(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 14 258 T2** 2009.07.23

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 896 033 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 14 258.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 101 984.7**
(96) Europäischer Anmeldetag: **05.02.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.02.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **07.05.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.07.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***C09B 47/067*** (2006.01)
C07D 487/22 (2006.01)
G11B 7/24 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
22192497 **04.08.1997** **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IE

(73) Patentinhaber:
Ricoh Co., Ltd., Tokyo, JP; Yamada Chemical Co. Ltd., Kyoto, JP

(74) Vertreter:
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803 München

(72) Erfinder:
Yashiro, Toru, Tokyo 143-8555, JP; Taniguchi, Masatoshi, Kyoto-shi, Kyoto-fu 601-8105, JP; Narizuka, Toshiro, Kyoto-shi, Kyoto-fu 601-8105, JP; Tomita, Hiraoki, Kyoto-shi, Kyoto-fu 601-8105, JP

(54) Bezeichnung: **Phthalocyaninverbindungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Phthalocyanin-Verbindungen, die als Farbstoff für die optische Aufzeichnung, als Farbstoff für Farbfilter und als Material zur Verwendung in photoelektrischen Wandlern, elektrophotographischen Photoleitern, organischen Halbleitervorrichtungen, Katalysatoren, Gassensoren und Farbfiltern eingesetzt werden können.

[0002] Phthalocyanin-Verbindungen ziehen nicht nur als herkömmlich eingesetzte Pigmente die Aufmerksamkeit auf sich, sondern auch als Farbstoffe für optische Aufzeichnungsmedien, Farbstoffe für Farbfilter und Materialien zur Verwendung in photoelektrischen Wandlern, elektrophotographischen Photoleitern, organischen Halbleitervorrichtungen, Katalysatoren, Gassensoren und Farbfiltern.

[0003] Allerdings sind unsubstituierte Phthalocyanin-Verbindungen in den meisten Lösungsmitteln wenig löslich oder unlöslich und daher weisen sie deutlich ein fehlendes Verarbeitungsvermögen auf.

[0004] Wenn z. B. ein dünner Film der unsubstituierten Phthalocyanin-Verbindung für die vorstehend genannten Anwendungen gebildet wird, werden im allgemeinen die Vakuumabscheidung oder das Ultrafeinteilchen-Dispersionsverfahren eingesetzt. Bei jedem dieser Verfahren ist die Produktivität außerordentlich gering. Daher ist die geringe Löslichkeit oder die Unlöslichkeit in Lösungsmitteln von herkömmlichen Phthalocyanin-Verbindungen ein großes Hindernis in der Massenfertigung der vorstehend genannten Medien und Vorrichtungen.

[0005] Insbesondere wenn ein Film von einer Phthalocyanin-Verbindung, der durch Vakuumabscheidung hergestellt worden ist, als Aufzeichnungsschicht für eine optische Speicherplatte verwendet wird, ist es notwendig, eine Kristalltransformation der Aufzeichnungsschicht in eine solche Kristallform auszuführen, die sich dazu eignet, die für die optische Platte erforderlichen Aufzeichnungseigenschaften zu erhalten. Diese Kristalltransformation muss durchgeführt werden, indem die vakuumabgeschiedene Phthalocyanin-Aufzeichnungsschicht erwärmt wird oder die vakuumabgeschiedene Phthalocyanin-Aufzeichnungsschicht für einen längeren Zeitraum dem Dampf eines organischen Lösungsmittels ausgesetzt wird. Die Produktivität dieses Verfahrens ist ausgesprochen schlecht und daher wird es bei der Herstellung von optischen Platten in der Praxis nicht verwendet.

[0006] Bezüglich optischer Speicherplatten, insbesondere im Hinblick auf Compact Discs, sind Compact Discs, die einmal beschrieben und mehrfach gelesen werden können, in den letzten Jahren aktiv entwickelt worden. Als organische Farbstoffe, die als Materialien für derartige Compact Discs, die einmal beschrieben und mehrfach gelesen werden können, verwendet werden, sind hauptsächlich Cyaninfarbstoffe verwendet worden. Cyaninfarbstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie große Absorptionskoeffizienten aufweisen, haben aber den Nachteil, dass sie nicht lichtbeständig sind. Um diesen Nachteil zu beseitigen, ist vorgeschlagen worden, zu den Cyaninfarbstoffen Photostabilisatoren, wie Singulettsauerstoff-Quenscher, hinzuzugeben. Die Zugabe eines derartigen Stabilisators ist aber nicht genügend wirksam.

[0007] In deutlichem Gegensatz dazu sind Phthalocyanin-Farbstoffe den Cyaninfarbstoffen vergleichbar und daher können Cyaninfarbstoffe bezüglich der Lichtabsorptionswellenlänge durch Phthalocyanin-Farbstoffe ersetzt werden und Phthalocyanin-Farbstoffe weisen eine hohe Lichtbeständigkeit auf und es wird daher erwartet, dass sie viele Anwendungen auf dem Gebiet von Aufzeichnungsmaterialien finden. Für derartige Anwendungen muss aber das Problem gelöst werden, dass Phthalocyanin-Farbstoffe eine außerordentlich geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen.

[0008] Zur Lösung dieses Problems ist vorgeschlagen worden, einige Substituenten in die Phthalocyanin-Verbindung einzuführen, um die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu verbessern und die Phthalocyanin-Verbindung als Beschichtungsflüssigkeit durch Auflösen der Phthalocyanin-Verbindung in einem Lösungsmittel zu verwenden. In JP-A-1-180865, 2-265788 und 63-312888 werden z. B. Phthalocyanin-Verbindungen mit verbesserter Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoffen, bei Einführung einer Alkylgruppe, einer Alkoxylgruppe oder einer Alkylthiogruppe in jedem Benzolring der Phthalocyanin-Verbindungen offenbart.

[0009] Außerdem hat man versucht, verschiedene funktionelle Gruppen, wie Estergruppen und Polyethergruppen in jede Benzolgruppe der Phthalocyanin-Farbstoffverbindungen einzuführen, um die Löslichkeit der Phthalocyanin-Farbstoffverbindungen in organischen Lösungsmitteln zu erhöhen.

