

Lösliche Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe mit hoher Photostabilität

Andreas Rademacher¹⁾, Suse Märkle²⁾ und Heinz Langhals*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 14. Dezember 1981

Die Darstellung einer Reihe von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimiden **1** wird beschrieben und deren Lichtechtheit quantitativ untersucht und diskutiert. Es läßt sich zeigen, daß durch Einführung von *tert*-Butyl-Substituenten die als sehr schwerlöslich bekannten Perylen-Pigmentfarbstoffe in organischen Solventien leicht löslich werden und mit hohen Quantenausbeuten fluoreszieren.

Soluble Perylene Fluorescent Dyes with High Photostability

The preparation of several 3,4,9,10-perylenebis(dicarboximides) **1** is described and their photostability quantitatively determined and discussed. It is shown, that substitution of the insoluble perylene dye pigments with *tert*-butyl groups causes solubility in organic solvents leading to high quantum yields of these dyes.

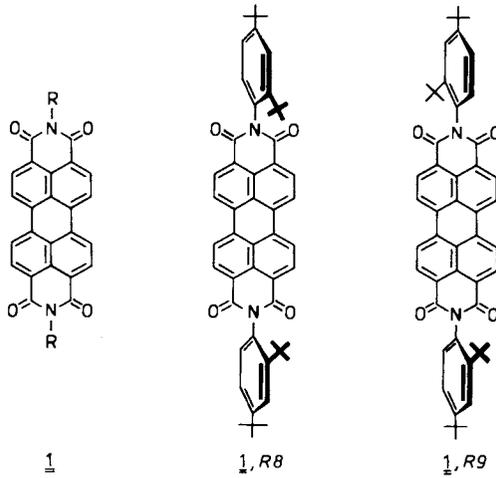
Fluoreszenzfarbstoffe mit extrem großer Photostabilität (Lichtechtheit) werden u. a. für die Gewinnung von Solarenergie benötigt³⁾, so z. B. für den von Götzberger und Greubel⁴⁾ sowie Garvin⁵⁾ entwickelten Fluoreszenz-Solarkollektor.

Es ist bekannt^{6,7)}, daß die Perylenfarbstoffe **1**, die 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimide, sehr lichtechte, fluoreszierende¹⁰⁾ Pigmente bilden. Da für den Fluoreszenzkollektor jedoch nur lösliche Farbstoffe verwendbar sind³⁾, ist zu prüfen, inwieweit durch geeignete Substituenten R in **1** Farbstoffe erhalten werden können, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind und mit hohen Quantenausbeuten fluoreszieren. In anderem Zusammenhang^{3,8,9)} wurde gefunden, daß eine Substitution von Aromaten mit *tert*-Butylgruppen allgemein zur Steigerung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln führt (vgl. auch^{19,20)}). Um dieses Prinzip auf **1** anzuwenden ohne den Grundchromophor wesentlich zu stören, sollte R in **1** ein mit *tert*-Butyl-Gruppen versehener aromatischer Rest sein. Weiterhin ist zu untersuchen, ob auch mit geeigneten rein aliphatischen Resten R genügend lösliche Farbstoffe erhalten werden können.

Ergebnisse

Die Perylenfarbstoffe **1** werden durch Kondensation von primären Aminen mit 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid bei Temperaturen von 180 bis 230°C erhalten, wobei Zinkacetat¹⁰⁾ oder Dicyclohexylcarbodiimid als wasserabspaltende Mittel Verwendung finden. Letzteres liefert **1** zwar in geringeren Ausbeuten als Zinkacetat, führt jedoch bei empfindlichen Aminen, wie z. B. 1-Aminoadamantan, weniger leicht zu Zersetzung. Die Reindarstellung von **1** erfolgt durch Behandeln des rohen Reaktionsproduktes mit Natriumcarbonatlösung zum Entfernen von unumgesetztem Anhydrid und anschließend durch Chromatographie oder Kristallisation. Ein gutes Rein-

heitskriterium für **1** ist seine Feststoff-Fluoreszenz, die bei hochreinen Produkten bereits im Tageslicht leuchtend rot ist. Die spektroskopischen Eigenschaften der dargestellten Perylenfarbstoffe sind Tab. 1 zu entnehmen.



