

## Kristallstrukturen von Pigment Red 170 und Derivaten, bestimmt aus Röntgenpulverdiagrammen\*\*

Martin U. Schmidt,\* Detlef W. M. Hofmann,  
Christian Buchsbaum und Hans Joachim Metz

Mit einem Umsatz von ca. 50 Mio. € pro Jahr ist Pigment Red 170 (**1a**) heutzutage eines der wichtigen organischen Rotpigmente. Die  $\gamma$ -Phase dieses Pigmentes wird unter anderem für Kfz-Lackierungen eingesetzt, die Lacke bleichen jedoch im Verlauf einiger Jahre etwas aus. Wir haben nun die Kristallstrukturen der  $\gamma$ -Phase und der bei der Synthese zunächst entstehenden  $\alpha$ -Phase aus Röntgenpulverdiagrammen bestimmt, wobei die Pulverdiagramme teilweise nicht indizierbar waren. Anschließend gelang es uns, durch Kristall-Engineering, d.h. gezielte Veränderung der Festkörperstruktur des Pigmentes, die Licht- und Wetterbeständigkeit der  $\gamma$ -Phase zu verbessern.

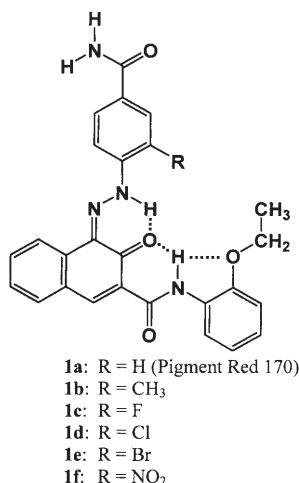
Pigmente sind im Anwendungsmedium – z.B. in Lacken, Kunststoffen, Druckfarben – nicht löslich; sie werden lediglich fein dispergiert. Die Kristallstrukturen bleiben dabei erhalten. Eigenschaften des Endproduktes wie Farbton und Lichtbeständigkeit hängen damit maßgeblich von der Kristallstruktur der Pigmente ab.<sup>[1]</sup> Um so erstaunlicher ist es, dass die Kristallstrukturen von Pigment Red 170 bislang nicht bekannt sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es wegen der geringen Löslichkeit des Pigments nicht gelang, Einkris-

[\*] Prof. Dr. M. U. Schmidt, Dr. D. W. M. Hofmann,  
Dipl.-Chem. C. Buchsbaum  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Johann Wolfgang Goethe-Universität  
Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt am Main (Deutschland)  
Fax: (+49) 69-798-29235  
E-mail: m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de  
Dr. H. J. Metz  
Clariant GmbH  
Div. Pigments & Additives, G834  
65926 Frankfurt am Main (Deutschland)

[\*\*] Die Autoren danken Dr. Felix Grimm und Jörg Wolka (Clariant GmbH, Frankfurt) für Vorproduktsynthesen, Frank Becker, Dennis Thamm und Dr. Andreas Wacker (Clariant GmbH, Frankfurt) für Pigmentsynthesen, Prof. Dr. Erich F. Paulus, Frau Dipl.-Ing. Ursula Conrad (beide ehem. Hoechst AG, Frankfurt), Dr. Martin Ermrich (Röntgenlabor Dr. Ermrich, Reinheim) und Edith Alig (Univ. Frankfurt) für Röntgenpulverdiagramme, Prof. Peter W. Stephens (NSLS Brookhaven) für die Synchrotronmessungen, Priv.-Doz. Dr. Robert E. Dinnebier (MPI für Festkörperforschung, Stuttgart), Dr. Stephan Rühl (Univ. Göttingen) und Jan Schnorr (Univ. Frankfurt) für die Mithilfe bei Rietveld-Verfeinerungen mit GSAS sowie Dr. Hans Klee und seiner Gruppe (Clariant GmbH) für elektronenmikroskopische Aufnahmen. Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Forschergruppe 412).



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



talle für eine Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Wir haben daher die Strukturen aus Röntgenpulverdaten bestimmt.

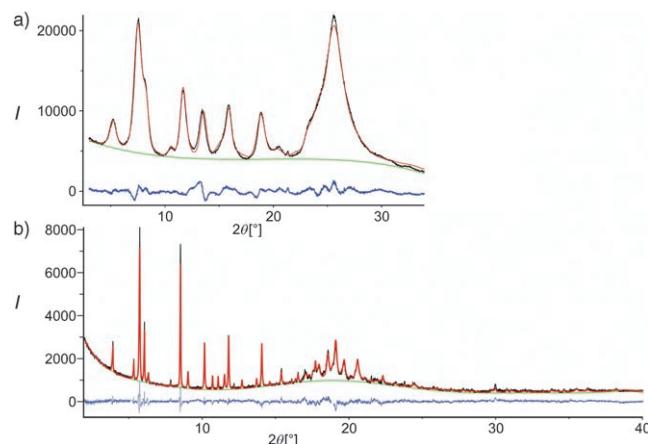
Alle gängigen Methoden<sup>[2]</sup> zur Kristallstrukturbestimmung aus Pulverdiagrammen setzen voraus, dass die Diagramme vollständig indiziert werden können, d.h. dass alle Gitterkonstanten und die möglichen Raumgruppen bekannt sind. Andernfalls bleiben nur zwei Möglichkeiten: 1) Man sucht nach einer isotopen Verbindung mit bekannter Struktur, oder 2) man berechnet die möglichen Kristallstrukturen durch eine globale Optimierung der Gitterenergie (Kristallstrukturvorhersage), simuliert anschließend die Röntgenpulverdiagramme und vergleicht sie mit dem experimentellen Diagramm.<sup>[3]</sup> Zur Lösung der Kristallstruktur von **α-1a** mussten diese beiden Möglichkeiten kombiniert werden.

