

Elektronenreiche Heterocyclen als Donorgruppen in Fluoreszenzfarbstoffen

Katharina Fritzsche¹⁾ und Heinz Langhals*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

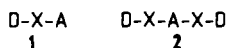
Eingegangen am 1. September 1983

Die Darstellung von *N*-Methylphthalimiden wird beschrieben, die in 4-Stellung die Donorgruppen Pyrazol, Triazol, Benzotriazol und Naphthotriazol tragen (17, 18, 14, 12). Über die alkalische Hydrolyse des Imids werden die Substituentenkonstanten der Reste bestimmt. Die Solvatochromie in Absorption und Fluoreszenz gibt Information über die Ladungsverteilung in Grund- und angeregtem Zustand.

Electron Rich Heterocycles as Donor Groups in Fluorescent Dyes

The synthesis of *N*-methylphthalimides substituted with the donor groups pyrazole, triazole, benzotriazole, and naphthotriazole in position 4 is described (17, 18, 14, 12). The substituent constants of these groups are obtained by alkaline hydrolysis of the corresponding phthalimide dyes. Their solvatochromism in absorption and fluorescence gives information about charge distribution in ground- and excited state.

Eine wichtige Klasse von Farbstoffen ist nach dem Donor-Acceptor-Prinzip 1 oder 2 aufgebaut²⁻⁵⁾, nach dem eine elektronenreiche Donorgruppe D über ein konjugiertes System X mit einem elektronenarmen Acceptor A verbunden ist.

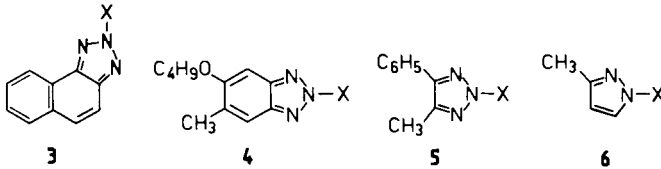


Während für den Acceptor A in Form des (partiellen) Carbenium- oder auch Nitrenium-Ions eine universelle Lösung gefunden worden ist, stellt die Entwicklung optimaler Donor-Gruppen noch ein ungelöstes Problem dar. So hat eine Amino-Gruppe zwar eine starke Donor-Wirkung, doch neigt sie z. B. zu Elektronenübertragungsreaktionen, wovon die Photostabilität der Farbstoffe ungünstig beeinflusst wird. Störend ist auch die große Basizität dieser Gruppe, die sich in einer unerwünschten pH-Empfindlichkeit des Farbstoffs äußert.

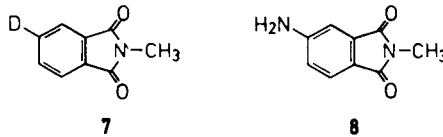
Die Einführung von elektronenreichen Heterocyclen als Donor-Gruppen brachte hier einen wesentlichen Fortschritt⁵⁾, denn durch das Einbinden der Donor-Funktion in ein heterocyclisches aromatisches System konnten einige Eigenschaften der Farbstoffe erheblich verbessert werden. Dieses Prinzip wird üblicherweise heute bei optischen Aufhellern angewendet⁵⁾. Die heterocyclischen Gruppen führen in vielen Fällen außerdem zu einer Steigerung der Brillanz und der Fluoreszenzquantenausbeute.

Erstaunlicherweise ist aber nur wenig Genaues über die Wirkung dieser heterocyclischen Substituenten bekannt, von denen eine Reihe in Schema 1 aufgeführt ist (vgl. Lit.⁶⁾). Um ihre Donor-Wirkung quantitativ zu erfassen, wäre es insbesondere von Interesse, ihre Substituentenkonstanten zu kennen. Weitere Information kann die Solvatochromie von Farbstoffsystemen liefern, die diese Substituenten tragen⁷⁾.

Schema 1. Heterocyclische Donor-Gruppen in Farbstoffen⁵⁾. X = Farbstoff-Rest

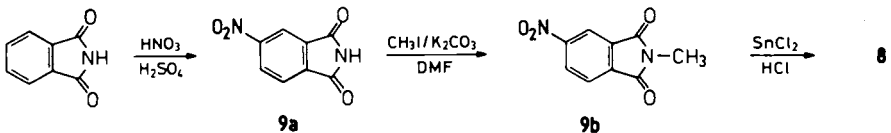


Ein geeignetes einfaches Farbstoff-Grundsystem zur Untersuchung der Wirkung von Donor-Substituenten ist das in 4-Stellung substituierte *N*-Methylphthalimid (**7**), dessen Amino-Derivat (**8**) im Grundzustand bekanntlich⁸⁾ nur wenig polar ist, im ersten angeregten Zustand aber eine ausgeprägte Ladungstrennung aufweist⁸⁾. **8** ist in der Absorption^{7,9)} und in der Fluoreszenz^{7,9,10)} solvatochrom und fluoresziert bei erheblicher Photostabilität mit hohen Quantenausbeuten. Darüber hinaus ermöglicht die alkalische Hydrolyse¹¹⁾ des Farbstoffs, die Substituentenkonstanten der Donorgruppen in 4-Stellung zu bestimmen.



