

11. Experimenteller Teil

11.1. Apparaturen und Meßgeräte

NMR-Spektroskopie	:	NMR Unity 400 (¹ H: 400-, ¹³ C: 100-MHz); Varian
IR-Spektroskopie	:	Nicolet 800 FT-IR Spektrometer
online-IR-Spektroskopie	:	ReactIR 1000™; Applied Systems
UV/Vis-Spektroskopie (Lösung)	:	Uvicon 930 Spectrophotometer; Kontron Instruments
UV/Vis-Spektroskopie (Schichten)	:	Lambda 19 UV/VIS/NIR Spectrophotometer; Perkin Elmer
Massenspektrometrie	:	CH 5 DF 7711; Varian
DSC/TGA-Analyse	:	STA 625, Version V5.40; Polymer Laboratories
MALDI-TOF-Massenspektrometrie	:	Kratos Kompact MALDI 3; Shimadzu Europe
Röntgenweitwinkelstreuung	:	M 62; TUR Dresden
Raster-Elektronenmikroskopie	:	JSM 6300 F; Joel
Rasterkraft-Mikroskopie	:	SA 1 / BD 2; Park Scientific Instruments
Korona-Polungs-Apparatur	:	IAP-Teltow; FhG
Kelvin-Sonde	:	Kelvin Sonde S; Besocke Delta PHI GmbH
Ultrazentrifuge für das Spin-Coating	:	TP 6000; S.E.T., Micro-Controle
pH-Meter	:	320 pH-Meter; Mettler-Toledo

11.2. Chemikalien

Alle eingesetzten LM wurden vor ihrer Verwendung destilliert.

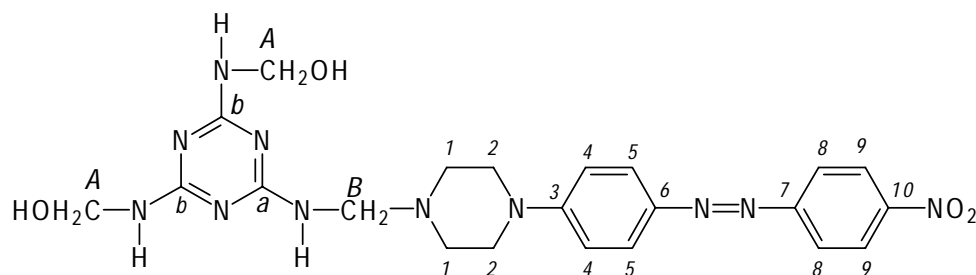
Chemikalie	[Reinheitsgrad]	:
Bezugsquelle		
Aceton	[≥99%]:	Fluka
1,4-Dioxan	[≥99%]:	Fluka
1-Methoxy-propan-2-ol	[≥99%]:	Fluka
Acetessigsäureethylester	[>99%]:	Fluka

Cyanurchlorid (2,4,6,-Trichlor-1,3,5-triazin; CYCL)	[>98%]:	Fluka		
2-Chlor-4,6-diamino-1,3,5-triazin (TR)	[≈95%]:	Aldrich		
4-Amino-4'-nitroazobenzol (Disperse Orange 3 ; DO3)	[≈95%]:	Aldrich		
4-[N-Ethyl, N-(2-hydroxyethyl)]amino-4'-nitroazobenzol (Disperse Red 1; DR1)	[≈95%]:	Aldrich		
4-[N, N-Bis(2-hydroxyethyl)]amino-4'-nitroazobenzol (Disperse Red 19; DR19)	[≈28%]:	Sigma		
[4-Nitrophenyl][4-(N-piperazino)phenyl]diazen (<i>Disperse Brown</i> ; DB) Lit.65)	:	Synthese		
(4-Oxyphenyl)(4-trifluormethylphenyl)diazen (PhCF) Prescher; Potsdam	:	Dr. H. IDM,		
Amoniumhydroxidlösung _{37%} (NH₂)	[≈25% in Wasser]	:	Fluka	
Ethylamin-Lösung (Etam)	[≈70% in Wasser]	:	Fluka	
Propylamin (Pram)	[≥99%]:	Fluka		
1,6-Diaminohexan (NHexN)	[>97%]:	Fluka		
Formaldehyd-Lösung _{30%} in Wasser (F) Merck	[≈30% in Wasser]	:		
Acetaldehyd (Acal)	[≈99%]:	Aldrich		
Propionaldehyd (Pral)	[≈98%]:	Fluka		
Methanol (Me)	[≥99%]:	Fluka		
Butanol (Bu)	[>99%]:	Merck		
NaOH-Plätzchen	[≥98%]:	Fluka		
HCl-rauchend	[≈37% in Wasser]	:	Merck	
s-Collidin	[>99%]:	Fluka		
2-Aminoethanthiol (NEtSH)	[>98%]:	Fluka		
4-Mercaptobutanol (BuSH)	[≥99%]:	Aldrich		
6-Mercaptohexanol (HeSH)	[≥97%]:	Fluka		
Tris(hydroxymethyl)melamin (TMM) Janietz; FhG	:	Dr. S. IAP-		
Hexakis(methoxymethyl)melamin („PM100 [®] “, HMMM)	:	Piesteritz (Muster)		
Butoxymethylolmelamin („ML2 [®] “, BuMM)	:	Piesteritz (Muster)		

Die IR-Spektren der Produkte wurden mit dem ReactIR™ 1000 aufgenommen. Dabei wurden aus den Substanzen feste Preßlinge geformt und auf den Diamant-Sensor aufgedrückt. Als Hintergrundspektrum wurde stets Luft genommen. Vergleiche mit IR-Spektren von entsprechenden KBr-Preßlingen erbrachten nahezu identische Resultate. Alle UV/Vis- und NMR-Spektren wurden in DMSO bzw. DMSO-d₆ aufgenommen, um LM-Einflüsse etc. auszuschalten und die Spektren untereinander vergleichbar machen zu können.

11.3. Synthesevorschriften

2,4-Bis(hydroxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyldiazenyl)phenyl-N-piperazino]methylamino-1,3,5-triazin (DMM/DB)



Mg: 509 g/mol

In einem Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflußkühler werden eine Mischung aus 100 ml Dioxan und 100 ml H₂O vorgelegt. In diese Lösung werden 2,16 g **TMM** (0,01 mol) und 3,11 g (0,01 mol) **DB** gegeben. Es wird ein pH-Wert zwischen 8 und 9 eingestellt. Dann wird der Ansatz auf 95 °C erhitzt und 1 Stunde unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, vom ungelösten Rückstand abfiltriert und in 500 ml destilliertes Wasser gegeben. Der ausgefallene braunrote Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 1,95 g (32 %)

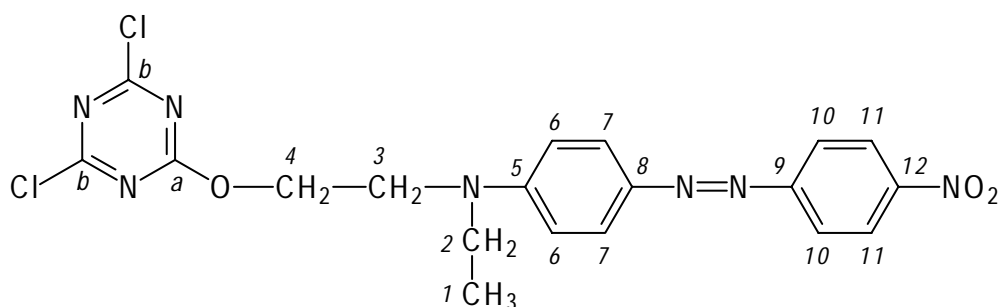
Charakterisierung:

Kondensationstemperatur	:	106 °C (Heizrate: 3 K/min)
UV/VIS (λ_{\max} /nm)	:	451
¹ H-NMR (δ /ppm)	:	3,36 (t, 2H; 1); 3,60 (q, 2H; 2); 3,22 (s, 6H; B); 5,02 (s, 2H; A) 6,90 (d, 2H; 4) 7,81 (d, 2H; 5); 7,91 (d, 2H; 8); 8,34 (d, 2H; 9)
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome; Zuordnung)		3,22 (s, 6H; B); 5,02 (s, 2H; A);

