.

Fig. 1 veranschaulicht die Auswirkung eines Sauerstoff-Ringschlusses am 4,4'-Distyryl-stilben. Mit der Verschiebung des Furanringes gegen die Mitte der Molekel beobachtet man a) eine monotone Veränderung der Bandenform, indem der 0-0 Übergang schwächer und der 0-2 Übergang verstärkt zur Geltung kommt (die





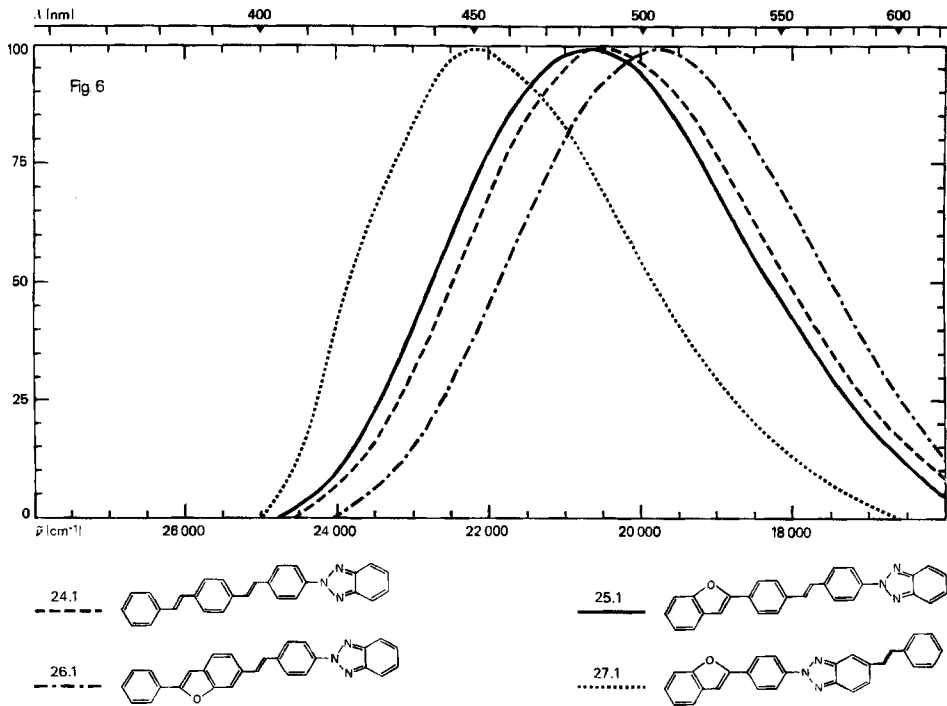
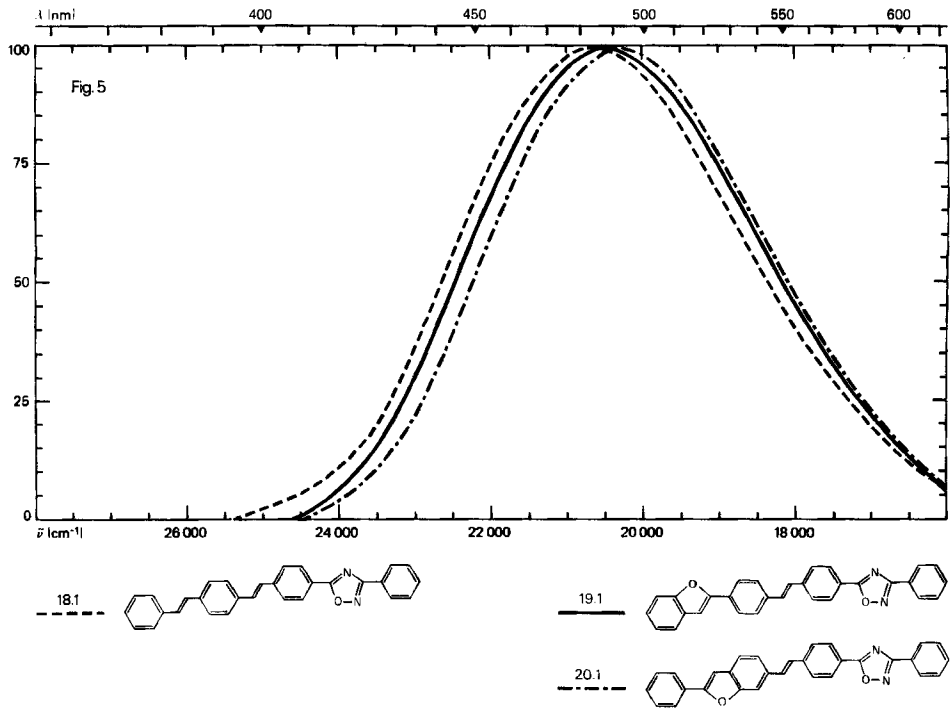
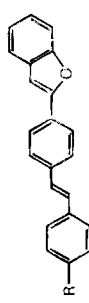
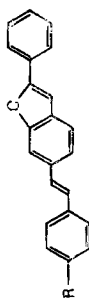
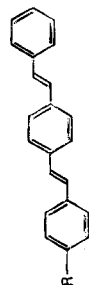


Tabelle II. Lage der Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima (in nm) von in 4-Stellung substituierten 4-Styryl-stilben-, β -(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-styrol- und 4-(Benzo[b]furan-2-yl)-stilben-Derivaten

R =	λ_{Abs}^{Max}	λ_{Fl}^{Max}	$\Delta\lambda$	λ_{Abs}^{Max}	λ_{Fl}^{Max}	$\Delta\lambda$	λ_{Abs}^{Max}	λ_{Fl}^{Max}	$\Delta\lambda$
N,N-Dimethyl-sulfamoyl	366	452	86	362	454	92	364	454	90
Phenyl-sulfonyl	368	467	99	364	469	105	368	470	102
Phenyl-äthynyl	375	442	67	372	443	71	376	441	65
Benzo[b]furan-2-yl	386	448	62	381	445	64	383	447	64
Naphtho[2,1-b]furan-2-yl	394	463	69	390	457	67	394	463	69
Benzo[b]thiophen-2-yl	384	449	65	379	447	68	382	447	65
Naphtho[2,1-b]thiophen-2-yl	393	458	65	389	456	67	392	458	66
Benzoaxazol-2-yl	383	469	86	376	476	100	379	471	92
5-Phenyl-oxazol-2-yl	385	452	67	384	454	70	384	450	66
3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	376	483	107	375	492	117	376	487	111
5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl	376	464	88	374	473	99	375	465	90
2H-Benzotriazol-2-yl	382	486	104	379	507	128	383	482	99
2H-Naphtho[1,2-d']triazol-2-yl	388	471	83	385	483	98	387	462	75
2-Phenyl-benzo[1,2-d']bis-triazol-7-yl	382	475	93	379	488	109	383	471	88



Intensität ist somit nach höheren Schwingungsteilbanden verlagert) und b) eine geringfügige Rotverschiebung des Fluoreszenz-Maximums. Beide bewirken eine Verlagerung des Fluoreszenzbanden-Schwerpunktes nach längeren Wellen.

In *Fig. 2* sind die Fluoreszenzspektren entsprechender Verbindungen mit 2 Furanringen aufgezeichnet. Auch hier beobachtet man eine deutliche Variation der Bandenform bei nur geringfügiger Verschiebung der spektralen Lage des Maximums.

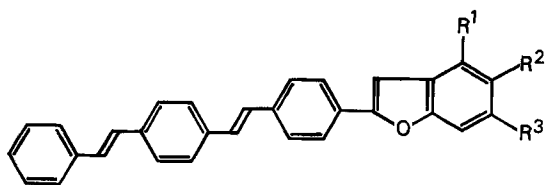
Mit den *Fig. 3–6* sind weitere, typische Fluoreszenzspektren von in 4'-Stellung heterocyclisch substituierten 4-Styryl-stilben-, 4-(Benzo[b]furan-2-yl)-stilben- und β -(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-styrol-Derivaten wiedergegeben. Substitution in 4'-Stellung durch den 5-Phenyl-oxazol-2-yl-, Benzoxazol-2-yl-, 3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl- und 2*H*-Benzotriazol-2-yl-Rest bewirkt im allgemeinen in der angegebenen Reihenfolge eine bathochrome Verschiebung des Fluoreszenzbandes.

Wie schliesslich aus der Tabelle II ersichtlich ist, verändert sich die Lage der Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima in recht unterschiedlicher Weise, wenn in den Grundkörpern durch Einbau einer Sauerstoffbrücke die Stilben-Doppelbindung zum Teil eines Furanringes wird. Noch deutlicher werden die Unterschiede, wenn man $\Delta\lambda$ ($= \lambda_{Fl}^{max} - \lambda_{Abs}^{max}$), ein angenähertes Mass für die *Stokes'sche* Verschiebung, betrachtet.

