

Über Strukturaufklärung von Pigmentfarbstoffen mit kombinierter Spektroskopie*

Von B. K. MANUKIAN¹ und H. LICHTI

Forschung Farbstoffe/Aufheller/Tenside, Sandoz AG, Basel

Summary

The structure of some organic pigments was deduced by elementary analysis and combination of spectroscopic data.

Immer mehr gewinnt die Methode der Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Hilfe der kombinierten Elektronen-, Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektroskopie an Bedeutung. Sieht man in Lehrbüchern und Monographien nach, welche diese Gebiete behandeln, so findet sich dort eine beachtliche Anzahl gelöster Probleme. Leider befassen sich aber die Autoren vorwiegend mit Verbindungen von relativ niedrigem Molekulargewicht oder mit Modellsubstanzen, die speziell zu didaktischen Zwecken hergestellt wurden. Lediglich auf dem Gebiet der organischen Naturstoffe (Steroide, Alkaloide usw.²⁻¹⁰) werden regelmäßig Probleme aus der Forschung diskutiert; Aufgaben aus der Praxis des Farbstoffchemikers sind hingegen unseres Wissens noch kaum mit Hilfe der kombinierten Spektroskopie gelöst und publiziert worden. Der Grund wird einerseits darin zu suchen sein, daß in der Literatur verhältnismäßig wenig Farbstoffspektren eingehend besprochen werden. Andererseits ist die vollumfängliche Deutung der IR-, UV-, NMR- und Massenspektren bei Substanzen, die gleichzeitig mehrere Chromophore, Wasserstoffbrücken usw. enthalten, sehr schwierig; die Schwierigkeit der Interpretation wird dadurch, daß Pigmente in den für die Absorptionsspektrometrie üblichen Lösungsmitteln vielfach sehr schwer löslich sind, noch erhöht.

Durch die Veröffentlichung der IR-Spektren zahlreicher kommerzieller Farbstoffe¹¹ wurde kürzlich versucht, den Mangel an Vergleichsspektren zu beheben. Zweifellos gestatten IR-Spektren wichtige Aussagen über die funktionellen Gruppen und das Grundgerüst des untersuchten Farbstoffs. Doch sehr häufig sind die Substanzen so kompliziert gebaut, daß es unmöglich ist, nur mit Hilfe eines IR-Spektrums die genaue Struktur abzuleiten. Insbesondere sind wir der Ansicht, daß einem Forschungskemiker wenig gedient ist mit dem Passus «its infra-red spectrum is, of course, very characteristic».

Die Erfahrung zeigt, daß mit jeder der erwähnten spektroskopischen Methoden leicht und schnell ein Teil oder Teile der Struktur nachgewiesen werden können; die Befunde, die die einzelnen Methoden liefern, ergänzen sich weitgehend. Zieht man in Betracht, daß der Forschungskemiker in der Praxis höchst selten vor einem Stoff steht, über dessen Konstitution er absolut nichts weiß, so heißt dies: mit Hilfe der kombinierten Spektrometrie müssen lediglich Teile der gesamten Struktur aufgeklärt werden.

In Patentschriften und Färbemusterkarteien wird bei Pigmenten in der Regel das Grundgerüst bzw. die chemische Klasse angegeben, die der Verbindung zugrunde liegt. Es ist nun die Aufgabe des Chemikers, den nicht beschriebenen, noch unbekanntem Teil des Moleküls aufzuklären. Wie dies ohne großen Aufwand mit Hilfe der kombinierten Spektroskopie durchgeführt werden kann, soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden. Zu diesem Zwecke besprechen wir die Spektren einiger organischer Pigmente; bei andern Farbstoffklassen ist ein analoges Verfahren anzuwenden¹².

Eine vor kurzem veröffentlichte Färbemusterkartei organischer Pigmente¹³ erwähnt eine Anzahl neuer Farbstoffe. Dabei wurde angegeben, daß diese Produkte ihrer chemischen Konstitution nach vorwiegend zu der Tetrachlor-isoindolinon- (I) und der Dioxazin-Reihe (II) gehören¹⁴.

¹¹ A. McCLURE, J. THOMSON und J. TANNAHILL, *J. Oil Colour Chemist's Assoc.* 51 (1968) 580.

¹² Die nachfolgende Aufgabenstellung ist vor allem für die Studierenden höherer Semester und jüngere Hochschulabsolventen gedacht.

¹³ Geigy AG, Basel, *Irgazin-Pigmente in Kunststoffen*, Nr. 1453 (April 1968).

¹⁴ Geigy, USP 2 973 358 (1961), SP 346 218 (1956), SP 412 156 (1962), DP 1 243 303 (1963), USP 3 009 913 (1961), EP 878 661 (1958); vgl. auch A. PUGIN, *Chimia, Suppl. 3. Internationales Farbensymposium*, 1968 S. 51.

* Eingegangen am 12. September 1969.

¹ Derzeitige Adresse des ersten Autors: Istituto di Chimica Organica e Chimica Industriale dell'Università di Bologna.

² I. C. P. SCHWARZ, *Physical Methods in Organic Chemistry*, Oliver & Boyd, Edinburgh/London 1964.

³ J. C. D. BRAND und G. EGLINTON, *Application of Spectroscopy to Organic Chemistry*, Oldbourne Press, London 1965.

⁴ R. M. SILVERSTEIN und G. C. BASSLER, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 2. Auflage, J. Wiley & Sons, New York 1967.

⁵ D. W. MATHIESON, *Interpretation of Organic Spectra*, Academic Press, London 1965.

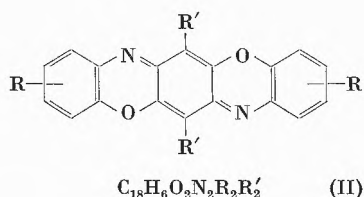
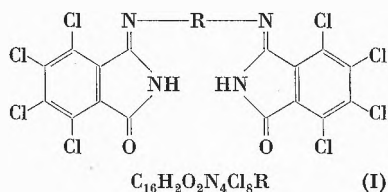
⁶ St. K. FREEMANN, *Interpretive Spectroscopy*, Reinhold Publ. Corp., Chapman & Hall, London 1965.

⁷ I. R. DYER, *Spectroscopie d'Absorption appliquée aux composés organiques*, Dunod, Paris 1967.

⁸ J. P. PHILLIPS, *Spectra-Structure Correlation*, Academic Press, New York 1964.

⁹ Y. YUKAWA, *Handbook of Organic Structural Analysis*, W. A. Benjamin, Inc., New York 1965.

¹⁰ A. I. BAKER und T. CAIRNS, *Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry, und More Spectroscopic Problems in Organic Chemistry, Spectroscopy in Education*, Vol. 2 und 4, Heyden & Sons, Ltd., London 1965.



Es stellt sich nun die Aufgabe, die Gruppierung R bei I, bzw. R und R' bei II auf spektroskopischem Wege aufzuklären.

Problemstellung 1

Gegeben: C. I.-Pigment Yellow 109 mit der Struktur I bei unbekanntem R.