Die Amine zur Darstellung von **1** wurden nach Lit.-Verfahren erhalten.

Diskussion der Ergebnisse

Alle in Tab. 1 aufgeführten Farbstoffe zeigen nahezu übereinstimmende, stark strukturierte UV/VIS-Absorptionsspektren, bei denen die Schwingungsteilbanden innerhalb von 3 nm bei $\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 525 (4.7), 489 (4.5), 458 (4.1)$ nm liegen. Die Spektren werden nur wenig vom Lösungsmittel beeinflusst. Die Fluoreszenzspektren mit Teilbanden

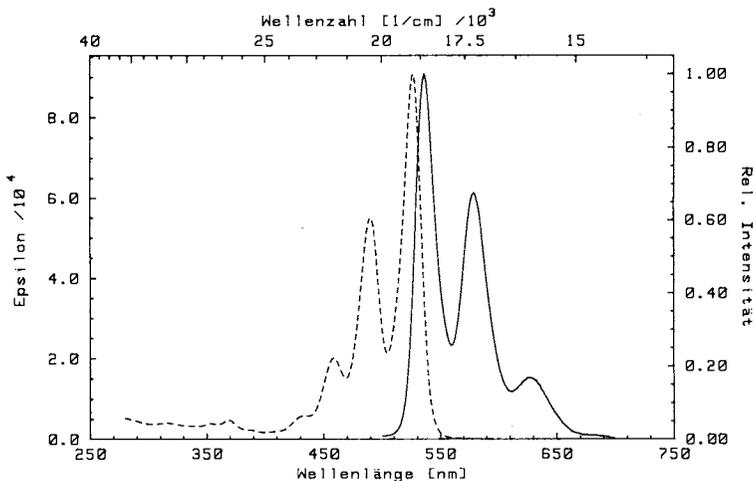


Abb. 1. Korrigiertes UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektrum von Farbstoff **1, R 10**, in Chloroform

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Perylenfarbstoffe 1

Nr.	Rest R ^{a)}	$\epsilon^b)$	$T_{1/2}^c)$	MS [m/e (%)] ^{d)}	C _s ^{e)}
R 1	Phenyl	0.93	24	542 (100%, M ⁺)	4
R 2	2,6-Dimethylphenyl	0.98	9.9	598 (100%, M ⁺), 581 (95%, M - OH)	40
R 3	3,5-Dimethylphenyl	0.78	—	598 (M ⁺) ^{g)}	—
R 4	2,4,6-Trimethylphenyl	0.92	8.7	626 (100%, M ⁺), 609 (68%, M - OH)	67
R 5	2- <i>tert</i> -Butylphenyl ^{h)}	0.94	16	654 (9%, M ⁺), 639 (6%, M - CH ₃) 637 (3%, M - OH), 597 (100%, M - C ₄ H ₉)	60 ^{h)}
R 6	3- <i>tert</i> -Butylphenyl ^{h)}	1.00	33	654 (60%, M ⁺), 639 (100%, M - CH ₃)	1
R 7	4- <i>tert</i> -Butylphenyl	0.88	28	654 (59%, M ⁺), 639 (100%, M - CH ₃) 597 (3%, M - C ₄ H ₉)	2
R 8	<i>cis</i> -2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenyl ^{f)}	1.00	18	766 (3%, M ⁺), 751 (2%, M - CH ₃) 749 (2%, M - OH), 709 (100%, M - C ₄ H ₉)	690
R 9	<i>trans</i> -2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenyl ^{f)}	0.98	16	766 (3%, M ⁺), 751 (3%, M - CH ₃) 749 (2%, M - OH), 709 (100%, M - C ₄ H ₉)	48
R 10	2,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl ^{h)}	0.99	19	766 (3%, M ⁺), 751 (3%, M - CH ₃) 749 (2%, M - OH), 709 (100%, M - C ₄ H ₉)	46 ^{h)}
R 11	3,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl	0.96	37	766 (M ⁺) ^{g)}	0.2
R 12	4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-dimethylphenyl ^{h)}	0.97	9.1	710 (100%, M ⁺), 695 (71%, M - CH ₃) 693 (12%, M - OH), 653 (3%, M - C ₄ H ₉)	51
R 13	4,6-di- <i>tert</i> -Butyl-2-methylphenyl ^{h)}	0.87	6.8	794 (20%, M ⁺), 779 (5%, M - CH ₃) 737 (100%, M - C ₄ H ₉)	250
R 14	2-Trifluormethylphenyl ^{h)}	0.97	7.5	678 (100%, M ⁺), 609 (52%, M - CF ₃)	—
R 15	3-Trifluormethylphenyl ^{h)}	0.99	12	678 (100%, M ⁺)	—
R 16	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	0.96	5.7	814 (M ⁺) ^{g)}	—
R 17	2-Methyl-5-nitrophenyl ^{h)}	0.96	1.3	—	—
R 18	2-Methyl-6-nitrophenyl ^{h)}	0.89	5.5	660 (78%, M ⁺), 614 (100%, M - NO ₂) 568 (16%, M - 2 NO ₂)	—
R 19	2,6-Difluorphenyl ^{h)}	—	1.1	614 (100%, M ⁺), 595 (35%, M - F)	—
R 20	2,3,6-Tribromphenyl	0.95	≅ 1.0	—	—
R 21	4-Methoxy-2-methylphenyl ^{h)}	0.03	—	630 (34%, M ⁺), 613 (100%, M - OH) 599 (4%, M - OCH ₃)	—

