

## 12. Anil-Synthese

23. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Über die Herstellung von Styryl- und Stilbenyl-Derivaten des Pyrimidins

von Kurt Burdeska<sup>a)</sup>, Hermann Fuhrer<sup>b)</sup>, Guglielmo Kabas<sup>a)</sup> und Adolf Emil Siegrist<sup>a)2)</sup>

Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe und Chemikalien<sup>a)</sup>  
und Zentrale Funktion Forschung, Abteilung Physik<sup>b)</sup>, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Herrn Dr. Dr. h.c. Willy G. Stoll zum 70. Geburtstag gewidmet

(29. X. 80)

---

#### Preparation of Styryl and Stilbenyl Derivatives of Pyrimidines

##### Summary

2- and 4-(*p*-Tolyl)-substituted pyrimidines react with anils of hetero-aromatic aldehydes in the presence of dimethylformamide and potassium hydroxide or potassium *t*-butoxide to yield the corresponding 2- and 4-[4''-(heteroaryl)stilben-4'-yl]pyrimidines or the 2- and 4-[ $\alpha$ -(heteroaryl)-4'-styryl]pyrimidines respectively ('Anil synthesis'). Furthermore, the *Schiff's* bases derived from *p*-chloroaniline and 4-(pyrimidine-2-yl and 4-yl)benzaldehydes give, with methyl- and with *p*-tolyl-substituted heterocycles, the corresponding heterocyclic substituted styryl and stilbenyl derivatives. Alkyl-, alkoxy- or phenyl-substituted pyrimidines undergo also the 'Anil synthesis'.

---

**Problemstellung.** - Styryl-Derivate des Pyrimidins sind seit langem bekannt [2]. Sie werden durch Umsetzung von Methylgruppen in 2-, 4- oder 6-Stellung des Pyrimidins mit Benzaldehyden in Gegenwart von Säuren (ZnCl<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Essigsäureanhydrid) erhalten. Mit der Methylgruppe in 5-Stellung des Pyrimidins gelingt diese Reaktion jedoch nicht [2]. Andererseits kann 2,4,6-Tri(*p*-tolyl)pyrimidin mit *N*-Benzylidenanilinen mit Hilfe der basen-katalysierten «Anil-Synthese» in die entsprechenden 2,4,6-Tri(stilbenyl)pyrimidine übergeführt werden [3].

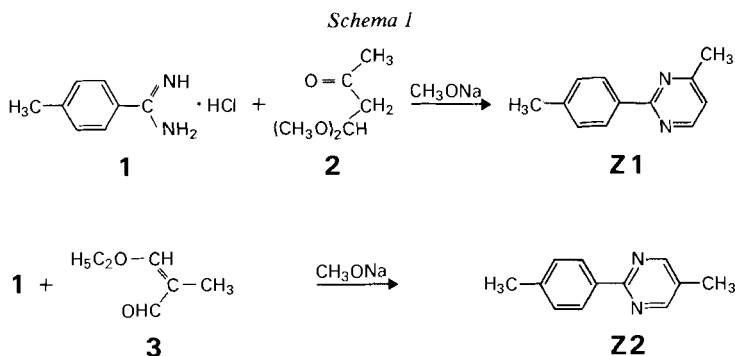
Neuerdings sind 2- bzw. 4-[4''-(Benzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]pyrimidine als optische Aufheller für Polyesterfasern bekannt geworden [4]. In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, inwieweit Verbindungen dieser Art sowie ganz allgemein 2- bzw. 4-[4''-(Heteroaryl)stilben-4'-yl]pyrimidine und 2- bzw.

<sup>1)</sup> 22. Mitt. siehe [1].

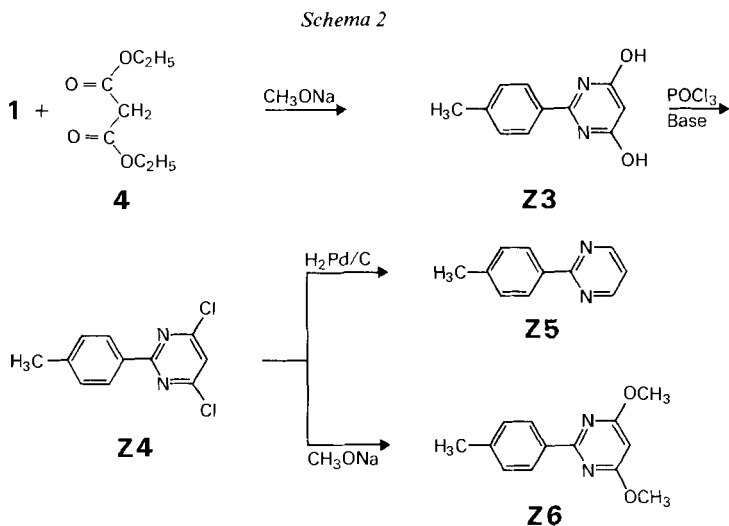
<sup>2)</sup> Korrespondenz-Autor.

4-[ $\alpha$ -(Heteroaryl)-4'-styryl]pyrimidine mit Hilfe der «Anil-Synthese» hergestellt werden können.

**1. Anil-Synthese.** – Die zur «Anil-Synthese» benötigten Methyl-2-(*p*-tolyl)pyrimidine **Z 1** und **Z 2** können durch Kondensation und Ringschluss von *p*-Toluylamidin-hydrochlorid (**1**) mit 3-Ketobutyralsäure-dimethylacetal (**2**) oder 3-Äthoxy-2-methylacrolein (**3**) in Gegenwart von Natriummethylat nach den Vorschriften H und J hergestellt werden (s. *Schema 1*).



In einer mehrstufigen Synthese werden Alkoxy-2-(*p*-tolyl)pyrimidine erhalten (s. *Schema 2*). So entsteht zum Beispiel aus **1** und Malonsäure-diäthylester (**4**) mit Natriummethylat nach Vorschrift K das 4,6-Dihydroxy-2-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 3**), welches mit Phosphoroxychlorid und *N,N*-Dimethylanilin in das 4,6-Dichlor-2-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 4**) übergeht (s. Vorschrift L). Aus **Z 4** wird mit Natriummethylat nach Vorschrift N das 4,6-Dimethoxy-2-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 6**) gewonnen. Weitere Alkoxy-2-(*p*-tolyl)pyrimidine und deren Vorstufen sind in der *Tabelle 47* aufgeführt.



Schliesslich ist aus **Z 4** durch katalytische Hydrierung nach Vorschrift M das 2-(*p*-Tolyl)pyrimidin (**Z 5**) zugänglich (s. *Schema 2*).

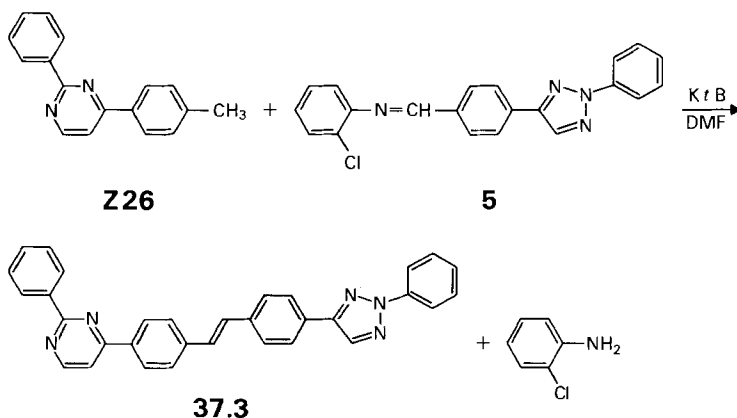
2-Alkyl- bzw. 2-aryl-4-(*p*-tolyl)pyrimidine können ebenfalls nach *Schema 2* hergestellt werden. So wird zum Beispiel aus Benzamidinhydrochlorid und *p*-Toluoylessigsäure-äthylester nach den Vorschriften O und P das 6-Chlor-2-phenyl-4-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 25**) erhalten, welches entweder mit Natriummethylat nach Vorschrift N zu 6-Methoxy-2-phenyl-4-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 27**) oder durch katalytische Hydrierung nach Vorschrift M zu 2-Phenyl-4-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 26**) reagiert. Weitere 2-Alkyl- bzw. 2-Aryl-4-(*p*-tolyl)pyrimidine s. *Tabelle 48*.

Die zur «Anil-Synthese» erforderlichen *Schiffschen* Basen der Pyrimidin-Reihe (s. *Tab. 49* und *50*) werden durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit *p*-Chloranilin in Xylol erhalten (s. Vorschrift S). Zur Herstellung der Aldehyde werden die *p*-tolylsubstituierten Pyrimidine zunächst mit *N*-Bromsuccinimid in die entsprechenden Brommethylverbindungen übergeführt (s. Vorschrift Q) und diese mit 2-Nitropropan zu den Aldehyden oxydiert (s. Vorschrift R).

Zur Herstellung der Styryl- bzw. Stilbenyl-Derivate des Pyrimidins kann man entweder von Methyl- bzw. *p*-Tolyl-Derivaten oder von *Schiffschen* Basen aus *p*-Formylphenyl-Derivaten des Pyrimidins ausgehen. Damit stehen zwei Wege zur Synthese der Zielverbindungen zur Wahl.

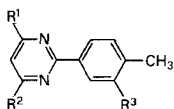
1.1. *Anil-Synthese mit p-tolylsubstituierten Pyrimidinen*. Von den *p*-tolylsubstituierten Pyrimidinen kommen sowohl 2-(*p*-Tolyl)pyrimidine als auch 4-(*p*-Tolyl)pyrimidine als Reaktionspartner der «Anil-Synthese» in Betracht.

So erhält man zum Beispiel aus 2-Phenyl-4-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 26**) und der *Schiffschen* Base **5** (aus 4-(2'-Phenyl-2'*H*-1',2',3'-triazol-4'-yl)benzaldehyd und *o*-Chloranilin) in Gegenwart von Dimethylformamid (DMF) und Kalium-*t*-butylat (KtB) das 2-Phenyl-4-[4''-(2'''-phenyl-2'''*H*-1''',2''',3'''-triazol-4'''-yl)stilben-4'-yl]pyrimidin (**37.3**) in einer Ausbeute von etwa 67% (s. Vorschrift E).

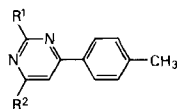


In ähnlicher Weise werden die in der *Tabelle I* im oberen Teil aufgeführten *p*-tolylsubstituierten Pyrimidine durch Reaktion mit den im unteren Teil angegebenen *Schiffschen* Basen in Styryl- bzw. Stilbenyl-pyrimidine übergeführt

Tabelle I. Durch «Anil-Synthese» zu Styryl- bzw. Stilbenyl-pyrimidinen umgesetzte Ausgangsverbindungen

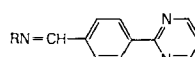
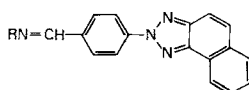
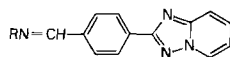
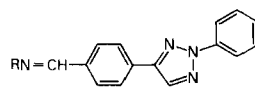
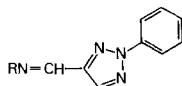
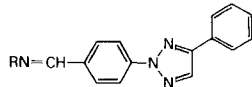
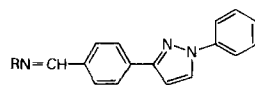
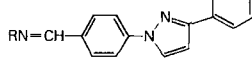
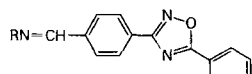
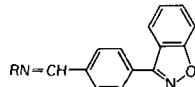
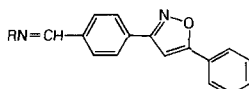
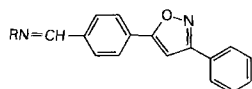
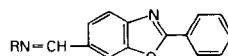
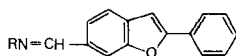
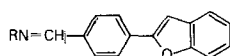
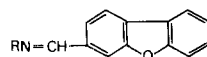
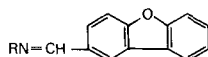
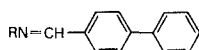
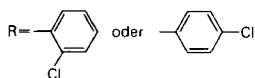
*p*-Tolylsubstituierte Pyrimidine

- a) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
 b) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>O; R<sup>3</sup> = H  
 c) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>O; R<sup>3</sup> = Cl  
 d) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O; R<sup>3</sup> = H  
 e) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O; R<sup>3</sup> = Cl  
 f) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O; R<sup>3</sup> = H  
 g) R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H  
 h) R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>O; R<sup>3</sup> = H



- a) R<sup>1</sup> = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R<sup>2</sup> = H  
 b) R<sup>1</sup> = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>O  
 c) R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = H  
 d) R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>O

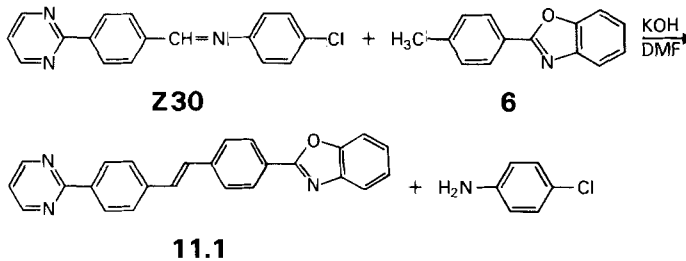
## Schiffsche Basen



(s. Tab. 1-10, 14-20, 22, 23, 27-37, 39, 40, 41-43). In allen Fällen gelingt die «Anil-Synthese» mit 4-6 Mol-äquiv. feinpulverisiertem Kaliumhydroxid (s. Vorschriften A-D) oder mit 1 Mol-äquiv. Kalium-*t*-butylat (s. Vorschrift E) pro umzusetzende Methylgruppe.

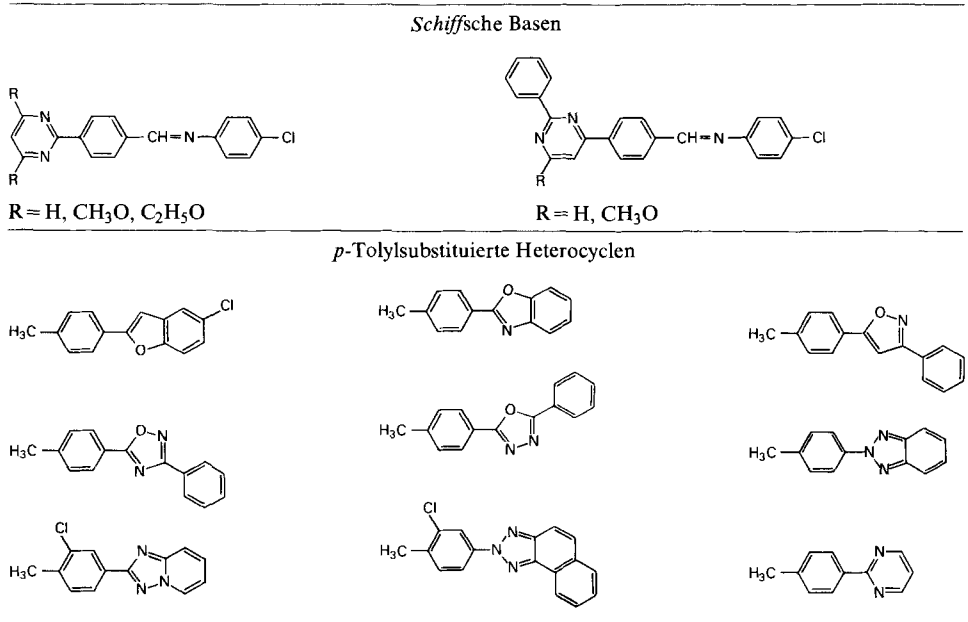
Durch Einführung eines Chlor-Substituenten in *o*-Stellung zur reagierenden Methylgruppe wird diese noch reaktionsfähiger, was meistens zu einer Erhöhung der Ausbeute an Olefinierungsprodukten führt.

1.2. *Anil-Synthese mit Schiffschsen Basen aus 4-(Pyrimidinyl)benzaldehyden*. Der Aufbau der Zielverbindungen kann auch ausgehend von *Schiffschsen* Basen aus 4-(Pyrimidin-2'- bzw. 4'-yl)benzaldehyden und *p*-Chloranilin erfolgen. So gelingt zum Beispiel die Umsetzung der *Schiffschsen* Base **Z 30** (aus 4-(Pyrimidin-2'-yl)benzaldehyd und *p*-Chloranilin) mit 2-(*p*-Tolyl)benzoxazol (**6**) in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid zum 2-[4''-(Benzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]pyrimidin (**11.1**) nach Vorschrift A mit einer Ausbeute von etwa 43%.