(a) In der Annahme, daß $R = \text{Null}$ ist, d. h., daß das Produkt ein Hydrazinabkömmling ist, läßt sich die provisorische Bruttoformel $C_{16}H_2O_2N_4Cl_8$ (565,8)

ber. C 33,96 H 0,36 N 9,90 Cl 50,12%

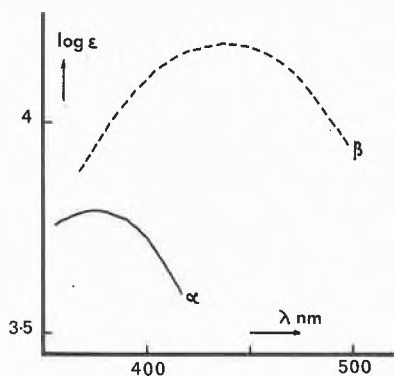


Abb. 1. Absorptionsspektrum im Sichtbaren (Dimethylformamid)
α) C. I.-Pigment Yellow 109, β) C. I.-Pigment Yellow 110

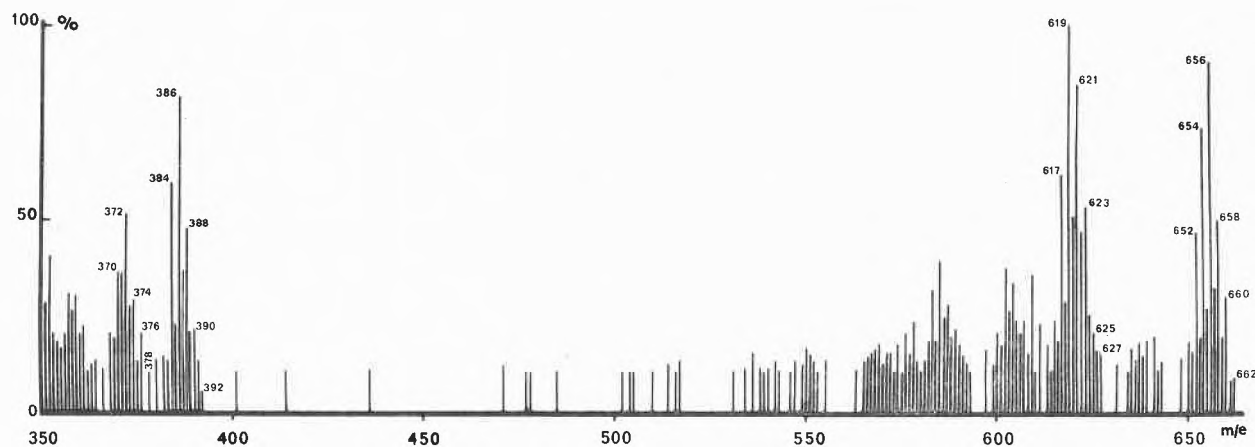


Abb. 2. Massenspektrum von C. I.-Pigment Yellow 109

ableiten. Die Verbrennungsanalyse von Pigment 109 ergab hingegen

gef. C 42,94 H 1,29 N 8,49 Cl 42,94%

R kann also nicht gleich Null sein, sondern muß Kohlenstoff- und Wasserstoffatome enthalten.

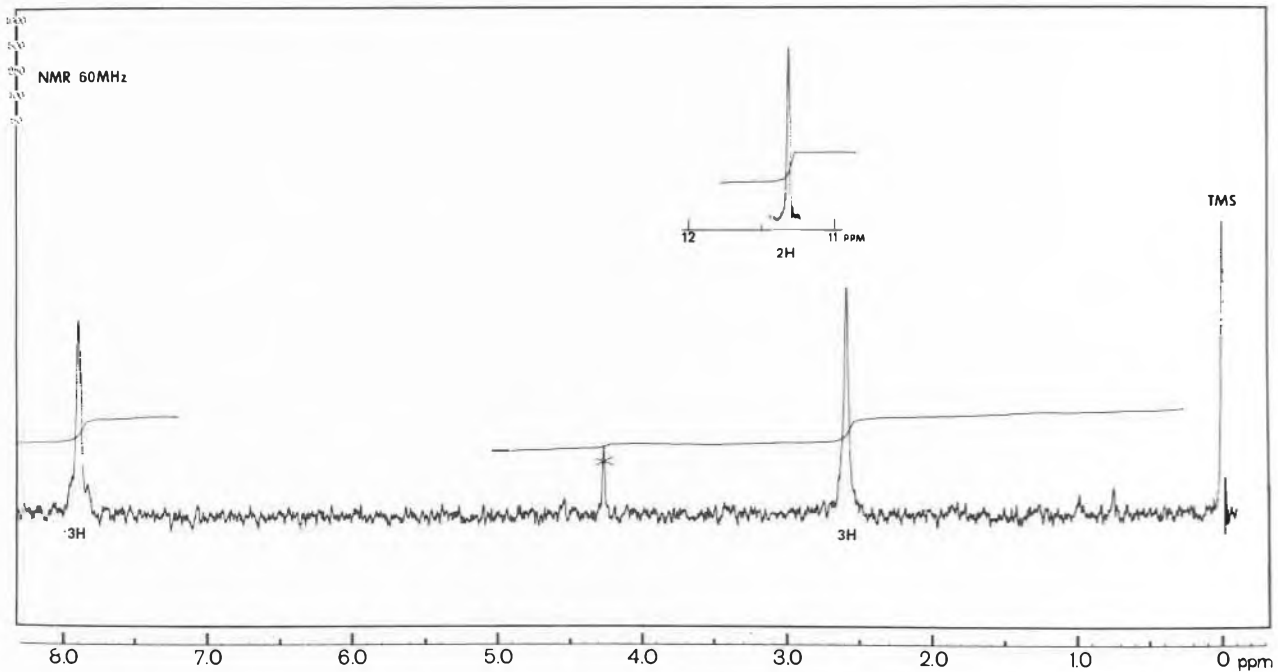
(b) Im Sichtbaren zeigt der gelbe Farbstoff 109 eine Endabsorption bei 400 nm mit $\log \epsilon$ etwa 3,7 (vgl. Abb. 1, Kurve α).

(c) Für eine Verbindung mit 8 Cl-Atomen ist im Massenspektrum eine charakteristische Molekular-Peak-Gruppe zu erwarten¹⁵. Dabei sollte der Molekular-Peak oberhalb m/e 562 (Nominalmasse von $C_{16}H_2O_2N_4Cl_8$) liegen. Wie aus der Abb. 2 zu entnehmen ist, treten bei m/e 652, 654, 656, 658, 660 und 662 Signale auf, deren Intensitäten einer Verbindung mit 8 Chloratomen entsprechen. Ferner läßt sich ein Fragment mit Peaks bei m/e 384, 386, 388, 390 und 392 beobachten, deren Reihenfolge und relative Intensitäten auf eine Verbindung mit 4 Chloratomen hinweisen. Unter Berücksichtigung der Verbrennungsanalyse (1a) und der Nominalmasse 652 wird für das Molekular-Ion von Substanz 109 die Bruttoformel $C_{23}H_8O_2N_4Cl_8$ abgeleitet. Zieht man daraus die provisorisch angenommene Bruttoformel $C_{16}H_2O_2N_4Cl_8R$ (Struktur I) ab, so verbleibt für R die Gruppe C_7H_6 .

