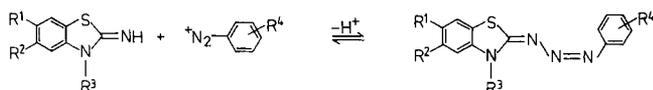
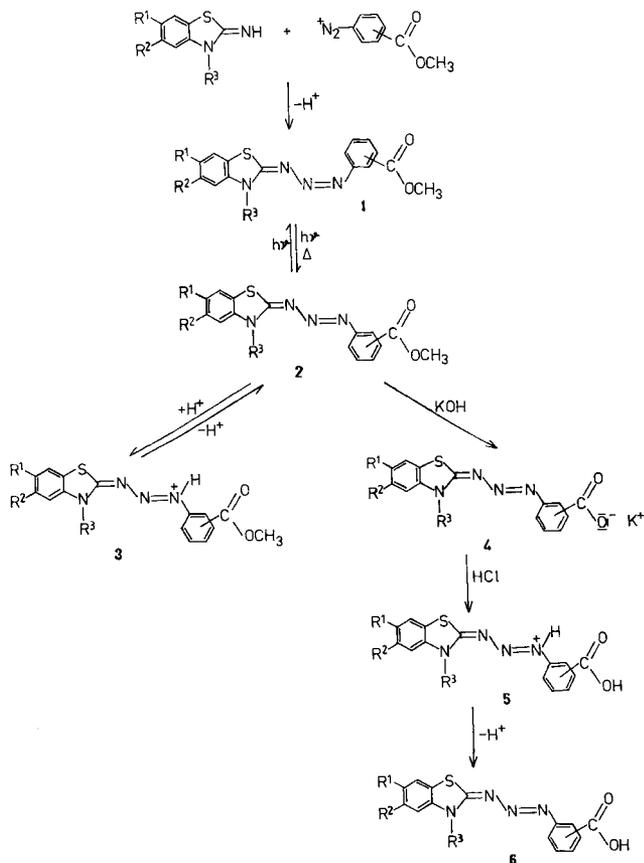


(II) bzw. Einführung einer Alkylsulfonsäuregruppe in 3-Stellung des Benzthiazolin-Restes (III). Über Donatorsubstituenten in 6- bzw. 5,6-Position sollte die Lage des Absorptionsmaximums auf die Arbeitswellenlänge von 436 nm einjustiert und durch Kettenlängenvariation der Alkylgruppen die Löslichkeit und das Kristallisationsverhalten der Verbindungen beeinflusst werden, um hohe Farbstoffkonzentrationen in den CEL-Schichten zu erreichen.

Im Arylrest substituierte Triazene sind durch Kupplung von 2-Imino-3-alkyl-benzthiazolinen mit substituierten Arendiazoniumsalzen leicht herstellbar [4].



Dabei bildet sich das Z-Isomere, welches thermisch und/oder photochemisch in das E-Isomere umgewandelt werden kann. Zur Darstellung der 1-(Carboxy-aryl)-3-(3-alkyl-benzthiazolinylyden-(2))-triazene (Verb. II in Formelschema 1) erweist sich der Weg über die 2-Carboxybenzoldiazoniumsalze aufgrund der Instabilität der zunächst entstehenden Z-Triazene als nicht gangbar (vgl. auch [5]). Die Synthese der E-1-(Carboxy-aryl)-3-(3-alkyl-benzthiazolinylyden-(2))-triazene (E-Säuretriazene) gelingt über die 1-(Carbme-



thoxy-aryl)-3-(3-alkyl-benzthiazolinylyden-(2))-triazene (vgl. Formelschema 3).

Bei der Kupplung von 2-Imino-3-alkyl-benzthiazolinen mit Carbmethoxy-benzoldiazoniumsalzen erhält man die Z-Isomeren der 1-(Carbmethoxy-aryl)-3-(3-alkyl-benzthiazolinylyden-(2))triazene **1** (Z-Estertriazene). Diese können thermisch oder photochemisch in die entsprechenden E-Isomeren **2** (E-Estertriazene) überführt werden (s. Tab. 4). Aus den E-Estertriazenen **2** lassen sich durch Säurezugabe die entsprechenden, am N(1)-Atom protonierten E-Estertriazene **3** gewinnen, die in Substanz isolierbar sind.

