

langsam zugegeben und die Mischung 1 h bei 0 °C, anschließend 36 h bei 20 °C gerührt. Nach dem Filtrieren über Celite wurde das Filtrat mit jeweils 10 mL gesättigter Na₂SO₃-Lösung, Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum konzentriert. Chromatographie an Kieselgel (Petrolether/Essigester = 3:1) ergab **5a** in 60% Ausbeute als amorphen Feststoff, der aus Essigester in farblosen Nadeln auskristallisierte.

5a: Schmp. 206.9 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.34 (dd, *J* = 10, 9.0 Hz, 1 H, 3-CH₃), 3.32 (s, 3 H, O-CH₃), 3.34–3.46 (m, 2 H, 3-H, 3-CH₂), 3.85–4.00 (m, 2 H, 2-H_a, 1'-H_a), 4.10 (d, *J* = 12 Hz, 1 H, 2-H_b), 4.49 (dd, *J* = 13.5, 6.0 Hz, 1 H, 1'-H_b), 4.93 (d, *J* = 6 Hz, 1 H, *trans*-CH = CH₂), 4.98 (s, 1 H, *cis*-CH = CH₂), 5.83–5.97 (cm, 1 H, CH = CH₂), 7.14 (s, 1 H, 7-H), 7.48–7.69 (m, 6 H, Ph-H), 7.72–7.79 (m, 2 H, Ph-H), 7.82 (d, *J* = 8.0 Hz, Ph-H).

9c: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.01 (s, 3 H, OAc), 2.21 (s, 3 H, 8-CH₃), 3.10 (dd, *J* = 10, 9.0 Hz, 1 H, 1-CH₂), 3.52–3.78 (m, 2 H, 1-H, 1-CH₂), 4.06 (dd, *J* = 11.5, 3.5 Hz, 1 H, 2-H_a), 4.16 (d, *J* = 11.5 Hz, 2-H_b), 7.15 (s, 1 H, 7-H), 7.37 (s, 1 H, 4-H), 7.38–7.63 (m, 6 H, Ph-H), 7.76 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph-H), 7.85 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, Ph-H), 8.85 (s, 1 H, Ph-OH).

Eingegangen am 10. November 1994 [Z 7469]

Stichworte: Antibiotica · Cyclisierungen · Cytostatica · Heck-Reaktionen · Zirkoniumverbindungen

- [1] L. J. Hanka, A. Dietz, S. A. Gerpheide, S. L. Kuentzel, D. G. Martin, *J. Antibiot.* **1978**, *31*, 1211.
- [2] a) D. L. Boger, S. M. Sakya, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1277; b) M. A. Warpehosky, L. H. Hurley, *Chem. Res. Toxicol.* **1988**, *1*, 315; c) V. L. Reynolds, I. Molinieux, D. J. Kaplan, D. H. Swenson, L. H. Hurley, *Biochemistry* **1985**, *24*, 6228; d) D. L. Boger, W. Yun, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5523.
- [3] J. P. Gorren, G. L. Clarke, E. A. Pratt, *J. Antibiot.* **1984**, *37*, 63.
- [4] a) Übersichtsartikel: L. F. Tietze in *Molecular Aspects of Chemotherapy* (Hrsg.: E. Borowski, D. Shugar), Pergamon, New York, **1990**, S. 55–70; b) L. F. Tietze, A. Fischer-Beller, *Carbohydr. Res.* **1994**, *254*, 169, zit. Lit.
- [5] a) W. Wierenga, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5621; b) P. Magnus, Y. S. Or, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, *26*; c) G. A. Kraus, S. Yue, *ibid.* **1983**, 1198; d) D. L. Boger, R. S. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4796; e) *ibid.* **1988**, *110*, 1321; f) L. F. Tietze, T. Grote, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2733; g) *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 192; h) N. Uesaka, M. Mori, K. Okamura, T. Date, *ibid.* **1994**, *59*, 4542.
- [6] a) J. H. Tidwell, D. R. Senn, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4685; b) J. H. Tidwell, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6380; c) G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 397.
- [7] a) T. Jeffery, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1287; b) *Synthesis* **1987**, 70; c) R. C. Larock, B. E. Baker, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 905.
- [8] R. Adams, T. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3235.
- [9] Anhand der NMR-Daten von **5a** können die beiden möglichen Cyclisierungsprodukte nicht unterschieden werden. Die Zuordnung erfolgte aufgrund des Vergleichs von **3b** mit authentischem Material.
- [10] P. Magnus, T. Gallagher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 289.
- [11] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.

