

## 68. Anil-Synthese

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

### Über die Herstellung von Styryl- und Stilbenyl-Derivaten des 1*H*-Benzotriazols

von Adolf Emil Siegrist

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

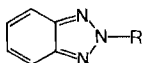
(29.1.81)

#### Preparation of Styryl and Stilbenyl Derivatives of 1*H*-Benzotriazoles

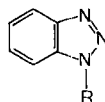
##### Summary

1-(*p*-Tolyl)-substituted 1*H*-benzotriazoles react with anils of aromatic aldehydes in the presence of dimethylformamide and potassium hydroxide to yield the corresponding 1-(styr-4'-yl)-1*H*-benzotriazoles and 1-(stilben-4'-yl)-1*H*-benzotriazoles, respectively ('anil synthesis'). Further, under the same reaction conditions, the Schiff's bases derived from *p*-chloroaniline and 4-(1'*H*-benzotriazol-1'-yl)benzaldehydes give, with *p*-tolyl-substituted heterocycles, the corresponding heterocyclic substituted stilbenyl derivatives.

**Problemstellung.** - Das 2*H*-Benzotriazol-Ringsystem **1** wurde seit 1952 als Strukturelement zum Aufbau zahlreicher optischer Aufheller verwendet [2-34]. Das tautomere 1*H*-Benzotriazol-System **2** hingegen ist bislang nur in Kombination mit Naphthalimiden zur Herstellung fluoreszierender Verbindungen herangezogen worden [34].



**1**



**2**

Ferner sind auf dem Wege über die «Anil-Synthese» [35] eine ganze Reihe von aromatischen [36-38] und insbesondere heterocyclisch substituierten [1] [38-48] Styryl- und Stilbenyl-Derivaten des 2*H*-Benzotriazols bekannt geworden.

In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, inwieweit auch Styryl- und Stilbenyl-Derivate des 1*H*-Benzotriazols mit Hilfe der «Anil-Synthese» zugänglich sind und welche spektralen Eigenschaften die Zielverbindungen aufweisen.

<sup>1)</sup> 23. Mitt. s. [1].

**1. Anil-Synthese.** - Die zur «Anil-Synthese» als Ausgangsverbindungen benötigten 1-(*p*-Tolyl)-1*H*-benzotriazole (s. Tab. 21 im exper. Teil) können nach Vorschrift E durch Reduktion und danach Ringschluss mit Natriumnitrit aus entsprechenden 2-Nitro-*N*-(*p*-tolyl)anilinen (s. Tab. 20 im exper. Teil) hergestellt werden. Durch Bromierung der Methylgruppe mit *N*-Bromsuccinimid und anschließender Oxydation mit 2-Nitropropan werden die Aldehyde erhalten, die mit *p*-Chloranilin und katalytischen Mengen Borsäure durch Erwärmen unter Rückfluss in Xylol in die *Schiffschen* Basen übergeführt werden (s. Tab. 22 im exper. Teil).

Zur Herstellung der Styryl- bzw. Stilbenyl-Derivate des 1*H*-Benzotriazols kann man entweder von *p*-Tolyl-Derivaten oder von *Schiffschen* Basen aus *p*-Formylphenyl-Derivaten des 1*H*-Benzotriazols ausgehen. Somit stehen zwei Wege zur Synthese der Zielverbindungen zur Wahl.

1.1. *Anil-Synthese mit *p*-tolylsubstituierten 1*H*-Benzotriazolen.* Mit dem einfachsten Vertreter, dem 1-(*p*-Tolyl)-1*H*-benzotriazol (**Z 5**) gelingt die «Anil-Synthese» nur in wenigen Fällen und auch dort nur mit geringen Ausbeuten (2–16%). Durch Einführung eines Chlorsubstituenten in *o*-Stellung zur reagierenden Methylgruppe wird deren Reaktionsfähigkeit soweit angehoben, dass die «Anil-Synthese» schon im Temperaturbereich zwischen 20–40° meist problemlos verläuft.

So bildet sich zum Beispiel aus 1-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-1*H*-benzotriazol (**Z 6**) und der *Schiffschen* Base (aus 4-(4'-Phenyl-2'*H*-1',2',3'-triazol-2'-yl)benzaldehyd und *o*-Chloranilin; s. **Z 9** in [40]) in Gegenwart von Dimethylformamid (DMF) und Kaliumhydroxid das 1-[2'-Chlor-4''-(4'''-phenyl-2'''*H*-1'''',2''',3'''-triazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-1*H*-benzotriazol (**14.1**) in einer Ausbeute von etwa 64% (s. Vorschrift A).

In ähnlicher Weise werden die in der Tabelle I im oberen Teil aufgeführten *p*-tolylsubstituierten 1*H*-Benzotriazole durch Reaktion mit den im unteren Teil angegebenen *Schiffschen* Basen in Styryl- bzw. Stilbenyl-1*H*-benzotriazole übergeführt (s. Tab. 1–5, 7, 10, 12, 14, 15, 18 und 19). Als Base werden pro umzusetzende Methylgruppe 4–6 Mol-Äquiv. feingepulvertes Kaliumhydroxid benötigt (s. Vorschriften A–D). Dabei erweist sich das 1*H*-Benzotriazol-1-yl-Ringsystem als recht gut alkalibeständig. Es wird weder Ringöffnung noch Umlagerung zu den tautomeren 2*H*-Benzotriazolen beobachtet.

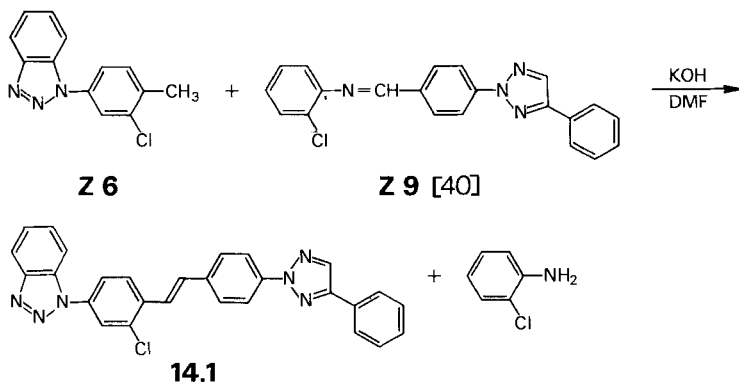


Tabelle I. Durch «Anil-Synthese» zu Styryl- bzw. Stilbenyl-1H-benzotriazolen umgesetzte Ausgangsverbindungen

<i>p</i> -Tolylsubstituierte 1H-Benzotriazole		a) $R^1 = R^2 = H$ b) $R^1 = H; R^2 = Cl$ c) $R^1 = Cl; R^2 = H$ d) $R^1 = R^2 = Cl$
Schiffsche Basen	$R =$ oder	

1.2. Anil-Synthese mit Schiffschen Basen aus 4-(1H-Benzotriazol-1'-yl)benzaldehyden. Der Aufbau der Zielverbindungen kann auch ausgehend von Schiffschen Basen aus 4-(1H-Benzotriazol-1'-yl)benzaldehyden und *p*-Chloranilin erfolgen. So gelingt zum Beispiel die Umsetzung von **Z 11** mit 5-Methyl-2-(*p*-tolyl)benzoxazol (s. **Z 3** in [36]) in Gegenwart von Dimethylformamid und Kaliumhydroxid zum 1-[4''-(5'''-Methylbenzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-1H-benzotriazol (**6.2**) nach Vorschrift C mit einer Ausbeute von etwa 66%.