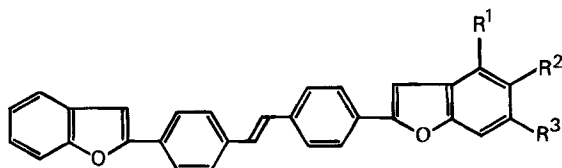
Tabellarische Übersicht der dargestellten Verbindungen

In den Tabellen 1 bis 39 bedeuten:

Spalte I	obere Zeile: Formel-Nummer	
	mittlere Zeile: Herstellungsvorschrift	
	untere Zeile: Zwischenprodukt-Nummer oder Literatur-Hinweis	
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 hellgrün	5 blass-gelb
	2 blass grünstichig-gelb	6 hellgelb
	3 hell grünstichig-gelb	7 gelb
	4 grünstichig-gelb	
	untere Zeile: Kristallform des Reaktionsproduktes, bezeichnet mit folgenden Buchstaben:	
	B Blättchen	K feine Kristalle
	N Nadelchen	
Spalte V	obere Zeile: Smp. (unkorr.) in °C	
	untere Zeile: Umkristallisationsmedium, mittels folgender Zahlen bezeichnet:	
	1 Toluol	3 <i>o</i> -Dichlorbenzol
	2 Xylol	4 Dimethylformamid
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	Fluoreszenz-Maxima (in DMF): λ_{max} in nm	
	untere Zahl: Hauptmaximum	

Tabelle 1.
 4-Styryl-4'-(benzo[b]furan-2-yl)-
 stilben-Derivate


I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	
1.1							C ₃₀ H ₂₂ O (398,48)			
B	H	H	H	56,2	4	> 355	C 90,42 H 5,57 O 4,02	386	8,80	424
[2]				40,2	B	3	C 90,57 H 5,71 O 4,13			448
1.2							C ₃₁ H ₂₄ O (412,50)			
B	H	CH ₃	H	54,8	4	351-353	C 90,26 H 5,86 O 3,88	385	9,11	427
[2]				41,4	N	3	C 90,28 H 5,86 O 3,97			453
1.3							C ₃₆ H ₂₆ O (474,57)			
B	H	C ₆ H ₅	H	68,0	7	345-347	C 91,11 H 5,52 O 3,37	387	9,73	426
[2]				55,3	N	3	C 90,92 H 5,56 O 3,57			452
1.4							C ₃₇ H ₂₈ O (488,59)			
B	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H	47,1	7	349-350	C 90,95 H 5,78 O 3,27	386	9,44	426
[2]				30,7	N	3	C 90,82 H 5,87 O 3,30			451
1.5							C ₃₁ H ₂₄ O ₂ (428,50)			
B	H	OCH ₃	H	40,4	4	347-349	C 86,89 H 5,65 O 7,47	388	9,08	427
[2]				30,9	N	3	C 86,72 H 5,61 O 7,41			453
1.6							C ₃₀ H ₂₁ ClO (432,95)			
B	H	Cl	H	79,0	4	> 355	C 83,23 H 4,89 O 3,70	385	8,77	426
[2]				67,4	N	3	C 83,40 H 4,98 O 3,83			450
1.7							C ₃₁ H ₂₄ O (412,50)			
B	H	H	CH ₃	31,7	7	350-351	C 90,26 H 5,86 O 3,88	386	9,12	430
[2]				21,9	N	3/2	C 89,95 H 5,91 O 3,79			453
1.8							C ₃₂ H ₂₆ O (426,53)			
B	H	CH ₃	CH ₃	33,3	4	> 355	C 90,10 H 6,14 O 3,75	389	9,12	455
[2]				26,1	N	3/2	C 89,93 H 6,19 O 3,72			
1.9							C ₃₂ H ₂₆ O (426,53)			
B	CH ₃	H	CH ₃	28,5	7	279-280	C 90,10 H 6,14 O 3,75	388	8,59	457
[2]				19,0	K	3/2	C 90,14 H 6,15 O 3,76			

 Tabelle 2.
 4,4'-Di-(benzo[b]furan-2-yl)-
 stilben-Derivate


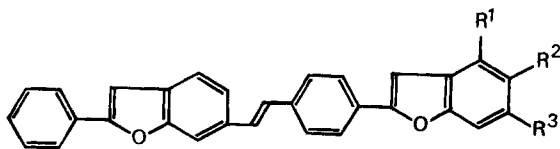
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	
2.1							C ₃₀ H ₂₀ O ₂ (412,46)			
A	H	H	H	36,5	4	> 355	C 87,35 H 4,89 O 7,76	383	9,15	423
[2]				19,5	B	3/4	C 87,05 H 4,97 O 7,75	403	6,20	447

Tabelle 2 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
2.2							C ₃₁ H ₂₃ O ₂ (426,49)			
A	H	CH ₃	H	35,7	4	>355	C 87,30 H 5,20 O 7,50	384	9,20	425
[2]				16,6	N	3	C 87,27 H 5,22 O 7,59	405	6,26	449
2.3							C ₃₆ H ₂₄ O ₂ (488,55)			
B	H	C ₆ H ₅	H	30,7	4	>355	C 88,50 H 4,95 O 6,55	388	9,85	424
[2]				20,4	K	3/2	C 88,22 H 5,10 O 6,73	409	6,70	448
2.4							C ₃₇ H ₂₆ O ₂ (502,58)			
B	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H	27,8	4	>355	C 88,42 H 5,21 O 6,37	387	9,90	424
[2]				17,9	K	3/2	C 88,27 H 5,19 O 6,66	408	6,80	448
2.5							C ₃₁ H ₂₂ O ₃ (442,49)			
A	H	OCH ₃	H	31,8	4	>355	C 84,14 H 5,01 O 10,85	386	9,08	426
[2]				15,9	K	3	C 84,07 H 5,08 O 10,69	406	6,28	451
2.6							C ₃₀ H ₁₈ ClO ₂ (446,94)			
B	H	Cl	H	53,8	4	>355	C 80,62 H 4,29 O 7,16	385	9,00	424
[2]				44,8	K	3	C 80,76 H 4,33 O 7,21	405	6,10	447
2.7							C ₃₁ H ₂₂ O ₂ (426,49)			
B	H	H	CH ₃	7,0	4	>355	C 87,30 H 5,20 O 7,50	385	9,19	426
[2]				4,6	N	3/2	C 87,22 H 5,41 O 7,55	406	6,27	452
2.8							C ₃₂ H ₂₄ O ₂ (440,51)			
B	H	CH ₃	CH ₃	15,9	4	>355	C 87,24 H 5,49 O 7,26	389	9,30	430
[2]				9,0	N	3	C 87,17 H 5,48 O 7,34	409	6,45	454
2.9							C ₃₂ H ₂₄ O ₂ (440,51)			
B	CH ₃	H	CH ₃	22,7	4	277-278	C 87,24 H 5,49 O 7,26	390	8,96	455
[2]				6,8	K	2	C 87,01 H 5,58 O 7,21	410	6,25	

Tabelle 3.

*β -(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-
4-(benzo[b]furan-2-yl)-styrol-
Derivate*



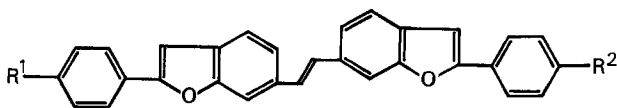
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
3.1							C ₃₀ H ₂₀ O ₂ (412,46)			
A	H	H	H	90,9	4	299-300	C 87,35 H 4,89 O 7,76	381	8,10	425
[2]				63,0	K	2	C 87,33 H 4,86 O 7,82			445
3.2							C ₃₁ H ₂₂ O ₂ (426,49)			
A	H	CH ₃	H	88,0	3	292-293	C 87,30 H 5,20 O 7,50	382	8,56	426
[2]				66,6	N	2	C 87,12 H 5,38 O 7,50			447

Tabelle 3 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
3.3							C ₃₆ H ₂₄ O ₂ (488,55)			
A	H	C ₆ H ₅	H	93,7	1	285–286	C 88,50 H 4,95 O 6,55	383	8,40	426
[2]				50,0	K	3	C 88,43 H 4,84 O 6,55			448
3.4							C ₃₇ H ₂₆ O ₂ (502,58)			
A	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H	24,0	3	255–256	C 88,42 H 5,21 O 6,37	384	8,58	425
[2]				16,0	K	2	C 88,24 H 5,24 O 6,49			448
3.5							C ₃₁ H ₂₂ O ₃ (442,49)			
A	H	OCH ₃	H	81,8	7	260–261	C 84,14 H 5,01 O 10,85	383	8,00	426
[2]				50,0	K	2	C 83,85 H 5,01 O 10,83			448
3.6							C ₃₀ H ₁₉ ClO ₂ (446,94)			
A	H	Cl	H	93,1	4	296–297	C 80,62 H 4,29 O 7,16	381	8,30	452
[2]				11,3	N	3/2	C 80,62 H 4,18 O 7,06			
3.7							C ₃₁ H ₂₂ O ₂ (426,49)			
A	H	H	CH ₃	50,0	4	265–266	C 87,30 H 5,20 O 7,50	384	8,17	425
[2]				42,8	N	2	C 87,12 H 5,25 O 7,45			447
3.8							C ₃₂ H ₂₄ O ₂ (440,51)			
A	H	CH ₃	CH ₃	81,8	4	285–286	C 87,24 H 5,49 O 7,26	383	9,10	426
[2]				29,5	K	3/2	C 87,30 H 5,40 O 7,32			449
3.9							C ₃₂ H ₂₄ O ₂ (440,51)			
A	CH ₃	H	CH ₃	27,2	4	195–195,5	C 87,24 H 5,49 O 7,26	385	7,93	426
[2]				22,6	N	2/1	C 86,94 H 5,61 O 7,27			450

Tabelle 4.

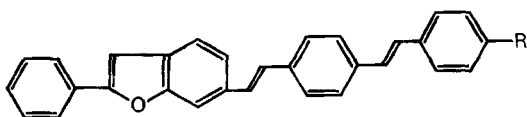
1, 2-Di-(2-phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-äthylen-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$		
4.1										
C	H	H	38,8	3	333–334	C ₃₀ H ₂₀ O ₂ (412,46)	C 87,35 H 4,89 O 7,76	314	2,02	421
[2]			24,2	N+B	3/2	C 87,37 H 4,95 O 7,75		377	7,50	443
4.2										
C	H	C ₆ H ₅	47,9	4	350–352	C ₃₆ H ₂₄ O ₂ (488,55)	C 88,50 H 4,95 O 6,55	278	2,20	431
[2]			25,0	N	3	C 88,20 H 5,15 O 6,48		326	2,73	431
								385	8,55	453

Tabelle 5.

