

265. Anil-Synthese

14. Mitteilung¹⁾Über die Darstellung von heterocyclisch substituierten
Styryl-Derivaten des 2*H*-1,2,3-Triazols

von Adolf Emil Siegrist, Géza Kormány und Guglielmo Kabas

Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe und Chemikalien, Ciba-Geigy AG,
CH-4002 Basel

Herrn Dr. Reinhard Zweidler zum 65. Geburtstag gewidmet

(20. VIII. 76)

Preparation of heterocyclic substituted styryl derivatives of 2*H*-1,2,3-triazole. – *Zusammenfassung.* Anile aus 2-Phenyl-4-formyl-2*H*-1,2,3-triazolen und *o*- oder *p*-Chloranilin können mit *p*-tolyl-substituierten aromatischen Heterocyclen in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid bzw. Kalium-*t*-butylat in die entsprechenden heterocyclisch substituierten Styryl-Verbindungen übergeführt werden («Anil-Synthese»). Zur Erzielung guter Ausbeuten muss das Reaktionsgemisch anfänglich mit ultravioletterem Licht bestrahlt werden. Die Darstellung heterocyclisch substituierter 4-(2*H*-1,2,3-Triazol-2- bzw. -4-yl)-styryl-Verbindungen gelingt mit Natriummethylat ohne UV.-Licht.

Problemstellung. – β -(2*H*-1,2,3-Triazol-4-yl)- und 4-(2*H*-1,2,3-Triazol-2- bzw. -4-yl)-styryl-Verbindungen mit weiteren heterocyclischen Substituenten in 4- bzw. - β -Stellung des Styrols sind als optische Aufheller bekannt [2–7]. In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, unter welchen Reaktionsbedingungen heterocyclisch substituierte Styryl-Derivate des 2*H*-1,2,3-Triazols mit Hilfe der «Anil-Synthese» [8] dargestellt werden können.

Erschwerend für die Durchführung der «Anil-Synthese» ist zunächst die ungenügende Alkali-Stabilität des 2*H*-1,2,3-Triazol-Ringsystems [9]. Wie Kirchmayr [10] zeigen konnte, erfolgt zum Beispiel beim 2,4-Diphenyl-2*H*-1,2,3-triazol (**1**) mit äquimolekularen Mengen Kalium-*t*-butylat (KtB) in Dimethylformamid (DMF) schon bei Raumtemperatur innerhalb kürzester Zeit Ringöffnung unter Bildung des entsprechenden Hydrazons **2**.



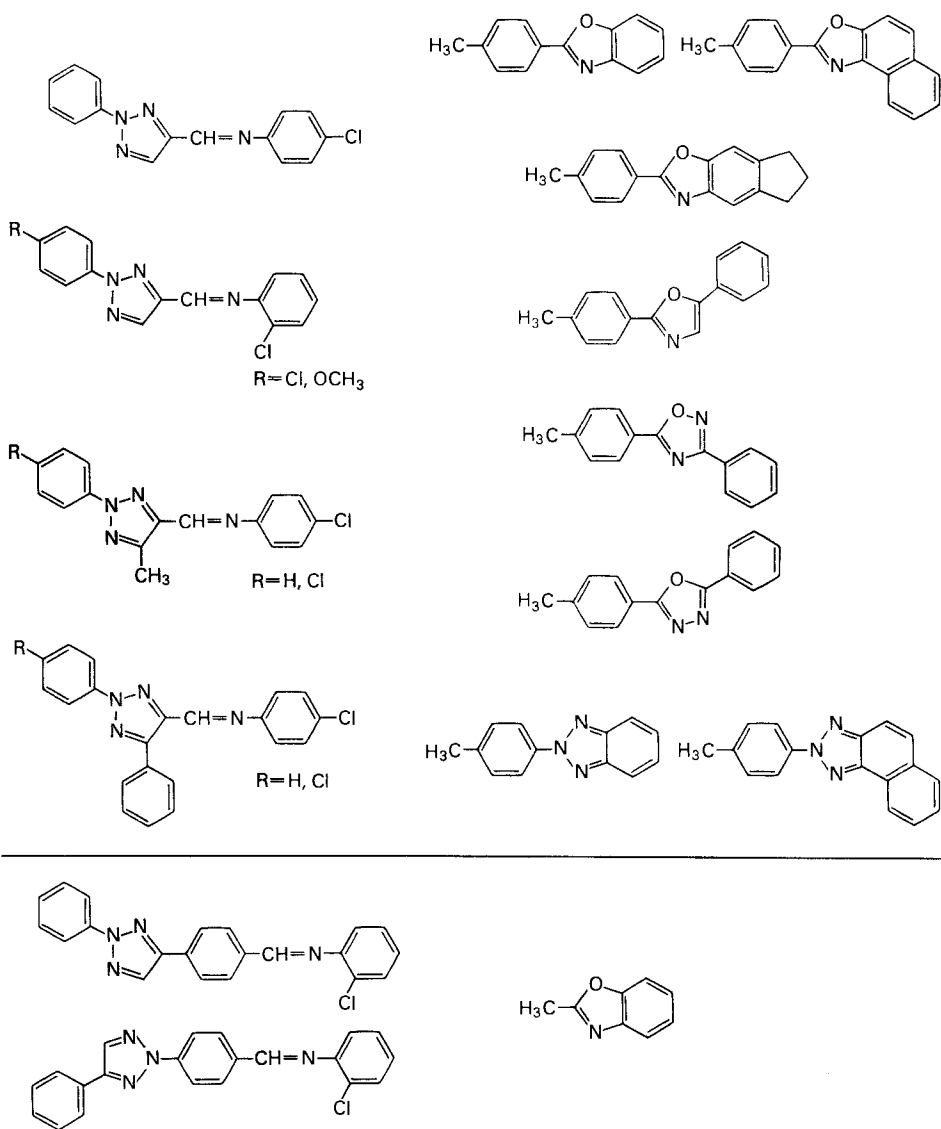
Es gilt somit, möglichst milde Reaktionsbedingungen für die basen-katalysierte «Anil-Synthese» ausfindig zu machen, um die Öffnung des 2*H*-1,2,3-Triazol-Ringes bei Edukten und Produkten weitgehend zu vermeiden.

¹⁾ 13. Mitteilung siehe [1].

Tabelle I. In Styrol-Verbindungen übergeführte Ausgangsprodukte

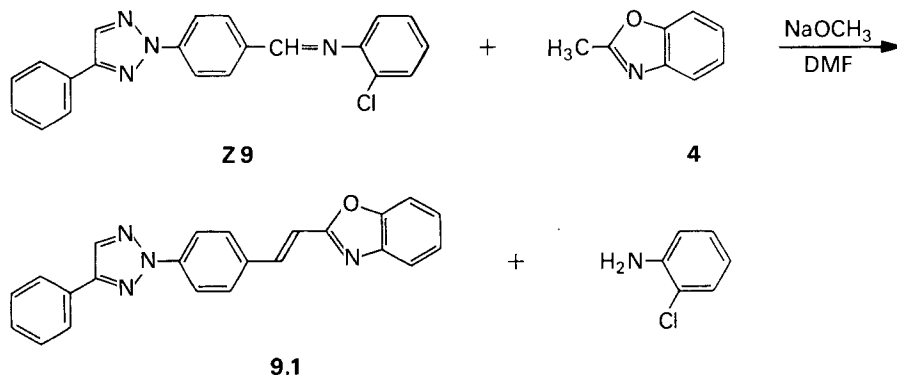
Schiffsche Basen

methyl-substituierte Ausgangsverbindungen



Die Darstellung der 4-(2*H*-1,2,3-Triazol-2- bzw. -4-yl)-styrol-Verbindungen gelingt mit *Schiffschen* Basen aus 2-(*p*-Formylphenyl)-4-phenyl- bzw. 4-(*p*-Formylphenyl)-2-phenyl-2*H*-1,2,3-triazolen und *o*-Chloranilin. So erhält man zum Beispiel aus der *Schiffschen* Base Z 9 aus 2-(*p*-Formylphenyl)-4-phenyl-2*H*-1,2,3-triazol und *o*-Chloranilin und 2-Methyl-benzoxazol (4) in Dimethylformamid in Gegenwart von

Natriummethylat das β -(Benzoxazol-2-yl)-4-(4-phenyl-2*H*-1,2,3-triazol-2-yl)-styrol (9.1) bei Raumtemperatur im Verlaufe 1 Std. mit einer Ausbeute von etwa 53% d.Th. (s. Vorschrift E):



In der Tabelle I sind im unteren Teil in der linken Spalte wiederum die *Schiff*-schen Basen zusammengestellt, welche mit 2-Methyl-benzoxazolen nach Vorschrift E in die entsprechenden Styryl-Verbindungen übergeführt werden können (s. Tabellen 8 und 9). Im Falle der sehr reaktionsfähigen Methylgruppe im 2-Methyl-benzoxazol erübrigt sich die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

Die als Ausgangsprodukte benötigten Aldehyde sind meist aus neuerer, das 2-Phenyl-4-formyl-2*H*-1,2,3-triazol schon aus älterer [12] Literatur bekannt. Sie können entweder aus den entsprechenden Brommethyl-Verbindungen durch Oxydation mit 2-Nitropropan [13], aus entsprechenden Säurechloriden durch katalytische Reduktion nach *Rosenmund* [11], aus entsprechenden Imidchloriden durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid [14] oder durch Verseifung entsprechender Aldoxime [11] [15] gewonnen werden. Die *Schiff*-schen Basen können entweder durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Aldehyde mit *o*- bzw. *p*-Chloranilin oder durch Erwärmen der Komponenten in Xylol unter Rückfluss hergestellt werden.