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Rest R ^{a)}	Ø ^{b)}	T _{1/2} ^{c)}	MS [m/e (%)] ^{d)}	C _s ^{e)}
R 22	2-Hydroxyphenyl ^{b)}	0.02	750	574 (51%, M ⁺), 557 (100%, M - OH) 540 (28%, M - 2 OH)	-
R 23	5-(Dimethylsulfonamido)-2-methyl-phenyl ^{b)}	0.97	9.4	784 (4%, M ⁺), 677 (100%, M - SO ₂ NC ₂ H ₅)	-
R 24	3-Sulfonamidophenyl ^{b)}	0.97	-	-	-
R 25	2-[2-(Dimethylamino)ethyl]phenyl ^{b)}	0.67	-	685 (M ⁺) ^{g)}	-
R 26	4-[2-(Dimethylamino)ethyl]phenyl	0.40	-	-	-
R 27	Cyclobutyl	0.99	38	498 (M ⁺) ^{g)}	-
R 28	Cyclopentyl	1.00	36	526 (M ⁺) ^{g)}	-
R 29	Cyclohexyl	1.00	37	554 (53%, M ⁺), 472 (21%, M - C ₆ H ₁₀) 390 (100%, M - 2 C ₆ H ₁₀)	-
R 30	Cycloheptyl	0.98	44	582 (M ⁺) ^{g)}	-
R 31	Cyclooctyl	0.65	-	610 (4%, M ⁺), 500 (11%, M - C ₈ H ₁₄) 390 (100%, M - 2 C ₈ H ₁₄)	-
R 32	Cyclododecyl	0.99	36	722 (3%, M ⁺), 390 (100%, M - 2 C ₁₂ H ₂₂)	-
R 33	1-Methylcyclopentyl	1.00	47	554 (20%, M ⁺), 472 (24%, M - C ₆ H ₁₀) 390 (100%, M - 2 C ₆ H ₁₀)	-
R 34	2-Hydroxycyclohexyl	0.99	33	586 (4%, M ⁺), 568 (2%, M - H ₂ O) 550 (4%, M - 2 H ₂ O), 391 (100%)	-
R 35	4- <i>tert</i> -Butylcyclohexyl	0.97	53	-	-
R 36	1-Adamantyl	0.98	-	-	-
R 37	1-Bicyclo[2.2.2]octyl	0.95	-	606 (100%, M ⁺)	-
R 38	1-Norbornyl	0.96	85	578 (100%, M ⁺)	-

