



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 D 401/04



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

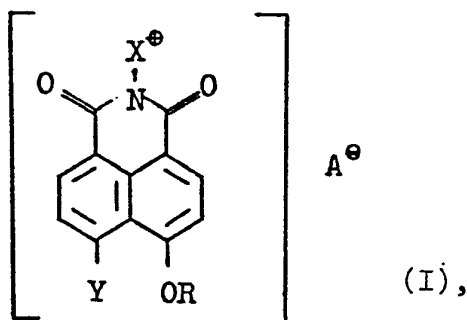
620 209

②① Gesuchsnummer:	1981/76	⑦③ Inhaber:	BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
②② Anmeldungsdatum:	18.02.1976		
③③ Priorität(en):	21.02.1975 DE 2507459	⑦⑤ Erfinder:	Dr. Horst Scheuermann, Ludwigshafen a.Rh. (DE) Dr. Manfred Patsch, Ludwigshafen a.Rh. (DE) Dr. Albert Hettche, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
②④ Patent erteilt:	14.11.1980		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	14.11.1980	⑦④ Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von neuen Verbindungen der N-Cycloammoniumnaphthalimidreihe.

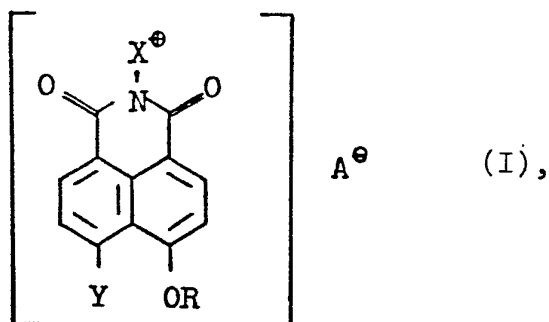
⑤⑦ Neue Verbindungen der Formel I werden durch Quaternieren der entsprechenden N-Cycloamin-naphthalimide hergestellt. Die Symbole haben die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung.

Die Verbindungen der Formel I können als optische Aufheller verwendet werden.

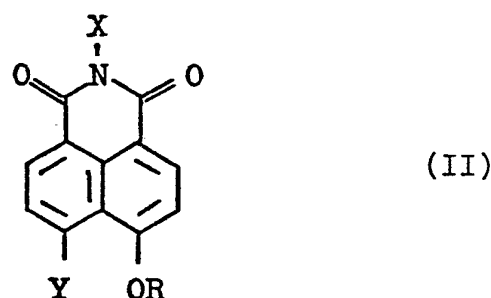


PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Verbindungen der N-Cycloammoniumnaphthalimidreihe der Formel I



in der
R Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl
oder Aryl,
Y Halogen oder -OR,
X⁺ eine Cycloammoniumgruppierung und
A⁻ ein Anion
bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen
der Formel II



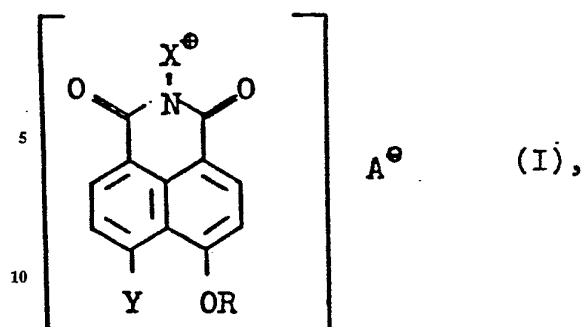
quaterniert.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass man Verbindungen der Formel I herstellt, in denen
R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
Y einen Rest -OR,
X⁺ eine 1,2,3,5-Tetramethylpyrazolium-4-,
1,2,3-Trimethyl-5-phenylpyrazolium-4-,
1-Methylpyridinium-2- oder -3- oder 1-Methylchinolinium-2-
Gruppe sowie 2-Äthyl-3,5-Dimethyl-1,2,4-triazolium-4,
2,4-Dimethyl-5-phenyl-1,2,4-triazolium-3,
2,3,5-Trimethyl-1,2,4-triazolium-4,
2-Methyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazolium-4,
2-Methyl-3,5-dipropyl-1,2,4-triazolium-4,
2-Methyl-3,5-dihexyl-1,2,4-triazolium-4,
2-Methyl-3,5-bis-methoxyäthyl-1,2,4-triazolium-4,
2-Methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazolium-4 oder
2-Methyl-3,5-ditolyl-1,2,4-triazolium-4 und
A⁻ ein Anion bedeuten.

