

- [4] *A. W. Burgstahler & R. C. Barkhurst*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 7601 (1970); *cf. J. K. Gawronski & M. A. Kielczewski*, Tetrahedron Letters 1971, 2493; also *A. F. Beecham*, Tetrahedron *27*, in press (1971).
- [5] *W. B. Whalley*, Chemistry & Ind. 1962, 1024; *G. Snatzke*, Tetrahedron *21*, 413, 421, 439 (1965).
- [6] *A. Moscowitz, K. Mislow, M. A. W. Glass & C. Djerassi*, J. Amer. Chem. Soc. *84*, 1945 (1962); *K. Mislow*, Ann. N.Y. Acad. Sci. *93*, 459 (1962); but *cf. J. Hudec*, NATO Advanced Study Institute on ORD and CD, Pisa, Sept. 1971.
- [7] *H. Rupe & M. Iselin*, Ber. deutsch. chem. Ges. *49*, 25 (1916); *A. W. Burgstahler & M. Struble*, J. chem. Soc. 1960, 896.
- [8] *G. Wittig, H. Eggers & P. Duffner*, Liebigs Ann. Chem. *619*, 10 (1958).

314. Strukturaufklärung zweier Pigmentfarbstoffe der Perylen-Reihe¹⁾

von **B. K. Manukian** und **A. Mangini**

Consiglio Nazionale delle Ricerche

Laboratorio dei composti del carbonio contenenti etero-atomi e loro applicazioni, Ozzano Emilia (Bologna)

(21. X. 71)

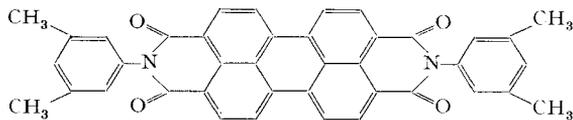
Summary. The structures of *C.I. Pigment Red 149 (PV Fast Red B)*[®] and *C.I. Pigment Red 178 (Paliogen Red GG)*[®] as II and III respectively, are deduced from elemental analysis, spectroscopic data, and synthesis.

1. C.I. Pigment Red 149 (PV Echantrot B)[®] ist laut Colour Index [2] ein Perylenfarbstoff. *Lenoir* [3] ordnet ihn in die Gruppe des Perylenrots (I) ein²⁾, während er nach *Arient* [6], der sich auf das *Hoechst-Zirkular* Nr. 2395 (1956) bezieht, mit dem bekannten Perylenscharlach (II) identisch ist. Wir haben nun Pigment Red 149 spektroskopisch untersucht und können die Angaben von *Arient* bestätigen.



Perylenrot (*C.I. Vat Red 29*)
C.I. 71140

$C_{38}H_{22}N_2O_6$ (602,6; 1)



Perylenscharlach

$C_{40}H_{26}N_2O_4$ (598,6; II)

- 1) 3. Mitteilung «Über Strukturaufklärung von Pigmentfarbstoffen mit kombinierter Spektroskopie»; 2. Mitteilung s. [1].
- 2) Für die Perylenfarbstoffe haben wir die Benennungen von *Gärtner* [4] und nicht diejenigen von *Schweizer* [5] verwendet.

a) Schon die *Elementaranalyse* (gef. C 79,9 H 4,3 N 4,4%) deutet auf die Konstitution II hin [ber. für II (in Klammern Zahlen für I): C 80,25 (75,74) H 4,38 (3,68) N 4,68 (4,65)%].

b) *Massenspektrum* (Fig. 1): Der Molekularpik bei m/e 598 spricht ebenfalls für das Vorliegen von II. Aus dem Molekular-Ion könnten die Fragmente m/e 583 und m/e 493 durch Eliminierung von CH_3 (15) bzw. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ (105), und weiterhin durch Abspaltung von CO (28) die Fragmente m/e 570 ($M^+ - 28$) und m/e 555 ($M^+ - 15 - 28$)

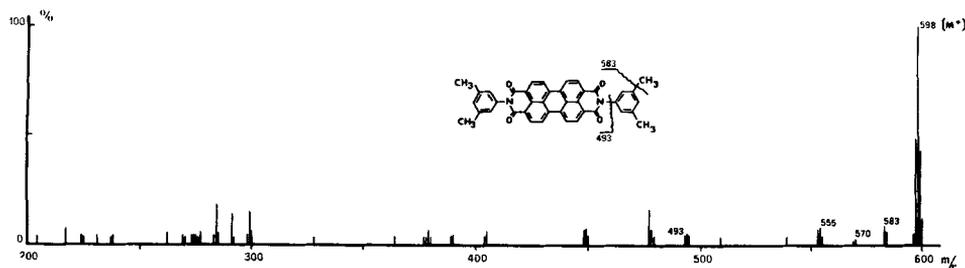


Fig. 1. *Massenspektrum von C.I. Pigment Red 149*²⁾

entstanden sein. Die letztere Fragmentierung dürfte auf die Sechsringdicarbonyl-Struktur des Farbstoffes hinweisen.