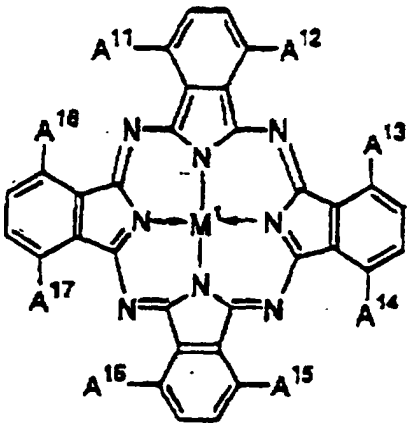
[0010] Wenn allerdings Phthalocyanin-Verbindungen in einer Lichtabsorptionsschicht für ein optisches Infor-

mationsaufzeichnungsmedium verwendet werden, weisen Phthalocyanin-Farbstoffverbindungen nicht nur die Schwierigkeit von außerordentlich geringer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und einer schlechten Verarbeitbarkeit auf, sondern es gibt auch die Schwierigkeit, dass die Absorptionskoeffizienten auf Seite der längeren Wellenlänge durch Assoziation der Moleküle der Phthalocyanin-Farbstoffverbindung in überlagernder Weise aufgrund der außerordentlichen Flachheit des Phthalocyanin-Farbstoffverbindungs-Moleküls verringert werden, wenn davon ein Film hergestellt wird, und dass bei Verwendung in Compact Discs, die einmal beschrieben und mehrfach gelesen werden können, durch Anwendung von Laserstrahlen die Aufzeichnungsempfindlichkeit aufgrund der ausgesprochen hohen thermischen Stabilität der Phthalocyanin-Farbstoffverbindungen nicht hoch ist.

[0011] Die Phthalocyanin-Farbstoffverbindungen, die in den vorstehend aufgeführten JP-Patentanmeldungen offenbart sind, sind bezüglich der Filmbildungseigenschaften verbessert, aber die optischen Eigenschaften und die thermischen Eigenschaften sind nicht zufriedenstellend und die vorstehend aufgeführten Probleme sind noch nicht gelöst worden.

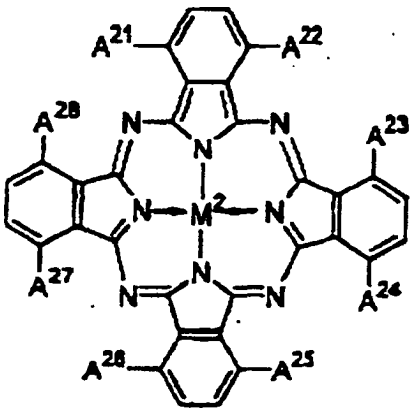
[0012] JP-A-63-312364 und JP-A-08-282110 offenbaren Phthalocyanin-Verbindungen, die durch Fluor enthaltende Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sein können. Die thermische Zersetzungstemperatur dieser Phthalocyanin-Verbindungen ist jedoch häufig zu hoch und für optische Aufzeichnungsmedien mangelhaft.

[0013] EP-A-896327, die die Priorität 31.07.1997 beansprucht und am 10.02.1999 veröffentlicht wurde, offenbart ein optisches Aufzeichnungsmedium mit einer Lichtabsorptionsschicht umfassend eine Mischung von einer Phthalocyanin-Verbindung (I'), einer Phthalocyanin-Verbindung (II') und einer Phthalocyanin-Verbindung (III'):



(I')

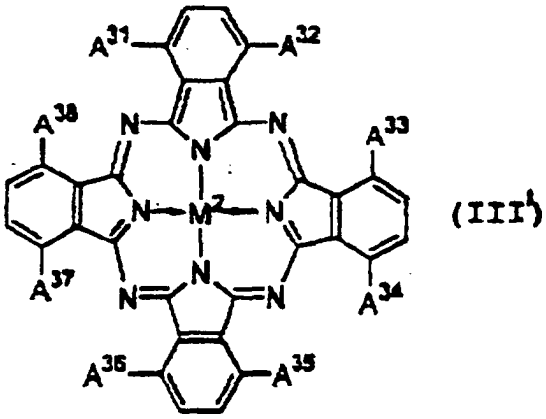
worin M^1 VO ist, einer von A^{11} oder A^{12}, einer von A^{13} oder A^{14}, einer von A^{15} oder A^{16} und einer von A^{17} oder A^{18} jeweils unabhängig -O-C(R^1)(R^2)(R^3) sind und der andere in jedem Paar ein Wasserstoffatom ist, worin R^1 eine Fluor-substituierte Alkylgruppe ist, R^3 eine Fluor-substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom ist und R^2 eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine mit einer Alkylgruppe substituierte Phenylgruppe ist,



(II')

worin M^2 Zn ist, einer von A^{21} oder A^{22}, einer von A^{23} oder A^{24}, einer von A^{25} oder A^{26} und einer von A^{27} oder A^{28} jeweils unabhängig -O-C(R^1)(R^2)(R^3) sind und der andere in jedem Paar ein Wasserstoffatom ist, worin R^1 eine Fluor-substituierte Alkylgruppe ist, R^3 eine Fluor-substituierte oder -unsubstituierte Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom ist und R^2 eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine mit einer Alkylgruppe substituierte Phenyl-

gruppe ist,



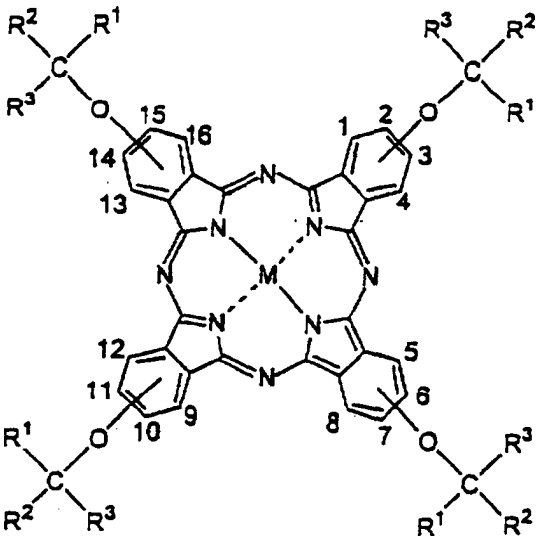
(III')

worin M^2 Zn ist, einer von A^{31} oder A^{32}, einer von A^{33} oder A^{34}, einer von A^{35} oder A^{36} und einer von A^{37} oder A^{38} jeweils unabhängig -O-R^4 oder -S-R^4 ist und der andere in jedem Paar ein Wasserstoffatom ist, worin R^4 eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine mit einer Alkylgruppe substituierte Phenylgruppe ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0014] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Phthalocyanin-Verbindung, die frei von den vorstehend aufgeführten Nachteilen von herkömmlichen Phthalocyaninen ist.