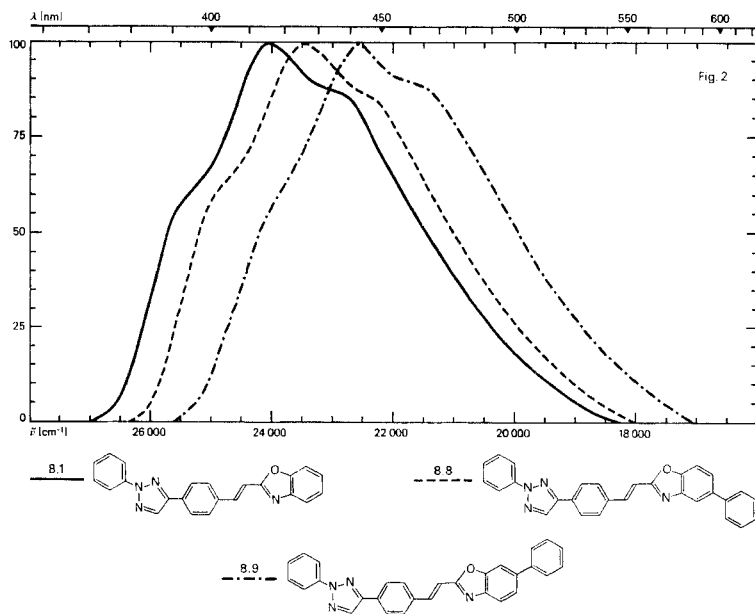
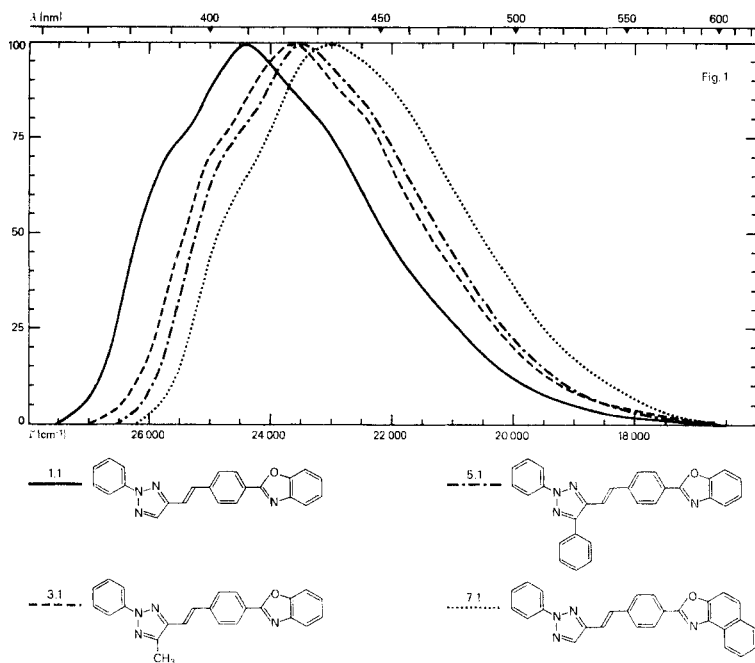
2. Fluoreszenzspektren einiger Grundkörper. - Alle dargestellten Verbindungen weisen eine ausgeprägte Fluoreszenz im sichtbaren Bereich auf. In den Fig. 1-4 sind die in Dimethylformamid aufgenommenen, normierten Fluoreszenzspektren einiger Grundkörper wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

Für die Verwendung der Verbindung 1.1 (s. Fig. 1) als optischer Aufheller liegt das Fluoreszenzspektrum zu weit im kurzwelligen Bereich, was zu schwachen Aufhelleffekten mit leichtem Rotstich führt. Bei Substitution der Verbindung 1.1 in 5-Stellung des 2*H*-1,2,3-Triazolringes mit einer Methyl- oder Phenyl-Gruppe wird eine Verschiebung des Fluoreszenzspektrums zum längerwelligen Bereich beobachtet (s. Fig. 1). Auch eine Phenylsubstitution im Benzoxazolylrest (s. Fig. 2 und 3) oder Ersatz dieses Restes durch einen anderen Heterocyclen wie zum Beispiel den 3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl-Rest (s. Fig. 4), ferner Ankämpfen des 2*H*-1,2,3-Triazolringes mit der 2-Stellung an das Styrol (s. Fig. 3) führt zu einer Verschiebung nach längeren Wellen hin.

Tabellarische Übersicht der dargestellten Verbindungen

In den Tabellen 1 bis 17, Z 1 und Z 2 bedeuten:

Spalte I	obere Zeile: Formelnummer	
	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	5 hell grünstichig-gelb
	2 nahezu farblos	6 grünstichig-gelb
	3 blassgrün	7 blassgelb
	4 blass grünstichig-gelb	8 hellgelb
	untere Zeile: Kristallform des Reaktionsproduktes bezeichnet mit folgenden Buchstaben:	
	B Blättchen	N Nadelchen
	K feine Kristalle	S Spiesse
Spalte V	obere Zeile: Smp. (unkorr.) in °C	
	untere Zeile: Umkristallisationsmedium, mittels folgender Zahlen bezeichnet:	
	1 Äthanol	4 Toluol
	2 2-Propanol	5 Xylol
	3 Dimethylformamid	6 <i>o</i> -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	



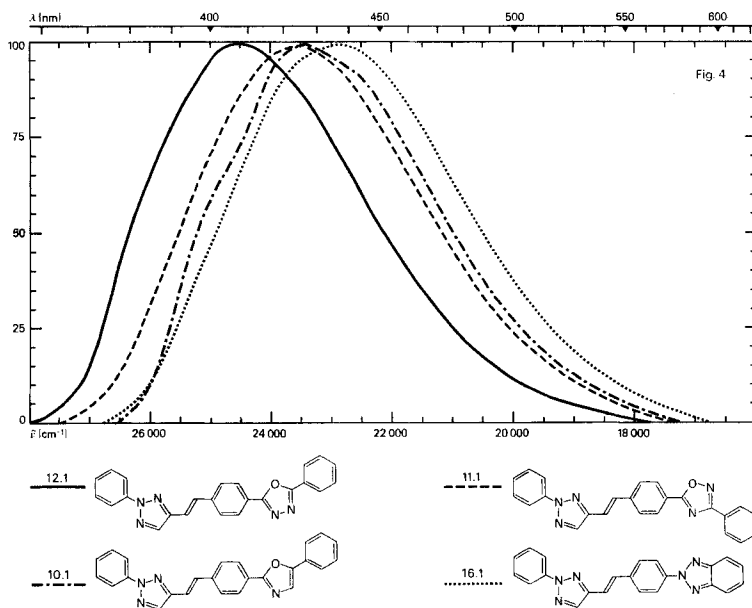
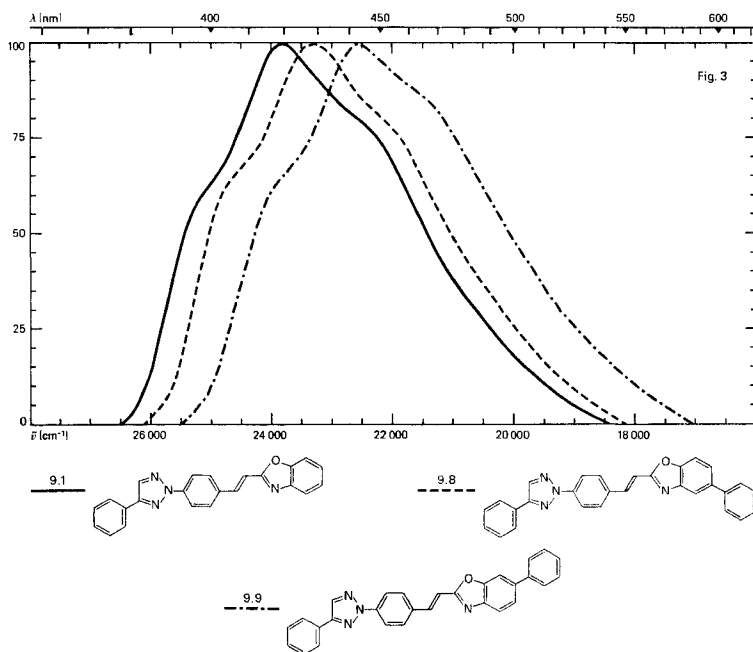
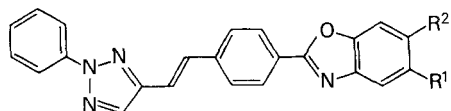


Fig. 1–4. Fluoreszenzspektren einiger Grundkörper (siehe Abschnitt 2, S. 2472)

Tabelle 1.