(d) Das Kernresonanzspektrum des Pigments 109 ist in Abb. 3 wiedergegeben. Die Integrierung des bei 11,3 ppm auftretenden Peaks ergab 11 mm. Nach Abzug von 5 mm, entsprechend dem Anteil der in deuterierter Trifluoressigsäure noch vorhandenen Protonen (Blindprobe), verbleiben 6 mm für die zwei $>N-H$ -Gruppen (2H). Das Signal bei 7,9 ppm (integriert 9 mm) ergibt 3 aromatische Wasserstoffe. Ferner sind bei 2,6 ppm (etwa 9,5 mm) die drei aliphatischen Wasserstoffe einer Methylgruppe nachweisbar (vgl. Abb. 3)¹⁶, die an einem wasserstofffreien Atom haftet.

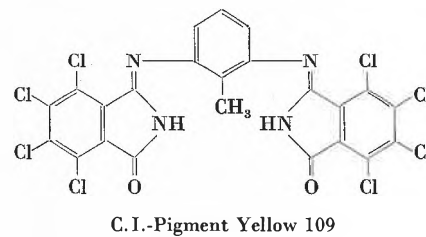
¹⁵ J. H. BEYNON, *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1960, S. 299.

¹⁶ Das bei 4,25 ppm auftretende Signal deutet auf eine CH_3O -Gruppe hin. Es handelt sich um eine Spur Verunreinigung, welche trotz unserer Reinigung nicht ganz eliminiert worden ist.

Abb. 3. NMR-Spektrum von C.I.-Pigment Yellow 109 (CF_3COOD)

(e) Das in Nujol aufgenommene IR-Spektrum (vgl. Abb. 4) zeigt bei etwa 3330 cm^{-1} eine NH-Bande, welche für das Vorliegen eines Imids spricht. Die beiden Carbonylfrequenzen 1742 cm^{-1} und 1730 cm^{-1} deuten auf eine Carbonamid-Fünfring-Struktur hin. Die Bande bei 1730 cm^{-1} paßt sehr gut für ein Fünfring-Keto-System, hingegen ist die genauere Deutung von 1742 cm^{-1} schwieriger. Vermutlich hängt diese zweite CO-Absorption mit der räumlichen Anordnung der betreffenden Verbindung zusammen. Die Frequenz bei etwa 1660 cm^{-1} , welche bei allen Isoindolinonfarbstoffen auftritt, spricht für das Vorliegen einer >C=N -Bindung. Die zwei Absorptionsbanden im Fingerprintgebiet, 798 cm^{-1} (aromat-H def., *out-of-plane*) und 720 cm^{-1} (Ring def.), sind typische Beweise dafür, daß drei benachbarte aromatische H-Atome vorkommen.

Bilanz:

**Problemstellung 2**

Gegeben: C. I.-Pigment Yellow 110 mit Struktur I bei unbekanntem R.

Wie bei der Problemstellung 1 wurde wiederum R = Null eingesetzt bzw. die provisorische Bruttoformel

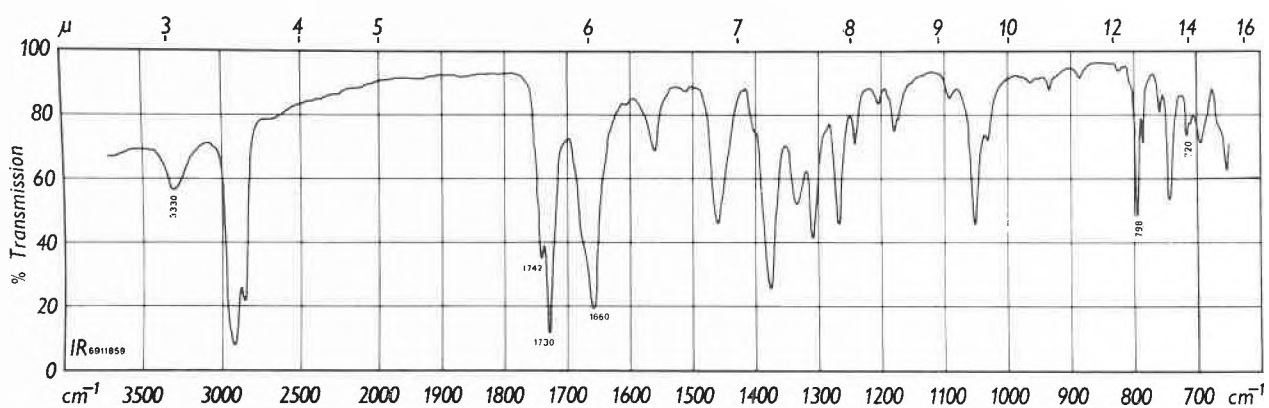


Abb. 4. IR-Spektrum von C.I.-Pigment Yellow 109 (Nujol)

