



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: B41 M 5/12

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



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

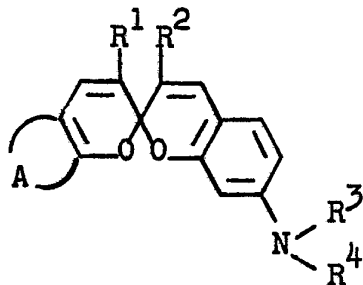
**632 193**

⑳ Gesuchsnummer:	876/78	⑦③ Inhaber:	BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
㉒ Anmeldungsdatum:	26.01.1978	⑦② Erfinder:	Dr. Hans Baumann, Wachenheim (DE) Dr. Andreas Oberlinner, Ludwigshafen a.Rh. (DE)
③① Priorität(en):	29.01.1977 DE 2703811	⑦④ Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich
㉔ Patent erteilt:	30.09.1982		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.09.1982		

⑤④ **Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial.**

⑤⑦ Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial enthält auf einem Träger einen Farbbildner und ein Bindemittel, wobei als Farbbildner Spirodipyrane der Formel

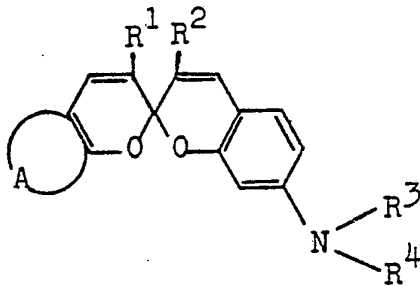
Die Aufzeichnungsmaterialien geben violette bis blau-grüne Durchschriften nur auf mit Elektronenacceptoren beschichtetem Papier.



dienen. A ist der Rest eines ankondensierten Benzol- oder Naphthalinrings, die unsubstituiert oder substituiert sind, R<sup>1</sup> steht für C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder zusammen mit R<sup>1</sup> für eine Tri- oder Tetramethylenbrücke, die nicht substituiert oder durch 1 bis 3 Alkyl substituiert sein kann, R<sup>3</sup> für Benzyl oder β-Phenyläthyl und R<sup>4</sup> für Benzyl, β-Phenyläthyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl oder R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und R<sup>4</sup> für nicht substituiertes oder substituiertes Phenyl oder R<sup>3</sup> für Benzyl und R<sup>4</sup> für β-Cyanäthyl.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem Träger als Farbbildner Verbindungen der Formel



enthält, in der

A den Rest eines ankondensierten Benzolringes, der unsubstituiert oder durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Nitro, Chlor, Brom oder Carbo-C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy substituiert ist, oder einen in 2,1-Stellung ankondensierten Naphthalinring, der unsubstituiert oder durch Chlor, Brom oder Carbo-C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy substituiert ist, R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl, Phenyl, das unsubstituiert oder durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Chlor oder Brom substituiert ist, oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenalkyl,

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen eine Tri- oder Tetramethylenbrücke, die nicht substituiert oder in der ein, zwei oder drei

H-Atome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl substituiert sind, R<sup>3</sup> Benzyl oder β-Phenyläthyl, R<sup>4</sup> Benzyl, β-Phenyläthyl, Phenyl oder durch Chlor, Brom, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy oder Äthoxy substituiertes Phenyl, wobei

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sein können oder R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und R<sup>4</sup> Phenyl oder durch Chlor, Brom, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy oder Äthoxy substituiertes Phenyl oder

R<sup>3</sup> Benzyl und R<sup>4</sup> β-Cyanäthyl bedeuten.

2. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger Papier ist.

3. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbbildner in Form einer in Mikrokapseln eingeschlossenen Lösung oder Suspension vorliegt.

4. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für Benzyl oder β-Phenyläthyl oder R<sup>3</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und R<sup>4</sup> für 4-Chlorphenyl oder 4-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl)-phenyl stehen.

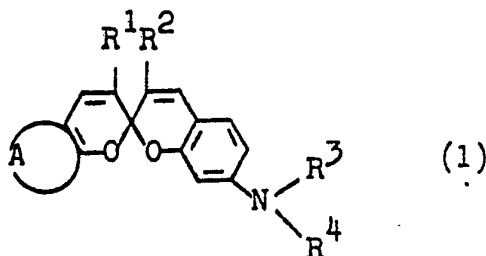
5. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für Benzyl oder R<sup>3</sup> für Methyl und R<sup>4</sup> für 4-Methylphenyl, R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, R<sup>2</sup> für Wasserstoff und A für einen ankondensierten Benzol- oder 2,1-Naphthalinring stehen.

Die Erfindung betrifft druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

Aus der JA-OS 1746/1975 sind einige Verbindungen der untenstehenden Formel (1) bekannt. Nach den Angaben in dieser OS dienen die Verbindungen zur Herstellung von thermographischen Aufzeichnungsmaterialien.

Es wurde gefunden, dass sich die Verbindungen der Formel (1) hervorragend für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien eignen, da die Farbbildner auf nicht beschichtetem Streichrohlpapier nur in geringem Umfang bis nur sehr wenig zur Farbbildung neigen.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem Träger als Farbbildner Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



enthält, in der A den Rest eines ankondensierten Benzolringes, der gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Nitro, Chlor, Brom oder Carbo-C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-alkoxy substituiert ist, oder den eines in 2,1-Stellung ankondensierten Naphthalinringes, der gegebenenfalls durch Chlor, Brom oder Carbo-C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkoxy substituiert ist, R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl, Phenyl, das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Chlor oder Brom substituiert ist,

oder C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Phenylalkyl, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen eine Tri- oder Tetramethylenbrücke, in der gegebenenfalls ein, zwei oder drei H-Atome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl substituiert sind, R<sup>3</sup> Benzyl oder β-Phenyläthyl, R<sup>4</sup> Benzyl, β-Phenyläthyl oder gegebenenfalls durch Chlor, Brom, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy oder Äthoxy substituiertes Phenyl, wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sein können, oder R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und R<sup>4</sup> gegebenenfalls durch Chlor, Brom, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Methoxy oder Äthoxy substituiertes Phenyl oder R<sup>3</sup> Benzyl und R<sup>4</sup> β-Cyanäthyl bedeuten.

Als Substituenten sind für R<sup>1</sup> z. B. im einzelnen zu nennen: Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Isohexyl, n-Octyl, Isooctyl, 2-Äthylhexyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 4-Äthylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Äthoxyphenyl, Benzyl, β-Phenyläthyl, γ-Phenylpropyl, β-Phenylpropyl, ζ-Phenylbutyl.

R<sup>1</sup> steht vorzugsweise für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl.

