

Neuartige Kupplungskomponenten für Oxidationshaarfarben

Inaugural Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Yasemin Kara
aus Bergisch Gladbach

Düsseldorf 2003

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Berichtersteller: Prof. Dr. H.-D. Martin
2. Berichtersteller: Prof. Dr. M. Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli2003

Frau Dr. W. Groß, Herrn Dr. H. Höffkes, Herrn Dr. G. Knübel, Herrn Dr. H. Möller und Frau M. Moch von der Firma Henkel in Düsseldorf danke ich für die besonders gute, konstruktive Kooperation sowie ihre große Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. H.-D. Martin danke ich für die Vergabe des Themas, für den mir gewährten Freiraum, den er mir bei der Bearbeitung dieses Forschungsthemas gelassen hat. Seine stete Diskussionsbereitschaft hat diese Arbeit begleitet.

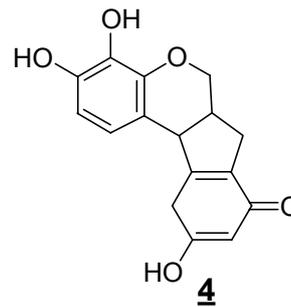
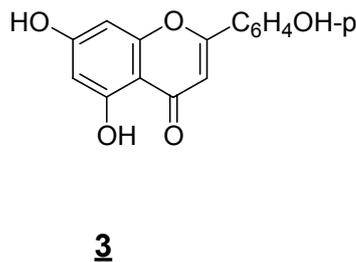
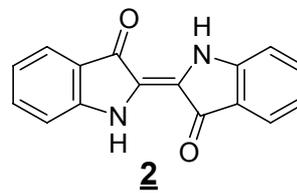
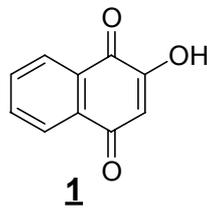
Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	2
2	Problemstellung.....	9
3	Hauptteil	12
3.1	Entwickler, Kuppler und Direktzieher	12
3.2	Synthese der Kuppler	19
3.3	Synthese der Direktzieher.....	26
3.3.1	Farbstoffe mit Cyanamiden als funktionelle Gruppe.....	26
3.3.2	Farbstoffe mit Methylsulfonylamiden als funktionelle Gruppe	38
3.3.3	1-Naphtol und Phenol als Kupplungsreagenzien.....	42
3.4	Farbe-Struktur-Zusammenhänge.....	46
3.4.1	Beschreibung der Ausfärbungen	46
3.4.2	Färbereigenschaften der Kuppler	48
3.4.2.1	Kuppler mit Cyanamiden als funktionelle Gruppe... 48	
3.4.2.2	Kuppler mit Methylsulfonylamiden als funktionelle Gruppe.....	55
3.4.3	UV / Vis-spektroskopische Messungen und Färbereigenschaften der Direktzieher	65
3.4.3.1	Direktzieher mit Cyanamiden als funktionelle Gruppe	65
3.4.3.2	Direktzieher mit Methylsulfonylamiden als funktionelle Gruppe	68
3.4.3.3	Farbstoffe mit 1-Naphtol und Phenol als Kupplungsreagenz.....	73
3.5	Die Redoxpotentiale der Entwickler	76
3.5.1	Vorhersage von Redoxpotentialen aus den Absorptionsmaxima der Farbstoffe.....	76
3.5.2	Experimentelle Bestimmung der Redoxpotentiale und Vergleich mit abgeleiteten Werten.....	82
4	Zusammenfassung.....	84
5	Experimentalteil.....	90
5.1	Allgemeines	90
5.2	Organisch-chemische Versuche	91
5.3	Semiempirische Rechnungen	163
6	Literatur.....	166

1 Einleitung

Zahlreiche Überlieferungen belegen den Wunsch nach Haarverschönerung bei vielen Kulturen schon in der Antike^[1]. Als pflanzliche Färbemittel wurden meistens Henna mit 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon^[2] **1** als Rotkomponente, Indigo **2** als Blaukomponente, Kamille mit 4',5,7-Trihydroxyflavon^[3] **3** als Gelbkomponente sowie Blauholz und Galläpfel mit Hematoxylin^[4] **4** als Farbkomponente verwendet.



Neben den Ägyptern verwendeten auch andere antike Völker wie z. B. die Sumerer und Babylonier obige Farbstoffe, um die natürliche Nuance ihrer Haare zu erhalten^[1]. Die Germanen färbten sich die Haare rötlich indem sie Seifenkugeln aus Wiesbadener Thermalquellen mit Mennige, Ocker oder Zinnober vermischten^[1]. Im Mittelalter wurden zum Bleichen der Haare toxikologisch bedenkliche Mischungen aus Safran, Schwefel, Alaun und Honig verwendet. Hierbei werden die Melanin-Pigmente im Haar oxidativ zerstört^[5], so dass aufhellende Färbungen möglich wurden.

Die natürliche Haarfarbe eines jeden Menschen ist von der Zusammensetzung seiner Melanin-Pigmente abhängig: Eumelanin-Pigmente sind für braunes bis schwarzes Haar verantwortlich und Pheomelanin für blondes und rotes Haar. Das Fehlen von Melaninpigmenten wie es bei Albinos der Fall ist, führt auch

zu einem äußerst blassen Erscheinungsbild der Haare ^[6].

Die Pigmente befinden sich im Haarschaft also dem Teil des Haares, der aus der Haut herausragt. Dieser Bereich wird auch bei der künstlichen Haarfärbung gefärbt.

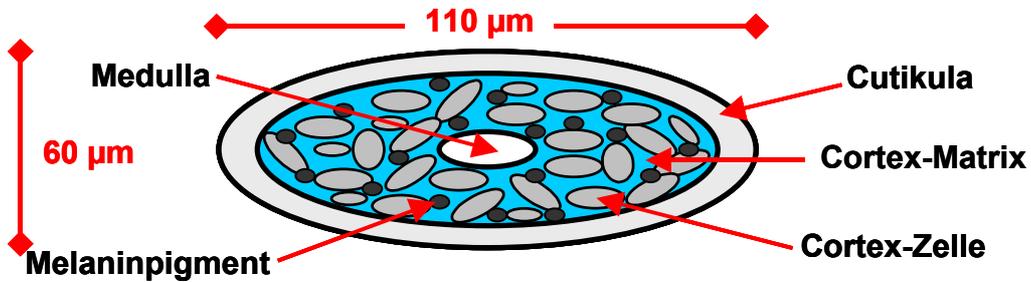


Abbildung 1: Schematischer Querschnitt durch den Haarschaft

Die Haarschaft (das Außenhaar) besteht aus der Medulla (dem Haarmark), dem Cortex (der Haarrinde)^[7, 8] und der Cutikula (dem Haarhäutchen). Der Teil des Haares der in der Haut steckt, wird als Haarwurzel (Innenhaar) bezeichnet. Folgende Abbildung soll den Aufbau des Haares schematisch zeigen^[9, 10, 11].

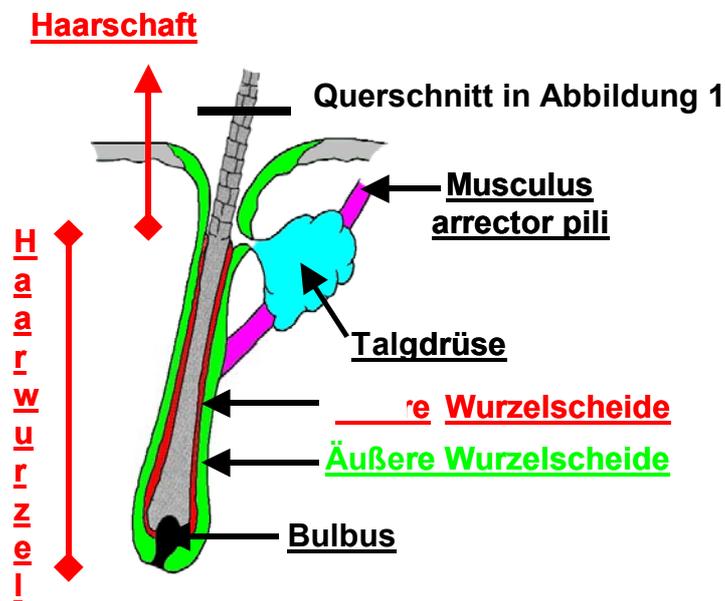


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des menschlichen Haares (Längsschnitt durch ein Haar)

Die Haarwurzel ist von Haarscheiden umgeben und reicht bis in die Leder- oder Unterhaut. Die Haarzwiebel produziert die melaninbildenden Zellen und

stellt so das eigentliche Keimgewebe des Haares da. Es sitzt in der Tiefe des Follikels. Unter der Haarzwiebel liegt der Bulbus (Haarpapille) mit den versorgenden Gefäßen. Hier erfolgt das Haarwachstum^[12].

Allgemein wird je nach Länge und Dicke zwischen drei Haartypen unterschieden^[13]:

- Lanugo oder Flaumbehaarung (Lanugo = Wollhaare)
- Terminal- oder Wollbehaarung (Kopfhaare)
- Borstenhaare (z.B. Augenbrauen, Wimpern).

Das Haarwachstum ist ortsabhängig. So wachsen die Barthaare ca. 0.38 mm pro Tag, während die Kopfhaare 0.35 mm pro Tag wachsen. Das Wachstum der Haare wird als Haarzyklus zusammengefasst und erfolgt in drei Schüben:

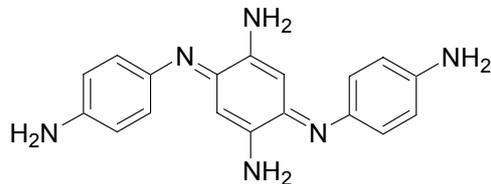
- 1) Die Anagenphase: Sie entspricht der Wachstumsphase des Haares. Sie dauert ca. 36 – 84 Monate.
- 2) Die Katagenphase: Sie bezeichnet ein Übergangsstadium. In dieser Phase stellen die Follikel (also der Haarbalg) die Haarproduktion ein, indem eine verminderte Zellteilung stattfindet. Sie dauert ca. einen Monat.
- 3) Die Telogenphase: Sie stellt eine Ruhephase dar in der die Haare ausfallen. Sie dauert ungefähr drei bis vier Monate.

Bedingt durch die Längen der einzelnen Phasen des Haarzyklus sind bei einem erwachsenen Menschen 80 % bis 95 % der Follikel in der Anagenphase und 1 % in der Katagenphase. Die einzelnen Phasen der Haarzyklen erkennt man an Veränderungen der Haarwurzeln, die Haare selbst bleiben gleich^[12]. Als Folge des Haarzyklus fallen normalerweise ca. 100 – 150 Haare pro Tag auf natürliche Weise aus.

Die Einführung von Oxidationshaarfärbungen Anfang des 20. Jahrhunderts veränderte die Richtung von den Pflanzenextrakten hin zu den synthetischen Farbstoffen^[14, 15]. Heute besitzen die Oxidationshaarfärbstoffe mit 80 % den größten Marktanteil^[17]. Aufgrund der zahlreichen auf synthetischer Basis existierenden Haarfärbeprodukte wurde eine Unterteilung in drei Färbungstypen vorgenommen^[5, 16, 17, 18]:

- 1) Temporäre, direktziehende Haarfärbstoffe: Aufgrund ihrer relativen hohen Molmasse, lagern sich diese Farbstoffe auf der Oberfläche des Haares ab. Sie besitzen eine schwache Affinität zum Haarkeratin und sind deshalb leicht mit Shampoos auswaschbar.
- 2) Semipermanente Haarfärbstoffe: Diese Farbstoffe können wegen ihrer relativ niedrigen Molmasse in das Haar hineindiffundieren. Wegen ihrer hohen Affinität zum Haarkeratin und ihrer geringen Wasserlöslichkeit, überstehen sie fünf bis sechs Haarwäschen.
- 3) Permanente Haarfärbstoffe: Gegenüber Haarwäschen, Lichteinwirkung und anderen Haarbehandlungsmethoden sind sie sehr beständig. Die Farbstoffe werden durch chemische Reaktionen im Cortex gebildet. Es laufen Oxidationsreaktionen (hauptsächlich mit Wasserstoffperoxid) und Kupplungsvorgänge bzw. Kondensationen im Cortex ab. Das Oxidationsmittel startet nicht nur die Farbstoffbildung, sondern zerstört gleichzeitig die Melanin-Pigmente im Haar, so dass auch aufgehellt gefärbt werden kann.

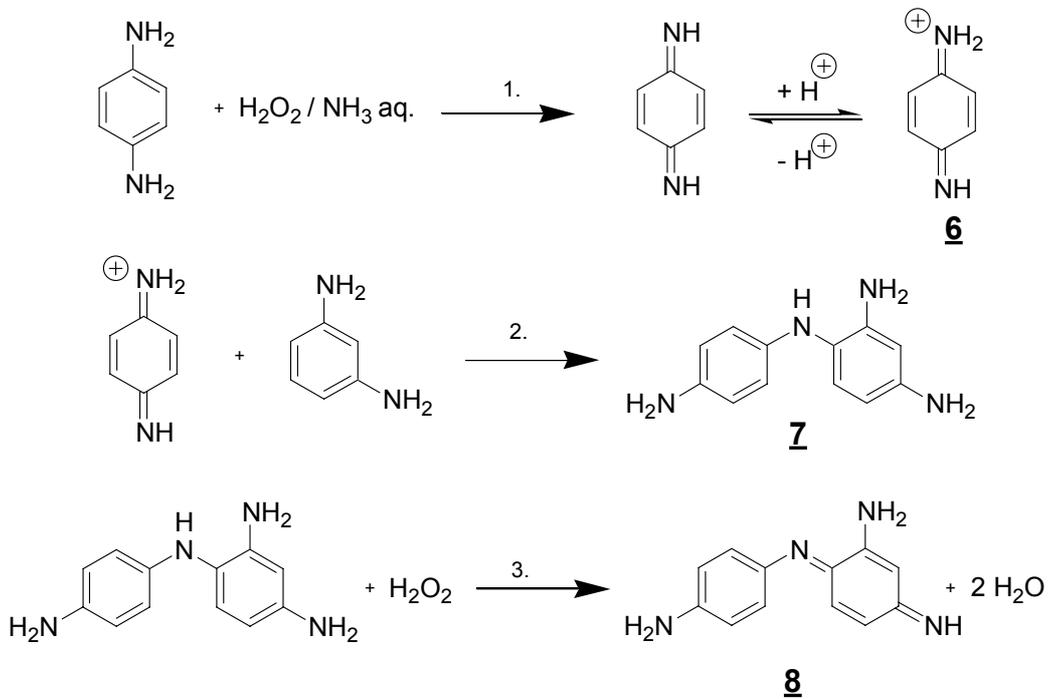
Der erste Meilenstein in der Geschichte der Oxidationshaarfarbstoffe wurde im Jahr 1863 von Hofmann^[19] und im Jahr 1883 von Monnet^[20] gesetzt. Hoffmann entdeckte das starke Färbungsvermögen einer Lösung von p-Phenylendiamin versetzt mit Oxidationsmitteln und Monnet gelang es mit diesem Farbstoffgemisch braune Haarsträngen zu färben^[14]. Im Jahre 1894 entdeckte Bandrowski in diesem Gemisch den Farbstoff **5**^[21] (2,5-Diamino-1,4-benzochinon-bis-[4-amino-phenylimin]). Dieser Farbstoff wird aufgrund seiner basischen Eigenschaften auch Bandrowski-Base genannt. Seine Struktur ist mittlerweile durch zahlreiche NMR-spektroskopische Arbeiten gesichert^[14, 22].



5

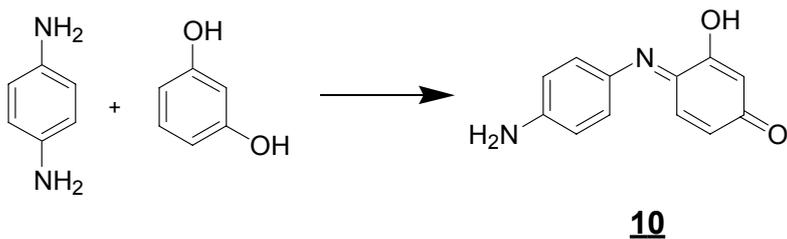
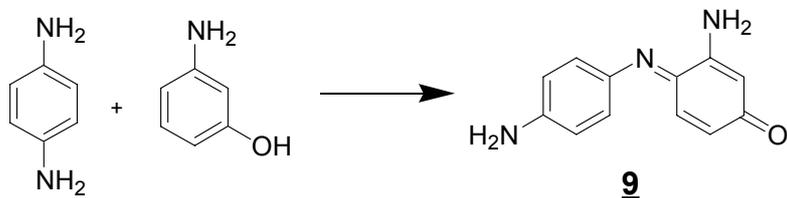
Die Bildung der Oxidationsfarbstoffe geht im allgemeinen von zwei farblosen Edukten aus, die auf dem Haar zum Farbstoff reagieren: Die Kuppler (Nuancierer) und die Entwickler (Oxidationsbasen). Beide bestehen im Allgemeinen aus aromatischen Verbindungen, die mit elektronendonierenden Gruppen (z. B. Amino- und/oder Hydroxygruppen) substituiert sind. Die Kuppler sind hauptsächlich meta disubstituiert, wichtige Vertreter sind z. B. m-Phenylendiamin, m-Aminophenol und m-Dihydroxybenzol. Die Entwickler sind meist ortho bzw. para disubstituiert wie z.B para oder ortho-Phenylendiamin und para- oder ortho-Aminophenol.

Der Mechanismus der Farbstoffbildung verläuft im Allgemeinen in drei Schritten und soll am Beispiel von *p*-Phenylendiamin als Entwickler erläutert werden:



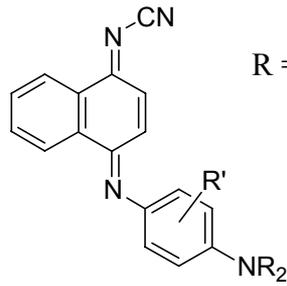
Im ersten Schritt wird *p*-Phenylendiamin (=Entwickler) mit H_2O_2 als Oxidationsmittel zum Chinondiimin oxidiert, das mit seiner protonierten Form **6** im Gleichgewicht steht. Das reaktive Diimin kann im zweiten Schritt durch den Angriff auf ein beliebiges Nucleophil zum Leukofarbstoff **7** abreagieren. Im letzten Schritt findet die Oxidation zum Chinoniminfarbstoff **8** (=Indamin-Farbstoff) statt. Im obigen Beispiel bildet sich eine blaUV / Visiolette Lösung. Falls die Entwicklersubstanz im Überschuß existiert, erfolgt eine spontane Weiterreaktion zu polymeren Produkten.

Zur Formulierung von anderen erwünschten Farbstoffen reicht ein einfacher Austausch des Kupplermoleküls aus. So ist es möglich mit 3-Aminophenol oder Resorcin als Kupplervariante eine rote Lösung herzustellen:



2 Problemstellung

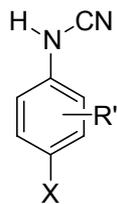
Neben der toxikologischen Unbedenklichkeit, Lichtechtheit und guter Reibechtheit sollte ein neuartiger Haarfarbstoff auch ein gutes Egalisierungsvermögen und auch eine hohe Farbintensität in angemessener Anwendungszeit haben. Allgemein lässt sich die Behauptung aufstellen, dass Moleküle mit geringer relativer Molekülmasse schneller in das Haar hineindiffundieren können als größere Moleküle. Wilmsmann^[14, 23] fand in seinen Untersuchungen heraus, dass Moleküle mit einem Durchmesser kleiner als 6 Å am schnellsten in das Haarkeratin gelangen. Holmes bestätigte diese Aussage und erweiterte sie dadurch, dass er herausfand, dass Moleküle mit einem größeren Durchmesser als 10 Å sich besonders langsam in das Haarkeratin einlagern^[14, 24]. Unter diesem Gesichtspunkt ist es leicht nachvollziehbar, dass p-Phenylendiamine mit einem Moleküldurchmesser von 4.7 Å schneller ins Haar hineindiffundieren können als entsprechende substituierte größere Derivate. Daraus ergibt sich das Ziel, neuartige Haarfarbstoffe mit möglichst kleinem Moleküldurchmesser zu synthetisieren. Daneben sind für natürliche Haarfarben auch langwellig absorbierende Farbkomponenten erforderlich. Ein Ziel moderner Forschung auf dem Gebiet der Haarfarbstoffe muss es daher sein, möglichst kleine, tieffarbige Farbstoffe für die Haarfärbung bereit zu stellen. Bei der Suche nach derartigen Farbstoffen wurden mehrere Veröffentlichungen von Y. Kubo et al.^[46] gefunden, in denen er sich mit Donor-Akzeptor-Farbstoffen mit Cyanamiden als funktionelle Gruppe beschäftigt hat. Die von ihm synthetisierten Naphtochinondiiminfarbstoffe des Typs I haben in Kombination mit geeigneten Donoren längstwellige Absorptionsmaxima um 700 nm ($\epsilon \approx 30000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und zeigen dabei Molekülgrößen, die für Haarfarbstoffe akzeptabel sind.



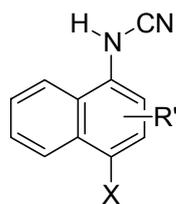
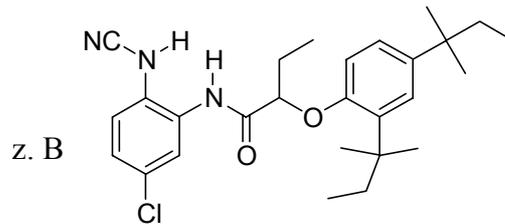
R = Alkyl, R' = H, Alkyl oder Acetylamino)

Typ I

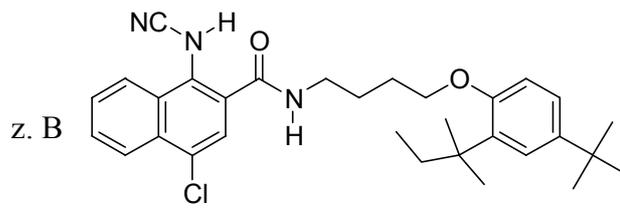
Hauptsächlich wurden diese Farbstoffe als NIR-Farbstoff für nicht-textile Anwendungen im Bereich der optischen Datenspeicherung oder von NLO-Anwendung untersucht. Eine weitere Verwendung von Arylcyanamiden zeigen zwei Patente der Konica Co.^[25, 26]: Im Jahre 1989 wurden hier in die Cyan-Kuppler des Typs II und III für die Silberfarbphotographie patentiert. Im Patent wurde besonders die ausgezeichnete Lichteinheitlichkeit der Farbstoffe betont.



Typ II



Typ III



Im Jahre 1991 erschien dann das zweite Patent^[25], in dem die Kuppler des Typs II und III dafür benutzt wurden, die Aktivität einer Peroxidase spektroskopisch zu verfolgen. Hierbei erfolgt eine Kupplungsreaktion zwischen Kupplern und einem Entwickler, z. B. *N,N*-Diethyl-3-methyl-4-aminoanilin, mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, welches sich mit Hilfe der durch die Peroxidase katalysierten Reaktion gebildet hat. Diese Patente zeigen die

Möglichkeiten von Arylcyanamiden zur Darstellung von Farbstoffen und lassen hoffen, dass sie auch als Haarfarbstoffe eingesetzt werden können.

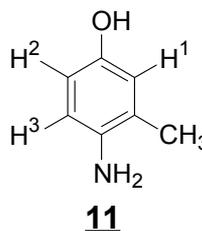
Für die Optimierung der Farbintensität sowohl der reinen Farbstoffe wie auch ihrer Anwendung auf dem Haar, ist zunächst die Synthese einer großen Anzahl von Kupplermolekülen erforderlich, die dann entweder als eines der farblosen Edukte mit Entwicklern oder als farbige Reaktionsprodukte Einsatz in der Haarfärbung finden sollen. Desweiteren soll in dieser Arbeit ein Farbe-Struktur-Zusammenhang hergeleitet werden, der die Beziehung zwischen den Redoxpotentialen der Entwickler und den Absorptionsmaxima der Farbstoffe beschreibt. Mit Hilfe eines solchen Zusammenhangs wäre es möglich aus UV / VIS-spektroskopischen Daten – speziell den Absorptionsmaxima von Farbstoffen – Rückschlüsse auf elektrochemische Daten – speziell die Redoxpotentiale der Entwickler – zu ziehen. Damit wäre eine einfache und elegante Methode zur Vorhersage von Redoxpotentialen gefunden, ohne auf komplexe Messapparate zurückgreifen zu müssen. Auch umgekehrt besteht die Möglichkeit bei bekanntem Redoxpotential Prognosen über Absorptionsmaxima der Farbstoffe zu machen. Dies ist eine wertvolle Information, die eine effektivere Farbstoffsynthese ermöglichen würde.

3 Hauptteil

3.1 Entwickler, Kuppler und Direktzieher

Die im Rahmen dieses Forschungsprojektes angestrebten Farbstoffe werden in der Haarfärbekosmetik auch als Direktzieher bezeichnet und können als Donor-Acceptor-Farbstoffe verstanden werden. Der Donorteil des Farbstoffs wird dabei durch den Entwickler definiert, der Acceptoranteil durch den verwendeten Kuppler. Da die Entwickler freundlicherweise von der Firma Henkel KGaA zur Verfügung gestellt worden sind, war ein Ziel dieser Arbeit neue Kuppler zu synthetisieren, die mit den bereits vorgegebenen Entwicklern zu Farbstoffmolekülen reagieren sollen. Obwohl die Entwickler nicht selbst hergestellt worden sind, sollen sie im folgenden kurz vorgestellt werden. Dabei wird neben der Molekülstruktur der übliche Handelsname von Henkel angegeben, da sie eine prägnantere Benennung als die JUPAC-Namen erlauben. Für eine leichtere Zuordnung der Signale von Kondensationsprodukten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, werden im folgenden auch die $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektren der Entwickler aufgeführt. Diese sind aufgrund der besseren Löslichkeit in DMSO- d_6 (chemische Verschiebung bei ca. bei 2.50 ppm und einem Wassersignal bei ca. 3.30 ppm) aufgenommen.

1. Oxyrot / (123.2 g/mol):
(4-Amino-3-methylphenol)



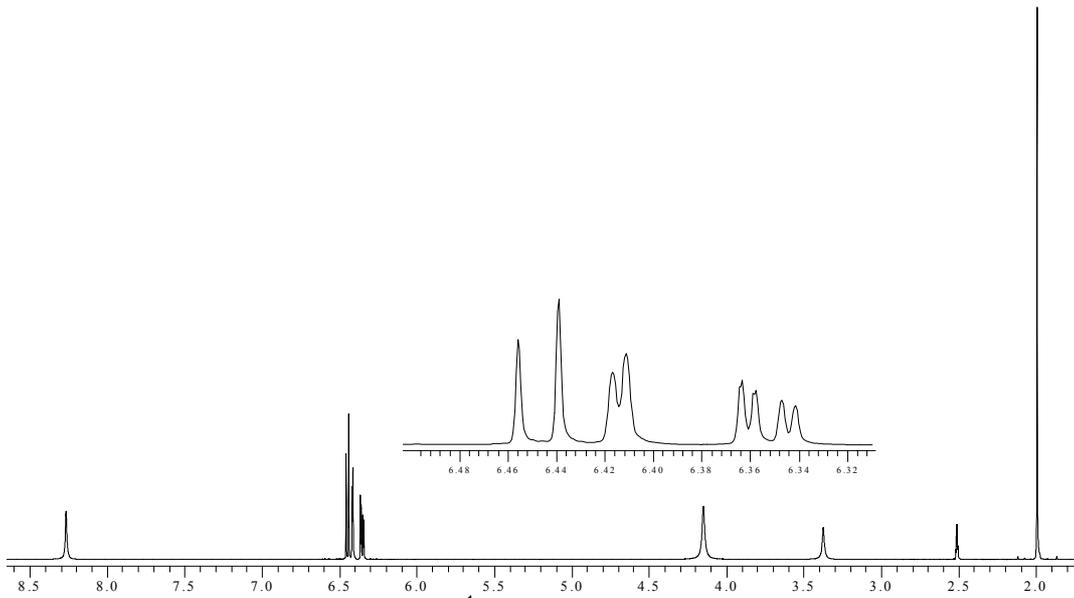
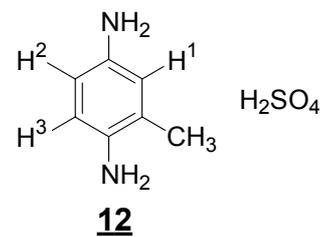
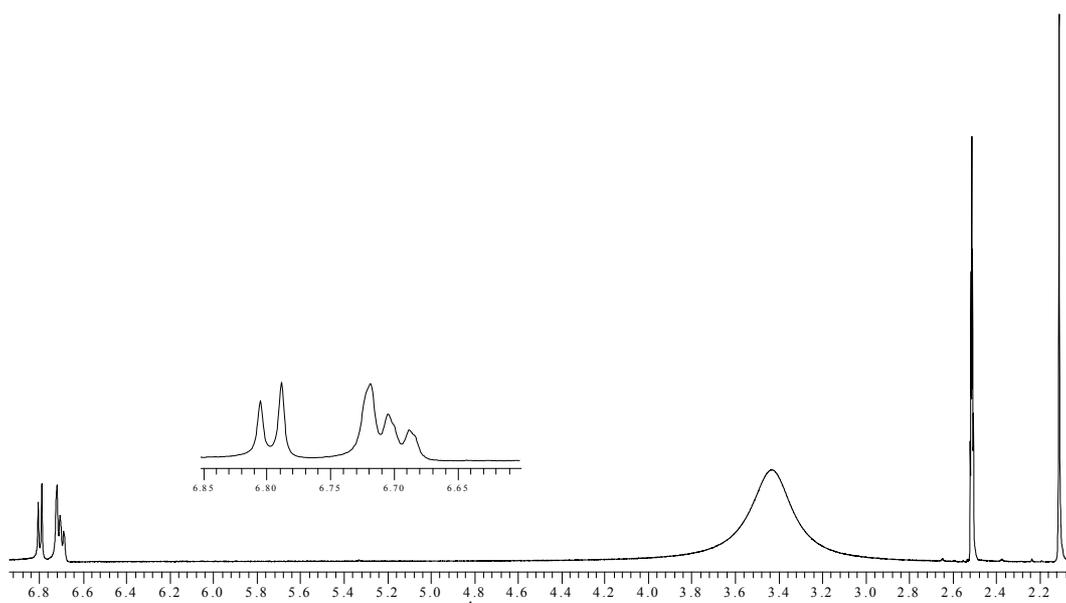


Abbildung 3: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrum von **11** in $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$

Zuordnung	δ [ppm], Mult., J [Hz]Intensität
CH_3	2.00, Singulett, 3H
NH_2	4.30, Singulett, 2H
H2	6.36, dd, 8.20, 1H
H1	6.42, Dublett, 2.84, 1H
H3	6.45, Dublett, 8.51, 1H
OH	8.30, Singulett, 1H

2. p-Toluyldiaminsulfat (pTD) (220.5 g/mol):
(2-Methyl-1,4-phenyldiammoniumsulfat)



Abbildung 4: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrum von **12** in $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$

Zuordnung	δ [ppm], Mult., J [Hz]Intensität
CH_3	2.10, Singulett, 3H
H2, H3	6.70, Triplett, 2H
H1	6.80, Dublett, 8.51, 1H

3. Oxamitol / (211.1 g/mol):
 (3-Ammoniomethyl-4-
 hydroxyphenylammoniumdichlorid)

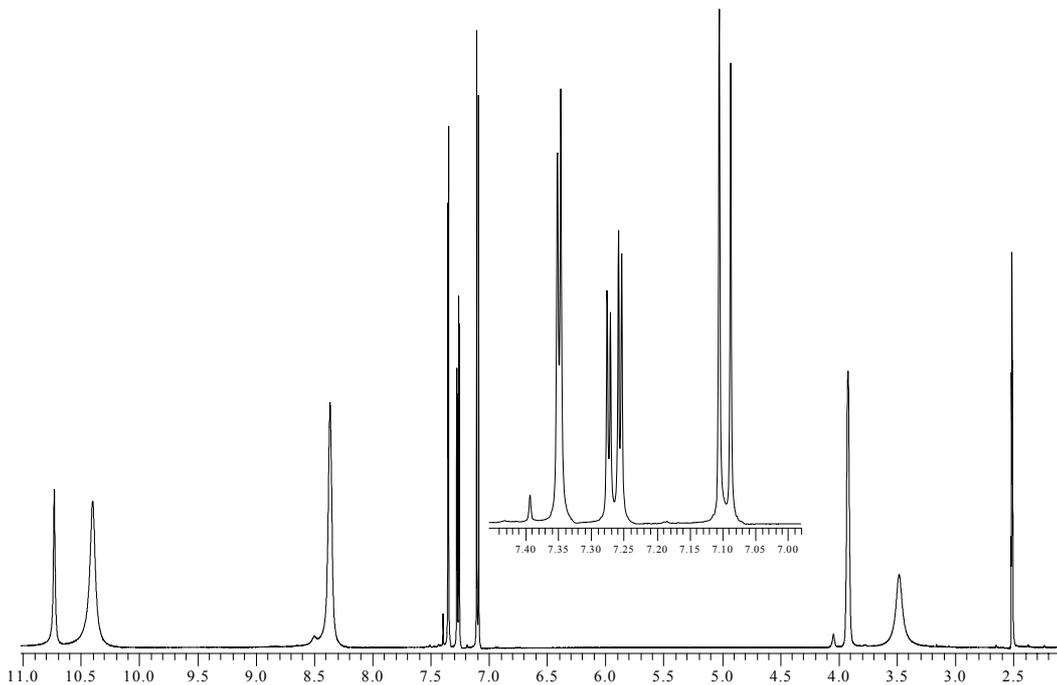
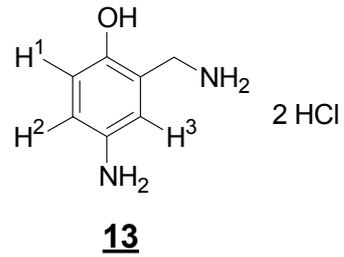


Abbildung 5: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrum von **13** in $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$

Zuordnung	δ [ppm], Mult., J [Hz] Intensität
CH_2	3.95, Singulett, 2H
H1	7.08, Dublett, 8.51, 1H
H2	7.25, dd, 8.82, 1H
H3	7.35, Dublett, 2.52, 1H
NH_2	8.25, Singulett, 2H
NH_2	10.40, Singulett, 2H
OH	10.50, Singulett, 1H

4. TAP / (238.2 g/mol)
(2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-
dihydrosulfat)

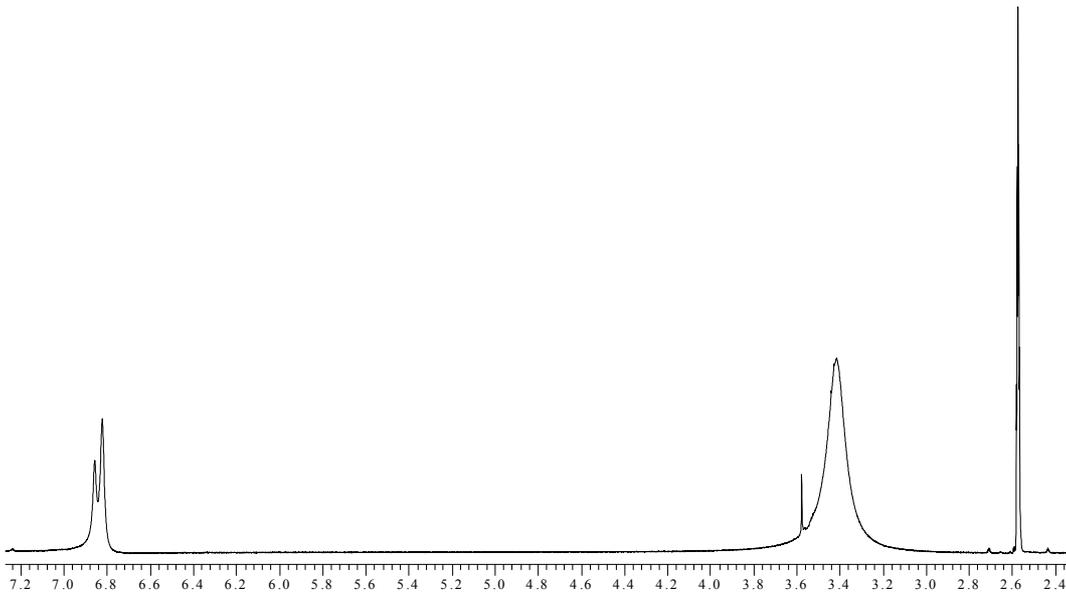
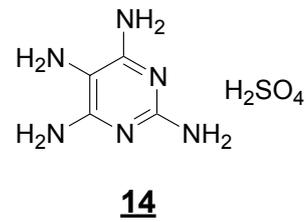
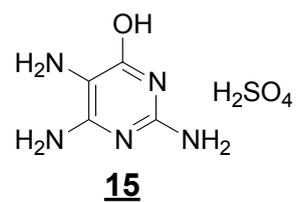


Abbildung 6: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR₅₀₀-Spektrum von **14** in DMSO-d₆/TMS

¹H-NMR₅₀₀-Spektroskopie (DMSO-d₆/TMS): δ [ppm]: 2.50 (Quintett, DMSO),
3.30 (Wasser), 6.80: 17.34 Hz, Dublett, 8H der NH₂-Gruppen

5. TRAP / (239.2 g/mol)
(2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin-
dihydrosulfat)



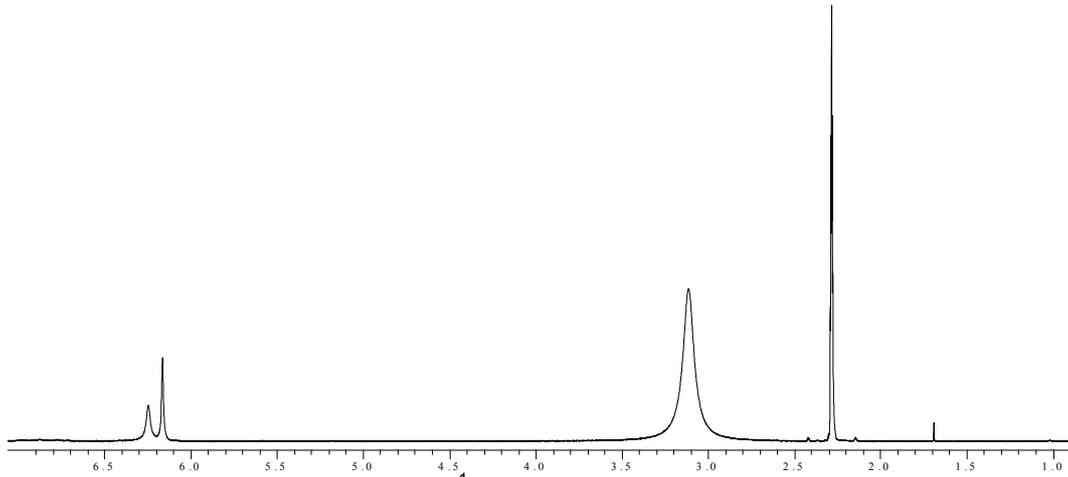


Abbildung 7: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrum von **15** in $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$

$^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektroskopie ($\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$): δ [ppm]: 2.50 (Quintett, DMSO), 3.30 (Wasser), 6.20: 17.34 Hz, Dublett, 6H der NH_2 -Gruppen

6. Pyrazol **16**/ (240.1 g/mol)

2-(4,5-Diamino-pyrazol-1-yl)-ethanol-
dihydrosulfat)

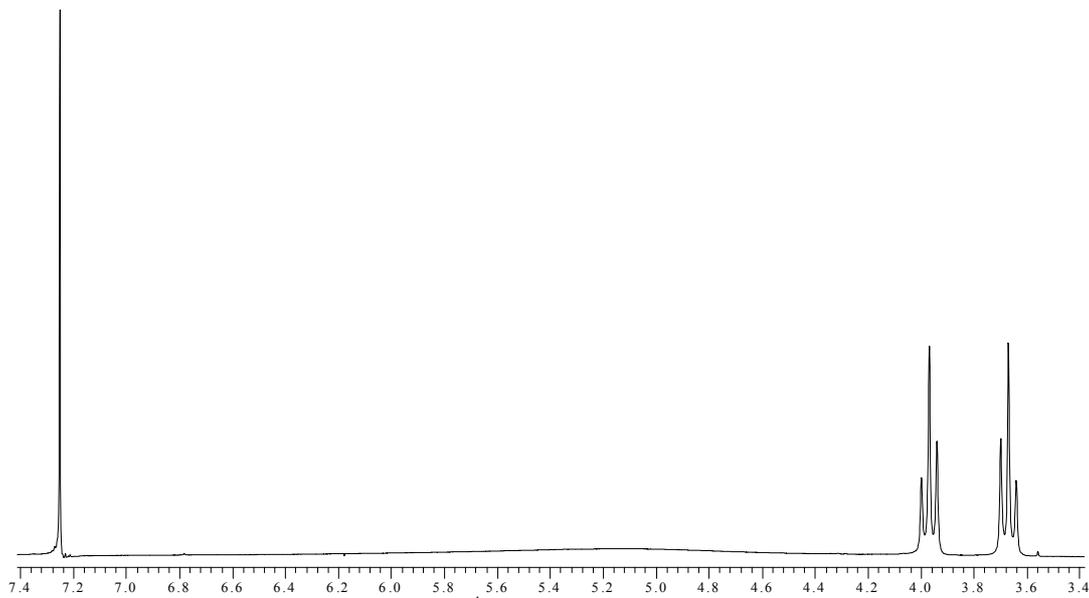
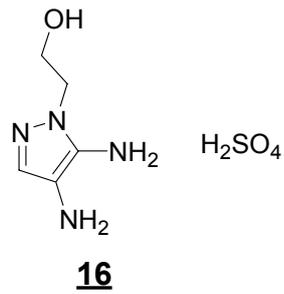


Abbildung 8: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrum von **16** in $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$

$^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektroskopie (DMSO- d_6 /TMS): δ [ppm]: 2.50 (Quintett, DMSO), 3.30 (Wasser), 3.61: CH_2 -Gruppe, Triplett; 3.90: CH_2 -Gruppe, Triplett; 7.21: Singulett, aromatisches CH.

Ein weiterer Entwickler, das *N,N*-Dimethyl-*p*-aminoanilindihydrochlorid (209.12 g/mol), findet keine Verwendung in Haarfärbeprodukten von Henkel KGaA, wird jedoch zum Nachvollziehen der von Kubo et al. beschriebenen experimentellen Vorgehensweise genutzt:

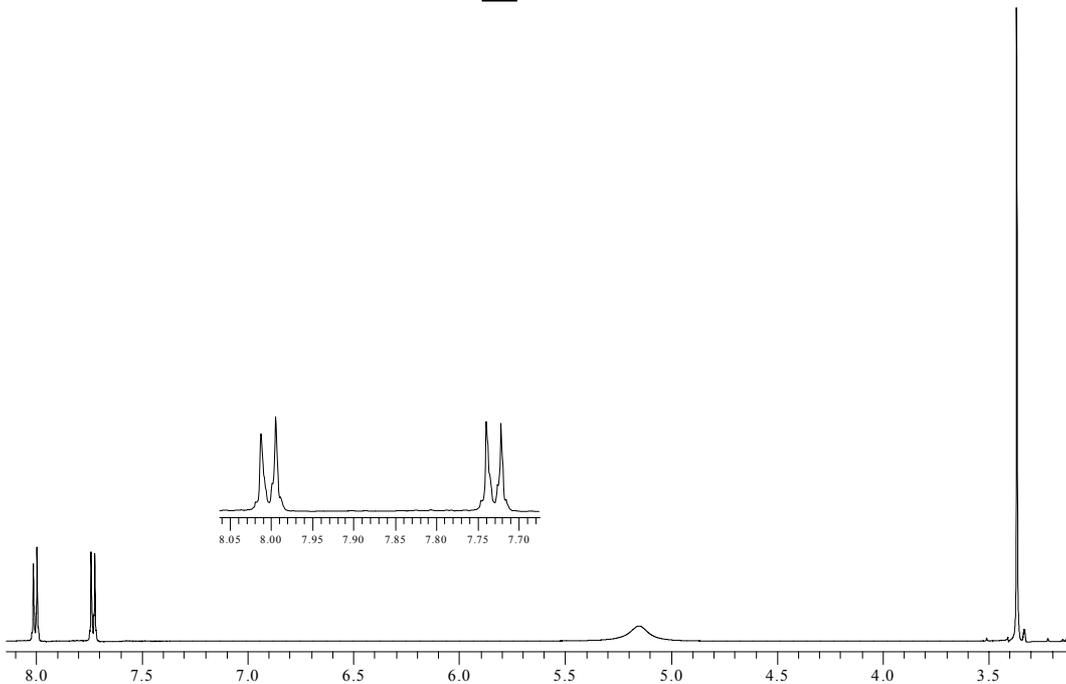
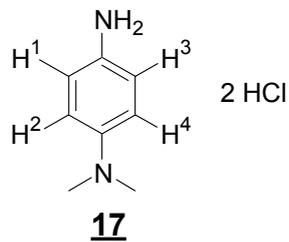
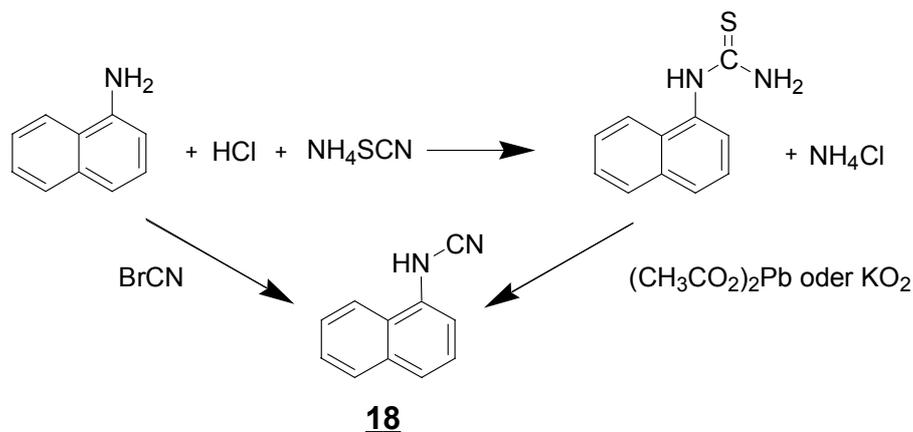


Abbildung 9: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrum von **17** in DMSO- d_6 /TMS

Zuordnung	δ [ppm], Mult., J [Hz] Intensität
CH_3 -Gruppen	3.33, Singulett, 6H
H1, H3	7.74, Dublett, 8.83, 2H
H2, H4	8.00, Dublett, 8.83, 2H

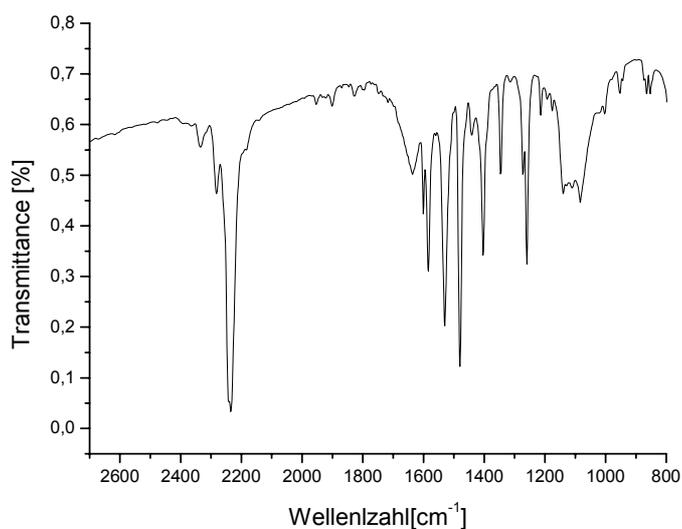
3.2 Synthese der Kuppler

Die elektronenziehende Eigenschaft der Kuppler soll im Rahmen dieser Arbeit überwiegend durch die Einführung der Cyanamino oder Methylsulfonylamino-Gruppe erzielt werden. Von den vielen verschiedenen Möglichkeiten der Synthese von Cyanamidderivaten werden hier drei Reaktionswege beschrieben, die sich durch hohe Ausbeuten ausgezeichnet haben. Ausgangsstoff ist in allen Fällen das Aminoderivat, welches mit Ammoniumthiocyanat zum Thioharnstoffderivat^[71] weiterreagiert. Dieses wird dann entweder mit Blei-(II)-acetat-Trihydrat^[70] oder mit Kaliumsuperoxid^[30, 27] unter alkalischen Bedingungen zum Cyanamidderivat umgesetzt. Wird mit Bromcyan^[28, 29] gearbeitet, so erfolgt die Reaktion direkt vom Aminoderivat zum entsprechenden Cyanamidmolekül. Am Beispiel der Synthese von 1-Naphthylcyanamid **18** soll der prinzipielle Reaktionsverlauf bei diesen Synthesederivaten verdeutlicht werden:

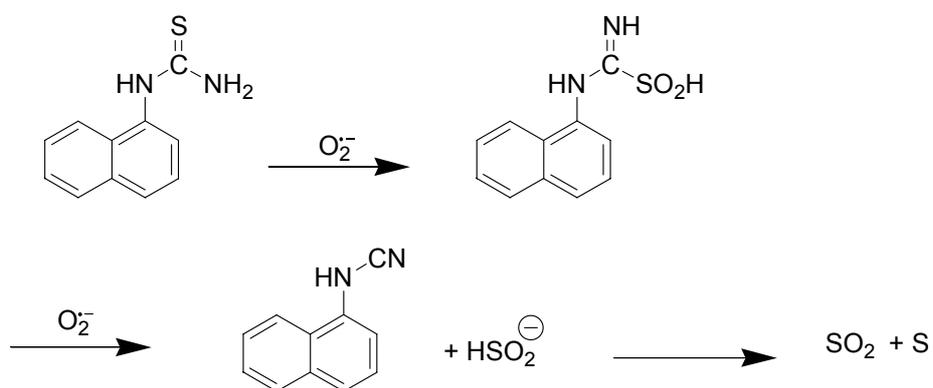


V 1

Den Nachweis der erfolgreichen Synthese von Arylcyanamiden liefert neben der NMR-Spektroskopie besonders die IR-Spektroskopie, da eine starke Absorption bei ca. 2220 cm⁻¹ die Nitrilgruppe im Molekül belegt. Dies wird exemplarisch am Beispiel des IR-Spektrums von **18** in Abbildung 10 dargestellt:

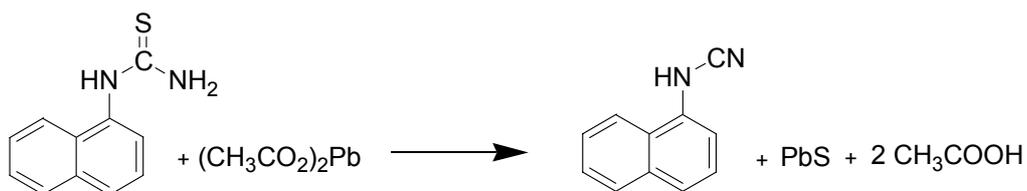
Abbildung 10: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von **18** (KBr)

Für die Reaktion mit Kaliumsuperoxid wird ein radikalischer Mechanismus vermutet, der über die Form-Amidinsulfinsäure als Zwischenstufe abläuft^[30, 31]:



V 1 B

Mit Bromcyan entsteht Bromwasserstoff als Nebenprodukt und mit Blei-II-acetat-Trihydrat entstehen Essigsäure und Bleisulfid neben den gewünschten Arylcyanamiden:

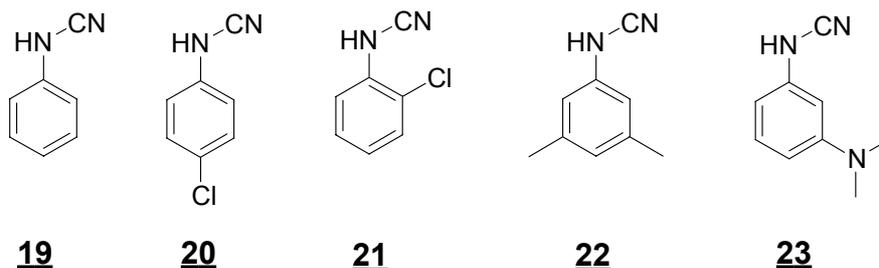


V 1 A

Die Reaktion mit Blei-II-acetat-Trihydrat wird gegenüber den anderen Methoden aus folgenden Gründen bevorzugt:

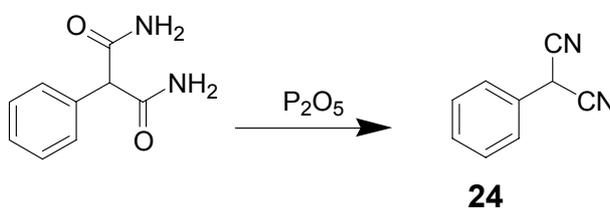
- V1A liefert höhere Ausbeuten (ca. 95 % im Vergleich zu V1B mit 82 %).
- keine Geruchsbelästigung.
- das Produkt fällt aus der Lösung aus und kann abfiltriert werden.