Die Synthese von **1a** erfolgt großtechnisch durch Diazotieren von *p*-Aminobenzamid und nachfolgende Kupplung mit 3-Hydroxy-2-naphthoësäure-(2-ethoxy)anilid. Im Festkörper liegen derartige Azo-Pigmente als Hydrazo-Tautomer vor (siehe Strukturbild).<sup>[4]</sup>

Bei der Synthese fällt **α-1a** stets als nanokristalliner Niederschlag an, der sich nicht umkristallisieren lässt. Die Kristallqualität ist unzureichend, die Größe der Domänen liegt bei etwa 10 nm.<sup>[5]</sup> Das Röntgenpulverdiffraktogramm besteht im besten Fall aus etwa zehn relativ breiten Linien (Abbildung 1a, schwarze Kurve), deren Indizierung nicht gelang.

Als wir im Rahmen der Versuche zur Verbesserung der Wettgerechtigkeit von **γ-1a** (siehe unten) die bis dahin unbekannte methylsubstituierte Verbindung **1b** synthetisierten, fiel beim Vergleich der Röntgenpulverdiagramme der **α**-Phasen auf, dass **α-1b** isotyp zu **α-1a** ist (siehe Abbildung 1 und die Hintergrundinformationen); diese Isotypie zeigt sich auch in einer lückenlosen Mischkristallreihe. Das Pulverdiagramm von **α-1b** ist zwar von deutlich besserer Qualität (vgl. Abbildung 1b, schwarze Kurve), aber selbst dieses Diagramm ließ sich nicht eindeutig indizieren, denn 30 der 33 sichtbaren Reflexe lassen sich als *hk0*-Reflexe zuordnen. So wurden zwar *a*<sup>\*</sup>, *b*<sup>\*</sup> und *γ*<sup>\*</sup> ermittelt, aber die übrigen Gitterkonstanten (*c*<sup>\*</sup>,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ) sowie das Kristallsystem und die Raumgruppe blieben unbekannt.

Die Kristallstruktur von **1b** wurde durch Kristallstrukturvorhersage<sup>[6]</sup> mit dem Programm FlexCryst<sup>[7,8]</sup> gelöst. Die Molekülstruktur wurde aus den Kristallstrukturdaten anderer

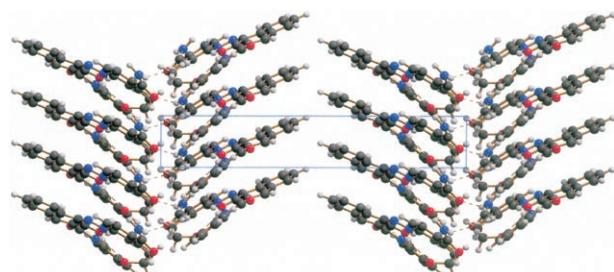


**Abbildung 1.** Rietveld-Verfeinerungen von a) **α-1a** ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) und b) **α-1b** ( $\lambda = 1.149914 \text{ \AA}$ ). Gemessene Pulverdiagramme schwarz, simulierte Pulverdiagramme rot, Untergrundkurven grün, Differenzkurven blau.

Azopigmente<sup>[9,10]</sup> konstruiert und während der Kristallstrukturvorhersage beibehalten. Die Rechnungen erfolgten unter Vorgabe von *a*, *b* und  $\gamma$  in den 11 statistisch häufigsten Raumgruppen. Die Pulverdiagramme der energetisch günstigsten Strukturen wurden simuliert und automatisch mit dem experimentellen Pulverdiagramm verglichen. Hierbei fand sich in *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>* eine Struktur, deren Pulverdiagramm dem experimentellen Diagramm ähnlich war. Die Kristallstruktur wurde anschließend mit dem Programm CRYSCA<sup>[11]</sup> unter Freigabe der Molekülkonformation nachoptimiert. Obwohl CRYSCA nur die Energie optimiert und keine Anpassung gegen das Pulverdiagramm durchführt, wurde das berechnete Pulverdiagramm dem experimentellen nochmals ähnlicher.

Um bessere Daten zu erhalten, wurde ein Pulverdiagramm von **α-1b** mit Synchrotronstrahlung aufgenommen. Die Struktur wurde mit Rietveld-Methoden unter Verwendung des Programms GSAS<sup>[12]</sup> verfeinert (Abbildung 1b).<sup>[13,14]</sup> Hierbei änderte sich die Struktur nur geringfügig, was für die Genauigkeit der CRYSCA-Rechnungen spricht.