[0015] Das Ziel der vorliegenden Erfindung kann erreicht werden durch eine Phthalocyanin-Verbindung der Formel (I):



worin die Zahlen 1 bis 16 um das Phthalocyanin-Gerüst herum die Positionen der Kohlenstoffatome in jedem Benzolring davon angeben, ein Sauerstoffatom an das Kohlenstoffatom mit der Position 1 oder 4, das Kohlenstoffatom mit der Position 5 oder 8, das Kohlenstoffatom mit der Position 9 oder 12 und das Kohlenstoffatom mit der Position 13 oder 16 gebunden ist, R^1 eine Fluoratom-substituierte Alkylgruppe ist, R^2 eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Alkylgruppen-substituierte Phenylgruppe ist, R^3 eine unsubstituierte Alkylgruppe, eine Fluoratom-substituierte Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom ist und M Cu oder Ni darstellt.

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein optisches Aufzeichnungsmedium mit einer Lichtabsorptionsschicht umfassend eine Phthalocyanin-Verbindung der obigen Formel (I), worin R^1, R^2 und R^3 wie vorstehend definiert sind und M Zn, Cu oder Ni darstellt, wobei eine Lichtabsorptionsschicht umfassend eine Mischung von einer Phthalocyanin-Verbindung (I'), einer Phthalocyanin-Verbindung (II') und einer Phthalocyanin-Verbindung (III'), wie vorstehend definiert, ausgenommen ist.

[0017] Bei der Phthalocyanin-Verbindung der obigen Formel (I) sind spezielle Beispiele für die Fluoratom-substituierte Alkylgruppe, die durch R^1 dargestellt ist, eine Trifluormethylgruppe, eine Pentafluorethylgruppe, eine Heptafluor-n-propylgruppe, eine Heptafluorisopropylgruppe und eine Nonafluor-n-butylgruppe.

[0018] Spezielle Beispiele für die unsubstituierte Phenylgruppe oder die Alkylgruppen-substituierte Phenylgruppe, die durch R^2 dargestellt sind, sind eine Phenylgruppe, eine 2-Methylphenyl-Gruppe, eine 4-Methylphenyl-Gruppe, eine 2,5-Dimethylphenyl-Gruppe, eine 2,4-Dimethylphenyl-Gruppe, eine 2,4,6-Trimethylphenyl-Gruppe und eine 2,5-Di-tert.-butylphenyl-Gruppe.

[0019] Spezielle Beispiele für die unsubstituierte Alkylgruppe, die durch R^3 dargestellt ist, sind eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine n-Propylgruppe, eine Isopropylgruppe und eine geradkettige oder verzweigte Butylgruppe, Pentylgruppe, Hexylgruppe, Heptylgruppe und Octylgruppe.

[0020] Spezielle Beispiele für die Fluoratom-substituierte Alkylgruppe, die durch R^3 dargestellt ist, sind die gleichen wie die in der Beschreibung von R^1.

[0021] Die Phthalocyanin-Verbindung der Formel (I) der vorliegenden Erfindung kann hergestellt werden, indem man ein Phthalonitril-Derivat, das entsprechend einem Verfahren hergestellt wird, das später erläutert wird, mit einem notwendigen Metallsalz in Anwesenheit einer starken organischen Base, wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen (DBU) oder 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]-5-nonen (DBN), in einem Alkohol-Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol oder n-Pentanol, reagieren lässt.

[0022] Die so erhaltene Phthalocyanin-Verbindung ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie Kohlenwasserstoff-Lösungsmitteln, Ether-Lösungsmitteln, Keton-Lösungsmitteln, Ester-Lösungsmitteln, Alkohol-Lösungsmitteln und aromatischen Lösungsmitteln, sehr löslich, wobei beim Lösen in diesen Lösungsmitteln eine blaugrüne oder grüne Farbe angenommen wird.

[0023] Durch Schleuderbeschichten einer Lösung der Phthalocyanin-Verbindung unter Verwendung eines der vorstehenden Lösungsmittel, z. B. auf ein Polycarbonatsubstrat, kann eine gleichmäßige dünne Schicht der Phthalocyanin-Verbindung gebildet werden.

[0024] Die so hergestellte dünne Schicht der Phthalocyanin-Verbindung zeigt anders als dünne Schichten von herkömmlichen Phthalocyanin-Verbindungen keinen verringerten Absorptionskoeffizienten im sichtbaren Wellenlängenbereich, so dass die dünne Schicht der Phthalocyanin-Verbindung nach der vorliegenden Erfindung für die Anwendung bei einem optischen Informationsaufzeichnungsmedium geeignet ist.

[0025] Bei der Phthalocyanin-Verbindung der vorliegenden Erfindung ist die Phenylgruppe oder die Fluoratom-substituierte Alkylgruppe sperrig, so dass die Assoziation der Moleküle der Phthalocyanin-Verbindung, welche eine deutliche Reduzierung des Absorptionskoeffizienten verursacht, wirksam verhindert wird.

[0026] Es wird davon ausgegangen, dass die vorstehend aufgeführten bevorzugten Absorptionsspektraleigenschaften der Phthalocyanin-Verbindung der vorliegenden Erfindung aufgrund der vorstehend aufgeführten Hinderung der Assoziation der Moleküle der Phthalocyanin-Verbindung zugänglich sind.

[0027] Ferner wird allgemein davon ausgegangen, dass bezüglich der thermischen Eigenschaften der Phthalocyanin-Verbindung eine Gruppe der Phenylmethyloxygruppe, die in der Phthalocyanin-Verbindung der vorliegenden Erfindung enthalten ist, eine ohne weiteres thermisch zersetzbare Struktur aufweist. Tatsächlich wird die durch die Formel (I) dargestellte Phthalocyanin-Verbindung der vorliegenden Erfindung bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 400°C exotherm zersetzt, so dass die Phthalocyanin-Verbindung der vorliegenden Erfindung sich als Material für Compact Discs eignet, die einmal beschrieben und mehrfach gelesen werden können.

[0028] Überdies verleiht die Fluoratom-substituierte Alkylgruppe, die in der Phthalocyanin-Verbindung der vorliegenden Erfindung enthalten ist, der erhaltenen Phthalocyanin-Verbindung eine ausreichende Lichtstabilität und Wärmestabilität, die für die Anwendung des Aufzeichnungsmaterials zweckmäßig sind.

[0029] Die Gesamteigenschaften des Moleküls der Phthalocyanin-Verbindung der vorliegenden Erfindung können in flexibler Weise gesteuert werden, wobei ein Ausgleich zwischen den vorstehend aufgeführten charakteristischen Atomen und Substituenten berücksichtigt wird. Auf diese Weise besitzt die Phthalocyanin-Verbindung der vorliegenden Erfindung eine hohe Anpassungsfähigkeit für das optische Aufzeichnungsmaterial, welches eine feine Einstellung der Eigenschaften des Moleküls der Phthalocyanin-Verbindung erfordert.