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ/ppm)	:	44,58 (1); 47,28 (2); 60,16 (A); 64,82 (B);
(Zuordnung)		114,34 (4); 122,43 (5); 124,94 (8); 125,03 (9);
		145,11 (3); 148,44 (6); 152,97 (7); 156,02 (10);
		162,71 (a); 167,81 (b)
IR($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3427 (v (O-H), s), 3214, 3176 (v (N-H), s),
		3025 (Aromat, w), 2882 (v (CH_2), w), 1632
		(Aromat), 1535 (Triazin-Ringschwingungen, s),
		1350 (v (NO_2), s), 838 (Triazin-Ringschwingung,
		m)

2,4-Dichlor-6-{N-ethyl, N-[4-(4-nitrophenyldiazenyl)phenyl]}aminoethoxy-1,3,5-triazin

(CYCL/DR1)



MG: 462 g/mol

In einem Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflußkühler werden 100 ml frisch über eine Vigreux-Kolonnen destilliertes Aceton vorgelegt. In diese Lösung werden 3,14 g **DR1** (0,01 mol) und 1,5 g (0,013 mol) s-Collidin als Base gegeben. Dann wird der Ansatz auf 55 °C erhitzt und 2,0 g (0,011 mol) Cyanurchlorid hinzugegeben. Der gesamte Ansatz wird 3 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in 400 ml destilliertes Wasser gegeben. Der ausgefallene rote Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

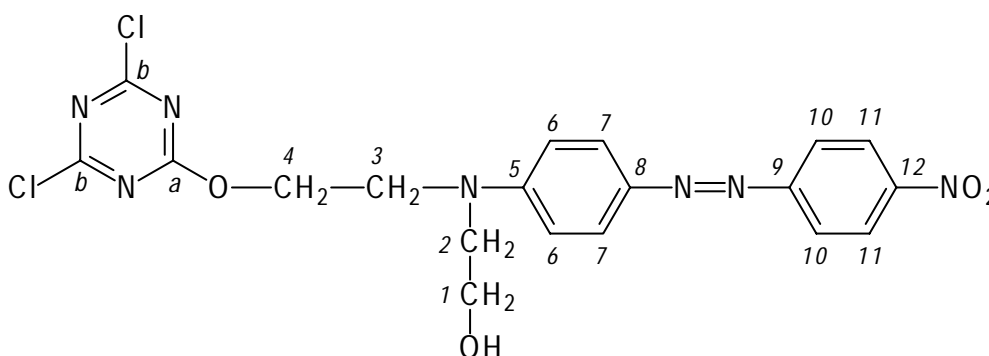
Ausbeute: 3,84 g (83 %)

Charakterisierung:

Schmelzpunkt	:	197 °C (Heizrate: 6 K/min)
UV/VIS ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$)	:	500
$^1\text{H-NMR}$ (δ/ppm)	:	1,17 (t, 3H; 1); 3,58 (q, 2H; 2); 3,81 (t, 2H; 3);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome;		4,51 (t, 2H; 4); 6,98 (d, 2H; 6); 7,82 (d, 2H; 7);

Zuordnung	7,89 (d, 2H; 10); 8,39 (d, 2H; 11)
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ/ppm)	: 12,05 (1); 45,28 (2); 48,07 (3); 65,82 (4);
(Zuordnung)	112,05 (6); 122,05 (7); 125,09 (10); 126,44 (11);
	142,83 (8); 146,92 (5); 150,01 (a); 151,80 (12);
	155,89 (9); 161,44 (b)
IR ($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	: 3025 (Aromat, w), 2989 (v (CH_3), w), 1632
	(Aromat), 1547, 1539 (Triazin-
	Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1351 (v
	(NO_2), s), 1279, 811 (Triazin-Ringschwingung, m)

2,4-Dichlor-6-{N-(2-hydroxy)ethyl, N-[4-(4-nitrophenyldiazenyl)phenyl]}aminoethoxy-1,3,5-triazin (CYCL/DR19)



MG: 478 g/mol

In einem Zweihalskolben werden 80 ml frisch über eine Vigreux-Kolonne destilliertes Aceton vorgelegt. In diese Lösung werden 3,30 g aus Dioxan umkristallisiertes **DR19** (0,01 mol), 1,5 g (0,013 mol) s-Collidin als Base und 2,0 g (0,011 mol) Cyanurchlorid gegeben. Der gesamte Ansatz wird 48 Stunden bei 25 °C gerührt. Der ausgefallene rote Niederschlag wird abfiltriert und die Lösung in 300 ml destilliertes Wasser gegeben. Es fällt ein tieferer Niederschlag aus. Dieser wird ebenfalls abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

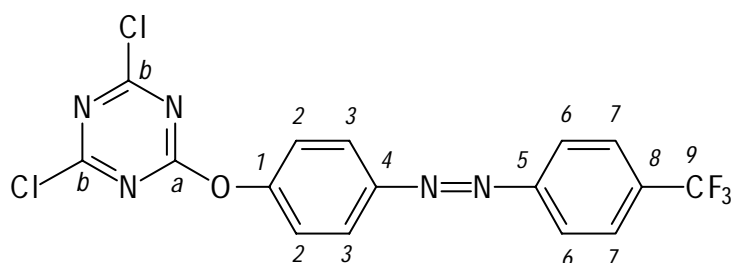
Ausbeute: 3,32 g (69 %)

Charakterisierung:

Schmelzpunkt	: 197 °C (Heizrate: 6 K/min)
UV/Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$)	: 502
$^1\text{H-NMR}$ (δ/ppm)	: 2,97 (t, 2H; 3); 3,58 (t, 2H; 2); 3,81 (t, 2H; 4);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome;	4,51 (t, 2H; 1); 6,95 (d, 2H; 6); 7,84 (d, 2H; 7);

Zuordnung		7,90 (d, 2H; 10); 8,35 (d, 2H; 11)
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ/ppm)	:	49,74 (2); 53,38 (3); 58,18 (1); 65,58 (4);
(Zuordnung)		111,70 (6); 122,48 (7); 125,02 (10); 126,10 (11);
		142,90 (5); 146,89 (8); 152,07 (9); 156,30 (12);
		168,37 (b); 170,62 (a)
IR($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3022 (Aromat, w), 2927 (ν (CH_2), w), 1232
		(Aromat), 1542, 1533 (Triazin-
		Ringschwingungen, s), 1481, 1382, 1352 (ν
		(NO_2), s), 1279, 811 (Triazin-Ringschwingung, m)

2,4-Dichlor-6-[4-(4-trifluormethylphenyl)diazenyl]phenoxy-1,3,5-triazin (CYCL/PhCF)



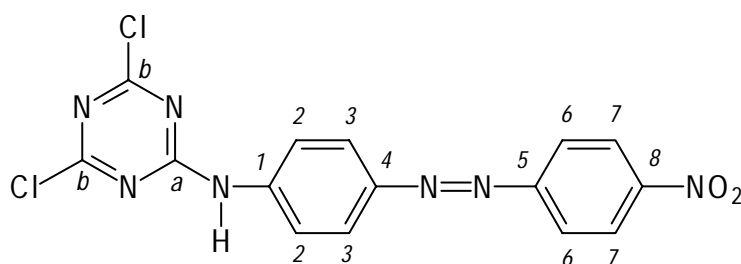
MG: 396 g/mol

In einem Zweihalskolben mit Thermometer werden 30 ml frisch über eine Vigreux-Kolonne destilliertes Aceton vorgelegt und auf unter 2 °C gekühlt. In diese Lösung werden 2,52 g **PhCF** (0,01 mol), 1,5 g (0,013 mol) s-Collidin als Base und 2,0 g (0,011 mol) **CYCI** gegeben. Der gesamte Ansatz wird 20 Minuten bei 0 - 3 °C gerührt. Dann wird vom ungelösten Niederschlag abfiltriert und das Filtrat in 200 ml destilliertes Wasser gegeben. Es fällt ein orangegelber Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 2,95 g (74 %)

Charakterisierung:

Schmelzpunkt	:	235 °C (6 K/min)
UV/Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$)	:	330
$^1\text{H-NMR}$ (δ/ppm)	:	7,55 (d, 2H; 2); 7,98 (d, 2H; 3); 8,04 (d, 2H; 6);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome;		8,07 (d, 2H; 7);
Zuordnung)		

2,4-Dichlor-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenylamino-1,3,5-triazin (CYCL/DO3)

MG: 390 g/mol

In einem Dreihalskolben mit Thermometer und Tropftrichter werden 100 ml frisch über eine Vigreux-Kolonne destilliertes Aceton vorgelegt. In diese Lösung werden nun 2,00 g **CYCL** (0,011 mol) und 1,2 g (0,01 mol) s-Collidin als Base gegeben. Der Ansatz wird auf 0 °C gekühlt und kräftig gerührt. Dazu wird über einen Zeitraum von 30 Minuten eine Lösung von 2,42 g **DO3** (0,01 mol) in 100 ml frisch destilliertem Aceton getropft, so daß die Temperatur 3 °C nicht übersteigt. Die Lösung wird in 300 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene orange Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 2,52 g (65 %)

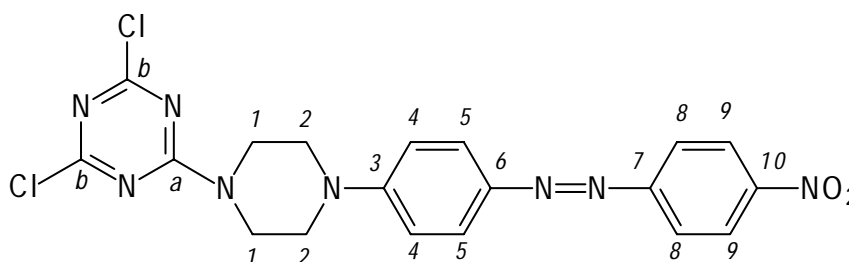
Charakterisierung:

Schmelzpunkt	:	198 °C (Heizrate: 6 K/min)
UV/Vis (λ_{\max} /nm)	:	398
$^1\text{H-NMR}$ (δ /ppm)	:	7,68 (d, 2H; 2); 7,92 (d, 2H; 3);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome;		8,22 (d, 2H; 6); 8,49 (d, 2H; 7)

Zuordnung

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ/ppm)	:	113,31 (2); 123,08 (3); 128,83 (6); 130,76 (7);
(<i>Zuordnung</i>)		142,09 (1); 145,70 (4); 146,85 (5); 149,12 (8);
		155,06 (a); 165,34 (b)
IR($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3025 (Aromat, w), 1632 (Aromat),
		1547, 1539 (Triazin-Ringschwingungen, s),
		1480, 1382, 1351 (ν (NO_2), s), 1279, 838
		(Triazin-Ringschwingung, m)

2,4-Dichlor-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin (**CYCL/DB**)



MG: 459 g/mol

In einem Dreihalskolben mit Thermometer und Tropftrichter werden 100 ml frisch über eine Vigreux-Kolonnen destilliertes Aceton vorgelegt. In diese Lösung werden nun 2,00 g **CYCL** (0,011 mol) und 1,2 g (0,01 mol) s-Collidin als Base gegeben. Der Ansatz wird auf 0 °C gekühlt und kräftig gerührt. Dazu wird über einen Zeitraum von 30 Minuten eine Lösung von 3,11 g **DB** (0,01 mol) in 100 ml frisch destilliertem Aceton getropft, so daß die Temperatur 3 °C nicht übersteigt. Die Lösung wird in 300 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene orange Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 2,84 g (62 %)

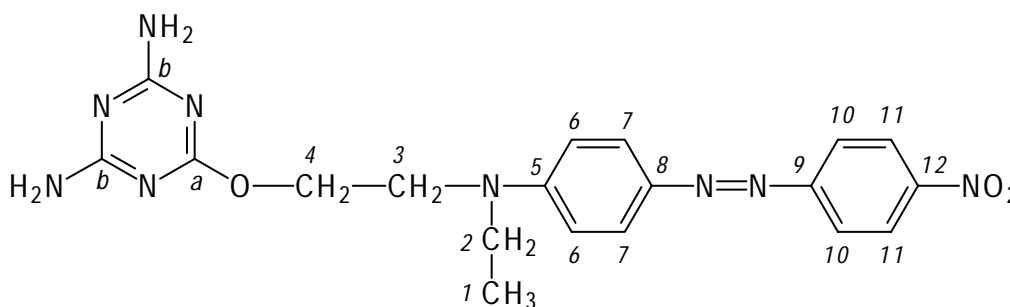
Charakterisierung:

Schmelzpunkt	:	197 °C (Heizrate: 6 K/min)
UV/Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$)	:	462
$^1\text{H-NMR}$ (δ/ppm)	:	3,54 (t, 2H; 1); 3,71 (q, 2H; 2); 6,98 (d, 2H; 4);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome;		7,82 (d, 2H; 5); 7,89 (d, 2H; 8); 8,39 (d, 2H; 9)

Zuordnung)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ/ppm)	:	45,28 (2); 48,07(3);
(Zuordnung)		112,05 (4); 122,05 (5); 125,09 (8); 126,44 (9);
		142,83 (3); 146,92 (6); 150,01 (a); 151,80 (7);
		155,98 (10); 161,44 (b)
IR($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3025 (Aromat, w), 2989 (v (CH_3), w), 1632
		(Aromat), 1547, 1539 (Triazin-
		Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1351 (v
		(NO_2), s), 1279, 995, 807 (Triazin-
		Ringschwingung, m)

2,4-Diamino-6-{N-(2-hydroxy)ethyl, N-[4-(4-nitrophenyldiazenyl)phenyl]}aminoethoxy-
1,3,5-triazin (TR/DR1)



MG: 423 g/mol

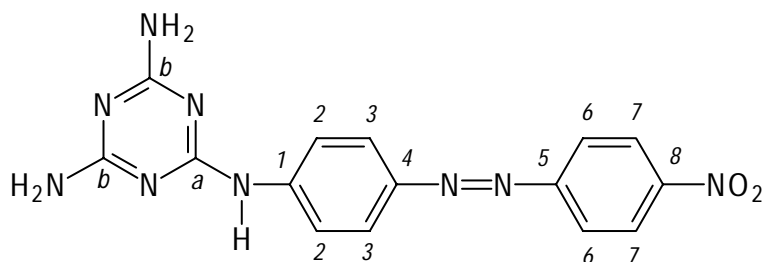
In einem Dreihalskolben mit Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler werden 4,62 g (0,01 mol) **CYCL/DR1** in 200 ml Dioxan gelöst. Hierin wird über ein Trockenrohr mit Molekularsieb gasförmiges Ammoniak eingeleitet, das durch Erhitzen einer 37 %igen wäßrigen Ammoniaklösung auf 60 °C erzeugt wird. Der Ansatz wird binnen 30 Minuten auf Rückfluß erhitzt (97 °C) und bei dieser Temperatur unter Einleitung des Ammoniak 3 Stunden gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird vom Niederschlag abfiltriert und das Produkt in 1 l Wasser ausgefällt. Der tiefrote ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und bei 70 °C im Vakuum von 20 Torr getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,05 g (72 %)

Charakterisierung:

Schmelzpunkt (Zersetzung)	:	352 °C (Heizrate: 10 K/min)
UV/Vis (λ_{max} /nm)	:	499
$^1\text{H-NMR}$ (δ /ppm)	:	1,17 (t, 3H; 1); 3,58 (q, 2H; 2); 3,81 (t, 2H; 3);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome; Zuordnung)	:	4,51 (t, 2H; 4); 6,98 (d, 2H; 6); 7,82 (d, 2H; 7); 7,89 (d, 2H; 10); 8,39 (d, 2H; 11)
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ /ppm)	:	12,05 (1); 45,28 (2); 48,07(3); 65,82 (4);
(Zuordnung)	:	112,05 (6); 122,05 (7); 125,09 (10); 126,44 (11); 142,83 (8); 146,92 (5); 150,01 (a); 151,80 (12); 155,88 (9); 161,44 (b)
IR($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3025 (Aromat, w), 2989 (ν (CH_3), w), 1632 (Aromat), 1547, 1539 (Triazin- Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1351 (ν (NO_2), s), 1279, 811 (Triazin-Ringschwingung, m)

