

Leichtlösliche, lichtechte Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe

Stefan Demmig und Heinz Langhals*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 16. Juli 1987

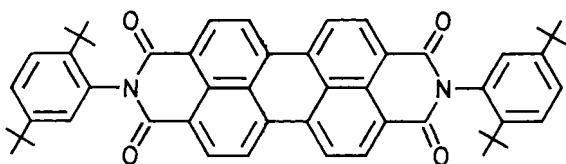
Die Synthese von Perylenfarbstoffen **2** mit terminalen Alkylgruppen wird beschrieben. Langkettige *n*-Alkylgruppen führen nicht zu einer Erhöhung der Löslichkeit, sondern zu einer Erniedrigung. Cycloalkyl-Reste bewirken ein Minimum an Löslichkeit im Bereich der mittleren Ringe und ein Maximum beim Cyclotetradecyl-Rest (**2p**). Starke Löslichkeitserhöhungen bewirken sekundäre Alkylreste mit zwei langen Ketten. Von diesen ist der Farbstoff **2v** mit zwei 1-Hexylheptyl-Resten mit einer Löslichkeit von über 100 g/l in den meisten Lösungsmitteln, einer Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 100% und einer ausgesprochen hohen Lichtecktheit auch für Spezialanwendungen geeignet.

Very Soluble and Photostable Perylene Fluorescent Dyes

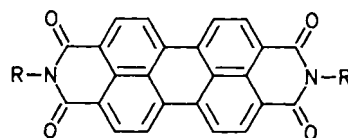
The synthesis of perylene dyes **2** with two terminal alkyl groups is described. Long-chain alkyl groups do not increase, but diminish solubility. Cycloalkyl substituents give a minimum of solubility with medium sized rings and a maximum with the cyclotetradecyl derivative (**2p**). Very high solubility in organic solvents is attained by substitution with secondary alkyl residues having two long chains. One of them, the dye with the 1-hexylheptyl substituent (**2v**), exhibits a solubility of more than 100 g/l in most solvents, a fluorescent quantum yield of about 100%, and a very high photostability, thus making it suitable for special applications.

In vorangegangenen Arbeiten¹⁻⁴⁾ wurde über lösliche Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe berichtet, die sich durch große Fluoreszenzquantenausbeuten und große Photostabilitäten auszeichnen, so daß sie z.B. in Fluoreszenz-Solarkollektoren⁵⁾, in Farbstoff-Lasern⁶⁾ oder in hochempfindlichen analytischen Nachweisverfahren^{6,7)} eingesetzt werden können. Der beste Kompromiß zwischen Photostabilität, Fluoreszenzquantenausbeute, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und synthetischer Zugänglichkeit war dabei der Farbstoff **1** mit zwei Phenylresten an den Imid-Stickstoffen, die zur Erhöhung der Löslichkeit jeweils zwei *tert*-Butylgruppen⁸⁾ tragen. Es wird jetzt versucht, die guten Eigenschaften von Farbstoff **1** noch zu übertreffen.

So ist der Farbstoff mit R = Hexyl (**2a**) in organischen Lösungsmitteln noch verhältnismäßig schwerlöslich (siehe exp. Teil). Eine Verlängerung der Kette auf R = Dodecyl (**2b**) erhöht die Löslichkeit nicht etwa, sondern senkt sie um einen Faktor von 3 weiter ab. Eine Verlängerung der Kette bis auf R = Octadecyl (**2c**) senkt die Löslichkeit sogar um einen Faktor von 12. Sehr lange Alkylketten sind außerdem ungünstig, da dann der relative Anteil des Chromophors am Molekulargewicht abnimmt. Dadurch sinkt der spezifische Extinktionskoeffizient.



1



2

Ergebnisse und Diskussion

Für Laser-Anwendungen werden sehr hohe Extinktionen der Farbstoff-Lösungen angestrebt (E/d bis über 10 cm^{-1}). Es wäre daher wünschenswert, wenn Farbstoffe zur Verfügung stünden, die die Löslichkeit von **1** noch wesentlich überträfen. Außerdem wäre eine noch höhere Lichtecktheit der Farbstoffe günstig.

Wie an anderer Stelle beschrieben wurde²⁾, sind Perylenfarbstoffe **2** mit aliphatischen Resten R deutlich photostabiler als Farbstoffe mit R = Aryl. Die bisher untersuchten Farbstoffe mit kurzkettingen Alkylgruppen sind aber wesentlich schlechter löslich.

Das übliche Verfahren, die Löslichkeit von Farbstoffen durch Einführen von langkettigen Alkylresten zu erhöhen, versagt jedoch bei den Farbstoffen **2** (R = *n*-Alkyl) völlig.

	R		R
a	Hexyl	l	Cyclododecyl
b	Dodecyl	m	Cycloundecyl
c	Octadecyl	n	Cyclododecyl
d	Allyl	o	Cyclotridecyl
e	Cyclopropyl	p	Cyclotetradecyl
f	Cyclobutyl	q	Cyclopentadecyl
g	Cyclopentyl	r	1-Ethylpropyl
h	Cyclohexyl	s	1-Propylbutyl
i	Cycloheptyl	t	1-Butylpentyl
j	Cyclooctyl	u	1-Pentylhexyl
k	Cyclononyl	v	1-Hexylheptyl

Farbstoffe, die Cycloalkyl-Reste tragen, so z.B. den Cyclododecyl-Rest²⁾, weisen eine brauchbare Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Es ist daher zu fragen, wie sich die Löslichkeit von Farbstoffen **2** mit R = Cycloalkyl mit zunehmender Ringgröße ändert. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 1 dargestellt. Es wird ein partielles Löslichkeits-

maximum beim Cyclopentyl-Rest (**2g**) gefunden. Im Bereich der mittleren Ringe fällt die Löslichkeit dann wieder stark ab, erreicht ein Minimum bei $R = \text{Cyclooctyl}$ (**2j**), um dann im Bereich der großen Ringe stark alternierend mit der Ringgröße erheblich anzuwachsen. Beim 14gliedrigen Ring (**2p**) übertrifft die Löslichkeit die des Farbstoffs **1** erheblich.