In der *Tabelle II* sind im oberen Teil die *Schiffschsen* Basen aus 4-(Pyrimidin-2'- bzw. 4'-yl)benzaldehyden und *p*-Chloranilin und im unteren Teil die *p*-tolylsubstituierten Heterocyclen zusammengestellt, welche analog in die entsprechenden Stilbenyl-pyrimidine übergeführt wurden (s. *Tab. 7, 11-13, 15, 21, 24-26, 38-40, 42*).

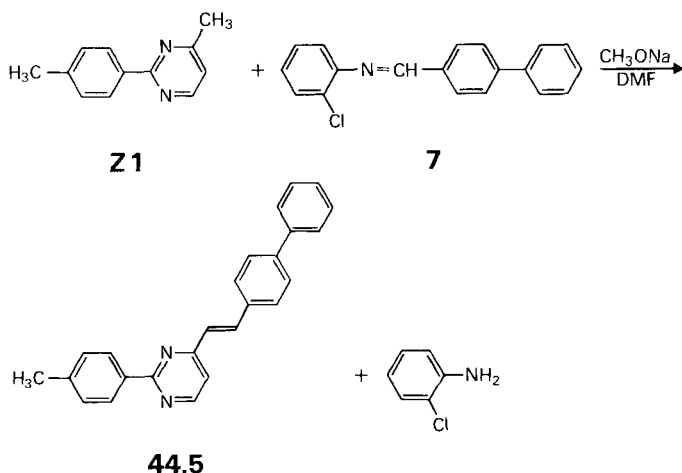
Tabelle II. In Stilbenyl-pyrimidine übergeführte Ausgangsverbindungen



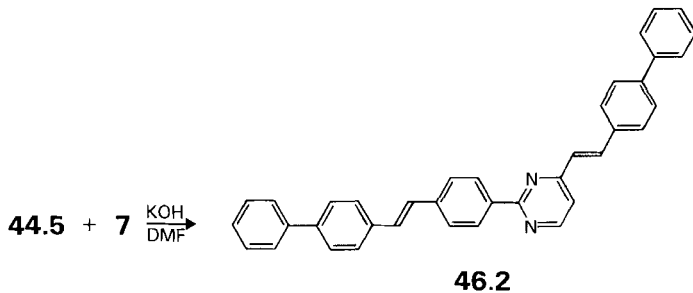
## 2. Zur Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen von Methyl(*p*-tolyl)pyrimidinen. –

Bei Pyrimidinen, die mit einer *p*-Tolylgruppe und zusätzlich einer Methylgruppe substituiert sind, können beide Methylgruppen, sowohl diejenige am Pyrimidin-Ring als auch die der *p*-Tolylgruppe im Sinne der «Anil-Synthese» reagieren. Um abzuklären, welche der beiden Methylgruppen zuerst zur Umsetzung gelangt, wurden 3 verschiedene Methyl(*p*-tolyl)pyrimidine unter möglichst milden Bedingungen (Natriummethylat als Base) untersucht.

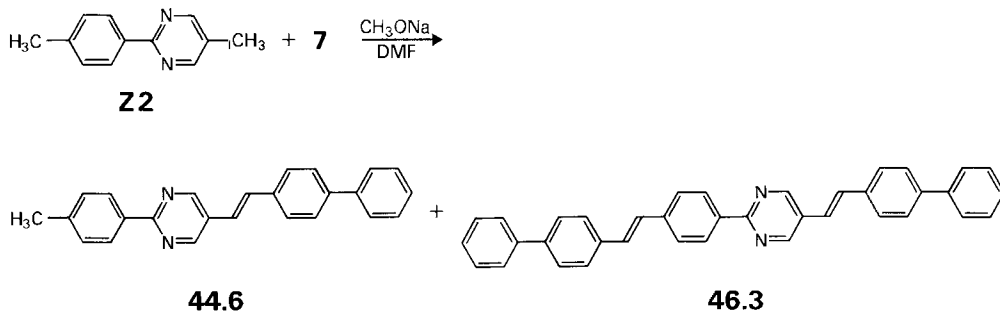
Am einfachsten liegen die Verhältnisse beim 4-Methyl-2-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 1**), da unter milden Bedingungen (s. Vorschrift S) ein einziges Reaktionsprodukt gebildet wird, so zum Beispiel mit 4-(*o*-Chlorphenylimino-methyl)biphenyl (**7**) das 4-(4'-Phenyl-*a*-styryl)-2-(*p*-tolyl)pyrimidin (**44.5**) in einer Ausbeute von etwa 72% (s. Tab. 44).



Unter energischeren Bedingungen (z. B. Kaliumhydroxid oder Kalium-*t*-butylat als Base und/oder höheren Reaktionstemperaturen) kann nun auch die Methylgruppe des *p*-Tolylrestes reagieren. So entsteht aus 4-(4'-Phenyl-*a*-styryl)-2-(*p*-tolyl)pyrimidin (**44.5**) und 4-(*o*-Chlorphenylimino-methyl)biphenyl (**7**) nach Vorschrift A das 2-(4''-Phenylstilben-4'-yl)-4-(4'-phenyl-*a*-styryl)pyrimidin (**46.2**) in einer Ausbeute von etwa 16% (s. Tab. 46).



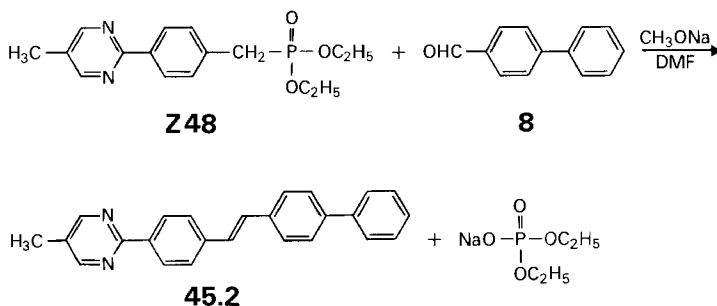
Im Falle des 5-Methyl-2-(*p*-tolyl)pyrimidins (**Z 2**) und des 2-Methyl-4-(*p*-tolyl)pyrimidins (**Z 19**) reagieren selbst unter milden Bedingungen beide Methylgruppen, zunächst die am Pyrimidin-Ring und danach die des *p*-Tolylrestes. So wird zum Beispiel aus **Z 2** und 4-(*o*-Chlorphenylimino-methyl)biphenyl (**7**) in DMF in Gegenwart von Natriummethylat stets ein Gemisch aus 5-(4'-Phenyl-*a*-styryl)-2-(*p*-tolyl)pyrimidin (**44.6**) und 2-(4''-Phenylstilben-4'-yl)-5-(4'-phenyl-*a*-styryl)pyrimidin (**46.3**) erhalten (s. Vorschrift F).



Analog entsteht aus **Z 19** und **7** ein Gemisch aus 2-(4'-Phenyl-*a*-styryl)-4-(*p*-tolyl)pyrimidin (**44.4**) und 4-(4''-Phenylstilben-4'-yl)-2-(4'-phenyl-*a*-styryl)pyrimidin (**46.1**).

Aufgrund der Tatsache, dass unter milden Reaktionsbedingungen der «Anil-Synthese» weder aus **Z 1**, **Z 2** noch aus **Z 19** ein Methyl-(4'-phenylstilben-4-yl)pyrimidin als Primärprodukt gefunden wird, kann geschlossen werden, dass die Methylgruppe am Pyrimidin-Ring, sei es in 2-, 4- oder 5-Stellung, jeweils zuerst reagiert. Nachträglich reagieren die entstandenen (4-Phenyl-*a*-styryl)-(*p*-tolyl)pyrimidine zu (4'-Phenylstilben-4-yl)-(4-phenyl-*a*-styryl)pyrimidinen weiter.

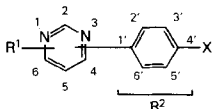
Auf dem Wege über die «PO-aktivierte Olefinierung» nach *Horner* [5] sind die zu den (4-Phenyl-*a*-styryl)-(*p*-tolyl)pyrimidinen isomeren Methyl-(4'-phenylstilben-4-yl)pyrimidine zugänglich. Zur Sicherstellung der aufgezeichneten Strukturen wurden 2 Stilbenylpyrimidine hergestellt (s. *Tab. 45*). So wird zum Beispiel aus [4-(5'-Methylpyrimidin-2'-yl)phenylmethyl]-phosphonsäure-diäthylester (**Z 48**) und Biphenyl-4-carbaldehyd (**8**) in Gegenwart von Natriummethylat nach Vorschrift G das 5-Methyl-2-(4''-phenylstilben-4'-yl)pyrimidin (**45.2**) gewonnen.



An Hand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen sich sowohl die methylsubstituierten Ausgangsprodukte als auch die Styryl- bzw. Stilbenyl-pyrimidine eindeutig und hinreichend charakterisieren (s. exper. Teil und *Tab. III-V*)<sup>3)</sup>.

Wie aus der *Tabelle III* hervorgeht, können die Signale für die Protonen der Methylgruppen des *p*-Tolylrestes (2,41–2,42 ppm) sowie die der Methylgruppen am Pyrimidin-Ring (2,32–2,78 ppm) der Ausgangsverbindungen **Z 1**, **Z 2** und **Z 19** durch Vergleich mit den nur eine Methylgruppe tragenden Bezugsverbindungen **Z 5**, **Z 43–Z 45** zugeordnet werden.

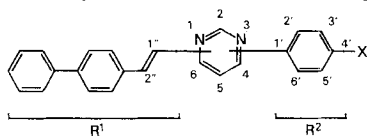
Tabelle III.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Methyl-(*p*-tolyl)pyrimidine **Z 1**, **Z 2** und **Z 19** sowie der Vergleichsverbindungen **Z 5** und **Z 43–Z 47** (360 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )



Verbindung Nr.	Variable Strukturelemente		Relevante Signale <sup>a)</sup> $\delta$ (ppm)		
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> -X	R <sup>1</sup> (CH <sub>3</sub> )	X-C(4')	
				CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Br
<b>Z 43</b>	H <sub>3</sub> C-C(2)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(4)	2,80	-	-
<b>Z 44</b>	H <sub>3</sub> C-C(4)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(2)	2,58	-	-
<b>Z 45</b>	H <sub>3</sub> C-C(5)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(2)	2,33	-	-
<b>Z 5</b>	H	( <i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-C(2)	-	2,42	-
<b>Z 19</b>	H <sub>3</sub> C-C(2)	( <i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-C(4)	2,78	2,42	-
<b>Z 1</b>	H <sub>3</sub> C-C(4)	( <i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-C(2)	2,56	2,41	-
<b>Z 2</b>	H <sub>3</sub> C-C(5)	( <i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-C(2)	2,32	2,41	-
<b>Z 46</b>	H <sub>3</sub> C-C(4)	( <i>p</i> -BrH <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-C(2)	2,58	-	4,55
<b>Z 47</b>	H <sub>3</sub> C-C(5)	( <i>p</i> -BrH <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-C(2)	2,35	-	4,56

<sup>a)</sup> Weitere Signale s. *Tabellen 48* und *51* sowie Vorschriften H, J und M.

Tabelle IV.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der (4-Phenyl- $\alpha$ -styryl)-(p-tolyl)pyrimidine **44.1–44.6** sowie der Vergleichsverbindungen **44.1–44.3** (360 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )

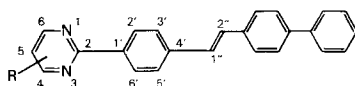


Verbindung Nr.	Variable Strukturelemente		Relevante Signale <sup>a)</sup> $\delta$ (ppm)		
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> -X	X = CH <sub>3</sub> -C(4')	H-C(1'')	H-C(2'')
<b>44.1</b>	R <sup>1</sup> -C(2)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(4)	-	8,14	7,37
<b>44.2</b>	R <sup>1</sup> -C(4)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(2)	-	8,06	7,17
<b>44.3</b>	R <sup>1</sup> -C(5)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(2)	-	7,29	7,07
<b>44.4</b>	R <sup>1</sup> -C(2)	( <i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-C(4)	2,42	8,13	7,36
<b>44.5</b>	R <sup>1</sup> -C(4)	( <i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-C(2)	2,44	8,02	7,14
<b>44.6</b>	R <sup>1</sup> -C(5)	( <i>p</i> -H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-C(2)	2,44	7,27	0,07

<sup>a)</sup> Weitere wichtige Signale s. *Tabelle 44*.

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn Dr. D. Belluš für wertvolle Anregungen und Hinweise.



Tabelle V. <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren der Methyl-2-(4''-phenylstilben-4'-yl)pyrimidine 45.1 und 45.2 sowie der Vergleichsverbindung 1.1 (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS)

Verbindung Nr.	Variable Strukturelemente	Relevante Signale <sup>a)</sup> δ (ppm)		
		R = CH <sub>3</sub>	H-C(1'')	H-C(2'')
1.1	H	-	7,27	7,21
45.1	H <sub>3</sub> C-C(4)	2,60	7,26	7,20
45.5	H <sub>3</sub> C-C(5)	2,33	7,26	7,20

a) Weitere wichtige Signale s. Tabellen 1 und 45.

Bei der Bromierung der Methyl-(*p*-tolyl)pyrimidine **Z 1** und **Z 2** mit *N*-Bromsuccinimid verschwindet das Signal bei 2,41 ppm, während die Signale der Protonen der Methylgruppen am Pyrimidin-Ring (2,35 bzw. 2,58 ppm) erhalten bleiben. Die Bromierung hat somit an den Methylgruppen des *p*-Tolylrestes stattgefunden.

Bei den in der Tabelle V aufgeführten Methyl-stilbenyl-pyrimidinen **45.1** und **45.2**, welche ausgehend von den entsprechenden Brommethylverbindungen über die Methylphosphonsäure-diäthylester (s. Vorschrift T) nach *Horner* hergestellt wurden, sind wiederum die Signale für die Protonen der Methylgruppen am Pyrimidin-Ring (2,33 bzw. 2,60 ppm) erkennbar.

Andererseits reagieren in der «Anil-Synthese» zunächst die Methylgruppen am Pyrimidin-Ring, denn die Signale für deren Protonen sind bei den Produkten 44.4-44.6 verschwunden (s. Tab. IV), während die Signale der Protonen der Methylgruppen des *p*-Tolylrestes bei 2,42-2,44 ppm erhalten bleiben.