[0030] Das Phthalonitril-Derivat mit Fluor-haltigem Substituenten, das zur Synthese der Phthalocyanin-Verbindung der vorliegenden Erfindung notwendig ist, kann hergestellt werden, indem man ein Fluor-haltiges Ben-

zylalkohol-Derivat, dass nach einem der folgenden Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) hergestellt werden kann, mit 3-Nitrophthalonitril reagieren lässt:

(a) Man lässt ein Benzolderivat mit einem Fluor-haltigen Carbonsäureanhydrid oder einer Fluor-haltigen, halogenierten Carbonsäure nach der Friedel-Crafts-Reaktion reagieren, um ein Fluor-haltiges Acetophenon-Derivat herzustellen, und das so hergestellte Fluor-haltige Acetophenon-Derivat wird reduziert.

(b) Ein Benzol-Derivat und ein Fluor-haltiges Aceton-Derivat werden einer Friedel-Crafts-Reaktion unterworfen.

(c) Man lässt ein halogeniertes Benzoyl-Derivat mit einem Fluor-haltigen, ungesättigten Kohlenwasserstoff in Anwesenheit eines Fluoridions reagieren, um ein Fluor-haltiges Acetophenon-Derviat herzustellen, und das so hergestellte Fluorhaltige Acetophenon-Derivat wird reduziert.

(d) Man lässt eine Organometallverbindung, wie Phenyllithium oder Phenylmagnesiumbromid, mit einem Fluor-haltigen Carbonat reagieren, um ein Fluor-haltiges Acetophenon-Derivat herzustellen, und das so hergestellte Fluor-haltige Acetophenon-Derivat wird reduziert.

(e) Man lässt ein Benzaldehyd-Derivat mit einem Fluor-haltigen Alkylhalogenid in Anwesenheit von metallischem Zink reagieren.

[0031] Andere Merkmale der Erfindung werden im Verlauf der folgenden Beschreibung von beispielhaften Ausführungsformen ersichtlich, die zur Erläuterung der Erfindung angegeben werden und sie nicht beschränken sollen.

Beispiel 1

[Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 1 in Tabelle 1]

Schritt (1-1) (Synthese des Benzylalkohol-Derivats von 1-Phenyl-2,2,2-trifluorethanol)

[0032] 5,0 g 2,2,2-Trifluoracetophenon (erhältlich von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 11,8 g Aluminiumtriisopropoxid und 100 ml Isopropylalkohol wurden in einen Kolben gegeben, der mit einem Rückflusskühler versehen war. Diese Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf eine Rückflusstemperatur erwärmt und unter Rühren für 1,5 h unter Rückfluss gehalten.

[0033] Diese Reaktionsmischung ließ man dann bei Raumtemperatur stehen und auf Raumtemperatur abkühlen. Die Reaktionsmischung wurde dann in 1.000 ml Eiswasser gegossen und der pH-Wert der Mischung wurde durch Zugabe einer 20% wässrigen Lösung von Salzsäure auf 3 eingestellt.

[0034] Die vorstehende Reaktionsmischung wurde mit 200 ml Toluol extrahiert. Die Toluol-Extraktschicht wurde von der Mischung getrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Toluol wurde aus der Toluol-Extraktschicht abdestilliert, wodurch der Benzylalkohol als Rückstand in einer Ausbeute von 5,1 g erhalten wurde.

[0035] Die Analysedaten des so erhaltenen Benzylalkohols waren wie folgt:

Massenspektrum:	176 (M^+)
IR-Spektrum:	3.500 cm^{-1} (vOH)
	1.120 bis 1.170 cm^{-1} (vCF)

Schritt (1-2) (Synthese des Phthalonitril-Derivats)

[0036] 5,0 g des in obigem Schritt (1-1) erhaltenen Benzylalkohol-Derivats, 7,9 g wasserfreies Kaliumcarbonat, 30 ml Dimethylsulfoxid und 4,5 g 3-Nitrophthalonitril wurden in einen Kolben gegeben.

[0037] Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei 70°C in einem Stickstoffstrom gerührt und dann in 1.000 ml Wasser gegossen. Kristalle, die aus der Mischung ausschieden, wurden abfiltriert und getrocknet, wodurch ein Phthalonitril-Derivat in einer Ausbeute von 6 g erhalten wurde.

[0038] Die Analysedaten des so erhaltenen Phthalonitril-Derivats waren wie folgt:

Massenspektrum:	302 (M^+)
IR-Spektrum (KBr):	2.230 cm^{-1} (vCN)
	1.140 bis 1.180 cm^{-1} (vCF)
Schmelzpunkt:	165 bis 167°C

Schritt (1-3) (Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 1 in Tabelle 1)

[0039] 5,0 g des in dem obigen Schritt (1-2) hergestellten Phthalonitril-Derivats, 4,5 g 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen (hier im folgenden als DBU bezeichnet), 33 ml 1-Pentanol und 0,64 g Zinkchlorid wurden in einen Kolben gegeben.

[0040] Diese Reaktionsmischung wurde im Stickstoffstrom 5 h bei 100°C gerührt.

[0041] Diese Reaktionsmischung wurde dann in 100 ml Methanol gegossen. Zu dieser Mischung wurden ferner 20 ml Wasser zugegeben. Kristalle, die sich aus der Mischung abschieden, wurden abfiltriert und getrocknet, wodurch ein Rohprodukt der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 1 in einer Ausbeute von 4,4 g erhalten wurde.

[0042] 3 g dieses Rohprodukts wurden auf Kieselgel chromatographiert und mit einem Mischlösungsmittel von Toluol und Ethylacetat (20:1) eluiert, wodurch 1,6 g einer gereinigten Phthalocyanin-Verbindung Nr. 1 erhalten wurden.

[0043] Die Analysedaten der so erhaltenen Phthalocyanin-Verbindung Nr. 1 waren wie folgt:

IR-Spektrum (KBr):	1.110 bis 1.180 cm^{-1} (vCF)
Löslichkeit in 1,2-Dichlorethan:	2% oder mehr bei Raumtemperatur
Löslichkeit in Toluol:	2% oder mehr bei Raumtemperatur
Löslichkeit in Ethylcellosolve:	2% oder mehr bei Raumtemperatur
DSK-Analyse:	exotherme Peaks in der Nähe von 247°C
TG-Analyse:	man beobachtete eine beginnende Gewichtsreduktion in der Nähe von 240°C

[0044] Die Ergebnisse der Elementaranalyse der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 1 waren wie folgt:

	%C	%H	%N
gefunden	60,48	2,90	8,66
berechnet	60,32	2,85	8,79

[0045] Die Berechnung basiert auf der Formel für $C_{54}H_{36}N_8O_4F_{12}Zn$.