Ausgehend von der Kristallstruktur von **α-1b** wurde die Kristallstruktur von **α-1a** verfeinert (Abbildung 1a).<sup>[15]</sup> **α-1a** besteht aus einer Fischgrätenanordnung annähernd planarer Moleküle (Abbildung 2). Jedes Molekül ist über vier C=O···H–N-Wasserstoffbrücken mit benachbarten Molekülen verbunden. Dabei bilden die CONH<sub>2</sub>-Gruppen eine



**Abbildung 2.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur der **α**-Phase von Pigment Red 170 (**α-1a**) (SCHAKAL-Zeichnung<sup>[28]</sup>). Blickrichtung [100], *b*-Achse horizontal, *c*-Achse vertikal. C schwarz, O rot, N blau, H weiß.

Helix senkrecht zu den Molekülebenen, sodass sich ein dreidimensionales Netzwerk ergibt.

Die entsprechenden Derivate mit einem Fluor-, Chlor-, Brom- oder Nitrosubstituent wurden ebenfalls synthetisiert (**1c–f**).<sup>[16]</sup> **α-1c–f** sind isotyp zu **α-1a** und **α-1b**. Die Rietveld-Verfeinerung der Strukturen von **α-1c–f** zeigte, dass die Kristallstrukturen aller sechs  $\alpha$ -Phasen untereinander sehr ähnlich sind (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[17]</sup>

Bestimmt man die Größe der Substituenten R mithilfe der Hofmannschen Volumeninkremente für Atomvolumina in Molekülkristallen,<sup>[18]</sup> so zeigt sich, dass die  $\alpha$ -Phase offensichtlich bevorzugt bei mittelgroßen Substituenten gebildet wird: Für den kleinstmöglichen Substituent, ein H-Atom ( $V = 5.1 \text{ \AA}^3$ ) ist die  $\alpha$ -Phase weniger stabil als die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase; die Kristallstruktur von **α-1a** stellt keine optimale Packung dar, was auch in der geringeren Dichte der  $\alpha$ -Phase gegenüber der  $\gamma$ -Phase ( $\alpha$ : 1.395(1),  $\gamma$ : 1.4020(2)  $\text{g cm}^{-3}$ ) sowie in den Gitterenergien ( $\alpha$ :  $-198.17$ ,  $\gamma$ :  $-200.47 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[19]</sup> zum Ausdruck kommt. Für den etwas größeren Substituenten  $\text{CH}_3$  ( $V = 29.1 \text{ \AA}^3$ ) ist die  $\alpha$ -Phase wesentlich stabiler; bei Cl (25.8  $\text{\AA}^3$ ) und Br (32.7  $\text{\AA}^3$ ) ist die  $\alpha$ -Phase die einzige existierende Kristallphase; durch den noch sperrigeren Nitrosubstituenten (34.6  $\text{\AA}^3$ , coplanar zum Phenylring) wird die Kristallstruktur so stark aufgedrückt, dass die  $\alpha$ -Phase an Stabilität verliert und zusätzlich zwei neue Phasen auftreten ( $\delta$  und  $\varepsilon$ ).<sup>[16]</sup>

Die  $\gamma$ -Phase von Pigment Red 170 (**γ-1a**) wird großtechnisch aus der  $\alpha$ -Phase durch Erhitzen in Wasser bei 130°C unter Druck hergestellt.<sup>[20]</sup> **γ-1a** ist ein leuchtend rotes Pigment, das seit Jahrzehnten für Kfz-Lackierungen eingesetzt wird. Auf der Suche nach Rotpigmenten mit noch besserer Licht- und Wetterbeständigkeit wurden im Laufe der vergangenen 30 Jahre in empirischen Versuchsreihen Hunderte von Derivaten mit anderen Substitutionsmustern hergestellt, die jedoch schlechtere anwendungstechnische Eigenschaften als **γ-1a** zeigen.

Gute Pigmente weisen meist eine sehr dichte Kristallpackung auf (z.B. 1.74  $\text{g cm}^{-3}$  für das Triphenyloxazin  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_4$ <sup>[3]</sup> und 2.03  $\text{g cm}^{-3}$  für das Anthanthron-Pigment  $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$ <sup>[6c]</sup>). Durch eine dichte Packung der Moleküle werden Photoreaktionen, die eine Strukturänderung bedingen, erschwert; auch im Falle eines Bindungsbruches bleiben die Fragmente an ihren Orten und können gegebenenfalls rekombinieren. Eine geringere Gitterenergie korreliert mit einer besseren Löslichkeit, sodass sich einzelne Pigmentmoleküle im Kunststoff oder Lack lösen und dort photochemisch oder durch Radikale leichter zersetzt werden können.