a) Siehe Formel 1. — b) Fluoreszenzquantenausbeute in DMF; Absolutmessung mit einer Genauigkeit von 10–15%¹⁾. — c) Relative Halbwertszeit der Photobleichreaktion in DMF bei 35°C bezogen auf R 20 (s. a. exp. Teil). Die absolute Halbwertszeit von R 32 beträgt bei Verwendung der im exp. Teil beschriebenen Bestrahlungsapparatur, die ein vielfaches der Sonnenintensität liefert, 400 s. Bei Bestrahlung mit Sonnenlicht beträgt der Ausbleichvorgang auch nach mehreren Wochen weniger als 10%. — d) Massenspektrum: 70 eV. — e) 10⁵-fache Sättigungskonzentration in Methylmethacrylat bei 20°C. — f) R 8 besitzt im Vergleich zu R 9 eine größere Löslichkeit in polaren Medien, wie z. B. Alkoholen, und allgemein einen geringeren R_F-Wert bei der Chromatographie an Kieselsägel oder Aluminiumoxid. Dies steht im Einklang mit der *cis*-Struktur und dem daraus resultierenden größeren Dipolmoment im Vergleich zur *trans*-Struktur. — g) Felddesorptions-MS. — h) Gemisch von *cis-trans*-Atropisomeren.

bei 540 und 575 nm stimmen bei verschiedenen Farbstoffen innerhalb von 5 nm überein. Abb. 1 zeigt das typische Spektrum von Farbstoff 1, R 10 (s. Tab. 1), in Chloroform. Mit einer durchschnittlichen Trennzahl¹²⁾ T_z von 1.5 liegt jedoch eine weitgehende Überlappung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum vor.

Bei Substitution von R = Phenyl in 1 mit *tert*-Butyl-Gruppen wird eine Löslichkeitssteigerung in DMF bis zu einem Faktor von 170 beobachtet (Tab. 1, Nr. R 8 im Vergleich zu R 1). Wie z. B. die beiden atropisomeren Farbstoffe R 8 und R 9 zeigen, deren Trennung chromatographisch möglich ist, ist jedoch die Löslichkeitssteigernde Wirkung der Substituenten stark von deren räumlicher Orientierung abhängig. Dies könnte einmal mit Kristallgitter-Packungseffekten und zum anderen mit den unterschiedlichen Dipolmomenten der Farbstoffe in Zusammenhang stehen. Bemerkenswert ist, daß der symmetrisch substituierte Farbstoff R 11 sogar eine geringere Löslichkeit als R 1 besitzt. Farbstoffe mit rein aliphatischen Resten R (Tab. 1, R 27 bis R 38) zeigen i. allg. eine Löslichkeit, die um ein bis zwei Zehnerpotenzen geringer ist als mit R = Aryl. Verhältnismäßig gut sind noch die Farbstoffe R 28 und R 32 löslich, die Cyclopentyl- und Cyclododecylgruppen tragen; extrem schwerlöslich ist dagegen der Farbstoff R 31 mit Cyclooctylgruppen. Die anderen Farbstoffe mit rein aliphatischen Resten nehmen eine Mittelstellung zwischen diesen Extremen ein. Die in DMF beobachtete Löslichkeitsabstufung der Farbstoffe wird auch in Toluol, Pivalinsäure-methylester und in polymeren Gläsern wie z. B. Polymethylmethacrylat beobachtet.