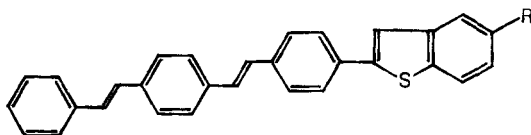
1-(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-
2-(stilben-4-yl)-äthylen-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
5.1 A [9]	H	47,5 32,5	3 B+N	290–291 2	C ₃₀ H ₂₂ O (398,48) C 90,42 H 5,57 O 4,02 C 90,54 H 5,73 O 3,94	382	8,22	449
5.2 A [8]	CH(CH ₃) ₂	34,0 22,6	4 N	255–256 2	C ₃₃ H ₃₀ O (442,57) C 89,55 H 6,83 O 3,62 C 89,71 H 6,61 O 3,50	383	8,59	426 450
5.3 A [8]	OCH ₃	18,6 11,6	4 N+B	285–286 2	C ₃₁ H ₂₄ O ₂ (428,50) C 86,89 H 5,65 O 7,47 C 86,88 H 5,66 O 7,44	386	8,46	454
5.4 A [8]	C ₆ H ₅	80,8 27,6	4 N	328–329 3	C ₃₆ H ₂₆ O (474,57) C 91,11 H 5,52 O 3,37 C 90,99 H 5,57 O 3,40	388	9,02	460

Tabelle 6.

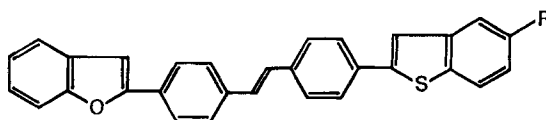
4-Styryl-4'-(benzo[b]thiophen-2-yl)-
stilben-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
6.1 B [2]	H	53,6 41,4	7 N	> 355 3/2	C ₃₀ H ₂₀ S (414,57) C 86,92 H 5,35 S 7,73 C 86,89 H 5,30 S 7,81	384	9,06	425 449
6.2 B [2]	CH ₃	51,4 35,7	4 K	> 355 3	C ₃₁ H ₂₄ S (428,60) C 86,87 H 5,64 S 7,48 C 86,58 H 5,66 S 7,58	384	8,10	425 449
6.3 B [2]	Cl	70,4 61,3	4 N	> 355 3	C ₃₀ H ₂₁ ClS (449,02) C 80,25 H 4,71 S 7,14 C 80,50 H 4,56 S 7,23	385	8,90	426 450

Tabelle 7.

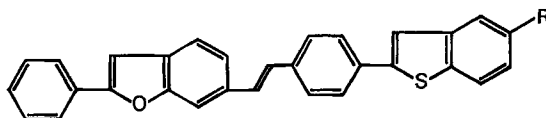
4-(Benzo[b]furan-2-yl)-
4'-(benzo[b]thiophen-2-yl)-
stilben-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
7.1					C ₃₀ H ₂₀ OS (428,55)			
B	H	9,2	4	>355	C 84,08 H 4,70 O 3,73	382	7,98	423
[2]		4,6	B	3	C 83,78 H 4,85 O 3,88			447
7.2					C ₃₁ H ₂₂ OS (442,58)			
B	CH ₃	25,8	4	>355	C 84,13 H 5,01 O 3,61	383	7,05	423
[2]		9,9	K	3	C 84,00 H 5,03 O 3,64			447
7.3					C ₃₀ H ₁₉ ClOS (462,99)			
B	Cl	41,1	4	>355	C 77,83 H 4,14 O 3,46	383	7,33	426
[2]		21,0	B	3	C 77,73 H 4,30 O 3,48			449

Tabelle 8.

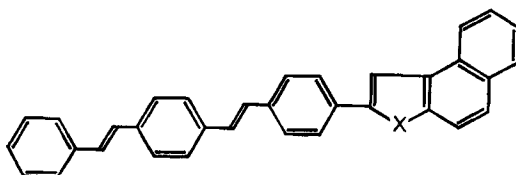
β -(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-
4-(benzo[b]thiophen-2-yl)-
styrol-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
8.1					C ₃₀ H ₂₀ OS (428,55)			
A	H	79,0	4	313-314	C 84,08 H 4,70 O 3,73	379	7,77	427
[2]		60,4	B+N	3/2	C 84,00 H 4,56 O 3,74			447
8.2					C ₃₁ H ₂₂ OS (442,58)			
A	CH ₃	90,9	3	292-293	C 84,13 H 5,01 O 3,61	383	8,10	426
[2]		70,4	N+B	2	C 84,00 H 5,06 O 3,61			447
8.3					C ₃₀ H ₁₉ ClOS (462,99)			
A	Cl	95,6	4	315-316	C 77,83 H 4,14 O 3,46	381	7,80	455
[2]		69,5	N	3	C 77,64 H 4,12 O 3,63			

Tabelle 9.

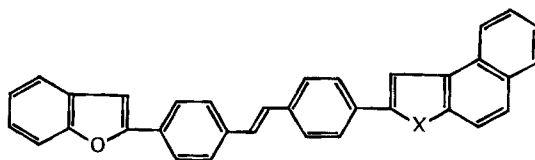
4-Styryl-4'-(naphtho[2,1-b]furan-
bzw. -thiophen-2-yl)-stilben



I	II X	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
9.1					C ₃₄ H ₂₄ O (448,53)			
B	O	40,9	4	319-320	C 91,04 H 5,39 O 3,57	394	9,49	463
[2]		34,0	K	3	C 90,78 H 5,39 O 3,71			
9.2					C ₃₄ H ₂₄ S (464,63)			
B	S	47,8	4	305-306	C 87,89 H 5,21 S 6,90	393	9,28	433
[2]		43,4	K	3	C 87,73 H 5,16 S 7,09			458

Tabelle 10.

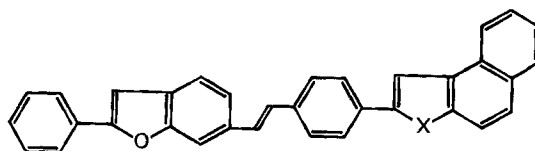
4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-(naphtho[2,1-b]furan- bzw. -thiophen-2-yl)-stilben



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	X							λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
10.1							$C_{34}H_{22}O_2$ (462,52)			
B	O			12,7	7	353-354	C 88,29 H 4,79 O 6,92	394	9,58	463
[2]				2,1	K	2	C 87,95 H 5,07 O 6,94			
10.2							$C_{34}H_{22}OS$ (478,61)			
B	S			23,2	7	341-342	C 85,33 H 4,63 O 3,34	392	8,99	433
[2]				17,4	N	3	C 85,07 H 4,64 O 3,37			458

Tabelle 11.

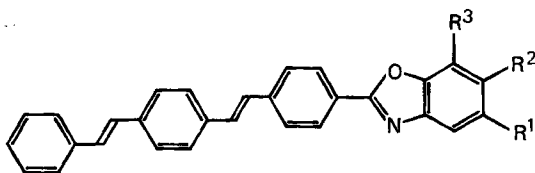
β -(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-4-(naphtho[2,1-b]furan- bzw. thiophen-2-yl)-styrol



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	X							λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
11.1							$C_{34}H_{22}O_2$ (462,52)			
B	O			87,0	4	302-304	C 88,29 H 4,79 O 6,92	390	8,81	434
[2]				56,5	K	3/2	C 88,26 H 4,87 O 6,94	410	6,32	457
11.2							$C_{34}H_{22}OS$ (478,61)			
B	S			81,2	4	291-292	C 85,33 H 4,63 O 3,34	285	1,40	431
[2]				62,5	B+N	2	C 85,13 H 4,84 O 3,26	389	8,60	456

Tabelle 12.

4-Styryl-4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben-Derivate



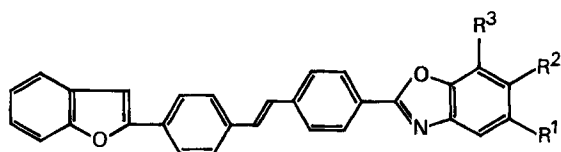
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
12.1							$C_{29}H_{21}NO$ (399,47)			
F	H	H	H	87,8	4	323-324	C 87,19 H 5,30 N 3,51	383	8,57	469
[3]				79,5	B	3/2	C 87,29 H 5,40 N 3,77			
12.2							$C_{30}H_{23}NO$ (413,49)			
F	CH ₃	H	H	85,3	3	285-286	C 87,14 H 5,61 N 3,39	382	8,70	466
[3]				70,7	N	2	C 86,85 H 5,74 N 3,36			

Tabelle 12 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
12.3 F [3]	H	CH ₃	H	90,7 76,8	3 N	268–269,5 2	C ₉₀ H ₂₈ NO (413,49) C 87,14 H 5,61 N 3,39 C 87,16 H 5,68 N 3,64	383	8,65	464
12.4 F [3]	CH ₃	CH ₃	H	73,8 57,1	6 N	328–329 2	C ₉₁ H ₂₅ NO (427,52) C 87,09 H 5,89 N 3,28 C 87,16 H 5,91 N 3,22	385	8,78	459
12.5 F [10]	CH ₃	H	CH ₃	88,0 73,8	3 K	251–252 2	C ₉₁ H ₂₅ NO (427,52) C 87,09 H 5,89 N 3,28 C 86,97 H 5,92 N 3,27	382	8,45	463
12.6 F [10]	OCH ₃	H	H	83,3 71,3	3 N	282–283 2	C ₃₀ H ₂₃ NO ₂ (429,49) C 83,89 H 5,40 N 3,26 C 83,59 H 5,52 N 3,17	386	8,69	465
12.7 F [11]	Cl	H	H	44,1 30,2	3 K	318–319 3/2	C ₂₉ H ₂₀ ClNO (433,94) C 80,27 H 4,65 N 3,23 C 80,17 H 4,65 N 3,49	384	8,30	483
12.8 F [3]	C ₆ H ₅	H	H	63,8 51,0	3 B	315–316 3/2	C ₉₅ H ₂₅ NO (475,56) C 88,39 H 5,30 N 2,95 C 88,13 H 5,34 N 3,15	383	8,80	473
12.9 F [3]	H	C ₆ H ₅	H	61,7 44,6	3 N	293–294 3/2	C ₉₅ H ₂₅ NO (475,56) C 88,39 H 5,30 N 2,95 C 88,26 H 5,35 N 3,10	387	9,30	474

Tabelle 13.