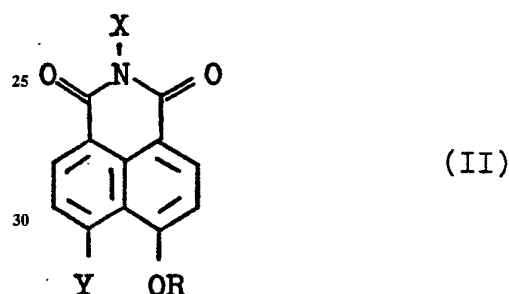
N-Cycloammoniumnaphthalimidverbindungen und ihre Ver-
wendung als optische Aufheller sind aus den US-PS Nrn.
3 804 837, 3 804 838 und 3 649 633 bekannt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
neuen Verbindungen der Formel I

2



in der
R Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, Aralkyl
oder Aryl,
Y Halogen oder -OR,
X⁺ eine Cycloammoniumgruppierung und
A⁻ ein Anion
bedeuten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Ver-
bindungen der Formel II



quaterniert.

Die neuen Verbindungen der Formel I ergeben eine bessere
Aufhellung als jene der US-Patentschriften.

Reste R sind z. B. Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxy-
alkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis
8 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 7 C-Atomen, Aralkyl mit
7 bis 10 C-Atomen oder gegebenenfalls durch Methyl, Äthyl,
Methoxy, Äthoxy oder Chlor substituiertes Phenyl.

Im einzelnen seien beispielsweise genannt:
CH₃; C₂H₅; C₃H₇; C₄H₉; C₅H₁₁; C₆H₁₃; C₂H₄OH; C₃H₆OH;
C₄H₈OH; C₂H₄OCH₃; C₂H₄OC₂H₅; C₂H₄OC₄H₉;
C₃H₆OC₄H₉; C₄H₈OC₄H₉; C₅H₉; C₆H₁₁; C₇H₁₃; CH₂-C₆H₅;
C₂H₄C₆H₅; C₃H₆C₆H₅; C₄H₈C₆H₅;
Halogenreste Y sind z. B. Chlor oder Brom.

Cycloammoniumgruppierungen X⁺ sind vorzugsweise
heterocyclische, mono- oder dicyclische Reste, die ein oder
mehrere Heteroatome enthalten, von denen eines ein quater-
näres N-Atom ist.

Sie leiten sich z. B. von Pyridinium-, Imidazolium-,
Pyrazolium-, Triazolium-, Thiazolium-, Benzoxazolium-,
Chinolinium- oder Indazolium-Verbindungen ab.

Im einzelnen seien z. B. folgende Reste genannt:

- 1-Methylpyridinium-2 oder -3,
- 1,3-Dimethylbenzimidazolium-2,
- 1-Phenyl-2,3,5-trimethylpyrazolium-4,
- 2-Äthyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazolium-4,
- 1,6-Dimethylpyridinium-2,
- 3-Methyl-thiazolium-2,
- 3,4-Dimethyl-thiazolium-2,
- 3-Methylbenzthiazolium-2,
- 1-Methylchinolinium-2,
- 1,2-Dimethylchinolinium-6,
- 1,2,3-Trimethylbenzimidazolium-6,

1,3-Dimethyl-2-phenylbenzimidazolium-4,
 1,2-Dimethylindazolium-6,
 4-Phenyl-1,2-dimethylpyrazolium-3,
 5-Phenyl-1,2-dimethylpyrazolium-4,
 1,2,3,5-Tetramethylpyrazolium-4,
 2,4-Dimethyl-5-phenyl-1,2,4-triazolium-3,
 2,3,5-Trimethyl-1,2,4-triazolium-4,
 2-Methyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazolium-4,
 2-Methyl-3,5-dipropyl-1,2,4-triazolium-4,
 2-Methyl-3,5-dihexyl-1,2,4-triazolium-4,
 2-Methyl-3,5-bis-methoxyäthyl-1,2,4-triazolium-4,
 2-Methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazolium-4,
 2-Methyl-3,5-ditolyl-1,2,4-triazolium-4 oder
 3-Methyl-benzoxazolium-2.