Ein Pik m/e 568 ($M^+ - 30$), der dem Verlust von Formaldehyd entspräche, fehlt. Da im allgemeinen methoxylhaltige aromatische Verbindungen (I gehört dazu) zur Abspaltung von Formaldehyd im Massenspektrometer neigen [7], macht diese Beobachtung die Abwesenheit von CH_3O -Gruppen sehr wahrscheinlich.

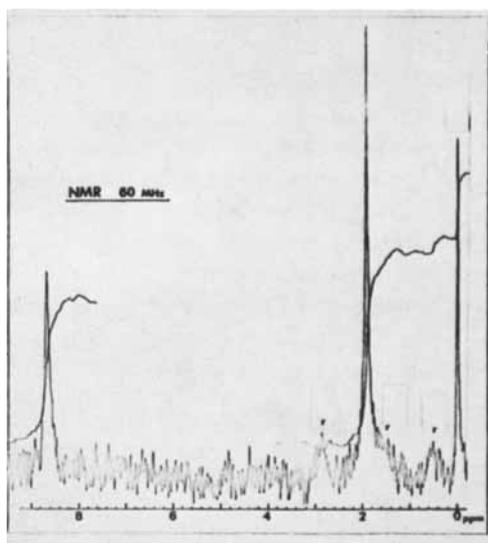


Fig. 2. *NMR.-Spektrum von C.I. Pigment Red 149 (D₂SO₄)*

³⁾ Ohne metastabile Pike.

c) *Kernresonanzspektrum* (Fig. 2): Das Signal bei ca. 2 ppm bestätigt das Vorhandensein von aromatisch gebundenen Methyl-Gruppen (aromatisch gebundenes Methoxyl würde sich oberhalb 3,5 ppm bemerkbar machen [8]). Wenn auch keine genaue Integrierung der bei ca. 2 ppm erscheinenden Methylprotonen möglich war⁴⁾, so schliesst doch dieser Befund Struktur I aus.

d) *IR.-Spektrum* (Fig. 3): Neben der CO-Frequenz⁵⁾ bei 1702 cm^{-1} seien die Banden bei 1168 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} und 1040 cm^{-1} (ArH def. in plane) vermerkt, welche für 1, 3, 5-trisubstituierte aromatische Kerne sprechen [11]. Einen weiteren Hinweis für eine solche Substitution liefern vor allem die Absorptionen bei 870 cm^{-1} und 853 cm^{-1} (ArH def. out-of-plane) [12] [13]. Die Absorption bei 685 cm^{-1} (ring def.) erlaubt gewöhnlich «die Unterscheidung diese speziellen Typs von dem der *p*-Substitution» [13] [14], und schliesslich deutet das Fehlen einer Absorption im Bereich $1070\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$ ebenfalls auf eine aromatische 1, 3, 5-Trisubstitution hin [11].

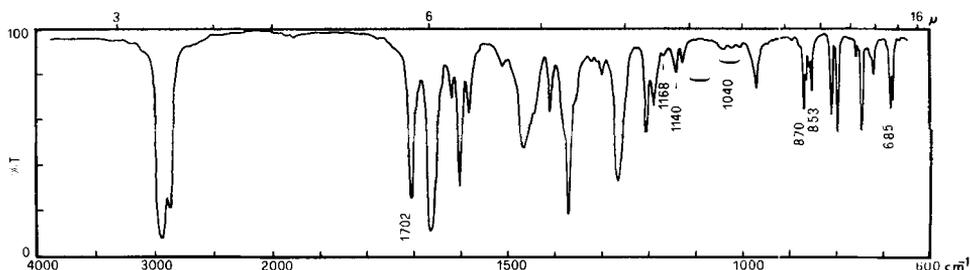


Fig. 3. IR.-Spektrum von C.I. Pigment Red 149 (Nujol)

Wohl sind die beiden Pigmentfarbstoffe mit den Formeln I bzw. II patentiert [15] und sind als solche im Handel, doch stehen die spektroskopischen und analytischen Befunde bei *PV Echtröt B* nur im Einklang mit der Formel II [N,N'-Di-(3,5-xylyl)-3, 4, 9, 10-perylen-tetracarbonsäure-diimid].