β -(2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-
4-(benzoxazol-2-yl)-styrol-Derivate

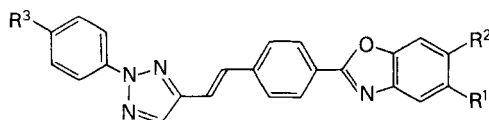


I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
1.1						C ₂₃ H ₁₆ N ₄ O (364,39)			
B	H	H	79,1 65,9	1 N	230–231 ^{a)} 4	C 75,81 H 4,43 N 15,38 C 75,69 H 4,53 N 15,48	351	6,01	410
1.2						C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O (378,42)			
B	CH ₃	H	76,2 63,5	3 N	231–232 4	C 76,17 H 4,79 N 14,81 C 76,03 H 4,93 N 14,83	353	6,64	392 410
1.3						C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O (378,42)			
B	H	CH ₃	64,5 44,4	7 N	210–211 4	C 76,17 H 4,79 N 14,81 C 76,00 H 4,82 N 14,75	354	6,14	392 410
1.4						C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O (392,44)			
B	CH ₃	CH ₃	58,2 46,9	7 N	256–257 5	C 76,51 H 5,14 N 14,28 C 76,22 H 5,26 N 14,23	355	6,07	396 413
1.5						C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O (406,47)			
B	<i>n</i> -Pr	H	78,3 69,4	1 N	214–215 4	C 76,82 H 5,46 N 13,79 C 76,77 H 5,57 N 13,88	353	6,60	392 410
1.6						C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O (406,47)			
B	<i>i</i> Pr	H	65,0 62,0	2 N	169,5–170 4+1	C 76,82 H 5,46 N 13,79 C 76,83 H 5,64 N 13,90	353	6,68	392 410
1.7						C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O (420,49)			
B	<i>t</i> -Bu	H	54,3 52,1	3 N	177–177,5 4+1	C 77,12 H 5,75 N 13,33 C 77,21 H 5,78 N 13,45	353	6,70	392 410
1.8						C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O (454,51)			
B	Benzyl	H	60,7 54,2	2 N	216–217 4	C 79,27 H 4,88 N 12,33 C 79,37 H 5,03 N 12,38	354	6,95	392 411
1.9						C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O (482,56)			
B	C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	H	56,3 52,3	1 N	158–158,5 4+1	C 79,64 H 5,43 N 11,61 C 79,74 H 5,67 N 11,89	354	6,90	392 411
1.10						C ₂₉ H ₂₆ N ₄ O (446,53)			
B	Cyclohexyl	H	59,1 42,7	4 N	221–222 4	C 78,00 H 5,87 N 12,55 C 77,91 H 6,03 N 12,49	353	6,13	392 410
1.11						C ₂₃ H ₁₅ ClN ₄ O (398,85)			
B	Cl	H	22,6 15,8	3 N	225–226 4	C 69,26 H 3,79 N 14,05 C 69,31 H 3,95 N 14,13	352	6,63	421
1.12						C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂ (394,42)			
B	OCH ₃	H	66,9 58,0	5 N	207–208 4	C 73,08 H 4,60 N 14,21 C 73,08 H 4,78 N 14,44	358	5,73	392 411
1.13						C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,48)			
B	C ₆ H ₅	H	72,7 65,4	1 B+N	238–239 4	C 79,07 H 4,58 N 12,72 C 78,83 H 4,61 N 12,64	355	6,38	396 413
1.14						C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,48)			
B	H	C ₆ H ₅	70,2 60,0	3 B	222–223 ^{b)} 4	C 79,07 H 4,58 N 12,72 C 79,06 H 4,84 N 12,82	361	7,38	425

^{a)} Smp. 233–234° [5]. ^{b)} Smp. 225–226° [5].

Tabelle 2.

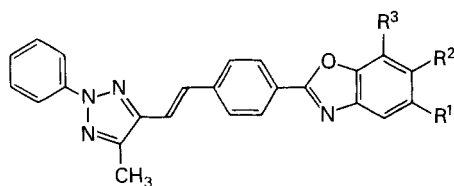
β-(2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-
4-(benzoxazol-2-yl)-styrol-Derivate



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R¹	R²	R³					λ	ε · 10 ⁻⁴	
2.1							C ₂₃ H ₁₅ ClN ₄ O (398,85)			
A	H	H	Cl	44,4 38,7	5 N	226-227 4	C 69,26 H 3,79 N 14,05 C 69,20 H 3,87 N 14,16	352	7,00	410
2.2							C ₂₅ H ₁₉ ClN ₄ O (426,91)			
A	C ₂ H ₅	H	Cl	63,4 46,9	1 N	223-224 4	C 70,34 H 4,49 N 13,12 C 70,41 H 4,62 N 12,85	355	7,05	392 411
2.3							C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O (488,98)			
A	Benzyl	H	Cl	47,3 32,0	4 N	234-235 4	C 73,69 H 4,33 N 11,46 C 73,73 H 4,45 N 11,50	355	7,20	392 412
2.4							C ₂₉ H ₁₉ ClN ₄ O (474,95)			
A	H	C ₆ H ₅	Cl	63,2 47,4	4 B	263-264 5	C 73,34 H 4,03 N 11,80 C 73,36 H 4,05 N 11,75	364	7,41	427
2.5							C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂ (394,42)			
A	H	H	OCH ₃	44,6 40,5	3 N	200-201 4	C 73,08 H 4,60 N 14,21 C 72,81 H 4,66 N 14,04	356	6,21	470
2.6							C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O ₂ (408,44)			
A	CH ₃	H	OCH ₃	47,1 41,2	3 N	196,5-197 4	C 73,51 H 4,94 N 13,72 C 73,26 H 5,01 N 13,55	358	6,40	464
2.7							C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O ₂ (408,44)			
A	H	CH ₃	OCH ₃	45,1 41,1	4 N	191,5-192 4	C 73,51 H 4,94 N 13,72 C 73,34 H 5,06 N 13,53	358	6,50	460
2.8							C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ (422,47)			
C	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	51,9 45,2	4 N	221-222 4	C 73,91 H 5,25 N 13,26 C 73,97 H 5,33 N 13,19	360	6,80	452
2.9							C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O ₃ (424,44)			
C	OCH ₃	H	OCH ₃	50,7 44,4	4 N	207-208 4	C 70,74 H 4,75 N 13,20 C 70,64 H 4,87 N 13,24	361	6,45	456

Tabelle 3.

β-(2-Phenyl-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-
4-(benzoxazol-2-yl)-styrol-Derivate



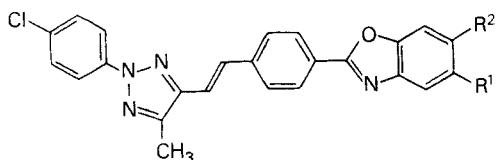
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R¹	R²	R³					λ	ε · 10 ⁻⁴	
3.1							C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O (378,42)			
B	H	H	H	65,1 58,7	3 N	202-203 4+1	C 76,17 H 4,79 N 14,81 C 76,19 H 4,95 N 14,87	360	5,32	423

Tabelle 3 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
3.2							C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O (392,44)			
B	CH ₃	H	H	66,5 56,6	4 N	186,5–187 4	C 76,51 H 5,14 N 14,28 C 76,64 H 5,27 N 14,10	359	6,15	424
3.3							C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O (392,44)			
B	H	CH ₃	H	66,5 58,6	5 N	204–205 4	C 76,51 H 5,14 N 14,28 C 76,48 H 5,22 N 14,10	360	6,18	423
3.4							C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O (406,47)			
B	CH ₃	CH ₃	H	73,0 41,3	5 S	224–225 4	C 76,82 H 5,46 N 13,79 C 76,95 H 5,60 N 13,60	362	6,38	424
3.5							C ₂₆ H ₂₂ N ₄ O (406,47)			
B	CH ₃	H	CH ₃	36,3 24,0	5 N	189–189,5 4+1	C 76,82 H 5,46 N 13,79 C 76,87 H 5,55 N 13,55	358	6,00	421
3.6							C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O (420,49)			
B	<i>n</i> -Pr	H	H	64,3 53,0	4 N	156–156,5 4+1	C 77,12 H 5,75 N 13,33 C 77,37 H 5,80 N 13,31	358	6,33	423
3.7							C ₂₇ H ₂₄ N ₄ O (420,49)			
B	<i>i</i> Pr	H	H	60,0 52,1	2 N	154,5–155 4+1	C 77,12 H 5,75 N 13,33 C 77,33 H 5,85 N 13,24	357	6,19	423
3.8							C ₂₈ H ₂₆ N ₄ O (434,52)			
D	<i>t</i> -Bu	H	H	38,0 32,3	4 N	163–163,5 2	C 77,39 H 6,03 N 12,90 C 77,25 H 6,02 N 12,92	358	6,16	422
3.9							C ₂₈ H ₂₈ N ₄ O (448,57)			
B	<i>t</i> -Bu	H	CH ₃	32,1 22,1	5 N	164–164,5 1	C 77,65 H 6,29 N 12,49 C 77,68 H 6,40 N 12,51	358	6,20	422
3.10							C ₃₁ H ₂₄ N ₄ O (468,53)			
B	Benzyl	H	H	41,6 30,7	2 N	179–179,5 4+1	C 79,46 H 5,16 N 11,96 C 79,45 H 5,28 N 11,79	359	6,28	424
3.11							C ₂₄ H ₁₇ ClN ₄ O (412,88)			
B	Cl	H	H	23,3 10,9	4 N	218–219 4	C 69,82 H 4,15 N 13,57 C 70,02 H 4,19 N 13,50	363	6,28	433
3.12							C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O ₂ (408,44)			
B	OCH ₃	H	H	30,3 26,6	4 K	173–173,5 4+1	C 73,51 H 4,94 N 13,72 C 73,75 H 5,13 N 13,69	364	6,05	426
3.13							C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O (454,51)			
B	C ₆ H ₅	H	H	52,9 46,1	2 N	182,5–183 4	C 79,27 H 4,88 N 12,33 C 79,50 H 5,05 N 12,25	363	6,74	425
3.14							C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O (454,51)			
B	H	C ₆ H ₅	H	42,3 32,0	3 B	189–189,5 4	C 79,27 H 4,88 N 12,33 C 79,16 H 5,00 N 12,25	367	6,95	432

