

80. Anil-Synthese

19. Mitteilung¹⁾

Über die Herstellung von Stilbenyl-Derivaten des Isoxazols

von Hanny Berger²⁾ und Adolf Emil Siegrist

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

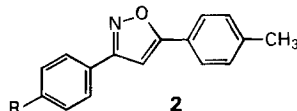
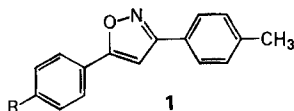
(26. I. 79)

Preparation of Stilbenyl Derivatives of Isoxazoles

Summary

Schiff's bases derived from 3- and 5-(*p*-formylphenyl)-phenylisoxazoles and *o*- or *p*-chloroaniline are reacted with various *p*-tolyl substituted aromatic heterocycles in the presence of dimethylformamide and potassium hydroxide or potassium *t*-butoxide to yield the corresponding heterocyclic substituted stilbenes ('Anil synthesis'). 5-[4-(Chlorphenylimino-methyl)phenyl]-phenylisoxazoles react less readily than the corresponding 3-isomers.

Problemstellung. – In 3- bzw. 5-Stellung *p*-tolylsubstituierte Isoxazole **1** und **2** wurden schon mehrfach mit Anilen aromatischer, carbocyclischer sowie heterocyclischer Aldehyde mit Hilfe der «Anil-Synthese» [2] in die entsprechenden Stilbenyl-Verbindungen übergeführt [1–4]. Dabei erwies sich die Verbindung **2** im allgemeinen als reaktionsfähiger als **1**.



In der vorliegenden Arbeit sollte nun abgeklärt werden, ob nicht auch der umgekehrte Weg zur Herstellung von Stilbenyl-Derivaten des Isoxazols gangbar wäre. Für diesen Fall kommen die entsprechenden *Schiff'schen* Basen **3** und **4** als Ausgangskomponenten in Frage (s. *Tab. I*). Es sollte somit geprüft werden, ob und mit welchen methylsubstituierten Heterocyclen sie sich für die Herstellung von Stilbenylverbindungen durch die «Anil-Synthese» eignen und welche spektralen Eigenschaften die Zielverbindungen aufweisen.

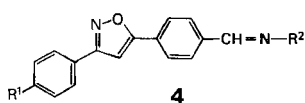
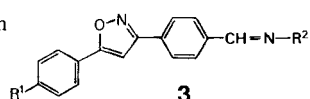
¹⁾ 18. Mitt. s. [1].²⁾ Teil der geplanten Dissertation von Fräulein H. Berger.

1. Anil-Synthese. - Die zur «Anil-Synthese» als Ausgangsverbindungen benötigten *p*-tolylsubstituierten Isoxazole **1** und **2** können aus entsprechend substituierten α,β -Dibromchalkonen durch Umsetzung mit Hydroxylamin hergestellt werden [3] [5]. Durch Bromierung der Methylgruppe mit *N*-Bromsuccinimid (s. Vorschrift L) und anschliessender Oxydation mit 2-Nitropropan werden die Aldehyde erhalten (s. Vorschrift M), die mit *o*- bzw. *p*-Chloranilin und katalytischen Mengen Borsäure durch Erwärmen unter Rückfluss in Xylol in die *Schiffschen* Basen **3** und **4** übergeführt werden (s. Vorschrift N).

Die *Schiffschen* Basen **3** und **4** können, mit wenigen Ausnahmen, mit den in der *Tabelle I* im unteren Teil aufgeführten methyl- bzw. *p*-tolylsubstituierten Heterocyclen nach den Vorschriften A-K in Styryl- bzw. Stilbenylverbindungen übergeführt werden (s. *Tab. 1-35*). Als Basen können 4-8 mol-Äquiv. Kaliumhydroxid (s. Vorschriften A-H) oder 1 mol-Äquiv. Kalium-*t*-butylat (s. Vorschriften J und K) pro umzusetzende Methylgruppe verwendet werden.

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

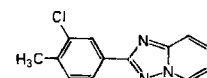
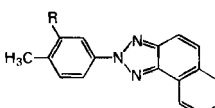
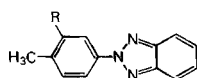
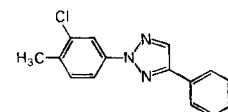
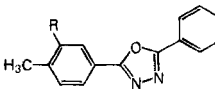
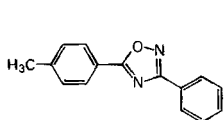
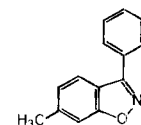
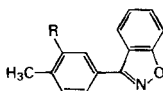
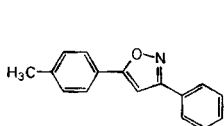
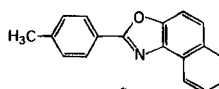
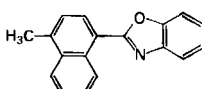
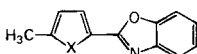
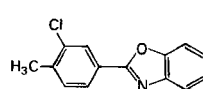
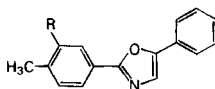
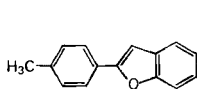
Schiffsche Basen



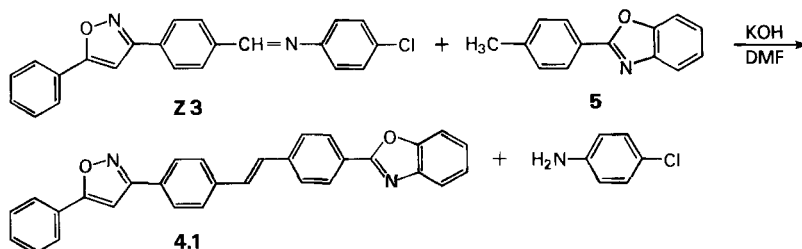
$R^1 = \text{H, Cl, CH}_3\text{O}$ $R^2 = o\text{-Cl-C}_6\text{H}_4, p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$

Methylsubstituierte Ausgangsverbindungen

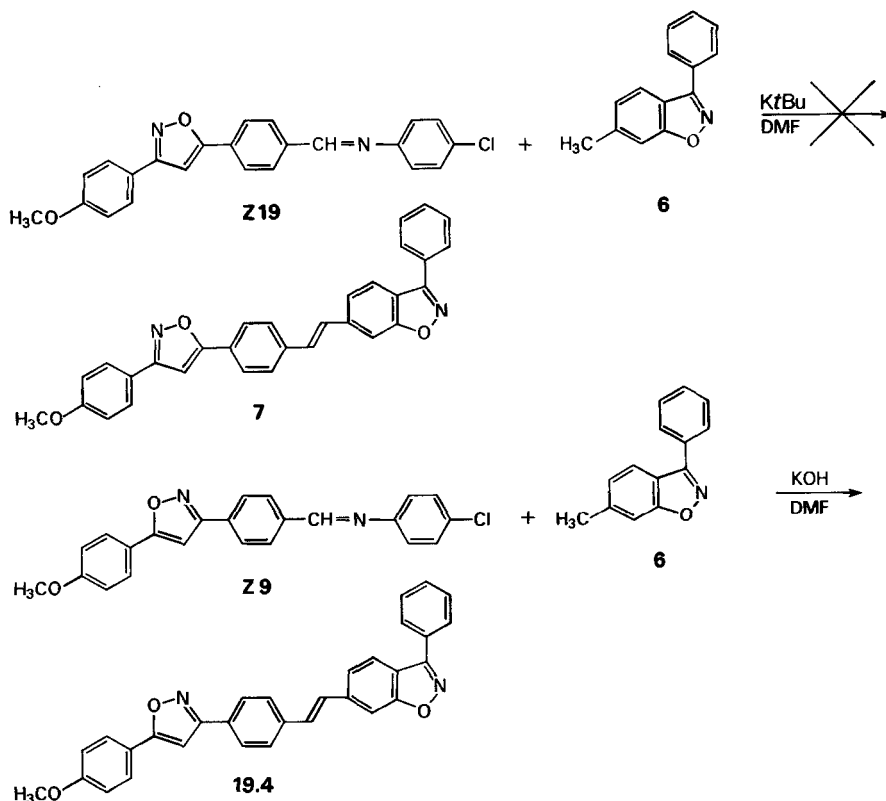
$R = \text{H, Cl}$



So entsteht zum Beispiel 3-[4''-(Benzoxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-5-phenylisoxazol (**4.1**) aus der *Schiffschen* Base **Z 3**, aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-phenylisoxazol und *p*-Chloranilin, und 2-(*p*-Tolyl)benzoxazol (**5**) in Gegenwart von Dimethylformamid bei 40° mit 4 mol-Äquiv. Kaliumhydroxid in einer Ausbeute von etwa 72% (Vorschrift A).



Die *Schiffschen* Basen **4** aus 5-(*p*-Formylphenyl)-3-(*p*-R-phenyl)isoxazol und Chloranilin erweisen sich als weniger reaktionsfähig als ihre Isomeren **3** aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-R-phenyl)isoxazol und ergeben im allgemeinen niedrigere Ausbeuten. Einige Anilinsynthesen, die mit **3** noch erfolgreich sind, können mit **4** nicht mehr ausgeführt werden. So werden zum Beispiel beim Versuch der Umsetzung der *Schiffschen* Base **Z 19** aus 5-(*p*-Formylphenyl)-3-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol



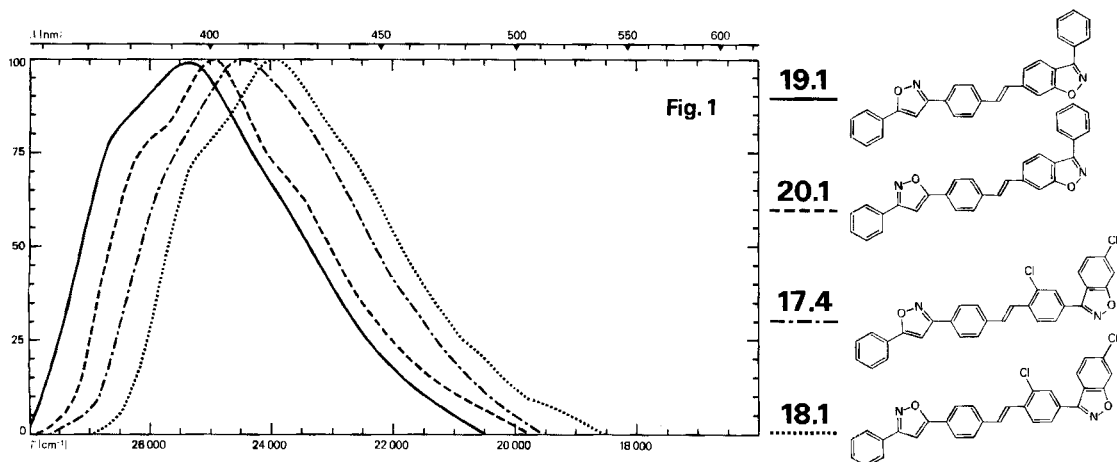
und *p*-Chloranilin mit 6-Methyl-3-phenyl-1,2-benzisoxazol (**6**) in Gegenwart von Dimethylformamid und Kalium-*t*-butylat nach Vorschrift J nicht das erwartete Produkt **7**, sondern lediglich die nicht umgesetzten Edukte isoliert. Wird jedoch die *Schiffsche* Base **Z 19** durch die isomere *Schiffsche* Base **Z 9** aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol und *p*-Chloranilin ersetzt, so bildet sich bereits mit dem schwächer basischen Kaliumhydroxid das 6-{4'-[5''-(*p*-Methoxyphenyl)isoxazol-3''-yl]-styr- α -yl}-3-phenyl-1,2-benzisoxazol (**19.4**) in einer Ausbeute von etwa 58%.

Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der *Schiffschen* Basen **3** und **4** ist auch deshalb bemerkenswert, weil sie der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der analogen *p*-tolylsubstituierten Isoxazole **1** und **2** gerade entgegengesetzt ist (**2** ist reaktiver als **1**, **3** dagegen reaktiver als **4**). Daraus ergibt sich für den Fall der Isoxazole, dass einer gut reagierenden Methylkomponente eine schlecht reagierende *Schiffsche* Base entspricht und umgekehrt.