Bei Erwärmung der E-Estertriazene **2** mit methanolischer KOH entstehen durch Esterhydrolyse die Kaliumsalze der 1-(Carboxy-aryl)-3-(3-alkyl-benzthiazolinylyden-(2))-triazene **4** (E-Triazenkaliumsalze). Verseift man die Z-Estertriazene **1** unter den gleichen Bedingungen, bilden sich ebenfalls die E-Triazenkaliumsalze **4**, was offensichtlich auf eine Z→E-Isomerisierung während der Verseifung zurückzuführen ist. Versetzt man eine wäßrige Lösung oder Suspension der E-Triazenkaliumsalze **4** mit überschüssiger, halbkonzentrierter Salzsäure, so entstehen die am N(1)-Atom protonierten E-1-(Carboxy-aryl)-3-(3-alkyl-benzthiazolinylyden-(2))-triazene **5** (protonierte E-Säuretriazene). Diese Verbindungen sind in Substanz isolierbar und stabil. In Lösung sind sie aber nur im sauren Medium für relativ kurze Zeit haltbar.

Werden die in Substanz isolierten protonierten Säuretriazene **5** mit Wasser behandelt, tritt eine Deprotonierung ein, und die entsprechenden E-Säuretriazene **6** entstehen (vgl. Tab. 4). In Tab. 1 sind alle synthetisierten, verschieden substituierten Triazenderivate zusammengestellt.

Tabelle 1 Synthetisierte Derivate der 1-(Carbmethoxy-aryl)-3-(3-alkyl-benzthiazolinylyden-(2))-triazene **1**

Substanz	Position der COOCH ₃ -Gruppe	R ¹	R ²	R ³
a	2	H	H	CH ₃
b	2	H	H	n-C ₄ H ₉
c	2	H	H	i-C ₅ H ₁₁
d	2	H	H	n-C ₁₀ H ₂₁
e	2	H	H	(CH ₂) ₃ -SO ₃ H
f	2	OCH ₃	H	i-C ₅ H ₁₁
g	2	OCH ₃	H	n-C ₁₀ H ₂₁
h	2	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	CH ₃
i	2	OC ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉
j	3	H	H	n-C ₁₀ H ₂₁
k^{a)}	4	H	H	CH ₃
l^{a)}	4	OCH ₃	H	n-C ₁₀ H ₂₁
m^{a)}	4	OCH ₃	H	i-C ₅ H ₁₁
n	2-SO ₂ -OC ₆ H ₅	H	H	CH ₃
o	2-SO ₂ -OC ₆ H ₅	H	H	n-C ₁₀ H ₂₁

a) Ethylester

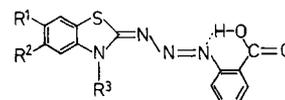
Das Diazoniumsalz des 3-Amino-phthalsäuredimethylesters ist thermisch instabil, so daß keine Kupplung zu entsprechenden Triazenderivaten möglich war. Aus diazotiertem 2-Aminobenzolsulfonsäurephenylester gelingt die Synthese von Z- und E-Estertriazenen (**1n**, **1o**, **2n** u. **2o**). Versuche zur anschließenden Hydrolyse der Sulfonsäureestergruppe blieben erfolglos. Die Verbindungen zersetzten sich unter Stickstoff- und Schwefeldioxidabspaltung.

Die UV/VIS-spektroskopischen Eigenschaften der synthetisierten Triazenderivate sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Länge des Alkylrestes R_3 sowie die Einführung einer Sulfonsäuregruppe in diesen Rest (**a** – **e**) sind praktisch ohne Einfluß auf die spektroskopischen Eigenschaften aller Triazenderivate (**1** – **6**). Die Einführung einer Methoxygruppe als R^1 (**f** u. **g**) hat die erwartete bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima aller untersuchten Triazenderivate um ca. 5 – 15 nm zur Folge. Zwei Butoxygruppen als R^1 und R^2 (**h** u. **i**) bewirken eine stärkere bathochrome Verschiebung um ca. 30 – 50 nm, die wiederum bei allen Triazenderivaten beobachtet wird.

Die Lage der Absorptionsmaxima der Z- und E-Estertriazene (**1** und **2**) entspricht der substituierten Triazene [4]. Die Protonierung der E-Estertriazene zu **3** führt zu einer an substituierten Triazenen beobachteten bathochromen Verschiebung um ca. 60 nm [5]. Die Absorptionsmaxima der E-Triazenkaliumsalze **4** sind nahezu identisch mit denen der E-Estertriazene **2**. Die spektroskopischen Eigenschaften der protonierten Säuretriazene **5** stimmen erwartungsgemäß gut mit denen der protonierten E-Estertriazene **3** überein.

Interessant sind die spektroskopischen Eigenschaften der Säuretriazene **6**, deren Absorptionsmaximum

zwischen den Maxima der Triazenkaliumsalze **4** und der protonierten Säuretriazene **5** liegt. Wenn sich die Carboxygruppe in 2-Position befindet (**a** – **i**), nähert sich die Lage des Absorptionsmaximums der des entsprechenden protonierten Säuretriazens **5** an. Analog verhalten sich auch die Extinktionskoeffizienten von **5** und **6**. Eine Ausnahme bildet nur das Derivat **6e** in Wasser als Lösungsmittel. Eine Erklärung für die sehr langwellige und intensive Absorption der E-Säuretriazene **6a** – **6i** ist das Vorliegen einer 6-Ring-H-Brückenbildung (Formel 1). Dadurch wird das Proton der



Carboxygruppe partiell an das N(1)-Atom gebunden. Die Folge sind Eigenschaften, die den am N(1)-Atom protonierten Derivaten **5** nahekommen.

Befindet sich die Carboxygruppe in m- oder p-Position (**6j** – **6m**), ist die Ausbildung der 6-Ring-H-Brückenbindung nicht möglich. Das Absorptionsspektrum dieser E-Säuretriazene (**6j** – **6m**) stimmt folglich besser mit dem der Triazenkaliumsalze **4** oder dem der E-Estertriazene **2** überein.

Zur Charakterisierung ihrer photochemischen Eigenschaften wurden die Isomerisierungs- bzw. Photolysequantenausbeuten der synthetisierten Triazenderivate ermittelt (vgl. Tab. 3). Die Z- und E-Estertriazene isomerisieren mit vergleichbaren Quantenausbeuten wie bereits beschriebene substituierte Triazene [6]. Die protonierten E-Estertriazene **3** wurden nicht näher

Tabelle 2 UV/VIS-spektroskopische Eigenschaften der synthetisierten Triazenderivate, λ_{\max} (nm) ($\epsilon_{\max}/l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Substanz	1 (Acetonitril)	2 (Acetonitril)	3 (Acetonitril)	4 (Methanol)	5 (Acetonitril)	6 (Acetonitril)
a	335 (22260)	369 (24610)	430 (30500)	370 (22800)	435 (32400)	420 (32400)
b	337 (22300)	374 (24400)	432 (29950)	375 (21550)	438 (28150)	425 (28150)
c	335 (22750)	375 (24860)	431 (31200)	376 (22880)	436 (32550)	420 (32550)
d	335 (22690)	374 (24960)	431 (31080)	378 (22970)	431 (32000)	420 (32000)
e	336 (21100) ^{a)}	373 (22570) ^{a)}	422 (24000) ^{a)}	381 (21050) ^{b)}	424 (21100) ^{b)}	388 (17500) ^{b)}
f	341 (23030)	381 (25550)		384 (21600)	448 (30200)	433 (29639)
g	341 (20230)	383 (23660)		382 (22910)	446 (32550)	431 (32550)
h	377 (21200)	410 (21500)	476 (26050)	406 (19750)	480 (25800) ^{a)}	438 (22400) ^{a)}
i	372 (20200)	412 (21600)	477 (27100)	410 (19570)	480 (25100)	442 (20200)
j	340 (19000)	380 (26000)	424 (26000)	379 (22000)	424 (26000)	375 (26000)
k	342 (19500)	392 (22400)		387 (21010)	429 (28310)	392 (28300)
l	349 (19790)	401 (22140)		406 (19100)	438 (25820)	416 (25820)
m	349 (24890)	405 (34920)		402 (19540)	440 (26000)	417 (26000)
n	340 (32650)	389 (34200)				
o	340 (25100)	400 (28250)				

^{a)} in Methanol, ^{b)} in Wasser

Tabelle 3 Quantenausbeuten von Photoisomerisierung Φ und Photolyse (Φ) der untersuchten Triazenderivate (Anfangszerfall, ca. 10 % Umsatz)

Substanz	1 (Acetonitril) $\lambda/\text{nm } \Phi$	2 (Acetonitril) $\lambda/\text{nm } \Phi$	4 (Methanol) $\lambda/\text{nm } \Phi$	5 (Acetonitril) $\lambda/\text{nm } \Phi$	6 (Acetonitril) $\lambda/\text{nm } \Phi^c$
a			365 (0,32)	436 (0,10)	436 (0,15)
b			405 (0,48)	436 (0,09)	436 (0,15)
c				436 (0,08)	436 (0,18)
d	405 0,77	405 0,42	405 (0,45)	436 (0,08)	436 (0,19)
e			405 (0,47) ^{a)}	436 (0,08) ^{a)}	436 (0,20) ^{a)}
f	365 0,49	405 0,38	405 (0,30)	436 (0,04)	436 (0,21)
g	365 0,30	405 0,15	405 (0,26)	436 (0,04)	436 (0,16)
h			405 (0,47)	475 (0,27) ^{b)}	436 (0,09) ^{b)}
i			436 (0,24)	475 (0,25) ^{b)}	436 (0,11) ^{b)}
j	405 0,43	405 0,37	405 0,27	436 (0,08)	436 0,17
k	365 0,60	405 0,38	405 0,31	436 (0,10)	436 0,24
l	365 0,38		405 0,25	436 (0,09)	436 0,28
m	365 0,52	405 0,43	405 0,15	436 (0,09)	436 0,22
n	365 0,29	405 0,21			
o	365 0,40	405 0,33			

a) in Wasser, b) in Methanol, c) nimmt mit zunehmendem Umsatz ab

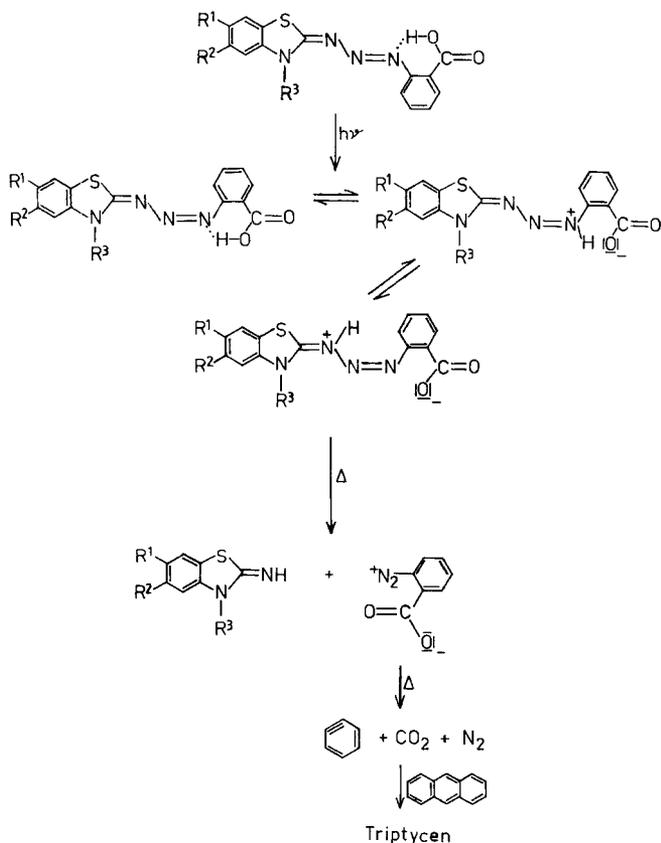
untersucht, da aus [7] bekannt ist, daß sie primär in die protonierte Z-Form photoisomerisieren. Diese ist thermisch instabil und zerfällt in Diazoniumsalz und protoniertes Imin. Erwartungsgemäß findet man auch bei den protonierten E-Säuretriazenen **5** eine Photolyse, wobei die Quantenausbeuten vergleichbar sind mit denen der E→Z-Umwandlung von am N(1)-Atom ethylierten Triazeniumsalzen [8]. Als Photolysemechanismus der protonierten E-Säuretriazene **5** wird deshalb ebenfalls eine E→Z-Photoisomerisierung und ein anschließender thermischer Zerfall des protonierten Z-Säuretriazens angenommen.

Bei den E-Triazenkaliumsalzen **4** und den E-Säuretriazenen **6** hängen die photochemischen Eigenschaften von der Position der Carboxygruppe im Arylrest ab: 2-Position führt zur Photolyse. Damit photolysieren genau die Säuretriazene **6a** – **6i**, die nach den spektroskopischen Daten eine 6-Ring-H-Brückenbindung bilden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß auch die Säuretriazene **6a** – **6i** über eine E→Z-Photoisomerisierung zerfallen, wobei das Z-Isomere aufgrund der partiellen Protonierung am N(1)-Stickstoff thermisch instabil ist. Befindet sich die Carboxygruppe in m- oder p-Position, so findet keine Photolyse sondern nur eine Photoisomerisierung statt. Das Z-Isomere dieser Säuretriazene ist thermisch stabil, da eine 6-Ring-H-Brückenbindung nicht möglich ist und folglich keine partielle Protonierung am N(1)-Stickstoff vorliegt.

Analog kann auch das photochemische Verhalten der E-Triazenkaliumsalze **4** in protischen Lösungsmitteln erklärt werden. Die Bestrahlung führt zunächst zu

einer E→Z-Photoisomerisierung. Die ermittelten Quantenausbeuten (vgl. Tab. 3) liegen erwartungsgemäß in der gleichen Größenordnung wie die der E→Z-Isomerisierung von E-Estertriazenen **2**. Verantwortlich für den Zerfall der Z-Triazenkaliumsalze **4a** – **4i** ist wieder die Bildung einer 6-Ring-H-Brückenbindung, denn man kann davon ausgehen, daß in einer Lösung von einem Triazenkaliumsalz in einem protischen Lösungsmittel stets ein geringer Anteil protoniert vorliegt. Da bei der Protonierung der Z-Triazenkaliumsalze **4j** – **4m** keine 6-Ring-H-Brückenbindung möglich ist, sind diese Derivate auch in protischen Lösungsmitteln stabil.

Bei der Photolyse der Verbindungen **4a** – **4i** und **6a** – **6i** kann die Bildung von 2-Imino-3-alkyl-benzthiazolin UV/VIS-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das analog [7] gleichzeitig entstehende 2-Carboxy-benzoldiazoniumsalz zerfällt unter N₂- und CO₂-Abspaltung in 1,2-Dehydrobenzol (vgl. [9]). Eine Gasentwicklung wird bei den durchgeführten Photolysen beobachtet. Sie verläuft bei erhöhter Temperatur (40 °C) mit größerer Geschwindigkeit als bei Raumtemperatur. 1,2-Dehydrobenzol könnte als reaktives Zwischenprodukt mit dem Triazenderivat, dem Imin oder dem Lösungsmittel weiterreagieren. Seine Bildung während der Photolysen ist durch Abfangreaktion mit Anthracen nachweisbar. Infolge einer Anlagerung des 1,2-Dehydrobenzols in 9,10-Stellung an das Anthracen bildet sich dabei Triptycen [10], welches aus den Photolyselösungen isoliert werden konnte. Die gefundenen Ergebnisse sind mit dem in Formelschema 4 dargestellten Photolysemechanismen erklärbar.



Die untersuchten Triazenderivate sind prinzipiell als aktive Substanzen für kontrastverstärkende Schichten (CEL) geeignet. Da die Arbeitswellenlänge des photolithographischen Standardprozesses bei 436 nm liegt, können die in diesem Bereich absorbierenden protonierten E-Estertriazen **3** und die protonierten Säuretriazen **5** als CEL-Farbkomponenten in Betracht gezogen werden. Auch die bei 436 nm in Lösung beobachtete nahezu vollständige Ausbleichung ist für eine solche Anwendung günstig. Problematisch ist jedoch die zu geringe thermische Stabilität der protonierten Triazene.

Die photolysierbaren E-Triazenkaliumsalze **4a–4i** besitzen eine relativ hohe Zerfallsquantenausbeute und bleichen in Lösung nahezu vollständig aus. Ihre Absorptionswellenlänge liegt jedoch bezogen auf die Arbeitswellenlänge von 436 nm zu kurzweilig, günstig dagegen für eine Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm.

Die photolysierbaren E-Säuretriazen (**6a–6i**) besitzen ein günstiges Absorptionsmaximum und eine ausreichende thermische Stabilität. Bei den Photolysen in Acetonitril nehmen die Quantenausbeuten jedoch während der Reaktion so stark ab, daß die nach akzeptablen Bestrahlungszeiten erreichbare Ausbleichung zu gering ist. In Polyvinylpyrrolidon-Schichten zeigen die E-Säuretriazen **6c** und **6e** keine Photolyse, sondern Photoisomerisierung, was auf die basischen

Eigenschaften dieses Schichtbildners zurückgeführt wird. In saure Zentren enthaltenden Schichten aus Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymeren und –Methylstyroltetramer-dicarbonsäure (CAMS) findet dagegen eine Photolyse der Verbindungen **6c** und **6d** statt. Die E-Säuretriazen sind in den Schichten ausreichend stabil. Die erreichbare Extinktion von 2,1 bei 0,7 μm Schichtdicke genügt den Anforderungen. Die Ausbleichung erfolgt ausgehend von $E = 2,1$ bis etwa $E = 0,8$ relativ schnell. Die Photolysequantenausbeuten nehmen danach allerdings drastisch ab. Die völlige Ausbleichung erfordert zu lange Bestrahlungszeiten, so daß ein Einsatz in der Praxis nicht möglich ist. Damit besitzt keines der untersuchten Triazenderivate Eigenschaften, die eine Verwendung dieser Verbindungen in kontrastverstärkenden Schichten bei Bestrahlung mit Licht von 436 nm wahrscheinlich macht. Eine günstigere Situation ist dagegen unter Verwendung der Triazenkaliumsalze **4a–4i** bei Bestrahlung mit Licht von 365 nm zu erwarten.

Beschreibung der Versuche

2-Amino-benzthiazol wurde ausgehend von N-Phenylthioharnstoff nach [11] synthetisiert. Die Darstellung von 2-Amino-5,6-dibutoxy-benzthiazol erfolgte ausgehend von Brenzkatechin nach [12, 13, 14]. 2-Amino-6-methoxy-benzthiazol wurde ausgehend von p-Anisidin nach [15] erhalten. Aus den 2-Amino-benzthiazolen können die entsprechenden 2-Imino-3-alkyl-benzthiazoline durch Alkylierung mit Di-alkylsulfaten [16], Alkylhalogeniden [17], p-Toluolsulfonsäurealkylestern [18] bzw. durch Umsetzung mit 1,3-Propanololon [19, 20] hergestellt werden. Die Carbmethoxybenzoldiazoniumsalze wurden aus dem Methylester der Anthranilsäure bzw. den entsprechenden m- und p-Derivaten durch Diazotieren nach [21, 22] synthetisiert. Die Darstellung der Z-Estertriazen **1** sowie deren thermische Umwandlung in die E-Isomeren **2** erfolgte auf die bereits in [4] beschriebene Weise.

E-Triazenkaliumsalze (**4**)

Zur Herstellung der E-Triazenkaliumsalze **4** werden zu 20 ml konzentrierter, methanolischer KOH 2 g E-Estertriazen portionsweise zugegeben. Die Suspension wird langsam unter Rühren erhitzt, bis das gesamte Triazen in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen kristallisiert das Kaliumsalz in gelben, feinen Nadeln aus. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Alkohol. Es werden Ausbeuten von 40–60 % erreicht.

Protonierte Säuretriazen (**5**) und Säuretriazen (**6**)

Die protonierten Säuretriazen **5** werden erhalten, wenn 0,5 g des entsprechenden Triazenkaliumsalzes in einer geringen Menge Wasser gelöst bzw. suspendiert und mit einem Überschuß an eisgekühlter, halbkonzentrierter Salzsäure versetzt werden. Das entstehende orange-rote Produkt wird abgesaugt. Werden die protonierten Säuretriazen **5** in der Fritte mehrfach mit destilliertem Wasser verrieben, kommt es zur Deprotonierung, und man erhält die Säuretriazen **6**.

Tabelle 4 Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Z-Estertriazene **1** und der E-Säuretriazene **6** (T_u ... Temperatur, bei der sich die Z-Form in die E-Form umwandelt)

Subst.	Ausbeute (%)	F_p (°C)	T_u (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (%) ber./gef.			Subst.	$F_p^a)$ (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (%) ber./gef.		
					C	H	N				C	H	N
1a	86	160–162	140	$C_{16}H_{14}N_4O_2S$ (326,4)	58,88	4,32	17,17	6a	215	$C_{15}H_{12}N_4O_2S$ (312,3)	57,68	3,87	17,94
1b	82	113–115	140	$C_{19}H_{20}N_4O_2S$ (368,4)	58,81	4,43	17,38	6b	190	$C_{18}H_{18}N_4O_2S$ (354,4)	57,39	4,13	17,75
1c	80	118–120	140	$C_{20}H_{22}N_4O_2S$ (382,5)	61,93	5,47	15,22	6c	174	$C_{19}H_{20}N_4O_2S$ (368,4)	61,00	5,12	15,81
1d	73	111–112	140	$C_{25}H_{32}N_4O_2S$ (452,6)	61,87	5,63	15,09	6d	118	$C_{24}H_{30}N_4O_2S$ (438,6)	57,87	5,22	15,17
1e	45	145	130	$C_{18}H_{17}N_4O_5S_2$ (433,5)	62,80	5,80	14,65	6e	160	$C_{17}H_{16}N_4O_5S_2$ (420,4)	61,93	5,47	15,21
1f	84	130–132	135	$C_{21}H_{24}N_4O_3S$ (412,5)	62,94	5,54	14,37	6f	152–154	$C_{20}H_{22}N_4O_3S$ (398,5)	61,44	5,41	14,54
1g	71	86	125	$C_{26}H_{34}N_4O_3S$ (482,6)	66,34	7,13	12,38	6g	117–119	$C_{25}H_{32}N_4O_3S$ (468,6)	65,72	6,89	12,78
1h	63	98–100	115	$C_{24}H_{30}N_4O_4S$ (470,6)	65,51	7,23	12,61	6h	190	$C_{23}H_{28}N_4O_4S$ (456,5)	64,64	6,52	12,44
1i	95	85–87	115	$C_{27}H_{36}N_4O_4S$ (512,6)	61,14	5,86	13,58	6i	200	$C_{26}H_{34}N_4O_4S$ (498,6)	60,51	6,18	12,27
1j	62	90	140	$C_{25}H_{32}N_4O_2S$ (452,6)	61,12	5,96	13,71	6j	156–157	$C_{24}H_{30}N_4O_2S$ (438,6)	60,04	6,21	11,14
1k	91	83–85	110	$C_{17}H_{16}N_4O_2S$ (340,4)	64,70	7,10	11,61	6k	83–85	$C_{15}H_{12}N_4O_2S$ (312,3)	62,62	6,87	11,24
1l	82	95–96	120	$C_{27}H_{36}N_4O_3S$ (496,6)	62,93	7,14	11,72	6l	236–238	$C_{25}H_{32}N_4O_3S$ (468,6)	60,04	6,98	11,14
1m	86	125–126	140	$C_{22}H_{26}N_4O_3S$ (426,5)	66,34	7,13	12,38	6m	250	$C_{20}H_{22}N_4O_3S$ (398,4)	65,72	6,90	12,78
1n	55	146–148	160	$C_{20}H_{16}N_4O_3S_2$ (424,5)	66,48	7,27	12,46				64,71	6,65	12,24
1o	43	60–61	115	$C_{29}H_{34}N_4O_3S_2$ (550,7)	59,98	4,74	16,46				57,68	3,87	17,94
					59,54	4,78	16,28				57,34	4,67	17,33
					65,29	7,31	11,28				64,08	6,88	11,96
					65,14	7,30	11,46				64,68	7,87	12,01
					61,95	6,14	13,14				60,28	5,06	14,06
					63,08	6,31	13,86				62,67	4,54	14,08

a) Zersetzung

Die Darstellung des sulfoalkylierten Säuretriazens **6e** gelingt aus dem entsprechenden Triazenkaliumsalz in wäßriger Lösung durch Ionenaustausch mit Hilfe eines kationenaktiven Ionenaustauschers.

1-(2-Phenoxy-sulfonyl-aryl)-3-(3-alkyl-benzthiazolinyliden-(2))-triazene (1n, 1o)

2-Aminosulfonsäurephenylester wurde ausgehend von o-Chlornitrobenzol synthetisiert. Durch Umsetzung mit Natriumsulfid und Schwefel wurde zunächst das Di-(2-nitrophenyl)-disulfid hergestellt [23]. Daraus erhält man das 2-Nitrobenzol-(1)-sulfonsäurechlorid durch Umsetzung mit Chlor in konzentrierter Salzsäure mit Zusatz von konzentrierter Natronlauge. Durch Umsetzung mit Phenol in Gegenwart von Kalilauge kann der 2-Nitrobenzol-(1)-sulfonsäurephenylester erhalten werden [24], der mit Eisen/Salzsäure zur Aminoverbindung reduziert wird. Die Diazotierung und Triazensynthese erfolgt auf die oben beschriebene Weise.

Die Schmelzpunkte (Mikroheiztisch „Boëtius“ der Franz Küster Nachf. KG Dresden) sowie die Elementaranalysen der Z-Estertriazene **1** und der E-Säuretriazene **6** sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Die UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Specord UV/VIS bzw. eines Specord M 40 von Carl Zeiss Jena durchgeführt. Zur Bestimmung der Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der protonierten Formen **3** und **5** wurden jeweils 2,5 ml einer Lösung der entsprechenden nicht protonierten Form (**2** bzw. **6**) in einer Quarzküvette mit 5 µl Trifluoressigsäure versetzt. Anschließend erfolgte sofort die Spektrenregistrierung.

Die Quantenausbeuten der Photolyse bzw. Photoisomerisierung wurden an einer im Institut für organische Chemie der TH Leuna-Merseburg im Eigenbau hergestellten Kreuzstrahlenapparatur [25] bestimmt. Die Eichung der Apparatur erfolgte mit Hilfe eines Vakuumphotothermoelementes.

Nachweis von 1,2-Dehydrobenzol als Photolysezwischenprodukt

0,15 mol Anthracen und 0,15 mol E-Säuretriazene (**6d**) bzw. E-Triazenkaliumsalz (**4d**) gelöst in 25 ml Acetonitril werden bis zum Verschwinden der Absorptionsbande des Triazenderivates bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Aceton gelöst. Durch Zugabe von Salzsäure wird das heterocyclische Imin als Hydrochlorid ausgefällt. Beim Eindampfen der verbleibenden Lösung erhält man bräunliche Kristalle, die durch Umkristallisieren aus Methanol und Aceton gereinigt werden. Die Identifizierung als Triptycen erfolgte durch HPLC, UV- und Fluoreszenzspektroskopie sowie durch Schmelzpunktbestimmung.

F = 254 °C ([26]. F = 253 – 254 °C)

Literatur

- [1] XXI. Mitt.: E. Fanghänel, W. Ortmann, J. prakt. Chem. **331** (1989) 721
- [2] E. Fanghänel, J.U. Bauroth, DDR-WP DD 265 008 (1988)
- [3] B.F. Griffing, P.R. West, Proc. 6th Int. Conf. on Photopolymers, Ellenville N. Y., Nov. 1982
- [4] E. Fanghänel, R. Hänsel, W. Ortmann, J. Hohlfeld, J. prakt. Chem. **317** (1975) 631
- [5] E. Fanghänel, J. Hohlfeld, J. prakt. Chem. **323** (1981) 245
- [6] E. Fanghänel, W. Ortmann, B. Tyszkiewics, M. Tyszkiewics, J. prakt. Chem. **320** (1978) 422
- [7] E. Fanghänel, J. Hohlfeld, J. prakt. Chem. **323** (1981) 253
- [8] E. Fanghänel, H. Poleschner, R. Radeglia, R. Hänsel, J. prakt. Chem. **319** (1977) 813
- [9] Y. Maki, T. Furuta, M. Kuzuya, M. Susuki, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1975**, 616
- [10] G. Wittig, Angew. Chem. **69** (1959) 245
- [11] T. Papenfuhs, DE 78-2801991 (Chem. Abstr. 91: 157727u)
- [12] G.H. Hughes, F. Lions, J. pr. Soc. N.S. Wales **71** (1938) 103
- [13] Autorenkollektiv, Organikum, 16. Aufl., Berlin, Deutscher Verlag der Wissenschaften 1986, S. 535
- [14] T. Vu Duy, Diplomarbeit, TH Leuna-Merseburg, 1987
- [15] R. Hänsel, Dissertation, TH Leuna-Merseburg, 1976
- [16] S. Simova, Dissertation, TH Leuna-Merseburg, 1982
- [17] Autorenkollektiv, Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 7, 1. Aufl., Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1976, S. 54 ff
- [18] Autorenkollektiv, Organikum, 16. Aufl., Berlin, Deutscher Verlag der Wissenschaften 1986, S. 559
- [19] E. Förster, G. Bach, J. Signalaufzeichnungsmaterialien **11** (1983) 41
- [20] Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XI/1, 4. Aufl., Thieme Verlag Stuttgart 1965, S. 332
- [21] Autorenkollektiv, Organikum, 16. Aufl., Berlin, Deutscher Verlag der Wissenschaften 1986, S. 539
- [22] M.F.W. Dunker, E.B. Starkey, G.L. Jenkins, J. Am. Chem. Soc. **58** (1936) 2308
- [23] H.E. Fierz, E. Schlittler, H. Waldmann, Helv. Chim. Acta **12** (1929) 665
- [24] P. Petitcolas, R. Sureau, DR. P. 709584, 1941 (Chem. Abstr. 37: 3616⁶)
- [25] H. Baumann, K. Behrmann, H. Jahnke, W. Ortmann, G. Waldmann, J. Signalaufzeichnungsmaterialien **11** (1983) 385
- [26] H. Wollweber, in: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. neugestaltete Auflage, Stuttgart, Georg Thieme Verlag 1970, Band V/1c, S. 1083

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. E. Fanghänel
 Institut für Organische Chemie der
 Technischen Hochschule Leuna-Merseburg
 Geusaer Straße
 O-4200 Merseburg, Bundesrepublik Deutschland