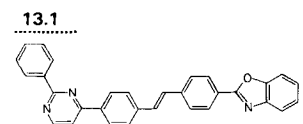
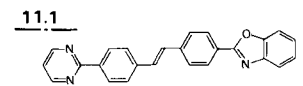
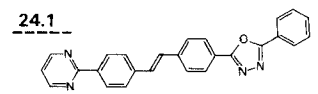
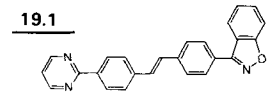
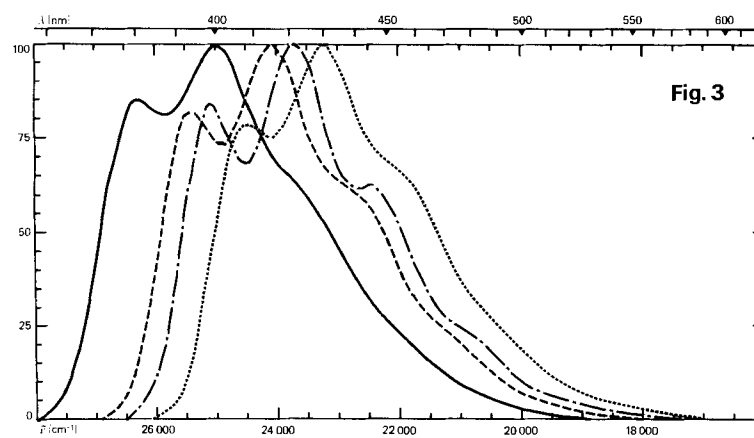
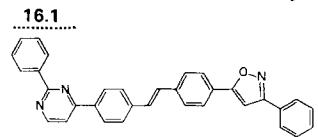
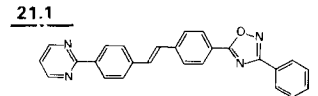
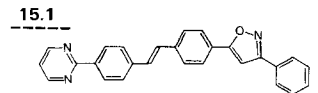
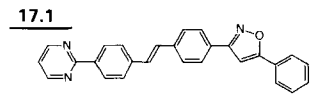
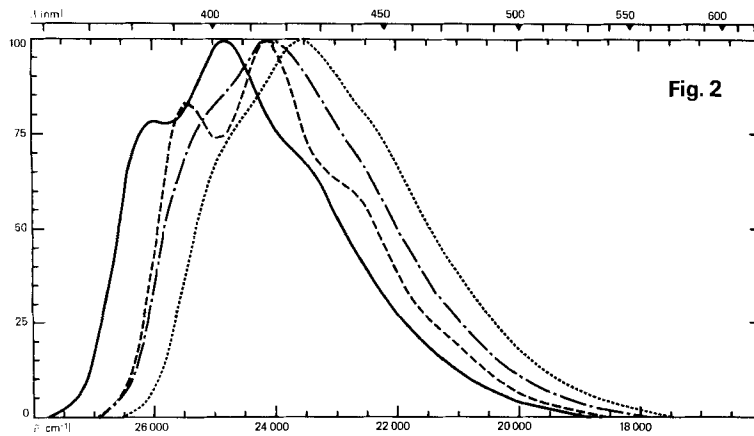
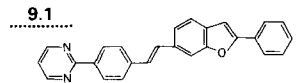
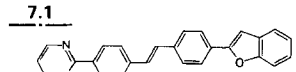
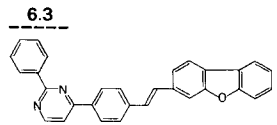
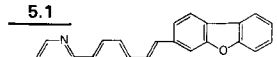
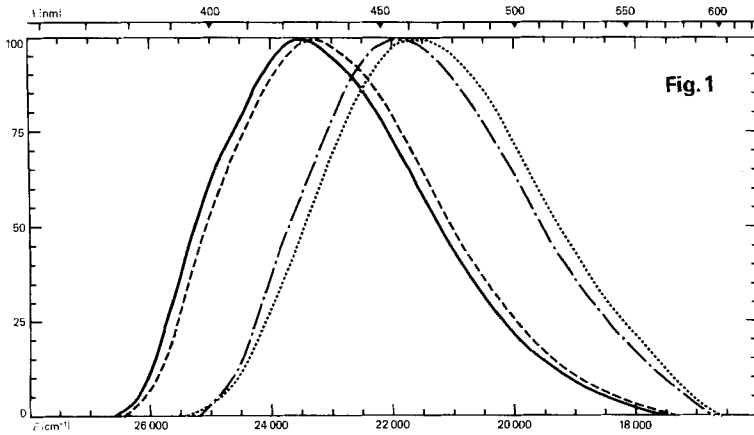
Schliesslich werden für die Protonen an der Äthylenbrücke der Styryl-pyrimidine **44.1-44.6** sowie der isomeren Stilbenyl-pyrimidine **1.1**, **45.1** und **45.2** Kopplungskonstanten von jeweils 16 Hz gefunden (s. exper. Teil) (zum Vergleich: *trans*-Stilben *J* = 15,6 [6]). Somit liegen diese Olefinierungsprodukte nach der *Horner*-Reaktion sowie nach der «Anil-Synthese» in der (*E*)-Konfiguration vor.

**3. Fluoreszenzspektren einiger Styryl- bzw. Stilbenyl-Derivate des Pyrimidins.** – In den Figuren 1-6 sind die in DMF aufgenommenen, normierten Fluoreszenzspektren einiger heterocyclisch substituierter Styryl- und Stilbenylpyrimidine wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahlintervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

Eine Anzahl der hergestellten Verbindungen sind dank der richtigen Lage ihrer Fluoreszenzspektren, einer ausreichenden Fluoreszenz-Quantenausbeute und einer guten Lichteinheit insbesondere auf Polyester-Substraten als optische Aufheller geeignet.

Wie aus den Figuren 1-6 hervorgeht, ist für die Lage der Fluoreszenzspektren der Zielverbindungen zunächst die Art des heterocyclischen Restes in 4- bzw. 4'-Stellung der Styryl- bzw. Stilbenyl-pyrimidine von entscheidender Bedeutung. So wird mit dem 3-Phenyl-1,2-benzisoxazol-3-yl- und dem 5-Phenylisoxazol-3-yl Rest (s. Fig. 3 bzw. 2) das kurzwelligste und dem 2-Phenylbenzofuran-6-yl-Rest (s. Fig. 1) das langwelligste Fluoreszenzmaximum beobachtet.

Auch die Verknüpfungsstelle des Styryl- bzw. Stilbenyl-Restes mit dem Pyrimidin-Ring wirkt sich auf die Lage der Fluoreszenzspektren aus. Durch Verknüpfung des Styryl- bzw. Stilbenylrestes mit C(2) des Pyrimidinringes werden kurzwelligere, mit C(4) langwelligere Fluoreszenz-Maxima beobachtet.



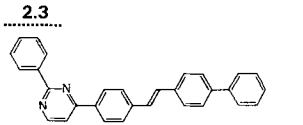
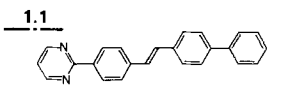
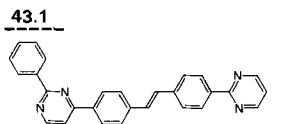
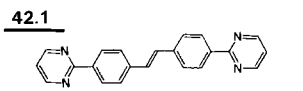
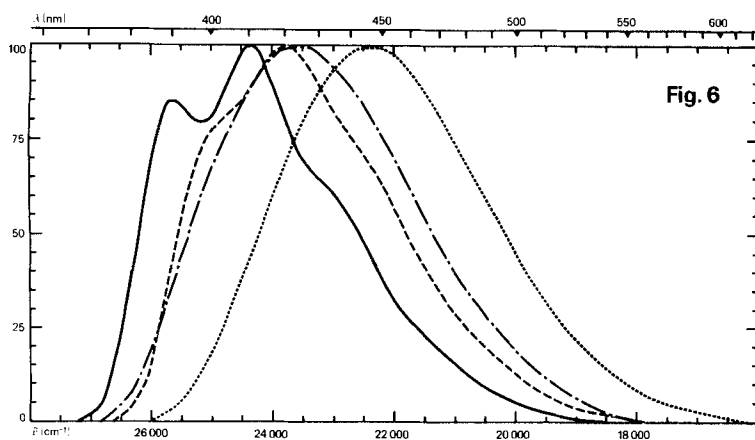
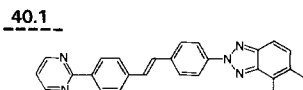
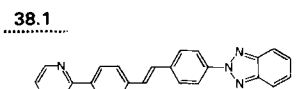
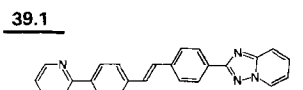
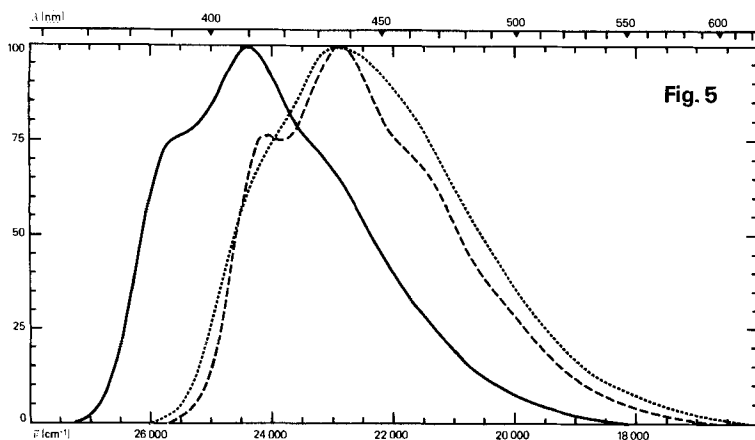
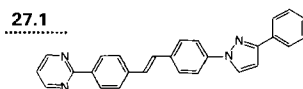
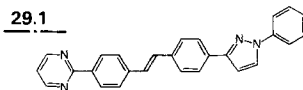
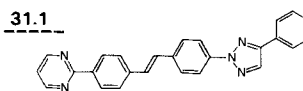
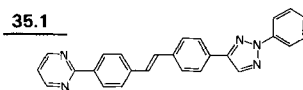
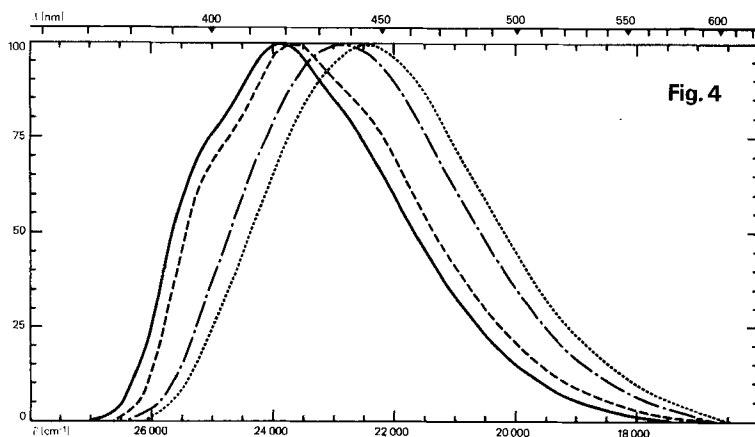


Fig. 1-6. Fluoreszenzspektren (in DMF) einiger Styryl- und Stilbenyl-pyrimidine

Schliesslich kann durch Einführung von Substituenten in die Heteroaryl-Reste die Fluoreszenz der Zielverbindungen in einigen Fällen in die für optische Aufheller gewünschte Lage gesteuert werden.

#### 4. Tabellarische Übersicht der hergestellten Verbindungen

In den Tabellen 1-52 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	4 blassgelb	7 blass grünstichig-gelb
2 nahezu farblos	5 hellgelb	8 hell grünstichig-gelb
3 hellbeige	6 gelb	9 grünstichig-gelb

Untere Zeile Kristallform des Reaktionsproduktes, bezeichnet mit folgenden Buchstaben:

B Blättchen	K feine Kristalle	N Nadelchen
-------------	-------------------	-------------

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	9 Dimethylformamid
2 Methanol	4 2-Propanol	6 Toluol	8 <i>o</i> -Dichlorbenzol	

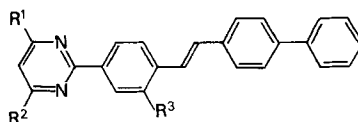
Spalte VI: Summenformel und Molekulargewicht.

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

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

Tabelle 1.

2-(2'-R<sup>3</sup>-4''-Phenylstilben-4'-yl)-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Base: 4-(*p*-Chlorphenylimino-methyl)biphenyl).



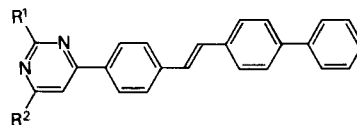
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\phi$
1.1 A	H	H	H	87,3 76,2	3 N	236-237 6+5	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (334,42)	350	6,00	424	0,72
1.2 A	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	56,7 47,9	1 N	232-233 6	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (394,47)	352	6,10	427	0,71
1.3 B	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	Cl	89,5 77,6	7 N	210-211 6	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 353 (428,92)	5,20		440	0,26
1.4 A	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	86,3 74,1	1 N	221-222 6	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (422,53)	353	6,20	423	0,68
1.5 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	60,8 51,1	1 N	239-240 6	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> (410,52)	352	6,20	427	0,72

<sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>) von 1.1:

8,80 (*d*, *J* = 4,8, 2 H, H-C(4), H-C(6)); 8,46 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(2'), H-C(6'')); 7,27 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(1'')); 7,24 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(3'), H-C(5'')); 7,21 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(2'')); 7,17 (*t*, *J* = 4,8, H-C(5)).

Tabelle 2.

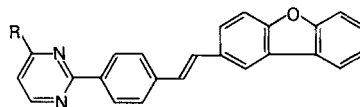
4-(4''-Phenylstilben-4'-yl)-2-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
 (Schiffsche Base: 4-(p-Chlorphenylimino-methyl)biphenyl).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					λ	ε · 10 <sup>-4</sup>	λ	φ
2.1	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	86,4	4	226-227	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	353	5,90	438	0,73
A			68,6	N	6	(376,50)				
2.2	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	69,9	2	229-230	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	350	6,00	425	0,60
A			57,6	N	6	(406,53)				
2.3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	95,4	7	251-252	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	355	6,00	447	0,73
A			79,3	N	6	(410,52)				
2.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	81,6	7	247-248	C <sub>31</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	352	6,10	434	0,69
A			66,9	N	6	(440,55)				

Tabelle 3.

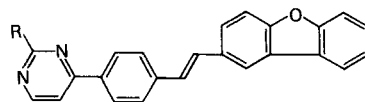
2-[a-(Dibenzofuran-2''-yl)styr-4'-yl]-4-R-  
 pyrimidine<sup>A</sup>  
 (Schiffsche Base s. [7]).



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	ε · 10 <sup>-4</sup>	λ	φ
3.1	H	58,1	8	197-198	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	344	4,70	423	0,49
A		27,5	N	6+5	(348,41)				
3.2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	29,7	2	224-225	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	348	5,10	428	0,61
A		20,5	K	6	(424,50)				

Tabelle 4.

4-[a-(Dibenzofuran-2''yl)styr-4'-yl]-2-R-  
 pyrimidine<sup>A</sup>  
 (Schiffsche Base s. [7]).

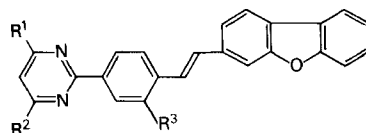


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	ε · 10 <sup>-4</sup>	λ	φ
4.1	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	47,4	5	159-160	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	350	4,80	439	0,63
A		21,0	N	4	(390,49)				
4.2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90,1	3	211-212	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	353	5,10	448	0,64
A		70,6	N	6	(424,50)				

4) Numerierung des Dibenzofuran-Ringes nach «Ring Index», Second Edition, 3011.

Tabelle 5.

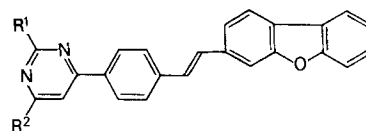
2-[ $\alpha$ -(Dibenzofuran-3''-yl)-2'-R<sup>3</sup>-styr-4'-yl]-  
4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine<sup>A</sup>)  
(Schiffsche Base s. [7]).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
5.1 A	H	H	H	76,9 65,8	7 N	229-230 6+5	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (348,41)	357	6,80	425	0,73
5.2 A	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	59,5 45,0	7 N	203-204 6	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (408,46)	360	6,78	429	0,70
5.3 B	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	Cl	81,3 72,9	9 N	198-199 6	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (442,90)	361	5,58	446	0,33
5.4 A	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	71,6 59,6	4 N	200-201 6+5	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (436,51)	360	6,80	4,26	0,69
5.5 B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	Cl	86,0 66,7	7 N	199-200 6	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (470,96)	361	5,75	441	0,35
5.6 A	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	H	63,2 51,7	4 N	178-179 6+5	C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (464,57)	360	6,82	427	0,66
5.7 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	77,4 62,7	2 N	251-252 7	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (424,50)	360	6,80	429	0,74
5.8 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	30,3 22,0	8 K	196-197 6+5	C <sub>31</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (454,53)	361	5,25	431	0,71

Tabelle 6.

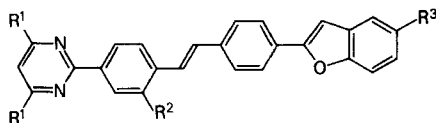
4-[ $\alpha$ -(Dibenzofuran-3''-yl)styr-4'-yl]-  
2-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine<sup>A</sup>)  
(Schiffsche Base s. [7]).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
6.1 A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	76,7 61,1	4 N	217-218 6	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (390,49)	360	6,30	440	0,76
6.2 A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	63,7 54,2	7 B	215-216 6	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (420,51)	357	6,50	427	0,73
6.3 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	90,6 77,8	4 N	235-236 7	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (424,50)	362	6,55	450	0,74
6.4 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	69,5 46,4	7 N	226-227 6	C <sub>31</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (454,53)	359	6,65	437	0,73

Tabelle 7.

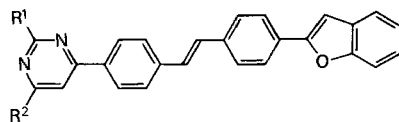
2-[2'-R<sup>2</sup>-4''-(5'''-R<sup>3</sup>-Benzofuran-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. **Z 3** in [8] und **Z 33**).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					λ	ε · 10 <sup>-4</sup>	λ	φ
7.1 A	H	H	H	41,7 21,4	8 N	288-289 7	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (374,44)	370	7,35	457	0,77
7.2 A	CH <sub>3</sub> O	H	H	43,8 30,9	8 N	258-259 7	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (434,50)	373	7,50	460	0,79
7.3 B	CH <sub>3</sub> O	Cl	H	95,3 78,6	8 K	244-245 7	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (468,94)	375	6,30	488	0,73
7.4 C	CH <sub>3</sub> O	H	Cl	14,9 9,2	8 N	280-281 7	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (468,94)	373 390	8,00 5,43	442	0,72

Tabelle 8.