2. C. I. Pigment Red 178 (Paliogen Red GG = Paliogen Red 3910) (Perylen-Farbstoff unbekannter Struktur [16]). – a) Die *Verbrennungsanalyse* (gef. C 76,58 H 3,54 N 10,81%) weist auf eine Verbindung $\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4$ hin (ber. C 76,79 H 3,48 N 11,10%). Wegen der Unlöslichkeit des Farbstoffes in Campher und seiner Schwerflüchtigkeit (auch bei 460° liess sich kein Massenspektrum aufnehmen) konnte sein Molekulargewicht nicht direkt bestimmt werden.

b) Im *Kernresonanzspektrum* (Fig. 4) sind nur aromatische Protonen zwischen 7,3 und 8,8 ppm zu finden. Pigment Red 178 muss also rein aromatisch sein.

c) Das *IR.-Absorptionsspektrum* (Fig. 5, Kurve a) zeigt CO-Absorption bei ca. 1703 cm^{-1} (Imid-Struktur); ferner Banden bei 768 cm^{-1} und 687 cm^{-1} , was auf einen

4) Die Signale des von uns verwendeten «Wasserstandards» [Natrium-3-(trimethylsilyl)-propan-sulfonat] treten ganz nahe bei diesem Bereich auf (vgl. Fig. 2, Positionen *r*) [9].

5) Nach unseren Erfahrungen weisen die einfachen Perylen-Farbstoffe vom Typus Perylen-tetracarbonsäure-diimid bzw. -di-phenylimid [4] keine Carbonylabsorption oberhalb 1705 cm^{-1} auf. Wir haben in dem von *McClure et al.* [10] publizierten IR.-Spektrum von Perylenrot (I, Vat Red 29) neben den zu erwartenden CO-Frequenzen von 1690 cm^{-1} auch CO-Banden bei 1760 cm^{-1} und 1725 cm^{-1} (Schulter) festgestellt, die unserer Ansicht nach von Verunreinigungen des Handelsfarbstoffs (Monokondensat) herrühren.

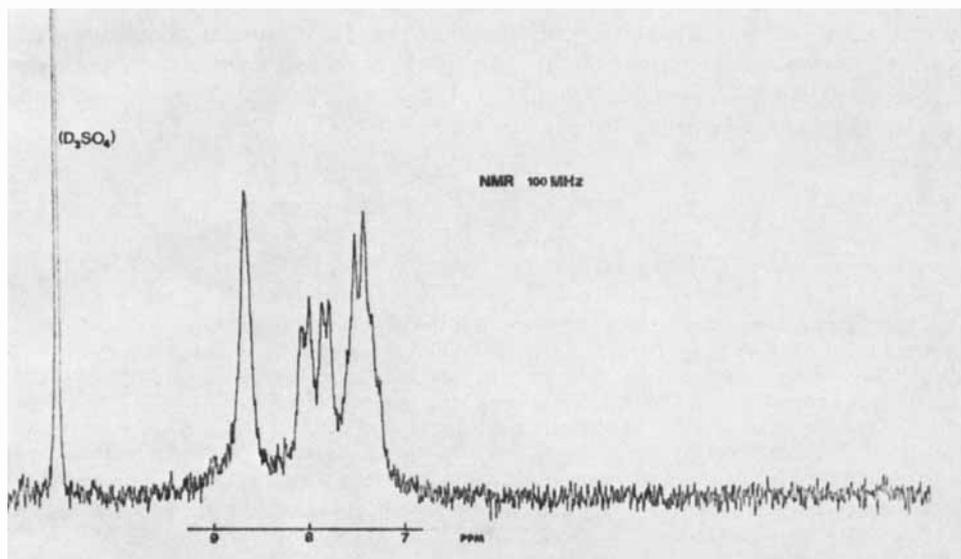
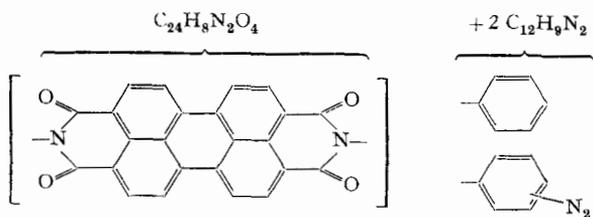


Fig. 4. NMR.-Spektrum von C.I. Pigment Red 178 (D_2SO_4)