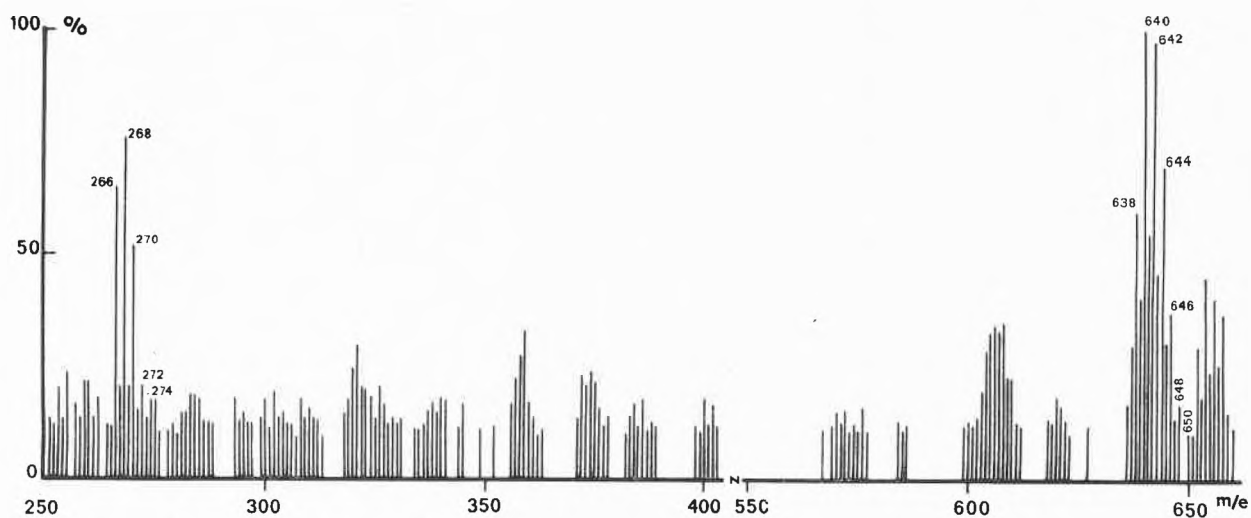


Abb. 5. Massenspektrum von C.I.-Pigment Yellow 110

ber. C 33,96 H 0,36 N 9,90 Cl 50,12%

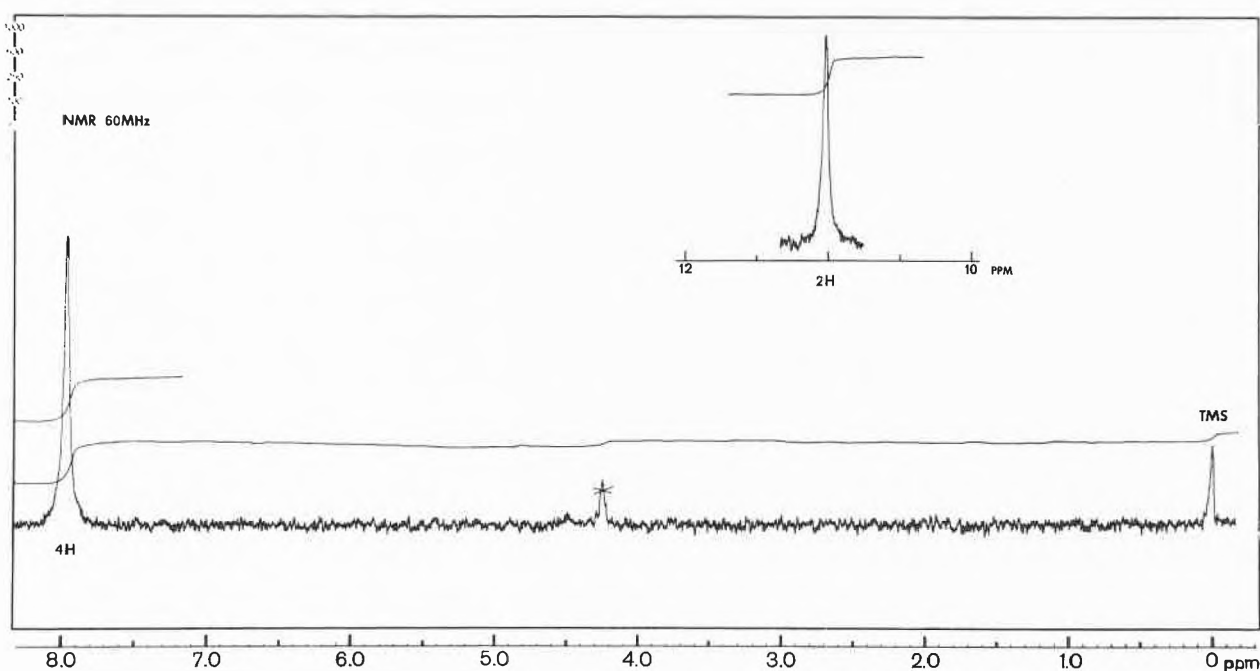
angenommen. Die Verbrennungsanalyse von Pigment 110 ergab:

gef. C 41,2 H 1,1 N 8,6 Cl 42,9%

Der Vergleich dieser berechneten Werte mit den gefundenen Werten zeigt, daß auch in diesem Falle R nicht gleich Null sein kann; auch ein Vergleich der Analysen von Pigment 109 bzw. 110 läßt erkennen, daß die beiden Substanzen sich sehr wenig (vermutlich um eine CH_2 -Gruppe) voneinander unterscheiden.

(a) Der Absorptionskurvenverlauf von 110 im sichtbaren Gebiet (vgl. Abb. 1, Kurve β) ist ähnlich demjenigen von 109, allerdings sowohl bathochrom als auch hyperchrom verschoben. Die Strukturen beider Farbstoffe müssen somit sehr ähnlich sein.

(b) Im Massenspektrum (vgl. Abb. 5) sind Signale bei m/e 638 (Nominalmasse), 640, 642, 644, 646 und 648 zu finden, welche ungefähr 8 Chloratomen entsprechen¹⁷. Die oberhalb m/e 650 beobachteten Peaks wurden nicht berücksichtigt¹⁸. Typisch für die Isoindolinonfarbstoffe

Abb. 6. NMR-Spektrum von C. I.-Pigment Yellow 110 (CF_3COOD)

¹⁷ Erst bei der Berücksichtigung sämtlicher Isotopen kommt man auf ein Intensitätsverhältnis, welches genau 8 Chloratomen entspricht.

¹⁸ Eine durch Hochvakuumsublimation gereinigte Probe zeigte die erwähnten Peaks nicht mehr.

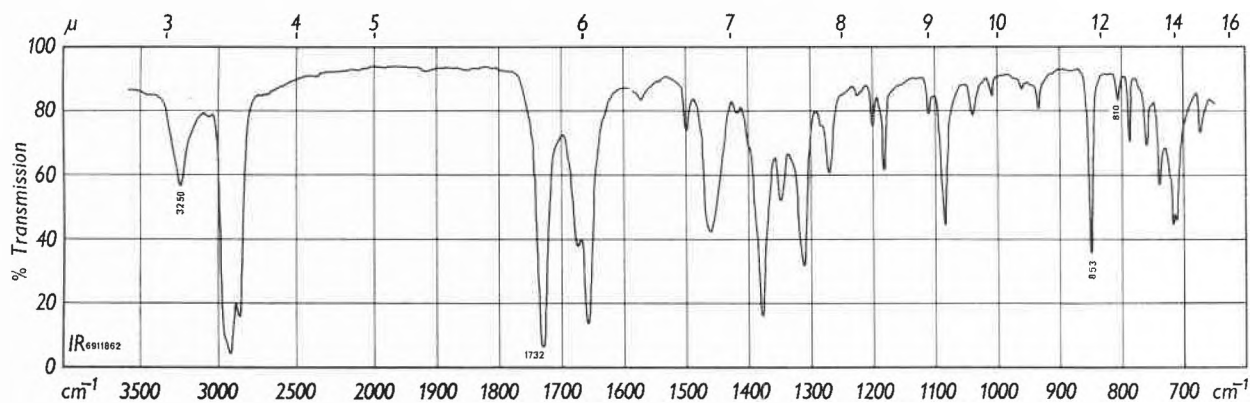


Abb. 7. IR-Spektrum von C.I.-Pigment Yellow 110 (Nujol)

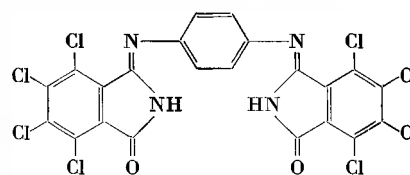
scheint das Auftreten eines Fragments mit Peaks bei m/e 266 (Nominalmasse), 268, 270, 272 und 274 zu sein, deren Intensitäten einem Ion mit 4 Chloratomen entsprechen.

Auf Grund der Verbrennungsanalyse (2a) und der Nominalmasse 638 läßt sich nun für Pigment 110 die Bruttoformel $C_{22}H_6O_2N_4Cl_8$ ableiten. Zieht man daraus die provisorische Bruttoformel $C_{16}H_2O_2N_4Cl_8R$ (Struktur I) ab, so bleibt für R C_6H_4 übrig.

(c) Im Kernresonanzspektrum (vgl. Abb. 6) ist bei 11,05 ppm wiederum das Signal für die beiden Imidgruppen ($>N-H$) zu finden. Nach Integration und Abzug der Blindprobe (etwa 5,5 mm) verbleiben im ganzen etwa 9 mm für die beiden N-Wasserstoffe. Vier aromatische Protonen sind bei etwa 8,05 ppm nachweisbar (integriert etwa 17,5 mm). Mit Ausnahme der Verunreinigung bei etwa 4,25 ppm werden keine weiteren Signale beobachtet.