Als Anionen A[⊖] kommen z. B. Chlorid, Bromid, Perchlorat, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Äthylsulfat, Acetat, Formiat, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Chlorzinkat oder Tetrafluorborat in Betracht.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel 1, in der R C₁- bis C₆-Alkyl, C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, C₂- bis C₄-Alkyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl, Phenyl-C₁- bis C₄-alkyl oder gegebenenfalls durch Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy oder Chlor substituiertes Phenyl, Y Chlor, Brom oder OR, X[⊕] gegebenenfalls durch Methyl oder Äthyl substituiertes N-C₁- bis C₄-Alkyl-, N-Allyl- oder N-Benzyl-pyridinium-2, -3 oder -4, gegebenenfalls durch Methyl substituiertes N-C₁- bis C₄-Alkyl-, N-Allyl- oder N-Benzyl-cholinium-2, -4 oder -8, gegebenenfalls durch Methyl oder Äthyl substituiertes N-C₁- bis C₄-Alkyl-, N-Allyl- oder N-Benzyl-imidazolium-2 oder -benzimidazolium-2, gegebenenfalls durch Methyl oder Äthyl substituiertes N-C₁- bis C₄-Alkyl-, N-Allyl- oder N-Benzyl-thiazolium-2 oder -benzthiazolium-2, N-C₁- bis C₄-Alkyl-, N-Allyl- oder N-Benzyl-benzoxazolium-2, gegebenenfalls durch C₁- bis C₆-Alkyl, Benzyl oder Phenyl substituiertes N-C₁- bis C₄-Alkyl-, N-Allyl- oder N-Benzyl-pyrazolium-4 oder -5, gegebenenfalls durch Methyl substituiertes N-C₁- bis C₄-Alkyl-, N-Allyl- oder N-Benzyl-indazolium-3 oder gegebenenfalls durch C₁- bis C₆-Alkyl, Methoxyäthyl, Phenyl oder Tölyl substituiertes N-C₁- bis C₄-Alkyl-, N-Allyl- oder N-Benzyl-1,2,4-triazolium-4 und A[⊖] ein Anion bedeuten.

Von besonderer technischer Bedeutung sind Verbindungen, bei denen R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, Y einen Rest-OR, X[⊕] eine 1,2,3,5-Tetramethylpyrazolium-4, 1,2,3-Trimethyl-5-phenylpyrazolium-4, 1-Methylpyridinium-2 oder -3 oder 1-Methylcholinium-2-Gruppe sowie die auf Seite 2 und 3 genannten Triazoliumreste und A[⊖] ein Anion bedeuten.

Die neuen Verbindungen der Formel 1 sind farblos bis schwach gelb gefärbt. Sie ergeben nahezu farblose wässrige Lösungen, die im Tageslicht und ganz besonders unter UV-Strahlung intensiv blauviolett fluoreszieren.

Auf Acrylnitrilpolymerisat- oder -copolymerisatfasern erhält man damit einen intensiven Weisseffekt, der noch durch Einsatz von zusätzlichen Bleichmitteln wie Natriumchlorit gesteigert werden kann.

Für anionisch modifizierte Polyester und Polyamide sind die Verbindungen der Formel 1 ebenfalls brauchbar.

Einzelheiten des erfindungsgemässen Verfahrens sind den Beispielen zu entnehmen, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

Die zu den Beispielen gehörenden Formeln sind auf den Zeichenblättern zusammengestellt. Beispiel- und Formelnummern stimmen dabei überein.

10

Beispiel 1

17,6 Teile 4,5-Dimethoxy-N-(3'-5'-dimethylpyrazolyl-4')-naphthalimid und 100 Teile Dimethylsulfat werden 8 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Erkalten erhält man 19 Teile einer Verbindung der Formel 1. Fp: 227 bis 228°C. Sie löst sich rückstandsfrei in Wasser mit intensiv blauvioletter Fluoreszenz und gibt auf Acrylnitrilpolymerisaten sehr gute Weisseffekte.

Das 4,5-Dimethoxy-N-(3'-5'-dimethylpyrazolyl-4')-naphthalimid erhält man durch Erhitzen von 32 Teilen 4,5-Dichlor-N-(3'-5'-dimethylpyrazolyl-4)-naphthalimid und 65 Teilen 30%iger Natriummethylatlösung in 350 Teilen Methanol. Fp: 290 bis 293°C.

Das 4,5-Dichlor-N-(3'-5'-dimethylpyrazolyl-4')-naphthalimid lässt sich darstellen durch Umsetzung von 53 Teilen 4,5-Dichlornaphthalsäureanhydrid und 36 Teilen 3,5-Dimethyl-4-aminopyrazol in 300 Teilen Propionsäure bei 120 bis 130°C. Fp: 250 bis 253°C.