2. Fluoreszenzspektren einiger Styryl- bzw. Stilbenylisoxazole. – Die hergestellten Styryl- bzw. Stilbenylisoxazole weisen in Lösung eine violette bis grünstichig-blaue Fluoreszenzfarbe auf. Von den einfachsten Vertretern sind in den *Figuren 1–5* die in Dimethylformamid aufgenommenen und normierten Fluoreszenzspektren wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

Zunächst interessiert ein Vergleich der spektralen Bandenlagen der 3-Stilbenylisoxazol-Verbindungen mit denjenigen der isomeren 5-Stilbenylisoxazol-Verbindungen. Letztere sind, mit Ausnahme der [4'-(Isoxazolyl)stilben-4-yl]-2 *H*-benzotriazole, durchwegs um etwa 5–10 nm nach längeren Wellen hin verschoben (s. auch *Tab. II*).

Wie weiter aus den in den *Figuren 1–5* aufgezeichneten Fluoreszenzspektren hervorgeht, sind eine Anzahl der hergestellten Verbindungen dank der günstigen Lage ihrer Fluoreszenzspektren als optische Aufheller geeignet. Dies gilt insbesondere für die 3- bzw. 5-[4''-(Benzoxazolyl)stilben-4'-yl]isoxazole, welche auf Polyestersubstraten gut lichtechte Aufhelleffekte ergeben.



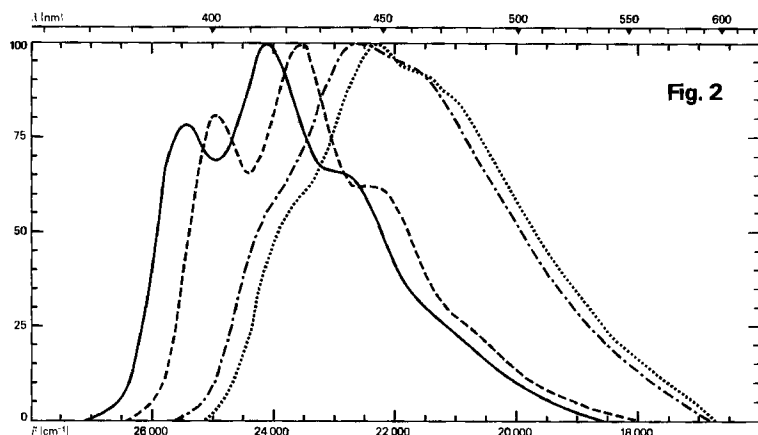


Fig. 2

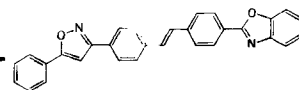
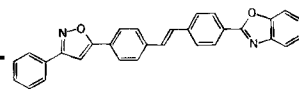
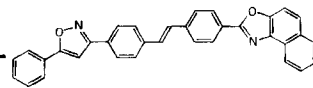
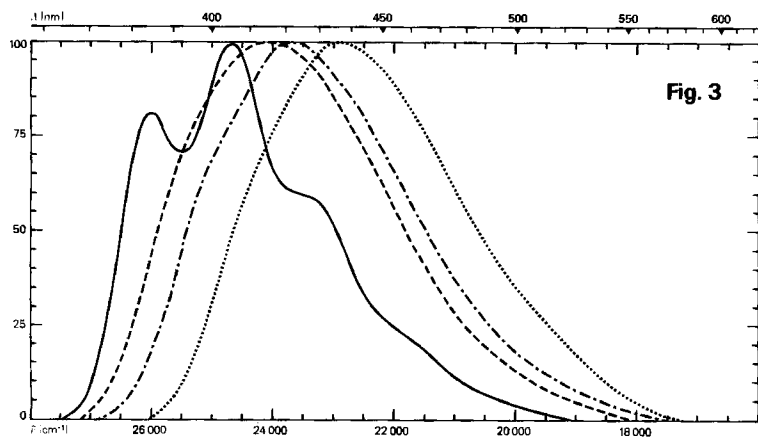
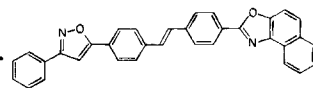
4.1

8.1

14.1

15.1


Fig. 3

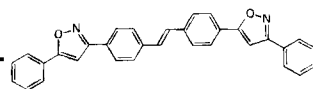
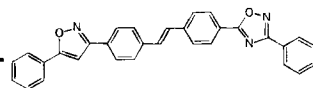
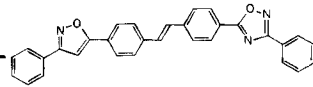
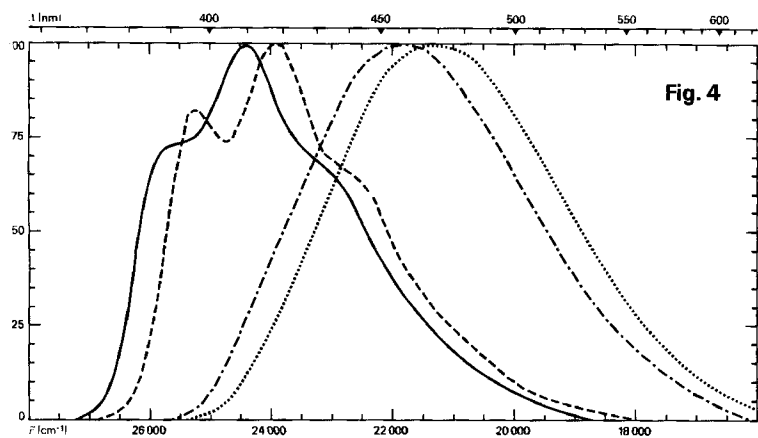
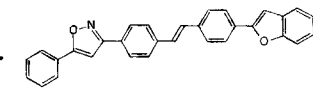
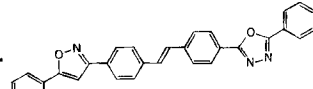
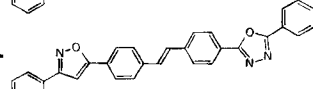
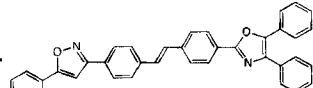
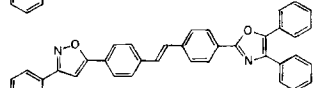
16.1

21.1

22.1

1.1


Fig. 4

23.1

26.1

2.2

3.1


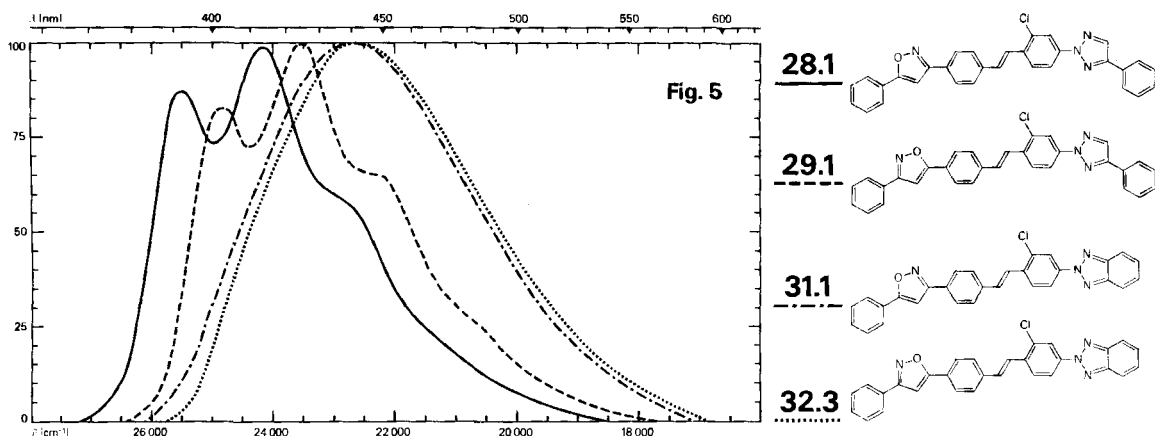
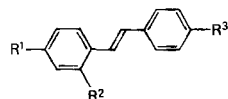


Fig. 1-5. Fluoreszenzspektren (in DMF) einiger Styryl- und Stilbenyl-Derivate des Isoxazols

Tabelle II.

Lage der Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima (in nm)
einiger Stilbenyl-isoxazole bzw. -1,2-benzisoxazole^{a)}



R ^I	R ²	R ³								
					$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Fl}}^{\text{max}}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{max}}$	$\lambda_{\text{Fl}}^{\text{max}}$	$\Delta\lambda$
Benzofuran-2-yl	H	-	-	-	365	437	72	-	-	-
5-Phenyl-oxazol-2-yl	H	-	-	-	368	443	75	367	452	85
4,5-Diphenyl-oxazol-2-yl	H	372	470	98	367	459	92	367	464	97
Benzoxazol-2-yl	H	367	424	57	360	414	54	360	417	57
Naphth[1,2-d]oxazol-2-yl	H	380	449	69	375	443	68	-	-	-
3-Phenyl-isoxazol-5-yl	H	-	-	-	350	405	55	351	408	57
1,2-Benzisoxazol-3-yl	H	351	408	57	340	397	57	342	400	58
3-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl	H	359	423	64	349	416	67	348	413	65
5-Phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl	H	360	418	58	353	409	56	352	410	58
2-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl ^{b)}	H	360	418	58	352	407	55	-	-	-
4-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl ^{b)}	H	362	422	60	354	410	56	-	-	-
4-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl	Cl	360	425	65	355	414	59	354	417	63
2H-Benzotriazol-2-yl	H	368	442	74	360	442	82	-	-	-
2H-Benzotriazol-2-yl	Cl	367	442	75	358	440	82	359	435	76
2H-Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl	Cl	378	440	62	374	434	60	-	-	-
8H-1,2,4-Triazolo[1,5-a]pyridin-2-yl	Cl	-	-	-	349	405	56	348	408	60

^{a)} s. [1].

^{b)} s. [3].

In der *Tabelle II* sind die Fluoreszenz-Maxima, die Absorptions-Maxima und ihre Differenz $\Delta\lambda$ (ein angenähertes Mass für die *Stokessche* Verschiebung) der 3- bzw. 5-Stilbenylisoxazole und, zum Vergleich, der 3-Stilbenyl-1,2-benzisoxazole zusammengestellt. Dabei zeigt sich, dass sowohl die Fluoreszenz-Maxima wie auch die Werte für $\Delta\lambda$ der Stilbenyl-1,2-benzisoxazol-Verbindungen im allgemeinen zwischen den Werten der entsprechenden 3- bzw. 5-Stilbenylisoxazol-Verbindungen zu liegen kommen.

3. Tabellarische Übersicht der hergestellten Verbindungen

In den *Tabellen 1-38* bedeuten:

Spalte I: obere Zeile Formel-Nummer, untere Zeile Herstellungsvorschrift (grosse Buchstaben) und Art der *Schiffschen* Base (*o* bedeutet mit *o*-Chloranilin und *p* mit *p*-Chloranilin gebildet).

Spalte II: variable Strukturelemente.

Spalte III: obere Zeile Rohausbeute in %, untere Zeile Ausbeute an analysenreiner Verbindung in %.

Spalte IV: obere Zeile Farbe des reinen Reaktionsproduktes, bezeichnet mit folgenden Zahlen:

1 farblos 3 blassgrün 5 blass grünstichig-gelb 7 grünstichig-gelb 9 hellgelb
2 nahezu farblos 4 hellgrün 6 hell grünstichig-gelb 8 blassgelb 10 gelb

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 folgenden Zahlen bezeichnet:

1 Toluol 3 *o*-Dichlorbenzol 5 Hexan 7 Tetrachloräthylen
2 Xylol 4 Dimethylformamid 6 Dimethylsulfoxid 8 Ligroin

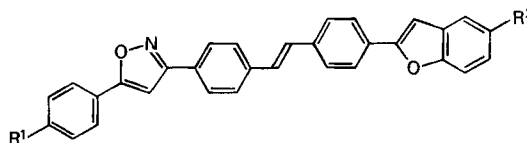
Spalte VI: Summenformel und Molekulargewicht.