4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-(benzoxazol-2-yl)-stilben-Derivate



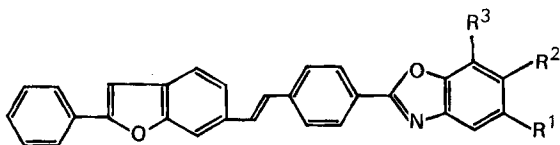
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
13.1 D [3]	H	H	H	65,8 39,0	3 B	342–343 2	C ₂₉ H ₁₉ NO ₂ (413,45) C 84,24 H 4,63 N 3,39 C 84,43 H 4,75 N 3,48	379	8,29	471
13.2 D [3]	CH ₃	H	H	65,1 44,1	3 N+B	312–313 2	C ₃₀ H ₂₁ NO ₂ (427,48) C 84,28 H 4,95 N 3,28 C 84,19 H 4,99 N 3,28	380	8,40	471
13.3 F [2]	H	CH ₃	H	19,0 14,2	6 B+N	339–340 2	C ₃₀ H ₂₁ NO ₂ (427,48) C 84,28 H 4,95 N 3,28 C 84,35 H 4,97 N 3,44	382	9,13	465

Tabelle 13 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
13.4 F [3]	CH ₃	CH ₃	H	16,0 9,0	6 N	354–355 2	C ₃₁ H ₂₃ NO ₂ (441,50) C 84,33 H 5,25 N 3,17 C 84,48 H 5,21 N 3,47	385	8,86	457
13.5 F [10]	CH ₃	H	CH ₃	16,0 4,5	3 N	266–267 1	C ₃₁ H ₂₃ NO ₂ (441,50) C 84,33 H 5,25 N 3,17 C 84,31 H 5,17 N 3,37	382	8,61	465
13.6 D [10]	OCH ₃	H	H	63,6 45,4	4 B+N	290–291 2	C ₃₀ H ₂₁ NO ₃ (443,48) C 81,24 H 4,77 N 3,16 C 81,03 H 4,80 N 3,22	383	9,00	468
13.7 F [11]	Cl	H	H	25,0 22,7	4 N	336–337 3	C ₂₉ H ₁₉ ClNO ₂ (447,92) C 77,76 H 4,05 N 3,13 C 77,74 H 4,12 N 3,27	384	8,41	483
13.8 F [3]	C ₆ H ₅	H	H	25,0 20,8	6 N+B	339–340 3/2	C ₃₅ H ₂₃ NO ₂ (489,54) C 85,87 H 4,74 N 2,86 C 86,09 H 4,75 N 3,09	384	9,10	473
13.9 F [3]	H	C ₆ H ₅	H	37,5 25,0	3 N+B	328–329 3/2	C ₃₅ H ₂₃ NO ₂ (489,54) C 85,87 H 4,74 N 2,86 C 85,62 H 4,79 N 2,84	387	9,37	473

Tabelle 14.

β-(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-
4-(benzoxazol-2-yl)-styrol-Derivate



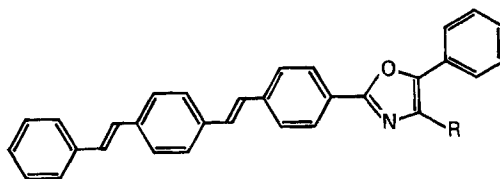
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
14.1 D [3]	H	H	H	69,0 53,6	3 N+B	259–260 2	C ₂₉ H ₁₉ NO ₂ (413,45) C 84,24 H 4,63 N 3,39 C 84,19 H 4,62 N 3,36	376	6,80	476
14.2 D [3]	CH ₃	H	H	67,4 62,7	3 K	261–262 2	C ₃₀ H ₂₁ NO ₂ (427,48) C 84,28 H 4,95 O 7,49 C 84,21 H 5,05 O 7,42	379	7,52	475
14.3 D [3]	H	CH ₃	H	74,4 61,8	3 N	253–254 2	C ₃₀ H ₂₁ NO ₂ (427,48) C 84,28 H 4,95 O 7,49 C 84,19 H 5,06 O 7,53	379	7,57	468
14.4 D [3]	CH ₃	CH ₃	H	75,0 56,8	3 N	274–276 2	C ₃₁ H ₂₃ NO ₂ (441,50) C 84,33 H 5,25 O 7,25 C 84,12 H 5,34 O 7,30	380	7,50	477
14.5 D [10]	CH ₃	H	CH ₃	54,5 38,5	3 N	183–184 1	C ₃₁ H ₂₃ NO ₂ (441,50) C 84,33 H 5,25 N 3,17 C 84,39 H 5,30 N 3,16	379	6,18	473

Tabelle 14 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
14.6							C ₃₀ H ₂₁ NO ₂ (443,48)			
D	OCH ₃	H	H	65,9	3	228–229	C 81,24 H 4,77 N 3,16	383	7,40	478
[10]				57,0	N	2	C 81,19 H 4,88 N 3,15			
14.7							C ₂₉ H ₁₈ ClNO ₂ (447,92)			
D	Cl	H	H	13,6	3	273–275	C 77,76 H 4,05 N 3,13	381	7,28	493
[11]				9,0	N	2	C 77,58 H 4,21 N 3,18			
14.8							C ₃₅ H ₂₃ NO ₂ (489,54)			
D	C ₆ H ₅	H	H	73,4	6	277–278	C 85,87 H 4,74 N 2,86	382	7,88	484
[3]				63,2	B+N	3/2	C 85,79 H 4,54 N 2,85			
14.9							C ₃₅ H ₂₃ NO ₂ (489,54)			
D	H	C ₆ H ₅	H	71,3	6	285–286	C 85,87 H 4,74 N 2,86	385	8,16	487
[3]				63,2	B+N	3/2	C 85,80 H 4,92 N 2,83			

Tabelle 15.

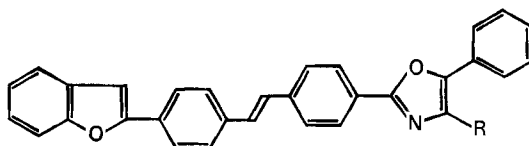
4-Styryl-4'-(5-phenyl-oxazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
	R							
15.1						C ₃₁ H ₂₃ NO (425,50)		
E	H	30,5	4	255–256	C 87,50 H 5,45 N 3,29	385	8,84	426
[3]		11,7	N	1	C 87,39 H 5,57 N 3,33			452
15.2						C ₃₇ H ₂₇ NO (501,59)		
D	C ₆ H ₅	58,0	3	293–294	C 88,59 H 5,43 N 2,79	386	8,31	430
[3]		42,0	N	2	C 88,45 H 5,51 N 2,82			454

Tabelle 16.

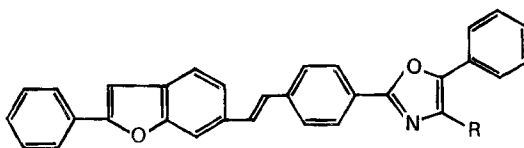
4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-(5-phenyl-oxazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
	R							
16.1						C ₃₁ H ₂₁ NO ₂ (439,49)		
E	H	20,5	3	267–268	C 84,72 H 4,82 N 3,19	384	8,80	426
[3]		15,9	B	2	C 84,51 H 5,00 N 3,08			450
16.2						C ₃₇ H ₂₅ NO ₂ (515,58)		
F	C ₆ H ₅	17,4	3	287–288	C 86,19 H 4,89 N 2,72	386	8,13	430
[3]		7,7	B	1	C 86,04 H 4,85 N 2,73			453

Tabelle 17.

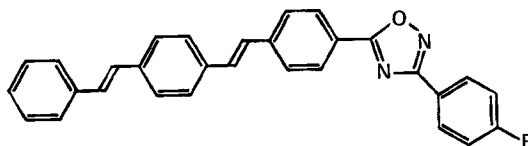
β-(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-
4-(5-phenyl-oxazol-2-yl)-
styrol-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
17.1					C ₃₁ H ₂₁ NO ₂ (439,49)			
E	H	79,7	1	238-239	C 84,72 H 4,82 N 3,19	384	8,02	454
[3]		70,6	B	1	C 84,45 H 4,75 N 3,11			
17.2					C ₃₇ H ₂₅ NO ₂ (515,58)			
D	C ₆ H ₅	95,1	3	235-236	C 86,19 H 4,89 N 2,72	384	7,59	455
[3]		79,5	N	1	C 86,05 H 4,96 N 2,58			

Tabelle 18.