Beispiel 2

[Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 2 in Tabelle 1]

Schritt (2-1) (Synthese des Acetophenon-Derivats von 2,2,3,3-Pentafluor-1-phenylpropanon)

[0046] 25 g Methylpentafluorpropionat und 630 ml wasserfreier Ethylether wurden in einen Kolben gegeben, der mit einem Rückflusskühler versehen war. Diese Reaktionsmischung wurde unter Verwendung von Trockeneis und Aceton gekühlt. Als die Reaktionsmischung auf eine Temperatur im Bereich von –45 bis –60°C abgekühlt worden war, wurden 78 ml Phenyllithium tropfenweise zur Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 30 min gegeben und dann wurde die Reaktionsmischung für 1 h gerührt, wobei die Temperatur bei –45°C oder weniger gehalten wurde. Danach wurde die Reaktionsmischung 2,5 h weiter gerührt, wobei sie bei Raumtemperatur stehen gelassen wurde.

[0047] Als die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur zurückgekehrt war, wurde die Reaktionsmischung in 1.000 ml einer 7% wässrigen Lösung Salzsäure gegossen und die sich ergebende Etherschicht wurde von der Reaktionsmischung abgetrennt. Die Etherschicht wurde nacheinander mit 1.000 ml einer 5% wässrigen Lösung von Natriumcarbonat und 1.000 ml einer wässrigen Lösung von Natriumchlorid gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wurde durch Filtration aus der Mischung entfernt und dann wurde der Ether aus dem sich ergebenden Filtrat abdestilliert, wodurch 22 g des Acetophenon-Derivats als hellbraungelbes, öliges Material erhalten wurden.

[0048] Die Analysedaten des so erhaltenen Acetophenon-Derivats waren wie folgt:

Massenspektrum:	224 (M^+)
IR-Spektrum:	1.709 cm^{-1} (vCO)
	1.100 bis 1.217 cm^{-1} (vCF)

Schritt (1-2) (Synthese des Benzylalkohol-Derivats von 2,2,3,3,3-Pentafluor-1-phenylpropanol)

[0049] 22 g des in dem obigen Schritt (1-1) erhaltenen Acetophenon-Derivats und 300 ml Isopropylalkohol wurden in einen Kolben gegeben. Diese Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 40°C erwärmt. 15 g Natriumborhydroxid wurden zur Reaktionsmischung gegeben und die Mischung wurde weiter 3,5 h bei 40°C gerührt.

[0050] Diese Reaktionsmischung ließ man dann bei Raumtemperatur stehen und kühlte auf Raumtemperatur ab. Die Reaktionsmischung wurde dann in 1.500 ml Wasser gegossen und mit Diethylether extrahiert. Die Extraktschicht wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet und dann konzentriert, wodurch das Benzylalkohol-Derivat als hellbraunes, öliges Material in einer Ausbeute von 19 g erhalten wurde.

[0051] Die Analysedaten des so erhaltenen Benzylalkohols waren wie folgt:

Massenspektrum:	226 (M^+)
IR-Spektrum:	kein Absorptionspeak (vCO)
	3.360 cm^{-1} (vOH)
	1.130 bis 1.210 cm^{-1} (vCF)

Schritt (1-3) (Synthese des Phthalonitril-Derivats)

[0052] 19 g des in dem obigen Schritt (1-2) erhaltenen Benzylalkohol-Derivats, 9,4 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 50 ml Dimethylsulfoxid wurden in einen Kolben gegeben. Eine Lösung, die durch Lösen von 5,9 g 3-Nitrophthalonitril in 20 ml Dimethylsulfoxid hergestellt wurde, wurde tropfenweise zur Reaktionsmischung bei 45°C unter Rühren innerhalb eines Zeitraums von 1 h zugegeben.

[0053] Danach wurde die Reaktionsmischung 4 h bei 60°C gerührt und die Reaktionsmischung wurde in 600 ml Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die sich ergebende Extraktschicht wurde mit Wasser gewaschen und Ethylacetat wurde aus der Extraktschicht abdestilliert. Auf diese Weise wurde ein Phthalonitril-Derivat als hellbraunes, öliges Material in einer Ausbeute von 8 g erhalten.

[0054] Die Analysedaten des so erhaltenen Phthalonitril-Derivats waren wie folgt:

Massenspektrum:	352 (M^+)

Schritt (1-4) (Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 2 in Tabelle 1)

[0055] 8 g des in dem obigen Schritt (1-3) erhaltenen Phthalonitril-Derivats, 6,0 g DBU und 25 ml 1-Pentanol wurden in einen Kolben gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren in einem Stickstoffstrom auf 90°C erwärmt. Bei Zugabe von 0,45 g Zinkchlorid wurde die Reaktionsmischung 6 h bei 100°C gerührt.

[0056] Diese Reaktionsmischung ließ man dann bei Raumtemperatur stehen und goss sie in 200 ml Methanol. Zu dieser Mischung wurden ferner 100 ml Wasser gegeben. Kristalle, die sich aus der Mischung abschieden, wurden abfiltriert und getrocknet, wodurch ein Rohprodukt der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 2 in einer Ausbeute von 6,9 g erhalten wurde.

[0057] Dieses Rohprodukt wurde auf Kieselgel chromatographiert und mit einem Mischlösungsmittel von Toluol und Ethylacetat (40:1) eluiert, wodurch 2,5 g einer gereinigten Phthalocyanin-Verbindung Nr. 2 erhalten wurden.

[0058] Die Analysedaten der so erhaltenen Phthalocyanin-Verbindung Nr. 2 waren wie folgt:

Löslichkeit in Ethylcellosolve:	2% oder mehr bei Raumtemperatur
DSK-Analyse:	exotherme Peaks in der Nähe von 215°C und 373°C
TG-Analyse:	man beobachtete eine beginnende Gewichtsreduzierung in der Nähe von 200°C

Beispiel 3

[Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 3 in Tabelle 1]

Schritt (1-1) (Synthese des Phthalonitril-Derivats)

[0059] 10 g 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-phenyl-2-propanol (erhältlich von Central Glass Co., Ltd.), 16 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 25 ml N,N-Dimethylformamid wurden in einen Kolben gegeben. 4,8 g 3-Nitrophthalonitril wurden tropfenweise zur obigen Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 40 min unter Rühren gegeben, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung in einem Bereich von 40 bis 50°C gehalten wurde.