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 I.

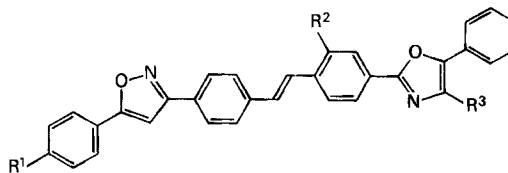
3-[4''-(5'''-R²-Benzofuran-2'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-(p-R¹-phenyl)isoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
1.1 G, p	H	H	27,3 20,5	6 N	305-306 3/4	C ₃₁ H ₂₁ NO ₂ (439,51)	365	7,10	437	0,74
1.2 G, p	H	CH ₃	34,2 21,0	4 N	337-338 4	C ₃₂ H ₂₃ NO ₂ (453,54)	368	7,45	444	0,75
1.3 G, p	H	CH ₃ O	33,0 22,4	6 N	347-348 4	C ₃₂ H ₂₃ NO ₃ (469,54)	370	7,50	448	0,78
1.4 G, p	CH ₃ O	H	42,7 38,5	6 N	297-298 3/4	C ₃₂ H ₂₃ NO ₃ (469,54)	366	7,60	436	0,66
1.5 G, p	CH ₃ O	C ₆ H ₅	56,3 20,0	6 N	355-356 3/4	C ₃₈ H ₂₇ NO ₃ (545,64)	368	7,90	437	0,76

Tabelle 2.

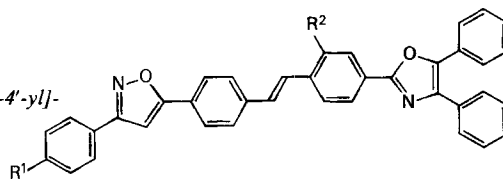
5-(p-*R*¹-Phenyl)-3-
[2''-*R*²-4''-(4'''-*R*³-5'''-phenyloxazol-
2'''-yl)stilben-4'-yl]isoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
2.1 D, <i>p</i>	H	H	H	65,5 54,7	6 K	235–236 2	C ₃₂ H ₂₂ N ₂ O ₂ (466,54)	368	6,70	443	0,75
2.2 D, <i>p</i>	H	H	C ₆ H ₅	72,0 60,0	6 N	238–239 1	C ₃₈ H ₂₆ N ₂ O ₂ (542,64)	367	6,35	459	0,74
2.3 A, <i>p</i>	H	Cl	C ₆ H ₅	97,1 91,9	7 N	245–246 1	C ₃₈ H ₂₅ ClN ₂ O ₂ (577,08)	367	5,50	475	0,68
2.4 D, <i>o</i>	Cl	H	H	52,0 36,0	6 N	311–312 3/4	C ₃₂ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (500,99)	367	7,02	448	0,66
2.5 D, <i>p</i>	CH ₃ O	H	H	74,6 66,5	6 N	241–242 2	C ₃₃ H ₂₄ N ₂ O ₃ (496,57)	367	7,10	445	0,67

Tabelle 3.

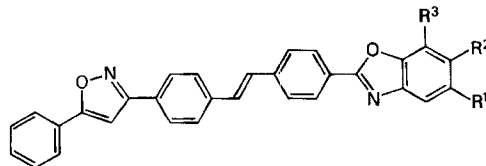
5-[2''-*R*²-4''-(4'''-5'''-Diphenyloxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]-
3-(p-*R*¹-phenyl)isoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
3.1 G, <i>o</i>	H	H	33,2 12,9	6 N	244–245 6/2	C ₃₈ H ₂₆ N ₂ O ₂ (542,64)	372	7,07	470	0,73
3.2 A, <i>o</i>	H	Cl	88,4 81,5	7 N	226–227 2	C ₃₈ H ₂₅ ClN ₂ O ₂ (577,08)	375	6,20	483	0,71
3.3 A, <i>o</i>	Cl	Cl	83,9 63,6	7 N	255–256 3/4	C ₃₈ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ (611,53)	375	6,32	486	0,68
3.4 A, <i>p</i>	CH ₃ O	Cl	86,8 56,3	7 N	237–238 2	C ₃₉ H ₂₇ ClN ₂ O ₃ (607,11)	373	6,36	483	0,69

Tabelle 4.

2-[4''-(5'''-Phenyloxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-*R*¹-6-*R*²-7-*R*³-benzoxazole



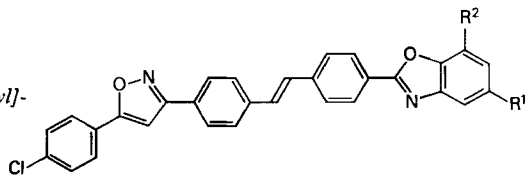
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
4.1 A, <i>p</i>	H	H	H	83,9 72,0	1 N	313–314 3/4	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (440,50)	360	7,70	393 414*	0,72

Tabelle 4. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
4.2 A, <i>p</i>	CH ₃	H	H	87,0 69,4	5 N	321-322 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	361	7,70	394 417*	0,76
4.3 A, <i>p</i>	H	CH ₃	H	84,4 75,6	5 N	317-318 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	362	7,70	396 419*	0,76
4.4 A, <i>p</i>	H	H	CH ₃	76,4 61,7	8 B	258-259 2	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	360 378	7,50 4,80	394 416*	0,77
4.5 A, <i>p</i>	CH ₃	CH ₃	H	89,5 68,4	7 N	329-330 3/4	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ (468,56)	365	7,60	400 423*	0,75
4.6 A, <i>p</i>	CH ₃	H	CH ₃	80,1 66,3	5 B	245-246 2	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ (468,56)	363	7,55	395 418*	0,74
4.7 A, <i>p</i>	CH ₃	H	<i>t</i> -Bu	82,4 57,7	1 B	253-254 2	C ₃₅ H ₃₀ N ₂ O ₂ (510,64)	364	7,00	396 419* 443	0,74
4.8 A, <i>p</i>	Pr	H	H	87,1 78,8	3 N	309-310 2	C ₃₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ (482,58)	361	7,80	395 418* 441	0,74
4.9 A, <i>p</i>	<i>t</i> -Bu	H	H	78,6 68,6	6 N	332-333 2	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ (496,61)	362	7,70	394 418*	0,72
4.10 A, <i>p</i>	<i>t</i> -Bu	H	CH ₃	83,3 76,5	3 B	280-281 2	C ₃₅ H ₃₀ N ₂ O ₂ (510,64)	363	7,70	396 419* 442	0,77
4.11 A, <i>p</i>	Cl	H	H	42,1 33,8	6 N	331-332 3/4	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	360	7,85	420	0,71
4.12 A, <i>p</i>	CH ₃ O	H	H	87,2 70,2	6 B	329-330 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ (470,53)	365	7,30	425	0,78
4.13 A, <i>p</i>	C ₆ H ₅	H	H	80,8 71,2	3 N	335-336 3/4	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	363	8,20	398 420*	0,72
4.14 A, <i>p</i>	H	C ₆ H ₅	H	77,5 52,0	4 B+N	306-307 3/4	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	368	8,15	409 432*	0,75
4.15 A, <i>p</i>	H	H	C ₆ H ₅	71,4 66,9	6 N	247-248 2	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	362 378	7,62 4,94	398 419*	0,65

Tabelle 5.

2-[4''-(5'''-(*p*-Chlorphenyl)isoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-7-R²-benzoxazole



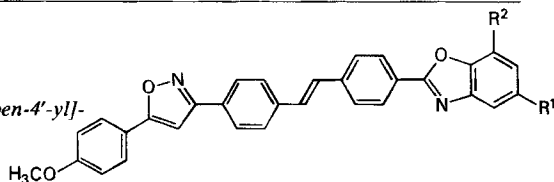
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
5.1 A, <i>o</i>	H	H	37,9 16,9	6 B	289-290 3/4	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	358 377	7,65 4,95	395 417*	0,76
5.2 A, <i>o</i>	CH ₃	H	90,2 67,6	3 B	290-291 3/4	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (488,97)	362 380	7,65 4,90	396 419* 443	0,76

Tabelle 5. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
5.3	CH ₃	CH ₃	77,7	6	315–316	C ₃₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₂	363	7,60	399	0,68
A, o			56,0	N	3/4	(503,00)	380	4,88	420*	
									445	
5.4	H	C ₆ H ₅	61,8	6	260–261	C ₃₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₂	362	7,78	398	0,66
A, o			50,9	N	2	(551,05)	378	5,04	419*	

Tabelle 6.

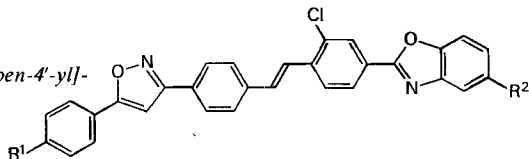
2-[4''-(5'''-(p-Methoxyphenyl)isoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-R¹-7-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
6.1	H	H	85,1	8	327–328	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	358	7,80	395	0,73
A, p			76,6	B	3/4	(470,53)	377	5,00	417*	
6.2	CH ₃	H	86,7	8	284–285	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	360	7,73	397	0,74
A, p			78,5	N	3/4	(484,56)	378	4,95	419*	
									442	
6.3	H	CH ₃	99,2	9	290–291	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	360	7,70	396	0,68
A, p			74,4	N	2	(484,56)	378	4,90	418*	
6.4	CH ₃	CH ₃	72,3	6	271–272	C ₃₃ H ₂₆ N ₂ O ₃	362	7,80	398	0,68
A, p			66,3	N	3/4	(498,58)	380	4,98	420*	
									444	
6.5	CH ₃ O	H	76,0	6	281–282	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	365	7,50	404	0,74
E, p			72,0	N	3/4	(500,55)			427*	
									448	
6.6	C ₆ H ₅	H	77,8	5	327–328	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O ₃	362	8,40	400	0,75
E, p			74,2	B	3/4	(546,63)	380	5,48	422*	
6.7	H	C ₆ H ₅	75,1	6	269–270	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O ₃	360	7,85	398	0,73
A, p			65,9	N	2	(546,63)	379	5,06	420*	

Tabelle 7.

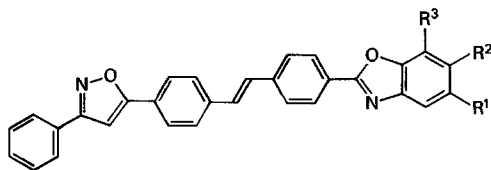
2-[2'-Chlor-4''-(5'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
7.1	H	H	67,4	7	228–229	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂	362	6,40	402	0,32
A, p			54,9	N	2	(474,95)			423*	
7.2	H	<i>t</i> -Bu	32,0	6	203–204	C ₃₄ H ₂₇ ClN ₂ O ₂	363	6,40	403	0,46
A, p			14,1	N	I	(531,06)			425*	
7.3	Cl	H	78,7	6	273–274	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	362	6,43	404	0,39
A, o			68,9	N	2 + 3/2	(509,39)			425*	

Tabelle 8.