Quaterrylentetracarbonsäurediimide**

Heribert Quante und Klaus Müllen*

Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide **1** sind wichtige Chromophore in der Farbenchemie^[1]. Sie zeichnen sich vor allem durch ihre chemische, thermische und photochemische Beständigkeit aus^[2,3]. Dank ihrer Absorptionswellenlänge von 530–590 nm und ihrer hohen Fluoreszenzquantenausbeuten^[3] finden Verbindungen des Typs **1** breite technische Anwendung als Pigmente sowie als lösliche Farbstoffe.

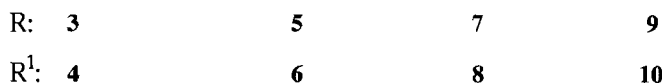
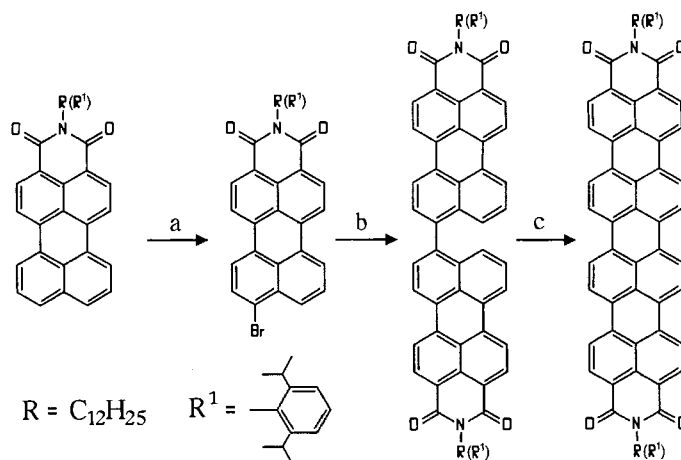
In den letzten Jahren gerieten zunehmend elektrooptische Eigenschaften von **1** in den Blickpunkt, und es wurde über den

Einsatz von **1** in reprographischen Prozessen^[4], in Fluoreszenzsolarkollektoren^[5], in der Photovoltaik^[6] sowie in molekularen Schaltern berichtet^[7].

Eine besondere Herausforderung der aktuellen, insbesondere der nichttextilen Farbenchemie liegt in der Generierung von stabilen Farbstoffen, die an der Grenze des Sichtbaren oder gar im nahen Infrarot absorbieren^[8]. Angesichts der Vorteile von **1** liegt es nahe, diesen Strukturtyp für die Suche nach „tieffarbigem Chromophoren“^[8] auszunutzen.

Wir beschreiben die Synthese und die attraktiven optischen Eigenschaften von Quaterrylentetracarbonsäurediimiden **2**. Dabei ist wichtig, daß die neuen Chromophore **2** je nach Strukturtyp als Pigmente oder als lösliche Farbstoffe vorliegen können, was einerseits ein breites Anwendungsspektrum eröffnet, andererseits aber auch die Entwicklung noch größerer chromophorer Systeme zuläßt.

Schlüsselbausteine unseres Synthesekonzepts (Schema 1) sind die halbseitig funktionalisierten Perylenderivate **3** und **4**. Die



Schema 1. Synthese der Quaterrylentetracarbonsäurediimide **9** und **10**; Reagentien, Bedingungen und Ausbeuten: a) **3**: Br₂/CH₂Cl₂, Rückfl., 94%; **4**: Br₂/C₆H₅Cl, 50 °C, 98%; b) [Ni(cod)₂]/DMF, 60 °C, 2 d, **7**: 89%, **8**: 83%; c) KOH/EtOH/Ox., **9**: 37%, **10**: 83%.