Auf diese Weise werden die folgenden Kuppler synthetisiert:



V 2 -
V 6

Zur Prüfung der Färbereigenschaften von stärker akzeptierenden Kupplern wird von Henkel KGaA die Synthese von Phenylmalodinitril gewünscht. Die Reaktion erfolgt mit 2-Phenylmalonamid und di-Phosphorpentoxid durch Feststoffsublimation:



V 7

Die Ausbeute liegt bei ca. 70 % und das Produkt wird analysenrein erhalten. Betrachtet man sich exemplarisch das $^1\text{H-NMR}_{200}$ -Spektrum von 1-Phenylcyanamid, so sind die Protonen in ortho- und para-Stellung stärker abgeschirmt als die in meta-Stellung. Die Cyanamidgruppe erhöht durch +M-Effekte – wie folgende mesomere Grenzstrukturen zeigen – die Elektronendichte im Ring, so dass die ortho und para Stellung besonders stark abgeschirmt werden:

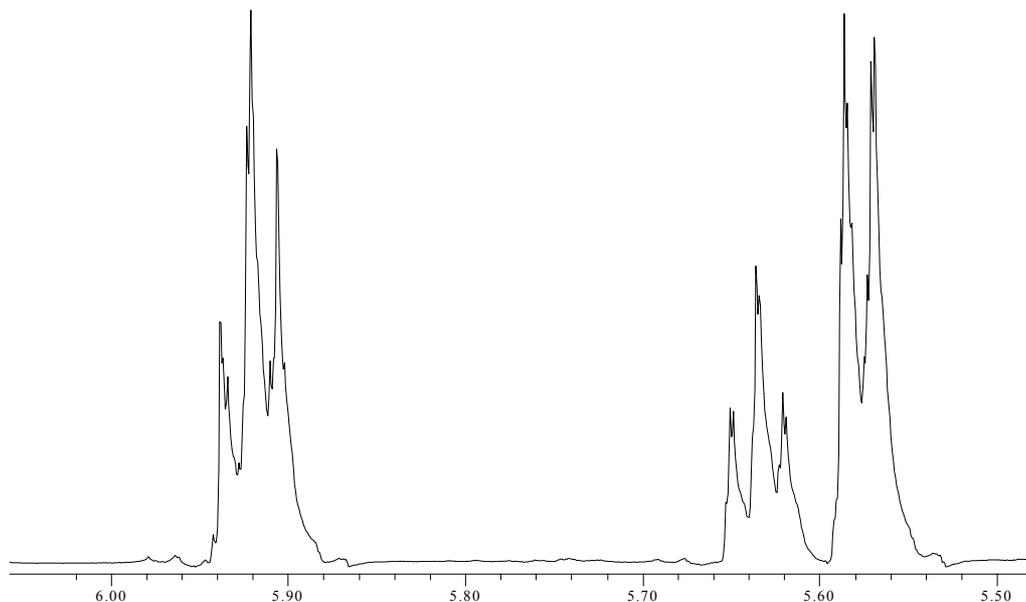
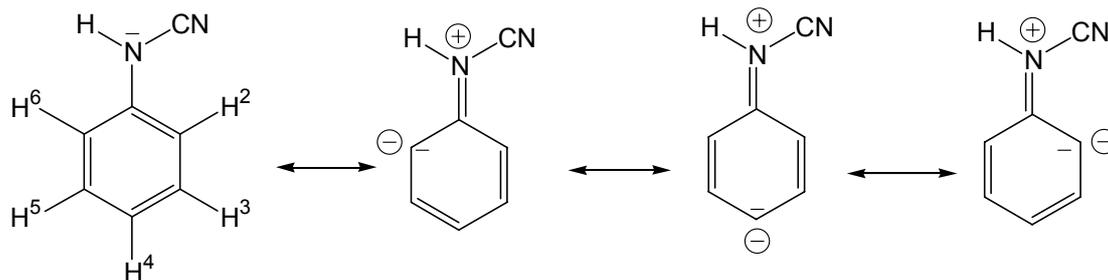


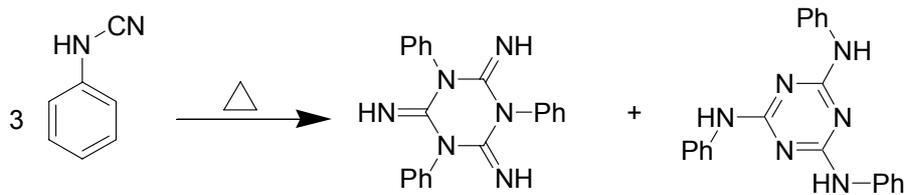
Abbildung 11: $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrum von **19** (CDCl_3/TMS) (500 MHz)

$^1\text{H-NMR}_{200}$ (CDCl_3/TMS): 5.59 (H-2,6; m), 5.63 (H-4; m), 5.92 (H-3,5; m)

Krall et al.^[32] fanden in ihren Untersuchungen heraus, dass eine Erhöhung der Bleiacetatkonzentration keinen Einfluss auf die maximale Ausbeute der Arylcyanamide hat. Im Gegensatz dazu führt eine Erhöhung der Konzentration der Base um das vierfache zu einer Ausbeutesteigerung von mindestens 10 Prozent.

Um Phenylcyanamide für eine längere Periode stabil zu lagern, sollten sie in einer etherischen Lösung über Natriumsulfat gelagert werden. Auch in Aceton löst sich das Cyanamidmolekül gut. Bei der Reduktion von Phenylcyanamiden wurden Ammoniak und Anilin gefunden, dies weist darauf hin, dass genau wie das Phenylthioharnstoffderivat, das Molekül beim Versuch der Reduktion zerfällt.

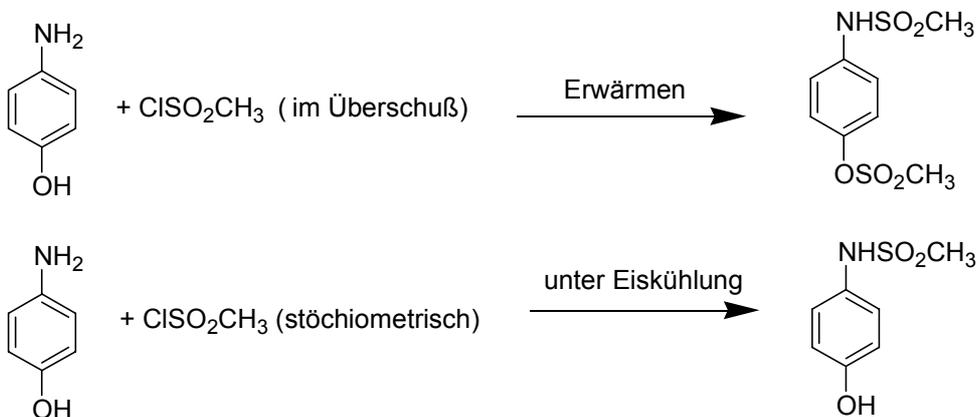
Weitere Experimente bestätigen, dass das Monohydrat des Phenylcyanamids bei ca. 30 °C vorliegt, während bei 0 °C – 15 °C das Trihydrat nachgewiesen wurde. Werden Phenylcyanamide längere Zeit bei Raumtemperatur erwärmt, so bildet sich das Triphenylisomelamin. Es kann aus Ethanol umkristallisiert werden und hat einen Schmelzpunkt bei 185 °C^[33]. Die Löslichkeit in Wasser beträgt für Phenylcyanamid weniger als ein Prozent. In neutralen Lösungen wird unter anderem eine Reaktion zum Triphenylisomelamin beobachtet^[33]:



Ausgangspunkt für die Synthese der Sulfonamidderivate sind ebenfalls die Aminoverbindungen, die mit Methansulfonylchlorid bei Raumtemperatur und unter Argon-Atmosphäre umgesetzt werden^[55]:

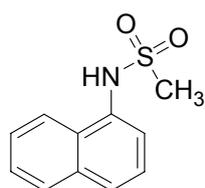
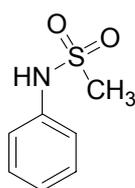
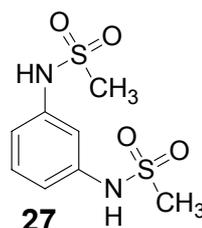
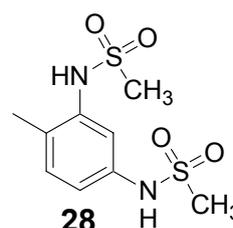
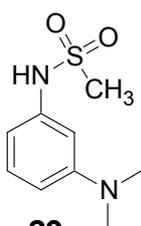
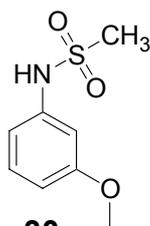
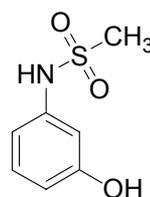
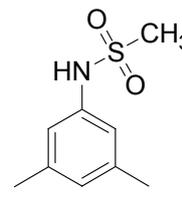
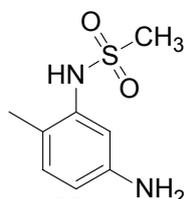
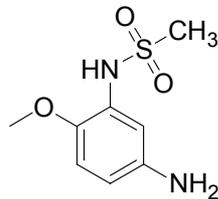


Bei dieser Reaktion ist es besonders wichtig, die Reaktionsparameter einzuhalten, um die gewünschten substituierten Methansulfonylaminderivate zu erhalten:

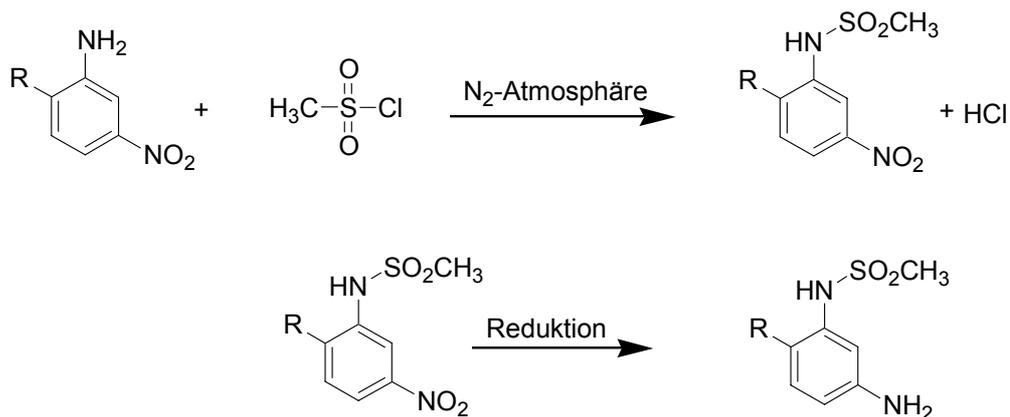


Um eine 1,4-Disubstitution der Arylderivate zu vermeiden, wird bei der Synthese der Methansulfonylderivate unter Eiskühlung und in stöchiometrischen Ansätzen gearbeitet. Bei Erwärmung und im Überschuß von Methansulfonylchlorid wird auch die Hydroxygruppe substituiert, was weitere Kupplungsreaktionen erschwert.

Die auf diesem Weg zahlreich synthetisierten Kuppler werden nachstehend aufgelistet:

**25****26****27****28****29****30****31****32****33****34****V 8 –
V 17**

Bei der Synthese von **33** und **34** werden die Aminogruppen als Nitrogruppen geschützt und erst durch Reduktion mit Eisen erhält man das jeweils gewünschte Produkt:



R: Methyl- oder Methoxygruppe

Die exemplarische Betrachtung des Ausschnitts aus dem $^1\text{H-NMR}_{200}$ -Spektrums von **26** zeigt, dass auch hier die Protonen in ortho und para-Stellung stärker abgeschirmt sind als die in meta-Stellung:

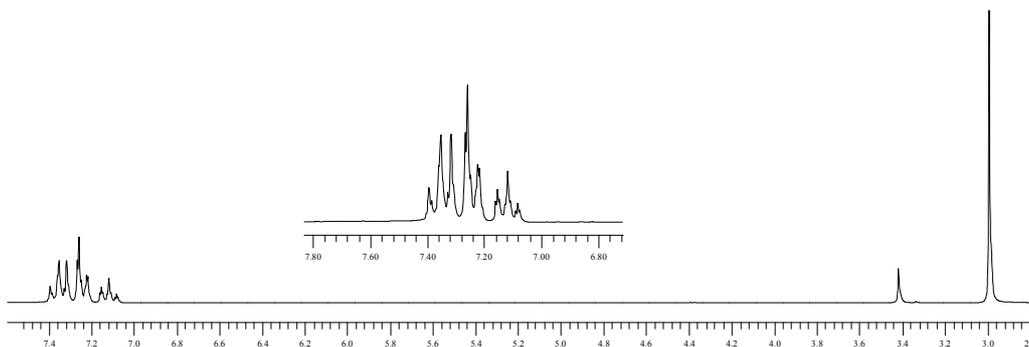


Abbildung 12: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}_{200}$ -Spektrum von **26** in $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$

Es ergibt sich folgende Zuordnungstabelle für die Protonen von Substanz **26**:

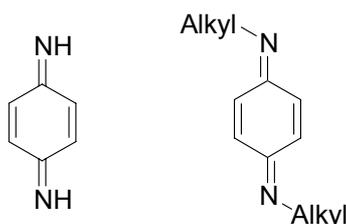
Zuordnung	δ [ppm], Mult., Intensität
CH_3	3.00, Singulett, 3H
para-H	7.18, Multipllett, 1H
ortho-H	7.24, Multipllett, 2H
meta-H	7.38, Multipllett, 2H

Tabelle 1: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}_{200}$ -Daten von **26** in $\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$

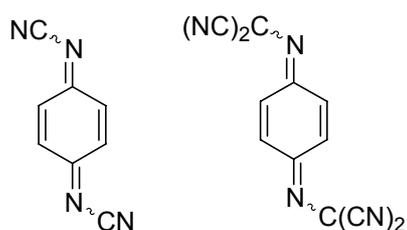
3.3 Synthese der Direktzieher

3.3.1 Farbstoffe mit Cyanamiden als funktionelle Gruppe

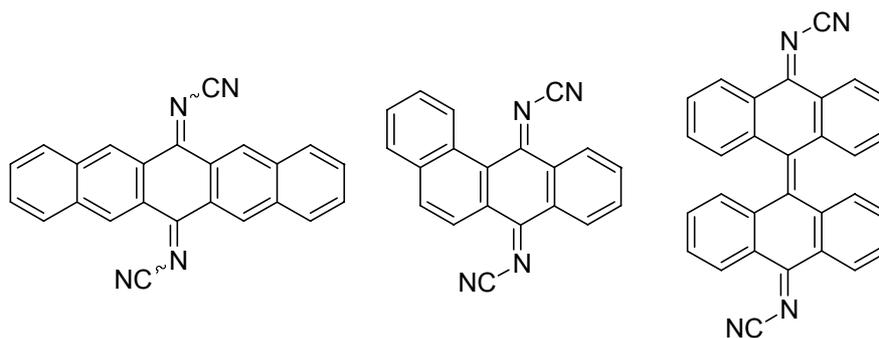
Willstätter synthetisierte bereits 1904 die ersten p-Benzochinondiimine^[34] und ihre Alkylderivate, die jedoch wegen des Polymerisationsgrades und der leichten Hydrolyse in sauren Medien jedoch wenig Beachtung fanden:



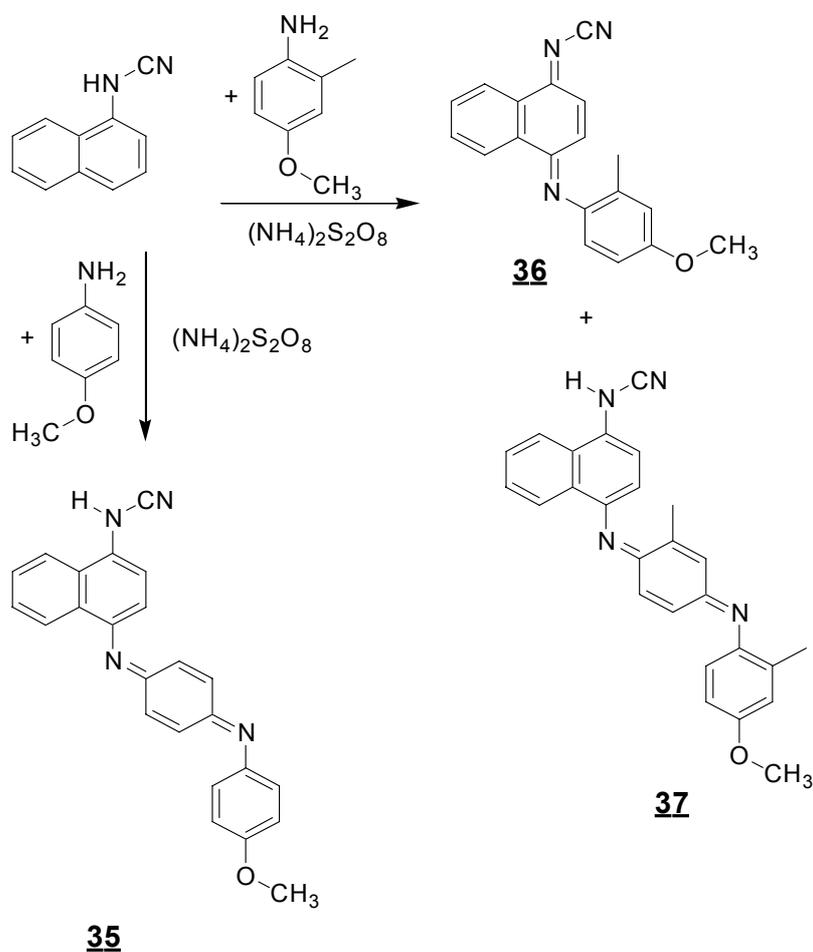
Mit den Dicyandiimininen haben dann Aumüller und Hünig eine neue Klasse chinoider Verbindungen synthetisiert, die sich sowohl durch ihre gute planare Struktur als auch durch ihre guten Acceptoreigenschaften ausgezeichnet haben^[27]. Die häufigsten Abweichungen von den theoretisch hergeleiteten thermodynamischen Stabilitäten der Radikalanionen führen sie auf mangelnde Planarität der Systeme zurück. Dies ist besonders bei Anwesenheit der starren, Y-förmigen Dicyanomethylengruppe (=C(CN)₂-Gruppe) zu beobachten^[35].



Weil die Planarität eines Donor-Acceptormoleküls für die Untersuchungen von organischen Leitern^[36] eine wichtige Voraussetzung ist, wurden von N. Martin et al.^[37] diese Verbindungsklassen um weitere π -Systeme erweitert:

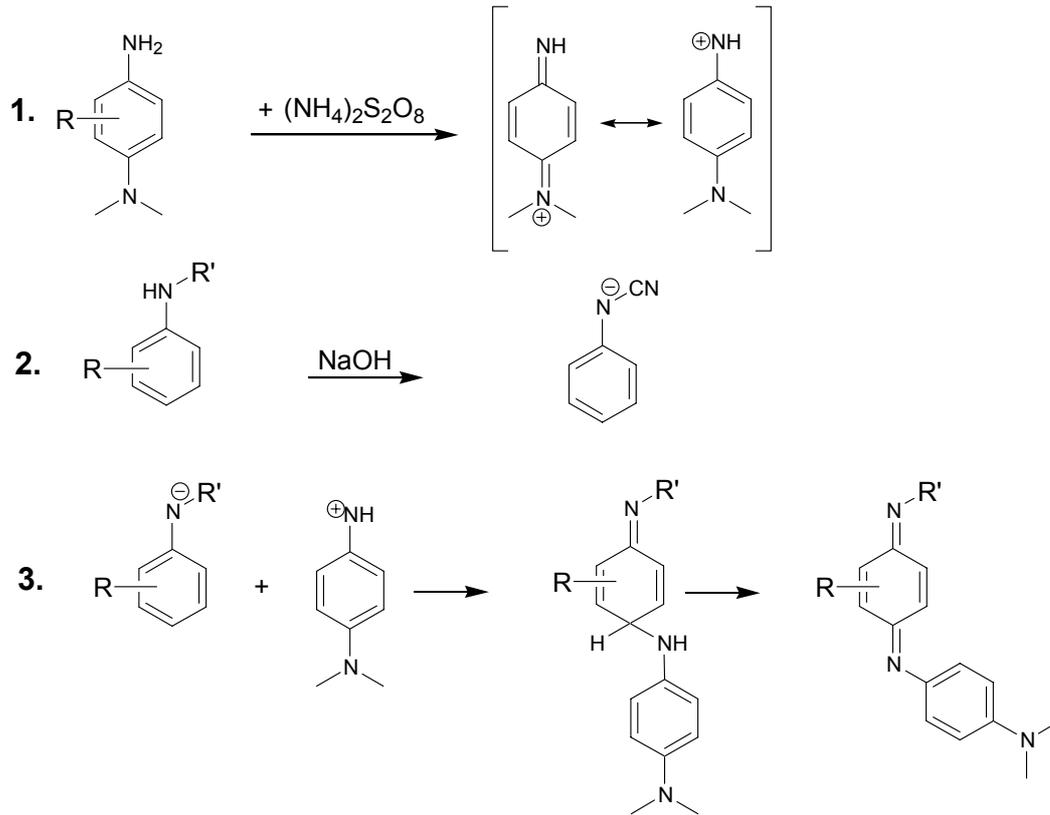


Organische Farbstoffe mit einem Absorptionsmaximum im NIR-Bereich (760 – 850 nm) eignen sich gut für Photohalbleiter von Laserprinter bzw. als Absorptionsmedium für Laserfilter. Weitere Anwendungen in der optischen Datenspeicherung und photodynamischen Therapie erweitern den Funktionsbereich dieser Farbstoffe^[38, 39, 40, 41]. Naphtochinonimine gehören in diese Klasse und wurden als NIR-Farbstoffe von Hartmann und Troll dargestellt^[42]:



Sie synthetisierten bei ihren Kupplungsversuchen mit 1-Napthylcyanamid und 4-Methoxy-2-methylanilin neben dem erwarteten Produkt **36** auch Farbstoff **37**, welcher durch eine spätere Substitution der Methoxygruppe durch eine Anilingruppe entstand. Bei der Arbeit mit p-Methoxyanilin konnte Farbstoff **35** als Hauptprodukt isoliert werden. UV / VIS-spektroskopische Messungen der Verbindungen mit 4-Methoxy-2-methylanilin haben für das Produkt **36** ein Absorptionsmaximum bei 667 nm und für **37** einen bei 686 nm ergeben; der Extinktionskoeffizient liegt bei ca. $20000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[42, 43, 44].

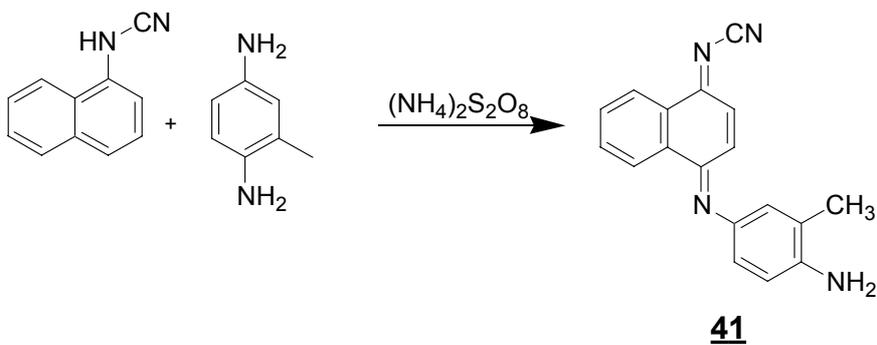
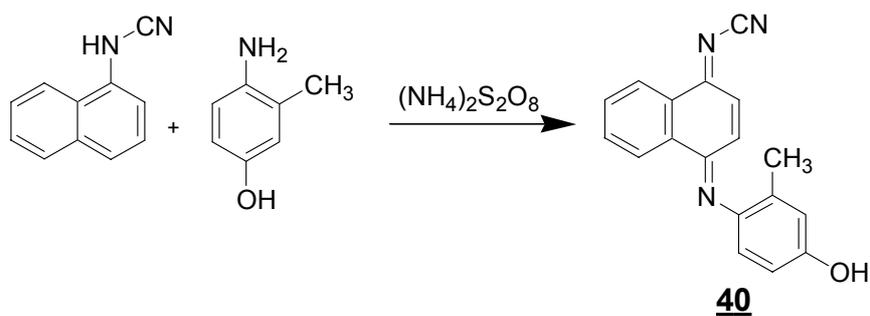
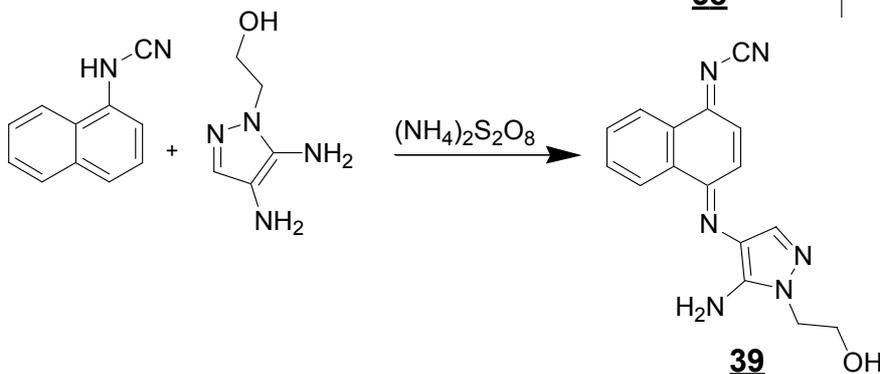
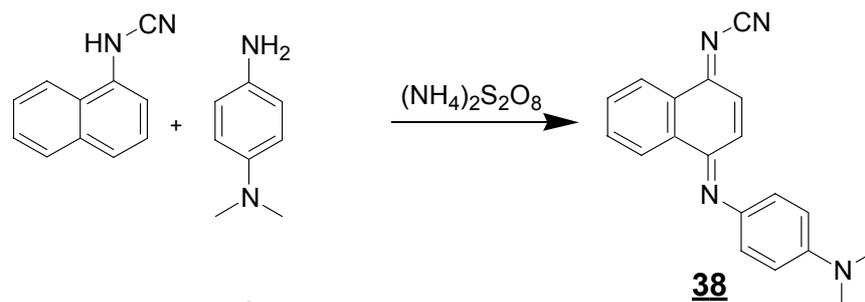
Bevor die hier erstmalig dargestellten Direktzieher vorgestellt werden, soll im folgenden zunächst der allgemeine Mechanismus nach Kubo et al. erläutert werden. Wie bereits in der Einleitung vorgestellt, verläuft der Mechanismus in drei Schritten. Da die Cyanamide ab dem zweiten Schritt an der Reaktion teilnehmen, werden die ersten beiden Teilschritte in verschiedenen Reaktionsgefäßen nach Kubo et al.^[44, 46] durchgeführt und erst zur Farbstoffsynthese vereint:



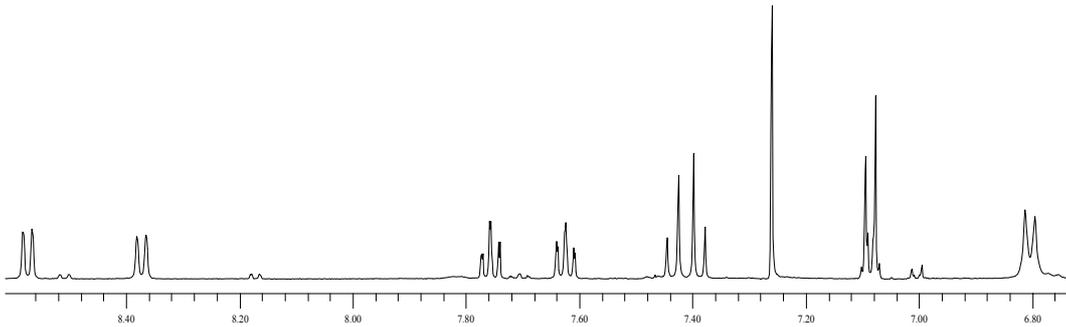
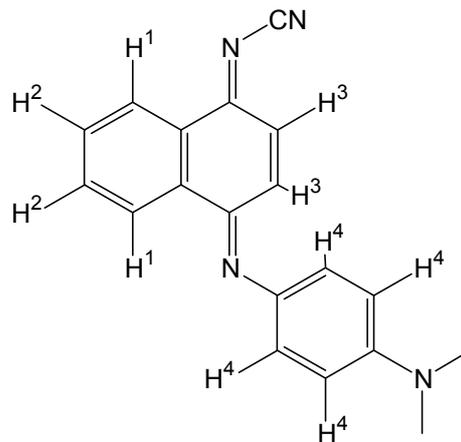
R: Alkyl-, Amino-, Aminoalkyl-, Hydroxy-, Methoxy- oder Sulfonaminogruppen
 R': Nitril-,Oxo- oder Methansulfonylgruppen

- Erster Schritt: Der Entwickler wird z. B. mit Ammoniumperoxidisulfat als Oxidationsmittel zum Phenylchinondiimin oxidiert, welches als mesomere Grenzstruktur formuliert werden kann.
- Zweiter Schritt: Der Kuppler wird mit alkalischer Lösung versetzt und spaltet dabei ein Proton ab und reagiert zum Anion.
- Dritter Schritt: Gibt man die beiden Reagentien anschließend zusammen, kann das stark reaktive Phenylchinondiimin durch elektrophilen Angriff auf den Kuppler zuerst den Leukofarbstoff bilden, der durch überschüssiges Oxidationsmittel zum Farbstoff weiterreagiert.

Kupplungsexperimente mit 1-Naphthylcyanamid als Kuppler führten neben dem bereits bekannten Farbstoff mit *N,N*-Dimethyl-*p*-aminoanilindihydrochlorid^[44] zu analysenrein isolierbaren Farbstoffderivaten mit Pyrazol 16, Oxyrot und *p*-Toluylendiaminsulfat als Entwickler:



In Abbildung 13 wird mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektroskopie ein Ausschnitt aus dem aromatischen Teil der Verbindung **38** dargestellt. Gemessen wurde in deuteriertem Chloroform/TMS (δCHCl_3 : 7.25 ppm):

Abbildung 13: $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrum von **38** (CDCl_3/TMS)

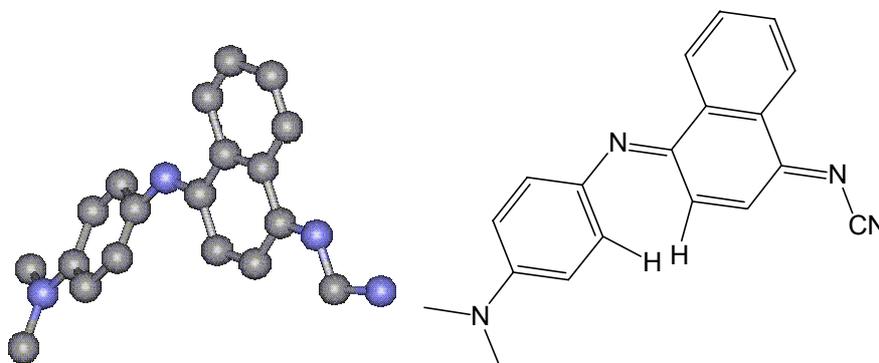
Eine Interpretation dieser Daten wird in Tabelle 2 aufgeführt:

[ppm]	Multiplizität, J [Hz], Zuordnung
8.40	dublett, 8.21 Hz, H1
8.60	dublett, 8.21 Hz, H1
7.60	triplett, H2
7.80	triplett, H2
7.40	triplett, H3
6.80	dublett, 8.80 Hz, H4
7.10	dublett, 8.80 Hz, H4

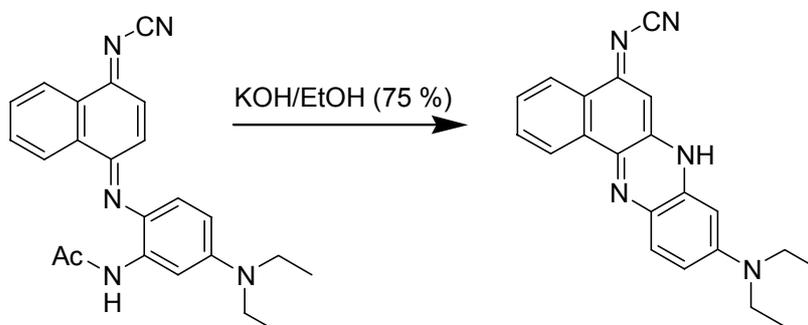
Tabelle 2: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Daten von **38**

Eine Ausbeutesteigerung um 20 Prozent von **38** wird erhalten, wenn in reiner ethanolischer Lösung gearbeitet wird. Das so erhaltene Produkt ist nach Waschen mit Ethanol bereits analysenrein.

Die AM1-geometrieoptimierte Struktur von **38** wird in folgendem dargestellt:



Diese Struktur gibt anschaulich wieder, dass auch eine Substitution in 4-Stellung des Entwicklers mit einer sterischen Hinderung im Farbstoffmolekül verbunden ist. Dies liegt an der Wechselwirkung der beiden eingezeichneten Wasserstoffe, die zu einer Verdrillung im Molekül führt. Kubo^[44] hat bereits in seinen Arbeiten gezeigt, dass der Austausch eines dieser H-Atome gegen eine Aminogruppe zur intramolekularen Ringschlussreaktion führen kann:



Im Gegensatz dazu zeigt das $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrum von **39** in Abbildung 14, dass bei kleineren Entwicklermolekülen, wie z. B. Pyrazol **16** aufgrund des großen Abstandes der Aminogruppe zum Akzepterteil keine Ringschlussreaktion stattfindet.

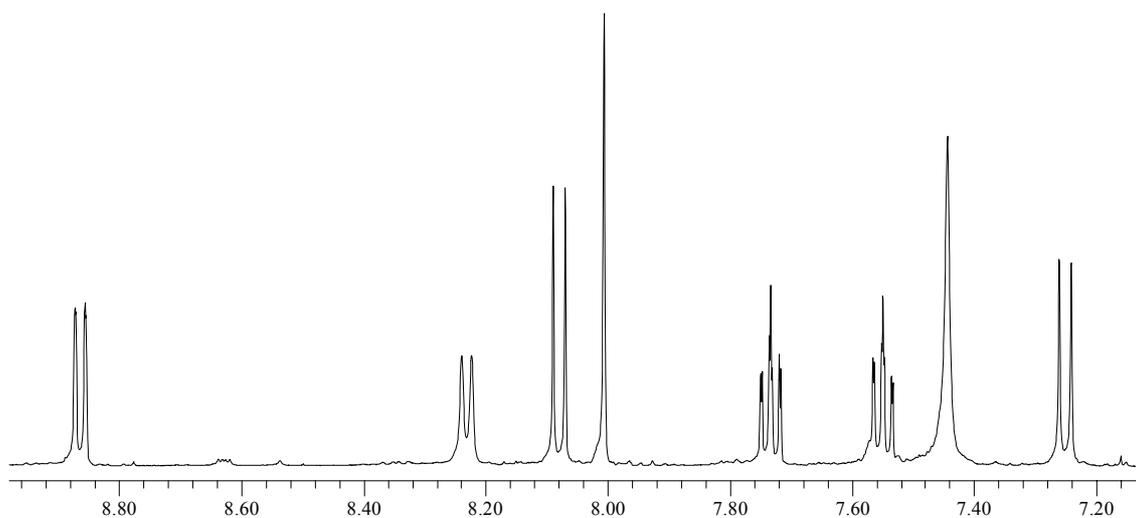
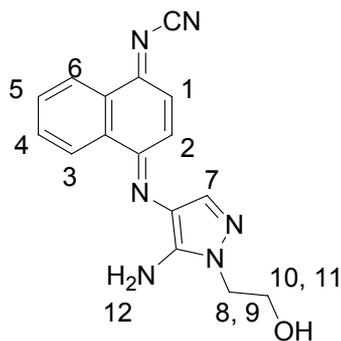


Abbildung 14: $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrumsausschnitt von Substanz **39** ($\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$)

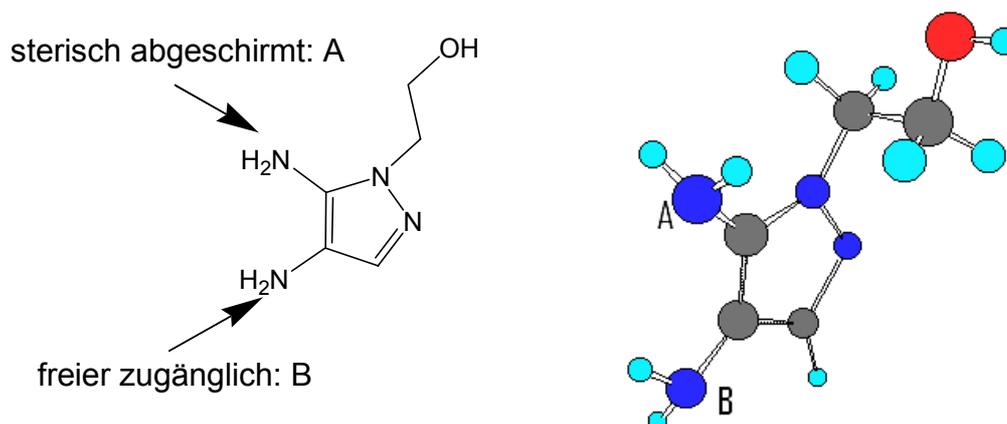
Die Zuordnung aller Signale wird in folgender Tabelle wiedergegeben:

δ [ppm]	Mult., J [Hz], Intens., Zuordnung
3.71	triplett, 2H, H8, H9
4.05	triplett, 2H, H10, H11
7.25	dublett, 10.10 Hz, 1H, H2 oder H1
7.45	singulett, 2H, H12
7.55	triplett, 1H, H6
7.75	triplett, 1H, H3
8.01	singulett, 1H, Pyrazol-H7
8.09	dublett, 9.77 Hz, 1H, H2 oder H1
8.25	dublett, 8.20 Hz, 1H, H3
8.90	dublett, 8.20 Hz, 1H, H6

Tabelle 3: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Daten der Verbindung **39** ($\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$)

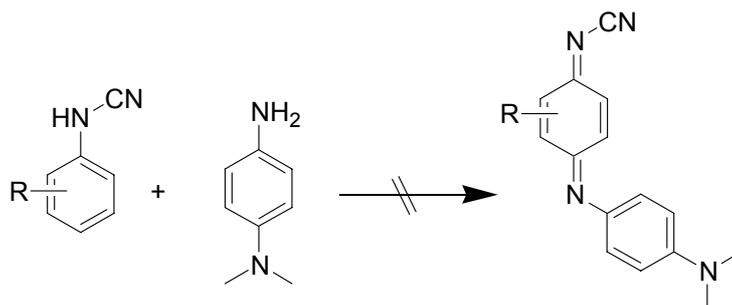
Für Pyrazol **16** ist ebenfalls eine geometrieoptimierte AM1-Rechnung durchgeführt worden: Diese hat für die Elektronendichte an den Amingruppen A und B keine großen Unterschiede ergeben. Auch die Elektronendichteverteilung liegt bei beiden Aminen im gleichen Rahmen (5.2648 für die Aminogruppe A und 5.2770 für die Aminogruppe B). Die Kupplung findet offensichtlich regioselektiv an der Aminogruppe B statt. Dies kann dagegen durch sterische Hinderung an der Aminogruppe A erklärt werden. Der Angriff an der Aminogruppe B ist freier zugänglich und erfolgt deshalb hauptsächlich dort.

Die folgende Abbildung verdeutlicht die sterischen Verhältnisse an den Aminogruppen A und B:



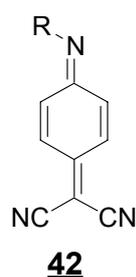
Die Betrachtung des $^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrums (in DMSO-d_6) von Pyrazol **16** kann in Kapitel 3.1 nachgelesen werden.

Bei der Betrachtung von 1-Phenylcyanamid **19** als Kuppler fällt auf, dass im Gegensatz zur Naphthylgruppe im Kupplungsprodukt der Aromatenteil des Akzeptors durch eine chinoide Struktur ersetzt wird. Die Isolierung von Farbstoffprodukten mit Phenylcyanamidderivaten als Kuppler ist besonders erschwert, da die Mesomeriestabilisierung für den Übergangszustand wegfällt und folglich eine höhere aromatischen Resonanzenergie benötigt wird:



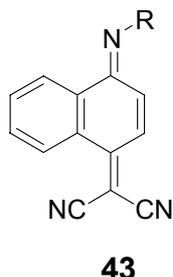
R: Amino-, Alkyl-, Chloro- und Hydroxygruppen

Ein anderer Weg, substituierte Chinonmethidine darzustellen, wird in Arbeiten von Itoh et al.^[88, 45, 46] beschrieben. Die synthetisierten Donor-Acceptor-Systeme finden ihre Funktion vor allem im nichtlinearen optischen Bereich (Telekommunikation, Datenspeicherung, Informationsübertragung)^[47, 48]. Vor allem drei Moleküle mit chinoider Struktur werden in diesen Arbeiten vorgestellt:



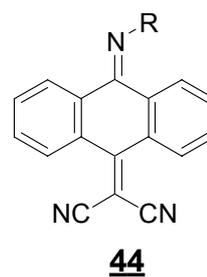
a: R = NPh₂

b: R = C₆H₄NEt₂



a: R = NPh₂

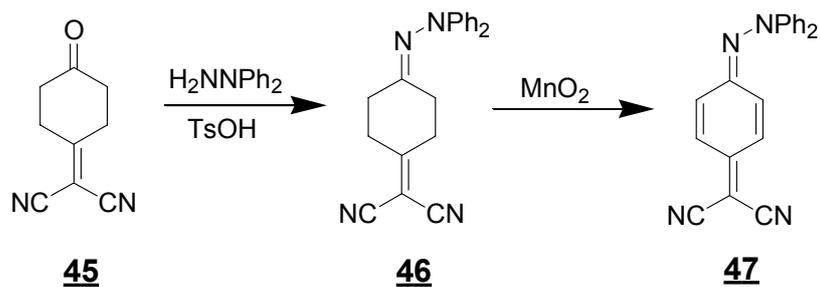
b: C₆H₄NEt₂



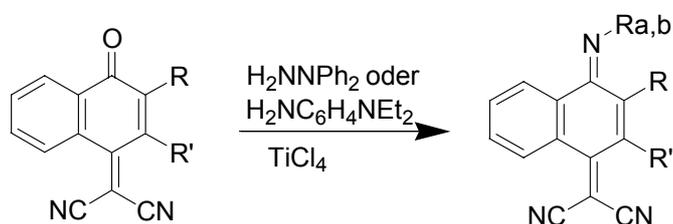
a: R = NPh₂

b: C₆H₄NEt₂

Ausgangspunkt für die Darstellung von **42 a** ist das 4-(Dicyanomethylen)cyclohexanondiphenylhydrazon **46** welches als dunkelbraune Nadeln durch Oxidation mit aktivem Mangandioxid in Chloroform aus 4-(Dicyanomethylen)cyclohexan **45** erhalten werden kann^[49]. Verbindung **47** hat in Chloroform ein Absorptionsmaximum bei 544 nm (ϵ : $4.2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$):



43 und **44** werden durch Reaktion mit 1,1-Diphenylhydrazin oder N,N-Diethyl-p-phenyldiamin und Titaniumtetrachlorid als Dehydrierungsreagenz erhalten^[50, 51]:



43: R = R' = H

44: R = R' = 1,3-butadienyl-1,4-diyl

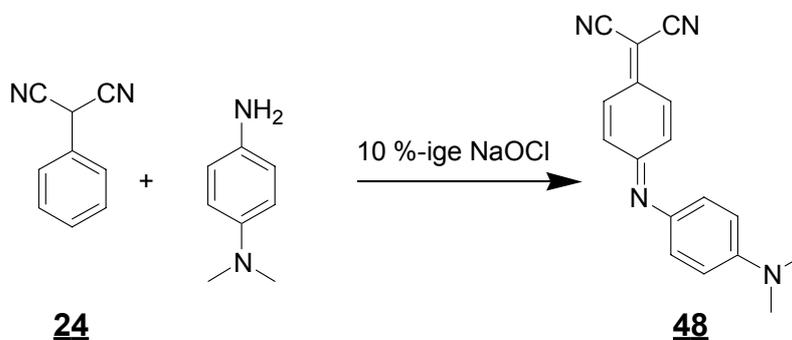
43a: λ_{max} CHCl₃ (ϵ): 558 nm ($3.7 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

43b: λ_{max} CHCl₃ (ϵ): 468 nm ($2.5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

44a: λ_{max} CHCl₃ (ϵ): 530m ($17 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

44b: λ_{max} CHCl₃ (ϵ): 495 ($6.0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Beispielhaft soll der Syntheseweg von **42 b** etwas genauer betrachtet werden: Phenylmalodinitril **24** reagiert mit *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin und Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel weiter zum gewünschten Farbstoffmolekül **48**:



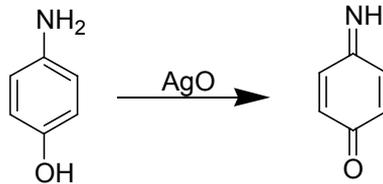
V 22

Das Absorptionsmaximum der Verbindung **48** in Chloroform liegt bei 468 nm ($\epsilon: 2.4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[85].

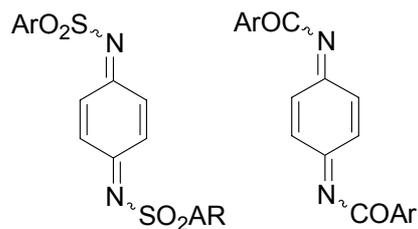
Obwohl berichtet wurde, dass die Phenylcyanamidderivate in bestimmten Lösungsmitteln zur Polymerisation neigen^[33], ist dies im Rahmen dieser Arbeit bei den Dicyanmethylen-derivaten nicht beobachtet worden.

3.3.2 Farbstoffe mit Methylsulfonylamiden als funktionelle Gruppe

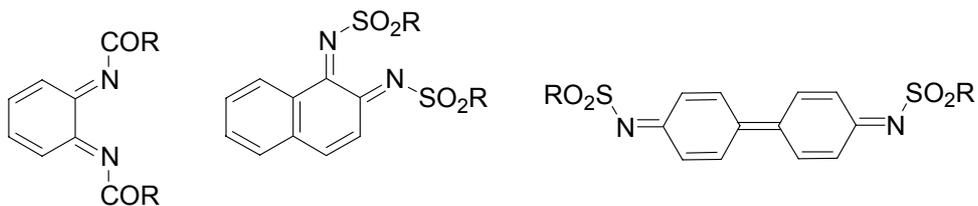
Neben den in Kapitel 3.3.1 diskutierten Di-iminderivaten, hat Willstätter mit Silberoxid in absolutem Ether das p-Benzochinon-mono-imin dargestellt^[52]:



Auch dieses Imin ist – wie das p-Benzochinon-di-imin – farblos, säureempfindlich, sehr instabil und polymerisiert schnell. Adams hat später die vorliegende Molekülstruktur unter anderem mit *N,N*-Diarylsulfonyl- und *N,N*-diaroylchinondiimin variiert^[53, 54]:

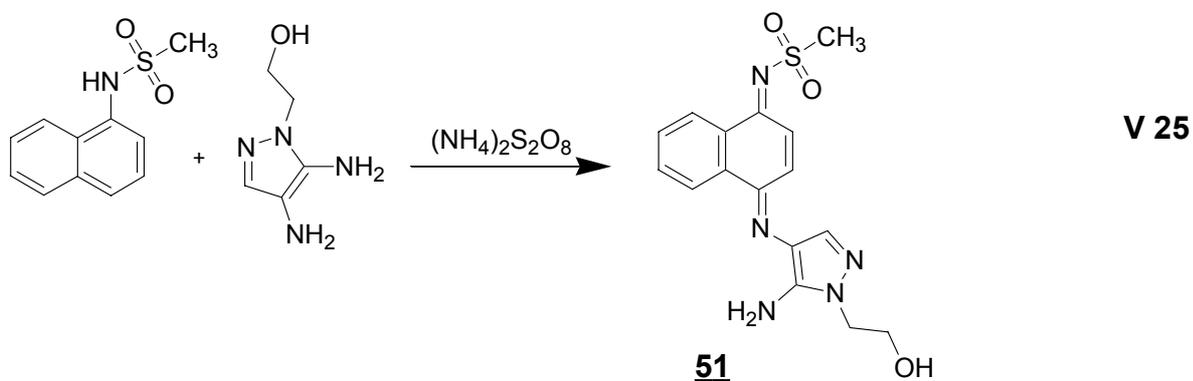
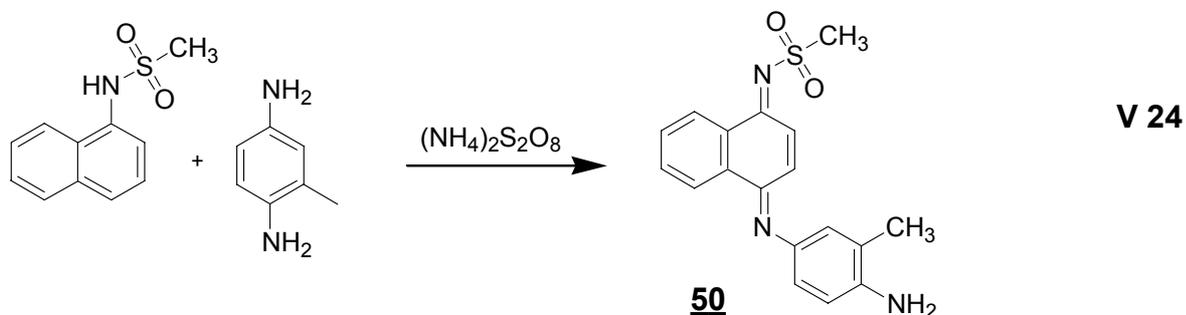
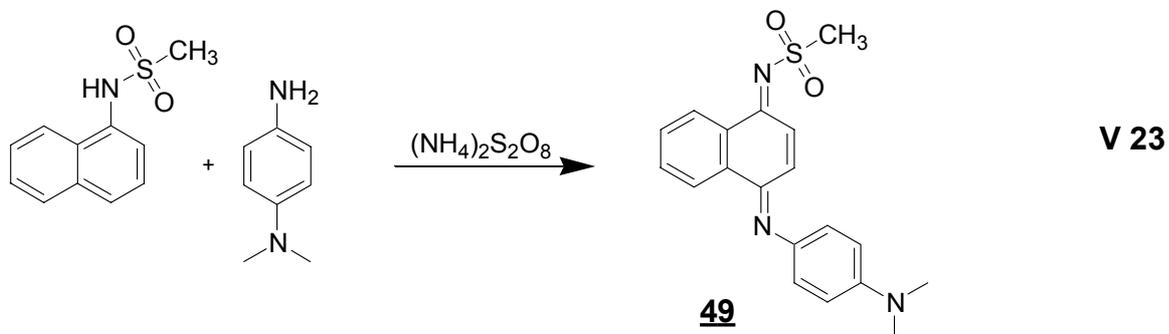


Weiterhin ist es ihm gelungen, ortho-Verbindungen der Benzochinone darzustellen^[55]:

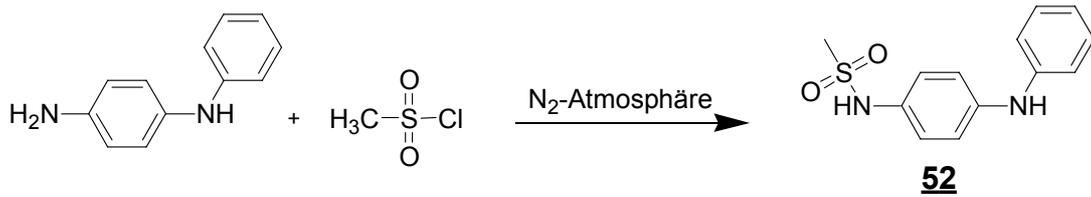


Die p-Chinon-mono-imine und die p-Chinon-di-imine sind gelb, die ortho-Komponenten haben eine orange bis rötliche Farbe und die Diphenylchinon-di-imine sind dunkelrot gefärbt.

