

## 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

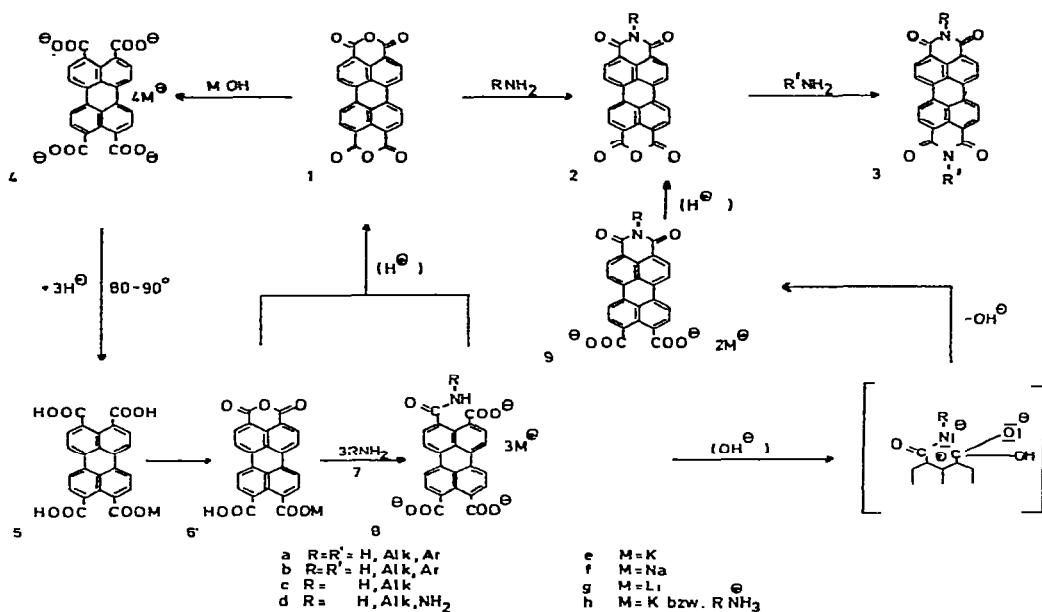
*Selective protonation of the aqueous solution of potassium 3,4:9,10-perylenetetracarboxylate yields the insoluble monopotassium carboxylate of 3,4:9,10-perylenetetracarboxylic acid monoanhydride. Condensation with ammonia and aliphatic amines gives the corresponding 3,4:9,10-perylenetetracarboxylic 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.<sup>1</sup> Schlüsselsubstanzen hierfür sind Perylentetracarbonsäuremonoanhydridmonoimide (**2c**), die als Zwischenprodukte bei der Kondensation von (**1**) mit primären Aminen zu (**3a**) entstehen. Die Autoren<sup>2,3</sup> 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 Weisermel 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,  $80-90^\circ\text{C}$ ) 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 bordeauxrote Monokaliumsalz (6e). Arbeitet man bei  $0-5^\circ\text{C}$ , 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 Kurvendiagramme 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  $\text{K}^+$ -Ueberschuß noch so weit zurückgedrängt, daß auch nach 1 Stunde die Anhydridbildung zu (1) noch unvollständig ist.

