

- [2] S. Neelakantan, R. Padmasani & T.R. Seshadri, *Tetrahedron* 21, 3531 (1965); V. Jayalakshmi, S. Neelakantan & T.R. Seshadri, *Indian J. Chemistry* 7, 56 (1969); C.J. Brown, D.E. Clark, W.D. Ollis & P.L. Veal, *Proc. chem. Soc.* 1960, 393.
- [3] G. Nicollier & R. Tabacchi, *Helv.* 59, 2979 (1976).
- [4] C.F. Culbertson, 'Chemical and Botanical Guide to Lichen Products', University of North Carolina, Press 1969.
- [5] A. Sonn, *Ber. Deutsch. chem. Ges.* 61, 926, (1928); 62, 3012 (1928); G.M. Gaucher & M.G. Shephard, *Biochem. Prepar.* 13 (70), 1971.
- [6] T. Bruun, *Acta chem. Scand.* 25, 2837 (1971).
- [7] J. Santesson, *Acta chem. Scand.* 24, 3373 (1970).
- [8] E. Fischer & K. Hoesch, *Liebigs Ann. Chem.* 391, 347 (1946).
- [9] a) H.J. Reich, J.M. Renga & I.L. Reich, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 5434 (1975); b) K.B. Sharpless, K.M. Gordon, R.F. Lauer, D.W. Patrick, S.P. Singer & M.W. Young, *Chemica Scripta* 8A, 9 (1975).
- [10] H. Gerlach & A. Thalmann, *Helv.* 60, 2866 (1977).

276. Anil-Synthese

18. Mitteilung¹⁾

Über die Herstellung von Styryl-Derivaten des 3-Phenyl-benzisoxazols

von Bernardo F.S.E. de Sousa²⁾ und Adolf Emil Siegrist

Organisch-Chemisches Institut der Universität Fribourg, CH-1705 Fribourg

(28.IX.78)

Preparation of styryl derivatives of 3-phenyl-benzisoxazole

Summary

3-(*p*-Tolyl)-1,2- or 2,1-benzisoxazoles and 6-methyl-3-phenyl-1,2-benzisoxazoles react with anils of aromatic aldehydes in the presence of dimethylformamide and potassium hydroxide or potassium *t*-butoxide to yield the corresponding 3-(stilben-4-yl)-1,2- or 2,1-benzisoxazoles and the 3-phenyl-6-styryl-1,2-benzisoxazoles respectively ('Anil Synthesis'). Further, the *Schiff's* bases derived from chloroanilines and 3-(*p*-formylphenyl)-1,2-benzisoxazoles yield, with methyl- and *p*-tolyl-substituted heterocycles the corresponding heterocyclic substituted styryl and stilbenyl derivatives.

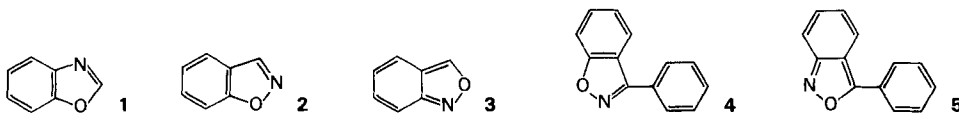
Problemstellung. - Das Benzoxazol-Ringsystem **1** wird seit langem zum Aufbau lichtechter optischer Aufheller für Polyester-Fasern verwendet [2]. Die isomeren Heterocyclen jedoch, das 1,2-Benzisoxazol (Indoxazen) (**2**) und das 2,1-Benzisoxazol (Anthranil) (**3**) wurden bislang noch nicht zur Herstellung blau fluoreszierender Verbindungen herangezogen.

In der vorliegenden Arbeit soll die Herstellung von Styryl- bzw. Stilbenyl-Derivaten des Benzisoxazols mit Hilfe der basenkatalysierten «Anil-Synthese» [3] untersucht werden.

In 3-Stellung unsubstituierte 1,2- und insbesondere 2,1-Benzisoxazole sind gegenüber Alkalien jedoch nicht beständig [4]. Deshalb muss der Aufbau der Zielver-

¹⁾ 17. Mitt. siehe [1].

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Ciba-Geigy AG, Division Farbstoffe und Chemikalien, CH-4002 Basel.



bindungen von den alkalibeständigeren, in 3-Stellung phenylsubstituierten Benzisoxazolen **4** und **5** aus erfolgen.

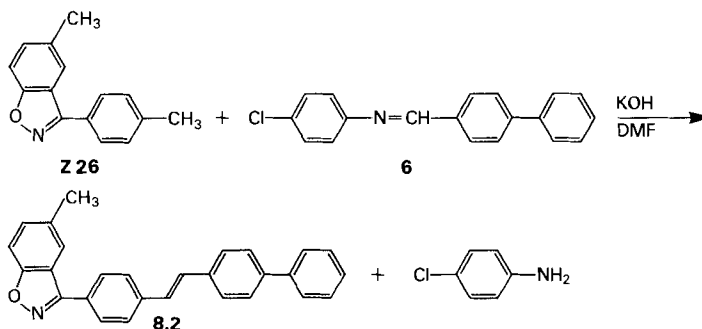
1. Anil-Synthese. - Die zur «Anil-Synthese» benötigten methylsubstituierten 3-Phenyl-1,2-benzisoxazole (s. *Tab. 49*) können in guter Ausbeute auf einfache Weise durch Ringschluss entsprechender methylsubstituierter 2-Chlor- bzw. 2-Brom-benzophenon-oxime (s. *Tab. 48*) mittels Kaliumhydroxid in Dimethylformamid hergestellt werden (s. *Vorschrift N*). Das 3-(*p*-Tolyl)-2,1-benzisoxazol (**Z 27**) ist durch Reduktion von 4'-Methyl-2-nitro-benzophenon mit Zinn in Eisessig nach [5] zugänglich.

Die zur «Anil-Synthese» erforderlichen *Schiffschen* Basen (s. *Tab. 50*) werden durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit *o*- bzw. *p*-Chloranilin in Xylol erhalten (s. *Vorschrift Q*). Zur Herstellung der Aldehyde können die entsprechenden methylsubstituierten 3-Phenyl-1,2-benzisoxazole zunächst mit *N*-Bromsuccinimid in die entsprechenden Brommethylverbindungen übergeführt (s. *Vorschrift O*) und diese mit 2-Nitropropan zu den Aldehyden oxydiert werden (s. *Vorschrift P*).

Zur Herstellung der Styryl-Derivate des 3-Phenyl-benzisoxazols kann man entweder von Methyl-Derivaten oder von *Schiffschen* Basen aus Formyl-Derivaten des 3-Phenyl-benzisoxazols ausgehen. Damit stehen zwei Wege zur Synthese der Zielverbindungen zur Wahl.

1.1 *Anil-Synthese mit methylsubstituierten 3-Phenyl-benzisoxazolen.* Von den methylsubstituierten 3-Phenyl-1,2- bzw. 2,1-benzisoxazolen kommen sowohl die 3-(*p*-Tolyl)-1,2- bzw. 2,1-benzisoxazole als auch das 6-Methyl-3-phenyl-1,2-benzisoxazol als Reaktionspartner der «Anil-Synthese» in Betracht, wogegen die Methylgruppe in 5-Stellung des 3-Phenyl-1,2-benzisoxazols nicht zur Reaktion gebracht werden kann.

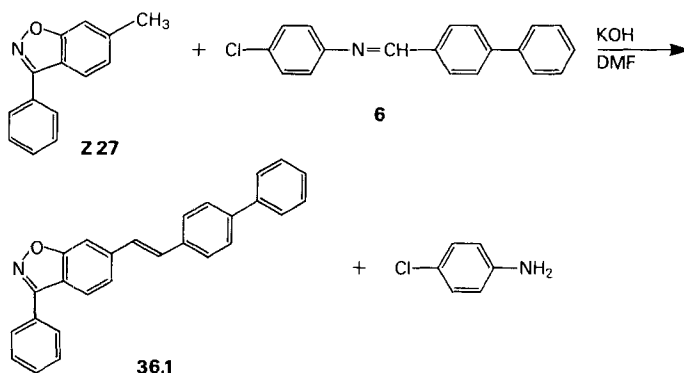
So erhält man zum Beispiel aus 5-Methyl-3-(*p*-tolyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 26**) und der *Schiffschen* Base **6** (aus 4-Formyl-biphenyl und *p*-Chloranilin) in Gegenwart von Dimethylformamid (DMF) und Kaliumhydroxid das 5-Methyl-3-(4'-phenylstilben-4-yl)-1,2-benzisoxazol (**8.2**) in einer Ausbeute von etwa 60% (s. *Vorschrift J*):



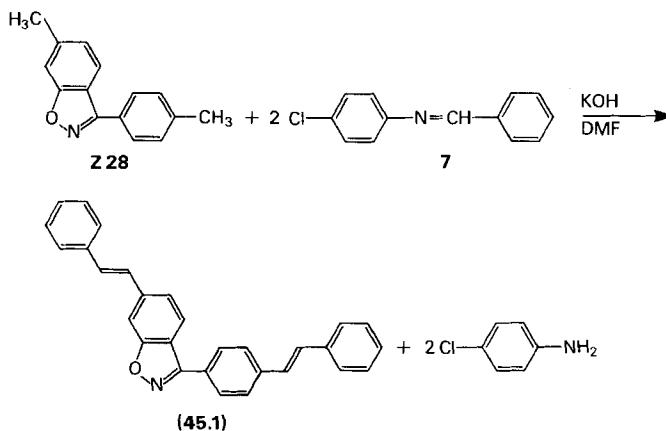
Dabei erweist sich das 3-(*p*-Tolyl)-1,2-benzisoxazol-System unter den Bedingungen der «Anil-Synthese» selbst bei Temperaturen bis zu 90–95° als überraschend gut alkalibeständig, während das 3-(*p*-Tolyl)-2,1-benzisoxazol bei Temperaturen bis zu 40–45° noch keine nennenswerte Ringöffnung erfährt.

Durch Einführung eines Chlor-Substituenten in *o*-Stellung zur reagierenden Methylgruppe wird diese noch reaktionsfähiger, was in vielen Fällen zu einer Erhöhung der Ausbeute an Olefinierungsprodukten führt.

Die Umsetzung der Methylgruppe in 6-Stellung des 3-Phenyl-1,2-benzisoxazols kann mit Kaliumhydroxid oder auch mit Kalium-*t*-butylat bewerkstelligt werden. So entsteht zum Beispiel aus 6-Methyl-3-phenyl-1,2-benzisoxazol (**Z 27**) und der *Schiffschen* Base **6** (aus 4-Formyl-biphenyl und *p*-Chloranilin) in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid das 3-Phenyl-6-(*p*-phenyl-styryl)-1,2-benzisoxazol (**36.1**) in einer Ausbeute von etwa 78% (Vorschrift G):



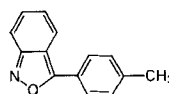
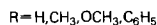
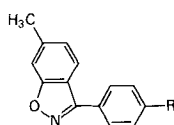
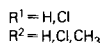
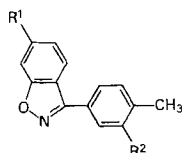
Schliesslich können auch 2 Methylgruppen zur Reaktion gebracht werden. So reagiert 6-Methyl-3-(*p*-tolyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 28**) mit 2 Mol-Äqu. der *Schiffschen* Base **7** (aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin) in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid unter Bildung von 3-(Stilben-4-yl)-6-styryl-1,2-benzisoxazol (**45.1**) in einer Ausbeute von etwa 74% (Vorschrift M):



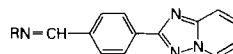
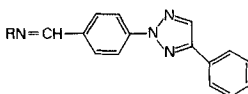
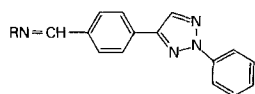
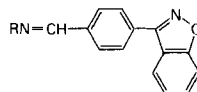
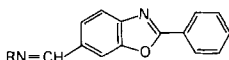
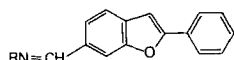
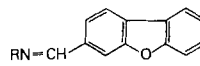
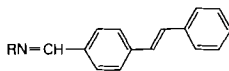
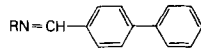
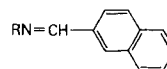
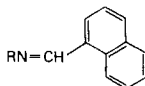
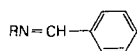
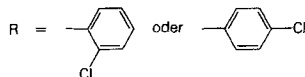
In ähnlicher Weise können die in der *Tabelle I* im oberen Teil aufgeführten methylsubstituierten 3-Phenyl-benzisoxazole mit den im unteren Teil angegebenen *Schiffschen* Basen in Styryl- bzw. Stilbenyl-benzisoxazole übergeführt werden (s. *Tab. 1-12, 18, 19, 28, 29* und *33-46*). In allen Fällen kann die «Anil-Synthese» mit 4-8 Mol-Äqu. feinpulverisiertem Kaliumhydroxid (s. Vorschriften A-J und M) oder mit 1 Mol-Äqu. Kalium-*t*-butylat pro umzusetzende Methylgruppe durchgeführt werden.