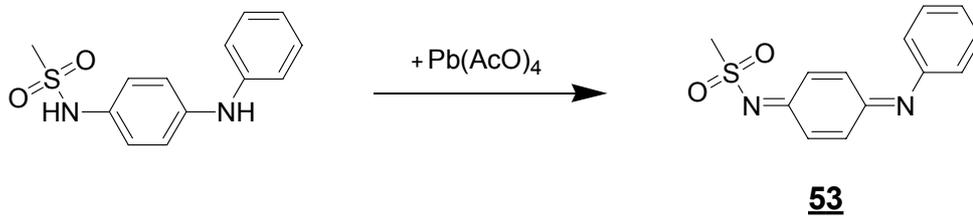
Die nach Kubo et al. synthetisierten Farbstoffe mit 1-Naphthylsulfonamid als Kuppler und Pyrazol 16, pTD und *N,N*-Dimethyl-p-aminoanilin als Entwickler werden im folgenden vorgestellt:



Zur Synthese von *N*-(4-Phenylimin-cyclohexa-2,5-dienyliden)-methansulfonamid (**53**) wählten Adams et al.^[56] einen zweistufigen Weg:



V 26 A



V 26 B

Die Reaktion verläuft über das *N*-Phenyl-benzyl-1,4-diamin, das unter inerten Bedingungen zum Methansulfonamiddiphenylamin **52** substituiert wird. Erst im nächsten Schritt wird durch Reduktion mit Bleitetraacetat der Farbstoff **53** erhalten. Als Lösungsmittel wird Eisessig verwendet. Bei einem geringen Überschuss des Oxidationsmittels wird das Bleitetraacetat mit Glykol zerstört. Fällt das Produkt nicht aus der Lösung aus, so kann mit Wasser ausgefällt werden.

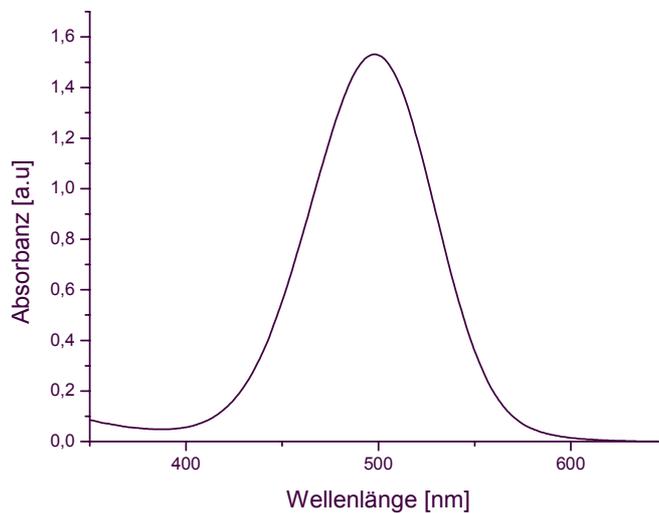
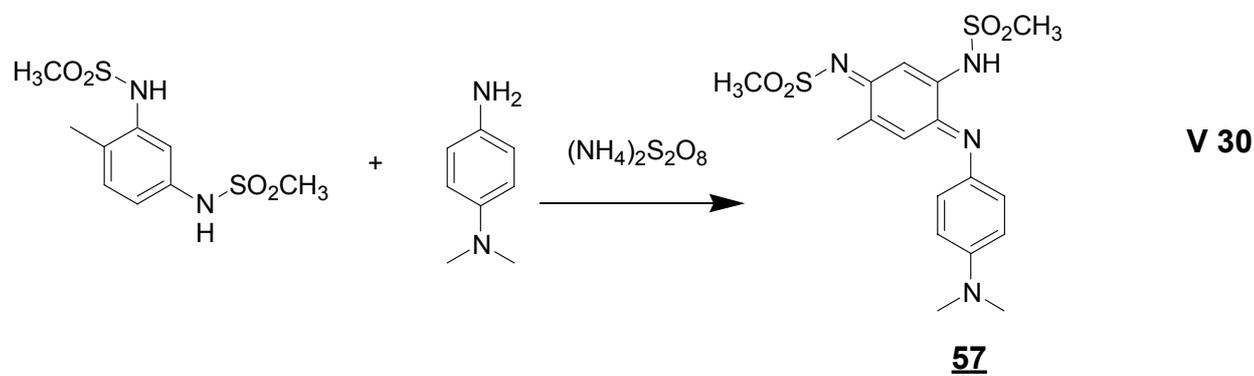
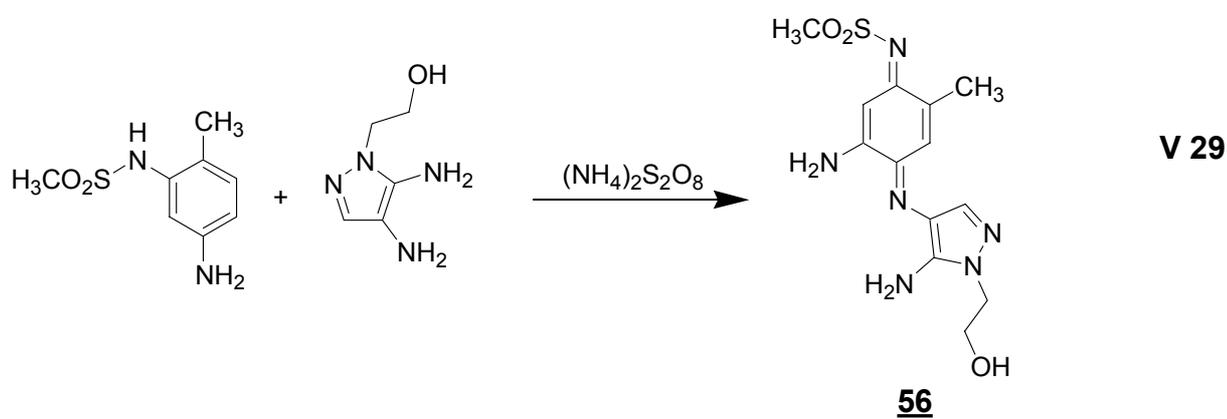
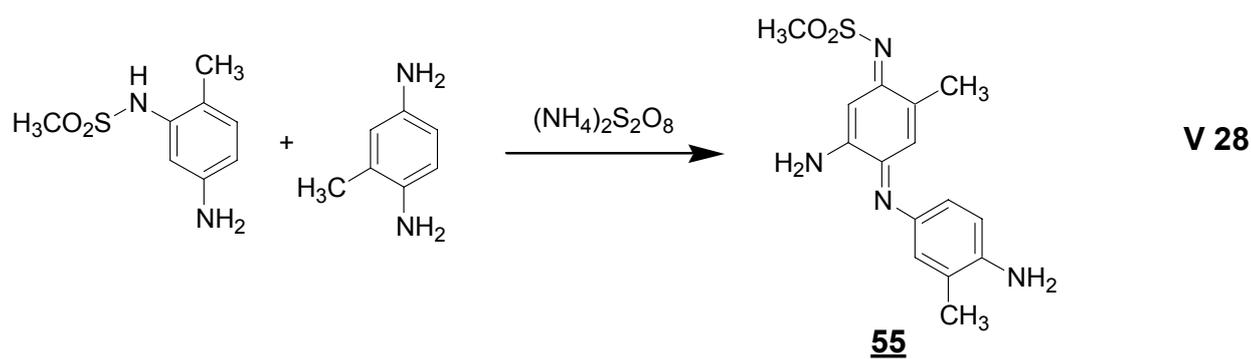
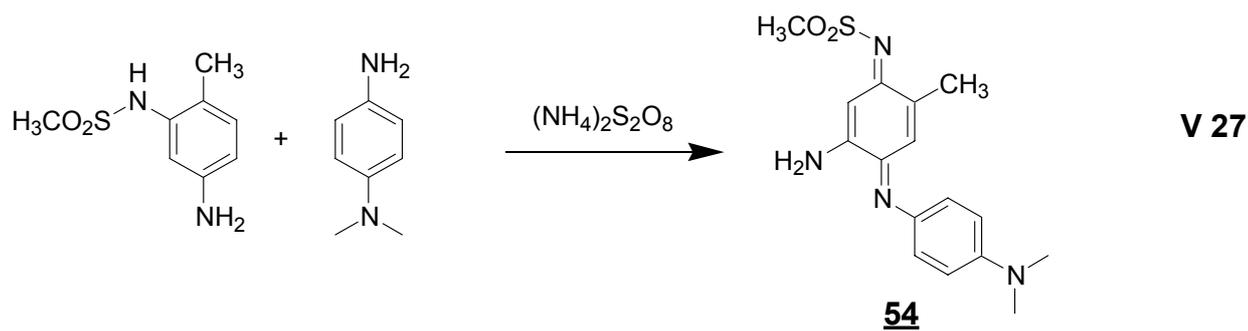


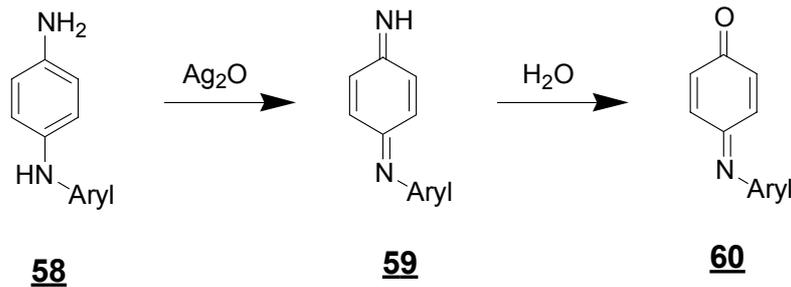
Abbildung 15: UV / Vis-Spektrum von Substanz 53 in Ethanol
 λ_{max} Ethanol: 498 nm; (log ϵ : 4.2); c: $9.35 \cdot 10^{-4}$ mol/l; d: 0.1cm Küvette

Erfolgreiche Kupplungsversuche nach Kubo et al. wurden mit *N*-(5-Amin-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid **33** und *N*-(5-Methansulfonylamino-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid **28** als Kuppler erreicht:



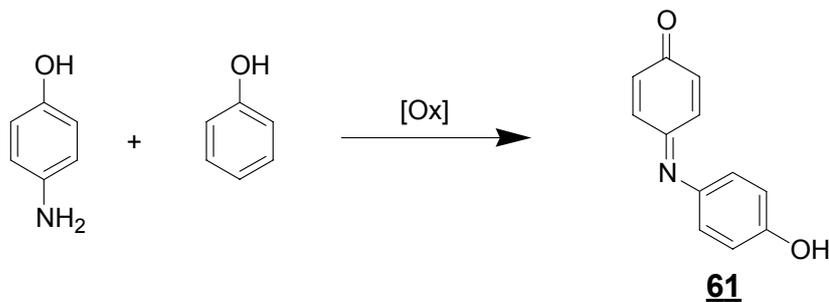
3.3.3 1-Naphtol und Phenol als Kupplungsreagenzien

In den letzten Jahrzehnten fanden die Chinonimin-Farbstoffe vor allem in der Silberfarbfotographie eine wichtige Anwendung^[57, 58]. Eine Variante der Synthese von 1,4-Benzochinon-imin und -bisimin wurde von Willstätter mit Silber-I-oxid als Oxidationsmittel in absolutem Ether und mit Natriumsulfat als wasserbindendes Mittel erstmals beschrieben^[59]:

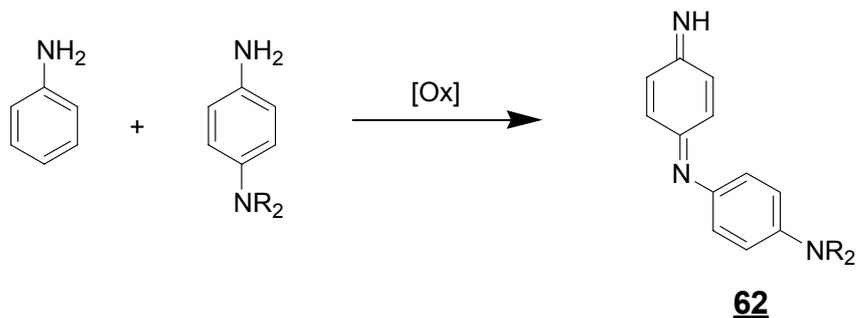


So erhält man aus 4-Arylaminoanilin **58** die hellgelben 1,4-Benzochinon-4-imino-1-arylimine **59**, die mit Wasser zu den roten 1,4-Benzochinonaryliminen **60** hydrolysiert werden. Molekül **60** ist ein Beispiel für ein Indoanilin. Je nach den beteiligten Edukten wird weiterhin unterschieden zwischen einem Indophenol **61** und einem Indamin **62**:

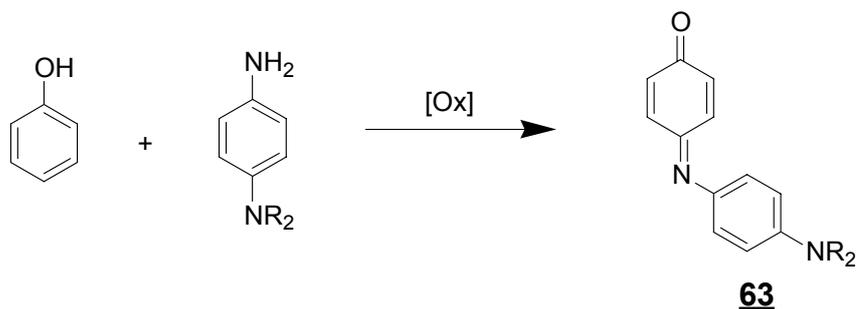
1. Synthese von Indophenolen:



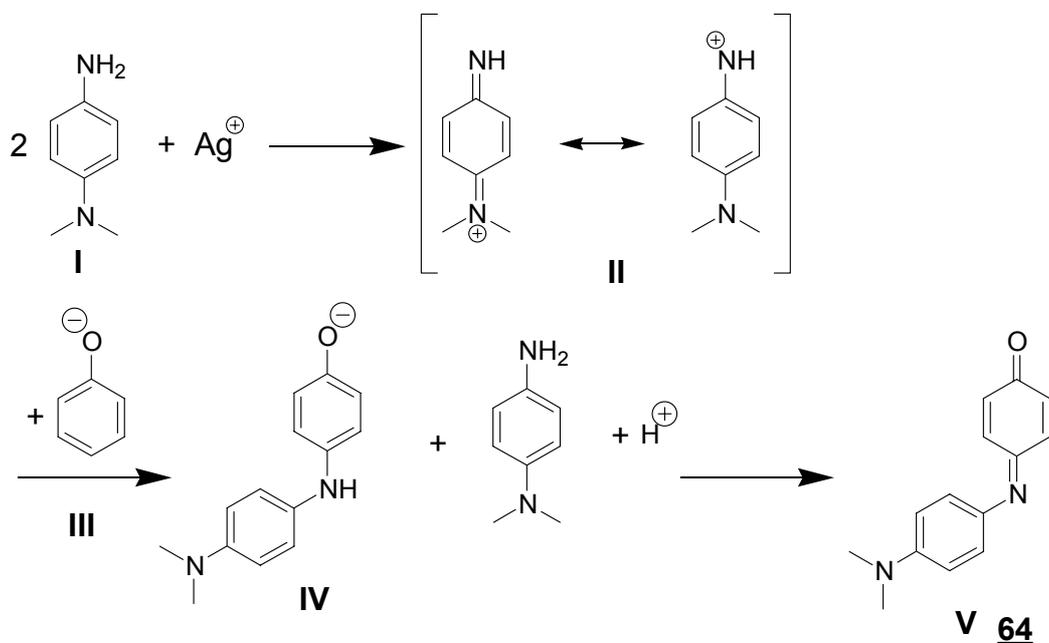
2. Synthese von Indaminen:



3. Synthese von Indoanilinen:

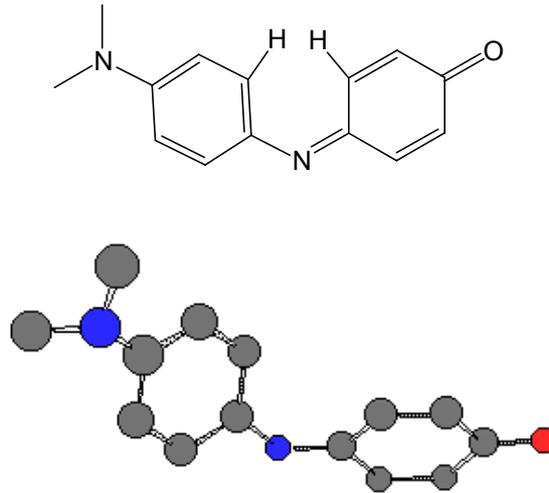


Alle drei Reaktionen laufen wie auch bei den Naphtylderivaten in drei unterscheidbaren Stufen ab. Als Beispiel soll die Synthese von Phenolblau (1,4-Benzochinon-4-(4-dimethylamino-phenylimin)) mit Silberchlorid als Oxidationsmittel vorgestellt werden:

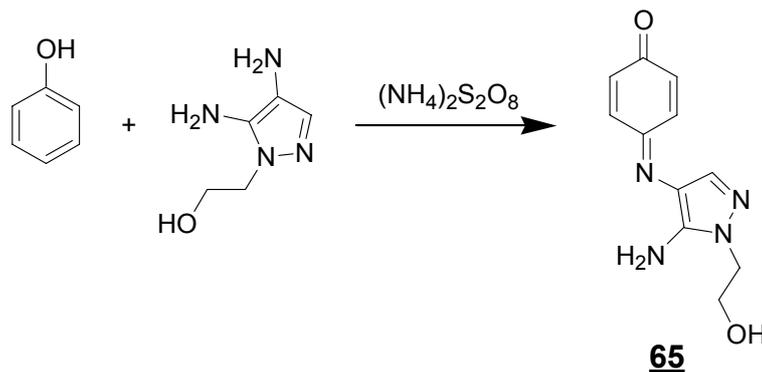


Fieser und Thompson^[60] verwendeten Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel. Da dieses aber nicht nur den Entwickler sondern auch den Kuppler angreift und somit zu zahlreichen Nebenprodukten führt, ist eine Verwendung des selektiveren Silberchlorids sinnvoller.

Die AM1-geometrieoptimierte Struktur von Phenolblau zeigt, dass der aromatische Ring gegen den chinoiden Ring um ca. 52° verdreht ist (siehe Kapitel 5.3). Weiterhin ergeben die Rechnungen, dass die Bindungsabstände und Valenzwinkel ähnlich denen von 1,4-Benzochinon sind. Dies stimmt mit den Werten der Röntgenstrukturanalyse von H.A. Fraterman und C. Romers überein^[61].

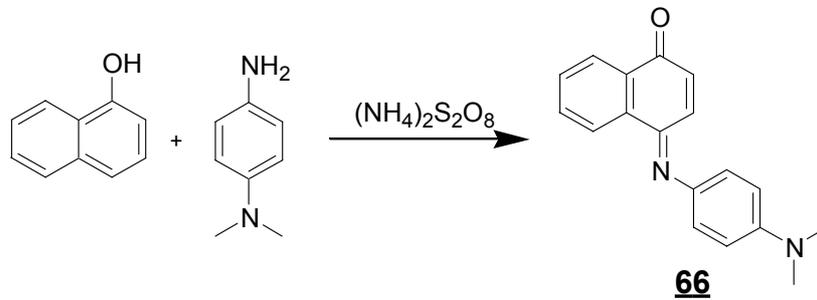


Kupplungsreaktionen mit der von Kubo et al. beschriebenen Reaktionsweg führen mit Pyrazol 16 zum roten Farbstoffmolekül **65**:

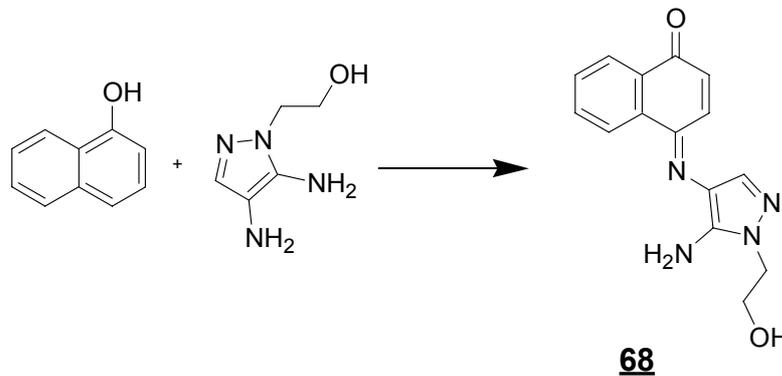
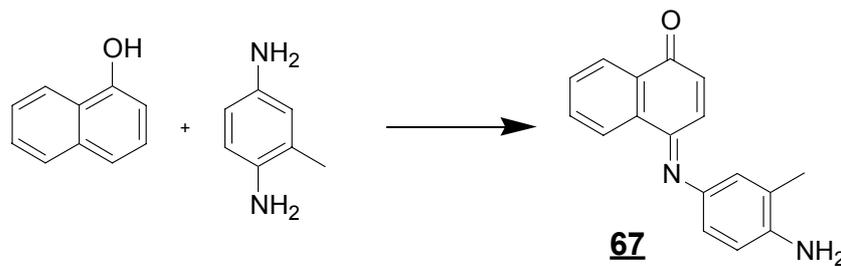


V 32

Die wohl bekannteste Kupplungsreaktion von 1-Naphtol ist die Reaktion mit *N,N*-Dimethyl-*p*-aminoanilindihydrochlorid zum 4-(4-Dimethylamin-phenylimin)-4*H*-naphtalen-1-on **66**, welches als Naphtolblau besser bekannt ist^[62]:



Weitere Farbstoffprodukte konnten mit den Entwicklern *p*-Toluyldiaminsulfat und Pyrazol 16 erhalten werden:



3.4 Farbe-Struktur-Zusammenhänge

3.4.1 Beschreibung der Ausfärbungen

Die Ausfärbungen wurden bei Henkel KGaA durchgeführt. Dabei wurden nicht nur Ausfärbungen auf dem Haar getestet, sondern auch auf Wollläppchen, da diese haarähnliche Eigenschaften haben und zudem kostengünstiger sind.

Unterschieden wird zwischen folgenden Färbemethoden:

1. Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel werden zusammen gegeben, bevor die Haare / Wollläppchen in diese eingetaucht werden.
2. Kuppler, Entwickler und Entwickleremulsion werden zusammen gegeben, bevor die Haare / Wollläppchen in diese eingetaucht werden.
3. Direktzieher mit Entwickleremulsion werden zusammen gegeben, bevor die Haare / Wollläppchen in diese eingetaucht werden.

Die Entwickleremulsion kann die Funktion des Oxidationsmittels übernehmen, da sie unter Anderem aus 3 %-igem Wasserstoffperoxid besteht, sie trägt aber auch zur cremigen Konsistenz der Färbecreme bei. Die typischen Inhaltsstoffe einer Entwickleremulsion für Haarfärbemittel sind neben dem erwähnten Wasserstoffperoxid sind: Wasser, C₁₆ bis C₁₈ Fettalkohole, C₁₆ bis C₁₈

Fettalkohol Sulfate, ethoxyliertes Castoroel (40 EO) , Dinatriumpyrophosphat, Dinatrium EDTA, Natriumbenzoat und Phosphorsäure.

Bei allen drei Methoden werden zuerst die Färbekomponenten gemischt bevor eine unbehandelte Haarsträhne oder Wollläppchen ca. 30 Min. bei 32 °C in diese Lösung/Creme eingetaucht wird. Als Ergebnis wird neben dem gefärbten Haar / Wollläppchen auch die Farbe der Lösung / Creme bewertet um Rückschlüsse auf das Aufziehverhalten des Farbstoffmoleküls auf die Haare / Wollläppchen zu ziehen und um die optische Qualität des gebildeten Farbstoffes zu beurteilen.

Die Versuche werden neben destilliertem Wasser als gebräuchliches Lösungsmittel auch in Ethanol und wahlweise mit Ammoniumperoxodisulfat oder Wasserstoffperoxid (3 %-ige oder 6 %-ige) als Oxidationsmittel durchgeführt. Der pH-Wert wird bei den jeweiligen Experimenten einzeln

aufgeführt, bewegt sich jedoch im basischen Bereich zwischen pH acht und zehn. Auch die eingesetzten molaren Mengen von Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel werden bei den Ausfärbemethoden einzeln aufgeführt. Der Begriff der Vorpenetration umfasst die vorgehensweise beim Färben die Haare bzw. Wollläppchen eine gewisse Zeit - in der Regel 10 Min. – in die Kupplerlösung einzutauchen, bevor Entwickler und Oxidationsmittel hinzugegeben werden. So kann der im zweiten Schritt zugegebene Entwickler direkt mit dem überschüssigen Kuppler zum Farbstoffmolekül auf der zu färbenden Substanz reagieren. Dieser Methode bedient man sich besonders dann, wenn der Kuppler sehr langsam mit dem Entwickler reagiert, um Nebenreaktionen z. B. der Entwickler untereinander vorzubeugen.

3.4.2 Färbereigenschaften der Kuppler

3.4.2.1 Kuppler mit Cyanamiden als funktionelle Gruppe

1. Mit 1-Napthylcyanamid **18** als Kuppler:

Ansatz: 10 mmol / 100 g Kuppler und Entwickler

Lösungsmittel: Ethanol

Oxidationsmittel: Ammoniumperoxodisulfat

pH-Wert: ca. 9.36

Durchführung: Die Haarsträhnen werden 30 Min. in eine 32 °C erwärmte Lösung aus Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel getaucht.

Die Ergebnisse der Färbungen werden in Tabelle 4 aufgelistet:

mit 1-Napthylcyanamid	Farbe der Haarsträhne	Farbe der Lösung
Ausgangshaar	gelbweiß	farblos
Oxyrot	aschblond	dunkelblau
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat	grauorange	dunkelgrün
4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat	wachsweiß	blau-grün
Oxamitol	nougatfarbig	dunkelgrün
p-Toluylendiaminsulfat	graugrün	dunkelblau

Tabelle 4: Ausfärbung von Kuppler **22** mit verschiedenen Aminen

Fazit: 1-Napthylcyanamid liefert interessante Farben in Lösung. Das Aufziehverhalten auf die Haarsträhnen ist sehr schwach und kann weder durch eine Vorpenetration noch durch Änderung des Oxidationsmittels (z. B. von 1 %-ige auf 3 %-ige Wasserstoffperoxidlösung) verbessert werden. Die Verwendung von Entwickleremulsion liefert weitere interessante Farben der

Lösung/Creme, ändert aber auch das schwache Aufziehverhalten auf die Haarsträhnen nicht:

Entwickler	Farbe der Creme
p-Toluylendiamisulfat, TRAP	blau bis blaugrün
TAP, Oxamitol	dunkelgrün
Oxyrot	blau
Pyrazol	violett

Tabelle 5: Ausfärbung von Kuppler **22** mit Entwickleremulsion

2. Mit 1-Phenylcyanamid **19** als Kuppler:

Ansatz: 10 mmol / 100 g Kuppler und Entwickler

Lösungsmittel: Ethanol

pH-Wert: ca. 9.40

Durchführung: Die Wollläppchen werden 30 Min. in eine 32 °C erwärmte Lösung aus Kuppler, Entwickler und Entwickleremulsion getaucht.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 6 vorgestellt:

mit 1-Phenylcyanamid	Farbe der Wollläppchen	Farbe des Gels
ohne Entwickler	weiß	weiß
Oxyrot	gelbweiß	graurot
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat	hellgelb	hellgelb
4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat	weiß	braun
Oxamitol	graubraun	graugrün
p-Toluylendiaminsulfat	mattviolett	graubeige

Tabelle 6: Ausfärbung von Kuppler **42** mit verschiedenen Aminen

Fazit: In Hinblick auf die bereits besprochene Instabilität von Phenylcyanamid bei Raumtemperatur und den weniger interessanten Farben sowohl auf den Wollläppchen als auch in dem Gel, kommt dem Kuppler keine besondere Bedeutung zu. Zum Schluss werden mit para-Chlorphenylcyanamid und ortho-Chlorphenylcyanamid zwei Färbungsversuche unternommen: Das para-substituierte Phenylcyanamid färbt die Wollläppchen bei einem pH 9.29 mit 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat gelbweiß; mit p-Toluylendiaminsulfat wird olivbraun bei pH 9.49 erreicht. Im Vergleich dazu färbt ortho-Chlorphenylcyanamid das Wollläppchen mit 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat bei einem pH 9.11 gelbweiß und mit p-Toluylendiaminsulfat bei einem pH 9.28 braun. Zusammenfassend werden hauptsächlich Gelb- und Brauntöne erzielt, die für Haarfärbemittel weniger interessant sind.

3. Mit 3.5-Dimethyl-phenyl-cyanamid 22 als Kuppler:

Ansatz: 10 mmol / 100 g Kuppler und Entwickler

Lösungsmittel: dest. Wasser

pH-Wert: ca. 9.34

Durchführung: Die Wollläppchen werden 30 Min. in eine 32 °C erwärmte Lösung aus Kuppler, Entwickler und Entwickleremulsion getaucht.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 7 vorgestellt:

mit 3,5-Dimethylphenylcyanamid	Farbe der Wollläppchen	Farbe der Creme
ohne Entwickler	weiß	weiß
Oxyrot	gelbweiß	hellbeige
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat	blaßgelb	gelb
4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat	gelbweiß	gelb
Oxamitol	rotblond	graubraun
p-Toluylendiaminsulfat	dunkelbraun	rotbraun

Tabelle 7: Ausfärbung von Kuppler **54**

Fazit: Da die Farbpalette sowohl auf den Wollläppchen als auch in der Creme überwiegend den gelben Farbton erreicht, kommt auch diesem Kuppler keine besondere Bedeutung in der Haarkosmetik zu.

4. Mit *N,N*-Dimethyl-*m*-phenylendiaminnitril **23** als Kuppler:

Ansatz: 10 mmol / 100 g Kuppler und Entwickler

Lösungsmittel: dest. Wasser

Oxidationsmittel: Ammoniumperoxodisulfat

pH-Wert: Wird variiert zwischen 6 und 12

Durchführung: Die Wollläppchen werden 30 Min. in eine 32 °C erwärmte Lösung aus Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel getaucht.

Tabelle 8: Ausfärbung von *N,N*-Dimethyl-*m*-phenylendiaminonitril 23

<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>m</i> -phenylendiaminonitril als Kuppler							
pH-Wert	5.67-6.03		8.97-9.52		11.47-12.58		
	Farbe des Lämpchen	Farbe der Creme	Farbe des Lämpchen	Farbe der Creme	Farbe des Lämpchen	Farbe der Creme	
Standard	hellgelb	hellgelb	naturfarbig	gelbbraun	dunkelgelb	buttergelb	
2,4,5,6-Tetraamino pyrimidinsulfat	hellgelb	hellgelb	naturfarbig	gelbbraun	dunkelgelb	buttergelb	
4-Hydroxy-2,5,6-triamino pyrimidinsulfat	orangeweiß	gelborange	blaßgelb	gelb	blaßgelb	gelb	
4,5-Diamino-1(2 hydroxyethyl) pyrazol	hellrot	rot	rehsbraun	rotbraun	indigo	dunkelblau	
Oxamitol	graublond	hellbraun	dunkelblond	hellbraun	dunkelblond	hellbraun	
Oxyrot	braunorange	dunkelorange	bronzefarbig	gelbbraun	lehmfarbig	gelbbraun	
<i>p</i> -Toluylen diaminsulfat	violettgrau	dunkel violettis	lederbraun	graubraun	dunkelbraun	dunkelbraun	

Fazit: Die Farbgebung wird bei verschiedenen pH-Werten betrachtet. Dabei fällt auf, dass bei einem pH 6 bis 9.5 die Farben auf den Wollläppchen von blassgelb und hellrot bis braunorange und violettbraun führen. Die Creme zeigt hingegen eine Farbpalette von gelb, orange, rot, braun, violettblau und dunkelgrün. Variiert man den pH-Bereich zwischen 11 und 12, werden die Wollläppchen gelbbraun, indigo und dunkelbraun gefärbt, die Farbe der Creme geht über gelb, dunkelblau (für Pyrazol 16 als Entwickler) und dunkelbraun. Eine Vorpenetration des Kupplers verbessert den schlechten Aufzug der Farbe auf die Wollläppchen nicht.

5. Mit Phenylmalonitril **24** als Kuppler:

Ansatz: 10 mmol / 100 g Kuppler und Entwickler

Lösungsmittel: dest. Wasser, alkalisiert mit 25 %-iger Ammoniaklösung

Oxidationsmittel: variiert

pH-Wert: ca. 9.40

Durchführung: Die Wollläppchen werden 30 Min. in eine 32 °C erwärmte Lösung aus Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel getaucht. Tabelle 9 gibt die Farbergebnisse wieder:

Tabelle 9: Ausfärbung mit Phenylmalonitril 24

Phenylmalonitril als Kuppler (pH-Bereich: 9.10-9.60)							
Oxidationsmittel	Ammoniumperoxodisulfat		3 %ige Entwicklerlotion (H ₂ O ₂)		6 %ige Entwicklerlotion (H ₂ O ₂)		
	Farbe des Lämpchen	Farbe der Creme	Farbe des Lämpchen	Farbe der Creme	Farbe des Lämpchen	Farbe der Creme	
Standard	gelbweiß	hellgelb	weiß	weiß	weiß	weiß	
2,4,5,6-Tetraamino pyrimidinsulfat	hellgelb	gelb	weiß	weiß	weiß	weiß	
4-Hydroxy-2,5,6-triamino pyrimidinsulfat	maisgelb	gelborange	hellrot	hellrot	hellrot	hellrot	
4,5-Diamino-1(2 hydroxyethyl) pyrazol	strohgelb	hellbraun	beigebraun	beigebraun	beigebraun	beigebraun	
Oxamitol	hellgelb	gelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	
p-Toluylen diaminsulfat	orange	orangebraun	hellbraun	hellbraun	hellbraun	hellbraun	

Fazit: Die Farbergebnisse unterschieden sich nicht wesentlich durch Änderung des Oxidationsmittels mit 3 %-igem oder 6 %-igem Wasserstoffperoxid. Bei einem pH 6.97 ändert sich die Farbe des Wollläppchens und der Creme zu einem Grünton. Da hauptsächlich bei allen verwendeten Oxidationsmitteln gelbe Töne erzielt wurden, ist auch Phenylmalonitril als Kuppler für Haarfärbemittel nicht interessant.

3.4.2.2 Kuppler mit Methylsulfonylamiden als funktionelle Gruppe

1. Mit 1-Naphthylsulfonamid **25** als Kuppler:

Ansatz: 10 mmol / 100 g Kuppler und Entwickler

Lösungsmittel: Ethanol

Oxidationsmittel: Ammoniumperoxodisulfat

pH-Wert: 9.0

Durchführung: Die Wollläppchen werden 30 Min. in eine 32 °C erwärmte Lösung aus Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel getaucht.

Die Färbungsergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt:

mit 1-Naphthylsulfonamid	Farbe der Wollläppchen	Farbe des Gels
Unbehandeltes Wollläppchen	weiß	weiß
Oxyrot	bambusgelb	gelbbraun
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat	pompejanischgelb	ockergelb
4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat	gelbweiß	gelb
Oxamitol	café-au-lait	braun
p-Toluylendiaminsulfat	violettgrau	violettblau

Tabelle 10: Ausfärbung von Kuppler **25** mit verschiedenen Aminen

Als Fazit für 1-Naphtylsulfonamid als Kuppler lässt sich aufstellen, dass es prinzipiell interessante Farben mit den verwendeten Entwicklern ergibt. Da es für die Haarfärbung interessant erscheint, wurden weitere Versuche mit jeweils verschiedenen Kuppler / Entwicklerverhältnissen, verschiedenen pH-Bereichen und dem Versuch der Vorpenetration unternommen. Neben Ethanol wurde als Basislösung SR 484 verwendet, um das Aufziehverhalten des Farbstoffes zu prüfen. Dieses besteht aus: 20.00 % Sodium Laureth Sulfate, 12.50 % Cocamidopropyl-Betaine, 2.00 % Fettsäurederivate C₁₂₋₁₈, 8.50 % Cetearyl Alkohol, 0.75 % Ceteareth-20, 56.20 % dest. Wasser. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgelistet:

Entwickler	Basis	Oxidationsmittel	pH	K:E	Vorpenetr.	Farbe Creme	Farbe Wolle
Pyrazol	Ethanol	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	6	1:1	nein	violettrot	mattrot
"	"	"	9	1:1	nein	violett	purpurgrau
"	"	"	6	3:1	10 Min.	orangerot	graurot
"	"	"	9	3:1	10 Min.	blau	blaugrau
"	SR 484	"	6	1:1	nein	rotbraun	mattrot
"	"	"	9	1:1	nein	violettschwarz	mattblau
pTD	Ethanol	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	6	1:1	nein	violett	mattviolett
"	"	"	9	1:1	nein	violettblau	violettgrau
"	"	"	6	3:1	10 Min.	dunkelgraubraun	grau
"	"	"	9	3:1	10 Min.	dunkelblau	blaugrau
"	SR 484	"	6	1:1	nein	graubraun	braungrau
"	"	"	9	1:1	nein	violettbraun	graubraun
N,N-Bis-2-hydroxyethyl-p-phenylen-diamin	Ethanol	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	6	3:1	10 Min.	türkisblau	blasstürkis
	"	"	9	3:1	10 Min.	helltürkis	grautürkis
	SR 484	"	6	1:1	nein	dunkelgrün	grau
	"	"	9	1:1	nein	dunkelviolet	mattviolett

Tabelle 11: Ausfärbung von Kuppler **25** mit verschiedenen Methoden

Da jedoch der Aufzug auf die Wolläppchen trotz allem sehr schwach geblieben ist und auch durch eine Vorpenetration nicht erheblich verbessert wurde, ist dieses System nicht praxistauglich.

2. Mit 1-Phenylsulfonamid **26** als Kuppler:

Ansatz: 10 mmol / 100 g Kuppler und Entwickler

Lösungsmittel: dest. Wasser

Oxidationsmittel: Ammoniumperoxodisulfat

pH-Wert: 9.92

Durchführung: Die Wollläppchen werden 30 Min. in eine 32 °C erwärmte Lösung aus Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel getaucht.

Ausfärbungen in Laboratorien der Firma Henkel KGaA haben folgende Ergebnisse geliefert:

mit 1-Phenylsulfonamid	pH-Wert	Farbe der Wollläppchen	Farbe der Creme
ohne Entwickler	9,80	weiß	weiß
Oxyrot	9,79	lehmfarbig	gelbbraun
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat	9,81	korngelb	gelb
4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat	10,12	blaßgelb	hellgelb
Oxamitol	10,08	champagner	beige
p-Toluylendiaminsulfat	9,94	braun	dunkelbraun

Tabelle 12: Ausfärbung von Kuppler **26**

Fazit: Sowohl die Farbe der Creme als auch die Farbe der Wollläppchen bewegen sich zwischen den Farben gelb und braun. Sie sind daher für die Haarfärbung von geringem Interesse.

3. Mit *N*-(3-Methansulfonylamino-phenyl)-methansulfonamid **27** als Kuppler:

Ansatz: 10 mmol / 100 g Kuppler und Entwickler

Lösungsmittel: dest. Wasser mit NaOH versetzt

Oxidationsmittel: Ammoniumperoxodisulfat

pH-Wert: 9.90

Durchführung: Die Wollläppchen werden 30 Min. in eine 32 °C erwärmte Lösung aus Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel getaucht.

Die Ergebnisse der Ausfärbungen werden in Tabelle 13 wieder gegeben:

mit <i>N</i> -(3-Methansulfonylamino-phenyl)-methansulfonamid	Farbe der Wollläppchen	Farbe der Creme
ohne Entwickler	weiß	weiß
Oxyrot	ockergelb	hellbraun
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat	gelborange	orange
4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat	pastellgelb	hellgelb
Oxamitol	graubraun	braun
p-Toluylendiaminsulfat	gelbbraun	braun
4,5-Diamino-1(2'-hydroxyethyl)pyrazol	tiefviolett	dunkelviolett

Tabelle 13: Ausfärbung von Kuppler **27**

Fazit der Ausfärbungsversuche ist, dass interessante Farben mit Pyrazol 16 zu violett und mit 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat zu orange führen.

4. Mit 3-Methoxy-N-phenylmethansulfonamid **30**, 5. 3-Hydroxy-N-phenylmethansulfonamid **31** und 6. mit 3-Methansulfonamid-4-methoxyanilin **32** als Kuppler:

Ansatz: 10 mmol / 100 g Kuppler und Entwickler

Lösungsmittel: dest. Wasser mit NaOH versetzt

Oxidationsmittel: Ammoniumperoxodisulfat

pH-Wert: 9.90

Durchführung: Die Wollläppchen werden 30 Min. in eine 32 °C erwärmte Lösung aus Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel getaucht.

In Tabelle 14 werden die Farbergebnisse für die Kuppler **30** - **32** zusammen aufgelistet:

Tabelle 14: Ausfärbung der Kuppler 30 - 32

Kuppler	<u>30</u>		<u>31</u>		<u>32</u>	
	Farbe des Lämpchen	Farbe der Creme	Farbe des Lämpchen	Farbe der Creme	Farbe des Lämpchen	Farbe der Creme
pH-Wert	9,0-10,0		9,5-9,9		9,7-10,0	
Standard	champagner	hellgelb	mattblau	dunkelblau	lindengrün	grünblau
2,4,5,6-Tetraamino pyrimidinsulfat	gelbweiß	hellgelb	grau / violett	violett	natur	hellbeige
4-Hydroxy-2,5,6-triamino pyrimidinsulfat	purpurgrau	dunkelrotgrau	graumagenta	graurot	graurubin	rotviolett
4,5-Diamino- 1(2hydroxyethyl) pyrazol	goldblond	gelbbraun	braunorange	orangebraun	Cafe-au-lait	hellbeige
Oxamitol	lehmfarbig	gelb	braun	graubraun	lehmfarbig	gelbbeige
p-Toluylen diaminsulfat	dunkelbraun	dunkelbraun	lederbraun	dunkelbraun	graubraun	braun

Fazit: Für den Entwickler 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat werden mit dem Kuppler **31** mattblau auf den Wollläppchen und mit Kuppler **32** lindengrün erzielt. Neben den häufig erreichten Gelb- und Brauntönen sowohl in der Creme als auch auf den Wollläppchen, fällt für Kuppler 61 graUV / Visiolett mit 4-Hydroxy-2-5-6-triaminopyrimidinsulfat und graumagenta mit 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol als Entwickler auf den Wollläppchen auf. Die Farben sind jedoch im Vergleich zu der Farbe der Creme sehr schwach, was auf ein geringes Aufziehverhalten des Farbstoffes hindeutet.

7. Mit *N*-(5-amin-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid **33** als Kuppler:

Ansatz: 10 mmol / 100 g Kuppler und Entwickler

Lösungsmittel: dest. Wasser

Oxidationsmittel: Ammoniumperoxodisulfat

pH-Wert: 9.76

Durchführung: Die Wollläppchen werden 30 Min. in eine 32 °C erwärmte Lösung aus Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel getaucht.

Die Farbkarte zur Prüfung des Kupplers **33** wird in Tabelle 15 vorgestellt.

mit <i>N</i> -(5-amin-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid	Farbe der Wollläppchen	Farbe der Creme
ohne Entwickler	weiß	weiß
Oxyrot	gelbweiß	hellbeige
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat	graugrün	hellblau
4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat	weiß	türkisweiß
Oxamitol	grauorange	orangebeige
p-Toluylendiaminsulfat	schwarzblau	dunkelgrau
4,5-Diamino-1(2'-hydroxyethyl)pyrazol	magenta	dunkelviolett

Tabelle 15: Ausfärbung von Kuppler **33**

Fazit: Sowohl die Farbe der Creme als auch das Aufziehverhalten der Farbe auf die Wollläppchen lassen eine Farbpalette von grün, blau, magenta bis orange zu.

8. Mit *N*-(5-Amin-2-methoxy-phenyl)-methansulfonamid **34** als Kuppler:

Ansatz: 10 mmol / 100 g Kuppler und Entwickler

Lösungsmittel: dest. Wasser mit NaOH versetzt

Oxidationsmittel: Ammoniumperoxodisulfat

pH-Wert: 9.76

Durchführung: Die Wollläppchen werden 30 Min. in eine 32 °C erwärmte Lösung aus Kuppler, Entwickler und Oxidationsmittel getaucht.

Die Ergebnisse werden in folgender Tabelle vorgestellt:

mit N-(5-Amin-2-methoxy-phenyl)-methansulfonamid	Farbe der Wollläppchen	Farbe der Creme
ohne Entwickler	weiß	weiß
Oxyrot	braun	graubraun
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat	mattblau	dunkelblau
4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat	grau / violett	violett
Oxamitol	braunorange	orangebraun
p-Toluylendiaminsulfat	dunkelbraun	lederbraun
4,5-Diamino-1(2'-hydroxyethyl)pyrazol	graumagenta	graurot

Tabelle 16: Ausfärbung von Kuppler **34**

Fazit: Die Ergebnisse liefern eine ausreichende Farbpalette der Läppchen von orange, braun, magenta, blau und violett. Auch die Farbe der Creme stellt Farben von braun, rot, violett und blau dar.

9. Für das synthetisierte *N*-(5-Methansulfonylamino-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid **28** wird zu den gleichen Reaktionsbedingungen wie *N*-(5-Amin-2-methoxyphenyl)-methansulfonamid **34** eine Farbkarte erstellt:

mit <i>N</i> -(5-Methansulfonylamino-2-methylphenyl)-methansulfonamid	Farbe der Wollläppchen	Farbe der Creme
ohne Entwickler	weiß	weiß
Oxyrot	bronzegelb	gelbbraun
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat	hellorange	dunkelblau
4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidinsulfat	grau / violett	orange
Oxamitol	beigebraun	orangebraun
p-Toluylendiaminsulfat	gelbbraun	braun
4,5-Diamino-1(2'-hydroxyethyl)pyrazol	rotviolett	violett

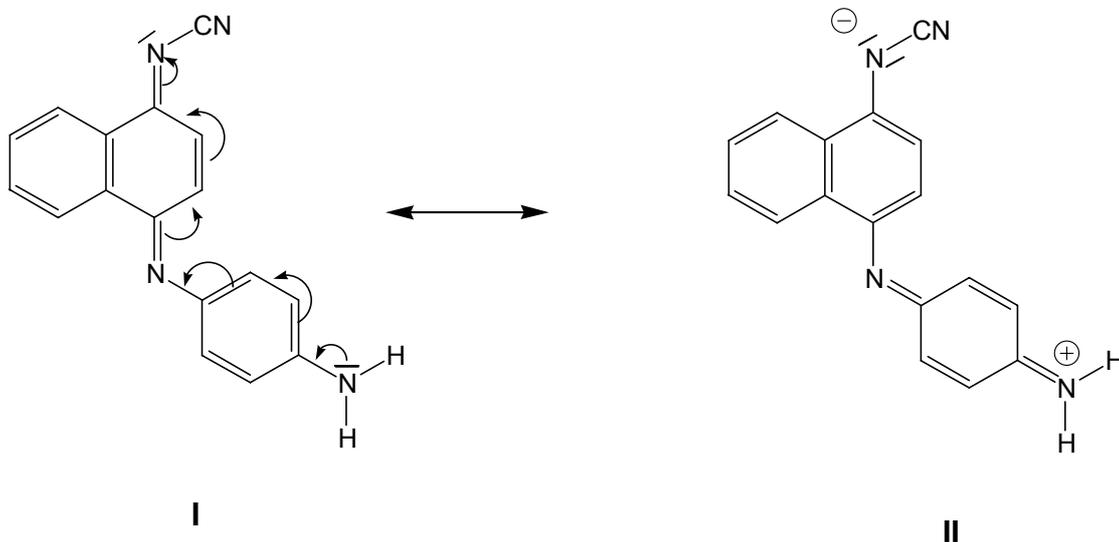
Tabelle 17: Ausfärbung von Kuppler **28**

Es ist deutlich zu sehen, dass der braune Farbton bei diesem Experiment überwiegt. Daher ist dieser Kuppler für die weitere Haarfärbungen von geringem Interesse.

3.4.3 UV / Vis-spektroskopische Messungen und Färbereigenschaften der Direktzieher

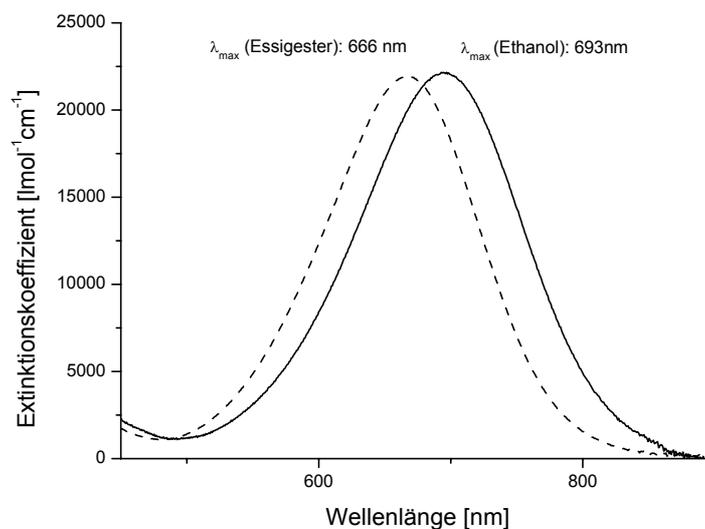
3.4.3.1 Direktzieher mit Cyanamiden als funktionelle Gruppe

4-(4-Dimethylamin-phenylimin)-4*H*-naphtalen-1-ylidencyanamid **38** zeigt positive Solvatochromie, d. h. die Absorptionsbande verschiebt sich bei Erhöhung der Lösungsmittelpolarität zu niedrigeren Energien (längeren Wellenlängen, bathochrom). Besonders große solvatochrome Effekte erhält man bei charge-transfer-Übergängen, wenn ein Elektron bei Lichtanregung von einem Elektronendonor auf einen Elektronenakzeptor im gleichen Molekül übergeht, wie es hier der Fall ist:



Die positive Solvatochromie legt nahe, dass der Grundzustand von **38** besser durch die Mesomere-Struktur I beschrieben wird, der angeregte Zustand besser durch Struktur II.