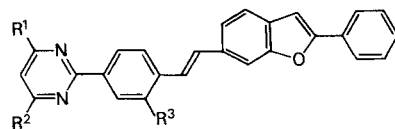
4-[4''-(Benzofuran-2'''-yl)stilben-4'-yl]-2-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Base s. **Z 3** in [8]).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					λ	ε · 10 <sup>-4</sup>	λ	φ
8.1 A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	67,3 36,5	5 N	279-280 7	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O (416,52)	373	7,20	472	0,79
8.2 A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	45,7 25,6	8 N	269-270 7	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (446,55)	373	7,30	458	0,78
8.3 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	82,7 67,6	8 N	272-273 7	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (450,54)	375	7,35	483	0,78
8.4 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	51,7 38,4	8 N	275-276 7	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (480,57)	373	7,50	467	0,76

Tabelle 9.

2-[α-(2''-Phenyl-benzofuran-6''-yl)-2'-R<sup>3</sup>-styr-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Base s. **Z 2** in [8]).



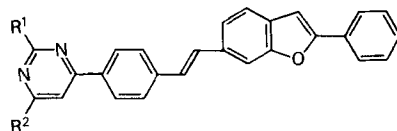
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					λ	ε · 10 <sup>-4</sup>	λ	φ
9.1 A	H	H	H	89,8 67,1	9 N	237-238 7	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (374,44)	298 370	1,50 6,52	462	0,64
9.2 A	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	81,6 61,1	8 N	209-210 6	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (434,50)	301 372	1,45 6,52	467	0,68

Tabelle 9 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>9.3</b> B	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	Cl	85,9 70,3	9 N	201-202 6	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (468,94)	300 375	1,52 5,75	492	0,40
<b>9.4</b> A	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	77,3 69,3	8 N	213-214 6	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (462,55)	300 370	1,45 6,70	464	0,70
<b>9.5</b> A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	58,8 42,9	5 K	195-196 6	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (480,57)	300 378	1,64 6,75	468	0,74

Tabelle 10.

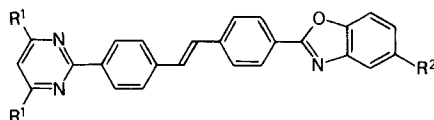
4-[ $\alpha$ -(2''-Phenyl-benzofuran-6''-yl)styr-4'-yl]-  
2-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Base s. **Z 2** in [8]).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>10.1</b> A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	81,5 65,6	6 N	184-185 6+4	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O (416,52)	300 372	1,50 6,15	483	0,73
<b>10.2</b> A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	72,9 50,7	8 N	202-203 6+4	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (446,55)	287 370	1,75 6,55	466	0,72
<b>10.3</b> A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	93,6 79,1	5 N	232-233 7	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (450,54)	305 375	1,40 6,50	492	0,72
<b>10.4</b> A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	71,9 57,6	8 N	201-202 7	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (480,57)	282 373	2,20 6,65	478	0,78

Tabelle 11.

2-[4''-(5'''-R<sup>2</sup>-Benzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-  
4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen: **Z 30**, **Z 33** und **Z 36**).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>11.1</b> A	H	H	52,5 42,7	8 N	307-308 8/9	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O (375,43)	365 384	7,70 5,10	399 422* 444	0,77
<b>11.2</b> A	H	CH <sub>3</sub>	51,4 39,3	8 N	256-257 8/7	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O (389,46)	365 385	7,75 5,10	400 423* 447	0,74
<b>11.3</b> A	H	CH <sub>3</sub> O	54,1 42,2	9 N	231-232 7	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (405,46)	370	7,50	407 430*	0,75
<b>11.4</b> A	CH <sub>3</sub> O	H	29,9 22,4	9 N	222-223 6	C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (435,48)	366 385	8,15 5,38	401 424* 448	0,75
<b>11.5</b> A	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	39,0 28,3	8 N	239-240 6	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (449,51)	367 386	8,00 5,25	403 426* 450	0,72

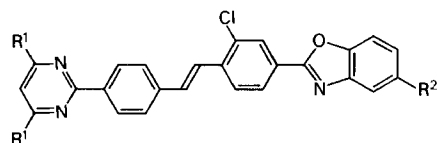


Tabelle 11 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>11.6</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	38,1	8	219-220	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	371	7,60	409	0,74
A			29,5	N	6	(465,51)			432*	
<b>11.7</b>	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45,9	8	241-242	C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	369	8,42	404	0,75
A			36,1	N	6	(511,58)		5,62	428*	
							390		452	
<b>11.8</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	33,6	8	242-243	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	365	7,90	401	0,70
A			25,2	N	6	(463,54)		5,20	424*	
							385		448	
<b>11.9</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	55,3	8	236-237	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	368	7,90	403	0,72
A			44,4	N	6	(477,56)		5,20	426*	
							386		450	
<b>11.10</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub> O	41,0	9	219-220	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	371	7,65	409	0,71
A			38,9	N	6	(493,56)			432*	

Tabelle 12.

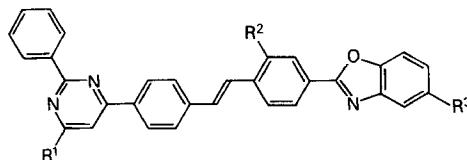
2-[2''-Chlor-4''-(5'''-R<sup>2</sup>-benzoxazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen: **Z 30**, **Z 33** und **Z 36**).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>12.1</b>	H	H	59,5	9	243-244	C <sub>25</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O	368	6,40	405	0,50
B			42,0	N	6	(409,88)			428*	
<b>12.2</b>	CH <sub>3</sub> O	H	70,9	8	226-227	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	369	6,50	407	0,48
B			58,5	N	6	(469,93)			430*	
<b>12.3</b>	CH <sub>3</sub> O	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	48,7	8	191-192	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	370	6,60	409	0,56
B			37,1	N	6+4	(526,04)			432*	
<b>12.4</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	60,2	9	216-217	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	369	6,60	408	0,51
B			49,4	N	6	(497,98)			431*	

Tabelle 13.

4-[2''-R<sup>2</sup>-4''-(5'''-R<sup>3</sup>-Benzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-2-phenyl-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen: **Z 39** und **Z 42**).



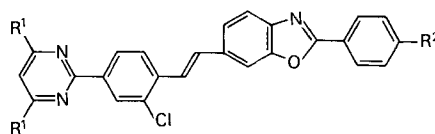
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>13.1</b>	H	H	H	7,5	8	249-250	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	368	7,80	408	0,80
A				1,8	N	6	(451,53)			430*	
<b>13.2</b>	H	Cl	H	59,7	8	238-239	C <sub>31</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O	370	6,80	410	0,64
B				45,5	N	7	(485,97)			434*	

Tabelle 13 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
13.3 B	H	Cl	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	26,9 17,0	8 N	170-171 6+4	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>3</sub> O (542,08)	370	6,60	413 437*	0,69
13.4 A	CH <sub>3</sub> O	H	H	19,5 10,4	8 N	247-248 6	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (481,56)	365	8,00	404 428*	0,79
13.5 B	CH <sub>3</sub> O	Cl	H	83,3 67,4	8 K	251-252 7	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (516,00)	365	6,60	409 433*	0,54

Tabelle 14.

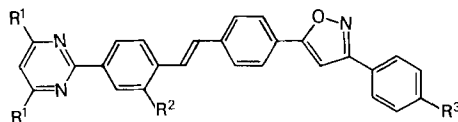
2-[2'-Chlor-4''-(2'''-(*p*-R<sup>2</sup>-phenyl)benzoxazol-6'''-yl)stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen: **Z 49** und **Z 50**).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
14.1 B	CH <sub>3</sub> O	H	41,5 33,2	8 N	241-242 6	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (469,93)	363	5,80	448	0,30
14.2 B	CH <sub>3</sub> O	Cl	15,5 9,9	5 N	209-210 7	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (504,37)	365	6,00	441	0,32
14.3 B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	34,1 27,4	8 N	203-204 6	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (497,98)	363	5,75	440	0,32

Tabelle 15.

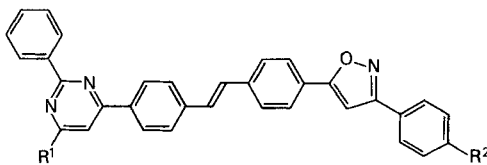
2-[2'-R<sup>2</sup>-4''-[3'''-(*p*-R<sup>3</sup>-Phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. **Z 13** und **Z 19** in [9] und **Z 30**).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
15.1 E	H	H	H	16,2 8,2	8 N	254-255 7	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O (401,47)	357 375	7,20 4,80	394 414*	0,78
15.2 B	CH <sub>3</sub> O	Cl	H	82,7 76,6	8 K	208-209 8/7	C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (495,97)	361	6,12	423	0,56
15.3 B	CH <sub>3</sub> O	Cl	CH <sub>3</sub> O	84,6 66,5	8 K	211-212 8/7	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (525,99)	357	6,02	424	0,51
15.4 B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	Cl	H	81,7 72,0	1 N	228-229 6	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (524,02)	360	6,15	402 422*	0,58

Tabelle 16.

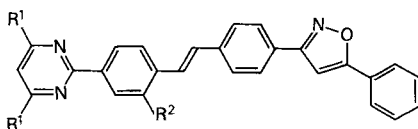
2-Phenyl-4-{4''-[3'''-(p-R<sup>2</sup>-phenyl)isoxazol-5'''-yl]-stilben-4'-yl}-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. Z 13 und Z 19 in [9]).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
16.1	H	H	42,8	7	258-259	C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O	360	7,20	424	0,77
A			32,5	N	8/7	(477,57)				
16.2	CH <sub>3</sub> O	H	20,5	7	260-261	C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	357	6,85	399	0,78
A			12,2	N	7	(507,59)			419*	
16.3	H	CH <sub>3</sub> O	62,3	8	283-284	C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	360	7,20	425	0,75
A			42,8	N	8/7	(507,59)				
16.4	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	28,3	8	290-291	C <sub>35</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	357	7,00	400	0,78
A			15,6	N	7	(537,62)			420*	

Tabelle 17.

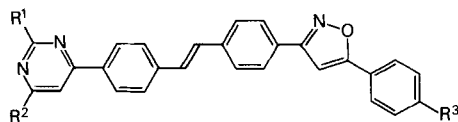
2-[2'-R<sup>2</sup>-4''-(5'''-Phenyl-isoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Base s. Z 3 in [9]).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
17.1	H	H	55,4	7	268-269	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	347	6,65	385	0,69
A			34,9	B	8/9	(401,47)			403*	
17.2	CH <sub>3</sub> O	H	40,1	1	232-233	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	350	6,00	388	0,71
A			23,2	N	8/7	(461,52)			407*	
17.3	CH <sub>3</sub> O	Cl	88,7	7	214-215	C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	352	5,60	414	0,34
B			79,0	N	6	(495,97)				
17.4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	Cl	92,6	2	232-233	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	351	5,60	413	0,40
B			77,5	N	6	(524,02)				

Tabelle 18.

4-{4''-[5'''-(p-R<sup>3</sup>-Phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl}-2-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. Z 3 und Z 9 in [9]).



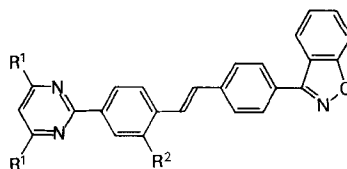
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
18.1	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	64,3	4	263-264	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O	350	6,50	413	0,74
A				43,1	B	6	(443,55)				
18.2	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	48,6	2	236-237	C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	350	6,55	388	0,79
A				33,6	N	6	(473,58)			407*	

Tabelle 18 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
18.3 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	79,0 63,6	8 N	256-257 8/7	C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O (477,57)	351	6,60	418	0,72
18.4 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	53,3 37,9	7 N	257-258 7	C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (507,59)	350	6,70	410	0,76
18.5 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	95,4 77,0	4 N	294-295 8/9	C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (507,59)	352	6,85	4,20	0,74

Tabelle 19.

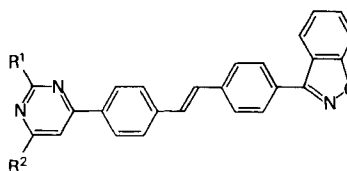
2-[2'-R<sup>2</sup>-4''-(1''',2'''-Benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Base s. Z 33 in [10]).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
19.1 A	H	H	8,8 3,7	7 N	220-221 6+5	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O (375,43)	348	6,15	380 400*	0,67
19.2 A	CH <sub>3</sub> O	H	14,0 10,1	7 N	173-174 6+5	C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (435,48)	350	6,35	389 409*	0,71
19.3 B	CH <sub>3</sub> O	Cl	73,2 54,3	8 N	181-182 6	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (469,93)	350	5,43	395 414*	0,39
19.4 B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	Cl	78,9 72,1	8 N	193-194 6+5	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (497,98)	350	5,35	394 413*	0,45

Tabelle 20.

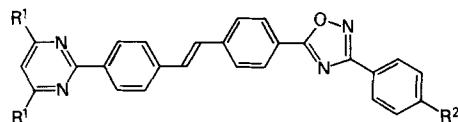
4-[4''-(1''',2'''-Benzisoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-2-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Base s. Z 33 in [10]).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
20.1 A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	34,8 26,1	7 N	185-186 6	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O (417,51)	350	6,10	412	0,72
20.2 A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	16,8 13,2	4 N	175-176 6	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (447,54)	347	6,10	388 408*	0,76
20.3 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	49,7 37,2	2 N	234-235 6	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O (451,53)	352	6,35	416	0,72
20.4 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	23,5 16,6	7 K	217-218 6	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (481,56)	350	6,40	391 410*	0,74

Tabelle 21.

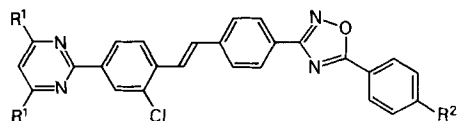
2-(4''-[3'''-(p-R<sup>2</sup>-Phenyl)-1''', 2''', 4'''-oxadiazol-5'''-yl]stilben-4'-yl)-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen: **Z 30**, **Z 33** und **Z 36**).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>21.1</b> A	H	H	37,3 26,4	4 N	231-232 8/7	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O (402,46)	355	6,80	416	0,57
<b>21.2</b> A	CH <sub>3</sub> O	H	27,1 20,8	8 N	199-200 6	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (462,51)	356	6,90	419	0,62
<b>21.3</b> A	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	29,7 8,7	5 N	220-221 6	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (492,54)	356	7,00	417	0,62
<b>21.4</b> A	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	10,2 6,1	8 N	223-224 6+5	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (490,56)	356	6,80	418	0,64

Tabelle 22.

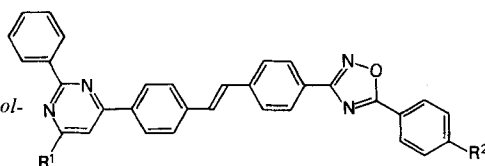
2-(2'-Chlor-4''-[5'''-(p-R<sup>2</sup>-phenyl)-1''', 2''', 4'''-oxadiazol-3'''-yl]stilben-4'-yl)-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. **Z 3** und **Z 11** in [11]).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>22.1</b> B	CH <sub>3</sub> O	H	50,9 37,8	7 N	216-217 6	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (496,95)	351	5,60	390 410*	0,46
<b>22.2</b> B	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	72,1 60,9	8 K	228-229 6	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (526,98)	352	5,65	390 410*	0,43
<b>22.3</b> B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	61,9 51,4	8 N	208-209 6	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (525,01)	352	5,55	389 409*	0,49

Tabelle 23.

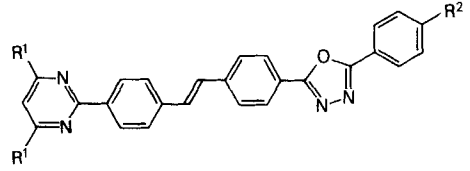
2-Phenyl-4-(4''-[5'''-(p-R<sup>2</sup>-phenyl)-1''', 2''', 4'''-oxadiazol-3'''-yl]stilben-4'-yl)-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. **Z 3** und **Z 11** in [11]).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>23.1</b> A	H	H	20,9 14,0	8 N	219-220 6	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O (478,56)	352	6,58	413	0,72
<b>23.2</b> A	H	CH <sub>3</sub> O	31,5 22,4	7 N	207-208 6	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (508,58)	352	6,88	413	0,70
<b>23.2</b> A	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	12,1 7,4	8 N	202-203 6+4	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (538,61)	350	6,80	389 409*	0,77

Tabelle 24.