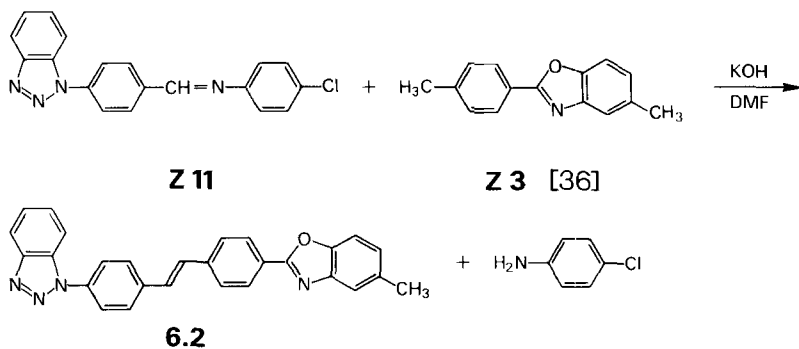
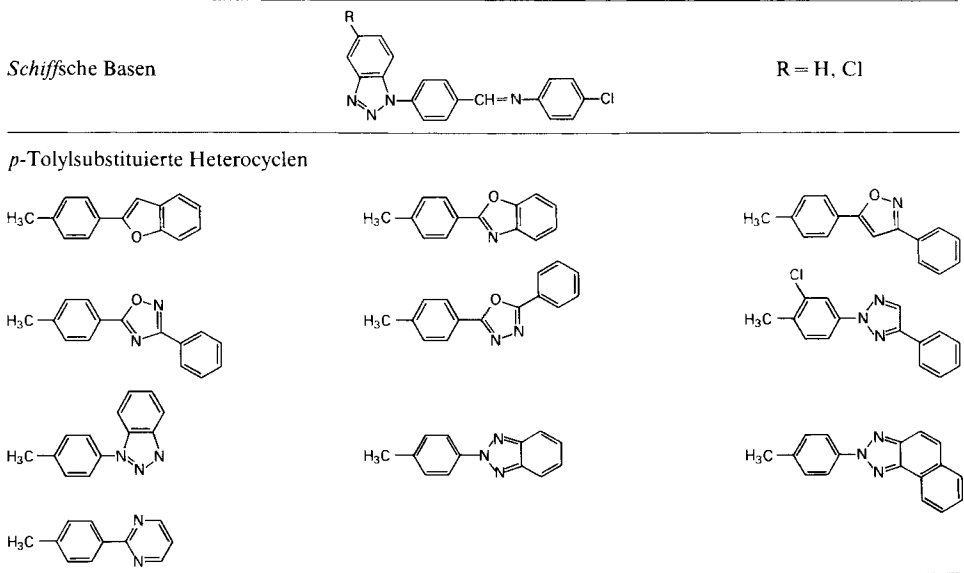
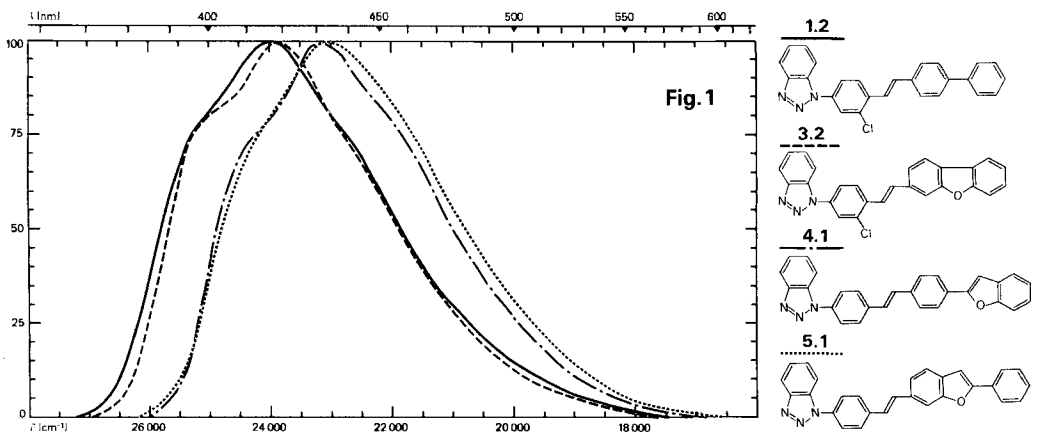


Tabelle II. In Stilbenyl-1H-benzotriazole übergeführte Ausgangsverbindungen



In der *Tabelle II* sind im oberen Teil die *Schiffschen* Basen aus 4-(1'*H*-Benzotriazol-1'-yl)benzaldehyden und *p*-Chloranilin und im unteren Teil die *p*-tolylsubstituierten Heterocyclen zusammengestellt, welche analog in die entsprechenden Stilbenyl-1*H*-benzotriazole übergeführt wurden (s. *Tab. 4, 6, 8, 9, 11, 13, 16* und *17-19*).

**2. Fluoreszenzspektren einiger Styryl- bzw. Stilbenyl-Derivate des 1*H*-Benzotriazols.** - In den *Figuren 1-4* sind die in DMF aufgenommenen, normierten Fluoreszenzspektren der einfachsten Vertreter wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahlintervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.



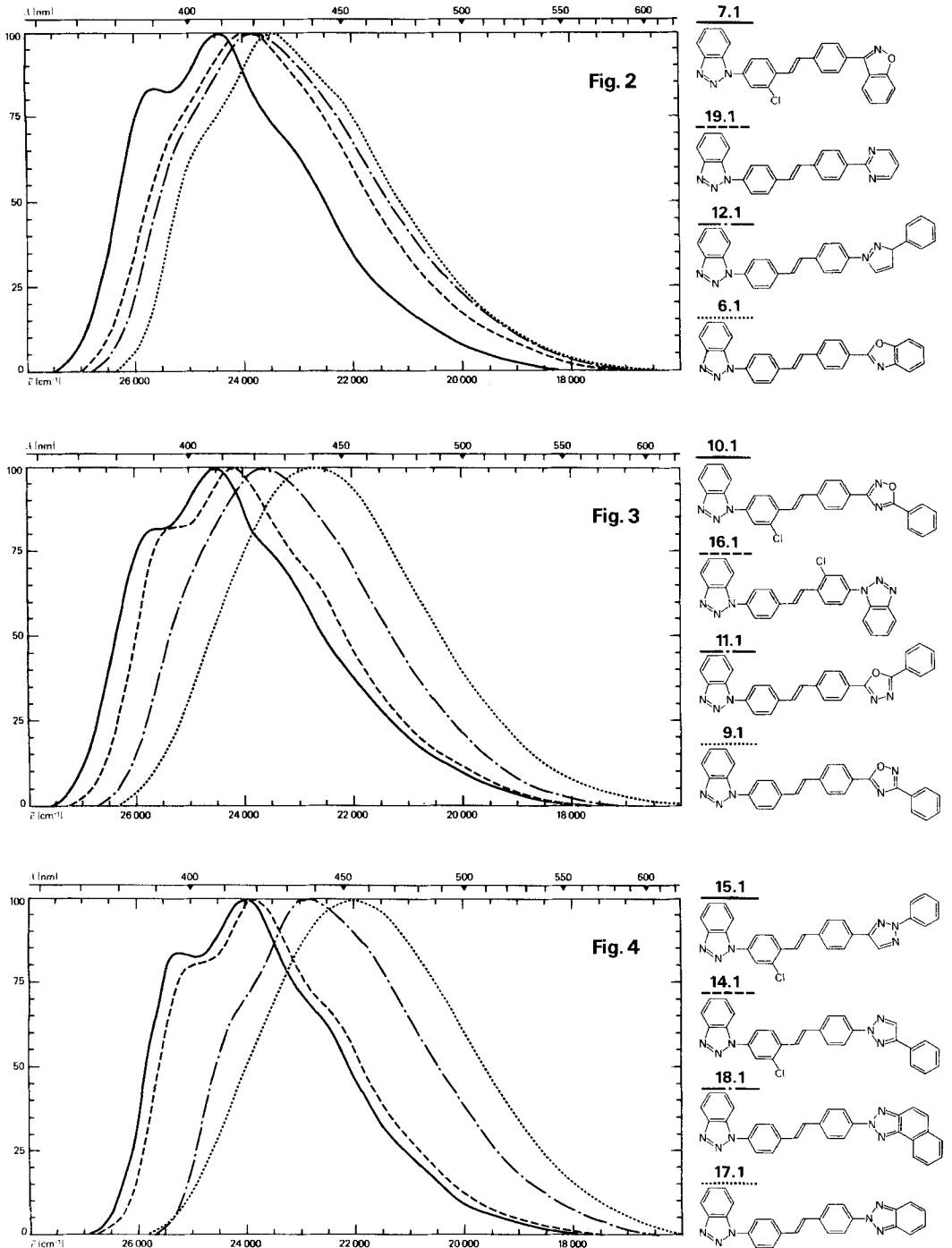
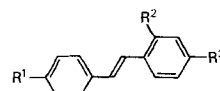