Die UV / Vis-spektroskopischen Messungen haben für das Farbstoffmolekül **38** in Essigester ein Absorptionsmaximum bei 666 nm ($\log \epsilon$: 4.34) ergeben. Wird die Polarität des Lösungsmittels z. B. mit Ethanol erhöht, so erhält man ein Absorptionsmaximum bei 693 nm ($\log \epsilon$: 4.35):

Abbildung 16: UV / Vis Spektrum von Verbindung **38**

Wird Farbstoff **38** in Ethanol gelöst und ein weißes Wollläppchen 30 Minuten bei $32 \text{ }^\circ\text{C}$ in diese Lösung getaucht, so beobachtet man eine blaugraue Färbung des Stoffes. Somit ist eine Übereinstimmung zwischen dem UV / Vis Spektrum und der Farbe des Wollläppchens zu beobachten.

Als weiteres Ausfärbungsergebnis wird der Direktzieher **41** in Ethanol gelöst und ein weißes Wollläppchen in diese Lösung für 30 Minuten bei $32 \text{ }^\circ\text{C}$ getaucht. Das Wollläppchen färbt sich grünweiß. Ein Vergleich mit nachstehendem UV / Vis Spektrum zeigt auch bei diesem Molekül die gute farbliche Übereinstimmung zwischen der Farbe des gefärbten Substrats und dem Farbstoff. Folglich lässt sich der Farbstoff – wenn auch nur schwach – auf Wolle aufziehen und könnte deshalb für die Haarfärbung interessant werden.

Die UV / Vis-spektroskopischen Messungen der neu synthetisierten Farbstoffe in Chloroform werden in nachstehender Abbildung aufgeführt:

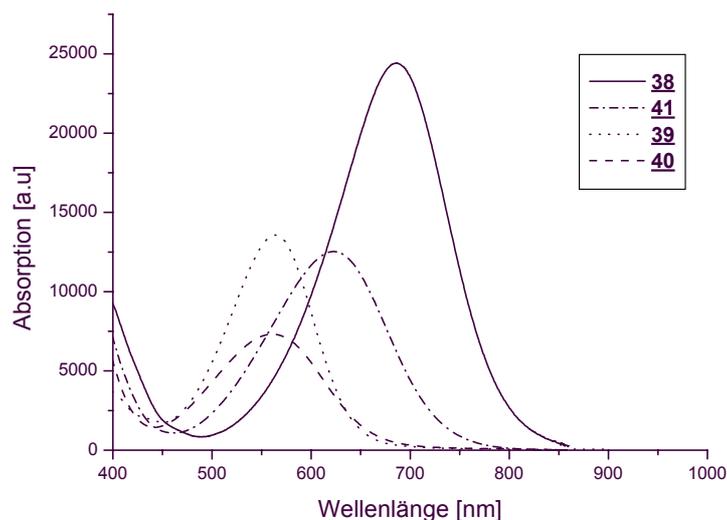


Abbildung 17: UV / Vis Spektrum der Verbindungen **38** – **41** in CHCl_3
 Für **38**: $c: 5.87 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $d: 0.1$ cm Küvette
 Für **41**: $c: 5.21 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d: 0.1$ cm Küvette
 Für **39**: $c: 3.63 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d: 0.1$ cm Küvette
 Für **40**: $c: 8.12 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d: 0.1$ cm Küvette

Weitere Messungen in unterschiedlichen polaren Lösungsmitteln haben die positiven solvatochromen Eigenschaften dieser Farbstoffmoleküle bestätigt. Zu sehen sind sie in Abbildung 18, in dem die Wellenzahl gegen die E_T^N -Werte aufgetragen sind. Die E_T^N -Werte leiten sich aus den früheren E_T -Werten der Polarität mit der Einheit kcal/mol ab und lassen sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{Lösungsmittel}) - E_T(\text{Tetramethylsilan})}{E_T(\text{Wasser}) - E_T(\text{Tetramethylsilan})} = \frac{E_T(\text{Lösungsmittel}) - 30.7}{32.4}$$

Die E_T^N -Werte können Werte zwischen Null und Eins annehmen. Dabei steht der Wert Null für Tetramethylsilan, welches das am wenigsten polare Lösungsmittel in der Skala darstellt. Im Gegenteil dazu hat Wasser mit dem zugeordneten Wert Eins die höchste Lösungsmittelpolarität:

E_T^N -Werte	Lösungsmittel
0.259	Chloroform
0.309	Methylenchlorid
0.460	Acetonitril
0.654	Ethanol

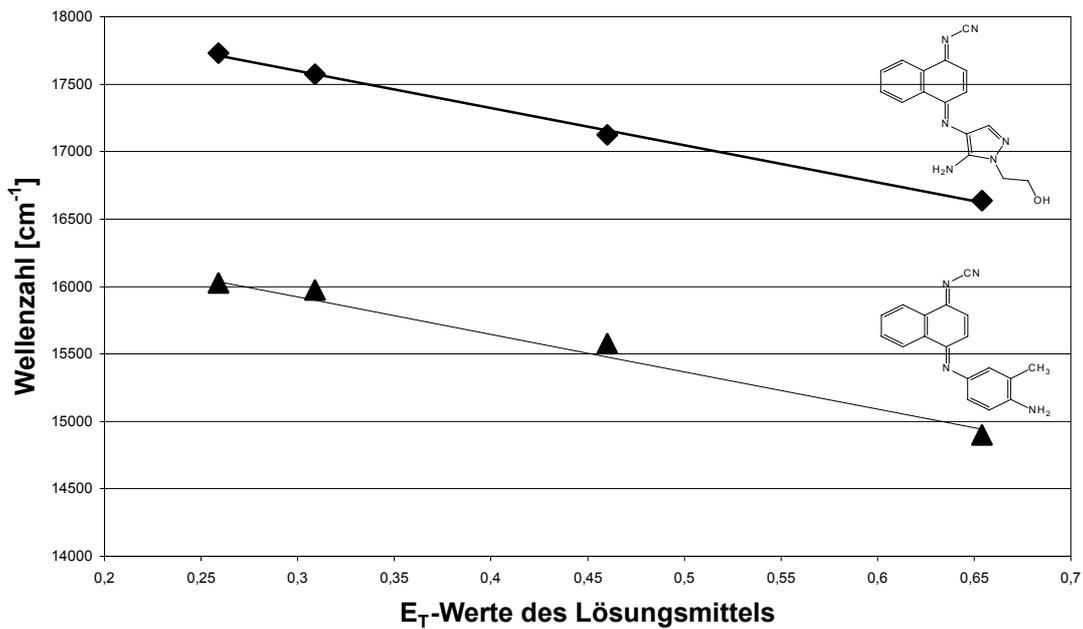


Abbildung 18: Auftragung der Wellenzahl des längstwelligen Absorptionsmaximums gegen E_T -Werte des Lösungsmittels für **39** und **41**

Die Absorptionsmaxima der Farbstoffe verschieben sich durch Erhöhung der Lösungsmittelpolarität zu niedrigen Wellenzahlen. Das deutet darauf hin, dass die Polarität des Grundzustandes des Farbstoffmoleküls niedriger als die Polarität des angeregten Zustandes ist. Dadurch wird bei Erhöhung der Lösungsmittelpolarität der angeregte Zustand besser stabilisiert. Die positive Solvatochromie wird bei allen synthetisierten Farbstoffen beobachtet und lässt sich mit der Stabilisierung des angeregten Zustandes durch die Polarität des Lösungsmittels erklären.

3.4.3.2 Direktzieher mit Methylsulfonylamiden als funktionelle Gruppe

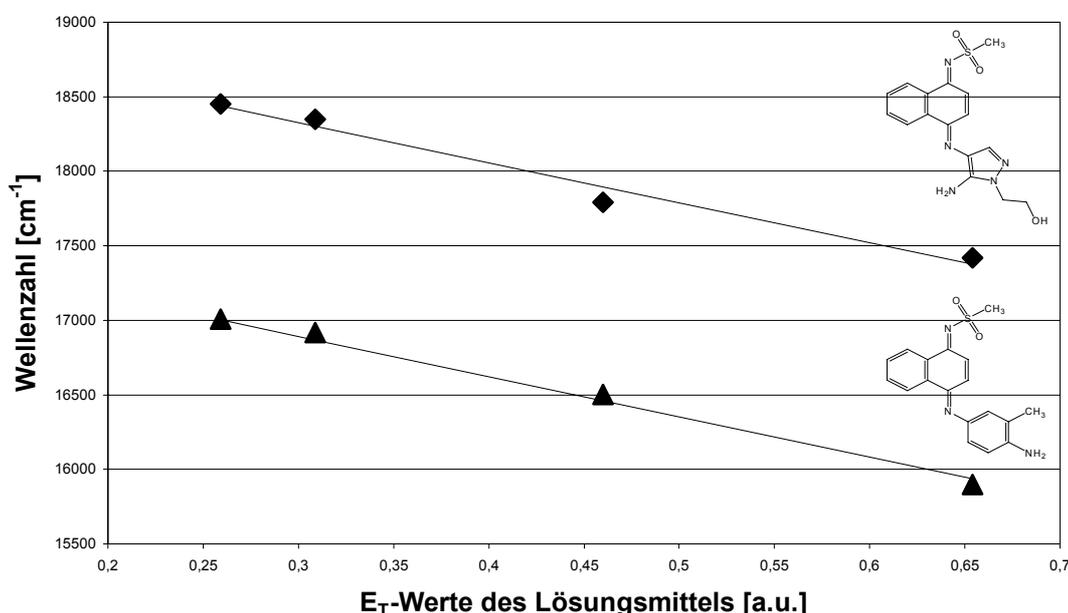
Mit Farbstoff **50** werden sowohl Wollläppchen als auch Haartressen gefärbt. Die Reaktionsbedingungen liegen bei 32 °C Badtemperatur und 30 Minuten Eintauchzeit. Der Direktzieher wird zu einem Prozent in Ethanol gelöst. Es ergibt sich sowohl für die Haarsträhnen als auch für das Wollläppchen mattila; die Farbe der Creme ist dunkelviolet. Vorpenetration, wie sie in Tabelle 11 bereits vorgestellt wurde, trägt dazu bei, dass die Farbe besser auf das Wollläppchen aufzieht und ein intensiver Blauton erzielt wird.

Die UV / Vis-spektroskopischen Daten werden in folgender Tabelle vorgestellt:

Farbstoffmolekül	λ_{\max} CHCl ₃ (log ϵ)	λ_{\max} Ethanol (log ϵ)
49	644 nm (3.52)	655 nm (4.26)
50	588 nm (4.00)	646 nm (3.85)
51	542 nm (4.07)	574 nm (4.28)

Tabelle 18: UV / VIS-spektroskopische Daten für die Substanzen **49-51**

Alle drei Verbindungen zeigen Bathochromie bei Änderung des Lösungsmittels von Chloroform zu Ethanol. Also wird die Wellenzahl der Anregung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels kleiner. Exemplarisch werden die Werte für **50** und **51** dargestellt:

Abbildung 19: Auftragung der Wellenzahl gegen die E_T -Werte des Lösungsmittels für **50** und **51**

Die UV / Vis-spektroskopischen Messungen für Farbstoff **57** zeigen, dass dieser nicht besonders stabil ist. Wird der Feststoff sofort in Chloroform vermessen, so erhält man eine blaue Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei 618 nm. Wird die selbe Lösung zwei Stunden später erneut vermessen, so verschiebt sich das Absorptionsmaximum hypsochrom nach 482 nm. Auch in Ethanol ist eine hypsochrome Verschiebung von 624 nm zu 473 nm zu beobachten. Daraus wird geschlossen, dass der Farbstoff in Lösungen nicht besonders stabil ist. Die große Instabilität des Moleküls wird unter anderem

auch durch massenspektroskopische Untersuchungen bestätigt siehe Kapitel 5.2) Aufgrund dieser Tatsache und den anfallenden Nebenprodukten während des Zerfalls findet das Molekül keine weitere Anwendung in Bereichen der Haarfärbung. In Abbildung 20 wird der spektroskopische Verlauf von Molekül **57** – gemessen einmal sofort nach der Synthese und nach ca. zwei Stunden – dargestellt:

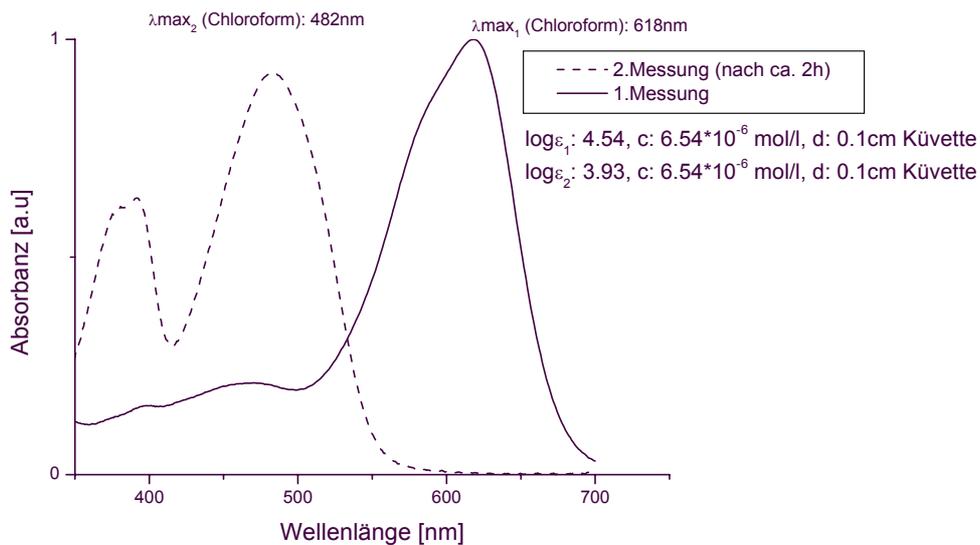


Abbildung 20: UV / Vis Spektrum von Substanz **57**

Weitere Direktzieher mit **57** als Kuppler konnten nicht synthetisiert werden. Dies kann mit dem erhöhten sterischen Anspruch in den Entwicklern zusammenhängen aber auch mit dem schnellen Zerfall des Kupplers.

Die UV / Vis-spektroskopische Betrachtung für Farbstoff **54** zeigt folgende Abbildung:

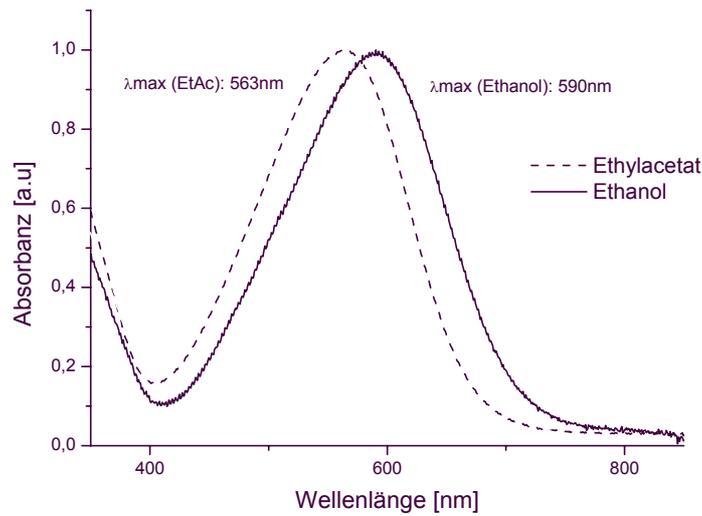
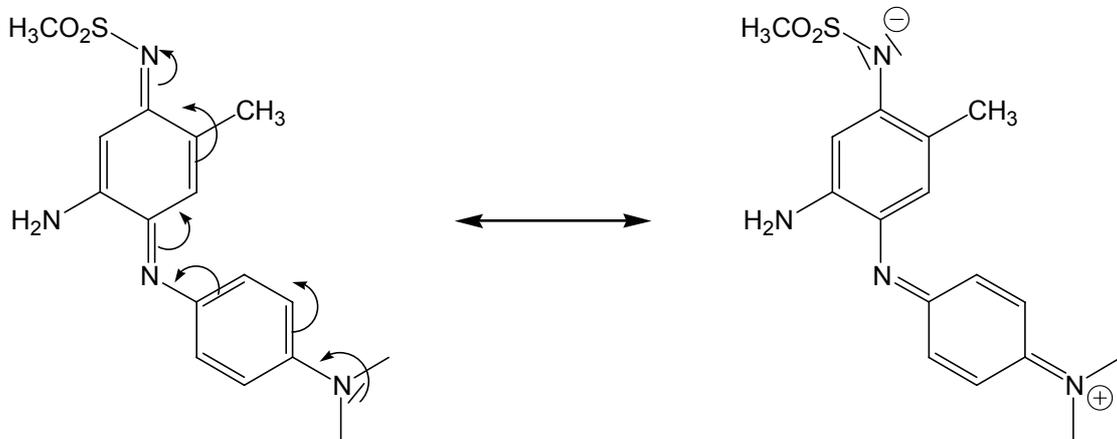


Abbildung 21: UV / Vis Spektrum von Substanz **54**
 In Ethylacetat: $\log \epsilon$: 4.04, c : $2.08 \cdot 10^{-4}$ mol/l, d : 0.1cm Küvette
 In Ethanol: $\log \epsilon$: 4.12, c : $1.04 \cdot 10^{-4}$ mol/l, d : 0.1cm Küvette

Auch hier ist die Annahme, dass die Polarität des angeregten Zustandes größer als die des Grundzustandes ist, weshalb sich die Absorptionsmaxima von Ethylacetat zu Ethanol bathochrom verschieben:



Die UV / Vis-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen auch die positive Solvatochromie für Farbstoff **55**. Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 26 cm^{-1} wird erhalten, wenn das Lösungsmittel von Chloroform [λ_{max} : 536 nm ($\log \epsilon$: 3.70)] zu Ethanol [λ_{max} : 646 nm ($\log \epsilon$: 3.85)] variiert wird:

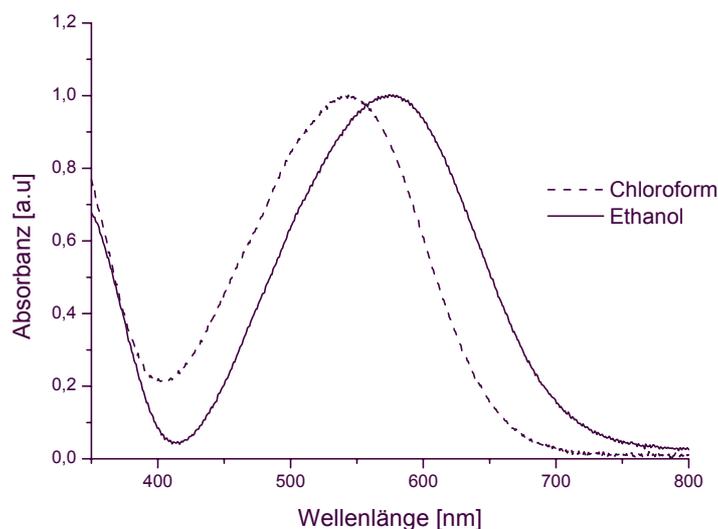


Abbildung 22: UV / Vis Spektrum von Substanz **55**
 in Chloroform: c: $2.80 \cdot 10^{-4}$ mol/l, d: 0.1cm Küvette
 in Ethanol: c: $3.65 \cdot 10^{-4}$ mol/l, d: 0.1cm Küvette

Um das Aufziehverhalten des Direktziehers zu untersuchen, wird der Farbstoff zu einem Prozent in Ethanol gelöst und jeweils eine Haarsträhne und ein Wollläppchen 30 Minuten bei 32 °C eingetaucht. Dabei wird beobachtet, dass der Farbstoff minimal in die Haarsträhne eingezogen ist und somit fast keine Veränderung optisch zu sehen ist. Auch durch Zugabe eines Oxidationsmittels ändert sich nichts an dem Aufziehverhalten in die Haarsträhne. Im Gegensatz dazu färbt der Farbstoff **55** das Wollläppchen blaugrau und die Farbe der Creme ist dunkelblau. Versetzt man die Ausgangslösung zusätzlich mit Ammoniumperoxodisulfat so wird das Wollläppchen grauorange und die Farbe der Creme ändert sich zu dunkelrot.

Die Reaktion von *N*-(5-amin-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid **54** mit Pyrazol 16 führt zu einem Farbstoff **56**, das ein Absorptionsmaximum in Ethanol von 516 nm ($\log \epsilon$: 4.52) und in Ethylacetat bei 500 nm ($\log \epsilon$: 4.30) hat. Auch dieser Farbstoff zeigt somit positive Solvatochromie.

Das folgende UV / Vis-Spektrum zeigt deutlich die Verschiebung zu höheren Wellenlängen durch Erhöhung der Lösungsmittelpolarität:

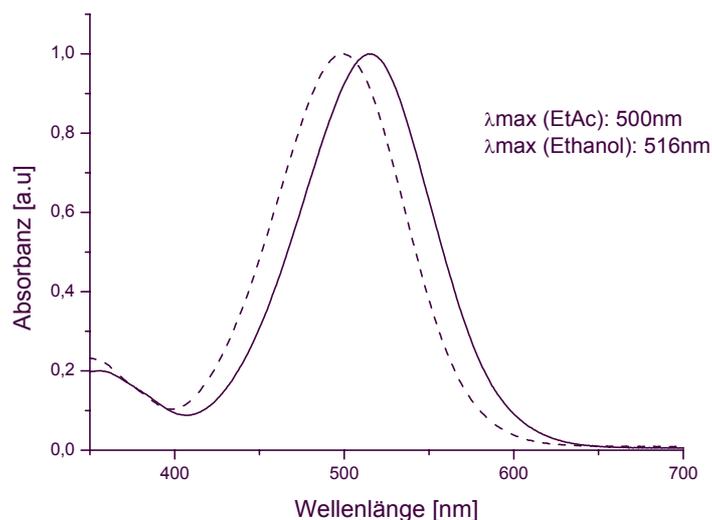
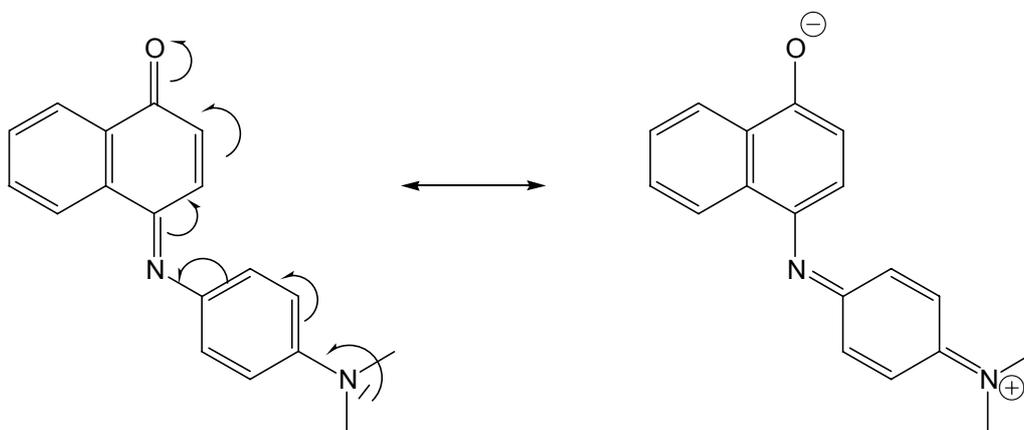


Abbildung 23: UV / Vis Spektrum von Substanz **56**
 in Ethylacetat: $c: 2.84 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d: 0.1$ cm Küvette
 in Ethanol: $c: 1.90 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $d: 0.1$ cm Küvette

3.4.3.3 Farbstoffe mit 1-Naphtol und Phenol als Kupplungsreagenz

Für das bekannte Naphtolblau **66** können verschiedene mesomere Grenzstrukturen formuliert werden, wobei auch hier wieder der angeregte Zustand in polaren Lösungsmitteln besser stabilisiert werden kann:



Bei der Betrachtung des UV / Vis Spektrums von Farbstoff **66** in Ethylacetat liegt das Absorptionsmaximum bei 564 nm ($\log \epsilon: 4.02$), in Chloroform findet sich das Maximum bei 582 nm ($\log \epsilon: 4.0$) und bei weiterer Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels durch Ethanol liegt das Absorptionsmaximum bei 590 nm ($\log \epsilon: 3.9$)^[63]

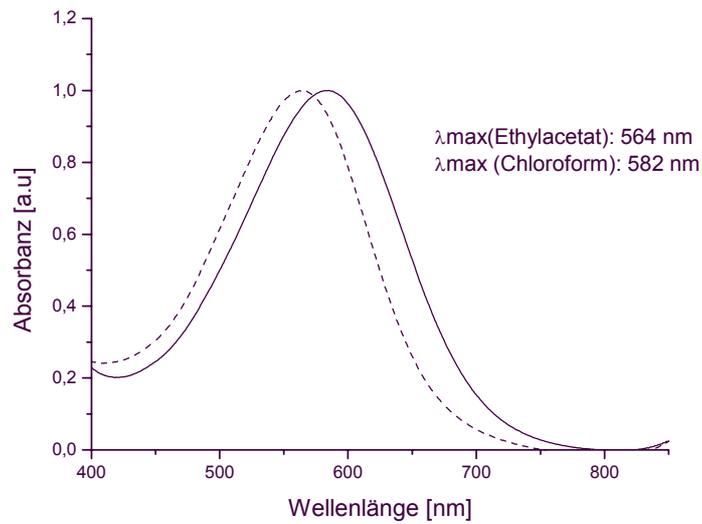


Abbildung 24: UV / Vis Spektrum von Substanz **66** mit Ethylacetat und Chloroform
 in Ethylacetat: c: $1.03 \cdot 10^{-3}$ mol/l, d: 0.1cm Küvette
 in Chloroform: c: $8.26 \cdot 10^{-4}$ mol/l, d: 0.1cm Küvette

Im folgenden werden für die Farbstoffe **67** und **68** die Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln vorgestellt:

Produkt	Chloroform (E_T^N -Wert: 0.259)	Acetonitril (E_T^N -Wert: 0.460)	Ethanol (E_T^N -Wert: 0.654)
67	526 nm log ϵ : 3.7	539 nm log ϵ : 3.65	541 nm log ϵ : 3.60
68	491 nm log ϵ : 4.26	500 nm log ϵ : 4.20	513 nm log ϵ : 4.17

Tabelle 19: Übersicht der Absorptionswerte von Substanz **67** und **68**

Die UV / Vis-spektroskopischen Untersuchungen für Farbstoff **65** zeigen ebenfalls positive Solvatochromie:

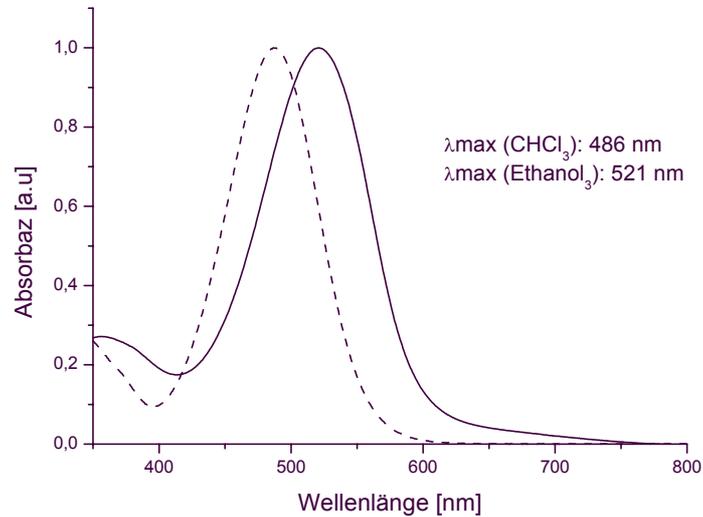


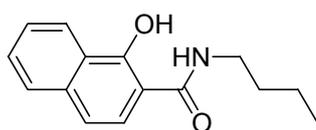
Abbildung 25: UV / Vis Spektrum von Substanz **65**
in Ethylacetat: $\log \epsilon: 4.26$, $c: 2.67 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $d: 0.1 \text{ cm}$ Küvette
in Ethanol: $\log \epsilon: 4.55$, $c: 1.85 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $d: 0.1 \text{ cm}$ Küvette

Das Absorptionsmaximum verschiebt sich von 486 nm ($\log \epsilon: 4.26$) in Chloroform nach 521 nm ($\log \epsilon: 4.55$) in Ethanol. Damit lässt sich auch hier abschließend feststellen, dass durch Erhöhung der Lösungsmittelpolarität der angeregte Zustand des Moleküls besser stabilisiert wird als der Grundzustand.

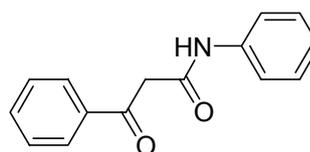
3.5 Die Redoxpotentiale der Entwickler

3.5.1 Vorhersage von Redoxpotentialen aus den Absorptionsmaxima der Farbstoffe

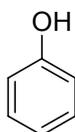
Für die experimentelle Bestimmung der Redoxpotentiale wird im folgenden ein Alternativweg gezeigt, um Erwartungswerte für Redoxpotentiale vorherzusagen. Holleck und Schindler^[64] zeigten in ihren Arbeiten über substituierte Nitrosobenzole, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Reduktionspotential und dem Absorptionsmaximum der Farbstoffderivate existiert. Hünig und Richters^[65] führten später den Zusammenhang zwischen dem Halbstufenoxidationspotential und den Absorptionsmaxima der Farbstoffe ein, die sich von *p*-Phenylendiaminen und *o*-Kresolderivaten ableiten ließen. In Arbeiten von Bent et al.^[66] wurden ebenfalls substituierte *p*-Phenylendiamine und ihre Farbstoffderivate auf die Theorie von Holleck und Schindler hin untersucht. Von den zahlreichen Kupplungsreaktionen, die Bent et al. durchgeführt haben, werden nun vier Kuppler besonders hervorgehoben, da sie für die Herleitung der Redoxpotentiale der in dieser Arbeit dargestellten Entwickler von besonderem Interesse sind:



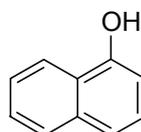
I



II

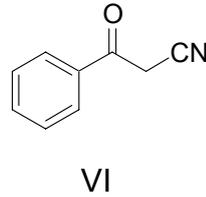
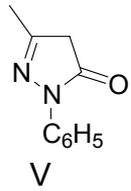


III

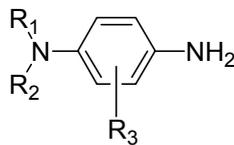


IV

Weitere von Bent et al. synthetisierte Kuppler sind:



Diese sechs Moleküle wurden mit zahlreichen 4-Amino-*N,N*-dialkyl-anilinderivaten^[67] gekuppelt:



Durch Messungen der Halbstufenpotentiale der Entwickler und UV / VIS-spektroskopische Untersuchungen der Farbstoffe hat Bent et al. einen linearen Zusammenhang für seine synthetisierten Farbstoffe finden können. Sie werden für die Kuppler I und II im speziellen vorgestellt:

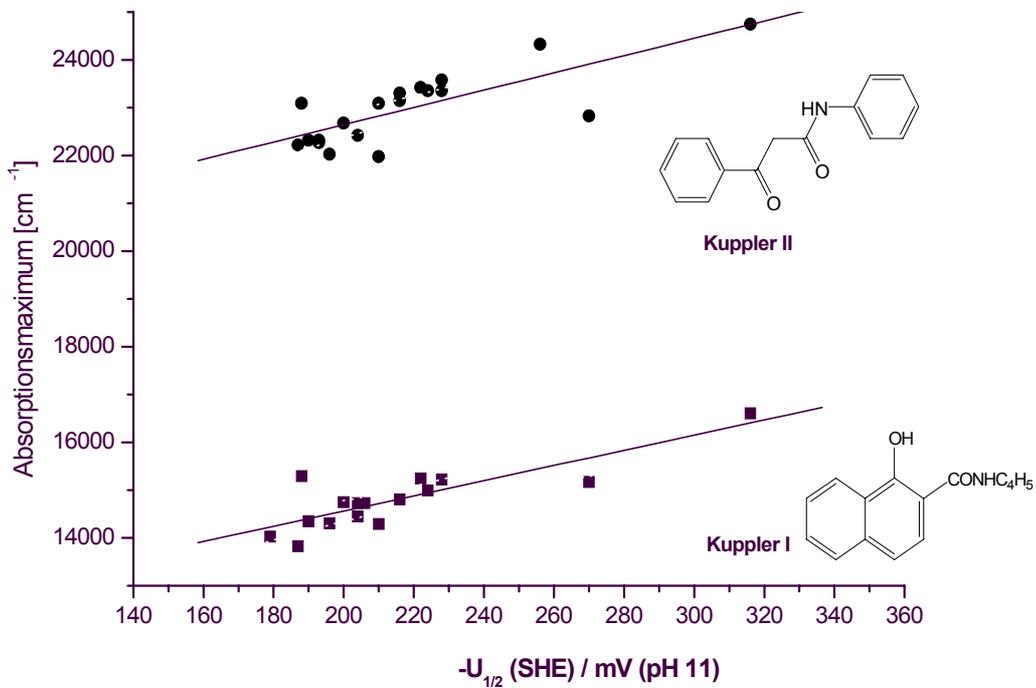


Abbildung 26: Auftragung des Absorptionsmaximums der Farbstoffe gegen das Redoxpotential der beteiligten Entwickler für zwei Kuppler, gemessen in Methanol

Die parallele Verschiebung der Geraden zeigt, dass die verschiedenen Entwickler nur einen additiven Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums der Farbstoffe haben. Die weitere Darstellung von Kuppler III und IV bestätigt diese Aussage, wie es in der folgenden Darstellung zu sehen ist:

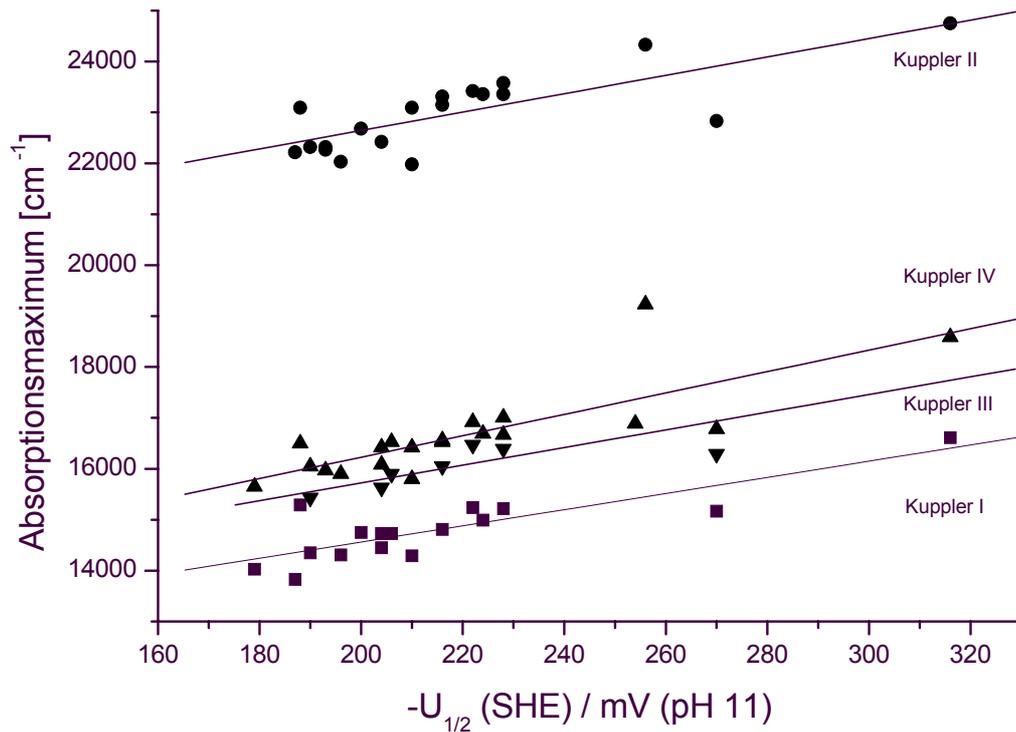
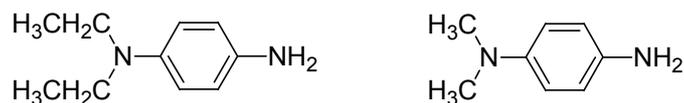


Abbildung 27: Auftragung des Absorptionsmaximums gegen das Redoxpotential für verschiedene Kuppler

Um nun Informationen über die Akzeptorstärke der Kuppler zu erhalten, wird der Weg über die Absorptionsmaxima der Farbstoffe für jeweils folgenden Donorteil (Entwickler) gewählt:



Da ein Teil der in dieser Arbeit neu synthetisierten Farbstoffe ebenfalls zu der Gruppe der 4-Amino-N,N-Dimethylanilinderivaten gehört, erhöht sich der Datenbereich für Abbildung 28:

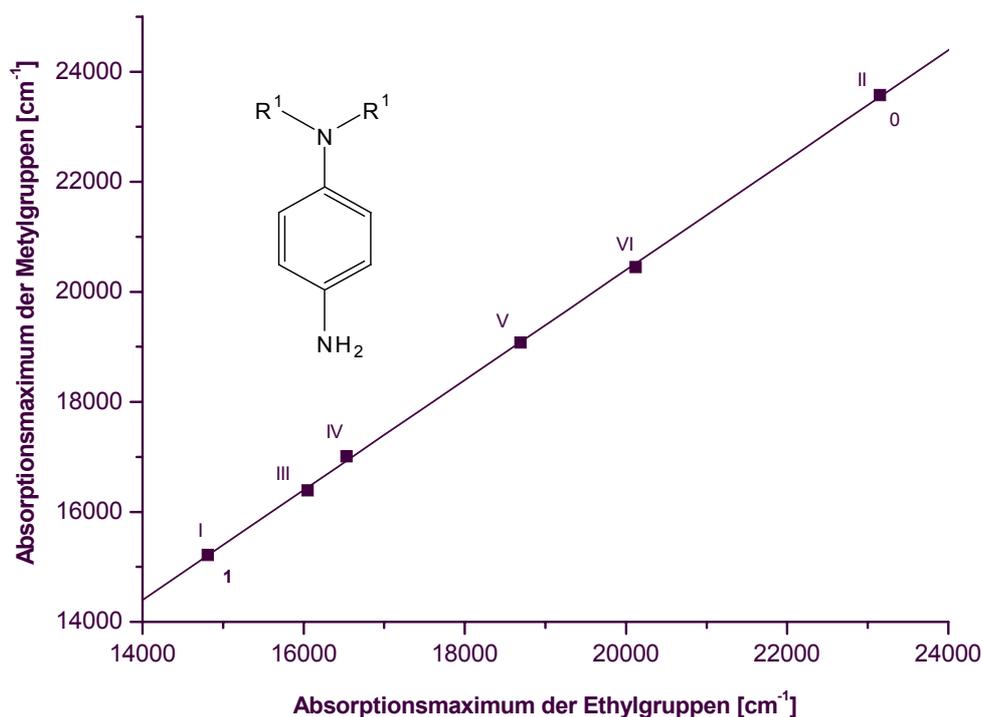
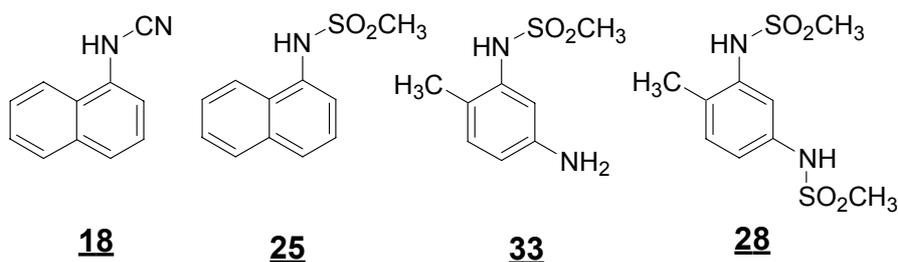


Abbildung 28: Auftragung der Absorptionsmaxima der Farbstoffe mit unterschiedlichen Kupplern der Methylgruppen (R^1) gegen die der Ethylgruppen (R^1), gemessen in Methanol

Auf der Ordinate werden die Absorptionsmaxima mit den Entwicklern $R^1 =$ Methylgruppe, auf der Abzisse die mit $R^1 =$ Ethylgruppe aufgetragen.

In Abbildung 29 werden zusätzlich die Daten für die folgenden Kuppler eingebunden:



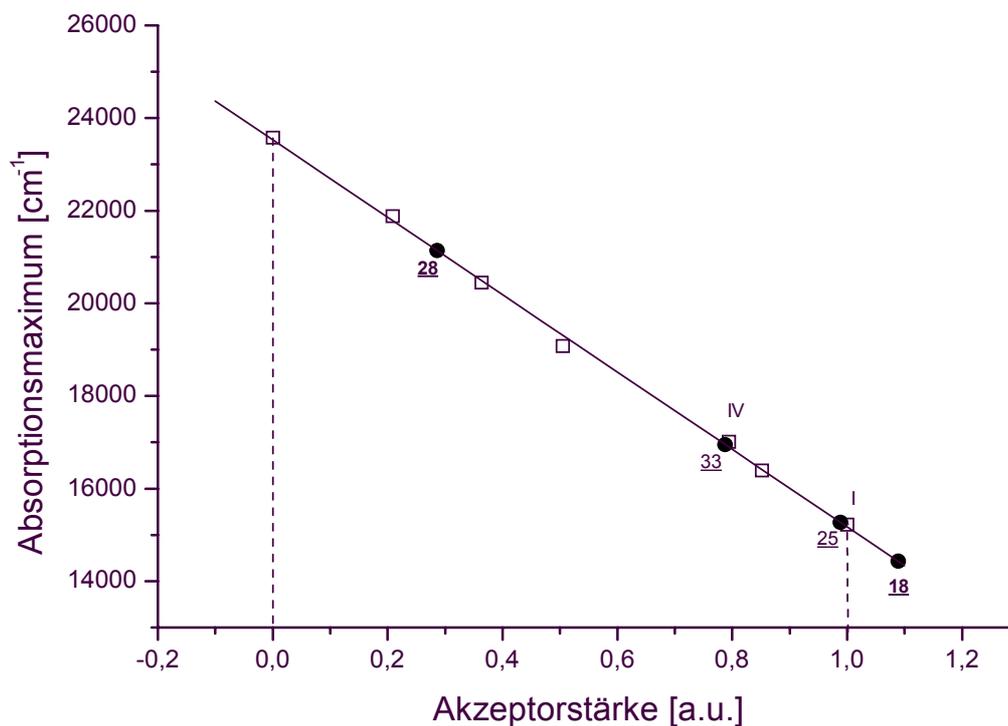


Abbildung 29: Einordnung der Akzeptorstärke der Kuppler

Dabei bekommt der Akzeptor (Kuppler) III eine Akzeptorstärke von Eins zugeordnet und der Akzeptor (Kuppler) II von Null. Alle viereckig gekennzeichneten Datenpunkte sind aus der Arbeit von Bent et al. entnommen. Die zusätzlichen runden Datenpunkte sind aus dem Forschungsprojekt dieser Arbeit entnommen. Auffallend ist, dass 1-Naphthylcyanamid (Kuppler **18**) eine höhere Akzeptorstärke hat als die von Bent et al. verwendeten Kuppler. Weiterhin ist zu beobachten, dass sowohl Kuppler **33** und IV als auch Kuppler **25** und I auf der Geraden zusammen fallen. Dies bedeutet, dass die Akzeptorstärke von I gleich dem von **25** ist und dass IV gleich der von **33** ist. Somit ist also ein direkter Vergleich zwischen den jeweiligen Akzeptoren und deren Farbstoffderivaten möglich. Am Beispiel der Donor-Akzeptor-Farbstoffe von **25** und I soll gezeigt werden, wie die Redoxpotentiale für die Donoren von *N,N*-Dimethyl-*p*-aminoanilin **17**, *p*TD **12** und Pyrazol **16** hergeleitet werden können.

Dazu wird erneut Abbildung 26 betrachtet und zwar die Gerade, die zum Naphtamidfarbstoffderivat (Kuppler I) gehört. Ein Vergleich der 1-Naphtylsulfonamidfarbstoffe mit Naphtamidfarbstoffderivaten (Kuppler I) ist aufgrund der gleichen Akzeptorstärke (siehe Abbildung 29) zulässig. Die Absorptionsmaxima dieser Farbstoffderivate in Ethanol betragen für

- 49** mit *N,N*-Dimethyl-*p*-aminoanilin als Entwickler: 15270 cm^{-1}
- 50** mit pTD als Entwickler: 15480 cm^{-1}
- 51** mit Pyrazol 16 als Entwickler: 17421 cm^{-1}

Schneidet man die Gerade in Abbildung 26 z.B. bei 15270 cm^{-1} für den Anilinwert und fällt das Lot auf die Abzisse, so erhält man ein Redoxpotential von -244 mV für Anilin. Wird das Lot bei 15480 cm^{-1} auf der Geraden für pTD gefällt, so erhält man einen Wert von -258 mV . Das Redoxpotential für Pyrazol **16** beträgt somit -380 mV .

Die auf diesem Weg hergeleiteten Redoxpotentiale für die Donoren werden in Abbildung 30 gegen das Absorptionsmaximum der zugehörigen Farbstoffderivate aufgetragen:

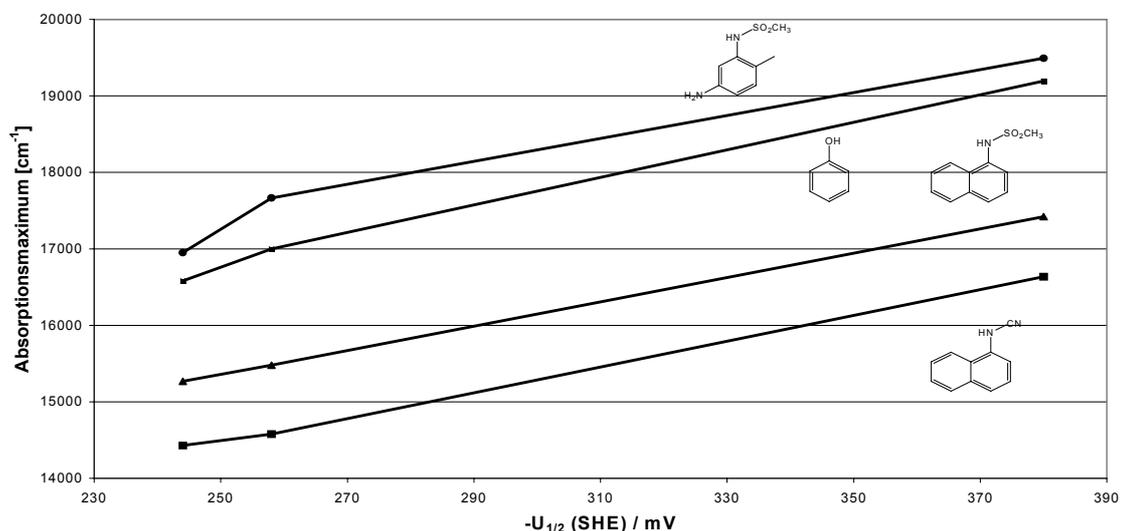


Abbildung 30: Auftragung der Absorptionsmaxima der Farbstoffderivate (gemessen in Ethanol) gegen das Redoxpotential für verschiedene Kuppler

Auch in dieser Abbildung ist eine Verschiebung der Geraden parallel zueinander zu beobachten, d.h die Kuppler haben auch hier nur einen additiven Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums der Farbstoffe.

3.5.2 Experimentelle Bestimmung der Redoxpotentiale und der Vergleich mit abgeleiteten Werten

Die experimentelle Bestimmung der Redoxpotentiale wurde im Institut für Physikalische Chemie der Heinrich-Heine-Universität von Herrn Dipl.-Chem. Christian Stromberg vorgenommen. Für die elektrochemischen Messungen wurde ein Schramm P2 Potentiostat (Eigenentwicklung AGEF Düsseldorf) benutzt. Die Spannung wurde über einen Dreiecksgenerator an der Messelektrode über den Potentiostaten eingestellt. Die Parameter für einen einstellbaren Spannungsbereich liegen im Bereich von ± 10 V, einen maximalen Ausgangsstrom von 1 A und einer Anstiegszeit von $> 10^6$ V/s. Des weiteren wurde für die Erfassung der Ströme ein HIDYN Strommeßsystem verwendet. Die formalen Messwiderstände liegen hier im Bereich von 5Ω und $30,5 \text{ G}\Omega$. Bei Bedarf können externe und interne Filterschaltkreise zugeschaltet werden. Als Bezugslektrode diente eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5\text{M}$ H_2SO_4 -Elektrode ($U_0 = 0.680$ V (SHE)), die Messelektrode war ein Au-Draht. Die folgenden Messungen wurden mit einem Vorschub von $10 \text{ mV}/\text{sec}$. durchgeführt. Dabei wurden in einer 0.5 M Schwefelsäurelösung jeweils 10 mM der Entwicklersubstanz vermessen.

Die Cyclovoltamogramme von 0 bis 1 V sind in Abbildung 31 dargestellt:

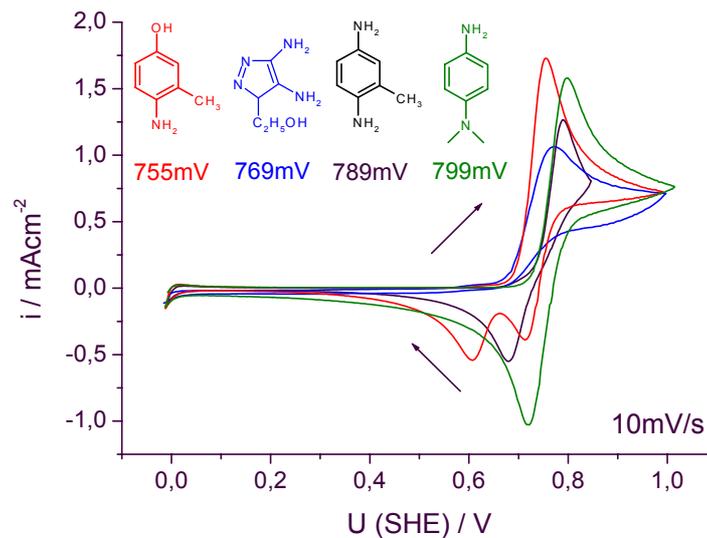


Abbildung 31: Cyclovoltamogramme der Entwickler (11, 12, 16, 17)

Es wurden für *N,N*-Dimethyl-*p*-aminoanilindihydrochlorid **17** ein Oxidationspotential von 799 mV ($U_{1/2}$: 763 mV) bestimmt, für *p*-Toluylendiaminsulfat **12** 789 mV ($U_{1/2}$: 753 mV), für Oxyrot **11** 755 mV ($U_{1/2}$: 719 mV) und für Pyrazol **16** 769 mV ($U_{1/2}$: 733 mV). Je größer das Redoxpotential ist, desto schwieriger ist die Oxidierbarkeit der Moleküle.

Ein direkter Vergleich mit den in dieser Arbeit hergeleiteten Halbstufenpotentialen ist aufgrund der unterschiedlichen Messverfahren nicht möglich. So wurden die Werte von Bent et al.^[68, 69] mit einem Vorschub von 20 - 40 mV/Min. und einer Quecksilberelektrode als Messelektrode (Platinelektrode als Bezugselektrode) in 0.05 M Phospatpuffer bei einem pH von 11 gemessen^[68]. Dennoch kann ein relativer Vergleich gezogen werden, der vorab die gute Übereinstimmung der hergeleiteten Werte mit den experimentell bestimmten Werten liefert.