(d) Im IR-Spektrum (vgl. Abb. 7) findet man die Imidbanden schon bei etwa 3250 cm^{-1} , ferner eine einzige Carbonylfrequenz bei 1732 cm^{-1} als Hinweis auf das Vorliegen einer Carbonamid-Fünfring-Struktur. Im Fingerprintgebiet sind die Banden 853 cm^{-1} und vor allem 810 cm^{-1} zu erwähnen. Nach BELLAMY¹⁹ kann eine *p*-Substitution vorliegen, wenn eine starke Bande im Abschnitt $800\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ vorkommt²⁰. Nach unseren Erfahrungen ist dieses Gebiet zu breit bemessen worden. Vermutlich erachtet FLETT²¹ das Gebiet zwischen 810 und 833 cm^{-1} als ausreichend und charakteristisch für die 1,4-Substitution (C-H def. *out-of-plane*). Wir glauben daher, in der Bande bei 810 cm^{-1} das signifikante Anzeichen für die *p*-Substitution zu sehen.

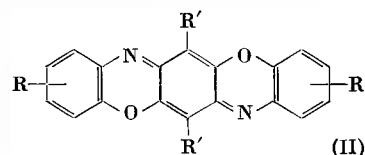
Bilanz:



C.I.-Pigment Yellow 110

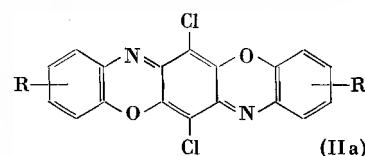
Problemstellung 3

Gegeben: C.I.-Pigment Violet 35 mit Struktur II bei unbekanntem R und R'.



(II)

Von Anfang an darf angenommen werden, daß $R' = Cl$ bedeutet; denn fast alle Farbstoffe der Dioxazinreihe (Triphenyldioxazin) besitzen infolge ihrer Synthese zwei Chloratome im mittleren Benzolkern²². Auf Grund dieser Überlegung läßt sich für Pigment 35 die provisorische Strukturformel II a ($C_{18}H_6O_2N_2Cl_2R_2$) aufstellen.



(IIa)

Nimmt man $R = H$ an, so erhält man 9,10-Dichlorotriphenyldioxazin mit der Bruttoformel $C_{18}H_8O_2N_2Cl_2$ (355,18)

ber. C 60,87 H 2,27 N 7,89 Cl 19,96%

¹⁹ L. J. BELLAMY, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 51.

²⁰ W. SIMON und Th. CLERC, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967, S. 42.

²¹ M. St. C. FLETT, *Physical Aids to the Organic Chemist*, Elsevier, Amsterdam 1962, S. 166.

²² H. R. SCHWEIZER, *Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte*, Springer, Berlin/Heidelberg 1964, S. 284.
K. VENKATARAMAN, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. 2, Academic Press, New York 1952, S. 787.

Gegen diese Annahme sprechen die Verbrennungsanalyse mit den Werten

gef. C 63,90 H 3,88 N 8,01 Cl 10,40%

und das Absorptionsspektrum des Farbstoffs im Sichtbaren. 9,10-Dichlor-triphendioxazin (Struktur IIa mit R = H) ist nämlich rot²³. Unsere Substanz ist jedoch nicht rot, sondern violett; sie zeigt im Absorptionsspektrum Maxima bei 527 nm ($\log \epsilon$ 4,39), 566 nm ($\log \epsilon$ 4,81), 613 nm ($\log \epsilon$ 5,02) (vgl. Abb. 8)

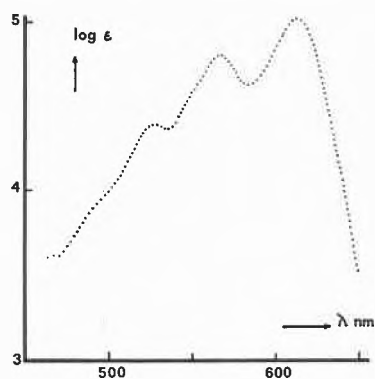


Abb. 8. Absorptionsspektrum von C.I.-Pigment Violet 35 im sichtbaren Gebiet (α -Chlornaphthalin)

(a) Im Massenspektrum erscheint der Peak der isotopenfreien Molekularionen bei m/e 680. Die Intensitäten der Isotopen-Peaks m/e 682 und 684 sind charakteristisch für das Vorliegen zweier Chloratome. Aus der Nominalmasse 680 (vgl. Abb. 9) und der Verbrennungsanalyse läßt sich die wahre Bruttoformel errechnen:

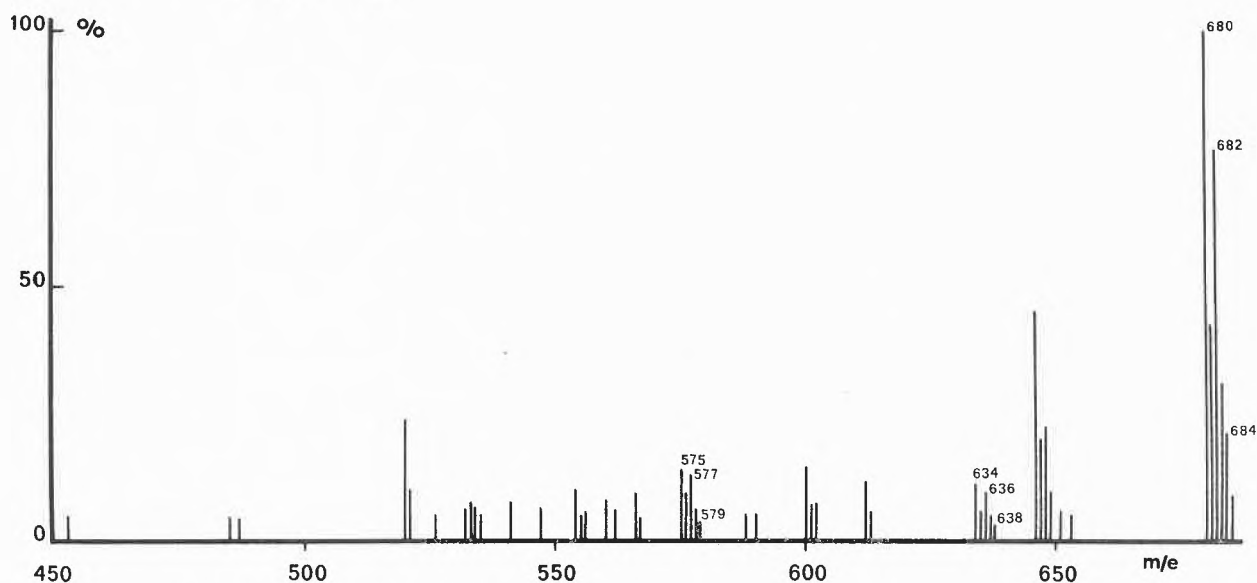
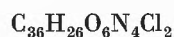
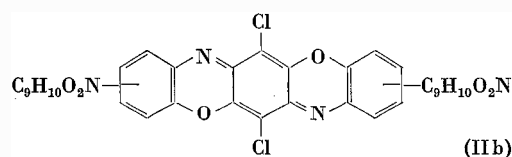
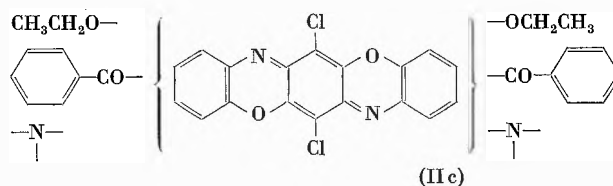


Abb. 9. Massenspektrum von C.I.-Pigment Violet 35

Zieht man davon die provisorisch angenommene Strukturformel IIa ($\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2\text{R}_2$) ab, so bleibt für $2\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ übrig bzw. pro Molekülseite $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$ (IIb).