Tabelle 4.

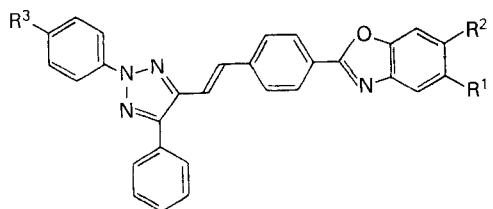
β-[2-(*p*-Chlorphenyl)-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl]-4-(benzoxazol-2-yl)-styrol-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	
4.1						C ₂₄ H ₁₇ ClN ₄ O (412,88)			
B	H	H	76,9 69,5	4 N	237-238 5	C 69,82 H 4,15 N 13,57 C 69,89 H 4,26 N 13,58	356	6,39	422
4.2						C ₂₅ H ₁₉ ClN ₄ O (426,91)			
B	CH ₃	H	74,9 60,5	4 N	234-235 4	C 70,34 H 4,49 N 13,12 C 70,27 H 4,50 N 13,07	357	6,35	423
4.3						C ₂₅ H ₁₉ ClN ₄ O (426,91)			
B	H	CH ₃	71,5 60,5	5 N	225-226 4	C 70,34 H 4,49 N 13,12 C 70,50 H 4,44 N 13,17	360	6,45	423
4.4						C ₂₆ H ₂₁ ClN ₄ O (440,93)			
B	CH ₃	CH ₃	57,9 41,9	8 N	249-250 4	C 70,82 H 4,80 N 12,71 C 71,09 H 4,90 N 12,51	361	6,39	404 424
4.5						C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O (488,98)			
B	C ₆ H ₅	H	69,6 62,5	2 N	230-231 4	C 73,69 H 4,33 N 11,46 C 73,68 H 4,36 N 11,32	360	6,75	424
4.6						C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O (488,98)			
B	H	C ₆ H ₅	75,2 60,1	3 N	246-247 4	C 73,69 H 4,33 N 11,46 C 73,57 H 4,32 N 11,37	367	7,20	432

Tabelle 5.

β-(2,5-Diphenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-4-(benzoxazol-2-yl)-styrol-Derivate



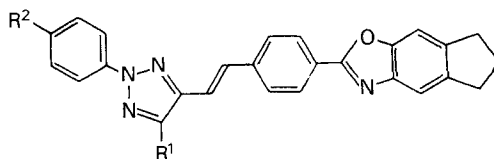
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	
5.1							C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,48)			
B	H	H	H	47,2 42,2	5 N	199-199,5 4+1	C 79,07 H 4,58 N 12,72 C 79,19 H 4,69 N 12,65	362	5,52	426
5.2							C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O (454,51)			
B	CH ₃	H	H	38,4 32,2	4 N	214-215 4+1	C 79,27 H 4,88 N 12,33 C 79,24 H 4,97 N 12,27	363	5,70	407 426
5.3							C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O (454,51)			
B	H	CH ₃	H	42,3 37,3	5 N	202-203 4+1	C 79,27 H 4,88 N 12,33 C 79,54 H 5,07 N 12,22	365	5,80	407 426

Tabelle 5 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
5.4							C ₃₁ H ₂₄ N ₄ O (468,53)			
B	CH ₃	CH ₃	H	45,8 17,3	5 N	244–245 4+1	C 79,46 H 5,16 N 11,69 C 79,59 H 5,19 N 11,69	367	5,90	407 428
5.5							C ₃₅ H ₂₄ N ₄ O (516,57)			
B	C ₆ H ₅	H	H	48,0 43,6	4 N	215–216 4+1	C 81,37 H 4,68 N 10,85 C 81,56 H 4,91 N 10,68	366	6,20	429
5.6							C ₃₅ H ₂₄ N ₄ O (516,57)			
B	H	C ₆ H ₅	H	52,9 44,7	5 N	220–221 4	C 81,37 H 4,68 N 10,85 C 81,49 H 4,77 N 10,64	370	6,40	435
5.7							C ₂₆ H ₁₉ ClN ₄ O (474,95)			
B	H	H	Cl	36,9 24,8	4 N	250–251 5	C 73,34 H 4,03 N 11,80 C 73,27 H 4,06 N 11,75	363	5,76	426
5.8							C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O (488,98)			
B	CH ₃	H	Cl	27,7 24,2	4 N	247–248 4	C 73,69 H 4,33 N 11,46 C 73,54 H 4,54 N 11,21	365	5,74	406 427
5.9							C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O (488,98)			
B	H	CH ₃	Cl	26,2 20,1	4 N	219–220 4	C 73,69 H 4,33 N 11,46 C 73,76 H 4,54 N 11,51	365	5,84	406 427

Tabelle 6.

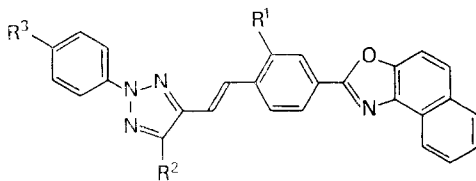
β -(2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-4-(5,6-trimethylen-benzoxazol-2-yl)-styrol-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
6.1									
B	H	H	33,6 24,3	7 N	223–224 4	C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O (404,45) C 77,21 H 4,98 N 13,85 C 77,04 H 5,10 N 13,76	359	6,85	397 416
6.2									
B	CH ₃	H	20,1 14,4	5 N	226–227 4	C ₂₇ H ₂₂ N ₄ O (418,48) C 77,49 H 5,30 N 13,38 C 77,30 H 5,35 N 13,15	365	6,40	407 424
6.3									
D	CH ₃	Cl	39,7 20,1	8 K	242–243 4	C ₂₇ H ₂₁ ClN ₄ O (452,94) C 71,60 H 4,67 N 12,37 C 71,30 H 4,87 N 12,14	364	6,50	405 425
6.4									
D	C ₆ H ₅	Cl	51,1 43,1	7 N	236–237 4	C ₃₂ H ₂₃ ClN ₄ O (515,02) C 74,63 H 4,50 N 10,88 C 74,51 H 4,64 N 11,03	370	6,20	408 430

Tabelle 7.

β-(2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-4-(naphth[1,2-d]oxazol-2-yl)-styrol-Derivate

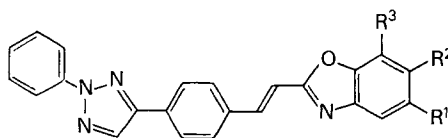


I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	
7.1							C ₂₇ H ₁₈ N ₄ O (414,45)			
B	H	H	H	66,3	5	231-232 ^{a)}	C 78,24 H 4,38 N 13,52	321	2,70	433
				55,8	N	4	C 78,03 H 4,44 N 13,42	369	6,00	
7.2							C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O (428,47)			
B	H	CH ₃	H	71,8	5	229-230	C 78,48 H 4,71 N 13,08	322	2,35	435
				59,2	N	5	C 78,25 H 4,89 N 12,88	374	5,60	
7.3							C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ (444,47)			
C	H	H	OCH ₃	33,8	6	197,5-198	C 75,65 H 4,54 N 12,61	322	2,25	437
				18,0	N	3	C 75,42 H 4,47 N 12,56	371	6,55	
7.4							C ₂₇ H ₁₇ ClN ₄ O (448,91)			
B	Cl	H	H	77,7	5	244-245	C 72,24 H 3,82 N 12,48	323	2,30	454
				70,5	N	5	C 72,12 H 3,83 N 12,34	375	5,60	

^{a)} Smp. 234-235° [5].