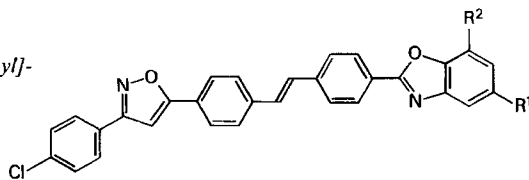
2-[4''-(3'''-Phenylisoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-6-R²-7-R³-benzoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
8.1 A, o	H	H	H	57,5 49,1	3 N	297-298 3/4	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (440,50)	367 385	8,20 5,35	401 424*	0,77
8.2 A, p	CH ₃	H	H	66,1 41,8	6 N	319-320 2	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	368 387	8,20 5,35	402 426* 450	0,74
8.3 A, p	H	CH ₃	H	46,3 37,5	7 B	318-319 3/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	368 387	8,32 5,42	404 428*	0,74
8.4 A, p	H	H	CH ₃	37,4 28,6	7 N	254-255 2	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (454,53)	367 386	8,15 5,30	401 424* 448	0,74
8.5 A, p	CH ₃	H	CH ₃	42,7 31,0	7 N	272-273 2	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ (468,56)	368 388	8,20 5,32	403 427* 450	0,73
8.6 A, o	CH ₃	H	<i>t</i> -Bu	47,1 43,1	5 N	262-263 2	C ₃₅ H ₃₀ N ₂ O ₂ (510,64)	368 387	8,15 5,30	404 428* 453	0,75
8.7 A, o	Pr	H	H	51,9 40,4	6 N	317-318 2	C ₃₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ (482,58)	367 386	8,12 5,31	404 428* 452	0,75
8.8 A, p	<i>i</i> -Pr	H	H	47,7 37,3	5 N	299-300 3/4	C ₃₃ H ₂₆ N ₂ O ₂ (482,58)	366 386	8,22 5,40	404 428* 452	0,75
8.9 A, p	<i>t</i> -Bu	H	H	48,4 40,3	6 N	335-336 2	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ (496,61)	368 387	8,35 5,45	403 427* 450	0,75
8.10 A, o	<i>t</i> -Bu	H	CH ₃	43,1 37,2	5 B	285-286 2	C ₃₅ H ₃₀ N ₂ O ₂ (510,64)	368 387	8,14 5,28	404 428* 452	0,75
8.11 A, p	Cl	H	H	50,6 47,5	5 N	280-281 3/4	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	368 387	8,30 5,54	406 428*	0,75
8.12 A, p	CH ₃ O	H	H	69,2 36,2	6 B	331-332 2/4	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ (470,53)	371	8,00	409 432* 454	0,74
8.13 A, p	C ₆ H ₅	H	H	73,6 54,3	6 N	324-325 3/4	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	370 388	8,70 5,70	404 429* 452	0,75
8.14 A, p	H	C ₆ H ₅	H	60,1 49,4	6 B	325-326 3/4	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	374	8,75	413 438* 462	0,77
8.15 A, o	H	H	C ₆ H ₅	63,0 48,4	7 N	265-266 2	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	367 386	8,08 5,30	404 428*	0,74

Tabelle 9.

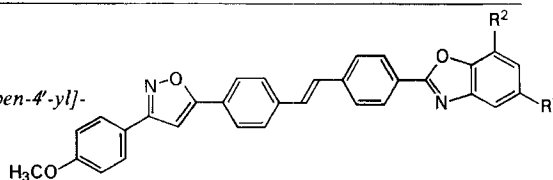
2-[4''-(3'''-(p-Chlorphenyl)isoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-7-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
9.1	H	H	57,0	9	284-285	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	367	7,80	402	0,76
A, o			50,6	B	3/4		384	5,10	425* 449	
9.2	CH ₃	H	56,4	6	233-234	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ (488,97)	367	8,40	404	0,76
A, o			38,9	B	3/4		386	5,50	428* 452	
9.3	CH ₃	CH ₃	61,6	7	256-257	C ₃₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ (503,00)	368	8,09	404	0,73
A, o			38,8	N	3/4		387	5,25	429* 453	
9.4	C ₆ H ₅	H	67,2	8	354-355	C ₃₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ (551,05)	370	8,71	406	0,74
A, o			43,5	N	3/4		389	5,76	430* 454	
9.5	H	C ₆ H ₅	61,7	6	257-258	C ₃₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₂ (551,05)	368	8,05	404	0,74
A, o			49,0	N	2		387	5,30	428*	

Tabelle 10.

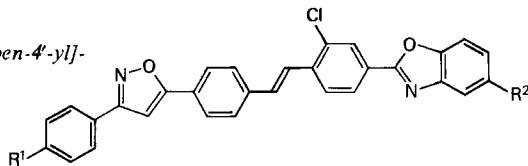
2-[4''-(3'''-(p-Methoxyphenyl)isoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-
5-R¹-7-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
10.1	H	H	65,1	5	334-335	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ (470,53)	366	8,21	403	0,74
A, p			61,7	B	3/4		385	5,40	426*	
10.2	CH ₃	H	68,2	5	343-344	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₃ (484,56)	368	8,25	404	0,75
A, p			62,0	N	3/4/2		387	5,58	428* 452	
10.3	H	CH ₃	49,6	8	245-246	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₃ (484,56)	365	8,90	403	0,75
A, p			43,6	B	2		385	5,80	426* 450	
10.4	CH ₃	CH ₃	60,2	6	310-311	C ₃₃ H ₂₆ N ₂ O ₃ (498,58)	369	8,30	404	0,74
A, p			54,2	N	2		388	5,40	429* 452	
10.5	CH ₃ O	H	76,0	6	342-343	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ (500,55)	370	8,15	409	0,74
A, p			59,0	N	3/4				434*	
10.6	C ₆ H ₅	H	76,9	6	352-353	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O ₃ (546,63)	369	8,93	407	0,73
A, p			30,2	N	3/4		389	5,90	430* 454	
10.7	H	C ₆ H ₅	62,3	6	249-250	C ₃₇ H ₂₆ N ₂ O ₃ (546,63)	366	8,36	404	0,75
A, p			42,1	N	2		387	5,50	428*	

Tabelle 11.

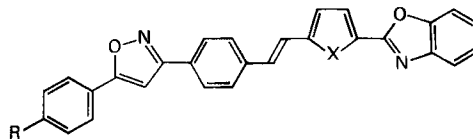
2-[2'-Chlor-4''-(3'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-5-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
11.1	H	H	90,7	7	244–245	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (474,95)	369	6,80	412	0,48
A, p			78,1	N	2 + 3/2				434*	
11.2	H	<i>t</i> -Bu	49,9	6	193–193,5	C ₃₄ H ₂₇ ClN ₂ O ₂ (531,06)	370	6,95	412	0,55
A, o			47,1	N	2				435*	
11.3	Cl	H	87,4	9	265–266	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ (509,39)	369	6,80	411	0,51
A, o			47,2	N	2 + 3/2				434*	
11.4	Cl	<i>t</i> -Bu	61,9	6	295–296	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ (565,50)	369	7,15	412	0,56
A, o			50,2	N	2				435*	
11.5	CH ₃ O	H	67,5	9	237–238	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₃ (504,97)	368	6,40	435	0,47
A, p			64,5	N	2					
11.6	CH ₃ O	<i>t</i> -Bu	67,7	6	251–252	C ₃₅ H ₂₉ ClN ₂ O ₃ (561,08)	370	6,70	413	0,54
A, p			59,7	N	2				436*	

Tabelle 12.

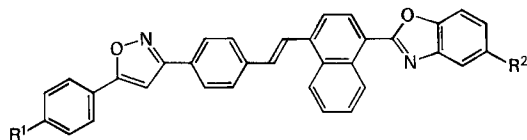
2-[5'-[4''-(5'''-(p-R-Phenyl)isoxazol-3'''-yl)styr-a-yl]-2'-thienyl(bzw. furyl)benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	X	R					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
12.1	O	H	58,1	6	233–234	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ (430,46)	381	5,80	420	0,72
A, p			51,2	N	2				445*	
12.2	O	CH ₃ O	26,1	10	232–233	C ₂₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ (460,49)	382	5,60	420	0,73
A, p			21,7	N	1		403	3,65	445*	
12.3	S	H	67,3	7	237–238	C ₂₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (446,52)	392	6,14	433	0,37
A, p			51,6	N	2				459*	

Tabelle 13.

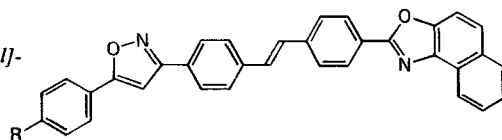
2-[4'-[4''-(5'''-(p-R¹-Phenyl)isoxazol-3'''-yl)styr-a-yl]naphth-1'-yl]-5-R²-benzoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
13.1	H	H	71,8	7	218–219	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ (490,56)	380	4,69	446	0,71
A, p			55,9	N	2				472*	
13.2	H	CH ₃	83,3	10	218–219	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₂ (504,59)	382	4,75	447	0,74
A, p			58,3	N	2				473*	
13.3	CH ₃ O	H	81,1	7	234–235	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₃ (520,59)	380	4,79	447	0,71
A, p			66,9	N	2				472*	

Tabelle 14.

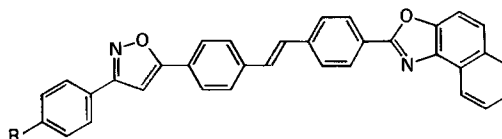
2-[4''-(5'''-(p-R-Phenyl)isoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
naphth[1,2-d]oxazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
14.1	H	78,8	6	217-218	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	322	2,78	443	0,76
B, p		60,0	N	2	(490,56)	375	7,30		
14.2	Cl	80,6	7	316-317	C ₃₄ H ₂₁ ClN ₂ O ₂	322	2,88	444	0,75
B, o		64,6	B	3/4	(525,01)	375	7,40		
14.3	CH ₃ O	87,7	6	293-294	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₃	322	3,18	442	0,72
B, p		73,1	N	3/4	(520,59)	376	7,52		

Tabelle 15.

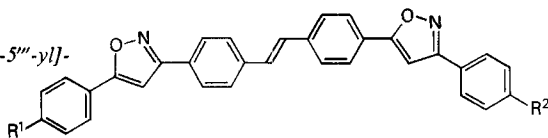
2-[4''-(3'''-(p-R-Phenyl)isoxazol-5'''-yl)stilben-
4'-yl]naphth[1,2-d]oxazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
15.1	H	44,9	7	275-276	C ₃₄ H ₂₂ N ₂ O ₂	326	2,40	449	0,75
B, p		30,6	N	3/2	(490,56)	380	8,00		
15.2	Cl	61,6	7	291-292	C ₃₄ H ₂₁ ClN ₂ O ₂	325	2,58	450	0,76
B, o		34,2	N	3/4	(525,01)	380	8,16		
15.3	CH ₃ O	62,3	7	310-311	C ₃₅ H ₂₄ N ₂ O ₃	325	2,46	447	0,75
B, p		40,0	N	3/4	(520,59)	379	7,96		

Tabelle 16.

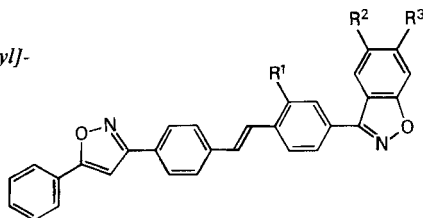
5-(p-R¹-Phenyl)-3-{4''-[3'''-(p-R²-phenyl)isoxazol-5'''-yl]-
stilben-4'-yl}isoxazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
16.1	H	H	79,4	2	297-298	C ₃₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	350	6,89	384	0,72
F, p			19,3	N	3/4	(466,54)			405*	
16.2	H	Cl	80,0	8	319-320	C ₃₂ H ₂₁ ClN ₂ O ₂	351	6,45	384	0,72
F, p			17,0	B	3/4	(500,99)			405*	
16.3	H	CH ₃ O	59,5	1	336-337	C ₃₃ H ₂₄ N ₂ O ₃	351	7,40	384	0,71
F, p			44,4	N	3/4	(496,57)			404*	
16.4	H	C ₆ H ₅	83,0	8	353-354	C ₃₈ H ₂₆ N ₂ O ₂	350	7,60	384	0,71
F, p			16,6	N	3/4	(542,64)			405*	
16.5	CH ₃ O	H	78,6	2	344-345	C ₃₃ H ₂₄ N ₂ O ₃	350	7,30	385	0,72
F, p			68,5	N	3/4	(496,57)	368	4,68	406*	
16.6	CH ₃ O	CH ₃ O	84,5	8	354-355	C ₃₄ H ₂₆ N ₂ O ₄	352	7,72	385	0,69
F, p			17,1	B	3/4	(526,59)	368	5,04	407*	

Tabelle 17.