Als Farbbildner der Formel I sind solche bevorzugt, in der R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Benzyl und/oder β-Phenyläthyl oder R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und R<sup>4</sup> in 4-Stellung durch Chlor oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können zusammen auch eine gegebenenfalls durch Alkyl substituierte Tri- und Tetramethylenbrücke bilden. Im einzelnen sind z. B. zu nennen: Trimethylen, β, γ, γ-Trimethyltrimethylen, γ-tert. Butyltrimethylen, γ-Isopentyltrimethylen, γ-n-Pentyltrimethylen, γ-n-Octyltrimethylen, γ-n-Nonyltrimethylen, γ-n-Dodecyltrimethylen, γ-Hexadecyltrimethylen und Tetramethylen.

Die Spirodipyrene der Formel (1) sind schwach farbige bis farblose Verbindungen, deren Lösungen in einem inerten, organischen Lösungsmittel in Kontakt mit elektronen-

anziehenden Substanzen rotviolette bis blaue Färbungen geben. Typische Beispiele für Elektronenakzeptorsubstanzen sind Carbon- oder Mineralsäuren, Kaolin, Bentonit, aktivierter Ton, Aluminiumsilikat, Attapulgit oder jeder beliebige Ton, sauer reagierende polymere Materialien wie Kondensationsprodukte aus Phenolen und/oder Phenolsulfonsäuren, ferner Metalloxide oder -salze wie Zinkoxid, Aluminiumoxid, Zinkchlorid, Eisenstearat oder Cobaltnaphthenat.

Aufgrund dieser Eigenschaften sind die Verbindungen der Formel (1) als Farbbildner für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien oder Kopiermaterialien geeignet.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien die Farbbildner in organischen Lösungsmitteln wie Chlorparaffinen, halogeniertem oder teilhydriertem Biphenyl, Alkylbenzol, Alkyl-naphthalin, alkyliertem Dibenzylbenzol, Paraffinöl, Mineralöl oder auch in üblichen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol in Form einer Lösung oder Suspension in Mikrokapseln eingeschlossen. In Kontakt mit elektronenanziehenden Materialien entsteht bei der Zerstörung der Kapsel, z. B. bei Schreib- oder Typendruck, eine rotviolette bis blaue Farbe.

Geeignete Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln sind z. B. in den US-PS 2 800 457 und 2 800 458 (Gelatinekapseln) und in der DE-AS 2 119 933 (Polymerisatkapseln) beschrieben.

Da die für das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial zu verwendenden Farbbildner auch in wässriger Suspension stabiler sind als Farbbildner, die Dealkylaminogruppen enthalten, erhält man mit ersteren praktisch farblose Mikrokapseldispersionen.

Zur Herstellung von mit Mikrokapseln beschichtetem druckempfindlichem Aufzeichnungsmaterial wird die erhaltene wässrige Mikrokapseldispersion nach der Zugabe von in der Papierverarbeitung üblichen Bindemitteln und gegebenenfalls von weiteren Zusätzen wie Abstandshaltern, z. B. Cellulosepulver oder -mehl, Schutzkolloiden oder die Viskosität der aufzutragenden Mikrokapseldispersion stabilisierenden Verbindungen, dann auf den Träger, z. B. Papier, aufgebracht und der beschichtete Träger getrocknet.

Die Mikrokapseldispersion kann auf den Träger mit Hilfe des Bürstenverfahrens, z. B. mit der Luftbürste oder mit Druckverfahren, z. B. mit Druckzylindern, auf denen viele tiefgeätzte Gravuren dicht nebeneinander angeordnet sind, aufgebracht werden.

Als Trägermaterial kommen Folien, vorzugsweise Papier, in Betracht. Dabei ist unter Papier nicht nur aus Cellulosefasern hergestelltes Papier, sondern auch Papier zu verstehen, in dem die Cellulosefasern teilweise bis vollständig durch synthetische Fasern aus Polymerisaten ersetzt sind.

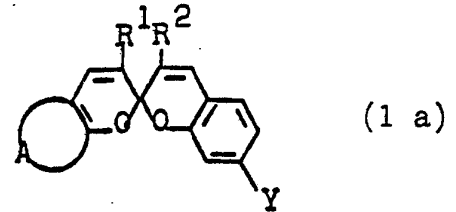
Das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial kann die Farbbildner auch in feinverteilter Form in Wachs oder Öl-Wachsmischungen enthalten. Aufzeichnungsmaterial dieser Art kann z. B. nach dem in der US-PS 3 103 404 beschriebenen Verfahren durch Beschichten von Trägern wie Folien oder Papier hergestellt werden.

Man erhält druckempfindliche Materialien, die zum Durchschreiben auf mit Elektronenakzeptorsubstanzen beschichteten Papieren geeignet sind und die nach Gebrauch wie Kohlepapier entfernt werden.

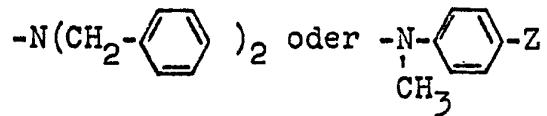
Die auf dem erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterial enthaltenen Verbindungen der Formel (1) haben in druckempfindlichen Durchschreibesystemen den Vorteil, dass die Farbbildner auf nicht mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Streichpapier oder Papier praktisch keine Tendenz zur Farbbildung zeigen. Beim Durchschreiben entsteht da-

her auf der mit dem Farbbildner beschichteten Seite des Trägers keine Spiegelschrift. Aus dem gleichen Grund erfolgt bei ungewollter Zerstörung der Kapseln keine Verschmutzung (Anfärbung) der die Mikrokapseln tragenden Seite des Blattes.

Für die Aufzeichnungsmaterialien sind aus anwendungstechnischen Gründen als Farbbildner Spirodiopyrane der Formel

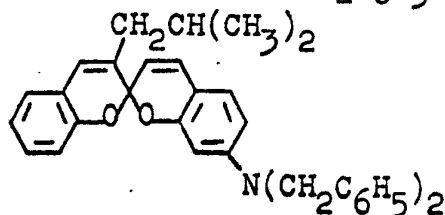
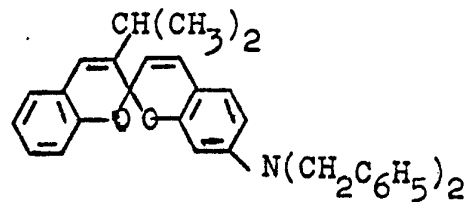
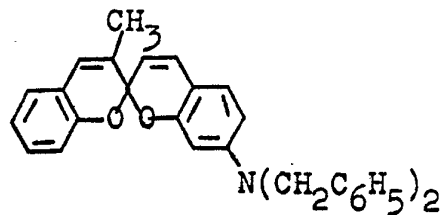