Tabelle I. *Ausgangsverbindungen, die durch «Anil-Synthese» in Styryl- bzw. Stilbenyl-benzisoxazole übergeführt wurden*

Methylsubstituierte 3-Phenyl-benzisoxazole

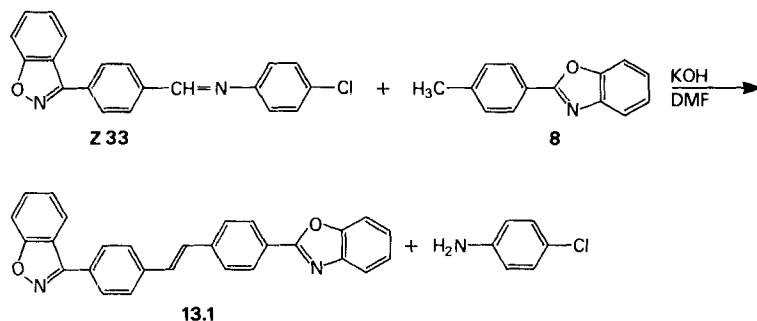


Schiffsche Basen



1.2 *Anil-Synthese mit Schiffschen Basen aus 3-(p-Formylphenyl)-1,2-benzisoxazolen*. Der Aufbau der Zielverbindungen kann auch ausgehend von *Schiffschen* Basen aus 3-(*p*-Formylphenyl)-1,2-benzisoxazol-Derivaten und Chloranilinen erfolgen. So gelingt zum Beispiel die Umsetzung der *Schiffschen* Base **Z 33** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-1,2-benzisoxazol und *p*-Chloranilin) mit 2-(*p*-Tolyl)-benzoxazol (**8**) in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid zum 3-[4'-(Benz-

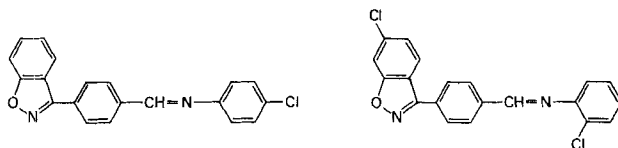
oxazol-2-yl]-stilben-4-yl]-1,2-benzisoxazol (**13.1**) nach Vorschrift G mit einer Ausbeute von etwa 44%:



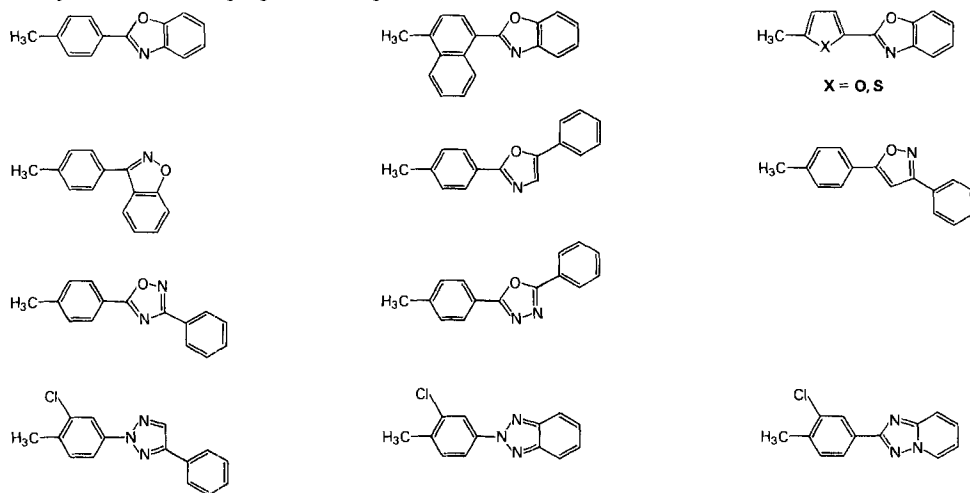
In der *Tabelle II* sind im oberen Teil die *Schiffschen Basen* aus 3-(*p*-Formylphenyl)-1,2-benzisoxazolen und Chloranilinen und im unteren Teil die *p*-tolyl- bzw. methylsubstituierten Heterocyclen zusammengestellt, welche in analoger Weise in die entsprechenden Styryl- bzw. Stilbenyl-benzisoxazole übergeführt werden können (s. *Tab. 13-17, 20-27, 30-32* und *41*). Als Basen können wiederum Kaliumhydroxid oder Kalium-*t*-butylat verwendet werden.

Tabelle II. Ausgangsverbindungen, die durch «Anil-Synthese» in Styryl- bzw. Stilbenyl-benzisoxazole übergeführt wurden

Schiffsche Basen

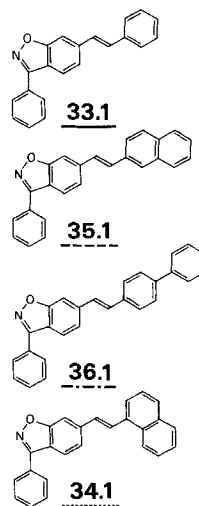
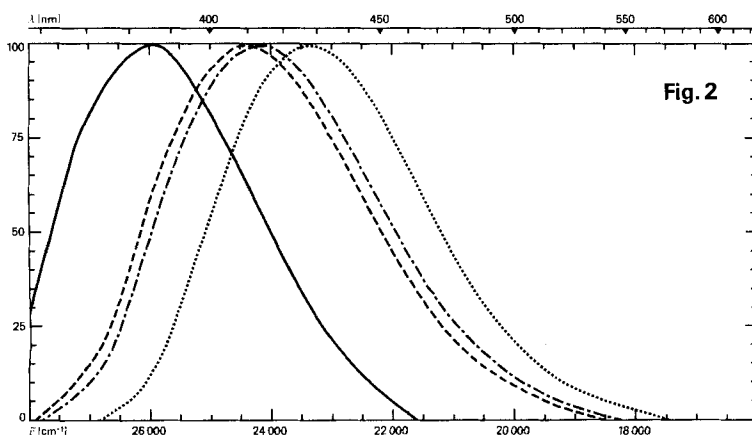
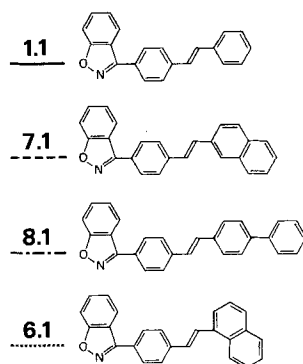
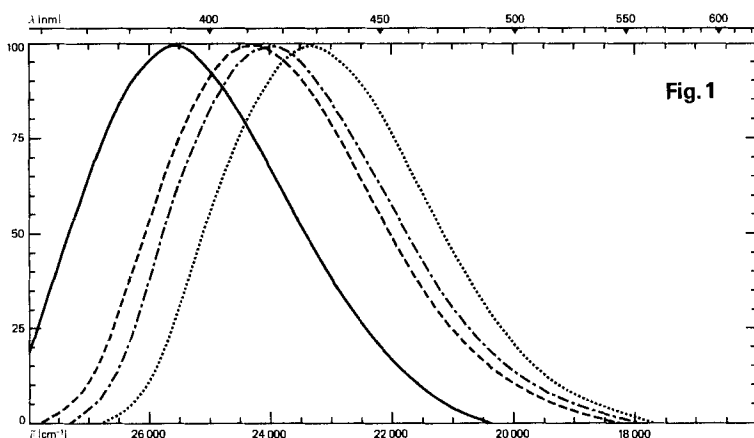


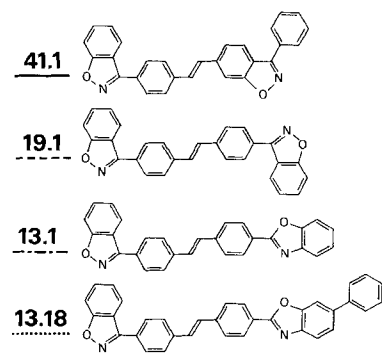
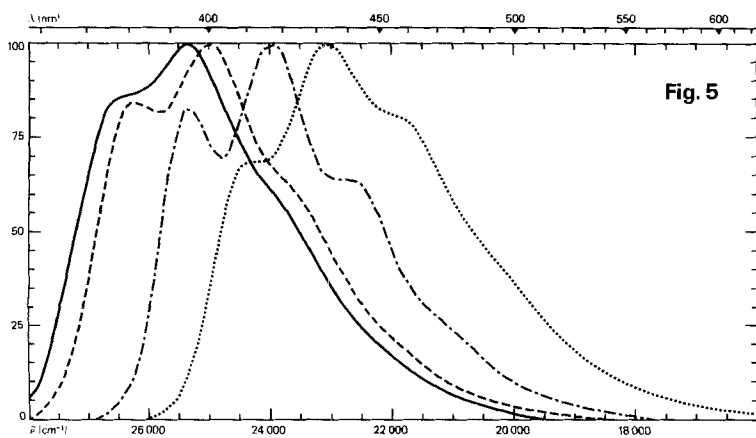
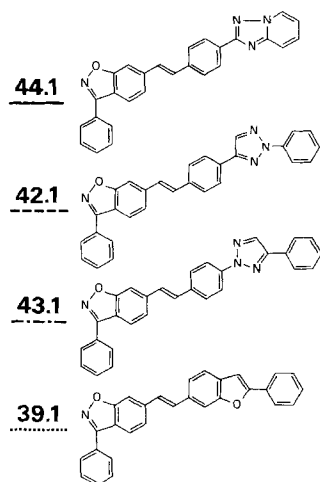
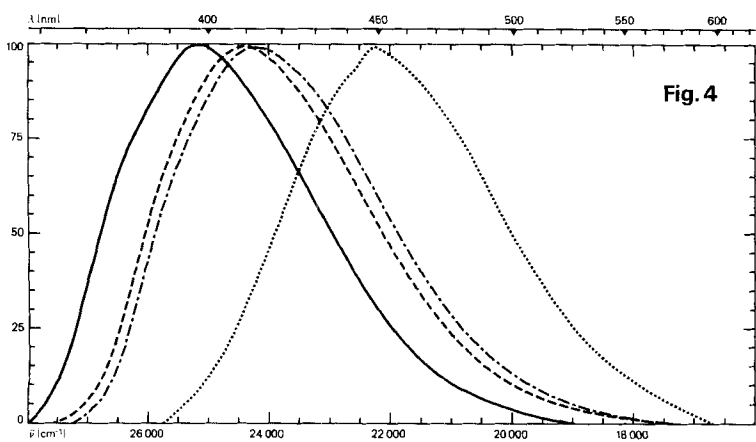
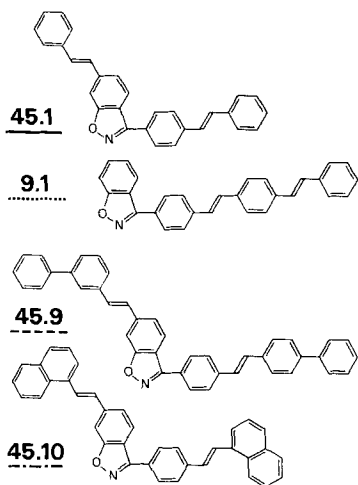
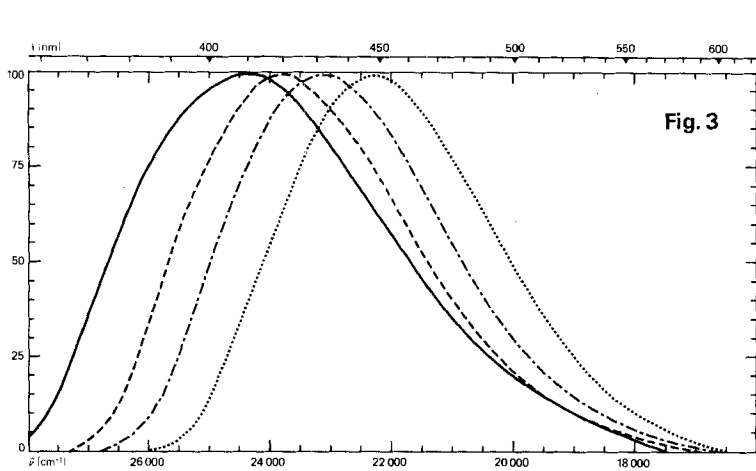
Methylsubstituierte Ausgangsverbindungen



2. Fluoreszenzspektren einiger Styryl-Derivate des 3-Phenyl-1,2-benzisoxazols. - Eine grosse Zahl der hergestellten Verbindungen weisen eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz im sichtbaren Bereich auf. In den *Figuren 1-8* sind die in Dimethylformamid aufgenommenen Fluoreszenzspektren der einfachsten Vertreter wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

In den *Figuren 1-3* sind die Fluoreszenzspektren von carbocyclischen Styryl-Derivaten des 3-Phenyl-1,2-benzisoxazols aufgezeichnet. Während die unsubstituierten Styryl-Verbindungen **1.1**, **33.1** und **45.1** nur teilweise im sichtbaren Bereich fluoreszieren, kann durch Ersatz des Phenyl-Restes durch den Naphthyl-(2)-, Biphenyl-(4)- und Naphthyl-(1)-Rest in dieser Reihenfolge eine bathochrome Verschiebung der Fluoreszenz-Maxima bewirkt werden.





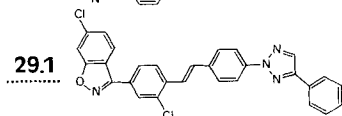
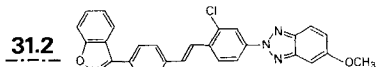
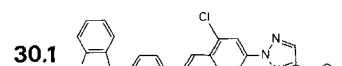
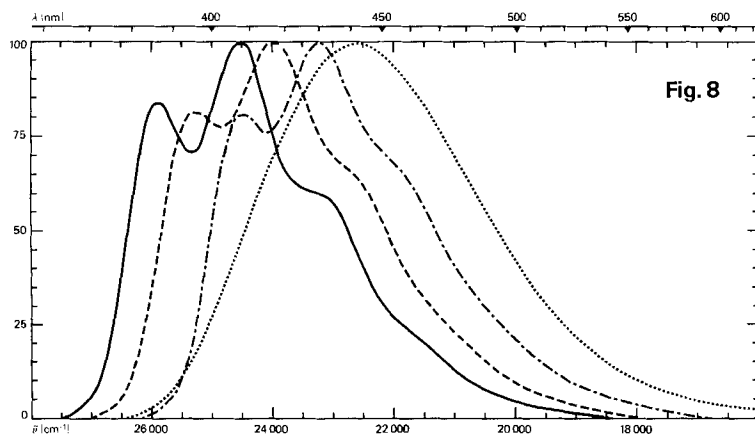
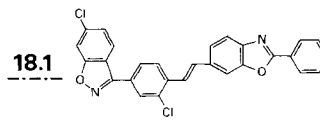
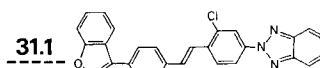
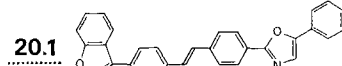
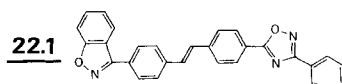
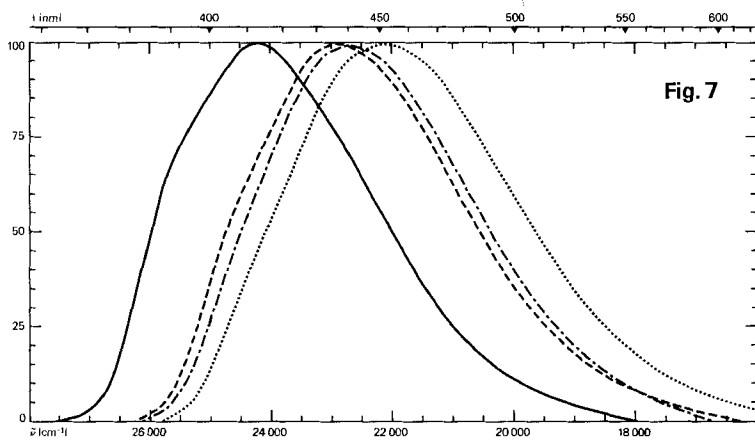
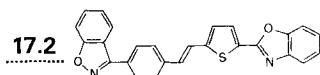
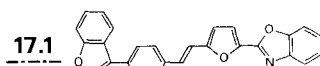
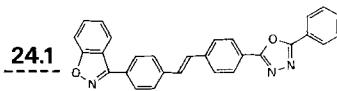
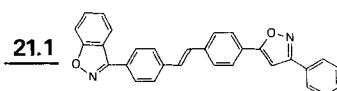
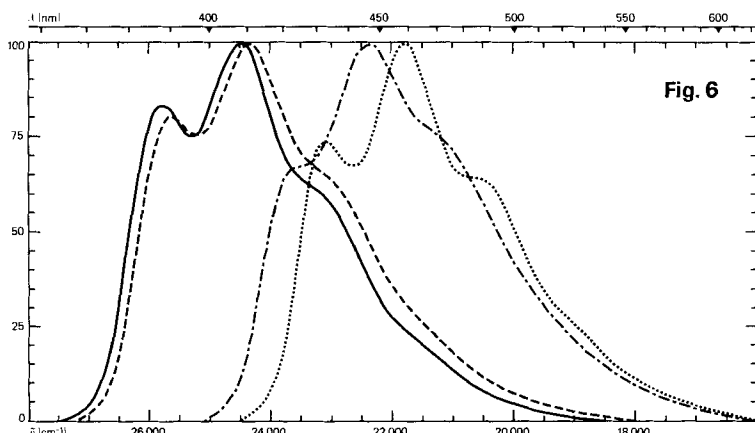


Fig. 1-8. Fluoreszenzspektren (in DMF) einiger Styryl-Derivate des 3-Phenyl-1,2-benzisoxazols

Die *Figuren 4-8* veranschaulichen die Fluoreszenzspektren einiger am Styryl-Rest des 3-Phenyl-1,2-benzisoxazols heterocyclisch substituierter Styryl-Derivate. Eine Anzahl dieser Verbindungen sind dank der richtigen Lage ihrer Fluoreszenzspektren, einer ausreichenden Fluoreszenz-Quantenausbeute und einer guten Lichtechtheit in verschiedenen Substraten als optische Aufheller geeignet [6] [7].