Tabelle 8.

β-(Benzoxazol-2-yl)-4-(2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-styrol-Derivate



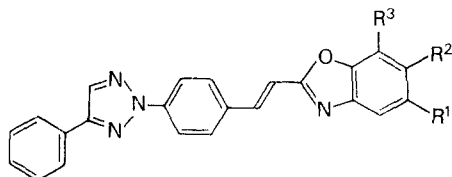
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	
8.1							C ₂₃ H ₁₆ N ₄ O (364,39)			
E	H	H	H	52,7	5	216-217	C 75,81 H 4,43 N 15,38	347	5,85	415
				37,3	N	4	C 76,01 H 4,53 N 15,55	358	5,87	
8.2							C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O (378,42)			
E	CH ₃	H	H	63,4	5	213-214	C 76,17 H 4,79 N 14,81	350	5,85	419
				52,8	N	4	C 76,34 H 4,70 N 14,75	362	5,93	
8.3							C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O (378,42)			
E	H	CH ₃	H	47,1	5	191,5-192	C 76,17 H 4,79 N 14,81	350	5,80	420
				34,4	N	4	C 76,14 H 4,86 N 14,84	362	6,00	
8.4							C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O (392,44)			
E	CH ₃	CH ₃	H	54,8	5	222-223	C 76,51 H 5,14 N 14,28	353	5,63	426
				20,9	N	4	C 76,76 H 5,09 N 14,27	364	5,80	
8.5							C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O (392,44)			
E	CH ₃	H	CH ₃	43,6	5	197-197,5	C 76,51 H 5,14 N 14,28	350	5,75	420
				32,9	N	4	C 76,58 H 5,12 N 14,53	362	5,90	
8.6							C ₂₃ H ₁₅ ClN ₄ O (398,85)			
E	Cl	H	H	27,1	5	217-218	C 69,26 H 3,79 N 14,05	359	6,15	426
				17,8	K	5/4	C 69,41 H 3,83 N 14,05			

Tabelle 8 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
8.7							C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂ (394,42)			
E	OCH ₃	H	H	45,4 33,2	6 N	202-203 4	C 73,08 H 4,60 N 14,21 C 73,34 H 4,65 N 14,34	357 367	5,31 5,32	461
8.8							C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,48)			
E	C ₆ H ₅	H	H	43,4 28,0	5 N	248-249 5	C 79,07 H 4,58 N 12,72 C 79,26 H 4,83 N 12,87	362	6,20	426
8.9							C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,48)			
E	H	C ₆ H ₅	H	59,1 40,5	5 B	212-213 4	C 79,07 H 4,58 N 12,72 C 79,16 H 4,81 N 12,73	361	6,38	443

Tabelle 9.

β -(Benzoxazol-2-yl)-4-(4-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)-styrol-Derivate

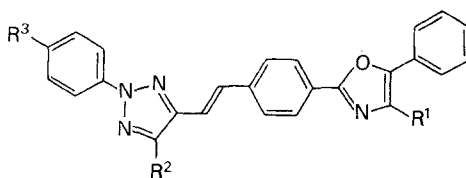


I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
9.1							C ₂₃ H ₁₆ N ₄ O (364,39)			
E	H	H	H	61,5 53,3	6 N	221-222 ^{a)} 5	C 75,81 H 4,43 N 15,38 C 75,96 H 4,48 N 15,45	360	6,10	419
9.2							C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O (378,42)			
E	CH ₃	H	H	64,2 47,6	5 N	220-221 5	C 76,17 H 4,79 N 14,81 C 76,30 H 4,82 N 14,85	363	6,05	422
9.3							C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O (378,42)			
E	H	CH ₃	H	60,8 49,7	5 N	224-225 4	C 76,17 H 4,79 N 14,81 C 76,34 H 4,90 N 15,03	354 364	5,96 6,07	423
9.4							C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O (392,44)			
E	CH ₃	CH ₃	H	29,3 19,4	8 K	235-236 4	C 76,51 H 5,14 N 14,28 C 76,48 H 5,11 N 14,20	367	6,00	427
9.5							C ₂₅ H ₂₀ N ₄ O (392,44)			
E	CH ₃	H	CH ₃	54,8 42,0	5 K	187-187,5 4	C 76,51 H 5,14 N 14,28 C 76,29 H 5,10 N 14,23	363	6,00	423
9.6							C ₂₃ H ₁₅ ClN ₄ O (398,85)			
E	Cl	H	H	60,9 50,7	6 N	242-243 5	C 69,26 H 3,79 N 14,05 C 69,26 H 3,90 N 13,90	362	6,20	434
9.7							C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₂ (394,42)			
E	OCH ₃	H	H	65,9 54,0	6 N	207-208 4	C 73,08 H 4,60 N 14,21 C 73,17 H 4,58 N 14,43	368	5,45	458
9.8							C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,48)			
E	C ₆ H ₅	H	H	48,9 35,2	5 N	211-212 4	C 79,07 H 4,58 N 12,72 C 79,00 H 4,62 N 12,72	365	6,39	428
9.9							C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,48)			
E	H	C ₆ H ₅	H	67,2 55,7	8 B	238-239 5	C 79,07 H 4,58 N 12,72 C 78,93 H 4,59 N 12,54	363	6,50	444

^{a)} Smp. 209-210° [7].

Tabelle 10.

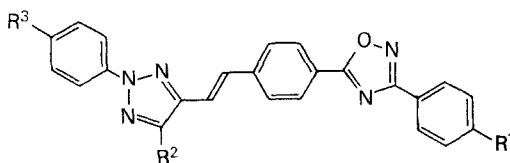
β -(2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-
4-(5-phenyl-oxazol-2-yl)-styrol-Derivate



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
10.1							C ₂₅ H ₁₈ N ₄ O (390,43)			
B	H	H	H	42,3 21,5	5 N	192-192,5 4	C 76,90 H 4,65 N 14,35 C 76,88 H 4,77 N 14,34	363	6,17	426
10.2							C ₂₆ H ₂₀ N ₄ O (404,45)			
B	H	CH ₃	H	11,3 8,3	4 B	172,5-173 4	C 77,21 H 4,98 N 13,85 C 77,39 H 5,00 N 14,00	365	6,10	429
10.3							C ₂₆ H ₁₉ ClN ₄ O (438,92)			
B	H	CH ₃	Cl	23,4 15,5	5 N	200-201 4	C 71,15 H 4,36 N 12,76 C 71,16 H 4,48 N 12,97	366	6,20	431
10.4							C ₃₁ H ₂₂ N ₄ O (466,52)			
B	H	C ₆ H ₅	H	12,5 5,8	5 N	191-191,5 4	C 79,81 H 4,75 N 12,01 C 79,89 H 4,84 N 11,81	369	5,58	434
10.5							C ₃₁ H ₂₂ N ₄ O (466,52)			
B	C ₆ H ₅	H	H	41,2 34,1	3 N	188-188,5 4	C 79,81 H 4,75 N 12,01 C 79,82 H 4,95 N 12,08	362	5,60	444

Tabelle 11.

β -(2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-
4-(3-phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-
styrol-Derivate



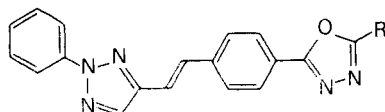
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
11.1							C ₂₄ H ₁₇ N ₅ O (391,42)			
B	H	H	H	79,2 63,1	7 N	256-257 5/4	C 73,64 H 4,38 N 17,89 C 73,54 H 4,34 N 17,61	340	4,93	424
11.2							C ₂₅ H ₁₉ N ₅ O (405,44)			
B	CH ₃	H	H	84,4 72,6	1 N	250-251 4	C 74,06 H 4,72 N 17,28 C 73,78 H 4,83 N 17,17	340	5,09	424
11.3							C ₂₅ H ₁₉ N ₅ O (405,44)			
B	H	CH ₃	H	61,4 53,9	2 K	175-175,5 4	C 74,06 H 4,72 N 17,28 C 74,25 H 4,81 N 17,55	352	4,93	436
11.4							C ₂₄ H ₁₆ ClN ₅ O (425,88)			
B	Cl	H	H	71,1 61,3	2 N	267-268 4	C 67,69 H 3,79 N 16,44 C 67,57 H 4,00 N 16,45	340	5,08	425

Tabelle 11 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
11.5							C ₂₄ H ₁₆ ClN ₅ O (425,88)			
A	H	H	Cl	61,2 54,1	7 K	249-250 4	C 67,69 H 3,79 N 16,44 C 67,77 H 3,72 N 16,42	341	5,70	423
11.6							C ₂₅ H ₁₈ ClN ₅ O (439,91)			
B	H	CH ₃	Cl	89,1 77,7	4 N	243-244 4	C 68,26 H 4,12 N 15,92 C 68,30 H 4,25 N 15,93	351	5,11	433
11.7							C ₂₅ H ₁₉ N ₅ O ₂ (421,44)			
A	H	H	OCH ₃	68,9 57,0	3 N	249-250 4	C 71,24 H 4,54 N 16,62 C 71,30 H 4,48 N 16,60	347	4,93	495

Tabelle 12.