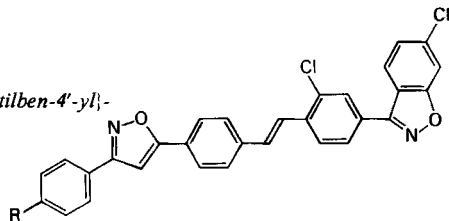
5-*R*²-6-*R*³-3-[2'-*R*¹-4''-(5'''-Phenylisoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-
1,2-benzisoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
17.1	H	H	H	22,7	1	240–241	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂	340	6,20	380	0,68
H, <i>p</i>				14,8	N	2	(440,50)			397*	
17.2	H	CH ₃	H	35,2	8	204–205	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₂	342	6,02	379	0,68
H, <i>p</i>				28,6	N	2	(454,53)			397*	
17.3	H	H	Cl	19,0	1	303–304	C ₃₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₂	342	6,30	400	0,67
H, <i>p</i>				15,2	N	3/4	(474,95)				
17.4	Cl	H	Cl	92,3	5	282–283	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	340	5,10	409	0,26
B, <i>p</i>				78,6	N	3/4	(509,39)				

Tabelle 18.

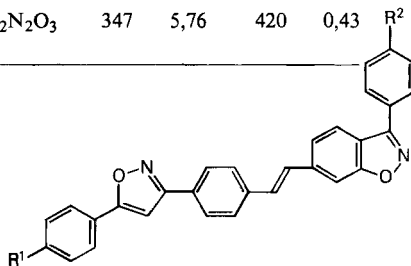
6-Chlor-3-{2'-chlor-4''-[3'''-(*p*-*R*-phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl}-
1,2-benzisoxazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R							λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
18.1	H		68,8	5	276–277		C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	353	5,75	418	0,45
B, <i>o</i>			55,0	N	3/4		(509,39)				
18.2	Cl		73,5	6	312–313		C ₃₀ H ₁₇ Cl ₃ N ₂ O ₂	351	5,89	418	0,46
B, <i>o</i>			60,9	N	3/4		(543,84)				
18.3	CH ₃ O		78,1	6	278–279		C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₃	347	5,76	420	0,43
B, <i>p</i>			65,1	N	3/4		(539,42)				

Tabelle 19.

3-(*p*-*R*²-Phenyl)-6-{4'-[5''-(*p*-*R*¹-phenyl)isoxazol-3''-yl]styr-α-yl}-
1,2-benzisoxazole



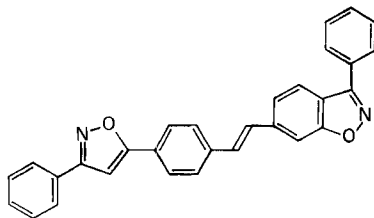
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
19.1	H	H	60,2	1	275–276	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂	337	5,85	394	0,51
C, <i>p</i>			56,8	B	3/4	(440,50)				
19.2	H	CH ₃ O	64,9	2	292–293	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃	338	6,08	395	0,52
E, <i>p</i>			60,6	N	3/2	(470,53)				

Tabelle 19. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
19.3 J, p	H	C ₆ H ₅	62,0 58,1	1 B	255–256 3/4/2	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (516,60)	339	6,44	396	0,58
19.4 E, p	CH ₃ O	H	80,5 58,1	2 N	306–307 2	C ₃₁ H ₂₂ N ₂ O ₃ (470,53)	337	6,22	396	0,51

Tabelle 20.

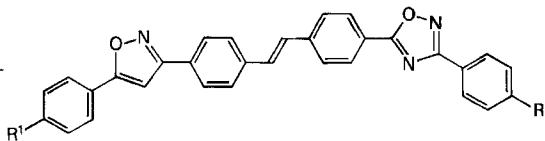
3-Phenyl-6-[4'-(3''-phenylisoxazol-5''-yl)styr- α -yl]-
1,2-benzisoxazol



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
20.1 C, o			18,2 8,0	1 B	250–251 4	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (440,50)	348	6,25	400	0,68

Tabelle 21.

3-(p-R²-Phenyl)-5-{4'''-[5'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-
3'''-yl]stilben-4'-yl}-1,2,4-oxadiazole



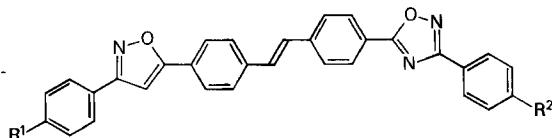
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
21.1 A, p	H	H	82,4 66,4	6 N	294–295 2	C ₃₁ H ₂₁ N ₃ O ₂ (467,53)	349	6,50	416	0,48
21.2 A, p	H	<i>t</i> -Bu	83,6 63,3	5 N	342–343 2	C ₃₅ H ₂₉ N ₃ O ₂ (523,64)	350	6,75	413	0,48
21.3 A, p	H	Cl	69,7 52,0	2 N	282–283 3/4	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	350	6,70	419	0,52
21.4 A, p	H	CH ₃ O	84,5 68,4	6 B	313–314 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	350	6,75	412	0,54
21.5 A, p	H	C ₆ H ₅	79,6 66,3	9 B	326–327 3/4	C ₃₇ H ₂₅ N ₃ O ₂ (543,63)	350	7,10	416	0,51
21.6 A, o	Cl	H	98,0 88,0	6 N	242–243 3/4	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	348	6,75	416	0,46
21.7 A, o	Cl	Cl	80,2 63,4	1 N	262–263 3/4	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ (536,42)	349	6,81	419	0,49
21.8 A, o	Cl	CH ₃ O	81,1 67,9	8 N	250–251 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	348	6,91	414	0,49
21.9 A, p	CH ₃ O	H	90,7 84,7	1 N	344–345 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	350	6,86	418	0,46

Tabelle 21. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
21.10 A, <i>p</i>	CH ₃ O	Cl	62,3 56,6	2 N	347–348 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	349	6,90	420	0,45
21.11 A, <i>p</i>	CH ₃ O	CH ₃ O	91,3 72,2	1 N	298–299 3/4	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₄ (527,58)	348	6,95	416	0,48

Tabelle 22.

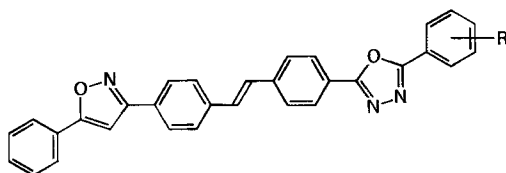
3-(*p*-R²-Phenyl)-5-[4''-[3'''-(*p*-R¹-phenyl)isoxazol-5''-yl]stilben-4'-yl]-1,2,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
22.1 A, <i>o</i>	H	H	81,4 49,3	7 N	240–241 1	C ₃₁ H ₂₁ N ₃ O ₂ (467,53)	359	6,80	423	0,62
22.2 A, <i>o</i>	H	<i>t</i> -Bu	80,0 50,1	6 N	263–264 1	C ₃₅ H ₂₉ N ₃ O ₂ (523,64)	357	7,00	422	0,57
22.3 A, <i>o</i>	H	Cl	74,3 45,0	10 N	245–246 2	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	358	7,00	425	0,63
22.4 A, <i>o</i>	H	CH ₃ O	77,5 42,3	9 N	296–297 2	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	358	7,10	420	0,61
22.5 A, <i>o</i>	H	C ₆ H ₅	81,4 60,4	9 N	311–312 3/4	C ₃₇ H ₂₅ N ₃ O ₂ (543,63)	357	7,50	424	0,61
22.6 A, <i>o</i>	Cl	H	72,0 50,0	6 N	239–240 3/4	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	357	7,28	423	0,67
22.7 A, <i>p</i>	CH ₃ O	H	74,4 48,4	9 N	310–311 2 + 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	358	6,71	424	0,51

Tabelle 23.

2-(*x*-R-Phenyl)-5-[4''-(5'''-phenylisoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-1,3,4-oxadiazole



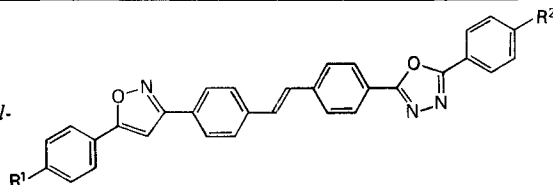
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
23.1 A, <i>p</i>	H	83,5 68,5	6 N	284–285 3/4	C ₃₁ H ₂₁ N ₃ O ₂ (467,53)	353	7,20	409	0,70
23.2 A, <i>p</i>	<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	85,5 68,6	5 N	315–316 3/4	C ₃₅ H ₂₉ N ₃ O ₂ (523,64)	354	7,45	389 409*	0,67
23.3 A, <i>p</i>	<i>p</i> -Cl	80,0 65,0	2 B	307–308 3/4	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	354	7,46	412	0,70
23.4 A, <i>p</i>	<i>o</i> -CH ₃ O	48,3 44,3	8 N	216–217 2	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	353	6,95	389 409*	0,74

Tabelle 23. (Fortsetzung)

I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
23.5	<i>m</i> -CH ₃ O	90,1	5	222-223	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃	355	7,25	390	0,71
A, <i>p</i>		84,7	N	3/4	(497,55)			409*	
23.6	<i>p</i> -CH ₃ O	84,7	6	295-296	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃	357	7,45	390	0,75
A, <i>p</i>		60,5	N	3/4	(497,55)			412*	
23.7	<i>p</i> -C ₆ H ₅	90.2	5	290-291	C ₃₇ H ₂₅ N ₃ O ₂	357	8,10	394	0,73
A, <i>p</i>		71,8	B	3/4	(543,63)			414*	

Tabelle 24.

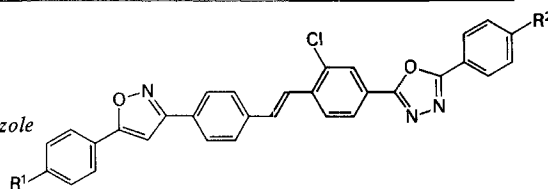
2-(*p*-R²-Phenyl)-5-[4''-[5'''-(*p*-R¹-phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl]-1,3,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
24.1	Cl	H	71,8	6	287-288	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂	353	7,32	390	0,67
A, <i>o</i>			56,0	N	3/4	(501,97)			410*	
24.2	Cl	Cl	78,3	3	315-316	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂	353	8,01	413	0,68
A, <i>o</i>			59,7	N	3/4	(536,42)				
24.3	Cl	CH ₃ O	71,7	3	337-338	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃	356	7,58	392	0,70
A, <i>o</i>			52,8	N	3/4	(532,00)			412*	
24.4	CH ₃ O	H	96,8	3	295-296	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃	352	7,40	392	0,69
A, <i>p</i>			56,5	N	3/4	(497,55)			411*	
24.5	CH ₃ O	Cl	84,9	8	350-351	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃	353	7,72	414	0,72
A, <i>p</i>			75,5	N	3/4	(532,00)				
24.6	CH ₃ O	CH ₃ O	93,2	8	297-298	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₄	355	7,72	392	0,71
A, <i>p</i>			77,9	N	3/4	(527,58)			414*	

Tabelle 25.

2-{2'-Chlor-4''-[5'''-(*p*-R¹-phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl}-5-(*p*-R²-phenyl)-1,3,4-oxadiazole



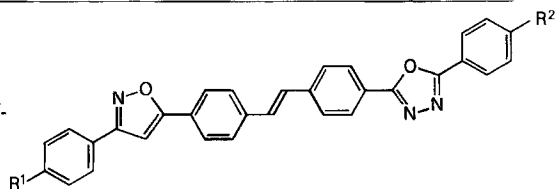
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
25.1	H	H	69,9	6	275-276	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂	354	5,95	417	0,27
A, <i>p</i>			53,9	K	3/4/2	(501,97)				
25.2	H	Cl	63,4	6	285-286	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂	355	6,10	420	0,32
A, <i>p</i>			37,3	N	4	(536,42)				
25.3	H	CH ₃ O	77,1	6	262-263	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃	358	6,30	400	0,47
A, <i>p</i>			65,8	N	3/4	(532,00)			422*	
25.4	H	C ₆ H ₅	70,9	8	233-234	C ₃₇ H ₂₄ ClN ₃ O ₂	358	6,90	401	0,44
A, <i>p</i>			45,0	N	4	(578,07)			423*	

Tabelle 25. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
25.5 A, o	Cl	H	85,8 63,4	6 K	294–295 3/4	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ (536,42)	355	5,82	419	0,29
25.6 A, p	CH ₃ O	H	67,9 43,4	7 N	245–246 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	355	6,20	421	0,27

Tabelle 26.