Wie aus den *Figuren 4-8* hervorgeht, ist für die Lage der Fluoreszenzspektren der Zielverbindungen vor allem die Art des heterocyclischen Restes in 3,4- bzw. 4-Stellung des Styryl-Restes am 3-Phenyl-1,2-benzisoxazol von entscheidender Bedeutung. Mit dem Benzisoxazol-3-yl-Rest (s. **41.1** in *Fig. 5*) und dem 4*H*-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrid-2-yl-Rest (s. **44.1** in *Fig. 4*) in 4-Stellung des Styryl-Restes am 3-Phenyl-1,2-benzisoxazol wird das kurzwelligste Fluoreszenzmaximum beobachtet.

Die Derivate des 3-(Stilben-4-yl)-2,1-benzisoxazols (s. *Tab. 46*) sind wegen ihrer geringen Fluoreszenz-Quantenausbeute technisch uninteressant.

3. Tabellarische Übersicht der hergestellten Verbindungen

In den *Tabellen 1-50* 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 3 hellbeige 5 blass grünstichig-gelb 7 grünstichig-gelb 9 hellgelb
2 nahezu farblos 4 blassgrün 6 hell grünstichig-gelb 8 blassgelb 10 gelb

untere Zeile Kristallform des Reaktionsproduktes bezeichnet mit folgenden Buchstaben:

B Blättchen K feine Kristalle N Nadelchen P Prismen S Spiesse

Spalte V: obere Zeile Smp. (unkorr.), bei flüssigen Produkten Sdp. in °C, untere Zeile Umkristallisationsmedium, mittels folgender Zahlen bezeichnet:

1 Wasser 3 Äthanol 5 Hexan 7 Xylol
2 Methanol 4 Dimethylformamid 6 Toluol 8 *o*-Dichlorbenzol

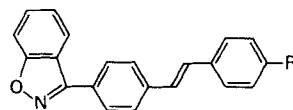
Spalte VI: Summenformel und Molekulargewicht.

Spalte VII: Absorptions-Maxima (in DMF); linke Zahl λ_{\max} in nm, rechte Zahl molare Extinktion.

Spalte VIII: Fluoreszenz-Maxima (in DMF); linke Zahl λ_{\max} in nm (Hauptmaximum mit * bezeichnet), rechte Zahl Fluoreszenz-Quantenausbeute.

Tabelle 1.

3-(Stilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
	R								
1.1	H	44,4	8	174,5-175	C ₂₁ H ₁₅ NO	327	4,27	392	0,37
J		35,3	N	3	(297,34)				
1.2	Cl	11,5	1	191,5-192	C ₂₁ H ₁₄ ClNO	330	4,59	390	0,46
J		6,2	N	3	(331,80)				
1.3	<i>i</i> -Pr	63,4	8	145,5-146	C ₂₄ H ₂₁ NO	332	4,52	406	0,39
J		50,8	N	3	(339,42)				

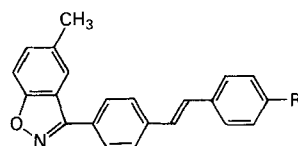
^{a)} Wenn R \neq H: 3-(4'-R-stilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 1. (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
1.4 J	OCH ₃	53,5 44,3	1 N	203-204 7	C ₂₂ H ₁₇ NO ₂ (327,36)	340	4,27	444	0,17
1.5 J	OC ₂ H ₅	61,8 54,7	1 N	202-203 7	C ₂₃ H ₁₉ NO ₂ (341,39)	342	4,31	443	0,18
1.6 J	OC ₆ H ₅	85,0 74,7	2 K	159,5-160 6	C ₂₇ H ₁₉ NO ₂ (389,43)	336	4,70	426	0,24
1.7 J	SCH ₃	83,6 72,2	8 N	196-196,5 6	C ₂₂ H ₁₇ NOS (343,45)	347	4,70	457	0,60

Tabelle 2.

5-Methyl-3-(stilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

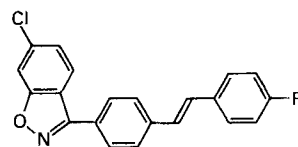


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
2.1 J	H	46,9 32,2	1 N	138-138,5 3	C ₂₂ H ₁₇ NO (311,36)	328	4,45	389	0,39
2.2 J	Cl	45,1 37,6	1 N	181-181,5 6+3	C ₂₂ H ₁₆ ClNO (345,83)	330	4,90	388	0,47
2.3 J	OCH ₃	73,8 60,6	8 N	169,5-170 6+3	C ₂₃ H ₁₉ NO ₂ (341,39)	340	4,40	441	0,18

^{a)} Wenn R ≠ H: 5-Methyl-3-(4''-R-stilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 3.

6-Chlor-3-(stilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

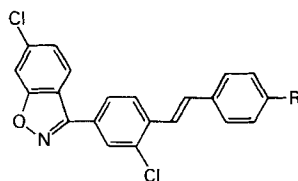


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
3.1 G	H	51,8 39,8	3 N	171-171,5 6+3	C ₂₁ H ₁₄ ClNO (331,78)	328	4,35	402	0,49
3.2 G	Cl	38,2 24,9	8 N	167,5-168 6+3	C ₂₁ H ₁₃ Cl ₂ NO (366,22)	330	4,80	401	0,55
3.3 G	OCH ₃	59,7 50,0	2 N	205-206 6	C ₂₂ H ₁₆ ClNO ₂ (361,81)	342	4,20	454	0,28

^{a)} Wenn R ≠ H: 6-Chlor-3-(4''-R-stilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 4.

6-Chlor-3-(2'-chlor-stilben-4'-yl)-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

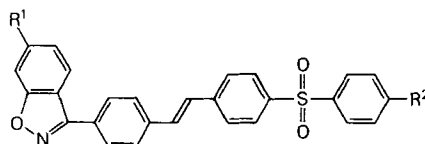


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
4.1	H	77,0	8	191-192	C ₂₁ H ₁₃ Cl ₂ NO	328	3,60	408	0,07
D		51,1	N	6+3	(366,25)				
4.2	Cl	72,7	8	218-219	C ₂₁ H ₁₂ Cl ₃ NO	330	4,60	409	0,10
D		60,3	N	6	(400,69)				
4.3	OCH ₃	68,4	7	180,5-181	C ₂₂ H ₁₅ Cl ₂ NO ₂	345	3,70	475	0,05
D		54,5	N	6	(396,25)				

a) Wenn R ≠ H: 6-Chlor-3-(2'-chlor-4''-R-stilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 5.

3-[4''-(Phenylsulfonyl)-stilben-4'-yl]-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

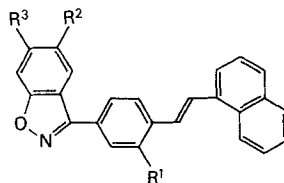


I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
5.1	H	H	66,7	1	244-245	C ₂₇ H ₁₉ NO ₃ S	337	5,38	395	0,19
G			59,7	N	7	(437,51)				
5.2	H	<i>t</i> -Bu	64,0	8	278-279	C ₃₁ H ₂₇ NO ₃ S	337	5,40	395	0,20
G			55,1	N	6	(493,62)				
5.3	H	C ₆ H ₅	56,5	10	238-239	C ₃₃ H ₂₃ NO ₃ S	340	5,60	398	0,22
G			33,5	K	7	(513,61)				
5.4	Cl	<i>t</i> -Bu	23,7	8	262-263	C ₃₁ H ₂₆ ClNO ₃ S	338	5,47	395	0,27
F			15,2	N	7	(528,07)				

a) Wenn R¹ ≠ H und/oder R² ≠ H: 6-R¹-3-[(4''-R²-phenylsulfonyl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 6.

3-(2'',3''-Benzostilben-4'-yl)-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
6.1	H	H	H	60,5	8	105-106	C ₂₅ H ₁₇ NO	343	3,21	429	0,52
J				34,9	K	3	(347,39)				

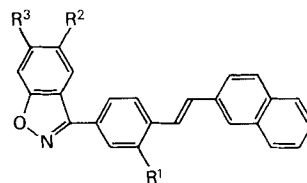
a) Wenn R¹ ≠ H, R² ≠ H und/oder R³ ≠ H: 5-R²-6-R³-3-(2'-R¹-2'',3''-benzostilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 6. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
6.2 J	H	CH ₃	H	65,0 44,5	9 N	126,5-127 6+3	C ₂₆ H ₁₉ NO (361,42)	343	3,30	427	0,57
6.3 G	H	H	Cl	58,9 25,4	3 N	133-134 6+3	C ₂₅ H ₁₆ ClNO (381,84)	342	3,35	437	0,59
6.4 D	Cl	H	Cl	50,4 35,3	6 N	161,5-162 6+3	C ₂₅ H ₁₅ Cl ₂ NO (416,31)	347	2,75	453	0,16

Tabelle 7.

3-(3'',4''-Benzostilben-4'-yl)-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

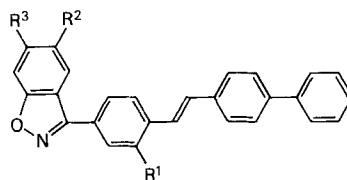


I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
7.1 J	H	H	H	74,8 51,5	8 N	171,5-172 6	C ₂₅ H ₁₇ NO (347,39)	337	5,10	412	0,62
7.2 J	H	CH ₃	H	65,8 55,3	8 N	171-172 6+3	C ₂₆ H ₁₉ NO (361,42)	337	5,10	411	0,64
7.3 G	H	H	Cl	59,5 49,5	2 N	202-203 6	C ₂₅ H ₁₆ ClNO (381,84)	292 337	2,25 5,00	422	0,67
7.4 D	Cl	H	Cl	65,1 50,9	8 N	193-193,5 6	C ₂₅ H ₁₅ Cl ₂ NO (416,31)	291 338	2,20 4,20	435	0,30

a) Wenn R¹ ≠ H, R² ≠ H und/oder R³ ≠ H: 5-R²-6-R³-3-(2'-R¹-3'',4''-benzostilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 8.

3-(4''-Phenylstilben-4'-yl)-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}



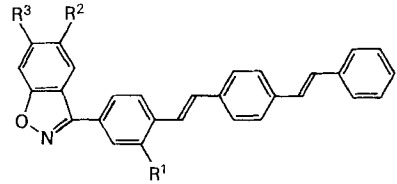
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
8.1 J	H	H	H	59,0 50,9	1 B	230-231 7	C ₂₇ H ₁₉ NO (373,43)	343	5,70	417	0,64
8.2 J	H	CH ₃	H	77,4 61,2	8 N	209-210 6	C ₂₈ H ₂₁ NO (387,46)	343	5,75	414	0,67
8.3 G	H	H	Cl	66,2 59,6	1 N	241-242 7	C ₂₇ H ₁₈ ClNO (407,87)	344	5,70	425	0,62
8.4 D	Cl	H	Cl	87,0 75,5	5 N	223-224 6	C ₂₇ H ₁₇ Cl ₂ NO (442,35)	345	4,90	438	0,24

a) Wenn R¹ ≠ H, R² ≠ H und/oder R³ ≠ H: 5-R²-6-R³-3-(2'-R¹-4''-phenylstilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 9.

3-(4''-Styryl-stilben-4'-yl)-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

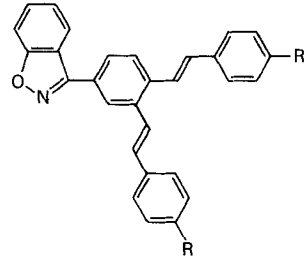
(Schiffsche Base s. [8]).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
9.1 J	H	H	H	66,3	7	269-270	C ₂₉ H ₂₁ NO (399,47)	367	7,28	448	0,80
				54,6	N	7					
9.2 J	H	CH ₃	H	56,8	7	263-264	C ₃₀ H ₂₃ NO (413,49)	368	7,35	447	0,77
				50,5	N	6					
9.3 G	H	H	Cl	37,1	10	265-266	C ₂₉ H ₂₀ ClNO (433,91)	368	7,40	455	0,72
				31,8	N	7					
9.4 D	Cl	H	Cl	88,0	7	228-229	C ₂₉ H ₁₉ Cl ₂ NO (468,38)	370	6,25	483	0,61
				75,2	N	6					

^{a)} Wenn R¹ ≠ H, R² ≠ H und/oder R³ ≠ H: 5-R²-6-R³-3-(2'-R¹-4''-styryl-stilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 10.

3-(2'-Styryl-stilben-4'-yl)-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

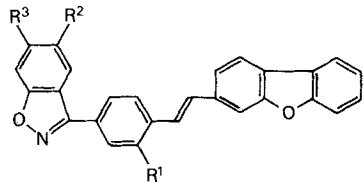
I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
10.1 J	OCH ₃	60,3	6	153-153,5	C ₃₁ H ₂₅ NO ₃ (459,55)	318	5,00	461	0,24
		52,0	N	6+3					
10.2 J	C ₆ H ₅	28,1	9	194-195	C ₄₁ H ₂₉ NO (551,69)	320	7,35	454	0,68
		21,0	N	6+3					

^{a)} Wenn R ≠ H: 2-[2'-[4''-R-(α-styryl)]-4''-R-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 11.

3-[α-(Dibenzofuran-2''-yl)-styr-4'-yl]-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

(Schiffsche Base s. [9])



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
11.1 J	H	H	H	54,7	5	213-214	C ₂₇ H ₁₇ NO ₂ (387,44)	352	6,33	417	0,68
				43,9	N	6					

^{a)} Wenn R¹ ≠ H, R² ≠ H und/oder R³ ≠ H: 5-R²-6-R³-3-[α-(dibenzofuran-2''-yl)-2'-R¹-styr-4'-yl]-1,2-benzisoxazol (Numerierung des Dibenzofuranringes nach IUPAC-Regel B-3.4(e)).