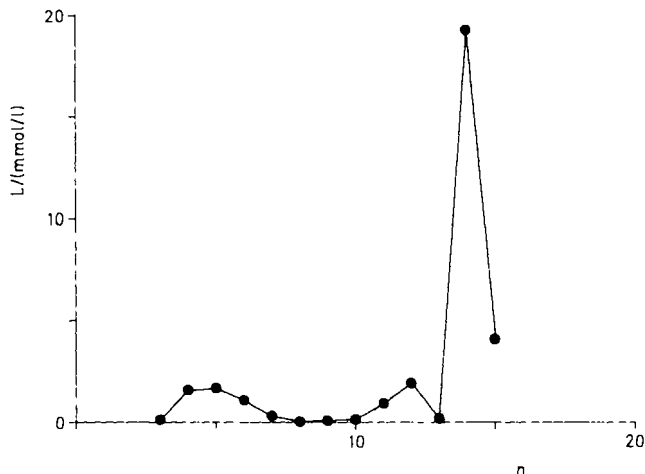


Abb. 1. Löslichkeit L der Perylenfarbstoffe **2** mit $R = \text{Cycloalkyl}$ in Chloroform bei 20°C in Abhängigkeit von der Ringgröße n . L in $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

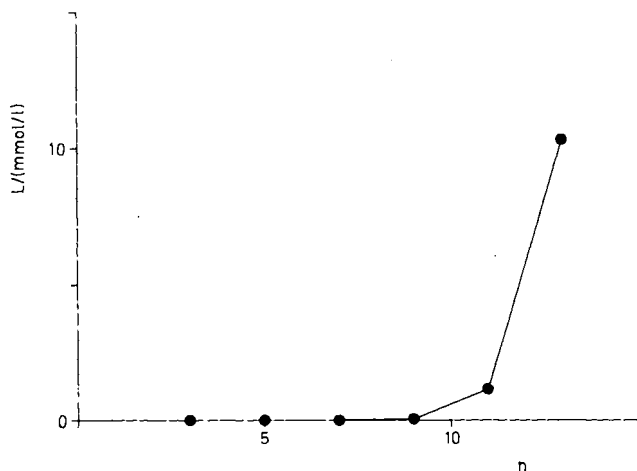


Abb. 2. Löslichkeit L der Perylenfarbstoffe **2** mit $R = \text{sec-Alkyl}$ in n -Heptan bei 20°C als Funktion der Kettenlänge n . Substitution in Position $(n + 1)/2$. Die Löslichkeit in Chloroform liegt für $n = 13$ bei über 100 g/l

Da große Ringe bekanntermaßen in Form von zwei parallel liegenden Zick-Zack-Ketten vorliegen, ist zu fragen, ob eine hohe Löslichkeit der Farbstoffe auch mit sekundären Resten R zu erreichen ist, die jeweils zwei lange Alkylketten tragen.

Der Farbstoff mit $R = \text{Isopropyl}$ ist noch verhältnismäßig schwerlöslich; eine Verlängerung der Ketten führt dann aber zu einer dramatischen Erhöhung der Löslichkeit. Eine weitere Verlängerung der Ketten vom 1-Propylbutyl- (**2s**) bis zum 1-Hexylheptyl-Rest (**2v**) führt zu einer immer stärkeren Erhöhung der Löslichkeit, so daß in Lösungsmit-

teln wie Chloroform oder Toluol hochviskose, hochkonzentrierte Lösungen erhalten werden mit einem Farbstoff-Gehalt von mehr als 100 g/l .

Eine genaue Gehaltsbestimmung dieser Lösungen erweist sich als experimentell ausgesprochen schwierig. Um die Löslichkeit als Funktion der Kettenlänge dennoch quantitativ erfassen zu können, wurde sie in dem schlecht solvatisierenden Lösungsmittel n -Heptan untersucht. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2 dargestellt.

Der Farbstoff **2v** mit zwei 1-Hexylheptyl-Resten ist mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 100% in den meisten Lösungsmitteln, einem molaren Extinktionskoeffizienten von 86000 (in Chloroform) und einer ungewöhnlich großen Photostabilität bei guter synthetischer Zugänglichkeit auch für Spezialanwendungen geeignet. Selbst in schlecht solvatisierenden Lösungsmitteln wie Methanol, Pentan oder Tetramethylsilan werden noch tieffarbige Lösungen erhalten. Auffällig ist bei **2v** und seinen Homologen im Gegensatz zu anderen Perylenfarbstoffen eine ausgesprochen starke Feststoff-Fluoreszenz. Über weitere spektroskopische Eigenschaften der Farbstoffe und deren Verwendung in Farbstoff-Lasern wird in anderem Zusammenhang berichtet.

Synthese der Farbstoffe

Die Perylenfarbstoffe werden durch Umsetzung von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid mit den entsprechenden Amin-hydrochloriden in geschmolzenem Imidazol³⁾ dargestellt. Die Verwendung der Amin-hydrochloride ist günstiger als die der freien Amine, da die ersteren leicht in reiner Form zu isolieren und in den meisten Fällen unbegrenzt lagerfähig sind.