[0060] Diese Reaktionsmischung wurde 6 h bei 70°C gerührt und dann in 600 ml Wasser gegossen. Kristalle, die aus der Mischung abgeschieden wurden, wurden abfiltriert und getrocknet, wodurch das Phthalonitril-Derivat in einer Ausbeute von 5,2 g erhalten wurde.

[0061] Die Analysedaten des so erhaltenen Phthalonitril-Derivats waren wie folgt:

Massenspektrum:	370 (M^+)
Schmelzpunkt:	150 bis 152°C

Schritt (1-2) (Synthese von Phthalocyanin-Verbindung Nr. 3 in Tabelle 1)

[0062] 5,2 g des in dem obigen Schritt (1-1) erhaltenen Phthalonitril-Derivats, 5,1 g DBU, 30 ml 1-Pentanol und 0,64 g Zinkchlorid wurden in einen Kolben gegeben.

[0063] Diese Reaktionsmischung wurde in einem Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 90 bis 95°C für 5 h gerührt.

[0064] Diese Reaktionsmischung wurde dann in 300 ml Methanol gegossen. Zu dieser Mischung wurden ferner 100 ml Wasser zugegeben. Kristalle, die sich aus der Mischung abschieden, wurden abfiltriert und getrocknet, wodurch ein Rohprodukt der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 3 in einer Ausbeute von 5,3 g erhalten wurde.

[0065] Dieses Rohprodukt wurde auf Kieselgel chromatographiert und mit Toluol eluiert, wodurch 2,0 g der gereinigten Phthalocyanin-Verbindung Nr. 3 erhalten wurden.

[0066] Die Analysedaten der so erhaltenen Phthalocyanin-Verbindung Nr. 3 waren wie folgt:

Löslichkeiten in Tetrahydrofuran, Aceton, Ethanol, Ethylacetat und Toluol:	1% oder mehr bei Raumtemperatur
DSK-Analyse:	exotherme Peaks in der Nähe von 245°C
TG-Analyse:	beginnende Gewichtsreduktion wurde in der Nähe von 230°C festgestellt
IR-Spektrum (KBr):	1.110 bis 1.150 cm^{-1} (vCF)
^{1}H-NMR (Tetrahydrofuran):	δ (ppm zu TMS) 7,1–7,5 (8H, m) 7,6–8,1 (20H, m) c 9,2–9,4 (4H, m)

Beispiel 4

[Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 4 in Tabelle 1]

Schritt (1-1) (Synthese des Benzylalkohol-Derivats von 2,2,3,3,4,4,5,5,5-Nonafluor-1-phenylpentanol)

[0067] 7,5 g Benzaldehyd, 175 ml Dimethylformamid und 11 g Zinkpulver wurden in einen Kolben gegeben. Diese Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur auf einem Wasserbad gehalten und mit Ultraschallwellen von 45 kHz bestrahlt. 29,5 g Nonafluorbutyliodid wurden tropfenweise zur Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 30 min gegeben.

[0068] Nachdem die Reaktionsmischung weiter durch Ultraschallwellen für 4 h bestrahlt wurde, wobei die Temperatur bei 20 bis 30°C gehalten wurde, wurde die Reaktionsmischung in 1.000 ml einer 5% wässrigen Lösung von Salzsäure gegossen.

[0069] 200 ml Toluol wurden zur Reaktionsmischung gegeben und Zinkpulver wurde aus der Reaktionsmischung durch Filtration abgetrennt. Die sich ergebende Toluolschicht wurde aus dem Filtrat getrennt und nacheinander mit 2% wässriger Lösung Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und dann wurde Toluol abdestilliert, wodurch der Benzylalkohol als hellbraunes, öliges Material in einer Ausbeute von 4 g erhalten wurde.

[0070] Die Analysedaten des so erhaltenen Benzylalkohols waren wie folgt:

Massenspektrum:	326 (M^+)
IR-Spektrum:	3.450 cm^{-1} (vOH)
	1.140 bis 1.350 cm^{-1} (vCF)

Schritt (1-2) (Synthese des Phthalonitril-Derivats)

[0071] 4 g des in dem obigen Schritt (1-1) erhaltenen Benzylalkohol-Derivats, 5,5 g wasserfreies Kaliumcarbonat, 1,7 g 3-Nitrophthalonitril und 20 ml Dimethylsulfoxid wurden in einen Kolben gegeben.

[0072] Diese Reaktionsmischung wurde bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 60°C für 3 h gerührt und dann ließ man bei Raumtemperatur stehen. Danach wurde die Reaktionsmischung in 500 ml Wasser gegossen. Kristalle, die sich aus der Mischung abgeschieden hatten, wurden abfiltriert und getrocknet, wodurch das Phthalonitril-Derivat als hellbrauner Feststoff in einer Ausbeute von 3,5 g erhalten wurde.

[0073] Die Analysedaten des so erhaltenen Phthalonitril-Derivats waren wie folgt:

Massenspektrum:	452 (M^+)
IR-Spektrum (KBr):	2.230 cm^{-1} (vCN)
	1.130 bis 1.350 cm^{-1} (vCF)
Schmelzpunkt:	100 bis 110°C

Schritt (1-3) (Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 4 in Tabelle 1)

[0074] 3,5 g des in dem obigen Schritt (1-2) erhaltenen Phthalonitril-Derivats, 20 ml 1-Pentanol und 0,35 g Zinkchlorid wurden in einen Kolben gegeben.

[0075] Diese Reaktionsmischung wurde unter Rühren in einem Stickstoffstrom auf 90°C erwärmt und 3,6 g DBU wurden tropfenweise zur Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 30 min zugegeben.

[0076] Nach Vervollständigung der Zugabe von DBU wurde die Reaktionsmischung 6 h bei 95°C gerührt.

[0077] Danach ließ man die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur stehen und goss sie in 200 ml Methanol. Zu dieser Mischung wurden ferner 100 ml Wasser zugegeben. Kristalle, die sich aus der Mischung abgeschieden hatten, wurden abfiltriert und getrocknet, wodurch ein Rohprodukt der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 4 in einer Ausbeute von 3,1 g erhalten wurde.

[0078] Dieses Rohprodukt wurde auf Kieselgel chromatographiert und mit Toluol eluiert, wodurch 0,4 g der gereinigten Phthalocyanin-Verbindung Nr. 4 erhalten wurden.

