

Untersuchungen zur Protonierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurealkalisalzen†

Helmut Tröster

Farbenforschung, Hoechst AG, D 6230 Frankfurt/M.-Höchst,
West Germany

(Received: 24 March, 1982)

SUMMARY

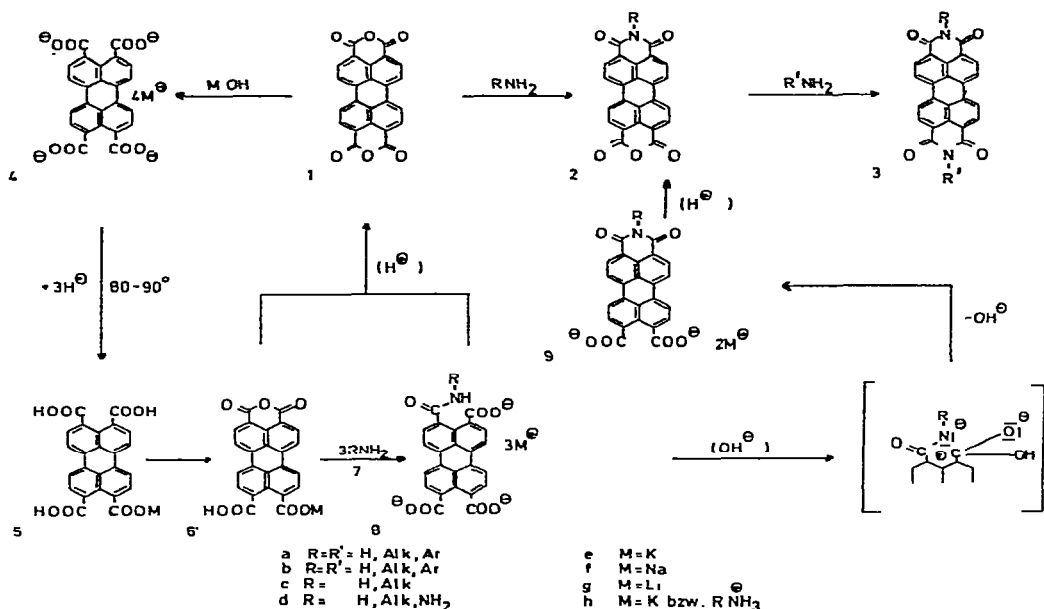
Selective protonation of the aqueous solution of potassium 3,4:9,10-perylenetetracarboxylate yields the insoluble monopotassium carboxylate of 3,4:9,10-perylenetetracarboxylic acid monoanhydride. Condensation with ammonia and aliphatic amines gives the corresponding 3,4:9,10-perylenetetracarboxylic acid monoanhydride monoimides in high yields.

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (1) ist Ausgangsverbindung für eine Reihe hochwertiger Farbmittel (Pigmente und Farbstoffe). Es handelt sich hierbei praktisch ausschließlich um symmetrisch *N,N'*-substituierte Diimide der Formel (3a) in der die beiden N-Atome die gleichen Substituenten tragen.

Ueber die Synthese von asymmetrisch *N,N'*-substituierten Diimiden (3b) ist kürzlich berichtet worden.¹ Schlüsselsubstanzen hierfür sind Perylentetracarbonsäuremonoanhydridmonoimide (2c), die als Zwischenprodukte bei der Kondensation von (1) mit primären Aminen zu (3a) entstehen. Die Autoren^{2,3} untersuchten die Bildung von (2c) in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Art und Menge des Amins. Durch kontrollierten Abbruch der Reaktion konnten sie diese Monoimide nach Abtrennung von (1) und (3c, R' = R) in Ausbeuten von 40–85 % isolieren.

Wir untersuchten nun die Möglichkeit, durch selektive Protonierung

† Herrn Prof. Dr Klaus Weissemel zu seinem 60. Geburtstag.



von (4) über die entsprechende peri-Dicarbonsäure die Zwischenstufe des Monoanhydrids zu fassen, um auf diesem Wege einen eindeutigen und präparativ ergiebigen Zugang zu (2) zu erschließen.