Die Amine bzw. deren Hydrochloride lassen sich leicht und in großen Mengen aus den betreffenden gut zugänglichen Ketonen darstellen. Diese werden in die entsprechenden Oxime übergeführt, die dann mit komplexen Hydriden zu den Aminen reduziert werden. Als Reduktionsmittel hat sich dabei Natrium-dihydrobis(2-methoxyethoxy)aluminat ($1-$)⁹⁾ bewährt, das reine Amine liefert.

Der Firma *Firmenich* wird für eine Spende von Cyclopentadecanon, der Firma *Haarmann & Reimer* für eine Spende von Cyclotetradecanon und Cyclotridecanon und der *BASF Aktiengesellschaft* für eine Spende von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid gedankt. Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

UV/VIS-Spektren: MIT 20/L von Bruins. — IR-Spektren: IFS 45 von Bruker. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: WM 250 von Bruker. — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: WP 80 von Bruker. — Dünnschichtchromatographie: Alugram Sil G/UV₂₅₄-Folie von Macherey & Nagel.

Darstellung der Oxime: Die betreffenden Ketone werden mit Hydroxylamin-hydrochlorid entsprechend Lit.¹⁰⁾ umgesetzt.

Darstellung der Amine: 400 mmol einer 70proz. Lösung von Natrium-dihydrobis(2-methoxyethoxy)aluminat($1-$)⁹⁾ in absol. Toluol werden bei 140°C innerhalb von 10 min tropfenweise mit 100 mmol des betreffenden Oxims versetzt (starkes Schäumen durch

Wasserstoff-Entwicklung). Flüssige Oxime werden direkt zugegeben, feste in wenig absol. Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei 140°C belassen und nach dem Abkühlen in 100 ml eiskalte 20proz. Schwefelsäure unter starkem Rühren und Eiskühlung getropft. Die Lösung wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen und 1 l Destillat verworfen. Der Destillationsrückstand wird mit 100 ml 50proz. Natronlauge alkalisch gestellt und erneut mit Wasserdampf destilliert. Das stark CO₂-ziehende Amin wird aus dem Destillat mit Ether (*tert*-Butylmethylether) extrahiert und anschließend destilliert oder als Hydrochlorid gefällt.

Darstellung der Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximid) 2³ⁱ: 1.0 g (2.5 mmol) 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid, 6.0 mmol Amin-hydrochlorid und 5.0 g Imidazol werden unter N₂ mindestens 4 h auf 160°C erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird mit 100 ml Ethanol aufgeschlämmt und dann mit 300 ml 2 N HCl versetzt. Der Farbstoff wird abgesaugt, mehrfach in insgesamt 300 ml 10proz. Kaliumcarbonatlösung digeriert (bis das Filtrat nur noch blaßgrün fluoresziert), mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann extraktiv³ⁱ umkristallisiert. Sehr leichtlösliche Farbstoffe können außerdem noch mit CHCl₃ an Kieselgel chromatographiert werden.

***N,N'*-Dihexyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2a)¹¹ⁱ:** Aus 1.0 g (10.0 mmol) Hexylamin werden 1.08 g (76%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.45. — IR (KBr): $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$ m, 2927 m, 2869 m, 2854 m, 1697 s, 1659 s, 1594 s, 1577 m, 1505 w, 1467 w, 1439 m, 1405 m, 1381 m, 1345 s, 1297 w, 1281 m, 1252 m, 1179 w, 1156 w, 1124 w, 1090 m, 1017 w, 992 w, 851 m, 843 w, 809 s, 794 m, 747 s, 726 w, 629 w. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 458 nm (19300), 489 (50990), 526 (85700). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 535.5 nm, 574. — Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 23 mg/100 ml.

C₃₆H₃₄N₂O₄ (558.7) Ber. C 77.40 H 6.13 N 5.01
Gef. C 77.25 H 6.03 N 4.78

***N,N'*-Didodecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2b)¹¹ⁱ:** Aus 1.9 g (10.0 mmol) Dodecylamin werden 1.45 g (78%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.73. — IR (KBr): $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$ s, 2926 s, 2851 m, 1697 s, 1655 s, 1594 s, 1580 m, 1506 w, 1467 m, 1439 m, 1405 m, 1379 m, 1344 s, 1296 w, 1274 w, 1255 m, 1243 w, 1182 w, 1156 w, 1126 w, 1091 m, 1016 w, 853 m, 845 m, 809 s, 793 m, 747 s, 728 w, 630 m. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 458 nm (18400), 489 (51230), 525.5 (85150). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 536 nm, 575.5. — Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 8.5 mg/100 ml.

C₄₈H₅₈N₂O₄ (727.0) Ber. C 79.30 H 8.04 N 3.85
Gef. C 79.33 H 8.10 N 3.84

***N,N'*-Dioctadecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2c):** Aus 2.4 g (12.0 mmol) Octadecylamin werden 1.46 g (38%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.78. — IR (KBr): $\nu = 2951 \text{ cm}^{-1}$ m, 2924 s, 2850 w, 1697 s, 1658 s, 1594 s, 1578 m, 1507 w, 1440 m, 1406 m, 1380 m, 1344 m, 1258 m, 1246 m, 1178 w, 1157 w, 1129 w, 1091 m, 854 w, 846 w, 809 m, 794 w, 747 m, 725 w, 631 w. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 458.5 nm (18580), 489 (52850), 525 (86100). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 534 nm, 576. — Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 1.8 mg/100 ml.