Beispiel 2

6,7 Teile 4,5-Dimethoxy-N-(pyridyl-3')-naphthalimid, 100 Teile Toluol und 8 Teile Dimethylsulfat werden 9 Stunden bei 100°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird dekantiert, der Rückstand in 100 Teilen Wasser aufgenommen, mit 2 Teilen Aktivkohle erhitzt und abfiltriert. Das kalte Filtrat wird mit ZnCl₂-Lösung gefällt. Man erhält 7 Teile der Verbindung der Formel 2. Fp: 277 bis 282°C.

Sie ist vollständig wasserlöslich, die Lösungen fluoreszieren intensiv blauviolett und ergeben auf Acrylnitrilpolymerisaten intensive Weisseffekte.

Das 4,5-Dimethoxy-N-(pyridyl-3')-naphthalimid erhält man durch Umsetzung von 20 Teilen 4,5-Dichlor-N-(pyridyl-3')-naphthalimid mit 40 Teilen 30%iger Natriummethylatlösung in 400 Teilen Methanol bei 65°C. Fp: > 300°C.

Das 4,5-Dichlor-N-(pyridyl-3')-naphthalimid entsteht beim Erhitzen von 23,3 Teilen 3-Aminopyridin und 13,5 Teilen 4,5-Dichlornaphthalsäureanhydrid in 150 Teilen Eisessig bei 100°C. Fp: 261 bis 266°C.

Beispiel 3

6,7 Teile 4,5-Dimethoxy-N-(pyridyl-2')-naphthalimid und 7,2 Teile Dimethylsulfat werden in 70 Teilen Toluol 30 Minuten bei 100°C gerührt. Man erhält 7 Teile der Verbindung der Formel 3. Fp: 300°C Zers.

Sie ist vollkommen wasserlöslich, die Lösung fluoresziert intensiv blauviolett und hellt Acrylnitrilpolymerisate in brillanten Weissstönen auf.

Das 4,5-Dimethoxy-N-(pyridyl-2')-naphthalimid erhält man durch Umsetzung von 30 Teilen 4,5-Dichlor-N-(pyridyl-2')-naphthalimid mit 60 Teilen 30%iger Natriummethylatlösung in 600 Teilen Methanol bei 65°C. Umkristallisiert schmilzt das Produkt bei 303 bis 305°C.

Das 4,5-Dichlor-N-(pyridyl-2')-naphthalimid erhält man durch Umsetzung von 40 Teilen 4,5-Dichlornaphthalsäureanhydrid, 47 Teilen 2-Aminopyridin und 17 Teilen Zinkacetat in 300 Teilen Chinolin bei 180 bis 200°C. Nach 1 Stunde

lässt man abkühlen, rührt in Methanol ein und saugt ab.
Fp: 250 bis 260°C.

Beispiel 4

10 Teile 4,5-Dichlor-N-(1'-2'-3'-5'-tetramethylpyrazolium-4')-naphthalimid-methylsulfat, 80 Teile Methanol und 20 Teile 30%ige Natriummethylatlösung werden 3 Stunden bei 65°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 100 Teilen Wasser verdünnt. Mit 5 Teilen Perchlorsäure erhält man einen farblosen kristallinen Niederschlag, der brillante Weisseffekte auf Acrylnitrilpolymerisaten ergibt (Formel 4). Fp: > 300°C.

Das 4,5-Dichlor-N-(1'-2'-3'-5'-tetramethylpyrazolium-4')-naphthalimid-methylsulfat erhält man durch Umsetzung von 12 Teilen 4,5-Dichlor-N-(3'-5'-dimethylpyrazolyl-4')-naphthalimid in 20 Teilen Dimethylsulfat bei 130°C. Nach 3 Stunden lässt man abkühlen und saugt den kristallinen Rückstand ab. Fp: 230 bis 240°C.

Beispiel 5

20 Teile 4,5-Diäthoxy-N-(3'-5'-dimethylpyrazolyl-4')-naphthalimid und 80 Teile Dimethylsulfat werden 8 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Erkalten wird mit 200 Teilen Toluol versetzt, aufgerührt und dekantiert. Der Rückstand

kristallisiert bei Zugabe von Aceton. Die neue Verbindung der Konstitution der Formel 5 ergibt intensiv blauviolett fluoreszierende wässrige Lösungen. Fp: 190 bis 193°C.