Fig. 1-4. Fluoreszenzspektren (in DMF) einiger Styryl- und Stilbenyl-1H-benzotriazole

Tabelle III. Lage der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima (in nm) einiger Stilbenyl-1H- bzw. -2H-benzotriazole<sup>a)</sup>


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>		$\phi$	Lit.			
		$\lambda_{\text{Abs. max}}$	$\lambda_{\text{Fl. max}}$		$\lambda_{\text{Abs. max}}$	$\lambda_{\text{Fl. max}}$	$\phi$	
Phenyl	H	340	—	0,02	364	463	0,68	<b>1.18</b> in [37]
Benzofuran-2-yl	H	363	432	0,73	383	482	0,77	<b>25.1</b> in [38]
Benzoxazol-2-yl	H	357	427	0,58	374	437	0,79	<b>1.1</b> in [48]
1,2-Benzisoxazol-3-yl	Cl	338	409	0,08	359	435	0,69	<b>31.1</b> in [43]
3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	H	347	441	0,40	368	430	0,70	<b>4.1</b> in [43]
5-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl	Cl	338	408	0,07	357	431	0,64	<b>15.1</b> in [45]
3-Phenylpyrazol-1-yl	H	350	420	0,12	368	486	0,76	<b>45.1</b> in [46]
4-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl	Cl	350	419	0,40	368	464	0,67	<b>42.1</b> in [41]
2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl	Cl	350	417	0,30	367	459	0,67	<b>41.1</b> in [41]
1H-Benzotriazol-1-yl	Cl	338	413	0,06	357	457	0,68	
2H-Benzotriazol-2-yl	Cl	357	457	0,68	375	443	0,67	<b>5.1</b> in [48]
2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl	Cl	371	433	0,69	383	452	0,76	<b>13.1</b> in [48]
Pyrimidin-2-yl	H	345	417	0,09	365	436	0,79	<b>38.1</b> in [1]

a) In DMF.

Für die Lage der Fluoreszenzspektren der Zielverbindungen ist die Art des heterocyclischen Restes in 4- bzw. 4'-Stellung der Styryl- bzw. Stilbenyl-1H-benzotriazole massgebend (s. Fig. 1-4). Nur wenige der aufgezeichneten Verbindungen erfüllen, dank der richtigen Lage ihrer Fluoreszenzspektren, die für optische Aufheller notwendigen Voraussetzungen (so zum Beispiel **4.1** und **5.1** in Fig. 1, **6.1** in Fig. 2, **11.1** in Fig. 3 und **18.1** in Fig. 4).

In der Tabelle III sind die Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima einiger Stilbenyl-1H-benzotriazole und, zum Vergleich, die entsprechender 2H-Benzotriazole zusammengestellt. Von den aufgeführten Verbindungen absorbieren die 1H-Benzotriazole durchwegs bei um 12-24 nm kürzeren Wellenlängen als die entsprechenden 2H-Benzotriazole. Mit einer Ausnahme sind auch die Fluoreszenz-Quantenausbeuten der Stilbenyl-1H-benzotriazole niedriger als die der entsprechenden 2H-Benzotriazole.

### 3. Tabellarische Übersicht der hergestellten Verbindungen

In den Tabellen 1-22 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	10 hellgrün
2 nahezu farblos	5 hellgelb	8 hell grünstichig-gelb	11 orange
3 hellbeige	6 gelb	9 grünstichig-gelb	12 orange-braun

untere Zeile Kristallform des Reaktionsproduktes, bezeichnet mit folgenden Buchstaben:

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

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

1 Äthanol	3 Hexan	5 Toluol	7 <i>o</i> -Dichlorbenzol
2 2-Propanol	4 Tetrachloräthylen	6 Xylol	8 Dimethylformamid

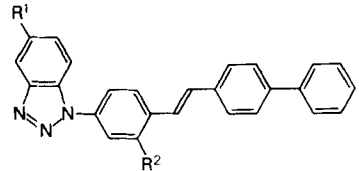
Spalte VI: Summenformel und Molekulargewicht.

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.

*1-(2'-R<sup>2</sup>-4''-Phenylstilben-4'-yl)-5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole*  
(Schiffsche Base: 4-(*p*-Chlorphenylimino-methyl)biphenyl)

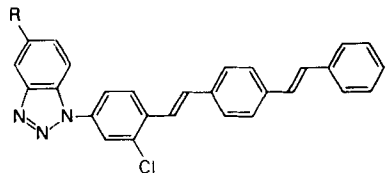


I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\phi$
1.1 D	H	H	22,7 13,0	2 N	241-242 6	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> (373,46)	340	5,60	a)	0,02
1.2 B	H	Cl	78,6 61,9	2 N	171-172 5	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> (407,90)	341	5,20	417	0,13
1.3 D	Cl	H	29,5 15,9	2 N	254-255 5	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> (407,90)	341	5,52	a)	0,01
1.4 B	Cl	Cl	76,5 64,1	1 N	170-171 5+3	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (442,35)	341	4,90	423	0,08

a) Maximum nicht bestimmbar.

Tabelle 2.

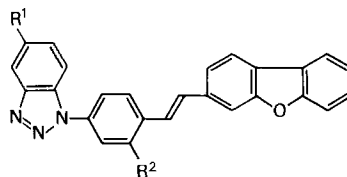
*1-(2'-Chlor-4''-styryl-stilben-4'-yl)-5-R-1H-benzotriazole*  
(Schiffsche Base s. Z I in [38])



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\phi$
2.1 B	H	83,1 60,5	9 N	207-208 5	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> (433,94)	367	6,60	448	0,63
2.2 B	Cl	74,8 57,7	9 N	201-202 5	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (468,39)	368	6,40	452	0,60

Tabelle 3.

*1-[a-(Dibenzofuran-3''-yl)-2'-R<sup>2</sup>-styr-4'-yl]-5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole<sup>2</sup>]*  
 (Schiffsche Base s. [39])

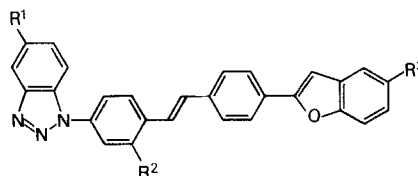


I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
3.1 D	Cl	H	7,6 2,6	8 N	266-267 5	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O (421,89)	349	6,10	a)	0,04
3.2 B	H	Cl	58,5 48,1	5 N	216-217 5+2	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O (421,89)	350	5,45	419	0,25
3.3 B	Cl	Cl	81,1 71,5	5 N	234-235 6	C <sub>26</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O (456,33)	350	5,44	422	0,19

a) Maximum nicht bestimmbar.

Tabelle 4.