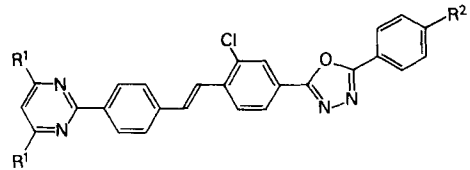
2-[4''-[5'''-(p-R<sup>2</sup>-Phenyl)-1''',3''',4'''-oxadiazol-2'''-yl]stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen: Z 30, Z 33 und Z 36).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
24.1 A	H	H	41,8 27,8	8 N	242-243 8/9	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O (402,46)	359 375	7,20 4,80	393 414*	0,71
24.2 A	H	CH <sub>3</sub> O	64,8 31,5	9 N	267-268 8/9	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (432,48)	360	7,40	395 418*	0,77
24.3 A	CH <sub>3</sub> O	H	28,2 18,4	8 K	201-202 6+5	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (462,51)	360 377	7,30 4,88	395 417*	0,76
24.4 A	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	32,9 20,9	8 N	234-235 6+5	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (492,54)	363 382	7,60 5,00	398 420*	0,77
24.5 A	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	33,1 25,3	8 N	240-241 6+5	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (490,56)	360 377	7,35 4,90	395 417*	0,75
24.6 A	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub> O	44,2 36,2	8 N	262-263 6	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (520,59)	362	7,60	398 420*	0,76

Tabelle 25.

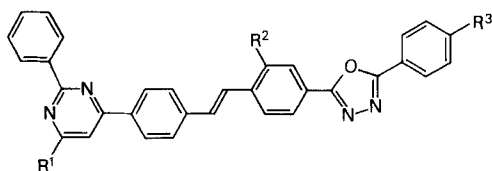
2-[2''-Chlor-4''-[5'''-(p-R<sup>2</sup>-phenyl)-1''',3''',4'''-oxadiazol-2'''-yl]stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen: Z 30, Z 33 und Z 36).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
25.1 B	H	H	66,1 51,9	9 N	273-274 8/7	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O (436,90)	360	6,00	402 422*	0,33
25.2 B	CH <sub>3</sub> O	H	62,8 53,1	9 K	248-249 6	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (496,95)	363	6,15	404 424*	0,44
25.3 B	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	83,5 65,7	8 N	257-258 7	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (526,98)	364	6,50	404 428*	0,53
25.4 B	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66,3 52,0	8 N	271-272 8/9	C <sub>35</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (573,05)	364	7,00	417 438*	0,52
25.5 B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	60,9 51,0	9 N	262-263 7	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (525,01)	362	6,15	404 424*	0,42

Tabelle 26.

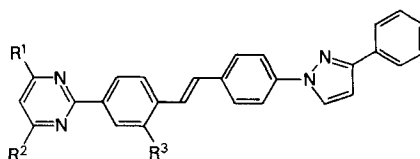
2-Phenyl-4-{2''-R<sup>2</sup>-4''-[5'''-(p-R<sup>3</sup>-phenyl)-1''',3''',4'''-oxadiazol-2'''-yl]stilben-4'-yl]-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen: **Z 39** und **Z 42**).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					λ	ε · 10 <sup>-4</sup>	λ	φ
<b>26.1</b> A	H	H	H	15,7 8,1	8 B	239-240 6	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O (478,56)	360	7,40	402 424*	0,80
<b>26.2</b> B	H	Cl	H	58,6 37,1	6 K	260-261 6	C <sub>32</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O (513,00)	361	6,20	405 428*	0,55
<b>26.3</b> B	H	Cl	Cl	66,1 38,3	6 N	246-247 7	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O (547,45)	368	6,60	406 429*	0,54
<b>26.4</b> B	H	Cl	CH <sub>3</sub> O	59,0 22,5	6 N	219-220 6	C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (543,03)	365	6,65	409 432*	0,65
<b>26.5</b> B	H	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72,8 35,7	8 N	241-242 7	C <sub>38</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>4</sub> O (589,10)	365	7,30	408 432*	0,65
<b>26.6</b> A	CH <sub>3</sub> O	H	H	28,4 10,4	5 K	198-199 6	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (508,58)	360	7,40	399 420*	0,78
<b>26.7</b> A	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub> O	32,2 7,6	6 N	220-221 6	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (538,61)	362	7,25	401 424*	0,78
<b>26.8</b> B	CH <sub>3</sub> O	Cl	H	87,1 64,5	5 N	274-275 7	C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (543,03)	363	5,90	404 426*	0,46
<b>26.9</b> B	CH <sub>3</sub> O	Cl	CH <sub>3</sub> O	77,5 50,8	6 K	256-257 7	C <sub>34</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (573,05)	365	6,45	407 430*	0,60

Tabelle 27.

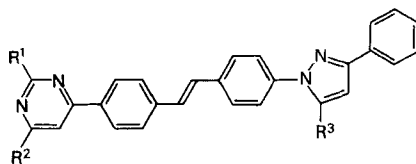
2-[2'-R<sup>3</sup>-4''-(3'''-Phenyl-pyrazol-1'''-yl)stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Base s. **Z 12** in [12]).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					λ	ε · 10 <sup>-4</sup>	λ	φ
<b>27.1</b> A	H	H	H	82,5 67,5	7 N	250-251 8/7	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> (400,49)	357	6,66	445	0,69
<b>27.2</b> A	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	68,8 57,2	5 N	197-198 6	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (460,54)	360	6,72	449	0,67
<b>27.3</b> B	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	Cl	84,4 70,1	8 N	210-211 6	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (494,98)	361	5,72	468	0,38
<b>27.4</b> A	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	82,6 68,9	2 K	223-224 7	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (488,59)	360	6,68	447	0,67
<b>27.5</b> A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	51,3 39,6	5 K	207-208 6+5	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O (506,61)	361	6,85	450	0,68

Tabelle 28.

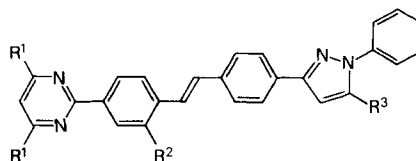
4-[4''-(3'''-Phenyl-5'''-R<sup>3</sup>-pyrazol-1'''-yl)-stilben-4'-yl]-2-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. Z 12 und Z 15 in [12]).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
28.1 A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	75,6 44,1	4 N	181-182 6+4	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> (442,57)	360	6,45	460	0,73
28.2 A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	62,3 42,8	5 N	171-172 6+4	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O (472,59)	357	6,55	447	0,69
28.3 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	94,5 79,4	4 N	270-271 8/9	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> (476,58)	362	6,50	471	0,72
28.4 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	67,1 50,3	7 K	204-205 6	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O (506,61)	360	6,70	456	0,69
28.5 A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	88,6 68,9	5 N	174-175 6+2	C <sub>39</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> (552,68)	352	5,85	458	0,74

Tabelle 29.

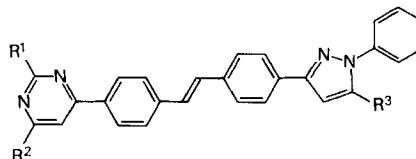
2-[2'-R<sup>2</sup>-4''-(1'''-Phenyl-5'''-R<sup>3</sup>-pyrazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. Z 34 und Z 39 in [12]).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
29.1 A	H	H	H	60,0 36,3	5 N	216-217 6	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> (400,49)	358	6,50	438	0,74
29.2 A	CH <sub>3</sub> O	H	H	65,6 52,2	5 K	172-173 6+5	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (460,54)	360	6,80	441	0,68
29.3 A	CH <sub>3</sub> O	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	57,8 39,9	5 N	211-212 6+4	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (536,64)	359	6,75	438	0,69
29.4 B	CH <sub>3</sub> O	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	64,3 56,7	8 N	211-212 6+3	C <sub>35</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (571,08)	361	5,58	453	0,42
29.5 A	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	85,6 70,6	5 N	202-203 6+5	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (488,59)	360	6,90	439	0,65

Tabelle 30.

4-[4''-(1'''-Phenyl-5'''-R<sup>3</sup>-pyrazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-2-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. Z 34 und Z 39 in [12]).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
30.1 A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	75,1 60,8	6 K	211-212 6	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> (442,57)	362	6,60	451	0,75

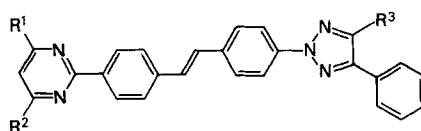


Tabelle 30 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>30.2</b> A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	47,2 30,7	8 K	171-172 6	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O (472,59)	358	6,70	440	0,73
<b>30.3</b> A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	86,6 68,5	3 B	263-264 8/9/7	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> (476,58)	365	6,60	459	0,72
<b>30.4</b> A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	61,1 51,9	8 N	210-211 6+2	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O (506,61)	360	6,70	446	0,71
<b>30.5</b> A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78,5 61,3	3 K	198-199 6+2	C <sub>39</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> (552,68)	362	6,60	457	0,73

Tabelle 31.

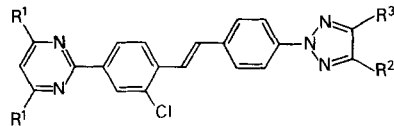
2-[4''-(4'''-Phenyl-5'''-R<sup>3</sup>-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. **Z 9** in [13] und **Z 17** in [14]).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>31.1</b> E	H	H	H	58,3 45,4	8 N	205-206 6	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> (401,47)	359	7,10	422	0,75
<b>31.2</b> E	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	49,3 39,8	7 N	291-292 7	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> (447,57)	361	7,40	425	0,78
<b>31.3</b> E	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	67,6 58,1	6 N	175-176 6+5	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (461,53)	361	7,10	424	0,71
<b>31.4</b> E	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72,5 62,6	5 N	209-210 6+5	C <sub>34</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (537,62)	364	7,40	428	0,70
<b>31.5</b> E	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	76,6 62,9	6 N	189-190 6+5	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (489,58)	360	7,25	423	0,74
<b>31.6</b> E	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	H	53,9 41,7	5 N	172-173 6+5	C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (517,63)	360	7,30	423	0,74
<b>31.7</b> E	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	67,1 55,6	5 N	238-239 7	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> (477,57)	360	7,40	424	0,73
<b>31.8</b> E	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	54,7 33,6	8 N	173-174 6+3	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> O (506,59)	361	7,32	426	0,70
<b>31.9</b> E	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50,4 13,4	8 N	171-172 6+4	C <sub>39</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O (583,70)	364	7,18	429	0,70

Tabelle 32.

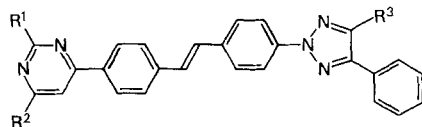
2-[2'-Chlor-4''-(4'''-R<sup>2</sup>-5'''-R<sup>3</sup>-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. Z 9 in [13], Z 5, Z 17 und Z 24 in [14]).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
32.1 D	CH <sub>3</sub> O	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	88,7 73,8	8 N	190-191 6	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (495,97)	361	6,18	446	0,38
32.2 D	CH <sub>3</sub> O	Cl	CH <sub>3</sub> O	94,0 81,4	9 N	222-223 6	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (484,34)	360	5,70	456	0,36
32.3 D	CH <sub>3</sub> O	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85,7 75,9	8 N	199-200 6	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (530,42)	360	6,55	436	0,48
32.4 D	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	89,2 81,7	8 N	236-237 6	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (572,07)	364	6,80	452	0,48
32.5 D	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90,6 83,7	7 N	194-195 6+5	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (524,02)	360	6,30	442	0,44

Tabelle 33.

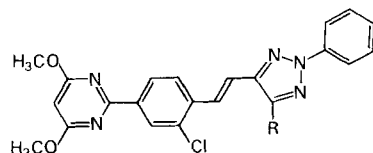
4-[4''-(4'''-Phenyl-5'''-R<sup>3</sup>-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-2-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. Z 9 in [13] und Z 17 in [14]).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
33.1 E	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	44,9 30,1	3 N	186-187 6	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O (473,58)	358	6,60	425	0,63
33.2 E	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	86,6 64,8	3 B	214-215 7/6	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> (477,57)	363	7,00	447	0,74
33.3 E	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	66,9 52,4	7 N	238-239 7	C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O (507,60)	360	7,25	430	0,76
33.4 E	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	84,8 70,7	8 N	211-212 6	C <sub>38</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> (553,67)	365	7,50	448	0,74

Tabelle 34.

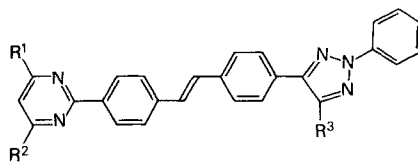
2-[2'-Chlor-*a*-(2''-phenyl-5''-R-2''H-1'', 2'', 3''-triazol-4''-yl)styr-4'-yl]-4,6-dimethoxy-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. Z 1, Z 4 und Z 6 in [13]).



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
34.1 D	H	73,8 57,9	4 N	194-195 6	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (419,87)	341	4,80	421	0,64
34.2 D	CH <sub>3</sub>	53,7 39,2	8 K	177-178 6+5	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (433,90)	350	4,48	431	0,59
34.3 D	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86,7 77,6	8 K	208-209 6	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (495,97)	351	4,00	436	0,64

Tabelle 35.

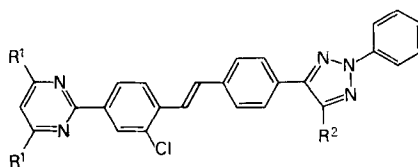
2-[4''-(2'''-Phenyl-5'''-R<sup>3</sup>-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-4''''-yl)stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
 (Schiffsche Basen s. **Z 8** in [13], **Z 9** und **Z 13** in [14]).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>35.1</b> E	H	H	H	65,5 57,3	7 N	237-238 7	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> (401,47)	357	7,30	418	0,77
<b>35.2</b> E	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	H	63,3 49,9	8 N	194-195 6	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (461,53)	358	7,38	422	0,67
<b>35.3</b> E	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	Cl	32,3 20,2	6 K	185-186 6 + 5/4	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (495,97)	353	6,60	397 417*	0,73
<b>35.4</b> E	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68,9 41,7	5 N	190-191 6 + 5	C <sub>34</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (537,62)	354	6,05	423	0,71
<b>35.5</b> E	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	59,3 47,7	5 N	188-189 6 + 5	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (489,58)	360	7,40	420	0,74
<b>35.6</b> E	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	H	69,8 57,5	4 N	176-177 6	C <sub>32</sub> H <sub>31</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (517,63)	360	7,45	420	0,71
<b>35.7</b> E	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	52,4 42,6	5 N	223-224 7	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> (477,57)	358	7,35	422	0,73

Tabelle 36.

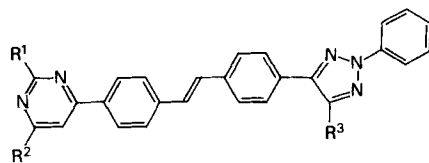
2-[2'-Chlor-4''-(2'''-phenyl-5'''-R<sup>2</sup>-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-4''''-yl)stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
 (Schiffsche Basen s. **Z 8** in [13], **Z 9** und **Z 13** in [14]).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>36.1</b> D	CH <sub>3</sub> O	H	74,2 66,7	9 N	226-227 6	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (495,97)	360	6,25	437	0,40
<b>36.2</b> D	CH <sub>3</sub> O	Cl	75,5 65,3	8 N	202-203 6	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (530,42)	354	5,95	428	0,51
<b>36.3</b> D	CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69,4 51,4	9 N	180-181 6 + 5	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (572,07)	351	5,50	438	0,44
<b>36.4</b> D	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	94,2 78,7	8 N	211-212 6 + 5	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (524,02)	360	6,26	437	0,47

Tabelle 37.