Bei der potentiometrischen Titration des Tetrakaliumsalzes (4e; in Salzsäure, 80–90°C) fällt der pH bereits nach Verbrauch von 3 Äquivalenten Säure steil ab und man isoliert in hoher Ausbeute (98%) das über die Zwischenstufe (5e) gebildete schwer lösliche bordauxrote Monokaliumsalz (6e). Arbeitet man bei 0–5°C, so wird das gelbe Monokaliumsalz (5e) erhalten, das sich beim Erwärmen in (6e) umwandelt. In Abb. 1 ist der pH-Verlauf der Protonierungskurven wiedergegeben. Wegen der Ueberlagerung der beiden Reaktionsschritte—Fällung des Monokaliumsalzes (5e) und Umwandlung (unter pH-Anstieg) in das Anhydrid (6e)—konnten nur durch Einhaltung zeitgleicher Intervalle zwischen jeweiliger Säurezugabe und Meßwert aussagefähige Kurvendigramme erhalten werden.

Infolge der geringen Dissoziation von (6e) entspricht die Kurve (a) (2-Minutenmeßtakt) dem Titrationsbild einer dreibasischen Säure. In Kurve (b) (60-Minutenmeßtakt) wird der Verbrauch des 4. Säureäquivalents am Wiederanstieg des pH-Wertes erkennbar. Die Dissoziation ist aber durch den K^+ -Ueberschuß noch so weit zurückgedrängt, daß auch nach 1 Stunde die Anhydridbildung zu (1) noch unvollständig ist.