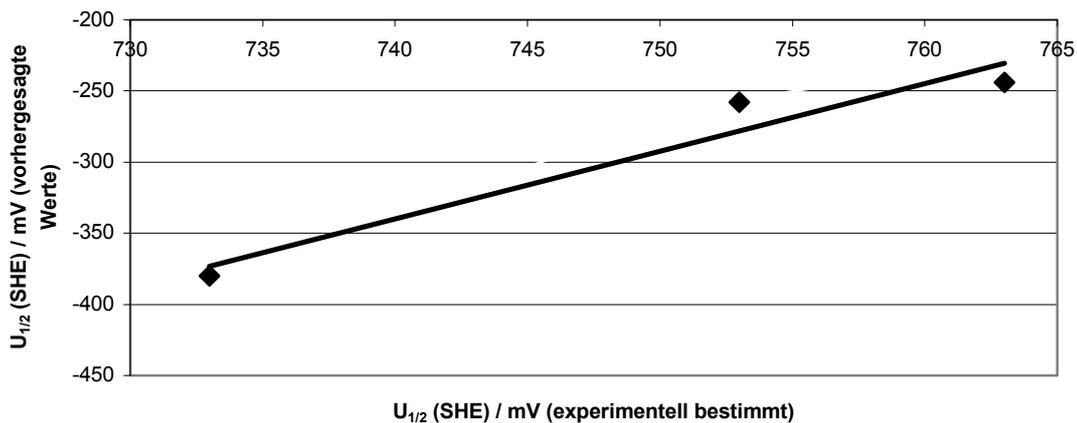


Abbildung 32: Vergleich der vorhergesagten und experimentell bestimmten Potentiale der Entwickler

Abbildung 32 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen den vorhergesagten und experimentell bestimmten Oxidationspotentialen. Damit lässt sich die Schlussfolgerung aufstellen, dass bei gegebenem Absorptionsmaximum des Donor-Akzeptor-Systems eines Farbstoffes, eine Zuordnung der Redoxpotentiale für die Entwickler möglich ist. Wie bereits erwähnt, ist auch eine umgekehrte Folgerung möglich: Auch können Absorptionsmaxima für Donor-Akzeptor-Farbstoffe hergeleitet werden, wenn die Redoxpotentiale der Entwickler bekannt sind. Auf diesem Wege lassen sich für die Zukunft ohne großen Apparatenaufwand Redoxpotentiale herleiten.

4 Zusammenfassung

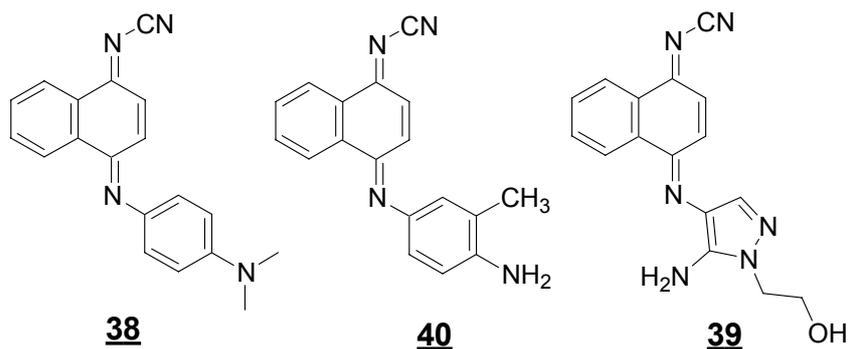
Im Rahmen dieser Dissertationsarbeit wurden zwei Hauptziele erfolgreich verfolgt:

1. Synthese von
 - a) neuen Kupplern für Oxidationshaarfarben
 - b) neuartigen Haarfarbstoffen.
2. Prüfung von Farbe-Struktur-Zusammenhängen.

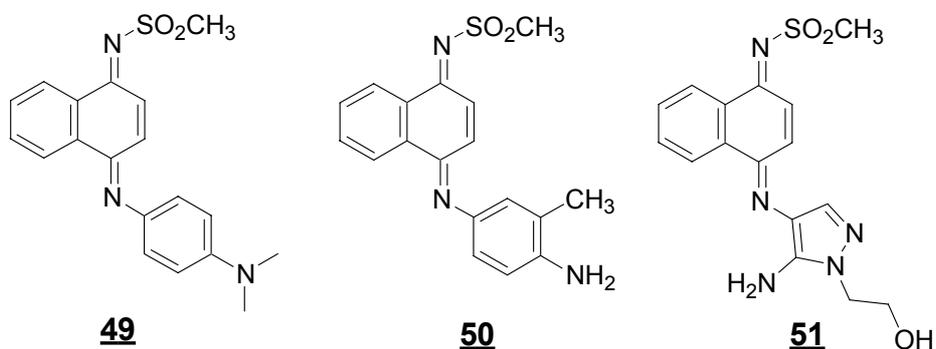
Zahlreiche Kuppler konnten erfolgreich synthetisiert werden. Ausgehend von den bereits bekannten Napthylderivaten 1-Napthylcyanamid, 1-Napthylmethansulfonamid und 1-Naphtol, ist es erfolgreich gelungen, insgesamt weitere 15 Phenylkuppler darzustellen, die sich wie folgt aufteilen lassen:

- ein Phenylmalodinitril
- fünf Cyanamidderivate
- neun Sulfonamidderivate.

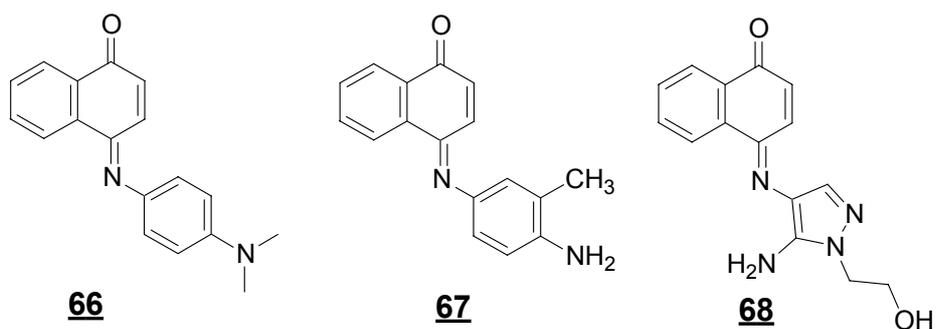
Ausgangspunkt für die Synthese dieser Kuppler war eine Veröffentlichung von Kubo et al., dem mit 1-Napthylcyanamiden und aromatischen Aminen eine Reaktion zum entsprechenden Kondensationsprodukt gelang. Im Vordergrund stand die Verwendung solcher Moleküle im NIR-Bereich und in der optischen Datenspeicherung. Da noch keine Berichte in der Haarfärbung vorlagen, wurden Ausfärbungsergebnisse mit Napthylcyanamiden durchgeführt, die zu interessanten Farben geführt haben. Die Synthese zu den Direktziehern wurde mit den von Henkel zur Verfügung gestellten Entwicklern formuliert. Auf diese Weise konnten folgende drei Kondensationsprodukte **38**, **39**, **40** erhalten werden, mit denen Ausfärbungen auf den Haaren durchgeführt wurden:



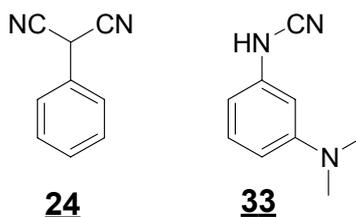
Aufgrund ihrer Instabilität und ihrer Polymerisationsneigung bot sich an, anstelle von Cyanamiden die 1-Naphthylsulfonamide als stabilere Kuppler zu verwenden. Die Erstellung einer Farbkarte mit Wollläppchen führte auch hier besonders in der Creme zu einer reichen Farbenpalette. Allerdings ist das Aufziehverhalten auf Wolle nicht besonders gut, so dass ein weiterer Versuch mit den Direktziehern im Anschluss folgte. Mit den bereits erwähnten Entwicklern wurden drei neue Farbstoffmoleküle synthetisiert, die ein besseres Aufziehverhalten auf der Wolle gezeigt haben.



Drei weitere Kondensationsprodukte **66**, **67**, **68** mit intensiven Farben von blau und rot wurden mit 1-Naphtol erhalten:



Die Ausfärbungsexperimente haben für Phenylmalodinitril **24** gezeigt, dass überwiegend gelbe Farbnuancen erreicht wurden. Da Phenylmalodinitril nicht die Eigenschaft besitzt über eine breitere gefächerte Farbpalette zu reagieren, wird er als Kuppler nicht weiter verfolgt. Im Gegensatz dazu verfügen die Phenylcyanamidderivate als Oxidationsfarbstoffe über eine reiche Farbenvielfalt.



Besonders hervorgehoben soll in diesem Abschnitt das *N,N*-Dimethyl-*m*-phenyldiaminonitril **33**: Die Farbnuancen unterscheiden sich durch Änderung des pH-Wertes sowohl auf den verwendeten Wollläppchen als auch in der Farbe der Creme:

- Farbe der Wollläppchen:

pH 6- 9.5: blaßgelb, hellrot, braunorange, violettbraun

pH 11-12: gelbbraun, indigo, dunkelbraun

- Farbe der Creme:

pH 6- 9.5: gelb, orange, rot, braun, violettblau, dunkelgrün

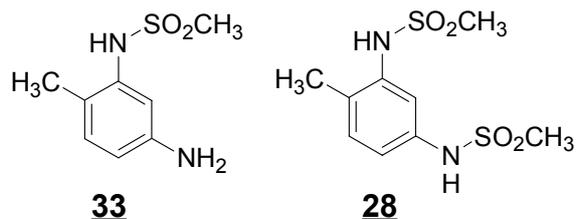
pH 11-12: gelb, dunkelblau, dunkelbraun.

Vor allem ist der blaue Farbton mit Pyrazol 16 bei pH 11 interessant. Der jedoch im Vergleich schlechte Aufzug auf den Wollläppchen und die zusätzliche Polymerisationsneigung der Cyanamidderivate verringert die Bedeutung des Kupplers in der Haarfärbung.

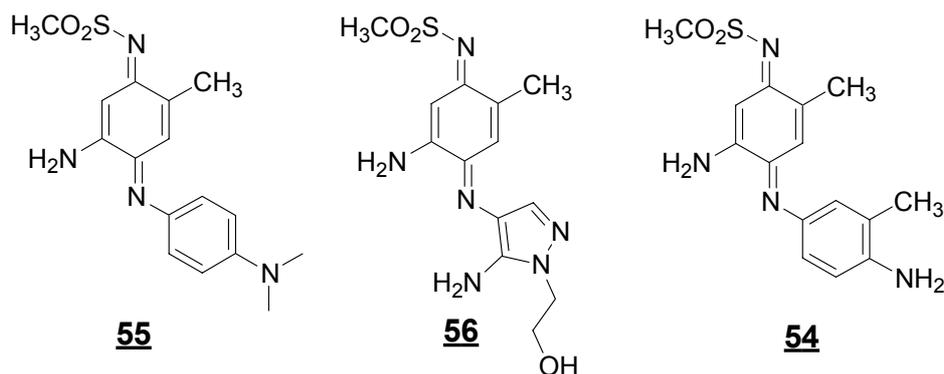
Erfolgreiche Kupplungsprodukte wurden hingegen mit den – unter anderem auch stabileren – Phenylsulfonamidderivaten erhalten:

Ein Direktzieher konnte zum Beispiel mit *N*-(5-Methansulfonylamino-2-methylphenyl)-methansulfonamid **28** und *N,N*-Dimethyl-*p*-aminoanilin erhalten werden. Obwohl der Direktzieher nicht stabil genug ist – die Farbe ändert sich innerhalb von zwei Stunden in Chloroform von blau nach rot– zeigt der Kuppler

wiederum eine Fülle an Farbnuancen als Oxidationsfarbstoff auf Wollläppchen und in der Creme: dieser Bereich geht von gelb, orange, violett bis braun. Weiterhin zeigt der Kuppler ein gutes Aufziehvermögen, da sich die Farben sowohl auf dem Wollläppchen als auch in der zugehörigen Creme kaum unterscheiden. Als vielversprechender Kuppler erwies sich besonders *N*-(5-Amin-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid **33**.



Die entstandenen Farbtöne der Creme sind je nach Entwicklerzusatz hellbeige, hellblau, orangebeige, dunkelgrau und dunkelviolet. Auch die Farbnuancen auf dem Wollläppchen sind interessant: graugrün, grauorange, schwarzblau und magenta. Somit stellt der Kuppler als Kupplungskomponente für Oxidationshaarfarben eine reichhaltige Farbpalette zur Verfügung. Es war möglich insgesamt drei Direktzieher **54** - **56** mit diesem Kuppler zu synthetisieren. Auch sie zeigten ein gutes Aufziehvermögen auf die Wollläppchen.

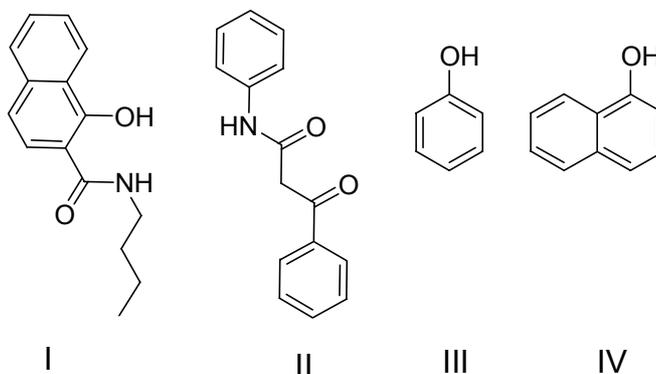


2.

Von allen Farbstoffmolekülen wurden UV / Vis-spektroskopische Werte gemessen. Um den Datenbereich von Absorptionsmaxima der Donor-Acceptor-Systeme mit zugehörigen Kupplern zu erweitern, wurde auf die

Arbeit von Bent et al. zurück gegriffen, in denen er Kondensationsprodukte mit *N,N*-Amino-*N,N*-dialkylanilinderivate und folgenden Systemen beschreibt:

- I. 1-Hydroxy-N-butyl-2-naphthamid II. α -Benzoylacetanilid III. Phenol
IV. α -Naphthol.



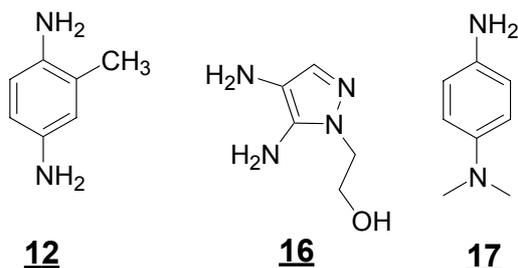
Bei Auftragung der Halbstufenpotentiale gegen die Absorptionsmaxima der synthetisierten Produkte wird ein linearer Zusammenhang gefunden. Um nun die Redoxpotentiale der Entwickler herzuleiten, wurde die Akzeptorstärke von allen Kupplern gegen das Absorptionsmaximum der Farbstoffe aufgetragen. Auf der so dargestellten Gerade konnte man folgende wichtige Zusammenhänge entnehmen:

1. N-(5-Amin-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid **33** hat ca. die gleiche Akzeptorstärke wie α -Naphthol.
2. 1-Naphthylsulfonamid **25** hat ca. die gleiche Akzeptorstärke wie 1-Hydroxy-N-butyl-2-naphthamid
3. 1-Naphthylcyanamid **18** hat eine höhere Akzeptorstärke als die von Bent et al. verwendeten Kuppler.

Die Absorptionsmaxima der Farbstoffderivate, die mit 1-Naphthylsulfonamid synthetisiert worden sind lauten für Farbstoff **49** mit *N,N*-Dimethyl-p-aminoanilin als Entwickler 15270 cm^{-1} , für Farbstoff **50** mit pTD als Entwickler 15480 cm^{-1} und für Farbstoff **51** mit Pyrazol 16 als Entwickler 17421 cm^{-1} . Weil 1-Naphthylsulfonamid ca. die gleiche Akzeptorstärke wie 1-Hydroxy-N-butyl-2-naphthamid hat, ist ein Vergleich beider Kuppler zulässig, so dass aus

Abbildung 26 die Redoxpotentiale der Entwickler bestimmt werden können. Es werden auf diesem Wege folgende Halbstufenpotentiale der Entwickler (vs. SHE) ermittelt:

1. Anilin **17**: -244 mV
2. pTD **12**: -258 mV
3. Pyrazol **16**: -380 mV.



Eine Auftragung dieser Werte gegen die zugehörige Wellenzahl stellt wiederum Geraden dar, die zwar gegeneinander verschoben sind dennoch zu verschiedenen Kupplern gehören (Abbildung 30).

Damit ist erfolgreich der Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Absorptionsmaximum der Farbstoffe hergestellt. Zusätzlich sind die hergeleiteten Oxidationspotentiale durch experimentelle Untersuchungen bestätigt worden. Damit ergeben sich folgende gemessene Oxidationspotentiale für die Entwickler (vs. SHE):

Entwickler	Oxidationspotential	Halbstufenpotential
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -aminoanilin 17	799 mV	763 mV
pTD 12	789 mV	753 mV
Pyrazol 16	769 mV	733 mV
Oxyrot 11	755 mV	719 mV

Für die Zukunft ist es möglich zugehörige Absorptionsmaxima der Donor-Akzeptor-Farbstoffe bereits über die Redoxpotentiale der Kuppler vorherzusagen. Andersherum ist bei gleicher Akzeptorstärke eine Aussage über das Redoxpotential des Kupplers möglich.

5 Experimentalteil

5.1 Allgemeines

Folgende Geräte und Hilfsmittel wurden zur Durchführung der Experimente verwendet:

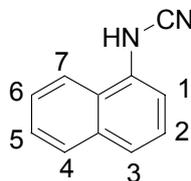
Massenspektroskopie:	Varian MATICH-5, Varian MAT 311 A, Anregungsenergie 70 eV
UV / VIS/Vis-Spektroskopie	Perkin Elmer Lambda 19
Infrarotspektroskopie:	Bruker Vector 22
Kernresonanzspektroskopie	300 MHz Varian VXR 300 (1H) 500 MHz Bruker AM 500 (1H, 13C)
Elementaranalysen:	Institut für pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf
Schmelzpunkt:	Thermovar Büchi 510, Fa. Reichert
Säulenchromatographie:	Kieselgel 60, Korngröße 0.040 – 0.063 mm, Fa. Merck
Dünnschichtchromatographie:	Merck DC-Folie, Kieselgel 60 auf Aluminium, UV / VIS-Indikator F ₂₅₄ Merck
Cyclovaltomogramme:	Schramm P2 Potentiostat (Eigenentwicklung AGEF Düsseldorf)

An dieser Stelle möchte ich mich bei folgenden Damen und Herren für die Durchführung der Spektroskopie-Messungen herzlich bedanken:

Frau Irmgard Menzel und Frau Heidi Webers danke ich für die Aufnahmen der IR-Spektren, bei Frau Maria Beuer und Herrn Peter Behm für die Aufnahmen der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sowie der DEPT-, COSY-Spektren. Den Herrn Ralph Bürgel und Dr. Peter Tommes für die Aufnahme der Massenspektren.

5.2 Organisch-chemische Versuche

Versuch 1: Darstellung von 1-Napthylcyanamid 22



Variante A

Im 2 l Zweihalskolben wird eine Suspension von 20.2 g (0.10 mol) 1-Napthylthioharnstoff in 150 ml Wasser auf 100 °C erhitzt. Nacheinander fügt man zügig 150 ml einer kochenden 85 %-igen KOH-Lösung und eine heiße gesättigte Lösung von 41.8 g (0.11 mol) Blei-(II)-acetattrihydrat unter gutem Rühren hinzu. Das Reaktionsgemisch, aus dem sich Bleisulfid ausscheidet, wird weitere sechs Minuten gekocht und dann auf 0 °C abgekühlt. Nach Abfiltrieren des Bleisulfids bleibt ein farbloses Filtrat zurück, welches bei 0 – 5 °C durch langsame Zugabe von 60 – 70 ml Eisessig angesäuert wird. Der weiße, kristalline Niederschlag von 1-Napthylcyanamid wird abfiltriert und sechs mal mit 150 ml Eiswasser gewaschen. Der Niederschlag wird an der Luft getrocknet und aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 15.1 g (0.09 mol) 90 %

Literatur^[70]: 85 – 92 %

$C_{11}H_8N_2$

M: 168,21 g/mol

Schmelzpunkt: 99 – 102 °C

Literatur^[70]: 100 – 104 °C

Variante B

10.10 g (1.00 mol) Napthylthioharnstoff wird unter N_2 -Atmosphäre in ca. 100 ml Pyridin aufgelöst. Anschließend wird unter gutem Rühren 14.22 g (4.00 mol) Kaliumsuperoxid dazugegeben und die Lösung für zwei Stunden auf 60 °C erhitzt. Das Gemisch wird mit Wasser hydrolysiert. Die leichter flüchtigen Komponenten abrotiert. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure der pH-Wert auf sieben eingestellt. Der

elementare Schwefel wird abfiltriert und der Rückstand erneut einrotiert, wobei ein Geruch von Schwefeldioxid wahrgenommen wird. Das Produkt wird aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 7.10 g (0.04 mol)

Literatur^[27]: 82 %

85 % der Theorie

$C_{11}H_8N_2$

M: 168,21 g/mol

Schmelzpunkt: 99 – 102 °C

Literatur^[70]: 100 – 104 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]: siehe Kapitel 3.2

3424 (N-H-Valenzschwingungen), 2234 ($C\equiv N$ -Valenzschwingung), 1584 (C=C-Valenzschwingung), 1530 (C-N-Valenzschwingung)

1H -NMR₅₀₀ ($CDCl_3/TMS$)[ppm]:

7.14 (1H, dd, J = 7.56 Hz, H2), 7.32 (1H, t, J = 7.56 Hz, H4), 7.39 (2H, m, H5, H6), 7.45 (1H, d, J = 8.197 Hz, H3), 7.74 (1H, m, H7), 7.85 (1H, m, H1)

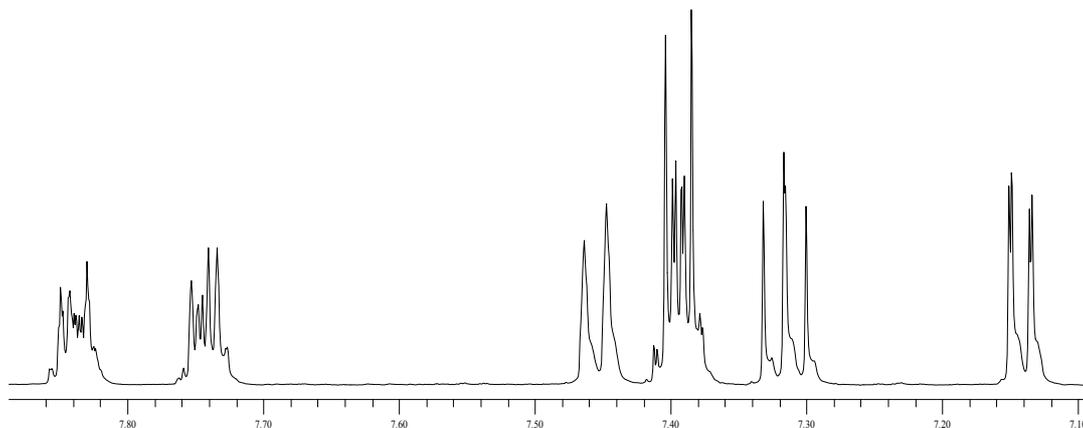
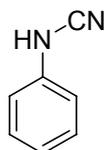


Abbildung 33: 1H -NMR₅₀₀-Spektrum von Substanz 22 ($CDCl_3/TMS$)

MS (70 EV) m/z (%): 168 (M^+ , 100%), 142 (3), 140 (18), 127 (5), 115 (16)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Versuch 2: Darstellung von 1-Phenylcyanamid **19**



10.14 g (0.067 mol) Phenylthioharnstoff in 100 ml Wasser wird im 1 Liter Zweihalskolben auf 100 °C erhitzt. Zu dieser Suspension gibt man vorsichtig 50 ml einer kochenden 85 %-igen KOH-Lösung hinzu. Schnellstmöglich und unter gutem Rühren wird die Lösung dann mit einer heißen gesättigten Lösung von 27.80 g (0.07 mol) Blei(II)acetat-Trihydrat versetzt. Das Reaktionsgemisch, aus dem sich Bleisulfid ausscheidet, wird weitere sechs Minuten gekocht und dann auf 0 °C abgekühlt. Das Bleisulfid wird am Besten mit doppelt übereinander gelegtem Filterpapier abfiltriert und die leicht gelbe Lösung - unter gutem Rühren - durch langsame Zugabe von 40 - 46 ml Eisessig angesäuert. Sofort fällt das weiße Produkt aus und kann abfiltriert werden. Es wird sechs mal mit 150 ml Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet bevor es aus Petrolether umkristallisiert wird.

Ausbeute: 4.68 g (0,04 mol)

Literatur^[70]: 60 – 70 %

60 % der Theorie

$C_7H_6N_2$

M:118.05 g/mol

Schmelzpunkt: 105 °C

Literatur^[70]: 105 – 106 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3175 (aromatische CH-Valenzschwingungen), 2215 ($C\equiv N$ -Valenzschwingung),
1602 ($C=C$ -Valenzschwingungen), 730 (monosubstituierter Aromat)

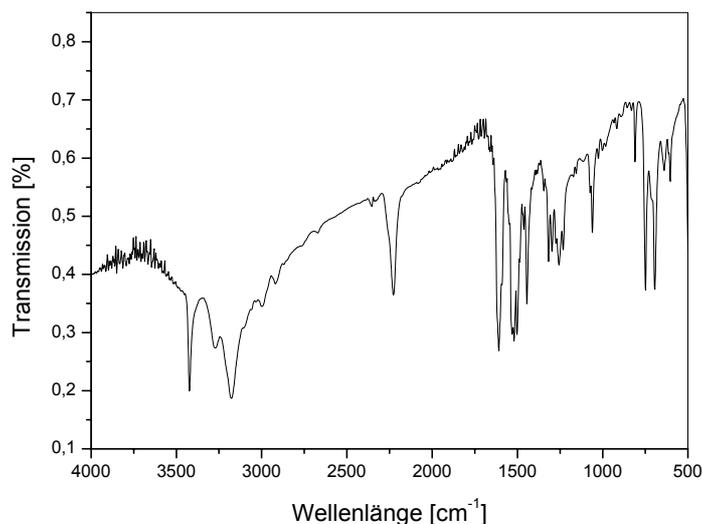
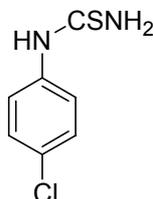


Abbildung 34: IR-Spektrum von Substanz 19(KBr)

$^1\text{H-NMR}_{200}$: siehe Kapitel Phenylcyanamid 3.2

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 3 a: Darstellung von p-Chlorphenylthioharnstoff 20a



Eine Lösung aus 12.75 g (0.11 mol) p-Chloroanilin, 12 ml (0.11 mol) konz. HCl und 100 ml Wasser werden zusammen mit 8.40 g (0.11 mol) Ammoniumthiocyanat im 500 ml Kolben bei 90 °C für eine Stunde erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich erste Kristalle aus. Die Lösung wird für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und langsam am Rotationsverdampfer einrotiert. Der kristalline Rest wird für vier Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann wird 150 ml Wasser hinzugegeben und erneut auf 90 °C erwärmt. Nachdem sich das Gemisch auf 30 °C Raumtemperatur abgekühlt hat, wird das Rohprodukt filtriert. Die Kristallisation aus einem

Ethanol-Aceton-Wasser-Gemisch (3 ml : 1 ml : 2 ml pro g) ergibt weiße kristalline Nadeln.

Ausbeute: 9.00 g (0.048 mol)

Literatur^[71]: 11.50 g (0.061 mol)

44 % d. Theorie

$C_7H_7ClN_2S$

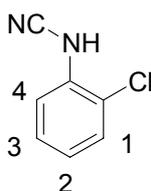
M: 185.65 g/mol

Schmelzpunkt: 140 °C

Literatur^[71]: 142 – 144 °C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur angegebenen überein.

Versuch 3 b: Darstellung von o-Chlor-phenylcyanamid **20 b**



5.00 g (0.027 mol) o-Chlorphenylthioharnstoff wird in 100 ml Wasser im 1 Liter Zweihalskolben auf 100 °C erhitzt. Zu dieser Suspension gibt man vorsichtig 50 ml einer kochenden 85 %-igen KOH-Lösung hinzu. Schnellstmöglich und unter gutem Rühren wird die Lösung dann mit einer heißen gesättigten Lösung von 1.18 g (0.030 mol) Blei(II)acetat-Trihydrat versetzt. Das Reaktionsgemisch, aus dem sich Bleisulfid ausscheidet, wird weitere sechs Minuten gekocht und dann auf 0 °C abgekühlt. Das Bleisulfid wird am Besten mit doppelt übereinander gelegtem Filterpapier abfiltriert und die leicht gelbe Lösung durch langsame Zugabe von 20-26 ml Eisessig angesäuert. Sofort fällt das weiße Produkt aus und kann abfiltriert werden. Es wird sechs mal mit 50 ml Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Produkt wird aus Petrolether (50 – 70 °C) umkristallisiert.

Ausbeute: 2.70 g (0.018 mol)

Literatur^[70]: 84 %

66 % der Theorie

$C_7H_5ClN_2$

M: 152.01 g/mol

Schmelzpunkt: 103 °C

Literatur^[70]: 104 – 105 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3439 (aromatische CH-Valenzschwingungen und NH-Valenzschwingungen),

2114 ($C\equiv N$ -Valenzschwingung), 1600 ($C=C$ Valenzschwingungen),

740 (1, 2 disubstituierter Aromat)

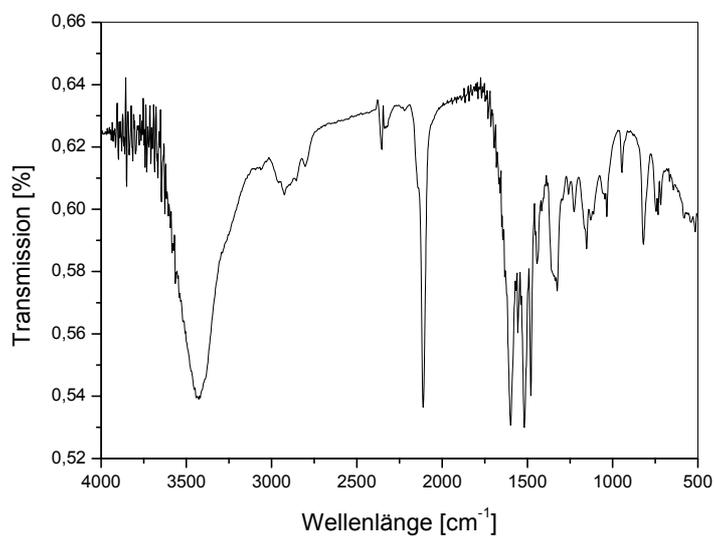


Abbildung 35: IR-Spektrum von Substanz 20 b (KBr)

1H -NMR₅₀₀ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

7.01 (m, 1H, H4), 7.21 (m, 1H, H3), 7.35 (m, 1H, H2), 7.44 (m, 1H, H1)

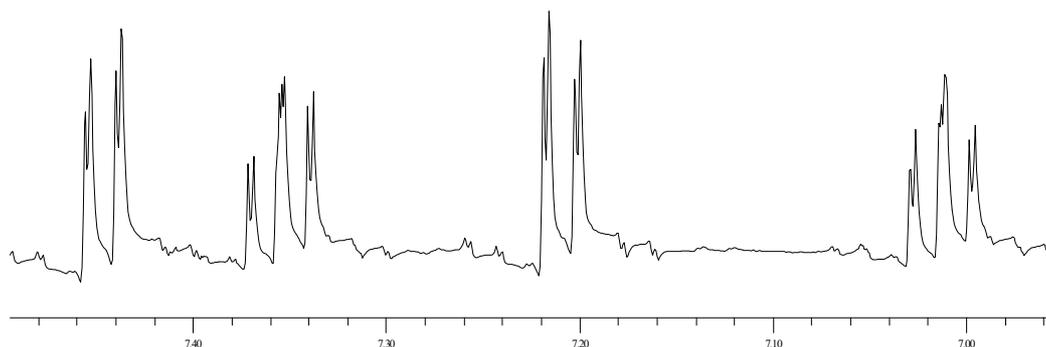
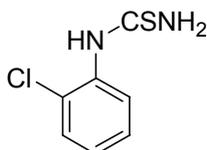


Abbildung 36: $^1\text{H-NMR}_{500}$ von Substanz **20 b** (DMSO- d_6 /TMS)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 4 a: Darstellung von o-Chlorphenylthioharnstoff **21 a**



Eine Lösung aus 12.75 g (0.11 mol) o-Chloranilin, 12 ml (0.11 mol) konz. HCl und 100 ml Wasser werden zusammen mit 8.40 g (0.11 mol) Ammoniumthiocyanat im 500 ml Kolben bei 90 °C für eine Stunde erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich erste Kristalle aus. Die Lösung wird für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und langsam am Rotationsverdampfer einrotiert. Der kristalline Rest wird für vier Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann wird 150 ml Wasser hinzugegeben und erneut auf 90 °C erwärmt. Nachdem sich das Gemisch auf 30 °C Raumtemperatur abgekühlt hat, wird das Rohprodukt filtriert. Die Kristallisation aus einem Ethanol-Aceton-Wasser-Gemisch (3 ml : 1 ml : 2 ml pro g) ergibt weiße kristalline Nadeln.

Ausbeute: 10.00 g (0.054 mol)

Literatur^[71]: 11.50 g (0.061 mol)

54 % der Theorie

$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClN}_2\text{S}$

M: 185.65 g/mol

Schmelzpunkt: 142 °C

Literatur^[71]: 142 – 144 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3342 – 3180 (aromatische CH-Valenzschwingungen und NH-Valenzschwingungen), 1608 (C=C-Valenzschwingungen), 740 (1, 2 substituierter Aromat)

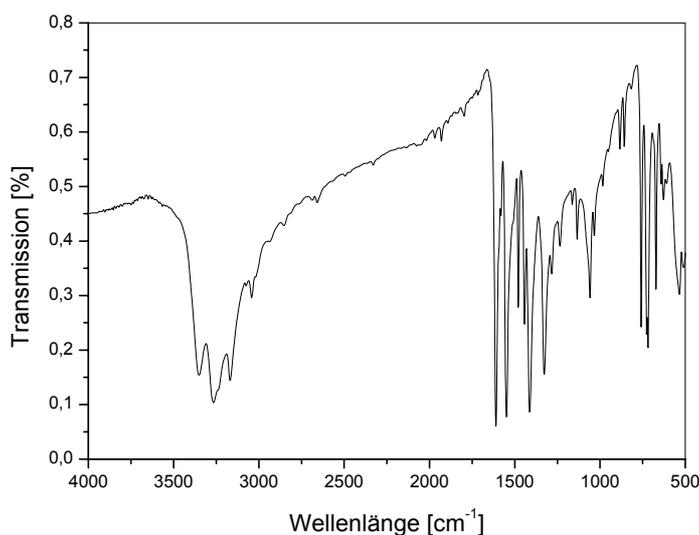
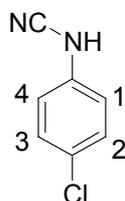


Abbildung 37: IR-Spektrum von Substanz 21 a (KBr)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur angegebenen überein.

Versuch 4 b: Darstellung von p-Chlorphenylcyanamid 21 b



5.00 g (0.027 mol) o-Chlorphenylthioharnstoff wird in 100 ml Wasser im 1 Liter Zweihalskolben auf 100 °C erhitzt. Zu dieser Suspension gibt man vorsichtig 50 ml einer kochenden 85 %-igen KOH-Lösung hinzu. Schnellstmöglich und unter gutem Rühren wird die Lösung dann mit einer heißen gesättigten Lösung von 1.18 g (0.030 mol) Blei(II)acetat-Trihydrat versetzt. Das Reaktions-

gemisch, aus dem sich Bleisulfid ausscheidet, wird weitere sechs Minuten gekocht und dann auf 0 °C abgekühlt. Das Bleisulfid wird am Besten mit doppelt übereinander gelegtem Filterpapier abfiltriert und die leicht gelbe Lösung durch langsame Zugabe von 20 - 26 ml Eisessig angesäuert. Sofort fällt das weiße Produkt aus und wird abfiltriert. Es wird sechs mal mit 50 ml Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Produkt wird aus Petrolether (50 – 70 °C) umkristallisiert.

Ausbeute: 2.87 g (0.019 mol)

Literatur^[78]: 75 %

70 % der Theorie

$C_7H_5ClN_2$

M: 152.01 g/mol

Schmelzpunkt: 142°C

Literatur: 142 –144 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3142 – 3078 (aromatische CH-Valenzschwingungen und NH-Valenzschwingungen), 2223 ($C\equiv N$ -Valenzschwingung), 1602 ($C=C$ -Valenzschwingungen), 817 (1, 4 substituierter Aromat)

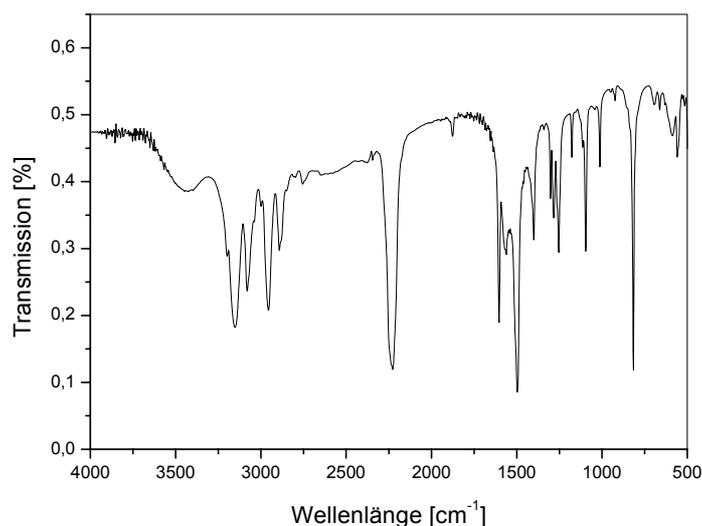


Abbildung 38: IR-Spektrum von Substanz 21 b (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{200}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

7.33 (d, 2H, 8.83 Hz, H1, H2), 6.95 (d, 2H, 8.83 Hz, H3, H4), 8.06 (s, 1H, NH)

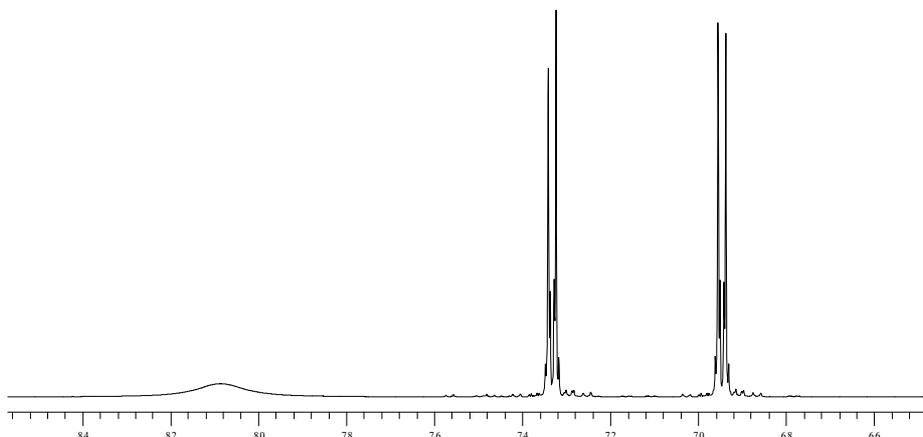


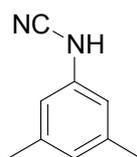
Abbildung 39: $^1\text{H-NMR}_{200}$ von Substanz 21 b (DMSO- d_6 /TMS)

MS (70 EV) m/z (%):

154 ($M^+ + 2$, 33), 152 (M^+ , 100), 127 (8), 125 (26), 113 (3), 111 (11), 101 (2), 99 (8), 90 (14), 89 (3), 75 (13)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 5: Darstellung von 3,5-Dimethyl-phenyl-cyanamid 22



5.00 g (0.023 mol) (3,5-Dimethyl-phenyl)-thioharnstoff wird in 100 ml Wasser im 1 Liter Zueihalskolben auf 100 °C erhitzt. Zu dieser Suspension gibt man vorsichtig 50 ml einer kochenden 85 %-igen KOH-Lösung hinzu. Schnellstmöglich und unter gutem Rühren wird die Lösung dann mit einer heißen gesättigten Lösung von 1.18 g (0.030 mol) Blei(II)acetat-Trihydrat versetzt. Das Reaktionsgemisch, aus dem sich Bleisulfid ausscheidet, wird weitere sechs Minuten gekocht und dann auf 0 °C abgekühlt. Das Bleisulfid wird am Besten mit doppelt übereinander gelegtem Filterpapier abfiltriert und die leicht gelbe Lösung durch langsame Zugabe von 20 - 26 ml Eisessig angesäuert.

Sofort fällt das weiße Produkt aus und wird abfiltriert. Es wird sechs mal mit 50 ml Eiswasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Produkt wird aus Petrolether (50 – 70 °C) umkristallisiert.

Ausbeute: 2.08 g (0.014 mol)

Literatur^[72]: 65%

62 % der Theorie

$C_9H_{10}N_2$

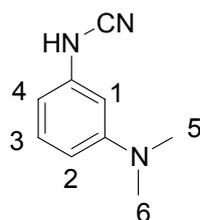
M: 146.19 g/mol

Schmelzpunkt: 123 °C

Literatur^[72]: 121 – 122 °C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 6: Darstellung von 3-Dimethylamin-phenylcyanamid 23



Zu einer eiskalten Lösung von 1.68 g (0.020 mol) Natriumhydrogencarbonat und 2.09 g (0.010 mol) *N,N*-Dimethyl-benzen-1.3-diamin in 20 ml Wasser gibt man langsam 1.05 g (0.001 mol) Bromcyan in 10 ml Wasser dazu. Die Gasentwicklung beginnt sofort und endet nach ein paar Minuten. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die Lösung auf die Hälfte einrotiert. Ein weißer Feststoff fällt aus der kalten Lösung aus und wird aus Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 0.58 g ($3.60 \cdot 10^{-3}$ mol)

36 % der Theorie

$C_9H_{11}N_3$

M: 161.20 g/mol

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]: 3400 - 3175 (aromatische CH-Valenzschwingungen), 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung), 1622 ($\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen), 770 (1.3 disubstituierter Aromat)

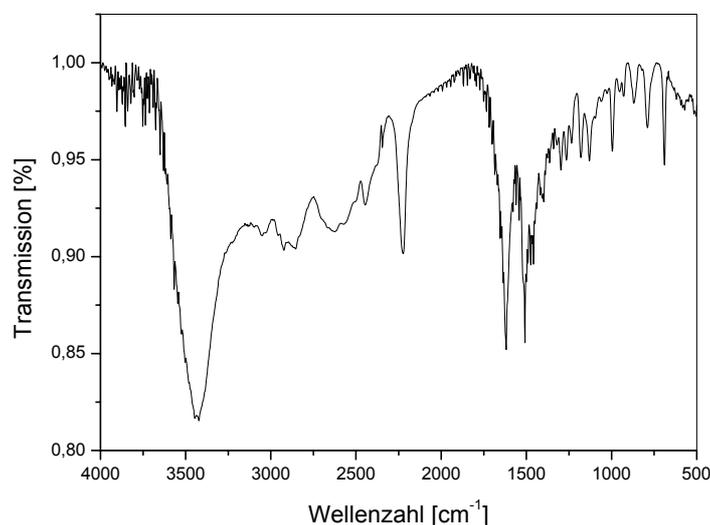


Abbildung 40: IR-Spektrum von Substanz 23 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ ($\text{D}_2\text{O/TMS}$) [ppm]:

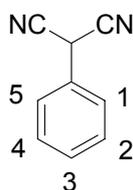
6.84 (m, 2H, H2, H4), 6.95 (m, 1H, H3), 7.34 (t, 1H, H3)

MS (70 EV) m/z (%):

162 ($\text{M}^+ + 2$, 11), 161 ($\text{M}^+ + 1$, 96), 160 ($\text{M}^+ - 1$, 100), 136 (6), 118 (6), 108 (10), 90 (5), 82 (12)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 7: Darstellung von 2-Phenylmalonnitril 24



12.47 g (0.070 mol) 2-Phenylmalonamid werden mit 26.00 g (0.183 mol) di-Phosphorpentoxid sublimiert. Das Ölbad sollte dabei eine Temperatur von

mind. 170 °C haben. Eine Umkristallisation ist nicht mehr erforderlich, da das Produkt analysenrein erhalten wird.

Ausbeute: 7.46 g (0.053 mol)

Literatur^[73]: 71 %

75 % der Theorie

$C_9H_6N_2$

M: 142.05 g/mol

Schmelzpunkt: 68 °C

Literatur^[73]: 68 – 69 °C

IR (KBr) / $\bar{\nu}$ [cm^{-1}]: 3175 (aromatische CH-Valenzschwingungen), 2256 ($C\equiv N$ -Valenzschwingung), 1608 ($C=C$ -Valenzschwingungen), 730 (monosubstituierter Aromat)

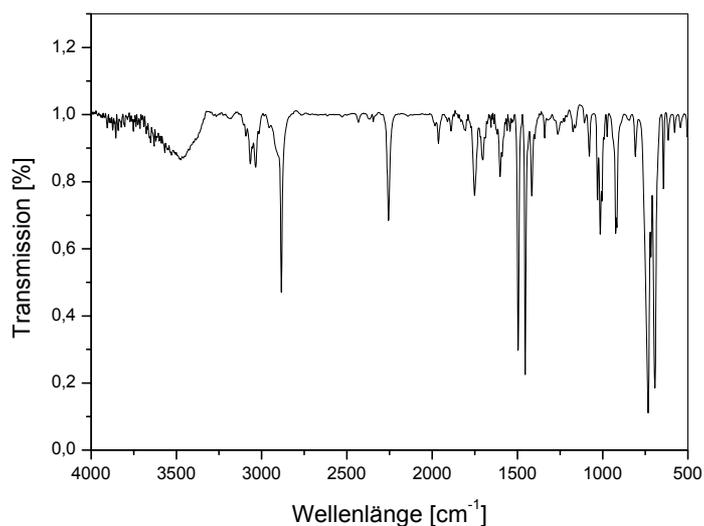


Abbildung 41: IR-Spektrum von Substanz 24 (KBr)

1H -NMR₅₀₀ (MeOH- d_4 /TMS) [ppm]: 7.43 (m, 5H, H1-H5)

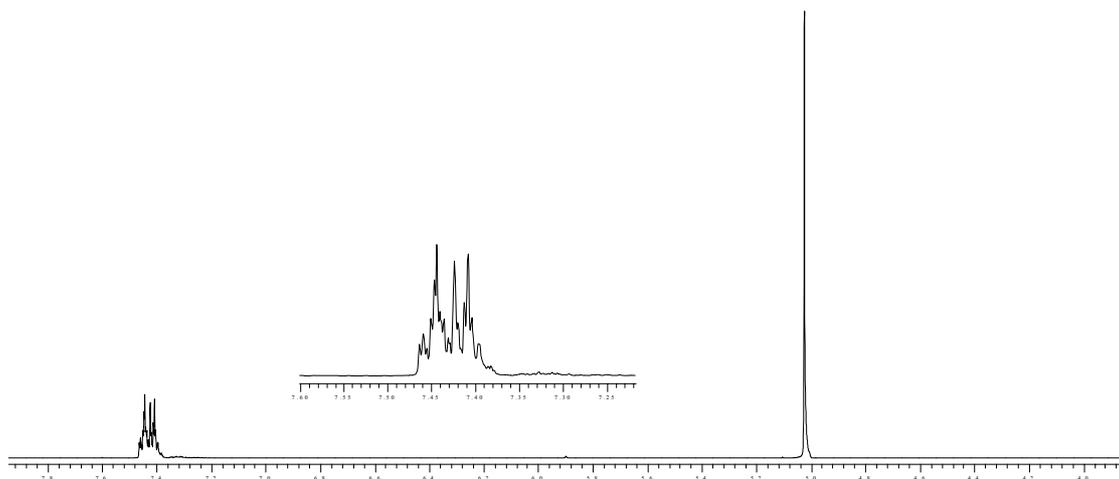


Abbildung 42: $^1\text{H-NMR}_{500}$ von Substanz 24 (MeOH- D_4 /TMS)

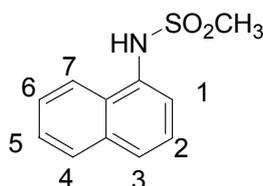
$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ (MeOH- d_4 /TMS) [ppm]:

115 (1C), 129 (2C), 13(2C), 132 (1C)

MS (70 EV) m/z (%): 142 (M^+ , 16), 141 (100), 128 (2), 115 (10), 114 (10), 88 (2), 77 (4), 62 (1), 51 (3)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 8: Darstellung von 1-Naphtylmethansulfonamid 25



In einem 100 ml Zweihalskolben werden 1.40 g (9.790 mmol) 1-Naphtylamin in 20 ml Pyridin unter Argon-Atmosphäre gelöst. Es entsteht eine leicht gelbe Lösung, zu der 1.14 g (0.77 ml, 1.00 mol) Sulfonylchlorid zugespritzt wird. Die orange Lösung wird, nachdem sie 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt hat, in eine 10 %-ige HCl-Lösung gegeben. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag aus und wird mit Ether gewaschen.

Ausbeute: 1.90 g (8.595 mmol)

Literatur^[74]: 87 %

88 % d. Theorie

$C_{11}H_{11}NO_2S$

M: 221.05 g/mol

Schmelzpunkt: 125 °C

Literatur^[75]: 125 – 126 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3444 (NH-Valenzschwingung), 3236 (CH-Valenzschwingung bei Aromaten),
1641 (NH-Deformationsschwingung), 1394 (CN-Valenzschwingung), 1157
(Sufonamide), 765 (monosubstituierter Aromat)

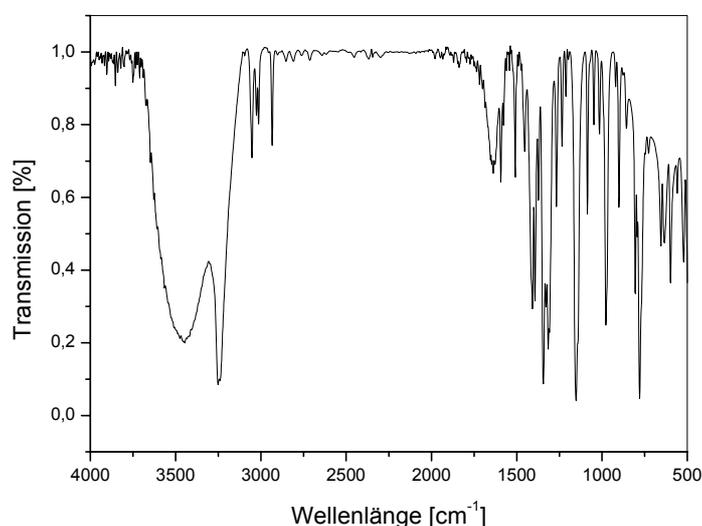


Abbildung 43: IR-Spektrum von Substanz 25 (KBr)

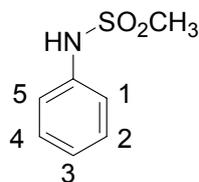
1H -NMR₅₀₀ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

3.00 (s, 3H, CH₃), 7.55 (m, 4H, H₂, H₃, H₅, H₆), 7.85 (m, 1H, H₁), 7.95 (d, 1H,
H₇), 8.26 (d, 1H, H₄), 9.75 (s, 1H, NH)

MS (70 EV) m/z (%): 221 (M⁺, 23), 142 (77), 115 (100)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 9: Darstellung von *N*-Phenylmethansulfonamid **26**



0.93 g (0.010 mol) frisch destilliertes Anilin wird mit 15 ml Isopropanol unter Argon-Atmosphäre kurz erwärmt. Danach wird die Lösung mit 1.14 g (0.010 mol) Methansulfonylchlorid vorsichtig versetzt und zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Man lässt kurz abkühlen und gibt die Lösung anschließend auf Eiswasser. Das reine Produkt fällt sofort aus und kann abfiltriert werden.