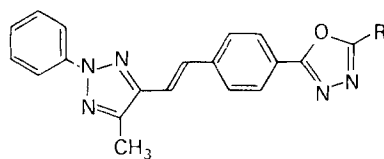
β -(2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-
4-(5-aryl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-styrol-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
12.1					C ₂₄ H ₁₇ N ₅ O (391,42)			
B	C ₆ H ₅	76,9 67,7	1 N	224-225 4	C 73,64 H 4,38 N 17,89 C 73,46 H 4,36 N 17,82	343	5,57	407
12.2					C ₂₅ H ₁₉ N ₅ O (405,44)			
B	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	72,6 64,1	2 K	223-224 4	C 74,06 H 4,72 N 17,28 C 74,24 H 4,74 N 17,45	344	6,28	407
12.3					C ₂₈ H ₂₅ N ₅ O (447,52)			
B	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	62,6 58,8	2 N	198-198,5 4+1	C 75,14 H 5,63 N 15,65 C 75,06 H 5,75 N 15,50	345	6,25	406
12.4					C ₂₄ H ₁₆ ClN ₅ O (425,88)			
B	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	71,7 59,5	1 N	233-234 4	C 67,69 H 3,79 N 16,44 C 67,58 H 3,76 N 16,55	344	5,80	412
12.5					C ₂₅ H ₁₉ N ₅ O ₂ (421,44)			
B	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	72,6 68,1	2 N	214-215 4	C 71,24 H 4,54 N 16,62 C 71,29 H 4,55 N 16,48	345	6,24	408
12.6					C ₂₅ H ₁₉ N ₅ O ₂ (421,44)			
B	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	70,7 62,1	7 N	225-226 4	C 71,24 H 4,54 N 16,62 C 71,06 H 4,46 N 16,53	348	5,75	386 406
12.7					C ₃₀ H ₂₁ N ₅ O (467,51)			
B	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	73,2 59,7	2 K	250-251 4	C 77,07 H 4,53 N 14,98 C 76,98 H 4,42 N 14,82	350	6,39	410
12.8					C ₂₈ H ₁₉ N ₅ O (441,47)			
D	Naphthyl-(1)	46,9 42,6	7 N	226-227 4	C 76,17 H 4,34 N 15,87 C 76,20 H 4,40 N 15,74	351	6,15	411
12.9					C ₂₈ H ₁₉ N ₅ O (441,47)			
B	Naphthyl-(2)	78,2 66,7	7 N	251-252 5	C 67,17 H 4,34 N 15,87 C 67,10 H 4,40 N 15,96	350	5,95	410

Tabelle 13.

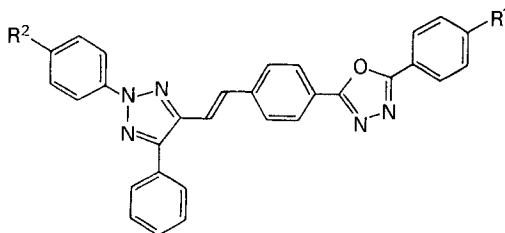
β-(2-Phenyl-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-
4-(5-aryl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-styrol-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
13.1					C ₂₅ H ₁₉ N ₅ O (405,44)			
B	C ₆ H ₅	39,9 33,3	7 N	216-217 4	C 74,06 H 4,72 N 17,28 C 73,98 H 4,81 N 17,11	348	5,65	420
13.2					C ₂₆ H ₂₁ N ₅ O (419,47)			
B	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	37,2 17,2	8 K	181-181,5 4	C 74,44 H 5,05 N 16,70 C 74,42 H 4,92 N 16,48	348	5,70	420
13.3					C ₂₉ H ₂₇ N ₅ O (461,55)			
D	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	48,2 43,3	8 N	192,5-193 4+1	C 75,46 H 5,90 N 15,17 C 75,36 H 6,17 N 14,91	352	5,65	418
13.4					C ₂₅ H ₁₈ ClN ₅ O (439,91)			
B	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	34,2 19,1	2 N	218-219 4	C 68,26 H 4,12 N 15,92 C 68,30 H 4,20 N 15,69	350	5,75	423
13.5					C ₂₆ H ₂₁ N ₅ O ₂ (435,47)			
B	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	42,0 30,3	7 N	183,5-184 4	C 71,71 H 4,86 N 16,08 C 71,72 H 4,87 N 16,00	348	5,70	422
13.6					C ₂₆ H ₂₁ N ₅ O ₂ (435,47)			
B	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	27,6 20,0	8 N	213-214 4	C 71,71 H 4,86 N 16,08 C 71,71 H 4,84 N 15,95	352	5,95	417
13.7					C ₃₁ H ₂₃ N ₅ O (481,56)			
B	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	45,0 38,8	1 N	203-204 4	C 77,32 H 4,81 N 14,54 C 77,18 H 4,94 N 14,61	353	6,60	422
13.8					C ₂₉ H ₂₁ N ₅ O (455,50)			
D	Naphthyl-(1)	39,5 28,1	4 K	182,5-183 4+1	C 76,46 H 4,65 N 15,38 C 76,33 H 4,74 N 15,11	357	5,87	424
13.9					C ₂₉ H ₂₁ N ₅ O (455,50)			
D	Naphthyl-(2)	37,0 30,5	2 K	193,5-194 4+1	C 76,46 H 4,65 N 15,38 C 76,29 H 4,65 N 15,48	282 353	1,80 6,16	423

Tabelle 14.

β-(2,5-Diphenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-
4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-
styrol-Derivate



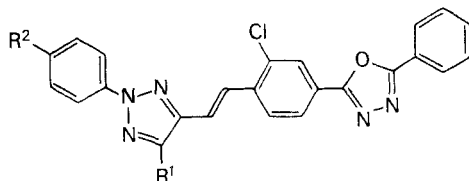
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
14.1						C ₃₀ H ₂₁ N ₅ O (467,51)			
B	H	H	42,8 33,4	4 N	228-229 4+1	C 77,07 H 4,53 N 14,98 C 77,29 H 4,65 N 14,73	355	5,10	424

Tabelle 14 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
14.2						C ₃₆ H ₂₅ N ₅ O (543,60)			
B	C ₆ H ₅	H	47,0 39,7	5 N	233-234 4+1	C 79,54 H 4,64 N 12,88 C 79,55 H 4,83 N 12,88	359	6,10	425
14.3						C ₃₆ H ₂₄ ClN ₅ O (578,07)			
B	C ₆ H ₅	Cl	36,7 33,1	4 N	240-241 4	C 74,80 H 4,18 N 12,12 C 74,73 H 4,13 N 12,11	360	6,16	424

Tabelle 15.

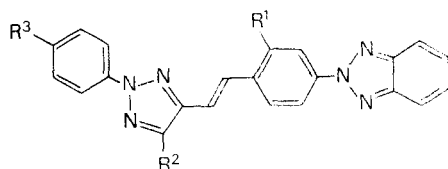
β -(2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-2-chlor-4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-styrol-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
15.1						C ₂₄ H ₁₆ ClN ₅ O (425,88)			
B	H	H	66,0 50,9	4 N	228-229 4	C 67,69 H 3,79 N 16,44 C 67,81 H 3,77 N 16,60	348	5,05	425
15.2						C ₂₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₅ O (460,32)			
A	H	Cl	87,0 71,7	8 K	241-242 6/3	C 62,62 H 3,28 N 15,21 C 62,35 H 3,37 N 15,07	348	5,55	425
15.3						C ₂₅ H ₁₈ ClN ₅ O (439,91)			
B	CH ₃	H	36,3 20,0	5 N	216-217 4	C 68,26 H 4,12 N 15,92 C 67,96 H 4,28 N 15,98	353	4,85	440
15.4						C ₂₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₅ O (474,35)			
B	CH ₃	Cl	59,9 47,9	5 N	249-250 5	C 63,30 H 3,61 N 14,76 C 63,38 H 3,75 N 14,65	355	5,20	439

Tabelle 16.