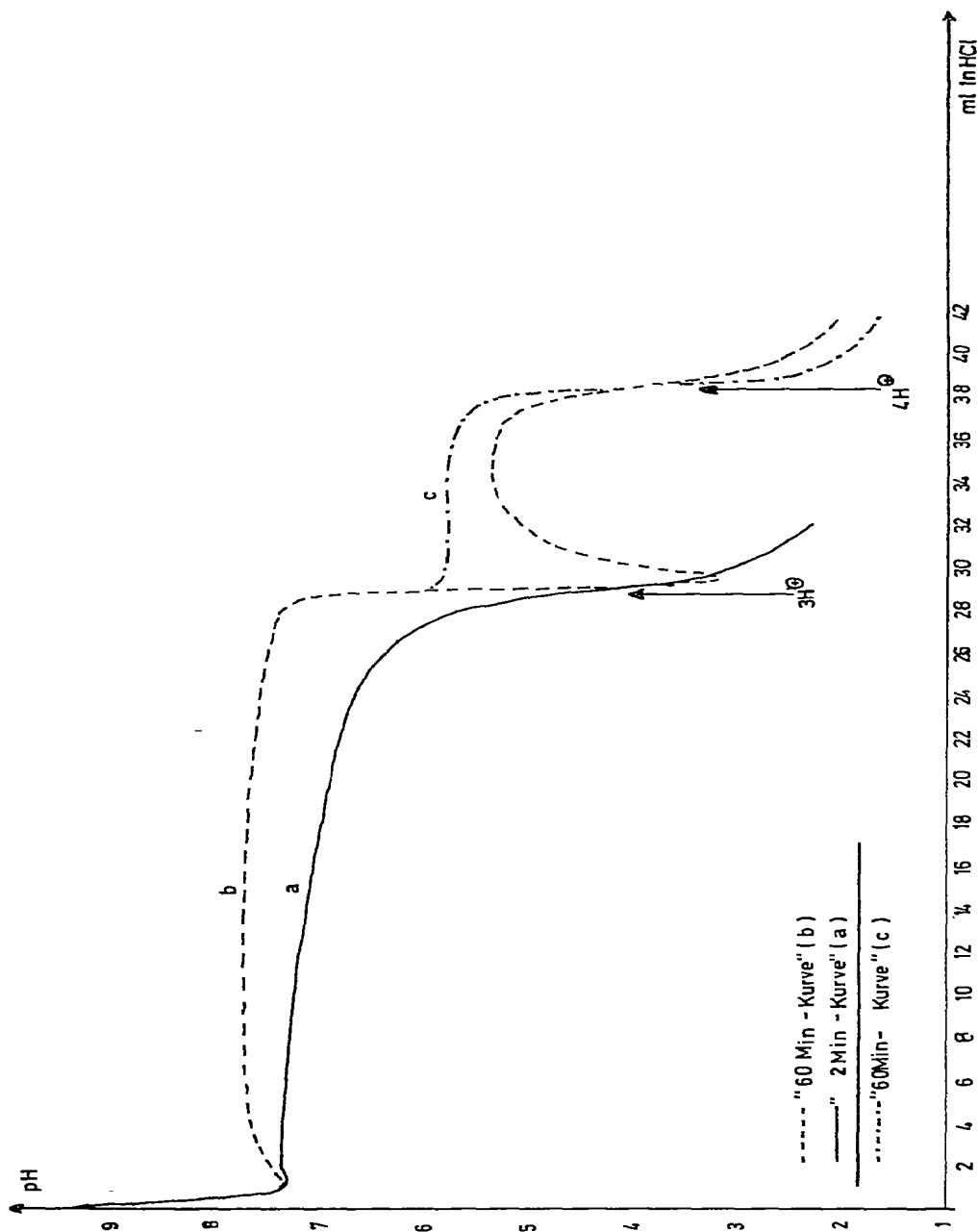


Abb. 1. Potentiometrische Titration Perylentetracarbonsäuretetra—Kalium (4e).

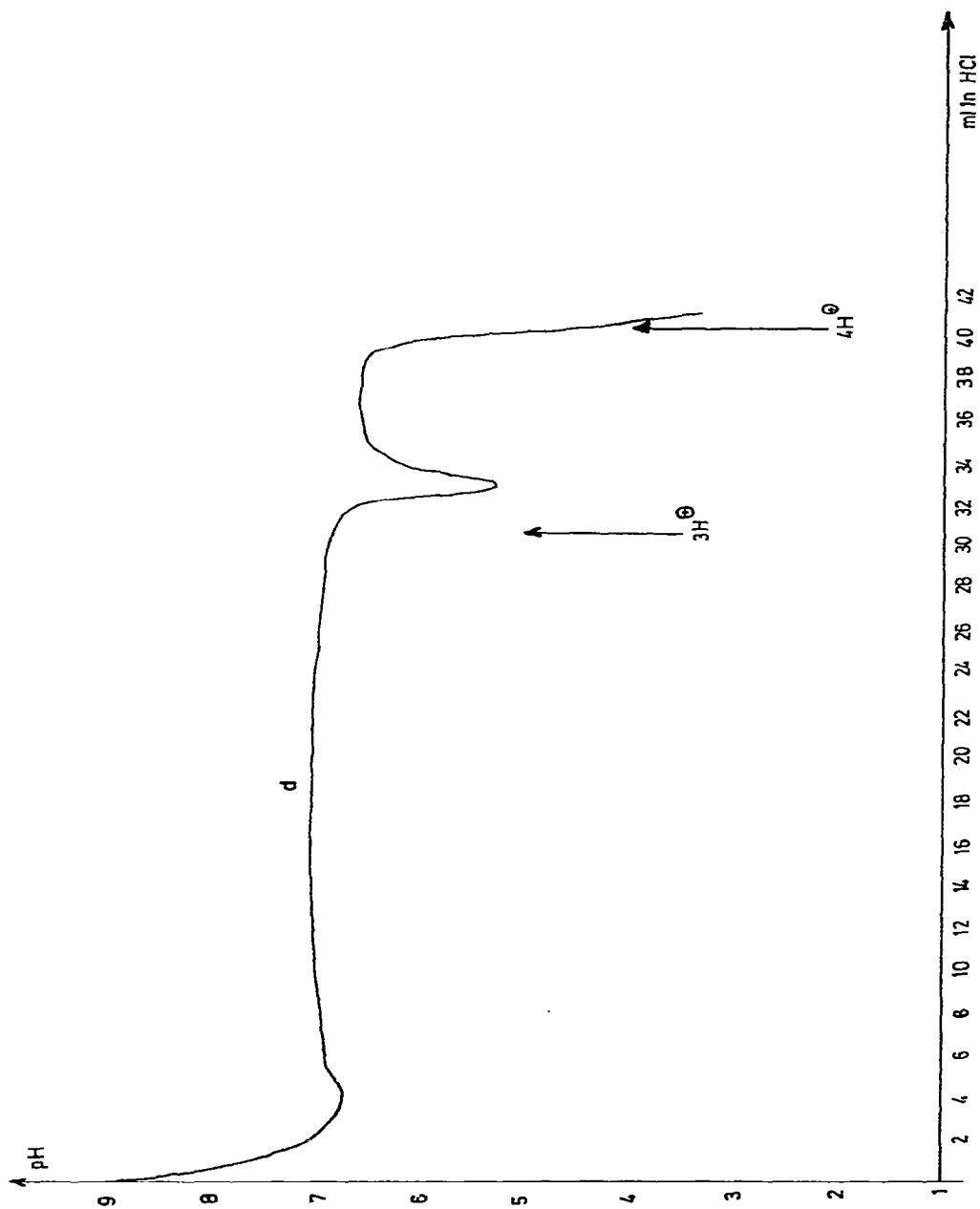


Abb. 2. Potentiometrische Titration Perylentetracarbonsäuretetra—Natrium (4f).