Ausbeute: 1.62 g (9.474 mmol)

Literatur^[76]: 95 %

95 % der Theorie

$C_7H_9NO_2S$

M: 171 g/mol

Schmelzpunkt: 100 °C

Literatur^[77]: 100 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3259 (aromatische CH-Valenzschwingungen und NH-Valenzschwingung),
1597 (C=C-Valenzschwingungen), 1398 - 1327 (Sulfonamide), 730 (mono-substituierter Aromat)

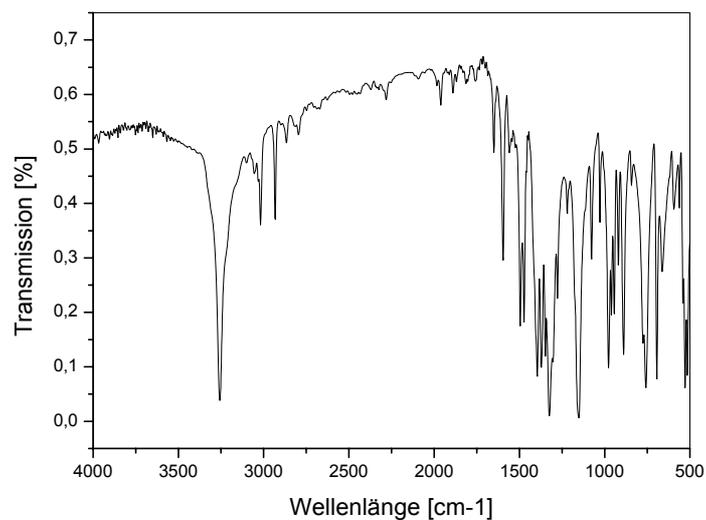


Abbildung 44: IR-Spektrum von Substanz 26 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

2.80 (s, 3H), 6.95 (t, 1H, H3), 7.09 (d, 2H, H1, H5), 7.19 (t, 2H, H4, H2)

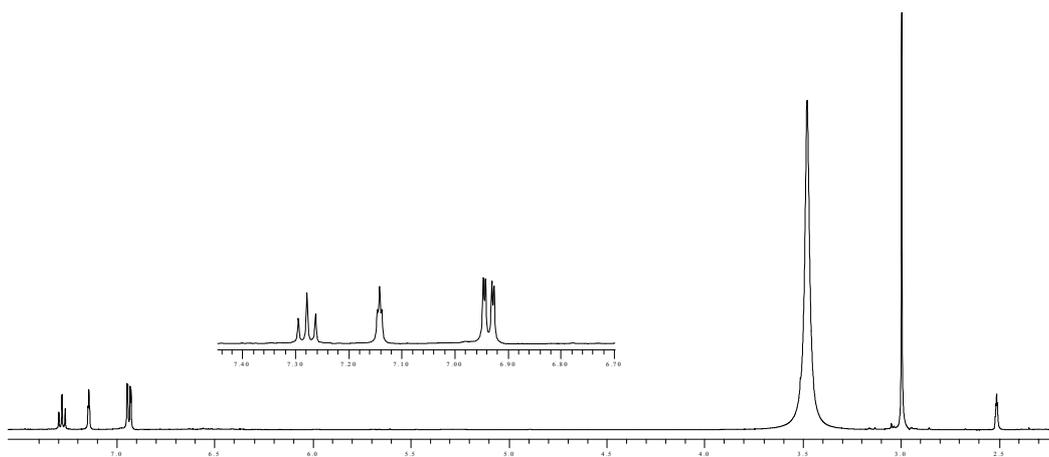
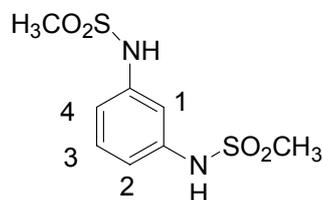


Abbildung 45: $^1\text{H-NMR}_{500}$ von Substanz 26 (DMSO- d_6 /TMS)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 10: Darstellung von *N*-(3-Methylsulfonylamino-phenyl)-methansulfonamid **27**



1.48 g (0.014 mol) 1.3-Aminbenzol werden in 15 ml Pyridin unter Argon-Atmosphäre gelöst. Anschließend wird tröpfchenweise 4.22 g (0.037 mol, 2.11 ml) Methansulfonylchlorid dazugegeben und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird in eine 10-%ige HCl-Lösung gegeben. Dabei fällt das Produkt aus und kann abfiltriert werden. Es wird mit Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 3.36 g (0.013 mol)

Literatur^[78]: 97 %

93 % der Theorie

M: 264.32 g/mol

$C_8H_{12}N_2O_4S_2$

Schmelzpunkt: 215 °C

Literatur^[78]: 215 - 217 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3234 - 3020 (aromatische CH-Valenzschwingungen und NH-Valenzschwingungen), 1616 (C=C-Valenzschwingungen), 770 (1.3 disubstituierter Aromat)

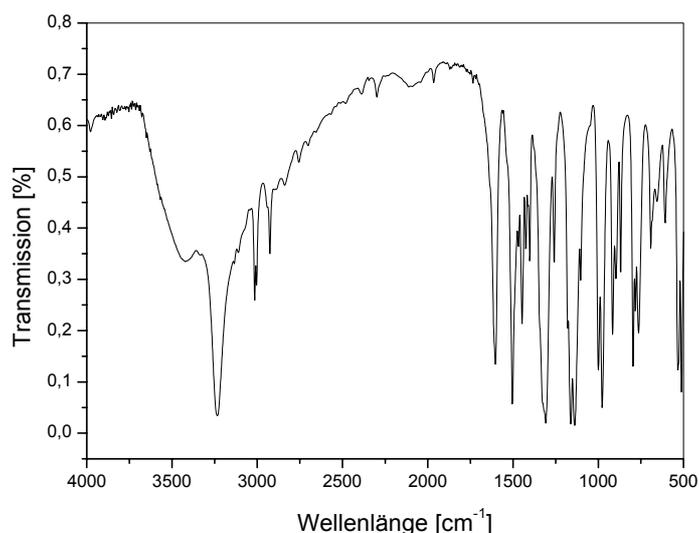


Abbildung 46: IR-Spektrum von Substanz 27 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

3.00 (s, 6H, CH_3 -Gruppen), 6.93 (dd, 2H, $J = 8.197$ Hz, H4, H2), 7.13 (t, 1H, $J = 2,207$ Hz, H1), 7.29 (t, 1H, $J = 8.197$ Hz, H3)

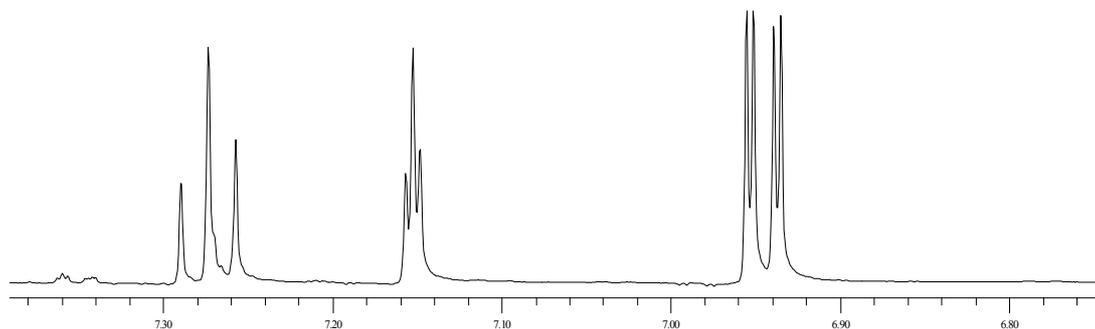


Abbildung 47: $^1\text{H-NMR}_{500}$ von Substanz 27 (DMSO- d_6 /TMS)

$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

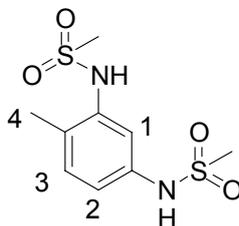
20.22 (1C, SO_2CH_3 -Gruppe), 20.50 (1C, SO_2CH_3 -Gruppe), 50.34 (1C, CH_3 -Gruppe), 130.12 (1C) + 131.21 (1C) + 131.43 (1C, Nr. 1, 2, 3), 135.44 (1C) + 136.34 (1C) + 137.11 (1C, substituierte C-Aromaten)

MS (70 EV) m/z (%):

342 (2), 263 (40), 185 (38), 158 (9), 122 (10), 106 (62)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 11: Darstellung von N-(5-Methansulfonylamino-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid **28**



1.20 g (9.836 mmol) 4-Methyl-1.3-diaminbenzol wird bei Raumtemperatur und unter Argon-Atmosphäre in 20 ml Pyridin gelöst. Danach wird die Lösung vorsichtig mit 2,20 g (0.019 mol, 1.54 ml) Methansulfonylchlorid versetzt. Es wird weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Lösung in 10-%ige Salzsäurelösung gegeben wird. Da kein Niederschlag ausfällt, wird das Produkt zweimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird langsam am Rotationsverdampfer einrotiert, bis ein öliges Produkt übrig bleibt. Dieses wird in Chloroform aufgenommen. Nach ein paar Sekunden fällt das reine Produkt als weißer Niederschlag durch kalte Kristallisation aus.

Ausbeute: 1.32 g (4.748 mmol)

49.00 % der Theorie

$C_9H_{14}N_2O_4S_2$

M: 278.04 g/mol

Schmelzpunkt: 130 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3000 – 3400 (aromatische CH-Valenzschwingungen, NH- Valenzschwingungen), 1616 + 1504 (C=C-Valenzschwingungen), 1327 (Sulfonamidgruppe), 1112 (CN-Valenzschwingung)

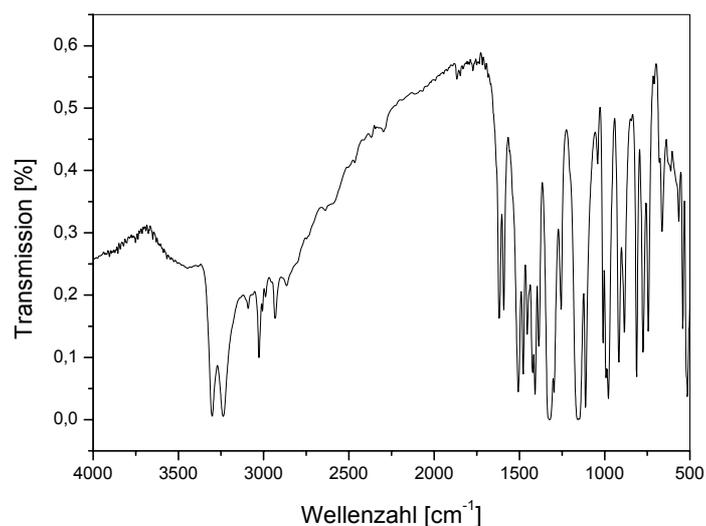


Abbildung 48: IR-Spektrum von Substanz 28 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{200}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

2.25 (s, 3H, H4), 2.90 (d, 6H, $J = 3.514$, SO_2CH_3 -Gruppe), 7.10 (dd, 1H, $J = 8.031$, H3), 7.20 (m, 2H, H1, H2), 9.20 (s, 1H, NH), 9.62 (s, 1H, NH)

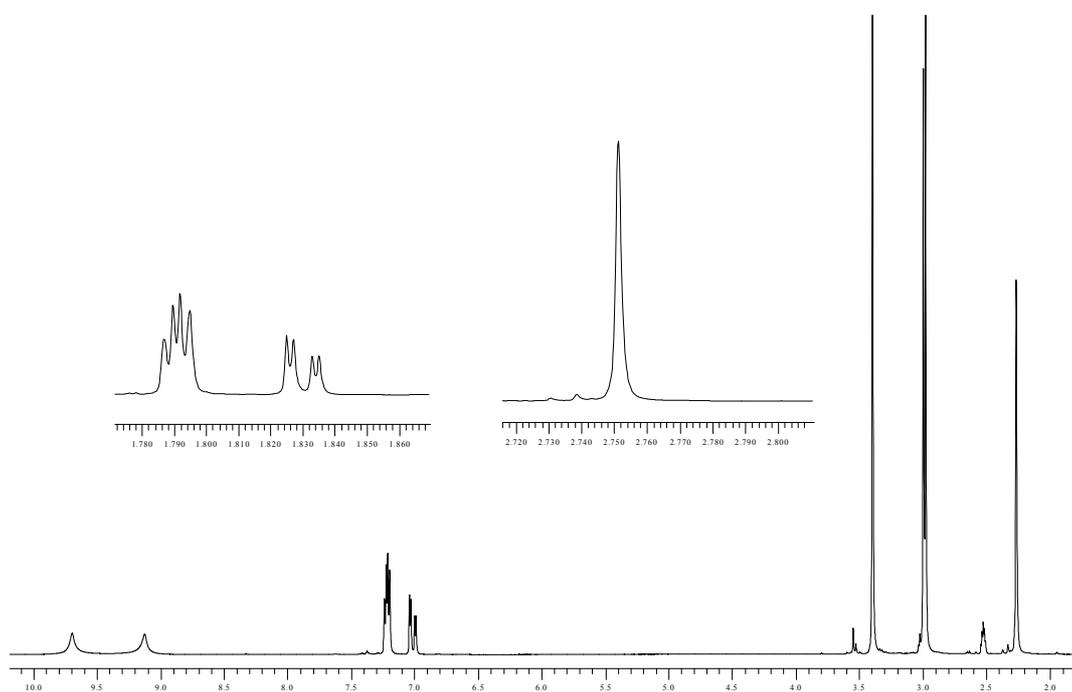
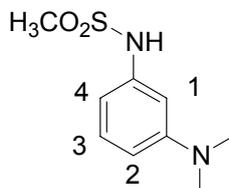


Abbildung 49: $^1\text{H-NMR}_{200}$ von Substanz 28 (DMSO- d_6 /TMS)

MS (70 EV) m/z (%): 278 (M^+ , 85), 199 (75), 120 (100), 93 (66)

Versuch 12: Darstellung von *N*-(3-dimethylaminphenyl)-methansulfonamid **29**



0.20 g (0.100 mmol) *N,N*-Dimethyl-*m*-phenylendiamin wird in 20 ml absolutem Isopropanol gelöst. Nachdem mit 0.11 g (0.100 mmol) Methansulfonylchlorid unter Argon-Atmosphäre versetzt wird, kocht die Lösung noch ca. zwei Stunden unter Rückfluß. Dabei fällt das Hydrochlorid des Sulfonamids als Niederschlag aus und kann abfiltriert werden. Das Produkt wird aus Isopropanol umkristallisiert und man erhält farblose Kristalle.

Ausbeute: 0.16 g (0.748 mmol)

Literatur^[79]: keine Angabe

80 % der Theorie

$C_9H_{14}N_2O_2S$

M: 214.08 g/mol

Schmelzpunkt: 175 °C

Literatur^[79]: 175 °C

1H -NMR₂₀₀ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

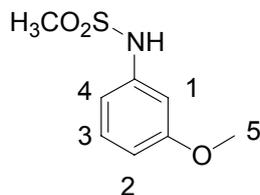
2.50 (s, 3H, Methansulfongruppe), 3.10 (s, 6H, (N-CH₃)₂-Gruppe), 7.25 (s, 1H, H1), 7.48 (m, 3H, H2, H3, H4)

MS (70 EV) m/z (%):

429 (2M⁺ + H, 2), 215 (M⁺ + H, 100), 154 (71), 136 (73), 80 (41)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 13: Darstellung von 3-Methoxy-*N*-Phenylmethansulfonamid **30**



2.40 g (0.020 mol, 2.18 ml) 3-Methoxyanilin wird unter Argon-Atmosphäre mit 20 ml Pyridin gelöst und dann mit 2.30 g (0.020 mol, 1.54 ml) Methansulfonylchlorid versetzt. Die Lösung wird bei 140 °C Badtemperatur zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, bevor sie in Eiswasser gegeben wird. Man erhält die organische Phase als braunes öliges Produkt zurück. Dieses wird ca. 10 Min. mit Ligroin (60 – 80 °C) unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fällt das Produkt als dunkler Kristall aus.

Ausbeute: 3.53 g (0.018 mol)

Literatur^[80]: 38 %

90 % der Theorie

$C_8H_{11}NO_3S$

M: 201.05 g/mol

Schmelzpunkt: 67 °C

Literatur^[80]: 67.5 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3286 – 3009 (aromatische CH-Valenzschwingung, NH- und OH-Valenzschwingung), 1606 (NH-Deformationsschwingung), 1498 (C=C-Valenzschwingung bei Aromaten), 1321 (Sulfonamide), 1147 (CO-Valenzschwingungen), 1039, 985, 850 (1.3 disubstituierter Aromat)

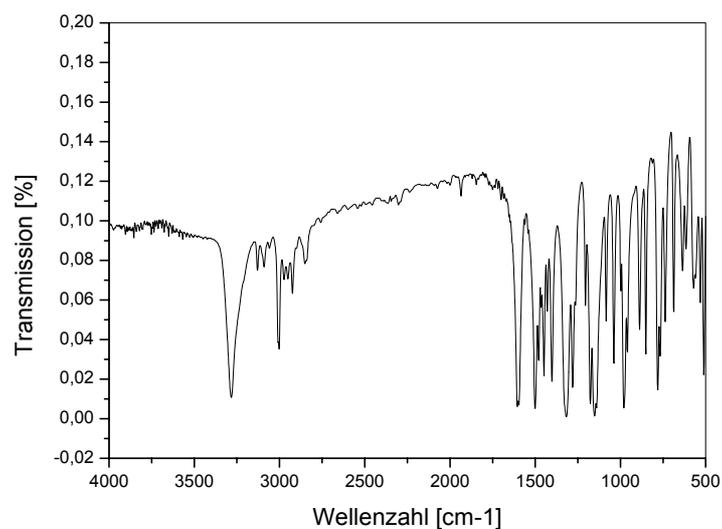


Abbildung 50: IR-Spektrum von Substanz 30 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{200}$ (CDCl_3/TMS) [ppm]:

3.0 (s, 3H, SO_2CH_3), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 6.80 (m, 2H, H2, H4), 7.25 (t, 1H, H3), 7.50 (s, 1H, H1)

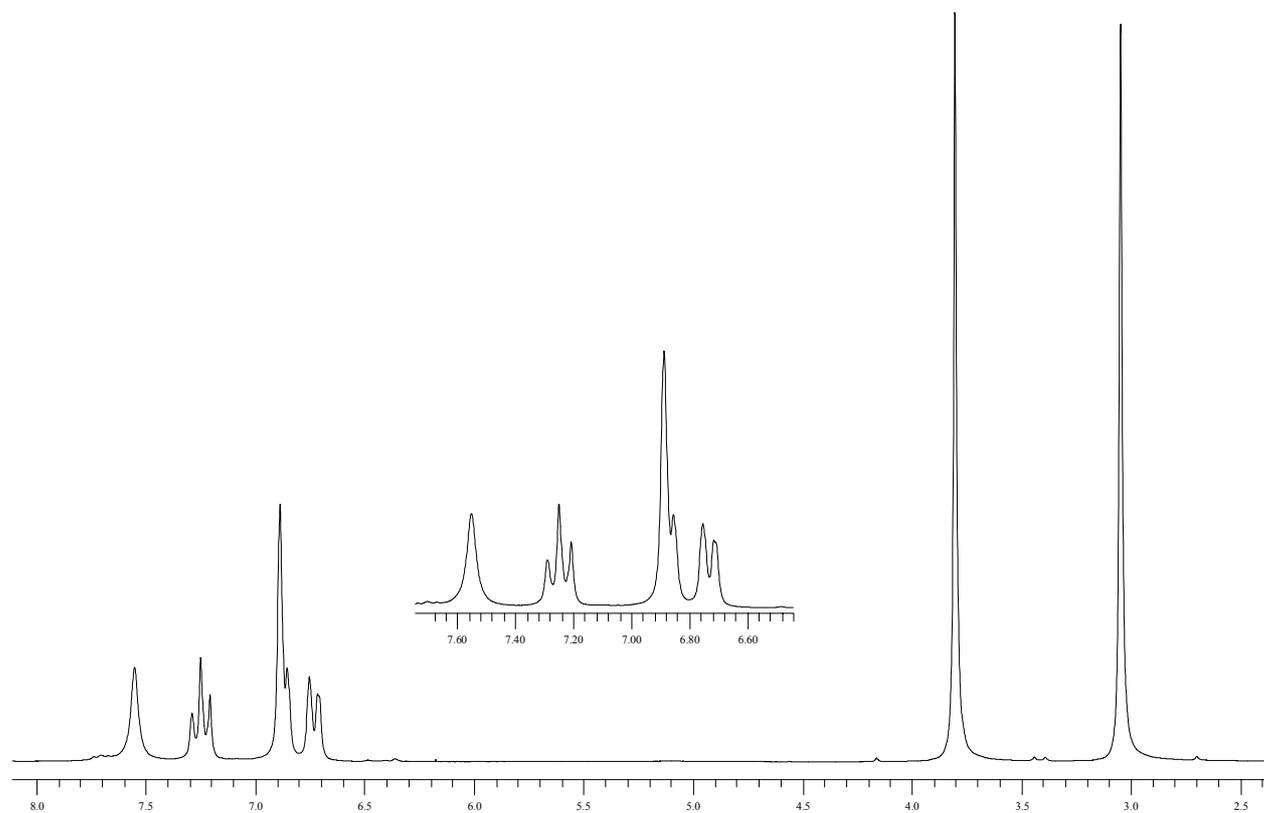


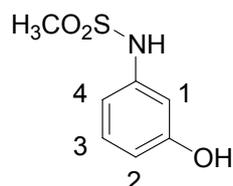
Abbildung 51: $^1\text{H-NMR}_{200}$ von Substanz 30 (CDCl_3/TMS)

MS (70 EV) m/z (%):

201 (M^+ , 70), 170 (1), 122 (100) 107 (18), 95 (59), 79 (55)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 14: Darstellung von 3-Hydroxy-*N*-Phenylmethansulfonamid **31**



2.20 g (0.020 mol) 3-Aminphenol wird in 20 ml Pyridin unter Argon-Atmosphäre gelöst und mit 2.5 g (0.022 mol, 1.54 ml) Methansulfonylchlorid versetzt. Die Lösung färbt sich rot und es wird weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung in 10-%ige Salzsäurelösung gegeben und je dreimal mit 60 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden auf 20 ml eingengt. Aus dem Rest des Lösungsmittels scheidet sich das Produkt als eine Kristallmasse aus und wird aus Benzol umkristallisiert. Bleibt ein öliges Produkt zurück, so wird diese erneut mit Ethylacetat aufgenommen. Nach ein paar Stunden sollte sich dann die Kristallmasse abscheiden.

Ausbeute: 1.81 g (9.700 mmol)

Literatur^[81]: 48 %

48 % der Theorie

$C_7H_9NO_3S$

M: 187.22 g/mol

Schmelzpunkt: 60 °C

Literatur^[82]: 62 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3280 - 3005 (aromatische CH-Valenzschwingungen, NH- und OH-Valenzschwingungen), 1606 (C=C-Valenzschwingungen), 1327 (Sulfonamidgruppe), 1287 (CN-Valenzschwingung), 781 (1.3 disubstituierter Aromat)

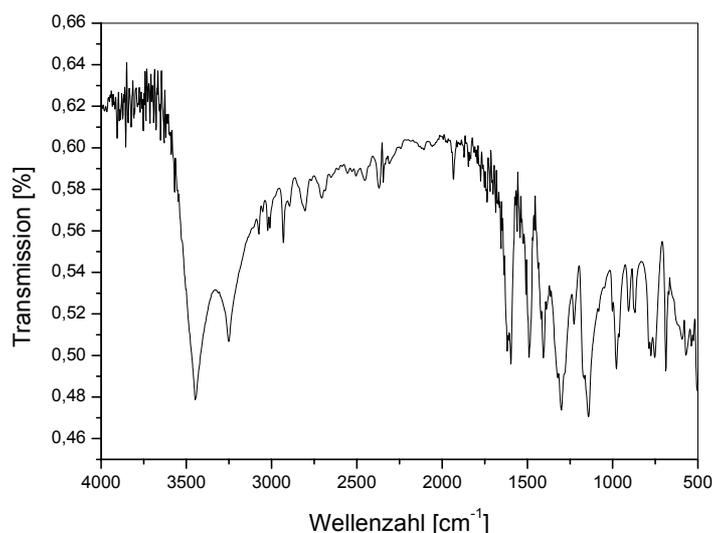


Abbildung 52: IR-Spektrum von Substanz 31 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

2.95 (s, 3H, SO_2CH_3 -Gruppe), 6.50 (dd, 1H, $J = 7.882\text{Hz}$, H2), 6.69 (dd, 1H, $J = 7.882\text{ Hz}$, H4), 6.71 (t, 1H, $J = 2.207\text{ Hz}$, H4), 7.10 (t, 1H, $J = 8.197\text{ Hz}$, H3)

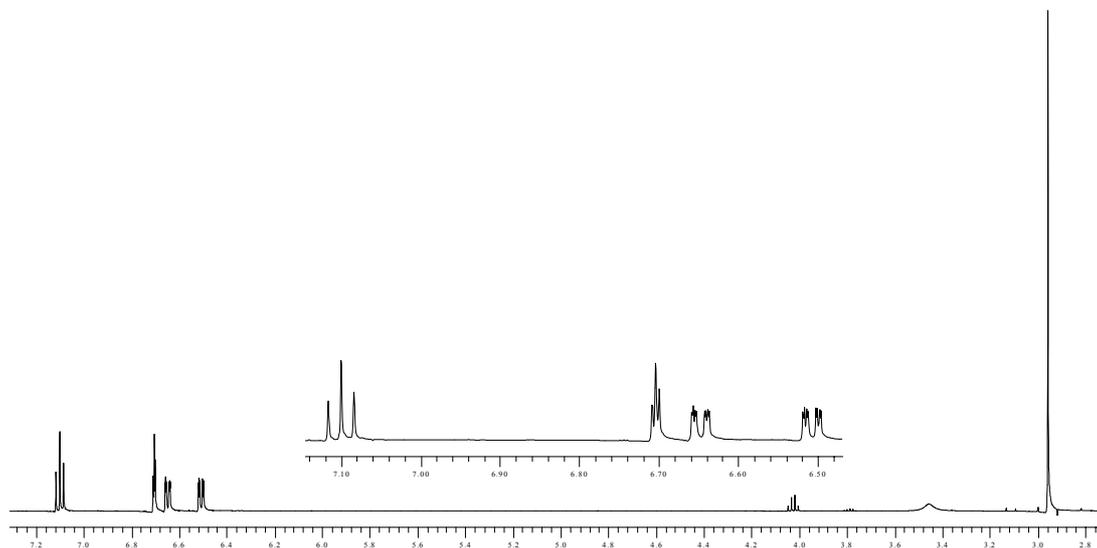


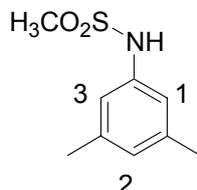
Abbildung 53: $^1\text{H-NMR}_{500}$ von Substanz 31 (DMSO- d_6 /TMS)

$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

20.23 (1C, CH_3 -Gruppe), 121.21 (1C) + 126.33 (1C) + 127.22 (1C) + 128.22 (1C, Nr. 1, 2, 3, 4), 137.22 (1C, C-NH), 144.75 (1C, C-OH)

MS (70 EV) m/z (%): 187 (M^+ , 1), 108 (3), 88 (6)

Versuch 15: Darstellung von 3-Methansulfonamid-4-methoxyanilin **32**



2.40 g (0.020 mol) 3.5-Dimethyl-phenylamin werden unter Argon-Atmosphäre in 20 ml Isopropanol bei Raumtemperatur gelöst und mit 2.30 g (0.020 mol, 1.54 ml) Methansulfonylchlorid versetzt. Es wird weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Lösung in Eiswasser gegeben wird. Das Produkt fällt sofort als weißer Niederschlag aus und wird mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3.55 g (0.018 mol)

Literatur^[83]: 91 %

90 % der Theorie

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$

M: 199.27 g/mol

Schmelzpunkt: 106 °C

Literatur^[84]: 105.5 – 106 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3000 - 3500 (aromatische CH-Valenzschwingungen, NH-Valenzschwingungen), 1608 (C=C-Valenzschwingungen), 1325 (Sulfonamidgruppe), 1136 (CN-Valenzschwingung),

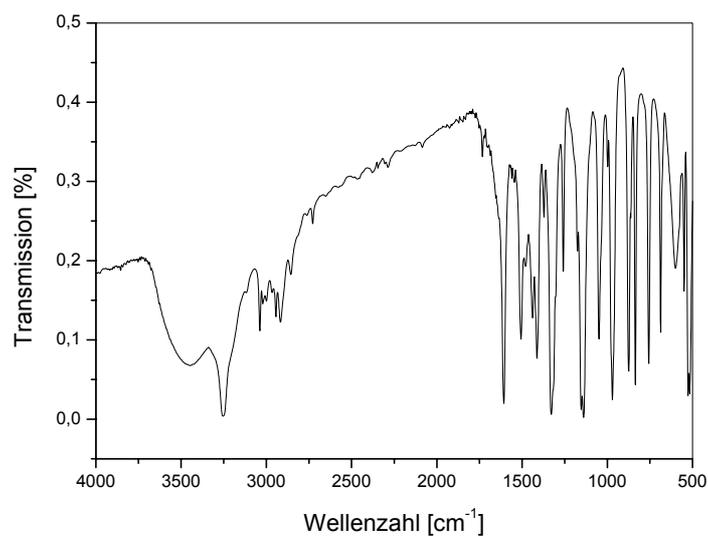


Abbildung 54: IR-Spektrum von Substanz 32 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{200}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

2.31 (s, 6H, CH_3), 2.95 (s, 3H, SO_2CH_3), 6.80 (s, 1H, H2), 6.92 (s, 2H, H1, H3)

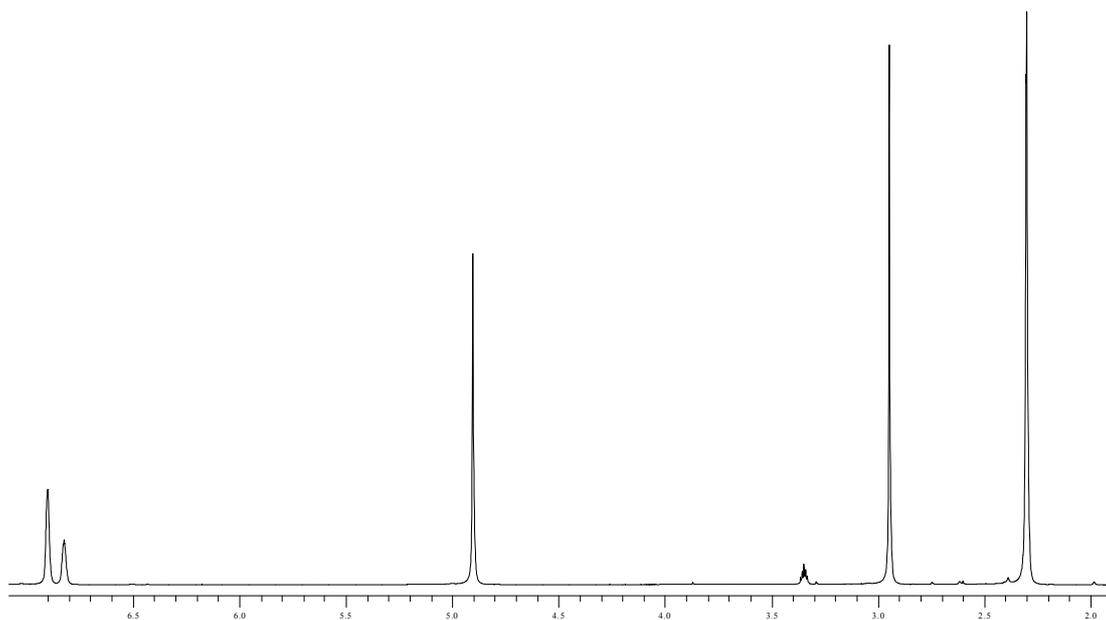
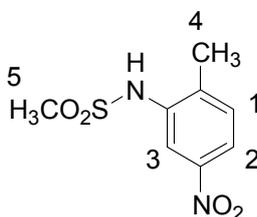


Abbildung 55: $^1\text{H-NMR}_{200}$ von Substanz 32 (DMSO- d_6 /TMS)

MS (70 EV) m/z (%): 199 (M^+ , 41), 120 (100), 93 (22), 77 (15)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 16 a: Darstellung von *N*-(2-methyl-5-nitro-phenyl)-methansulfonamid **33 a**



5.00 g (0.033 mol) 2-Methyl-5-nitro-phenylamin werden unter Argon-Atmosphäre und unter leichtem Erwärmen in 50 ml Isopropanol gelöst. Nach vorsichtiger Zugabe von 4.20 g (0.037 mol) Methansulfonylchlorid wird zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Produkt fällt beim Abkühlen aus und wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5.00 g (0.022 mol)

Literatur^[85]: 66 %

74 % der Theorie

$C_8H_{10}N_2O_4S$

M: 230.04 g/mol

Schmelzpunkt: 146 °C

Literatur^[85]: 146 – 147 °C

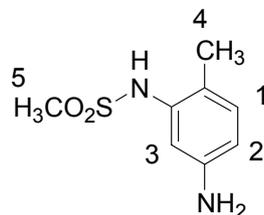
1H -NMR₅₀₀ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

2.43 (s, 3H, H5), 3.09 (s, 3H, H4), 7.50 (d, 1H, J = 8.512 Hz, H1), 8.00 (dd, 1H, J = 8.512 Hz, H2), 8.19 (dd, 1H, J = 2.207 Hz, H3)

MS (70 EV) m/z (%): 230 (M^+ , 18), 152 (100), 106 (66), 77 (49)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 16 b: Darstellung von *N*-(5-amin-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid **33 b**



In einem 2-Halskolben werden mit Rückflusskühler und gutem Rührer 4.00 g (0.017 mol) *N*-(5-nitro-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid mit 3.00 g (0.055 mol) Eisenpulver und 100 ml 50 %-igem Ethanol versetzt. Das Gemisch wird auf dem Ölbad auf 60 – 80 °C erhitzt und dabei gut gerührt. Dann gibt man besonders vorsichtig eine Lösung bestehend aus 4 ml konz. Salzsäure in 15 ml 50 %-igem Ethanol dazu. Es wird weitere zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wird mit 15 %-iger Kaliumhydroxid-Lösung auf pH 8 gebracht. Dann wird über Celite 554 abfiltriert und der Feststoff mit heißer 50 %-iger Ethanolösung in 30 ml Portionen gewaschen. Das Filtrat wird mit ungefähr 42 ml 6 M Schwefelsäure angesäuert. Beim Abkühlen scheidet sich das Produkt langsam aus und wird abfiltriert. Das Produkt wird mit 25 ml absolutem Ethanol gewaschen und an der Luft für ca. zwei Stunden getrocknet.

Ausbeute: 0.52 g (2.605 mmol)

Literatur^[85]: 15.30

15 % der Theorie

$C_8H_{12}N_2O_2S$

M: 200.06 g/mol

Schmelzpunkt: 174 °C

Literatur^[85]: 173 – 173.5 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3400 - 3000 (aromatische CH-Valenzschwingungen, NH-Valenzschwingungen), 1629 (C=C-Valenzschwingungen), 1307 (Sulfonamidgruppe), 1157 (CN-Valenzschwingung),

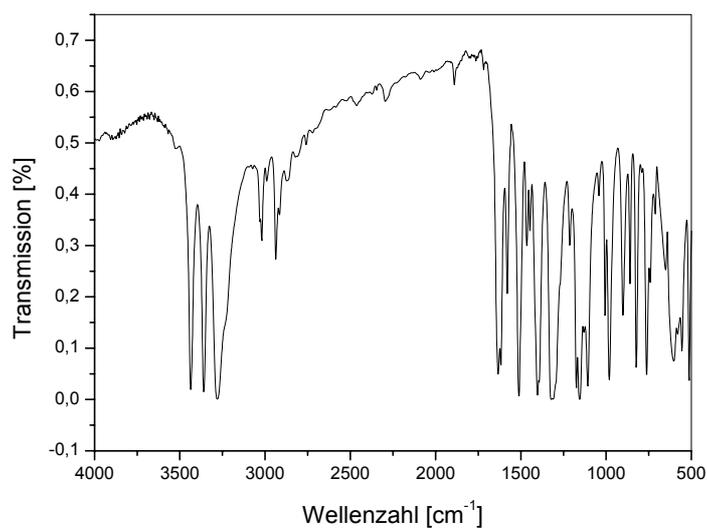


Abbildung 56: IR-Spektrum von Substanz 33 b (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{200}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

2.30 (s, 3H, H5), 3.55 (s, 3H, H4), 7.10 (m, 2H, H1, H2), 7.30 (d, 1H, J = 2.207 Hz, 3H)

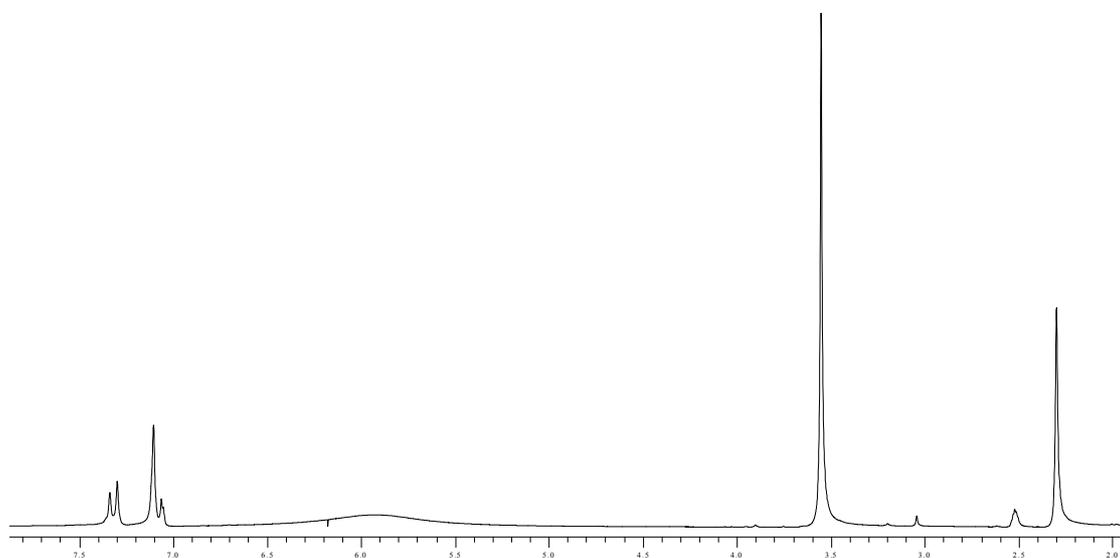


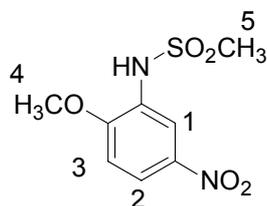
Abbildung 57: $^1\text{H-NMR}_{200}$ von Substanz 33 b (DMSO- d_6 /TMS)

MS (70 EV) m/z (%):

200 (M^+ , 16), 199 (37), 183 (3), 167 (3), 153 (2), 120 (100), 93 (41), 77 (15)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 17 a: Darstellung von *N*-(5-nitro-2-methoxy-phenyl)-methansulfonamid **34 a**



4.20 g (0.025 mol) 2-Methoxy-5-nitroanilin werden unter Argon-Atmosphäre in 20 ml Pyridin gelöst und vorsichtig mit 3.50 (0.031 mol, 2.36 ml) Methansulfonylchlorid versetzt. Anschließend lässt man eine halbe Stunde unter Eiskühlung rühren und weitere vier Stunden bei Raumtemperatur. Die Lösung wird auf Eiswasser gegeben und das Produkt abfiltriert. Der Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5.56 g (0.021 mol)

Literatur^[86]: keine Angabe

85 % der Theorie

$C_8H_{10}N_2O_5S$

M: 264.03 g/mol

Schmelzpunkt: 158 °C

Literatur^[86]: 158 °C

1H -NMR₂₀₀ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

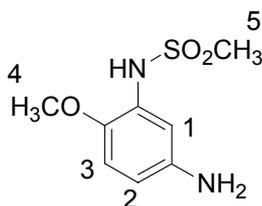
3.05 (s, 3H, H5), 4.00 (s, 3H, H4), 7.30 (d, 1H, J = 8.784 Hz, H3), 8.15 (m, 2H, H1, H2)

MS (70 EV) m/z (%):

249 (M^+ + 15, 3), 232 (3), 196 (5), 167 (100), 122 (53), 93 (28)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 17 b: Darstellung von *N*-(5-amin-2-methoxy-phenyl)-methansulfonamid **34 b**



In einem Zweihalskolben werden mit Rückflusskühler und gutem Rührer 0.66 g (2.5 mmol) *N*-(5-Nitro-2-methoxy-phenyl)-methansulfonamid mit 0.42 g (7.521 mmol) Eisenpulver und 50 ml 50 %-igem Ethanol versetzt. Das Gemisch wird auf dem Ölbad auf 60 – 80 °C erhitzt und dabei gut gerührt. Dann gibt man besonders vorsichtig eine Lösung bestehend aus 4 ml konz. Salzsäure in 15 ml 50 %-igem Ethanol dazu. Es wird weitere zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wird mit 15 %-igem Kaliumhydroxid-Lösung auf pH 8 gebracht. Dann wird über Celite 554 abfiltriert. Der Feststoff wird mit heißer 50 %-iger Ethanollösung in 30 ml Portionen gewaschen. Das Filtrat wird mit ungefähr 42 ml 6 M Schwefelsäure angesäuert. Beim Abkühlen scheidet sich das Produkt langsam aus und kann abfiltriert werden. Das Produkt wird mit 25 ml absolutem Ethanol gewaschen und an der Luft für ca. zwei Stunden getrocknet.

Ausbeute: 0.40 g (1.852 mmol)

Literatur^[86]: keine Angabe

74 % der Theorie

$C_8H_{12}N_2O_3S$

M: 216 g/mol

Schmelzpunkt: 124 °C

Literatur^[86]: 121°C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3000 – 3300 (aromatische CH-Valenzschwingungen, NH- Valenzschwingungen), 1603 + 1589 (C=C-Valenzschwingungen), 1317 (Sulfonamidgruppe),

1250 (C-O-Valenzschwingung in Arylalkylethern), 1084 (CN-Valenzschwingung)

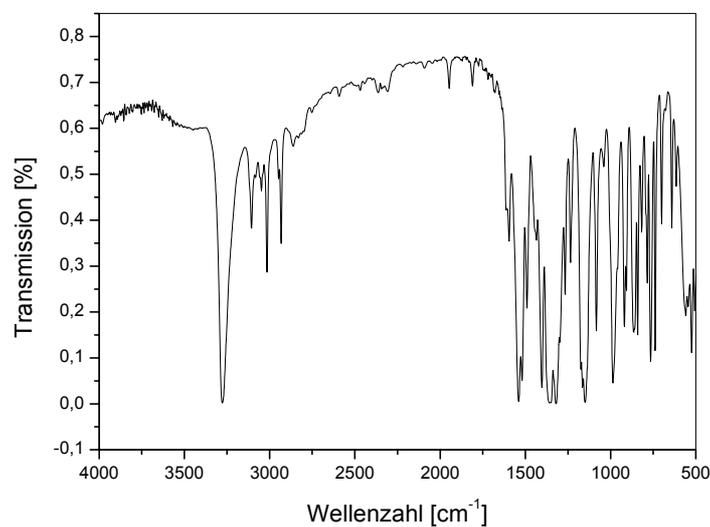


Abbildung 58: IR-Spektrum von Substanz 34 b (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{200}$ (CDCl_3/TMS) [ppm]:

3.05 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 7.40 (d, 1H, $J = 8.784$ Hz, H3), 8.15 (m, 2H, H1, H2), 9.50 (s, 2H, NH_2)

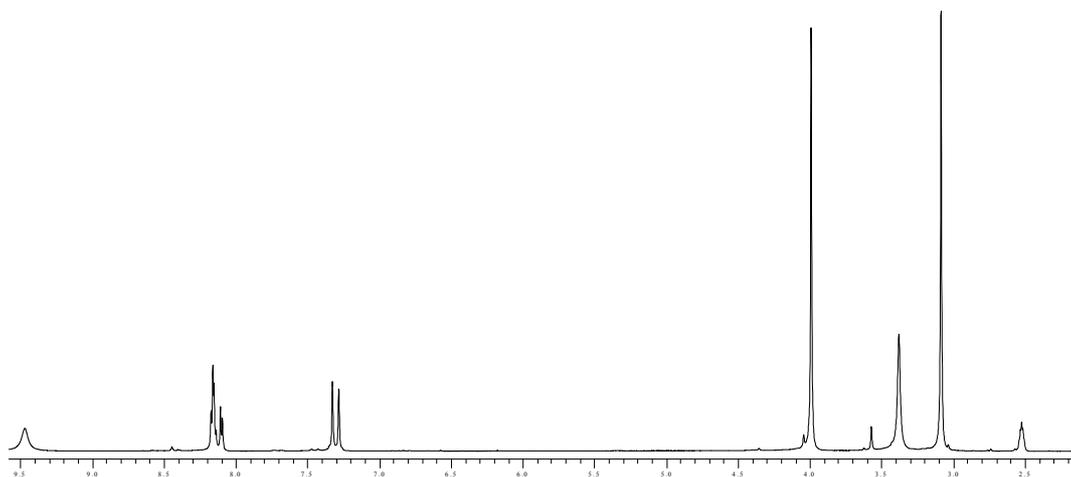


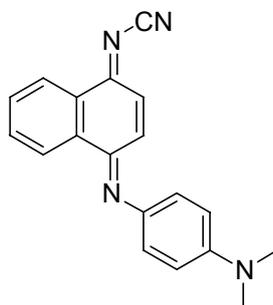
Abbildung 59: $^1\text{H-NMR}_{200}$ von Substanz 34 b (CDCl_3/TMS)

MS (70 EV) m/z (%):

216 (M^+ , 8%), 201 (4%), 123 (3%), 110 (6%), 96 (40), 79 (55), 52 (100)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Versuch 18: 4-(4-Dimethylamino-phenylimino)-4*H*-naphthalen-1-yliden-
cyanamid **38**



Im 250 ml Dreihalskolben wird 0.20 g (0.59 mmol) 1-Naphtylcyanamid in 20 ml 10 %-iger NaOH-Lösung vorgelegt. Anschließend tropft man parallel bei 5 °C eine Lösung aus 1.24 g (2.97 mmol) *N,N*-Dimethyl-*p*-aminoanilindihydrochlorid in 25 ml Wasser gelöst und eine Lösung aus 1.34 g (2.95 mmol) Ammoniumperoxidisulfat in 25 ml Wasser gelöst hinzu. Anschließend wird für weitere 30 Min. bei 5 °C gerührt. Das dunkle Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zum Schluss wird das Produkt über Kieselgel 60 (0.040 – 0.063 mm) mit Chloroform als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt. Die grüne Fraktion wird eluiert und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.17 g (0.57 mmol)

Literatur^[87]72 %

90 % der Theorie

$C_{19}H_{16}N_4$

M: 300.14 g/mol

Schmelzpunkt: 99 – 102 °C

Literatur^[90]100 – 104 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3059 (C-H-Valenzschwingung), 2222 (C=N-Valenzschwingung), 1563 (C=C-Valenzschwingung), 1551 (C-N-Valenzschwingung) , 1508 (C=C-Valenzschwingung)

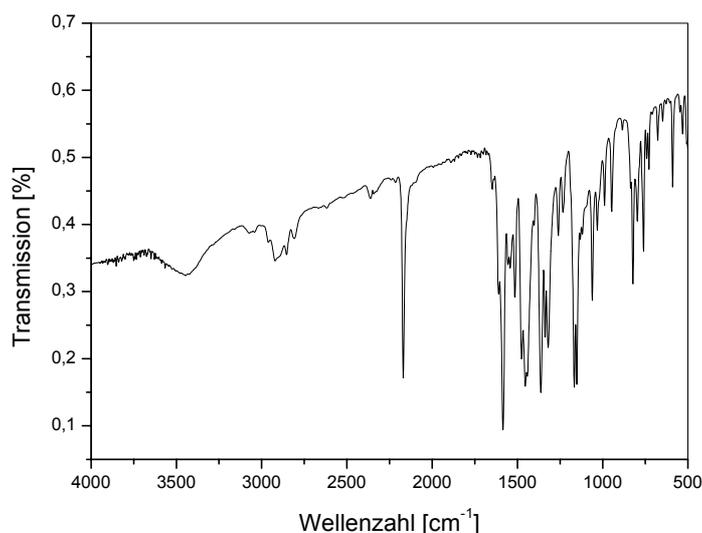


Abbildung 60: IR-Spektrum von Substanz 38 (KBr)

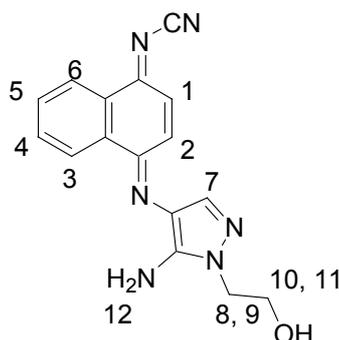
$^1\text{H-NMR}_{500}$ -Spektrum (CDCl_3/TMS) [ppm]: siehe Tabelle 2

MS (70 EV) m/z (%): M^+ 300 und $M^+ - 15$: 285

λ_{max} CHCl_3 [nm] ($\log \varepsilon$) = 334 (4.12), 686 (4.36) (siehe Abbildung 17)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur angegebenen überein.

Versuch 19: Darstellung von 4-[5-Amin-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol-4-ylimin]-4H-naphthalen-cyanamid 39



0.20 g (1.190 mmol) 1-Naphtylcyanamid wird in 25 ml Ethanol suspendiert. Durch die Zugabe von 15 ml 1%-iger NaOH-Lösung entsteht eine farblose Lösung, die im Eisbad auf 5 °C abgekühlt wird. Dann wird jeweils parallel aus zwei Tropftrichtern eine Lösung aus 1.34 g (5.872 mmol)

Ammoniumperoxodisulfat in 20 ml Wasser und eine Lösung aus 0.48 g (2.000 mmol) Pyrazol 16 in 20 ml Wasser hinzuge tropft. Die rote Farbbildung beginnt sofort. Es wird noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Der ausgefallene Feststoff kann abfiltriert werden und solange mit Wasser gewaschen, bis die Waschlösung farblos wird.