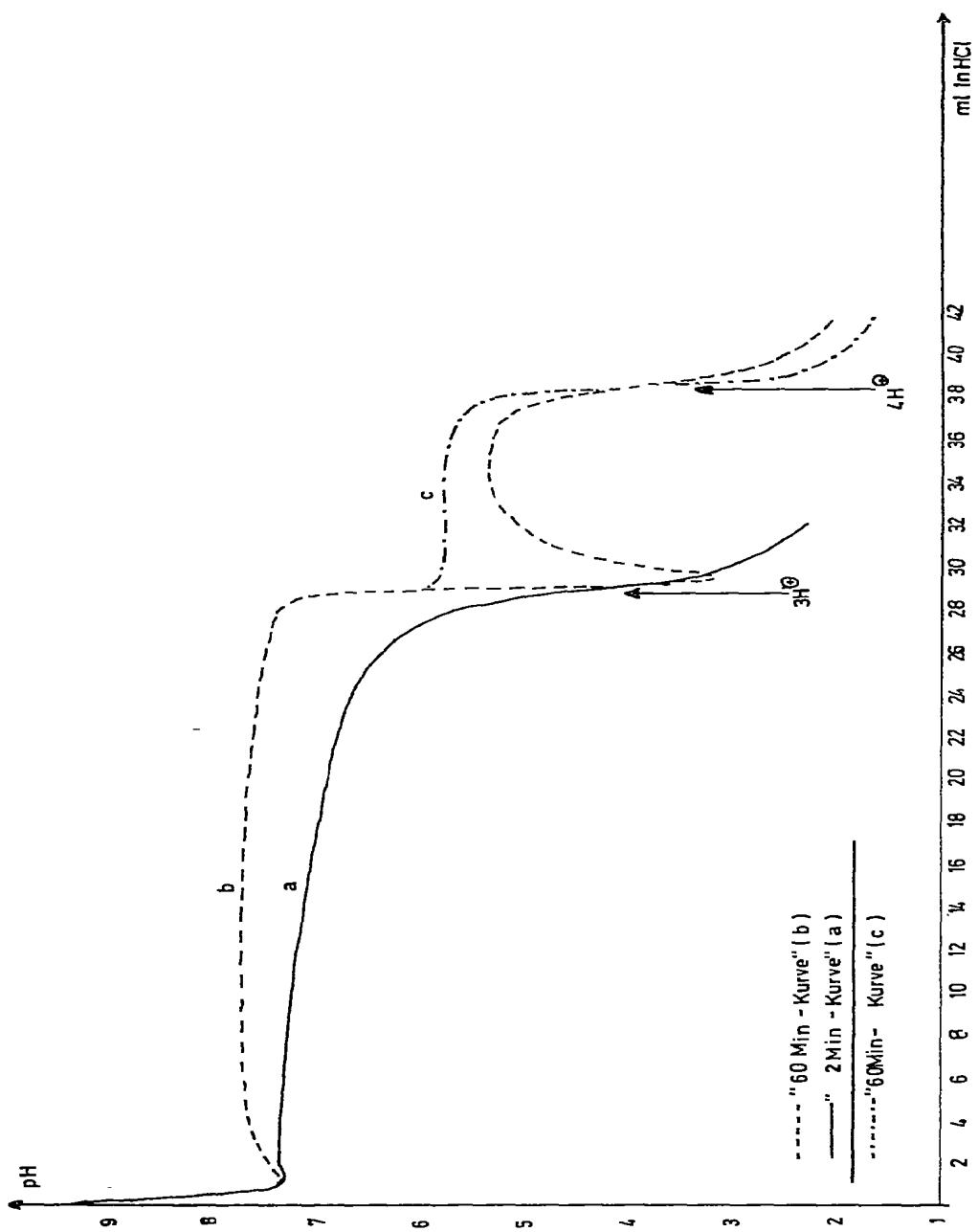
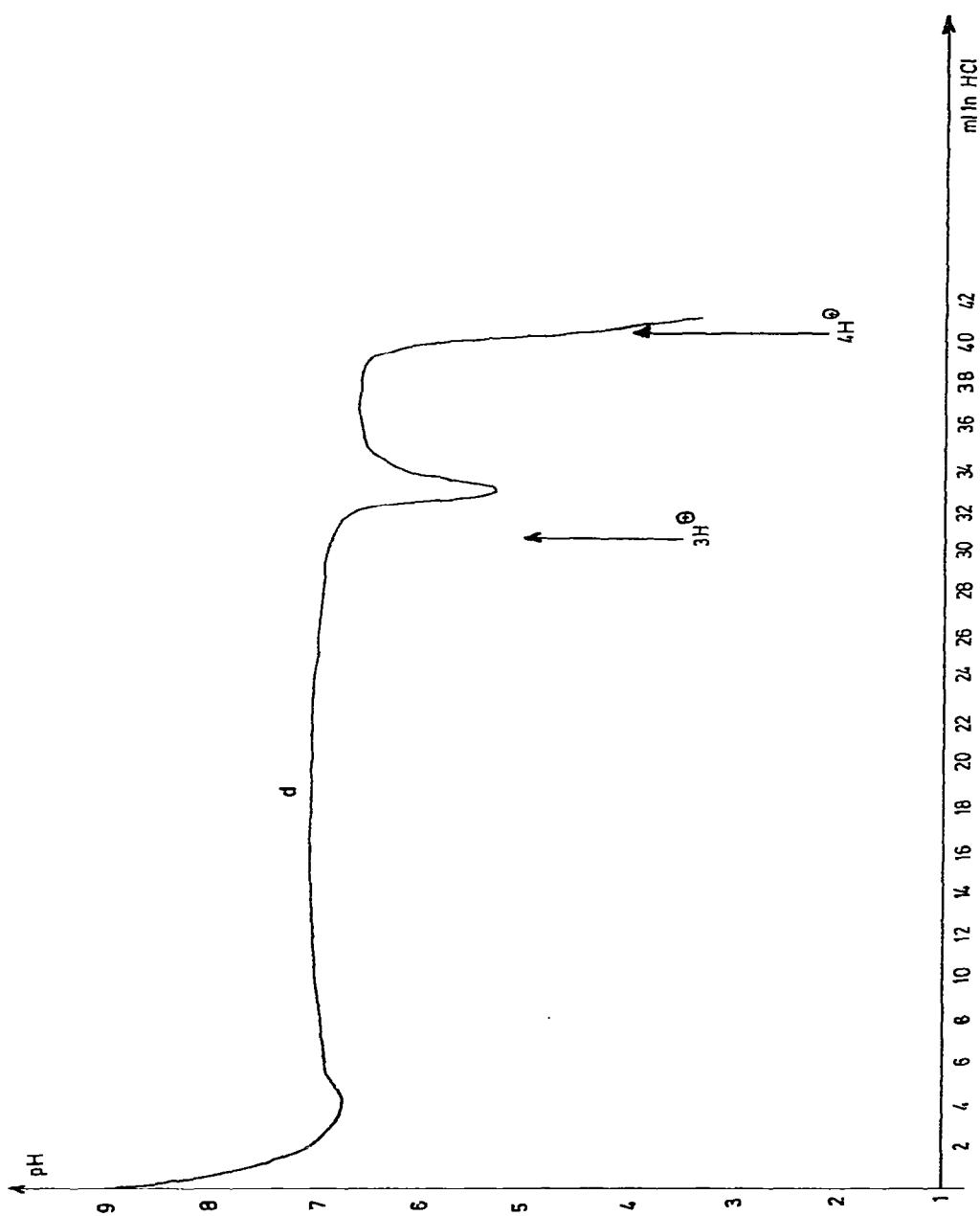