Der Kurvenast (c), der den pH-Verlauf bei der Protonierung einer wäßrigen Aufschlämmung von (6e) wiedergibt, entspricht der Erwartung beim Uebergang von (6e) nach (1).

Beim Tetranatriumsalz (4f) (Abb. 2) ist der Kurvenverlauf (60-Minutenmeßtakt) durch einen schwächer ausgeprägten und zu höherem Säureverbrauch verschobenen pH-Knick gekennzeichnet. Dies erklärt sich aus der stärkeren Dissoziation der Mononatriumsalze (5f) bzw. (6f), die im Verlauf der Protonierung bereits partiell zu (1) weiterreagieren. Beim Li-Salz (4g) wird potentiometrisch keine Monosalzbildung erkennbar. Die Sonderstellung des Monokaliumsalzes (6e) kommt auch im IR-Spektrum (Nujol) durch Wasserstoffbrückenbindung mit extrem niedriger Extinktion der OH-Bande (3440 u. 3480 cm^{-1}) zum Ausdruck. Das Monokaliumsalz (6e) läßt sich in einfacher Weise mit Aminen (7d) über das Monocarbonsäureamid (8dh) zu den entsprechenden Monoimiden (2d) umsetzen.⁴ Für eine hohe Monoimidausbeute arbeitet man vorteilhaft bei tiefer Temperatur, um die Hydrolyse zu (4h) zu minimieren.

Das Monocarbonsäureamid (8h, untersucht an $R = \text{CH}_3$) wird im sauren Bereich schon in der Kälte zu (1) hydrolysiert.⁵ Im stark basischen Medium cyclisiert es rasch und in hoher Ausbeute zum Monoimid (9, $R = \text{CH}_3$). Dies zeigt, daß der Imidringschluß gegenüber der Amidhydrolyse energetisch besonders begünstigt ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuremonoanhydridmono-Kalium (6e)

Perylentetracarbonsäuredianhydrid (1; 19.6 g; 0.05 mol) wird in 5%iger Kalilauge (224 g; 0.2 mol) bei 90°C gelöst (pH-Wert der Lösung ca. 10.5). Bei 90°C wird in ca. 3–4 Stunden 10%ige Phosphorsäure (ca. 0.15 mol) zugetropft bis eine Tüpfelprobe auf Filterpapier einen eben farblosen Auslauf zeigt und ein nahezu konstanter pH-Wert von 4.5–5.5 erreicht ist. Nach einer Nachrührzeit von 1 Stunde bei 90°C wird das bordeauxfarbene Kaliumsalz (6e) abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 130°C getrocknet.

Ausbeute: 22.0 g (98.2 %)

$\text{C}_{24}\text{H}_9\text{KO}_7$	Ber.	C 64.28	H 2.02	K 8.72
(448.4)	Gef.	63.7	2.0	8.6

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuremonoanhydridmonoimide (2) Allgemeine Arbeitsvorschrift

In ein auf 0–5 °C gekühltes Gemisch des Amins (7; 0.22 mol) in Wasser (300 ml) trägt man unter Rühren das Monokaliumsalz (6e; 22.4 g; 0.05 mol) ein. Man läßt 4 Stunden ohne weitere Kühlung und dann noch 2 Stunden bei 90 °C reagieren. Anschließend läßt man in überschüssige 20 %ige Salzsäure (75 g) einlaufen. Nach 2 Stunden (90 °C) wird das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Abtrennung von wenig Diimid (3) und Dianhydrid (1) behandelt man es bei 90 °C 2 Stunden mit 10 %iger Kalilauge (400 ml). Dabei fällt das Dikaliumsalz des Perylentetracarbonsäuremonoimids (9e) aus. Zur vollständigen Fällung setzt man gegebenenfalls noch Kaliumchlorid zu (Tüpfelprobe einer abgekühlten Probe bei vollst. Fällung: Auslauf gelblich, nicht rot). Man saugt kalt ab und wäscht zur Entfernung des Tetrakaliumsalzes (4e) mit einer Lösung von 8 % Kaliumchlorid und 2 % Kaliumcarbonat bis zum farblosen Auslauf. Der Filtrerrückstand wird in reichlich heißem Wasser gelöst und von Spuren Diimid (3) geklärt. Aus dem Filtrat wird das Monoimid (2) bei 90 °C durch Ansäuern ausgefällt und isoliert.