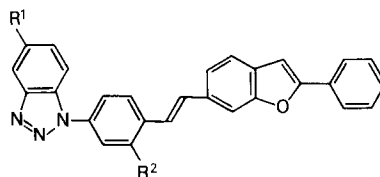
*1-[2'-R<sup>2</sup>-4''-(5'''-R<sup>3</sup>-Benzofuran-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole*  
 (Schiffsche Basen s. Z 3 in [38] und Z 11)



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
4.1 D	H	H	H	13,3 7,3	8 K	292-293 7/6	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O (413,48)	363	7,15	432	0,73
4.2 D	H	H	Cl	34,8 26,1	8 N	292-293 7/6	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O (447,93)	365	7,55	407 429*	0,75
4.3 B	H	Cl	H	58,0 38,0	9 N	245-246 6	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O (447,93)	367	6,32	451	0,70
4.4 B	Cl	Cl	H	62,2 49,8	9 N	209-210 5	C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O (482,37)	366	6,22	453	0,70

Tabelle 5.

*1-[a-(2''-Phenyl-benzofuran-6''-yl)-2'-R<sup>2</sup>-styr-4'-yl]-5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole*  
 (Schiffsche Base s. Z 2 in [38])



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
5.1 D	H	H	33,9 9,7	5 K	201-202 5+3	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O (413,48)	362	6,45	433	0,58
5.2 B	H	Cl	75,0 58,5	3 N	176-177 5+2	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O (447,93)	365	5,84	451	0,40

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

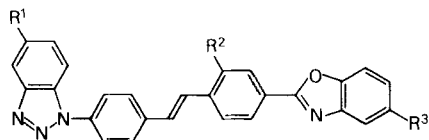


Tabelle 5 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
5.3 D	Cl	H	26,8 15,8	6 K	224-225 6	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O (447,93)	362	6,40	444	0,40
5.4 B	Cl	Cl	79,7 66,4	8 N	242-243 6	C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O (482,37)	365	5,74	456	0,41

Tabelle 6.

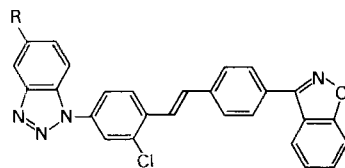
1-[2''-R<sup>2</sup>-4''-(5'''-R<sup>3</sup>-Benzoxazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole  
(Schiffsche Basen: **Z 11** und **Z 14**)



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
6.1 C	H	H	H	64,7 54,3	8 N	273-274 7	C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O (414,47)	357	6,90	427	0,58
6.2 C	H	H	CH <sub>3</sub>	74,8 66,4	7 N	273-274 7	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O (428,50)	359	7,10	426	0,61
6.3 C	H	H	CH <sub>3</sub> O	76,6 63,7	9 N	244-245 7	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (444,49)	363	6,90	430	0,71
6.4 B	Cl	H	H	57,8 40,7	7 N	298-299 6	C <sub>27</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O (448,91)	357	7,00	423	0,29
6.5 B	Cl	H	CH <sub>3</sub>	53,8 37,8	7 N	296-297 6	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O (462,94)	359	7,10	423	0,32
6.6 C	Cl	H	CH <sub>3</sub> O	84,6 73,1	8 K	283-284 7/6	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (478,94)	363	6,94	406 427*	0,57
6.7 B	H	Cl	H	66,1 27,7	9 N	257-258 6	C <sub>27</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O (448,91)	357	6,00	447	0,25
6.8 B	Cl	Cl	H	77,0 55,9	7 N	278-279 7/6	C <sub>27</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O (483,36)	355	5,90	438	0,25

Tabelle 7.

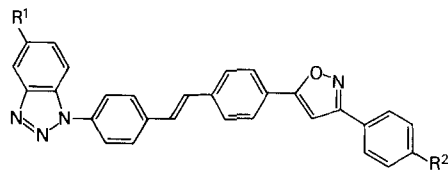
1-[2'-Chlor-4''-(1''', 2'''-benzoxazol-3'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-R-1H-benzotriazole  
(Schiffsche Base s. **Z 33** in [43])



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
7.1 B	H	33,4 21,4	8 N	266-267 7/6	C <sub>27</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O (448,91)	338	4,72	390 409*	0,08
7.2 B	Cl	55,9 44,5	7 N	266-267 7/8	C <sub>27</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O (483,36)	337	4,95	410	0,03

Tabelle 8.

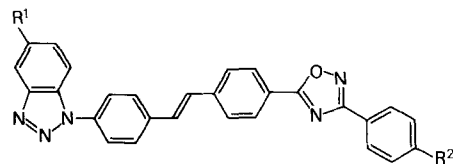
1-[4''-[3'''-(p-R<sup>2</sup>-Phenyl)isoxazol-5'''-yl]-stilben-4'-yl]-  
 5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole  
 (Schiffsche Basen: **Z 11** und **Z 14**)



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>8.1</b>	H	CH <sub>3</sub> O	45,1	7	233-234	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	348	6,68	416	0,11
C			33,2	N	7/8	(470,53)				
<b>8.2</b>	Cl	H	30,5	8	269-270	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O	348	6,45	413	0,03
C			22,1	N	7/6	(474,95)				
<b>8.3</b>	Cl	CH <sub>3</sub> O	16,8	8	245-246	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	349	6,55	413	0,03
C			7,3	N	7/6	(504,98)				

Tabelle 9.

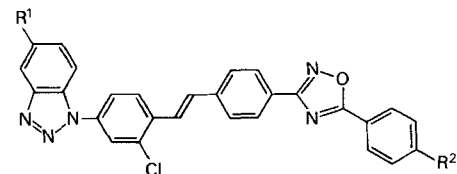
5-[4''-(5'''-R<sup>1</sup>-1'''H-Benzotriazol-1'''-yl)-stilben-4'-yl]-  
 3-(p-R<sup>2</sup>-phenyl)-1,2,4-oxadiazole  
 (Schiffsche Basen: **Z 11** und **Z 14**)



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>9.1</b>	H	H	61,2	8	238-239	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O	347	5,90	441	0,40
C			41,3	N	6	(441,49)				
<b>9.2</b>	H	CH <sub>3</sub> O	83,7	7	238-239	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	346	6,05	438	0,40
C			70,1	N	7/6	(471,52)				
<b>9.3</b>	Cl	H	84,5	4	262-263	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> O	347	5,85	432	0,21
C			70,0	N	7/6	(475,94)				
<b>9.4</b>	Cl	CH <sub>3</sub> O	80,4	5	235-236	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	347	5,95	429	0,19
C			69,2	N	6	(505,97)				

Tabelle 10.

3-[2''-Chlor-4''-(5'''-R<sup>1</sup>-1'''H-benzotriazol-1'''-yl)-stilben-  
 4'-yl]-5-(p-R<sup>2</sup>-phenyl)-1,2,4-oxadiazole  
 (Schiffsche Basen s. **Z 3** und **Z 11** in [45])



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>	H	H	10,5	8	224-225	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> O	338	5,10	390	0,07
B			6,1	N	5	(475,94)			408*	
<b>10.2</b>	H	CH <sub>3</sub> O	25,7	7	246-247	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	338	5,32	389	0,06
B			17,2	N	7/6	(505,97)			407*	

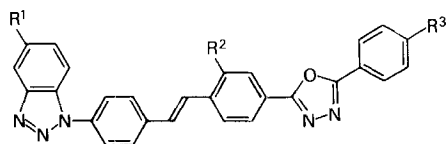
Tabelle 10 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
10.3 B	Cl	H	36,6 11,8	7 N	250-251 5	C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O (510,38)	338	4,95	a)	0,02
10.4 B	Cl	CH <sub>3</sub> O	33,3 25,9	3 K	259-260 7/6	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (540,41)	337	5,30	a)	0,02

a) Maximum nicht bestimmbar.

Tabelle 11.