Ersetzt man in **1a** die Ethoxygruppe durch eine Methoxy- oder Propoxygruppe, oder variiert man die Position der Ethoxygruppe, so erhält man Pigmente mit besserer Löslichkeit in organischen Systemen, geringerer Lösungsmittelbeständigkeit und schlechterer Wetterechtheit. Die Ursache hierfür blieb unklar, da die Kristallstrukturen nicht bekannt waren.

Zur Lösung der Kristallstruktur von **γ-1a** genügte ein Pulverdiagramm, wie es routinemäßig im Labor gemessen wird. Das Diagramm wurde mit TREOR<sup>[21]</sup> indiziert.<sup>[22]</sup> Die Kristallstruktur durch Kristallstrukturvorhersage mit dem Programm CRYSCA gelöst. CRYSCA berechnet die mögli-

chen Kristallstrukturen flexibler Moleküle durch eine globale Optimierung der Gitterenergie.<sup>[6,11,23,24]</sup> Mit diesem Programm konnte kürzlich die Kristallstruktur des Violettpigments  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_4$  aus einem nichtindizierten Pulverdiagramm mit nur 12 Linien gelöst werden.<sup>[3]</sup> Für **γ-1a** wurden bei gegebenen Gitterkonstanten in den Kristallsymmetrien  $P2_1/c$ ,  $P2_1/n$  und  $P2_1/a$  ( $Z = 4$ ) jeweils einige 1000 zufällige Kristallstrukturen erzeugt und deren Gitterenergien minimiert. Dabei wurde die Molekülstruktur zusammen mit der Position und der Orientierung der Moleküle optimiert. Für alle energetisch günstigen Kristallstrukturen wurden die Pulverdiagramme berechnet und mit dem experimentellen Pulverdiagramm verglichen. Die Struktur mit minimaler Energie zeigte ein Pulverdiagramm, das dem experimentellen sehr ähnlich war. Abschließend wurde das Pulverdiagramm noch einmal sorgfältig aufgenommen und eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt.<sup>[25]</sup>

Die Kristallstruktur von **γ-1a** besteht aus fast vollständig planaren Molekülen, die in schwach gewellten Schichten angeordnet sind (Abbildung 3). Innerhalb der Schichten ist jedes Molekül über vier Wasserstoffbrücken mit benachbarten Molekülen verbunden (Abbildung 4). Die Schichten werden über Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten.

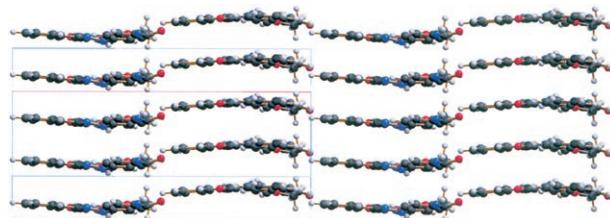
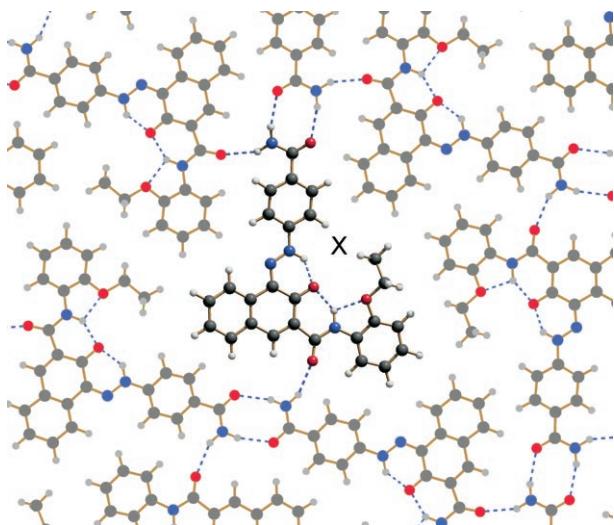


Abbildung 3. Kristallstruktur der  $\gamma$ -Phase von Pigment Red 170 (**γ-1a**), Blickrichtung [103],  $b$ -Achse horizontal,  $a$ - und  $c$ -Achse vertikal. C schwarz, O rot, N blau, H weiß.

Durch die Aufklärung der Kristallstruktur lassen sich nun Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufstellen: Innerhalb einer Schicht füllen die Ethoxygruppen den Raum zwischen den Molekülen gut aus, sodass sich eine relativ dichte Packung ergibt. Der Austausch der Ethoxygruppe gegen eine Methoxygruppe würde eine große Lücke hinterlassen, eine Propoxygruppe in der üblichen all-trans-Konformation würde dagegen zu sterischen Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen führen. Die meisten anderen Substitutionsmuster, z.B. Derivate mit zusätzlichen Substituenten am Naphthalinring oder an einem der beiden Phenylringe führen ebenfalls zu weniger dichten Kristallstrukturen; dies bestätigt die beobachteten besseren Löslichkeiten und schlechteren Anwendungseigenschaften der entsprechenden Pigmente.