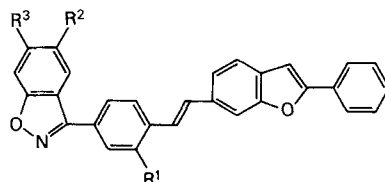
Tabelle 11. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
11.2 J	H	CH ₃	H	53,6 41,9	6 N	196-196,5 6	C ₂₈ H ₁₉ NO ₂ (401,44)	352	6,35	419	0,67
11.3 G	H	H	Cl	42,9 36,5	3 N	234-235 6	C ₂₇ H ₁₆ ClNO ₂ (421,86)	352	6,30	427	0,63
11.4 D	Cl	H	Cl	89,8 81,1	7 N	242-243 7	C ₂₇ H ₁₅ Cl ₂ NO ₂ (456,33)	355	5,20	444	0,29

Tabelle 12.

3-[*α*-(2''-Phenyl-benzofuran-6''-yl)-styr-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

(Schiffsche Base s. [8])

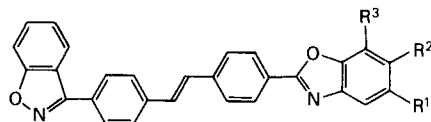


I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
12.1 J	H	H	H	79,3 60,5	9 N	206-207 6	C ₂₉ H ₁₉ NO ₂ (413,45)	365	6,20	455	0,67
12.2 J	H	CH ₃	H	79,5 72,5	6 N	188-188,5 6	C ₃₀ H ₂₁ NO ₂ (427,50)	364	6,10	453	0,71
12.3 G	H	H	Cl	46,9 40,2	9 N	251-252 6	C ₂₉ H ₁₈ ClNO ₂ (447,92)	365	6,35	467	0,70
12.4 D	Cl	H	Cl	76,3 68,6	10 N	239-240 6	C ₂₉ H ₁₇ Cl ₂ NO ₂ (482,37)	370	5,30	487	0,41

^{a)} Wenn R¹ ≠ H, R² ≠ H und/oder R³ ≠ H: 5-R²-6-R³-3-[*α*-(2''-phenyl-benzofuran-6''-yl)-2'-R¹-styr-4'-yl]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 13.

3-[4''-(Benzoxazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
13.1 G	H	H	H	50,7 44,1	6 N	257-258 7	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ (414,44)	360	7,40	394 417*	0,78
13.2 G	CH ₃	H	H	59,7 52,0	9 N	255-256 6	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ (428,47)	362	7,35	396 419*	0,72
13.3 G	H	CH ₃	H	60,7 50,2	9 N	235-236 6	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ (428,47)	362	7,30	399 422*	0,79
13.4 G	H	H	CH ₃	41,1 28,7	6 N	222-223 6	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ (428,47)	360	7,30	395 418*	0,76

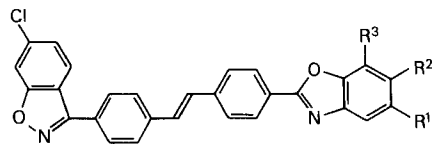
^{a)} Wenn R¹ ≠ H, R² ≠ H und/oder R³ ≠ H: 3-[4''-(5'''-R¹-6'''-R²-7'''-R³-benzoxazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 13. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
13.5 G	CH ₃	CH ₃	H	45,2 39,6	7 N	278-279 7	C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ (442,49)	365	7,35	425	0,80
13.6 G	CH ₃	H	CH ₃	47,2 40,5	6 N	187,5-188 6+3	C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ (442,49)	362	7,20	398 421*	0,79
13.7 G	Pr	H	H	44,9 31,1	6 N	194,5-195 6	C ₃₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ (456,52)	362	7,40	397 419*	0,79
13.8 G	<i>i</i> -Pr	H	H	43,8 37,2	9 N+S	203-204 6	C ₃₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ (456,52)	362	7,50	397 419*	0,74
13.9 G	<i>t</i> -Bu	H	H	55,3 46,8	6 N	229-230 6	C ₃₂ H ₂₆ N ₂ O ₂ (470,54)	362	7,40	396 419*	0,74
13.10 G	<i>t</i> -Bu	H	CH ₃	45,2 34,1	5 N	204-205 6+3	C ₃₃ H ₂₈ N ₂ O ₂ (484,57)	362	7,30	398 420*	0,77
13.11 G	CH ₃	H	<i>t</i> -Bu	57,2 45,4	6 N	217-218 6+3	C ₃₃ H ₂₈ N ₂ O ₂ (484,57)	363	7,30	398 420*	0,77
13.12 G	Benzyl	H	H	55,7 44,6	6 N	221-222 6	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₂ (504,56)	362	7,50	397 420*	0,78
13.13 G	Cyclo- hexyl	H	H	70,2 49,6	9 N	273-274 7	C ₃₈ H ₂₈ N ₂ O ₂ (496,58)	363	7,40	398 420*	0,77
13.14 G	Cl	H	H	35,2 31,4	6 N	270-271 7	C ₂₈ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ (448,91)	362	7,50	399 420*	0,77
13.15 G	OCH ₃	H	H	58,7 52,2	6 N	223-224 6	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ (444,47)	365	7,00	428* 447	0,72
13.16 G	OCH ₂ - C ₆ H ₅	H	H	30,4 22,5	7 N	210-211 6	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ (520,59)	365	7,05	428	0,78
13.17 G	C ₆ H ₅	H	H	55,5 47,0	6 N	255-256 7	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ (490,53)	364	7,80	399 422*	0,79
13.18 G	H	C ₆ H ₅	H	55,9 49,9	5 N	257-258 7	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ (490,53)	368	7,40	411 433*	0,80

Tabelle 14.

3-[4''-(Benzoxazol-2''-yl)-stilben-4'-yl]-
6-chlor-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
14.1 F	H	H	H	26,5 15,4	6 N	259-260 8/4	C ₂₈ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ (448,91)	360	7,30	395 418*	0,78
14.2 F	CH ₃	H	H	28,1 17,3	7 N	255-256 8/4	C ₂₉ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (462,94)	363	7,60	397 420*	0,75

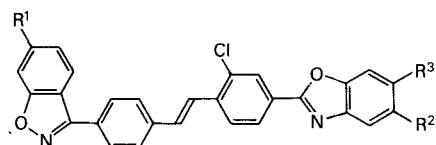
^{a)} Wenn R¹ ≠ H, R² ≠ H und/oder R³ ≠ H: 6-Chlor-3-[4''-(5'''-R¹-6'''-R²-7'''-R³-benzoxazol-2''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 14. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
14.3 F	H	CH ₃	H	24,8 15,6	8 N	235-236 8/4	C ₂₉ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (462,94)	363	7,40	400 423*	0,80
14.4 F	H	H	CH ₃	20,1 13,0	6 N	222-223 8/4/7	C ₂₉ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (462,94)	362	7,30	396 419*	0,75
14.5 F	CH ₃	CH ₃	H	32,1 17,2	6 N	264-265 4	C ₃₀ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (476,96)	365	7,35	427	0,75
14.6 F	CH ₃	H	CH ₃	17,4 9,2	6 N	209-210 4	C ₃₀ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (476,96)	363	7,18	399 422*	0,73
14.7 F	<i>t</i> -Bu	H	H	24,8 16,0	6 N	285-286 4	C ₃₂ H ₂₅ ClN ₂ O ₃ (505,02)	362	7,20	398 420*	0,77
14.8 F	Cl	H	H	20,9 14,9	6 N	256-257 4/7	C ₂₈ H ₁₅ Cl ₂ N ₂ O ₂ (483,35)	361	7,68	399 420*	0,76
14.9 F	OCH ₃	H	H	28,6 15,5	7 N	232-233 4	C ₂₉ H ₁₉ ClN ₂ O ₃ (478,94)	365	7,20	431* 448	0,76
14.10 F	C ₆ H ₅	H	H	29,5 21,0	6 N	283-284 4	C ₃₄ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (525,01)	365	8,10	399 423*	0,76
14.11 F	H	C ₆ H ₅	H	30,5 21,5	9 N	292-293 4	C ₃₄ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (525,01)	368	8,10	434	0,77

Tabelle 15.

3-[4''-(Benzoxazol-2''-yl)-2''-chlor-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

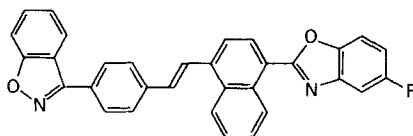


I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
15.1 D	H	H	H	53,0 46,6	6 N	231-232 7	C ₂₈ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ (448,91)	360	6,20	402 425*	0,43
15.2 C	Cl	H	H	49,7 38,5	6 N	275-276 7	C ₂₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ (483,35)	360	6,23	403 425*	0,53
15.3 D	H	<i>t</i> -Bu	H	54,7 47,1	5 N	197,5-198 6+3	C ₃₂ H ₂₅ ClN ₂ O ₂ (505,02)	362	6,30	404 427*	0,53
15.4 D	H	H	C ₆ H ₅	51,8 46,1	7 N	227-228 6	C ₃₄ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (525,01)	367	6,90	444	0,70

^{a)} Wenn R¹ ≠ H, R² ≠ H und/oder R³ ≠ H: 6-R¹-3-[2''-chlor-4''-(5'''-R²-6'''-R³-benzisoxazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 16.

3-[4''-(Benzoxazol-2'''-yl)-2'', 3''-benzostilben-4'-yl]-1, 2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

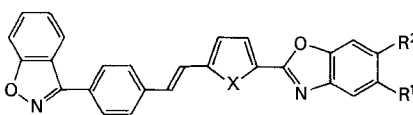


I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
16.1	H	56,0	7	171-171,5	C ₃₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ (464,52)	301	1,50	445	0,72	
		43,1	N	6+5		379	4,40	472*		
16.2	CH ₃	35,9	10	183-183,5	C ₃₃ H ₂₂ N ₂ O ₂ (478,52)	300	1,60	445	0,72	
		26,1	N	6+3		382	4,60	472*		

a) Wenn R ≠ H: 3-[2'', 3''-Benzo-4'''-(5'''-R-benzoxazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1, 2-benzisoxazol.

Tabelle 17.

3-[α -(5''-(Benzoxazol-2'''-yl)-fur-2''-yl- bzw. thien-2''-yl)-styr-4'-yl]-1, 2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

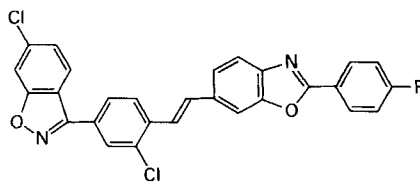


I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII		
	X	R ¹					R ²	λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
17.1	O	H	H	16,8	7	217-218	C ₂₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ (404,40)	383	5,70	447	0,70
				7,4	N	6+2					
17.2	S	H	H	31,9	10	241-242	C ₂₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (420,49)	390	5,90	433	0,38
				24,3	N	6					
17.3	S	CH ₃	H	46,7	10	224-225	C ₂₇ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (434,51)	393	6,05	435	0,40
				40,0	N	6					
17.4	S	CH ₃	CH ₃	52,4	10	247-248	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ S (448,54)	396	5,85	442	0,39
				42,4	K	6					

a) Wenn R¹ ≠ H und/oder R² ≠ H: 3-[α -[5'''-(5'''-R¹-6'''-R²-benzoxazol-2'''-yl)-fur-2''-yl- bzw. thien-2''-yl]-styr-4'-yl]-1, 2-benzisoxazol.

Tabelle 18.

3-[2'-Chlor-[α -(2''-phenyl-benzoxazol-6'''-yl)-styr-4'-yl]]-6-chlor-1, 2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

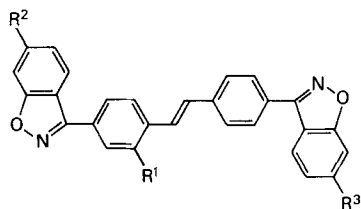


I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
18.1	H	29,0	6	228-229	C ₂₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ (483,35)	356	5,60	440	0,22	
		23,8	N	6						
18.2	Cl	22,8	9	286-287	C ₂₈ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O ₂ (517,80)	357	5,80	436	0,28	
		18,3	N	7						

a) Wenn R ≠ H: 6-Chlor-3-[α -[2''-(4'''-R-phenyl)-benzoxazol-6'''-yl]-[2'-chlor-styr-4'-yl]]-1, 2-benzisoxazol.

Tabelle 19.

3-[4''-(1''',2'''-Benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

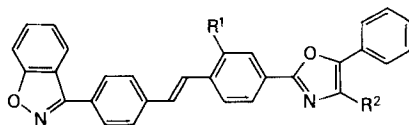


I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
19.1 J	H	H	H	9,7 6,0	8 N	243-244 6	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ (414,44)	342	5,70	382 400*	0,68
19.2 D	Cl	Cl	H	80,1 69,4	9 N	268-269 7	C ₂₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ (483,35)	340	4,95	409	0,30
19.3 C	Cl	Cl	Cl	38,6 29,7	9 N	279-280 7	C ₂₈ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O ₂ (517,80)	340	5,00	408	0,32

^{a)} Wenn R¹ ≠ H, R² ≠ H und/oder R³ ≠ H: 6-R²-3-[2'-R¹-4''-(6'''-R³-1''',2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 20.

3-[4''-(5'''-Phenyl-oxazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

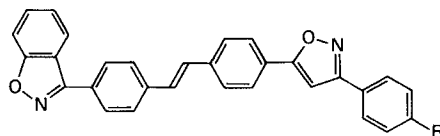


I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
20.1 H	H	H	49,1 21,6	9 N	190-191 6	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (440,48)	367	6,60	452	0,76
20.2 H	H	C ₆ H ₅	35,2 26,5	5 N	204-205 6+3	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,57)	367	6,20	464	0,73
20.3 D	Cl	C ₆ H ₅	81,3 64,2	6 N	213-214 6	C ₃₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ (551,05)	368	5,50	482	0,68

^{a)} Wenn R¹ ≠ H und/oder R² ≠ H: 3-[2''-R¹-4''-(4'''-R²-5'''-phenyl-oxazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 21.

3-[4''-(3'''-Phenyl-isoxazol-5'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
21.1 H	H	30,0 25,7	6 N	237-238 7	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (440,48)	351	6,80	388 408*	0,72
21.2 H	Cl	31,0 22,3	6 N	253-254 7	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	352	6,90	388 408*	0,71

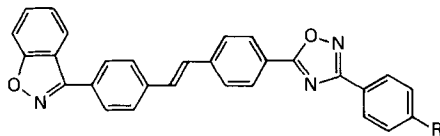
^{a)} Wenn R ≠ H: 3-[4''-[3'''-(p-R-phenyl-isoxazol-5'''-yl)-stilben-4'-yl]]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 21. (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
21.3	OCH ₃	22,7	5	218-219	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	352	6,85	388	0,72
H		18,5	N	7	(470,50)			408*	
21.4	C ₆ H ₅	36,6	9	245-246	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂	351	7,28	389	0,66
H		22,8	N	8/4	(516,60)			409*	

Tabelle 22.