β -(2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-4-(2H-benzotriazol-2-yl)-styrol-Derivate



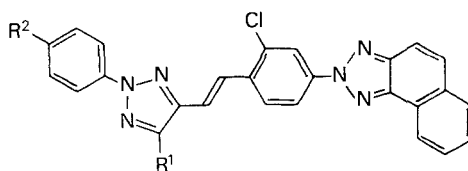
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
16.1							C ₂₂ H ₁₆ N ₆ (364,40)			
B	H	H	H	15,4 9,9	4 N	235-236 4	C 72,51 H 4,43 N 23,06 C 72,32 H 4,41 N 22,95	353	6,04	436
16.2							C ₂₂ H ₁₅ ClN ₆ (398,86)			
B	Cl	H	H	85,3 73,3	5 N	239-240 5	C 66,25 H 3,79 N 21,07 C 66,29 H 3,87 N 21,25	357	5,10	441
16.3							C ₂₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₆ (433,30)			
A	Cl	H	Cl	74,1 55,6	4 N	281-282 5	C 60,98 H 3,26 N 19,40 C 61,03 H 3,33 N 19,35	356	5,75	438

Tabelle 16 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	
16.4							C ₂₃ H ₁₇ ClN ₆ (412,89)			
B	Cl	CH ₃	H	87,2 79,4	5 N	257-258 5	C 66,91 H 4,15 N 20,35 C 66,81 H 4,29 N 20,48	361	5,35	450
16.5							C ₂₃ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ (447,33)			
B	Cl	CH ₃	Cl	96,7 82,3	4 N	288-289 6/5	C 61,76 H 3,61 N 18,79 C 61,62 H 3,63 N 18,76	367	5,60	447
16.6							C ₂₈ H ₁₉ ClN ₆ (474,96)			
B	Cl	C ₆ H ₅	H	84,4 70,8	5 N	231-232 4+1	C 70,81 H 4,03 N 17,69 C 70,75 H 4,20 N 17,83	363	5,10	448
16.7							C ₂₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₆ (509,40)			
B	Cl	C ₆ H ₅	Cl	73,0 59,3	5 N	230-231 4	C 66,02 H 3,56 N 16,50 C 66,00 H 3,62 N 16,37	364	5,16	445
16.8							C ₂₃ H ₁₇ ClN ₆ O (428,88)			
A	Cl	H	OCH ₃	84,9 67,9	5 N	235-236 5	C 64,41 H 4,00 N 19,60 C 64,42 H 4,04 N 19,56	360	5,35	497

Tabelle 17.

β-(2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-2-chlor-4-(2H-naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-styrol-Derivate



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴		
17.1							C ₂₆ H ₁₇ ClN ₆ (448,92)			
B	H	H	87,5 69,6	5 N	272-273 5	C 69,56 H 3,82 N 18,72 C 69,54 H 3,93 N 18,75	311 369	2,38 5,54	407 426	
17.2							C ₂₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ (483,36)			
A	H	Cl	73,4 18,6	5 K	290-291 5	C 64,61 H 3,34 N 17,39 C 64,82 H 3,41 N 17,18	323 369	2,67 6,13	406 426	
17.3							C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ O (478,94)			
A	H	OCH ₃	67,0 48,6	5 N	246-247 5	C 67,71 H 4,00 N 17,55 C 67,71 H 4,08 N 17,44	289 373	2,20 6,10	467	
17.4							C ₂₇ H ₁₉ ClN ₆ (462,95)			
B	CH ₃	H	79,3 64,7	5 N	237-238 5	C 70,05 H 4,14 N 18,15 C 70,10 H 4,29 N 17,97	373	6,16	436	
17.5							C ₂₇ H ₁₈ Cl ₂ N ₆ (497,39)			
B	CH ₃	Cl	82,0 70,0	5 N	264-265 5	C 65,20 H 3,65 N 16,90 C 64,93 H 3,70 N 16,74	374	6,28	435	
17.6							C ₃₂ H ₂₁ ClN ₆ (525,02)			
B	C ₆ H ₅	H	60,7 32,0	5 N	245-246 4+1	C 73,21 H 4,03 N 16,01 C 73,05 H 4,27 N 16,20	375	5,90	440	
17.7							C ₃₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ (559,46)			
B	C ₆ H ₅	Cl	47,3 20,0	6 N	264-265 4	C 68,70 H 3,60 N 15,02 C 68,57 H 3,63 N 14,86	374	5,84	440	

Experimenteller Teil

Mitarbeiter: Albert Müller und Jean-Pierre Bacher

Allgemeines. – Die Smp. (nicht korrigiert) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die Absorptionsspektren wurden auf einem Cary-Recording Spektrophotometer, Modell 14 M, in Dimethylformamid (DMF) (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 DMF (Schichtdicke 1 cm) aufgenommen. Angeregt wurde bei 365,0 nm.

Alle basenkatalysierten Reaktionen wurden unter gutem Rühren unter Stickstoff ausgeführt; als Lösungsmittel diente Dimethylformamid «zur Synthese» von Merck; das Kaliumhydroxidpulver hatte einen Wassergehalt von etwa 10%. Als Lichtquelle wurde ein 300 W Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler vom Typ Q 81 der Firma Hanau verwendet, der sich ca. 10 cm ausserhalb des Reaktionsgefässes befand. 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 Elektronenspektren sowie die Fluoreszenzspektren in der physikalischen Abteilung (unter Leitung der Herren Dres. H. Hürzeler und H.-R. Stadelmann) der Ciba-Geigy AG durchgeführt bzw. aufgenommen.

1. Styrol-Derivate. – Mit den Herstellungsvorschriften A bis E werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften dargestellten Verbindungen s. Tab.1 bis 17. Die Rohprodukte wurden 2- bis 3mal umkristallisiert.

Vorschrift A: β -[2-(*p*-Chlorphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-yl]-2-chlor-4-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-styrol (15.2). 2,71 g (0,01 mol) 2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (Z 11), 3,59 g (0,01 mol) der Schiffschen Base Z 2 aus 2-(*p*-Chlorphenyl)-4-formyl-2H-1,2,3-triazol und *o*-Chloranilin und 2,5 g (\sim 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml DMF 1 Std. bei 20–25° unter Stickstoff verrührt, wobei während der ersten 10 Min. das Reaktionsgemisch mit UV.-Licht bestrahlt wird. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei rasch von hellgelb nach braun. Nach Zugabe von 400 ml Methanol wird auf -10° gekühlt, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 4,0 g (87,0% d. Th.) Verbindung 15.2 als hellgelbes Pulver vom Smp. 238–239°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 3,3 g (71,7%) hellgelbe, feine Kristalle vom Smp. 241–242°. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab.15.

Vorschrift B: β -(2-Phenyl-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-4-(benzoxazol-2-yl)-styrol (3.1). 3,49 g (0,0166 mol) 2-(*p*-Tolyl)-benzoxazol [8], 4,95 g (0,0166 mol) der Schiffschen Base Z 4 aus 2-Phenyl-4-formyl-5-methyl-2H-1,2,3-triazol und *p*-Chloranilin und 4,16 g (\sim 0,066 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml DMF nach Vorschrift A umgesetzt: 4,1 g (65,1%) Verbindung 3.1 als helles, beige-gelbes Pulver vom Smp. 201–202°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol 1:2 (Bleicherde): 3,7 g (58,7%) blassgrüne, glänzende Nadelchen, die bei 202–203° schmelzen. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab.3.

Führt man die Reaktion am Tage ohne Belichtung mit UV.-Licht durch, so erhält man die Verbindung 3.1 in einer Ausbeute von nur 28,6% (1,8 g) mit einem Smp. von 200–201°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol/Äthanol 1:2 werden 25,9% (1,63 g) an analysenreinem Produkt 3.1 vom Smp. 202–203° erhalten.

Vorschrift C: β -[2-(*p*-Methoxyphenyl)-2H-1,2,3-triazol-4-yl]-4-(5,6-dimethyl-benzoxazol-2-yl)-styrol (2.8). 2,37 g (0,01 mol) 2-(*p*-Tolyl)-5,6-dimethyl-benzoxazol [8], 3,13 g (0,01 mol) der Schiffschen Base Z 3 aus 2-(*p*-Methoxyphenyl)-4-formyl-2H-1,2,3-triazol und *o*-Chloranilin und 1,12 g (0,01 mol) KfB werden in 100 ml DMF 40 Min. bei 20–25° unter Stickstoff verrührt, wobei während den ersten 10 Min. das Reaktionsgemisch mit UV.-Licht bestrahlt wird. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 2,19 g (51,9%) Verbindung 2.8 als beige, verfilzte Nadelchen vom Smp. 220–221° (Klärpunkt: 250–251°). Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 1,91 g

(45,2%) blass grünstichig-gelbe, feine, verfilzte Nadelchen vom Smp. 221–222° (Klärpunkt: 251–252°). Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 2.

Vorschrift D: β -(2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-4-[5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]-styrol (12.8). 2,86 g (0,01 mol) 2-(*p*-Tolyl)-5-(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol [16], 2,83 g (0,01 mol) der *Schiffschen* Base Z 1 aus 2-Phenyl-4-formyl-2H-1,2,3-triazol und *p*-Chloranilin und 1,12 g (0,01 mol) *KtB* werden in 60 ml DMF nach *Vorschrift C* umgesetzt: 2,07 g (46,9%) Verbindung 12.8 als hellgraues, feinkristallines Pulver vom Smp. 226–227°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 1,88 g (42,6%) blassgelbe, verfilzte Nadelchen, Smp. unverändert. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 12.