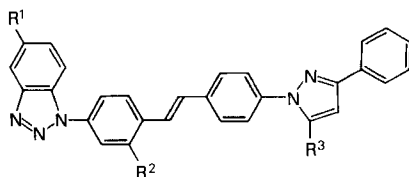
2-[2'-R<sup>2</sup>-4''-(5'''-R<sup>1</sup>-1'''H-Benzotriazol-1'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-(p-R<sup>3</sup>-phenyl)-1,3,4-oxadiazole  
(Schiffsche Basen: **Z 11** und **Z 14**)



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
11.1 C	H	H	H	70,8 34,0	5 N	242-243 8/6	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O (441,49)	350	6,50	423	0,38
11.2 C	H	H	CH <sub>3</sub> O	70,0 52,9	8 N	235-236 7/6	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (471,52)	354	6,90	420	0,44
11.3 C	Cl	H	H	75,6 45,2	8 N	270-271 7/6	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> O (475,94)	350	6,50	419	0,11
11.4 C	Cl	H	CH <sub>3</sub> O	79,1 63,0	8 N	246-247 7/6	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (505,97)	354	6,95	417	0,13
11.5 B	H	Cl	H	75,6 50,8	9 N	280-281 7	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub> O (475,94)	352	5,45	444	0,26
11.6 B	H	Cl	CH <sub>3</sub> O	77,5 56,9	8 N	252-253 7	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (505,97)	353	5,90	437	0,31
11.7 B	Cl	Cl	H	62,7 32,6	8 N	267-268 7/8	C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O (510,38)	350	5,50	432* 453	0,20
11.8 B	Cl	Cl	CH <sub>3</sub> O	85,2 62,9	8 N	277-278 7/6	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (540,41)	353	6,10	430	0,27

Tabelle 12.

1-[2'-R<sup>2</sup>-4''-(3'''-Phenyl-5'''-R<sup>3</sup>-pyrazol-1'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole  
(Schiffsche Basen s. **Z 12** und **Z 15** in [46])



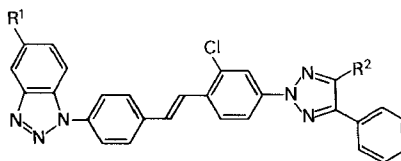
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
12.1 D	H	H	H	11,4 5,7	4 N	220-221 6	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> (439,52)	350	6,50	420	0,12

Tabelle 12 (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>12.2</b> B	H	Cl	H	83,1 66,2	3 N+ B	219-220 5	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> (473,97)	352	5,80	432	0,32
<b>12.3</b> B	H	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76,4 56,7	3 N	202-203 5+3	C <sub>35</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>5</sub> (550,07)	342	4,82	426	0,31
<b>12.4</b> B	Cl	Cl	H	78,7 65,4	4 N	252-253 7/6	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> (508,41)	351	5,70	439	0,32
<b>12.5</b> B	Cl	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76,7 56,0	2 N	214-215 5+3	C <sub>35</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> (584,51)	341	4,84	430	0,22

Tabelle 13.

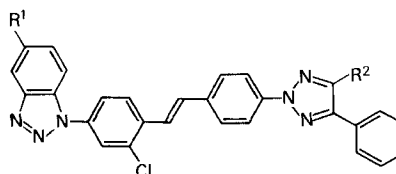
1-[2''-Chlor-4''-(4'''-phenyl-5'''-R<sup>2</sup>-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole  
(Schiffsche Basen: **Z 11** und **Z 14**)



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>13.1</b> A	H	H	32,8 22,3	5 N	218-219 5+3	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>6</sub> (474,96)	352	6,20	399 420*	0,40
<b>13.2</b> A	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	41,7 27,6	2 N	229-230 5+3	C <sub>34</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>6</sub> (551,05)	355	6,40	403 424*	0,56
<b>13.3</b> A	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	29,4 10,6	4 N	208-209 5+3	C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> (585,50)	355	6,00	400 422*	0,31

Tabelle 14.

1-[2''-Chlor-4''-(4'''-phenyl-5'''-R<sup>2</sup>-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole  
(Schiffsche Basen s. **Z 9** in [40], **Z 5** und **Z 17** in [41])



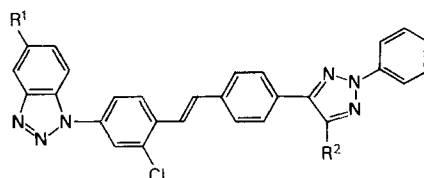
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
<b>14.1</b> A	H	H	80,0 63,6	4 N	205-206 5+3	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>6</sub> (474,96)	350	6,10	419	0,40
<b>14.2</b> A	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	49,7 37,3	4 N	195-196 5+3	C <sub>34</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>6</sub> (551,05)	355	6,40	423	0,52
<b>14.3</b> A	Cl	H	83,3 66,2	4 N	229-230 5	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> (509,40)	350	6,10	421	0,28

Tabelle 14 (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
14.4 A	Cl	Cl	65.8 44.7	8 K	208-209 5	C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> (543,85)	350	5,40	399 420*	0,30
14.5 A	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76,1 58,1	8 N	226-227 6+3	C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> (585,50)	355	6,32	424	0,41

Tabelle 15.

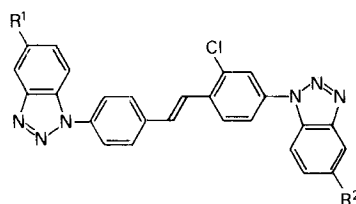
1-[2'-Chlor-4''-(2'''-phenyl-5'''-R<sup>2</sup>-2'''H-1''', 2''', 3'''-triazol-4'''-yl)stilben-4'-yl]-5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole  
(Schiffsche Basen s. **Z 8** in [40] und **Z 13** in [41])



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
15.1 A	H	H	50,5 39,2	3 B	224-225 6	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>6</sub> (474,96)	350	6,10	397 417*	0,30
15.2 A	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	30,3 16,7	5 K	200-201 5+3	C <sub>34</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>6</sub> (551,05)	343	5,40	400 419*	0,34
15.3 A	Cl	H	58,9 48,5	8 N	234-235 6	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> (509,40)	349	6,00	419	0,17
15.4 A	Cl	Cl	48,2 33,1	1 N	226-227 5	C <sub>28</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> (543,85)	345	5,80	395 416*	0,13
15.5 A	Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	58,1 47,0	5 N	228-229 5	C <sub>34</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> (585,50)	348	4,60	421	0,21

Tabelle 16.

1-[2''-Chlor-4''-(5'''-R<sup>2</sup>-1'''H-benzotriazol-1'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole  
(Schiffsche Basen: **Z 11** und **Z 14**)

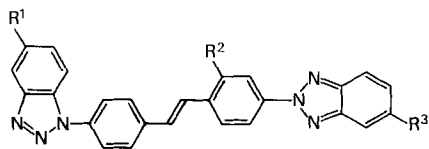


I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\varphi$
16.1 B	H	H	77,9 63,5	3 N	288-289 7/8	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> (448,92)	338	4,90	397 413*	0,06
16.2 B	H	Cl	83,6 68,9	7 N	300-301 7/8	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> (483,36)	339	4,90	418	0,05
16.3 B	Cl	H	73,7 58,4	3 N	292-293 7/8	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> (483,36)	338	4,95	a)	0,03
16.4 B	Cl	Cl	80,5 64,7	4 N	278-279 7/6	C <sub>26</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> (517,81)	337	4,95	a)	0,03

a) Maximum nicht bestimmbar.

Tabelle 17.