Im weiteren werden im Massenspektrum Fragmente mit je 2 Chloratomen und den Nominalmassen 634 bzw. 575 gefunden. Das erste der beiden Fragmente läßt sich mit der Eliminierung von $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (Äthanol 46²⁴), das zweite durch die Abtrennung von $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ (Benzoyl 105²⁴) erklären. Da aus dem Triphendioxazingerüst weder $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ noch $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ freigesetzt werden kann, muß die Fragmentierung in beiden Fällen an den Substituenten $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$ erfolgt sein. Damit gelangt man zur Partialstruktur IIc.



(b) Im IR-Spektrum (vgl. Abb. 10) sei vor allem auf die Anwesenheit einer sekundären $-\text{NH}-$ Bande bei 3320 cm^{-1} hingewiesen. Die Absorption bei 1660 cm^{-1} weist auf das Vorliegen einer Carbonamidgruppe ($-\text{CO}-\text{NH}-$)

²³ H. E. FIERZ-DAVID, J. BRASSEL und F. PROBST, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 1348.

²⁴ Im Massenspektrum ist dieses Fragment bei einer Intensität oberhalb 5% ebenfalls zu finden.

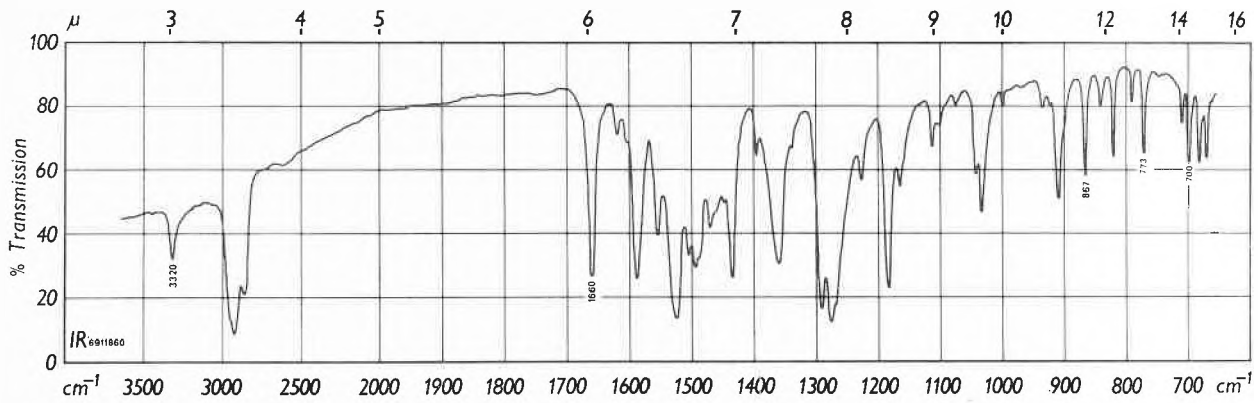
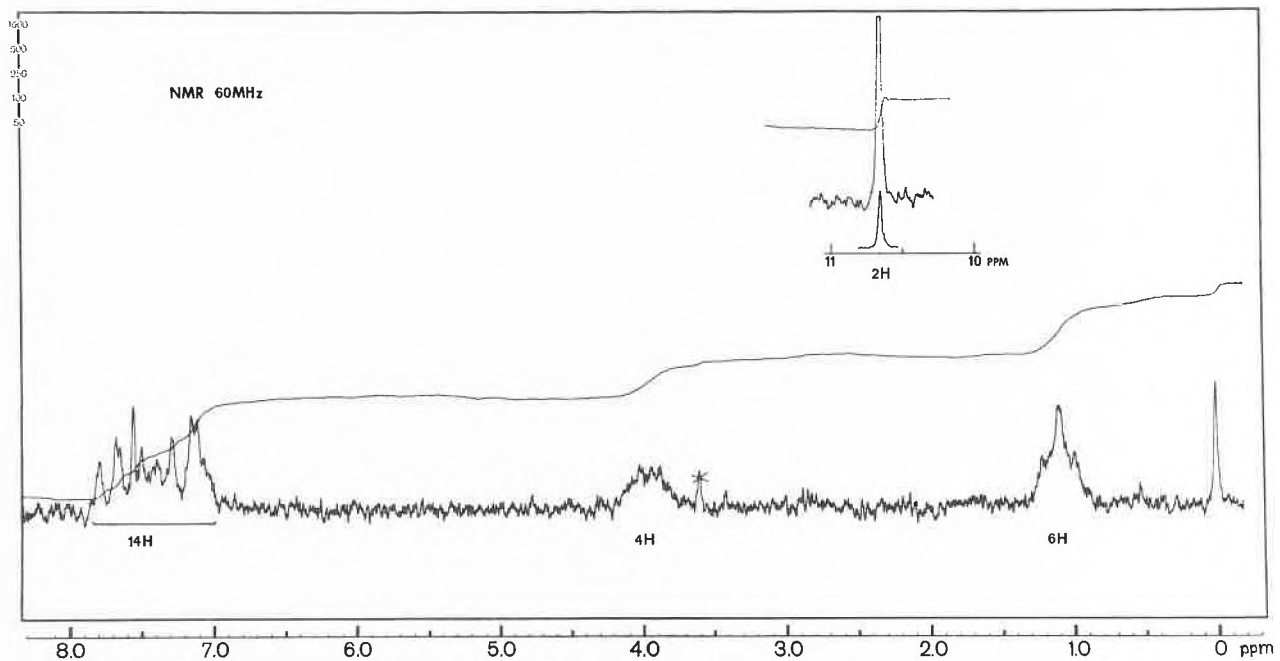
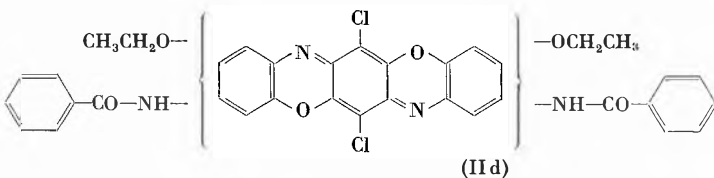


Abb. 10. IR-Spektrum von C.I.-Pigment Violet 35 (Nujol)

Abb. 11. NMR-Spektrum von C.I.-Pigment Violet 35 (D_2SO_4)

hin²⁵. Die beiden im Fingerprintgebiet auftretenden Banden 700 und 773 cm^{-1} sind ein sicheres Anzeichen dafür, daß hier eine aromatische Monosubstitution vorliegt (II d)²⁶.