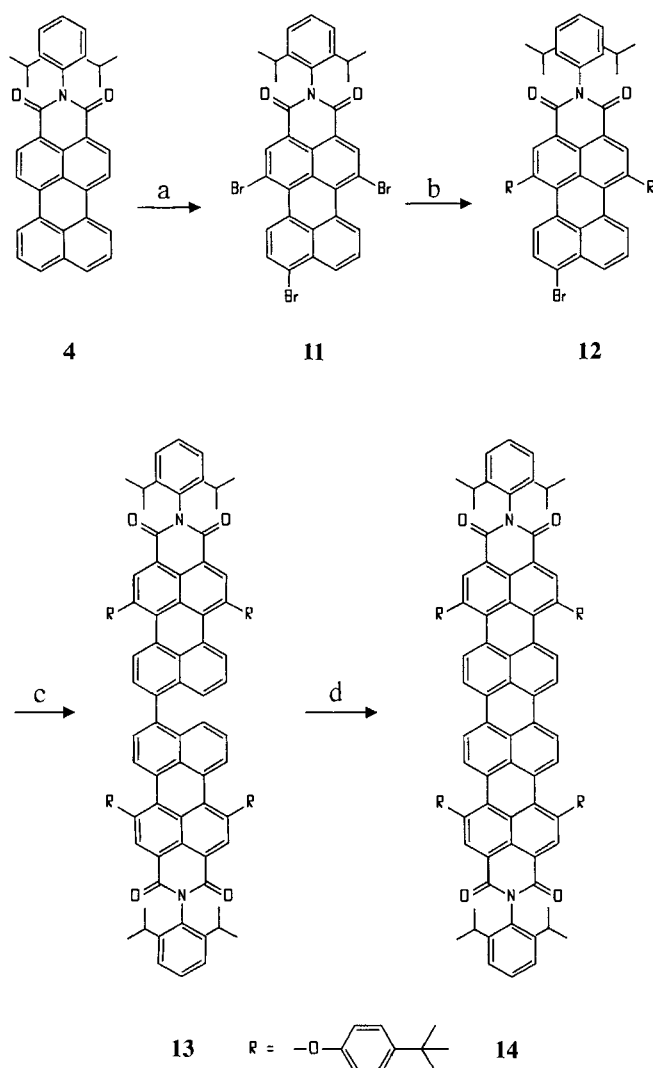
Bereitstellung dieser Zwischenstufen gelingt im Falle der *N*-alkylierten Spezies **3** nach dem bekannten Verfahren der partiellen Decarboxylierung von Perylentetracarbonsäuremonoimid-monoanhydrid^[9,10]. Die anschließende Bromierung liefert die Monobromderivate **5** bzw. **6** in Ausbeuten von über 90%. Die Kupplung zu den Biperylenylverbindungen **7** bzw. **8** war eine besondere Herausforderung. Die von Misono und Nagao^[11] vorgeschlagene Verknüpfung mit einer Ullmann-Reaktion ist beschränkt auf *N*-alkylierte Derivate mit einer maximalen Kettenlänge von vier C-Atomen und liefert zudem nur geringe Aus-

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. H. Quante
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Telefax: Int. + 6131/379350

[**] Diese Arbeit wurde von der BASF AG gefördert.

beuten. Aufgrund der nur mäßigen Löslichkeit der anfallenden Biperylenyle sind ihre Isolierung und Charakterisierung mit großen Schwierigkeiten verbunden. Die Yamamoto-Kupplung^[12] mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) erwies sich nun als Methode der Wahl, sowohl alle *N*-Alkyl- als auch *N*-Aryl-Biperylenyle in Ausbeuten von 83–89 % zu erzeugen. Die dann folgende Cyclisierung zu den Zielverbindungen **9** bzw. **10** gelingt auf konventionelle Weise durch eine KOH-Schmelze unter Zusatz eines Oxidationsmittels^[13]. Das auf diese Weise synthetisierte **9** (spektroskopische Daten dieser und weiterer Verbindungen siehe Tabelle 1) ist wegen seiner Unlöslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln als Pigment anzusehen. Demgegenüber ist **10** in chlorierten Kohlenwasserstoffen mäßig löslich, aber gut löslich in siedendem Tetrachlorethan, Nitrobenzol und Pyridin. Die durchgängig hohen Ausbeuten bei der Synthese von **10** sowie das chromatographielose Verfahren machen eine technische Herstellung möglich.

Quaterrylentetracarbonsäurediimide mit sehr guter Löslichkeit ($15\text{--}25\text{ g L}^{-1}$, CHCl_3) können durch die Einführung von Phenoxysubstituenten in die Bay-Region gewonnen werden (Schema 2). Dazu wird **4** unter drastischen Bedingungen zum Tribromid **11** bromiert, welches nach Umsetzung mit *p*-tert-Bu-



Schema 2. Synthese des Tetraphenoxyquaterrylentetracarbonsäurediimids **14**. Reagentien, Bedingungen und Ausbeuten: a) $\text{Br}_2/\text{CHCl}_3$, Rückfl., 91 %; b) *p*-tert-Butylphenol/ K_2CO_3 /*N*-Methyl-2-pyrrolidinon, 33 %; c) $[\text{Ni}(\text{cod})_2]/\text{DMF}$, 60°C , 2 d, 88 %; d) $\text{KOH}/\text{EtOH}/\text{Ox.}$, 87 %.

tylphenol/ K_2CO_3 **12** ergibt. Die analoge Kupplung und Cyclisierung nach Schema 1 führen zum Tetraphenoxy-Quaterrylentetracarbonsäurediimid **14**.