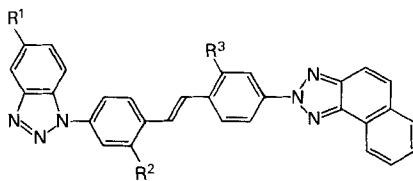
1-[2''-R<sup>2</sup>-4''-(5'''-R<sup>3</sup>-2'''H-benzotriazol-2'''-yl)-stilben-4'-yl]-5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole  
 (Schiffsche Basen: **Z 11** und **Z 14**)



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>17.1</b> C	H	H	H	42,3 33,6	8 N	274-275 7/8	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> (414,47)	360	6,48	454	0,72
<b>17.2</b> B	H	Cl	H	95,3 76,2	8 N	260-261 6	C <sub>26</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>6</sub> (448,92)	357	5,95	457	0,68
<b>17.3</b> B	H	Cl	CH <sub>3</sub> O	96,0 76,8	9 N	274-275 7/8	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>6</sub> O (478,94)	366	6,25	441	0,70
<b>17.4</b> B	Cl	Cl	H	100 74,4	10 N	287-288 6	C <sub>26</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> (483,36)	357	6,00	451	0,66
<b>17.5</b> B	Cl	Cl	CH <sub>3</sub> O	95,5 76,0	8 N	268-269 7/8/6	C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O (513,39)	367	6,50	435	0,62

Tabelle 18.

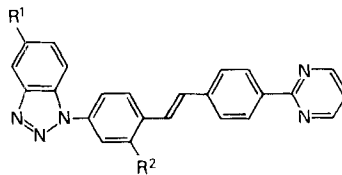
2-[2'-R<sup>3</sup>-2''-R<sup>2</sup>-4''-(5'''-R<sup>1</sup>-1'''H-Benzotriazol-1'''-yl)-stilben-4'-yl]-2H-naphtho[1,2-d]triazole  
 (Schiffsche Basen s. **Z 28** in [48], **Z 11** und **Z 14**)



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>18.1</b> C	H	H	H	8,6 3,7	9 N	292-293 7/8	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> (464,53)	325 370	2,68 6,96	437	0,75
<b>18.2</b> B	H	Cl	H	56,0 21,6	9 N	264-265 6	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>6</sub> (498,98)	329 371	2,50 6,65	410 433*	0,69
<b>18.3</b> B	H	H	Cl	96,2 74,2	9 K	265-266 7/8	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>6</sub> (498,98)	325 372	2,53 6,60	441	0,68
<b>18.4</b> D	Cl	H	H	12,5 6,0	9 N	315-316 7/6	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>6</sub> (498,98)	325 370	2,95 7,28	434	0,64
<b>18.5</b> B	Cl	Cl	H	63,9 35,3	9 N	276-277 6	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> (533,42)	327 371	2,50 6,60	410 433*	0,69
<b>18.6</b> B	Cl	H	Cl	94,4 80,7	9 N	264-265 7/6	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> (533,42)	325 372	2,50 6,50	437	0,67

Tabelle 19.

1-[2'-R<sup>2</sup>-4''-(2'''-Pyrimidinyl)stilben-4'-yl]-  
5-R<sup>1</sup>-1H-benzotriazole  
(Schiffsche Basen s. Z 30 in [1] und Z 11)



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>					$\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda$	$\phi$
19.1 C	H	H	29,1 17,9	4 N	237-238 5	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> (375,43)	345	5,90	417	0,09
19.2 B	H	Cl	23,7 12,9	2 N	230-231 5	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>5</sub> (409,88)	346	5,40	396 416*	0,20
19.3 B	Cl	Cl	33,8 24,1	7 N	244-245 5	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> (444,33)	345	5,40	397 416*	0,08

### Experimenteller Teil

Mitarbeiter: Albert Müller.

**Allgemeines.** - S. [47], UV.-Spektren jedoch auf Cary-Recording Spektrophotometer 118 C aufgenommen. Von allen in den Tabellen 1-22 aufgeführten Verbindungen wurden C-, H- und N-Elementaranalysen durchgeführt, die eine maximale Abweichung von  $\pm 0,3\%$  von den theoretischen berechneten Werten ergaben. - Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung (unter Leitung von Herrn Dr. W. Padowetz), die Elektronenspektren sowie die Fluoreszenzspektren in der physikalischen Abteilung (unter Leitung der Herren Dres. H. Hürzeler und M. Ribeaud) der Ciba-Geigy AG durchgeführt bzw. aufgenommen.

**1. Styryl- und Stilbenyl-derivate.** - Mit den Herstellungsvorschriften A-D werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften hergestellten Verbindungen s. Tabellen 1-19. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren unter Stickstoff ausgeführt. Schwer lösliche Ausgangsprodukte wurden vorgängig der Basenzugabe zunächst durch Erwärmen in Dimethylformamid (DMF) gelöst und danach auf RT. abgekühlt. Die Rohprodukte wurden 2-3mal umkristallisiert.

**Vorschrift A.** 1-[2'-Chlor-4''-(4'''-phenyl-2'''H-1'', 2'', 3'''-triazol-2''-yl)stilben-4'-yl]-1H-benzotriazol (14.1). In 80 ml DMF werden 2,44 g (0,01 mol) 1-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-1H-benzotriazol (Z 6), 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 [40]) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxid-Pulver 60 Min. bei 20-30° gerührt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei von gelb über braun nach violett. Danach werden 400 ml Methanol zugegeben, und das Gemisch wird auf -10° gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 100 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 3,8 g (80,0%) 14.1 als beige-gelbes Pulver vom Smp. 204-205°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol/Hexan 3:2 (Bleicherde) 3,02 g (63,6%) blassgelbe, feine, verfilzte Nadelchen vom Smp. 205-206°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tabelle 14.

C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>6</sub> (474,96) Ber. C 70,81 H 4,03 N 17,69% Gef. C 70,67 H 4,19 N 17,58%

**Vorschrift B.** 1-[2'-Chlor-4''-(2'''H-benzotriazol-2''-yl)stilben-4'-yl]-1H-benzotriazol (17.2). In 80 ml DMF werden 2,44 g (0,01 mol) 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-2H-benzotriazol (s. Z 2 in [37]), 3,33 g (0,01 mol) Schiffsche Base Z 11 (aus 4-(1'H-Benzotriazol-1'-yl)benzaldehyd und p-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxid-Pulver gerührt und innert 30 Min. auf 40° erwärmt. Nach 1 Std. Rühren bei 40-45° wird analog Vorschrift A aufgearbeitet: 4,28 g (95,3%) 17.2 als beige-gelbes Pulver vom Smp. 257-258°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde) 3,42 g (76,2%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 260-261°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tabelle 17.

C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>6</sub> (448,92) Ber. C 69,56 H 3,82 N 18,72% Gef. C 69,71 H 3,87 N 18,76%

*Vorschrift C.* 1-[4''-(5'''-Methylbenzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-1H-benzotriazol (**6.2**). In 80 ml DMF werden 2,23 g (0,01 mol) 5-Methyl-2-(*p*-tolyl)benzoxazol (s. **Z 3** in [36]), 3,33 g (0,01 mol) Schiff'sche Base **Z 11** (aus 4-(1'*H*-Benzotriazol-1'-yl)benzaldehyd und *p*-Chloranilin) und 3,75 g (ca. 0,06 mol) Kaliumhydroxid-Pulver gerührt und innert 30 Min. auf 60° erwärmt. Nach 1 Std. Rühren bei 60-65° wird analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 3,2 g (74,8%) **6.2** als beiges Pulver vom Smp. 271-272°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) 2,84 g (66,4%) blass grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 273-274°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 6*.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O (428,50) Ber. C 78,49 H 4,71 N 13,08% Gef. C 78,47 H 4,71 N 13,25%