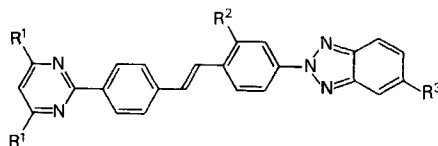
4-[4''-(2'''-Phenyl-5'''-R<sup>3</sup>-2'''H-1'', 2'', 3'''-triazol-4'''-yl)stilben-4'-yl]-2-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. **Z 8** in [13] und **Z 13** in [14]).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
37.1 E	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	53,9 22,6	4 N	159-160 6+5	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> (443,55)	358	6,80	432	0,72
37.2 E	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	33,8 15,6	2 N	144-145 6+5	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O (473,58)	357	6,95	421	0,71
37.3 E	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	81,8 67,1	5 N	205-206 7	C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> (477,57)	361	7,15	442	0,77
37.4 E	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	51,3 43,2	4 N	200-201 6	C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O (507,60)	358	7,28	427	0,77
37.5 E	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	83,0 65,3	7 N	176-177 6	C <sub>38</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> (553,67)	357	6,35	442	0,76

Tabelle 38.

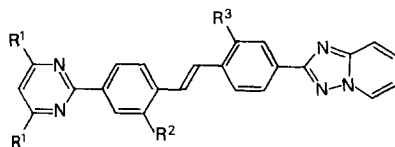
2-[2''-R<sup>2</sup>-4''-(5'''-R<sup>3</sup>-2'''H-Benzotriazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen: **Z 30**, **Z 33** und **Z 36**).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
38.1 C	H	H	H	35,3 24,7	9 N	313-314 8/7	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> (375,44)	365	7,00	436	0,79
38.2 C	CH <sub>3</sub> O	H	H	13,8 7,8	9 N	221-222 6+5	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (435,49)	367	7,10	437	0,74
38.3 B	CH <sub>3</sub> O	Cl	H	49,6 31,3	9 N	222-223 6	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (469,93)	368	6,50	440	0,62
38.4 B	CH <sub>3</sub> O	Cl	CH <sub>3</sub> O	38,6 18,8	6 K	201-202 6+5	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (499,96)	373	7,02	413 436*	0,64
38.5 B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	Cl	H	66,3 36,1	9 N	214-215 6	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (497,99)	367	6,58	440	0,70

Tabelle 39.

2-[2'-R<sup>2</sup>-2''-R<sup>3</sup>-4''-(4'''-R<sup>1</sup>-6'''-R<sup>1</sup>-Pyrimidin-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-4H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridine  
(Schiffsche Basen s. **Z 14** in [15] und **Z 33**).



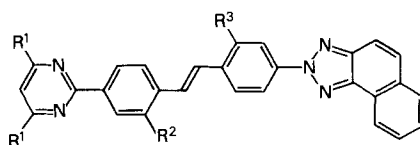
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
39.1 B	H	H	H	23,3 10,8	8 K	327-328 8/7	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> (375,44)	353 370	7,15 4,74	410	0,73

Tabelle 39 (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					λ	ε · 10 <sup>-4</sup>	λ	φ
39.2 B	CH <sub>3</sub> O	H	H	17,5	4	235-236	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (435,49)	355	7,25	413	0,67
				9,4	N	6+5		373	4,80		
39.3 B	CH <sub>3</sub> O	Cl	H	90,9	8	236-237	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (469,93)	357	6,00	423	0,38
				74,0	N	6					
39.4 D	CH <sub>3</sub> O	H	Cl	6,4	8	275-276	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (469,93)	344	5,90	393	0,56
					N	6			356	6,20	414*
39.5 B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	Cl	H	90,8	8	224-225	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (497,99)	358	5,85	422	0,38
				73,9	N	6					

Tabelle 40.

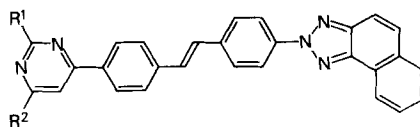
2-[2'-R<sup>2</sup>-2''-R<sup>3</sup>-4''-(2'''H-Naphtho[1,2-d]triazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-4-R<sup>1</sup>-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen s. Z 28 in [16], Z 33 und Z 36).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					λ	ε · 10 <sup>-4</sup>	λ	φ
40.1 A	H	H	H	28,2	6	258-259	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> (425,50)	327	2,75	416	0,75
				9,4	K	6		375	7,45	437*	
40.2 A	CH <sub>3</sub> O	H	H	39,6	5	209-210	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (485,55)	330	2,80	414	0,76
				16,7	N	6		377	7,50	437*	
40.3 B	CH <sub>3</sub> O	Cl	H	90,4	9	244-245	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (519,99)	330	2,55	420	0,66
				76,9	N	6		375	7,20	443*	
40.4 B	CH <sub>3</sub> O	H	Cl	36,2	8	250-251	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (519,99)	330	2,75	415	0,65
				19,8	N	7		377	7,20	439*	
40.5 A	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	40,3	8	192-193	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (513,60)	329	2,80	416	0,69
				20,9	N	6		375	7,70	439*	
40.6 B	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	Cl	52,9	9	233-234	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (548,05)	330	2,78	415	0,75
				36,5	N	6		377	7,30	439*	

Tabelle 41.

4-[4''-(2'''H-Naphtho[1,2-d]triazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-2-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Base s. Z 28 in [16]).



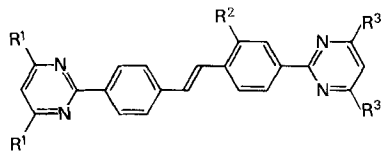
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					λ	ε · 10 <sup>-4</sup>	λ	φ
41.1 A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	44,2	8	233-234	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> (467,58)	329	2,70	418	0,77
			38,7	N	6		375	7,60	440*	
41.2 A	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	27,1	9	188-189	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O (497,60)	328	2,70	416	0,75
			10,2	N	6		375	7,40	438*	

Tabelle 41 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
41.3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	60,6	9	242-243	C <sub>34</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub>	333	2,70	421	0,77
A			46,2	N	7	(501,59)	377	7,90	442*	
41.4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	48,9	8	263-264	C <sub>35</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O	329	2,80	418	0,75
A			23,3	N	7	(531,62)	375	7,80	440*	

Tabelle 42.

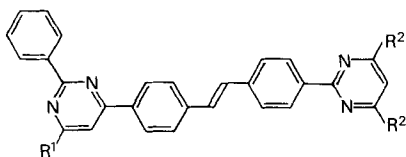
2-[2'-R<sup>2</sup>-4''-(4'''-R<sup>1</sup>-6'''-R<sup>1</sup>-Pyrimidin-2'''-yl)stilben-4'-yl]-4-R<sup>3</sup>-6-R<sup>3</sup>pyrimidine  
(Schiffsche Basen: Z 30, Z 33 und Z 36).



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
42.1	H	H	H	12,5	7	296-297	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	353	6,70	390	0,74
A				5,7	N	8/9	(336,40)	370	4,60	410*	
42.2	H	Cl	CH <sub>3</sub> O	85,9	8	204-205	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	357	5,65	399	0,51
B				73,3	N	6	(430,90)			420*	
42.3	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub> O	19,7	8	300-301	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	358	7,06	394	0,75
C				12,3	N	8/9	(456,50)	376	4,80	416*	
42.4	CH <sub>3</sub> O	Cl	CH <sub>3</sub> O	61,1	9	224-225	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	360	5,88	399	0,53
B				47,7	K	6	(490,95)			421*	
42.5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	64,7	8	241-242	C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	360	5,90	398	0,52
B				55,6	N	6	(547,06)			420*	

Tabelle 43.

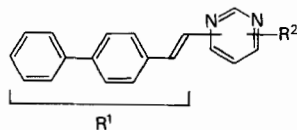
2-Phenyl-4-[4''-(4'''-R<sup>2</sup>-6'''-R<sup>2</sup>-pyrimidin-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-6-R<sup>1</sup>-pyrimidine  
(Schiffsche Basen: Z 30, Z 33 und Z 36).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
43.1	H	H	37,1	2	249-250	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	358	6,80	421	0,76
A			28,2	N	7	(412,50)				
43.2	H	CH <sub>3</sub> O	23,3	8	187-188	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	359	6,90	422	0,71
A			11,0	N	6+5	(472,55)				
43.3	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	45,2	8	175-176	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	360	7,00	423	0,77
A			32,6	N	6	(500,60)				
43.4	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	10,4	5	208-209	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	358	6,80	397	0,73
C			4,0	N	6+5	(502,57)			418*	

Tabelle 44.

Phenyl- bzw. (p-Tolyl)-(4'-phenylstilben-4-yl)pyrimidine  
(Schiffsche Base: 4-(o-Chlorphenylimino-methyl)biphenyl).



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
44.1 F	R <sup>1</sup> -C(2)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(4)	65,8 50,8	4 B	135-136 4	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (334,42)	328	4,36	<sup>a)</sup>	0,01
44.2 F	R <sup>1</sup> -C(4)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(2)	62,9 53,4	4 N	157-158 6+5	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (334,42)	340	4,20	<sup>a)</sup>	0,02
44.3 F	R <sup>1</sup> -C(5)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(2)	65,8 61,8	4 N	209-210 6	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (334,42)	350	5,30	424	0,33
44.4 F	R <sup>1</sup> -C(2)	p-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(4)	60,7 30,1	4 N	176-177 6+5	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (348,45)	330	4,35	<sup>a)</sup>	0,02
44.5 F	R <sup>1</sup> -C(4)	p-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(2)	80,2 72,3	4 B	206-207 6	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (348,45)	340	4,10	<sup>a)</sup>	0,03
44.6 F	R <sup>1</sup> -C(5)	p-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(2)	60,7 32,4	8 N	254-255 6	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (348,45)	350	5,70	420	0,32

<sup>a)</sup> Maximum nicht bestimmbar

<sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

44.1 8,75 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(6)); 8,16 (*m*, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 8,14 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(1'')); 7,50 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(5)); 7,37 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(2'')).

44.2 8,75 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(6)); 8,54 (*m*, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 8,06 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(1'')); 7,53 (*m*, 3 H, H-C(3'), H-C(4'), H-C(5')); 7,19 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(5)); 7,17 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(2'')).

44.3 8,95 (*s*, 2 H, H-C(4), H-C(6)); 8,46 (*m*, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,50 (*m*, 3 H, H-C(3'), H-C(4'), H-C(5')); 7,29 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(1'')); 7,07 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(2'')).

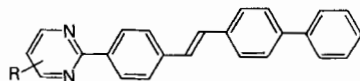
44.4 8,73 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(6)); 8,13 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(1'')); 8,07 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,49 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(5)); 7,37 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 7,36 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(2'')); 2,42 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(4')).

44.5 8,71 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(6)); 8,43 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 8,02 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(1'')); 7,31 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 7,14 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(2'')); 7,13 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(5)); 2,44 (*s*, 2 H, CH<sub>3</sub>-C(4')).

44.6 8,92 (*s*, 2 H, H-C(4), H-C(6)); 8,35 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,31 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 7,27 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(1'')); 7,07 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(2'')); 2,44 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(4')).

Tabelle 45.

4- bzw. 5-Methyl-2-(4''-phenylstilben-4'-yl)pyrimidine



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
45.1 G	H <sub>3</sub> C-C(4)	92,4 55,7	5 N	214-215 6+5	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (348,45)	350	6,05	422	0,61

Tabelle 45 (Fortsetzung)

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
45.2 G	H <sub>3</sub> C-C(5)	87,8 65,4	8 N	261-262 8	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (348,45)	350	6,10	420	0,73

<sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

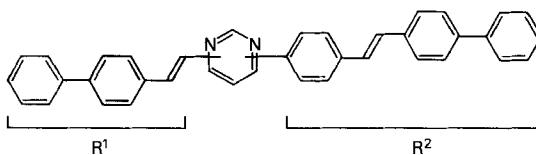
45.1 8,64 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(6)); 8,46 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,63 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 7,26 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(1'')); 7,20 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(2'')); 7,03 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(5)); 2,60 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(4)).

45.2 8,62 (*s*, 2 H, H-C(4), H-C(6)); 8,42 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,63 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 7,26 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(1'')); 7,20 (*d*, *J* = 16, 1 H, H-C(2'')); 2,33 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(5)).

Tabelle 46.

(4'-Phenylstilben-4-yl)-(4-phenyl-*a*-styryl)-  
pyrimidine

(Schiffsche Base:

4-(*o*-Chlorphenylimino-methyl)biphenyl).

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
46.1 A	R <sup>1</sup> -C(2)	R <sup>2</sup> -C(4)	39,0 29,8	3 N	311-312 7	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (512,66)	355	8,40	448	0,75
46.2 A	R <sup>1</sup> -C(4)	R <sup>2</sup> -C(2)	34,7 15,6	3 N	293-294 8/7	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (512,66)	353	9,30	a)	0,04
46.3 A	R <sup>1</sup> -C(5)	R <sup>2</sup> -C(2)	96,3 89,1	9 N	> 360 8	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> (512,66)	380	9,60	459	0,75

a) Maximum nicht bestimmbar.

### Experimenteller Teil

Mitarbeiter: *Albert Müller*

**Allgemeines.** - S. [1], UV.-Spektren jedoch auf *Cary*-Recording Spektrophotometer 118 C aufgenommen. Für die mit UV.-Licht eingeleiteten Reaktionen (s. Vorschrift E) wurde als Lichtquelle ein 300-W-Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler vom Typ Q 81 der Firma *Hanau* verwendet, der sich ca. 10 cm ausserhalb des Reaktionsgefässes befand.

Von allen in den *Tabellen 1-52* aufgeführten Verbindungen liegen für C, H und N Elementaranalysen vor, die mit einer maximalen Abweichung von ±0,3% mit den theoretischen berechneten Werten übereinstimmen.

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

**1. Styryl- und Stilbenylderivate.** - Mit den Herstellungsvorschriften A-G werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften hergestellten Verbindungen s. *Tabellen 1-46*.



Alle Versuche wurden unter gutem Rühren unter Stickstoff ausgeführt. Schwer lösliche Ausgangsprodukte wurden vor der Basenzugabe zunächst durch Erwärmen in Dimethylformamid (DMF) gelöst und danach auf RT. abgekühlt. Die Rohprodukte wurden 2-3mal umkristallisiert.

**Vorschrift A.** 2-Phenyl-4-[4''-(3'''-phenylpyrazol-1'''-yl)stilben-4'-yl]pyrimidin (**28.3**). In 80 ml DMF werden 2,46 g (0,01 mol) 2-Phenyl-4-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 26**), 3,78 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base (aus 4-(3'-Phenylpyrazol-1'-yl)benzaldehyd und *p*-Chloranilin) (s. **Z 12** in [12]) und 3,75 g (ca. 0,06 mol) Kaliumhydroxid-Pulver gerührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei von gelb über braun nach dunkelblau. Nach 1 Std. Rühren bei 60-65° wird auf RT. abgekühlt, danach werden 400 ml Methanol zugegeben und das Gemisch auf -10° gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mehrmals mit Methanol gewaschen und getrocknet: 4,5 g (94,5%) **28.3** als beige-gelbes Pulver vom Smp. 267-268,5°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF 3,78 g (79,4%) blassgelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 270-271°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 28*.

C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> (476,58) Ber. C 83,17 H 5,08 N 11,76% Gef. C 83,16 H 5,09 N 11,75%

**Vorschrift B.** 2-[2'-Chlor-4''-(4'''-6'''-dimethoxy-pyrimidin-2'''-yl)stilben-4'-yl]-4*H*-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyridin (**39.3**). In 80 ml DMF werden 2,64 g (0,01 mol) 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4,6-dimethoxy-pyrimidin (**Z 15**), 3,33 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base (aus 4-(4'*H*-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrid-2'-yl)benzaldehyd und *o*-Chloranilin) (s. **Z 14** in [15]) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxid-Pulver gerührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt. Nach 1 Std. Rühren bei 40-45° wird analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 4,27 g (90,9%) **39.3** als gelbes Pulver vom Smp. 232-233°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde) 3,48 g (74%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 236-237°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 39*.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (469,93) Ber. C 66,45 H 4,29 N 14,90% Gef. C 66,32 H 4,25 N 14,93%

**Vorschrift C.** 2-[4''-(2'''*H*-Benzotriazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]pyrimidin (**38.1**). In 80 ml DMF werden 2,10 g (0,01 mol) 2-(*p*-Tolyl)-2*H*-benzotriazol (s. **Z 1** in [17]), 2,94 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 30** (aus 4-(Pyrimidin-2'-yl)benzaldehyd und *p*-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxid-Pulver gerührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt. Nach 30 Min. Rühren bei 90-95° wird analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 1,33 g (35,3%) **38.1** als gelbes Pulver vom Smp. 312-313°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Xylol 0,93 g (24,7%) grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 313-314°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 38*.