Perylentetracarbonsäuremonoanhydridmonoimid (2) (R = H)

Die Kondensation erfolgt analog durch Eintragen des Monokaliumsalzes (6e) in 3 %ige Ammoniaklösung (280 g) und 2-stündige Nachbehandlung bei 90 °C. Danach gibt man 25 %ige Kaliumcarbonatlösung (65 g) zu und hält noch 1 Stunde bei 90 °C. Bei Raumtemperatur wird das Produkt abgesaugt und bis zum farblosen Filtratablauf mit 2 %iger Kaliumcarbonatlösung gewaschen.

Der Rückstand wird in 3.5 %iger Kaliumhydroxydlösung (1300 g) bei 95 °C gelöst und durch Filtration werden Spuren Diimid abgetrennt. Aus dem Filtrat isoliert man durch Ansäuern das Monoimid.


Ausbeute: 17.9 g (91.6 %)

$C_{24}H_9NO_5$	Ber.	N 3.58
(391.3)	Gef.	3.5

Potentiometrische Titration (Abb. 1 und 2)

Das Dianhydrid (1; 3.92 g; 0.01 mol) wurde in einer Lösung von Kaliumhydroxid (2.35 g; 0.042 mol) bzw. Natriumhydroxid (1.68 g; 0.042 mol) in Wasser (500 ml) bei 80–90 °C gelöst und mit In Salzsäure

TABELLE 1
Monoimide (2)

Amin (7) R	Ausbeute %	Summenformel	Analyse		
			gef. C	H	(ber.) N
—CH ₃	95.8	C ₂₅ H ₁₁ NO ₅ (405, 3)	73.7 (74.1)	2.8 (2.7)	3.5 (3.5)
—(CH ₂) ₃ CH ₃	90.8	C ₂₈ H ₁₇ NO ₅ (447, 4)			3.1 (3.1)
—(CH ₂) ₂ OH	91.9	C ₂₆ H ₁₃ NO ₆ (435, 4)	71.0 (71.7)	3.0 (3.0)	3.2 (3.2)
—CH ₂ CHOHCH ₃	92	C ₂₇ H ₁₅ NO ₆ (449, 4)			3.0 (3.12)
—(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₃ CH ₃ ^a	89.5	C ₃₁ H ₂₃ NO ₆ (505, 5)	73.3 (73.7)	4.5 (4.6)	2.7 (2.8)
—CH ₂ — 	91.5	C ₃₁ H ₁₅ NO ₅ (481, 4)			2.6 (2.9)
—NH ₂	89.7	C ₂₄ H ₁₀ N ₂ O ₅ (406, 3)	70.4 (70.9)	2.4 (2.5)	6.9 (6.9)
—(CH ₂) ₃ OCH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃ ^a C ₂ H ₅	86.2	C ₃₅ H ₃₁ NO ₆ (561, 6)	75.2 (74.8)	5.9 (5.6)	2.5 (2.5)

^a Wegen der schlechten Wasserlöslichkeit des Dikaliumsalzes (9e) längerkettiger Monoimide entfernt man das Diimid durch *o*-Dichlorbenzolextraktion.

unter pH-Kontrolle (pH-Einstabmeßkette H 63, Schott Geräte GmbH, Hofheim) titriert. Der pH-Wert wurde jeweils 2 Minuten (Kurve (a)) bzw. 60 Minuten (Kurven (b) und (d)) nach portionsweiser Zugabe der Salzsäure registriert. Die Titration des Monokaliumsalzes (6e) erfolgte analog (60-Minutenintervall, Kurve (c)) an einer Aufschlämmung (4.48 g; 0.01 mol) in Wasser (500 ml).

LITERATUR

1. Y. Nagao, N. Ishikawa, Y. Tanabe und T. Misono, *Chem. Lett.*, 151 (1979).
2. Y. Nagao, Y. Tanabe und T. Misono, *Nippon Kagaku Kaishi*, 528 (1979); s. a. DOS 30 17 935.
3. Y. Nagao und T. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1191 (1981).
4. E. Spietschka und H. Tröster, DOS 30 08 420 und 30 17 185 (1980), Hoechst AG.
5. K. H. Röhm und F. Schneider, *Chimia*, **26**, 576 (1972).