*Vorschrift D.* 1-[4''-(5'''-Chlorbenzofuran-2'''-yl)stilben-4'-yl]-1H-benzotriazol (**4.2**). In 80 ml DMF werden 2,43 g (0,01 mol) 5-Chlor-2-(*p*-tolyl)benzofuran (s. **Z 16** in [49]), 3,33 g (0,01 mol) Schiff'sche Base **Z 11** (aus 4-(1'*H*-Benzotriazol-1'-yl)benzaldehyd und *p*-Chloranilin) und 2,50 g (0,04 mol) Kaliumhydroxid-Pulver gerührt und innert 30 Min. auf 90° erwärmt. Nach 1 Std. Rühren bei 90-95° wird das Gemisch auf RT. abgekühlt und analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 1,56 g (34,8%) **4.2** als gelbes Pulver vom Smp. 279-280°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Xylol 1,17 g (26,1%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 292-293°. - UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 4*.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>O (447,93) Ber. C 75,08 H 4,05 N 9,38% Gef. C 74,89 H 4,01 N 9,66%

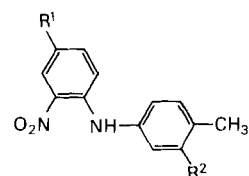
**2. Zwischenprodukte.** - Die Zwischenprodukte der 1*H*-Benzotriazol-Reihe und deren Vorstufen sind in den *Tabellen 20-22* aufgeführt und können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Für eine vereinfachte Herstellung der 1-(*p*-Tolyl)-1*H*-benzotriazole der *Tabelle 21* s. *Vorschrift E*.

*Vorschrift E.* 5-Chlor-1-(*p*-tolyl)-1*H*-benzotriazol (**Z 7**). In 1,8 l DMF werden 183,9 g (0,7 mol) 4-Chlor-2-nitro-*N*-(*p*-tolyl)anilin (**Z 3**) in Gegenwart von 36 g Raney-Nickel unter Normaldruck bei 30-35° 13 Std. hydriert (Wasserstoffaufnahme 103%). Nach Entfernen des Katalysators durch Filtration wird die Lösung unter Rühren zu 900 ml 2*N* HCl gegossen und auf 0° gekühlt. Nun wird eine Lösung von 48,3 g (0,7 mol) Natriumnitrit in 200 ml Wasser innert 4 Std. bei 0-5° zugetropft und das Gemisch noch 1 Std. ohne äusseres Erwärmen gerührt. Nach Verdünnen mit 1 l Wasser wird nicht umgesetztes Nitrit entfernt, das Produkt abgenutscht, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet: 164,8 g (96,9%) **Z 7** als violette Pulver vom Smp. 138-139°. Nach Umkristallisieren aus 4 l Tetra-

Tabelle 20.

2-Nitro-*N*-(*p*-tolyl)anilin-Derivate

(**Z 1** und **Z 2** nach [52], **Z 3** und **Z 4** nach [53] hergestellt)



I	II		III	IV	V	VI
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
<b>Z 1</b>	H	H	67,3 57,1	11 N	68,5-69 <sup>a)</sup> 3	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (228,24)
<b>Z 2</b>	H	Cl	39,8 35,4	12 N	118,5-119 1	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (262,70)
<b>Z 3</b>	Cl	H	68,3 62,8	11 N	127-127,5 5/3	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (262,70)
<b>Z 4</b>	Cl	Cl	34,3 28,6	11 N	115,5-116 1	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (297,14)

<sup>a)</sup> Smp. 67-69° [54], 68° [55].



chloräthylen/Hexan 1:1 (Bleicherde) 135,6 g (79,5%) nahezu farblose, feine Nadelchen vom Smp. 142,5-143°.

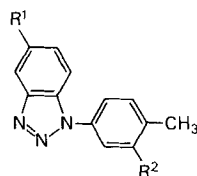
$C_{13}H_{10}ClN_3$  (243,70) Ber. C 64,07 H 4,14 N 17,25% Gef. C 63,98 H 4,12 N 17,23%

Die weiteren zur «Anil-Synthese» benötigten *Schiffschen* Basen (s. *Tab. I*) sind bekannt [1] [38-41] [43] [45] [46] [48]. Ebenfalls bekannt sind die in der *Tabelle II* aufgeführten *p*-tolylsubstituierten Heterocyclen [1] [36] [37] [41] [44] [48-51].

Den Herren Dres. *D. Belluš* und *H. R. Meyer* danke ich für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Tabelle 21.

*l*-(*p*-Tolyl)-1*H*-benzotriazol-Derivate  
(Nach Vorschrift E hergestellt)

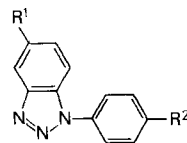


I	II		III	IV	V	VI
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
<b>Z 5</b>	H	H	-	3	95-95,5 <sup>a</sup> )	$C_{13}H_{11}N_3$
E			39,7	N	3	(209,51)
<b>Z 6</b>	H	Cl	60,0	3	126-126,5	$C_{13}H_{10}ClN_3$
E			44,2	N	4+3/2	(243,70)
<b>Z 7</b>	Cl	H	96,9	2	142,5-143	$C_{13}H_{10}ClN_3$
E			79,5	N	4+3	(243,70)
<b>Z 8</b>	Cl	Cl	77,3	1	183-183,5	$C_{13}H_9Cl_2N_3$
E			74,9	N	4+3/5	(278,14)

a) Smp. 84-85° [54].

Tabelle 22.

*l*-Phenyl-1*H*-benzotriazol-Derivate  
(Nach den Vorschriften Q, R und S in [1] hergestellt)



I	II		III	IV	V	VI
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
<b>Z 9</b>	H	CH <sub>2</sub> Br	74,6	3	125-126	$C_{13}H_{10}BrN_3$
Q			53,2	N	4+3	(288,15)
<b>Z 10</b>	H	CHO	53,5	4	158-159	$C_{13}H_9N_3O$
R			51,8	N	4	(223,24)
<b>Z 11</b>	H	CH=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Cl	95,9	5	184-185	$C_{19}H_{13}ClN_4$
S			87,5	N	5	(332,79)
<b>Z 12</b>	Cl	CH <sub>2</sub> Br	73,6	3	140-141	$C_{13}H_9BrClN_3$
Q			64,5	N	4	(322,59)
<b>Z 13</b>	Cl	CHO	83,0	1	221-222	$C_{13}H_8ClN_3O$
R			64,1	N	6	(257,68)
<b>Z 14</b>	Cl	CH=N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Cl	98,3	4	228-229	$C_{19}H_{12}Cl_2N_4$
S			97,9	N	5	(367,24)