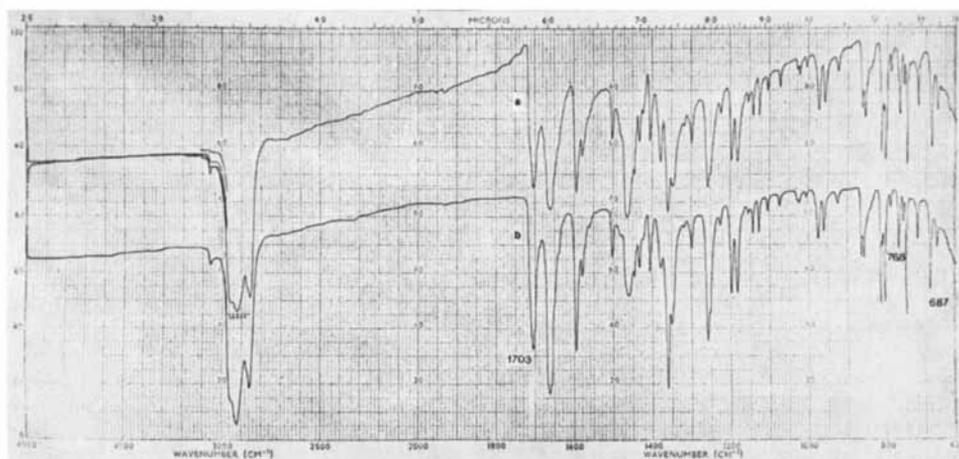


Fig. 5. IR.-Spektrum in Nujol
 a) C.I. Pigment Red 178; b) Unser Kondensationsprodukt III

monosubstituierten aromatischen Kern (fünf benachbarte Ringwasserstoffatome) hinweist [17].

d) Bekanntlich sind alle Pigmentfarbstoffe der Perylen-Klasse Diimide der 3, 4, 9, 10-Perylen-tetracarbonsäure [4]. In der Annahme, dass unser Produkt ebenfalls ein Diimid darstellt, lässt sich für Pigment Red 178 folgende Partialstruktur aufstellen:

Auf Grund dieser Folgerungen und der BASF-Patente über Perylen-Pigmentfarbstoffe war zu vermuten, dass unser Farbstoff die Bis-(phenyl-4-azo-)-phenylimid-Verbindung (III) sei [18]. Durch Kondensation von Perylentetracarbonsäure-dianhydrid mit 4-Amino-azobenzol nach üblicher Methode erhielten wir in der Tat ein mit Pigment Red 178⁶⁾ identisches Produkt (vgl. Fig. 5, Kurve b). Diese Feststellung erweitert die Perylenfarbstoff-Tabelle von Gärtner [4].



Experimentelles. – *Aufnahme der Spektren.* IR.: in Nujol mit *Perkin-Elmer* Grating Infrared Spectrophotometer-257; NMR. (PD Dr. L. Lunazzi und D. Macciantelli): in D_2SO_4 mit Natrium-3-(trimethylsilyl)-propansulfonat als internem Standard bei Zimmertemperatur mit *JEOL*-Kernresonanzspektrograph Modell C-40 HL bei 60 MHz für *Pigment Red 149* bzw. Modell JNP-PS-100 bei 100 MHz für *Pigment Red 178*; Massenspektrum (Dr. H. Lichti): mit *CEC*-Massenspektrometer (Modell 21-110 B) bei $2 \cdot 10^{-6}$ Torr/450–460°, Elektronenenergie 70 eV, Ionenbeschleunigung 6 kV; es sind die Signale mit Intensitäten oberhalb 3%, bezogen auf den Basis-Pik, angegeben.

Reinigung der Handelsfarbstoffe: Nach Extraktion mit heissem Äthanol wurde das Unlösliche mehrmals aus Chlornaphtalin umkristallisiert. Die roten Kristallnadeln wurden mit Benzol und Äthanol gewaschen und getrocknet.