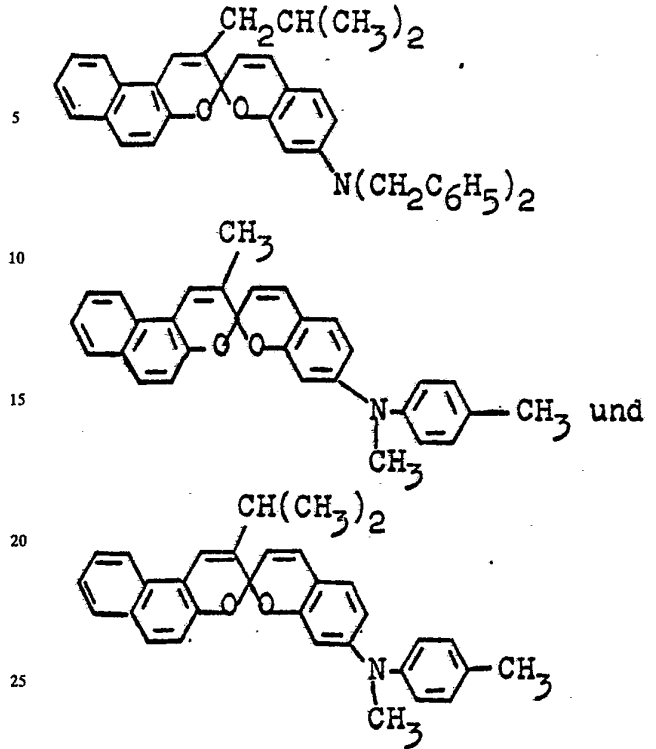
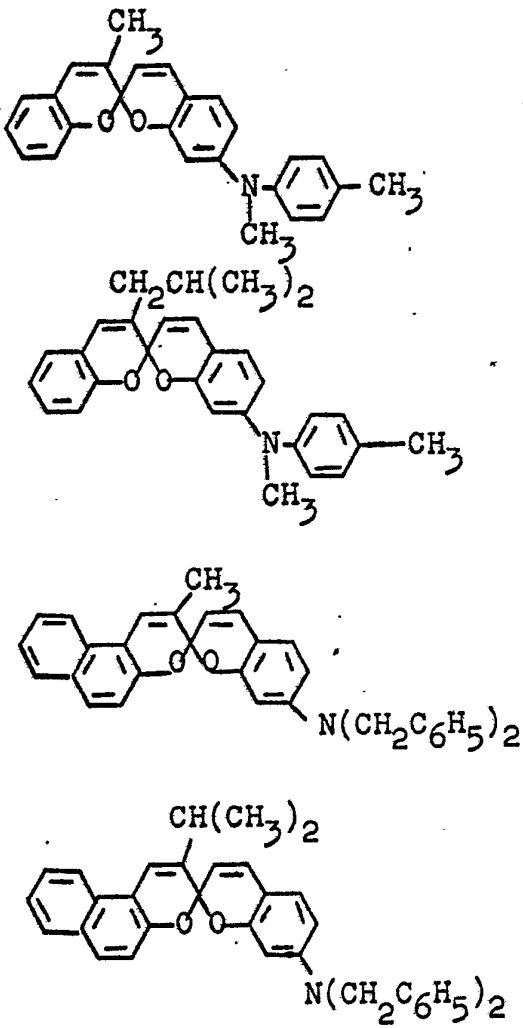
20 besonders bevorzugt, in der Y für



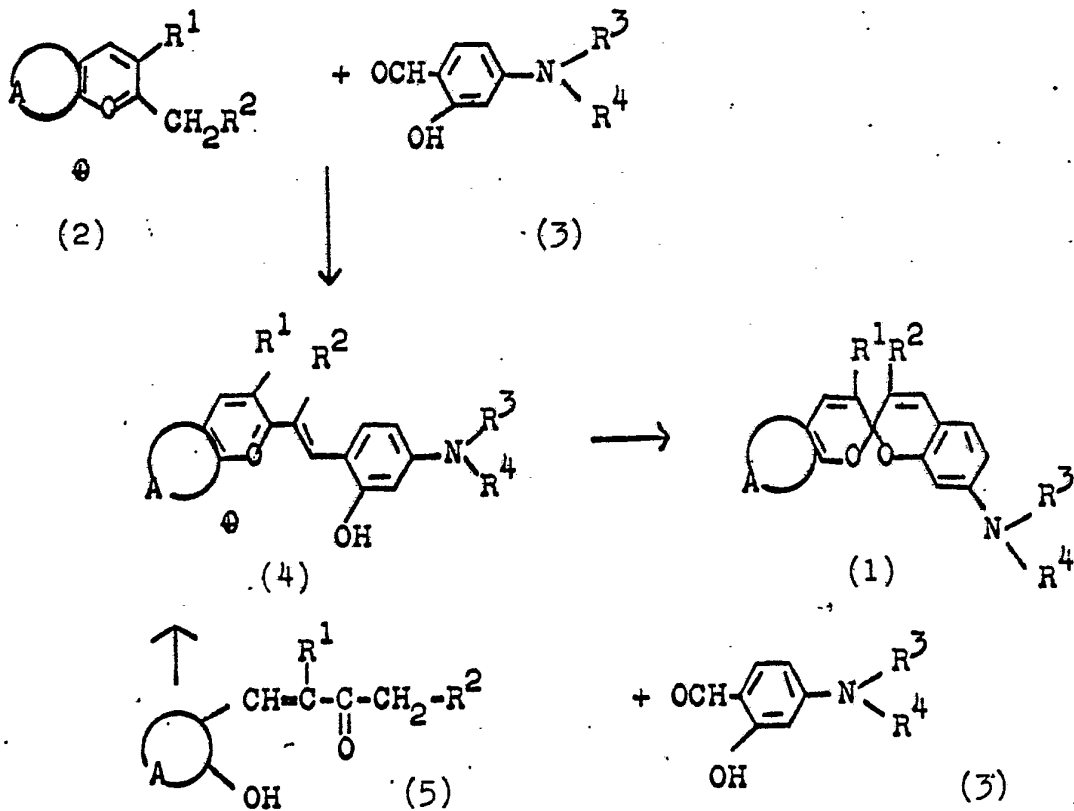
30 steht, worin Z Chlor oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet und A, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben. Von diesen Verbindungen sind insbesondere solche bevorzugt, in denen R<sup>2</sup> für Wasserstoff und R<sup>1</sup> für ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl stehen.

35 Aus coloristischen und anwendungstechnischen Gründen sind Aufzeichnungsmaterialien, die Farbbildner der Formel (1a) enthalten, in der R<sup>2</sup> für Wasserstoff, R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Y für N,N-Dibenzylamino oder N-Methyl-N-p-tolyl-amino und A für den Rest eines ankondensierten Benz- oder 2,1-Naphthalinringes stehen, besonders bevorzugt. Als solche ganz besonders bevorzugte Farbbildner sind z. B. im einzelnen zu nennen:





Die Synthese der Farbbildner (1) erfolgt durch Cyclisierung der o-Hydroxyaryl-styryl-verbindungen der Formel (4). Letztere werden z.B. durch Kondensation von Benzopyryliumsalzen der Formel (2) mit N-substituierten p-Aminosalicylaldehyden der Formel (3) erhalten. Die Verbindungen der Formel (4) können auch durch Umsetzung der Chalkone der Formel (5) mit Aldehyden der Formel (3) nach dem folgenden Schema in an sich bekannter Weise hergestellt werden:



Die Kondensation erfolgt zweckmässigerweise in bei der Reaktionstemperatur flüssigen inerten organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden, Carbonsäureamiden, Kohlenwasserstoffen oder Acetonitril, gegebenenfalls in Gegenwart saurer oder basischer Kondensationsmittel, wie Zinkchlorid, Phosphorsäure, Chlorwasserstoff, Toluolsulfonsäure, Borsäure, Pyridin, Piperidin, Triäthylamin, Ammoniumacetat in für Kondensationsreaktionen der vorliegenden Art üblichen Mengen.