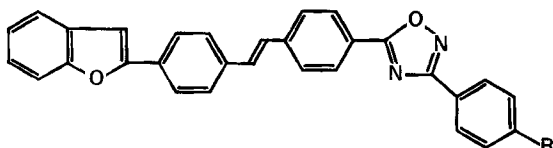
4-Styryl-4'-(3-phenyl-1,2,4-
oxadiazol-5-yl)-stilben-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
18.1					C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O (426,49)			
F	H	86,8	3	217-218	C 84,48 H 5,20 N 6,57	376	7,15	483
[3]		72,7	B	2	C 84,67 H 5,09 N 6,63			
18.2					C ₃₁ H ₂₄ N ₂ O (440,52)			
F	CH ₃	90,9	3	288-289	C 84,52 H 5,49 N 6,36	377	7,45	484
[3]		72,7	N	1	C 84,69 H 5,56 N 6,31			
18.3					C ₃₀ H ₂₁ ClN ₂ O (460,96)			
F	Cl	69,5	4	248-249,5	C 78,17 H 4,59 N 6,08	377	7,24	488
[10]		56,5	N	2	C 78,35 H 4,57 N 6,00			

Tabelle 19.

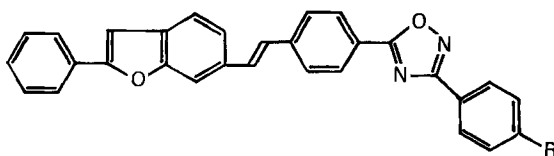
4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-(3-phenyl-
1,2,4-oxadiazol-5-yl)-
stilben-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
19.1					C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (440,48)			
F	H	79,4	6	269-270	C 81,80 H 4,58 N 6,36	376	7,10	487
[3]		54,5	N	2	C 82,07 H 4,71 N 6,37			
19.2					C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,50)			
F	CH ₃	85,9	3	312-313	C 81,92 H 4,88 N 6,16	375	7,00	485
[3]		59,4	N	2	C 81,65 H 4,91 N 5,93			
19.3					C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)			
F	Cl	75,9	6	274-275	C 75,87 H 4,03 N 5,90	376	7,09	490
[10]		48,5	N	2	C 75,71 H 4,09 N 5,76			

Tabelle 20.

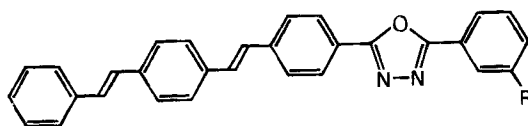
β-(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-
4-(3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-
styryl-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
20.1					$C_{30}H_{20}N_2O_2$ (440,48)			
F	H	84,0	3	208-209	C 81,80 H 4,58 N 6,36	300	1,73	492
[3]		61,3	N	1	C 81,76 H 4,54 N 6,39	375	6,10	
20.2					$C_{31}H_{22}N_2O_2$ (454,50)			
F	CH ₃	81,4	3	215-216	C 81,92 H 4,88 N 6,16	295	1,65	493
[3]		66,0	N	1	C 81,72 H 4,88 N 6,00	376	6,43	
20.3					$C_{30}H_{10}ClN_2O_2$ (474,95)			
F	Cl	59,0	4	251-252	C 75,87 H 4,03 N 5,90	377	6,26	494
[10]		52,7	N	1	C 75,71 H 4,12 N 5,99			

Tabelle 21.

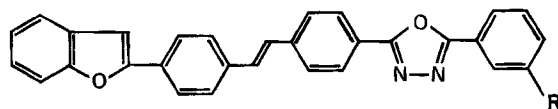
4-Styryl-4'-(5-phenyl-1,3,4-
oxadiazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
21.1					$C_{30}H_{22}N_2O$ (426,49)			
F	H	69,0	3	253-254	C 84,48 H 5,20 N 6,57	376	8,15	464
[3]		57,1	B	2	C 84,31 H 5,23 N 6,55			
21.2					$C_{31}H_{24}N_2O$ (440,52)			
F	CH ₃	54,5	3	251-252	C 84,52 H 5,49 N 6,36	377	7,96	463
[10]		45,4	B+N	2	C 84,36 H 5,44 N 6,27			
21.3					$C_{31}H_{24}N_2O_2$ (456,52)			
F	OCH ₃	33,3	3	231-232	C 81,55 H 5,30 N 6,14	378	8,03	464
[10]		20,0	N	1	C 81,27 H 5,30 N 6,11			

Tabelle 22.

4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-(5-phenyl-
1,3,4-oxadiazol-2-yl)-
stilben-Derivate



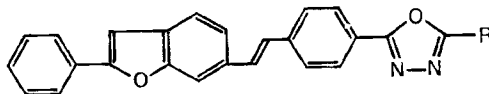
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
22.1					$C_{30}H_{20}N_2O_2$ (440,48)			
F	H	84,0	6	274-275	C 81,80 H 4,58 N 6,36	375	7,77	465
[3]		68,1	N	2	C 81,60 H 4,64 N 6,28			

Tabelle 22 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
22.2	F	CH ₃	81,4	6	261–262	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,50)	374	8,00	466
[10]			63,8	N	2	C 81,92 H 4,88 N 6,16			
22.3	F	OCH ₃	80,0	3	254–255	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ (470,50)	375	7,90	466
[10]			51,0	B	1	C 79,13 H 4,71 N 5,95			

Tabelle 23.

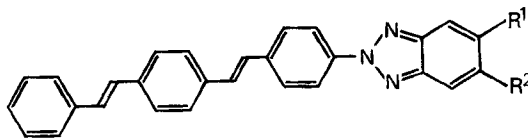
β-(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-
4-(5-aryl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-
styryl-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
23.1	D	C ₆ H ₅	72,7	3	241–242	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (440,48)	303	1,72	473
[3]			51,8	B	3	C 81,80 H 4,58 N 6,36			
23.2	D	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	68,8	3	239–240	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,50)	297	1,80	470
[10]			53,2	K	3	C 81,92 H 4,88 N 6,16			
23.3	D	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	44,6	3	197–197,5	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ (470,50)	375	6,95	474
[10]			38,2	B+N	1	C 79,13 H 4,71 N 5,95			
23.4	D	Naphthyl-(1)	77,5	3	254–255	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ (490,53)	288	2,16	481
[10]			63,2	B	3/2	C 83,24 H 4,52 N 5,71			

Tabelle 24.

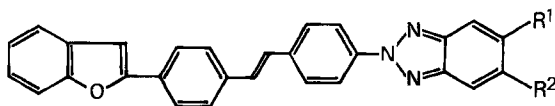
A-Styryl-*A'*-(2H-benzotriazol-2-yl)-
stilben-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$		
24.1	E	H	H	53,8	3	315–316	C ₂₈ H ₂₁ N ₃ (399,47)	382	7,88	486
[12]				48,7	N	2	C 84,18 H 5,30 N 10,52			
24.2	E	OCH ₃	H	30,9	6	317–318	C ₂₉ H ₂₃ N ₃ O (429,50)	384	8,63	472
[12]				14,2	N+B	1	C 81,10 H 5,40 N 9,78			
24.3	E	OCH ₃	OCH ₃	28,8	6	302–303	C ₃₀ H ₂₅ N ₃ O ₂ (459,52)	386	9,67	426
[12]				11,1	N	2	C 78,41 H 5,48 N 9,15			

Tabelle 25.

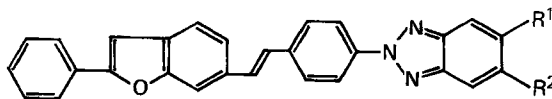
4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-(2H-benzotriazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	
25.1						C ₂₈ H ₁₉ N ₃ O (413,46)			
E	H	H	50,8	3	335–336	C 81,33 H 4,63 N 10,16	383	8,00	482
[12]			33,9	K	3/2	C 81,57 H 4,73 N 10,13			
25.2						C ₂₉ H ₂₁ N ₃ O ₂ (443,48)			
E	OCH ₃	H	27,0	3	335–336	C 78,54 H 4,77 N 9,48	385	8,70	463
[12]			15,8	N	3/2	C 78,36 H 4,87 N 9,23			
25.3						C ₃₀ H ₂₃ N ₃ O ₃ (473,51)			
E	OCH ₃	OCH ₃	12,6	6	333–334	C 76,09 H 4,90 N 8,87	386	9,60	425
[12]			4,2	K	3/2	C 75,82 H 4,86 N 8,72			447

Tabelle 26.

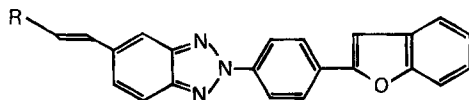
β-(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-4-(2H-benzotriazol-2-yl)-styrol-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	
26.1						C ₂₈ H ₁₉ N ₃ O (413,46)			
D	H	H	89,5	3	246–247	C 81,33 H 4,63 N 10,16	379	6,70	507
[12]			82,2	B	1	C 81,33 H 4,48 N 10,20			
26.2						C ₂₉ H ₂₁ N ₃ O ₂ (443,48)			
E	OCH ₃	H	81,2	3	239–240	C 78,54 H 4,77 N 9,48	383	7,79	486
[12]			76,7	B	1	C 78,32 H 4,82 N 9,59			
26.3						C ₃₀ H ₂₃ N ₃ O ₃ (473,51)			
D	OCH ₃	OCH ₃	29,7	3	230–231	C 76,09 H 4,90 N 8,87	385	8,84	454
[12]			6,3	N	1	C 75,96 H 4,93 N 8,77			

Tabelle 27.