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub> (375,44) Ber. C 76,78 H 4,57 N 18,66% Gef. C 76,66 H 4,73 N 18,73%

**Vorschrift D.** 2-[2'-Chlor-4''-(4'''-phenyl-2'''*H*-1''',2''',3'''-triazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-4,6-diäthoxy-pyrimidin (**32.5**). In 80 ml DMF werden 2,93 g (0,01 mol) 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4,6-diäthoxy-pyrimidin (**Z 16**), 3,59 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base (aus 4-(4'-Phenyl-2'*H*-1',2',3'-triazol-2'-yl)benzaldehyd und *o*-Chloranilin) (s. **Z 9** in [13]) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxid-Pulver 60 Min. bei 20-30° gerührt und analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 4,75 g (90,6%) **32.5** als blassgelbes Pulver vom Smp. 192,8-193,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol/Hexan 1:1 (Bleicherde) 4,39 g (83,7%) blass grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 194,5-195°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 32*.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 68,76 H 5,00 Cl 6,77 N 13,37%  
(524,02) Gef. „ 68,66 „ 5,11 „ 6,84 „ 13,20%

**Vorschrift E.** 4-[4''-(2'''-Phenyl-2'''*H*-1''',2''',3'''-triazol-4'''-yl)stilben-4'-yl]-2-phenylpyrimidin (**37.3**). In 80 ml DMF werden 2,46 g (0,01 mol) 2-Phenyl-4-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 26**), 3,59 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base (aus 4-(2'-Phenyl-2'*H*-1',2',3'-triazol-4'-yl)benzaldehyd und *o*-Chloranilin) (s. **Z 8** in [13]) und 1,12 g (0,01 mol) Kalium-*t*-butylat 60 Min. bei 20-30° gerührt, wobei das Gemisch während der ersten 10 Min. mit UV.-Licht von Wellenlängen über 300 nm bestrahlt wird. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 3,9 g (81,8%) **37.3** als beige-gelbes Pulver vom Smp. 197-198°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde) 3,2 g (67,1%) hellgelbe, feine Nadelchen vom Smp. 205-206°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 37*.

C<sub>32</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub> (477,57) Ber. C 80,48 H 4,85 N 14,66% Gef. C 80,65 H 5,10 N 14,61%

*Vorschrift F.* 5-(4'-Phenyl-a-styryl)-2-(p-tolyl)pyrimidin (**44.6**) und 2-(4''-Phenylstilben-4'-yl)-5-(4'-phenyl-a-styryl)pyrimidin (**46.3**). In 100 ml DMF werden 3,68 g (0,02 mol) 5-Methyl-2-(p-tolyl)pyrimidin (**Z 2**), 5,84 g (0,02 mol) 4-(o-Chlorphenylimino-methyl)biphenyl und 0,54 g (0,01 mol) Natriummethylat 1 Std. bei 20–25° gerührt. Danach werden weitere 0,54 g (0,01 mol) Natriummethylat zugegeben und die Lösung im Verlaufe von 15 Min. auf 50° erwärmt. Nach 5 Std. Rühren bei 50–55° wird analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 4,23 g eines Gemisches aus **44.6** und **46.3** vom Smp. 251–252°, Klärpunkt >360°. Zur Trennung wird das Gemisch 2mal aus je 450 ml o-Dichlorbenzol (Bleicherde) umkristallisiert: 0,83 g **46.3** als grünstichig-gelbe, feine Nadelchen vom Smp. >360°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 46*. – MS. (270°): 512 (100, M<sup>+</sup>), 280 (5,5), 256 (16, M<sup>++</sup>), 232 (5,5), 205 (5,5), 204 (5).

C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> (512,66) Ber. C 89,03 H 5,50 N 5,46% Gef. C 89,01 H 5,55 N 5,72%

Das Filtrat von **46.3** wird i.R.V. zur Trockene eingedampft und aus 120 ml Toluol umkristallisiert: 2,26 g (32,4%) **44.6** als helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 254–255°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima sowie <sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): s. *Tabelle 44*.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (348,45) Ber. C 86,17 H 5,78 N 8,04% Gef. C 86,39 H 5,74 N 8,01%

*Vorschrift G.* 5-Methyl-2-(4''-phenylstilben-4'-yl)pyrimidin (**45.2**). Zu einer Lösung von 16,5 g (0,05 mol) [4-(5'-Methylpyrimidin-2'-yl)phenylmethyl]phosphonsäure-diäthylester (**Z 48**) und 9,1 g (0,05 mol) Biphenyl-4-carbaldehyd in 50 ml DMF werden im Verlaufe von 15 Min. 11 g (0,06 mol) einer 30proz. Natriummethylatlösung getropft, wobei die Temperatur auf 40° ansteigt. Nach 3 Std. Rühren bei 40–45° werden 250 ml Methanol zugegeben, das Gemisch mit Essigsäure angesäuert und 30 Min. bei RT. gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet: 14,6 g (83,8%) **45.2** als gelbes Pulver vom Smp. 268–272°. Nach Umkristallisieren aus 400 ml o-Dichlorbenzol (Bleicherde) 11,4 g (65,4%) helle, grünstichig-gelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 261–262°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima sowie <sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): s. *Tabelle 45*.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (348,45) Ber. C 86,17 H 5,78 N 8,04% Gef. C 86,01 H 5,55 N 7,88%

**2. Zwischenprodukte der Pyrimidin-Reihe** (s. *Tab. 47–51*). – *Vorschrift H.* 4-Methyl-2-(p-tolyl)pyrimidin (**Z 1**). Zu einer Lösung von 170,6 g (1 mol) p-Toluylamidin-hydrochlorid und 161 g (1,1 mol) 90,2proz. 3-Ketobutyraldehyd-dimethylacetal in 400 ml Methanol werden bei 45–50° im Verlaufe von 2 Std. 360,1 g (2 mol) einer 30proz. methanolischen Natriummethylatlösung unter Rühren getropft. Es entsteht eine gelbe Suspension, die noch weitere 6 Std. bei 45–50° gerührt wird. Danach werden 600 ml des Lösungsmittels i.V. abdestilliert und der Rückstand in 1 l Wasser verrührt. Durch Zugabe von Essigsäure wird der pH-Wert auf 7 gestellt. Nach 1 Std. Rühren wird das Gemisch auf 20° abgekühlt, abgenutscht, mit Wasser salzfrei gewaschen und i.V. getrocknet: 166,4 g (90,5%) **Z 1** als nahezu farbloses Pulver vom Smp. 80–81°. Durch Destillieren i.H.V. werden bei 106–108° und 0,1 Torr 162,4 g (88,1%) nahezu farblose Kristalle vom Smp. 82–83° erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,61 (d, J=5, 1 H, H-C(6)); 8,33 (d×m, J≈8,1, ~2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,28 (d×m, J≈8,1, ~2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 6,99 (d, J=5, 1 H, H-C(5)); 2,56 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(4)); 2,41 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(4')).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (184,24) Ber. C 78,23 H 6,57 N 15,21% Gef. C 78,31 H 6,72 N 15,25%

*Vorschrift J.* 5-Methyl-2-(p-tolyl)pyrimidin (**Z 2**). Zu einer Lösung von 170,6 g (1 mol) p-Toluylamidin-hydrochlorid und 125,6 g (1,1 mol) 3-Äthoxy-2-methyl-acrolein in 500 ml Methanol werden im Verlaufe von 30 Min. 198 g (1,1 mol) einer 30proz. methanolischen Natriummethylatlösung unter Rühren getropft, wobei die Temperatur von 20 auf 50° ansteigt. Das Gemisch wird 4 Std. bei 50° gerührt, danach unter Rühren in 2 l Wasser eingetragen und weitere 30 Min. gerührt. Nach Abnutschen, Waschen mit Wasser und Trocknen: 152,8 g (82,9%) **Z 2** als farbloses Pulver vom Smp. 122–123°. Nach Umkristallisieren aus 550 ml Ligroin: 123,6 g (67,1%) farblose, glänzende Spiesse vom Smp. 124,3–124,7°. – <sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,6 (s, 2 H, H-C(4), H-C(6)); 8,28 (d×m, J≈8,1, ~2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,28 (d×m, J≈8,1, ~2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 2,41 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(4')); 2,32 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(5)).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (184,24) Ber. C 78,23 H 6,57 N 15,21% Gef. C 78,24 H 6,66 N 15,16%

*Vorschrift K. 4,6-Dihydroxy-2-(p-tolyl)pyrimidin (Z 3).* Zu einer Lösung von 102,4 g (0,6 mol) *p*-Toluyramidin-hydrochlorid und 99,3 g (0,62 mol) Malonsäurediäthylester in 520 ml wasserfreiem Äthanol werden im Verlaufe von 30 Min. 318,8 g (1,8 mol) einer 30,5proz. methanolischen Natriummethylatlösung unter energischem Rühren bei 20–25° getropft. Nun wird das Gemisch zum Sieden erwärmt, wobei zunächst etwa 200 ml Lösungsmittel abdestilliert und durch 200 ml wasserfreies Äthanol ersetzt werden. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 4–5 Std. unter Rückfluss erwärmt. Das Lösungsmittel wird nun i.V. abdestilliert, der Rückstand bei 80° in 2 l Wasser gelöst und die etwas trübe Lösung über Kieselsäure filtriert. Nach dem Abkühlen wird mit 15proz. Salzsäure angesäuert, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit viel Wasser neutral gewaschen und getrocknet: 112,7 g (92,9%) **Z 3** als nahezu farbloses Pulver vom Smp. 318–319°. Nach Umkristallisieren aus DMF/Wasser 1:1 89,6% nahezu farblose, glänzende Nadelchen vom Smp. 321–322°.

$C_{11}H_{10}N_2O_2$	Ber. C 65,34	H 4,99	N 13,86	O 15,83%
(202,21)	Gef. „ 65,16	„ 5,04	„ 14,20	„ 15,89%

*Vorschrift L. 4,6-Dichlor-2-(p-tolyl)pyrimidin (Z 4).* Zu 202,2 g (1,67 mol) *N,N*-Dimethylanilin werden unter Rühren bei 15–20° 812 g (5,3 mol) Phosphoroxychlorid getropft. Unter Kühlen werden danach bei 20–25° 202,2 g (1 mol) 4,6-Dihydroxy-2-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 3**) in Portionen zugegeben. Das Gemisch wird nun zum Sieden erwärmt und 1 Std. unter Rückfluss gehalten, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Phosphoroxychlorids i.V. wird der Rückstand mit Eiswasser verrührt und fein gemahlen. Das Produkt wird abgenutscht, mit Eiswasser gewaschen und bei 40–50° i.V. getrocknet: 234 g (97,9%) **Z 4** als beige-grünes Pulver vom Smp. 84,5–85°. Nach Umkristallisieren aus Methanol (Aktivkohle) 89,2% nahezu farblose, glänzende, verfilzte Nadelchen; Smp. unverändert.

$C_{11}H_8Cl_2N_2$	Ber. C 55,26	H 3,37	Cl 29,66	N 11,72%
(239,11)	Gef. „ 55,17	„ 3,45	„ 29,58	„ 11,84%

*Vorschrift M. 2-(p-Tolyl)pyrimidin (Z 5).* In 1800 ml Äthanol werden 95,64 g (0,4 mol) 4,6-Dichlor-2-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 4**) in Gegenwart von 72,19 g (0,88 mol) wasserfreiem Natriumacetat mit 10 g 5proz. Pd/C bei RT. unter Normaldruck während 17 Min. hydriert (105% Wasserstoffaufnahme). Nach Abfiltrieren wird die gelbe Lösung i.V. nahezu zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird unter Rühren in 1,5 l Wasser eingetragen, abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 61,9 g (91%) **Z 5** als blassgelbe, feine Kristalle vom Smp. 88–89°. Eine Probe wird aus Methanol/Wasser 1:2 umkristallisiert und danach im Kugelrohr i.HV. destilliert: farblose, glänzende Kristalle vom Smp. 89–89,5°. - <sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,77 (*d*, *J* = 5, 2 H, H–C(4), H–C(6)); 8,33 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ~2,2 und ~0,6, 2 H, H–C(2'), H–C(6')); 7,30 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ~2,2 und ~0,6, 2 H, H–C(3'), H–C(5')); 7,14 (*t*, *J* = 5, 1 H, H–C(5)); 2,42 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>–C(4')).

$C_{11}H_{10}N_2$ (170,22)	Ber. C 77,62	H 5,92	N 16,46%	Gef. C 77,41	H 5,93	N 16,53%
----------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

*Vorschrift N. 4,6-Dimethoxy-2-(p-tolyl)pyrimidin (Z 6).* Zu 407,4 g (2,3 mol) einer 30,5proz. methanolischen Natriummethylatlösung werden unter Rühren 650 ml wasserfreies Methanol gegeben. In diese Lösung werden nun im Verlaufe von 10 Min. 239,1 g (1 mol) 4,6-Dichlor-2-(*p*-tolyl)pyrimidin (**Z 4**) unter leichter Kühlung eingetragen. Danach wird das Gemisch zum Sieden erwärmt und 5 Std. unter Rückfluss gehalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in 2 l Wasser ausgetragen, abgenutscht und mit Wasser fein gemahlen. Danach wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 226,7 g (98,4%) **Z 6** als nahezu farbloses Pulver vom Smp. 61–62°. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser 5:1 90,8% nahezu farblose, verfilzte Nadelchen vom Smp. 61–61,5°.

$C_{13}H_{14}N_2O_2$	Ber. C 67,81	H 6,13	N 12,17	O 13,90%
(230,27)	Gef. „ 67,86	„ 6,12	„ 12,08	„ 13,92%

*Vorschrift O. 6-Hydroxy-2-phenyl-4-(p-tolyl)pyrimidin (Z 24).* Zu einer Lösung von 156,6 g (1 mol) Benzamidin-hydrochlorid und 226,8 g (1,1 mol) *p*-Toluoylessigsäure-äthylester in 600 ml wasserfreiem Äthanol werden im Verlaufe von 2½ Std. 360,1 g (2 mol) einer 30proz. methanolischen Natriummethylatlösung unter Rühren bei 20–25° getropft. Nun wird das Gemisch zum Sieden erwärmt und 4 Std. unter Rückfluss gerührt. Nach Kühlen auf RT. werden 1,5 l Wasser zugegeben, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Durch Zugabe von 190 ml Eisessig wird das Reaktionsprodukt ausgefällt (pH 6,0), auf 20° gekühlt, abgenutscht, mit viel Wasser neutral gewaschen und getrocknet: 357,2 g

(68,1%) **Z 24** als hellbeiges Pulver vom Smp. 284–285°. Nach Umkristallisieren aus DMF/Wasser 10:1 65,8% nahezu farblose, sehr feine Nadelchen vom Smp. 286–287°.

$C_{17}H_{14}N_2O$  Ber. C 77,84 H 5,38 N 10,68 O 6,10%  
(262,31) Gef. „ 77,73 „ 5,59 „ 10,93 „ 6,17%

*Vorschrift P.* 6-Chlor-2-phenyl-4-(p-tolyl)pyrimidin (**Z 25**). Zu 460 g (3 mol) Phosphoroxchlorid werden unter Rühren bei 5–10° 50,6 g (0,5 mol) Triäthylamin getropft. Nach 30 Min. Rühren bei 5–10° werden 260,3 g (1 mol) 6-Hydroxy-2-phenyl-4-(p-tolyl)pyrimidin (**Z 24**) im Verlaufe von 45 Min. in kleinen Portionen so zugegeben, dass die Temperatur 10° nicht übersteigt. Nun wird das Gemisch im Verlaufe von 1 Std. auf 100° erwärmt und während 1 Std. bei 100–105° gerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift L*: 273,1 g (97,3%) **Z 25** als beiges, kristallines Pulver vom Smp. 112,5–114°. Nach Chromatographieren an Aluminiumoxid (Aktivität 1 nach *Brockmann*) in Toluol als Laufmittel und abschliessendem Umkristallisieren aus Toluol/Hexan 1:2 253,3 g (90,2%) farblose, glänzende Kristalle vom Smp. 115,5–116°.