Das 4,5-Diäthoxy-N-(3'-5'-dimethylpyrazolyl-4')-naphthalimid erhält man durch Umsetzung von 32 Teilen 4,5-Dichlor-N-(3'-5'-dimethylpyrazolyl-4')-naphthalimid mit 60 Teilen 25%iger Natriummethylatlösung in 400 Teilen Äthanol bei 70°C. Fp: 307 bis 310°C.

Beispiel 6

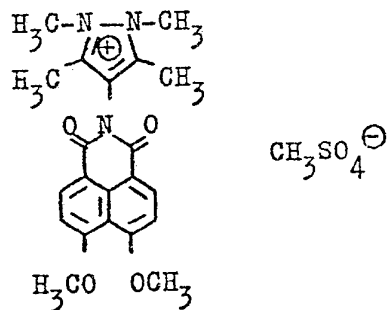
18 Teile 4,5-Dibutoxy-N-(3'-5'-dimethylpyrazolyl-4')-naphthalimid und 70 Teile Dimethylsulfat werden 8 Stunden bei 120°C gerührt. Nach dem Erkalten wird mit 200 Teilen Toluol versetzt, aufgerührt und dekantiert. Der Rückstand kristallisiert bei Zugabe von Aceton. Die neue Verbindung der Formel 6 ist gut wasserlöslich und ergibt sehr gute Aufhelleffekte auf Acrylnitrilpolymerisaten.

Das 4,5-Dibutoxy-N-(3'-5'-dimethylpyrazolyl-4')-naphthalimid erhält man aus 4,5-Dichlor-N-(3'-5'-dimethylpyrazolyl-4')-naphthalimid in Butanol mit Kaliumbutylatlösung.

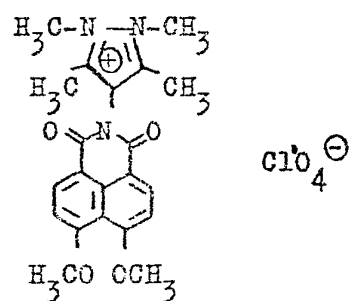
Entsprechend den Beispielen erhält man folgende Verbindungen:

Beispiel	Farbton	Beispiel	Farbton	Beispiel	Farbton
7	blauviolett	25	blau	43	blau
8	blau	26	blau	44	blau
9	blauviolett	27	blauviolett	45	blau
10	blau	28	blauviolett	46	blau
11	blau	29	grünblau	47	blau
12	blauviolett	30	blauviolett	48	blau
13	blauviolett	31	blau	49	blau
14	blau	32	blau	50	blau
15	blau	33	blau	51	blau
16	blauviolett	34	blau	52	blau
17	blauviolett	35	blau	53	blau
18	grünblau	36	blau	54	blau
19	grünblau	37	blau	55	blauviolett
20	blauviolett	38	blau	56	blauviolett
21	blau	39	blauviolett	57	blauviolett
22	grünblau	40	blau	58	blauviolett
23	blau	41	blauviolett	59	blau
24	blau	42	blauviolett	60	blau