C₆₀H₈₂N₂O₄ (895.3) Ber. C 80.49 H 9.23 N 3.13
Gef. C 80.32 H 9.21 N 3.26

***N,N'*-Diallyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2d):** Aus 0.57 g (10.0 mmol) Allylamin werden 0.50 g (42%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.32. — IR (KBr): $\nu = 3076 \text{ cm}^{-1}$ vw, 3062 vw, 3024 vw, 2981 vw, 2945 vw, 1697 s, 1663 s, 1621 w, 1592 s, 1576 m, 1507 m, 1480 vw, 1437 m,

1413 w, 1403 m, 1368 s, 1339 s, 1312 w, 1301 w, 1253 m, 1174 m, 1126 w, 1096 w, 1002 w, 988 m, 915 w, 898 w, 856 m, 810 s, 795 m, 778 w, 750 m, 714 w, 663 w. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 456 nm (17680), 489 (49620), 526 (83850). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 535 nm, 575. — Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 3.2 mg/100 ml.

C₃₀H₁₈N₂O₄ (470.5) Ber. C 76.59 H 3.86 N 5.95
Gef. C 76.53 H 3.85 N 6.22

***N,N'*-Dicyclopropyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2e):** Aus 0.58 g (10.0 mmol) Cyclopropylamin (98%) werden 0.26 g (22%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.02. — IR (KBr): $\nu = 3083 \text{ cm}^{-1}$ vw, 3022 vw, 2923 vw, 2849 vw, 1702 s, 1664 s, 1594 s, 1577 m, 1507 w, 1482 vw, 1433 w, 1404 m, 1366 m, 1347 s, 1256 m, 1204 m, 1180 m, 1119 w, 1034 w, 988 m, 913 vw, 857 m, 828 w, 810 m, 790 vw, 757 w, 744 m. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 456.5 nm (17380), 487.5 (47860), 523.5 (79420). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 533.5 nm, 572. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.78$ (m, 2H, CH-N), 8.67 (2d, 8H, arom. H). — MS (70 eV): m/z (%) = 471 (23), 470 (67, M⁺), 469 (17), 457 (6), 456 (32), 455 (100), 454 (6), 453 (16), 415 (11), 344 (6), 275 (7), 248 (8), 220 (6), 138 (6), 125 (8), 124 (17), (10). — Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 6.6 mg/100 ml.

C₃₀H₁₈N₂O₄ (470.5) Ber. C 76.59 H 3.86 N 5.95
Gef. C 76.40 H 3.95 N 5.70

***N,N'*-Dicyclobutyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2f)²ⁱ:** Aus 0.74 g (10.0 mmol) Cyclobutylamin werden 1.07 g (84%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.08. — IR (KBr): $\nu = 2967 \text{ cm}^{-1}$ m, 2948 m, 2863 w, 1695 s, 1655 s, 1592 s, 1577 m, 1505 w, 1432 m, 1405 m, 1371 w, 1354 m, 1339 s, 1262 m, 1244 m, 1178 m, 1090 m, 967 w, 956 w, 852 w, 810 m, 798 m, 746 m, 713 w, 675 w. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 458 nm (18170), 488.5 (49500), 525 (81010). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 536 nm, 575. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.80$ (m, 2H, CH-N), 8.66 (2d, 8H, arom. H). — MS (70 eV): m/z (%) = 498 (8, M⁺), 470 (14), 444 (5), 443 (31), 442 (100), 441 (35), 415 (7), 221 (12), 220 (6), 124 (6). — Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 80 mg/100 ml.

C₃₂H₂₂N₂O₄ (498.5) Ber. C 77.10 H 4.45 N 5.62
Gef. C 77.01 H 4.67 N 5.34

***N,N'*-Dicyclopentyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2g)²ⁱ:** Aus 0.85 g (10.0 mmol) Cyclopentylamin werden 0.78 g (58%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.12. — IR (KBr): $\nu = 2993 \text{ cm}^{-1}$ w, 2956 m, 2869 m, 1697 s, 1655 s, 1594 s, 1578 m, 1506 w, 1471 w, 1449 m, 1433 m, 1404 m, 1341 s, 1256 m, 1213 w, 1163 m, 1117 m, 852 w, 810 m, 799 m, 747 m. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 458 nm (17930), 489 (49950), 525 (83190). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 536 nm, 576. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.60$ (quint, 2H, CH-N), 8.63 (2d, 8H, arom. H). — MS (70 eV): m/z (%) = 527 (13), 526 (35, M⁺), 459 (15), 458 (23), 392 (10), 391 (46), 390 (100), 373 (7), 346 (10), 345 (7), 67 (7). — Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 89 mg/100 ml.

C₃₄H₂₆N₂O₄ (526.6) Ber. C 77.55 H 4.98 N 5.32
Gef. C 77.47 H 5.07 N 5.37

***N,N'*-Dicyclohexyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2h)²ⁱ:** Aus 0.99 g (10.0 mmol) Cyclohexylamin werden 0.62 g (44%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Trichlorethylen), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.15. — IR (KBr): $\nu = 2931 \text{ cm}^{-1}$ m, 2854 m, 1696 s, 1658 s, 1595 s, 1577 m, 1505 w, 1482 vw, 1452 w, 1433 m, 1406 m, 1354 m, 1339 s, 1259 m, 1246 m, 1177 m, 1116 m, 977 w, 852 w, 811 m, 747 m, 652 m. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 458.5 nm (18890), 489 (51430), 525 (85000). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 536 nm, 575. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.65$ (2d, 8H, arom. H). — MS (70 eV): m/z (%) = 555 (10), 554 (23, M⁺), 473 (17), 472 (23), 392

(12), 391 (49), 390 (100), 374 (6), 373 (10), 346 (12), 345 (9), 44 (8), 41 (5). – Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 61 mg/100 ml.