2,4-Diamino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenylamino-1,3,5-triazin (TR/DO3)



MG: 351 g/mol

In einem Zweihalskolben mit Thermometer und Tropftrichter werden 200 ml 1-Methoxypropan-2-ol vorgelegt. In diese Lösung werden 2,42 g **DO3** (0,01 mol) gegeben. Der Ansatz wird unter kräftigem Rühre rasch auf 115 °C erhitzt. Dann werden 1,50 g 2,4-Diamino-6-chlor-1,3,5-triazin (0,105 mol) dazugegeben. Der Ansatz wird 3 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird in 800 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene orangerote Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei 70 °C getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

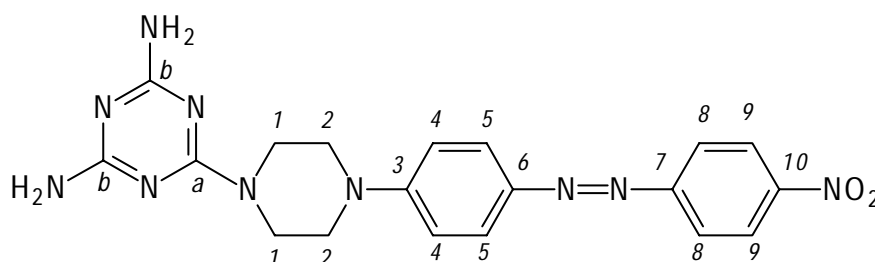
Ausbeute: 2,95 g (84 %)

Charakterisierung:

Schmelzpunkt	:	198 °C (Heizrate: 3 K/min)
UV/Vis (λ_{max} /nm)	:	426

$^1\text{H-NMR}$ (δ/ppm)	:	3,58 (t, 2H; 2); 3,81 (t, 2H; 3);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome; Zuordnung)	:	7,78 (d, 2H; 2); 7,95 (d, 2H; 3); 8,01 (d, 2H; 6); 8,36 (d, 2H; 7)
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ/ppm)	:	119,06 (2); 123,08 (3); 124,44 (6); 125,06 (7);
(Zuordnung)	:	145,99 (1); 146,05 (4); 147,75 (5); 155,64 (8); 164,78 (a); 167,199 (b)
IR ($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3029 (Aromat, w), 1632, (Aromat), 1547, 1538 (Triazin-Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1351 (ν (NO_2), s), 1279, 995, 807 (Triazin-Ringschwingung, m)

2,4-Diamino-[4-(4-nitrophenyl) diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin (TR/DB)



MG: 420 g/mol

In einem Zweihalskolben mit Thermometer und Tropftrichter werden 200 ml 1-Methoxypropan-2-ol vorgelegt. In diese Lösung werden 3,11 g **DB** (0,01 mol) gegeben. Der Ansatz wird unter Rühren rasch auf 115 °C erhitzt. Dann werden 1,50 g 2,4-Diamino-6-chlor-1,3,5-triazin (0,105 mol) dazugegeben. Der Ansatz wird 3 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Lösung wird in 800 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene rotbraune Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei 70 °C getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

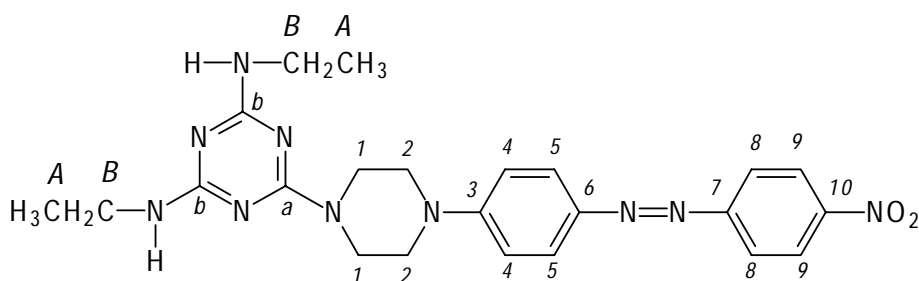
Ausbeute: 3,11 g (74 %)

Charakterisierung:

Schmelzpunkt	:	332 °C (Heizrate: 6 K/min)
UV/Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$)	:	464

$^1\text{H-NMR}$ (δ/ppm)	:	3,58 (t, 2H; 2); 3,81 (t, 2H; 3);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome; Zuordnung)	:	7,78 (d, 2H; 2); 7,95 (d, 2H; 3); 8,01 (d, 2H; 6); 8,36 (d, 2H; 7)
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ/ppm)	:	119,06 (2); 123,08 (3); 124,44 (6); 125,06 (7);
(Zuordnung)	:	145,99 (1); 146,05 (4); 147,75 (5); 155,64 (8); 164,78 (a); 167,199 (b)
IR ($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3029 (Aromat, w), 2936, 2846 (ν (CH_2), m) 1551, 1538 (Triazin-Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1350 (ν (NO_2), s), 1279, 995, 807 (Triazin-Ringschwingung, m)

2,4-Diethylamino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin
(**CYCL/DB/Etam₂**)



MG: 476 g/mol

In einem Zweihalskolben mit Thermometer werden 200 ml Dioxan vorgelegt. In diese Lösung werden zuerst 4,00 g **CYCL** (0,022 mol) und dann unter kräftigem Rühren 3,60 g Ethylamin (0,08 mol) gegeben. Bei der Zugabe des Ethylamins steigt die Temperatur rasch auf 36 °C. Der Ansatz wird auf 70 °C erhitzt und 2 Stunden gerührt. Die Lösung wird auf RT abgekühlt und in 500 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet.

2,015 g (0,01 mol) dieses Produktes (**CYCL/Etam**; Ausbeute: 3,34 g = 83 %) werden zusammen mit 3,11 g (0,01 mol) **DB** in 200 ml 1-Methoxypropan-2-ol gelöst und auf 115 °C erhitzt. Der Ansatz wird bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt. Die auf RT abgekühlte Lösung wird in 800 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene rotbraune Niederschlag wird

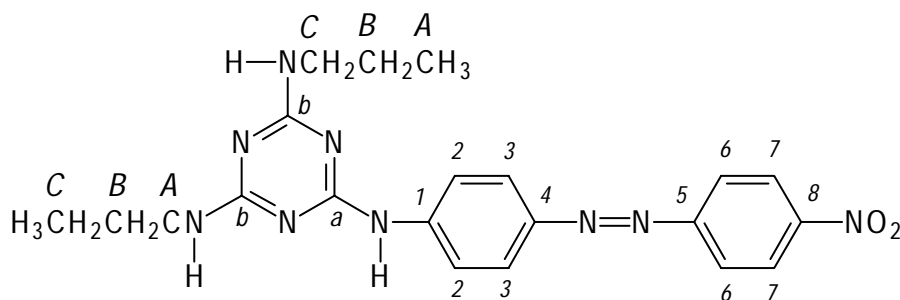
abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei 70 °C getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,38 g (71 %)

Charakterisierung:

Schmelzpunkt	:	332 °C (Heizrate: 6 K/min)
UV/Vis (λ_{\max} /nm)	:	470
^{13}C -NMR (δ /ppm)	:	14,67 (A); 35,02 (B); 42,41 (1); 46,15 (2);
(Zuordnung)		113,81 (4); 122,78 (5); 125,09 (8); 125,69 (9);
		143,99 (3); 147,28 (6); 153,60 (7); 155,96 (10);
		161,97 (a) 165,24 (b)
IR ($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3214 (v (N-H), s), 3025 (Aromat, w),
		2882 (v (CH_2), w), 1632 (Aromat), 1547,
		1539 (Triazin-Ringschwingungen, s), 1480,
		1382, 1350 (v (NO_2), s), 1279, 842 (Triazin-
		Ringschwingung, m)

2,4-Dipropylamino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenylamino-1,3,5-triazin
(**CYCL/DO3/Pram₂**)



MG: 435 g/mol

In einem Zweihalskolben mit Thermometer werden 200 ml Dioxan vorgelegt. In diese Lösung werden zuerst 4,00 g **CYCL** (0,022 mol) und dann unter kräftigem Rühren 3,60 g Propylamin (0,08 mol) gegeben. Bei der Zugabe des Propylamins steigt die Temperatur rasch auf 39 °C. Der Ansatz wird auf 70 °C erhitzt und 2 Stunden gerührt. Die Lösung wird auf RT abgekühlt und in 500 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet.