Vorschrift E: β -(Benzoxazol-2-yl)-4-(4-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)-styrol (9.1). 1,33 g (0,01 mol) 2-Methyl-benzoxazol, 3,59 g (0,01 mol) der *Schiffschen* Base Z 9 aus 2-(*p*-Formyl-phenyl)-4-phenyl-2H-1,2,3-triazol und *o*-Chloranilin und 1,08 g (0,02 mol) Natriummethylat werden in 80 ml DMF 1 Std. bei 20–25° unter Stickstoff verrührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 2,24 g (61,5%) Verbindung 9.1 als gelbe Kristalle vom Smp. 221–222°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 1,94 g (53,3%) grünstichig-gelbe, glänzende Nadelchen, Smp. unverändert. Analytische Daten, UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tab. 9.

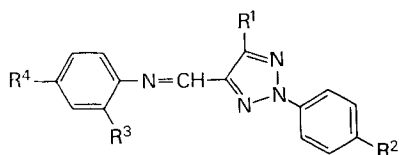
2. *Schiffsche* Basen (Zwischenprodukte, Tabellen Z). Die in der Tabelle Z 1 aufgeführten *Schiffschen* Basen wurden durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Aldehyde mit *o*- bzw. *p*-Chloranilin (10% Überschuss) während 30 Min. bei 180–185° unter Stickstoffatmosphäre und unter Abdestillieren des gebildeten Wassers dargestellt. Ausbeuten, Smp. und analytische Daten: s. Tab. Z 1.

Die in der Tabelle Z 2 aufgeführten *Schiffschen* Basen zersetzen sich unter den oben genannten Reaktions-Bedingungen. Sie wurden durch 4stdg. Erwärmen unter Rückfluss und unter Abdestillieren des gebildeten Wassers von 0,2 mol Aldehyd mit 0,22 mol *o*-Chloranilin in 250 ml Xylol erhalten. Ausbeuten, Smp. und analytische Daten: s. Tab. Z 2.

Die als Ausgangsprodukte benötigten Aldehyde sind bekannt (s. Literatur-Hinweise in Kolonne I der Tabellen Z 1 und Z 2).

Tabelle Z 1.

2-Phenyl-4-formyl-2H-1,2,3-Triazol-Derivate



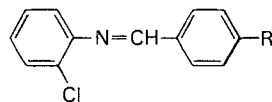
I	II				III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴				
Z 1								C ₁₅ H ₁₁ ClN ₄ (282,73)
[11]	H	H	H	Cl	95,8 91,8	1 B	117–117,5 1	C 63,72 H 3,92 N 19,82 C 63,58 H 4,06 N 19,80
Z 2								C ₁₅ H ₁₀ Cl ₂ N ₄ (317,18)
[11]	H	Cl	Cl	H	87,6 64,2	2 N	120,5–121 1	C 56,80 H 3,18 N 17,66 C 56,73 H 3,39 N 17,37
Z 3								C ₁₆ H ₁₃ ClN ₄ O (312,76)
[11]	H	OCH ₃	Cl	H	47,8 24,4	2 N	106–106,5 1	C 61,45 H 4,19 N 17,91 C 61,26 H 4,07 N 17,90

Tabelle Z 1 (Fortsetzung)

I	II				III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴				
Z 4 [14]	CH ₃	H	H	Cl	98,1 83,7	2 N	95,5-96 1	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₄ (296,76) C 64,76 H 4,42 N 18,88 C 64,55 H 4,37 N 18,58
Z 5 [11]	CH ₃	Cl	H	Cl	97,0 88,9	1 N	176-176,5 4	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ (331,21) C 58,02 H 3,65 N 16,92 C 58,09 H 3,90 N 17,09
Z 6 [11]	C ₆ H ₅	H	H	Cl	95,7 88,4	2 N	127-127,5 2	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄ (358,83) C 70,29 H 4,21 N 15,61 C 70,20 H 4,31 N 15,65
Z 7 [11]	C ₆ H ₅	Cl	H	Cl	93,3 83,8	1 N	143,5-144 4+1	C ₂₁ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ (393,28) C 64,14 H 3,59 N 14,25 C 64,07 H 3,74 N 14,50

Tabelle Z 2.

p-(2H-1,2,3-Triazolyl)-substituierte
Toluol-Derivate



I	II	III	IV	V	VI
	R				
Z 8 [13]		86,4 67,2	8 N	109,5-110 1	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄ (358,83) C 70,29 H 4,21 N 15,61 C 70,19 H 4,37 N 15,37
Z 9 [13]		80,6 57,3	7 N	120,5-121 1	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₄ (358,83) C 70,29 H 4,21 N 15,61 C 70,22 H 4,27 N 15,58

3. Methylsubstituierte Zwischenprodukte. - Die als Zwischenprodukte verwendeten methylsubstituierten Heterocyclen sind bis auf 2 Ausnahmen bekannt (s. [8] und [16-18]) oder wurden nach bekannten Methoden dargestellt.

2-(*p*-Tolyl)-5,6-trimethylen-benzoxazol (Z 10). Aus 5-Amino-6-hydroxy-indan und *p*-Toluoylchlorid in Trichlorbenzol/Pyridin nach [19] dargestellt: 77,3% graue Blättchen vom Smp. 197–198°. Nach Umkristallisieren aus Nonan (Bleicherde): 68,1% nahezu farblose Nadelchen vom Smp. 198–198,5°.

C₁₇H₁₅NO (249,30) Ber. C 81,90 H 6,06 N 5,62% Gef. C 81,76 H 6,33 N 5,51%

2-(3-Chlor-4-methyl-phenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (Z 11). Nach [20] aus Benzoesäurehydrazid und 3-Chlor-4-methyl-benzoylchlorid dargestellt: 63,7% farblose Kristalle vom Smp. 153–154°. Nach Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde) und Sublimation i.HV.: 48,2% farblose Kristalle vom Smp. 161–161,5°.

C₁₅H₁₁ClN₂O (270,72) Ber. C 66,55 H 4,10 N 10,35% Gef. C 66,46 H 4,14 N 10,52%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. Coviello & A. E. Siegrist, *Helv.* 59, 819 (1976).
- [2] I. Okubo & M. Tsujimoto (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), Deutsch. Offenlegungsschrift 1805371 (Jap. Prior. 26. 10. 1967).
- [3] I. Okubo, M. Tsujimoto & R. Tsukahara (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), Jap. Pat. Publ. 73-4119 (Jap. Prior. 28. 12. 1970).
- [4] F. Fleck & H. Schmid (Sandoz AG), Deutsch. Offenlegungsschrift 2256354 (Schweiz. Prior. 19. 11. 1971).
- [5] F. Fleck & H.-R. Schmid (Sandoz AG), Deutsch. Offenlegungsschrift 2025792 (Schweiz. Prior. 6. und 11. 6. 1969).
- [6] G. G. di Giovanol & R. Zweidler (Ciba-Geigy AG), Deutsch. Offenlegungsschrift 1958589 (Schweiz. Prior. 22. 11. 1968).
- [7] O. Neuner, A. Dolars & P. Schnegg (Farbenfabriken Bayer AG), Deutsch. Offenlegungsschrift 1962353 vom 12. 12. 1969.
- [8] A. E. Siegrist, *Helv.* 50, 906 (1967).
- [9] D. J. Brecknell, R. M. Carnam, H. C. Deeth & J. J. Kibby, *Austral. J. Chemistry* 22, 1915 (1969).
- [10] R. Kirchmayr (Ciba-Geigy AG), Bericht vom 12. 6. 1970, unveröffentlicht.
- [11] G. Kormány, G. Kabas, H. Schlöpfer & A. E. Siegrist (Ciba-Geigy AG), Deutsch. Offenlegungsschrift 2535615 (Schweiz. Prior. 14. 8. 1974).
- [12] H. v. Pechmann, *Liebigs Ann. Chem.* 262, 265 (1891); R. M. Hann & C. S. Hudson, *J. Amer. chem. Soc.* 66, 735 (1944); J. L. Riebsomer & D. A. Stauffer, *J. org. Chemistry* 16, 1643 (1951).
- [13] G. Kormány, G. Kabas, H. Schlöpfer & A. E. Siegrist (Ciba-Geigy AG), Deutsch. Offenlegungsschrift 2535613 (Schweiz. Prior. 14. 8. 1974).
- [14] F. Fleck, A. V. Mercer, R. Paver & H. Schmid (Sandoz AG), Deutsch. Offenlegungsschrift 2345159 (Schweiz. Prior. 11. 9. 1972).
- [15] M. Tsujimoto, R. Tsukahara, M. Torisu & I. Okubo (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), Deutsch. Offenlegungsschrift 2538399 (Jap. Prior. 2. 9. 1974); I. Okubo, M. Tsujimoto, R. Tsukahara & I. Nishizawa (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), Jap. Pat. Publ. 73-11098 (Jap. Prior. 12. 12. 1970).
- [16] A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 81 (1974).
- [17] A. E. Siegrist & R. Zweidler, *Helv.* 55, 2300 (1972).
- [18] M. Brunold & A. E. Siegrist, *Helv.* 55, 818 (1972).
- [19] E. Matter (Ciba-Geigy AG), Schweiz. Pat. 484930 (Schweiz. Prior. 25. 8. 1967).
- [20] A. E. Siegrist (Ciba-Geigy AG), Franz. Pat. 1223540 (Schweiz. Prior. 7. 2. 1958).