Die Kenntnis der Kristallstruktur wurde für das Kristall-Engineering genutzt: Obwohl die Packung von **γ-1a** recht dicht ist, verbleibt doch ein kleiner Hohlraum zwischen der Ethoxygruppe und der Phenylgruppe eines Moleküls (in Abbildung 4 mit „X“ gekennzeichnet). Wenn man diesen Hohlraum mit einem zusätzlichen Substituenten füllt, wie z.B. in den Verbindungen **1b–f**, sollte man die Eigenschaften von **γ-1a** noch weiter verbessern können. Dieses Substitu-



**Abbildung 4.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur der  $\gamma$ -Phase von Pigment Red 170 ( $\gamma\text{-1a}$ ), Blickrichtung  $[30\bar{1}]$ . C schwarz, O rot, N blau, H weiß. An der mit „X“ gekennzeichneten Position befindet sich ein kleiner Hohlraum im Gitter.

tionsmuster war in den früheren Reihenversuchen außer acht gelassen worden, da die entsprechenden Vorstufen synthetisch schwieriger zugänglich sind. Bei einer genaueren Analyse der Kristallstrukturen der  $\gamma$ -Phasen stellte sich heraus, dass der Hohlraum zu klein für einen ganzen zusätzlichen Substituenten ist; wir haben daher Mischkristalle (feste Lösungen) aus  $\gamma\text{-1a}$  und  $\gamma\text{-1b-f}$  hergestellt. So entsteht ein Kristallgitter, bei dem nur ein Teil der Hohlräume gefüllt ist.

Diese Mischkristalle entstehen leicht, wenn man bei der Synthese eine Mischung der entsprechenden Diazoniumsalze eingesetzt. Die Experimente zeigten, dass die Mischkristallbildung – wie vorhergesagt – wesentlich zur Stabilisierung des Kristallgitters beiträgt. Die Mischkristalle unterscheiden sich in ihrer Farbe praktisch nicht von reinem  $\gamma\text{-1a}$ , zeigen jedoch eine teilweise beträchtlich bessere Licht- und Wetterechtheit, d.h. die entsprechenden Autolacke bleichen weniger aus<sup>[26,27]</sup> – einen derartigen Fortschritt hatte man bei diesem Pigment bis vor kurzem nicht für möglich gehalten.

Diese Arbeit zeigt, dass heutzutage auch dann Kristallstrukturen aus Röntgenpulverdiagrammen bestimmt werden können, wenn die Qualität der vorliegenden Daten gering ist und die Indizierung nicht gelingt. Voraussetzung ist die Kenntnis der (angenäherten) Molekülstruktur. Bindungslängen und Bindungswinkel sind zwar aus Pulverdiagrammen im Allgemeinen nicht erhältlich, die Information über die Anordnung der Moleküle im Kristall reicht aber in vielen Fällen aus, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen und ein erfolgreiches Kristall-Engineering vorzunehmen und somit Festkörper mit verbesserten Eigenschaften herzustellen. Wir sind überzeugt, dass dieser Ansatz sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der anwendungsbezogenen Forschung in Zukunft verstärkt Anwendung finden wird.

## Experimentelles

**1b:** 4-Amino-3-methylbenzamid (15.0 g, 0.1 mol) wurde mit Salzsäure (5 N, 60 mL) einige Zeit verrührt. Dann wurde das Gemisch mit

Wasser verdünnt und bei 10 °C mit Natriumnitrit-Lösung (5 N, 20 mL) diazotiert. Währenddessen wurde 3-Hydroxy-2-naphthoësäure-(2-ethoxy)anilid („Naphthol AS-PH“, technisch; 30 g, 0.1 mol) durch Erhitzen in Wasser (450 mL) und Natronlauge (5 N, 42 mL) gelöst. Diese Lösung gab man binnen einer Stunde bei 10 bis 15 °C unter Rühren zu der Diazoniumsalzlösung, der man zuvor Eisessig (7 mL) und Natriumacetat-Lösung (2 N, 50 mL) zugesetzt hatte. Dabei fiel  $\alpha\text{-1b}$  als feiner roter Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde durch Filtration isoliert und mit Wasser gewaschen (Ausbeute 350 g). Zur Nachbehandlung (Verbesserung von Kristallitgröße und Kristallqualität) wurde der wasserfeuchte Filterkuchen von **1b** mit *N*-Methylpyrrolidon (NMP; 800 mL) angerührt, und die Suspension wurde eine Stunde auf 105 °C erhitzt. Anschließend wurde das Produkt auf einem Filter gesammelt, mit NMP, dann mit Ethanol gewaschen und bei 50–60 °C im Vakuum getrocknet. Ausbeute 44.5 g (95%)  $\alpha\text{-1b}$ . Durch Nachbehandlung im Autoklaven bei 120 °C in Chlorbenzol entstand  $\gamma\text{-1b}$ .