C₃₆H₃₀N₂O₄ (554.6) Ber. C 77.96 H 5.45 N 5.05
Gef. C 77.83 H 5.46 N 5.01

N,N'-Dicycloheptyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2i)²⁾: Aus 1.1 g (10.0 mmol) Cycloheptylamin werden 1.31 g (88%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.16. – IR (KBr): ν = 2926 cm⁻¹ m, 2858 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1579 m, 1435 m, 1406 m, 1355 m, 1339 s, 1255 m, 1211 w, 1168 m, 1124 m, 851 w, 811 m, 747 m, 649 w. – UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 458 nm (18690), 489 (50920), 526.5 (84220). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 536 nm, 576. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.80 (m, 2H, CH–N), 8.66 (2d, 8H, arom. H). – MS (70 eV): m/z (%) = 583 (8), 582 (19, M⁺), 487 (15), 486 (21), 392 (12), 391 (49), 390 (100), 374 (6), 373 (10), 346 (11), 345 (9), 67 (7), 55 (7), 44 (12), 41 (7). – Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 19 mg/100 ml.

C₃₈H₃₄N₂O₄ (582.7) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81
Gef. C 78.36 H 5.81 N 4.74

N,N'-Dicyclooctyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2j)²⁾: Aus 1.3 g (10.0 mmol) Cyclooctylamin werden 0.83 g (53%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.19. – IR (KBr): ν = 2923 cm⁻¹ m, 2853 m, 1697 s, 1657 s, 1595 s, 1579 m, 1506 w, 1467 w, 1446 m, 1437 m, 1405 m, 1339 s, 1262 m, 1252 m, 1176 m, 1124 w, 851 w, 810 m–w, 746 m. – UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 458.5 nm (18620), 489 (51290), 525 (85060). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 536 nm, 576. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.66 (m, 8H, arom. H). – MS (70 eV): m/z (%) = 610 (10, M⁺), 501 (10), 500 (15), 392 (12), 391 (46), 390 (100), 373 (10), 346 (9), 345 (9), 167 (6). – Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 2.7 mg/100 ml.

C₄₀H₃₈N₂O₄ (610.8) Ber. C 78.66 H 6.27 N 4.59
Gef. C 78.62 H 6.29 N 4.76

N,N'-Dicyclononyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2k): Aus 0.14 g (0.99 mmol) Cyclononylamin¹²⁾ werden 0.11 g (66%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.20. – IR (KBr): ν = 2926 cm⁻¹ m, 2854 m, 1696 s, 1656 s, 1595 s, 1577 m, 1505 w, 1475 w, 1435 m, 1405 m, 1339 s, 1254 m, 1210 w, 1173 m, 1124 m, 1000 vw, 976 vw, 852 w, 810 m, 796 w, 746 m, 638 w. – UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 459 nm (18450), 489.5 (51660), 526.5 (85840). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 536 nm, 576. – MS (70 eV): m/z (%) = 638 (4, M⁺), 515 (7), 514 (11), 392 (11), 391 (44), 390 (100), 373 (10), 346 (9), 345 (9), 302 (6), 167 (10), 124 (12), 123 (10), 118 (7), 111 (5). – Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 9.8 mg/100 ml.

C₄₂H₄₂N₂O₄ (638.8) Ber. C 78.97 H 6.63 N 4.39
Gef. C 79.14 H 6.69 N 4.13

N,N'-Dicyclodecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2l): Aus 1.6 g (10.0 mmol) Cyclodecylamin¹²⁾ werden 0.68 g (40%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.30. – IR (KBr): ν = 2928 cm⁻¹ m, 2867 w, 1695 s, 1655 s, 1593 s, 1577 m, 1507 w, 1481 w, 1437 w, 1405 m, 1339 s, 1255 m, 1172 w, 1123 w, 850 w, 811 m, 794 w, 747 m. – UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 458.5 nm (18660), 489.5 (51520), 526 (85810). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 537 nm, 577. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.59 (quint, 2H), 8.66 (2d, 8H). – Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 9.8 mg/100 ml.

C₄₄H₄₆N₂O₄ (666.9) Ber. C 79.25 H 6.95 N 4.20
Gef. C 79.22 H 6.85 N 4.25

N,N'-Dicycloundecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2m): Aus 1.7 g (10.0 mmol) Cycloundecylamin¹²⁾ werden 0.89 g (50%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.34. – IR (KBr): ν = 2930 cm⁻¹ m, 2863 m, 1696 s, 1656 s, 1594 s, 1577 m, 1505 w, 1474 m, 1437 m, 1405 m, 1339 s, 1254 m, 1207 w, 1175 m, 1126 m, 1025 w, 852 w, 810 m, 795 w,

747 m. – UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 458.5 nm (18500), 489.5 (51130), 526 (84570). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 536.5 nm, 577. – MS (70 eV): m/z (%) = 694 (4, M⁺), 543 (9), 542 (12), 392 (14), 391 (49), 390 (100), 373 (9), 346 (7), 345 (7), 167 (5). – Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 65 mg/100 ml.

C₄₆H₅₀N₂O₄ (694.9) Ber. C 79.51 H 7.25 N 4.03
Gef. C 79.22 H 7.07 N 4.13

N,N'-Dicyclododecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2n)²⁾: Aus 1.9 g (10.0 mmol) Cyclododecylamin werden 0.83 g (45%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.43. – IR (KBr): ν = 2935 cm⁻¹ s, 2863 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1579 m, 1506 w, 1470 m, 1435 m, 1406 m, 1337 s, 1272 w, 1249 m, 1214 w, 1191 w, 1173 m, 1157 w, 1123 m, 852 m, 811 m, 796 w, 748 m, 718 w, 626 w. – UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 458.5 nm (18670), 489 (51670), 526 (85460). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 536 nm, 576. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.72 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 2.32 (m, 2H), 5.43 (quint, 2H, CH–N), 8.65 (m, 8H, arom. H). – MS (70 eV): m/z (%) = 723 (5), 722 (10, M⁺), 558 (6), 557 (15), 556 (19), 392 (16), 391 (53), 390 (100), 373 (9), 346 (6), 345 (6). – Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 140 mg/100 ml.