1-(5-Styryl-2H-benzotriazol-2-yl)-4-(benzo[b]furan-2-yl)-benzol-Derivate



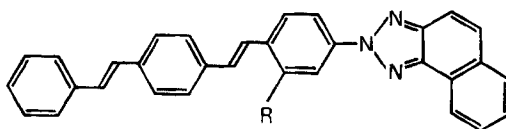
I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
	R					λ	ε · 10 ⁻⁴	
27.1					C ₂₈ H ₁₉ N ₃ O (413,46)			
E	C ₆ H ₅	96,2	3	263–264	C 81,33 H 4,63 N 10,16	283	3,20	452
Z4		80,4	N	2	C 81,25 H 4,71 N 10,11	379	6,20	
27.2					C ₂₈ H ₁₈ ClN ₃ O (447,92)			
E	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl	78,3	3	253–254	C 75,08 H 4,05 N 9,38	283	3,05	454
Z4		49,2	K	2	C 74,93 H 4,27 N 9,68	377	6,20	
27.3					C ₂₈ H ₁₈ ClN ₃ O (447,92)			
E	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	85,7	3	268–269	C 75,08 H 4,05 N 9,38	286	2,45	453
Z4		62,5	K	3	C 75,22 H 4,14 N 9,46	380	6,40	

Tabelle 27 (Fortsetzung)

I	R					λ		ε · 10 ⁻⁴	
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
27.4						C ₂₉ H ₂₁ N ₃ O ₂ (443,48)			
E	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	96,4	4	219-220	C 78,54 H 4,77 N 9,48	284	2,85	453	
Z4		72,7	N	2	C 78,54 H 4,81 N 9,47	381	6,10		
27.5						C ₃₁ H ₂₅ N ₃ O (455,53)			
E	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	90,0	6	246-247	C 81,73 H 5,53 N 9,23	285	3,35	463	
Z4		56,2	K	2	C 81,43 H 5,54 N 9,22	383	6,20		
27.6						C ₃₄ H ₂₃ N ₃ O (489,55)			
E	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	96,8	3	318-319	C 83,41 H 4,74 N 8,58	385	6,95	464	
Z4		77,1	K	3	C 83,16 H 4,85 N 8,62				

Tabelle 28.

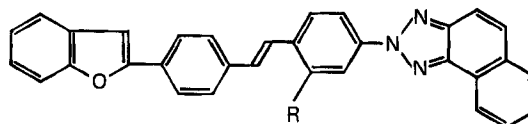
4-Styryl-4'-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	R					λ		ε · 10 ⁻⁴	
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
28.1						C ₃₂ H ₂₃ N ₃ (449,53)			
E	H	34,0	3	266-267	C 85,49 H 5,16 N 9,35	388	8,60	471	
[13]		14,2	N	1	C 85,41 H 5,24 N 9,37				
28.2						C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ (484,00)			
F	Cl	81,2	4	214-215	C 79,41 H 4,58 N 8,68	389	8,15	484	
[13]		79,1	N	1	C 79,33 H 4,61 N 8,86				
28.3						C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O (479,55)			
B	OCH ₃	42,5	7	220-221	C 82,65 H 5,25 N 8,76	396	8,03	487	
[13]		21,2	N	1	C 82,49 H 5,28 N 8,49				

Tabelle 29.

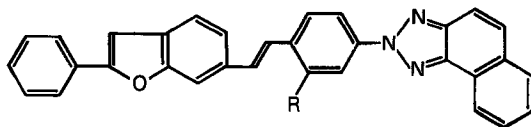
4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-stilben-Derivate



I	R					λ		ε · 10 ⁻⁴	
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
29.1						C ₃₂ H ₂₁ N ₃ O (463,51)			
E	H	34,5	3	296-297	C 82,92 H 4,57 N 9,07	387	8,91	462	
[13]		28,0	B	2	C 82,68 H 4,57 N 9,07				
29.2						C ₃₂ H ₂₀ ClN ₃ O (497,98)			
F	Cl	88,5	7	242-243	C 77,18 H 4,05 N 8,44	389	8,10	480	
[13]		70,4	K	1	C 76,88 H 4,15 N 8,62				
29.3						C ₃₃ H ₂₃ N ₃ O ₂ (493,54)			
B	OCH ₃	28,3	4	255-256	C 80,30 H 4,70 N 8,51	396	7,65	473	
[13]		22,3	N	1	C 80,12 H 4,76 N 8,59				

Tabelle 30.

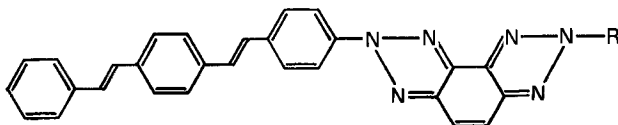
β-(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-
4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-
styrol-Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
R								
30.1					$C_{32}H_{21}N_3O$ (463,51)			
D	H	87,6	3	242-243	C 82,92 H 4,57 N 9,07	290	1,65	483
[13]		80,3	K	1	C 82,79 H 4,56 N 8,86	385	7,71	
30.2					$C_{32}H_{20}ClN_3O$ (497,98)			
F	Cl	100	4	253-254	C 77,18 H 4,05 N 8,44	290	1,75	494
[13]		34,4	N	2	C 77,36 H 4,21 N 8,29	385	6,90	
30.3					$C_{33}H_{23}N_3O_2$ (493,54)			
A	OCH_3	57,1	4	234,5-235,5	C 80,30 H 4,70 N 8,51	288	1,50	497
[13]		20,4	N	2	C 80,41 H 4,79 N 8,28	392	6,89	

Tabelle 31.

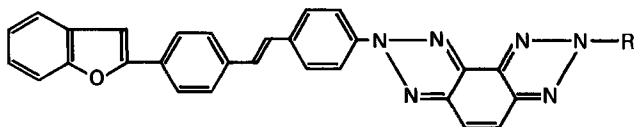
4-Styryl-4'-(2-phenyl-benzo[1,2-d:
3,4-d']bis-triazol-7-yl)-stilben-
Derivate



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
R								
31.1					$C_{34}H_{24}N_6$ (516,58)			
B	C_6H_6	80,7	4	327-328	C 79,05 H 4,68 N 16,27	382	8,01	475
[14]		65,3	N	3	C 79,01 H 4,83 N 16,10			
31.2					$C_{35}H_{26}N_6O$ (546,63)			
B	<i>o</i> - $C_6H_4OCH_3$	76,9	7	246-247	C 76,90 H 4,79 N 15,37	383	8,90	473
[14]		44,1	N	3/2	C 76,97 H 4,77 N 15,58			
31.3					$C_{35}H_{26}N_6O$ (546,63)			
B	<i>m</i> - $C_6H_4OCH_3$	77,7	7	323-324	C 76,90 H 4,79 N 15,37	383	8,87	478
[14]		56,4	N	3/2	C 76,83 H 4,84 N 15,28			
31.4					$C_{35}H_{26}N_6O$ (546,63)			
B	<i>p</i> - $C_6H_4OCH_3$	81,4	6	345-346	C 76,90 H 4,79 N 15,37	383	8,80	474
[14]		40,7	N	3	C 76,73 H 4,84 N 15,44			

Tabelle 32.

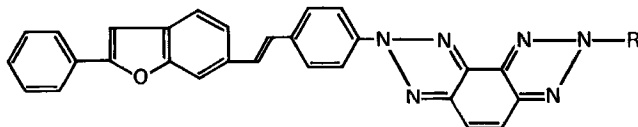
4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-(2-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-7-yl)-stilben-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
32.1					$C_{34}H_{22}N_6O$ (530,56)			
B	C_6H_5	56,6	3	349–350	C 76,96 H 4,18 N 15,84	312	3,55	471
[14]		41,5	N	3	C 76,78 H 4,17 N 15,75	383	8,65	
32.2					$C_{35}H_{24}N_6O_2$ (560,62)			
B	<i>o</i> - $C_6H_4OCH_3$	51,7	6	287–288	C 74,99 H 4,32 N 14,99	297	2,10	466
[14]		28,5	K	3/2	C 74,85 H 4,38 N 14,81	383	8,70	
32.3					$C_{35}H_{24}N_6O_2$ (560,62)			
B	<i>m</i> - $C_6H_4OCH_3$	75,0	3	335–336	C 74,99 H 4,32 N 14,99	382	8,70	472
[14]		39,2	N	3/2	C 74,95 H 4,28 N 14,95			
32.4					$C_{35}H_{24}N_6O_2$ (560,62)			
B	<i>p</i> - $C_6H_4OCH_3$	76,7	3	>355	C 74,99 H 4,32 N 14,99	384	8,25	469
[14]		30,3	K	3	C 74,80 H 4,37 N 14,69			

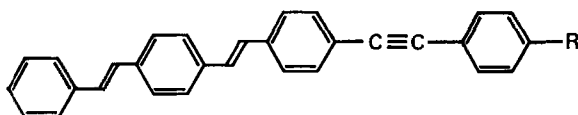
Tabelle 33.

β -(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-4-(2-phenyl-benzo[1,2-d:3,4-d']bis-triazol-7-yl)-styrol-Derivate



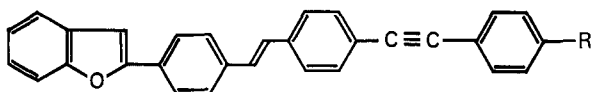
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
33.1					$C_{34}H_{22}N_6O$ (530,56)			
A	C_6H_5	96,2	6	292–293	C 76,96 H 4,18 N 15,84	305	3,80	488
[14]		37,7	K	3	C 76,85 H 4,15 N 15,74	379	6,60	
33.2					$C_{35}H_{24}N_6O_2$ (560,62)			
A	<i>o</i> - $C_6H_4OCH_3$	85,7	3	274–275	C 74,99 H 4,32 N 14,99	380	7,70	485
[14]		57,1	N	2	C 75,24 H 4,54 N 14,76			
33.3					$C_{35}H_{24}N_6O_2$ (560,62)			
A	<i>m</i> - $C_6H_4OCH_3$	92,8	3	312–314	C 74,99 H 4,32 N 14,99	319	3,50	491
[14]		78,5	K	3	C 75,02 H 4,34 N 14,98	380	7,88	
33.4					$C_{35}H_{24}N_6O_2$ (560,62)			
A	<i>p</i> - $C_6H_4OCH_3$	94,6	3	317–319	C 74,99 H 4,32 N 14,99	381	8,04	488
[14]		78,5	K	3	C 75,09 H 4,36 N 15 03			

Tabelle 34.