Alle synthetisierten Quaterrylderivate konnten durch FD-Massenspektrometrie, IR- und UV/VIS-Spektroskopie nachgewiesen werden, während die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren nur im Falle von **10** und **14**, die von ^{13}C -NMR-Spektren nur von **14** gelang.

In den Elektronenabsorptionsspektren (Abb. 1) von **10** ($\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 762$ (162024) nm) und **14** ($\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 781$ (166571) nm) nimmt

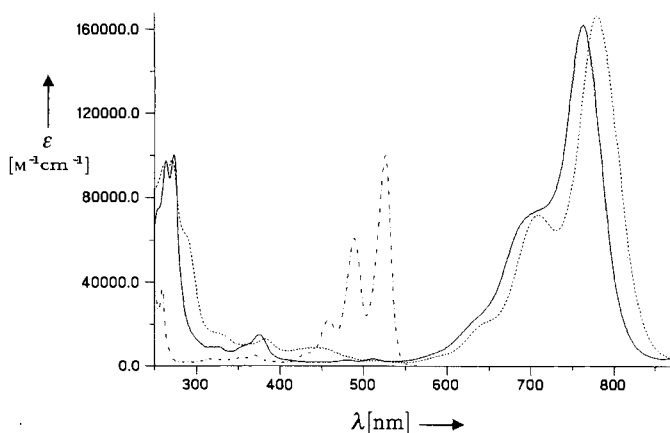


Abb. 1. Elektronenabsorptionsspektren von **1**, $\text{R} = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$ (---), **10** (—) und **14** (····) in CH_2Cl_2 .

die Endabsorptionswellenlänge, bedingt durch die Vergrößerung des Chromophors, erheblich zu. Verglichen mit den UV/VIS-Spektren von Perylentetracarbonsäurediimid **1** sind eine bathochrome Verschiebung von 250 nm und eine erhebliche Zunahme des Extinktionskoeffizienten zu verzeichnen. Die stärker ausgeprägte bathochrome Verschiebung von **14** ist auf die Einführung der Phenoxysubstituenten zurückzuführen und entspricht den relativen Signallagen entsprechender Phenoxy-substituierter Perylencarbonsäureimide^[5]. Alle synthetisierten Quaterrylentetracarbonsäurediimide sind als Feststoff und konzentriert in Lösung grün. In den für die UV-Spektroskopie relevanten Konzentrationen von $c = 10^{-5}\text{ M}$ sind die Materialien für das Auge bereits weitgehend transparent. Ebenfalls farblos sind die durch Spin-coating auf Quarz gewonnenen Filme von **14**.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **9**, **10** und **14** [a].

9: Schmp. $> 300^\circ\text{C}$; IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1690$ (C=O), 1650 (C=O); UV/VIS [$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Oleum}$ (57%)] (4:1): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 281$ (524288), 323 (57659), 784 (34367), 876 (337000) nm.

10: Schmp. $> 300^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 135°C): $\delta = 8.68$ (d, 4H), 8.68 (d, 4H), 8.63 (d, 4H), 8.56 (d, 4H), 7.42 (dd, 2H), 7.29 (d, 4H), 2.80 (m, 4H), 1.19 (d, 24H). IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1702$ (C=O), 1659 (C=O); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 264$ (97377), 274 (100124), 317 (9195), 375 (14689), 764 (162024) nm; UV/VIS [$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Oleum}$ (57%)] (4:1): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 281$ (698994), 326 (58801), 783 (83173), 876 (654705) nm.

14: Schmp. $> 300^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.09$ (d, 4H), 8.32 (s, 4H), 7.76 (d, 4H), 7.41 (t, 2H), 7.34 (d, 8H), 7.28 (d, 4H), 7.00 (d, 8H), 2.76 (m, 4H), 1.26 (s, 36H), 1.13 (d, 24H); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.99$, 153.55 , 152.93 , 147.00 , 145.75 , 131.24 , 130.85 , 130.80 , 129.40 , 129.19 , 128.87 , 127.73 , 127.47 , 127.17 , 126.42 , 125.24 , 124.32 , 123.94 , 122.53 , 121.63 , 117.39 , 34.37 , 31.44 , 29.23 , 24.10 ; IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1707$ (C=O), 1669 (C=O); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 262$ (95819), 271 (97645), 382 (12895), 709 (71931), 781 (166571) nm.

[a] Bei allen Verbindungen zeigte das FD-Massenspektrum den korrekten Molekülpeak. IR: KBr-Preßling.