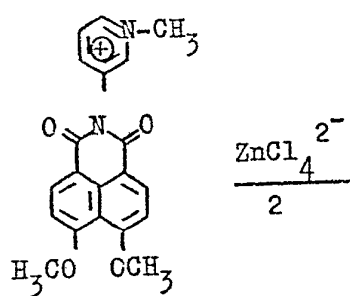
Formel 1



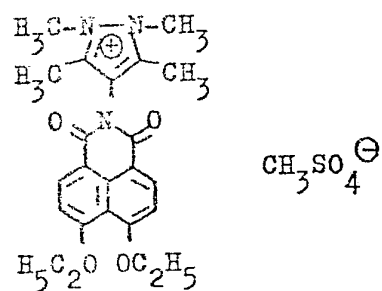
Formel 4



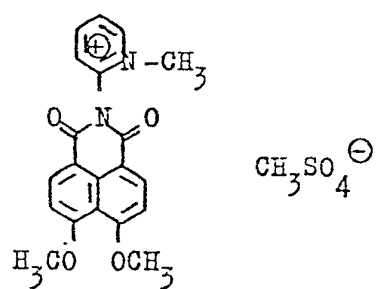
Formel 2



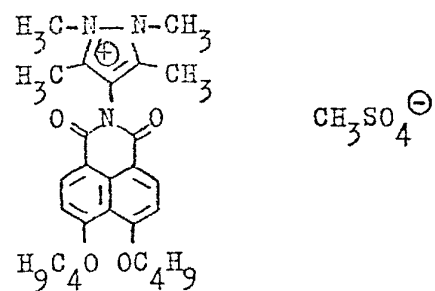
Formel 5

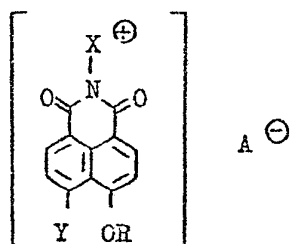


Formel 3

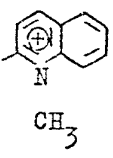
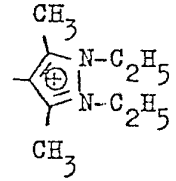
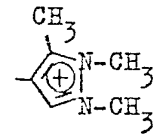
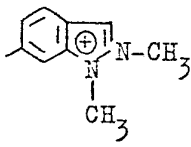
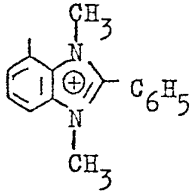
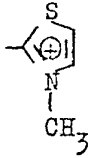


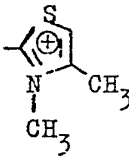
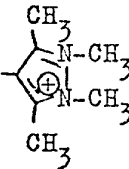
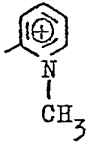
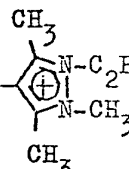
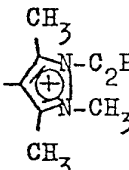
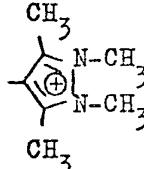
Formel 6

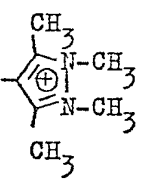
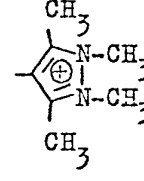
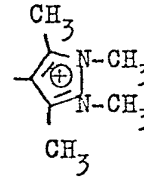
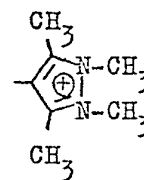
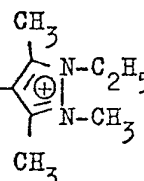
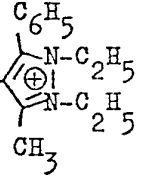


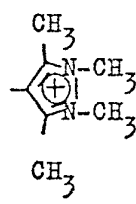
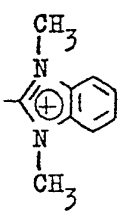
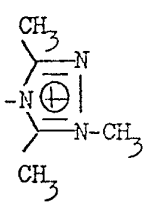
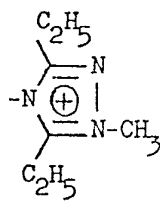
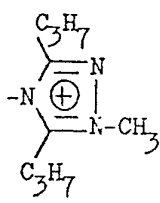
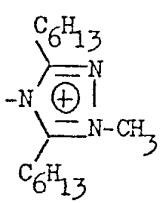


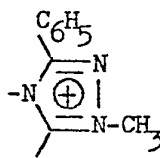
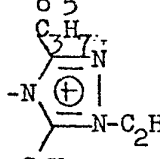
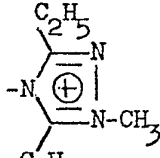
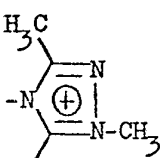
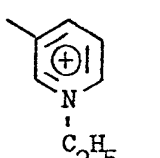
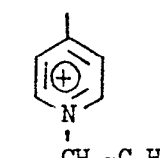
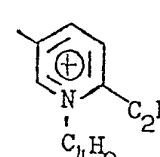
Bsp.	Y	R	A [⊖]	X [⊕]	Farbt. der fluoreszierenden wässrigen Lösung
7	OCH ₃	CH ₃	ZnCl ₄ /2 ^{2⊖}		blauviolett
8	O-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ SO ₄ [⊖]		blau
9	OC ₄ H ₉	C ₄ H ₉	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blauviolett
10	OC ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau

Bsp.	Y	R	A \ominus	X \oplus	Farbt. der fluoreszierenden wässrigen Lösung
11	OCH_3	CH_3	$\text{CH}_3\text{SO}_4^\ominus$		blau
12	OCH_3	CH_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^\ominus$		blauviolett
13	OCH_3	CH_3	$\text{CH}_3\text{SO}_4^\ominus$		blauviolett
14	OCH_3	CH_3	$\text{CH}_3\text{SO}_4^\ominus$		blau
15	OCH_3	CH_3	ToISO_3^\ominus		blau
16	OCH_3	CH_3	$\text{H}_3\text{CSO}_4^\ominus$		blauviolett

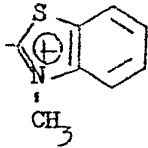
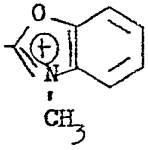
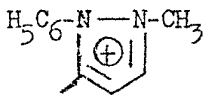
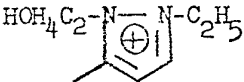
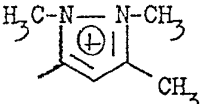
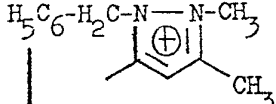
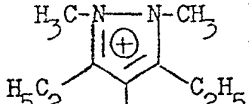
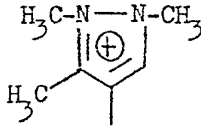
Esp.	Y	R	A \ominus	X \oplus	Farbt. d. fluoreszierenden wässrigen Lösung
17	OCH ₃	CH ₃	H ₃ C-SO ₄ [⊖]		blauviolett
18	Cl	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		grünblau
19	Br	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		grünblau
20	OCH ₃	CH ₃	H ₃ CSO ₄ [⊖]		blauviolett
21	OC ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H ₃ CSO ₄ [⊖]		blau
22	Cl	C ₃ H ₆ OC ₄ H ₉	H ₃ C-SO ₄ [⊖]		grünblau

Bsp.	Y	R	A \ominus	X \oplus	Farbt. der fluoreszierenden wässrigen Lösung
23	$\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{CSO}_4^\ominus$		blau
24	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{CSO}_4^\ominus$		blau
25	OC_6H_{13}	C_6H_{13}	$\text{H}_3\text{CSO}_4^\ominus$		blau
26	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$\text{H}_3\text{CSO}_4^\ominus$		blau
27	OC_2H_5	C_2H_5	ClO_4^\ominus		blauviolett
28	OCH_3	CH_3	Cl^\ominus		blauviolett

Bsp.	Y	R	A \ominus	X \oplus	Farbt. der fluoreszierenden wässrigen Lösung
29	Cl	C ₆ H ₁₁	H ₃ CSO ₄ [⊖]		grünblau
30	OCH ₃	CH ₃	H ₃ CSO ₄ [⊖]		blauviolett
31	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
32	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
33	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
34	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau

Bsp.	Y	R	A [⊖]	X [⊕]	Farbton der fluoreszierenden wäßrigen Lösung
35	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
36	OCH ₃	CH ₃	H ₅ C ₂ SO ₄ [⊖]		blau
37	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H ₃ CSO ₄ [⊖]		blau
38	OC ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H ₃ CSO ₄ [⊖]		blau
39	OCH ₃	CH ₃	ZnCl ₄ ^{2⊖}		blauviolett
40	OCH ₃	CH ₃	ZnCl ₄ ^{2⊖}		blau
41	OCH ₃	CH ₃	Br [⊖]		blauviolett

Bsp.	Y	R	A [⊖]	X [⊕]	Farbton der fluoreszierenden wässrigen Lösung
42	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blauviolett
43	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅ SO ₄ [⊖]		blau
44	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
45	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
46	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
47	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
48	OCH ₃	CH ₃	Br [⊖]		blau

Bsp.	Y	R	A [⊖]	X [⊕]	Farbton der fluoreszierenden wäßrigen Lösung
49	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
50	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
51	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
52	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅ SO ₄ [⊖]		blau
53	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
54	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
55	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blauviolett
56	OCH ₃	CH ₃	H ₃ C-SO ₄ [⊖]		blauviolett

Bsp.	Y	R	A [⊖]	X [⊕]	Farbton der fluoreszierenden wässrigen Lösung
57	OCH ₃	CH ₃	H ₅ C ₂ SO ₄ [⊖]		blauviolett
58	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blauviolett
59	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau
60	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ SO ₄ [⊖]		blau