C₄₈H₅₄N₂O₄ (723.0) Ber. C 79.74 H 7.53 N 3.87
Gef. C 79.52 H 7.41 N 3.97

N,N'-Dicyclotridecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2o): Aus 0.70 g (3.0 mmol) Cyclotridecylamin-hydrochlorid¹²⁾ werden 0.38 g (40%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.46. – IR (KBr): ν = 2929 cm⁻¹ s, 2860 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1577 m, 1506 w, 1457 w, 1437 w, 1406 m, 1339 s, 1253 m, 1211 w, 1172 w, 1125 w, 852 w, 811 m, 796 w, 748 m. – UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 459 nm (18980), 490 (51400), 526.5 (85310). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 536.5 nm, 576.5. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.45 (m, 40H), 2.09 (m, 8H), 5.26 (quint, 2H), 8.66 (2d, 8H). – MS (70 eV): m/z (%) = 751 (12), 750 (22, M⁺), 572 (10), 571 (27), 570 (34), 392 (22), 391 (71), 390 (100), 373 (10), 346 (5), 345 (6). – Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 15 mg/100 ml.

C₅₀H₅₈N₂O₄ (751.0) Ber. C 79.96 H 7.78 N 3.73
Gef. C 79.67 H 7.59 N 3.55

N,N'-Dicyclotetradecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2p): Aus 1.4 g (6.0 mmol) Cyclotetradecylamin-hydrochlorid¹²⁾ werden 0.86 g (43%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.55. – IR (KBr): ν = 2929 cm⁻¹ s, 2860 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1581 m, 1457 w, 1437 w, 1406 m, 1339 s, 1253 m, 1170 w, 1127 w, 1101 w, 854 w, 811 m, 799 w, 748 m. – UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 457.5 nm (18970), 488.5 (51760), 525 (84920). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 534 nm, 575.5. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.46 (m, 44H), 2.13 (m, 8H), 5.34 (quint, 2H), 8.60 (2d, 8H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.96 (C=O); 134.40, 131.37, 129.49, 126.37, 123.71 (Aromat); 51.59 (C–N); 28.66, 25.36, 25.18, 24.87, 24.51 (Aliph. H). – MS (70 eV): m/z (%) = 779 (14), 778 (24, M⁺), 586 (11), 585 (28), 584 (32), 393 (5), 392 (23), 391 (65), 390 (100), 373 (10), 345 (5). – Löslichkeit (CHCl₃, 20°C): 1.5 g/100 ml.

C₅₂H₆₂N₂O₄ (779.1) Ber. C 80.17 H 8.02 N 3.60
Gef. C 80.36 H 8.05 N 3.73

N,N'-Dicyclopentadecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2q): Aus 1.6 g (6.0 mmol) Cyclopentadecylamin-hydrochlorid¹²⁾ werden 0.49 g (29%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Toluol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.58. – IR (KBr): ν = 2928 cm⁻¹ s, 2856 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1579 m, 1508 w, 1458 m, 1437 m, 1406 m, 1339 s, 1300 w, 1255 m, 1211 w, 1193 w, 1174 m, 1124 w, 966 w, 852 w, 811 m, 797 w, 747 m. – UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 459 nm (18540), 490 (51760), 527 (85900). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 534 nm,

575.5. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (m, 48H), 2.10 (m, 8H), 5.21 (quint, 2H), 8.62 (q, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.87 (C=O); 134.40, 131.34, 129.49, 126.37, 123.71, 122.95 (Aromat); 52.89 (C–N); 31.20, 27.02, 26.87, 25.87 (Aliph). — Löslichkeit (CHCl₃, 20°C)/ 330 mg/100 ml.

C₅₄H₆₆N₂O₄ (807.1) Ber. C 80.36 H 8.24 N 3.47
Gef. C 80.30 H 8.15 N 3.69

N,N'-Bis(1-ethylpropyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2r): Aus 1.05 g (12.0 mmol 3-Pentanamin¹³) werden 1.23 g (46%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Ethanol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.31. — IR (KBr): ν = 2965 cm⁻¹ m, 2934 w, 2876 w, 1699 s, 1659 s, 1595 s, 1579 m, 1508 w, 1461 w, 1435 w, 1406 m, 1381 w, 1339 s, 1300 w, 1254 m, 1211 w, 1200 w, 1178 w, 1162 w, 1125 w, 1088 w, 983 w, 962 w, 928 w, 910 w, 852 w, 810 m, 803 m, 792 w, 784 w, 746 m. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 457.5 nm (17910) 488 (50120), 524 (83560). — UV (n-Heptan): λ_{max} (ε) = 448.5 nm (18280), 478.5 (51170), 513.5 (88110). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 533 nm, 575. — Fluoreszenz (n-Heptan): λ_{max} = 518.5 nm, 558.5. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (t, 12H), 2.05 (m, 8H), 5.05 (m, 2H), 8.55 (2d, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 164.14 (C=O), 134.46, 131.43, 129.58, 126.43, 123.55, 122.98 (Aromat), 57.77, 25.09, 11.39 (Aliph). — MS (70 eV): m/z (%) = 531 (25), 530 (67, M⁺), 461 (18), 460 (32), 391 (43), 390 (100), 272 (25), 129 (22), 125 (14). — Löslichkeit (n-Heptan, 20°C): 0.49 mg/100 ml, in 100 ml CHCl₃ lösen sich 7 g Farbstoff.