 1-(Stilben-4-yl)-2-(tolan-4-yl)-
 äthylen-Derivate


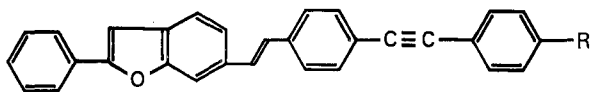
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
34.1					$C_{30}H_{22}$ (382,48)			
B	H	60,5	6	304–305	C 94,20 H 5,80	375	8,54	442
[15]		55,2	N	3/2	C 94,25 H 5,90			
34.2					$C_{31}H_{24}O$ (412,50)			
B	OCH_3	46,1	7	315–316	C 90,26 H 5,86 O 3,88	379	8,59	419
[8]		24,2	K	3/2	C 90,15 H 5,95 O 3,97			443
34.3					$C_{38}H_{26}$ (458,57)			
B	C_6H_5	57,7	7	346–347	C 94,28 H 5,72	380	9,57	426
[8]		50,0	N	3/2	C 93,98 H 5,80			445

Tabelle 35.

 4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-
 phenäthynyl-stilben-Derivate


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
35.1					$C_{30}H_{20}O$ (396,46)			
B	H	43,0	6	324–325	C 90,88 H 5,09 O 4,04	376	8,33	441
[15]		25,3	N	3/2	C 90,83 H 5,28 O 3,87			
35.2					$C_{38}H_{24}O$ (472,55)			
B	C_6H_5	43,3	6	>355	C 91,50 H 5,12 O 3,39	379	9,56	444
[8]		21,1	N	3/2	C 91,80 H 5,18 O 3,69			

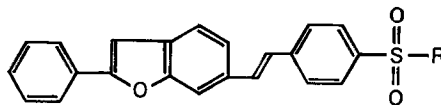
Tabelle 36.

 1-(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-
 2-(tolan-4-yl)-äthylen-Derivate


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
36.1					$C_{30}H_{20}O$ (396,46)			
A	H	59,0	3	253–254	C 90,88 H 5,09 O 4,04	307	1,87	443
[15]		48,7	B+N	1	C 90,63 H 5,19 O 4,14	372	7,81	
36.2					$C_{31}H_{22}O_2$ (426,49)			
B	OCH_3	84,5	3	256–257	C 87,30 H 5,20 O 7,50	375	7,77	441
[8]		61,0	N	1	C 87,39 H 5,30 O 7,45			
36.3					$C_{38}H_{24}O$ (472,55)			
A	C_6H_5	93,6	3	297–298	C 91,50 H 5,12 O 3,39	318	3,00	450
[8]		61,7	K	3	C 91,23 H 5,30 O 3,46	374	7,20	

Tabelle 39.

β -(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-
 4-(N,N-dimethyl-sulfamoyl)- bzw.
 -(phenyl-sulfonyl)-styrol-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
39.1					C ₂₄ H ₂₁ NO ₃ S (403,50)			
D	N(CH ₃) ₂	84,3 69,4	2 N	232–233 2	C 71,44 H 5,25 N 3,47 C 71,16 H 5,17 N 3,44	362	5,80	454
39.2					C ₂₈ H ₂₀ O ₃ S (436,53)			
D	C ₆ H ₅	88,3	3	245–246	C 77,04 H 4,62 O 11,00	285	1,30	469
[1]		74,3	N+B	1	C 77,06 H 4,58 O 11,03	364	5,20	
39.3					C ₃₁ H ₂₆ O ₃ S (478,61)			
D	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	83,0	2	273–274	C 77,80 H 5,48 O 10,03	288	1,71	472
[1]		70,2	N+B	2	C 77,52 H 5,55 O 10,06	366	5,78	
39.4					C ₃₂ H ₂₈ O ₃ S (492,63)			
D	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	83,6	2	280–281	C 78,02 H 5,73 O 9,74	288	1,71	472
[1]		75,5	N	2	C 78,02 H 5,70 O 9,80	366	5,44	

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.

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 Bleichmittel Tonsil optimum NFF und als Aktivkohle Norit eingesetzt.

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

1. Stilben-Derivate

Mit den Herstellungsvorschriften A bis F werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften dargestellten Verbindungen s. Tab. 1 bis 39. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Die Rohprodukte wurden zwei- bis dreimal umkristallisiert.

Vorschrift A: – β -(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-4-(benzo[b]furan-2-yl)-styrol (3.1). 2,08 g (0,01 mol) 2-(*p*-Tolyl)-benzo[b]furan [2], 3,32 g (0,01 mol) der Schiff'schen Base aus 2-Phenyl-6-formyl-benzo[b]furan und *p*-Chloranilin (Z2) und 2,5 g ($\sim 0,04$ mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt. Die Farbe des Reaktionsgemisches wechselt dabei allmählich von gelb über rotbraun nach rotviolett. Man rührt 30 Min. bei 90–95°, kühlt auf Raumtemperatur ab, gibt 320 ml Methanol zu und kühlt weiter bis auf –10°. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, durch mehrmaliges Überdecken mit insgesamt 100 ml Methanol gewaschen und danach getrocknet: 3,75 g (90,9% d. Th.) Ver-

bindung 3.1 als helles, grünstichig-gelbes Pulver vom Smp. 298–299,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 2,6 g (63,0%) grünstichig-gelbe, feine Kristalle vom Smp. 299–300°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 3.

Vorschrift B: – 4-Styryl-4'-(benzo[b]furan-2-yl)-stilben (1.1). 2,08 g (0,01 mol) 2-(*p*-Tolyl)-benzo[b]furan [2], 3,18 g (0,01 mol) der Schiff'schen Base aus Stilben-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin (Z1) und 2,5 g (~0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und 1 Std. bei 90–95° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 2,2 g (56,2%) Verbindung 1.1 als gelbes Pulver vom Smp. 352–355°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde): 1,6 g (40,2%) grünstichig-gelbe, feine Blättchen vom Smp. > 355°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 1.

Vorschrift C: – 1,2-Di-(2-phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-äthylen (4.1). 2,08 g (0,01 mol) 2-Phenyl-6-methyl-benzo[b]furan [2], 3,32 g (0,01 mol) der Schiff'schen Base aus 2-Phenyl-6-formyl-benzo[b]furan und *p*-Chloranilin (Z2) und 2,24 g (0,02 mol) Kalium-*t*-butylat werden in 80 ml Dimethylformamid nach Vorschrift A umgesetzt: 1,6 g (38,8%) Verbindung 4.1 als gelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 330–334°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Xylol: 1,0 g (24,2%) helle, grünstichig-gelbe, glänzende Nadelchen und Blättchen vom Smp. 333–334°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 4.

Vorschrift D: – β -(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-4-(2H-benzotriazol-2-yl)-styrol (26.1). 2,09 g (0,01 mol) 2-(*p*-Tolyl)-2H-benzotriazol [12] und 3,32 g (0,01 mol) der Schiff'schen Base aus 2-Phenyl-6-formyl-benzo[b]furan und *p*-Chloranilin (Z2) und 2,5 g (~0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und 30 Min. bei 60–65° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 3,7 g (89,5%) Verbindung 26.1 als grünstichig-gelbes Pulver vom Smp. 245–246°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 3,4 g (82,2%) helle, grünstichig-gelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 246–247°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 26.

Vorschrift E: – β -(2-Phenyl-benzo[b]furan-6-yl)-4-(5-phenyl-oxazol-2-yl)-styrol (17.1). 2,35 g (0,01 mol) 2-(*p*-Tolyl)-5-phenyl-oxazol [3] und 3,32 g (0,01 mol) der Schiff'schen Base aus 2-Phenyl-6-formyl-benzo[b]furan und *p*-Chloranilin (Z2) und 2,5 g (~0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und 1 Std. bei 60–65° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 3,5 g (79,7%) Verbindung 17.1 als grünes Pulver vom Smp. 237–238°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 3,1 g (70,6%) hellgrüne, glänzende Blättchen vom Smp. 238–239°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 17.

Vorschrift F: – 4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-(5-*m*-tolyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-stilben (22.2). 2,50 g (0,01 mol) 2-(*p*-Tolyl)-5-(*m*-tolyl)-1,3,4-oxadiazol [10], 3,32 g (0,01 mol) der Schiff'schen Base aus 2-(*p*-Formyl-phenyl)-benzo[b]furan und *p*-Chloranilin (Z3) und 2,5 g (~0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt und 1 Std. bei 40–45° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 3,7 g (81,4%) Verbindung 22.2 als hellgelbes Pulver vom Smp. 258–259°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 2,9 g (63,8%) hellgelbe, feine verfilzte Nadelchen vom Smp. 261–262°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 22.

2. Schiff'sche Basen

Vorschrift G: – 4-(*p*-Chlorphenylimino-methyl)-stilben (Z1). 52,1 g (0,25 mol) Stilben-4-carbaldehyd und 34,5 g (0,25 mol) *p*-Chloranilin werden in 1500 ml Äthanol während 3 Std. unter Rühren und Rückfluss erwärmt. Das ausgefallene Produkt wird auf – 5° abgekühlt, mit Äthanol gewaschen und getrocknet: 59,7 g (75,2%) Verbindung Z1 als hellgelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 230–231° (Phasen-Umwandlungspunkt 209–210°). Durch Einengen des Filtrates werden weitere 14,7 g (18,5%) vom gleichen Smp. gewonnen. Nach Umkristallisieren aus Toluol bleibt der Smp. unverändert.