2,30 g (0,01 mol) dieses Produktes (**CYCL/Pram**; Ausbeute: 3,71 g = 85 %) werden zusammen mit 2,42 g (0,01 mol) **DO3** in 200 ml 1-Methoxypropan-2-ol gelöst und auf 115

°C erhitzt. Der Ansatz wird bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt. Die auf RT abgekühlte Lösung wird in 800 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene rotbraune Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei 70 °C getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,18 g (73 %)

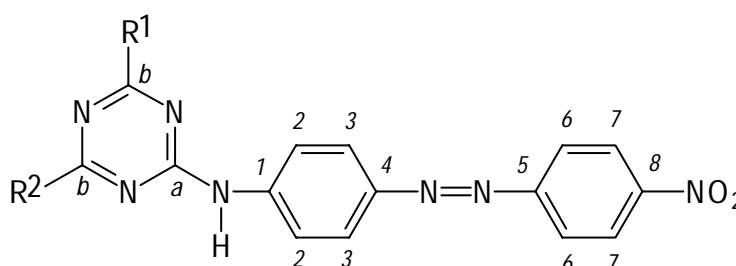
Charakterisierung:

Schmelzpunkt	:	332 °C (Heizrate: 6 K/min)
UV/Vis (λ_{\max} /nm)	:	471
^{13}C -NMR (δ /ppm)	:	11,67 (A); 27,34 (B); 35,02 (C);
(Zuordnung)		113,81 (2); 122,78 (3); 125,09 (6); 125,69 (7); 143,99 (1); 147,28 (4); 153,60 (5); 155,96 (8); 161,97 (a) 165,24 (b)
IR ($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3214 (v (N-H), s), 3025 (Aromat, w), 2882 (v (CH_2), w), 1632 (Aromat), 1547, 1539 (Triazin-Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1350 (v (NO_2), s), 1279, 842 (Triazin- Ringschwingung, m)

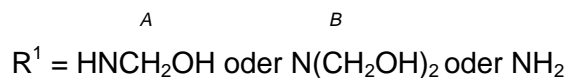
Aufgrund der schlechten Löslichkeit der unveretherten Methylole nach der Isolierung sowie den geringen Ausbeuten (≤ 4 0%) dieser Umsetzungen, erwies sich die Isolierung dieser Produkte als unzweckmäßig. Daher wurden in der Praxis die Methylole nicht isoliert, sondern sofort nach der Umsetzung mit dem Aldehyd in-Situ (d.h. der gesamte Reaktionsansatz des frisch formylierten Melaminfarbstoffes wurde zu dem Alkohol gegeben) verethert. Prinzipiell können aber auch die unveretherten Methylole der Melaminfarbstoffe zugänglich gemacht werden.

2,4-Bis(hydroxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenylamino-1,3,5-triazin

(TR/DO3/F₂)



MG: 381, 411, 441, 471 (von eins- bis vierfach methyliert)



durchschnittliche Anzahl an ankondensierten Formaldehydmolekülen pro Triazinring: 1,5 - 2,3

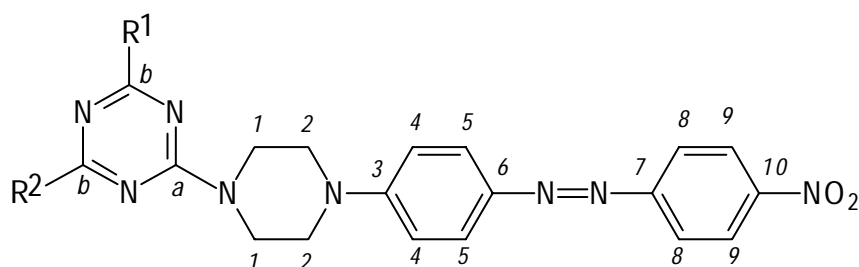
In einem Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflußkühler werden 3,51 g (0,01 mol) **TR/DO3** und 50 ml Dioxan gegeben und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Dazu tropft man 0,7 ml einer 30 %igen wäßrigen Formaldehydlösung (0,023 mol) und stellt dabei den pH-Wert mittels einer 2 N NaOH-Lösung auf 8 bis 9 ein. Der Ansatz wird unter Rückflußkühlung (siedendes Formaldehyd!) 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen 80 und 85 °C gerührt. Die auf RT abgekühlte Lösung wird in 200 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene orangerote Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 1,38 g (34 %; von einer zweifachen Formaldehydaddition pro Molekül ausgehend)

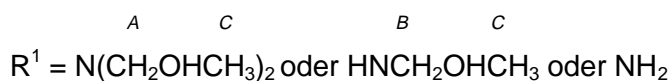
Charakteristika aller Hydroxymethylmelaminfarbstoffe:

Kondensationstemperatur (Heizrate: 6 K/ min)	:	106 °C
¹³ C-NMR (δ/ppm)	:	70-72 (A); 74-76 (B)
¹ H-NMR (δ/ppm)	:	5,3 - 5,4 (A, B)

2,4-Tris(1-hydroxyethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl) diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin
(**TR/DB/Ac₃**)



MG: 464, 508, 552, 596 (von eins- bis vierfach acetyliert)



durchschnittliche Anzahl an ankondensierten Acetaldehydmolekülen pro Triazinring: 2,7 - 3,3

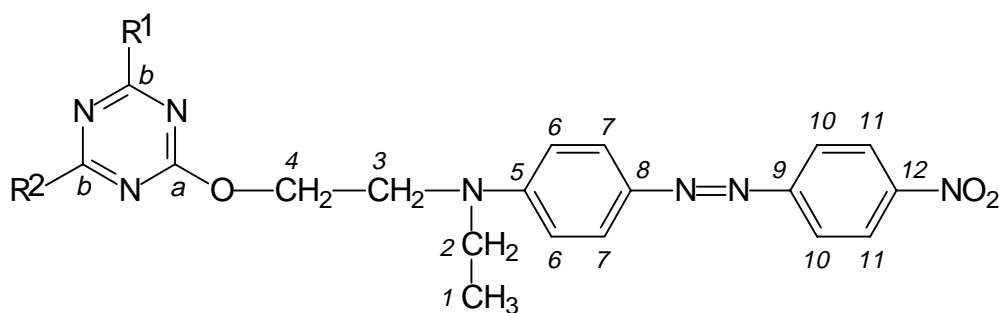
In einem Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflußkühler werden 100 ml Dioxan vorgelegt. Dazu werden 4,20 g (0,01 mol) **TR/DB** und 20 ml Acetaldehyd (0,44 mol) gegeben und unter Rühren und Rückflußkühlung auf 50 °C erhitzt. Der Ansatz wird 3 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird der ungelöste Rest abfiltriert und die Lösung in 500 ml Wasser gegeben. Der ausgefallene braunrote Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 1,27 g (23 %; von einer dreifachen Acetaldehydaddition pro Molekül ausgehend)

Charakteristika aller (1-Hydroxy)ethylmelaminfarbstoffe:

Kondensationstemperatur (Heizrate: 6 K/ min)	:	126 °C
¹³ C-NMR (δ/ppm)	:	68-70 (A); 71-73 (B); 16-18 (C)
¹ H-NMR (δ/ppm)	:	2,2-2,3 (C); 5,3 -5,4 (A, B)

2,4-Tris(1-hydroxyethyl)amino-6-{N-(2-hydroxy)ethyl, N-[4-(4-nitrophenyldiazen-yl)phenyl]}aminoethoxy-1,3,5-triazin(**TR/DR1/Pral₃**)



Mg: 481, 539, 597, 655 (von eins- bis vierfach propyloliert)

A C D B C D

R¹ = N(CH₂OHCH₂CH₃)₂ oder HNCH₂OHCH₂CH₃ oder NH₂



durchschnittliche Anzahl an ankondensierten Propionaldehydmolekülen pro Triazinring: 2,8-3,4