C₃₄H₃₀N₂O₄ (530.6) Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28
Gef. C 77.19 H 5.70 N 5.37

N,N'-Bis(1-propylbutyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2s): Aus 1.38 g (12.0 mmol) 4-Heptanamin¹⁴ werden 1.12 g (37%) erhalten. Schmp. >360°C (extr. aus Methanol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.45. — IR (KBr): ν = 2959 cm⁻¹ s, 2931 m, 2871 m, 1698 s, 1659 s, 1595 s, 1579 m, 1507 w, 1458 w, 1437 w, 1406 m, 1339 s, 1252 m, 1212 w, 1196 w, 1179 w, 1098 w, 968 w, 853 w, 810 m, 797 w, 748 m. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 458 nm (18200), 489 (51400), 525 (85510). — UV (n-Heptan): λ_{max} (ε) = 449.5 nm (18370), 479 (51400), 515 (88110). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 534 nm, 576. — Fluoreszenz (n-Heptan): λ_{max} = 520 nm, 559. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05 (m, 8H), 5.20 (m, 2H), 8.54 (q, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 164.05 (C=O), 134.40, 131.40, 129.52, 126.37, 122.92 (Aromat), 54.19, 34.54, 20.15, 14.00 (Aliph). — MS (70 eV): m/z (%) = 587 (27), 586 (72, M⁺), 569 (9), 530 (16), 489 (25), 488 (30), 460 (10), 392 (16), 391 (57), 390 (100), 373 (15), 346 (8), 345 (12), 256 (12), 213 (11), 98 (92). — Löslichkeit (n-Heptan, 20°C): 0.41 mg/100 ml.

C₃₈H₃₈N₂O₄ (586.7) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77
Gef. C 77.67 H 6.31 N 4.64

N,N'-Bis(1-butylpentyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2t): Aus 1.72 g (12.0 mmol) 5-Nonanamin¹⁵ werden 1.38 g (42%) erhalten. Schmp. 268°C (extr. aus Methanol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.58. — IR (KBr): ν = 2957 cm⁻¹ m, 2929 m, 2861 m, 1699 s, 1658 s, 1595 s, 1579 m, 1507 w, 1465 m, 1437 m, 1406 m, 1378 w, 1339 s, 1255 m, 1209 w, 1177 m, 1159 w, 1124 w, 1102 m, 851 w, 810 m, 748 m. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 458 nm (18660), 488.5 (51640), 524.5 (85510). — UV (n-Heptan): λ_{max} (ε) = 449 nm (19770), 479 (53580), 515 (90573). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 534 nm, 576. — Fluoreszenz (n-Heptan): λ_{max} = 520 nm, 559. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (t, 12H), 1.33 (m, 16H), 2.03 (m, 8H), 5.20 (m, 2H), 8.54 (2d, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.93 (C=O), 134.25, 131.31, 129.43, 126.22, 123.49, 122.83 (Aromat), 54.71 (C–N), 32.08, 29.17, 22.63, 14.06 (Aliph). — MS (70 eV): m/z (%) = 643 (33), 642 (89, M⁺), 516 (33), 391 (63), 390 (100), 368 (41),

256 (34), 129 (77), 123 (55), 112 (78), 111 (95). — Löslichkeit (n-Heptan, 20°C): 3.8 mg/100 ml.

C₄₂H₄₆N₂O₄ (642.8) Ber. C 78.47 H 7.21 N 4.36
Gef. C 78.58 H 7.13 N 4.18

N,N'-Bis(1-pentylhexyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2u): Aus 2.06 g (12.0 mmol) 6-Undecanamin¹⁶ werden 0.94 g (26%) erhalten. Schmp. 183–184°C (extr. aus Methanol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.68. — IR (KBr): ν = 2956 cm⁻¹ m, 2928 m, 2858 m, 1701 s, 1698 s, 1595 s, 1579 m, 1507 w, 1457 m, 1437 m, 1406 m, 1339 s, 1255 m, 1211 w, 1176 m, 1125 w, 1106 w, 851 w, 833 w, 810 m, 796 w, 746 m. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 459 nm (18580), 489.5 (52240), 526.5 (87500). — UV (n-Heptan): λ_{max} (ε) = 449.5 nm (18970), 479 (53460), 515 (89950). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 534 nm, 575.5. — Fluoreszenz (n-Heptan): λ_{max} = 519.5 nm, 559. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.83 (t, 12H), 1.3 (m, 24H), 1.98 (m, 8H), 5.10 (m, 2H), 8.53 (2d, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 164.02 (C=O), 134.46, 131.46, 129.58, 126.43, 123.58, 122.98 (Aromat), 54.80 (C–N), 32.38, 31.78, 26.66, 22.57, 14.03 (Aliph). — MS (70 eV): m/z (%) = 699 (6), 698 (36, M⁺), 643 (7), 642 (13), 586 (20), 544 (10), 531 (15), 530 (35), 489 (5), 460 (17), 392 (17), 391 (63), 390 (100), 346 (9), 345 (12), 256 (12). — Löslichkeit (n-Heptan, 20°C): 81 mg/100 ml.