C₂₁H₁₆ClN (317,82) Ber. C 79,36 H 5,07 N 4,41% Gef. C 79,35 H 4,94 N 4,46%

Der als Ausgangsprodukt benötigte *Stilben-4-caraldehyd* kann nach [16] aus 4-Brommethylstilben mit Hexamethylentetramin dargestellt werden: 49,8%, blassgelbe, feine Kristalle aus Äthanol, Smp. 112–112,5° (Lit. [16]: 116–117°).

Vorschrift H: – *2-Phenyl-6-formyl-benzo[b]furan*. 104,1 g (0,5 mol) 2-Phenyl-6-methylbenzo[b]furan [2] werden bei 50° in 2 l trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Danach gibt man 89 g (0,5 mol) N-Bromsuccinimid und 1 g α, α' -Azo-isobutyronitril zu und erwärmt unter gutem Rühren allmählich zum Sieden. Man hält das Reaktionsgemisch 4 Std. unter Rückfluss, kühlt danach auf 40° ab und entfernt das ausgefallene Succinimid durch Filtration. Das Filtrat wird auf etwa 200 ml eingengt, auf 0° abgekühlt und das auskristallisierte Produkt abgenutscht, mit Hexan gewaschen und getrocknet: 130 g (90,9%) *2-Phenyl-6-brommethyl-benzo[b]furan* als farblose Blättchen vom Smp. 131–132°.

Die Brommethylverbindung wird nun mit 127,6 g (0,91 mol) Hexamethylentetramin in 1800 ml Chloroform während 90 Min. unter Rückfluss erwärmt, das entstandene quaternäre Ammoniumsalz nach Kühlen auf 0° durch Abnutschen isoliert und anschliessend in 1280 ml 50proz. Essigsäure unter Rühren gelöst. Durch 2 $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen unter Rückfluss wird die Zersetzung zum Aldehyd vervollständigt. Nach Kühlen auf 2°, Abnutschen, Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Äthanol: 97,8 g (88% ber. auf 2-Phenyl-6-methylbenzo[b]furan) *2-Phenyl-6-formyl-benzo[b]furan* als nahezu farblose Kristalle vom Smp. 109–112°. Nach Umkristallisieren aus Methylenechlorid/Cyclohexan: 84,4 g (76%) farblose, feine Kristalle vom Smp. 112–113°.

$C_{15}H_{10}O_2$ (222,23) Ber. C 81,06 H 4,54 O 14,40% Gef. C 80,94 H 4,57 O 14,41%

2-Phenyl-6-(p-chlorphenylimino-methyl)-benzo[b]furan (Z2). Aus 2-Phenyl-6-formylbenzo[b]furan und *p*-Chloranilin nach Vorschrift G dargestellt: 98,4% hellgelbe Kristalle vom Smp. 181–183°. Nach Umkristallisieren aus Xylol: 80,6% hellgelbe Kristalle, Smp. 182–183°.

$C_{21}H_{14}ClNO$ Ber. C 76,02 H 4,25 Cl 10,68 O 4,22%
(331,80) Gef. „ 75,75 „ 4,40 „ 10,65 „ 4,05%

2-(p-Formyl-phenyl)-benzo[b]furan. Aus 2-(*p*-Tolyl)-benzo[b]furan nach Vorschrift H dargestellt: 28,9% farblose, feine Kristalle vom Smp. 128–129°. Nach Umkristallisieren aus Methanol Smp. unverändert.

$C_{16}H_{10}O_2$ (222,23) Ber. C 81,06 H 4,54 O 14,40% Gef. C 80,93 H 4,59 O 14,12%

2-[4-(p-Chlorphenylimino-methyl)-phenyl]-benzo[b]furan (Z3). Aus 2-(*p*-Formyl-phenyl)-benzo[b]furan durch Zusammenschmelzen mit *p*-Chloranilin (5% Überschuss) während 30 Min. bei 190–195° unter Stickstoffatmosphäre und unter Abdestillieren des gebildeten Wassers nach [1] dargestellt: 91,6% hellgelbe Kristalle vom Smp. 236–237° (Phasen-Umwandlungspunkt 215–216°). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol: 79,3% hellgelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 244–245° (Phasen-Umwandlungspunkt 225–226°).

$C_{21}H_{14}ClNO$ (331,80) Ber. C 76,02 H 4,25 N 4,22% Gef. C 76,10 H 4,34 N 4,48%

3. Methylsubstituierte Zwischenprodukte

Die als Zwischenprodukte zur «Anil-Synthese» verwendeten methylsubstituierten Heterocyclen und Aromaten sind bis auf eine Ausnahme bekannt (s. Literatur-Hinweise in den Tabellen 1–26 und 28–39), oder wurden nach bekannten Methoden dargestellt.

2-[4-(Benzo[b]furan-2-yl)-phenyl]-5-methyl-2H-benzotriazol (Z4). Nach [1] durch Kondensation von 2-(*p*-Aminophenyl)-benzo[b]furan mit 3-Nitro-4-nitroso-toluol in Eisessig und Ringschluss mit Triäthylphosphit dargestellt: 30,2% hellgelbe Kristalle vom Smp. 229–230°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 25,1% helle, grünlichgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 230–231°.

$C_{21}H_{16}N_3O$ (325,35) Ber. C 77,52 H 4,65 N 12,92% Gef. C 77,41 H 4,68 N 12,92%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Garmatter & A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 945 (1974).
- [2] A. E. Siegrist & H. R. Meyer, *Helv.* 52, 1282 (1969).
- [3] A. E. Siegrist, *Helv.* 50, 906 (1967).

- [4] *A. E. Siegrist & J. Garmatter (CIBA-GEIGY AG)*, Schweiz. Patentanmeldung 71-13993 vom 24. 9. 1971; *A. E. Siegrist (CIBA-GEIGY AG)*, US. Pat. 3697513 (Schweiz. Prior. 21. 4. 1967).
 [5] *M. Sommelet*, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 157, 852 (1913).
 [6] *W. Sahn, E. Schinzel & G. Rösch (Farbwerke Hoechst AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2238734 vom 13. 8. 1971.
 [7] *L. Horner, H. Hoffmann & H. G. Wippel*, Deutsch. Pat. 1079030 (3. 6. 1958); *L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel & G. Klahre*, Chem. Ber. 92, 2499 (1959).
 [8] *A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer & K. Weber*, Helv. 52, 2521 (1969).
 [9] *H. Meerwein, E. Büchner & K. van Emster*, J. prakt. Chem. [2], 152, 237 (1939).
 [10] *A. E. Siegrist*, Helv. 57, 81 (1974).
 [11] *M. S. Bloom & J. A. Hill (Eastman Kodak Co.)*, US. Pat. 3458506 (US. Prior. 31. 10. 1967).
 [12] *A. E. Siegrist & R. Zweidler*, Helv. 55, 2300 (1972).
 [13] *M. Brunold & A. E. Siegrist*, Helv. 55, 818 (1972).
 [14] *A. E. Siegrist*, Helv. 55, 2893 (1972).
 [15] *G. Drefahl & G. Plötner*, Chem. Ber. 91, 1280 (1958).
 [16] *G. Drefahl & W. Hartrodt*, J. prakt. Chem. [4], 4, 124 (1956).

152. Photoinduzierte 1,3-dipolare Cycloaddition von 3-Phenyl-2H-azirinen an Azodicarbonsäure-diäthylester

32. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von **Paul Gilgen²⁾**, **Heinz Heimgartner** und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(28.XI. 73)

Summary. Irradiation of 2,2-dimethyl-3-phenyl- (**1a**), 2,3-diphenyl-2H-azirine (**1b**) or the azirine-precursors 1-azido-1-phenyl-propene (**2a**) and 1-azido-1-phenyl-ethylene (**2b**), respectively, in benzene in the presence of azodicarboxylic acid diethylester, yields the corresponding 1,2-carbethoxy-3-phenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolines **4a-d** (*Scheme 1*).

Refluxing **4** (**a**, **c** or **d**) in 0,2–0,4M aqueous ethanolic potassium hydroxide leads to the formation of the 1-carbethoxy-3-phenyl- Δ^2 -1,2,4-triazolines **6** (**a**, **c** or **d**). Under the same conditions **4b** is converted to 3,5-diphenyl-1,2,4-triazole (**7b**, *Scheme 2*). In 10M aqueous potassium hydroxide solution heating of either **4** (**c** or **d**) or **6** (**c** or **d**) yields the 3-phenyl-1,2,4-triazoles **7** (**c** or **d**).

Photolysis of 1-carbethoxy-5,5-dimethyl-3-phenyl- Δ^2 -1,2,4-triazolone (**6a**) in benzene in the presence of oxygen and trifluoroacetic acid methylester gives the 5-methoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-5-trifluoromethyl-3-oxazoline (**13**, *Scheme 5*). 5,5-Dimethyl-3-phenyl-1,2,4-triazole seems to be the intermediate, which on losing nitrogen gives the benzonitrile-isopropylidene (**3a**).

Im Rahmen der Arbeiten über die Photochemie von 3-Phenyl-2H-azirinen **1** [1–6] (und dort zitierte Literatur) untersuchten wir deren Reaktion mit Azodicarbonsäure-diäthylester (ADDÄ).

Bestrahlung einer $4,43 \times 10^{-2}$ M benzolischen Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1a**) in Gegenwart von 0,93 Mol-Äqu. Azodicarbonsäure-diäthylester (ADDÄ) mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex während 5 Std. lieferte nach chromatographischer Reinigung in 70proz. Ausbeute 1,2-Dicarbäthoxy-5,5-dimethyl-3-phenyl- Δ^3 -1,2,4-triazolin (**4a**) als zähes Öl (*Scheme 1*).

¹⁾ 31. Mitt., siehe [1].

²⁾ Teil der geplanten Dissertation *P. Gilgen*, Universität Zürich.