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *K. Burdeska, H. Fuhrer, G. Kabas & A. E. Siegrist*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 113 (1981).
- [2] *R. Zweidler & E. Keller (Ciba-Geigy AG)*, US. Pat. 2713057 (Schweiz. Prior. 30.4.1952).
- [3] *N. L. Anderson (Allied Chemical Corp.)*, US. Pat. 2867617 und 2867624 (US. Prior. 23.3.1956).
- [4] *D. A. W. Adams & A. K. Sarkar (Hickson and Welch Ltd.)*, US. Pat. 3119820 (Brit. Prior. 4.5.1960).
- [5] *R. Raue & H. Gold (Bayer AG)*, US. Pat. 3271412 (Deutsch. Prior. 19.8.1961).
- [6] *F. Fleck, H. Balzer & H. Aebli (Sandoz AG)*, US. Pat. 3288801 und 3288804 (Schweiz. Prior. 7.6.1962 und 15.10.1963).
- [7] *S. C. Catino & A. F. Strobel (General Aniline & Film Corp)*, US. Pat. 3287358 (US. Prior. 22.10.1963).
- [8] *G. Hayakawa, G. Mochizuki, T. Inoue & M. Nambu (Nisso Chemical Industries Ltd.)*, Jap. Pat. Publ. 69-01445 (Jap. Prior. 23.1.1964); Chem. Abstr. **71**, 114165d (1969).
- [9] *G. Hayakawa, G. Mochizuki & T. Inoue (Nisso Chemical Industries Ltd.)*, Jap. Pat. Publ. 66-13148 (Jap. Prior. 4.2.1964); Chem. Abstr. **66**, 19848s (1967).
- [10] *G. Hayakawa & T. Inoue (Nisso Chemical Industries Ltd.)*, Jap. Pat. Publ. 67-21016 (Jap. Prior. 2.11.1964); Chem. Abstr. **68**, 88209n (1968).
- [11] *W.-D. Wirth, H. Knupfer & C.-W. Schellhammer (Bayer AG)*, US. Pat. 3422113 und 3446805 (Deutsch. Prior. 28.11.1964 und 9.8.1966); Deutsch. Offenlegungsschrift 1803636 (Deutsch. Prior. 17.10.1968).
- [12] *A. F. Strobel, S. C. Catino & L. Katz (General Aniline & Film Corp.)*, US. Pat. 3410847 (US. Prior. 9.2.1965).
- [13] *W.-D. Wirth, C.-W. Schellhammer & H. Knupfer (Bayer AG)*, US. Pat. 3496189 (Deutsch. Prior. 7.8.1965).
- [14] *T. Tanaka (Nippon Kayaku Co. Ltd.)*, Jap. Pat. Publ. 69-08884 (Jap. Prior. 5.1.1966); Chem. Abstr. **71**, 103113j (1969).
- [15] *J. Okuda, S. Imahori & M. Hayakashi (Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd.)*, Jap. Pat. Publ. 69-14707 (Jap. Prior. 28.6.1966); Chem. Abstr. **71**, 126004p (1969).
- [16] *C.-W. Schellhammer & W.-D. Wirth (Bayer AG)*, US. Pat. 3505318 und 3595859 (Deutsch. Prior. 1.4. und 17.4.1967).
- [17] *I. Okubo & M. Tsujimoto (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.)*, US. Pat. 3637673 (Jap. Prior. 26.10.1967).
- [18] *W.-D. Wirth, H. Knupfer, C.-W. Schellhammer & A. Wagner (Bayer AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 1795152 (Deutsch. Prior. 16.8.1968).
- [19] *K. Iwata & T. Noguchi (Nippon Kayaku Co. Ltd.)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2010764 (Jap. Prior. 7.3. und 2.7.1969).
- [20] *S. Jono, T. Fujino & K. Tsukamoto (Nihon Kayaku Industries Ltd.; Osaka Seika Industry Co. Ltd.)*, Jap. Pat. Publ. 72-37676 (Jap. Prior. 19.5.1969); Chem. Abstr. **78**, 73665r (1973).
- [21] *S. Seino & T. Fujino (Nippon Kayaku Co. Ltd.; Osaka Seika Industry Co. Ltd.)*, Jap. Pat. Publ. 69-65658 (Jap. Prior. 21.8.1969); Chem. Abstr. **77**, 116058n (1972).
- [22] *K. D. Bode, J. Schroeder & C.-W. Schellhammer (Bayer AG)*, Deutsch. Offenlegungsschriften 1955065 und 1955066 (Deutsch. Prior. 3.11.1969).
- [23] *J. Schroeder & C.-W. Schellhammer (Bayer AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 1955068 (Deutsch. Prior. 3.11.1969).
- [24] *S. Imahori & Y. Murato (Mitsubishi Chemical Industries Co. Ltd.)*, Jap. Pat. Publ. 73-38209 und 73-38210 (Jap. Prior. 25.11.1970); Chem. Abstr. **81**, 51149k und 51150d (1974).
- [25] *I. Ohkubo, M. Tsujimoto & R. Tsukahara (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.)*, Jap. Pat. Publ. 73-41119 (Jap. Prior. 28.12.1970); Chem. Abstr. **81**, 122801e (1974).
- [26] *H. Aebli, F. Fleck, H. Kittl & H. Schmid (Sandoz AG)*, US. Pat. 3821240 (Schweiz. Prior. 31.12.1970 und 14.1.1971).
- [27] *F. Fleck & H. Schmid (Sandoz AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2256354 (Schweiz. Prior. 19.11.1971).
- [28] *K. Kackstaedter & H. Theidel (Bayer AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2420473 (Deutsch. Prior. 27.4.1974).
- [29] *J. Schroeder (Bayer AG)*, Deutsch. Offenlegungsschriften 2601469 und 2636090 (Deutsch. Prior. 16.1. und 11.8.1976).

- [30] *U. Eckstein & H. Theidel (Bayer AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2730644 (Deutsch. Prior. 7.7.1977).
- [31] *E. Otaki, R. Mita, H. Uei, C. Higuchi & N. Abe (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.)*, Jap. Pat. Publ. 79-42479 (Jap. Prior. 12.9.1977); Chem. Abstr. 91, 92920e (1979).
- [32] *U. Sewekow (Bayer AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2819931 (Deutsch. Prior. 6.5.1978).
- [33] *A. Dorlars & C.-W. Schellhammer (Bayer AG)*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2842686 (Deutsch. Prior. 30.9.1978).
- [34] *Z. Jankowski & R. Stolarski*, Roczniki Chem. 50, 1257 (1976).
- [35] *I.J. Fletcher & A.E. Siegrist*, 'Olefin Synthesis with Anils', in Adv. Heterocycl. Chem. 23, 171 (1978), Herausgeber A.R. Katritzky & A.J. Boulton, Academic Press Inc., New York und London.
- [36] *A.E. Siegrist*, Helv. Chim. Acta 50, 906 (1967).
- [37] *A.E. Siegrist & R. Zweidler*, Helv. Chim. Acta 55, 2300 (1972).
- [38] *A. de Buman & A.E. Siegrist*, Helv. Chim. Acta 57, 1352 (1974).
- [39] *J. Garmatter & A.E. Siegrist*, Helv. Chim. Acta 57, 945 (1974).
- [40] *A.E. Siegrist, G. Kormány & G. Kabas*, Helv. Chim. Acta 59, 2469 (1976).
- [41] *A.E. Siegrist, G. Kormány, G. Kabas & H. Schläpfer*, Helv. Chim. Acta 60, 2334 (1977).
- [42] *J.-P. Pauchard & A.E. Siegrist*, Helv. Chim. Acta 61, 142 (1978).
- [43] *B. de Sousa & A.E. Siegrist*, Helv. Chim. Acta 61, 2904 (1978).
- [44] *H. Berger & A.E. Siegrist*, Helv. Chim. Acta 62, 779 (1979).
- [45] *H. Berger & A.E. Siegrist*, Helv. Chim. Acta 62, 1411 (1979).
- [46] *R.B. Palmberg & A.E. Siegrist*, Helv. Chim. Acta 62, 1816 (1979).
- [47] *A.E. Siegrist, H.R. Meyer, P. Gassmann & S. Moss*, Helv. Chim. Acta 63, 1311 (1980).
- [48] *A.E. Siegrist*, Helv. Chim. Acta 57, 81 (1974).
- [49] *A.E. Siegrist & H.R. Meyer*, Helv. Chim. Acta 52, 1282 (1969).
- [50] *A.E. Siegrist (Ciba-Geigy AG)*, Franz. Pat. 1223540 (Schweiz. Prior. 7.2.1958).
- [51] *M. Brunold & A.E. Siegrist*, Helv. Chim. Acta 55, 818 (1972).
- [52] *A.E.J. Herbert & M. Tomlinson*, J. Chem. Soc. 1958, 4492.
- [53] *W. Mohler & H. Wagner (Hoechst AG)*, Deutsch. Auslegeschrift 2553566 (Deutsch. Prior. 28.11.1965).
- [54] *W. Borsche & M. Feise*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 378 (1907).
- [55] *M. Schöpf*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 1843 (1890).