Ergebnisse und Diskussion

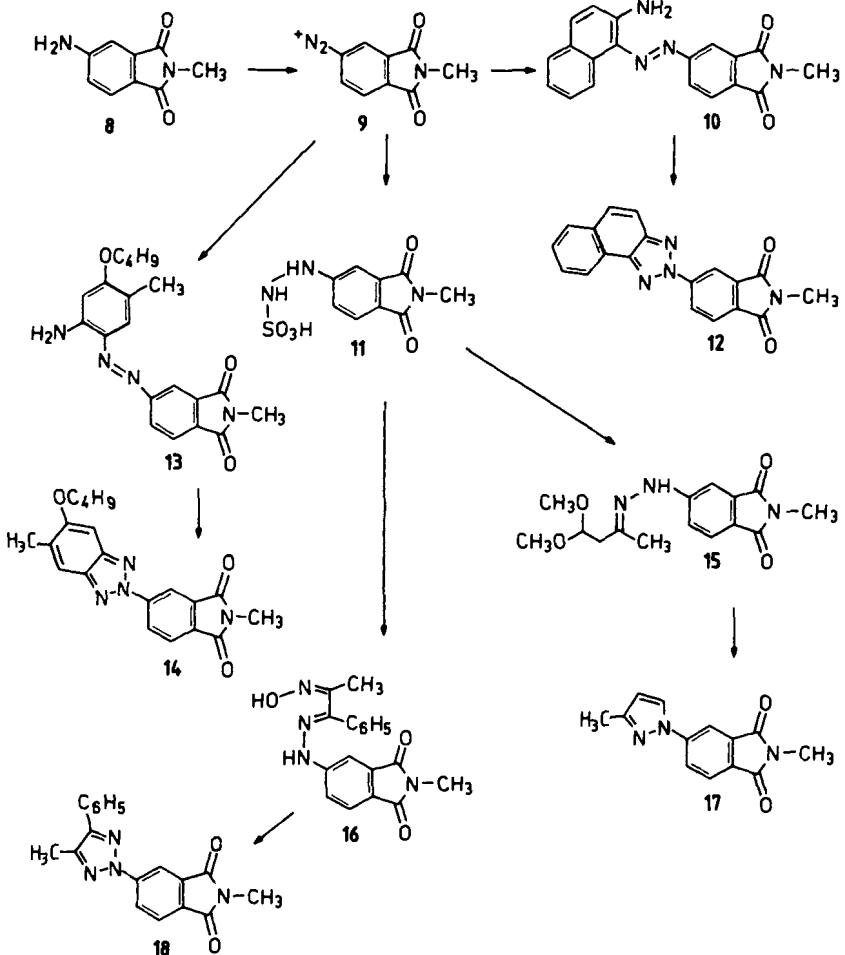
Modellfarbstoff ist das in 4-Stellung substituierte *N*-Methylphthalimid (**7**), Donor-Substituenten sind die heterocyclischen Reste von Schema 1. Ausgangsmaterial für alle dargestellten Modell-Farbstoffe ist 4-Amino-*N*-methylphthalimid (**8**), das aus Phthalimid leicht zugänglich ist. Dessen Nitrierung^{12,13)} führt im Gegensatz zu Phthalsäureanhydrid¹⁴⁾ zum reinen 4-Nitro-Derivat **9a**, das über eine S_N2-Reaktion mit Methyljodid in hohen Ausbeuten zum *N*-Methyl-Derivat **9b** umgesetzt wird¹⁵⁾. Dessen Reduktion nach *Stephen* liefert schließlich das Zwischenprodukt **8**^{11,12)}.



Zur Darstellung des Naphthotriazol-Derivats **12** (vgl. **3**) wird **8** diazotiert und entsprechend Schema 2 mit 2-Amino-1-naphthalinsulfonsäure (Tobiassäure) gekuppelt. Durch die *ipso*-Substitution des Sulfonsäurerestes wird eine Umsetzung mit dem stark

cancerogenen 2-Naphthylamin vermieden¹⁶⁾. Die zuweilen spontane^{17,18)} Oxidation der *o*-Amino-azoverbindungen zu den Triazolen muß im Fall von **10** mit einem energischen Oxidationsmittel ausgeführt werden. Der übliche Einsatz von alkalischer Hypochloritlösung^{19a,b)} ist bei *N*-alkylierten Phthalimiden nicht möglich, weil unter den Reaktionsbedingungen spontan Hydrolyse des Phthalimids erfolgt. Unter neutralen Reaktionsbedingungen, unter denen der Phthalimidring hydrolysestabil ist, wird dagegen mit Hypochlorit keinerlei Reaktion mehr festgestellt.

Schema 2. Darstellung der *N*-Methylphthalimid-Derivate



Wir nehmen an, daß im ersten Schritt der Reaktion aus dem Amin ein *N*-Chloramin entsteht und dieses in einer S_N2 -analogen Reaktion mit der Azo-Gruppierung cyclisiert. Mit diesem Konzept lassen sich die Reaktionsbedingungen wie folgt verbessern:

Da sich *N*-Bromamine aus Brom und Aminen sehr leicht bilden und das Bromid eine gute Abgangsgruppe darstellt, wird das Hypochlorit durch KBr_3 in gepufferter Lösung ersetzt. Eine weitere Verbesserung bringt der Einsatz des dipolar aprotischen Lösungsmittels Acetonitril ($\text{S}_{\text{N}}2$) als Reaktionsmedium.

Unter diesen modifizierten Reaktionsbedingungen läßt sich nun das Naphthotriazol-derivat **12** als kristalline Reinsubstanz mit 44% Ausbeute darstellen²⁰⁾. Die Synthese des Benzotriazolderivats **14** erfolgt analog zu **12** über die entsprechende Azoverbindung. Eine Umsetzung mit KBr_3 zum analogen Benzotriazolderivat gelingt jedoch nicht. Der Amino-substituierte Aromat ist hier bereits so elektronenreich, daß eine elektrophile Kern-Bromierung leichter erfolgt als eine Cyclisierung. Der oxidative Ringschluß ist dagegen mit Kaliumiodat in Eisessig möglich.

Zur Darstellung von **17** und **18** wird zunächst aus **8** das Hydrazin (**7**, $\text{D} = \text{H}_2\text{NNH}$) durch Reduktion des Diazoniumsalzes **9** dargestellt. Hierbei erhält man als primäres Reaktionsprodukt das Sulfonsäurehydrazid **11**, das wesentlich besser lagerfähig ist als das freie Hydrazin. Es kann an dessen Stelle für die nachfolgenden Umsetzungen eingesetzt werden. Zur Darstellung des Triazols **18** wird **11** mit dem entsprechenden α -Oximinoketon^{19c)} zum α -Oximinohydraton **16** kondensiert, aus dem durch Dehydratisierung mit Acetanhydrid das Triazol **18** entsteht. Zur Darstellung des Pyrazols **17** wird **11** mit dem Acetal des β -Ketobutyraldehyds kondensiert^{19d)} und schließlich unter Säurekatalyse cyclisiert.

Alle dargestellten Phthalimidderivate fluoreszieren mit hohen Quantenausbeuten. Ihre spektroskopischen Daten sind in Tab. 1 angegeben.

Wie bereits früher^{7,9)} beschrieben, äußert sich die Solvens-Polarität von Lösungsmitteln bei langsamen und schnellen Prozessen unterschiedlich. Während bei langsamen Prozessen der Orientierung der dominierende Einfluß zukommt (im folgenden Orientierungs-Polarität genannt, mit z.B. der $E_{\text{T}}(30)$ -Skala²¹⁾ als Maß), kommt bei schnellen Prozessen im wesentlichen die Polarisierbarkeit zum Zuge (z.B. die χ_{R} -Skala²²⁾ als Maß).

Diese Solvens-Eigenschaften lassen sich nun ihrerseits als Sonde zur Untersuchung des Einflusses von Donor-Substituenten auf die Ladungsverteilung in Grund- und angeregtem Zustand einsetzen.

Als Lösungsmittel hoher Orientierungs-Polarität wird hier Ethanol verwendet (vgl. den $E_{\text{T}}(30)$ -Wert) und DMSO als Solvens hoher Polarisierbarkeit (siehe χ_{R}). Der unpolare Standard ist Toluol.