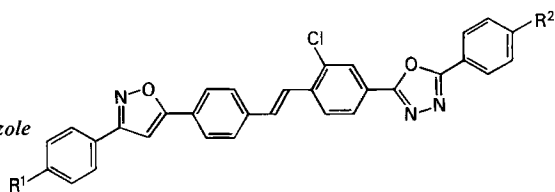
2-(p-R²-Phenyl)-5-{4''-[3'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl}-1,3,4-oxadiazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
26.1 A, o	H	H	26,8 22,5	6 N	272–273 3/4	C ₃₁ H ₂₁ N ₃ O ₂ (467,53)	360 378	7,70 5,10	396 418*	0,76
26.2 A, o	H	<i>t</i> -Bu	49,7 41,1	6 N	319–320 3/4	C ₃₅ H ₂₉ N ₃ O ₂ (523,64)	362	7,80	398 420*	0,78
26.3 A, o	H	Cl	52,9 40,9	8 N	292–293 3/4	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	360	7,82	400 422*	0,78
26.4 A, o	H	CH ₃ O	55,3 38,2	8 N	288–289 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	363	8,05	400 422*	0,80
26.5 A, p	CH ₃ O	H	69,7 54,3	9 N	314–315 3/4	C ₃₂ H ₂₃ N ₃ O ₃ (497,55)	359	7,67	398 419*	0,71
26.6 A, p	CH ₃ O	CH ₃ O	56,9 41,7	9 N	327–328 3/4	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₄ (527,58)	361	7,70	399 421*	0,73

Tabelle 27.

2-{2'-Chlor-4''-[3'''-(p-R¹-phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl}-5-(p-R²-phenyl)-1,3,4-oxadiazole



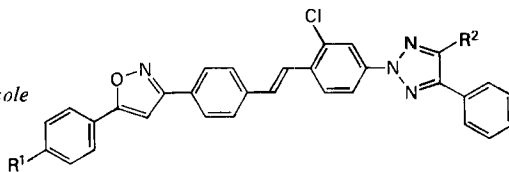
I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
27.1 B, o	H	H	74,9 62,9	7 K	262–263 4/2	C ₃₁ H ₂₀ ClN ₃ O ₂ (501,97)	363	6,15	426	0,51
27.2 B, o	H	Cl	95,4 85,8	6 N	279–280 3/4	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ (536,42)	363	6,65	429	0,45
27.3 B, o	H	CH ₃ O	90,4 77,2	6 N	255–256 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	365	6,85	407 429*	0,52
27.4 B, o	H	C ₆ H ₅	82,2 72,7	3 N	267–268 3/4	C ₃₇ H ₂₄ ClN ₃ O ₂ (578,07)	365	7,40	430	0,52
27.5 B, o	Cl	H	80,2 65,3	10 N	289–290 3/4	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ (536,42)	362	6,54	427	0,49

Tabelle 27. (Fortsetzung)

I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
27.6 B, <i>p</i>	CH ₃ O	H	45,1 27,3	10 N	253-254 3/4	C ₃₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₃ (532,00)	362	6,40	429	0,41
27.7 B, <i>p</i>	CH ₃ O	CH ₃ O	71,2 59,8	7 N	261-262 3/4	C ₃₃ H ₂₄ ClN ₃ O ₄ (562,03)	362	6,70	410 430*	0,51

Tabelle 28.

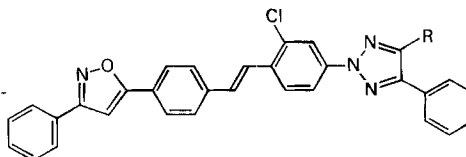
2-[2'-Chlor-4''-[5'''-(*p*-R¹-phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl]-4-phenyl-5-R²-2H-1,2,3-triazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
28.1 J, <i>p</i>	H	H	79,6 54,6	9 N	208-209 1	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	355	6,15	392 414*	0,71
28.2 J, <i>p</i>	H	Cl	86,4 74,0	5 N	212-213 2	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (535,43)	353	6,40	394 416*	0,68
28.3 J, <i>p</i>	H	C ₆ H ₅	66,7 60,7	8 N	240-241 2	C ₃₇ H ₂₅ ClN ₄ O (577,09)	358	6,90	396 419*	0,67
28.4 J, <i>o</i>	Cl	H	57,9 41,2	9 N	238-239 3/4	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (535,43)	355	6,45	394 415*	0,64
28.5 J, <i>o</i>	Cl	Cl	77,5 63,4	9 N	236-237 2 + 3/2	C ₃₁ H ₁₉ Cl ₃ N ₄ O (569,88)	355	6,40	396 418*	0,62
28.6 J, <i>p</i>	CH ₃ O	Cl	60,3 42,5	6 N	227-228 2	C ₃₂ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₂ (565,46)	355	6,59	396 418*	0,67

Tabelle 29.

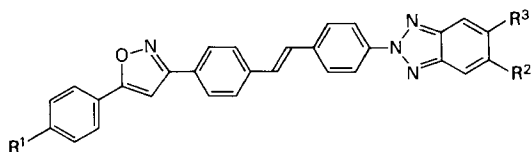
2-[2'-Chlor-4''-(3'''-phenylisoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-4-phenyl-5-R-2H-1,2,3-triazole



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
29.1 K, <i>o</i>	H	13,6 6,8	6 N	227-228 2	C ₃₁ H ₂₁ ClN ₄ O (500,99)	360	5,80	403 425*	0,71
29.2 K, <i>o</i>	Cl	26,2 16,8	7 N	204-205 2	C ₃₁ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (535,43)	362	6,74	403 426*	0,71
29.3 K, <i>o</i>	C ₆ H ₅	12,2 7,6	3 N	231-232 1	C ₃₇ H ₂₅ ClN ₄ O (577,09)	365	7,00	407 430*	0,69

Tabelle 30.

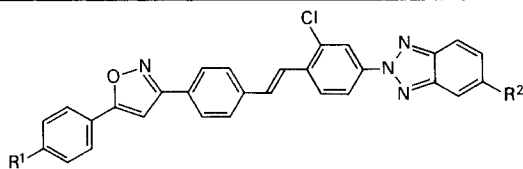
5-*R*²-6-*R*³-2-{4''-[5'''-(*p*-*R*¹-Phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl}-2H-benzotriazole



I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
30.1 G, <i>p</i>	H	H	H	69,3 53,4	6 N	305–306 3/4	C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,51)	360	6,80	442	0,72
30.2 G, <i>p</i>	H	CH ₃ O	H	48,9 35,1	6 N	303–304 3/4/2	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ (470,53)	368	7,18	429	0,76
30.3 G, <i>p</i>	H	CH ₃ O	CH ₃ O	30,0 24,0	6 N	290–291 3/4	C ₃₁ H ₂₄ N ₄ O ₃ (500,56)	370	8,30	406 428*	0,71
30.4 G, <i>p</i>	CH ₃ O	H	H	68,1 53,2	5 B	279–280 3/4	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ (470,53)	360	7,11	446	0,75
30.5 G, <i>p</i>	CH ₃ O	CH ₃ O	H	56,0 46,0	6 B	242–243 3/4	C ₃₁ H ₂₄ N ₄ O ₃ (500,56)	367	7,26	429	0,72
30.6 G, <i>p</i>	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	34,9 29,2	6 N	225–226 3/4	C ₃₂ H ₂₆ N ₄ O ₄ (530,58)	369	7,81	406 429*	0,72

Tabelle 31.

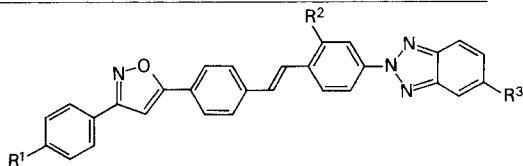
5-*R*²-2-{2'-Chlor-4''-[5'''-(*p*-*R*¹-phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl}-2H-benzotriazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
31.1 A, <i>p</i>	H	H	92,8 87,8	7 N	234–235 2	C ₂₉ H ₁₉ ClN ₄ O (474,95)	358	6,20	440	0,63
31.2 A, <i>p</i>	H	CH ₃ O	91,3 82,3	6 N	222–223 2	C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ (504,98)	368	6,59	410 431*	0,65
31.3 A, <i>o</i>	Cl	H	96,3 88,6	5 N	280–281 3/4	C ₂₉ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O (509,40)	358	6,30	441	0,65
31.4 A, <i>p</i>	CH ₃ O	H	95,2 83,3	3 N	255–256 3/4	C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ (504,98)	357	6,30	446	0,66
31.5 A, <i>p</i>	CH ₃ O	CH ₃ O	84,3 71,2	7 N	224–225 3/2	C ₃₁ H ₂₃ ClN ₄ O ₃ (535,00)	368	6,75	411 432*	0,64

Tabelle 32.

5-*R*³-2-{2'-*R*²-4''-[3'''-(*p*-*R*¹-Phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl}-2H-benzotriazole



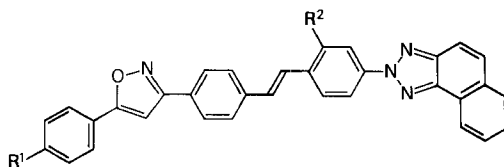
I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	ε · 10 ⁻⁴	λ	φ
32.1 G, <i>p</i>	H	H	H	27,3 18,2	9 N	303–304 3/4/2	C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O (440,51)	368	7,12	442	0,73

Tabelle 32. (Fortsetzung)

I	II			III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²	R ³					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
32.2 G, <i>p</i>	H	H	CH ₃ O	11,7 5,3	6 N	305–306 3/4/2	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ * ^a (470,53)	373	7,64	412 434*	0,72
32.3 A, <i>o</i>	H	Cl	H	79,5 73,8	10 N	244–245 2	C ₂₉ H ₁₉ ClN ₄ O (474,95)	367	6,75	442	0,67
32.4 A, <i>o</i>	H	Cl	CH ₃ O	71,4 63,5	6 N	228–229 1	C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ (504,98)	374	7,22	414 437*	0,69
32.5 A, <i>p</i>	Cl	Cl	H	75,3 50,2	6 N	267–268 3/2	C ₂₉ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O (509,40)	366	6,80	443	0,65
32.6 A, <i>p</i>	CH ₃ O	Cl	H	89,5 81,3	9 N	249–250 3/2	C ₃₀ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ (504,98)	365	6,80	445	0,65

Tabelle 33.

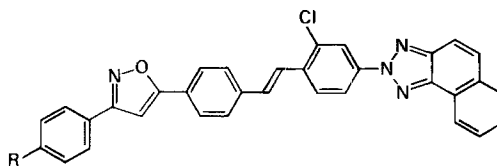
2-{2'-R²-4''-[5'''-(*p*-R¹-Phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl}-2H-naphtho[1,2-d]triazole



I	II		III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R ¹	R ²					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
33.1 G, <i>p</i>	H	H	40,0 27,9	6 N + B	249–250 4/2	C ₃₃ H ₂₂ N ₄ O (490,57)	324 372	3,02 7,28	432	0,74
33.2 A, <i>p</i>	H	Cl	84,6 65,3	7 N	246–247 2	C ₃₃ H ₂₁ ClN ₄ O (525,01)	324 374	2,68 6,80	412 434*	0,66
33.3 A, <i>o</i>	Cl	Cl	94,7 80,4	7 N	291–292 3/4	C ₃₃ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O (559,46)	324 373	2,98 6,98	411 434*	0,70
33.4 G, <i>p</i>	CH ₃ O	H	39,4 26,9	7 N	257–258 4/2	C ₃₄ H ₂₄ N ₄ O ₂ (520,59)	323 370	3,42 7,44	432	0,74
33.5 A, <i>p</i>	CH ₃ O	Cl	93,9 69,3	6 N	236–237 2	C ₃₄ H ₂₃ ClN ₄ O ₂ (555,04)	323 373	3,25 7,02	412 435*	0,68

Tabelle 34.