Die *Mikroanalysen* wurden in Microanalytical Laboratory-Oxford (Leitung: Dr. F. B. Strauss) ausgeführt.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des *Consiglio Nazionale delle Ricerche-Roma* zur Verfügung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. K. Manukian & A. Mangini, *Helv.* 54, 2093 (1971).
- [2] *Colour Index*, 2. Auflage, S. 549, Supplement 1963. The Society of Dyers and Colourists, Dean House, Piccadilly, Bradford (Yorkshire, England).
- [3] J. Lenoir, *Peintures, Pigments, Vernis* 38, 398 (1962).
- [4] H. Gärtner, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 46, 26 (1963).
- [5] H. R. Schweizer, «Künstliche org. Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte», S. 385, Springer, Heidelberg 1964.
- [6] J. Arient, *Russian Chem. Reviews* 34, 841 (1965).
- [7] I. Fleming & D. H. Williams, «Spectroscopic Methods in Org. Chemistry», z. B. S. 162 und 164, McGraw-Hill, London 1966.
- [8] *Op. cit.* [7], S. 126 (Tabelle 14-1A).
- [9] W. Simon & Th. Clerc, «Strukturaufklärung org. Verbindungen mit spektroskopischen Methoden», S. 60, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. 1967.
- [10] A. McClure, J. Thomson & J. Tannahill, *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 51, 529 (1968).
- [11] K. Nakanishi, «Infrared Absorption Spectroscopy-Practical», 4. Auflage, S. 26, Holden Day, San Francisco 1966.

⁶⁾ Ob der Handelsfarbstoff in der α - oder β -Form vorliegt, wurde nicht untersucht [19].

- [12] *Op. cit.* [9], S. 43.
 [13] *R. T. Conley*, «Infrared Spectroscopy», 2. Auflage, S. 107, Allyn and Bacon, Boston 1970.
 [14] *L. J. Bellamy*, «Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitution», S. 64, Steinkopff, Darmstadt 1955.
 [15] *Hoechst*, DBP 1096596 (1955) [Chem. Abstr. 54, 25888e (1960)]; DAS 1067157 (1956) [Chem. Abstr. 55, 2136c (1961)].
 [16] *Colour Index*, 2. Auflage (New Series) (Additions and Amendments) Nr. 18/Jan. 1968, S. 461; vgl. auch Nr. 29/Okt. 1970, S. 833.
 The Society of Dyers and Colourists, Dean House, Piccadilly, Bradford (Yorkshire, England).
 [17] *Op. cit.* [14], S. 61.
 [18] *SANDOZ*, FP. 1223392 (1958).
 [19] *E. Anton (BASF)*, FP. 1377362 (1964) [Chem. Abstr. 62, 10688h (1965)].

Erratum

Helv. 54, 2112 (1971), Abhandlung Nr. 229 von *E. Giovannini, J. Rosales & B. de Souza*, muss die Formel in der unteren Reihe rechts lauten:



European Photochemistry Association (EPA)

Gegründet am 10. September 1970 in Strasbourg unter den Auspizien des *Committee for Higher Education and Research* des Europarates durch Vertreter von Mitgliedstaaten.

Ziele der EPA: Förderung von Lehre und Forschung auf dem Gebiet der Photochemie sowie der Zusammenarbeit zwischen europäischen Photochemikern an Hochschulen, Forschungsinstituten und in der Industrie, unter anderem durch:

- Beiträge an und Organisation von Sommerschulen, Workshops, kurzen Instruktionkursen und *kleinen* Arbeitstagungen.
- Finanzielle Unterstützung individueller Aktivitäten, z. B. kürzere oder längere Aufenthalte von Doktoranden, Postdoktoranden und erfahrenen Photochemikern an anderen Instituten.
- Verbreitung von Information über Forschungsprojekte, Literatur, apparative Entwicklung, Geldquellen für Forschung und Stipendien, Austauschmöglichkeiten und vakante Stellen.

Organe der EPA: *General Council* (alle Mitglieder), *Standing Committee* (je ein bis zwei durch den General Council zu wählende Photochemiker jedes Mitgliedstaates), *Executive Committee* (5 Mitglieder des Standing Committee).

Mitglieder der EPA können das «UKCIS Macroprofile on Radiation and Photochemistry» zum ermässigten Preis von £ 28. – *p.a.* beziehen (26 Nrn. pro Jahr, eine rasche und umfassende Übersicht über die laufende photochemische Literatur bietend).

Anmeldungen als Mitglied der EPA sind zu richten an: Dr. *Ole Buchart*, Kemisk Laboratorium II, H.C. Ørsted Institutet, Universitetsparken 5, DK-2100 København Ø, Denmark (Jahresbeitrag: £ 2. –, anzuweisen auf: European Photochemistry Association, Account Nr. 2873, Privatbanken, Hovedkontoret, Børggade 4, DK-1215 København, Denmark).

Für weitere Auskünfte stehen zur Verfügung die provisorischen Vertreter der Schweiz im «Standing Committee»: Prof. *K. Schaffner*, Département de Chimie Organique, Université de Genève, 30 Quai de l'École de Médecine, 1211 Genève 4, und Prof. *H. Labhart*, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Rämistrasse 76, 8001 Zürich.