Zum Vergleich der aryl- und alkylsubstituierten Quaterrylene **9** bzw. **10** wurden deren UV/VIS-Spektren in einem Schwefelsäure/Oleum-Gemisch aufgenommen. Beide Verbindungen zeigen im NIR-Bereich ein ungewöhnliches, aber identisches UV/VIS-Spektrum, mit nur einer einzigen, sehr scharfen Bande (*J*-Bande^[14]). Vor allem bemerkenswert sind die extrem hohen Extinktionen von $\epsilon = 654705$ der Bande bei 876 nm (**10**, Abb. 2). Der gleiche Habitus der Spektren von **9** und **10** kann als Strukturbeweis für in organischen Lösungsmitteln nicht lösliche Alkylderivate herangezogen werden.

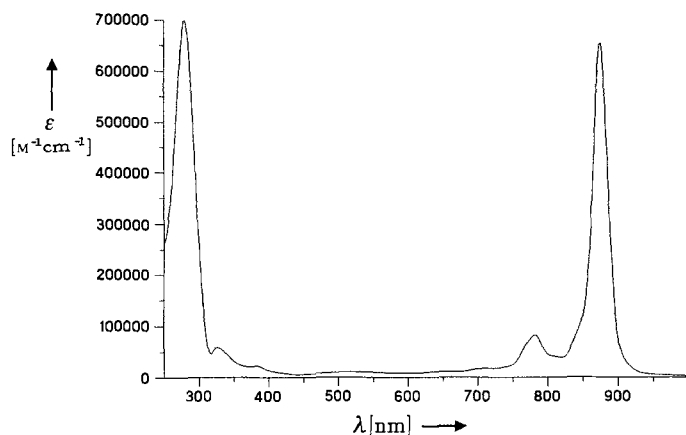


Abb. 2. Elektronenabsorptionsspektrum von **10** in H₂SO₄/Oleum (57%) (4:1).

Thermogravimetrischen Untersuchungen zufolge entspricht die Beständigkeit von **9**, **10** und **14** (kein Abbau bis 480 °C) derjenigen der bekannten Perylencarbonsäureimide. Maßgeblich für die thermische Beständigkeit der Rylencarbonsäureimide ist demnach nur die Art der N-Substitution; der zu verzeichnende

Masseverlust stimmt mit dem Verlust der jeweiligen N-Endgruppe überein.

Als besonders vorteilhaft erweisen sich bei diesem System die ausgeprägten Absorptionen im Bereich von 764 bis 782 nm, weil für viele optische Anwendungen der bei 780 nm emittierende, kommerziell erhältliche GaAlAs-Laser verwendet werden kann. Dies ist beispielsweise eine notwendige Voraussetzung für den Einsatz in optischen Datenspeichern. Zukünftige Untersuchungen zielen des weiteren auf die Verwendung in Halbleiterschichten von Laserdruckern und in thermischen flüssigkristallinen Anzeigen.

Eingegangen am 20. Januar 1995 [Z 7647]

Stichworte: Arene · Carbonsäureamide · Farbstoffe · Perylene · UV-Spektroskopie

- [1] F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs. Ann. Chem.* **1980**, 1994; *ibid.* **1984**, 483.
- [2] Y. Nagao, T. Misono, *Dyes Pigm.* **1984**, 5, 171.
- [3] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2927.
- [4] H. O. Loutfy, A. M. Hor, P. Kazmaler, M. Tam, *J. Imaging Sci.* **1989**, 33, 151.
- [5] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigm.* **1989**, 11, 303. H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1980**, 28, 716.
- [6] D. Schlettwein, D. Wöhrle, E. Karmann, U. Melville, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 3.
- [7] M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines III, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, 257, 63.
- [8] J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 693; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 677.
- [9] Y. Nagao, T. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 1191.
- [10] Wir danken der BASF-AG für eine Probe von *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,4-perylendicarbonsäureimid **4**.
- [11] Y. Nagao, Y. Abe, T. Misono, *Dyes Pigm.* **1991**, 16, 19.
- [12] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, *Macromolecules* **1992**, 25, 1214.
- [13] W. Bradley, F. W. Pexton, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4432.
- [14] Die *J*-Bande resultiert aus der Bildung von Aggregaten und wird vor allem bei Polymethinfarbstoffen beobachtet. Im Fall der Quaterrylencarbonsäureimide läßt sich dieses Verhalten durch eine Protonierung des Chromophors erklären. a) G. Scheibe, *Kolloid-Z.* **1938**, 1. b) K. Norland, A. Ames, T. Taylor, *Phot. Sci. Eng.* **1970**, 14, 295.