[0079] Die Analysedaten der so erhaltenen Phthalocyanin-Verbindung Nr. 4 waren wie folgt:

Löslichkeit in Ethylcellosolve:	1% oder mehr bei Raumtemperatur
Löslichkeit in 1,2-Dichlorethan:	1% oder mehr bei Raumtemperatur

Beispiel 5

[Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 5 in Tabelle 1]

[0080] Das Verfahren zur Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 3 in Beispiel 3 wurde wiederholt, außer dass Zinkchlorid in einer Menge von 0,64 g, das in Schritt (1-2) in Beispiel 3 verwendet wurde, durch Kupfer(I)-chlorid ersetzt wurde. Auf diese Weise wurde eine gereinigte Phthalocyanin-Verbindung Nr. 5 in einer Ausbeute von 2,5 g erhalten.

[0081] Die Analysedaten der so erhaltenen Phthalocyanin-Verbindung Nr. 5 waren wie folgt:

Löslichkeit in Tetrahydrofuran:	1% oder mehr bei Raumtemperatur
DSK-Analyse:	exotherme Peaks in der Nähe von 233 bis 265°C
TG-Analyse:	die beginnende Gewichtsreduktion wurde in der Nähe von 220°C festgestellt.

Beispiel 6

[Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 6 in Tabelle 1]

[0082] Das Verfahren zur Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 1 in Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass Zinkchlorid in einer Menge von 0,64 g, das in Schritt (1-3) in Beispiel 1 verwendet wurde, durch Nickelchlorid ersetzt wurde. Auf diese Weise wurde eine gereinigte Phthalocyanin-Verbindung Nr. 6 in einer Ausbeute von 0,8 g erhalten.

[0083] Die Analysedaten der so erhaltenen Phthalocyanin-Verbindung Nr. 6 waren wie folgt:

Löslichkeit in 1,2-Dichlorethan:	1% oder mehr bei Raumtemperatur

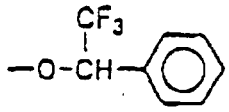
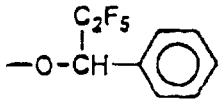
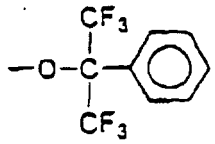
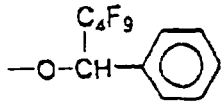
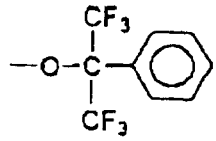
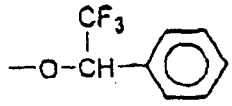
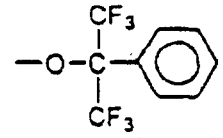
Referenzbeispiel 1

[Synthese der Phthalocyanin-Referenzverbindung Nr. 7 in Tabelle 1]

[0084] Das Verfahren zur Synthese der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 5 in Beispiel 5 wurde wiederholt, außer dass Kupfer(I)-chlorid in einer Menge von 0,64 g, das in Beispiel 5 verwendet wurde, durch Vanadiumtrichlorid ersetzt wurde. Auf diese Weise wurde Phthalocyanin-Referenzverbindung Nr. 7 erhalten.

[0085] Tabelle 1 zeigt den Substituenten ($-O-CR^1R^2R^3$), das Zentralmetall und die maximale Absorptionswellenlänge (λ_{max}) des Absorptionsspektrums in Tetrahydrofuran für jede Phthalocyanin-Verbindung, die in den Beispielen 1 bis 6 und Referenzbeispiel 1 hergestellt wurde.

Tabelle 1

	Verbindung Nr.	Substituent (-O-CR^{1}R^{2}R^3)	Zentralmetall M	λ_{max} (nm)
Bsp. 1	1		Zn	690
Bsp. 2	2		Zn	689
Bsp. 3	3		Zn	685
Bsp. 4	4		Zn	686
Bsp. 5	5		Cu	687
Bsp. 6	6		Ni	688
Ref.-Bsp. 1	7		VO	718

Anwendungsbeispiel

[Herstellung eines optischen Aufzeichnungsmediums]

[0086] Ein Muster von einer Führungsrille mit einer Tiefe von etwa 1.500 Å wurde auf der Oberfläche eines Polycarbonatsubstrats mit einem Durchmesser von 120 mm und einer Dicke von 1,2 mm gebildet.

[0087] Eine Beschichtungsflüssigkeit für eine Lichtabsorptionsschicht wurde durch Mischen der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 3 in Tabelle 1 und der Phthalocyanin-Verbindung Nr. 7, die als Sensibilisierungsmittel diente, in einem Gewichtsverhältnis von 3:2 hergestellt und die so hergestellte Mischung wurde in einem Mischlösungsmittel von Tetrahydrofuran, 1-Methoxy-2-butanol und Ethylcyclohexan gelöst. Die so hergestellte Beschichtungsflüssigkeit wurde auf das Polycarbonatsubstrat durch Schleuderbeschichten aufgetragen, so dass die Lichtabsorptionsschicht auf dem Polycarbonatsubstrat bereitgestellt wurde.

[0088] Die maximale Absorptionswellenlänge (λ_{max}) der so erhaltenen Lichtabsorptionsschicht betrug 710 nm und die Dicke der Lichtabsorptionsschicht betrug etwa 1.500 Å.

[0089] Eine Lichtreflexionsschicht mit einer Dicke von etwa 1.000 Å wurde auf der Lichtabsorptionsschicht durch Sputtern von Au bereitgestellt.

[0090] Ferner wurde auf der Lichtreflexionsschicht eine 5 μm dicke Schutzschicht umfassend ein Ultraviolett-härtendes Harz (Handelsbezeichnung SD-1700", hergestellt von Dainippon Ink & Chemicals, Incorporated)

aufgebracht.

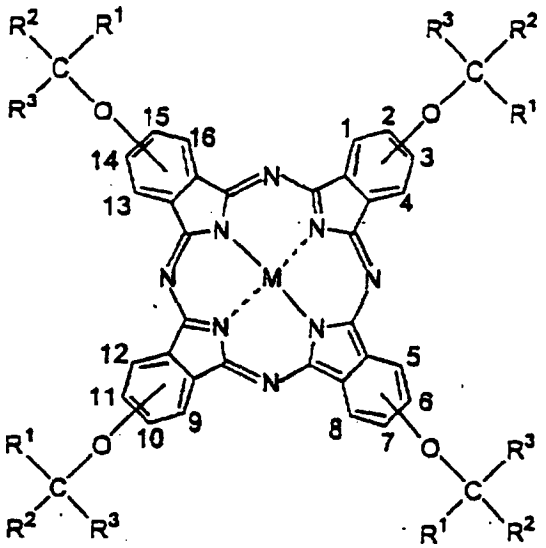
[0091] Auf diese Weise wurde eine Compact Disc hergestellt, die einmal geschrieben und mehrfach gelesen werden kann.