Bei einem Vergleich der Fluoreszenzquantenausbeuten in Tab. 1 fällt auf, daß der bereits hohe Wert von ca. 90% für R = Phenyl bis auf 100% steigt, wenn R in *ortho*-Position voluminöse Gruppen trägt. Dies legt nahe, daß ein wichtiger strahlungsloser Desaktivierungsweg die Anregung einer Rotation oder Torsionsschwingung um die R-N-Bindung in 1 ist (vgl. auch Lit.¹³⁾). Eine Besonderheit von 1 ist, daß NO₂- oder Br-Gruppen nicht zu einer Fluoreszenzlöschung über Prädissoziationsprozesse führen (R 17, R 18 und R 20). Methoxy- oder Hydroxygruppen bewirken jedoch weitgehende Fluoreszenzlöschung (R 21 und R 22). Farbstoffe mit R = Alkyl fluoreszieren durchweg mit hohen Quantenausbeuten.

Die relativen Photostabilitäten der Farbstoffe, die nur bei extrem hohen Lichtintensitäten bestimmt werden können, sind als relative Halbwertszeiten bei Bestrahlung Tab. 1 zu entnehmen. Die Photobleichvorgänge von 1 im Lösungsmittel DMF folgen bei konstanter, hoher Lichtintensität streng dem Zeitgesetz der 1. Ordnung (1 cm Schichtdicke, Beginn mit $E_{\lambda_{\max}} = 1.0$). Die hieraus erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bzw. Halbwertszeiten sind ein Maß für Quantenausbeuten von Photobleichreaktionen. Es wird dabei gefunden, daß Farbstoffe mit aromatischen Resten R, die benzylständige Wasserstoffe tragen, verhältnismäßig schnell ausbleichen (z. B. R 2, R 4, R 12 und R 17). Daher kann geschlossen werden, daß ein oxidativer Abbau über Radikalreaktionen, die in Benzylstellung bekanntlich besonders leicht erfolgen, oder über En-Reaktionen eine wichtige Stellung bei den Photobleichreaktionen einnimmt. Trägt jedoch der aromatische Rest R nur *tert*-Alkylgruppen, sind die Farbstoffe wesentlich photostabiler (z. B. R 5, R 6, R 7, R 10 und R 11). Überraschend ist die geringe Beständigkeit der Farbstoffe, wenn R mit Halogenen oder Trifluormethylgruppen substituiert ist (z. B. R 19, R 20 und R 16). Dies ist sogar bei einer Substitution mit Fluor trotz der großen Bindungsdissoziationsenergie der C-F-Bindung der Fall und spricht

daher auch für eine Beteiligung ionischer Prozesse an den Photobleichreaktionen. Farbstoffe mit $R = \text{Alkyl}$ weisen durchweg eine größere Beständigkeit auf als mit $R = \text{Aryl}$. Farbstoffe mit tertiären Alkylresten R sind stabiler als solche mit sekundären (vgl. R 28 mit R 33).

Der photostabilste Fluoreszenzfarbstoff **1** überhaupt ist Nr. R 38 mit $R = 1\text{-Norbornyl}$ (R 22 zeigt nur verschwindend geringe Fluoreszenz). Dies steht damit im Einklang, daß durch Substitution mit dem starren Brückenkopfsystem ionische ebenso wie radikalische Abbaureaktionen und auch Eliminierungen erschwert sind.

Für einen praktischen Einsatz der Fluoreszenzfarbstoffe **1** sind Nr. R 10 und R 32 besonders geeignet, da sie einen Kompromiß bieten zwischen großer Fluoreszenzquantenausbeute, Löslichkeit, Photostabilität und leichter Zugänglichkeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt ET 4428 A), sowie den Herren Prof. Dr. C. Rüchardt und Prof. Dr. A. Götzberger wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt. Das korrigierte UV/VIS-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. W. Lüttke zur Verfügung gestellt. Der BASF Aktiengesellschaft sei für die Spende von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid gedankt.

Experimenteller Teil

Massenspektren: SM 1 B, MAT 312 (Fa. Varian) und MAT 312 (Fa. Finnigen); UV/VIS-Spektren: DMR 21, PMQ 3 (Fa. Zeiss).