Die  $\alpha$ -Phasen von **1c-f** wurden analog zu  $\alpha\text{-1b}$  aus den entsprechend substituierten 4-Aminobenzamiden hergestellt. Die Nachbehandlung erfolgte für **1c** (R = F) mit Eisessig bei 114 °C, für **1d** (R = Cl) mit Wasser bei 160 °C (Autoklav) und für **1e** (R = Br) mit Wasser bei 140 °C. Wenn man den Presskuchen von **1f** (R = NO<sub>2</sub>) 35 Minuten bei 106 °C in Dimethylformamid erhielt, erhielt man  $\alpha\text{-1f}$ ; bei zweistündigem Erhitzen in Wasser auf 98 °C entstand  $\delta\text{-1f}$  mit kleineren Beimengungen von  $\alpha\text{-1f}$ , einstündigem Erhitzen in Wasser auf 140 °C ergab  $\epsilon\text{-1f}$  mit kleineren Beimengungen von  $\alpha$ - und  $\delta\text{-1f}$ .

Mischkristalle aus **1a** und **1d** (9:1 oder 4:1) in der  $\gamma$ -Phase: Die entsprechenden Mischungen aus 4-Aminobenzamid und 4-Amino-3-chlorbenzamid wurden gemeinsam diazotiert und mit 3-Hydroxy-2-naphthoësäure-(2-ethoxy)anilid gekuppelt, wie für **1b** beschrieben. Zur Nachbehandlung wurde der Filterkuchen mit Wasser angerührt und im Autoklaven eine Stunde auf 140 °C erhitzt, filtriert und getrocknet. Man erhielt die entsprechenden Mischkristalle mit 95% Ausbeute.

Synthese von 4-Amino-3-chlorbenzamid: 4-Amino-3-chlorbenzonitril (5 g, 0.032 mol) wurde in Aceton (25 mL) gelöst. Unter Kühlung wurden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (30%, 16 mL), Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (2.4 g) und Natronlauge (20%, 15 mL) tropfenweise zugegeben. Anschließend ließ man die Mischung 90 Minuten bei 30–40 °C röhren, wobei ein alkalischer pH-Wert eingehalten wurde. Man neutralisierte mit Schwefelsäure und extrahierte das Gemisch mit Chloroform (25 mL). Die organische Phase wurde mit gesättigter Kochsalzlösung (50 mL) versetzt, wobei das Produkt ausfiel (Ausbeute: 3.5 g, 63%; Reinheit laut HPLC-MS 98.7%, [M<sup>+</sup>] = 170). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C, TMS):  $\delta$  = 7.76 (d, <sup>5</sup>J = 2 Hz, 1H; H2), 7.66 (s, 1H; CONH), 7.58 (dd, <sup>4</sup>J = 9 Hz, <sup>5</sup>J = 2 Hz, 1H; H6), 7.00 (s, 1H; CONH), 6.76 (d, <sup>4</sup>J = 9 Hz, 1H; H5), 5.86 ppm (s, 2H; NH<sub>2</sub>). IR:  $\tilde{\nu}$  = 3439 (m), 3328 (m), 3144 (m), 1703 (w), 1665 (m), 1618 (s), 1508 (w), 1430 (s), 1387 (s), 1309 (m), 1169 (m), 1117 cm<sup>-1</sup> (m).

Röntgenpulverdiagramme wurden in Transmission auf einem STOE-STADI-P-Diffraktometer mit gebogenem Ge(111)-Primärmonochromator und linearem ortsempfindlichem Detektor unter Verwendung von Cu<sub>Kα1</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 1.540598 Å) gemessen. Das Beugungsdiagramm von  $\alpha\text{-1a}$  wurde zusätzlich mit Synchrotronstrahlung (NSLS Brookhaven, Beamline X3B1,  $\lambda$  = 1.149914 Å) aufgenommen. Für die Rietveld-Verfeinerungen wurden das Programm GSAS eingesetzt. Alle Verfeinerungen erfolgten mit Restraints für Bindungslängen, Bindungswinkel und planare Gruppen.

Eingegangen am 14. Juli 2005,  
veränderte Fassung am 25. Oktober 2005  
Online veröffentlicht am 20. Januar 2006