C₄₆H₅₄N₂O₄ (698.9) Ber. C 79.05 H 7.79 N 4.01
Gef. C 79.18 H 7.81 N 3.84

N,N'-Bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2v): Aus 2.98 g (10.0 mmol) 7-Tridecanamin¹⁷ werden 1.568 g (41%) erhalten. Schmp. 157–158°C (extr. aus Methanol), R_f (Kieselgel, CHCl₃) = 0.75. — IR (KBr): ν = 2955 cm⁻¹ m, 2927 s, 2856 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1579 m, 1507 w, 1467 w, 1435 w, 1406 m, 1339 s, 1253 m, 1210 w, 1174 m, 1124 w, 1107 w, 960 w, 850 w, 810 m, 795 w, 747 m, 725 w. — UV (CHCl₃): λ_{max} (ε) = 458 nm (13430), 489 (51400), 525 (85700). — UV (n-Heptan): λ_{max} (ε) = 449 nm (19100), 479 (53700), 514.5 (91200). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 534 nm, 576. — Fluoreszenz (n-Heptan): λ_{max} = 520.5 nm, 559.5. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.79 (t, 12H), 1.25 (m, 32H), 2.10 (m, 8H), 5.15 (m, 2H), 8.48 (2d, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.87 (C=O), 134.25, 131.31, 129.40, 126.66, 123.49, 122.80 (Aromat), 54.77 (C–N), 32.38, 31.78, 29.23, 26.96, 22.57, 14.03 (Aliph). — MS (70 eV): m/z (%) = 754 (13, M⁺), 587 (9), 586 (27), 531 (15), 530 (39), 488 (13), 461 (8), 460 (13), 392 (15), 391 (55), 390 (100), 373 (9), 368 (10), 346 (8), 284 (14). — Löslichkeit (n-Heptan, 20°C): 780 mg/100 ml.

C₅₀H₆₂N₂O₄ (755.1) Ber. C 79.54 H 8.28 N 3.71
Gef. C 79.67 H 8.36 N 3.81

CAS-Registry-Nummern

2a: 25811-56-7 / 2b: 106822-31-5 / 2c: 25834-02-0 / 2d: 110590-73-3 / 2e: 110590-24-4 / 2f: 80509-46-2 / 2g: 80509-52-0 / 2h: 41572-86-5 / 2i: 80525-30-0 / 2j: 83054-85-7 / 2k: 110590-75-5 / 2l: 110590-76-4 / 2m: 110590-77-7 / 2n: 80509-54-2 / 2o: 110590-78-8 / 2p: 110590-79-9 / 2q: 110590-80-2 / 2r: 110590-81-3 / 2s: 110590-82-4 / 2t: 110613-98-4 / 2u: 110590-83-5 / 2v: 110590-84-6 / H₂N(CH₂)₃CH₃: 111-26-2 / H₂N(CH₂)₄CH₃: 124-22-1 / H₂N(CH₂)₅CH₃: 124-30-1 / H₂NCH₂CH=CH₂: 107-11-9 / H₂NCH(CH₂CH₃)₂: 616-24-0 / H₂NCH(CH₂CH₂CH₃)₂: 16751-59-0 / H₂NCH((CH₂)₂CH₃)₂: 2198-45-0 / H₂NCH((CH₂)₃CH₃)₂: 33788-00-0 / H₂NCH((CH₂)₄CH₃)₂: 22513-16-2 / 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid: 128-69-8 / Cyclopropylamin: 765-30-0 / Cyclobutylamin: 2516-34-9 / Cyclopentylamin: 1003-03-8 / Cyclohexylamin: 108-91-8 / Cycloheptylamin: 5452-35-7 / Cyclooctylamin: 5452-37-9 / Cyclononylamin: 59577-26-3 / Cyclodecylamin: 1502-03-0 / Cycloundecylamin: 828-23-9 / Cyclododecylamin: 1502-03-0 / Cyclotridecylamin: 5266-81-9 / Cyclotetradecylamin: 5266-68-2 / Cyclopentadecylamin: 4727-20-2

- ¹⁾ H. Langhals, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **28** (1980) 716.
- ²⁾ A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2927.
- ³⁾ H. Langhals, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4641.
- ⁴⁾ H. Langhals, D.O.S. 3703495.2 (3. 2. 1987).
- ⁵⁾ M. Sadrai, G. R. Bird, *Opt. Commun.* **51** (1984) 62.
- ⁶⁾ C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher, H. Langhals, *Z. Analyt. Chem.* **320** (1985) 361.
- ⁷⁾ H. Langhals, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* **37** (1985) 470.
- ⁸⁾ H. Langhals, D.O.S. 3016764 (30. 4. 1980) [*Chem. Abstr.* **96** (1982) 70417x].
- ⁹⁾ M. Černý, J. Málek, M. Čapka, V. Chvalovký, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34** (1969) 1033.
- ¹⁰⁾ H. Langhals, G. Range, E. Wistuba, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3813.
- ¹¹⁾ Hoechst AG (Erf. G. Geissler, H. Remy), D.O.S. 1130099 (24. 10. 1959) [*Chem. Abstr.* **57** (1962) P11346f].
- ¹²⁾ V. Prelog, M. F. El-Newehy, O. Häflinger, *Helv. Chim. Acta* **33** (1950) 365.
- ¹³⁾ A. Pohland, H. R. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 5898.
- ¹⁴⁾ E. Rohrmann, H. R. Shoule, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 1516.
- ¹⁵⁾ H. Adkins, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 150.
- ¹⁶⁾ E. Kitatsuji, N. Masuda, E. Yoshii, T. Iida, *Yakugaku Zasshi* **91** (1971) 732 [*Chem. Abstr.* **75** (1971) 117827t].
- ¹⁷⁾ S. Niobe, *J. Pharm. Soc. Japan* **63** (1943) 204 [*Chem. Abstr.* **44** (1950) 7490e].

[203/87]