3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimide 1: 1.0 g (2.5 mmol) 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid wird unter Stickstoff-Schutzatmosphäre unter Zusatz von 350 mg (1.9 mmol) getrocknetem Zinkacetat (Methode A)¹⁰ bzw. 350 mg (1.7 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (Methode B) und 5 ml frisch destilliertem Chinolin 1–2 h bei 180–230°C mit 10 mmol eines primären Amins umgesetzt. Das Kondensationsprodukt wird zur Entfernung von unumgesetztem Edukt mehrfach mit jeweils 1 l 2proz. Na_2CO_3 -Lösung ausgekocht. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren (Toluol, Xylol, *o*-Dichlorbenzol oder DMF) oder Chromatographie (Aluminiumoxid neutral mit DMF oder Toluol/Aceton 4:1 bzw. Kieselgel mit Methylenchlorid). Reine Produkte können auch durch Sublimation im Hochvakuum erhalten werden.

Ausbeuten und physikalische Eigenschaften der Farbstoffe siehe Tab. 2.

Bestimmung der Photostabilitäten von 1: Zur Erzielung einer genügend hohen Strahlungsdichte im sichtbaren Bereich des Spektrums wird das Licht der Natrium-, Indium- und Thallium-Entladungslampe HQI-T 2000 W/N der Fa. Osram mit Hilfe eines linearen Ellipsenspiegels (Halbachsen: $a = 30$, $b = 25.95$ cm, lineare Exzentrizität $e = 15$ cm, Länge l in Richtung der Halbachse a : 41.7 cm) auf eine Fläche von ca. 2×40 cm fokussiert. In der Brennebene dieser Anordnung wird in einem thermostatisierbaren Küvettenhalter die zu untersuchende Farbstofflösung mit $E_{\lambda_{\text{max}}} = 1.0$ in Glasküvetten von 1 cm Schichtdicke unter Zutritt von Luft bestrahlt. Zu genau definierten Zeiten wird die Bestrahlung unterbrochen und die Restkonzentration an Farbstoff UV/VIS-spektroskopisch bestimmt (über ca. $2 \frac{1}{2}$ Halbwertszeiten). Die Geschwindigkeitskonstanten der Photobleichreaktionen werden wie üblich aus den Extinktionswerten berechnet. Die Photobleichreaktion erfolgt bis über 2 Halbwertszeiten streng nach 1. Ordnung (Korrelationskoeffizient > 0.999 bei 10 Meßwerten). Die Endextinktion der Lösung ist bei fast allen Farbstoffen nach 10–15 Halbwertszeiten verschwindend gering.

Tab. 2. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen der Perylenfarbstoffe 1

Nr. a)	Darstellung b)	Ausb. c) (%)	R_F d, e)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			Lit.
					C	H	N	
R 1	A	98	0.50	$C_{36}H_{18}N_2O_4$ (542.6)	Ber. 79.70 Gef. 79.79	3.34 3.45	5.16 4.85	14)
R 2	A	78	0.13	$C_{40}H_{26}N_2O_4$ (598.7)	Ber. 80.25 Gef. 80.33	4.38 4.43	4.68 4.75	10)
R 3	A	98	0.47	$C_{40}H_{26}N_2O_4$ (598.7)	Ber. 80.25 Gef. 80.42	4.38 4.41	4.68 4.51	15)
R 4	A	67	0.25	$C_{32}H_{30}N_2O_4$ (626.7)	Ber. 80.49 Gef. 80.31	4.83 4.88	4.47 4.46	10)
R 5	A	71	0.17 u. 0.34	$C_{44}H_{34}N_2O_4$ (654.8)	Ber. 80.71 Gef. 80.57	5.23 5.30	4.28 4.06	—
R 6	A	98	0.17	$C_{44}H_{34}N_2O_4$ (654.8)	Ber. 80.71 Gef. 80.10	5.23 5.22	4.28 4.46	—
R 7	A	98	0.63	$C_{44}H_{34}N_2O_4$ (654.8)	Ber. 80.71 Gef. 80.59	5.23 5.15	4.28 4.08	—
R 8	A	65 ^{f)}	0.24	$C_{52}H_{50}N_2O_4$ (767.0)	Ber. 81.43 Gef. 81.39	6.57 6.52	3.65 3.81	—
R 9	A	65 ^{f)}	0.52	$C_{52}H_{50}N_2O_4$ (767.0)	Ber. 81.43 Gef. 81.20	6.57 6.53	3.65 3.82	—
R 10	A	89	0.42	$C_{52}H_{50}N_2O_4$ (767.0)	Ber. 81.43 Gef. 81.62	6.57 6.66	3.65 3.97	—
R 11	A	84	0.52	$C_{52}H_{50}N_2O_4$ (767.0)	Ber. 81.43 Gef. 80.71	6.57 6.62	3.65 3.50	—
R 12	A	86	0.43	$C_{48}H_{42}N_2O_4$ (710.9)	Ber. 81.10 Gef. 80.84	5.96 6.21	3.94 3.90	—
R 13	A	42	0.49	$C_{54}H_{54}N_2O_4$ (795.0)	Ber. 81.58 Gef. 81.74	6.85 6.91	3.52 3.25	—
R 14	A	88	0.54	$C_{38}H_{16}F_6N_2O_4$ (678.6)	Ber. Gef.		4.13 4.12	—
R 15	A	83	0.67	$C_{38}H_{16}F_6N_2O_4$ (678.6)	Ber. 67.26 Gef. 67.29	2.38 2.63	4.13 4.37	18)
R 16	A	85	0.56	$C_{40}H_{14}F_{12}N_2O_4$ (814.5)	Ber. Gef.		3.44 3.47	—
R 17	A	85	0.44	$C_{38}H_{20}N_4O_8$ (660.6)	Ber. 69.09 Gef. 69.55	3.05 3.20	8.48 8.56	—
R 18	A	98	0.42	$C_{38}H_{20}N_4O_8$ (660.6)	Ber. 69.09 Gef. 68.62	3.05 3.41	8.48 8.44	—
R 19	A	97	0.24	$C_{36}H_{14}F_4N_2O_4$ (614.5)	Ber. 70.36 Gef. 69.30	2.30 2.38	4.56 4.99	—
R 20	A	98	0.48	$C_{36}H_{12}Br_2N_2O_4$ (1015.9)	Ber. 42.56 Gef. 42.99	1.19 1.20	2.76 2.97	Br 47.19 Br 46.64
R 21	A	95	0.39	$C_{40}H_{26}N_2O_6$ (630.7)	Ber. 76.18 Gef. 76.43	4.16 4.23	4.44 4.45	—
R 22	A	95	0.06	—	—			—
R 23	A	70	0.10	$C_{42}H_{32}N_4O_8S_2$ (784.9)	Ber. 64.27 Gef. 64.15	4.11 4.31	7.14 7.18	S 8.17 S 7.96
R 24	A	91	0.15	$C_{36}H_{20}N_4O_8S_2$ (700.7)	Ber. 61.71 Gef. 61.53	2.88 3.07	8.00 8.03	S 9.15 S 8.44
R 25	A	49	0.57	—	—			—
R 26	A	74	—	$C_{44}H_{36}N_4O_4$ (684.8)	Ber. 77.17 Gef. 77.38	5.30 5.18	8.18 8.00	—