3-[4''-(3'''-Phenyl-1''', 2''', 4'''-oxadiazol-5'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)



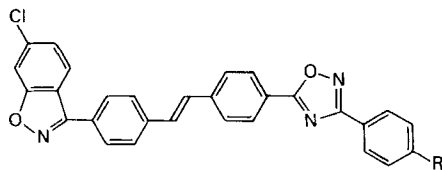
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
22.1	H	83,1	6	216-217	C ₂₉ H ₁₉ N ₃ O ₂	348	6,35	413	0,52
D		75,9	N	6	(441,47)				
22.2	CH ₃	83,7	8	213-214	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O ₂	348	6,45	412	0,55
G		70,3	K	6	(455,49)				
22.3	<i>t</i> -Bu	73,2	4	188,5-189	C ₃₃ H ₂₇ N ₃ O ₂	349	6,35	412	0,53
D		62,3	B	6+3	(497,57)				
22.4	Cl	72,9	8	240-241	C ₂₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	349	6,50	415	0,53
D		63,8	N	6	(475,94)				
22.5	OCH ₃	84,8	1	213-214	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O ₃	350	6,50	412	0,54
D		72,5	N	6	(471,49)				
22.6	C ₆ H ₅	79,2	2	218-219	C ₃₅ H ₂₃ N ₃ O ₂	350	6,90	413	0,55
D		65,7	N	6	(517,59)				

a) Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Oxadiazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-oxadiazole).

b) Wenn R ≠ H: 3-[4''-[3'''-(*p*-R-phenyl)-1''', 2''', 4'''-oxadiazol-5'''-yl]-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 3-(*p*-R-phenyl)-5-[4''-(1''', 2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2,4-oxadiazol.

Tabelle 23.

6-Chlor-3-[4''-(3'''-phenyl-1''', 2''', 4'''-oxadiazol-5'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
23.1	H	38,5	1	231-232	C ₂₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	350	6,50	411	0,56
F		31,7	N	7	(475,94)				

a) Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Oxadiazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-oxadiazole).

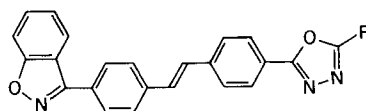
b) Wenn R ≠ H: 6-Chlor-3-[4''-[3'''-(*p*-R-phenyl)-1''', 2''', 4'''-oxadiazol-5'''-yl]-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 6-Chlor-3-(*p*-R-phenyl)-5-[4''-(1''', 2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2,4-oxadiazol.

Tabelle 23. (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
23.2 F	CH ₃	37,6 31,4	2 N	261-262 7	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (489,96)	349	6,50	411	0,55
23.3 F	<i>t</i> -Bu	41,0 36,3	1 N	274-275 7	C ₃₃ H ₂₆ ClN ₃ O ₂ (532,04)	349	6,65	411	0,55
23.4 F	Cl	41,9 37,8	6 N	259-260 7	C ₂₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂ (510,38)	350	6,55	413	0,57
23.5 F	OCH ₃	38,3 34,6	1 N	225-226 7	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O ₃ (505,96)	349	6,65	410	0,61
23.6 F	C ₆ H ₅	40,0 34,2	5 B	233-234 7	C ₃₅ H ₂₂ ClN ₃ O ₂ (552,03)	350	6,99	412	0,58

Tabelle 24.

3-[4''-(1''', 3''', 4'''-oxadiazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1, 2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)



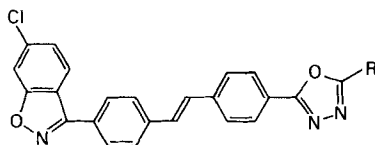
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
24.1 G	C ₆ H ₅	48,9 38,5	6 N	234-235 7	C ₂₉ H ₁₉ N ₃ O ₂ (441,47)	352	6,95	390 410*	0,75
24.2 G	<i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	48,5 39,5	6 N	209-210 7	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O ₂ (455,49)	352	6,90	390 411*	0,69
24.3 G	<i>p</i> -(<i>t</i> -Bu)-C ₆ H ₄	56,5 47,6	8 N	230-231 6	C ₃₃ H ₂₇ N ₃ O ₂ (497,57)	353	7,10	390 411*	0,71
24.4 G	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	54,6 45,8	5 N	289-290 7	C ₂₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₂ (475,94)	354	7,10	392 412*	0,76
24.5 G	<i>o</i> -OCH ₃ -C ₆ H ₄	48,8 39,9	9 N	207-208 6	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O ₃ (471,49)	352	6,80	390 412*	0,71
24.6 G	<i>m</i> -OCH ₃ -C ₆ H ₄	52,6 46,2	5 N	209-210 6	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O ₃ (471,49)	352	6,90	391 412*	0,69
24.7 G	<i>p</i> -OCH ₃ -C ₆ H ₄	57,3 46,7	9 N	226-227 6	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O ₃ (471,49)	355	7,00	393 414*	0,70
24.8 G	<i>p</i> -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	62,6 56,6	8 N	264-265 7	C ₃₅ H ₂₃ N ₃ O ₂ (517,59)	357	7,80	393 414*	0,73
24.9 G	Naphthyl-(1)	53,9 49,0	6 N	230-231 7	C ₃₃ H ₂₁ N ₃ O ₂ (491,55)	357	7,00	396 417*	0,75

a) Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Oxadiazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-oxadiazole).

b) Wenn R ≠ H: 3-[4''-(5'''-R-1''', 3''', 4'''-oxadiazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1, 2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 5-R-2-[4''-(1''', 2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-1, 3, 4-oxadiazol.

Tabelle 25.

6-Chlor-3-[4''-(1''', 3''', 4'''-oxadiazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)



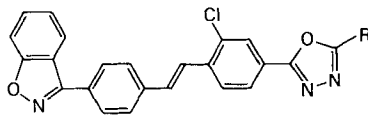
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
25.1	C ₆ H ₅	28,6	8	288-289	C ₂₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	353	6,95	390	0,73
F		21,0	N	7	(475,94)			410*	
25.2	<i>p</i> -(<i>t</i> -Bu)-C ₆ H ₄	25,0	8	291-292	C ₃₃ H ₂₆ ClN ₃ O ₂	354	7,19	392	0,75
F		18,0	N	7	(532,04)			412*	
25.3	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	28,2	5	297-298	C ₂₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	354	7,10	392	0,67
F		19,6	N	8/4	(510,36)			413*	
25.4	<i>p</i> -OCH ₃ -C ₆ H ₄	24,5	8	275-276	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O ₃	355	7,10	394	0,76
F		17,2	N	7	(505,96)			415*	
25.5	<i>p</i> -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	26,6	2	300-301	C ₃₅ H ₂₂ ClN ₃ O ₂	357	7,95	394	0,69
F		20,0	N	8/4	(552,01)			415*	

^{a)} Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Oxadiazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-oxadiazole).

^{b)} Wenn R ≠ H: 6-Chlor-3-[4''-(5'''-R-1''', 3''', 4'''-oxadiazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 5-R-2-[4''-(6'''-chlor-1''', 2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,3,4-oxadiazol.

Tabelle 26.

3-[2''-Chlor-4''-(1''', 3''', 4'''-oxadiazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)



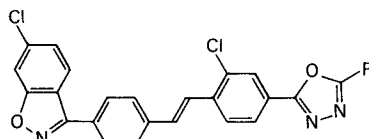
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
26.1	C ₆ H ₅	78,4	6	281-282	C ₂₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₂	352	5,70	418	0,32
D		68,1	N	7	(475,94)				
26.2	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	59,9	7	284-285	C ₂₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	354	5,90	420	0,34
D		39,2	N	8/4	(510,38)				
26.3	<i>p</i> -OCH ₃ -C ₆ H ₄	75,5	9	241-242	C ₃₀ H ₂₀ ClN ₃ O ₃	355	6,10	401	0,52
D		65,4	N	7	(505,96)			423*	
26.4	<i>p</i> -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	79,5	8	246-247	C ₃₅ H ₂₂ ClN ₃ O ₂	355	6,55	402	0,45
D		65,9	N	7	(552,03)			422*	

^{a)} Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Oxadiazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-oxadiazole).

^{b)} Wenn R ≠ H: 3-[2''-Chlor-4''-(5'''-R-1''', 3''', 4'''-oxadiazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 5-R-2-[2''-chlor-4''-(1''', 2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,3,4-oxadiazol.

Tabelle 27.

6-Chlor-3-[2'-chlor-4''-(1''', 3''', 4'''-oxadiazol-2''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)



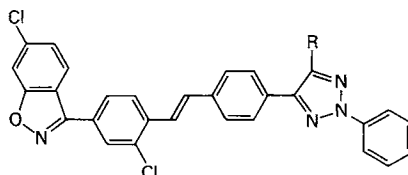
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
27.1 C	C ₆ H ₅	44,5 32,3	6 K	275-276 8/4	C ₂₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂ (510,36)	354	5,90	417	0,36
27.2 C	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	55,1 47,0	7 N	297-298 8/4	C ₂₉ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂ (544,83)	355	6,15	419	0,39
27.3 C	<i>p</i> -OCH ₃ -C ₆ H ₄	46,1 37,6	9 N	267-268 7	C ₃₀ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₃ (540,41)	355	6,20	402 423*	0,58
27.4 C	<i>p</i> -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	55,2 42,8	6 N	265-266 8/4	C ₃₅ H ₂₁ Cl ₂ N ₃ O ₂ (586,48)	355	6,80	400 422*	0,51

a) Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Oxadiazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-oxadiazole).

b) Wenn R ≠ H: 6-Chlor-3-[2'-chlor-4''-(5'''-R-1''', 3''', 4'''-oxadiazol-2''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 5-R-2-[2'-chlor-4''-(6'''-chlor-1''', 2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,3,4-oxadiazol.

Tabelle 28.

6-Chlor-3-[2'-chlor-4''-(2'''-phenyl-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-4'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)
(Schiffsche Basen s. [10] [11])



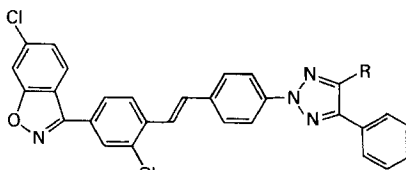
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
28.1 A	H	92,7 81,9	6 N	211-212 6	C ₂₉ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O (509,40)	353	6,00	434	0,38
28.2 A	Cl	79,6 69,7	6 N	220-221 6	C ₂₉ H ₁₇ Cl ₃ N ₄ O (543,84)	348	5,90	424	0,42
28.3 B	C ₆ H ₅	85,4 71,1	8 N	208-209 6+3	C ₃₅ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O (585,49)	347	5,30	439	0,47

a) Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Triazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-triazole).

b) Wenn R ≠ H: 6-Chlor-3-[2'-chlor-4''-(2'''-phenyl-5'''-R-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-4'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 5-R-2-Phenyl-4-[2''-chlor-4''-(6'''-chlor-1''', 2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-2H-1,2,3-triazol.

Tabelle 29.

6-Chlor-3-[2'-chlor-4''-(4'''-phenyl-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}^{b)}
(Schiffsche Basen S. [10] [11])



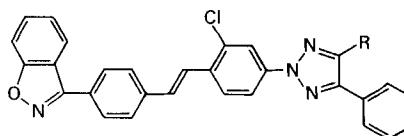
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
29.1 A	H	94,2 82,3	7 N	247-248 6	C ₂₉ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O (509,40)	354	6,00	442	0,33
29.2 B	Cl	86,0 75,0	7 N	238-239 6	C ₂₉ H ₁₇ Cl ₃ N ₄ O (543,84)	353	6,40	432	0,37
29.3 B	C ₆ H ₅	89,8 81,2	6 N	240-241 7	C ₃₅ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O (585,49)	357	6,30	446	0,44

^{a)} Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Triazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-triazole).

^{b)} Wenn R ≠ H: 6-Chlor-3-[2'-chlor-4''-(5'''-R-4'''-phenyl-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 5-R-4-phenyl-2-[2'-chlor-4''-(6'''-chlor-1''', 2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-2H-1,2,3-triazol.

Tabelle 30.

3-[2''-Chlor-4''-(4'''-phenyl-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}^{b)}



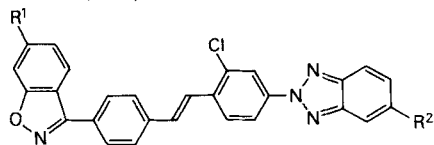
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
30.1 L	H	19,0 14,5	8 N	198-199 6+3	C ₂₉ H ₁₉ ClN ₄ O (474,95)	354	6,15	395 417*	0,68
30.2 L	Cl	36,7 30,4	5 N	212-213 6+3	C ₂₉ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O (509,40)	354	5,95	396 418*	0,69
30.3 L	C ₆ H ₅	26,5 19,9	9 N	216-217 6+3	C ₃₅ H ₂₃ ClN ₄ O (551,05)	357	6,25	399 421*	0,71

^{a)} Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Triazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-triazole).

^{b)} Wenn R ≠ H: 3-[2''-Chlor-4''-(4'''-phenyl-5'''-R-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 5-R-4-phenyl-2-[2'-chlor-4''-(1''', 2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-2H-1,2,3-triazol.

Tabelle 31.

3-[4''-(2'''H-Benzotriazol-2'''-yl)-2''-chlor-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)



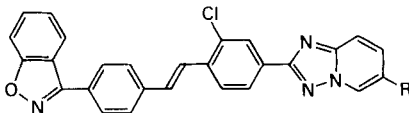
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
31.1	H	H	85,3	6	238-239	C ₂₇ H ₁₇ ClN ₄ O	359	6,10	435	0,69
D			75,7	N	7	(448,91)				
31.2	H	OCH ₃	83,5	7	264-265	C ₂₈ H ₁₉ ClN ₄ O ₂	368	6,50	408	0,68
D			68,9	N	7	(478,94)			430*	
31.3	Cl	H	41,4	6	287-288	C ₂₇ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O	359	6,30	433	0,65
F			33,9	N	7	(483,34)				

^{a)} Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Benzotriazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-benzotriazole).

^{b)} Wenn R¹ ≠ H und/oder R² ≠ H: 6-R¹-3-[4''-(5'''-R²-2'''H-benzotriazol-2'''-yl)-2''-chlor-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 5-R²-4-phenyl-2-[2''-chlor-4''-(1''',2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-2H-benzotriazol.

Tabelle 32.

3-[2''-Chlor-4''-(4'''H-1''',2''',4'''-triazolo[1,5-α]pyrid-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)



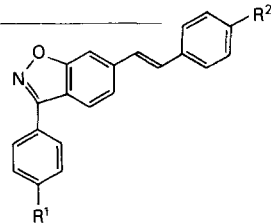
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R						λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
32.1	H		65,9	8	254-255	C ₂₇ H ₁₇ ClN ₄ O	348	5,65	386	0,50
D			57,7	N	6	(448,91)			408*	
32.2	CH ₃		59,6	5	267-268	C ₂₈ H ₁₉ ClN ₄ O	350	5,70	387	0,54
D			44,9	N	7	(462,94)			409*	

^{a)} Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(1''',2''',4'''-triazolo[1,5-α]pyrid-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazol)-stilben-4'-yl]-1,2,4-triazolo[1,5-α]pyridine).

^{b)} Wenn R ≠ H: 3-[2''-Chlor-4''-(6'''-R-4'''H-1''',2''',4'''-triazolo[1,5-α]pyrid-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 6-R-2-[2''-chlor-4''-(1''',2'''-benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-4H-1,2,4-triazolo[1,5-α]pyridin.