Wie bereits bekannt^{7,9)} zeigt das UV/VIS-Spektrum des Amins **8** im leicht polarisierbaren Lösungsmittel DMSO eine besonders starke langwellige Verschiebung der Absorption, während sie bei der Fluoreszenz in Ethanol, also bei hoher Orientierungspolarität, auftritt. Dies steht mit einer geringen Ladungstrennung zwischen Donor und Acceptor im Grundzustand und einer starken im ersten angeregten Zustand⁸⁾ in Einklang. Die Solvation des angeregten Zustands, die wegen dessen starker Ladungstrennung den größten Beitrag des Solvenseinflusses liefert, kann wegen des Franck-Condon-Prinzips im vorliegenden Beispiel bei der Anregung nur durch Polarisierbarkeitseffekte erfolgen. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist aber so groß, daß für die Fluoreszenz eine Solvation durch Orientierung des Solvens zum dominierenden Einfluß wird.

Dieser Effekt tritt in noch stärkerem Maße beim Triazol- (**18**) und Benzotriazolderivat **14** auf. Man kann daher annehmen, daß der Unterschied der Ladungstrennung zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand hier noch größer ist als beim Amin **8**. Das Pyrazolderivat **17** zeigt demgegenüber ein entgegengesetztes Verhalten: Das leicht polarisierbare Lösungsmittel DMSO ergibt hier die längstwellige Verschiebung der Fluoreszenz. Hieraus ist zu folgern, daß beim Pyrazol die Ladungstrennung im Grundzustand sogar größer ist als im ersten angeregten Zustand.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Phthalimid-Farbstoffe
(Abs. = Absorption, Flu. = Fluoreszenz)

Farbstoff	Solvens		λ_{\max} [nm]	$E_7^{0,a)}$	$\sigma^b)$	ST ^{c)} [nm]	TZ ^{d)}
8	Toluol	Abs.	353	76.8	2.3	42	49
		Flu.	440	69.0	1.6		
	DMSO	Abs.	381	72.1	3.1	75	95
		Flu.	493	60.6	2.2		
	Ethanol	Abs.	378	75.4	4.8	111	270
		Flu.	522	58.3	1.6		
12	Toluol	Abs.	372 ^{j)}	76.6	1.2	14	4.5
		Flu.	402 ^{l)}	73.8	1.1		
	DMSO	Abs.	371.5	73.9	0.2	22	7.6
		Flu.	464	69.9	2.0		
	Ethanol	Abs.	367 ^{g)}	78.8	2.3	34	8.8
		Flu.	484 ^{l)}	72.1	2.3		
14	Toluol	Abs.	356.5 ^{e)}	76.6	1.5	21	6.4
		Flu.	417	72.5	1.6		
	DMSO	Abs.	367	78.0	2.8	59	110
		Flu.	446 ^{h)}	67.1	2.1		
	Ethanol	Abs.	330.5	85.4	4.4	110	640
		Flu.	458	64.4	3.8		
17	Toluol	Abs.	333	82.0	2.4	32	15
		Flu.	400	75.0	1.9		
	DMSO	Abs.	332	82.9	3.3	72	240
		Flu.	435	68.6	2.7		
	Ethanol	Abs.	343 ⁱ⁾	82.6	3.9	51	10
		Flu.	417	71.9	3.1		
18	Toluol	Abs.	340	81.1	2.3	27	9.6
		Flu.	400	75.3	1.4		
	DMSO	Abs.	340.5	80.8	2.7	46	340
		Flu.	462	71.6	0.22		
	Ethanol	Abs.	337	83.2	4.5	120	620
		Flu.	490	61.0	4.3		

a) Molare Anregungsenergie für den 0-0-Übergang in kcal · mol⁻¹, berechnet nach Lit.²³⁾. – b) Halbwertsbreite der Bande in kcal · mol⁻¹, siehe Lit.²³⁾. – c) Spektrale Trennung der 0-0-Banden zwischen Absorption und Fluoreszenz. – d) Trennzahl, siehe Lit.²³⁾. – e) Langwellige Schulter. – f) Kurzwellige Schulter. – g) Schulter bei 354 nm. – h) Stark strukturiertes Spektrum. – i) Kurzwelliges Maximum. – j) Weiteres Maximum bei 355 nm.

Besonders deutlich wird das Verhalten der Farbstoffe bei dem Vergleich der Trennzahlen²³⁾, die angeben, wie weit das Absorptionsspektrum vom Fluoreszenzspektrum

spektral getrennt vorliegt. Die Trennzahlen werden mit Hilfe einer Tangentenmethode²³⁾ aus den Flanken der Spektren bestimmt. Beim Amin (**8**) steigt die Trennzahl beim Übergang von Toluol zu Ethanol stark an. Dies ist hauptsächlich auf die langwellige Verschiebung der Fluoreszenz im letzteren Lösungsmittel zurückzuführen. Ausgeprägter ist dieser Effekt noch beim Triazol- (**18**) und beim Benzotriazol-derivat (**14**). Das Pyrazol-derivat **17** zeigt dagegen die beste spektrale Trennung im leicht polarisierbaren Lösungsmittel DMSO. Die letzteren Ergebnisse sind von besonderem Interesse für die Entwicklung von Farbstoffen für Fluoreszenz-Solarkollektoren²⁴⁾, bei denen Fluoreszenzfarbstoffe mit guter spektraler Trennung in polymere Matrices eingelagert werden müssen. Hierbei kommt Farbstoffen des Pyrazol-Typs besondere Bedeutung zu, weil Polymermaterialien häufig nur eine geringe Orientierungspolarität besitzen, aber eine große Polarisierbarkeit^{9,25)}.

Die Spektren des Naphthotriazol-derivats **12** schließlich zeigen keine ausgeprägte Solvensabhängigkeit. Man kann daher annehmen, daß sich die Ladungsverteilungen in Grund- und erstem angeregten Zustand nur wenig unterscheiden. Die bei den Phthalimiden gefundenen Zusammenhänge sollen auch an anderen Farbstoff-Grundgerüsten untersucht werden. Hierüber wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Die Bestimmung der Substituentenkonstanten von D in **7** erfolgte über die Hydrolyse-reaktion der Phthalimide. Hierbei entsteht in schneller Reaktion das Monomethylamid-Carboxylat der entsprechenden Phthalsäure¹¹⁾. Die vollständige Hydrolyse zum Dicarboxylat verläuft dagegen wesentlich langsamer. Unter den Reaktionsbedingungen ist ein Abbau der heterocyclischen Reste nicht zu befürchten, da sie gegen Alkali weitgehend beständig sind (vgl. die Soda-Echtheiten der optischen Aufheller)⁵⁾. Zur Bestimmung der Substituentenkonstanten wird deshalb stets der erste Hydrolyseschritt verwendet, von dem bekannt¹¹⁾ ist, daß er auf Substituenteneffekte empfindlich anspricht. Arbeiten der Literatur¹¹⁾ haben diese Reaktion polarographisch verfolgt. Hier wird die apparativ einfachere und sehr präzise UV/VIS-Spektroskopie benutzt.