Ausbeute: 0.23 g (0.751 mmol);

63 % der Theorie

$C_{16}H_{14}N_6O$

M: 306.12 g/mol

Schmelzpunkt: 203 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3500 - 3000 (C-H und N-H-Valenzschwingungen), 2239 (C≡N-Valenzschwingung), 1563 + 1508 (C=C-Valenzschwingungen), 1588 (C-N-Valenzschwingung),

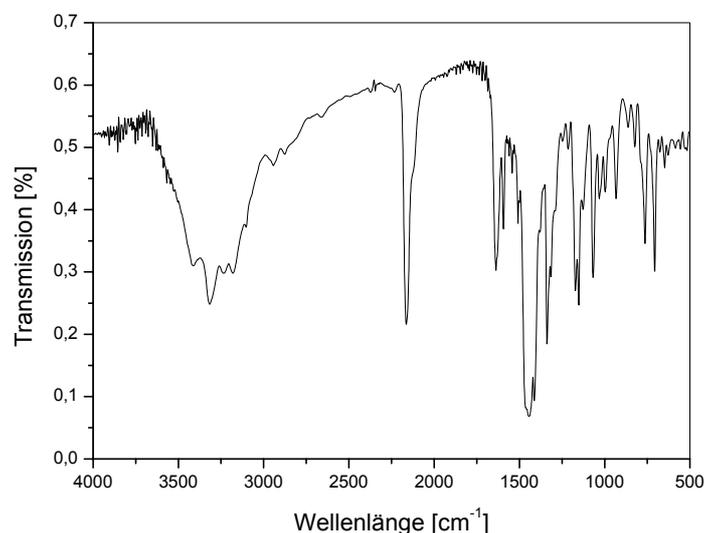


Abbildung 61: IR-Spektrum von Substanz 39 (KBr)

1H -NMR₅₀₀ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

3.71 (t, 2H, H8, H9), 4.05 (t, 2H, H10, H11), 7.25 (d, 1H, 10.10 Hz, H2 oder H1), 7.45 (s, 2H, H12), 7.55 (t, 1H, H6), 7.75 (t, 1H, H3), 8.01 (s, 1H, Pyrazol-

H7), 8.09 (d, 1H, 9.77 Hz, H2 oder H1), 8.25 (d, 1H, 8.20 Hz, H3), 8.90 (d, 1H, 8.20 Hz, H6)

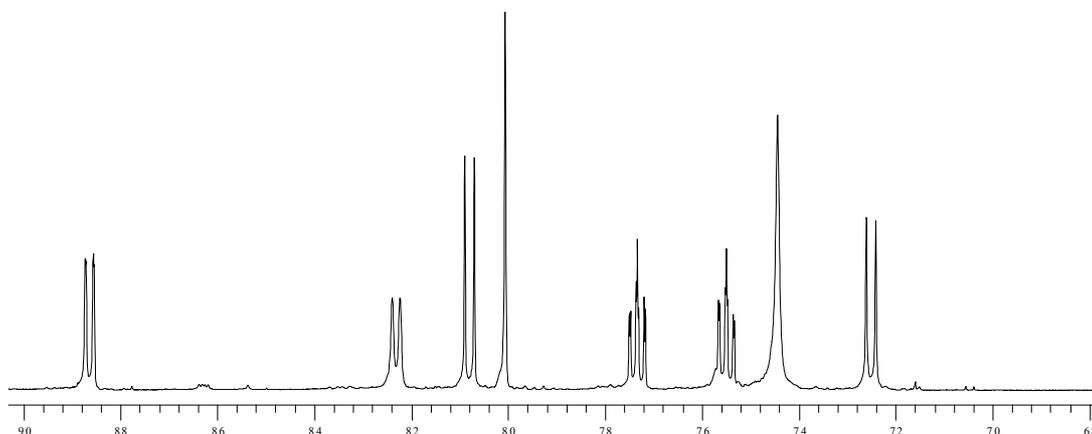


Abbildung 62: $^1\text{H-NMR}_{500}$ von Substanz 39 (DMSO- d_6 /TMS)

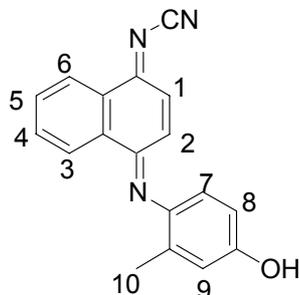
$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

50.22 (1C, CH_2), 50.89 (1C, CH_3), 60.32 (1C, CH_2), 120.24 (1C) + 123.21 (1C) + 125.46 (1C, Nr. 7 und C-Pyrazol), 114.32 (1C, CN), 126.87 (1C) + 127.84 (1C, Nr. 3 + 6), 132.76 (1C) + 133.43 (1C, Aromaten-C), 134.29 (1C) + 134.87 (1C, Nr. 4, 5), 138.18 (1C) + 138, 23 (1C, Nr. 1, 2), 143.21 (1C, C=N), 184.22 (C=NCN)

MS (70 EV) m/z (%): 308 ($\text{M}^+ + 2$, 12), 306 (M^+ , 1), 283 (100), 248 (27)

λ_{max} EtOH (log ϵ): 601 nm (4.18)

Versuch 20: Darstellung von 4-(4-Hydroxy-2-methyl-phenylimin)-4H-naphthalen-1-yliden-cyanamid **40**



0.20 g (1.190 mmol) 1-Naphtylcyanamid wird in 25 ml Ethanol suspendiert. Durch die Zugabe von 15 ml 1%-iger NaOH-Lösung entsteht eine farblose Lösung, die im Eisbad auf 5 °C abgekühlt wird. Dann wird jeweils parallel aus zwei Tropftrichtern eine Lösung aus 1.34 g (5.872 mmol) Ammoniumperoxodisulfat in 20 ml Wasser und eine Lösung aus 0.74 g (6.016 mmol) Oxyrot in 20 ml Ethanol hinzugegeben. Die violette Farbbildung beginnt sofort. Es wird noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Der ausgefallene Feststoff kann abfiltriert werden und solange mit Wasser gewaschen, bis die Waschlösung farblos wird.

Ausbeute: 0.11 g (0.383 mmol)

32 % der Theorie

$C_{18}H_{13}N_3O$

M: 287.11 g/mol

Schmelzpunkt: 112 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3450 -3000 (C-H , OH und N-H-Valenzschwingungen), 2177 (C≡N-Valenzschwingung), 1593+ 1498 (C=C-Valenzschwingungen, 1590 (C-N-Valenzschwingungen)

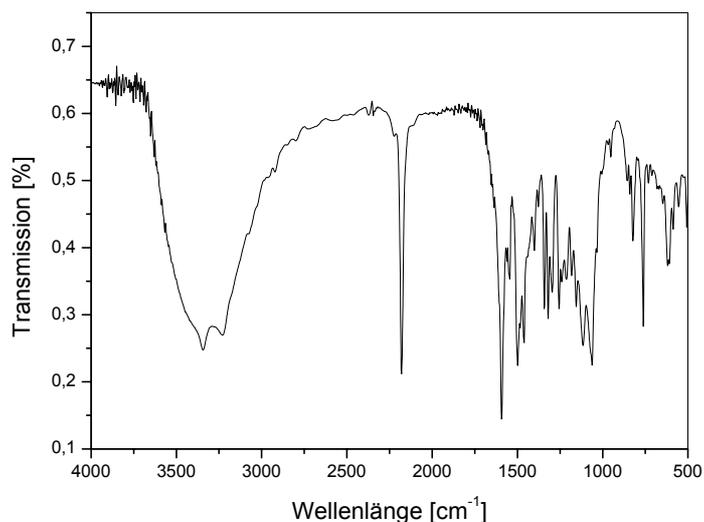


Abbildung 63: IR-Spektrum von Substanz 40 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ (CDCl_3/TMS) [ppm]:

2.26 (3H, s, $-\text{CH}_3$, H10), 6.55 (1H, d, o-H Benzylteil, $J = 8.51$ Hz, H7), 6.72 (1H, dd, o-H Benzylteil, $J = 8.51$ Hz, H8), 6.84 (1H, d, m-H Benzylteil, $J = 3.10$ Hz, H9), 7.42 (2H-Chinon, q, H1, H2), 7.50 (1H-Naphthylaromat, t, H5), 7.80 (1H-Naphthylaromat, t, H4), 8.39 (1H-Naphthylaromat, d, H3), 8.59 (1H-Naphthylaromat, d, H6)

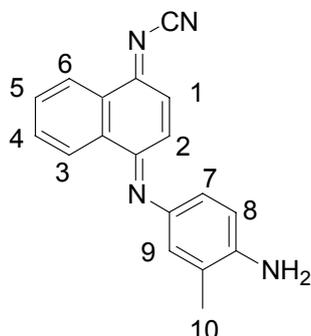
$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ ($\text{DMSO}-d_6/\text{TMS}$) [ppm]:

50.89 (1C, CH_3), 114.32 (1C, CN), 126.87 (1C) + 127.84 (1C, Nr. 3 + 6), 130.65 (1C) + 130.99 (1C) + 132.45 (1C, Nr. 7, 8, 9), 132.76 (1C) + 133.43 (1C, Aromaten-C), 134.29 (1C) + 134.87 (1C, Nr. 4, 5), 135.37 (1C) + 135.84 (1C) + 136.32 (1C, C-OH, C- CH_3 , C-N), 138.18 (1C) + 138.23 (1C, Nr. 1, 2), 143.21 (1C, C=N), 184.22 (C=NCN)

MS (70 EV) m/z (%): 287 (M^+ , 100), 27 ($-\text{OH}$, 3.5), 246 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, 20)

λ_{max} EtOH ($\log \varepsilon$): 348nm (3.78), 591 nm (3.60) (siehe Abbildung 17)

Versuch 21: Darstellung von 4-(4-Amin-3-methyl-phenylimin)-4*H*-naphthalen-1-yliden-cyanamid **41**



0.20 g (1.190 mmol) 1-Naphtylcyanamid wird in 25 ml Ethanol suspendiert. Durch die Zugabe von 15 ml 1%-iger NaOH-Lösung entsteht eine farblose Lösung, die im Eisbad auf 5 °C abgekühlt wird. Dann wird jeweils parallel aus zwei Tropftrichtern eine Lösung aus 1.34 g (5.872 mmol) Ammoniumperoxodisulfat in 20 ml Wasser und eine Lösung aus 1.31 g (5.955 mmol) p-Toluyldiamsulfat in 20 ml Wasser hinzuge tropft. Die blaue Farbbildung beginnt sofort. Es wird noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Farbe ändert sich nach Violett. Der ausgefallene Feststoff kann abfiltriert werden und solange mit Wasser gewaschen, bis die Waschlösung farblos wird.

Ausbeute: 0.10 g (0.424 mmol)

35.6 % der Theorie

$C_{18}H_{14}N_4$

M: 286.12 g/mol

Schmelzpunkt: 203 °C

IR (KBr):

3450 -3000 (C-H und N-H-Valenzschwingungen), 2177 (C≡N-Valenzschwingung), 1587 + 1490 (C=C-Valenzschwingungen, 1588 (C-N-Valenzschwingungen)

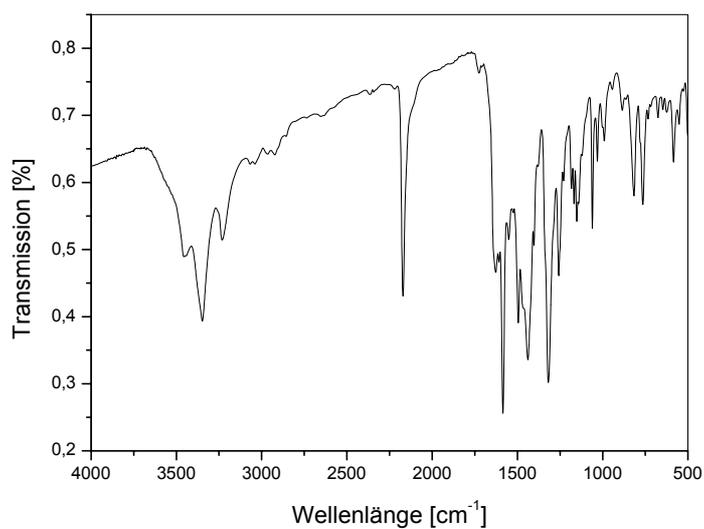


Abbildung 64: IR-Spektrum von Substanz 41 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ (CDCl_3/TMS) [ppm]:

2.10 (3H, s, Methyl-H, H10), 6.71 (3H, m, Ar-H, H7, H8, H9), 7.38 (2H, m, Chinon-H, H1, H2), 7.59 (1H, t, Naphtyl-H, H6), 7.71 (1H, t, Naphtyl-H,H3), 8.32 (1H, d, Naphtyl-H, H5 oder H6), 8.50 (1H, d, Naphtyl-H, H5 oder H6)

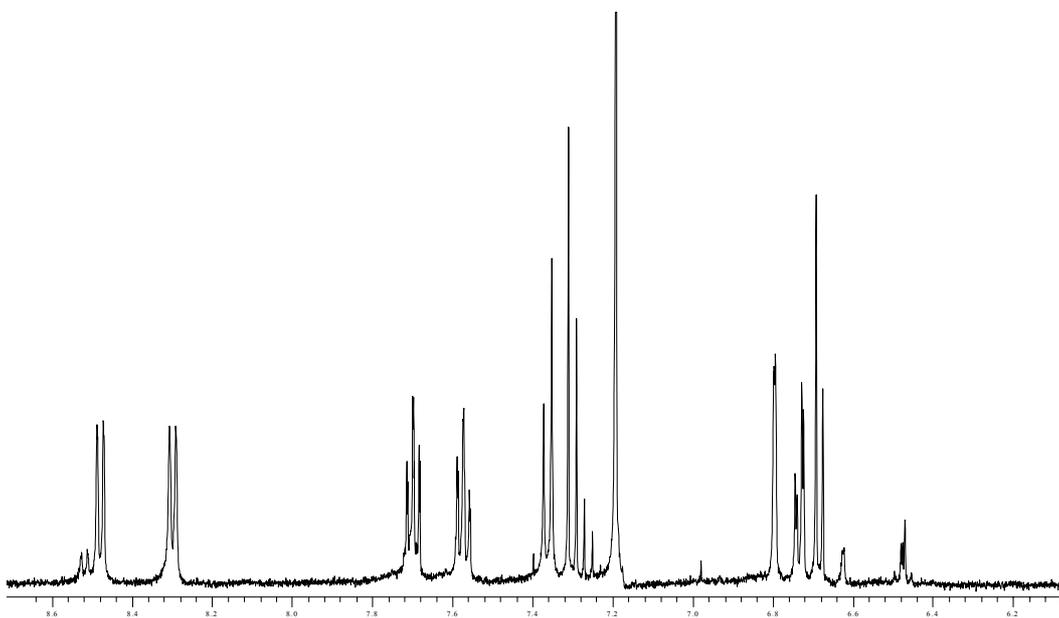


Abbildung 65: $^1\text{H-NMR}_{500}$ von Substanz 41 (CDCl_3/TMS)

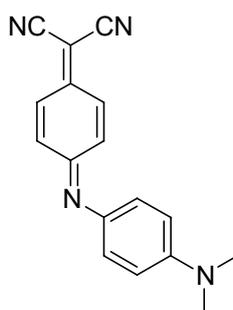
$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

50.64 (1C, Nr. 10), 114.52 (1C, CN), 126.87 (1C) + 127.54 (1C, Nr. 3 + 6),
130.32 (1C) + 130.85 (1C) + 132.45 (1C, Nr. 7, 8, 9), 132.76 (1C) + 133.43
(1C, Aromaten-C), 134.29 (1C) + 134.87 (1C, Nr. 4, 5), 135.37 (1C) + 135.84
(1C) + 136.32 (1C, C-OH, C-CH₃, C-N), 138.18 (1C) + 138.45 (1C, Nr. 1, 2),
143.21 (1C, C=N), 184.32 (C=NCN)

MS (70 EV) m/z (%): 286 (M⁺, 100), 271 (-CH₃, 7), 262 (-CN, 10)

λ_{max} EtOH (log ϵ): 348 nm (3.78), 682 nm (4.05) (siehe Abbildung 17)

Versuch 22: Darstellung von 2-[4-(4-Dimethylamin-phenylimin)cyclohexa-2,5-dienyliden]malonnitril **48**



0.20 g (1.408 mmol) 2-Phenyl-malon-nitril und 0.60 g (2.871 mmol) *N,N*-dimethyl-*p*-aminoanilindihydrochlorid werden zuerst mit 20 ml (0.20 g, 0.015 mol) NaOH-Lösung versetzt und anschließend mit 10 %-iger Natriumhypochloritlösung (5.25 g, 0.071 mol) versetzt. Die Lösung wird zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird mit Chloroform extrahiert und mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, so dass ein roter Feststoff erhalten bleibt. Es wird mit Chloroform als Laufmittel auf Kieselgel 60 (0.040 – 0.063 mm der Firma Merck) gesäult. Das Produkt wird aus der roten Fraktion eluiert.

Ausbeute: 0.20 g (0.730 mmol)

Literatur^[88]: 47 %

50 % der Theorie

C₁₇H₁₄N₄

M: 274,12 g/mol

Schmelzpunkt: 108 °C

Literatur^[88]: 107 – 107.5 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]: 2223 (C \equiv N-Valenzschwingung), 1603 (C-N-Valenzschwingung), 1515 (C=C)

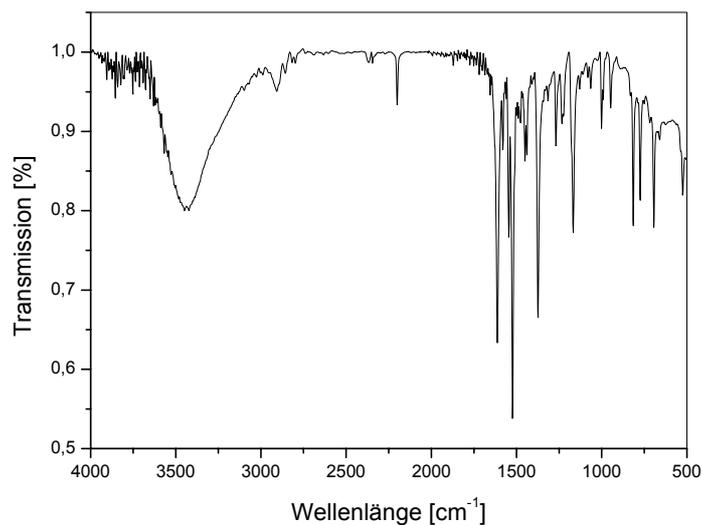


Abbildung 66: IR-Spektrum von Substanz 48 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{200}$ (CDCl_3/TMS) [ppm]:

3.10 (6 H, s, Methylgruppen), 6.80 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, Ar-H), 7.55 (4 H, m, Chinon-H und Ar-H), 8.19 (2H, m, Chinon-H)

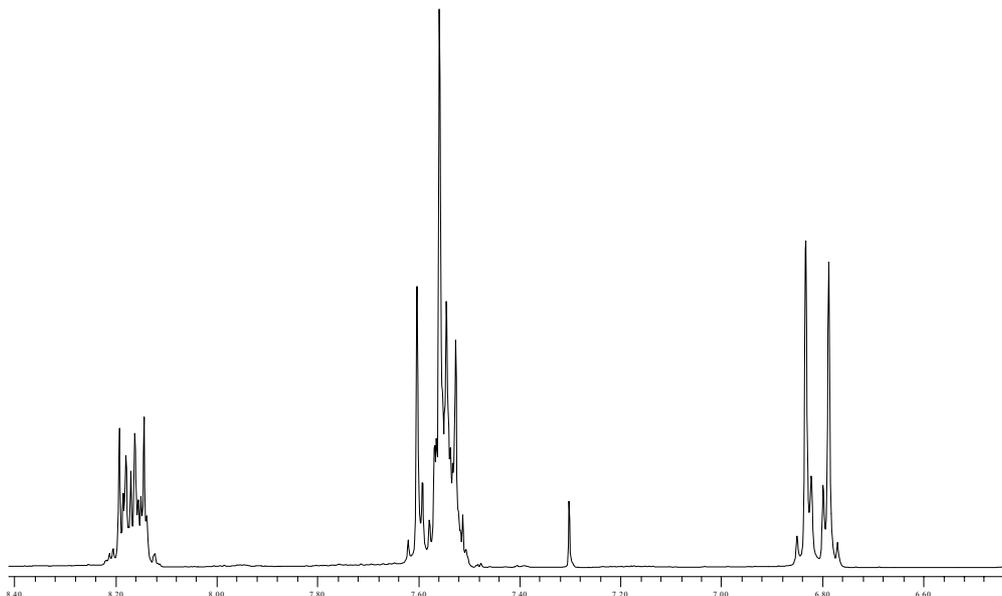


Abbildung 67: $^1\text{H-NMR}_{200}$ von Substanz **48** (CDCl_3/TMS)

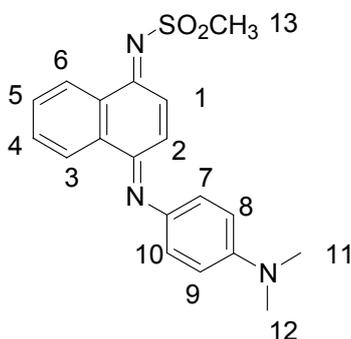
MS (70 EV) m/z (%):

276 ($\text{M}^+ + 2$, 2), 249 (62), 223 (5), 207 (9), 135 (100), 119 (15), 104 (15), 77 (40), 65 (14)

λ_{max} CHCl_3 (log ϵ): 306 nm (3.91), 468 nm (4.38)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 23: Darstellung von *N*-[4-(4-Dimethylamin-phenylimin)-4*H*-naphthalen-1yliden]-methansulfonamid **49**



0.20 g (0.904 mmol) 1-Naphtylsulfonamid werden in einem 100 ml Dreihalskolben in 15 ml Ethanol gelöst und mit 10 ml 1 %-iger NaOH-Lösung versetzt. Die Lösung wird im Eisbad auf 5 °C abgekühlt und unter kräftigem

Rühren parallel aus je zwei Tropftrichtern mit je 0.40 g (1.913 mmol) *N,N*-Dimethyl-*p*-aminoanilindihydrochlorid in 15 ml Wasser gelöst und 0.40 g (1.754 mmol) Ammoniumperoxodisulfat versetzt. Es wird eine weitere halbe Stunde bei 5 °C gerührt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Das Produkt wird solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos ist.

Ausbeute: 0.064 g (0.1813 mmol)

20 % d. Theorie

$C_{19}H_{19}N_3O_2S$

M: 353.12 g/mol

Schmelzpunkt: 126 °C (Zersetzung)

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]: 3200 (CH-Valenzschwingung bei Aromaten), 1587 (C=C-Valenzschwingung), 1394 (CN-Valenzschwingung), 1180 (Sufonamide), 873 (disubstituierter Aromat)

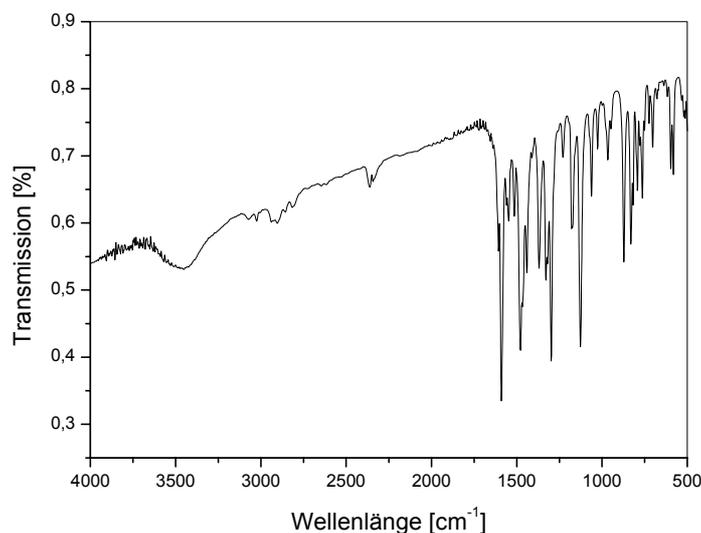


Abbildung 68: IR-Spektrum von Substanz 49 (KBr)

1H -NMR₂₀₀ ($CDCl_3$ /TMS) [ppm]:

3.10 (s, 6H, C-(CH_3)₂, H11 H12), 3.25 (s, 3H, CH_3 , H13), 6.80 (d, 2H, Phenyl, H7, H8), 7.10 (d, 2H, Phenyl, H9, H10), 7.35 (d, 2H, H1), 7.69 (m, 2H, H5, H6), 7.89 (d, 1H, H2), 8.39 (dd, 1H, H3), 8.60 (dd, 1H, H6)

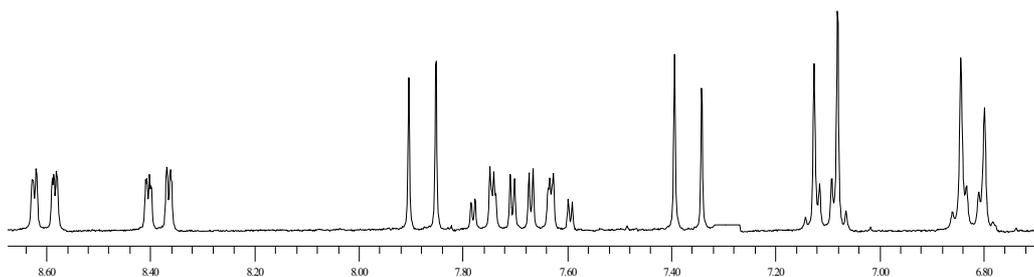


Abbildung 69: $^1\text{H-NMR}_{200}$ von Substanz **49** (CDCl_3/TMS)

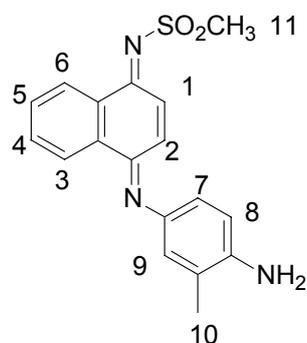
$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ ($\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$) [ppm]:

25.23 (1C, Nr. 13), 48.32 (1C) + 50.54 (1C, Nr. 11, 12); 125.67 (1C) + 127.63 (1C, Nr. 3 + 6), 130.32 (1C) + 130.85 (1C) + 132.45 (1C) + 133.34 (1C, Nr. 7, 8, 9, 10), 132.76 (1C) + 133.43 (1C, Aromaten-C), 134.29 (1C) + 134.87 (1C, Nr. 4, 5), 134.54 (1C, C-N(CH₃)₂), 138.18 (1C) + 138.45 (1C, Nr. 1, 2), 143.21 (1C, C=N), 160.34 (1C, N-C-Entwickler), 184.32 (C=NSO₂)

MS (70 EV) m/z (%): 353 (M⁺, 100), 274 (41), 248 (36)

λ_{max} (EtOH) (log ϵ): 655 nm (4.26)

Versuch 24: Darstellung von *N*-[4-(4-Amin-3-methyl-phenylimin)-4*H*-naphthalen-1-yliden]-methansulfonamid **50**



0.20 g (0.904 mmol) 1-Naphtylsulfonamid werden in einem 100 ml Dreihalskolben in 15 ml Ethanol gelöst und mit 10 ml 1 %-iger NaOH-Lösung versetzt. Die Lösung wird im Eisbad auf 5 °C abgekühlt und unter kräftigem Rühren parallel aus je zwei Tropftrichtern mit je 0.44 g (2.000 mmol) p-Toluyldiaminsulfat in 15 ml Wasser gelöst und 0.40 g (1.754 mmol) Ammoniumperoxodisulfat versetzt. Es wird eine weitere halbe Stunde bei 5 °C

gerührt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Das Produkt wird solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos ist.

Ausbeute: 0.10 g (2.950 mmol)

33% d. Theorie

M: 339.12 g/mol

$C_{18}H_{17}N_3O_2S$

Schmelzpunkt: 122 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3363 (CH-Valenzschwingung bei Aromaten und NH-Valenzschwingungen),
1583 (NH-Deformationsschwingungen , 1483 (C=C-Valenzschwingung bei Aromaten), 1325 (CN-Valenzschwingung), 862 (p-substituierter Benzolring)

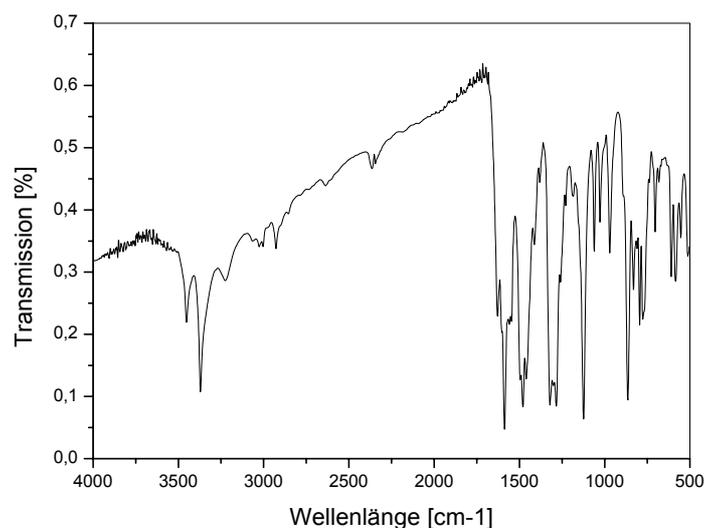


Abbildung 70: IR-Spektrum von Substanz 50 (KBr)

1H -NMR₂₀₀ (CDCl₃/TMS) [ppm]:

2.20 (s, 3H, H11), 3.40 (s, 3H, H10), 6.50 (s, 1H, H9), 6.75 (m, 2H, H7, H8),
7.40 (d, 1H, H1), 7.60 (m, 2H, H5, H4), 7.90 (d, 1H, H2), 8.40 (m, 1H, H6),
8.50 (m, 1H, H3)

$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

26.33 (1C, Nr.11), 50.64 (1C, Nr. 10), 114.52 (1C, CN), 126.87 (1C) + 127.54 (1C, Nr. 3 + 6), 130.32 (1C) + 130.85 (1C) + 132.45 (1C, Nr. 7, 8, 9), 132.76 (1C) + 133.43 (1C, Aromaten-C), 134.29 (1C) + 134.87 (1C, Nr. 4, 5), 135.37 (1C) + 135.84 (1C) + 136.32 (1C, C-OH, C-CH₃, C-N), 138.18 (1C) + 138.45 (1C, Nr. 1, 2), 143.21 (1C, C=N-Entwickler)

MS (70 EV) m/z (%): 339 (M⁺, 100), 285 (4), 261 (100), 244 (5)

λ_{max} (EtOH) (log ϵ): 300 nm (3.51), 646 nm (3.85)

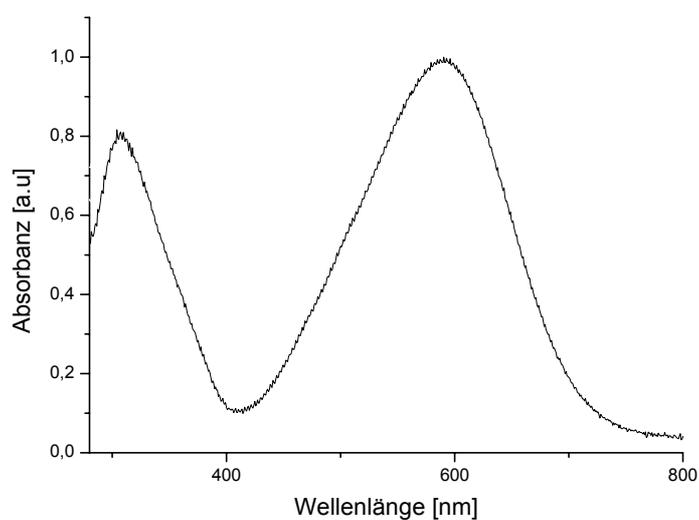
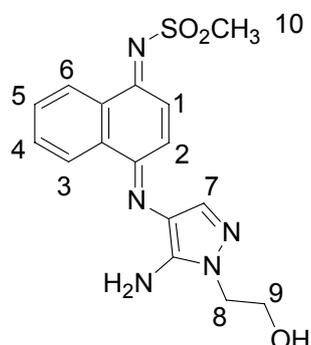


Abbildung 71: UV / Vis Spektrum von Substanz 54 in Ethanol
[c: $9.94 \cdot 10^{-5}$ mol/l, d: 0.1 cm Küvette]

Versuch 25: Darstellung von *N*-(4-[5-Amin-1-(2-hydroxy-ethyl)-1*H*-pyrazol-4-ylimin]-4*H*-naphthalen-1-yliden]-methansulfonamid **51**



0.20 g (0.904 mmol) 1-Naphtylsulfonamid werden in einem 100 ml Dreihalskolben in 15 ml Ethanol gelöst und mit 10 ml 1 %-iger NaOH-Lösung versetzt. Die Lösung wird im Eisbad auf 5 °C abgekühlt und unter kräftigem Rühren parallel aus je zwei Tropftrichtern mit je 0.48 g (2.000 mmol) Pyrazol 16 in 15 ml Wasser gelöst und 0.40 g (1.754 mmol) Ammoniumperoxodisulfat versetzt. Es wird eine weitere halbe Stunde bei 5 °C gerührt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Das Produkt wird solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos ist.

Ausbeute: 0.210 g (0.5848 mmol)

65 % d. Theorie

M: 359.11 g/mol

$C_{16}H_{17}N_5O_3S$

Schmelzpunkt: 191 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3419 – 3190 (CH-Valenzschwingung bei Aromaten und NH-Valenzschwingungen), 1556 (NH-Deformationsschwingungen), 1429 (C=C-Valenzschwingung bei Aromaten), 1323 (CN-Valenzschwingung), 867 (p-substituierter Benzolring)

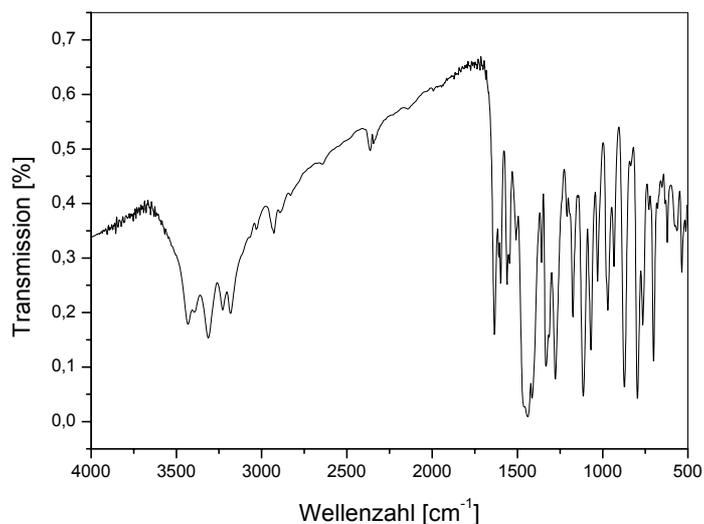


Abbildung 72: IR-Spektrum von Substanz 51 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{200}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

3.29 (s, 3H, CH_3 , H10), 3.79 (t, 2H, CH_2 , H8), 4.05 (t, 2H, CH_2 , H9), 7.20 (s, 2H, NH_2), 7.65 (m, 3H, H4, H5, H7), 8.02 (t, 2H, H1, H2), 8.28 (d, 1H, H6), 8.85 (d, 1H, H3)

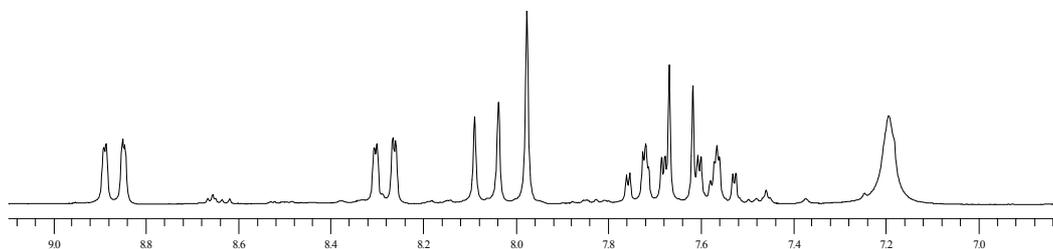


Abbildung 73: $^1\text{H-NMR}_{200}$ von Substanz 51 (DMSO- d_6 /TMS)

$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

25.33 (1C, Nr. 13), 50.45 (1C) + 51.87 (1C, Nr. 8, 9), 118.17 (1C, Pyrazol), 125.89 (1C, Pyrazol), 126.02 (1C, Pyrazol), 129.13 (1C) + 129.25 (1C, Aromatenrest), 129.54 (1C, Nr. 3), 131.18 (1C, Nr. 4), 132.79 (1C, Nr. 5), 133.41 (1C, Nr. 6), 138.21 (1C, Nr.1), 139.83 (1C, Nr. 2), 150.27 (1C, $\text{C}=\text{N}$), 183.21 ($\text{C}=\text{NSO}_2$)

MS (70 EV) m/z (%):

359 (20), 357 (100), 327 (37), 279 (73), 248 (55), 220 (43)

λ_{\max} (EtOH) ($\log \epsilon$): 328 (3.71), 574 nm (4.28)

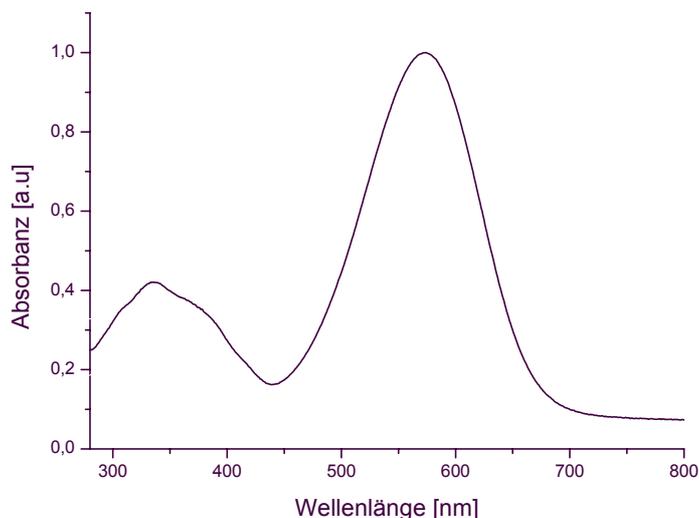
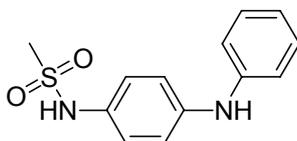


Abbildung 74: UV / Vis Spektrum von Substanz 51 in Ethanol
[c: $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l, d. 0.1cm Küvette]

Versuch 26 a: Darstellung von 4-Methansulfonamiddiphenylamin 52



Zu 1.84 g (0.01 mol) 4-Aminodiphenylamin, gelöst in 40 ml Pyridin, wird eine Lösung aus 1.14 g (0.01 mol) Methansulfonylchlorid in 12 ml Pyridin gegeben. Die Lösung färbt sich violett. Das Gemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 200 ml 20 %-ige Salzsäure-Lösung gegossen, um das Pyridin zu neutralisieren. Der ausgefallene Niederschlag wird aus Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.97 g (7.500 mmol)

Literatur^[89]: 78 %

75 % der Theorie

$C_{13}H_{14}N_2O_2S$

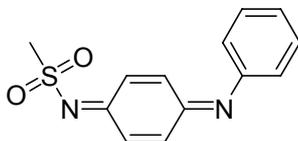
M: 262.08 g/mol

Schmelzpunkt: 141 °C

Literatur^[89]: 141 – 142 °C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in der Literatur überein.

Versuch 26 b: Darstellung von *N*-(4-Phenylimin-cyclohexa-2,5-dienyliden)-methansulfonamid **53**



Zu einer gut gerührten Suspension von 1.00 g (3.817 mmol) 4-Methansulfonamid-diphenylamin in 40 ml Eisessig wird bei Raumtemperatur 1.76 g (4.000 mmol) festes Bleitetraacetat (etwas in Essigsäure angesäuert) über eine Periode von 15 Minuten hinzugegeben. Das Chinonimid beginnt nach ca. 10 Minuten auszukristallisieren. Um eine vollständige Ausfällung zu erzielen, wird im Eisbad gekühlt und der Niederschlag abfiltriert. Das Produkt trocknet man unter Vakuum über Kaliumhydroxid.

Ausbeute: 0.40 g (1.538 mmol)

Literatur^[89]: 43 %

40 % der Theorie

$C_{13}H_{12}N_2O_2S$

M: 260.06 g/mol

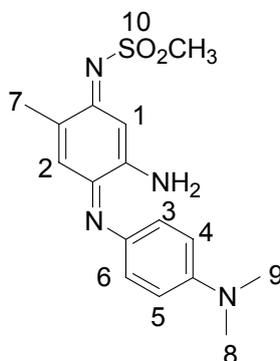
Schmelzpunkt: 131 °C

Literatur^[89]: 130 – 131 °C

λ_{\max} EtOH (log ϵ): 288 nm (3.72), 497 nm (4.12)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Versuch 27: Darstellung von *N*-[5-Amin-4-(4-dimethylamin-phenylimin)-2-methyl-cyclohexa-2,5-dienyliden]-methansulfonamid **54**



0.20 g (1.000 mmol) *N*-(5-Amin-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid werden in 20 ml 1 %-iger NaOH-Lösung gelöst und mit einer Eis-Kochsalzmischung auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Diese Lösung wird parallel aus je zwei Tropftrichtern mit jeweils 0.20 g (1 mmol) *N,N*-Dimethyl-*p*-aminoanilindihydrochlorid - gelöst in 10 ml Wasser und 0.30 g (1.216 mmol) Ammoniumperoxodisulfat - gelöst in 10 ml Wasser versetzt. Es wird unter Eiskühlung eine halbe Stunde weitergerührt bis sich die Lösung violett färbt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird mit Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.13 g (0.400 mmol)

40 % der Theorie

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$

M: 332.13 g/mol

Schmelzpunkt: $158\text{ }^{\circ}\text{C}$

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3500 - 3300 (aromatische CH-Valenzschwingungen, NH-Valenzschwingungen), 1597 (C=C-Valenzschwingungen), 1365 (Sulfonamidgruppe), 1267 (CN-Valenzschwingung), 815 (1.2 disubstitution am Aromaten)

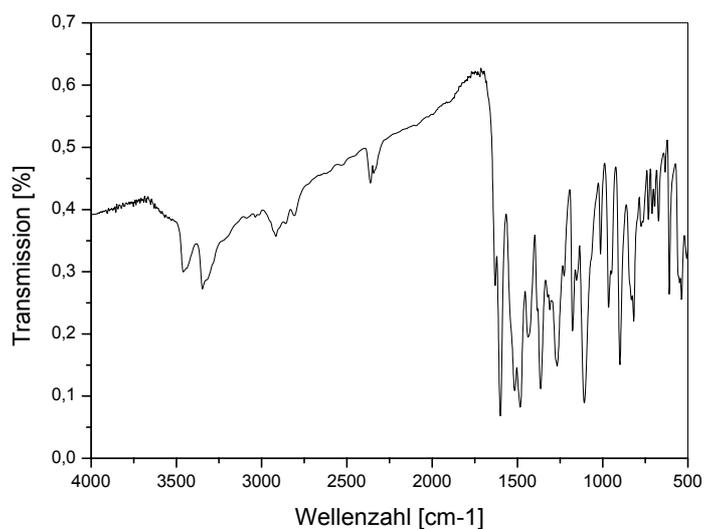


Abbildung 75: IR-Spektrum von Substanz 54 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ (CDCl_3/TMS):

2.03 (s, 3H, H10), 3.05 (s, 6H, H8, H9), 3.14 (s, 3H, H7), 6.65 (s, 1H, H1), 6.75 (d, 2H, $J = 8.125$ Hz, H3, H4), 6.84 (s, 1H, H2), 7.04 (d, 2H, $J = 8.125$ Hz, H5, H6)

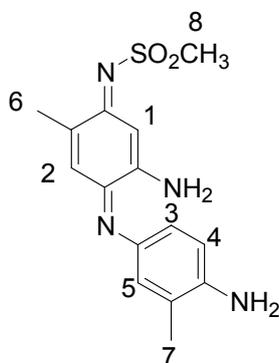
$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ ($\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$) [ppm]:

25.10 (1C, Nr. 10), 48.39 (1C) + 50.50 (1C, Nr. 8, 9), 52.34 (1C, Nr. 7), 127.34 (1C) + 128.78 (1C, Nr. 1, 2), 130.32 (1C) + 130.85 (1C) + 132.45 (1C) + 133.34 (1C, Nr. 3, 4, 5, 6), 134.54 (1C, C-N(CH₃)₂), 136.34 (1C) + 136.89 (1C, C-Chinongruppe), 143.21 (1C, C=N), 160.34 (1C, N-C-Entwickler), 184.32 (C=NSO₂)

MS (70 EV) m/z (%): 200 (M^+), 136 (1), 121 (100) 94 (28); 77 (11): zerfällt!!!

λ_{max} EtOH ($\log \epsilon$): 590 (4.12)

Versuch 28: Darstellung von *N*-[A-Amin-4-(4-amino-3-methyl-phenylimin)-2-methyl-cyclohexa-2,5-dienyliden]-methansulfonamid **55**



0.20 g (1.000 mmol) *N*-(5-Amin-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid werden in 20 ml 1 %-iger NaOH-Lösung gelöst und mit einer Eis-Kochsalzmischung auf -5 °C abgekühlt. Diese Lösung wird parallel aus einem Tropftrichter mit 0.30 g (1.216 mmol) Ammoniumperoxodisulfat - gelöst in 10 ml Wasser versetzt und mit 2.20 g (1.000 mmol) festem *p*-Toluyldiaminsulfat. Es wird unter Eiskühlung eine halbe Stunde weitergerührt bis sich die Lösung violett färbt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird mit Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.16 g (0.4503 mmol)

50 % der Theorie

C₁₅H₁₈N₄SO₂

M: 318.12 g/mol

Schmelzpunkt: 170 °C (Zersetzung)

IR (KBr) / ν [cm⁻¹]:

3400 – 3200 (aromatische CH-Valenzschwingungen, NH-Valenzschwingungen), 1635, 1512 (C=C-Valenzschwingungen), 1323 (Sulfonamidgruppe), 1155 (C-N-Valenzschwingung)

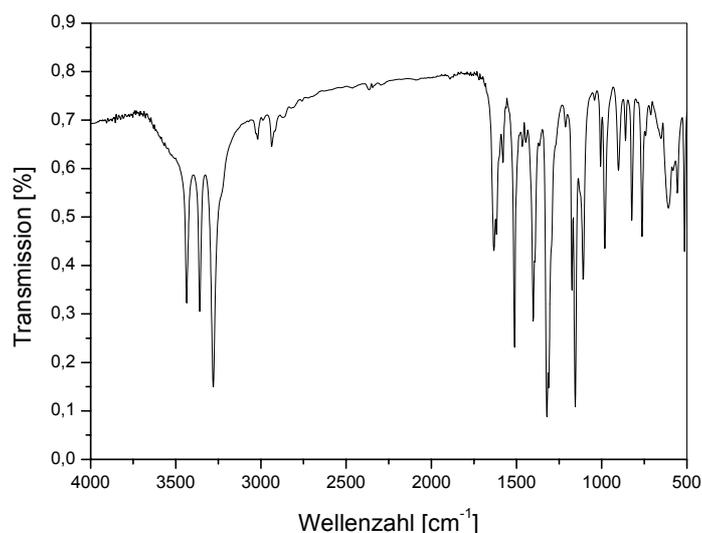


Abbildung 76: IR-Spektrum von Substanz 55 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ (CDCl_3/TMS) [ppm]:

2.21 (s, 3H, H8), 2.25 (s, 3H, H6), 3.00 (s, 3H, H7), 6.59 (d, 1H, $J = 8.192$ Hz, H5), 6.65 (m, 2H, H1, H2), 6.80 (m, 2H, H3, H4)

$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ ($\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$) [ppm]:

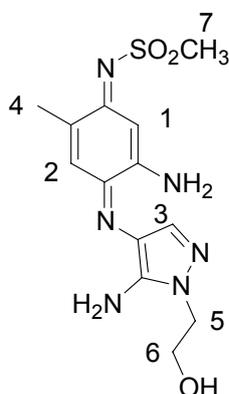
25.34 (1C, Nr. 8), 51.67 (1C) + 52.34 (1C, Nr. 6, 7), 127.34 (1C) + 128.78 (1C, Nr. 1, 2), 130.32 (1C) + 130.85 (1C) + 132.45 (1C, Nr. 3, 4, 5), 133.54 (1C) + 134.54 (1C, C-NH₂), 136.25 (1C) + 136.89 (1C, C-Chinongruppe), 143.21 (1C, C=N), 160.34 (1C, N-C-Entwickler), 184.32 (C=NSO₂)

MS (70 EV) m/z (%):

320 (M^++2 , 5), 318 (M^+ , 1), 241 (20), 200 (34), 121 (100), 94 (44), 80 (47)

λ_{max} EtOH ($\log \varepsilon$): 309 nm (3.31), 575nm (3.71) (siehe Abbildung 22)

Versuch 29: Darstellung von *N*-(5-Amin-4-[5-amin-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol-4-ylimin]-2-methyl-cyclohexa-2,5-dienyliden)-methansulfonamid **56**



0.20 g (1.000 mmol) *N*-(5-Amin-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid werden in 20 ml 1 %-iger NaOH-Lösung gelöst und mit einer Eis-Kochsalzmischung auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Diese Lösung wird parallel aus je einem Tropftrichter mit 0.30 g (1.216 mmol) Ammoniumperoxodisulfat - gelöst in 10 ml Wasser und mit 0.24 g (1.000 mmol) Pyrazol, gelöst in 10 ml Wasser versetzt. Es wird unter Eiskühlung eine halbe Stunde weitergerührt, bis sich die Lösung violett färbt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.20 g (0.592 mmol)

60 % der Theorie

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{SO}_3$

M: 338.12 g/mol

Schmelzpunkt: $214\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung)

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3300 – 3100 (aromatische CH-Valenzschwingungen, NH- und OH-Valenzschwingungen), 1658, 1531 (C=C-Valenzschwingungen), 1342 (Sulfonamidgruppe), 1099 (CN-Valenzschwingung),

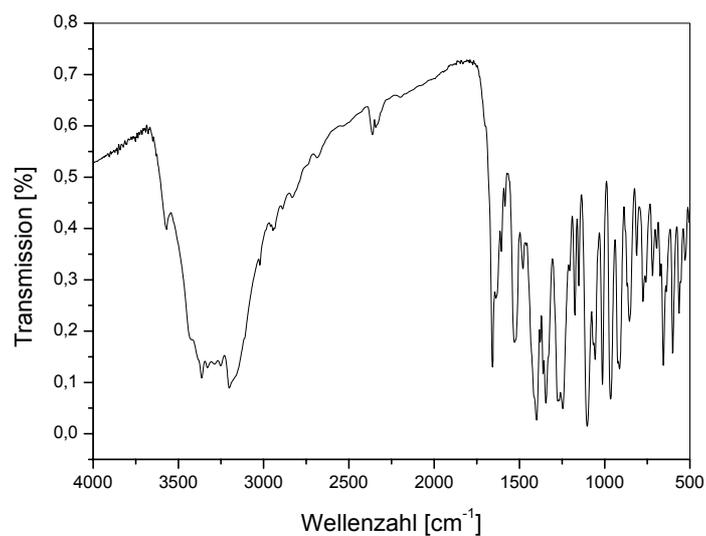


Abbildung 77: IR-Spektrum von Substanz 56 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

2.00 (s, 3H, H7), 3.00 (s, 3H, H4), 3.70 (t, 2H, H5), 4.00 (t, 2H, H6), 6.30 (s, 1H, H2), 7.10 (s, 2H, NH_2), 7.30 (s, 1H, H1), 7.50 (s, 2H; NH_2), 7.90 (s, 1H, H3)

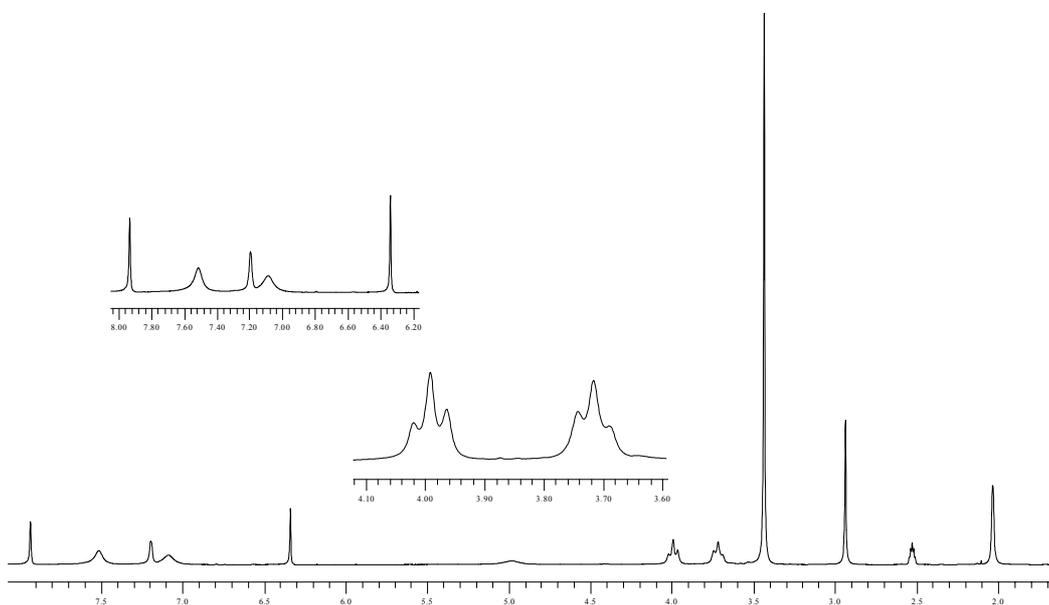


Abbildung 78: $^1\text{H-NMR}_{500}$ von Substanz 56 (DMSO- d_6 /TMS)