**Stichwörter:** Farbstoffe/Pigmente · Kristall-Engineering · Rietveld-Verfeinerung · Röntgenpulverdiffraktometrie

- [1] W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [2] Zur Strukturlösung mit direkten Methoden: a) G. Cascarano, L. Favia, C. Giacovazzo, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, 25, 310–317; b) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. C. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 339–340; c) F. C. Chan, J. Anwar, R. Cernik, P. Barnes, R. M. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 436–441; Patterson-Methoden: d) K. Wagner, J. Hirschler, E. Egert, *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 565–572; e) W. Lasocha, J. Czapkiewicz, P. Milart, H. Schenk, *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 291–294; Realraummethoden: f) K. D. M. Harris, M. Tremayne, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2554–2570 (Review); g) K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1674–1700; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1626–1651 (Aufsatz); h) V. B. Zlokazov, V. V. Chernyshev, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, 25, 447–451; i) V. V. Chernyshev, H. Schenk, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 1–3; j) W. I. F. David, K. Shankland, N. Shankland, *Chem. Commun.* **1998**, 931–932; k) Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 4071–4080; l) G. E. Engel, S. Wilke, O. König, K. D. M. Harris, F. J. J. Leusen, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 1169–1179; m) A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, 33, 899–908; n) S. Pagola, P. W. Stephens, *Mater. Sci. Forum* **2000**, 321–324, 40–45; o) S. G. Zhukov, V. V. Chernyshev, E. V. Babaev, E. J. Sonneveld, H. Schenk, *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 5–9; p) A. Le Bail, *Mater. Sci. Forum* **2001**, 378–381, 65–70; q) V. Favre-Nicolin, R. Cerny, *J. Appl. Crystallogr.* **2002**, 35, 734–743; r) J. C. Johnston, W. I. F. David, A. J. Markvardsen, K. Shankland, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2002**, 58, 441–447.
- [3] M. U. Schmidt, M. Ermrich, R. E. Dinnebier, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2005**, 61, 37–45.
- [4] E. F. Paulus, *Z. Kristallogr.* **1982**, 160, 235–243.
- [5] Abgeschätzt aus den Linienbreiten des Beugungsdiagramms nach der Formel von Scherrer (P. Scherrer, *Nachr. K. Ges. Wiss. Goettingen* **1918**, 98–100), vgl. R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, Verlag Sven von Loga, Köln, **1994**, S. 194. Die Gesamtgröße der Teilchen beträgt laut transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen etwa 100 nm.
- [6] a) J. P. M. Lommersse, W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, W. T. M. Mooij, S. L. Price, B. Schweizer, M. U. Schmidt, B. P. van Eijck, P. Verwer, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, 56, 697–714; b) W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, J. D. Dunitz, A. Dzyabchenko, P. Erk, A. Gavezzotti, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, J. P. M. Lommersse, W. T. M. Mooij, S. L. Price, H. Scheraga, B. Schweizer, M. U. Schmidt, B. P. van Eijck, P. Verwer, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, 58, 647–661; c) G. M. Day, W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, S. X. M. Boerrigter, R. G. Della Valle, E. Venuti, A. Dzyabchenko, J. D. Dunitz, B. Schweizer, B. P. van Eijck, P. Erk, J. C. Facelli, V. E. Bazterra, M. B. Ferraro, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, C. Liang, C. C. Pantelides, P. G. Karamertzanis, S. L. Price, T. C. Lewis, H. Nowell, A. Torrisi, H. A. Scheraga, Y. A. Arnaudova, M. U. Schmidt, P. Verwer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2005**, 61, 511–527.
- [7] D. W. M. Hofmann, J. Apostolakis, *J. Mol. Struct.* **2003**, 647, 17–39.
- [8] D. W. M. Hofmann, L. N. Kuleshova, M. Yu. Antipin, *Cryst. Growth Des.* **2004**, 4, 1395–1402.
- [9] Cambridge Structural Database, Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge, England.
- [10] D. Kobelt, E. F. Paulus, W. Kunstmüller, *Z. Kristallogr.* **1974**, 139, 15–32.
- [11] M. U. Schmidt, H. Kalkhof, *CRYSCA. Program for Crystal Structure Calculations for Flexible Molecules*, Frankfurt am Main, **1999**.
- [12] A. C. Larson, R. B. von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR **1994**, S. 86–748.
- [13] **α-1b**: rotes Pulver,  $C_{27}H_{24}N_4O_4$ ,  $M_r = 468.50$ , orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 24.6208(9)$ ,  $b = 22.8877(9)$ ,  $c = 3.9388(2)$  Å,  $V = 2219.6(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{ber.} = 1.4020(2)$  g cm<sup>-3</sup>,  $R_{wp} = 6.65\%$ ,  $R_p = 5.19\%$ , red.  $\chi^2 = 4.459$ .