In der Regel wird die Kondensation bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120 °C ausgeführt.

Der Ringschluss zum Pyrandervivat kann zusammen mit der Kondensation oder anschliessend an diese im gleichen oder in einem getrennten Arbeitsgang, gegebenenfalls in Gegenwart von Basen, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumcarbonat, Natrium- oder Kaliumacetat, Ammoniak, aliphatischen Aminen, Pyridin, erfolgen. Die aus dieser Lösung sich abscheidenden kristallisierten Spirodiopyranverbindungen können direkt oder nach einer Reinigung z. B. durch Umkristallisieren oder Umfällen als Farbbildner verwendet werden.

Für die Herstellung der Verbindungen (4) kommen als Ausgangsverbindungen der Formeln (2), (3) und (5) z. B. in Betracht:

a) Pyryliumsalze der Formel (2) in Form ihrer Chloride, Perchlorate, Tetrafluorborate, Tetrachloroferrate, Trichlorozinkate:

2,3-Dimethyl-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-i-propyl-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-i-butyl-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Tetramethylen-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-decyl-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-i-pentyl-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-n-pentyl-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-6-chlor-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-6-brom-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-phenyl-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-pentyl-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-benzyl-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-8-methoxy-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-7-methoxy-benzopyryliumsalz,  
 2,3-( $\gamma$ -tert.-Butyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-8-carbomethoxy-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-8-carboäthoxy-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-6-nitro-benzopyryliumsalz,  
 2,3,6-Trimethyl-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-nonyl-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-phenäthyl-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-(4'-methylphenyl)-benzopyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-(4'-chlorphenyl)-benzopyryliumsalz,  
 2,3-( $\gamma$ -n-Octyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,  
 2,3-( $\gamma$ -Dodecyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,  
 2,3-( $\gamma$ -Nonyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,  
 2,3-( $\beta,\gamma,\gamma$ -Trimethyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Trimethylen-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Pentamethylen-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-7-methoxy-benzopyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-naphtho[2,1-b]pyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-7-chlor-naphtho[2,1-b]pyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-7-brom-naphtho[2,1-b]pyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-10-carbomethoxy-naphtho[2,1-b]pyryliumsalz,  
 2,3-Tetramethylen-naphtho[2,1-b]pyryliumsalz,  
 2,3-( $\gamma$ -tert.-butyl-tetramethylen)-naphtho[2,1-b]pyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-i-propyl-naphtho[2,1-b]pyryliumsalz,  
 2-Methyl-3-i-butyl-naphtho[2,1-b]pyryliumsalz,

2-Methyl-3-i-pentyl-naphtho[2,1-b]pyryliumsalz,  
 2,3-Dimethyl-10-carboäthoxy-naphtho[2,1-b]pyryliumsalz  
 b) Aldehyde der Formel (3):

4-N,N-Dibenzylamino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Methyl-N-p-tolyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Methyl-N-4'-methoxyphenyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Methyl-N-4'-chlorphenyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Methyl-N-4'-bromphenyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Benzyl-N-phenyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Benzyl-N-4'-chlorphenyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Äthyl-N-p-tolyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Methyl-N-4'-äthoxyphenyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Methyl-N-m-tolyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Methyl-N-4'-äthylphenyl)amino-salicylaldehyd,  
 4-N,N-Bis( $\beta$ -phenyläthyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Benzyl-N-p-tolyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-n-Butyl-N-p-tolyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Benzyl-N-p-tolyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-Benzyl-N-4'-chlorphenyl)-amino-salicylaldehyd,  
 4-(N-n-Butyl-N-p-tolyl)-amino-salicylaldehyd  
 c) Chalkone der Formel (5):  
 1-O-Hydroxyphenyl-2-phenyl-buten-(1)-on-(3),  
 1-O-Hydroxyphenyl-2-p-tolyl-buten-(1)-on-(3),  
 1-O-Hydroxyphenyl-2-p-chlorphenyl-buten-(1)-on-(3)

Die Herstellung und Isolierung der Verbindungen der Formel (1) wird in den folgenden Ausführungsbeispielen weiter erläutert. Die im folgenden genannten Teile beziehen sich auf das Gewicht.

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

#### Beispiel 1

a) Herstellung des druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterials  
 Hierzu wird Papier mit einer Streichfarbe aus 100 Teilen der unten beschriebenen Mikrokapseldispersion, 6 Teilen einer Polymerisatdispersion auf der Basis von Acrylsäureresten als Bindemittel und 6 Teilen Cellulosepulver nach dem Luftbürstenverfahren beschichtet und das Papier getrocknet.

Auftrag: 5 bis 10 g Feststoff je m<sup>2</sup> Papier.

Die andere Seite des Papiers kann vorher mit einer Schicht eines Elektronenakzeptors beschichtet worden sein (Zwischenblatt) oder keinen Elektronenakzeptor enthalten (Deckblatt).

Mehrere Blätter des so erhaltenen druckempfindlichen Kopierpapiers werden so übereinandergelegt, dass die Schicht mit den Mikrokapseln (Blattunterseite) und die Schicht des Elektronenakzeptors einander berühren. Wenn Buchstaben auf das mit der Emulsion beschichtete Papier aufgedruckt werden, so entsteht auf dem mit dem Elektronenakzeptor beschichteten Papier eine klare, blaue Durchschrift. Dabei tritt auf der Seite, auf der sich die Mikrokapselschicht befindet, keine Farbentwicklung (Spiegel-schrift) durch die aus den zerstörten Kapseln freigesetzte Farbbildnerlösung auf.

Legt man das auf der Unterseite mit Mikrokapseln beschichtete Papier auf ein nicht mit Elektronenakzeptoren beschichtetes Papier, so wird beim Beschreiben keine Farbe entwickelt. Verwendet man Mikrokapseln, die als Farbbildner anstelle der 7-Dibenzylamino- die entsprechende 7-Diäthylaminoverbindung enthalten, so erhält man beim Beschreiben auch auf nicht mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier eine deutlich sichtbare blauviolette Durchschrift.