$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

24.25 (1C, Nr. 7), 50.98 (1C) + 51.50 (1C, Nr. 5, 6), 52.34 (1C, Nr. 4), 127.34 (1C) + 128.78 (1C, Nr. 1, 2), 120.32 (1C) + 127.43 (1C, C-Pyrazol), 136.34 (1C) + 136.89 (1C, C-Chinongruppe), 143.21 (1C, C=N-Kuppler), 160.34 (1C, N-C-Entwickler), 184.32 (C=NSO₂)

MS (70 EV) m/z (%):

335 (M⁺-3, 1), 334 (M⁺-4, 5), 333 (M⁺-5, 16), 318 (52), 256 (100), 241 (39), 215 (8), 178 (17), 121 (9), 91 (10)

λ_{max} EtOH (log ϵ): 356nm (3.81), 513 (4,52)

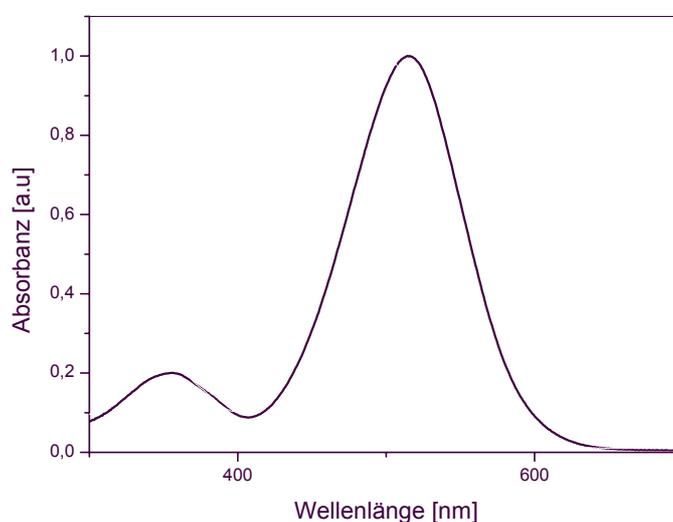
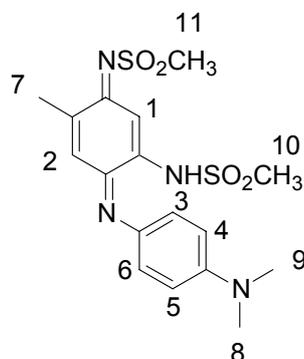


Abbildung 79: UV / Vis Spektrum von Substanz 56 in Ethanol
[c: $1.90 \cdot 10^{-4}$ mol/l, d: 0.1 cm Küvette]

Versuch 30: Darstellung von *N*-[6-(4-Dimethylamin-phenylimin)-3-methansulfonylimin-4-methyl-cyclohexa-1,4-dienyl]-methansulfonamid **57**



0.28 g (1.007 mmol) 4-Methyl-1.3-diaminbenzol wird in 15 ml Ethanol suspendiert und in 10 ml 1-%iger Natronlauge gelöst. Nachdem die Lösung mit einem Eisbad auf ca. 5 °C abgekühlt wird, gibt man mit einem Tropftrichter 0.70 g (3.070 mmol) Ammoniumperoxodisulfat – gelöst in 15 ml Wasser - tröpfchenweise dazu. Gleichzeitig wird die Lösung portionsweise mit 0.40 g (1.923 mmol) N,N-Dimethyl-p-aminoanilindihydrochlorid als Feststoff versetzt. Die Lösung färbt sich sofort blau, nach 10 Min. violett. Es wird eine weitere halbe Stunde unter Eiskühlung weitergerührt und das ausgefallene Produkt mit einem Büchnertrichter abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 60.00 mg (0.146mmol)

15 % der Theorie

$C_{17}H_{22}N_4O_4S_2$

M: 410.11 g/mol

Schmelzpunkt: 164 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3400 – 3200 (aromatische CH-Valenzschwingungen, NH- Valenzschwingungen), 1608 + 1490 (C=C-Valenzschwingungen), 1371 (Sulfonamidgruppe), 1155 (CN-Valenzschwingung)

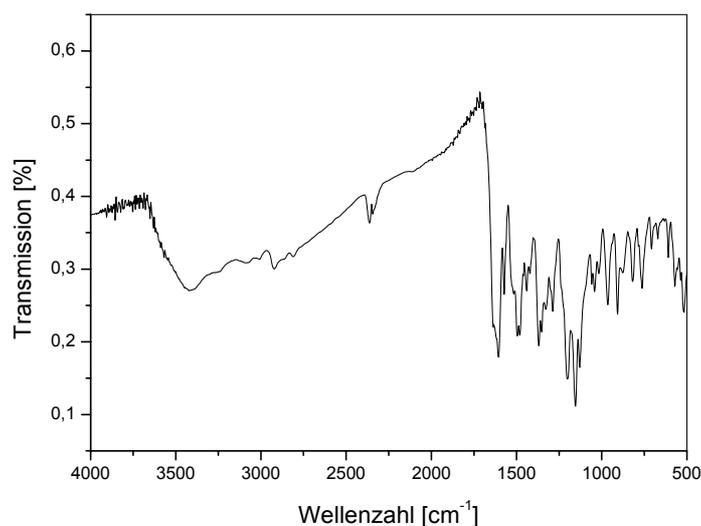


Abbildung 80: IR-Spektrum von Substanz 57 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ (CDCl_3/TMS) [ppm]:

2.43 (s, 3H, H7), 3.15 (d, 12H, H8-H11), 6.60 (d, 1H, $J = 8.827$, H3), 6.95 (d, 1H, $J = 2.837$ Hz, H2), 7.49 (dd, 1H, $J = 9.458$ Hz, H6), 7.95 (t, 2H, $J = 9.458$ Hz, H4, H5), 8.00 (s, 1H, H1)

$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ ($\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$) [ppm]:

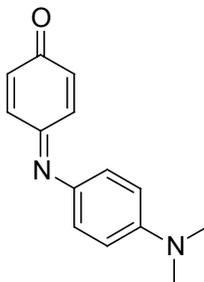
26.33 (1C, Nr. 8), 51.21 (1C) + 52.15 (1C, Nr. 6, 7), 127.34 (1C) + 128.78 (1C, Nr. 1, 2), 130.32 (1C) + 130.85 (1C) + 132.45 (1C, Nr. 3, 4, 5), 133.54 (1C) + 134.54 (1C, C-NH₂), 136.25 (1C) + 136.89 (1C, C-Chinongruppe), 142.34 (1C, C=N), 160.34 (1C, C-NHSO₂), 184.32 (C=NSO₂)

MS (70 EV) m/z (%):

410 (M^+ , 1), 364 (13), 330 (81), 285 (13), 251 (100), 224 (20)

λ_{max} CHCl_3 (log ϵ): 618 nm (4.54), (siehe Abbildung 20)

Versuch 31: Darstellung von 1.4-Benzochinon-4-(4-dimethylamin)-phenylimin
(Phenolblau) **64**



Eine Lösung von 37.40 g (0.22 mol) Silbernitrat in 200 ml Wasser wird schnell zu einer gut gerührten Lösung von 14.60 g (0.25 mol) NaCl und 0.3 g Gelatine in 200 ml Wasser gegeben. Zu dieser Suspension von entstandenen fein verteiltem Silberchlorid wird der Reihe nach eine Lösung von 20 g Natriumcarbonat in 100 ml Wasser und eine Lösung aus 2.35 g (0.025 mol) Phenol in 100 ml Ethanol gegeben. Dann wird eine Lösung von 5.75 g (0.027 mol) *N,N*-Dimethyl-*p*-aminoanilindihydrochlorid in 200 ml Wasser schnell und unter kräftigem Rühren hinzugegeben. Die blaue Farbbildung beginnt sofort und es wird noch 30 Minuten weitergerührt. Anschließend wird 200 ml Ethylacetat (oder Ether) zu dem Gemisch gegeben. Nochmals sehr gut gerührt und dann das ausgefallene Silber abfiltriert. Anhaftende Farbstoffe werden mit Ethylacetat (oder Ether) ausgewaschen. Die Ethylacetatphase enthält den Farbstoff und wird von der wässrigen Phase abgetrennt. Ungefähr vier bis fünf mal wird die organische Phase mit Wasser gewaschen, um Nebenprodukte zu entfernen. Die Produktphase wird über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abrotiert. Das Produkt wird so in hoher Reinheit erhalten.

Ausbeute: 5.48 g (0.024 mol)

Literatur: 90 –98%^[57]

95 % d. Theorie

$C_{14}H_{14}N_2O$

M: 226.11 g/mol

Schmelzpunkt: 162 °C

Literatur^[90]: 162 °C

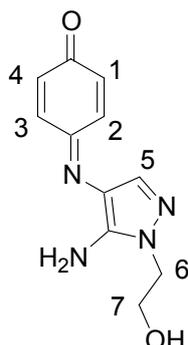
¹H-NMR₂₀₀ (CDCl₃/TMS) [ppm]:

6.60 (2H, dd, Chinon-H), 6.76 (2H, d, J = 9.0 Hz, Ar-H), 7.05 (2H, d, J = 9.0 Hz, Ar-H), 7.32 (2H, m, Chinon-H)

MS (70 EV) m/z (%): 226 M⁺ (100%)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Versuch 32: Darstellung von 4-[5-Amin-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol-4-ylimin]-cyclohexa-2,5-dion **65**



0.10 g (1.064 mmol) Phenol werden in einem 100 ml Dreihalskolben in 10 ml Ethanol gelöst und mit 10 ml 1 %-iger NaOH-Lösung versetzt. Die Lösung wird in einer Eis/Kochsalzmischung auf 5 °C abgekühlt und anschließend parallel aus je zwei Tropftrichtern mit folgenden Lösungen versetzt: 0.40 g (1.754 mmol) Ammoniumperoxodisulfat in 15 ml Wasser und 0.24 g (0.100 mmol) Pyrazol 16. Die entstandene rote Lösung wird eine weitere halbe Stunde bei 5 °C gerührt. Der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.23 g (0.979 mmol)

92 % der Theorie

$C_{11}H_{12}N_4O_2$

M: 232.10 g/mol

Schmelzpunkt: 184 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3144 - 3273 (Oberschwingungen der Carbonylgruppe), 1660 (NH-Deformationsschwingung), 1660 und 1606 (C=C-Valenzschwingung), 1153 (CN-Valenzschwingung), 865 (disubstituierter Aromat)

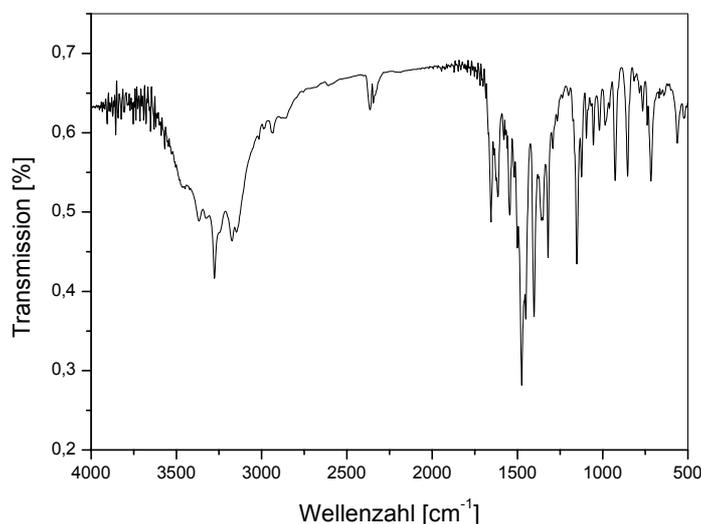


Abbildung 81: IR-Spektrum von Substanz **65** (KBr)

1H -NMR₅₀₀ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

3.75 (t, 2H, 6H), 4.01 (t, 2H, 7H), 6.50 (d, 2H, J = 9.77 Hz, H1, H2), 7.56 (d, 2H, J = 9.77 Hz, H3, H4), 7.90 (s, 1H, H5)

^{13}C -NMR₅₀₀ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

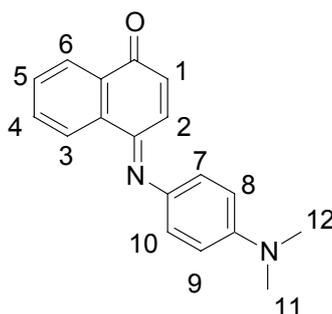
51.46 (1C) + 51.89 (1C, Nr. 6, 7), 120.32 (1C) + 127.43 (1C, C-Pyrazol), 135.24 (1C) + 126.01 (1C) + 136.34 (1C) + 136.89 (1C, Nr. 1, 2, 3, 4), 143.21 (1C, C=N-Kuppler), 160.34 (1C, N-C-Entwickler), 187.34.32 (C=O)

MS (70 EV) m/z (%):

232 (M^+ , 100), 215 (4), 210 (12), 188 (12), 160 (10), 132 (7), 120 (15), 94 (14),
87 (13), 57(17)

λ_{\max} EtOH (log ϵ): 521 (4.55)

Versuch 33: Darstellung von 4-(4-Dimethylamin-phenylimin)-4H-naphthalen-1-
on **66**



Die Lösung aus 0.14 g (0.100 mmol) 1-Naphthol in 20 ml 1.00 %-iger Natronlauge wird im Eis/Salzbad auf 5 °C gekühlt bevor jeweils parallel aus zwei Tropftrichtern 0.20 g (0.1000 mmol) *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin-dihydrochlorid gelöst in 15 ml Wasser und 0.22 g (0.100 mmol) Ammoniumperoxodisulfat – gelöst in 15 ml Wasser hinzugegeben wird. Es wird eine weitere halbe Stunde bei 5 °C gerührt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.25 g (0.1000 mmol)

93 % der Theorie

$C_{18}H_{16}N_2O$

M: 276.13 g/mol

Schmelzpunkt: 148 °C

Literatur^[91]: 148 - 149 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3000 (Oberschwingungen der Carbonylgruppe), 1641 (NH-Deformations-schwingung), 1591 und 1506 (C=C-Valenzschwingung), 1301 (CN-Valenz-schwingung), 819 (disubstituierter Aromat)

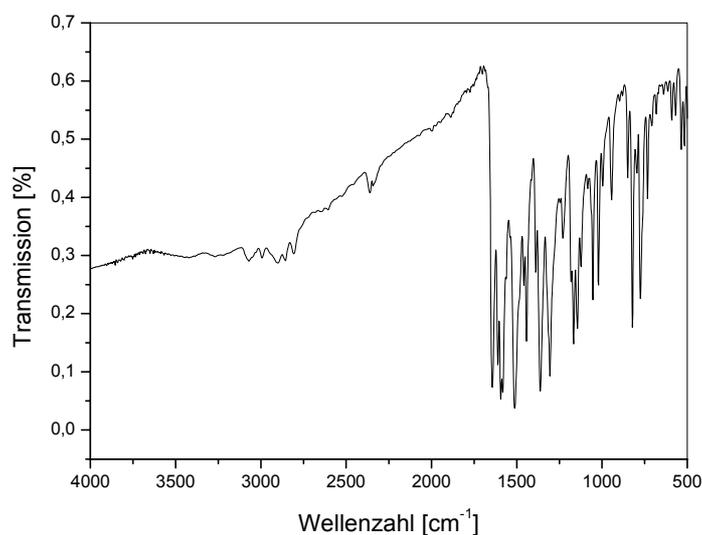


Abbildung 82: IR-Spektrum von Substanz 66 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

3.00 (s, 6H, H11, H12), 6.80 (m, 3H, H1, H9, H10), 7.10 (d, 2H, H7, H8), 7.50 (d, 1H, H2), 7.79 (m, 2H, H4, H5), 8.10 (m, 1H, H6), 8.50 (m, 1H, H3)

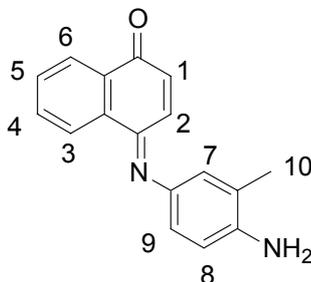
MS (70 EV) m/z (%):

276 (M^+ , 88), 261 (15), 232 (6), 144 (62), 115 (46), 78 (47)

λ_{max} EtOH ($\log \epsilon$)⁹²: 582 (4.00)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Versuch 34: Darstellung von 4-(4-Amin-3methyl-phenylimin)-4*H*-naphthalen-1-on
on **67**



0.20 g (1.389 mmol) 1-Naphtol werden in einem 100 ml Dreihalskolben in 15 ml Ethanol gelöst und mit 10 ml 1 %-iger NaOH-Lösung versetzt. Die Lösung wird im Eisbad auf 5 °C abgekühlt und unter kräftigem Rühren parallel aus je zwei Tropftrichtern mit je 0.44 g (2.000 mmol) p-Toluylendiaminsulfat in 15 ml Wasser gelöst und 0.40 g (1.754 mmol) Ammoniumperoxodisulfat versetzt. Es wird eine weitere halbe Stunde bei 5 °C gerührt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Das Produkt wird solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos ist. Das Produkt wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.33 g (1.249 mmol)

90 % der Theorie

$C_{17}H_{14}N_2O$

M: 262.11 g/mol

Schmelzpunkt: 190 °C

IR (KBr) / ν [cm^{-1}]:

3346 (Oberschwingungen der Carbonylgruppe), 1647 (NH-Deformationsschwingung), 1599 und 1512 (C=C-Valenzschwingung), 1313 (CN-Valenzschwingung), 761 (disubstituierter Aromat)

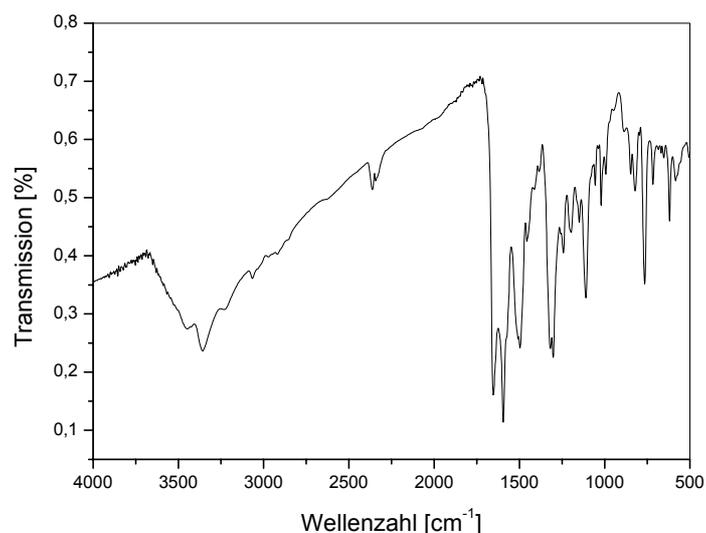


Abbildung 83: IR-Spektrum von Substanz 67 (KBr)

$^1\text{H-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

2.05 (s, 3H, CH_3 , H10), 6.50 (m, 4H, H1, H2, H4, H5), 7.20 (m, 1H, H7), 7.50 (m, 2H, H8, H9), 7.95 (m, 1H, H6), 8.10 (m, 1H, H3)

$^{13}\text{C-NMR}_{500}$ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

49.89 (1C, CH_3), 126.87 (1C) + 126.84 (1C, Nr. 3 + 6), 130.65 (1C) + 130.99 (1C) + 132.45 (1C, Nr. 7, 8, 9), 132.43 (1C) + 133.43 (1C, Aromaten-C), 134.29 (1C) + 134.87 (1C, Nr. 4, 5), 135.05 (1C) + 135.84 (1C) + 136.32 (1C, C-OH, C- CH_3 , C-N), 138.18 (1C) + 138.23 (1C, Nr. 1, 2), 143.21 (1C, C=N-Kuppler), 183.45 (C=O)

MS (70 EV) m/z (%):

263 ($\text{M}^+ + 1$, 19), 262 (M^+ , 100), 247 (6), 246 (2), 233 (18), 219 (4), 131 (9), 116 (6), 77 (8)

λ_{\max} EtOH (log ϵ): 328 nm (3.71), 537 nm (3.92)

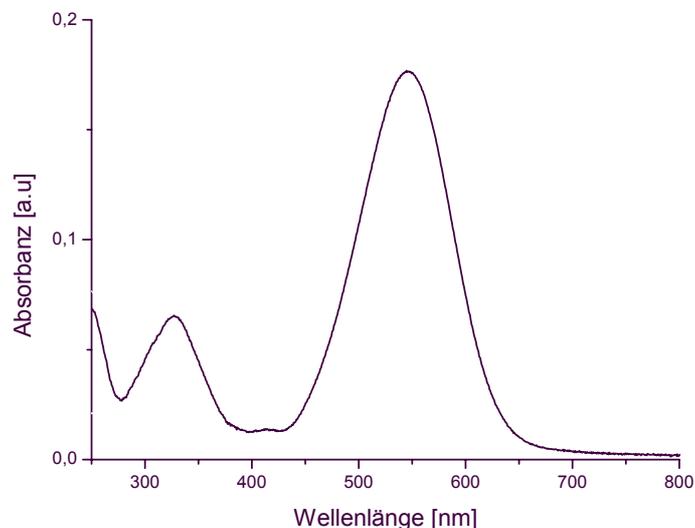
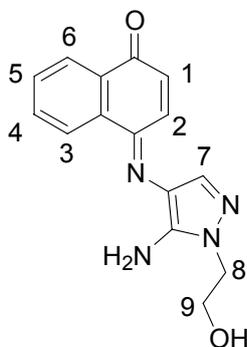


Abbildung 84: UV / Vis Spektrum von Substanz 67 in Ethanol
[c: $2.34 \cdot 10^{-4}$ mol/l, d: 0.1cm Küvette]

Versuch 35: Darstellung von 4-[5-Amin-1-(2-hydroxy-ethyl)-1*H*-pyrazol-4-ylimin]-4*H*-naphthalen-1-on 68



0.20 g (1.389 mmol) 1-Naphtol werden in einem 100 ml Dreihalskolben in 15 ml Ethanol gelöst und mit 10 ml 1 %-iger NaOH-Lösung versetzt. Die Lösung wird in einer Eis/Kochsalzmischung auf 5 °C abgekühlt und anschließend parallel aus je zwei Tropftrichtern mit folgenden Lösungen versetzt: 0.40 g (1.754 mmol) Ammoniumperoxodisulfat in 15 ml Wasser und 0.24 g (0.100 mmol) Pyrazol 16. Die entstandene rote Lösung wird eine

weitere halbe Stunde bei 5 °C gerührt. Der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Es wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.36 g (1.277 mmol)

91 % der Theorie

$C_{15}H_{14}N_4O_2$

M: 282.11 g/mol

Schmelzpunkt: 203 °C

1H -NMR₅₀₀ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

3.70 (t, 2H), 4.03 (t, 2H), 6.63 (m, 3H, NH₂, H₂), 7.55 (m, 1H, H₄), 7.69 (m, 1H, H₅), 7.80 (s, 1H, H₇), 8.00 (m, 2H, H₁, H₆), 8.75 (d, 1H, H₃)

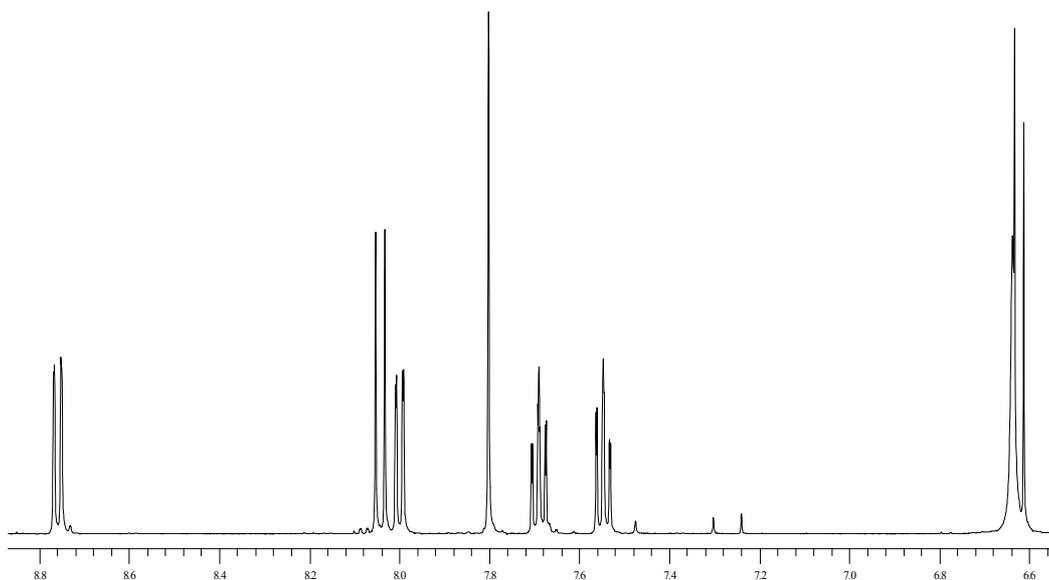


Abbildung 85: 1H -NMR₅₀₀ von Substanz **68** (DMSO- d_6 /TMS)

^{13}C -NMR₅₀₀ (DMSO- d_6 /TMS) [ppm]:

50.71 (1C, CH₂-Gruppe), 60.30 (1C, CH₂-Gruppe), 118.17 (1C, Pyrazol), 125.89 (1C, Pyrazol), 126.02 (1C, Pyrazol), 129.13 (1C) + 129.25 (1C, Aromatenrest), 129.54 (1C, Nr. 3), 131.18 (1C, Nr. 4), 132.79 (1C, Nr. 5), 133.41 (1C, Nr. 6), 138.21 (1C, Nr.1), 139.83 (1C, Nr. 2), 150.27 (1C, C=N), 185.26 (1C, C=O)

MS (70 EV) m/z (%):

282 (M^+ , 100), 251 (6), 239 (6), 210 (18), 194 (5), 169 (21), 140 (9), 114 (16),
87 (35)

λ_{\max} EtOH (log ϵ): 313 nm (3.81), 513 nm (4.17)

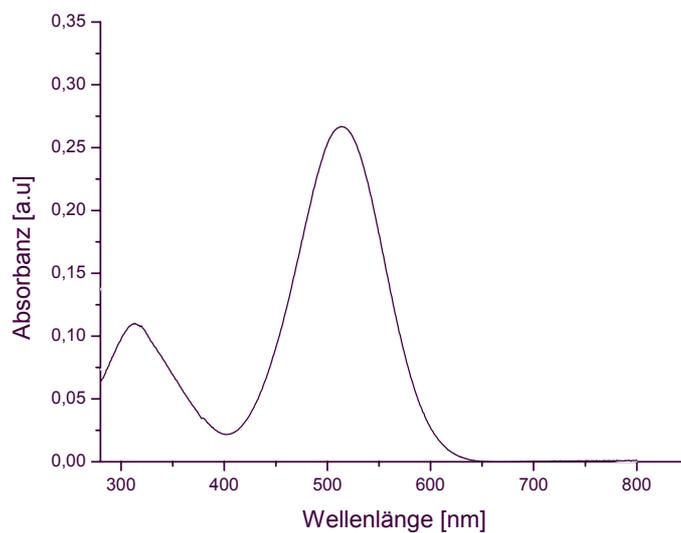


Abbildung 86: UV / Vis Spektrum von Substanz 68 in Ethanol
[c: $2.16 \cdot 10^{-5}$ mol/l, d: 0.1 cm Küvette]

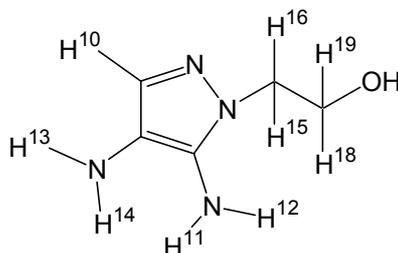
5.3 Semiempirische Rechnungen

Die AM1- Rechnungen wurden mit dem Programm MOPAC 93 durchgeführt, wobei ein Intel Pentium-Prozessor MMX 233 MHz verwendet wurde.

Geometrie:

Die Nummerierung in der Z-Matrix wird wie folgt vorgenommen:

Man beginnt mit der Nummerierung von Pyrazol 16 am Aminsubstituierten Kohlenstoff-Atom. Anschließend folgen die Aminsubstituierten Atome und schließlich die Alkylsubstituenten, bevor die Wasserstoffatome und der Sauerstoff durchnummeriert werden. Somit ergibt sich folgende Nummerierung:



Es wurden folgende Parameter zur Berechnung der optimierten Geometrie verwendet:

T=100000 AM1 Precise LET DDMIN=0.0

Am Beispiel dieser Verbindung ergibt sich dann folgende Z-Matrix:

Atom Number (I)	Chemical Symbol	Bond Length (Angstroms) NA:I	Bond Angle (Degrees) NB:NA:I	Twist Angle (Degrees) NC:NB:NA:I	NA NB NC
1	C				
2	C	1.34200			1
3	N	1.32330	109.11960		2 1
4	N	1.45010	108.69740	.00000	3 2 1
5	C	1.31690	107.31330	.00000	4 3 2
6	N	1.32000	125.44010	180.00000	2 1 3
7	N	1.32000	125.99900	179.99990	1 2 3

8	C	1.46990	125.65120	.00000	3 2 6
9	C	1.54000	109.47140	59.999970	8 3 2
10	H	1.08000	126.56620	179.99990	5 4 3
11	H	1.00990	119.99990	180.00000	6 2 3
12	H	1.01000	119.99990	.00000	6 2 3
13	H	1.01000	120.00000	.00000	7 1 2
14	H	1.01000	119.99990	179.99990	7 1 2
15	H	1.09000	109.47100	180.00000	8 3 2
16	H	1.09000	109.47100	-60.00060	8 3 2
17	O	1.43000	109.47090	59.99990	9 8 15
18	H	1.09899	109.47100	59.99940	9 8 16
19	H	1.09000	109.47130	179.99970	9 8 16
20	H	.95990	109.47090	60.00050	17 9 18

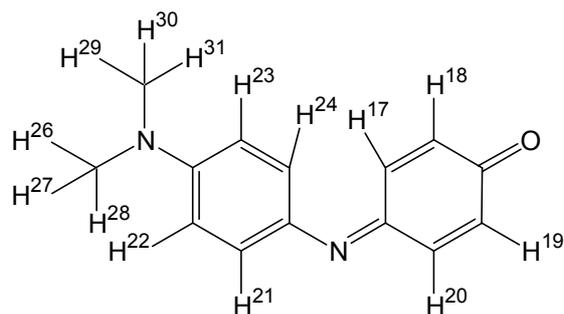
Für die Ladung am Atom und die Atomelektronendichte wurden folgende Parameter berechnet:

Atomnummer	Symbol	Ladung	Atom-Elektronendichte
1	C	-.029354	4.0294
2	C	-.099978	4.1000
3	N	-.152920	5.1529
4	N	-.055578	5.0556
5	C	-.189126	4.1891
6	N	-.264755	5.2648
7	N	-.276957	5.2770
8	C	-.014419	4.0144
9	C	-.046123	4.0461
10	H	.182810	.8172
11	H	.161542	.8385
12	H	.161957	.8380
13	H	.186271	.8137
14	H	.171704	.8283
15	H	.127534	.8725
16	H	.103538	.8965
17	O	-.331648	6.3316
18	H	.071827	.9282
19	H	.084950	.9150
20	H	.208723	.7913

Für Phenolblau lassen sich mit folgende Parametern ebenfalls optimierte Geometrien berechnen:

AM1 T=100000 PRECISE LET GEO-OK DDMIN=0.0

Experimententeil



Atom Number (I)	Chemical Symbol	Bond Length (Angstroms)	Bond Angle (Degrees)	Twist Angle (Degrees)	NA NB NC
		NA:I	NB:N :I	NC:NB:NA:I	
1	C				
2	C	1.45990			1
3	C	1.34000	119.99990		1 2
4	C	1.46000	119.99990	.00000	3 2 1
5	C	1.45990	120.00000	.00000	4 3 2
6	C	1.33990	119.99980	.00000	5 4 3
7	N	1.34000	119.99990	179.99990	4 3 2
8	C	1.46000	120.00000	179.99990	7 4 5
9	C	1.33990	120.00000	180.00000	8 7 4
10	C	1.46000	120.00000	179.99990	9 8 7
11	C	1.33990	119.99990	.00000	10 9 8
12	C	1.45990	120.00000	.00000	11 10 9
13	C	1.34000	119.99930	.00000	12 11 10
14	N	1.52000	119.99990	180.00000	11 10 9
15	C	1.08990	109.47090	179.99990	14 11 10
16	O	1.22000	120.00000	179.99990	1 2 3
17	H	1.08000	119.99990	179.99990	2 1 6
18	H	1.07990	119.99990	180.00000	3 2 1
19	H	1.08000	120.00010	.00000	5 4 7
20	H	1.08000	119.99980	179.99990	6 5 4
21	H	1.07990	119.99990	.00000	9 8 7
22	H	1.07990	120.00000	179.99990	10 9 8
23	H	1.08000	120.00060	179.99990	12 11 10
24	H	.55740	156.17250	180.00000	18 3 2
25	C	1.08990	109.47090	-60.00060	14 11 10
26	H	1.08990	109.47140	59.99970	15 14 11
27	H	1.09000	109.47100	180.00000	15 14 25
28	H	1.09000	109.47090	60.00050	15 14 25
29	H	1.09000	109.47140	179.99920	25 14 15
30	H	1.08990	109.47100	59.99890	25 14 15
31	H	1.09000	109.47090	-60.00060	25 14 15

6 Literatur

- [1] J. Stolzenberg, *Parfümerie und Kosmetik* **1994**, 75 (5), 332-335.
- [2] K. C. Brown, Hair Coloring Cosmetic science and technology series 17 (Hair and Hair care) **1997**, 191-215.
- [3] C. Zwiak, *The Science of Hair Care*, Marcel Dekker Inc. New York **1986**.
- [4] K. C. Brown, J. F. Corbett, J. Soc. Cosmet. Chem., **1979**, 30, 191.
- [5] W. Umbach et al., *Kosmetik*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1988**, S.288.
- [6] K. Venkatamaran, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academix Press **1971**, Vol V, 475 – 532.
- [7] C. Orfanos, *Archiv für klinische und experimentelle Dermatologie*, **1968**, 231, 97 – 110.
- [8] J. W. Leszek, M. Linedemann, J. Soc. Cosmet. Chem., **1971**, 22, 839 – 850.
- [9] R. Dawber, *Clinics in dermatology*, **1996**, 14 (1), 105 – 112.
- [10] J. Menkart, L. F. Wolfram, I. Mao, J. Soc. Cosmet. Chem., **1966**, 17, 769 – 787.
- [11] C. E. Orfanos, W. Montagna, G. Stüttgen ; *Hair Research, Statur and Future Aspects*, Springer Verlag, **1979**.
- [12] W. Raab, U. Kindl, *Pflegekosmetik*, G. Fischer Verlag, Stuttgart-New York und Govi Verlag, Frankfurt-Eschborn, 1991, S.36-39.
- [13] Schrümpf, *Lehrbuch der Kosmetik*, 3. Auflage, Verlag Wilhelm Maudrich, Wien-München-Bern, **1974**, S. 47.
- [14] J.F. Corbett, Dyes and Pigments, **1999**, 41, 127-136.
- [15] S. Samatha, T.N. Vasudevan, Journal of Scientific and Industrial Research, **1996**, 55, 885-887.
- [16] Casperson, cosmetic and Toiletries, **1994**, 109 (2), 83 – 87.
- [17] J. F. Corbett, *Rev. Prog. Coloration*, **1985**, 15, 52 – 65.
- [18] H. Wilmsmann, J. Soc. Cosmet. Chem., **1961**, 12, 490 – 500.
- [19] A.W. Hoffmann, *Jahr.Chem.*, 42, **1863**.

- [20] P. Monnet, FP 158, 558.
- [21] E. Bandrowski, Ber. 27, **1894**, 480.
- [22] L.F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 52, **1930**, 4915.
- [23] Wilmsmann, ibid 12, **1961**, 490.
- [24] A.W. Homes, ibid 15, **1964**, 595.
- [25] H. Kita et al., (Konica Co.), Chem. Abstr., **1990**, 113, 241429.
- [26] M. Kamiyama et al., (Konica Co.), Chem. Abstr., **1992**, 116, 210723.
- [27] George Crank, *A new method für Corverting Thiourea and Monosubstituted Thioureas into Cyanamides: Desulphurisation by Superoxid Ion*, J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1984**, 53 – 54.
- [28] Liebigs Ann. Chem., **1986**, 142 – 164.
- [29] Malik et al., Some Extensions of von Braun (BrCN) Reaction on Organic Bases, Z. Naturforsch. 37 b, **1982**, 512- 518.
- [30] Crank and Makin, *Organic Chemistry of Superoxide*, Tetrahedron Letters No. 23, **1979**, 2169 – 2170.
- [31] Lee-Ruff et al., Canad. J. Chem., 54, **1976**, 1873.
- [32] Krall et al., J. Indian Chem. Soc., **1942**, 19, 433-348
- [33] Kurzer, J. Chem. Soc., **1949**, 3033-3038
- [34] A. Aumüller ; S. Hünig, Liebigs Ann.Chem. **1986**, 142.
- [35] Aumüller und Hünig, Liebigs. Ann.Chem. **1986**, 165-176.
- [36] Aumüller und Hünig, Liebigs. Ann.Chem., **1985**, 1216.
- [37] Martin et al., J.Org.Chem. **1992**, 57, 5726-5730.
- [38] J. Fabian, H. Nakazumi et al., Chem.Rev., **1992**, 92, 1197.
- [39] J. Griffiths, J. Chem. Br., **1986**, 22, 997.
- [40] Emmelius et al., Angew. Chem. **1989**, 101, 1475 ; Int. Ed. Engl. **1989**, 28, 1445.
- [41] Dougherty, Photochem. Photobiol., **1987**, 46, 569.
- [42] Hartmann und Troll, Tetrahedron, Vol. 51, No. 16, pp. 4655 – 4664, **1995**.
- [43] Kim et al., J.Soc.Dyers Colour., **1989**, 105, 212.
- [44] Y. Kubo et al., J.Chem.Soc., Chem. Commun. **1989**, 855.
- [45] Gompper, R. & Lehmann, H.D., Angew. Chem. Int. Eng. Ed., 7, 1968, 74.

Angew. Chem. 1968, 80. Jahrg., Nr. 1, S. 38 – 40.

- [46] Kubo et al. J.Chem.Soc. Perkin Trans. I., **1988**, 2439.
- [47] Chemla et al., J. (ed.), Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vols 1 and 2. Academic Press, New York, **1987**.
- [48] Wilhelms et al., J. (d.), Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials, ACS Symposium Series 233. American Chemical Society, Washington, DC, **1983**.
- [49] Hyatt, J.A., J.Org.Chem., 48, **1983**, 129.
- [50] Iwatsuki et al. Chem.Lett., **1988**, 1187.
- [51] Takimoto et al., J.Org.Chem., 27, **1962**, 4688.
- [52] R. Willstätter und E. Mayer, Ber., **1904**, 37, 4605.
- [53] Adams ; Nagarkatti, J.Am.Chem.Soc., 72, 4601, **1950**.
- [54] Adams, Anderson, J.Am.Chem.Soc., 72, 5154, **1950**.
- [55] R. Adams und W. Reifschneider, Bull.Soc.Chim., 23-64, **1958**.
- [56] R.Adams, J.H Looker, Quinone Imides, J. Amerc. Soc., **1951**, 1147.
- [57] P.W. Vittum und A. Weissberger, J. Phot. Sci. 2, 81, **1954**; 6, 157, **1958**.
- [58] J. Bailey und L.A. Williams, The Photographic Colour Development Process, in K. Venkatamaran: The Chemistry of Synthetic Dyes, Bd. 4, Kap. VI, Academic Press, New-York-London, **1971**.
- [59] R. Willstätter und C.W. Moore, B. 40, 2665, **1907**.
- [60] Fieser und Thompson, This Journal, 61, 376 **1939**.
- [61] H.A. Fraterman u. C. Romers, R. 90, 364, **1971**.
- [62] Lurie et al., Am.Soc., 83, **1961**, 5015.
- [63] P.W. Vittum, G. H. Brown, J. Am. Chem. Soc., **1946**, 68, 2235-2238.
- [64] L. Holleck und R. Schindler, Z. Elektrochem., 60, **1956**, 1142.
- [65] S. Hünig und P. Richters, Ann. Chem., 612, **1958**, 282.
- [66] R. L. Bent et al., Correlation of Some Physical and Chemical Properties of Substituted p-Phenylenediamines and Their Dye Derivatives, Photographic Science and Engineering, volume 8, Number 3, **May-June 1964**, 125-137.
- [67] Bent et al., J. Am. Chem. Soc., 78, **1951**, 3100.

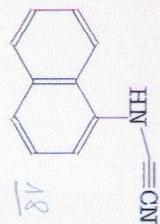
- [68] Julian und Ruby, The Use of the stationary Platinum Microelectrode in the Determination of Half-Wave-Potentials, J. Am.Soc., **1950**, Vol. 72, 4719 – 4724.
- [69] Bent et al., Chemical Constitution, Electrochemical, Photographic and Allergenic Properties of p-Amino-N-dialkylanilines, J. Am.Chem.Soc., **1951**, Vol. 73, 3100 – 3125.
- [70] Frederick Kurzer, o-Chlorophenylcyanamide, Organic Synthesis, 172-174.
- [71] Frederick Kurzer, Cyanamides. Part III., The Formation of Substituted Triazines from o-Halogenophenylureas and Arylsulphonyl Chlorids, **1949**, 3033-3038.
- [72] Patent, Takeda Chem. Ind. DE2845435, **1979**, Chem. Abstracts, EN, 91, 108193.
- [73] Russell et al., J.Am.Chem.Soc, 74, **1952**, 3443.
- [74] Wang et al., Journal Organic Chemistry, EN, 66, 25, **2001**, 8293-8296.
- [75] Duguet, Chemisches Zentralblatt, **1906**, I, 1530.
- [76] Hoogenboom et al., J. Org. Chem., 34, **1969**, 3414-3419.
- [77] Hoogenboom et al., J. Org. Chem., 34, **1969**, 3414-3419.
- [78] Liz, Randall, marisca, Anthony, Journal of Organic Chemistry, EN, 52, 19, **1987**, 4377-4379.
- [79] Patent von Wella AG, Offenlegungsschrift von **02.01.1987**, DE 3521995, S. 9.
- [80] Abramovitch et al., The Reaction of Sulfonylimido intermediates with aromatic compounds, Canadian Journal of Chemistry, Volume 46, **1965**, 3407-3418.
- [81] Zinner, Niendorf, Chemische Berichte, 89, **1956**, 1012-1016.
- [82] Zinner, Niendorf, Chemische Berichte, 89, **1956**, 1012-1016.
- [83] Wang et al., J. Org. Chem ; EN, 66, 25, 2001, 8293-8296.
- [84] Liz et al., J.Org.Chem. EN, 52,19, **1987**, 4377-4379.
- [85] DT 24 49 101 A1, *Offenlegungsschrift von Bristol-Myers Co.*, 15.10.74.
- [86] DE 35 21 995 A1, *Offenlegungsschrift von Wella AG*, 02.01.87.

- [87] Y. Kubo, Chem. Soc. Perkin Trans., **1990**, 1975 – 1978.
- [88] Itoh et al., Dyes and Pigments, Vol. 27, No. 1, **1995**, 9 – 15.
- [89] Burmistrov, Yurchenko, J.Org.Chem.USSR (Engl. Transl.), EN, 26, 9.2, **1990**, 1722-1724.
- [90] Vittum; Brown, JACSAT, J.Amer.Chem.Soc., 71, **1949**, 2287.
- [91] Issa et al., RRCHAX, Rev.Roum.Chim., **1978**, 23, 617 – 624.
- [92] Kim et al., *Synthesis and absorption spectra of some indonaphtol infrared absorbing dyes*, JSDC, Volume 105, May/June **1989**.

Farbkarte zur Prüfung von Substanzen aus der Universität Düsseldorf

Reaktionsbedingungen: 30 Minuten, bei 32°C
 Labortagebuch: 7220Hz060

geprüft: Feststoff lösen in Ethanol
 Zugabe: von 3 % ige Entwickleremulsion zu 1-Naphthylcyanamid und dann Zugabe von
 Entwickler im Mengenverhältnis (zu 1-Naphthylcyanamid) 1:1



1-Naphthylcyanamid

Ausgangshaar : Kering, naturweiß 2/98	+ Oxytol pH 5,82	+ 2,4,5,6- Tetraamino- pyrimidinsulfat pH 6,35	+ 4-Hydroxy-2,5,6- triamino- pyrimidinsulfat pH 6,87	+ p-Toluylendiamin- sulfat pH 6,29	+ OxantioI pH 5,97
	aschfarbig	hellorange	türkisgrau	dunkeltürkis	braunorange

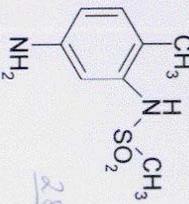
Farbkarte zur Prüfung von Substanzen aus der Forschung

Reaktionsbedingungen: 30 Minuten, bei 32°C

Labortagebuch: 7220Hz199

geprüft: Substanz liegt gelöst in dest. Wasser + NaOH vor

Vorgehensweise: Substanz + Entwickler, Zugabe von 6%iger Entwickleremulsion



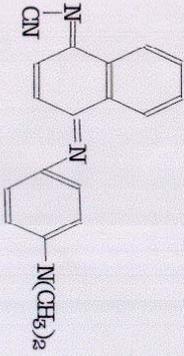
N-(5-Amino-2-methyl-phenyl)-methansulfonamid

geprüfte Substanz:

Standard: Wollläppchen unbehandelt	pH 9,67	+ 2,4,5,6-Tetra- aminopyrimidin- sulfat pH 9,54	+ 4-Hydroxy-2,5,6- triaminopyrimidin- sulfat pH 9,80	+ 4,5-Diamino- pyrazol pH 9,73	+ Oxamtiol pH 9,72	+ Oxyrot pH 9,81	+ p-Tolylendiannin- sulfat pH 9,90	+ N,N-Bis-(2-Hydroxy- ethyl)-p-Phenyl- diammsulfat pH 9,90
Farbe der Creme	weiß	hellblau	türkisweiß	dunkelviolett	orangebeige	hellbeige	dunkelgrau	dunkelblau
Farbe des Läpp- chen	weiß	graugrün	weiß	magenta	grauorange	gelbweiß	schwarzblau	berlinertblau

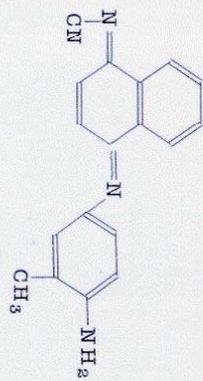
Farbkarte zur Prüfung von Direktziehern aus der Universität Düsseldorf

Reaktionsbedingungen: 30 Minuten, bei 32°C
Labortagebuch: 7220Hz07Z
geprüft: Feststoff lösen in Ethanol



38

Substanz Nr. 1



41

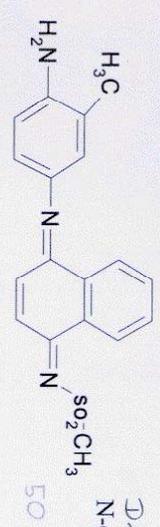
Substanz Nr. 2

Wollläppchen ungefärbt	Direktzieher Nr. 1	Direktzieher Nr. 2
		
	blaugrau	grünweiß

Farbkarte zur Prüfung von Substanzen aus der Universität Düsseldorf

Vorgehensweise : Substanz zu 1,00 % in Ethanol gelöst
 Reaktionsbedingungen : 30 Minuten, bei 32°C
 Labortagebuch : 7220Hz155

geprüfte
 Substanz:



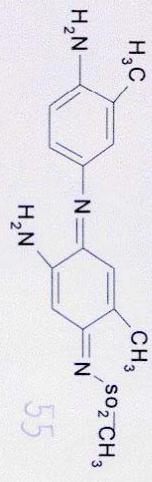
Direkt über aus
 N-(1)naphthyl-methansulfonamid + PTD

Standard : Haartressen	alleine	Ammoniumperoxidi- sulfatlösung
Wollläppchen		
Farbe der Creme	dunkelviolett	dunkelviolett
Farbe des Läppchens	matthila	graumagenta

Farbkarte zur Prüfung von Substanzen aus der Universität Düsseldorf

Vorgehensweise : Substanz zu 1,00 % in Ethanol gelöst
 Reaktionsbedingungen : 30 Minuten, bei 32°C
 Labortagebuch : 7220Hz155

geprüfte
 Substanz:



55

*Die ist z.B. aus
 N-(5-Amino-2-methyl-phenyl)-
 methansulfonamid + P-T-D*

Standard : Haartressen	alleine	+ Ammoniumperoxidi- sulfatlösung
Wollläppchen		
Farbe der Creme	dunkelblau	dunkelrot
Farbe des Lappchens	blaugrau	grauorange

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders bei einigen Damen und Herren bedanken, die durch ihre tatkräftige Unterstützung zum wesentlichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt an Herrn Dr. Stefan Beutner für die Durchsicht des Manuskripts, für die aufbauenden Worte und vor allem für die Freundschaft! Ich bin stolz darauf, ein Beutikind zu sein! Übrigens...rosa steht dir gut!

Ein ganz herzlicher Dank geht an meinen Bodyguard Herrn Dipl.-Chem. Jochen Hallmann. Das Leben ist mit dir viel schöner geworden!

Frau Irmgard Menzel möchte ich nicht nur für die Messung der IR-Spektren bedanken, sondern auch für freundschaftliche Gespräche und wertvolle Ratschläge. Ich hoffe, wir werden uns in Zukunft noch oft unterhalten.

Herrn Dr. Johannes Schmitz danke ich vor allem für die vertrauensvollen Gespräche. Mein Rechner ist auch dein Rechner!

Herrn Dipl.-Chem. Oszkar Keray danke ich für die lustige Zusammenarbeit und den Einblick in die Ordnung des Lebens; ich wusste nicht, wie kompliziert es sein kann, eine Kiste zu befüllen!

Ein großer Dank auch an Dipl.-Chem. Andreas Hohmann für die aufbauenden Worte zu jedem Zeitpunkt: Rein und wieder raus, überall ist es schöner, erst auf den zweiten Blick...

Bei Frau Dr. Corinna Bühne möchte ich mich für die sportliche Freizeitgestaltung bedanken und die damit verbundenen zahlreichen Sticheleien bezüglich dem Muskelbau (hier auch ein kleiner Hinweis an die Mutter!!!). Wir sind schon ein unschlagbares Trio!

Herrn Dipl.-Chem. Christian Stromberg danke ich ganz herzlich für die Nachhilfe in Elektrochemie und die Messungen der Cyclovoltamogramme. Ich hoffe, wir werden uns nicht aus den Augen verlieren.

Einen lieben Dank an Frau Irene Reinartz für die netten Gespräche und die Hilfe in Sekretariatsangelegenheiten sowie an Herrn Eric Schönstein für die gute Unterhaltung in den Mittagspausen und den Kaffee am Morgen zum Wachwerden.

Einen herzlichen Dank an alle Mitglieder des gesamten Arbeitskreises (besonders Filiz Bley, Ines Hernandez Blanco, Abdi Madani, Heidi Webers, Thomas Hoffmann, Klaus Sharper, Roger Scherres) sowie an alle Kollegen des Arbeitskreises Braun für die freundliche Arbeitsatmosphäre. Ich war gerne euer Adoptivkind!

Mein letzter Dank geht an meine Familie und Freunde für die vielen lieben und aufbauenden Worte und die Unterstützung zu jedem Zeitpunkt.