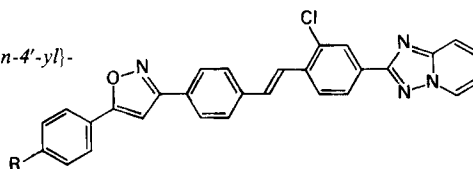
2-{2'-Chlor-4''-[3'''-(*p*-R-phenyl)isoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl}-2H-naphtho[1,2-d]triazole



I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII	
	R					λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
34.1	H	58,9	7	225–226	C ₃₃ H ₂₁ ClN ₄ O	331	2,91	416	0,68
A, p		41,4	N	1	(525,01)	378	7,44	440*	
34.2	Cl	78,6	7	282–283	C ₃₃ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O	331	2,95	416	0,68
A, o		57,9	N	3/4	(559,46)	378	7,35	440*	
34.3	CH ₃ O	76,9	7	234–235	C ₃₄ H ₂₃ ClN ₄ O ₂	330	3,00	417	0,67
A, p		54,2	N	1	(555,04)	378	7,60	441*	

Tabelle 35.

2-[2'-Chlor-4'-[5'''-(p-R-phenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl]-8H-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyridine



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
35.1 A, p	H	86,5	2	274–275	$C_{29}H_{19}ClN_4O$ (474,95)	337	5,85	384	0,42
		54,9	N	3/4		349	5,90	405*	
35.2 A, o	Cl	84,3	2	332–333	$C_{29}H_{18}Cl_2N_4O$ (509,40)	337	6,01	385	0,43
		35,3	N	3/4		350	6,10	407*	
35.3 A, p	CH_3O	87,8	2	290–291	$C_{30}H_{21}ClN_4O_2$ (504,98)	337	6,21	385	0,41
		56,5	N	3/4		350	6,24	406*	

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Die Smp. (nicht korrigiert) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die Absorptionsspektren wurden auf einem Cary-Recording-Spektrophotometer, Modell 118 C, in Dimethylformamid (Lösungen unter Ausschluss von Licht hergestellt), die Fluoreszenzspektren auf einem Hitachi-Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell MPF-2A, bei einem Messwinkel von 90° und einer spektralen Bandbreite von 4,0 nm mit $5 \cdot 10^{-6}M$ Lösungen in Dimethylformamid (Schichtdicke 1 cm) aufgenommen. Angeregt wurde bei 365,0 nm.

Alle basenkatalysierten Reaktionen wurden unter Stickstoff ausgeführt; als Lösungsmittel diente Dimethylformamid (DMF) «zur Synthese» von Merck; das feinpulverisierte Kaliumhydroxid hatte einen Wassergehalt von etwa 10%. Zur Reinigung der Produkte wurde als Bleicherde Tonsil optimum NFF und als Aktivkohle Norit eingesetzt.

Für die mit UV.-Licht eingeleiteten Reaktionen (s. Vorschrift K) 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 1–35 aufgeführten Verbindungen wurden für 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- bzw. Stilbenyl-Derivate. – Mit den Herstellungsvorschriften A–K werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften hergestellten Verbindungen s. Tabellen 1–35. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Schwer lösliche Ausgangsprodukte wurden vorgängig der Basen-Zugabe zunächst durch Erwärmen in DMF gelöst und danach auf RT. abgekühlt. Die Rohprodukte wurden 2- bis 3mal umkristallisiert.

Vorschrift A. 2-[2'-Chlor-4'-[3'''-phenylisoxazol-5'''-yl]stilben-4'-yl]benzoxazol (11.1). In 80 ml DMF werden 2,44 g (0,01 mol) 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)benzoxazol [6], 3,59 g (0,01 mol) Schiff'sche Base Z 13 (aus 5-(p-Formylphenyl)-3-phenylisoxazol und p-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver verrührt und im Verlaufe von 15 Min. auf 40° erwärmt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei von gelb über rotbraun nach dunkelbraun. Nach 1 Std. Rühren bei 40–45° werden 400 ml

Methanol zugegeben und auf -10° gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit Methanol mehrmals gewaschen und getrocknet: 4,3 g (90,7%) **11.1** als hellgelbes Pulver vom Smp. 238–239°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol/*o*-Dichlorbenzol 7:1 (Bleicherde) und danach aus Xylol: 3,7 g (78,1%) grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 244–245°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 11*.

$C_{30}H_{19}ClN_2O_2$ (474,95) Ber. C 75,87 H 4,03 N 5,90% Gef. C 76,16 H 4,09 N 5,89%

Vorschrift B. 5-(*p*-Chlorphenyl)-2-[2'-chlor-4''-(3'''-phenylisoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-1,3,4-oxadiazol (**27.2**). Nach *Vorschrift A* werden in 80 ml DMF 3,05 g (0,01 mol) 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-5-(*p*-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazol [3], 3,59 g (0,01 mol) *Schiffsche Base Z 12* (aus 5-(*p*-Formylphenyl)-3-phenylisoxazol und *o*-Chloranilin) und 3,75 g (ca. 0,06 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 5,1 g (95,1%) **27.2** als oranges Pulver vom Smp. 276–277°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 4,6 g (85,8%) helle, grünstichig-gelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 279–280°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 27*.

$C_{31}H_{19}Cl_2N_3O_2$ (536,42) Ber. C 69,41 H 3,57 N 7,83% Gef. C 69,54 H 3,72 N 7,91%

Vorschrift C. 3-Phenyl-6-[4'-(5''-phenylisoxazol-3''-yl)styr-a-yl]-1,2-benzisoxazol (**19.1**). Nach *Vorschrift A* werden in 80 ml DMF 2,09 g (0,01 mol) 6-Methyl-3-phenyl-1,2-benzisoxazol [1], 3,59 g (0,01 mol) *Schiffsche Base Z 3* (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-phenylisoxazol und *p*-Chloranilin) und 5,0 g (ca. 0,08 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 2,65 g (60,2%) **19.1** als hellbeige, verfilzte Nadelchen vom Smp. 275–276°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 2,5 g (56,8%) farblose, glänzende Blättchen; Smp. unverändert. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 19*.

$C_{30}H_{20}N_2O_2$ (440,50) Ber. C 81,80 H 4,58 N 6,36% Gef. C 81,83 H 4,43 N 6,41%

Vorschrift D. 5-(*p*-Methoxyphenyl)-3-[4''-(5'''-phenyloxazol-2'''-yl)stilben-4'-yl]isoxazol (**2.5**). In 80 ml DMF werden 1,18 g (0,005 mol) 5-Phenyl-3-(*p*-tolyl)oxazol [2], 1,94 g (0,005 mol) *Schiffsche Base Z 9* (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol und *p*-Chloranilin) und 1,25 g (ca. 0,02 mol) Kaliumhydroxidpulver verrührt und im Verlaufe von 15 Min. auf 60° erwärmt. Nach 1 Std. Rühren bei 60–65° wird analog *Vorschrift A* aufgearbeitet: 1,85 g (74,6%) **2.5** als gelbes Pulver vom Smp. 239–240°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 1,65 g (66,5%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 241–242°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 2*.

$C_{33}H_{24}N_2O_3$ (496,57) Ber. C 79,82 H 4,87 N 5,64% Gef. C 79,88 H 4,78 N 5,65%

Vorschrift E. 2-[4''-(5'''-(*p*-Methoxyphenyl)isoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-phenylbenzoxazol (**6.6**). Nach *Vorschrift D* werden in 80 ml DMF 2,85 g (0,01 mol) 5-Phenyl-2-(*p*-tolyl)benzoxazol [2], 3,89 g (0,01 mol) *Schiffsche Base Z 9* (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol und *p*-Chloranilin) und 3,75 g (ca. 0,06 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 4,25 g (77,8%) **6.6** als blassgelbes Pulver vom Smp. über 300°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 4,05 g (74,2%) blass grünstichig-gelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 327–328°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 6*.

$C_{37}H_{26}N_2O_3$ (546,63) Ber. C 81,30 H 4,79 N 5,12% Gef. C 81,33 H 4,88 N 5,10%

Vorschrift F. 5-(*p*-Methoxyphenyl)-3-[4''-(3'''-phenylisoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]isoxazol (**16.5**). Nach *Vorschrift D* werden in 80 ml DMF 1,18 g (0,005 mol) 3-Phenyl-5-(*p*-tolyl)isoxazol [2], 1,94 g (0,005 mol) *Schiffsche Base Z 9* (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol und *p*-Chloranilin) und 2,5 g (ca. 0,04 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 1,95 g (78,6%) **16.5** als blassgelbes Pulver vom Smp. über 300°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 1,7 g (68,5%) nahezu farblose, verfilzte Nadelchen vom Smp. 344–345°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 16*.

$C_{33}H_{24}N_2O_3$ (496,57) Ber. C 79,82 H 4,87 N 5,64% Gef. C 79,86 H 4,83 N 5,70%

Vorschrift G. 2-[4''-[5'''-(*p*-Methoxyphenyl)isoxazol-3'''-yl]stilben-4'-yl]-2H-benzotriazol (**30.4**). In 80 ml DMF werden 1,05 g (0,005 mol) 2-(*p*-Tolyl)-2H-benzotriazol [2], 1,94 g (0,005 mol) *Schiffsche* Base **Z 9** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol und *p*-Chloranilin) und 1,25 g (ca. 0,02 mol) Kaliumhydroxidpulver verrührt und im Verlaufe von 15 Min. auf 90° erwärmt. Nach 1 Std. Rühren bei 90–95° wird das Gemisch auf etwa 40° abgekühlt und analog Vorschrift A aufgearbeitet: 1,6 g (68,1%) **30.4** als gelbe, verfilzte Blättchen vom Smp. 275–276°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus DMF: 1,25 g (53,2%) blass grünstichig-gelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 279–280°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 30*.

C₃₀H₂₂N₄O₂ (470,53) Ber. C 76,58 H 4,71 N 11,91% Gef. C 76,39 H 4,74 N 11,90%

Vorschrift H. 5-Methyl-3-[4''-(5'''-phenylisoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-1,2-benzisoxazol (**17.2**). Nach Vorschrift G werden in 80 ml DMF 2,23 g (0,01 mol) 5-Methyl-3-(*p*-tolyl)-1,2-benzisoxazol [1], 3,59 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 3** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-phenylisoxazol und *p*-Chloranilin) und 3,75 g (ca. 0,06 mol) Kaliumhydroxidpulver umgesetzt: 1,6 g (35,2%) **17.2** als gelbes Pulver vom Smp. 197–198°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 1,3 g (28,6%) blassgelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 204–205°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 17*.

C₃₁H₂₂N₂O₂ (454,53) Ber. C 81,92 H 4,88 N 6,16% Gef. C 81,89 H 4,91 N 6,20%

Vorschrift J. 4-Chlor-2-[2'-chlor-4''-(5'''-phenylisoxazol-3'''-yl)stilben-4'-yl]-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol (**28.2**). In 80 ml DMF werden 3,04 g (0,01 mol) 4-Chlor-2-(3'-chlor-4'-methylphenyl)-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol (**Z 23**), 3,59 g (0,01 mol) *Schiffsche* Base **Z 3** (aus 3-(*p*-Formylphenyl)-5-phenylisoxazol und *p*-Chloranilin) und 1,12 g (0,01 mol) Kalium-*t*-butylat 2 Std. bei 20–30° verrührt. Aufarbeitung nach Vorschrift A: 4,62 g (86,4%) **28.2** als dunkelgelbes Pulver vom Smp. 206–207°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,96 g (74,0%) blass grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 212–213°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 28*.

C₃₁H₂₀Cl₂N₄O (535,43) Ber. C 69,54 H 3,77 N 10,46% Gef. C 69,51 H 3,84 N 10,80%

Vorschrift K. 4-Chlor-2-[2'-chlor-4''-(3'''-phenylisoxazol-5'''-yl)stilben-4'-yl]-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol (**29.2**). In 80 ml DMF werden 1,52 g (0,005 mol) 4-Chlor-2-(3'-chlor-4'-methylphenyl)-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol (**Z 23**), 1,79 g (0,005 mol) *Schiffsche* Base **Z 12** (aus 5-(*p*-Formylphenyl)-3-phenylisoxazol und *o*-Chloranilin) und 0,56 g (0,005 mol) Kalium-*t*-butylat 5 Std. bei 20–30° verrührt, wobei während der ersten 10 Min. das Gemisch mit UV.-Licht von Wellenlängen über 300 nm bestrahlt wird. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 0,7 g (26,2%) **29.2** als gelbe Nadelchen vom Smp. 196–197°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 0,45 g (16,8%) grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 204–205°. – UV.- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 29*.