Tabelle 33.

3-Phenyl-6-styryl-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
33.1	H	H	70,6	I	137-137,5	C ₂₁ H ₁₅ NO	324	3,55	385	0,11
G			55,5	B	3	(297,36)				

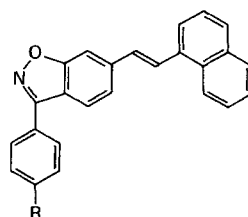
^{a)} Wenn R¹ ≠ H und/oder R² ≠ H: 3-(4'-R¹-phenyl)- bzw. 3-(p-Biphenyl)-6-(4''-R²-styryl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 33. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
33.2 G	H	Cl	67,2 51,2	1 B+N	176-177 6+3	C ₂₁ H ₁₄ ClNO (331,80)	327	4,05	384	0,16
33.3 G	H	OCH ₃	87,4 70,7	1 B	155-155,5 6+3	C ₂₂ H ₁₇ NO ₂ (327,38)	340	3,80	435	0,07
33.4 L	OCH ₃	H	88,8 76,2	1 N	160,5-161 6	C ₂₂ H ₁₇ NO ₂ (327,38)	323	3,83	384	0,10
33.5 L	OCH ₃	OCH ₃	94,4 82,6	1 N	171-171,5 6	C ₂₃ H ₁₉ NO ₃ (357,41)	340	4,00	430	0,06
33.6 L	C ₆ H ₅	H	91,1 77,9	1 N	209-210 6	C ₂₇ H ₁₉ NO (373,46)	325	4,20	389	0,18
33.7 L	C ₆ H ₅	OCH ₃	98,0 83,5	2 N	232-233 6	C ₂₈ H ₂₁ NO ₂ (403,48)	342	4,19	442	0,11

Tabelle 34.

6-(2', 3'-Benzostyryl)-3-phenyl-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

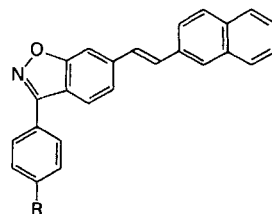


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
34.1 G	H	62,2 46,6	9 N	140,5-141 6+3	C ₂₅ H ₁₇ NO (347,42)	342	2,85	427	0,37
34.2 L	OCH ₃	82,6 64,7	6 N	169-169,5 6	C ₂₆ H ₁₉ NO ₂ (377,44)	342	3,00	426	0,36
34.3 L	C ₆ H ₅	81,0 70,5	6 N	179,5-180 6	C ₃₁ H ₂₁ NO (423,52)	342	3,22	430	0,41

^{a)} Wenn R ≠ H: 6-(2'', 3''-Benzostyryl)-3-(4'-R-phenyl)- bzw. 3-Biphenyl-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 35.

6-(3', 4'-Benzostyryl)-3-phenyl-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
35.1 G	H	72,0 62,8	2 N+P	181-181,5 6+3	C ₂₅ H ₁₇ NO (347,42)	337	4,55	410	0,46

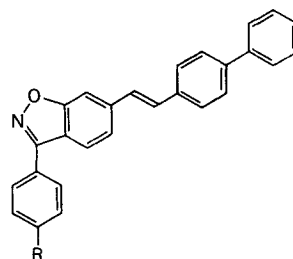
^{a)} Wenn R ≠ H: 6-(3'', 4''-Benzostyryl)-3-(4'-R-phenyl)- bzw. 3-Biphenyl-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 35. (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
35.2 L	OCH ₃	85,3 69,5	1 B	178-178,5 6	C ₂₆ H ₁₉ NO ₂ (377,44)	336	4,72	408	0,46
35.3 L	C ₆ H ₅	91,9 81,0	1 N	214-215 7	C ₃₁ H ₂₁ NO (423,52)	337	5,05	412	0,49

Tabelle 36.

3-Phenyl-6-(p-phenylstyryl)-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

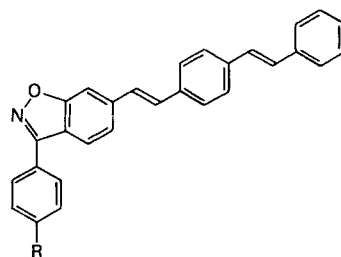


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
36.1 G	H	87,5 78,1	1 B	207-208 6	C ₂₇ H ₁₉ NO (373,46)	342	5,20	414	0,42
36.2 L	OCH ₃	96,0 89,0	2 N	209-210 7	C ₂₈ H ₂₁ NO ₂ (403,48)	342	5,45	412	0,43
36.3 G	C ₆ H ₅	65,2 53,0	1 N	257-258 6	C ₃₃ H ₂₃ NO (449,55)	343	5,70	416	0,47

^{a)} Wenn R ≠ H: 3-(4'-R-phenyl)- bzw. 3-(p-Biphenyl)-6-(p-phenylstyryl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 37.

3-Phenyl-6-[α -(stilben-4'-yl)-vinyl]-
1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}
(Schiffsche Base s. [8])



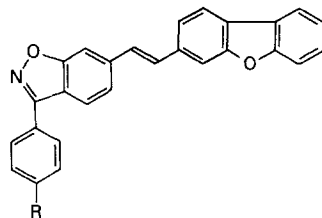
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
37.1 G	H	72,3 65,1	7 B + N	201-202 6	C ₂₉ H ₂₁ NO (399,49)	366	7,00	451	0,66
37.2 L	OCH ₃	45,5 36,4	6 B + N	262-263 8/7	C ₃₀ H ₂₃ NO ₂ (429,52)	366	7,27	447	0,69
37.3 L	C ₆ H ₅	56,3 43,8	6 N	285-286 8/7	C ₃₅ H ₂₅ NO (475,59)	366	7,20	452	0,67

^{a)} Wenn R ≠ H: 3-(4'-R-phenyl)- bzw. 3-(p-Biphenyl)-6-[α -(stilben-4'-yl)-vinyl]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 38.

6-[*a*-(Dibenzofuran-2''-yl)-vinyl]-
3-phenyl-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

(Schiffsche Base s. [9])



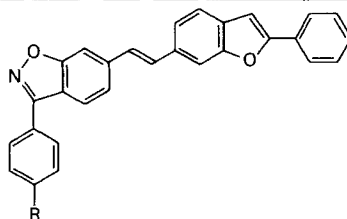
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
38.1	H	79,0	6	236-237	C ₂₇ H ₁₇ NO ₂	349	5,85	418	0,47
G		72,3	N	6	(387,44)				
38.2	OCH ₃	76,2	4	223-224	C ₂₈ H ₁₉ NO ₃	350	6,02	414	0,49
L		63,8	N	7	(417,46)				
38.3	C ₆ H ₅	82,6	2	267-268	C ₃₃ H ₂₁ NO ₂	351	6,32	418	0,51
L		71,3	N	8/7	(463,54)				

^{a)} Wenn R ≠ H: 6-[*a*-(Dibenzofuran-2''-yl)-vinyl]-3-(4'-R-phenyl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 39.

3-Phenyl-6-[*a*-(2''-phenyl-benzofuran-6''-yl)-
vinyl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

(Schiffsche Base s. [8])

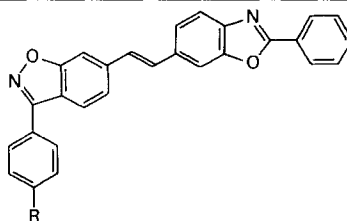


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
39.1	H	87,1	8	186-187	C ₂₉ H ₁₉ NO ₂	364	6,00	449	0,53
G		75,9	K	6	(413,48)				
39.2	OCH ₃	91,4	8	231-232	C ₃₀ H ₂₁ NO ₃	364	6,09	450	0,53
L		81,1	N	7	(443,50)				
39.3	C ₆ H ₅	97,9	6	262-263	C ₃₅ H ₂₃ NO ₂	365	6,30	457	0,58
L		85,7	N	8/7	(489,57)				

^{a)} Wenn R ≠ H: 3-(4'-R-phenyl)-6-[*a*-(2''-phenyl-benzofuran-6''-yl)-vinyl]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 40.

3-Phenyl-6-[*a*-(2''-phenyl-benzoxazol-6''-yl)-
vinyl]-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

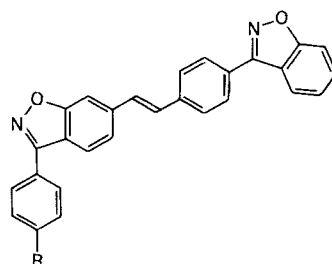


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
40.1	OCH ₃	16,8	4	238-239	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₃	355	6,00	417	0,57
L		12,3	N	7	(444,49)				
40.2	C ₆ H ₅	36,3	6	264-265	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	355	6,28	419	0,56
L		23,3	N	7	(490,56)				

^{a)} Wenn R ≠ H: 3-(4'-R-phenyl)-6-[*a*-(2''-phenyl-benzoxazol-6''-yl)-vinyl]-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 41.

6- $\{a$ -[4''-(1''', 2'''-Benzisoxazol-3'''-yl)-styryl]-3-phenyl-1, 2-benzisoxazol-Derivate^{a)}



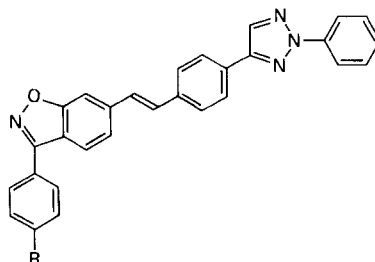
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
41.1 G	H	28,2 24,9	I N	235-236 6	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ (414,46)	339	5,40	394	0,62
41.2 L	OCH ₃	9,1 5,0	I B	195-195,5 6	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₃ (444,49)	339	5,61	380 396*	0,57
41.3 L	C ₆ H ₅	12,2 6,9	I N	241-242 7	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ (490,56)	340	6,08	397	0,60

a) Wenn R \neq H: 6- $\{a$ -[4''-(1''', 2'''-Benzisoxazol-3'''-yl)-styryl]-3-(4'-R-phenyl)-1, 2-benzisoxazol.

Tabelle 42.

3-Phenyl-6- $\{a$ -[4''-(2'''-phenyl-2''''H-1''', 2''', 3'''-triazol-4'''-yl)-styryl]-1, 2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)

(Schiffsche Base s. [10])



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
42.1 K	H	65,5 40,9	9 N	173,5-174 6	C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,51)	349	6,50	409	0,62
42.2 K	OCH ₃	71,0 56,6	9 B	187-187,5 7	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ (470,53)	349	6,72	407	0,61
42.3 K	C ₆ H ₅	81,4 72,5	6 N	247-248 7	C ₃₅ H ₂₄ N ₄ O (516,60)	350	7,10	411	0,62

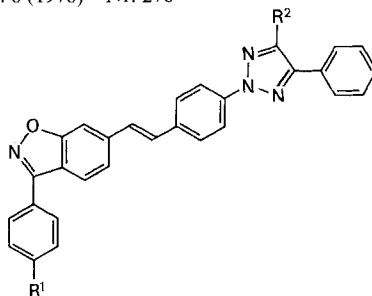
a) Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Triazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-triazole).

b) Wenn R \neq H: 3-(4'-R-phenyl)-6- $\{a$ -[4''-(2'''-phenyl-2''''H-1''', 2''', 3'''-triazol-4'''-yl)-styryl]-1, 2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 2-Phenyl-4- $\{a$ -[3'''- (4''''-R-phenyl)-1''', 2'''-benzisoxazol-6'''-yl]-styr-4''-yl]-2H-1, 2, 3-triazol.

Tabelle 43.

3-Phenyl-6-{a-[4''-(4'''-phenyl-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)-styryl]}-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)

(Schiffsche Basen s. [10] [11])



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
43.1 K	H	H	65,9 53,6	9 K	196,5-197 6	C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,51)	352	6,48	413	0,59
43.2 K	OCH ₃	H	75,7 63,8	8 B	190-190,5 6	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ (470,53)	352	6,68	412	0,66
43.3 K	C ₆ H ₅	H	85,3 73,6	2 N	235-236 7	C ₃₅ H ₂₄ N ₄ O (516,60)	352	7,02	414	0,60
43.4 L	H	C ₆ H ₅	42,6 32,9	4 N	203-204 6	C ₃₅ H ₂₄ N ₄ O (516,60)	355	6,72	417	0,65

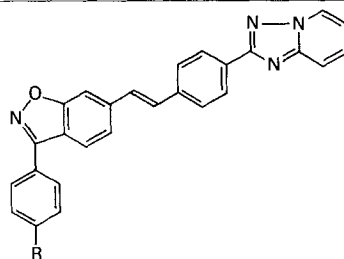
a) Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(Triazolyl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazolyl)-stilben-4'-yl]-triazole).

b) Wenn R¹ ≠ H und/oder R² ≠ H: 3-(4'-R¹-phenyl)-6-{a-[4''-(4'''-phenyl-5'''-R²-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)-styryl]}-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 4-Phenyl-5-R²-2-{a-[3'''-(4'''-R¹-phenyl)-1''', 2'''-benzisoxazol-6'''-yl]-styr-4-yl]-2H-1,2,3-triazol.

Tabelle 44.

3-Phenyl-6-{a-[4''-(4'''H-1''', 2''', 4'''-triazolo [1,5-a]pyrid-2'''-yl)-styryl]}-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}b)

(Schiffsche Base s. [1])



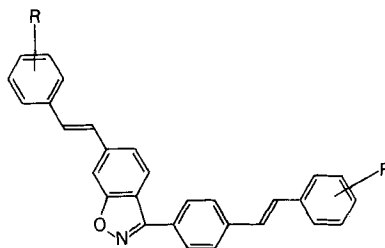
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
44.1 K	H	50,5 29,4	8 K	268-269 7	C ₂₇ H ₁₈ N ₄ O (414,47)	344	6,20	397	0,57
44.2 K	OCH ₃	52,8 42,4	8 N	242-243 8/7	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ (444,49)	344	6,52	397	0,59
44.3 K	C ₆ H ₅	60,0 45,7	9 K	283-284 8/7	C ₃₃ H ₂₂ N ₄ O (490,57)	345	6,80	399	0,59

a) Diese Verbindungen werden aus praktischen Gründen [4''-(1''', 2''', 4'''-triazolo [1,5-a]pyrid-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-benzisoxazole genannt (IUPAC-Nomenklatur: [4''-(Benzisoxazol)-stilben-4'-yl]-1,2,4-triazolo [1,5-a]pyridine).

b) Wenn R ≠ H: 3-(4'-R-Phenyl)-6-{a-[4''-(4'''H-1''', 2''', 4'''-triazolo [1,5-a]pyrid-2'''-yl)-styryl]}-1,2-benzisoxazol bzw. (nach IUPAC) 3-{a-[3'''-(4'''-R-Phenyl)-1''', 2'''-benzisoxazol-6'''-yl]-styr-4'-yl]-4H-1,2,4-triazolo [1,5-a]pyridin.

Tabelle 45.

