

dichtebestimmung lokalisiert und mit einem Reitermodell verfeinert ( $wR2 = 0.136$ ,  $R1 = 0.051$ , für  $I > 2\sigma(I)$ ). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde auf der Basis von  $\psi$ -Scans durchgeführt; die absolute Struktur konnte nicht verlässlich bestimmt werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100757“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] a) G. M. Sheldrick, SHELXL-86, Universität Göttingen, **1986**; b) SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.
- [10] a) P. Binger, T. Wetling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträsser, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 207; b) F. Knoch, S. Kramer, U. Zenneck, *Synthesis*, **1996**, *2*, 265.
- [11] a) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 938; b) A. M. Arif, A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 171.
- [12] C. Charrier, J. Guillelm, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3.
- [13] S. Ito, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1995**, 747.
- [14] Siehe auch: a) G. Wu, R. E. Wasylshen, R. D. Curtis, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 863; b) K. Eichele, G. Wu, R. E. Wasylshen, *J. Magn. Reson. A* **1993**, *101*, 157, zit. Lit. Unter Berücksichtigung der in Lit.<sup>[13a]</sup> aufgeführten Einschränkungen wurden aus den MAS-NMR-Spektren die folgenden Hauptwerte der Abschirmungstensoren der Phosphor- atome erhalten: **2a**:  $\delta_{11} = 150$ ,  $\delta_{22} = 85$ ,  $\delta_{33} = -181$ ; **3a**:  $\delta_{11} = 170$ ,  $\delta_{22} = 72$ ,  $\delta_{33} = -185$ .
- [15] Die Energieoptimierungen auf dem MP2-Niveau wurden mit dem Gaussian-Programmpaket durchgeführt: Gaussian 94 (Revision D4), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [16] Die MCSCF-Rechnungen wurden mit dem GAMESS-Programmpaket durchgeführt: M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nyugen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bull.* **1990**, *10*, 52; M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nyugen, S. Su, T. I. Windus, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347. Der aktive Raum für den MCSCF-Ansatz umfaßte mit dem HOMO, dem LUMO und den vier Ringorbitalen der  $P_2C_2$ -Einheit insgesamt fünf besetzte und fünf unbesetzte Orbitale.
- [17] Alle stationären Punkte auf der elektronischen Hyperfläche wurden durch Schwingungsanalysen auf der Basis einer numerischen Differenzierung der Gradienten 1. Ordnung charakterisiert. Die Energie-minima weisen danach ausschließlich positive Schwingungsfrequenzen und die beiden Übergangszustände jeweils eine imaginäre Schwingungsfrequenz auf. Die Energiewerte wurden als um die Nullpunktwerte korrigierte MCSCF-Energie angegeben.
- [18] Ein stabiles Phosphanylcarben ist bekannt:<sup>[19]</sup> das Auftreten einer Phosphanylcarben-Zwischenstufe wurde bei der thermischen Umlagerung des 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls **2b** zu einem isomeren 1,3-Diphosphapropen angenommen.<sup>[4]</sup>
- [19] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
- [20] E. Niecke, O. Schmidt, W. W. Schoeller, G. Bertrand, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Alternative Synthese von **3a**: N. Cénac, A. Chrostowska, J.-M. Sotiropoulos, B. Bonnadien, A. Igau, G. Pfister-Guillouzo, J.-P. Majosch, *Organometallics* **1977**, *16*, 4551–4556.

## Intensiv-Farbstoffe durch Chromophor-Chromophor-Wechselwirkungen: di- und trifluorophore Perylen-3,4,9,10-bis(dicarboximide)\*\*

Heinz Langhals\* und Wolfgang Jona

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

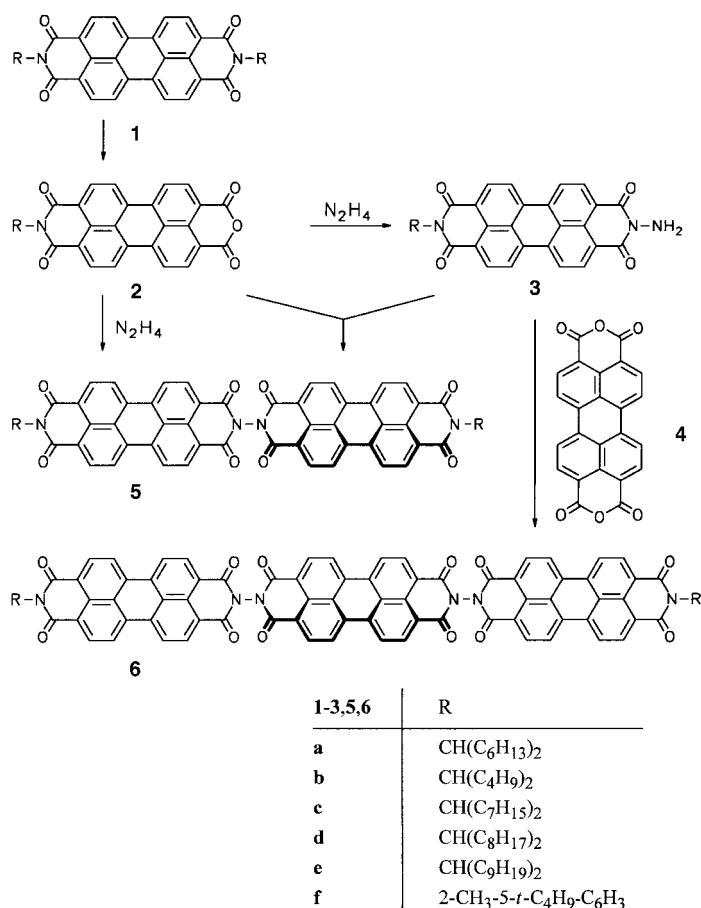
Die UV/Vis-Spektren von Farbstoffen werden üblicherweise durch das Einführen geeigneter Substituenten oder durch eine Abwandlung des Chromophors gesteuert. Eine interessante Alternative dazu ist, mehrere identische Chromophore in direkte Wechselwirkung treten zu lassen – hierdurch sind ausgeprägte Farbeffekte zu erwarten. Als Basis-Chromophor haben wir die Perylentetracarbonsäurediimide **1** gewählt, die sich unter anderem durch ihre außergewöhnlich große chemische und photochemische Beständigkeit und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auszeichnen.<sup>[1]</sup> Darüber hinaus basiert die Absorption im sichtbaren Spektralbereich bei **1** auf nur einem elektronischen Übergang,<sup>[2]</sup> und an den Stickstoffatomen von **1** liegen im HOMO und im LUMO Orbitalknoten<sup>[3]</sup> vor, weshalb diese Positionen ideal für eine Verknüpfung sind. Der dort „abgeschlossene Chromophor“ wird nur vernachlässigbar wenig von Substituenten beeinflusst. Eine Verknüpfung von zwei Einheiten **1** über längere Spacer brachte keine nennenswerten Veränderungen in den UV/Vis-Spektren,<sup>[4–6]</sup> erst eine erhebliche Überlappung führte zu einer ausgeprägten, langwellig verschobenen Excitonenbande.<sup>[7, 8]</sup>

Hier soll nun versucht werden, die Wechselwirkungen so auszugleichen, daß gerade noch eine Excitonenbande resultiert, indem zwei Chromophore bis auf den Abstand einer Einfachbindung linear angenähert werden. Unerwünschte konjugative Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren lassen sich durch eine orthogonale Anordnung und eine Verknüpfung an den Stickstoffatomen (Orbitalknoten) verhindern.

Die Ausgangsverbindungen für die Synthese solcher Polychromophore sind lösliche Perylendiimide **3** mit einer freien Aminogruppe an einem der Stickstoffatome. Diese lassen sich glatt durch die Umsetzung von Perylenanhydridimiden<sup>[4]</sup> **2** mit Hydrazin oder Hydraziniumsalzen unter moderaten Reaktionsbedingungen (100–130 °C, 0,5–1 h) in geschmolzenem Imidazol synthetisieren (Schema 1). Die Aminoimide **3** werden mit **2** zu den dichromophoren Perylenen **5** kondensiert. Diese entstehen sogar direkt aus **2** und Hydrazin, wenn die Edukte genau im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 eingesetzt werden. Da nur geringe Mengen an Hydrazin oder Hydraziniumsalz benötigt werden, erfordert dies eine große präparative Sorgfalt. Ein Überschuß an Anhydriden führt zu Ausbeuteverlusten und ein Überschuß an Hydrazin hauptsächlich zur Bildung von **3**. Als gut zu dosierende Hydrazinquelle hat sich Hydraziniumsulfat bewährt.

[\*] Prof. Dr. H. Langhals, Dr. W. Jona  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-80333 München  
Fax: (+49) 89-5902-483  
E-mail: Langhals@lrz.uni-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1. Synthese di- und trichromophorer Perylenfarbstoffe.

Dichromophore Perylene sind erwartungsgemäß ausgesprochen schwerlöslich, was für ihre Synthese, Reinigung und spektroskopische Untersuchung ein erhebliches Problem ist. Einen wesentlichen Fortschritt bringt das Einführen von löslichkeitserhöhenden Gruppen, wie *sec*-Alkylresten<sup>[9]</sup> („Schwalbenschwanz-Reste“) oder *tert*-Butyl-substituierte<sup>[10]</sup> Arylgruppen, die zweckmäßigerweise an die terminalen Stickstoffatome der Farbstoffe geknüpft werden. Die dadurch erhaltenen Farbstoffe weisen für alle Untersuchungen eine genügende Löslichkeit auf.

Nach dem gleichen Konzept lassen sich auch trichromophore Perylenfarbstoffe 6 synthetisieren, indem das Amino-derivat 3 mit Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid 4 kondensiert wird. Die Reaktion gelingt ebenfalls unter moderaten Bedingungen in Imidazol glatt. Auch hier ist auf ein Einhalten der Stöchiometrie zu achten.

Für die Herstellung von 5 und 6 wurde auch das Formamid von 3 (aus 3 und wasserfreier Ameisensäure, mind. 99%, bei 70 °C) umgesetzt, da die Reaktivität von Formamiden gegenüber Imiden höher ist als die der freien Amine. Diese Synthesvariante brachte hier in bezug auf Ausbeute und Reinheit der Produkte zwar keine Vorteile, sie wird aber dann interessant, wenn die Reaktionsprodukte völlig frei von Schwermetallen sein müssen, da man auf Katalysatoren wie Zinkacetat verzichten kann.

Es wurde versucht, jeweils eine der terminalen Imidgruppen von 5 in eine Anhydridgruppe zu überführen,<sup>[4]</sup> um

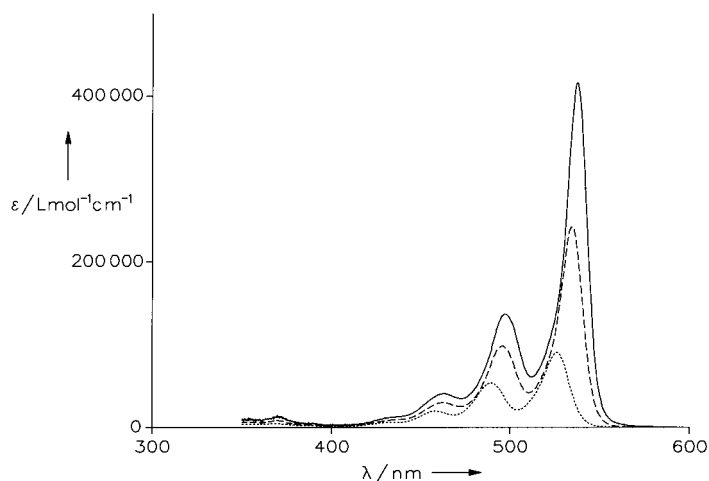
Synthesebausteine für Farbstoffe mit einer noch größeren Zahl an Chromophoren zu erhalten. Dies gelang jedoch nicht, da bevorzugt die Verknüpfungsstelle zwischen zwei Imidgruppen hydrolysiert wird. Diese Bindung kann auch mit Hydrazin gespalten werden. Offensichtlich dominiert die Reaktivitätssteigerung der Carbonylgruppen durch den Elektronenzug der zweiten Imideinheit gegenüber der sterischen Abschirmung.

Die di- und trichromophoren Verbindungen 5 und 6 sind lichtechte Farbstoffe mit strukturierten UV/Vis-Spektren und einer ausgeprägten Fluoreszenz in Lösung (Tabelle 1, Abb. 1).

Tabelle 1. Ausbeuten, elektronenspektroskopische Daten und  $R_f$ -Werte der Perylenfarbstoffe 5 und 6.

Nr.	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>	UV/Vis <sup>[b]</sup> $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	Fluoresz. <sup>[b, c]</sup> $\lambda_{\max}$ [nm]	Festst. <sup>[d]</sup> $\lambda_{\max}$ [nm]	$R_f$ <sup>[e]</sup>
5a	39	535 (241 800), 496 (97 700)	540	530	0.33
5b	41	534 (230 100), 496 (94 700)	539	623	0.11
5c	29	535 (241 700), 496 (97 800)	539	534	0.40
5d	56	535 (242 000), 496 (98 300)	539	–	0.42
5e	31	534 (239 200), 496 (97 000)	538	534	0.21
5f	38	535 (250 200), 495 (100 600)	540	–	0.84 <sup>[f]</sup>
6a	15	538 (416 900), 497 (135 000)	543	–	0.34
6c	8	537 (407 000), 497 (134 000)	544	–	–
6e	57	538 (422 100), 497 (139 500)	544	–	0.37

[a] Ausbeute an isolierter, analysenreiner Substanz. [b] In Chloroform. [c] Fluoreszenzspektrum. [d] Feststoff-Fluoreszenzspektrum. [e] Kieselgel, Chloroform/1-Butanol, 40/1. [f] Chloroform/Ethanol, 10/1.

Abb. 1. UV/Vis-Absorptionsspektren von 1a (···; Farbkoordinaten:<sup>[14]</sup>  $x=0.3622$ ,  $y=0.3151$ ,  $Y=78.29$ ,  $2^\circ$ , Normlicht C,  $T_{\min}=0.1$ ), 5a (---;  $x=0.3467$ ,  $y=0.2940$ ,  $Y=77.46$ ) und 6a (—;  $x=0.3409$ ,  $y=0.2901$ ,  $Y=78.47$ ) in Chloroform.

Die Absorptionsmaxima werden mit steigender Zahl der Chromophore deutlich zunehmend bathochrom verschoben. Die Extinktionskoeffizienten der meisten Banden sind etwa doppelt oder dreimal so groß wie die der monochromophoren Farbstoffe. Eine auffällige Abweichung hiervon wird bei der längstwelligen Schwingungsbande der di- und trichromophoren Farbstoffe beobachtet. Hier erscheint eine zusätzliche, scharfe Bande auf die normale Schwingungsbande „aufgesetzt“, so daß der Extinktionskoeffizient erhöht wird. Dieser Effekt ist bei den trichromophoren Farbstoffen am ausge-

prägtsten (Abb. 1). Nimmt man als übliche Extinktionskoeffizienten der Perylenfarbstoffe **1** Werte von 85000 bis 95000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> an, so liegt er bei den dichromophoren Farbstoffen **5** mit  $\epsilon = 240000$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> bereits erheblich über dem doppelten Wert von **1** und erreicht bei den trichromophoren Farbstoffen **6** mit 420000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> Werte, die bereits um 135000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> höher liegen als der dreifache Wert von **1**. Solch ausgeprägte Extinktionen weist keiner der bislang bekannten einfachen Perylenfarbstoffe auf, so daß man hier von „Intensiv-Farbstoffen“ sprechen kann. Diese spektroskopische Besonderheit der di- und trichromophoren Perylenfarbstoffe kann man über eine Excitonen-Wechselwirkung erklären. Wegen der verhältnismäßig schwachen Wechselwirkung zwischen den Chromophoren wird die Davydow-Aufspaltung zwar verschwindend gering, die Excitonenbande<sup>[11]</sup> bleibt aber vollständig erhalten und fällt damit in den gleichen Spektralbereich wie die Absorption des einzelnen Chromophors. Interessanterweise ist die längstwellige Absorptionsbande im Verhältnis zu den anderen Absorptionsbanden der Perylenfarbstoffe sehr scharf. Die geringe Halbwertsbreite ist von Vorteil, um besonders brillante Farbtöne zu erzielen, so daß das neue Prinzip auch für praktische Anwendungen von Bedeutung sein kann.

Alle di- und trifluorophoren Farbstoffe fluoreszieren ausgesprochen stark: Für **5a**, **6a**, **6c** und **6e** werden Fluoreszenzquantenausbeuten von 98, 89, 97 bzw. 100 % gemessen.<sup>[12]</sup> Auch die Fluoreszenzbanden werden mit zunehmender Zahl verknüpfter Chromophore zu größeren Wellenlängen verschoben und weisen die von Perylenfarbstoffen bekannte typische Schwingungsstruktur auf. Die langwellig verschobene Fluoreszenz ist ebenfalls für praktische Anwendungen von Interesse.

Die Perylenfarbstoffe **1** neigen in hohen Konzentrationen zur Aggregation.<sup>[13]</sup> Diese Tendenz verstärkt sich beim Übergang zu den di- und trichromophoren Farbstoffen und ist bei den letzteren ausgeprägt; bei Konzentrationen kleiner als  $5 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> werden aber eindeutig die Spektren der nicht-aggregierten Verbindungen erhalten (siehe Abb. 1). Durch die Aggregation wird eine weitere bathochrome Verschiebung unter Pinkfärbung erzielt, die für J-Aggregate typisch ist. Für das Vorliegen von J-Aggregaten – und nicht von H-Aggregaten – spricht auch die ausgeprägte Fluoreszenz ( $\lambda_{\text{max}} = 630$  nm).<sup>[14]</sup> Wegen der großen Fluoreszenz-Wellenlängen sind diese Aggregate für technische Anwendungen interessant. Möchte man für Anwendungen in homogener Lösung die Aggregation ausschließen, so kann man die *N*-Alkylketten genügend lang machen (siehe hierzu die zunehmenden Fluoreszenzquantenausbeuten von **6a** nach **6e** infolge abnehmender Neigung zur Aggregation).

Das hier beschriebene Prinzip der Farbvertiefung über Excitonenwechselwirkungen läßt sich wahrscheinlich auf der Grundlage des vorgestellten Modells verallgemeinern, so daß es auch für die Steuerung der Absorption bei anderen Farbstoffen angewendet werden kann.<sup>[15]</sup>

### Experimentelles

**3a: 2a** (2.0 g, 3.5 mmol), Hydrazinhydrat (350 mg, 6.9 mmol) und Imidazol (7 g) wurden erhitzt (130 °C, 60 min) und anschließend mit 50 mL Ethanol/

2 N HCl (1/1) versetzt. Das ausgefallene Rohprodukt wurde mit Methanol/Wasser gewaschen, getrocknet (100 °C) und chromatographiert (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral), Chloroform/Ethanol, 20/1, dann Kieselgel, Chloroform/Ethanol, 20/1). Die Ausbeute betrug 830 mg (40 %). Schmp. 332–334 °C; *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/Ethanol, 10/1) = 0.80; *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/Ethanol, 20/1) = 0.61; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2956$  (m), 2927 (s), 2857 (m), 1699 (s), 1658 (s), 1595 (s), 1578 (m), 1404 (s), 1350 (s), 1255 (s), 805 (s), 739 (m) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.81$  (t, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>c</sub>, 16H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.88 (m<sub>c</sub>, 2H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.24 (m<sub>c</sub>, 2H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.16 (m<sub>c</sub>, 1H, NCH), 5.48 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 8.33 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 2H, Perylen), 8.41 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 2H, Perylen), 8.45 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 2H, Perylen), 8.57 (br. d, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 2H, Perylen); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.03$ , 22.58, 26.97, 29.23, 31.76, 32.38, 54.91, 122.07, 122.80, 123.26, 125.90, 126.21, 127.78, 129.32, 131.40, 133.74, 134.91, 159.83; UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 527 (80000), 491 (48600), 460 nm (17800); MS (70 eV): *m/z* (%): 588 (10), 587 (25) [*M*<sup>+</sup>], 407 (14), 406 (53), 405 (100), 376 (22); Elementaranalyse (C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 587.7): ber. C 75.61, H 6.35, N 7.15; gef. C 75.32, H 6.24, N 7.01.

**5a: 2a** (110 mg, 0.19 mmol), **3a** (100 mg, 0.17 mmol) und Imidazol (1 g) wurden unter Rühren erhitzt (140 °C, 60 min). Die Reaktionsmischung wurde wie bei der Herstellung von **3a** aufgearbeitet und chromatographisch gereinigt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral), Chloroform/1-Butanol, 40/1, dann Kieselgel, Chloroform/1-Butanol, 40/1). Die Ausbeute betrug 80 mg (39 %). *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/1-Butanol, 40/1) = 0.33; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2954$  (m), 2927 (s), 2856 (m), 1735 (w), 1717 (s), 1698 (s), 1660 (s), 1594 (s), 1579 (s), 1457 (m), 1430 (m), 1404 (s), 1354 (m), 1334 (s), 1252 (s), 1204 (m), 1174 (m), 810 (s), 800 (m), 741 cm<sup>-1</sup> (m); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.80$  (t, 12H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>c</sub>, 32H, 16 CH<sub>2</sub>), 1.90 (m<sub>c</sub>, 4H, 4  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.27 (m<sub>c</sub>, 4H, 4  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.18 (m<sub>c</sub>, 2H, 2 NCH), 8.22 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 4H, Perylen), 8.38 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 4H, Perylen), 8.45 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 4H, Perylen), 8.61 (br. s, 4H, Perylen); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 14.02$ , 22.58, 27.02, 29.21, 31.76, 32.36, 54.88, 122.21, 122.55, 123.56, 124.24 (br.), 125.82, 126.09, 129.03, 129.40, 131.01 (br.), 131.73 (br.), 132.10, 133.43, 135.15, 159.98, 163.21 (br.), 164.31 (br.); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 535 (241800), 496 (97700), 462 nm (29600); Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 540, 581 nm; Festkörperfluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 530, 637 nm; MS (70 eV): *m/z* (%): 1143 (0.8), 1142 (1.3) [*M*<sup>+</sup>], 962 (1.3), 961 (2.7), 960 (1.2), 780 (1.7), 779 (5.4), 778 (6.3), 572 (0.9), 392 (1.8), 391 (8), 390 (14), 373 (2), 345 (1), 182 (52); Elementaranalyse (C<sub>74</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, 1143.4): ber. C 77.73, H 6.17, N 4.90; gef. C 77.61, H 6.20, N 4.89.

**6a: 3a** (300 mg, 0.51 mol), **4** (100 mg, 0.26 mmol), Zinkacetatdihydrat (60 mg, 0.26 mmol) und Imidazol (2 g) wurden unter Rühren erhitzt (150 °C, 3.5 h) und anschließend wie unter **3a** aufgearbeitet. Bei der chromatographischen Reinigung (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral), Chloroform/Ethanol, 10/1, dann Kieselgel, Toluol/Eisessig, 15/1) wurden jeweils zunächst Nebenprodukte eluiert, danach wurde das Hauptprodukt mit Chloroform/1-Butanol (40/1) erhalten. Ausbeute 60 mg (15 %); *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>/1-Butanol, 40/1) = 0.34; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3065$  (w), 2952 (m), 2927 (m), 2856 (m), 1738 (w), 1716 (br. s), 1698 (br. s), 1660 (s), 1593 (s), 1580 (m), 1428 (m), 1403 (m), 1353 (m), 1329 (s), 1252 (m), 1202 (m), 1126 (m), 965 (m), 852 (m), 810 (s), 796 (m), 738 (m), 725 (m), 663 cm<sup>-1</sup> (m); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 90 °C):  $\delta = 0.87$  (t, 12H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.29 (m<sub>c</sub>, 32H, 16 CH<sub>2</sub>), 1.95 (m<sub>c</sub>, 4H, 4  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.27 (m<sub>c</sub>, 4H, 4  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.16 (m<sub>c</sub>, 2H, 2 NCH), 8.50 (m<sub>c</sub>, 12H, Perylen), 8.61 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 4H, Perylen), 8.66 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, 4H, Perylen), 8.78 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 4H, Perylen); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 538 (416900), 497 (135000), 463 nm (38500); Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 543, 583 nm; MS (FAB, 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* (%): 1532 (0.1), 1531 (0.1), 1530 (0.1) [*M*<sup>+</sup>], 1350 (0.6), 1349 (0.6), 1168 (0.4), 1167 (0.5), 1166 (0.2), 961 (0.4), 779 (3), 391 (24), 390 (14), 373 (18), 345 (14). Die Molekülmasse von **6a** wurde gelpermeationschromatographisch<sup>[5]</sup> bestätigt. Elementaranalyse: (C<sub>98</sub>H<sub>78</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>, 1531.7): ber. C 76.85, H 5.13, N 5.49; gef. C 75.91, H 5.04, N 5.67.

Eingegangen am 8. August 1997 [Z10789]

**Stichwörter:** Farbstoffe • Fluoreszenz • Perylene

[1] Übersicht: H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, 40, 477–500.

[2] P. Edman, L. B.-Å. Johansson, H. Langhals, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8504–8509.

[3] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta Part A* **1988**, 44, 1189–1193.

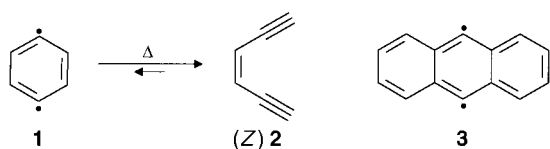
- [4] H. Kaiser, J. Lindner, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 529–535.  
 [5] H. Langhals, R. Kollefrath, J. Lindner, *Macromol. Rep.* **1995**, A32, 415–423.  
 [6] H. Langhals, J. Gold, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 654–659.  
 [7] H. Langhals, J. Gold, *Liebigs Ann.* **1997**, 1151–1153.  
 [8] A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 93–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 135–137.  
 [9] H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, 333, 733–748.  
 [10] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 716–718 [*Chem. Abstr.* **1981**, 95, R9816q].  
 [11] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1989**.  
 [12] Die Konzentrationen von **5a**, **6a**, **6c** und **6e** in  $\text{CHCl}_3$  betragen  $4.12 \times 10^{-7}$ ,  $2.33 \times 10^{-7}$ ,  $2.57 \times 10^{-7}$  bzw.  $2.66 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Die Quantenausbeuten  $\Phi$  sind bezogen auf die der Referenzverbindung **1a** ( $\Phi = 100\%$ ).  
 [13] W. E. Ford, *J. Photochem.* **1987**, 37, 189–204.  
 [14] T. Förster, *Naturwissenschaften* **1946**, 166–175.  
 [15] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim **1991**.

## 1,4-Didehydrobenzol\*\*

Ralph Marquardt, Andreas Balster, Wolfram Sander,\*  
 Elfi Kraka, Dieter Cremer\* und  
 J. George Radziszewski\*

Professor Günther Maier zum 66. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung der Endiin-Antibiotika haben 1,4-Didehydrobenzol **1** und seine Derivate großes Interesse auf sich gezogen.<sup>[1–3]</sup> **1** wird als reaktives Intermediat in sehr geringen stationären Konzentrationen bei der Umlagerung von (Z)-Hex-3-en-1,5-diin (Z)-**2**<sup>[4–6]</sup> gebildet und kann in der



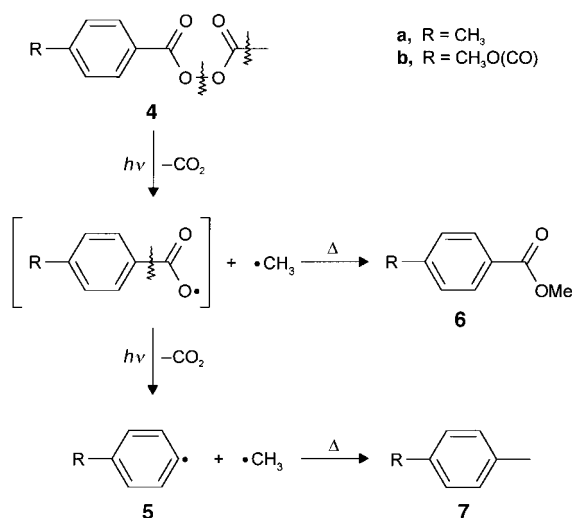
- [\*] Prof. Dr. W. Sander, Dr. R. Marquardt, A. Balster  
 Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität  
 D-44780 Bochum  
 Fax: (+49) 234-709-4353  
 E-mail: sander@neon.orch.ruhr-uni-bochum.de  
 Prof. Dr. D. Cremer, Prof. Dr. E. Kraka  
 Department of Theoretical Chemistry, University of Göteborg  
 Kemigården 3, S-41296 Göteborg (Schweden)  
 Fax: (+46) 31-77-22-933  
 E-mail: cremer@theoc.chalmers.se  
 Dr. J. G. Radziszewski  
 National Renewable Energy Laboratory (NREL, 1613)  
 1617 Cole Blvd., Golden, CO 80401 (USA)  
 Fax: (+1) 303-275-2905  
 E-mail: jradzisz@nrel.nrel.gov

- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Swedish Natural Science Research Council gefördert. Die Rechnungen wurden auf einem CRAY YMP/464- und einem CRAY C90-Rechner des National Superdatorcentrum (NSC), Linköping (Schweden), durchgeführt, dem wir für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen danken. J.G.R. dankt für die Unterstützung durch das NREZFIRST-Programm

Gasphase mit  $\text{O}_2$  oder NO abgefangen werden.<sup>[7]</sup> Aus kinetischen Daten dieser Abfangreaktionen bestimmten Roth et al. die Bildungsenthalpie von **1** zu  $138.0 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$  (das damit  $8.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  instabiler ist als (Z)-**2**) und die Energiebarriere zur Ringöffnung zu  $19.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[7]</sup>

Versuche, **1** aus para-substituierten Benzolverbindungen zu synthetisieren, sind Gegenstand mehrerer Publikationen.<sup>[8, 9]</sup> Bisher konnte allerdings nur 9,10-Didehydroanthracen **3** spektroskopisch bei tiefen Temperaturen charakterisiert werden.<sup>[10]</sup> Squires et al. erhielten thermochemische Daten für **1** aus Collision-induced-dissociation(CID)-Experimenten mit dem p-Chlorphenylanion in der Gasphase in einem Quadrupol-Massenspektrometer.<sup>[11, 12]</sup> Diese Daten ( $\Delta H_f^\circ = 137 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) stimmen exzellent überein mit den von Roth et al. angegebenen Werten sowie mit theoretischen Daten aus Ab-initio-Rechnungen auf dem CCSD(T)-<sup>[13, 14]</sup> und dem CASSCF/CASPT2-Niveau.<sup>[15]</sup> Theoretische und experimentelle Befunde deuten darauf hin, daß **1** in einem lokalen Minimum auf der Potentialhyperfläche liegt und daher bei tiefen Temperaturen isolierbar sein sollte. Hier berichten wir über die Matrixisolierung und die IR-spektroskopische Charakterisierung von 1,4-Didehydrobenzol **1**.

Peroxide vom Typ **4** wurden von Pacansky et al.<sup>[16, 17]</sup> zur Matrixisolierung von Radikalen eingesetzt und führten zur Synthese des Phenylradikals<sup>[18]</sup> und von 1,3-Didehydrobenzol.<sup>[19]</sup> Beim Bestrahlen zerfällt **4** in ein Arylradikal **5**,  $\text{CO}_2$  und in ein weiteres Radikal, bei dem es sich im Falle von Acylperoxiden um ein Methylradikal handelt (Schema 1).



Schema 1. Photolyse von **4a**, **b** in Argon bei 10 K.

Solange die Temperatur der Matrix tief genug gehalten wird, um die Diffusion kleiner Moleküle zu verhindern, sind die beiden radikalischen Fragmente durch zwei  $\text{CO}_2$ -Moleküle voneinander getrennt. Bei Temperaturerhöhung reagieren die Radikale schnell zu **6** und **7**.

Ausgehend von Diacetylterephthaloyldiperoxid **8** sollten nach dieser Methode 1,4-Didehydrobenzol **1**,  $\text{CO}_2$  und Methylradikale entstehen (Schema 2). Eine zunächst durchgeführte Vakuumblitzpyrolyse von **8** bei Temperaturen zwischen  $300$  und  $600^\circ\text{C}$  und Abfangen der Produkte in Argon