- [14] CCDC-270077 (**α-1a**), -270078 (**α-1b**), -270079 (**α-1e**), -270080 (**α-1f**), -270081 (**α-1c**), -270082 (**α-1d**) und -276530 (**γ-1a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [15] **α-1a**: rotes Pulver,  $C_{26}H_{22}N_4O_4$ ,  $M_r = 454.48$ , orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 23.960(9)$ ,  $b = 23.234(9)$ ,  $c = 3.887(1)$  Å,  $V = 2164(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{ber.} = 1.395(1)$  g cm<sup>-3</sup>,  $R_{wp} = 4.95\%$ ,  $R_p = 3.70\%$ , red.  $\chi^2 = 23.16$ . Die Planargruppenrestraints erfassen nur die beiden Phenylgruppen und das Naphthalingerüst, nicht jedoch die Bewegung dieser Fragmente gegeneinander oder die Konformation der Ethoxygruppe. Trotzdem wurde eine chemisch sinnvolle, fast planare Molekülkonformation erhalten. Von größter Wichtigkeit war eine vorherige sorgfältige und vorsichtige Anpassung der stark anisotropen Peakprofile.
- [16] a) M. U. Schmidt, A. Wacker, H. J. Metz (Clariant GmbH), Deutsches Patent DE 10224279A1, **2003**; b) M. U. Schmidt, A. Wacker, H. J. Metz (Clariant GmbH), Internationales Patent WO 2003099936A1, **2003** [*Chem. Abstr.* **140**, 6180].
- [17] **α-1c-f**: rote Pulver, orthorhombisch,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ . **α-1c**:  $C_{26}H_{21}N_4O_4F$ ,  $M_r = 472.47$ ,  $a = 24.429(9)$ ,  $b = 23.014(9)$ ,  $c = 3.816(3)$  Å,  $V = 2145(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{ber.} = 1.463(2)$  g cm<sup>-3</sup>,  $R_{wp} = 8.28\%$ ,  $R_p = 6.60\%$ , red.  $\chi^2 = 13.39$ ; **α-1d**:  $C_{26}H_{21}N_4O_4Cl$ ,  $M_r = 488.92$ ,  $a = 25.370(6)$ ,  $b = 23.573(5)$ ,  $c = 3.958(3)$  Å,  $V = 2367(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{ber.} = 1.372(2)$  g cm<sup>-3</sup>,  $R_{wp} = 5.51\%$ ,  $R_p = 4.17\%$ , red.  $\chi^2 = 3.581$ ; **α-1e**:  $C_{26}H_{21}N_4O_4Br$ ,  $M_r = 533.37$ ,  $a = 24.58(7)$ ,  $b = 22.74(7)$ ,  $c = 3.914(12)$  Å,  $V = 2188(20)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{ber.} = 1.62(1)$  g cm<sup>-3</sup>,  $R_{wp} = 9.97\%$ ,  $R_p = 6.45\%$ , red.  $\chi^2 = 6.080$ ; **α-1f**:  $C_{26}H_{21}N_5O_6$ ,  $M_r = 499.47$ ,  $a = 24.270(3)$ ,  $b = 23.713(2)$ ,  $c = 3.9164(4)$  Å,  $V = 2253.9(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{ber.} = 1.4719(2)$  g cm<sup>-3</sup>,  $R_{wp} = 5.63\%$ ,  $R_p = 4.50\%$ , red.  $\chi^2 = 6.258$ . Rietveld-Plots von **α-1c-f** und Abbildungen der Kristallstrukturen von **α-1a-f** finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [18] D. W. M. Hofmann, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, 58, 489–493; diese Atomvolumina wurden durch Anpassung an über 200000 Molekülkristallstrukturen bestimmt.
- [19] Dreidring-Kraftfeld (S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8897–8909); Atomladungen nach J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron* **1980**, 36, 3219–3228.
- [20] J. Ribka (HOECHST AG), Deutsches Patent DE 2043482, **1970** [*Chem. Abstr.* **77**, 36379].
- [21] P.-E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, 120, 375–389.
- [22]  $a = 10.855$ ,  $b = 24.097$ ,  $c = 8.354$  Å,  $\beta = 100.225^\circ$ ,  $V = 2150.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , Raumgruppe nicht eindeutig.
- [23] M. U. Schmidt, *Kristallstrukturberechnungen metallorganischer Molekülvverbindungen*, Shaker Verlag, Aachen, **1995**.
- [24] M. U. Schmidt, U. Englert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2077–2082.
- [25] **γ-1a**: rotes Pulver,  $C_{26}H_{22}N_4O_4$ ,  $M_r = 454.48$ , Kapillarmessung, Messbereich  $2\theta = 3–80^\circ$ , 85 sichtbare Peaks oder Peakgruppen bei 1458 Bragg-Reflexen, max. Intensität 730000 Counts. Monoklines Kristallsystem, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 10.8222(3)$ ,  $b = 24.1690(15)$ ,  $c = 8.3623(5)$  Å,  $\beta = 100.576(3)^\circ$ ,  $V = 2150.1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{ber.} = 1.4040(2)$  g cm<sup>-3</sup>,  $R_{wp} = 7.7\%$ ,  $R_p = 5.4\%$ , red.  $\chi^2 = 8.00$ . (Rietveld-Plot in den Hintergrundinformationen.)
- [26] Beispielsweise zeigt ein mit einem Mischkristall (**γ**-Phase) aus 90% **1a** und 10% **1d** lackiertes Blech bei der Wetterechtheitsprüfung in einer Schnellbewitterungsapparatur (Xenotest Beta

X1200) nach 2000 Stunden nur eine geringe Farbveränderung (Abstand im Farbraum  $\Delta E = 2.2$ ), wohingegen die parallel getestete Lackierung mit reinem **γ-1a** eine wesentlich stärkere Farbveränderung aufwies ( $\Delta E = 3.3$ ). Ein Mischkristall mit 5% **1d** zeigte eine mittelstarke Veränderung ( $\Delta E = 2.6$ ). Die Lichtechtheiten verhalten sich analog. Physikalische Mischungen aus **γ-1a** und **α-1d** sind wesentlich weniger licht- und wetterbeständig.

- [27] M. U. Schmidt, A. Wacker, H. J. Metz (Clariant GmbH), Internationales Patent WO 2005019346A1, **2005** [*Chem. Abstr.* **142**, 263085].
- [28] E. Keller, SCHAKAL99. Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, **1999**.