3-(Stilben-4'-yl)-6-styryl-1,2-benzisoxazol-Derivate^{a)}

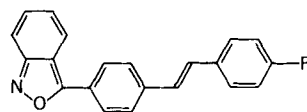


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
45.1 M	H	84,6 74,1	1 B	248-249 6	C ₂₉ H ₂₁ NO (399,49)	336	7,10	410	0,52
45.2 M	<i>o</i> -Cl	21,4 14,9	8 B	177-177,5 6	C ₂₉ H ₁₉ Cl ₂ NO (468,38)	333	6,60	393	0,48
45.3 M	<i>m</i> -Cl	49,1 24,4	8 B	199-199,5 6	C ₂₉ H ₁₉ Cl ₂ NO (468,38)	334	7,28	394	0,52
45.4 M	<i>p</i> -Cl	48,7 14,1	2 B	239-240 7	C ₂₉ H ₁₉ Cl ₂ NO (468,38)	337	7,94	403	0,55
45.5 M	<i>p</i> -CH(CH ₃) ₂	82,7 76,5	8 N	211-212 6+3	C ₃₅ H ₃₃ NO (483,66)	344	7,65	421	0,44
45.6 M	<i>o</i> -OCH ₃	28,4 19,2	2 B	173-173,5 6+5	C ₃₁ H ₂₅ NO ₃ (459,55)	347	6,13	430	0,34
45.7 M	<i>m</i> -OCH ₃	72,1 55,0	2 B	162-162,5 6	C ₃₁ H ₂₅ NO ₃ (459,55)	339	6,90	412	0,57
45.8 M	<i>p</i> -OCH ₃	91,4 80,1	2 N	278-279 8/4	C ₃₁ H ₂₅ NO ₃ (459,55)	350	7,70	455	0,24
45.9 M	<i>p</i> -C ₆ H ₅	83,4 25,4	8 N	> 315 8/4	C ₄₁ H ₂₉ NO (551,69)	352	8,90	419	0,59
45.10 M	2,3-Benzo	58,9 36,8	10 N	183,5-184 6+3	C ₃₇ H ₂₅ NO (499,61)	353	6,30	432	0,55
45.11 M	3,4-Benzo	83,3 75,7	1 N	268-269 8/4	C ₃₇ H ₂₅ NO (499,61)	350	9,00	418	0,61

^{a)} Wenn R ≠ H: 3-(x''-R-Stilben-4'-yl)-6-(x''-R- α -styryl)-1,2-benzisoxazol.

Tabelle 46.

3-(Stilben-4'-yl)-2,1-benzisoxazol-Derivate^{a)}





I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
46.1 E	Cl	61,5 48,2	10 N	218-219 6	C ₂₁ H ₁₄ ClNO (331,80)	378	4,50	b)	0,01
46.2 E	OCH ₃	53,2 37,9	10 N	196,5-197 6	C ₂₂ H ₁₇ NO ₂ (327,36)	387	4,60	508	0,36

^{a)} Wenn R ≠ H: 3-(4''-R-Stilben-4'-yl)-2,1-benzisoxazol.

^{b)} Maximum nicht bestimmbar.

Tabelle 46. (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
46.3 E		38,3	10	224-225	C ₂₇ H ₁₉ NO (373,43)	327	2,02	470	0,08
		29,5	N	6		385	5,47		
46.4 E		60,3	10	266-267	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ (414,44)	382	5,40	b)	0,03
		49,2	N	7					

b) Maximum nicht bestimmbar.

Experimenteller Teil

Allgemeines. - Die Smp. (nicht korrigiert) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die Absorptionsspektren wurden auf einem Cary-Recording-Spektrophotometer, Modell 118 C, 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 feinpulverisierte Kaliumhydroxid hatte einen Wassergehalt von etwa 10%. Zur Reinigung der Produkte wurde als Bleicherde *Tonsil optimum NFF* und als Aktivkohle *Norit* eingesetzt.

Von allen in den Tabellen 1-50 aufgeführten Verbindungen wurden für C, H und N oder Br bzw. Cl Elementaranalysen durchgeführt, die eine maximale Abweichung von $\pm 0,3\%$ von den theoretisch berechneten Werten ergaben.

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, Werk Klybeck, durchgeführt bzw. aufgenommen.

1. Styryl- bzw. Stilbenyl-Derivate. - Mit den Herstellungsvorschriften A-M werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften hergestellten Verbindungen s. Tabellen 1-46. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Die Rohprodukte wurden 2-3mal umkristallisiert.

Vorschrift A. - 6-Chlor-3-[2'-chlor-4''-(2'''-phenyl-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-4'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol (**28.1**). 2,78 g (0,01 mol) 6-Chlor-3-(3'-chlor-4'-methylphenyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 23**), 3,59 g (0,01 mol) der Schiff'schen Base aus 4-(p-Formylphenyl)-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol und o-Chloranilin [10] und 2,5 g ($\sim 0,04$ mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml DMF 1 Std. bei 20-30° unter Stickstoff verrührt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei von gelb nach rot-violett. Nach Zugabe von 360 ml Methanol wird auf -10° gekühlt, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit 50 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 4,72 g (92,7%) **28.1** als hellgelbe Nadelchen vom Smp. 211-212°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 4,17 g (81,9%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen; Smp. unverändert. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tabelle 28.

C₂₉H₁₈Cl₂N₄O (509,40) Ber. C 68,38 H 3,56 N 11,00% Gef. C 68,15 H 3,54 N 11,07%

Vorschrift B. - 6-Chlor-3-[2'-chlor-4''-(5'''-chlor-4'''-phenyl-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol (**29.2**). 2,78 g (0,01 mol) 6-Chlor-3-(3'-chlor-4'-methylphenyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 23**), 3,93 g (0,01 mol) der Schiff'schen Base aus 5-Chlor-2-(p-formylphenyl)-4-phenyl-2H-1,2,3-triazol und p-Chloranilin (s. [11], dort **Z 5**) und 2,5 g ($\sim 0,04$ mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml DMF nach Vorschrift A umgesetzt: 4,68 g (86%) **29.2** als gelbe verfilzte Nadelchen vom Smp. 235-236°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 4,08 g (75%) grünstichig-gelbe, feine, verfilzte Nadelchen vom Smp. 238-239°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tabelle 29.

C₂₉H₁₇Cl₃N₄O (543,84) Ber. C 64,05 H 3,15 N 10,30% Gef. C 64,26 H 3,37 N 10,15%

Vorschrift C. - 6-Chlor-3-{4''-[5'''-(4''''-biphenyl)-1''', 3''', 4''''-oxadiazol-2'''-yl]-2''-chlor-stilben-4'-yl}-1,2-benzisoxazol (**27.4**), 3,47 g (0,01 mol) 5-(4'-Biphenyl)-2-(3''-chlor-4''-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (s. [11], dort **Z 40**), 3,67 g (0,01 mol) der *Schiffschen* Base **Z 36** aus 6-Chlor-3-(*p*-formylphenyl)-1,2-benzisoxazol und *o*-Chloranilin und 2,5 g (~0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml DMF verrührt, im Verlaufe von 15 Min. auf 40° erwärmt und 1 Std. bei 40-45° nachgerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 3,24 g (55,2%) **27.4** als hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 261-262,5°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 2,51 g (42,8%) helle, grünstichgelbe, feine, verfilzte Nadelchen vom Smp. 265-266°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 27*.

C₃₅H₂₁ClN₃O₂ (586,48) Ber. C 71,68 H 3,61 N 7,16% Gef. C 75,59 H 3,84 N 7,38%

Vorschrift D. - 6-Chlor-3-[2'-chlor-*a*-(dibenzofuran-2''-yl)-styr-4''-yl]-1,2-benzisoxazol (**11.4**), 2,78 g (0,01 mol) 6-Chlor-3-(3'-chlor-4''-methylphenyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 23**), 3,06 g (0,01 mol) der *Schiffschen* Base aus 3-Formyldibenzofuran und *p*-Chloranilin [9] und 2,5 g (~0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml DMF nach *Vorschrift C* umgesetzt: 4,1 g (89,8%) **11.4** als gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 238-240,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,7 g (81,1%) grünstichgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 242-243°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 11*.

C₂₇H₁₅Cl₂NO₂ (456,33) Ber. C 71,07 H 3,31 N 3,07% Gef. C 70,92 H 3,60 N 3,08%

Vorschrift E. - 3-[4''-(1''', 2'''-Benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4''-yl]-2,1-benzisoxazol (**46.4**), 2,09 g (0,01 mol) 3-(*p*-Tolyl)-2,1-benzisoxazol (**Z 37**), 3,33 g (0,01 mol) der *Schiffschen* Base **Z 33** aus 3-(*p*-Formylphenyl)-1,2-benzisoxazol und *p*-Chloranilin und 2,5 g (~0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml DMF verrührt, im Verlaufe von 15 Min. auf 40° erwärmt und 2 Std. bei 40-45° nachgerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 2,5 g (60,3%) **46.4** als gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 264,5-265,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 2,04 g (49,2%) gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 266-267°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 46*.

C₂₈H₁₈N₂O₂ (414,44) Ber. C 81,14 H 4,38 N 6,76% Gef. C 80,97 H 4,56 N 6,74%

Vorschrift F. - 6-Chlor-3-{4''-[3'''-(*p*-(*t*-butyl)-phenyl)-1''', 2''', 4''''-oxadiazol-5'''-yl]-stilben-4''-yl]-1,2-benzisoxazol (**23.3**), 2,92 g (0,01 mol) 3-[*p*-(*t*-Butyl)-phenyl]-5-(*p*-tolyl)-1,2,4-oxadiazol (s. [11], dort **Z 35**), 3,67 g (0,01 mol) der *Schiffschen* Base **Z 36** aus 6-Chlor-3-(*p*-formylphenyl)-1,2-benzisoxazol und *o*-Chloranilin und 5,0 g (~0,08 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml DMF nach *Vorschrift C* umgesetzt: 2,18 g (41%) **23.3** als blassgelbe Nadelchen vom Smp. 271,5-273°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 1,93 g (36,3%) farblose, glänzende Nadelchen vom Smp. 274-275°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 23*.

C₃₃H₂₆ClN₃O₂ (532,04) Ber. C 74,50 H 5,93 N 7,90% Gef. C 74,80 H 5,18 N 8,08%

Vorschrift G. - 3-[4''-(5'''-Methyl-benzoxazol-2'''-yl)-stilben-4''-yl]-1,2-benzisoxazol (**13.2**), 2,23 g (0,01 mol) 5-Methyl-2-(*p*-tolyl)-benzoxazol (s. [3], dort **Z 3**), 3,33 g (0,01 mol) der *Schiffschen* Base **Z 33** aus 3-(*p*-Formylphenyl)-1,2-benzisoxazol und *p*-Chloranilin und 5,0 g (~0,08 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml DMF nach *Vorschrift C* umgesetzt: 2,56 g (59,7%) **13.2** als hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 250,5-252°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 2,23 g (52%) hellgelbe, glänzende, verfilzte Nadelchen vom Smp. 255-256°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 13*.

C₂₉H₂₀N₂O₂ (428,47) Ber. C 81,29 H 4,71 N 6,54% Gef. C 81,56 H 4,78 N 6,50%

Vorschrift H. - 3-[4''-(3'''-Phenyl-isoxazol-5'''-yl)-stilben-4''-yl]-1,2-benzisoxazol (**21.1**), 2,35 g (0,01 mol) 3-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-isoxazol (s. [3], dort **Z 23**), 3,33 g (0,01 mol) der *Schiffschen* Base **Z 33** aus 3-(*p*-Formylphenyl)-1,2-benzisoxazol und *p*-Chloranilin und 5,0 g (~0,08 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml DMF verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und 1 Std. bei 60-65° nachgerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 1,32 g (30%) **21.1** als hellgelbes Pulver vom Smp. 236-237°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 1,13 g (25,7%) helle, grünstichgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 237-238°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 21*.

C₃₀H₂₀N₂O₂ (440,48) Ber. C 81,80 H 4,58 N 6,36% Gef. C 81,60 H 4,59 N 6,25%

Vorschrift J. - 5-Methyl-3-(4'-phenyl-stilben-4'-yl)-1,2-benzisoxazol (**8.2**). 2,23 g (0,01 mol) 5-Methyl-3-(*p*-tolyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 26**), 2,92 g (0,01 mol) der *Schiffschen* Base aus 4-Formyl-biphenyl und *p*-Chloranilin und 3,75 g (~0,06 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml DMF verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und 1 Std. bei 90-95° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 3,0 g (77,4%) **8.2** als hellgelbe Nadelchen vom Smp. 206-207,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 2,37 g (61,2%) blassgelbe, feine Nadelchen vom Smp. 209-210°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 8*.

C₂₈H₂₁NO (387,46) Ber. C 86,79 H 5,46 N 3,62% Gef. C 86,61 H 5,20 N 3,82%

Vorschrift K. - 3-(4'-Biphenyl)-6-{*a*-[4''-(2'''-phenyl-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-4''''-yl)styryl]}-1,2-benzisoxazol (**42.3**). 2,85 g (0,01 mol) 3-(4'-Biphenyl)-6-methyl-1,2-benzisoxazol (**Z 30**), 3,59 g (0,01 mol) der *Schiffschen* Base aus 4-(*p*-Formylphenyl)-2-phenyl-2*H*-1,2,3-triazol und *o*-Chloranilin [10] und 1,12 g (0,01 mol) Kalium-*t*-butylat werden in 100 ml DMF 2 Std. bei 20-30° verrührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 4,2 g (81,4%) **42.3** als gelb-beiges, feinkristallines Pulver vom Smp. 246-247°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,74 g (72,5%) helle, grünlich-gelbe, glänzende Nadelchen vom Smp. 247-248°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 42*.

C₃₅H₂₄N₄O (516,60) Ber. C 81,37 H 4,68 N 10,84% Gef. C 81,14 H 4,85 N 10,80%

Vorschrift L. - 3-(*p*-Methoxyphenyl)-6-(*p*-phenyl-styryl)-1,2-benzisoxazol (**36.2**). 2,39 g (0,01 mol) 3-(*p*-Methoxyphenyl)-6-methyl-1,2-benzisoxazol (**Z 29**), 2,92 g (0,01 mol) der *Schiffschen* Base aus 4-Formyl-biphenyl und *p*-Chloranilin und 1,12 g (0,01 mol) Kalium-*t*-butylat werden in 100 ml DMF nach Vorschrift K umgesetzt: 3,84 g (96%) **36.2** als blassgelbe, feine Kristalle vom Smp. 209-210°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 3,56 g (89%) farblose, glänzende Nadelchen; Smp. unverändert. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 36*.

C₂₈H₂₁NO₂ (403,48) Ber. C 83,35 H 5,25 N 3,47% Gef. C 83,32 H 5,45 N 3,60%

Vorschrift M. - 3-(*Stilben*-4'-yl)-6-styryl-1,2-benzisoxazol (**45.1**). 1,12 g (0,005 mol) 6-Methyl-3-(*p*-tolyl)-benzisoxazol (**Z 28**), 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 DMF nach Vorschrift C umgesetzt: 1,69 g (84,6%) **45.1** als gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 247-248°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 1,48 g (74,1%) farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 248-249°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 45*.