(c) Im Kernresonanzspektrum (vgl. Abb. 11) sind aliphatische Protonen bei 1,1 ppm für CH_3-C- (integriert 19 mm) und bei 4,0 ppm für $-C-CH_2-O-$ (inte-

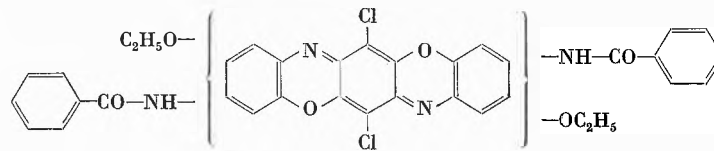
griert 12 mm) zu finden. In einer breiten Zone (7,0 bis 7,8 ppm) werden sämtliche aromatische Protonen (integriert 40 mm) registriert. Das im IR-Spektrum (vgl. Abb. 10) beobachtete sekundäre Amin kündigt sich durch das austauschbare Proton bei etwa 10,65 ppm (integriert 6 mm)²⁷ an. Das Verhältnis der gefundenen Wasserstoffe lautet somit der Reihe nach 3 : 2 : 7 : 1. Da wir nun links und rechts des Dioxazingerüsts je einen gleichwertigen Substituenten R haben, folgt die Reihe 6 : 4 : 14 : 2, d.h. total 26 Wasserstoffe. Dies stimmt mit der wahren Bruttoformel überein.

²⁵ Lit.²¹, S. 164.

²⁶ Lit.²¹, S. 166; vgl. auch Lit.¹⁹, S. 62.

²⁷ Die an dieser Stelle ausgeführte Integrierung ergab 14 mm. Davon mußte man 8 mm für die freie Schwefelsäure (Blindprobe) abziehen.

Bilanz:



C.I.-Pigment Violet 35

Die exakte Stellung der einzelnen Substituenten in den äußeren Phenylkernen läßt sich hier nur mit größerem Aufwand ableiten, weshalb darauf verzichtet wird.

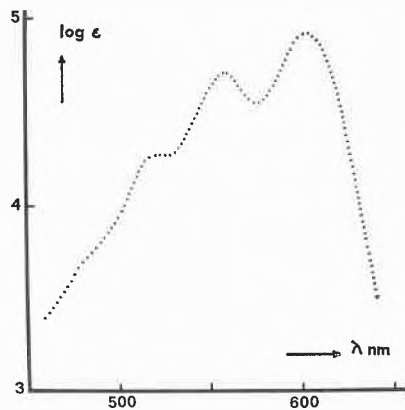


Abb. 12. Absorptionsspektrum von C.I.-Pigment Violet 34 im Sichtbaren (α -Chlornaphthalin)

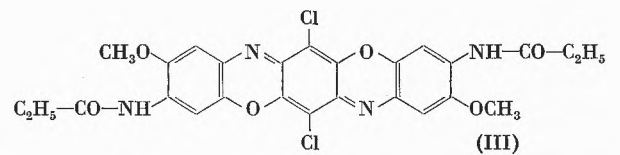
Problemstellung 4

Sehr oft kommt es vor, daß man die Struktur eines neuen und interessanten Farbstoffes nur vermutet. Dabei stellt sich die Frage: Wieweit kann man mit Hilfe der kombinierten Spektroskopie die vermutliche Struktur bestätigen?

Gegeben: C.I.-Pigment Violet 34 mit wahrscheinlicher Struktur III und Elementaranalyse:

gef. C 56,4 H 4,0 N 10,0 Cl 12,5%.

Ferner vier Spektren: VIS (Abb. 12), IR (Abb. 13), NMR (Abb. 14) und MS (Abb. 15).



(III)

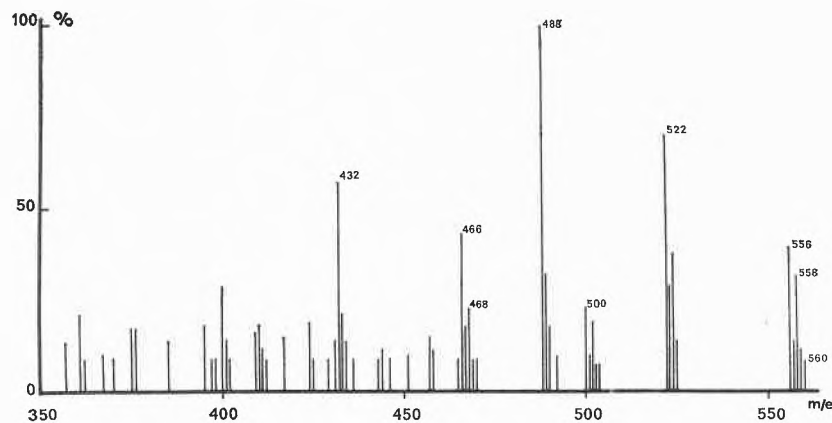


Abb. 13. Massenspektrum von C.I.-Pigment Violet 34

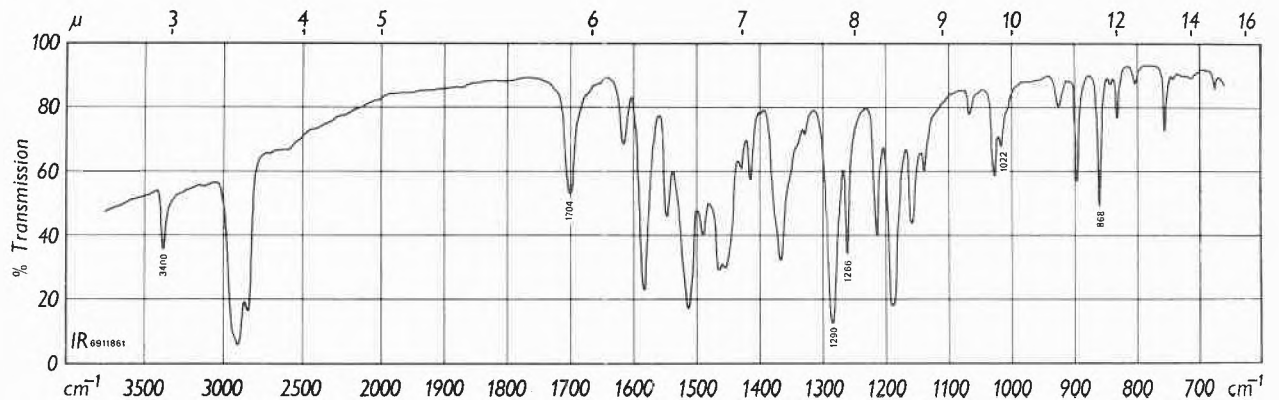
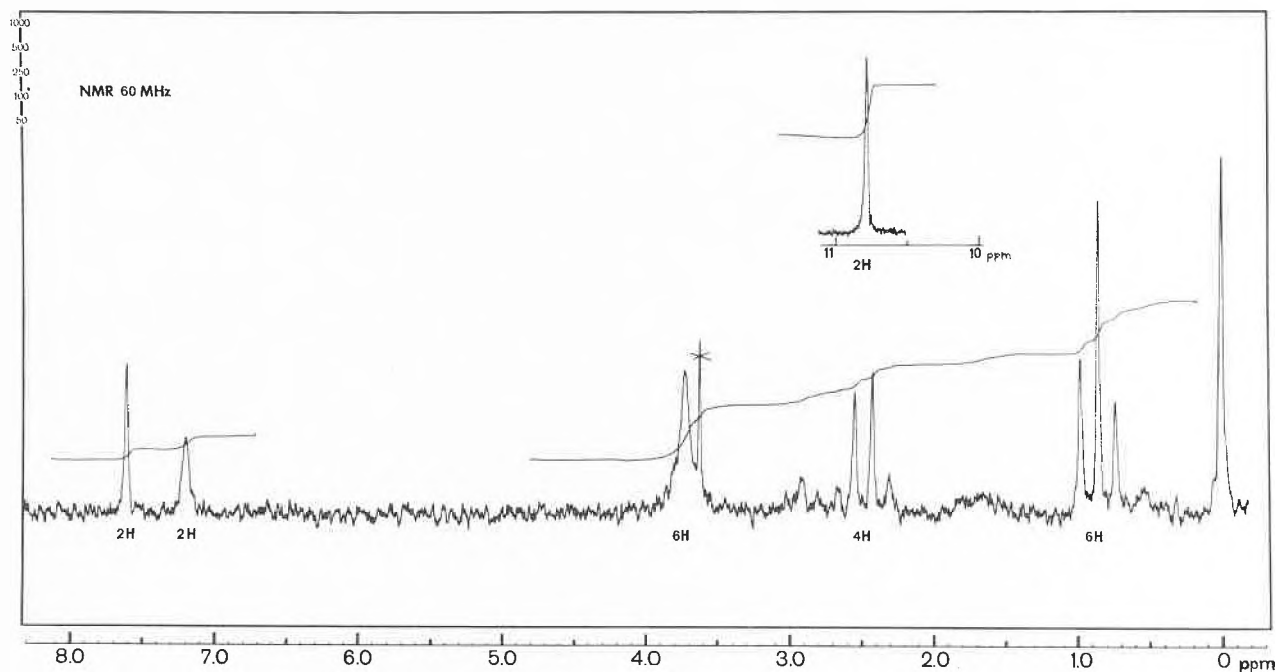