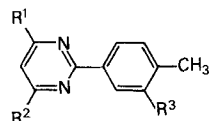
$C_{17}H_{13}ClN_2$  Ber. C 72,73 H 4,67 Cl 12,63 N 9,98%  
(280,76) Gef. „ 72,96 „ 4,82 „ 12,60 „ 9,93%

*Vorschrift Q.* 2-(p-Brommethyl-phenyl)-4,6-dimethoxy-pyrimidin (**Z 31**). In 600 ml trockenem Tetra-chlorkohlenstoff werden 138,3 g (0,6 mol) 4,6-Dimethoxy-2-(p-tolyl)pyrimidin (**Z 6**) unter Rühren auf 70° erwärmt. Unter allmählichem Erwärmen zum Rückfluss werden 112,14 g (0,63 mol) *N*-Bromsuccinimid, 0,6 g Dibenzoylperoxid und 1,2 g  $\alpha, \alpha'$ -Azoisobutyronitril im Verlaufe von 30 Min. in Portionen zugegeben, wobei das Gemisch gleichzeitig mit einer 500-W-Lampe belichtet wird. Das Gemisch wird 3 Std. unter Rückfluss gehalten, danach auf 30° abgekühlt und das ausgefallene

Tabelle 47.

## 2-(p-Tolyl)pyrimidin-Derivate

(Nach den Vorschriften K-P hergestellt).

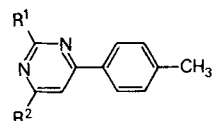


I	II			III	IV	V	VI
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>				
<b>Z 7</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	96,9	1	70,5–71	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N				92,3	B + N	2	(258,32)
<b>Z 8</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	H	99,9	1	62–62,5	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N				97,2	B	2	(286,38)
<b>Z 9</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH	H	87,2	1	282–283	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
O				73,7	N	9 + 8	(262,29)
<b>Z 10</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	95,0	1	86–87	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub>
P				87,2	N	5	(280,76)
<b>Z 11</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	78,8	1	91–91,5	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
M				76,4	B	2	(246,31)
<b>Z 12</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	H	100	2	99–100	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O
N				88,7	K	5	(276,34)
<b>Z 13</b>	OH	OH	Cl	85,1	2	296–297	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
K				82,5	K	9 + 1	(236,66)
<b>Z 14</b>	Cl	Cl	Cl	84,1	4	102,5–103	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
L				75,2	N	3	(273,55)
<b>Z 15</b>	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub> O	Cl	99,3	1	69–69,5	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N				89,5	N	2	(264,71)
<b>Z 16</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	Cl	97,9	1	93–93,5	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N				93,5	N	2	(292,77)

Tabelle 48.

4-(p-Tolyl)-pyrimidin-Derivate

(Nach den Vorschriften M-P hergestellt).



I	II		III	IV	V	VI
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
<b>Z 17</b>	CH <sub>3</sub>	OH	40,0	2	275-276	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (200,24)
O			32,6	N	8	
<b>Z 18</b>	CH <sub>3</sub>	Cl	96,8	5	47,5-48	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> (218,69)
P			92,6	K	5	
<b>Z 19</b>	CH <sub>3</sub>	H	89,2	2	79-79,5	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (184,24)
M			83,9	N	2+1	
<b>Z 20</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OH	63,7	1	256-257	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (228,30)
O			55,7	N	6	
<b>Z 21</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	96,8	1	46,5-47	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> (246,74)
P			86,2	N	2	
<b>Z 22</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	87,8	4	Sdp. 126-127	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (212,30)
M			-		3-4 Torr	
<b>Z 23</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub> O	92,2	1	Sdp. 135-136	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (242,32)
N			-		3-4 Torr	
<b>Z 26</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	97,1	1	109,5-110	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> (246,31)
M			87,5	B	2	
<b>Z 27</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> O	99,0	1	86-86,5	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (276,34)
N			96,7	N	2	

<sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz. CDCl<sub>3</sub>) von **Z 19**:

 8,61 (*d*, *J*=5, 1 H, H-C(6)); 7,97 (*d*×*m*, *J*≈8,1, ≈2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,46 (*d*, *J*=5, 1 H, H-C(5)); 7,30 (*d*×*m*, *J*≈8,1, ≈2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 2,78 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(2)); 2,42 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(4')).

Succinimid abfiltriert. Das Filtrat wird i.V. eingedampft und der Rückstand aus 700 ml Toluol/Methanol 1:1 umkristallisiert: 105,5 g (56,9%) **Z 31** als blassgelbes Pulver vom Smp. 126,5-127°. Aus dem Filtrat werden durch Zugabe von Methanol weitere 27,5 g (14,8%) **Z 31** vom Smp. 122,5-123° gewonnen, insgesamt somit 133 g (71,7%). Nach Umkristallisieren aus Toluol 50,2% nahezu farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 132-132,5°.

C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 50,51	H 4,24	Br 25,85	N 9,06%
(309,16)	Gef. „ 50,62	„ 4,45	„ 25,80	„ 9,05%

*Vorschrift R.* 4-(4',6'-Dimethoxyppyrimidin-2'-yl)benzaldehyd (**Z 32**). Zu einer Lösung von 9,43 g (0,41 mol) Natrium in 1000 ml abs. Äthanol werden 47,5 g (0,533 mol) 2-Nitropropan bei 30° gegeben. Es wird 1 Std. gerührt und danach eine Lösung von 128,0 g (0,41 mol) 2-(*p*-Brommethylphenyl)-4,6-dimethoxyppyrimidin (**Z 31**) in 200 ml DMF zugegeben. Das Gemisch wird dann auf 60° erwärmt, 2 Std. bei 60-65°, danach 2 Std. ohne äusseres Erwärmen gerührt und schliesslich auf -10° abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 500 ml kaltem Äthanol gewaschen und getrocknet: 59,1 g (59%) **Z 32** als blassgelbes Pulver vom Smp. 123-123,5°. Aus dem Filtrat können durch Ausfällen mit Wasser und nach Umkristallisieren aus 2-Propanol weitere 10,2 g (10,2%) **Z 32** vom Smp. 122,5-123° erhalten werden, insgesamt somit 69,3 g (69,2%). Nach Umkristallisieren aus 2-Propanol 61% blassgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 125-125,5°.

C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (244,25)	Ber. C 63,93	H 4,96	N 11,47%	Gef. C 63,78	H 4,92	N 11,35%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

*Vorschrift S.* 2-[4'-(*p*-Chlorphenylimino-methyl)phenyl]-4,6-dimethoxypyrimidin (**Z 33**). In 1500 ml Xylol werden 73,3 g (0,3 mol) 4-(4',6'-Dimethoxypyrimidin-2-yl)benzaldehyd (**Z 32**), 42,1 g (0,33 mol) *p*-Chloranilin und 1 g Borsäure 3 Std. unter Rückfluss und Abdestillieren des gebildeten Wassers erwärmt. Danach werden 750 ml Xylol abdestilliert, das Gemisch auf 60° abgekühlt, 1500 ml Methanol zugegeben und weiter auf 0° abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 900 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 96,7 g (91,1%) **Z 33** als hellgelbe Nadelchen vom Smp. 146–147°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus 2-Propanol 86,7% hellgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 150,5–151°.

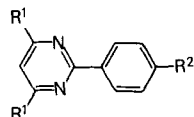
$C_{19}H_{16}ClN_3O_2$  Ber. C 64,50 H 4,56 Cl 10,02 N 11,88 O 9,05%  
(353,81) Gef. „ 64,70 „ 4,70 „ 10,04 „ 11,82 „ 9,26%

*Vorschrift T.* [4-(5'-Methylpyrimidin-2'-yl)phenylmethyl]phosphonsäure-diäthylester (**Z 48**). Unter Rühren werden 189,5 g (0,72 mol) 2-(*p*-Brommethyl-phenyl)-5-methyl-pyrimidin (**Z 47**) in 478,1 g Triäthylphosphit im Verlaufe 1 Std. auf 150° erwärmt, wobei gleichzeitig das entstandene Äthylbromid abdestilliert wird. Die Lösung wird noch 5 Std. bei 150–155° gerührt. Nach Entfernen des überschüssigen Triäthylphosphits i.HV. werden etwa 238 g **Z 48** als braune Flüssigkeit erhalten, welche ohne Reinigung zur *Horner*-Synthese (s. Vorschrift G) verwendet werden kann.

Tabelle 49.

## 2-Phenyl-pyrimidin-Derivate

(Nach den Vorschriften Q-S hergestellt).

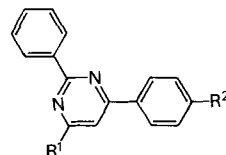


I	II		III	IV	V	VI
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
<b>Z 28</b> Q	H	CH <sub>2</sub> Br	71,7 63,6	4 N	106–106,5 2	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> (249,11)
<b>Z 29</b> R	H	CHO	69,1 65,4	5 N	111,5–112 6+5	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O (184,20)
<b>Z 30</b> S	H	CH=N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> – <i>p</i> -Cl	87,6 79,8	5 N	152–152,5 6	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> (293,76)
<b>Z 34</b> Q	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>2</sub> Br	76,3 61,8	1 N	96,5–97 6+2	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (337,22)
<b>Z 35</b> R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CHO	85,9 58,6	1 N	86,5–87 3	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (272,30)
<b>Z 36</b> S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH=N–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> – <i>p</i> -Cl	87,8 70,2	5 N	136,5–137 6+5	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (381,86)

Tabelle 50.

## 4-Phenyl-pyrimidin-Derivate

(Nach den Vorschriften Q-S hergestellt).



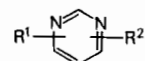
I	II		III	IV	V	VI
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
<b>Z 37</b> Q	H	CH <sub>2</sub> Br	63,1 54,3	3 N	144–144,5 6+5	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> (325,21)
<b>Z 38</b> R	H	CHO	83,5 76,9	4 N	144,5–145 6	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (260,30)

Tabelle 50 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
<b>Z 39</b> S	H	CH=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Cl	77,8 65,4	5 B	133,5-134 6+4	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> (369,86)
<b>Z 40</b> Q	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> Br	85,7 74,9	4 N	85-85,5 3	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O (355,24)
<b>Z 41</b> R	CH <sub>3</sub> O	CHO	79,8 58,1	5 N	115-115,5 6+4	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (290,32)
<b>Z 42</b> S	CH <sub>3</sub> O	CH=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Cl	79,7 69,3	5 N	149,5-150 6+2	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O (399,88)

Tabelle 51.

Methyl-phenyl- bzw. (*p*-Brommethyl-phenyl)pyrimidine  
(Nach den Vorschriften H, J, M und Q hergestellt).



I	II		III	IV	V	VI
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
<b>Z 43</b> M	H <sub>3</sub> C-C(2)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(4)	83,5 71,0	1 B	54-54,5 <sup>a</sup> ) 5	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> (170,21)
<b>Z 44</b> H	H <sub>3</sub> C-C(4)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(2)	91,3 -	5	Sdp. 92-94 <sup>b</sup> ) 0,05 Torr	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> (170,21)
<b>Z 45</b> J	H <sub>3</sub> C-C(5)	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -C(2)	71,8 61,6	1 N	67,5-68 <sup>c</sup> ) 2+1	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> (170,21)
<b>Z 46</b> Q	H <sub>3</sub> C-C(4)	( <i>p</i> -BrH <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-C(2)	100 82,8	3 N	109-109,5 5	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> (263,14)
<b>Z 47</b> Q	H <sub>3</sub> C-C(5)	( <i>p</i> -BrH <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )-C(2)	83,6 45,6	4 N	130,5-131 5/2	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> (263,14)

<sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

- Z 43** 8,67 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(6)); 8,10 (*m*, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,50 (*m*, 3 H, H-C(3'), H-C(4'), H-C(5')); ~7,50 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(5)); 2,80 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(2)).
- Z 44** 8,62 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(6)); 8,41 (*m*, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,47 (*m*, 3 H, H-C(3'), H-C(4'), H-C(5')); 7,05 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(5)); 2,58 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(4)).
- Z 45** 8,60 (*s*, 2 H, H-C(4), H-C(6)); 8,40 (*m*, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,47 (*m*, 3 H, H-C(3'), H-C(4'), H-C(5')); 2,33 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(5)).
- Z 46** 8,62 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(6)); 8,42 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,50 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 7,05 (*d*, *J* = 5, 1 H, H-C(5)); 4,55 (*s*, 2 H, BrCH<sub>2</sub>-C(4')); 2,58 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(4)).
- Z 47** 8,63 (*s*, 2 H, H-C(4), H-C(6)); 8,39 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(2'), H-C(6')); 7,50 (*d* × *m*, *J* ≈ 8,1, ≈ 2,2 und ~0,6, 2 H, H-C(3'), H-C(5')); 4,56 (*s*, 2 H, BrCH<sub>2</sub>-C(4')); 2,35 (*s*, 3 H, CH<sub>3</sub>-C(5)).

<sup>a</sup>) Smp. 54° [18].

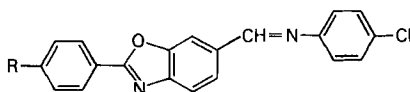
<sup>b</sup>) Smp. 22,5° [19], 25° [20].

<sup>c</sup>) Smp. 68° [21], 69-70° [22].

3. **Übrige Ausgangsverbindungen.** - Mit Ausnahme der Zwischenprodukte der Pyrimidin-Reihe sind die in der *Tabelle I* aufgeführten *Schiffschen Basen* bekannt [7-16] oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden (s. *Tab. 52*). Ebenfalls bekannt sind die in der *Tabelle II* zusammengestellten *p*-tolylsubstituierten Heterocyclen [3], [14-17], [23-25], wiederum mit Ausnahme derjenigen der Pyrimidin-Reihe.

Tabelle 52.

6-(*p*-Chlorphenylimino-methyl)-2-phenyl-benzoxazol-Derivate  
(Herstellung der Ausgangs-Aldehyde s. [26]).



I	II R	III	IV	V	VI
<b>Z 49</b>	H	91,8	2	131,5-132	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O (332,79)
S		91,4	B	4	
<b>Z 50</b>	Cl	76,9	6	213-214	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O (367,22)
S		70,9	N	6	

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. E. Siegrist, H. R. Meyer, P. Gassmann & S. Moss, *Helv.* 63, 1311 (1980).
- [2] D. J. Brown, 'The Pyrimidines', 125 (1962) und 'The Pyrimidines, Supplement I', 89 (1970) in 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds', Herausgeber A. Weissberger, Interscience Publishers, New York und London.
- [3] A. E. Siegrist, *Helv.* 50, 906 (1966).
- [4] Kurt Burdeska & G. Kabas (Ciba-Geigy AG), Europ. Patentanmeldung 80810161.2 (Schweiz. Prior. 17.5.1979).
- [5] L. Horner, H. Hoffmann & H. G. Wippel, *Deutsch. Pat.* 1079030 (3.6.1958); L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel & G. Klahre, *Chem. Ber.* 92, 2499 (1959).
- [6] P. Laszlo & P. von Ragué Schleyer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964, 87.
- [7] J. Garmatter & A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 945 (1974).
- [8] A. de Buman & A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 1352 (1974).
- [9] H. Berger & A. E. Siegrist, *Helv.* 62, 779 (1979).
- [10] B. de Sousa & A. E. Siegrist, *Helv.* 61, 2904 (1978).
- [11] H. Berger & A. E. Siegrist, *Helv.* 62, 1411 (1979).
- [12] R. B. Palmberg & A. E. Siegrist, *Helv.* 62, 1816 (1979).
- [13] A. E. Siegrist, G. Kormány & G. Kabas, *Helv.* 59, 2469 (1976).
- [14] A. E. Siegrist, G. Kormány, G. Kabas & H. Schläpfer, *Helv.* 60, 2334 (1977).
- [15] J.-P. Pauchard & A. E. Siegrist, *Helv.* 61, 142 (1978).
- [16] A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 81 (1974).
- [17] A. E. Siegrist & R. Zweidler, *Helv.* 55, 2300 (1972).
- [18] H. Bredereck, F. Effenberger & H. J. Treiber, *Chem. Ber.* 96, 1505 (1963).
- [19] K. F. M. J. Schmidt, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 35, 1575 (1902).
- [20] V. T. Klimko, V. A. Mikhalev & A. P. Skoldinov, *Zh. Obshch. Khim.* 1960, 1258.
- [21] M. Robba & R. Moreau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1960, 1648.
- [22] H. Bredereck, H. Herlinger & E. H. Schweizer, *Chem. Ber.* 93, 1208 (1960).
- [23] A. E. Siegrist & H. R. Meyer, *Helv.* 52, 1282 (1969).
- [24] A. E. Siegrist (Ciba-Geigy AG), *Franz. Pat.* 1223540 (Schweiz. Prior. 7.2.1958).
- [25] M. Brunold & A. E. Siegrist, *Helv.* 55, 818 (1972).
- [26] G. Kormány (Ciba-Geigy AG), *Deutsch. Offenlegungsschrift* 2756883 (Lux. Prior. 23.12.1976).