## b) Aufzeichnungsmaterial

Eine Lösung von 1 Teil des nach b) hergestellten Farbbildners in 30 Teilen Trichlordiphenyl wird mit einer Lösung aus 5 Teilen Gelatine, 2 Teilen Carboxymethylcellulose und 200 Teilen Wasser bei 50 bis 60 °C vermischt. Das resultierende Gemisch wird mit hoher Rührgeschwindigkeit in eine Emulsion überführt, die anschließend auf einen pH-Wert von 8,0 bis 8,5 eingestellt wird. Nach 20minütigem Rühren der Emulsion wird der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Salzsäure (3%) allmählich auf 3,8 erniedrigt. Die Emulsion wird unter fortgesetztem Rühren auf 5 bis 10 °C gekühlt, mit 5 g 37%iger Formalinlösung versetzt und während einer weiteren Stunde bei 10 bis 20 °C gerührt. Der pH-Wert wird durch Zugabe 5%iger Natronlauge auf 9,0 eingestellt. Nach weiterem einstündigem Rühren wird eine Mikrokapsel-Dispersion erhalten, die eine Trichlordiphenyl-Lösung des oben genannten Farbbildners enthält.

Anstelle der Salzsäure kann der pH-Wert auch durch Zugabe von 5%iger Essigsäure erniedrigt werden.

## c) Herstellung des Farbbildners

199 Teile 2,3-Dimethyl-benzopyrylium-trichlorozinkat und 190 Teile 4-Dibenzylaminosalicylaldehyd werden in 1000 Teilen Methanol 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der kristalline Farbstoff wird aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch isoliert und in 300 Teilen 25%iger Ammoniaklösung und 1000 Teilen Toluol bis zur vollständigen Aufhellung gerührt. Die Toluolphase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und auf ein Fünftel eingeeengt. Durch Zugabe von 200 Teilen Methanol werden aus dieser Lösung 139 Teile 3'-Methyl-7-dibenzylamino-2,2'-spirodi-(2H-1-benzopyran) der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiel 1, gefällt.

Schmelzpunkt 116 bis 118 °C.

## Beispiel 2

Man verfährt in der in Beispiel 1a) und b) angegebenen Weise, verwendet jedoch der unter c) beschriebenen Farbbildner. Man erhält ein druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, das beim Beschriften im Kontakt mit Elektronenacceptoren starke Blaufärbungen gibt. Auf normalem Papier, das keine Elektronenacceptoren enthält, erfolgt beim Beschriften keine Farbbildung.

## c) Herstellung des Farbbildners

19 Teile 2-Methyl-3-i-propyl-benzopyrylium-Trichlorozinkat und 16 Teile 4-Dibenzylaminosalicylaldehyd werden in 100 Teilen Methanol 1 1/2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der kristalline Farbstoff wird isoliert und entsprechend den Angaben in Beispiel 1c) aufgehellt. Man erhält 15 Teile 3'-i-Propyl-7-dibenzylamino-2,2'-spirodi-(2H-1-benzopyran) der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiel 2, mit einem Schmelzpunkt von 148 bis 149 °C.

## Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 1a) und b) angegeben, verwendet jedoch den unten beschriebenen Farbbildner. Man erhält auf mit Elektronenacceptoren beschichtetem Papier blaue Durchschriften.

## c) Herstellung des Farbbildners

Man kondensiert 16,5 Teile 2,3-Dimethyl-benzopyrylium-trichlorozinkat mit 12 Teilen 4-(N-Methyl-N-p-tolyl)-amino-salicylaldehyd entsprechend den Angaben in Beispiel 1c) und erhält 3 Teile 3'-Methyl-7-(N-methyl-N-p-tolyl)-aminospirodi-(2H-1-benzopyran). Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiel 3.

Die Verbindung schmilzt bei 132 bis 134 °C.

## Beispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 1a) und b) angegeben, verwendet jedoch den unten beschriebenen Farbbildner. Man erhält auf mit Elektronenacceptoren beschichtetem Papier blaue Durchschriften.

## c) Herstellung des Farbbildners

Setzt man analog Beispiel 1c) 18,6 Teile 2-Methyl-3-i-butyl-benzopyrylium-trichlorozinkat mit 12 Teilen 4-(N-Methyl-N-p-tolyl)-amino-salicylaldehyd um, so erhält man 12,5 Teile 3'-i-Butyl-7-(N-methyl-N-p-tolyl)-amino-2,2'-spirodi-(2H-1-benzopyran) der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiel 4 mit einem Schmelzpunkt von 108 bis 110 °C.

## Beispiel 5

Man verfährt wie in Beispiel 1a) und b) angegeben, verwendet jedoch den unten beschriebenen Farbbildner. Man erhält auf mit Elektronenacceptoren beschichtetem Papier blaue Durchschriften.

## c) Herstellung des Farbbildners

Kondensiert man 21 Teile 2-Methyl-3-i-pentyl-benzopyryliumtrichlorozinkat analog Beispiels 1c) mit 16 Teilen 4-Dibenzylaminosalicylaldehyd, so isoliert man 19 Teile 3'-i-Pentyl-7-dibenzyl-amino-spirodi-(2H-1-benzopyran) der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 1, Beispiel 5, mit einem Schmelzpunkt von 121 bis 123 °C.

## Beispiel 6

## a) Aufzeichnungsmaterial

Eine Mischung aus 2 Teilen des nach b) hergestellten Farbbildners, 0,1 Teil Carnaubawachs, 50 Teilen Dibutylphthalat und 1 Teil polyoxäthyliertes n-Octylphenol wird auf 80 bis 90 °C erwärmt bis eine homogene Lösung vorliegt. Die Schmelze wird auf Papier aufgetragen.

Legt man das Papier mit der beschichteten Seite auf ein mit Akzeptoren beschichtetes Papier, so erhält man beim Beschreiben eine klare, blaue Durchschrift. Beim Durchschreibvorgang wird auf der beschichteten Seite praktisch keine Färbung entwickelt.

Desgleichen wird auch auf einem Papier, das nicht mit Elektronenacceptoren beschichtet ist, keine Farbbildung erhalten. Dagegen tritt eine starke Färbung auf, wenn die 7-Diphenyläthylaminoverbindung durch die entsprechende 7-Diäthylaminoverbindung ersetzt wird.

## b) Herstellung des Farbbildners

Man erhitzt 17 Teile 2-Methyl-3-i-propyl-benzopyrylium-trichlorozinkat und 19 Teile 4-Di-(β-phenyläthylamino)salicylaldehyd in 80 Teilen Methanol. Der entstandene kristalline Farbstoff wird wie in Beispiel 1c) beschrieben entfärbt. Man erhält 19 Teile 3'-i-Propyl-7-diphenyläthylamino-spirodi-(2H-benzopyran) der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 2, Beispiel 6.

Die Verbindung schmilzt bei 104 bis 106 °C und gibt in Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen eine Blaufärbung.

## Beispiel 7

## a) Aufzeichnungsmaterial

a1) Man verfährt wie in Beispiel 1a) und b) angegeben, verwendet jedoch den unten beschriebenen Farbbildner.  
a2) Man verfährt wie in Beispiel 6a) und erhält ein mit Farbbildner beschichtetes Kopierpapier.

Dies nach a1) und a2) erhaltene Material gibt beim Beschriften im Kontakt mit Elektronenacceptoren blaue Durchschriften.

## c) Herstellung des Farbbildners

21 Teile 2-Methyl-3-benzyl-benzopyrylium-trichlorozinkat und 16 Teile 4-Dibenzylaminosalicylaldehyd werden 2 Stunden in 160 Teilen Methanol unter Rückfluss erhitzt. Man entfärbt den entstandenen kristallinen Farbstoff entsprechend Beispiel 1 und erhält 10 Teile 3'-Benzyl-7-dibenzylaminospirodi-(2H-1-benzopyran) der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 2, Beispiel 7, mit einem Schmelzpunkt von 185 bis 186 °C.

In Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen erhält man eine Blaufärbung.

## Beispiel 8

Man verfährt wie in Beispiel 1a) und b) angegeben, verwendet jedoch den unten beschriebenen Farbbildner. Man erhält auf mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier blaue Durchschriften.

## c) Herstellung des Farbbildners

Setzt man entsprechend den Angaben in Beispiel 1c) 39 Teile 2-Methyl-3-phenyl-benzopyrylium-trichlorozinkat mit 32 Teilen 4-Dibenzylaminosalicylaldehyd um, so isoliert man 14 Teile 3'-Phenyl-7-dibenzyl-amino-spirodi-(2H-1-benzopyran) der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 2, Beispiel 8 mit einem Schmelzpunkt von 154 bis 156 °C.

In Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen entwickelt die Verbindung eine Blaufärbung.

## Beispiel 9

Man verfährt wie in Beispiel 1a) und b) angegeben, verwendet jedoch den unten beschriebenen Farbbildner. Man erhält auf mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier blaue Durchschriften.

## c) Herstellung des Farbbildners

26 Teile 2,3-Dimethyl-benzopyryliumtrichlorozinkat werden mit 33 Teilen 4-(N-Methyl-N-p-chlorphenyl)-aminosalicylaldehyd entsprechend den Angaben in Beispiel 1c) kondensiert. Man erhält 7 Teile 3-Methyl-7-(N-methyl-N-p-chlorphenyl)-amino-spirodi-(2H-1-benzopyran) der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 2, Beispiel 9 mit einem Schmelzpunkt von 166 bis 168 °C. In Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen entwickelt die Verbindung eine Blaufärbung.

## Beispiele 10 bis 41

Man arbeitet nach den Angaben des Beispiels 1a) und b), der Beispiele 6a) oder 46a und b), verwendet jedoch als Farbbildner solche der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 2, Beispiel 10.

Die Bedeutung der Substituenten S, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> und die beim Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen entwickelten Farbtöne sind in der Tabelle siehe Zeichenblätter Nr. 3 bis 7, Beispiele 10 bis 41 angegeben.

Beispiel	Farbton	Beispiel	Farbton	Beispiel	Farbton
10	blau	21	blauviolett	31	blau
11	blau	22	blau	32	blau
12	blau	23	blau	33	blau
13	blau	24	blau	34	blau
14	blau	25	blau	35	blau
15	blau	26	blau	36	blau
16	violett	27	rotviolett	37	blau
17	violett	28	blau	38	blau
18	violett	29	violett	39	blau
19	blau	30	violett	40	blaugrün
20	blau			41	blau

## Beispiel 42

Man verfährt wie in Beispiel 1a) und b) angegeben ist, verwendet jedoch den unten beschriebenen Farbbildner. Auf mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier erhält man blaugrünfarbene Durchschriften.

## c) Herstellung des Farbbildners

21 Teile 2-Methyl-3-i-butyl-naphthopyrylium-trichlorozinkat und 16 Teile 4-Dibenzylamino-salicylaldehyd werden in 130 Teilen Methanol 45 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Der kristalline Farbstoff wird isoliert und in 100 Teilen 25%iger Ammoniaklösung und 300 Teilen Toluol bis zur vollständigen Aufhellung gerührt. Die Toluolphase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und auf ein Fünftel eingengt. Zur vollständigen Fällung des Farbbildners versetzt man mit 100 Teilen Methanol und erhält 19 Teile 3'-i-Butyl-7-dibenzylamino-spiro-(2H-1-benzopyran)-2,2'-(2H)-naphtho-(2,1-b)-pyran der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 8, Beispiel 42, mit einem Schmelzpunkt von 184 bis 186 °C.

In Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen erhält man eine Blaugrünfärbung.

## Beispiel 43

Man verfährt wie in Beispiel 1a) und b) angegeben ist, verwendet jedoch den unten beschriebenen Farbbildner. Auf mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier erhält man blaugrünfarbene Durchschriften.

## c) Herstellung des Farbbildners

Entsprechend den Angaben in Beispiel 42 werden 23 Teile 2-Methyl-3-i-pentyl-naphthopyrylium-trichlorozinkat mit 16 Teilen 4-Dibenzyl-aminosalicylaldehyd umgesetzt. Man erhält 4 Teile 3'-i-Pentyl-7-dibenzylamino-spiro-(2H-1-benzopyran)-2,2'-(2H)-naphtho-(2,1-b)-pyran der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 8, Beispiel 43.

Der Farbbildner schmilzt bei 175 °C und entwickelt mit Elektronenakzeptorsubstanzen eine blaugüne Färbung.

## Beispiel 44

Man verfährt wie in Beispiel 1a) und b) angegeben ist, verwendet jedoch den unten beschriebenen Farbbildner. Auf mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier erhält man blaugrünfarbene Durchschriften.

## c) Herstellung des Farbbildners

Durch Kondensation von 19 Teilen 2,3-Dimethyl-naphthopyryliumtrichlorozinkat mit 16 Teilen 4-Dibenzylaminosalicylaldehyd analog den Angaben in Beispiel 42c) erhält man 20 Teile 3'-Methyl-7-dibenzylamino-spiro-(2H-1-benzopyran)-2,2'-(2H)-naphtho-(2,1-b)-pyran der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 8, Beispiel 44 mit einem Schmelzpunkt von 108 bis 110 °C.

In Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen erhält man eine Blaugrünfärbung.

## Beispiel 45

Man verfährt wie im Beispiel 1a) und b) angegeben ist, verwendet jedoch den unten beschriebenen Farbbildner. Auf mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier erhält man blaugrünfarbene Durchschriften.

## c) Herstellung des Farbbildners

Entsprechend den Angaben in Beispiel 42c) werden 19 Teile 2,3-Dimethyl-naphthopyrylium-trichlorozinkat mit 17 Teilen 4-Di-(β-phenyläthylamino)-salicylaldehyd kondensiert. Man erhält 18 Teile 3'-Methyl-7-diphenylamino-spiro-(2H-1-benzopyran)-2,2'-(2H)-naphtho-(2,1-b)-pyran

der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 8, Beispiel 45 mit einem Schmelzpunkt von 163 bis 165 °C.

In Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen entwickelt die Verbindung eine Blaufärbung.

**Beispiel 46**

**a) Aufzeichnungsmaterial**

Die unter b) beschriebene Mikrokapseldispersion wird in Form einer Streichfarbe aus

100 Teilen der nach b) erhaltenen Mikrokapseldispersion,  
6 Teilen einer Polymerdispersion auf der Basis von Acrylsäureresten und

6 Teilen Cellulosemehl auf Papier aufgebracht.

Auftrag: 7 bis 10 g Feststoff/m<sup>2</sup>.

Auf mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier erhält man scharfe blaue Durchschriften (Kopien). Dabei reagiert der aus den Kapseln austretende Farbbildner auf der die Kapsel tragenden Schicht praktisch nicht unter Farbbildung.

Legt man das mit den Mikrokapseln auf der Unterseite beschichtete Papier auf ein nicht mit Elektronenakzeptoren beschichtetes Papier, so erhält man beim Beschriften keine Durchschrift. Verwendet man dagegen Mikrokapseln, die anstelle der 7-N-Methyl-N-p-tolyl-aminoverbindung die entsprechende 7-Di-äthylaminoverbindung enthalten, so erhält man eine deutlich sichtbare blaue Durchschrift.

**b) Herstellung der Mikrokapseldispersion**

Nach den Angaben in der deutschen Patentschrift 2 119 933, Beispiel 5 wird in eine Lösung aus 345 Teilen Wasser und 5 Teilen Polyvinylpyrrolidon eine Lösung aus 3 Teilen des Farbbildners von Beispiel 46b), 0,5 Teilen Tributylamin, 180 Teilen Chloroform, 90 Teilen Trichlordiphenyl, 10 Teilen Benzin (155 bis 185 °C) und 60 Teilen 40%iger Lösung des Wandmaterials (hergestellt nach Beispiel 1 oder PS) dispergiert (®Ultra-Turrax).

Aus der erhaltenen Dispersion werden nach dem Vermischen mit einer Lösung von 5 Teilen Polyvinylpyrrolidon (K-Wert 90) in 295 Teilen Wasser und 0,2 Teilen p.Toluolsulfonsäure, die Lösungsmittel durch Destillation entfernt und die erhaltenen Mikrokapseln durch Zugabe von Formaldehyd gehärtet.

Die erhaltene Mikrokapseldispersion wird auf Papier gestrichen und getrocknet. Mit diesem Papier erhält man auf mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier scharfe blaue Durchschriften (Kopien). Dabei reagiert der aus den

Kapseln austretende Farbbildner auf der die Kapsel tragenden Schicht praktisch nicht unter Farbbildung.

**c) Herstellung des Farbbildners**

Man kondensiert 19 Teile 2,3-Dimethyl-naphtho-pyrylium-trichlorozinkat mit 12 Teilen 4-(N-Methyl-N-p-tolyl)-amino-salicylaldehyd entsprechend den Angaben in Beispiel 42c). Nach dem Isolieren erhält man 15 Teile 3'-Methyl-7-(N-methyl-N-phenyl)-amino-spiro-(2H)-1-benzopyran)-2,2'-(2H)-naphtho-(2,1-b)-pyran der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 8, Beispiel 46 mit einem Schmelzpunkt von 175 bis 177 °C.

**Beispiele 47 bis 53**

Man arbeitet nach den Angaben des Beispiels 46a) und b), des Beispiels 1a) und b) oder des Beispiels 6a), verwendet jedoch als Farbbildner solche der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 8, Beispiel 47.

Die Bedeutung der Substituenten S', R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> und die beim Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen entwickelten Farbtöne sind in der Tabelle siehe Zeichenblatt Nr. 9, Beispiele 47 bis 53 angegeben.

Beispiel	Farbton	Beispiel	Farbton	Beispiel	Farbton
47	blau	49	blaugrün	51	blau
48	blau	50	blau	52	blaugrün
				53	blau

**Beispiel 54**

Man verfährt nach den Angaben des Beispiels 46a) und b), verwendet jedoch den unten beschriebenen Farbbildner. Auf mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier erhält man blaue scharfe Durchschriften. Mit gleich gutem Erfolg können mit dem gleichen Farbbildner auch Aufzeichnungsmaterialien hergestellt werden, wie sie im Beispiel 1a) und b) oder im Beispiel 6a) beschrieben werden.

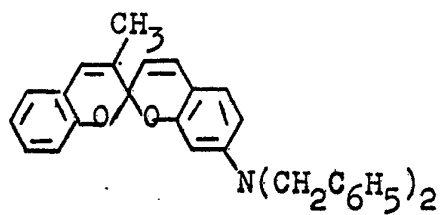
Auch hier erhält man blaue Durchschriften.

**c) Herstellung des Farbbildners**

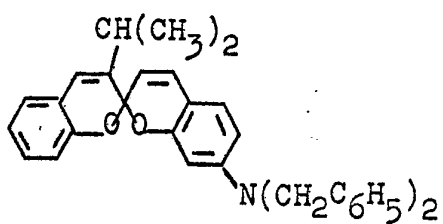
Setzt man analog Beispiel 1c) 25 Teile 2-Methyl-3-cetylbenzopyryliumtrichlorozinkat mit 16 Teilen 4-Dibenzylaminosalicylaldehyd um, so erhält man 6 Teile der Verbindung 3'-Cetyl-7-dibenzylamino-2,2'-spirodi-(2H)-1-benzopyran) der Formel siehe Zeichenblatt Nr. 10, Beispiel 54, mit einem Schmelzpunkt von 102 bis 104 °C.

Die Verbindung ergibt mit Elektronenakzeptor-substanzen eine Blaufärbung.

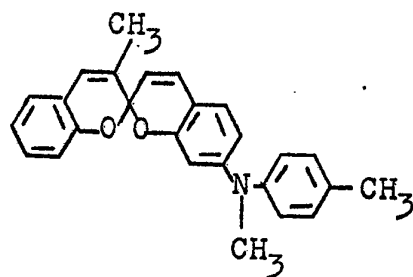
Beispiel 1



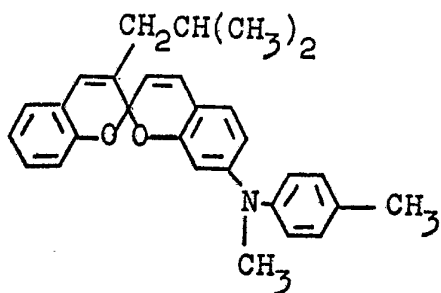
Beispiel 2



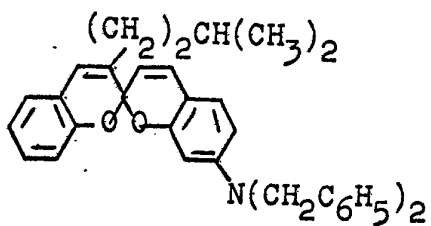
Beispiel 3



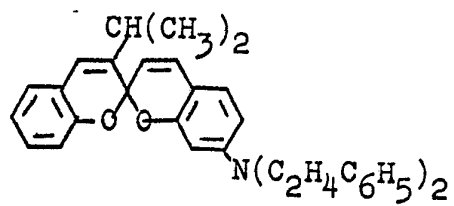
Beispiel 4



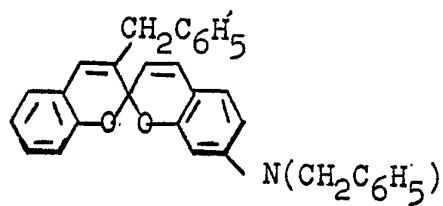
Beispiel 5



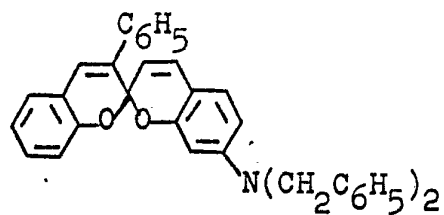
Beispiel 6



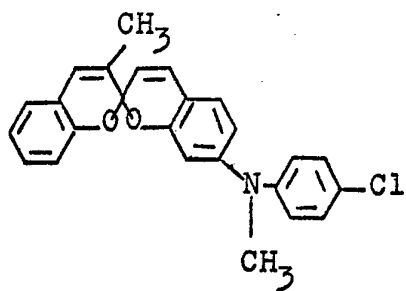
Beispiel 7



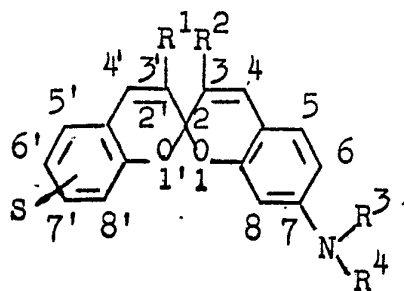
Beispiel 8



Beispiel 9



Beispiel 10



Nr.	S	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Farbton
10	-	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	blau
11	-	-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (n)	-H	"	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	"
12	6'-Cl	-CH <sub>3</sub>	-H	"	"	"
13	6'-Br	"	-H	"	"	"
14	-		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	"	"	"
15	-		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (tert.)   -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	"	"	"
16	-		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (n)   -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	"	"	violett

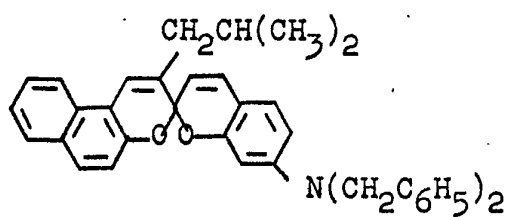
Nr.	S	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Farbton
17	-		$\text{C}_{19}\text{H}_{19}(\text{n})$ -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	violett
18	-		$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n})$ -CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	"	"	"
19	8'-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	"	"	blau
20	6'-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (tert.)	"	-H	"	"	"
21	6'-NO <sub>2</sub>	"	-H	"	"	blauviolett
22	8'-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	-H	"	"	blau
23	-	p-H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-H	"	"	"

Nr.	S	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Farbton
24	-	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-H	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	blau
25	-	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-H	"	"	"
26	-	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	p-BrC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	"
27	-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	rotviolett
28	6'-CH	-CH <sub>3</sub>	-H	"	"	blau
29	-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	"	"	violett
30	-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	"	"	"

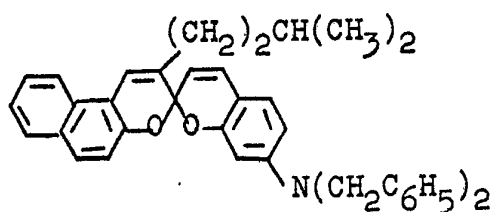
Nr.	S	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Farbton
31	-	-CH <sub>3</sub>	-H	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	blau
32	-	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	p-H <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	"
33	-	-CH <sub>3</sub>	-H	"	p-H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	"
34	-	"	-H	"	p-H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	"
35	-	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	"	m-H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	"
36	-	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	"
37	-	"	-H	"	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"

Nr.	S	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Farbton
38	-	-CH <sub>3</sub>	-H	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	p-H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	blau
39	-	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	-H	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	"
40	7'-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H	"	"	blaugrün
41	8'-OCH <sub>3</sub>	"	-H	"	"	blau

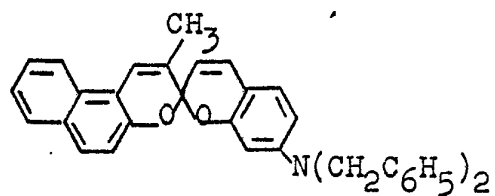
Beispiel 42



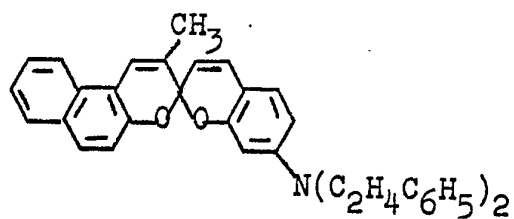
Beispiel 43



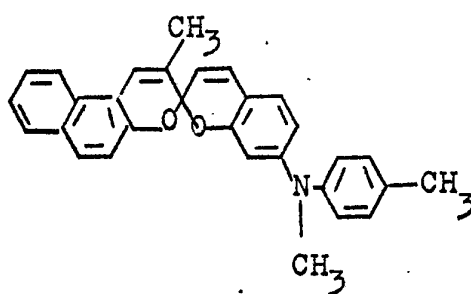
Beispiel 44



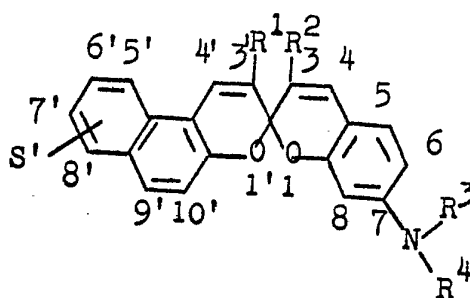
Beispiel 45



Beispiel 46



Beispiel 47



Nr.	S'	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Farbton
47	-		$-(\text{CH}_2)_3-$	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	blau
48	7'-Cl	$-\text{CH}_3$	-H	$-\text{CH}_3$	$p\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4-$	"
49	7'-Br	"	-H	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	bleugrün
50	10'- $\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	"	-H	"	"	blau
51	-	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-H	$-\text{CH}_3$	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-$	"
52	-	"	-H	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	bleugrün
53	-	"	-H	$-\text{CH}_3$	$p\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4-$	blau

Beispiel 54