Da fast alle untersuchten Substanzen eine Donor-Acceptor-Struktur aufweisen und der Acceptor Bestandteil des Imidrings ist, äußert sich eine Hydrolyse in einer erheblichen Veränderung des UV/VIS-Spektrums. Um eine möglichst genaue Messung und Auswertung zu gewährleisten, wird die Hydrolyse in Gegenwart eines großen Lauge-Überschusses vorgenommen. Die Kinetik folgt dann mit hoher Präzision der pseudopersten Ordnung.

Zur Bestimmung des ρ -Wertes einer Hammett-Beziehung²⁶⁾ für die Hydrolyse werden außer den dargestellten Farbstoffen noch Phthalimide mit den Resten 4-Chlor, H und 4-Nitro kinetisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 angegeben. Die Hydrolysekinetik der zuletzt genannten Reste läßt sich am besten mit einer Hammett-Beziehung unter Verwendung der σ_p -Werte beschreiben ($\rho = 2.7$; $\lg k_o = 2.46$; $r = 0.997$; $\sigma_p = 0.1$). Die σ_m -Werte liefern eine schlechtere Korrelation ($r = 0.969$). Die in Lit.¹¹⁾ angegebene Beziehung mit dem arithmetischen Mittel zwischen σ_p und σ_m ergibt bei der Kinetik unter den hier angegebenen Reaktionsbedingungen zwar einen gleich guten Korrelationskoeffizienten wie die σ_p -Werte, die statistische Streuung ist aber größer ($r = 0.997$; $\sigma_p = 0.2$). Wir sind daher der Auffassung, daß unter den hier angegebenen Bedingungen die σ_p -Werte die beste Beschreibung für den Substituenteneinfluß darstellt.

Tab. 2. Substituentenkonstanten der heterocyclischen Reste von Schema 1 und Hydrolysekinetiken der Phthalimide

Rest ^{a)}	λ ^{b)}	$k \cdot 10^5$ [s ⁻¹] ^{c)}	r ^{d)}	N ^{e)}	σ_p ^{f)}
NH ₂	380	6.06 ± 0.04	0.9997	18	-0.660 ^{g)}
H	220	245 ± 2	0.9993	17	0.0 ^{g)}
Cl	305	2003 ± 9	0.9998	17	0.226 ^{g)}
NO ₂	285	41000 ± 1000	0.9921	17	0.778 ^{g)}
3 (12)	368	2360 ± 10	0.9996	17	0.309
4 (14)	370	2320 ± 20	0.9996	17	0.306
5 (18)	340	1490 ± 5	0.9999	18	0.235
6 (17)	334	845 ± 20	0.9977	16	0.143
10^{h)}	530	415 ± 7	0.9978	17	0.029
13^{h)}	540	318 ± 2	0.9997	17	-0.014

a) Rest D in 7. – b) Wellenlänge in nm bei der Hydrolysekinetik. – c) Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse unter pseudo-erster-Ordnungs-Bedingungen (siehe exp. Teil). – d) Korrelationskoeffizient der Hydrolysekinetik. – e) Anzahl der Meßpunkte. – f) Substituentenkonstante berechnet aus $\lg k = 2.70 \sigma_p - 2.46$. – g) Aus Lit.²⁶⁾. – h) Azoverbindungen.

Auf der Grundlage der erhaltenen Hammett-Beziehung lassen sich nun die Substituentenkonstanten der heterocyclischen Reste bestimmen. Die in Tab. 2 angegebenen σ_p -Werte zeigen, daß die in den Farbstoffen verwendeten heterocyclischen Reste sogar eher schwach elektronenziehenden Charakter besitzen, vergleichbar etwa mit Chlor.

Wir nehmen an, daß hierfür der induktive Elektronenzug durch die Stickstoffatome in den Resten verantwortlich ist, der ihre π -Donorfunktion überkompensiert. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich der Substituentenkonstante des Triazols **18** mit der des Pyrazols **17** (zwei bzw. drei Stickstoffe). Es wird dadurch auch verständlich, daß bei Vergleich der Werte von Tab. 1 und 2 kein direkter Zusammenhang zwischen Substituentenkonstante und Wellenlänge der Absorption bzw. Fluoreszenz sowie Umfang der Solvatochromie festgestellt wird. Für die letzteren Größen sind wohl im wesentlichen die π -Donoreigenschaften der Reste verantwortlich.

Um hierüber noch weitere Informationen zu erhalten, wäre es günstig, die σ_m -Substituentenkonstanten der Reste zu bestimmen. Hierüber soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Den Herren Prof. H. Balli und C. Rüchardt wird für Anregungen gedankt. Die Arbeit ist von der *Stiftung Volkswagenwerk* und vom *Bundesministerium für Forschung und Technologie* gefördert worden, denen hiermit gedankt wird.

Experimenteller Teil

UV/VIS-Spektren: DMR 21 der Firma Zeiss mit Fluoreszenzzusatz ZMF 4. – ¹H-NMR-Spektren: WM 250 der Firma Bruker. – ¹³C-NMR-Spektren: WP 80 der Firma Bruker; angegebene Multiplizitäten beziehen sich auf das off-resonance-Spektrum. – IR-Spektren: PE 457 der Firma Perkin-Elmer. – Massenspektren: SM 1 B der Firma Varian; Bestrahlungslampe: Power Stars HQI-T 2000 W/N der Firma Osram.

*N-Methyl-4-nitrophthalimid*¹⁵⁾: Zu 100 g (0.52 mol) 4-Nitrophthalimid^{12,13)} und 45 g (0.325 mol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 600 ml wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) werden 100 g (0.71 mol) Methyljodid gegeben. Innerhalb 1 h wird die Reaktionstemp. auf 130°C gesteigert.

gert und dann noch 1 h bei dieser Temp. belassen. Die abgekühlte Lösung wird auf 2 l Eiswasser gegossen, der ausgefallene Feststoff dreimal mit je 400 ml Wasser, 200 ml 2proz. Natronlauge und wieder 400 ml Wasser gewaschen. Der Feststoff wird über Phosphorpentoxid getrocknet und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 64 g (60%, Lit.¹⁵ 87.5%), Schmp. 177 °C (Lit.¹⁵ 177 – 178 °C).

4-Amino-N-methylphthalimid (8)¹¹: Zu einer Lösung von 160 g (0.71 mol) Zinn(II)-chlorid-Dihydrat in 115 ml Wasser und 1 l konz. Salzsäure¹² werden 35 g (0.17 mol) *N*-Methyl-4-nitrophthalimid gegeben. Die Lösung wird 90 min gerührt und zum Auskristallisieren des Hydrochlorids mit Eis gekühlt. Der Niederschlag wird abgesaugt und über Calciumchlorid getrocknet (93%). Zur Darstellung des freienamins wird er mit heißem Wasser zersetzt. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle werden abgesaugt, über Calciumchlorid getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 21 g (70%), Schmp. 237 °C (Lit.¹¹ 242 °C), lange, leuchtend gelbgrüne, fluoreszierende Nadeln, R_F (Kieselgel/Methylenchlorid) = 0.11. – ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO): δ = 3.05 (s; 3H, CH₃N), 5.7 – 5.8 (s; 2H, NH₂), 6.82 – 6.79 (dd, $J_{5,6}$ = 8.5, $J_{3,5}$ = 2.8 Hz; 1H, 5-H), 7.01 (d, $J_{3,5}$ = 2.8 Hz; 1H, 3-H), 7.45 (d, $J_{5,6}$ = 8.5 Hz; 1H, 6-H). – MS (70 eV): m/e = 176 (100%, M⁺), 119 (39), 91 (48), 64 (21), 63 (29).

2-Methyl-5-nitrobenzolanilin (2-Amino-4-nitrotoluol)²⁷: In 2.1 l konz. Schwefelsäure werden 210 g (1.96 mol) *o*-Toluidin getropft. Die Mischung wird gerührt, bis sich der anfänglich gebildete Niederschlag auflöst, auf 2 °C abgekühlt und langsam mit 145 ml (2.10 mol) konz. Salpetersäure versetzt, so daß die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Danach wird auf 4 l Eiswasser gegossen und nach Beendigung der Kristallisation abgesaugt. Die Kristalle werden in 5 l warmem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Der dabei ausfallende Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 107 g (36%), Schmp. 106 °C (Lit.²⁷ 107 °C).

2-Methyl-5-nitrophenol (2-Hydroxy-4-nitrotoluol)²⁷: 40 g (0.26 mol) 2-Amino-4-nitrotoluol werden in 600 ml 10proz. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Die klare Lösung wird auf 2 °C abgekühlt, wobei das Hydrogensulfat desamins teilweise ausfällt, und langsam mit einer Lösung von 18 g (0.26 mol) Natriumnitrit in 50 ml Wasser unter Kühlen versetzt, so daß die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Die Lösung wird so schnell zu einem siedenden Gemisch von 800 ml Wasser und 400 ml konz. Schwefelsäure getropft, wie es die Stickstoffentwicklung erlaubt. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min in der Hitze gerührt und dann langsam abgekühlt. Die dabei ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und aus Ethanol/Wasser (40:60) umkristallisiert. Ausb. 26.3 g (66%, Lit.²⁷ 85%), Schmp. 116 °C (Lit.²⁷ 118 °C).

2-Butoxy-4-nitrotoluol: Die Lösung von 36.7 g (0.24 mol) 2-Hydroxy-4-nitrotoluol in 200 ml absol. DMF wird mit 33 g (0.24 mol) wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Unter Stickstoff werden 60 g (0.44 mol) *n*-Butylbromid zugetropft. Man kocht dann 4 h unter Rückfluß, läßt abkühlen und gießt auf 4 l Eiswasser. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit verd. Natronlauge und mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 40.6 g (81%), Schmp. 50 °C (Lit.²⁸ 51 – 52 °C).

3-Butoxy-4-methylbenzolanilin (4-Amino-2-butoxytoluol): Die Lösung von 40.6 g (0.19 mol) 2-Butoxy-4-nitrotoluol in 500 ml Ethanol wird innerhalb von 1 h bei 60 °C in eine Lösung aus 200 g (0.89 mol) Zinn(II)-chlorid-Dihydrat, 200 ml Wasser und 900 ml konz. Salzsäure getropft. Es wird noch 30 min in der Wärme gerührt und das beim Abkühlen auskristallisierende Hydrochlorid abgesaugt, aus Wasser umkristallisiert und über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 28 g (68%), Schmp. 205 °C. Zur Darstellung des freienamins werden 5.0 g des Hydrochlorids in 50 ml Wasser in der Wärme gelöst und mit konz. Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Das abgeschiedene Amin wird mit Methylenchlorid extrahiert und i. Vak. destilliert. Sdp. 127 °C/0.4 Torr

(Lit.²⁹) 127/0.4 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (t, *J* = 6.2 Hz; 3H, CH₃C₃H₆O), 1.24–1.86 (m; 4H, CH₃C₂H₄), 3.71 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H, C₃H₇-CH₂O), 2.03 (s; 3H, 4-CH₃), 3.33 (s; 2H, NH₂), 5.90 (d, *J*_{2,6} = 1.1 Hz; 1H, 2-H), 5.97 (dd, *J*_{5,6} = 8.5, *J*_{2,6} = 1.1 Hz; 1H, 6-H), 6.64 (d, *J*_{5,6} = 8.5 Hz; 1H, 5-H).

4-(2-Amino-1-naphthylidiazonyl)-*N*-methylphthalimid (**10**): Eine Lösung von 6.0 g (30 mmol) 4-Amino-*N*-methylphthalimid (**8**) in 60 ml halbkonz. Salzsäure wird mit 2.0 g (30 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser diazotiert und anschließend langsam unter Eiskühlung in eine Lösung von 6.7 g (30 mmol) Tobiassäure (2-Amino-1-naphthalinsulfonsäure) in 30 ml 1 *N* NaOH getropft. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, über Calciumchlorid getrocknet und mit Ethanol extrahiert. Ausb. 8.3 g (84%), Schmp. 275 °C, *R*_F (Kieselgel/Methylenchlorid) = 0.03. – IR (KBr): 3390 (NH), 1760 (C=O), 1700 (C=O), 1620 (N–CO), 1440, 1360, 1335, 1260, 1185, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.23 (s; 3H, CH₃), 6.91 (d, *J*_{3',4'} = 9.0 Hz; 1H, 3'-H), 7.37–7.43 (m, *J*_{6',5'} = 8.2, *J*_{6',7'} = 7.2, *J*_{6',8'} = 1.2 Hz; 1H, 6'-H), 7.59–7.65 (m, *J*_{7',8'} = 8.2, *J*_{7',6'} = 7.2, *J*_{7',5'} = 1.2 Hz; 1H, 7'-H), 7.68–7.76 (m; 2H, 5', 8'-H), 7.97 (dd, *J*_{5,6} = 7.9, *J*_{3,6} = 0.5 Hz; 1H, 6-H), 8.18 (dd, *J*_{5,6} = 7.9, *J*_{3,5} = 2.4 Hz; 1H, 5-H), 8.34 (dd, *J*_{3,5} = 2.4, *J*_{3,6} = 0.5 Hz; 1H, 3-H), 8.85 (dd, *J*_{3',4'} = 9.0, *J*_{4',8'} = 1.1 Hz; 1H, 4'-H). – MS (70 eV): *m/e* = 330 (65%, M[⊕]), 142 (95), 115 (100), 75 (24).

C₁₉H₁₄N₄O₂ (330.3) Ber. C 69.08 H 4.27 N 16.96 Gef. C 69.08 H 4.31 N 16.86

N-Methyl-4-(2*H*-naphtho[1,2-*d*]triazol-2-yl)phthalimid (**12**)²⁰: Die Lösung von 0.30 g (0.90 mmol) **10** in 150 ml reinstem Acetonitril wird mit einem Phosphatpuffer bestehend aus 960 mg (8.0 mmol) Natriumdihydrogenphosphat, 1.42 g (8.0 mmol) Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat und 20 ml Wasser versetzt. Unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung wird eine Lösung von 1.8 ml (34.9 mmol) Brom, 540 mg (4.5 mmol) Kaliumbromid, 30 ml Acetonitril und 5 ml Wasser rasch zugetropft. Es wird noch 30 min gerührt, wobei sich die Lösung hellorange färbt und das Produkt als farbloser Niederschlag ausfällt. Es wird abgesaugt, über Calciumchlorid getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 130 mg (44%), Schmp. 281 °C, *R*_F (Kieselgel/Methylenchlorid) = 0.41. – IR (KBr): 1770 (C=O), 1700 (C=O), 1610 (N–CO), 1490, 1440, 1420, 1370, 1000, 950, 810, 750, 740 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 69 °C): δ = 2.68 (s; 3H, CH₃), 7.17–7.41 (m; 4H, 6', 7', 8', 9'-H), 7.23 (d, *J*_{4',5'} = 1.4 Hz; 1H, 5'-H), 7.46 (d, *J*_{4',5'} = 1.4 Hz; 1H, 4'-H), 8.26 (dd, *J*_{5,6} = 7.9, *J*_{3,5} = 2.1 Hz; 1H, 5-H), 8.52 (dd, *J*_{3,6} = 1.1, *J*_{5,6} = 7.9 Hz; 1H, 6-H), 8.69 (dd, *J*_{3,5} = 2.1, *J*_{3,6} = 1.1 Hz; 1H, 3-H).

C₁₉H₁₂N₄O₂ (328.3) Ber. C 69.51 H 3.68 N 17.06 Gef. C 69.32 H 3.69 N 17.22

4-(2-Amino-4-butoxy-5-methylphenyldiazonyl)-*N*-methylphthalimid (**13**): Aus 3.0 g (17 mmol) **8** wird wie bei **10** beschrieben eine Diazoniumsalzlösung hergestellt und unter Eiskühlung zu einer Lösung von 3.6 g (17 mmol) 4-Amino-2-butoxytoluol-hydrochlorid in 500 ml Wasser getropft. Der sich abscheidende rote Niederschlag wird abgesaugt, über Calciumchlorid getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.9 g (47%), Schmp. 190 °C, *R*_F (Kieselgel/Methylenchlorid) = 0.23. – IR (KBr): 3400 (NH), 2940, 1770 (C=O), 1700 (C=O), 1630 (N–CO), 1250 (C–O), 1210, 1000, 740 cm⁻¹. – UV (Toluol): λ_{max} (lg ε) = 477 nm (1.75). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (t, *J* = 7.5 Hz; 3H, CH₃C₃H₆O), 1.47–1.59 (m; 2H, CH₃CH₂), 1.78–1.89 (m; 2H, CH₂CH₂O), 2.16 (s; 3H, CCH₃), 3.21 (s; 3H, NCH₃), 4.00 (t, *J* = 6.6 Hz; 2H, CH₂O), 6.11 (s; 1H, 3'-H), 6.29 (s breit; 2H, NH₂), 7.59 (s; 1H, 6'-H), 7.89 (d, *J*_{5,6} = 7.9 Hz; 1H, 6-H), 8.04 (dd, *J*_{3,5} = 2.4, *J*_{5,6} = 7.9 Hz; 1H, 5-H), 9.18 (d, *J*_{3,5} = 2.4 Hz; 1H, 3-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.82 (q; CH₃C₃H₆O), 15.29 (q; 5'-CH₃), 19.35 (t; CH₃-CH₂-C₂H₄O), 24.04 (q; CH₃N), 31.21 (t; CH₂CH₂O), 68.07 (t; CH₂O), 97.55 (d; C-3), 115.33 (d; C-3'), 118.35 (s; C-5), 124.06 (d; C-6'), 127.92, 129.07, 130.51, 131.94, 133.67 (s; C-5'), 144.39 (s; C-4'), 157.79 (s; C-1), 162.78 (s; C-4), 168.26. – MS (70 eV): *m/e* = 366 (33%, M[⊕]), 178 (94), 122 (100), 57 (13).

C₂₀H₂₂N₄O₃ (366.4) Ber. C 65.56 H 6.05 N 15.29 Gef. C 65.07 H 5.76 N 15.05

4-(5-Butoxy-6-methyl-2H-benzotriazol-2-yl)-N-methylphthalimid (14): 2.3 g (6.3 mmol) **13** werden in 500 ml heißer Essigsäure gelöst und schnell in eine siedende Mischung von 5.0 g (23 mmol) Kaliumiodat in 500 ml Essigsäure getropft. Man läßt 10 min lang abkühlen und gießt dann auf 1 l Eis. Der dabei ausfallende Niederschlag (1.5 g) wird abgesaugt, über Calciumchlorid getrocknet und mit Methylenchlorid über eine Kieselgelsäule (30 × 3 cm) chromatographiert. Nach 350 ml Eluat mit zwei nicht identifizierten Nebenprodukten wird in 820 ml Methylenchlorid **14** erhalten und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 760 mg (33%), Schmp. 186°C, R_F (Kieselgel/Methylenchlorid) = 0.31. – IR (KBr): 2930, 1770 (C=O), 1720 (C=O), 1620 (N–CO), 1450, 1430, 1380, 1280 (C–O), 1200, 1000, 960, 740 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.02 (t, J = 7.5 Hz; 3H, $\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 1.51–1.65 (m; 2H, CH_3CH_2), 1.83–1.94 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.37 (s; 3H, 6'- CH_3), 3.23 (s; 3H, CH_3N), 4.07 (t, J = 6.6 Hz; 2H, CH_2O), 6.98 (s; 1H, 4'-H), 7.59 (s; 1H, 7'-H), 7.97 (d, $J_{5,6}$ = 7.9 Hz; 1H, 6-H), 8.61 (dd, $J_{3,5}$ = 2.4, $J_{5,6}$ = 7.9 Hz; 1H, 5-H), 8.72 (d, $J_{3,5}$ = 2.4 Hz; 1H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.90 und 14.04 (q; $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 17.99 und 18.49 (t; CH_3CH_2), 19.39 und 1949 (q; 6'- CH_3), 24.26 (q; CH_3N), 31.19 und 32.38 (t; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68.19 und 73.45 (t; CH_2O), 93.92 (d), 114.64 und 115.25 (d), 117.64 und 118.59 (d), 124.37 und 125.10 (d; C-6), 130.51 (s), 131.44 (s), 133.97 und 134.10 (d), 136.32 (d), 141.86 (s), 144.26 (s), 147.85 (s), 158.90 und 159.82 (s), 167.17 (s), 167.43 (s) (Signalverdopplung durch cisoid-transoid-Rotamere um die C–N-Einfachbindung zwischen den beiden π -Systemen). – MS (70 eV): m/e = 364 (17%, M^{\oplus}), 308 (100), 307 (18), 174 (2), 117 (14), 89 (15), 62 (6), 57 (13), 38 (3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$ (364.4) Ber. C 65.92 H 5.53 N 15.37 Gef. C 65.90 H 5.43 N 15.42

2-(2,3-Dihydro-1,3-dioxo-2-methyl-1H-isochinolin-5-yl)-1-hydrazinsulfonsäure (11): 24 g (0.12 mol) 4-Amino-N-methylphthalimid-hydrochlorid (**8** · HCl) werden in 250 ml 16proz. Salzsäure gelöst und wie bei **10** beschrieben mit einer Lösung von 11 g (0.16 mol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser diazotiert. Durch langsames Zutropfen von ca. 350 ml konz. Natriumcarbonat-Lösung unter Eiskühlung wird der pH-Wert der Diazoniumsalzlösung auf 6–7 eingestellt. Danach wird die Lösung unter Rühren rasch in eine Lösung von 55 g (0.44 mol) Natriumsulfit in 400 ml Wasser getropft. Nach 30 min wird mit 100 ml konz. Salzsäure angesäuert und 1 h auf 100°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird i. Vak. auf ca. 500 ml eingeengt, wobei **11** in hellgelben Flocken ausfällt. Es wird abfiltriert, über Calciumchlorid getrocknet und unter Stickstoff (in Lösung hohe Oxidationsempfindlichkeit) aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Das Reaktionsprodukt kann noch mehrere % **8** enthalten. Dies stört jedoch bei den weiteren Umsetzungen nicht. Ausb. 8.4 g (32%), Schmp. 210°C (Zers.). – IR (KBr): 3500–2600 (OH, NH), 1755 (C=O), 1690 (C=O), 1610 (N–CO), 1430, 1380, 1235, 1190, 1040, 740 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$): δ = 3.01 (s; 3H, CH_3N), 7.17 (dd, $J_{4,6}$ = 2.1, $J_{6,7}$ = 8.1 Hz; 1H, 6-H), 7.27 (d, $J_{4,6}$ = 2.1 Hz; 1H, 4-H), 7.56 (d, $J_{6,7}$ = 8.1 Hz; 1H, 7-H).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (271.3) Ber. C 39.85 H 3.34 Gef. C 39.55 H 3.37

N-Methyl-4-(3-methyl-1H-pyrazol-1-yl)phthalimid (17): Die Lösung von 2.4 g (8.9 mmol) **11** und 1.1 g (8.0 mmol) 3-Oxobutyraldehyd-dimethylacetal in 120 ml Ethylenglycol-monoethylether wird unter Stickstoff 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Danach werden 0.2 ml konz. Salzsäure zugegeben, und noch weitere 6 h wird unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird i. Vak. zur Trockene eingedampft, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung über eine kurze mit Kieselgel gefüllte Säule filtriert. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 980 mg (46%), Schmp. 201°C, R_F (Kieselgel/Methylenchlorid) = 0.09. – IR (KBr): 2920, 1770 (C=O), 1700 (C=O), 1610 (N–CO), 1540, 1490, 1430, 1370, 1240, 1000, 740, 580, 380 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.38 (s; 3H, 3'- CH_3), 3.22 (s; 3H, CH_3N), 6.36 (d, $J_{4',5'}$ = 2.7 Hz; 1H, 4'-H), 7.89 (dd, $J_{3,6}$ = 0.5, $J_{5,6}$ = 7.9 Hz; 1H, 6-H), 7.94 (d, $J_{4',5'}$ = 2.7 Hz; 1H, 5'-H), 8.08 (dd, $J_{3,5}$ = 2.4, $J_{5,6}$ = 7.9 Hz; 1H, 5-H), 8.1 (dd, $J_{3,5}$ = 2.4, $J_{3,6}$ =

0.5 Hz; 1H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.75$ ($3'\text{-CH}_3$), 24.07 (CH_3N), 109.39 ($\text{C-4}'$), 112.53 (C-3), 122.79 (C-5), 124.64 (C-6), 127.59 ($\text{C-5}'$), 128.46 ($\text{C-3}'$), 134.27 (C-1), 144.62 (C-2), 152.30 (C-4), 167.70, 167.79. – MS (70 eV): $m/e = 241$ (100%, M^{\oplus}), 197 (23), 156 (16), 103 (10), 75 (24).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (241.2) Ber. C 64.72 H 4.60 N 17.42 Gef. C 64.66 H 4.24 N 17.42

4-[2-[2-(Hydroxyimino)-1-phenylpropyliden]hydrazino]-N-methylphthalimid (**16**): 2.3 g (8.5 mmol) **11** werden mit 1.3 g (8.0 mmol) 1-Phenyl-1,2-propandion-2-oxim, 0.5 ml Essigsäure, 40 ml Ethanol und 20 ml Wasser 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das auskristallisierte Produkt abgesaugt und über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 2.3 g (55%), Schmp. 188°C. – IR (KBr): 3380 (OH), 1755 (C=O), 1690 (C=O), 1610 (N–CO), 1500, 1430, 1380, 1000, 740 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (354.4) Ber. C 61.01 H 5.12 N 15.87 Gef. C 61.42 H 4.64 N 16.14

N-Methyl-4-(4-methyl-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)phthalimid (**18**): 2.3 g (6.5 mmol) **16**, 35 ml Acetanhydrid, 1.75 g wasserfreies Natriumacetat und 1.75 ml Essigsäure werden unter Feuchtigkeitsausschluß 8 h unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird auf Eis gegossen, der Niederschlag abgesaugt, über Calciumchlorid getrocknet, in Methylenchlorid gelöst und die Lösung über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 940 mg (45%), Schmp. 177°C, R_f (Kieselgel/Methylenchlorid) = 0.34. – IR (KBr): 1770 (C=O), 1710 (C=O), 1620 (N–CO), 1490, 1460, 1430, 1380, 1325, 1250, 1000, 950, 880, 740 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.36$ (s; 3H, 4'- CH_3), 3.22 (s; 3H, CH_3N), 7.44–7.56 (m; 3H, *m*- und *p*-H in Ph), 7.83 (dd, $J_{o,m} = 7.5$, $J_{o,p} = 1.2$ Hz; 2H, *o*-H in Ph), 7.94 (d, $J_{5,6} = 7.9$ Hz; 1H, 6-H), 8.43 (dd, $J_{3,5} = 2.4$, $J_{5,6} = 7.9$ Hz; 1H, 5-H), 8.58 (d, $J_{3,5} = 2.4$ Hz; 1H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.20$ (q; 4'- CH_3), 24.07 (q; CH_3N), 113.06 (d; C-3), 122.62 (d; C-5), 124.33 (d; C-6), 127.37 (d; *o*-C in Ph), 128.68 (d; *m*-C in Ph), 128.87 (d; *p*-C in Ph), 129.35 (s; C-4'), 129.47 (s; C-5'), 134.04 (s; C-1), 143.80 (s; C-1 in Ph), 144.53 (s; C-2), 147.84 (s; C-4), 167.44 (s), 167.67 (s). – MS (70 eV): $m/e = 318$ (100%, M^{\oplus}), 174 (42), 117 (61), 103 (23), 89 (77), 77 (14), 62 (38), 51 (11), 38 (14).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (318.3) Ber. C 67.92 H 4.43 N 17.60 Gef. C 67.45 H 4.10 N 17.66

*N-Methylphthalimid*³⁰⁾: 100 ml wasserfreies DMF werden mit 9.0 g (65 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat, 14.7 g (100 mmol) Phthalimid und 15.3 g (107 mmol) Methyljodid versetzt und dann 1.25 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird auf 400 ml Eiswasser gegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert (Löslichkeit ca. 1 g/100 ml Wasser). Ausb. 12.43 g (77%) sehr lange, farblose Nadeln, Schmp. 128–129°C (Lit.³¹⁾ 129–130°C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.00$ (s; 3H, NCH_3), 7.71 (s; 4H, Aromaten-H).

Messung der Hydrolysekinetiken von 12, 14, 17, 18: Von den Imiden werden Lösungen in Methylcellosolve (Ethylenglycol-monomethylether) hergestellt, die im UV-Spektrum bei λ_{max} und 1 cm Schichtdicke eine Extinktion von ca. 1 aufweisen. Von diesen Lösungen werden jeweils 3 ml in eine 1-cm-Quarzküvette gegeben und mit 0.2 ml 0.1 N NaOH versetzt. Dann wird kurz geschüttelt und sofort die Abnahme der UV-Absorption bei λ_{max} gemessen. Die Extinktions-Zeit-Kurven erfüllen das Zeitgesetz der 1. Ordnung mit hoher Präzision und werden wie üblich ausgewertet. Geschwindigkeitskonstanten s. Tab. 2.

Photobleichkinetiken: Messung und Auswertung erfolgten analog zu Lit.³²⁾. Die Halbwertszeiten der Farbstoffe **12**, **14**, **18**, **17** und **8** verhalten sich wie 1:1.7:2.1:2.3:3.4.

- 1) K. Fritzsche, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1983.
- 2) J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, 1. Aufl., Academic Press, London 1976.
- 3) J. Fabian und H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, 1. Aufl., Springer, Berlin 1980.
- 4) E. N. Abraham, *Dyes and their Intermediates*, 2. Aufl., Ewald Arnold, London 1977.
- 5) R. Anliker und G. Müller in F. Coulston und F. Korte, *Fluorescent Whitening Agents*, 1. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1975.
- 6) R. Naef, Habilitationsschrift, Univ. Basel 1982.
- 7) H. Langhals, *Angew. Chem.* **94**, 739 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 724 (1982).
- 8) 8a) V. A. Palm, *Grundlagen der quantitativen Theorie organischer Reaktionen*, Akademie Verlag, Berlin 1971. – 8b) I. A. Koppel und V. A. Palm in N. B. Chapman und J. Shorter, *Advances in Linear Free Energy Relationships*, 1. Aufl., S. 203–280, Plenum, London 1973.
- 9) H. Langhals, *Z. Phys. Chem. N.F.* **127**, 45 (1981).
- 10) 10a) I. A. Zhmyreva, V. V. Zelinskii, V. P. Kolobkov und N. D. Krasnitskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **129**, 1089 (1959) [Chem. Abstr. **55**, 26658 f (1961)]. – 10b) V. V. Zelinskii, V. P. Kolobkov und L. G. Pikulik, *Opt. Spektrosk.* **1**, 161 (1956) [Chem. Abstr. **51**, 4418 b (1957)]. – 10c) T. V. Veselova, I. I. Reznikova, A. S. Cherkasov und V. I. Shirokov, *Opt. Spektrosk.* **25**, 98 (1968) [Chem. Abstr. **69**, 72593 t (1968)].
- 11) R. Dabard und J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**, 565.
- 12) L. F. Levy und H. Stephen, *J. Chem. Soc.* **1931**, 79.
- 13) E. Huntress und R. L. Shirner, *Org. Synth., Coll. Vol.* **2**, 459 (1943).
- 14) W. A. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.* **42**, 1872 (1920).
- 15) J. H. Billman und R. V. Cash, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2499 (1953).
- 16) 16a) CIBA-Geigy (Erf. A. Hagenböcker und M. Blumer), US-Pat. 2776961 (8. 1. 1957) [Chem. Abstr. **51**, P 4718 h (1957)]. – 16b) CIBA-Geigy (Erf. A. Hagenböcker und M. Blumer), Swiss. Pat. 298883 (2. 8. 1954) [Chem. Abstr. **49**, 15247 h (1955)].
- 17) L. Gattermann und G. Wichmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 1633 (1880).
- 18) O. N. Witt und G. Schmitt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 2370 (1894).
- 19) 19a) K. H. Schündehütte in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. X/3, Thieme, Stuttgart 1965. – 19b) J. Dobas, J. Pirkl und V. Hanousek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **23**, 280 (1958). – 19c) R. F. Coles und C. F. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 1799 (1946). – 19d) J. R. Geigy A.G. (Erf. H. Häusermann), Franz. Pat. 1320597 (8. März 1963) [Chem. Abstr. **59**, P 14144 g (1963)].
- 20) V. Sachweh, unveröffentlichte Studienarbeit.
- 21) 21a) C. Reichardt, *Angew. Chem.* **91**, 119 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 98 (1979). – 21b) C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 22) L. G. S. Brooker, G. H. Keyes und D. W. Heseltine, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5350 (1951).
- 23) H. Langhals, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 730 (1979).
- 24) H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **28**, 716 (1980).
- 25) H. Langhals, *Angew. Chem.* **94**, 452 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 423 (1982).
- 26) 26a) L. P. Hammett, *Chem. Rev.* **17**, 125 (1935). – 26b) H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
- 27) L. W. Clemence und G. W. Raiziss, *J. Am. Pharm. Assoc.* **23**, 536 (1934).
- 28) D. S. Bhat, T. B. Panse und K. Venkataraman, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A* **32**, 357 (1950).
- 29) Y. Tanaka, *J. Sci. Research Inst. Tokyo* **48**, 192 (1954) [Chem. Abstr. **50**, 4834 i (1956)].
- 30) S. Demmig, unveröffentlichte Studienarbeit.
- 31) C. Graebe und A. Pictet, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **17**, 1173 (1884).
- 32) A. Rademacher, S. Märkle und H. Langhals, *Chem. Ber.* **115**, 2927 (1982).

[298/83]