In einem Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflußkühler werden 100 ml Dioxan vorgelegt. Dazu werden 4,23 g (0,01 mol) **TR/DR1** und 30 ml Propanal (0,5 mol) gegeben und unter Rühren und Rückflußkühlung auf 60 °C erhitzt. Der Ansatz wird 3 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird der ungelöste Rest abfiltriert und die Lösung in 500 ml Wasser gegeben. Der ausgefallene braunrote Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 1,57 g (26 %; von einer dreifachen Propionaldehydaddition pro Molekül ausgehend)

Charakteristika aller (1-Hydroxy)propylmelaminfarbstoffe:

Kondensationstemperatur (Heizrate: 6 K/ min)	:	161 °C
¹³ C-NMR (δ/ppm)	:	68-70 (A); 71-73 (B); 26-28 (C); 12-12 (D)
¹ H-NMR (δ/ppm)	:	1,1-1,2 (D); 2,9-3,0 (C); 5,3 -5,4 (A, B)

Die butylierten und methylierten Methylolmelaminfarbstoffe wurden alle auf dem gleichen Weg dargestellt, weshalb hier eine Synthesanleitung dargelegt wird, die für alle hier behandelten veretherten Methylolmelaminfarbstoffe angewandt wurde. Je höher dabei die Konzentration des Alkohols ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit einer intermolekularen Kondensation der Monomere.

In einem Dreihalskolben mit Thermometer und Rückflußkühler werden 0,01 mol des Melaminfarbstoffes (**TR/DR1** oder **TR/DB** oder **TR/DO3**) und 50 ml Dioxan gegeben, und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Dazu tropft man 0,7 ml einer 30 %igen wäßrigen

Formaldehydlösung (0,023 mol) und stellt dabei den pH-Wert mittels einer 2 N NaOH-Lösung auf 8 bis 9 ein. Der Ansatz wird unter Rückflußkühlung (siedendes Formaldehyd!) 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen 80 und 85 °C gerührt.

Veretherung mit Butanol:

Die auf RT abgekühlte Lösung wird in 20 ml Butanol (0,25 mol) filtriert und mit 2 N HCl auf einen pH-Wert zwischen 5 und 6 eingestellt. Der Ansatz wird unter kräftigem Rühren rasch auf 60 °C erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird die Lösung in 200 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene orangerote Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt wird aus Dioxan umkristallisiert.

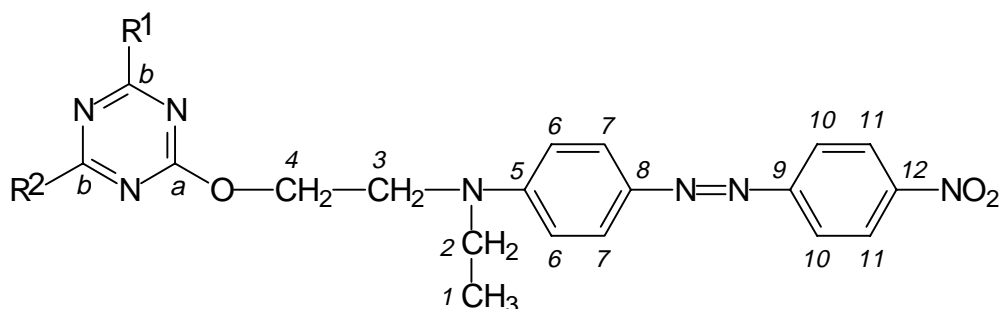
Die Reaktion ergab mittlere Methylierungs- und Veretherungsgrade von 1,6 bis 2,2 und Ausbeuten zwischen 45 und 65 % (Methylierung mit sukzessiver Veretherung).

Veretherung mit Methanol:

Die auf RT abgekühlte Lösung wird in 20 ml Methanol (0,75 mol) filtriert und mit 2 N HCl auf einen pH-Wert zwischen 5 und 6 eingestellt. Der Ansatz wird unter kräftigem Rühren rasch auf 60 °C erhitzt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf RT wird die Lösung in 200 ml Wasser filtriert. Der ausgefallene rote Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt wird aus Dioxan umkristallisiert.

Die Reaktion ergab mittlere Veretherungsgrade von 1,3 bis 1,7 und Ausbeuten zwischen 35 und 55 % (Methylierung mit sukzessiver Veretherung).

2,4-Bis(butoxymethyl)amino-6-{N-(2-hydroxy)ethyl, N-[4-(4-nitrophenyl)-diazenyl]phenyl}aminoethoxy-1,3,5-triazin (TR/DR1/F₂/Bu₂)



Mg: 509, 595, 681, 767 (von eins bis vier Butoxymethylgruppen)

A C D E F B C D E F

$R^1 = N(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ oder $\text{HNCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ oder NH_2

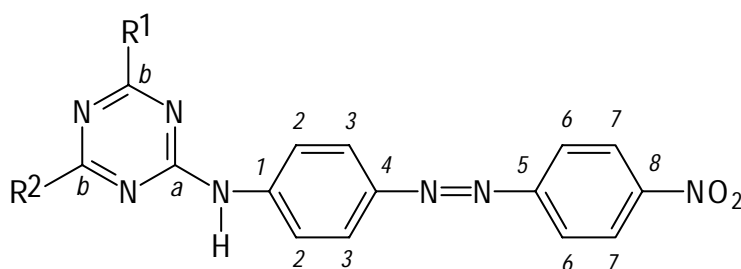
$R^2 = N(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ oder $\text{HNCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ oder NH_2

Charakterisierung:

Kondensationspunkt:	:	111 °C (Heizrate: 6 K/min)
Schmelzpunkt	:	354 °C (Heizrate: 10 K/min)
UV/Vis (λ_{max} /nm)	:	495
$^1\text{H-NMR}$ (δ /ppm)	:	0,85 (t, 6H; F); 1,29 (m, 4H; E); 1,45 (m, 4H; D);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome;		3,42 (t, 4H; C); 3,53 (t, 4H; 1); 3,86 (s, 2H; B);
Zuordnung)		4,73 (s, 1,5 H; B); 5,07 (s, 3H; A);
		7,14 (d, 2H; 4); 7,89 (d, 2H; 5);
		7,97 (d, 2H; 8); 8,38 (d, 2H; 9)
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ /ppm)	:	12,07 (1); 13,71 (F); 18,88 (E); 31,37 (D);
(Zuordnung)		45,33 (2); 48,67 (3); 62,76 (4);
		66,64,(C); 67,11 (C); 70,77 (B); 74,59 (A);
		111,65 (6); 122,507 (7); 125,00 (10); 126,24
(11);		142,82 (5); 146,86 (8); 151,91 (9); 156,25 (12);
		167,45 (a); 168,36 (b)
IR($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3214, 3176 (ν (N-H), s),
		3025 (Aromat, w), 2882 (ν (CH_2), w), 1632
		(Aromat), 1547, 1539 (Triazin-
		Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1351 (ν
		(NO_2), s), 1279, 848 (Triazin-Ringschwingung, m)

2,4-Bis(butoxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl) diazenyl]phenylamino-1,3,5-triazin

(TR/DO3/F₂/Bu₂)



Mg: 437, 523, 609, 695 g/mol (von eins bis vier Butoxymethylgruppen)

Mittlerer Methylierungs und Veretherungsgrad: 1,6 bis 2,2

A C D E F B C D E F

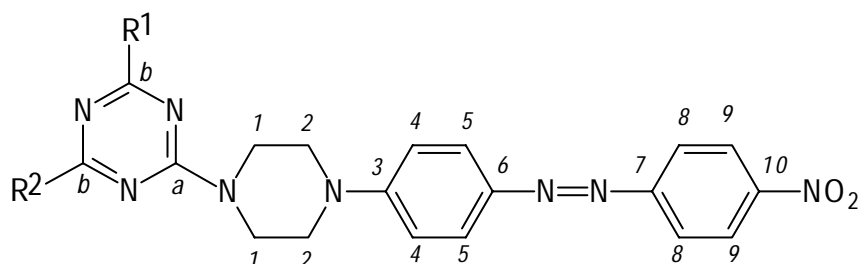
$R^1 = N(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ oder $\text{HNCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ oder NH_2