C₃₁H₂₀Cl₂N₄O (535,43) Ber. C 69,54 H 3,77 N 10,46% Gef. C 69,74 H 3,97 N 10,36%

2. Zwischenprodukte der Isoxazol-Reihe. – Die als Ausgangsverbindungen benötigten *p*-tolyl-substituierten Isoxazole sind bekannt (s. [2], dort **Z 23**, und [3], dort **Z 29, Z 30, Z 32–34**).

Vorschrift L. 3-(*p*-Brommethyl-phenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol (**Z 7**). In 1500 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff werden 132,66 g (0,5 mol) 5-(*p*-Methoxyphenyl)-3-(*p*-tolyl)isoxazol [3] verrührt. Unter allmählichem Erwärmen zum Rückfluss werden 92 g (0,52 mol) *N*-Bromsuccinimid und 2 g Dibenzoylperoxid in je 2 Portionen zugegeben, wobei das Gemisch gleichzeitig mit einer 500-W-Lampe belichtet wird. Das Gemisch wird 5 Std. unter Rückfluss gehalten, danach auf 15° abgekühlt und das ausgefallene Produkt abgenutscht. Durch Waschen mit viel Wasser wird das entstandene Succinimid entfernt und das Nutschgut getrocknet: 132,3 g (76,9%) **Z 7** als blassgelbes Pulver vom Smp. 139–140°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol: 60,2% farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 144,5–145°.

C₁₇H₁₄BrNO₂ Ber. C 59,32 H 4,10 Br 23,22 N 4,07%
(344,21) Gef. „ 59,36 „ 4,08 „ 23,22 „ 4,12%

Vorschrift M. 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol (**Z 8**). In eine Lösung von 8,51 g (0,37 mol) Natrium in 2000 ml abs. Äthanol werden 42,86 g (0,48 mol) 2-Nitropropan bei 30° gegeben.

Es wird 1 Std. gerührt und danach eine Lösung von 127,0 g (0,37 mol) 3-(*p*-Brommethyl-phenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol (**Z 7**) in 500 ml DMF zugegeben. Das Gemisch wird dann auf 50° erwärmt, 1 Std. bei 50° und danach 20 Std. ohne äusseres Erwärmen gerührt. Das Produkt wird in 4 l Eiswasser gegossen, der Festkörper abgenutscht, mit viel Wasser salzfrei gewaschen, getrocknet und aus 1500 ml Toluol umkristallisiert: 86,6 g (83,5%) **Z 8** als hellgelbes Pulver vom Smp. 175–175,5°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Toluol: 77,8% blassgelbe, sehr feine Nadelchen, die bei 172,5–173° schmelzen.

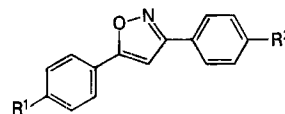
$C_{17}H_{14}NO_3$ Ber. C 72,85 H 5,04 N 5,00 O 17,12%
(280,30) Gef. „ 73,03 „ 4,70 „ 5,03 „ 17,02%

Vorschrift N. 3-[4'-(*p*-Chlorphenylimino-methyl)phenyl]-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol (**Z 9**). In 1500 ml Xylol werden 81,6 g (0,29 mol) 3-(*p*-Formylphenyl)-5-(*p*-methoxyphenyl)isoxazol (**Z 8**), 40,7 g (0,32 mol) *p*-Chloranilin und 1 g Borsäure 3½ Std. unter Rückfluss und Abdestillieren des gebildeten Wassers erwärmt. Danach werden 400 ml Xylol abdestilliert, das Gemisch auf 60° abgekühlt, 2000 ml Methanol zugegeben und weiter auf –8° abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 300 ml Methanol gewaschen und aus 2300 ml Xylol umkristallisiert: 105,0 g (93,1%) **Z 9** als blassgelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 218–219°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Xylol: 89,4% nahezu farblose, glänzende Blättchen, die bei 221–222° schmelzen.

$C_{23}H_{17}ClN_2O_2$ Ber. C 71,04 H 4,41 Cl 9,12 N 7,20 O 8,23%
(388,85) Gef. „ 70,89 „ 4,39 „ 9,14 „ 7,18 „ 8,24%

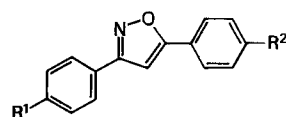
Tabelle 36.

3,5-Diphenyl-isoxazol-Derivate



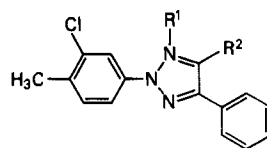
I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 1 L	H	CH ₂ Br	85,3 71,3	I N	158,5–159 1	C ₁₆ H ₁₂ BrNO (314,18)
Z 2 M	H	CHO	54,7 48,7	8 B	159–159,5 1	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ (249,27)
Z 3 N	H	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	95,1 80,8	2 B	198,5–199 1	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₂ O (358,83)
Z 4 L	Cl	CH ₂ Br	91,4 78,6	8 K	164–164,5 1	C ₁₆ H ₁₁ BrClNO (348,63)
Z 5 M	Cl	CHO	45,4 38,8	2 K	170–170,5 7	C ₁₆ H ₁₀ ClNO ₂ (283,71)
Z 6 N	Cl	<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	86,8 76,5	9 B	180,5–181 1	C ₂₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O (393,27)
Z 7 L	CH ₃ O	CH ₂ Br	76,9 60,2	1 B	144,5–145 1	C ₁₇ H ₁₄ BrNO ₂ (344,21)
Z 8 M	CH ₃ O	CHO	83,5 77,8	8 N	172,5–173 1	C ₁₇ H ₁₄ NO ₃ (280,30)
Z 9 N	CH ₃ O	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	93,1 89,4	2 B	221–222 2	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ (388,85)

Tabelle 37.

3,5-Diphenyl-isoxazol-Derivate

I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 10	H	CH ₂ Br	90,9	1	159–159,5	C ₁₆ H ₁₂ BrNO (314,18)
L			75,8	N	1	
Z 11	H	CHO	80,8	9	189,5–190	C ₁₆ H ₁₁ NO ₂ (249,27)
M			64,3	N	1	
Z 12	H	<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	77,2	9	154–154,5	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₂ O (358,83)
N			53,3	N	1	
Z 13	H	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	81,4	8	213–214	C ₂₂ H ₁₅ ClN ₂ O (358,83)
N			79,7	B	2	
Z 14	Cl	CH ₂ Br	79,2	2	156,5–157	C ₁₆ H ₁₁ BrClNO (348,63)
L			54,8	N	1	
Z 15	Cl	CHO	96,8	8	175–175,5	C ₁₆ H ₁₀ ClNO ₂ (283,71)
M			73,6	N	1	
Z 16	Cl	<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	77,9	9	181,5–182	C ₂₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O (393,27)
N			66,4	B	1	
Z 17	CH ₃ O	CH ₂ Br	62,2	1	152,5–153	C ₁₇ H ₁₄ BrNO ₂ (344,21)
L			50,6	B	1	
Z 18	CH ₃ O	CHO	88,1	8	163,5–164	C ₁₇ H ₁₄ NO ₃ (280,30)
M			82,3	N	1	
Z 19	CH ₃ O	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -N=CH	89,7	8	237–238	C ₂₃ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ (388,85)
N			87,0	B	2	

Tabelle 38.

2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4-phenyl-2H-1,2,3-triazole

I	II		III	IV	V	VI
	R ¹	R ²				
Z 21	O	H	66,0 44,7	2 K	125–126 1	C ₁₅ H ₁₂ ClN ₃ O (285,71)
Z 22	H	H	100 63,7	1 N	76–77 5	C ₁₅ H ₁₂ ClN ₃ (269,73)
Z 23	H	Cl	90,7 64,7	9 N	115–116 8	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ (304,18)
Z 24	H	C ₆ H ₅	89,8 81,5	10 K	108–109 8	C ₂₁ H ₁₆ ClN ₃ (345,83)

3. Methyl- bzw. *p*-tolyl-substituierte Heterocyclen. – Die als Zwischenprodukte verwendeten methyl- bzw. *p*-tolyl-substituierten Heterocyclen sind bekannt (s. [1–4] und [6–11]) oder nach bekannten Methoden hergestellt worden (s. **Z 20** und *Tab. 38*).

7-Phenyl-2-(*p*-tolyl)benzoxazol³) (**Z 20**). Aus 3-Amino-2-hydroxybiphenyl und *p*-Toluoylsäure in Trichlorbenzol/Pyridin nach [12] hergestellt: 91,2% helloranges Pulver vom Smp. 143–144°. Nach Umkristallisieren aus Äthanol Smp. unverändert.

C₂₀H₁₅NO (285,35) Ber. C 84,18 H 5,30 N 4,91% Gef. C 84,38 H 5,42 N 4,99%

2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4-phenyl-2*H*-1,2,3-triazol³) (s. *Tab. 38*). Das als Ausgangsprodukt für **Z 22** und **Z 23** benötigte 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4-phenyl-2*H*-1,2,3-triazol-1-oxid (**Z 21**) ist durch Ringschluss von 2-Phenylglyoxal-2-(3'-chlor-4'-methylphenyl)-hydrazon-1-oxim (= 2-[(3'-Chlor-4'-methylphenyl)hydrazono]-2-phenyläthanal-oxim) mittels Kupfer(II)sulfat-pentahydrat zugänglich (s. [3], dort Vorschrift E). Durch Reduktion von **Z 21** mit Zinkstaub in Eisessig nach [13] wird **Z 22** hergestellt. Die Einführung des Chlorsubstituenten an C(5) von **Z 23** gelingt nach *Kirchmayr* [14] ausgehend von **Z 21** mit Hilfe von Salzsäure in Dioxan (s. [3], dort Vorschrift F). Das 2-(3'-Chlor-4'-methylphenyl)-4,5-diphenyl-2*H*-1,2,3-triazol (**Z 24**) wird durch Ringschluss von Benzil-(3-chlor-4-methylphenyl)hydrazon mit Ammoniumacetat und Kupfer(II)chlorid erhalten (s. [3], dort Vorschrift K).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. de Sousa & A. E. Siegrist, *Helv.* **61**, 2904 (1978).
- [2] A. E. Siegrist, *Helv.* **50**, 906 (1967).
- [3] A. E. Siegrist, G. Kormány, G. Kabas & H. Schläpfer, *Helv.* **60**, 2334 (1977).
- [4] J.-P. Pauchard & A. E. Siegrist, *Helv.* **61**, 142 (1978).
- [5] R. B. Sheno, R. C. Sha & T. S. Wheeler, *J. chem. Soc.* **1940**, 247; C. Weygand & E. Bauer, *Liebigs Ann. chem.* **459**, 123 (1927).
- [6] A. E. Siegrist, *Helv.* **57**, 81 (1974).
- [7] A. E. Siegrist & H. R. Meyer, *Helv.* **52**, 1282 (1969).
- [8] M. Brunold & A. E. Siegrist, *Helv.* **55**, 818 (1972).
- [9] A. E. Siegrist & R. Zweidler, *Helv.* **55**, 2300 (1972).
- [10] J. Garmatter & A. E. Siegrist, *Helv.* **57**, 945 (1974).
- [11] V. Coviello & A. E. Siegrist, *Helv.* **59**, 802 (1976).
- [12] E. Matter (Ciba-Geigy AG), Schweiz. Pat. 484930 (Schweiz. Prior. 25.8.1967).
- [13] H. Lind & H. Kristinsson, *Synthesis* **1974**, 198.
- [14] R. Kirchmayr (Ciba-Geigy AG), Deutsch. Offenlegungsschrift 2029157 (Schweiz. Prior. 13.6.1969).

³) Diese Verbindungen wurden in verdankenswerter Weise von den Herren Dres. K. Burdeska und G. Kabas zur Verfügung gestellt.