[0092] Die Information wurde auf der so hergestellten Compact Disc unter Verwendung eines handelsüblichen CD-Brenners (Handelsbezeichnung CDW-900E, hergestellt von Sony Corp.) mit 2-facher nominaler CD-Geschwindigkeit aufgezeichnet und die aufgezeichnete Information wurde unter Verwendung eines handelsüblichen CD-Spielers (Handelsbezeichnung CDP-M51/2, hergestellt von Sony Corp.) reproduziert. Bei diesem Wiedergabetest wurde der Reproduktionsvorgang in normaler Weise ausgeführt. Daneben war die Anzahl der C1-Fehler, die vom CD-Spieler decodiert wurden, 50 oder weniger, was den CD-Standard erfüllt (220 oder weniger).

[0093] Wie vorstehend erläutert, ist die Phthalocyanin-Verbindung der vorliegenden Erfindung ohne weiteres in einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur löslich, so dass diese Phthalocyanin-Verbindung eine ausgezeichnete Verarbeitbarkeit zeigt, wenn sie zu einem dünnen Film gebildet wird. Da der Film der Phthalocyanin-Verbindung einen hohen Koeffizienten des Absorptionsvermögens und eine ausgezeichnete Temperaturanstiegsrate zeigt, kann die Phthalocyanin-Verbindung der vorliegenden Erfindung außerdem für verschiedene Anwendungen verwendet werden, z. B. als optisches Aufzeichnungsmaterial.

Patentansprüche

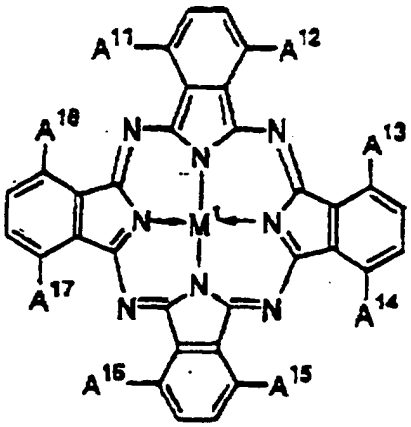
1. Phthalocyanin-Verbindung der Formel (I):



worin die Zahlen 1 bis 16 um das Phthalocyaningerüst herum die Positionen der Kohlenstoffatome in jedem Benzolring davon angeben, ein Sauerstoffatom an das Kohlenstoffatom mit der Position 1 oder 4, das Kohlenstoffatom mit der Position 5 oder 8, das Kohlenstoffatom mit der Position 9 oder 12 und das Kohlenstoffatom mit der Position 13 oder 16 gebunden ist, R^1 eine Fluoratom-substituierte Alkylgruppe ist, R^2 eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Alkylgruppen-substituierte Phenylgruppe ist, R^3 eine unsubstituierte Alkylgruppe, eine Fluoratom-substituierte Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom ist und M Cu oder Ni darstellt.

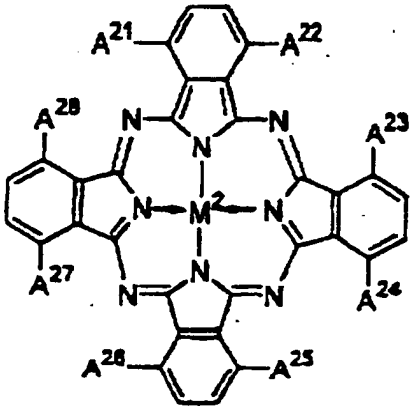
2. Phthalocyanin-Verbindung wie in Anspruch 1 beansprucht, worin R^1 eine Perfluoralkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, R^2 eine Phenylgruppe ist und R^3 eine Trifluormethylgruppe oder ein Wasserstoffatom ist.

3. Optisches Aufzeichnungsmedium mit einer Lichtabsorptionsschicht umfassend eine Phthalocyanin-Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, worin R^1, R^2 und R^3 wie in Anspruch 1 definiert sind und M Zn, Cu oder Ni darstellt, wobei eine Lichtabsorptionsschicht umfassend eine Mischung einer Phthalocyanin-Verbindung (I'), einer Phthalocyanin-Verbindung (II') und einer Phthalocyanin-Verbindung (III') ausgeschlossen ist:



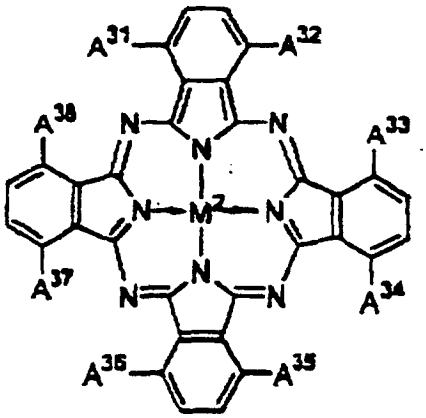
(I')

worin M^1 VO ist, eines von A^{11} oder A^{12}, eines von A^{13} oder A^{14}, eines von A^{15} oder A^{16} und eines von A^{17} oder A^{18} jeweils unabhängig -O-C(R^1)(R^2)(R^3) sind und das andere in jedem Paar ein Wasserstoffatom ist, wobei R^1 eine Fluorsubstituierte Alkylgruppe ist, R^3 eine Fluor-substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom ist und R^2 eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Phenylgruppe substituiert mit einer Alkylgruppe ist,



(II')

worin M^2 Zn ist, eines von A^{21} oder A^{22}, eines von A^{23} oder A^{24}, eines von A^{25} oder A^{26} und eines von A^{27} oder A^{28} jeweils unabhängig -O-C(R^1)(R^2)(R^3) sind und das andere in jedem Paar ein Wasserstoffatom ist, wobei R^1 eine Fluor-substituierte Alkylgruppe ist, R^3 eine Fluor-substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom ist und R^2 eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Phenylgruppe substituiert mit einer Alkylgruppe ist,



(III')

worin M^2 Zn ist, eines von A^{31} oder A^{32}, eines von A^{33} oder A^{34}, eines von A^{35} oder A^{36} und eines von A^{37} oder A^{38} jeweils unabhängig -O-R^4 oder -S-R^4 sind und das andere in jedem Paar ein Wasserstoffatom ist, wobei R^4 eine unsubstituierte Phenylgruppe oder eine Phenylgruppe substituiert mit einer Alkylgruppe ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen