

Synthese von nichtsymmetrisch substituierten Perylen-Fluoreszenzfarbstoffen

Harald Kaiser, Jörg Lindner und Heinz Langhals*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 11. Juni 1990

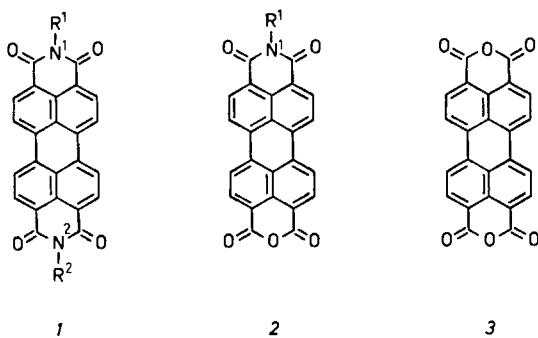
Key Words: Perylene dyes / Hydrocarbons, polycyclic / Fluorescent dyes / Fluorescent labelling / Fluorescent tracer

Synthesis of Nonsymmetrically Substituted Perylene Fluorescent Dyes

A general method for the preparation of perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimides **1** with two different substituents at the nitrogen atoms is described: The easily prepared symmetrical tetracarboxdiimides **1** ($R^1 = R^2$) are transformed into carbox-

diimide anhydrides **2** and condensed with primary amines to the corresponding tetracarboxdiimides **1** ($R^1 \neq R^2$). Applications as fluorescent tracers in biochemistry and polymer chemistry are discussed.

Die Perylen-3,4:9,10-tetracarboxdiimid-Farbstoffe **1** zeichnen sich durch ihre ungewöhnliche große Lichtechnik und chemische Beständigkeit aus und werden technisch als Pigmentfarbstoffe eingesetzt¹⁾. Die für Pigmente gewünschte Schwerlöslichkeit der Farbstoffe steht aber ihrer Anwendung in homogener Lösung im Wege, so daß auch ihre starke Fluoreszenz in Lösung erst spät erkannt wurde²⁾. Die hier störende Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln kann durch Einführen von mit *tert*-Butyl-Gruppen³⁾ substituierten Aryl-Resten (z.B. **1a**^{4,5)}) oder langkettigen sekundären Resten^{6,7)} beseitigt werden. Die Farbstoffe können dann als hoch lichtechte Laserfarbstoffe^{8–10)}, in Fluoreszenz-Solarkollektoren¹¹⁾, als Tracer in hochempfindlichen analytischen Nachweisverfahren^{12,13)} oder Fluoreszenz-Immuntests^{14,15)} eingesetzt werden.



	$R^1 = R^2$	R^1	R^2
a	2,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₃	g	Et
b	2-Me-5- <i>t</i> BuC ₆ H ₃	h	2,5-Me ₂ C ₆ H ₃
c	1-Hexylheptyl	i	H
d	1-Heptyloctyl	j	H
e	1-Nonyldecyl	k	HO[CH ₂] ₂
f	1-Decylundecyl	l	3-NCC ₆ H ₄
		m	H ₂ N[CH ₂] ₄
			2,5- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₃

Ergebnisse und Diskussion

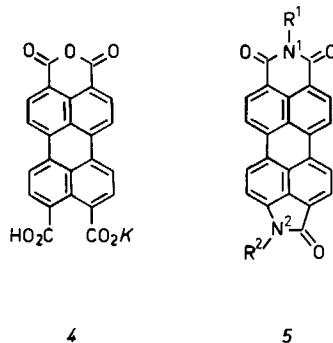
Wegen ihrer ungewöhnlich guten Eigenschaften als Fluoreszenzfarbstoffe wäre es von Interesse, die Perylen-Farbstoffe

allgemein als Tracer für biochemische, analytische und technische Zwecke (z.B. in der Polymerchemie) einzusetzen. Hierfür sollten sie eine reaktive Stelle besitzen, die es ermöglicht, sie mit beliebigen Substraten zu verknüpfen, und sie sollten außerdem Gruppen tragen, die ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln oder in Wasser erhöhen. Schlüssel-Substanzen hierfür sind die Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imide **2**, die dann mit beliebigen primären Aminen zu Perylen-Farbstoffen **1** ($R^1 \neq R^2$) kondensiert werden können. Für Verbindungen **2**, die bisher nicht allgemein zugänglich waren, wird nun ein allgemein brauchbares und einfaches Syntheseverfahren beschrieben.

Die Perylen-Farbstoffe werden üblicherweise durch Kondensation primärer Amine ($R^1\text{NH}_2 = R^2\text{NH}_2$) mit dem technisch gut zugänglichen Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**3**) dargestellt¹⁾. Als Solvens wird für die Synthese bevorzugt Chinolin oder geschmolzenes Imidazol unter Zusatz von Hilfsstoffen wie Zinkacetat verwendet (siehe auch Lit.^{4–6)}). Auf diesem Syntheseweg, der sehr hohe Ausbeuten an Farbstoffen liefert, sind aber präparativ nur symmetrisch substituierte Perylen-Farbstoffe **1** ($R^1 = R^2$), nicht aber die Schlüssel-Substanzen **2** zugänglich — ein Unterschub an Aminen führt fast ausschließlich zu einer Mischung aus dem entsprechenden Bisimid **1** ($R^1 = R^2$) und nicht umgesetztem Ausgangsmaterial **3**. Die Verwendung einer Mischung von zwei unterschiedlichen Aminen ergibt im allgemeinen nur ein schwer trennbares Gemisch, bei dem die unsymmetrisch substituierten Farbstoffe außerdem nur den kleineren Anteil ausmachen (vgl. auch Lit.^{16,17)}).

Von Tröster und Mitarb.^{18,19)} ist ein elegantes Verfahren zur Darstellung von **2** entwickelt worden. Hierbei wird die Schwerlöslichkeit des Kalium-Salzes **4** des Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-3,4-anhydrids ausgenutzt, das direkt aus **3** durch eine genaue Einstellung des pH-Werts hergestellt werden kann. Diese Synthese läßt sich durch Verwendung von Essigsäure noch weiter verbessern und vereinfachen (s. Exp. Teil). **4** wird mit primären Aminen zu **2** kondensiert. Diese Synthese gelingt sehr gut bei wasserlöslichen aliphatischen Aminen und ist bei flüssigen, reaktiven und nicht zu stark

hydrophoben aromatischen Aminen noch anwendbar. Sie versagt aber bei stark hydrophoben oder sterisch gehinderten Aminen, die wiederum für die Darstellung leichtlöslicher Perylen-Farbstoffe wichtig sind (z.B. **2a** oder **2c**).



Wird als Alternative **4** zunächst mit Ammoniak zu **2i** und dann mit dem betreffenden Amin zu **1** ($\text{R}^1 = \text{H}$) umgesetzt, so gelingt eine Verseifung der Gruppe mit $\text{R}^1 = \text{H}$ weder unter basischen noch unter stark sauren Reaktionsbedingungen, auch nicht in konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Natriumnitrit, so daß **2** auf diesem Wege nicht zugänglich ist. Mit den Farbstoffen **1** ($\text{R}^1 = \text{H}$) können aber unter basischen Bedingungen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen z.B. an aliphatischen Halogeniden durchgeführt werden, so daß auf diesem Wege Fluoreszenzmarkierungen an sterisch nicht gehinderten Halogeniden möglich sind (s. Exp. Teil).

Von Nagao und Misono²⁰⁻²³⁾ wird eine einseitige Verseifung der symmetrischen Bisimide **1** ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) zu den Monoimiden **2** mit konzentrierter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur beschrieben. Unter den Reaktionsbedingungen besteht bei aliphatischen Resten grundsätzlich die Gefahr von Eliminierungsreaktionen. Sind die Reste aromatisch, so versagt die Methode, denn sie werden eher sulfonierte, als daß ein Carbonsäureimid gespalten wird (z.B. bei 2,5-Di-*tert*-butylphenyl in *p*-Stellung zum Stickstoff-Atom).

Eine einseitige Verseifung von **1** ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) gelingt allerdings glatt unter stark basischen Bedingungen. Als Reaktionsmedium eignet sich hierfür KOH in *tert*-Butylalkohol. Wird die Reaktion mit einer hohen Konzentration an KOH durchgeführt (10 g KOH in 100 ml *tert*-Butylalkohol), so erfolgt eine stufenweise Verseifung des Bisimids bis zum Tetrakarboxylat des Bisanhydrids **3** (s. Exp. Teil, Methode I). Schwierig ist es lediglich, den richtigen Zeitpunkt für die partielle Verseifung zu ermitteln. Dies ist z.B. durch eine dünnenschichtchromatographische Reaktionskontrolle möglich. Verwendet man dagegen kleinere Konzentrationen an KOH (1 g KOH in 100 ml *tert*-Butylalkohol), so tritt ein blaues Nebenprodukt gerade zu dem Zeitpunkt auf, an dem die Konzentration an Monoverseifungsprodukt **2** optimal ist (Methode II). Die Reaktion kann dadurch sehr leicht optisch verfolgt werden und sollte dann abgebrochen werden, wenn sich die Reaktionslösung blauschwarz verfärbt. Die geringe Menge des dann entstandenen Nebenprodukts kann durch Herauslösen mit Eisessig entfernt werden. Eine weitere Reinigung von **2** erfolgt über das Dikalium-Salz, das durch Verseifung des Anhydrids durch wäßrige Kaliumcar-

bonat-Lösung entsteht. In konzentrierter Kaliumcarbonatlösung ist das Dikalium-Salz wegen des konzentrierten gleichionigen Zusatzes schwerlöslich. Es wird mit verd. Salzsäure wieder in das Anhydrid übergeführt. In diesem können Spuren von Kalium-Salzen schließlich über das entsprechende Triethylammonium-Salz entfernt werden – andere Triethylammonium-Salze sublimieren bei höheren Temperaturen aus dem Reaktionsprodukt. Bei allen Reinigungsoperationen müssen die Konzentrationen und Temperaturen so eingestellt werden, daß möglichst gut filtrierbare Niederschläge entstehen.

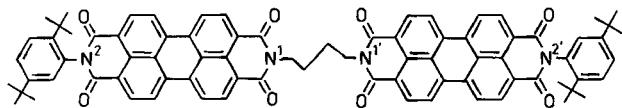
Mit der genannten Verseifungsmethode lassen sich (bevorzugt gut lösliche) Diimide **1** ($\text{R}^1 = \text{R}^2$) sowohl mit aliphatischen, als auch mit aromatischen Substituenten verseifen. Die Frage, welcher dieser beiden Typen von Farbstoffen leichter verseift werden kann, läßt sich durch die Umsetzung des Farbstoffes **1g** klären. Bei dieser Substanz wird ganz bevorzugt der aromatische Rest gegenüber dem aliphatischen Rest abgespalten (Vergleich mit einer authentischen Probe).

Bei einer Verseifungsreaktion mit geringen Konzentrationen KOH entsteht das erwähnte, sehr polare, blaue Nebenprodukt, das durch eine chromatographische Filtration mit Essigester durch Kieselgel abgetrennt werden kann (das blaue Material läßt sich schließlich mit Aceton eluieren). Dieses wandelt sich langsam, in Gegenwart von Säure sehr schnell, in eine rotviolette Substanz um. Die rotviolette Substanz läßt sich durch die Einwirkung von KOH/Methanol/DMSO-Mischung bei 60°C in 10 min in die blaue zurückwandeln²⁴⁾. Der Extinktionskoeffizient der blauen Substanz ist verhältnismäßig klein [für den blauen Farbstoff aus **1a** gilt in Aceton: $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 520 \text{ nm sh}, 604 (3.873), 675 \text{ sh}$; und aus **1g**: $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 628 \text{ nm (3.410)}$] im Vergleich zum Extinktionskoeffizienten des Perylen-Farbstoffs **1a** ($\lg \epsilon = 4.978^{5,25}$), und die Absorptionsbande ist ausgesprochen breit. Dies läßt auf einen Charge-Transfer-Übergang schließen. Der blaue Farbstoff könnte dann ein Salz sein, das durch den Angriff eines Nucleophils entstanden ist – die große Polarität der Substanz ist ebenfalls ein Indiz hierfür.

Die Ausbeute an der blauen bzw. rotvioletten Substanz läßt sich bis auf 79% steigern, wenn als Medium statt KOH/*tert*-Butylalkohol die Mischung KOH/Methanol/DMSO verwendet wird. Aufgrund ihrer spektroskopischen Daten wird der rotvioletten Substanz die Struktur des Lactams **5a** zugeordnet, womit eine neuen Farbstoff-Grundgerüst vorliegt. Unter den Reaktionsbedingungen wird ein Kohlenstoff-Atom des Ausgangsmaterials als CO_2 abgegeben, das nach Ansäuern der Reaktionslösung quantitativ bestimmt werden kann (87%, gravimetrisch). Wird bei der Ringverengungsreaktion **1g**, eingesetzt, so tritt die Reaktion zum Lactam bevorzugt an der Seite des aromatischen Substituenten ein. Dies entspricht auch der Bevorzugung des aromatisch substituierten Imids bei der Verseifung (s.o.). Dieser neuartige Typ von Ringverengungsreaktion ist zur Zeit nur bei Perylen-Farbstoffen bekannt. Die strukturverwandten Naphthalin-1,8-dicarboximide ergeben unter den genannten Reaktionsbedingungen ausschließlich Verseifungsreaktio-

nen. Es ist zu vermuten, daß die Ringverengungsreaktion Ähnlichkeit mit der Lossen-Umlagerung hat — über weitere mechanistische Arbeiten wird an anderer Stelle berichtet werden.

Die Imid-Anhydride **2** können unter den für die Perylen-Farbstoffe sonst üblichen Reaktionsbedingungen in die Farbstoffe **1** ($R^1 \neq R^2$) umgewandelt werden. Auf diesem Wege lassen sich auch erstmals bisfluorophore Perylen-Farbstoffe, wie z.B. **6** darstellen. Für praktische Anwendungen ist z.B. der Farbstoff **1m** von Interesse, der über die Amino-Gruppe mit biochemisch wichtigen Substraten verknüpft werden kann. Eine solche Verknüpfung ist auch direkt mit den Anhydrid-Imiden **2** möglich. Dies kann mit einer Vielzahl organischer oder anorganischer Polymerer erfolgen. Solche Verbindungen sind insbesondere die Basis für hochempfindliche Analysenverfahren^{12–15}. Wir beabsichtigen, die Substanzen z.B. als Fluoreszenzmarker in der Analytischen Chemie, der Biochemie und auch der Makromolekularen Chemie einzusetzen.



6

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt und der Firma BASF AG für eine Spende von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (**3**).

Experimenteller Teil

N'-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**2a**). — Methode I: 7.7 g (10 mmol) **1a**⁵ werden in 100 ml *tert*-Butylalkohol suspendiert und dann unter Röhren mit 10 g (150 mmol) 85 proz. festem KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 min unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten unter heftigem Rühren in 100 ml Eisessig gegossen. Es wird kurz erwärmt und anschließend mit 50 ml 2 N HCl versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, dreimal mit je 100 ml dest. Wasser gewaschen und bei 130°C im Trockenschränk getrocknet. Zur Reinigung über das Dikalium-Salz wird das Produkt mit 200 ml 10 proz. Kaliumcarbonat-Lösung 20 min unter Rückfluß erhitzt (geringe Löslichkeit der Substanz durch konzentrierten gleichionigen Zusatz). Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Produkt mit einer G-4-Glasfilternutsche abgesaugt und mit 10 proz. Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Der Filterkuchen wird anschließend mit heißem dest. Wasser behandelt, wobei das Dikalium-Salz in Lösung geht. Spuren des unlöslichen Diimids werden durch Filtration abgetrennt, und die Lösung wird mit 2 N HCl angesäuert. Das dunkelrote Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mehrfach mit dest. Wasser gewaschen, bei 130°C im Trockenschränk getrocknet und aus Toluol extraktiv⁵ umkristallisiert; Ausb. 0.6 g (10%).

Methode II: 4.0 g (5.2 mmol) **1a**⁵ werden in 100 ml *tert*-Butylalkohol suspendiert und dann unter Röhren mit 1.0 g (15 mmol) 85 proz. festem KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wird bis zum Einsetzen einer tiefblauen bis schwarzen Verfärbung unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten unter heftigem Rühren in ein Ge-

misch aus 100 ml Eisessig und 50 ml 2 N HCl gegossen. Es wird kurz erwärmt und nach dem Abkühlen abgesaugt, zweimal mit je 100 ml Methanol gewaschen und bei 130°C im Trockenschränk getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz mit 200 ml 10 proz. Kaliumcarbonat-Lösung 20 min unter Rückfluß erhitzt (geringe Löslichkeit der Substanz durch konzentrierten gleichionigen Zusatz). Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird das Produkt mit einer G-4-Glasfilternutsche abgesaugt und mit 10 proz. Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Anschließend wird noch zweimal mit 2 N HCl und dreimal mit dest. Wasser gewaschen. Das Produkt wird bei 130°C getrocknet, erneut in 100 ml dest. Wasser bei Siedetemperatur mit Triethylamin in Lösung gebracht (30 min) und dann filtriert. Das klare Filtrat wird mit 2 N HCl angesäuert und der Niederschlag filtriert, mit dest. Wasser mehrfach gewaschen, bei 130°C im Trockenschränk getrocknet und aus Toluol extraktiv⁵ umkristallisiert; Ausb. 1.0 g (18%). — R_f (CHCl₃) = 0.23. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964 cm⁻¹ (m), 1775 (s), 1733 (s), 1711 (s), 1668 (s), 1596 (s), 1580 (m), 1507 (w), 1406 (m), 1362 (s), 1324 (s), 1269 (w), 1249 (s), 1201 (w), 1180 (w), 1168 (w), 1153 (w), 1122 (w), 1023 (s), 810 (s), 650 (w), 500 (w). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 430 nm (3.424), 455 (4.190), 485 (4.667), 522 (4.889). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 528 nm, 570. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.32 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.00 (d, $J_{4',6'} = 2$ Hz, 1 Aromaten-H), 7.48 (dd, $J_{4',6'} = 2$ Hz, $J_{3',4'} = 8$ Hz, 1 Aromaten-H), 7.60 (d, $J_{3',4} = 8$ Hz, 1 Aromaten-H), 8.70 (m, 8H). — MS (70 eV): m/z (%) = 579 (7.6) [M⁺], 564 (19) [M⁺ - CH₃], 522 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃], 507 (11.4).

C₃₈H₂₉NO₅ (579.7) Ber. C 78.74 H 5.04 N 2.42
Gef. C 78.71 H 5.01 N 2.42

N'-(2-Methyl-5-*tert*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**2b**): 7.0 g (10 mmol) **1b**⁴ werden in 100 ml *tert*-Butylalkohol mit 100 g (150 mmol) 85 proz. festem KOH nach Methode I umgesetzt (30 min Reaktionszeit); Ausb. 2.3 g (42%) dunkelrotes Pulver. — R_f (CHCl₃) = 0.14. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055 cm⁻¹ (w), 2960 (m), 1772 (s), 1733 (s), 1711 (s), 1668 (s), 1619 (w), 1596 (s), 1579 (m), 1507 (m), 1405 (s), 1363 (s), 1325 (s), 1298 (w), 1278 (w), 1250 (w), 1202 (w), 1170 (w), 1154 (w), 1123 (m), 1024 (s), 855 (w), 810 (s), 739 (s), 652 (w). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 430 nm (3.794), 455 (4.280), 485 (4.711), 522 (4.919). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 528 nm, 570. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.2 (s, 3H, CH₃), 7.15 (s, 1 Aromaten-H), 7.35 (d, $J_{3',4'} = 9$ Hz, 1 Aromaten-H), 7.45 (d, $J_{3',4'} = 9$ Hz, 1 Aromaten-H), 8.71 (m, 8H). — MS (70 eV): m/z (%) = 579 (7.6) [M⁺], 564 (19) [M⁺ - CH₃], 522 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃], 507 (11.4).

C₃₅H₂₃NO₅ (537.6) Ber. C 78.20 H 4.31 N 2.61
Gef. C 78.22 H 4.28 N 2.84

N'-(1-Hexylheptyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (**2c**): 4.0 g (5.3 mmol) **1c**⁶ werden analog zu Methode II in 100 ml *tert*-Butylalkohol gelöst und dann unter Röhren mit 1.0 mg (1.5 mmol) 85 proz. KOH versetzt. Die Lösung wird 20 min zum Sieden erhitzt und dann nach Eiskühlung mit 50 ml Eisessig, gefolgt von 200 ml 2 N HCl sauer gestellt. Nach Stehenlassen (ca. 16 h) wird mit einer D-4-Glasfritte abgesaugt und mehrfach mit dest. Wasser gewaschen. Zweimal wird das Produkt mit 10 proz. Kaliumcarbonat-Lösung und dann mit 2 N HCl behandelt. Es wird in wässriger Triethylamin-Lösung gelöst und mit 2 N HCl gefällt. Nach den Umfällungen wird aus Ethanol extraktiv⁵ umkristallisiert; Ausb. 1.8 g (59%). — R_f (CHCl₃) = 0.52. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹ (m), 2927 (s), 2856 (m), 1771 (s), 1734 (s), 1700 (s), 1660 (s), 1620 (w), 1595 (s), 1510 (w), 1460 (w), 1406 (s), 1357 (m), 1320 (s), 1268 (w), 1249 (m), 1200 (w), 1175 (w), 1153 (w), 1142 (w), 1024 (m), 850 (w), 810 (s), 739 (s). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 430 nm (3.747), 456 (4.255), 485 (4.681), 522 (4.896). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 528 nm, 570. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (t, 6H, 2 CH₃),

1.25 (m, 16H, 8 CH₂), 1.88 (m, 2H, CH₂), 2.22 (m, 2H, CH₂), 5.18 (m, 1H, CH), 8.62 (m, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 163.7 (s, C=O), 159.7 (s, C=O), 136.2 (s, C-3), 133.4 (d, C-2), 133.4 (s, C-9), 131.7 (s, C-3a), 131.5 (d, C-8), 129.4 (s, C-1a), 126.6 (s, C-9a), 126.4 (s, C-1b), 124.4 (s, C-6b), 123.8 (d, C-1), 123.0 (d, C-7), 118.9 (s, 12b), 55.0 (d, C-1'), 32.4 (t, C-2'), 31.8 (t, C-3'), 29.2 (t, C-4'), 27.0 (t, C-5'), 22.6 (t, C-6'), 14.0 (q, C-7') (vgl. Lit.²⁵). — MS (70 eV): m/z 573 (40.3) [M⁺], 404 (4.3), 391 (100), 347 (8.8), 319 (7.7).

C₃₇H₅₃NO₅ (573.4) Ber. C 77.46 H 6.15 N 2.44
Gef. C 77.25 H 6.23 N 2.51

N'-(1-Heptyloctyl)-3,4,9,10-perylentetra carboxylic acid-3,4-anhydride-9,10-imid (**2d**): 4.05 g (5.0 mmol) **1d**²⁶ werden analog zu Methode II in 100 ml *tert*-Butylalkohol gelöst und dann unter Röhren mit 1.68 g (25 mmol) 85 proz. pulverisiertem KOH versetzt. Die Reaktionsmischung wird zum Sieden erhitzt und das Fortschreiten der Verseifung dünnenschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel/CHCl₃). Die Reaktion wird nach 12 min durch Zugabe von 120 ml Eisessig unter Eiskühlung abgebrochen (das Edukt ist dünnenschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar — R_f = 0.82, Kieselgel/CHCl₃). Nach Zugabe von 50 ml 2 N HCl wird mit einer D-4-Glasfilternutsche abgesaugt und der rotbraune Feststoff mit dest. Wasser neutral gewaschen. Zur Abtrennung von mitentstandenem **3** wird das Rohprodukt zweimal mit je 200 ml 10 proz. Kaliumcarbonat-Lösung kurz zum Sieden erhitzt und dann mit einer D-4-Glasfilternutsche abgesaugt. Das so erhaltene Rohprodukt wird 8 h bei 100°C getrocknet; Ausb. 1.68 g (52%). Das Rohprodukt wird weiter durch Säulenchromatographie (80 × 4 cm) an Kieselgel mit CHCl₃/Eisessig (10:1) als Laufmittel gereinigt. Spuren von Verunreinigungen können durch eine erneute Chromatographie mit CHCl₃/Triethanolamin (10:1) als Laufmittel entfernt werden. Der isolierte Farbstoff wird mit Eisessig versetzt, im Rotationsverdampfer eingeeignet, und mit Wasser gewaschen; Ausb. 1.44 g (48%), Schmp. 316°C. — R_f (CHCl₃) = 0.44; R_f [CHCl₃/Eisessig (10:1)] = 0.85. — IR (KBr): ν = 2972 cm⁻¹ (s), 2855 (m), 1771 (s), 1733 (m), 1701 (s), 1660 (w), 1618 (w), 1595 (s), 1579 (m), 1406 (m), 1357 (m), 1321 (s), 1247 (m), 1154 (w), 1142 (w), 1024, 810 (s), 739 (s). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 455 nm (4.239), 485 (4.665), 522 (4.847). — UV (CHCl₃): λ_{max} = 455 nm (4.239), 485 (4.665), 522 (4.847). Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 528 nm, 570. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8 (t, 6H), 1.25 (m, 20H), 1.85 (m, 2H), 2.22 (m, 2H), 5.15 (m, 1H), 8.60 (m, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 159.85, 136.33, 133.54, 133.46, 131.79, 131.24, 129.47, 126.74, 126.49, 123.87, 123.07, 118.99, 54.94, 32.35, 31.77, 29.47, 29.19, 26.96, 22.58, 14.02. — MS (70 eV): m/z (%) = 602 (14) [M⁺], 601 (34), 404 (4), 391 (100), 347 (16), 319 (13).

C₃₉H₅₃NO₅ (601.7) Ber. C 77.84 H 6.53 N 2.23
Gef. C 78.04 H 6.64 N 2.54

N'-(1-Nonyldecyl)-3,4,9,10-perylentetra carboxylic acid-3,4-anhydride-9,10-imid (**2e**): 923 mg (1.00 mmol) **1e**²⁸ werden analog zu Methode II in 50 ml *tert*-Butylalkohol unter Erwärmung gelöst und dann unter Röhren mit 225 mg (3.41 mmol) 85 proz. KOH versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und der Verlauf der Verseifung dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nach 13 min kann im Reaktionsgemisch kein Edukt mehr nachgewiesen werden, und die Reaktion wird durch Eiskühlung und Zugabe von 50 ml Eisessig abgebrochen. Es wird mit 25 ml 2 N HCl versetzt, der rotbraune Niederschlag mit einer D-4-Glasfritte abgesaugt, mit dest. Wasser gewaschen und bei 100°C 8 h getrocknet; Ausb. 0.62 g (Rohprodukt). Die weitere Reinigung erfolgt analog zu **2d**; Ausb. 330 mg (50%), Schmp. 308°C. — R_f (CHCl₃) = 0.77; R_f [CHCl₃/Eisessig (10:1)] = 0.85. — IR (KBr): ν = 2925 cm⁻¹ (s), 2854 (m), 1771 (s), 1733 (s), 1701 (s), 1660 (s), 1617 (w), 1595 (s), 1578 (m), 1406 (s), 1356 (m), 1321 (s), 1267 (w), 1250 (m), 1141 (w), 1124 (m), 1015 (m), 809

(s), 737 (s). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 455 nm (4.316), 486 (4.689), 522 (4.892). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8 (t, 6H, 2 CH₃), 1.25 (m, 28H, 14 CH₂), 1.85 (m, 2H, CH₂), 2.22 (m, 2H, CH₂), 5.15 (m, 1H, CH), 8.62 (m, 8H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 159.87, 154.91, 136.35, 133.57, 133.49, 131.82, 129.48, 126.76, 126.51, 123.87, 123.08, 119.0, 54.93, 32.33, 31.83, 29.50, 29.23, 26.94, 22.61, 14.04. — MS (70 eV): m/z (%) = 657 (19) [M⁺], 404 (2), 391 (66), 347 (12), 319 (9). C₄₃H₄₇NO₅ (657.9) Ber. C 78.50 H 7.20 N 2.13
Gef. C 78.53 H 7.14 N 2.24

N'-(1-Decylundecyl)-3,4,9,10-perylentetra carboxylic acid-3,4-anhydride-9,10-imid (**2f**): 4.98 g (5.00 mmol) **1f**²⁸ werden in 100 ml *tert*-Butylalkohol gelöst und dann unter Röhren mit 1.12 g (17.0 mmol) 85 proz. KOH versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und der Verlauf der Verseifung dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nach 12 min wird die Reaktion durch Eiskühlung und Zugabe von 150 ml Eisessig abgebrochen. Die weitere Reinigung erfolgt analog zu **2d**; Ausb. 1.95 g (57%), Schmp. 302°C. — R_f (CHCl₃) = 0.80; R_f [CHCl₃/Eisessig (10:1)] = 0.85. — IR (KBr): ν = 2924 cm⁻¹ (s), 2853 (m), 1772 (s), 1734 (m), 1701 (s), 1660 (s), 1616 (w), 1594 (s), 1577 (m), 1456 (m), 1406 (s), 1356 (m), 1319 (s), 1265 (m), 1248 (m), 1140 (w), 1124 (m), 1015 (m), 809 (s), 736 (s). — UV (CHCl₃): λ (lg ε) = 455 nm (4.266), 486 (4.680), 522 (4.890). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8 (t, 6H, 2 CH₃), 1.25 (m, 32H, 16 CH₂, 1.85 (m, 2H, CH₂), 2.22 (m, 2H, CH₂), 5.15 (m, 1H, CH), 8.60 (m, 8H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 159.82, 136.30, 133.50, 133.44, 131.77, 129.46, 123.05, 118.97, 54.94, 32.34, 31.85, 29.55, 29.54, 29.51, 29.27, 26.95, 22.63, 14.04. — MS (70 eV): m/z (%) = 686 (13) [M⁺], 685 (48), 404 (4), 391 (100), 347 (10), 319 (6).

C₄₅H₅₁NO₅ (685.9) Ber. C 78.80 H 7.49 N 2.04
Gef. C 78.76 H 7.46 N 2.18

N',*N*²-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3-amino-4,9,10-perylentricarboxylic acid-3,4-lactam-9,10-imid (**5a**): 3.0 g (3.90 mmol) **1a**⁵ werden mit 7.0 g (106 mmol) 85 proz. KOH in einer Mischung aus 60 ml Methanol und 40 ml DMSO 3 h unter Röhren auf 80°C erhitzt. Die Mischung wird danach in 300 ml Wasser gegossen und mit konz. HCl auf pH = 3 angesäuert. Nach dem Erkalten auf Raumtemp. wird das Reaktionsprodukt mit einer G-4-Glasfilternutsche abgesaugt und mehrfach mit dest. Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist. Schließlich wird bei 120°C im Trockenschrank getrocknet; Ausb. 2.3 g (79%) tiefvioletter Farbstoff. — R_f (CHCl₃) = 0.89. — IR (KBr): ν = 3065 cm⁻¹ (w), 2962 (m), 2869 (w), 1721 (s), 1705 (s), 1668 (s), 1627 (w), 1584 (s), 1492 (s), 1461 (m), 1402 (m), 1357 (s), 1321 (w), 1286 (w), 1247 (m), 1201 (w), 1169 (w), 1148 (w), 1070 (w), 965 (w), 820 (m), 807 (w), 748 (w), 647 (w). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 328 nm (3.900), 362 (3.900), 389 (4.002), 403 (4.041), 540 (4.521). — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 640 nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 [m, 36H, 4 C(CH₃)₃], 6.73 (d, 1H), 7.05 (d, J_{4',6'} = 2 Hz, 1H), 7.15 (d, J_{4',6'} = 2 Hz, 1H), 7.50 (2 dd, J_{3',4'} = 8 Hz, J_{4',6'} = 2 Hz, 2H), 7.61 (2 dd, J_{3',4'} = 8 Hz, J_{4',6'} = 2 Hz, 2H), 8.30 (m, 2H), 8.40 (d, 1H), 8.65 (m, 4H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168.3 (s, C=O), 164.7 (s, C=O), 150.8 (s, C-5'), 150.0 (s, C-5'), 146.5 (s, C-1'), 143.8 (s, C-2'), 143.6 (s, C-2'), 136.5 (s), 135.2 (s), 134.2 (s), 132.9 (s), 132.3 (s), 132.0 (d), 131.6 (d), 130.6 (s), 128.7 (d), 128.2 (d), 127.8 (s), 126.9 (s), 126.8 (d), 126.5 (s), 126.2 (d), 125.2 (s), 124.6 (s), 124.2 (d), 124.1 (s), 123.6 (s), 122.2 (d), 121.6 (s), 120.3 (d), 35.6 [s, C(CH₃)₃], 35.4 [s, C(CH₃)₃], 34.3 [s, C(CH₃)₃], 34.3 [s, C(CH₃)₃], 31.8 [q, C(CH₃)₃], 31.8 [q, C(CH₃)₃], 31.2 [q, 2 C(CH₃)₃]. — MS (70 eV): m/z (%) = 738 (59.8) [M⁺], 681 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃].

C₅₁H₅₀N₂O₃ (739.0) Ber. C 82.89 H 6.84 N 3.79
Gef. C 82.82 H 6.84 N 3.86

N'-*(2,5-Di-tert-butylphenyl)-N'*-ethyl-3-amino-4,9,10-perylentri carboxylic acid-3,4-lactam-9,10-imid (**5g**): 3.0 g (4.9 mmol) **1g** werden

Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe

analog zu **5a** umgesetzt und aufgearbeitet; Ausb. 2.0 g (68%) tief-violetter Farbstoff. — R_f (CHCl_3) = 0.78. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm^{-1} (w), 2965 (m), 1721 (s), 1694 (s), 1656 (s), 1626 (m), 1585 (s), 1492 (s), 1460 (m), 1403 (m), 1385 (m), 1371 (m), 1251 (m), 1160 (w), 1120 (w), 1072 (m), 950 (w), 848 (w), 820 (w), 806 (m), 752 (w), 741 (m), 650 (w), 583 (w), 522 (w). — UV (CHCl_3): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 328 nm (3.776), 362 (3.802), 389 (3.912), 403 (3.955), 540 (4.443). — Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{\max} = 630 nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.29 [s, 9H, C(CH_3)₃], 1.33 [t, 3H, CH₃], 1.35 [s, 9H, C(CH_3)₃], 4.15 [q, 2H, CH₂], 6.65 [d, 1H], 7.30 [d, $J_{4',6'} = 2$ Hz, 1H], 7.51 [dd, $J_{3',4'} = 8$ Hz, $J_{4',6'} = 2$ Hz, 1H], 7.62 [d, $J_{3',4'} = 8$ Hz, 1H], 8.07 [m, 2H], 8.15 [t, 2H], 8.30 [m, 3H]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 168.2 (s, C=O), 163.2 (s, C=O), 150.9 (s, C-5'), 146.4 (s, C-2'), 143.5 (d, C-3'), 135.8 (s), 134.5 (s), 133.9 (s), 132.2 (s), 132.2 (d), 130.8 (d), 129.7 (s), 128.6 (d), 128.4 (d), 126.8 (d), 126.4 (s), 126.1 (s), 126.0 (d), 124.9 (d), 124.2 (s), 123.9 (d), 123.8 (s), 123.0 (s), 121.9 (d), 121.0 (s), 120.0 (d), 108.3 (d, C-11), 35.6 (t, CH₂), 35.4 [s, C(CH_3)₃], 34.4 [s, C(CH_3)₃], 31.8 [q, C(CH_3)₃], 31.3 [q, C(CH_3)₃], 13.4 (q, CH₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 578 (100) [M^+], 549 (21) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3$], 521 (22) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 281.5 (28).

$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$ (578.7) Ber. C 80.94 H 5.92 N 4.84
Gef. C 80.67 H 6.02 N 4.66

Kalium-Salz 4 von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid: 10.0 g (25.5 mmol) **3** und 40.0 g (0.61 mol) 85proz. Kaliumhydroxid werden in 1 l dest. Wasser unter leichtem Erwärmten und Umschwenken gelöst (1–2 h). Die dunkelrote, tannengrün fluoreszierende Lösung wird durch eine Glasfilternutsche der Porosität 4 filtriert, dann stark unter Rückfluß erhitzt und durch den Rückflußkühler so mit Eisessig (vgl. Lit.²⁷⁾) versetzt, daß dieser durch den Rücklauf verdünnt wird. Das Zutropfen beginnt mit ca. 1 Tropfen pro Sekunde und wird nach Braunschwarzfärbung der Mischung auf 1 Tropfen in 3–5 s reduziert und so lange fortgesetzt, bis die Lösung einen pH-Wert von 5 erreicht. Das Fortschreiten und die Vervollständigung der Reaktion wird durch eine Tüpfelprobe auf Filterpapier überprüft. Der braunschwarze Niederschlag bleibt an der Tüpfelstelle und die sich ausbreitende wäßrige Phase darf nur noch schwach fluoreszieren. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 15 min unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wird dann abgesaugt, dreimal mit dest. Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird dann zweimal mit je 1 l dest. Wasser 15 min zum Sieden erhitzt und abgesaugt. Er wird schließlich zweimal mit Methanol gewaschen und 8 h im Trockenschränke bei 120°C getrocknet; Ausb. 10.9 g (95%) (Lit.¹⁹⁾ 98%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{KO}_7$ (448.4) Ber. C 64.28 H 2.02
Gef. C 64.35 H 2.15

***N'*-(2,5-Dimethylphenyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid²⁸⁾ (2h):** 3.9 g (10.0 mmol) **3** werden in einer Mischung aus 5 ml Triethylamin und 100 ml Wasser bei 90°C gelöst. Nach Zugabe von 1.2 g (9.90 mmol) 2,5-Dimethylanilin wird mit Eisessig ein pH-Wert zwischen 6.3 und 6.6 eingestellt. Es wird 6 h bei Raumtemp. gerührt und dabei der angegebene pH-Bereich durch Zutropfen von weiterem Eisessig aufrechterhalten. Insgesamt werden 30 ml Eisessig verbraucht. Nach Beendigung der Umsetzung werden nochmals 20 ml Eisessig zugegeben. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit 2 proz. HCl und dann mit Wasser säurefrei gewaschen. Zur Abtrennung von nicht umgesetztem **3** und mitentstandenem Diimid wird wie folgt verfahren: der feuchte Filzkuchen wird in 150 ml 5proz. wäßriger KOH bei 90–95°C 2 h gerührt, nach dem Erkalten auf 20–25°C abgesaugt und mit 5proz. wäßriger KOH bis zum farblosen Filtratablauf gewaschen. Der Filzkuchen wird anschließend mit heißem Wasser behandelt, wobei das Dikalium-Salz der 3,4-Dicarbonsäure von **2** mit tief rotvioletter Farbe in Lösung geht. Das unlösliche Diimid wird durch Filtration

abgetrennt und das Anhydrid-Imid durch Ansäuern ausgefällt, abgesaugt und getrocknet; Ausb. 1.7 g (33%). — R_f (CHCl_3) = 0.30. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3048 cm^{-1} (w), 2925 (w), 1773 (s), 1735 (s), 1706 (s), 1664 (s), 1620 (w), 1594 (s), 1579 (m), 1507 (m), 1405 (s), 1366 (s), 1324 (s), 1296 (w), 1276 (w), 1247 (s), 1185 (w), 1154 (w), 1125 (w), 1026 (s), 860 (w), 809 (s), 798 (w), 770 (w), 736 (w), 650 (w). — UV (CHCl_3): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 428 nm, 455, 485, 520. — Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{\max} = 542 nm, 570. — MS (70 eV): m/z (%) = 495 (32) [M^+], 480 (19) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 479 (48), 478 (100) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 463 (2), 450 (1).

$\text{C}_{32}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ (495.5) Ber. C 77.65 H 3.45 N 2.82
Gef. C 77.27 H 3.41 N 2.56

3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4-anhydrid-9,10-imid (2i): 5.61 g (12.5 mmol) **4** werden unter Rühren in 70 ml einer auf 0–5°C gekühlte 3proz. Ammoniak-Lösung eingetragen (vgl. Lit.¹⁹⁾) und anschließend 2 h bei 90°C gerührt. Danach werden 16 g 25proz. Kaliumcarbonat-Lösung zugetropft. Es wird noch 1 h bei 90°C gerührt und nach dem Abkühlen auf Raumtemp. abgesaugt und mit 2proz. Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Der Rückstand wird in 325 g 10proz. KOH bei 95°C gelöst und durch Filtration durch eine Glasfilternutsche der Porosität 4 von Resten an Bisimid befreit. Durch Ansäuern mit 2 n HCl und Abfiltrieren wird das Anhydrid-Imid als braunrotes Pulver erhalten. Es wird zur weiteren Reinigung in einer Mischung aus 100 ml dest. Wasser und 10 ml Triethylamin gelöst (20 min Rückflußerhitzen), filtriert und durch Ansäuern mit 2 n HCl gefällt. Es wird mit einer D-4-Glasfilternutsche abgesaugt, mehrfach mit dest. Wasser gewaschen und 24 h bei 130°C im Trockenschränke getrocknet (zur Hochreinigung kann noch im Vakuum bei 0.001 Torr und 360°C sublimiert werden); Ausb. 3.80 g (78%). — R_f (DMF) = 0.21. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 cm^{-1} (m), 1779 (s), 1758 (s), 1731 (s), 1696 (s), 1618 (w), 1594 (s), 1507 (w), 1427 (w), 1403 (m), 1371 (m), 1319 (s), 1271 (s), 1230 (w), 1180 (w), 1153 (w), 1143 (w), 1035 (w), 1023 (m), 860 (w), 810 (m), 736 (m), 655 (m), 454 (m). — UV (CHCl_3): λ_{\max} = 455 nm, 483, 517. — Fluoreszenz (DMF): λ_{\max} = 535 nm, 578. — MS (70 eV): m/z (%) = 391 (100) [M^+], 363 (13) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 347 (11) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2$], 319 (15), 275 (5), 248 (9).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ (391.3) Ber. C 73.66 H 2.32 N 3.58
Gef. C 73.58 H 2.61 N 3.61

N¹,N²-Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4:9,10-perylentetracarboxydiimid (1a): Die Darstellung und Reinigung erfolgt analog zu Lit.⁵⁾. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 164.4 (s, C=O), 150.2 (s, C-5'), 143.8 (s, C-3'), 135.0 (s, C-3), 132.6 (s, C-1'), 131.8 (d, C-2), 129.9 (s, C-3a), 128.8 (d, C-3'), 127.7 (d, C-4'), 126.8 (s, C-1a), 126.3 (d, C-6'), 123.8 (s, C-1b), 123.3 (d, C-1).

N²-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-3,4:9,10-perylentetracarboxydiimid (1j): — 1.00 g (1.70 mmol) **2i** werden mit 2.05 g (10.0 mmol) 2,5-Di-tert-butylanilin, 330 mg $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ und 5 ml Chinolin 2 h auf 220°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Mischung in 60proz. Ethanol suspendiert und 2 h bei Raumtemp. stehengelassen. Der Feststoff wird mit einem D-4-Glasfilteriegel abgesaugt, mit 96proz. Ethanol gewaschen und bei 120°C im Trockenschränke getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt mit Wasser/Triethylamin (10:1) unter Rückfluß erhitzt, wobei Spuren des Ausgangsmaterials in Lösung gehen. Das Produkt wird abgesaugt, bei 120°C im Trockenschränke getrocknet und aus Toluol extraktiv⁵⁾ umkristallisiert; Ausb. 1.30 g (88%). — R_f (DMF) = 0.22. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3067 cm^{-1} (w), 2964 (m), 1706 (s), 1668 (s), 1594 (s), 1588 (m), 1507 (w), 1437 (w), 1407 (m), 1357 (s), 1347 (s), 1269 (m), 1248 (w), 811 (m), 656 (w), 501 (w). — UV (CHCl_3): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 430 nm (3.757), 457 (4.289), 488 (4.721), 525 (4.945). — Fluoreszenz (CHC13): λ_{\max} = 535 nm, 574. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.29 [s, 9H, C(CH_3)₃], 1.35

[s, 9H, C(CH₃)₃], 7.05 (d, *J*_{4',6'} = 2 Hz, 1H), 7.42 (dd, *J*_{3',4'} = 8 Hz, *J*_{4',6'} = 2 Hz, 1H), 7.55 (d, *J*_{3',4'} = 8 Hz, 1H), 8.76 (m, 8H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 578 (2) [M⁺], 563 (4) [M⁺ - CH₃], 521 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃], 507 (4).

C₃₈H₃₀N₂O₄ (578.7) Ber. C 78.87 H 5.23 N 4.84
Gef. C 78.64 H 5.30 N 4.88

*N*²-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-*N*¹-ethyl-3,4:9,10-perylentetraacarboxidiimid (**1g**): 2.90 g (4.80 mmol) **1j** werden mit 11.0 g (101 mmol) Ethylbromid und 9.00 g (65.1 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 100 ml wasserfreiem DMF 16 h gerührt und anschließend 2 h auf 80°C erhitzt. Das Gemisch wird in 400 ml dest. Wasser gegossen, mit 2 N HCl angesäuert und 30 min gerührt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, dreimal mit dest. Wasser gewaschen, bei 120°C im Trockenschrank getrocknet, extraktiv⁵⁾ aus Toluol umkristallisiert und im Vakuum bei 80°C und 0.001 Torr 4 h getrocknet; Ausb. 1.20 g (40%). — R_f (CHCl₃) = 0.10. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065 cm⁻¹ (w), 2964 (m), 1700 (s), 1663 (s), 1616 (w), 1502 (w), 1458 (w), 1439 (w), 1404 (m), 1361 (s), 1342 (s), 1255 (m), 1202 (w), 1179 (w), 1152 (w), 1124 (w), 1050 (w), 962 (w), 911 (m), 748 (w), 650 (w), 498 (w), 431 (w). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 430 nm (3.877), 458 (4.335), 488 (4.761), 524 (4.984). — Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 537 \text{ nm}, 577$. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.35 [t, *J* = 8 Hz, 3H, CH₃], 1.38 [s, 9H, C(CH₃)₃], 4.24 (q, *J* = 8 Hz, 2H, CH₂), 7.05 (d, *J*_{4',6'} = 2 Hz, 1H), 7.43 (dd, *J*_{3',4'} = 8 Hz, *J*_{4',6'} = 8 Hz, 1H), 7.54 (d, *J*_{3',4'} = 8 Hz, 1H), 8.76 (m, 8H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 606 (0.3) [M⁺], 591 (1.4) [M⁺ - CH₃], 577 (0.3) [M⁺ - C₂H₅], 562 (0.8) [M⁺ - CO₂], 549 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃], 535 (8.8).

C₄₀H₃₄N₂O₄ (606.7) Ber. C 79.19 H 5.65 N 4.62
Gef. C 79.08 H 5.64 N 4.45

*N*²-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-*N*¹-(2-hydroxyethyl)-3,4:9,10-perylentetraacarboxdiimid (**1k**): 2.00 g (3.40 mmol) **1j** werden mit 14.0 g (112 mmol) Ethylenbromhydrin und 13.0 g (94.0 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 100 ml wasserfreiem DMF 24 h bei 100°C gerührt (Rückflußkühler). Das Gemisch wird nach dem Erkalten in 50 ml dest. Wasser gegossen, unter Rühren mit 2 N HCl angesäuert und noch 30 min gerührt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, dreimal mit dest. Wasser gewaschen, bei 120°C im Trockenschrank getrocknet; Ausb. 0.50 g (24%). — R_f (Dioxan) = 0.87. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3150 cm⁻¹ (m), 2964 (m), 1699 (s), 1664 (s), 1616 (w), 1595 (s), 1579 (m), 1507 (w), 1437 (w), 1404 (m), 1358 (s), 1345 (s), 1252 (m), 1172 (w), 825 (w), 811 (m), 748 (w), 651 (w), 501 (w), 431 (w). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 430 nm (3.587), 457 (4.240), 488 (4.694), 525 (4.927). — Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}, 578$. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.35 [s, 9H, C(CH₃)₃], 4.05 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 4.52 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 7.07 (d, *J*_{4',6'} = 2 Hz, 1H), 7.48 (dd, *J*_{3',4'} = 8 Hz, *J*_{4',6'} = 2 Hz, 1H), 7.58 (d, *J*_{3',4'} = 8 Hz, 1), 8.67 (m, 8H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 578 (1.8) [M⁺], 563 (4.2) [M⁺ - CH₃], 521 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃], 507 (3.6).

C₄₀H₃₄N₂O₅ (622.7) Ber. C 77.15 H 5.50 N 4.50
Gef. C 77.05 H 5.48 N 4.21

*N*¹-(3-Cyanphenyl)-*N*²-(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4:9,10-perylentetraacarboxdiimid (**1l**): 3.5 g (6.0 mmol) **1j** werden mit 1.4 g (12 mmol) 3-Aminobenzonitril, 330 mg Zn(OAc)₂ und 5 ml Chinolin 3 h unter Stickstoff auf 220°C erhitzt. Das Gemisch wird nach dem Erkalten mit 60 proz. Ethanol suspendiert und 16 h bei Raumtemp. stehengelassen. Der ausgesallene Feststoff wird mit einer D-4-Glasfilternutsche abgesaugt, mit 96 proz. Ethanol gewaschen, zweimal mit 10 proz. Kaliumcarbonat-Lösung zum Sieden erhitzt und dann mit dest. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 130°C im Trockenschrank wird aus Ethanol extraktiv⁵⁾ umkristallisiert; Ausb.

2.6 g (63%). — R_f (CHCl₃) = 0.46. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹ (w), 2965 (w), 2195 (w), 1707 (s), 1669 (s), 1653 (w), 1636 (w), 1594 (s), 1579 (m), 1520 (w), 1480 (w), 1432 (w), 1404 (m), 1356 (s), 1347 (s), 1255 (m), 1200 (w), 1175 (w), 1148 (w), 1125 (w), 975 (w), 811 (m), 800 (w), 750 (w), 650 (w), 501 (w). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 430 nm (3.881), 458 (4.358), 490 (4.756), 525 (4.975). — Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}, 577$. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.35 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.06 (d, *J*_{4',6'} = 2 Hz, 1H), 7.48 (dd, *J*_{3',4'} = 8 Hz, *J*_{4',6'} = 2 Hz, 1H), 7.61 (d, *J*_{3',4'} = 8 Hz, 1), 7.66 (d, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.71 (r, *J* = 7 Hz, 1), 7.81 (s, 1H), 8.75 (m, 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 164.2 (s, C=O), 163.2 (s, C=O), 155.8, 151.2, 150.2, 143.7, 135.9, 135.5, 134.6, 133.6, 132.7, 132.5, 132.1, 131.8, 130.2, 129.8, 128.8, 127.8, 126.8, 126.4, 124.1, 123.6, 123.2, 122.9, 117.8, 113.8, 112.3, 111.8, 111.3, 35.6 [s, C(CH₃)₃], 34.3 [s, C(CH₃)₃], 31.8 [q, C(CH₃)₃], 31.2 [q, C(CH₃)₃]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 679 (2.4) [M⁺], 622 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃], 592 (3.65). C₄₅H₃₃N₃O₄ (679.8) Ber. C 79.51 H 5.92 N 6.18
Gef. C 79.40 H 4.80 N 6.10

*N*¹-(4-Aminobutyl)-*N*²-(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4:9,10-perylentetraacarboxdiimid (**1m**): 1.0 g (1.70 mmol) **1j** werden mit 30 ml (300 mmol) 1,4-Diaminobutan und 60 ml Benzol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann werden 90 ml CHCl₃ zugegeben, und es wird mehrfach mit dest. Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittelgemisch wird abdestilliert und der Rückstand über Phosphorpentoxid getrocknet; Ausb. 1.0 g (89%). — R_f [HCO₂H/Aceton/CHCl₃ (1:1:4)] = 0.78. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3048 cm⁻¹ (w), 2960 (m), 2868 (w), 1696 (s), 1653 (s), 1594 (s), 1577 (m), 1559 (w), 1506 (w), 1482 (w), 1457 (w), 1437 (w), 1403 (m), 1356 (s), 1345 (s), 1254 (m), 1203 (w), 1177 (w), 1165 (w), 815 (w), 811 (s), 795 (w), 749 (m), 735 (w), 651 (w). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 435 nm (3.802), 458 (4.211), 490 (4.602), 528 (4.807). — Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}, 573$. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (s, 2H, NH₂), 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.35 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.63 (quint, 4H, [CH₂]₂), 2.82 (t, 2H, CH₂), 4.23 (t, 2H, CH₂), 7.12 (d, *J*_{4',6'} = 2 Hz, 1H), 7.52 (dd, *J*_{3',4'} = 8 Hz, *J*_{4',6'} = 2 Hz, 1H), 7.61 (d, *J*_{3',4'} = 8 Hz, 1H), 8.66 (m, 8H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 649 (9.6) [M⁺], 631 (17.4) [M⁺ - H₂O], 592 (51) [M⁺ - C(CH₃)₃], 574 (100), 521 (29.7).

*N*²,*N*²-Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-*N*¹,*N*¹-(1,4-butandiyi)bis-3,4:9,10-perylentetraacarboxdiimid (**6**): Zu einer Lösung von 1.0 g (1.7 mmol) **2h** in 60 ml Benzol werden 3.0 ml (30 mmol) 1,4-Diaminobutan gegeben. Es wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet; Ausb. 1.0 g (98%). — R_f [HCO₂H/Aceton/CHCl₃ (1:1:4)] = 0.81. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065 cm⁻¹ (w), 2994 (m), 2875 (w), 1698 (s), 1662 (s), 1594 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1457 (w), 1437 (m), 1404 (s), 1385 (s), 1356 (s), 1348 (s), 1252 (m), 1203 (w), 1179 (w), 1166 (w), 1125 (w), 970 (w), 811 (s), 749 (m), 734 (w), 650 (w). — UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 435 nm (3.999), 460 (4.525), 490 (4.953), 528 (5.132). — Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}, 575$. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 [C(CH₃)₃], 1.63, 4.23, 7.12, 7.52, 7.61, 8.66. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 1211 (0.3) [M⁺ + 1], 1210 (0.1) [M⁺], 1153.34 (100) [M⁺ - C(CH₃)₃], 578.24 (13.8), 577.28 (34.2), 521.17 (7.3).

C₈₀H₆₆N₄O₈ (1211.4) Ber. C 79.32 H 5.49 N 4.62
Gef. C 78.93 H 5.63 N 4.71

N-(2,5-Di-tert-butylphenyl)-1,8-naphthalin-dicarboximid: 2.0 g (6.20 mmol) 1,8-Naphthalin-dicarbonsäureanhydrid werden mit 4.0 g (19.5 mmol) 2,5-Di-tert-butylanilin in 300 ml Eisessig 6 h unter Rückfluß erhitzt²⁹⁾. Nach Erkalten der Lösung wird das ausgesallene Naphthalimid abgesaugt und das Filtrat auf dest. Wasser gegeben. Das dabei auskristallisierende Produkt wird über eine Glasfilternutsche der Porosität 4 abgesaugt. Die Substanz wird ge-

Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe

trocknet, anschließend an Kieselgel (Säule 100 × 4 cm) mit CHCl_3 chromatographiert, aus *n*-Heptan umkristallisiert und bei 0.001 Torr und 80°C 4 h getrocknet; Ausb. 0.5 g (13%), Schmp. 255°C. — $R_f(\text{CHCl}_3) = 0.88$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3065 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2963 (s), 2869 (w), 1709 (s), 1670 (s), 1627 (w), 1587 (s), 1510 (w), 1434 (w), 1398 (m), 1393 (m), 1356 (s), 1237 (s), 1202 (w), 1192 (m), 1152 (w), 1130 (w), 1075 (w), 1072 (w), 1027 (w), 970 (w), 904 (m), 873 (w), 835 (w), 820 (w), 780 (s), 728 (w), 670 (w), 630 (w), 528 (w), 510 (w). — UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}}^{\text{(lg e)}} = 323 \text{ nm}$ (4.048), 334 (4.159), 350 (4.094). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.30 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 6.93 (d, 1H), 7.35 (q, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.65 (t, 2H), 8.23 (d, 2H), 8.60 (d, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 165.1$ (s, C=O), 150.0 (s, C-5'), 143.8 (s, C-2'), 134.0 (d, C-2), 132.9 (s, C-1'), 131.9 (s, C-1), 131.6 (d, C-4), 128.7 (d, C-3'), 127.8 (d, C-4'), 127.0 (d, C-3), 126.1 (d, C-6'), 123.2 (s, C-4a), 35.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.7 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.2 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 385 (2) [M^+], 370 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 328 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 313 (7).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NO}_2$ (385.5) Ber. C 81.01 H 7.06 N 3.63
Gef. C 81.22 H 7.33 N 3.54

CAS-Registry-Nummern

1a: 83054-80-2 / **1b:** 130296-46-7 / **1c:** 110590-84-6 / **1d:** 130296-47-8 / **1e:** 130296-48-9 / **1f:** 130350-24-2 / **1g:** 130296-49-0 / **1j:** 130296-50-3 / **1k:** 118561-00-5 / **1l:** 130296-43-4 / **1m:** 130296-44-5 / **2a:** 118560-99-9 / **2b:** 130296-36-5 / **2c:** 130296-37-6 / **2d:** 130296-38-7 / **2e:** 130296-39-8 / **2f:** 130296-40-1 / **2h:** 94228-09-8 / **2i:** 33955-42-9 / **3:** 128-69-8 / **4:** 79915-95-0 / **5a:** 130296-41-2 / **5g:** 130296-42-3 / **6:** 130296-45-6 / KOH: 1310-58-3 / 2,5-Dimethyl-anilin: 95-78-3 / Ammoniak: 7664-41-7 / 2,5-Di-*tert*-butylanilin: 21860-03-7 / Ethylbromid: 74-96-4 / Ethylenbromhydrin: 540-51-2 / 3-Aminobenzonitril: 2237-30-1 / 1,4-Diaminobutan: 110-60-1 / Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid: 81-84-5 / *N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-1,8-naphthalindicarboximid: 130296-51-4

- ¹⁾ W. Herbst, H. Hunger, *Industrielle Organische Pigmente*, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
- ²⁾ Hoechst AG (G. Geissler, H. Remy, Erf.), *D.O.S.* 1.130.099 (24. Oktober 1959) [*Chem. Abstr.* **57** (1962) P11346f].
- ³⁾ H. Langhals, *D.O.S.* 3016764 (30. April 1980) [*Chem. Abstr.* **96** (1982) P70417x].
- ⁴⁾ A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2927.
- ⁵⁾ H. Langhals, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4641.
- ⁶⁾ S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **121** (1988) 225.
- ⁷⁾ H. Langhals, *D.O.S.* 3703495 (5. Februar 1987) [*Chem. Abstr.* **110** (1989) P59524s].
- ⁸⁾ H.-G. Löhmannsröben, H. Langhals, *Appl. Phys., [Part] B*, **48** (1989) 449.
- ⁹⁾ E. M. Ebeid, S. A. El-Daly, H. Langhals, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 4565.
- ¹⁰⁾ M. Sadrai, G. R. Bird, *Opt. Commun.* **51** (1984) 62.
- ¹¹⁾ H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **28** (1980) 716.
- ¹²⁾ H. Langhals, *Z. Anal. Chem.* **320** (1985) 361.
- ¹³⁾ H. Langhals, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* **37** (1985) 470.
- ¹⁴⁾ R. A. Schwendener, T. Trüb, H. Schott, H. Langhals, R. F. Barth, P. Groscurth, Hengartner, *Biochim. Biophys. Acta* **1026** (1990) 69.
- ¹⁵⁾ H. Langhals, H. Schott, R. A. Schwendener, *D.O.S.* 3935257.9 (23. Oktober 1989).
- ¹⁶⁾ Hoechst AG (E. Spitschka, H. Tröster, Erf.), *D.O.S.* 3436206 (3. Oktober 1984) [*Chem. Abstr.* **105** (1986) P192870g].
- ¹⁷⁾ Hoechst AG (E. Spitschka, H. Tröster, Erf.), *D.O.S.* 3436209 (3. Oktober 1984) [*Chem. Abstr.* **106** (1986) P6430u].
- ¹⁸⁾ H. Tröster, *Dyes Pigm.* **4** (1983) 171.
- ¹⁹⁾ Hoechst AG (E. Spitschka, H. Tröster, Erf.), *D.O.S.* 3008420 (5. März 1980) [*Chem. Abstr.* **96** (1982) P8149h].
- ²⁰⁾ Y. Nagao, T. Misono, *Dyes Pigm.* **5** (1984) 171.
- ²¹⁾ Y. Nagao, T. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1984) 1191.
- ²²⁾ Y. Nagao, T. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 1191.
- ²³⁾ Y. Nagao, T. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1984) 1269.
- ²⁴⁾ P. von Unold, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1990.
- ²⁵⁾ H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta, Part A*, **44** (1988) 1189.
- ²⁶⁾ H. Langhals, S. Demmig, *D.O.S.* 4007618.0 (10. März 1990).
- ²⁷⁾ S. Demmig, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1985.
- ²⁸⁾ Hoechst AG (E. Spitschka, H. Tröster, Erf.), *D.O.S.* 3309060 (14. März 1983) [*Chem. Abstr.* **102** (1984) P63604v].
- ²⁹⁾ R. W. Middleton, J. R. Parrick, *J. Heterocycl. Chem.* **23** (1986) 849.

[202/90]