

- [2] *T. Kubota, T. Matsuura, T. Tsutsui, S. Uyeo, H. Irie, A. Numata, T. Fujita & T. Suzuki*, *Tetrahedron* **22**, 1659 (1966); *E. Fujita, T. Fujita & M. Shibuya*, *Chem. pharm. Bull.* **16**, 1573 (1968).
- [3] *E. Fujita, T. Fujita, H. Katayama, M. Shibuya & T. Shingu*, *J. chem. Soc. (C)* **1970**, 1674.
- [4] *E. Fujita, M. Taoka, M. Shibuya, T. Fujita & T. Shingu*, *J. chem. Soc. Perkin I*, **1973**, 2277.
- [5] *I. Kubo, T. Kamikawa, T. Isobe & T. Kubota*, *Bull. chem. Soc. Japan* **47**, 1277 (1974).
- [6] *L. H. Briggs, B. F. Chain, R. C. Cambie & B. R. Davis*, *J. chem. Soc. (C)* **1962**, 1840; *L. H. Briggs, B. F. Chain, R. C. Cambie, B. R. Davis, P. S. Rulledge & J. K. Wilmshurst*, *ibid.* **1963**, 1345; *F. Piozzi, A. Quilico, R. Mondelli, T. Ajello, V. Sprio & A. Melera*, *Tetrahedron* **22**, Suppl. **8**, 515 (1966).
- [7] *J. R. Hanson*, *J. chem. Soc.* **1965**, 5036; *P. V. Demarco, E. Farkas, D. Doddrell, B. L. Mylari & E. Wenkert*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5480 (1968).
- [8] *K. Tori, I. Horibe, H. Shigemoto & K. Umemoto*, *Tetrahedron Letters* **1975**, 2199.
- [9] *R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel & J. Hudec*, *Tetrahedron* **22**, Suppl. **7**, 355 (1966).
- [10] *J. MacMillan & E. R. H. Walker*, *J. chem. Soc. Perkin I* **1972**, 986.
- [11] *P. M. Bourn & W. Klyne*, *J. chem. Soc.* **1960**, 2044; *W. Klyne*, *Tetrahedron* **13**, 29 (1961); *R. Henderson & R. Hodges*, *ibid.* **11**, 226 (1960).
- [12] *E. Fujita & M. Taoka*, *Chem. pharm. Bull.* **20**, 1752 (1972).
- [13] *S. Mori, T. Koizumi, K. Shudo & T. Okamoto*, *Chem. pharm. Bull.* **18**, 884 (1970).
- [14] *S. W. Pelletier & L. H. Keith* in 'The Alkaloids', Ed. R. H. F. Manske, Vol. XII, 135 (1970).

82. Anil-Synthese

12. Mitteilung¹⁾

Über die Darstellung von 1,2,3-Triarylpropan-Verbindungen

von **Vincenzo Coviello**²⁾ und **Adolf Emil Siegrist**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz)

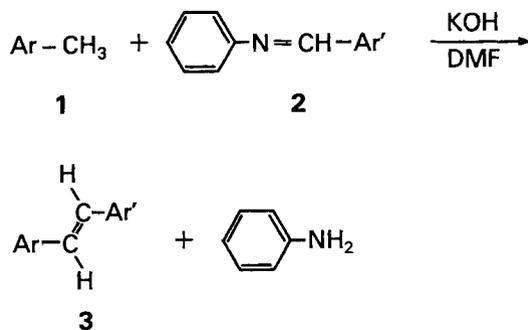
(15. I. 76)

Preparation of 1,2,3-Triarylpropane compounds. – *Zusammenfassung.* Anile aromatischer Aldehyde können mit 2 Mol-Äquiv. 2,5-Dichlortoluol oder mit 2 Mol-Äquiv. in 2-Stellung durch 3-Chlor-4-methyl-phenyl substituierte 2*H*-Benzotriazole, 2*H*-Naphtho[1,2-*d*]triazole, Oxazole oder Benzoxazole in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid in die entsprechenden 1,2,3-Triarylpropan-Derivate übergeführt werden. Der Chlorsubstituent in *o*-Stellung zur Methylgruppe bestimmt wesentlich gute Ausbeuten und einen leichten Reaktionsverlauf, welcher weiterhin durch Abwesenheit von Licht begünstigt, in vielen Fällen erst ermöglicht wird.

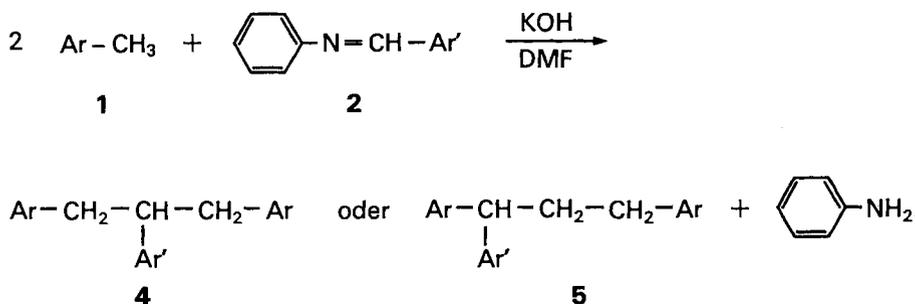
Problemstellung. – Aromatische Styryl- bzw. Stilbenyl-Verbindungen sind mit Hilfe der «Anil-Synthese» [2] zugänglich. So können methylsubstituierte carbocyclische und heterocyclische Aromaten **1** mit Anilen aromatischer carbocyclischer oder heterocyclischer Aldehyde **2** in Dimethylformamid (DMF) und in Gegenwart starker Basen, wie z.B. Kaliumhydroxid, in die entsprechenden Styryl- bzw. Stilbenyl-Verbindungen **3** übergeführt werden:

¹⁾ 11. Mitt. siehe [1].

²⁾ Teil der Inaugural-Dissertation Nr. 737 von *Vincenzo Coviello*, Universität Freiburg, Schweiz.



Bei der Durchführung der «Anil-Synthese» im technischen Maßstab wurden im rohen Reaktionsprodukt **3** anfänglich Spuren eines höhermolekularen Nebenproduktes gefunden. Dieses konnte von *Merz & Pécorini* [3] aus dem Rohprodukt mit Aceton extrahiert und nach Anreicherung mit dem Gel-Chromatographen isoliert werden. Die Ergebnisse der Instrumental-Analysen liessen erkennen, dass aus 2 Mol-Äquiv. $\text{Ar}-\text{CH}_3$ und 1 Mol-Äquiv. der *Schiffschen* Base **2** das Triarylpropan-Derivat **4** oder **5** entstanden war:

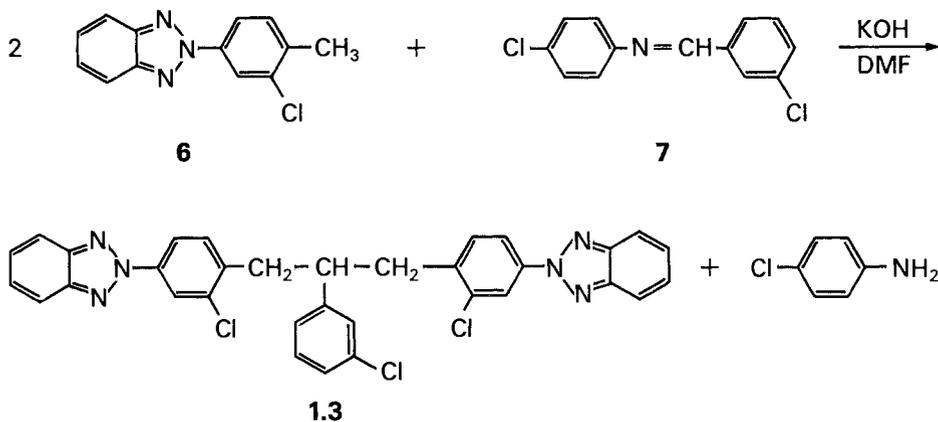


In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, unter welchen Reaktionsbedingungen Triarylpropan-Verbindungen präparativ hergestellt werden können und somit die Nebenreaktion zur Hauptreaktion wird. Schliesslich soll abgeklärt werden, ob den Reaktionsprodukten die von *Merz & Pécorini* vermutete Struktur **4** oder die ebenfalls mögliche Struktur **5** zukommt.

1. 1,2,3-Triarylpropan-Verbindungen. – Zunächst wurde versucht, 2 Mol-Äquiv. 2-(*p*-Tolyl)-benzoxazol sowie 2 Mol-Äquiv. 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]-triazol mit 1 Mol-Äquiv. Benzalanilin unter verschiedenen, für die «Anil-Synthese» gebräuchlichen Reaktionsbedingungen umzusetzen. In allen Fällen wurden, neben nicht umgesetzten Edukten und Spuren von Oxydationsprodukten, lediglich die entsprechenden Stilben-Derivate erhalten.

Auf der Suche nach reaktionsfähigeren *p*-Tolyl-substituierten Heterocyclen erwies sich zunächst das 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-2*H*-benzotriazol (**6**) zur 1,2,3-Triarylpropan-Bildung als überraschend gut geeignet. So kann aus 2 Mol-Äquiv. **6** und 1 Mol-Äquiv. der *Schiffschen* Base **7** aus *m*-Chlorbenzaldehyd und *p*-Chloranilin in

Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid das 1,3-Di-[2-chlor-4-(2*H*-benzotriazol-2-yl)-phenyl]-2-(*m*-chlorphenyl)-propan (**1.3**) in guter Ausbeute gewonnen werden (s. *Vorschrift A*):



In ähnlicher Weise können auch 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-2*H*-naphtho[1,2-*d*]-triazol (s. *Vorschrift E* und Tab. 2), 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-benzoxazol (s. *Vorschrift F* und Tab. 3) und 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-4,5-diphenyl-oxazol (s. Tab. 4) mit *Schiffschen* Basen aus *p*-Chloranilin und Benzaldehyd oder *m*-Chlorbenzaldehyd in die entsprechenden 1,2,3-Triarylpropan-Verbindungen übergeführt werden. Dem Chlorsubstituenten in *o*-Stellung zur Methylgruppe scheint somit zur 1,2,3-Triarylpropan-Bildung zunächst eine entscheidende Bedeutung zuzukommen.

Verwendet man jedoch *Schiffsche* Basen aus *p*-Chloranilin und Methoxy-substituierten Benzaldehyden, so reicht der Chlor-Substituent in *o*-Stellung zur Methylgruppe für die 1,2,3-Triarylpropan-Bildung allein nicht aus. Eine Reaktion im gewünschten Sinne tritt in diesem Fall erst dann ein, wenn man in Abwesenheit von Licht arbeitet. Durch sorgfältige Verdunkelung des Reaktionsgefäßes gelingt die 1,2,3-Triarylpropan-Synthese auch mit *Schiffschen* Basen aus *p*-Chloranilin und einigen heterocyclischen Aldehyden (s. *Vorschriften B* und *C*).

2. Sicherstellung der 1,2,3-Triarylpropan-Struktur. – Um zu einer eindeutigen Interpretation der instrumentalanalytischen Ergebnisse zu gelangen, erscheint es angezeigt, die Untersuchungen an einer einfachen Modellschubstanz unter Weglassung der heterocyclischen Reste durchzuführen.

Bei der einfachsten Ausgangsverbindung, dem *o*-Chlortoluol, ist die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe zur 1,2,3-Triarylpropan-Bildung nicht ausreichend. Von den untersuchten Dichlortoluolen (s. Tab. 1) eignet sich lediglich das 2,5-Dichlortoluol (**8**), während mit 2,4-Dichlortoluol die entsprechenden Stilbene, und mit 2,6-Dichlortoluol die Additionsprodukte an die *Schiffschen* Basen erhalten wurden.

Aus 2 mol **8** und 1 mol der *Schiffschen* Base **9** aus *p*-Chloranilin und Benzaldehyd erhält man in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid bei Abwesenheit von Licht das 1,3-Di-(2,5-dichlorphenyl)-2-phenylpropan (**5.1**) (s. *Vorschrift G*):

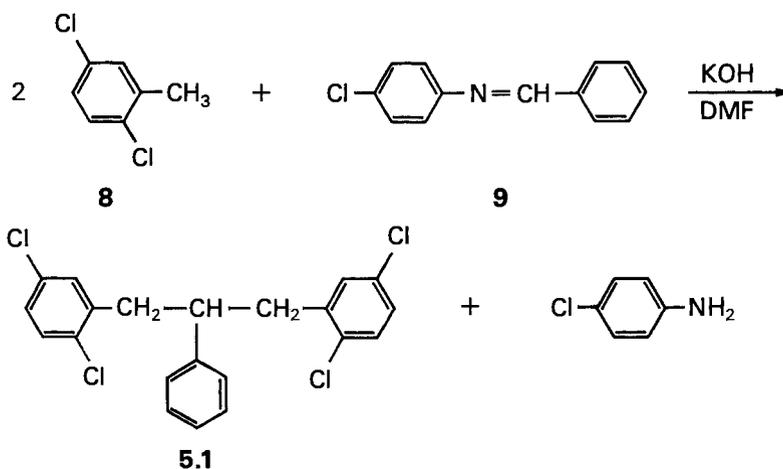
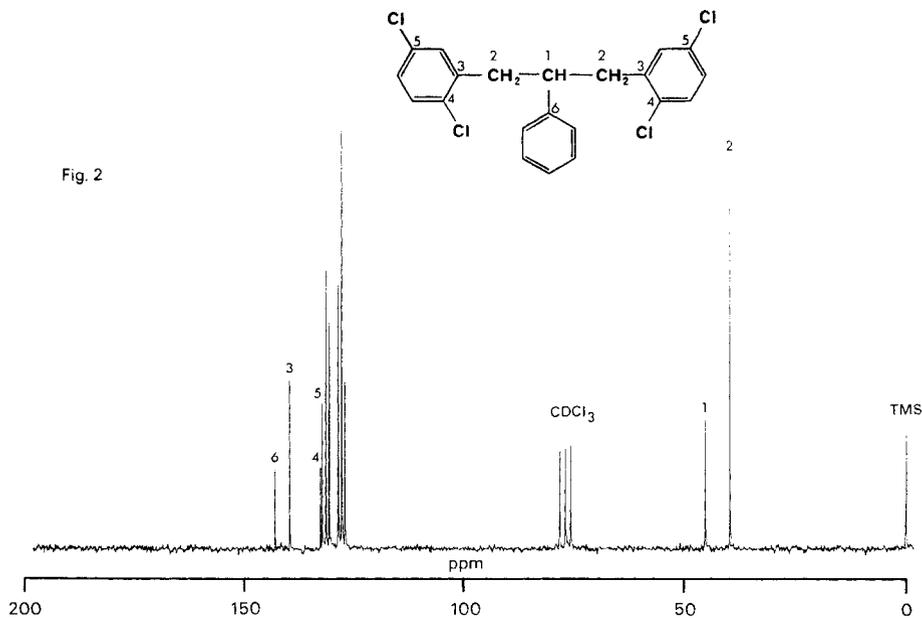
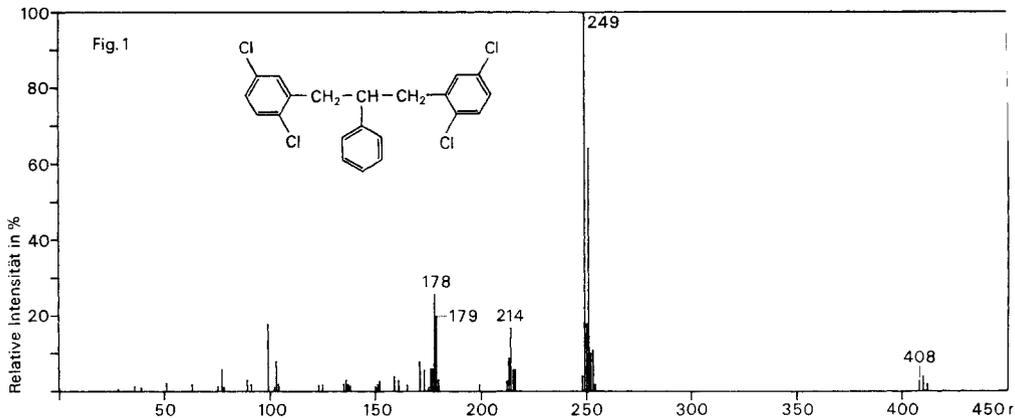
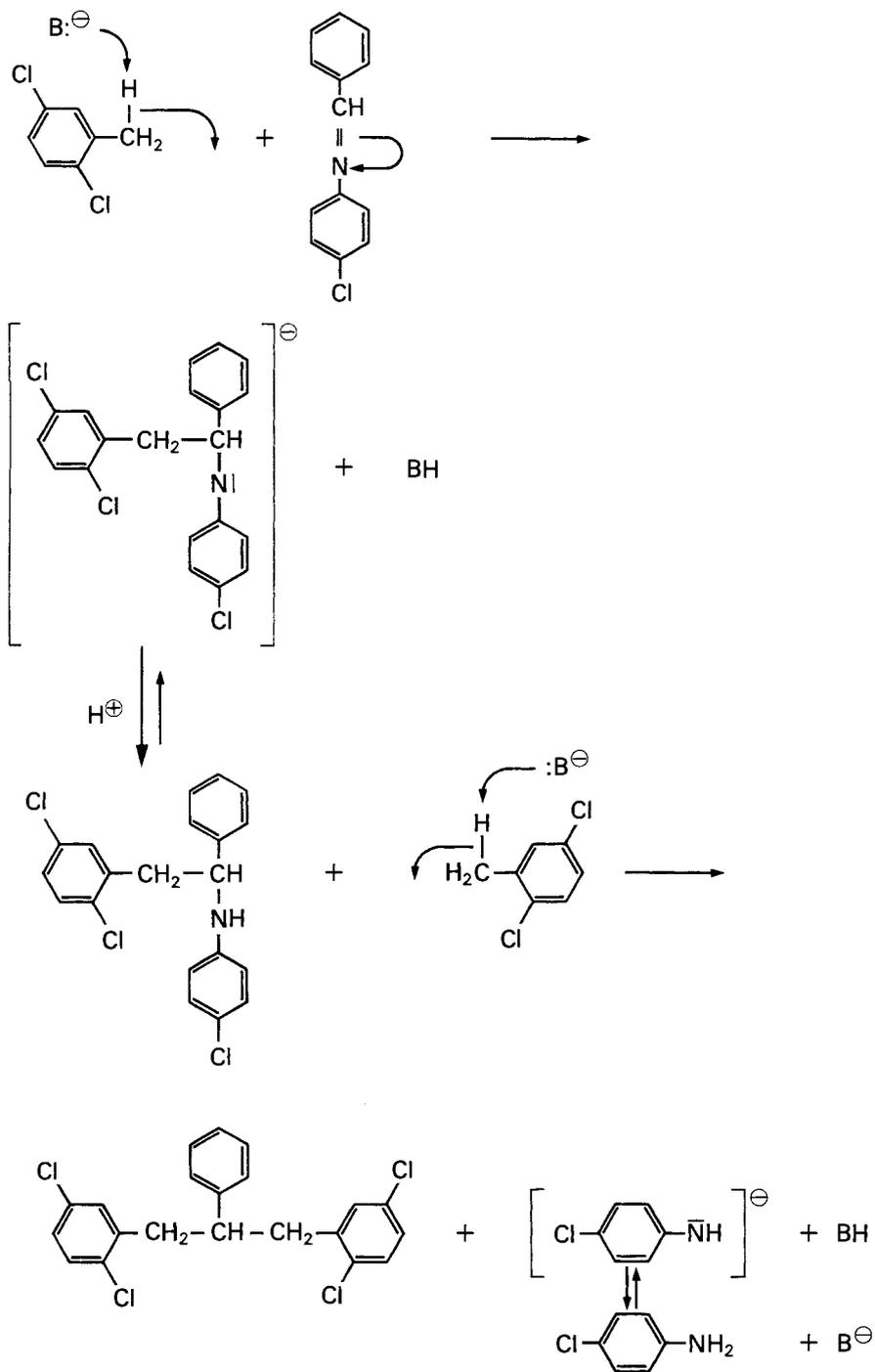


Tabelle 1. Umsetzungsprodukte von Dichlortoluolen mit der Schiff'schen Base aus p-Chloranilin und Benzaldehyd

| Mol | Dichlortoluol | Schiff'sche Base | Produkte | s. Tab. |
|----------|---------------|------------------|----------|---------|
| 1 oder 2 | | | | 7 |
| 1 | | | | 6 |
| 2 | | | | 5 |
| 1 oder 2 | | | | 8 |

Die Struktur der Verbindung **5.1** ist sichergestellt durch die Elementaranalyse (s. Tab. 5), das Massenspektrum mit dem Molekular-Ion 408 (s. Fig. 1) und durch ^{13}C -NMR.-Spektren (s. Fig. 2 und 3). Während das ^1H -NMR.-Spektrum keine eindeutige Interpretation der aliphatischen Protonen-Signale zulässt, zeigt das Protonen-





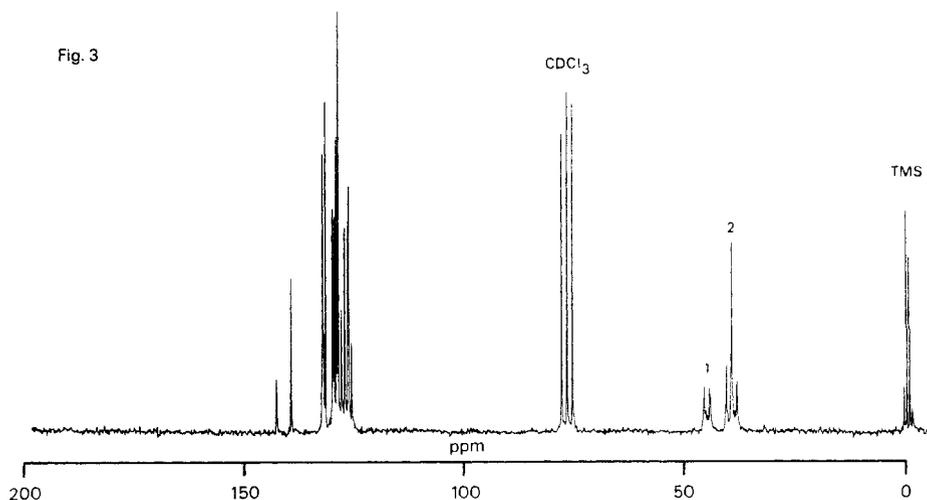


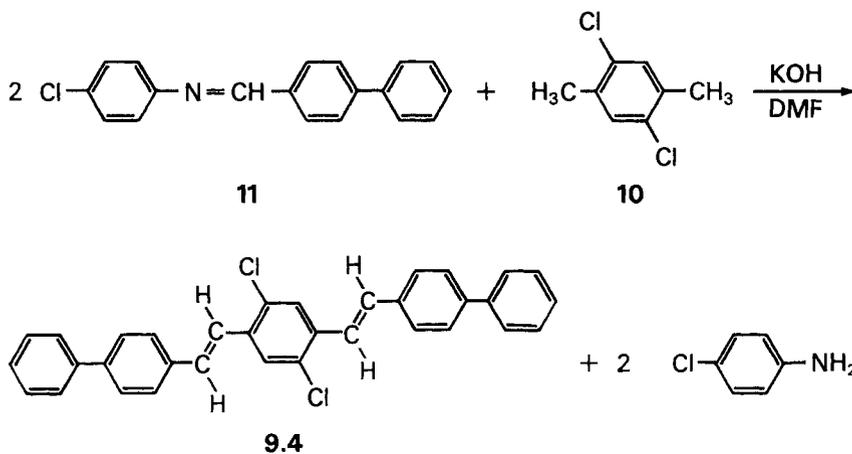
Fig. 3. «Off-resonance»-entkoppeltes ^{13}C -NMR.-Spektrum von **5.1**

entkoppelte ^{13}C -NMR.-Spektrum (s. Fig. 2) ein Signal bei 45,44 ppm für das tertiäre C-Atom und nur *ein* Signal bei 39,86 ppm für die beiden sekundären C-Atome. Damit ist die 1,1,3-Triarylpropan-Struktur **5** ausgeschlossen. Der symmetrische Aufbau der Molekel geht ferner aus den Signalen der aromatischen Kohlenstoff-Atome C(3) (139,40 ppm), C(4) (132,49 ppm), C(5) (132,10 ppm) und C(6) (142,68 ppm) hervor. Das «Off-resonance»-entkoppelte ^{13}C -NMR.-Spektrum (s. Fig. 3) zeigt ein Dublett am C(1) und ein Triplett am C(2).

Zum Reaktionsverlauf der 1,2,3-Triarylpropan-Bildung. Für die 1,2,3-Triarylpropan-Bildung erscheint unter Annahme eines ionischen Verlaufs folgender Weg als wahrscheinlich: Als einleitender Schritt erfolgt eine Deprotonierung der Methylgruppe am aromatischen System mit nachfolgender Anlagerung des gebildeten Carbanions an die *Schiffsche* Base. An das so erhaltene Additionsprodukt lagert sich im Sinne eines $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ein zweites Carbanion unter Eliminierung von *p*-Chloranilin an. (s. Reaktionsschema auf Seite 807).

Entscheidend für den geschilderten Reaktionsverlauf bleibt, dass das primäre Additionsprodukt keine Protonenverschiebung vom Kohlenstoff- zum Stickstoffatom erfährt.

3. 1,4-Distyryl-2,5-dichlor-benzol-Derivate. – Während mit 2,5-Dichlor-toluol 1,2,3-Triarylpropan-Verbindungen herstellbar sind, entstehen aus 2,5-Dichlor-*p*-xylol (**10**) zur Hauptsache 1,4-Distyryl-2,5-dichlor-benzol-Derivate. Aus 1 Mol-Äquiv. **10** und 2 Mol-Äquiv. der *Schiffschen* Base **11** aus Biphenyl-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin erhält man in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid das 1,4-Di-(4-phenylstyryl)-2,5-dichlor-benzol (**9.4**) in guter Ausbeute (s. *Vorschrift Q*):



Da 1,4-Distyryl-2,5-dichlor-benzol-Derivate als optische Aufheller bekannt sind [4], interessiert ein Vergleich der Fluoreszenzeigenschaften des 1,4-Distyrylbenzols mit denen chlorsubstituierter Analoga. In Fig. 4 sind die in Dimethylformamid auf-

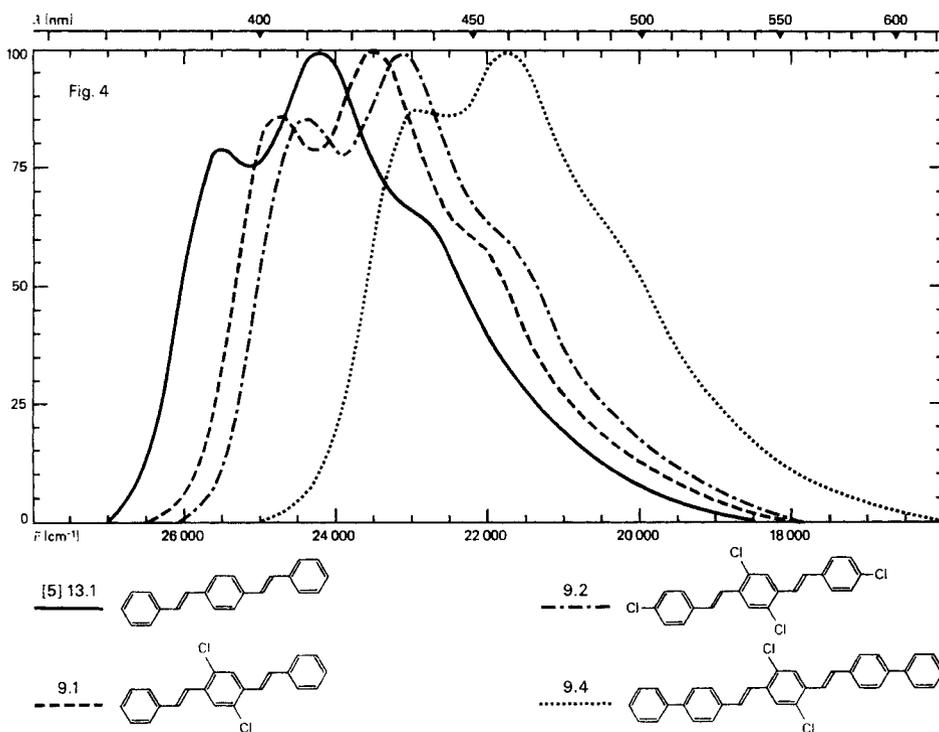


Fig. 4. Fluoreszenzspektren (in Dimethylformamid) des 1,4-Distyrylbenzols und einiger chlorsubstituierter Analoga

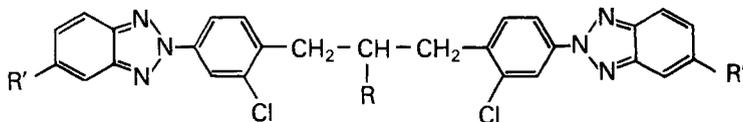
genommenen, normierten Fluoreszenzspektren einiger dieser Verbindungen wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist. Man ersieht, dass durch Einführung von Chlorsubstituenten die Fluoreszenz-Banden nach längeren Wellen verschoben werden.

Tabellarische Übersicht der dargestellten Verbindungen

In den Tabellen 1 bis 9 bedeuten:

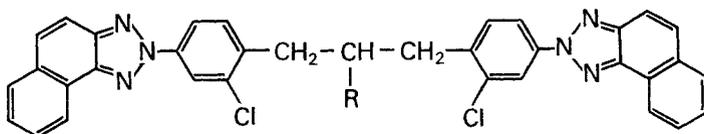
| | | |
|-------------|---|---|
| Spalte I | obere Zeile: Formel-Nummer untere Zeile: Herstellungsvorschrift | |
| Spalte II | Variable Strukturelemente | |
| Spalte III | obere Zeile: Rohausbeute in % untere Zeile: Ausbeute an analysenreiner Verbindung in % | |
| Spalte IV | obere Zeile: Farbe des reinen Reaktionsproduktes bezeichnet mit folgenden Zahlen: 1 farblos 2 nahezu farblos 3 blassgrün 4 blass grünstichig-gelb 5 hell grünstichig-gelb untere Zeile: Kristallform des Reaktionsproduktes, bezeichnet mit folgenden Buchstaben: B Blättchen K feine Kristalle | 6 grünstichig-gelb 7 blassgelb 8 hellgelb 9 gelb N Nadelchen S Spiesse |
| Spalte V | obere Zeile: Smp. (unkorr.) in °C untere Zeile: Umkristallisationsmedium, mittels folgender Zahlen bezeichnet: 1 Methanol 2 Äthanol 3 2-Propanol 4 Dioxan | 5 Toluol 6 Xylol 7 o-Dichlorbenzol |
| 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. 1,3-Di-[2-chlor-4-(2H-benzotriazol-2-yl)-phenyl]-2-aryl-propan-Derivate



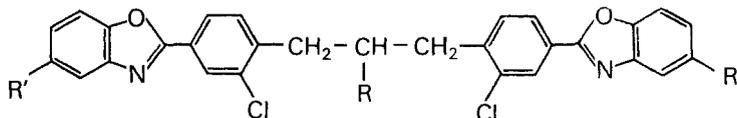
| I | II | | III | IV | V | VI |
|-----------|--|------------------|--------------|--------|------------------|--|
| | R | R' | | | | |
| 1.1 A | C ₆ H ₅ | H | 89,5 68,4 | 3 N | 264–265 6 | C ₃₃ H ₂₄ Cl ₂ N ₆ (575,50) C 68,87 H 4,20 N 14,60 C 69,17 H 4,24 N 14,63 |
| 1.2 B | <i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl | H | 78,8 36,1 | 7 K | 196,5–197 5 | C ₃₃ H ₂₃ Cl ₃ N ₆ (609,95) C 64,98 H 3,80 N 13,78 C 64,76 H 3,86 N 13,99 |
| 1.3 A | <i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl | H | 93,4 79,6 | 1 N | 256–257 6 | C ₃₃ H ₂₃ Cl ₃ N ₆ (609,95) C 64,98 H 3,80 N 13,78 C 65,15 H 3,91 N 13,74 |
| 1.4 B | <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl | H | 83,6 72,2 | 4 K | 249–250 6/5 | C ₃₃ H ₂₃ Cl ₃ N ₆ (609,95) C 64,98 H 3,80 N 13,78 C 65,02 H 3,92 N 13,86 |
| 1.5 B | 3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂ | H | 71,4 45,0 | 8 K | 210–211 4+2 | C ₃₃ H ₂₂ Cl ₄ N ₆ (644,39) C 61,51 H 3,44 N 13,04 C 61,34 H 3,59 N 13,08 |
| 1.6 B | <i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ | H | 79,3 67,7 | 7 N | 234–235 5 | C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₆ O (605,53) C 67,44 H 4,33 N 13,88 C 67,64 H 4,57 N 13,63 |
| 1.7 B | <i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ | H | 86,0 64,4 | 2 N | 228–229 5 | C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₆ O (605,53) C 67,44 H 4,33 N 13,88 C 67,36 H 4,39 N 13,73 |
| 1.8 B | <i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃ | H | 86,0 49,6 | 7 N | 192,5–193 5+2 | C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₆ O (605,53) C 67,44 H 4,33 N 13,88 C 67,46 H 4,21 N 13,83 |
| 1.9 B | 3,5-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂ | H | 78,7 45,6 | 7 N | 178–178,5 5 | C ₃₅ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ O ₂ (633,55) C 66,14 H 4,44 N 13,22 C 66,00 H 4,53 N 13,33 |
| 1.10 B | Pyridyl-(3) | H | 91,2 71,2 | 3 N | 301–302 7 | C ₃₂ H ₂₃ Cl ₂ N ₇ (576,49) C 66,67 H 4,02 N 17,01 C 66,43 H 4,05 N 17,00 |
| 1.11 B | Thienyl-(2) | H | 79,3 62,1 | 8 N | 281–282 6 | C ₃₁ H ₂₂ Cl ₂ N ₆ S (581,52) C 64,03 H 3,81 N 14,45 C 63,97 H 3,96 N 14,58 |
| 1.12 C | | H | 82,5 53,0 | 5 N | 179,5–180 5 | C ₃₅ H ₂₅ Cl ₂ N ₉ (642,55) C 65,42 H 3,92 N 19,62 C 65,41 H 3,97 N 19,79 |
| 1.13 D | <i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl | OCH ₃ | 59,8 41,7 | 8 N | 197–197,5 5+1 | C ₃₅ H ₂₇ Cl ₃ N ₆ O ₂ (670,00) C 62,74 H 4,06 N 12,54 C 62,57 H 4,11 N 12,42 |

Tabelle 2. 1,3-Di-[2-chlor-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-phenyl]-2-phenyl-propan-Derivate



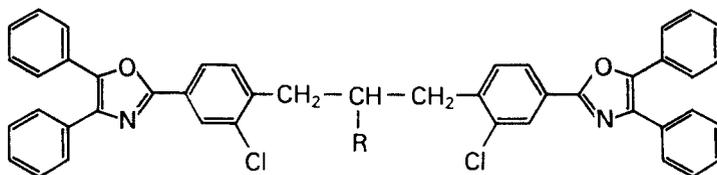
| I | II R | III | IV | V | VI |
|-----|---|--------------|--------|--------------------|---|
| 2.1 | | | | | C ₄₁ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ (675,62) |
| E | C ₆ H ₅ | 71,1 53,3 | 4 K | 287-288 6 | C 72,89 H 4,18 N 12,44 C 72,93 H 4,29 N 12,39 |
| 2.2 | | | | | C ₄₁ H ₂₇ Cl ₃ N ₆ (710,07) |
| E | <i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl | 64,1 39,4 | 4 K | 284-285 6 | C 69,35 H 3,83 N 11,84 C 69,40 H 4,03 N 11,85 |
| 2.3 | | | | | C ₄₁ H ₂₇ Cl ₃ N ₆ (710,07) |
| E | <i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl | 64,8 42,0 | 7 N | 284-285 6 | C 69,35 H 3,83 N 11,84 C 69,50 H 3,93 N 11,81 |
| 2.4 | | | | | C ₄₁ H ₂₇ Cl ₃ N ₆ (710,07) |
| E | <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl | 67,6 36,6 | 4 K | 260-261 6/5 | C 69,35 H 3,83 N 11,84 C 69,23 H 3,90 N 11,84 |
| 2.5 | | | | | C ₄₁ H ₂₆ Cl ₄ N ₆ (744,51) |
| F | 3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂ | 71,2 43,0 | 7 K | 247,5-248,5 5+1 | C 66,14 H 3,52 N 11,29 C 66,39 H 3,64 N 11,31 |

Tabelle 3. 1,3-Di-[2-chlor-4-(benzoxazol-2-yl)-phenyl]-2-phenyl-propan-Derivate



| I | II R | III | IV | V | VI |
|-----|--|------------------------------|--------|------------------|--|
| 3.1 | | | | | C ₃₅ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ (575,50) |
| F | C ₆ H ₅ | H 15,6 13,0 | 1 N | 260-261 5 | C 73,05 H 4,20 N 4,87 C 73,18 H 4,32 N 4,67 |
| 3.2 | | | | | C ₃₅ H ₂₃ Cl ₃ N ₂ O ₂ (609,94) |
| F | <i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl | H 41,0 30,4 | 1 N | 247-248 5 | C 68,92 H 3,80 N 4,59 C 69,09 H 3,93 N 4,57 |
| 3.3 | | | | | C ₃₅ H ₂₃ Cl ₃ N ₂ O ₂ (609,94) |
| F | <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl | H 11,5 6,6 | 2 K | 238-239 5+2 | C 68,92 H 3,80 N 4,59 C 69,17 H 3,99 N 4,62 |
| 3.4 | | | | | C ₄₃ H ₄₀ Cl ₂ N ₂ O ₂ (687,71) |
| A | C ₆ H ₅ | <i>t</i> -Bu 36,4 16,0 | 1 N | 195-195,5 5+1 | C 75,10 H 5,86 N 4,07 C 75,06 H 5,87 N 3,99 |

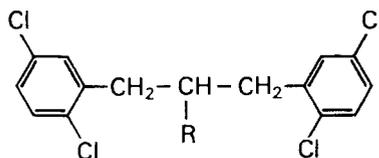
Tabelle 4. 1,3-Di-[2-chlor-4-(4,5-diphenyl-oxazol-2-yl)-phenyl]-2-phenyl-propan-Derivate



| I | II R | III | IV | V | VI |
|----------|--|--------------|--------|------------------|--|
| 4.1 E | C ₆ H ₅ | 44,9 15,4 | 8 K | 126,5-127 5+2 | C ₅₁ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ (779,77) C 78,56 H 4,65 N 3,59 C 78,60 H 4,73 N 3,74 |
| 4.2 E | <i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl | 56,5 26,2 | 9 N | 140-140,5 4+2 | C ₅₁ H ₃₅ Cl ₃ N ₂ O ₂ (814,21) C 75,23 H 4,33 N 3,44 C 75,33 H 4,42 N 3,36 |
| 4.3 D | <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl | 55,3 16,0 | 6 K | 134,5-135 5+2 | C ₅₁ H ₃₅ Cl ₃ N ₂ O ₂ (814,21) C 75,23 H 4,33 N 3,44 C 75,43 H 4,47 N 3,57 |

Tabelle 5.

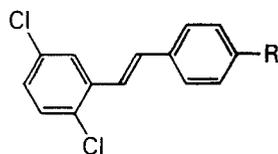
1,3-Di-(2,5-dichlorphenyl)-2-aryl-propan-Derivate



| I | II R | III | IV | V | VI |
|----------|--|--------------|----------|----------------|--|
| 5.1 G | C ₆ H ₅ | 67,1 50,0 | 1 S+N | 147,5-148 3 | C ₂₁ H ₁₆ Cl ₄ (410,17) C 61,49 H 3,93 Cl 34,57 C 61,28 H 3,82 Cl 34,52 |
| 5.2 G | <i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl | 45,0 37,5 | 2 S+N | 128-128,5 2 | C ₂₁ H ₁₅ Cl ₅ (444,62) C 56,73 H 3,40 Cl 39,87 C 56,58 H 3,39 Cl 39,77 |
| 5.3 G | <i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl | 35,9 23,6 | 1 S | 127-127,5 2 | C ₂₁ H ₁₅ Cl ₅ (444,62) C 56,73 H 3,40 Cl 39,87 C 56,48 H 3,53 Cl 39,83 |
| 5.4 G | <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl | 54,0 42,7 | 1 S+N | 133,5-134 2 | C ₂₁ H ₁₅ Cl ₅ (444,62) C 56,73 H 3,40 Cl 39,87 C 56,68 H 3,38 Cl 39,70 |
| 5.5 G | Pyridyl-(3) | 53,5 47,4 | 1 N | 169-169,5 2 | C ₂₀ H ₁₅ Cl ₄ N (411,16) C 58,43 H 3,68 N 3,41 C 58,22 H 3,80 N 3,64 |
| 5.6 G | Thienyl-(2) | 29,8 18,0 | 2 K | 150-150,5 2 | C ₁₉ H ₁₄ Cl ₄ S (416,19) C 54,83 H 3,39 S 7,70 C 54,87 H 3,53 S 7,72 |

Tabelle 6.

2,5-Dichlorstilben-Derivate

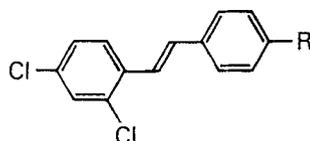


| I | II R | III | IV | V | VI |
|-----|-------------------------------|--------------|--------|----------------------------|--|
| 6.1 | | | | | C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ (249,14) |
| H | H | 42,2 37,2 | 1 B | 48-48,5 ¹⁾ 3 | C 67,49 H 4,05 Cl 28,46 C 67,29 H 4,21 Cl 28,69 |
| 6.2 | | | | | C ₁₄ H ₉ Cl ₃ (283,59) |
| H | Cl | 45,0 23,0 | 2 N | 95,5-96 2 | C 59,30 H 3,20 Cl 37,51 C 59,44 H 3,34 Cl 37,38 |
| 6.3 | | | | | C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O (279,17) |
| H | OCH ₃ | 54,0 23,5 | 1 B | 59-59,5 3 | C 64,54 H 4,33 Cl 25,40 C 64,34 H 4,41 Cl 25,52 |
| 6.4 | | | | | C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ (325,24) |
| J | C ₆ H ₅ | 60,0 53,1 | 1 N | 137-137,5 5+2 | C 73,86 H 4,34 Cl 21,80 C 73,97 H 4,29 Cl 21,68 |

1) Smp. 62° [6].

Tabelle 7.

2,4-Dichlorstilben-Derivate

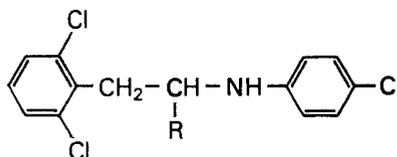


| I | II R | III | IV | V | VI |
|----------|-------------------------------|--------------|----------|-----------------------|--|
| 7.1 | | 24,9 (37,8) | | 77-77,5 ²⁾ | C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ (249,14) |
| L (E) | H | 17,0 (18,3) | 1 N | (77-77,5) 2 | C 67,49 H 4,05 Cl 28,46 C 67,57 H 4,04 Cl 28,45 |
| 7.2 | | | | | C ₁₄ H ₉ Cl ₃ (283,59) |
| K | Cl | 51,1 23,8 | 1 B | 76,5-77 2 | C 59,30 H 3,20 Cl 37,51 C 59,23 H 3,33 Cl 37,72 |
| 7.3 | | | | | C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O (279,17) |
| L | OCH ₃ | 38,7 28,0 | 8 N | 91-91,5 2 | C 64,54 H 4,33 Cl 25,40 C 64,45 H 4,45 Cl 25,48 |
| 7.4 | | | | | C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ (325,24) |
| J | C ₆ H ₅ | 65,4 47,0 | 7 N+S | 157-157,5 5 | C 73,86 H 4,34 Cl 21,80 C 73,89 H 4,43 Cl 21,54 |

2) Smp. 71° [7], 76° [8], 78° [9], 79-80° [6].

Tabelle 8.

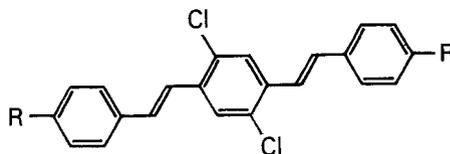
N-[1-Aryl-2-(2,6-dichlorphenyl)-äthyl]-*p*-chloranilin-Derivate



| I | II R | III | IV | V | VI |
|-----------------|--|----------------------------|--------|-------------------------------|---|
| 8.1 M (O) | C ₆ H ₅ | 60,0 (42,5) 55,5 (23,9) | 1 N | 135-135,5 (137,5-138) 2 | C ₂₀ H ₁₆ Cl ₃ N (376,71) C 63,77 H 4,28 Cl 28,23 N 3,72 C 63,60 H 4,34 Cl 28,38 N 3,89 |
| 8.2 N (O) | <i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl | 36,0 (23,1) 29,2 (18,8) | 2 B | 154,5-155 (155,5-156) 2 | C ₂₀ H ₁₅ Cl ₄ N (411,16) C 58,43 H 3,68 Cl 34,49 N 3,41 C 58,58 H 3,73 Cl 34,21 N 3,51 |
| 8.3 N (O) | <i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl | 17,6 (47,4) 13,2 (21,9) | 1 N | 123,5-124 (124-124,5) 2 | C ₂₀ H ₁₅ Cl ₄ N (411,16) C 58,43 H 3,68 Cl 34,49 N 3,41 C 58,44 H 3,74 Cl 34,37 N 3,43 |
| 8.4 M (O) | Pyridyl-(3) | 63,6 (18,4) 50,1 (17,9) | 1 N | 141,5-142 (140,5-141) 2 | C ₁₉ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ (377,70) C 60,42 H 4,00 Cl 28,16 N 7,42 C 60,35 H 4,14 Cl 28,02 N 7,47 |

Tabelle 9.

1,4-Distyryl-2,5-dichlor-benzol-Derivate



| I | II R | III | IV | V | VI | VII | | VIII |
|----------|-------------------------------|--------------|----------|------------------------------|---|-----------|--------------------------|------------|
| | | | | | | λ | $\epsilon \cdot 10^{-4}$ | |
| 9.1 Q | H | 59,3 27,4 | 5 N | 201-202 ³⁾ 5+2 | C ₂₂ H ₁₆ Cl ₂ (351,28) C 75,22 H 4,59 Cl 20,19 C 75,33 H 4,79 Cl 20,09 | 362 | 4,90 | 406 426 |
| 9.2 R | Cl | 44,0 33,3 | 5 N | 243-244 5 | C ₂₂ H ₁₄ Cl ₄ (420,17) C 62,89 H 3,36 Cl 33,75 C 63,03 H 3,52 Cl 33,65 | 366 | 5,50 | 410 433 |
| 9.3 R | OCH ₃ | 62,2 26,8 | 6 N+S | 194-194,5 5 | C ₂₄ H ₂₀ Cl ₂ O ₂ (411,33) C 70,08 H 4,90 Cl 17,24 C 70,18 H 5,16 Cl 17,35 | 378 | 5,50 | 459 |
| 9.4 Q | C ₆ H ₅ | 89,0 71,0 | 6 N | 320-321 6 | C ₃₄ H ₂₄ Cl ₂ (503,47) C 81,11 H 4,81 Cl 14,08 C 80,93 H 4,92 Cl 14,21 | 385 | 7,20 | 433 460 |

3) Smp. 207-209° [4a], 205-207° [4b].

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Smp. (nicht korrigiert) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die Absorptionsspektren 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-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 Bleicherde *Tonsil optimum* NFF und als Aktivkohle Norit eingesetzt.

Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung (unter Leitung von Herrn Dr. W. Padowetz), die Instrumentalanalysen, Elektronenspektren sowie die Fluoreszenzspektren in der physikalischen Abteilung (unter Leitung der Herren Dres. H. Fuhrev, H. Hürzeler und H.-R. Stadelmann) der Ciba-Geigy AG, Werk Klybeck, durchgeführt bzw. aufgenommen.

Mit den *Herstellungsvorschriften A bis Q* werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften dargestellten Verbindungen s. Tab. 1 bis 9. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Die Rohprodukte wurden zwei bis dreimal umkristallisiert.

1. 1, 2, 3-Triarylpropan-Derivate

Vorschrift A: – 1,3-Di-[2-chlor-4-(2H-benzotriazol-2-yl)-phenyl]-2-(m-chlorphenyl)-propan (**1.3**). 6,09 g (0,025 mol) 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-2H-benzotriazol [10], 3,13 g (0,0125 mol) der Schiffschen Base aus *m*-Chlorbenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 6,25 g ($\sim 0,1$ mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei allmählich von beige über braun nach dunkelviolett. Man rührt 90 Min. bei 40–45°, gibt danach 400 ml Methanol zu und kühlt auf –10° ab. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 200 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 7,1 g (93,4% d.Th.) Verbindung **1.3** als hell-beiges Pulver vom Smp. 253–254°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 6,05 g (79,6%) farblose, glänzende Nadelchen vom Smp. 256–257°. Analytische Daten: s. Tab. 1. UV. (Dimethylformamid): λ_{\max} 313 (ϵ 58000) und 319 (ϵ 56600). MS.: 608 (M^+).

Vorschrift B: – 1,3-Di-[2-chlor-4-(2H-benzotriazol-2-yl)-phenyl]-2-(3-pyridyl)-propan (**1.10**). 4,87 g (0,02 mol) 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-2H-benzotriazol [10] und 2,17 g (0,01 mol) der Schiffschen Base aus Pyridin-3-carbaldehyd und *p*-Chloranilin werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt. Nun wird das Reaktionsgefäß sorgfältig verdunkelt. Man gibt darauf 5,0 g ($\sim 0,08$ mol) Kaliumhydroxidpulver zu, erwärmt das Gemisch im Verlaufe von 30 Min. auf 40° und rührt 2 Std. bei 40–45° nach. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 5,2 g (91,2%) Verbindung **1.10** als blass grünlich-gelbes Pulver vom Smp. 296–297°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde): 4,1 g (71,2%) blassgrüne, feine Nadelchen vom Smp. 301–302°. Analytische Daten: s. Tab. 1.

Vorschrift C: – 1,3-Di-[2-chlor-4-(2H-benzotriazol-2-yl)-phenyl]-2-(2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-propan (**1.12**). 4,87 g (0,02 mol) 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-2H-benzotriazol [10] und 2,83 g (0,01 mol) der Schiffschen Base aus 2-Phenyl-4-formyl-2H-1,2,3-triazol und *p*-Chloranilin [11] werden in 120 ml Dimethylformamid bei 20° verrührt. Nach Verdunkelung des Reaktionsgefäßes gibt man 5,0 g ($\sim 0,08$ mol) Kaliumhydroxidpulver zu und rührt 2 Std. bei 20–25° nach. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 5,3 g (82,5%) Verbindung **1.12** als beiges Pulver vom Smp. 169,5–170°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 3,4 g (53,0%) helle, grünlich-gelbe, feine Nadelchen vom Smp. 179,5–180°. Analytische Daten: s. Tab. 1.

Vorschrift D: – 1,3-Di-[2-chlor-4-(5-methoxy-2H-benzotriazol-2-yl)-phenyl]-2-(m-chlorphenyl)-propan (**1.13**). 5,47 g (0,02 mol) 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-5-methoxy-2H-benzotriazol [10] und 2,50 g (0,01 mol) der Schiffschen Base aus *m*-Chlorbenzaldehyd und *p*-Chloranilin werden in 120 ml Dimethylformamid verrührt. Nach Verdunkelung des Reaktionsgefäßes werden 5,0 g ($\sim 0,08$ mol) Kaliumhydroxidpulver zugegeben, das Gemisch im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und 1 Std. bei 60–65° nachgerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 4,0 g (59,8%)

Verbindung **1.13** als braunstichig-gelbes Pulver vom Smp. 186,5–187°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol/Methanol (Bleicherde): 2,79 g (41,7%) hellgelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 197–197,5°. Analytische Daten: s. Tab. 1.

Vorschrift E: – 1,3-Di-[2-chlor-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-phenyl]-2-phenyl-propan (**2.1**). 5,87 g (0,02 mol) 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-2H-naphtho[1,2-d]triazol [12], 2,16 g (0,01 mol) der Schiffschen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 5,0 g (~0,08 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*: 4,8 g (71,1%) Verbindung **2.1** als braunstichig-gelbes Pulver vom Smp. 275–277°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,6 g (53,3%) blass grünstichig-gelbe, feine Kristalle vom Smp. 287–288°. Analytische Daten: s. Tab. 2. UV. (Dimethylformamid): λ_{\max} 342, 350, 359 (ϵ 30400, 26000, 30000).

Vorschrift F: – 1,3-Di-[2-chlor-4-(benzoxazol-2-yl)-phenyl]-2-(*m*-chlorphenyl)-propan (**3.2**). 4,87 g (0,02 mol) 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-benzoxazol [13], 2,50 g (0,01 mol) der Schiffschen Base aus *m*-Chlorbenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 5,0 g (~0,08 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*: 2,5 g (41,0%) Verbindung **3.2** als farblose Kristalle vom Smp. 244,5–245,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 1,85 g (30,4%) farblose, verfilzte Nadelchen vom Smp. 247–248°. Analytische Daten: s. Tab. 3. UV. (Dimethylformamid): λ_{\max} 298, 307, 322 (ϵ 54200, 59600, 36400).

Vorschrift G: – 1,3-Di-(2,5-dichlorphenyl)-2-phenyl-propan (**5.1**). 6,44 g (0,04 mol) 2,5-Dichlortoluol und 4,32 g (0,02 mol) der Schiffschen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt. Nach Verdunkelung des Reaktionsgefässes werden 10,0 g (~0,16 mol) Kaliumhydroxidpulver zugegeben, das Gemisch im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt und 4 Std. bei 40–45° nachgerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 5,5 g (67,1%) **5.1** als nahezu farbloses Pulver vom Smp. 145–145,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus 2-Propanol (Aktivkohle): 4,1 g (50,0%) farblose, glänzende Spiesse und Nadelchen vom Smp. 147,5–148°. Analytische Daten: s. Tab. 5.

2. Stilben-Derivate

Vorschrift H: – 2,5-Dichlorstilben (**6.1**). 6,44 g (0,04 mol) 2,5-Dichlortoluol, 8,63 g (0,04 mol) der Schiffschen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 10,0 g (~0,16 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt und 4 Std. bei 40–45° nachgerührt. Man kühlt darauf auf RT. ab, gibt nacheinander 320 ml Methanol und 60 ml Wasser zu und kühlt weiter bis auf –15° ab. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 200 ml eines Gemisches aus 100 ml Methanol und 100 ml Wasser gewaschen und getrocknet: 4,2 g (42,2%) Verbindung **6.1** als hellbraunes Pulver vom Smp. 44,5–45°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus 2-Propanol (Aktivkohle): 3,7 g (37,2%) farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 48–48,5°. Analytische Daten: s. Tab. 6.

Vorschrift J: – 2,5-Dichlor-4'-phenyl-stilben (**6.4**). 6,44 g (0,04 mol) 2,5-Dichlortoluol, 11,67 g (0,04 mol) der Schiffschen Base aus Biphenyl-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin und 10,0 g (~0,16 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt und 1 Std. bei 40–45° nachgerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 7,8 g (60,0%) Verbindung **6.4** als farbloses Pulver vom Smp. 136–137°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol (Bleicherde): 6,9 g (53,1%) farblose, glänzende Nadelchen vom Smp. 137–137,5°. Analytische Daten: s. Tab. 6.

Vorschrift K: – 2,4,4'-Trichlorstilben (**7.2**). 6,44 g (0,04 mol) 2,4-Dichlortoluol, 10,0 g (0,04 mol) der Schiffschen Base aus *p*-Chlorbenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 10,0 g (~0,16 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 H*: 5,8 g (51,1%) Verbindung **7.2** als hellbraunes Pulver vom Smp. 65–65,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle): 2,7 g (23,8%) farblose, feine Blättchen vom Smp. 70–70,5°. Nach Sublimation i.HV. erhöht sich der Smp. auf 76,5–77°. Analytische Daten: s. Tab. 7.

Vorschrift L: – 2,4-Dichlor-4'-methoxy-stilben (**7.3**). 6,44 g (0,04 mol) 2,4-Dichlortoluol, 9,83 g (0,04 mol) der Schiffschen Base aus *p*-Methoxybenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 10,0 g (\sim 0,16 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*: 4,3 g (38,7%) Verbindung **7.3** als hellgelbes Pulver vom Smp. 87–88°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle): 3,1 g (28,0%) hellgelbe, glänzende Nadelchen vom Smp. 91–91,5°. Analytische Daten: s. Tab. 7.

3. N-(1,2-Diaryläthyl)-anilin-Derivate

Vorschrift M: – *N*-[1-Phenyl-2-(2,6-dichlorphenyl)-äthyl]-*p*-chloranilin (**8.1**). 8,05 g (0,05 mol) 2,6-Dichlortoluol, 10,78 g (0,05 mol) der Schiffschen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 3,12 g (\sim 0,05 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid während 30 Min. bei 18–22° verrührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift H*: 11,3 g (60,0%) Verbindung **8.1** als nahezu farbloses Pulver vom Smp. 134–134,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle): 10,45 g (55,5%) farblose, verfilzte Nadelchen vom Smp. 135–135,5°. Analytische Daten: s. Tab. 8.

Vorschrift N: – *N*-[1-(*o*-Chlorphenyl)-2-(2,6-dichlorphenyl)-äthyl]-*p*-chloranilin (**8.2**). 4,02 g (0,025 mol) 2,6-Dichlortoluol, 6,25 g (0,025 mol) der Schiffschen Base aus *o*-Chlorbenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 6,25 g (\sim 0,1 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid während 20 Std. bei 25–30° verrührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift H*: 3,7 g (36,0%) Verbindung **8.2** als gelbes Pulver vom Smp. 147–148°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle): 3,0 g (29,2%) nahezu farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 154,5–155°. Analytische Daten: s. Tab. 8.

Vorschrift O: – *N*-[1-Phenyl-2-(2,6-dichlorphenyl)-äthyl]-*p*-chloranilin (**8.1**). 6,44 g (0,04 mol) 2,6-Dichlortoluol, 4,31 g (0,02 mol) der Schiffschen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 10,0 g (\sim 0,16 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid während 4 Std. bei 20–25° verrührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift H*: 3,2 g (42,5%) Verbindung **8.1** als nahezu farbloses Pulver vom Smp. 130–130,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle): 1,8 g (23,9%) farblose Nadelchen vom Smp. 137,5–138°. Analyse stimmend.

Vorschrift P: – *N*-[1-Phenyl-2-(2,6-dichlorphenyl)-äthyl]-*p*-chloranilin (**8.1**). 8,05 g (0,05 mol) 2,6-Dichlortoluol, 10,78 g (0,05 mol) der Schiffschen Base aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 11,22 g (0,1 mol) Kalium-*t*-butylat werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt und 1 Std. bei 40–45° nachgerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift H*: 9,2 g (48,8%) Verbindung **8.1** als beiges Pulver vom Smp. 113–114°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle): 3,1 g (16,4%) farblose Nadelchen vom Smp. 135,5°. Analyse stimmend.

4. Distyrylbenzol-Derivate

Vorschrift Q: – 1,4-Di-(4-phenylstyryl)-2,5-dichlorbenzol (**9.4**). 3,50 g (0,02 mol) 2,5-Dichlor-*p*-xylol, 11,67 g (0,04 mol) der Schiffschen Base aus Biphenyl-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin und 10,0 g (\sim 0,16 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt und 1 Std. bei 40–45° nachgerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 8,9 g (89,0%) Verbindung **9.4** als gelbes Pulver vom Smp. 315–316°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 7,1 g (71,0%) grünstichig-gelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 320–321°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 9.

Vorschrift R: – 1,4-Di-(4-chlorstyryl)-2,5-dichlorbenzol (**9.2**). 3,50 g (0,02 mol) 2,5-Dichlor-*p*-xylol, 10,0 g (0,04 mol) der Schiffschen Base aus *p*-Chlorbenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 10,0 g (\sim 0,16 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und 1 Std. bei 60–65° nachgerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 3,7 g (44,0%) Verbindung **9.2** als gelbes Pulver vom Smp. 239–240°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 2,8 g (33,3%) helle, grünstichig-gelbe, glänzende Nadelchen vom Smp. 243–244°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 9.

5. Methylsubstituierte Zwischenprodukte

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

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

C₂₂H₁₆ClNO (345,83) Ber. C 76,41 H 4,66 N 4,05% Gef. C 76,27 H 4,67 N 4,18%

LITERATURVERZEICHNIS

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

83. Anil-Synthese

13. Mitteilung¹⁾

Über die Darstellung von cyansubstituierten Styryl- und Stilbenyl-Verbindungen

von **Vincenzo Coviello**²⁾ und **Adolf Emil Siegrist**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz)

(15. I. 76)

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

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

¹⁾ 12. Mitt. siehe [1].

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