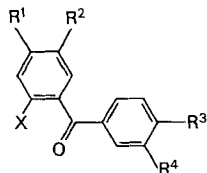
C₂₉H₂₁NO (399,49) Ber. C 87,19 H 5,30 N 3,51% Gef. C 87,08 H 5,31 N 3,58%

2. Zwischenprodukte der Benzisoxazol-Reihe. - Die methylsubstituierten 3-Phenyl-1,2-benzisoxazole (s. *Tab. 49*) wurden durch Ringschluss entsprechender methylsubstituierter 2-Chlor- bzw. 2-Brom-benzophenon-oxime mittels Kaliumhydroxid in Dimethylformamid hergestellt (s. Vorschrift N). Die als Ausgangsverbindungen benötigten 2-Chlor- bzw. 2-Brom-benzophenon-oxime (s. *Tab. 48*) wurden aus entsprechend substituierten Benzophenonen durch 24- bis 48stg. Erwärmen unter Rückfluss in Äthanol mit der 4- bis 5fachen Menge Hydroxylamin-hydrochlorid nach [12] erhalten. Die Benzophenon-Derivate ihrerseits (s. *Tab. 47*) waren durch *Friedel-Crafts*-Reaktion nach [12] zugänglich.

Tabelle 47.

Methylsubstituierte 2-Chlor- bzw. 2-Brom-benzophenon-Derivate

(nach [12] hergestellt)



I	II					III	IV	V	VI
	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴				
Z 1	Cl	H	H	CH ₃	H	90,7 87,1	1 N	97-97,5 ^a 3	C ₁₄ H ₁₁ ClO (230,69)

^a) Smp. 99,5° [12] [13].

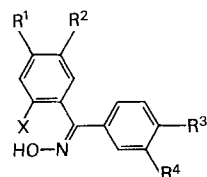
Tabelle 47. (Fortsetzung)

I	II					III	IV	V	VI
	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴				
Z 2	Cl	Cl	H	CH ₃	H	72,4 63,2	1 N	59-59,5 ^b 3	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ O (265,14)
Z 3	Cl	Cl	H	CH ₃	Cl	85,0 54,9	1 N	59-59,5 2/1	C ₁₄ H ₉ Cl ₃ O (299,58)
Z 4	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	81,3 72,4	1 N	54,5-55 3	C ₁₅ H ₁₃ ClO (244,72)
Z 5	Br	H	CH ₃	H	H	91,0 -	10 Öl	120-122 0,04 Torr	C ₁₄ H ₁₁ BrO (275,14)
Z 6	Br	H	CH ₃	CH ₃	H	96,4 64,2	1 N	75-76 2	C ₁₅ H ₁₃ BrO (289,17)
Z 7	Br	CH ₃	H	H	H	88,3 -	10 Öl	138-140 0,04 Torr	C ₁₄ H ₁₁ BrO (275,14)
Z 8	Br	CH ₃	H	CH ₃	H	84,2 -	10 Öl	141-143 0,02 Torr	C ₁₅ H ₁₃ BrO (289,17)
Z 9	Br	CH ₃	H	OCH ₃	H	88,4 -	10 Öl	178-182 0,01 Torr	C ₁₅ H ₁₃ BrO ₂ (305,17)
Z 10	Br	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	38,7 -	3 K	90,5-91 3	C ₂₀ H ₁₅ BrO (351,25)

^b) Smp. 58-60° [12].

Tabelle 48.

Methylsubstituierte 2-Chlor- bzw.
2-Brom-benzophenon-oxim-Derivate
(aus **Z 1-Z 10** nach [12] hergestellt)



I	II					III	IV	V	VI
	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴				
Z 11	Cl	H	H	CH ₃	H	95,6 71,7	1 N	113,5-114 ^c 6+5	C ₁₄ H ₁₂ ClNO (245,71)
Z 12	Cl	Cl	H	CH ₃	H	100 83,7	1 N	124-124,5 ^d 5	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO (280,15)
Z 13	Cl	Cl	H	CH ₃	Cl	100 81,6	1 N	135-135,5 5	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ NO (314,60)
Z 14	Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	99,8 66,3	1 N	129,5-130 2	C ₁₅ H ₁₄ ClNO (259,74)
Z 15	Br	H	CH ₃	H	H	98,2 76,8	1 N	151,5-152 6	C ₁₄ H ₁₂ BrNO (290,17)
Z 16	Br	H	CH ₃	CH ₃	H	99,1 57,7	1 N	172,5-173 6	C ₁₅ H ₁₄ BrNO (304,19)

^c) Smp. 120-122° [12].

^d) Smp. 124-126° [12].

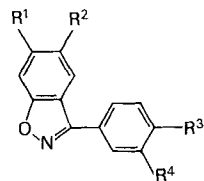
Tabelle 48. (Fortsetzung)

I	II					III	IV	V	VI
	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴				
Z 17	Br	CH ₃	H	H	H	96,7 79,7	1 K	127-127,5 5	C ₁₄ H ₁₂ BrNO (290,17)
Z 18	Br	CH ₃	H	CH ₃	H	60,1 49,8	1 N	145-145,5 6+5	C ₁₅ H ₁₄ BrNO (304,19)
Z 19	Br	CH ₃	H	OCH ₃	H	78,7 62,9	1 N	116-116,5 6+5	C ₁₅ H ₁₄ BrNO ₂ (320,19)
Z 20	Br	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	49,7 45,7	3 N	186,5-187 6	C ₂₀ H ₁₆ BrNO (366,26)

Tabelle 49.

Methylsubstituierte 3-Phenyl-1,2-benzisoxazol-Derivate

(aus Z 11-Z 20 nach Vorschrift N hergestellt)



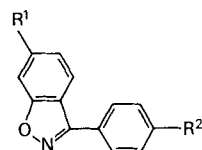
I	II				III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴				
Z 21	H	H	CH ₃	H	97,4 89,6	1 N	84-85 ^e) 2	C ₁₄ H ₁₁ NO (209,24)
Z 22	Cl	H	CH ₃	H	88,3 78,7	2 N	114,5-115 ^f) 5	C ₁₄ H ₁₀ ClNO (243,69)
Z 23	Cl	H	CH ₃	Cl	- 49,9	1 N	119-119,5 6	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ NO (278,14)
Z 24	H	H	CH ₃	CH ₃	- 82,6	1 N	74,5-75 3	C ₁₅ H ₁₃ NO (223,26)
Z 25	H	CH ₃	H	H	95,6 75,5	1 B	91,5-92 3	C ₁₄ H ₁₁ NO (209,24)
Z 26	H	CH ₃	CH ₃	H	- 84,4	1 N	78,5-79 2	C ₁₅ H ₁₃ NO (223,26)
Z 27	CH ₃	H	H	H	88,4 50,4	1 S+N	47-47,5 5	C ₁₄ H ₁₁ NO (209,24)
Z 28	CH ₃	H	CH ₃	H	93,2 85,2	2 N	90-90,5 3	C ₁₅ H ₁₃ NO (223,26)
Z 29	CH ₃	H	OCH ₃	H	75,9 65,3	1 N	92-92,5 3	C ₁₅ H ₁₃ NO ₂ (239,27)
Z 30	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	83,7 79,4	3 N	120,5-121 3	C ₂₀ H ₁₅ NO (285,35)

^e) Smp. 81-82° [12] [14].

^f) Smp. 122-124° [12].

Tabelle 50.

3-Phenyl-1,2-benzisoxazol-Derivate



I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 31	H	CH ₂ Br	69,4	1	109-109,5	C ₁₄ H ₁₀ BrNO (288,15)
O			56,9	S	3	
Z 32	H	CHO	48,1	2	117-117,5	C ₁₄ H ₉ NO ₂ (223,22)
P			40,1	N	5	
Z 33	H	CH=N-C ₆ H ₄ - <i>p</i> -Cl	96,2	9	164,5-165	C ₂₀ H ₁₃ ClN ₂ O (332,79)
Q			89,4	K	6	
Z 34	Cl	CH ₂ Br	78,9	8	140-141	C ₁₄ H ₉ BrClNO (322,59)
O			45,7	K	3	
Z 35	Cl	CHO	91,2	1	141,5-142	C ₁₄ H ₈ ClNO ₂ (257,68)
P			62,3	N	3	
Z 36	Cl	CH=N-C ₆ H ₄ - <i>o</i> -Cl	75,2	9	152,5-153	C ₂₀ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O (367,24)
Q			69,3	B	6	

Vorschrift N. - 3-(*p*-Tolyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 21**). Zu einer Lösung von 73,5 g (0,3 mol) 2-Chlor-4'-methyl-benzophenon-oxim (**Z 11**) in 200 ml DMF werden bei RT. 56,3 g (~0,9 mol) Kaliumhydroxidpulver unter Rühren gegeben, wobei die Temperatur auf 30° ansteigt. Nach 1 Std. Rühren wird das Gemisch auf 40-45° erwärmt, mit zusätzlichen 9,4 g (~0,15 mol) Kaliumhydroxidpulver versetzt und eine weitere Std. bei 40-45° gerührt. Nach Zugabe von 300 ml Methanol und 1,2 l Wasser wird auf -10° gekühlt, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 61,14 g (97,4%) **Z 21** als farblose Nadeln vom Smp. 80-82°. Nach Umkristallisieren aus Methanol: 56,25 g (89,6%) farblose Nadeln vom Smp. 84-85° (Lit. [12] [14]: 81-82°).

Vorschrift O. - 3-(*p*-Brommethyl-phenyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 31**). 52,3 g (0,25 mol) 3-(*p*-Tolyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 21**) und 45,6 g (0,256 mol) *N*-Bromsuccinimid werden in 250 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff verrührt. Danach gibt man 0,5 g *α,α'*-Azoisobutyronitril zu und erwärmt unter gutem Rühren und Belichten mit einer 400-W-Lampe allmählich zum Sieden. Das Gemisch wird 4 Std. unter Rückfluss erwärmt, danach auf RT. abgekühlt und das ausgefallene Succinimid abfiltriert. Das Filtrat wird i.V. zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus 600 ml Äthanol umkristallisiert: 50,0 g (69,4%) **Z 31** in Form farbloser Nadeln. Smp. 106-107° (nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol Smp. 109-109,5°).

C ₁₄ H ₁₀ BrNO	Ber. C 58,36	H 3,50	Br 27,73	N 4,86%
(288,15)	Gef. „ 58,30	„ 3,65	„ 27,66	„ 4,97%

Vorschrift P. - 3-(*p*-Formylphenyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 32**). Zu einer Lösung von 23,13 g (1 mol) Natrium in 2700 ml wasserfreiem Äthanol werden 115,83 g (1,3 mol) 2-Nitropropan bei etwa 30° gegeben. Nach 1 Std. Rühren wird eine Lösung von 288,1 g (1 mol) 3-(*p*-Brommethyl-phenyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 31**) in 350 ml DMF zugegeben, das Gemisch anschliessend auf 50° erwärmt, danach 20 Std. ohne äusseres Erwärmen gerührt und schliesslich auf -10° abgekühlt. Das Produkt wird abgenutscht, mit kaltem Methanol gewaschen und getrocknet: 107,4 g (48,1%) **Z 32** als blassgelbes Pulver vom Smp. 117-117,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Hexan werden nahezu farblose, glänzende Nadelchen erhalten; Smp. unverändert.

C ₁₄ H ₉ NO ₂	Ber. C 75,32	H 4,06	N 6,28	O 14,34%
(223,22)	Gef. „ 75,09	„ 4,14	„ 6,27	„ 14,37%

Vorschrift Q. - 3-[4'-(*p*-Chlorphenylimino-methyl)-phenyl]-1,2-benzisoxazol (**Z 33**). 22,32 g (0,1 mol) 3-(*p*-Formylphenyl)-1,2-benzisoxazol (**Z 32**), 14,03 g (0,11 mol) *p*-Chloranilin und 0,5 g Borsäure werden in 160 ml Xylol 2 Std. unter Rückfluss und unter Abdestillieren des gebildeten Wassers erwärmt. Nach Abkühlung auf 60° werden 500 ml Methanol zugegeben und das Gemisch auf -10° abgekühlt. Das Produkt wird abgenutscht, mit 100 ml kaltem Methanol gewaschen und getrocknet: 32 g (96,2%) **Z 33** als hellgelbe Kristalle, die bei 164-165° schmelzen. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol werden hellgelbe Kristalle vom Smp. 164,5-165° erhalten.

$C_{20}H_{13}ClN_2O$	Ber. C 72,18	H 3,94	Cl 10,65	N 8,42%
(332,79)	Gef. „ 72,16	„ 3,95	„ 10,83	„ 8,53%

3-(*p*-Tolyl)-2,1-benzisoxazol (**Z 37**). Durch vorsichtige Reduktion von 4'-Methyl-2-nitro-benzophenon mit Zinn in Eisessig nach [5] hergestellt: 37,7% gelbe Nadeln aus Äthanol, Smp. 95-96° (Lit. [5]: 95,5°).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J.-P. Pauchard & A. E. Siegrist*, *Helv. 61*, 142 (1978).
- [2] *H. Gold*, 'Fluorescent Brightening Agents' in *Chemistry of Synthetic Dyes*, 5, 535-679 (1971), herausgegeben von *K. Venkataraman*, Academic Press Inc., New York und London.
- [3] *A. E. Siegrist*, *Helv. 50*, 906 (1967).
- [4] *K.-H. Wünsch & A. J. Boulton*, 'Indoxazenes and Anthranils' in *Adv. heterocycl. Chemistry*, 8, 291, 322 (1967), herausgegeben von *A. R. Katritzky & A. J. Boulton*, Academic Press Inc., New York und London.
- [5] *A. Kliegl*, *Ber. deutsch. chem. Ges. 41*, 1845 (1908).
- [6] *A. E. Siegrist & J.-P. Pauchard (Ciba-Geigy AG)*, *Deutsch. Offenlegungsschrift 2750575 (Lux. Prior. 25.3.1977)*.
- [7] *A. E. Siegrist, J.-P. Pauchard & B. de Sousa (Ciba-Geigy AG)*, *Deutsch. Offenlegungsschrift 2750577 (Lux. Prior. 25.3.1977)*.
- [8] *A. de Buman & A. E. Siegrist*, *Helv. 57*, 1352 (1974).
- [9] *J. Garmatter & A. E. Siegrist*, *Helv. 57*, 945 (1974).
- [10] *A. E. Siegrist, G. Kormány & G. Kabas*, *Helv. 59*, 2469 (1976).
- [11] *A. E. Siegrist, G. Kormány, G. Kabas & H. Schläpfer*, *Helv. 60*, 2334 (1977).
- [12] *G. Pagliarini, G. Cignarella & E. Testa*, *Farmaco (Pavia) Ed. Sci. 20*, 686 (1965); *Chem. Abstr. 64*, 17569g (1966).
- [13] *W. D. Cohen*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas 38*, 117 (1919).
- [14] *A. Heidenreich*, *Ber. deutsch. chem. Ges. 27*, 1453 (1894).