$R^2 = N(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ oder $\text{HNCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ oder NH_2

Charakterisierung:

Kondensationspunkt:	:	111 °C (Heizrate: 6 K/min)
Schmelzpunkt	:	354 °C (Heizrate: 10 K/min)
UV/Vis (λ_{max} /nm)	:	410
$^1\text{H-NMR}$ (δ /ppm)	:	0,84 (t, 6H; F); 1,28 (m, 4H; E); 1,46 (m, 4H; D);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome; Zuordnung)	:	3,45 (t, 4H; C); 4,78 (s, 2H; B); 5,09 (s, 3H; A); 7,90 (d, 2H; 2); 8,01 (d, 2H; 3); 8,03 (d, 2H; 6); 8,41 (d, 2H; 7)
$^{13}\text{C-NMR}$ (δ /ppm)	:	13,71 (F); 18,90 (E); 31,34 (D); 66,63 (C); 67,10
(C); (Zuordnung)	:	70,98 (B); 75,08 (A); 119,38 (2); 123,10 (3); 124,34 (6); 124,04 (7); 146,38 (1); 146,53 (4); 147,83 (5); 155,54 (8); 164,01 (b); 164,22 (b); 166,11 (a)
IR($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3025 (Aromat, w), 2989, 2884, 2834 (ν (CH_2), w), 1632 (Aromat), 1547, 1539 (Triazin- Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1351 (ν (NO_2), s), 1279, 995, 847 (Triazin- Ringschwingung, m)

2,4-Bis(butoxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl) diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin
(TR/DB/F₂/Bu₂)



MG: 506, 592, 678, 764 g/mol (von eins bis vier Butoxymethylgruppen)

A C D E F B C D E F

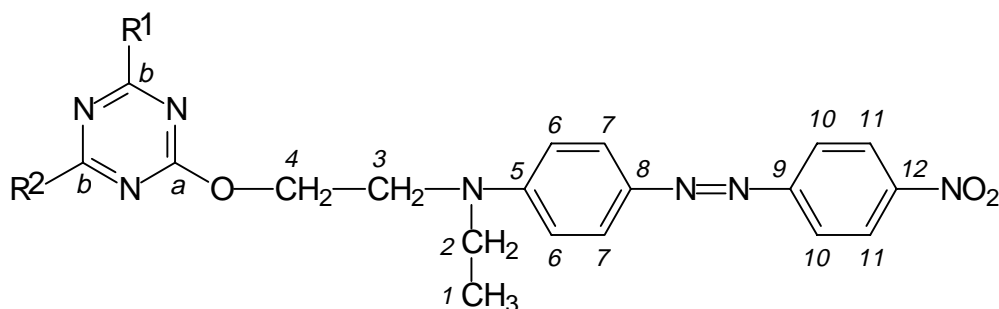
R¹ = N(CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂ oder HNCH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃ oder NH₂

R² = N(CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂ oder HNCH₂OCH₂CH₂CH₂CH₃ oder NH₂

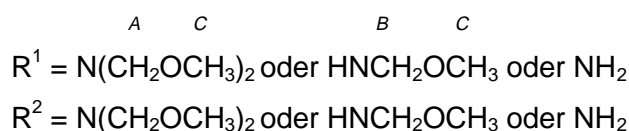
Charakterisierung:

Kondensationspunkt:	:	111 °C (Heizrate: 6 K/min)
Schmelzpunkt	:	354 °C (Heizrate: 10 K/min)
UV/Vis (λ _{max} /nm)	:	462
¹ H-NMR (δ/ppm)	:	0,85 (t, 6H; F); 1,29 (m, 4H; E); 1,45 (m, 4H; D);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome;		3,42 (t, 4H; C); 3,53 (t, 4H; 1); 3,86 (s, 2H; 2);
Zuordnung)		4,73 (s, 1,5 H; B); 5,07 (s, 3H; A);
		7,14 (d, 2H; 4); 7,89 (d, 2H; 5);
		7,97 (d, 2H; 8); 8,38 (d, 2H; 9)
¹³ C-NMR (δ/ppm)	:	13,75 (F); 18,87 (E); 31,32 (D); 42,15 (1); 46,21
(2);		
(Zuordnung)		66,70 (C); 67,02 (C); 70,82 (B); 74,34 (A);
		113,87 (4); 122,72 (5); 125,01 (8); 125,66 (9);
		143,95 (3); 147,21 (6); 153,63 (7); 155,95 (10);
		164,67 (b); 166,17 (a)
IR(ν̄ [cm ⁻¹]) aus ReactIR 1000™	:	3427 (ν (O-H), s), 3214, 3176 (ν (N-H), s),
		3025 (Aromat, w), 2882 (ν (CH ₂), w), 1632
		(Aromat), 1547, 1539 (Triazin-
		Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1351 (ν
		(NO ₂), s), 1279, 848
		(Triazin-Ringschwingung, m)

2,4-Bis(methoxymethyl)amino-6-(N-(2-hydroxy)ethyl, N-[4-(4-nitrophenyl)-
diazenyl]phenyl]aminoethoxy-1,3,5-triazin (TR/DR1/F₂/Me₂)



MG: 467, 511, 555, 599 g/mol (von eins bis vier Methoxymethylgruppen)

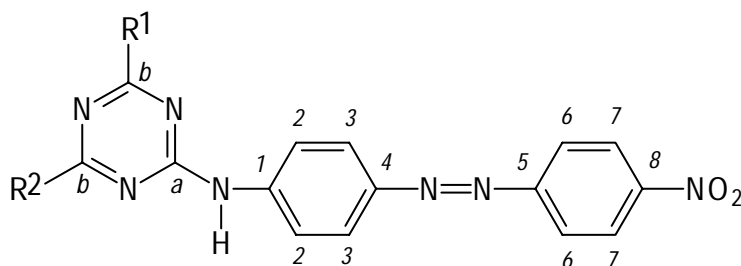


Charakterisierung:

Kondensationspunkt:	:	141 °C (Heizrate: 10 K/min)
Schmelzpunkt	:	354 °C (Heizrate: 10 K/min)
UV/Vis (λ_{max}/nm)	:	493
¹ H-NMR (δ/ppm)	:	1,17 (t, 3H; 1); 3,58 (q, 2H; 2); 3,81 (t, 2H; 3);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome; Zuordnung)	:	4,51 (t, 2H; 4); 6,98 (d, 2H; 6); 7,82 (d, 2H; 7); 7,89 (d, 2H; 10); 8,39 (d, 2H; 11)
¹³ C-NMR (δ/ppm)	:	12,05 (1); 45,28 (2); 48,07 (3); 65,82 (4);
(Zuordnung)	:	54,56 (A); 21,43 (B); 112,05 (6); 122,05 (7); 125,09 (10); 126,44 (11); 142,83 (8); 146,92 (5); 150,01 (a); 151,80 (12); 155,98 (9); 161,44 (b)
IR($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) aus ReactIR 1000™	:	3427 (v (O-H), s), 3214, 3176 (v (N-H), s), 3025 (Aromat, w), 2882 (v (CH ₂), w), 1632 (Aromat), 1547, 1539 (Triazin- Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1351 (v (NO ₂), s), 1279, 848 (Triazin-Ringschwingung, m)

2,4-Bis(methoxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenylamino-1,3,5-triazin

TR/DO3/F₂/Me₂



MG: 395, 439, 483, 527 g/mol (von eins bis vier Methoxymethylgruppen)

A C B C

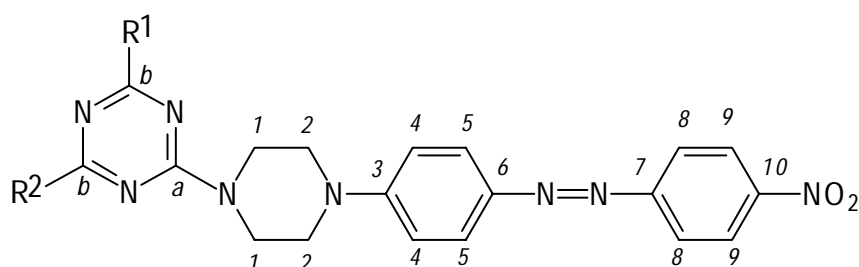
R¹ = N(CH₂OCH₃)₂ oder HNCH₂OCH₃ oder NH₂