Abb. 14. IR-Spektrum von C.I.-Pigment Violet 34 (Nujol)

Abb. 15. NMR-Spektrum von C.I.-Pigment Violet 34 (D_2SO_4)

Aufgabenstellung

Der Leser ist nun aufgefordert, seine Kenntnisse im Interpretieren von Spektren selbständig anzuwenden und zu versuchen, die Struktur III (C.I.-Pigment Violet 34) zu begründen.

Experimenteller Teil

Die Absorptionsspektren wurden im sichtbaren Gebiet mit einem Beckman-Recording-Spectrophotometer (Modell DK-2A) und im IR mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen (Modell 21) aufgenommen.

Die NMR-Aufnahmen erfolgten bei einer Probetemperatur von etwa 33° mit einem Varian-Kernresonanzspektrographen Modell A-60 bei 60 MHz. Die Pigmente Yellow 109 und 110 wurden in CF_3COOD , Pigment Violet 34 und 35 in D_2SO_4 aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit einem CEC-Massenspektrometer (Modell 21-110B) aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten bei 2 bis $5 \cdot 10^{-6}$ Torr und Temperaturen zwischen 330 und 400° , Elektronenenergie: 70 eV, Ionenbeschleunigung 4 bis 8 kV. Bezogen auf den Basis-Peak wurden die Signale mit Intensitäten oberhalb 10% (beim Farbstoff C oberhalb 5%) angegeben.

Die Analysensubstanzen schmelzen oberhalb 350° und wurden nach der Reinigung 12 Stunden bei 140° im Trockenschrank getrocknet.

C.I.-Pigment Yellow 109. Eine Probe des Pigments wurde dreimal aus α -Chlornaphthalin umkristallisiert, mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: $c = 88,2$ mg/Liter, λ_{max} 377 nm mit $\log \epsilon$ 3,79 (vgl. Abb. 1, Kurve α). IR-Spektrum: Abb. 4. NMR-Spektrum: aufgenommen in CF_3COOD , $\delta_{TMS} = \text{Null}$ (Abb. 3). Massenspektrum: Abb. 2.

$C_{23}H_8O_2N_4Cl_8$ (655,97)

Ber. C 42,11 H 1,23 N 8,54 Cl 43,24%

Gef. C 42,94 H 1,29 N 8,49 Cl 42,94%

C.I.-Pigment Yellow 110. Eine Probe des Farbstoffs wurde dreimal mit Trichlorbenzol ausgekocht, der Rückstand mit

Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: $c = 21,84$ mg/Liter, λ_{max} 438 nm mit $\log \epsilon$ 4,18 (vgl. Abb. 1, Kurve β). IR-Spektrum: Abb. 7. NMR-Spektrum: aufgenommen in CF_3COOD , $\delta_{TMS} = \text{Null}$ (Abb. 6). Massenspektrum: Abb. 5.

$C_{22}H_6O_2N_4Cl_8$ (641,94)

Ber. C 41,16 H 0,94 N 8,73 Cl 44,18%

Gef. C 41,2 H 1,1 N 8,6 Cl 42,9 %

C.I.-Pigment Violet 35. Eine Probe wurde zweimal aus α -Chlornaphthalin umkristallisiert, mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: $c = 11,3$ mg/Liter, λ_{max} in nm ($\log \epsilon$) 527 (4,39), 566 (4,81), 613 (5,02) (vgl. Abb. 8). IR-Spektrum: Abb. 10. NMR-Spektrum: Aufnahme in D_2SO_4 mit 3-(Trimethylsilyl)-propansulfonsäure-Natriumsalz als Standard (Abb. 11). Massenspektrum: Abb. 9.

$C_{36}H_{26}O_6N_4Cl_2$ (681,5)

Ber. C 63,44 H 3,84 N 8,22 Cl 10,40%

Gef. C 63,9 H 3,9 N 8,0 Cl 10,4 %

C.I.-Pigment Violet 34. Eine Probe wurde zweimal aus α -Chlornaphthalin umkristallisiert, mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: $c = 12,1$ mg/Liter, λ_{max} in nm ($\log \epsilon$) 520 (4,27), 558 (4,71), 603 (4,92) (vgl. Abb. 12). IR-Spektrum: Abb. 14. NMR-Spektrum: Aufnahme in D_2SO_4 mit 3-(Trimethylsilyl)-propansulfonsäure-Natriumsalz als Standard (Abb. 15). Massenspektrum: Abb. 13.

$C_{26}H_{22}O_6N_4Cl_2$ (557,4)

Ber. C 56,03 H 3,98 N 10,05 Cl 12,72%

Gef. C 56,4 H 4,0 N 10,0 Cl 12,5 %

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor (Leitung: Dr. W. SCHÖNICER) ausgeführt. Die Spektrenaufnahmen von VIS, IR, MS und NMR verdanken wir unserem physikalisch-chemischen Laboratorium (Dr. M. KOHLER und Dr. P. NIKLAUS).

Die vorliegende Publikation erfolgt im Einverständnis mit der Firma Geigy AG, Basel.