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr. a)	Darstellung ^{b)}	Ausb. ^{c)} (%)	R_F ^{d,e)}	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			Lit.
					C	H	N	
R 27	A	95	0.30	—	—	—	—	—
R 28	A	91	0.50	$C_{34}H_{26}N_2O_4$ (526.6)	Ber. 77.55 Gef. 76.98	4.98 4.75	5.32 5.31	—
R 29	A	98	0.57	$C_{36}H_{30}N_2O_4$ (554.7)	Ber. 77.96 Gef. 77.56	5.47 5.45	5.50 4.95	16)
R 30	A	94	0.59	$C_{38}H_{34}N_2O_4$ (582.7)	Ber. 78.33 Gef. 78.35	5.88 5.71	4.81 4.59	—
R 31	A	98	0.70	—	—	—	—	—
R 32	A	97	0.73	$C_{48}H_{54}N_2O_4$ (723.0)	Ber. 79.74 Gef. 79.56	7.53 7.50	3.97 4.05	—
R 33	A	68	0.56	$C_{36}H_{30}N_2O_4$ (554.7)	Ber. 77.96 Gef. 78.12	5.45 5.33	5.05 5.35	—
R 34	A	91	0.01	$C_{36}H_{30}N_2O_6$ (586.6)	Ber. 73.71 Gef. 73.83	5.15 4.67	4.77 5.15	—
R 35	A	96	0.81	$C_{44}H_{46}N_2O_4$ (666.9)	Ber. 79.25 Gef. 79.36	6.95 6.92	4.20 4.65	—
R 36	B	55	0.57	$C_{44}H_{38}N_2O_4$ (658.8)	Ber. 80.22 Gef. 79.16	5.81 5.36	4.25 4.10	—
R 37	A	75	0.63	$C_{40}H_{34}N_2O_4$ (606.7)	Ber. 79.19 Gef. 78.40	5.65 5.49	4.62 4.34	—
R 38	A	88	0.57	$C_{38}H_{30}N_2O_4$ (578.7)	Ber. 78.87 Gef. 78.33	5.23 5.42	4.84 5.04	—

a) Siehe Tab. 1. — b) Siehe Synthesevorschrift. — c) Isolierte Ausbeuten des Rohprodukts, Reinheit > 95%. — d) R_F -Wert bei Dünnschichtchromatographie: $CHCl_3$, Al_2O_3 (Alox N/UV₂₅₄, Fa. Macherey & Nagel). — e) Schmelzpunkte aller Farbstoffe > 360°C. — f) Gemeinsame Ausbeute beider Atropisomere.

1) A. Rademacher, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.

2) S. Märkle, Staatsexamensarbeit, Univ. Freiburg 1980.

3) H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. **28**, 716 (1980).

4) A. Goetzberger und W. Greubel, Appl. Phys. **14**, 123 (1977).

5) R. L. Garvin, Rev. Sci. Instrum. **31**, 1010 (1960).

6) H. R. Schweizer, Künstliche Organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte, S. 384, Springer-Verlag, Berlin 1964.

7) E. N. Abraham, Dyes and their Intermediates, 2. Aufl. Edward Arnold, London 1977.

8) H. Langhals, DE 3016 764 A1 vom 30. 4. 1980.

9) K. Peters, H. Langhals und G. Werner, Cryst. Struct. Commun. **10**, 713 (1981).

10) BASF AG (Erf. F. Graser) D. O. S. 2139688 (15. 2. 1973); D. O. S. 2210170 (6. 9. 1973) [Chem. Abstr. **78**, 137962v (1973); Chem. Abstr. **80**, 49261b (1974)].

11) A. Zastrow, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.

12) H. Langhals, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 730 (1979).

13) G. Bott, L. D. Field und S. Sternhell, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5618 (1980).

14) Sandoz AG, Brit. Pat. 901964 (25. 7. 1962) [Chem. Abstr. **58**, p1601b (1963)].

15) Mitsubishi Chemical Industries, Japan. Kokai 7607025 (21. 1. 1976) [Chem. Abstr. **84**, p166251s (1976)].

16) Hoechst AG (Erf. G. Geissler und H. Remy), D. B. P. 1130099 (24. 10. 1959) [Chem. Abstr. **57**, p11346e (1962)].

17) BASF AG (Erf. F. Graser), D. O. S. 2147024 (29. 3. 1973) [Chem. Abstr. **79**, p6781h (1973)].

18) Nippon Kayaku Co. (Erf. M. Yamada), Japan. Kokai 7637918 (30. 3. 1976) [Chem. Abstr. **85**, p34646k (1976)].

19) Geigy, Franz. P. 1580683 [Chem. Abstr. **73**, 100057h (1970)].

20) G. Pawlowski und M. Hanack, Synthesis **1980**, 287.

[434/81]