Abb. 1. Potentiometrische Titration Perylentetracarbonsäuretetra-Kalium (4e).



Abh. 2. Potentiometrische Titration Perylenetracarbonsäuretetra-Natrium (4I).

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<sup>-1</sup>) zum Ausdruck. Das Monokaliumsalz (6e) läßt sich in einfacher Weise mit Aminen (7d) über das Monocarbonsäureamid (8dh) zu den entsprechenden Monoimiden (2d) umsetzen.<sup>4</sup> Für eine hohe Monoimidausbeute arbeitet man vorteilhaft bei tiefer Temperatur, um die Hydrolyse zu (4h) zu minimieren.

Das Monocarbonsäureamid (8h, untersucht an R = CH<sub>3</sub>) wird im sauren Bereich schon in der Kälte zu (1) hydrolysiert.<sup>5</sup> Im stark basischen Medium cyclisiert es rasch und in hoher Ausbeute zum Monoimid (9, R = CH<sub>3</sub>). 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 %)

C <sub>24</sub> H <sub>9</sub> KO <sub>7</sub> (448·4)	Ber.	C 64·28 Gef. 63·7	H 2·02 2·0	K 8·72 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 Filterrückstand wird in reichlich heißem Wasser gelöst und von Spuren Diimid (3) geklärt. Aus dem Filtrat wird das Monoimid (2) bei 90 °C durch Ansäuren ausgefällt und isoliert.

### Perylentetracarbonsäuremonoanhydridmonoimid (2) ( $R^1 = H$ )

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)

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

<sup>a</sup> Wegen der schlechten Wasserlöslichkeit des Dikaliumsalzes (9e) längerketiger 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).