R² = N(CH₂OCH₃)₂ oder HNCH₂OCH₃ oder NH₂

Charakterisierung:

Kondensationspunkt:	:	111 °C (Heizrate: 6 K/min)
Schmelzpunkt	:	354 °C (Heizrate: 10 K/min)
UV/Vis (λ _{max} /nm)	:	414
¹ H-NMR (δ/ppm)	:	1,17 (t, 3H; 1); 3,58 (q, 2H; 2); 3,81 (t, 2H; 3);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome;		4,51 (t, 2H; 4); 6,98 (d, 2H; 6); 7,82 (d, 2H; 7);
Zuordnung)		7,89 (d, 2H; 10); 8,39 (d, 2H; 11)
¹³ C-NMR (δ/ppm)	:	12,05 (1); 45,28 (2); 48,07(3); 65,82 (4);
(Zuordnung)		112,05 (6); 122,05 (7); 142,83 (8); 146,92 (5);
		150,01 (a); 161,44 (b)
IR(ν̄ [cm ⁻¹]) aus ReactIR 1000™	:	3025 (Aromat, w), 2989 (ν (CH ₃), w), 1632
		(Aromat), 1547, 1539 (Triazin-
		Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1351 (ν
		(NO ₂), s), 1279, 995, 807 (Triazin-
		Ringschwingung, m)

2,4-Bis(methoxymethyl)amino-6-[4-(4-nitrophenyl) diazenyl]phenyl-N-piperazino-1,3,5-triazin
(TR/DB/F₂/Me₂)



MG: 464, 504, 552, 596 g/mol (von eins bis vier Methoxymethylgruppen)

A C B C

R¹ = N(CH₂OCH₃)₂ oder HNCH₂OCH₃ oder NH₂

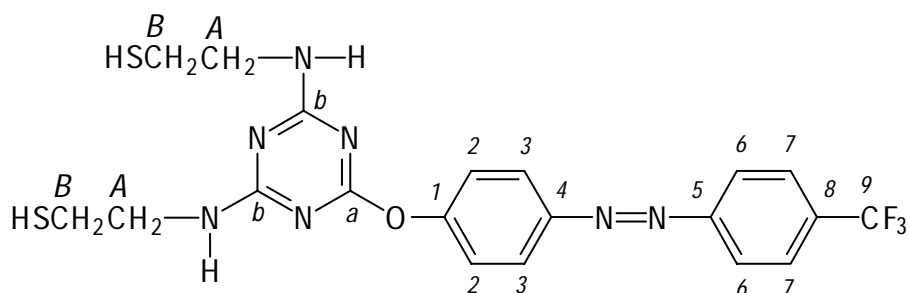
R² = N(CH₂OCH₃)₂ oder HNCH₂OCH₃ oder NH₂

Charakterisierung:

Kondensationspunkt:	:	111 °C (Heizrate: 6 K/min)
Schmelzpunkt	:	354 °C (Heizrate: 10 K/min)
UV/Vis (λ _{max} /nm)	:	464
¹ H-NMR (δ/ppm)	:	3,20 , 3,23 (s, 4,5H; C); 3,50 (t, 4H; 1);
(Aufspaltung, Zahl der H-Atome;		3,83 (t, 4H; 2); 4,70 (s, 2H; B); 5,02 (s, 1H; A);
Zuordnung)		6,21 (s; 1 H; -N=CH ₂) 7,13 (d, 2H; 4);
		7,88 (d, 2H; 5); 7,96 (d, 2H; 8); 8,37 (d, 2H; 9)
¹³ C-NMR (δ/ppm)	:	42,08 (1); 46,33 (2); 54,49, 54,84 (C);
(Zuordnung)		72,26 (B); 76,26 (A); 113,78 (4); 122,75 (5);
		125,06 (8); 125,69 (9); 143,93 (3); 147,24 (6);
		153,37 (7); 155,98 (10); 155,98 (9);
		164,64 (a), 165,34, 166,26, 167,17 (b)
IR (ν̄ [cm ⁻¹]) aus ReactIR 1000™	:	3214, 3176 (ν (N-H), s),
		3025 (Aromat, w), 2832 (ν (CH ₂), w), 1632

(Aromat), 1547, 1539 (Triazin-Ringschwingungen, s), 1480, 1382, 1351 (v (NO₂), s), 1279, 848 (Triazin-Ringschwingung, m)

2,4-Bis(2-sulfanyl)ethylamino-6-[4-(4-trifluormethylphenyl) diazenyl]phenoxy-1,3,5-triazin
(CYCL/PhCF/(NEtSH)₂)



MG: 516 g/mol

In einem Dreihalskolben mit Thermometer werden 50 ml Dioxan und 3,96 g (0,01 mol) **CYCL/PhCF** vorgelegt. In diese Lösung wird bei Raumtemperatur 3,10 g (0,05 mol) 2-Aminoethanthiol gegeben. Der gesamte Ansatz wird auf 95 °C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur unter Rückfluß gerührt.

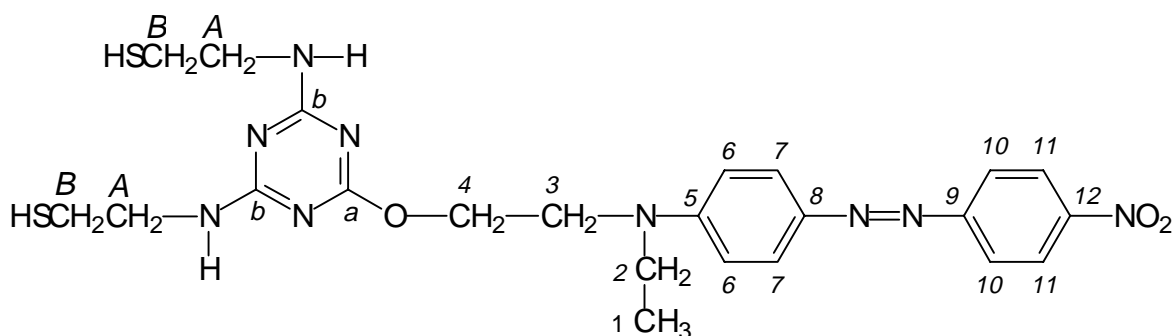
Dann wird vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat in 200 ml destilliertes Wasser gegeben. Es fällt ein orangegelber Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,15 g (61 %)

Charakterisierung:

UV/Vis (λ_{\max} /nm)	:	362
¹³ C-NMR (δ /ppm)	:	22,38 (B); 43,75 (A);
(Zuordnung)		122,51 (2); 123,22 (3); 126,35 (6); 127,55 (7); 129,34 (8); 130,13 (9); 146,94 (1); 155,11 (4); 155,78 (5); 166,34 (b); 170,67 (a)

2,4-Bis(2-sulfanyl)ethylamino-6-{N-(2-hydroxy)ethyl, N-[4-(4-nitrophenyldiazenyl)phenyl]}aminoethoxy-1,3,5-triazin (TR/DR1/(NEtSH)₂)



MG: 543 g/mol

In einem Dreihalskolben mit Thermometer werden 50 ml Dioxan und 4,23 g (0,01 mol) **CYCL/TR1** vorgelegt. In diese Lösung wird bei Raumtemperatur 3,10 g (0,05 mol) 2-Aminoethanthiol gegeben. Der gesamte Ansatz wird auf 95 °C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur unter Rückfluß gerührt.

Dann wird vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat in 200 ml destilliertes Wasser gegeben. Es fällt ein roter Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum von 20 Torr bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt wird in Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 2,53 g (47 %)

Charakterisierung:

UV/Vis (λ_{\max} /nm)	:	503
¹³ C-NMR (δ /ppm)	:	12,10 (1); 22,47 (B); 43,90 (A); 45,17 (2);
(Zuordnung)		48,09 (3); 65,82 (4)
		112,34 (6); 122,08 (7); 122,49 (10); 126,42 (11);
		142,77 (5); 146,95 (8); 150,02 (9); 155,28 (12);
		162,014 (a); 165,32 (b)

