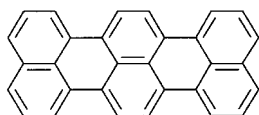


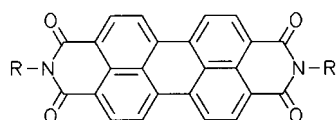
Imidazoloperylenimide – ein stark fluoreszierender, stabiler Ersatz für Terrylen**

Heinz Langhals,* Harald Jaschke, Ulrike Ring und Petra von Unold

Terrylen^[1] **1** ist eine wichtige Verbindung für physikochemische Untersuchungen,^[2] z. B. für die Einzelmolekül-Spektroskopie,^[3] da sein UV/Vis-Absorptionsspektrum sehr gut dem Arbeitsbereich des leicht steuerbaren Rhodamin-6G-Farbstoff-Lasers entspricht (ca. 555–560 nm). Allerdings ist **1** verhältnismäßig aufwendig in präparativem Maßstab herzustellen, ausgesprochen schwierig in hochreiner Form zu



1

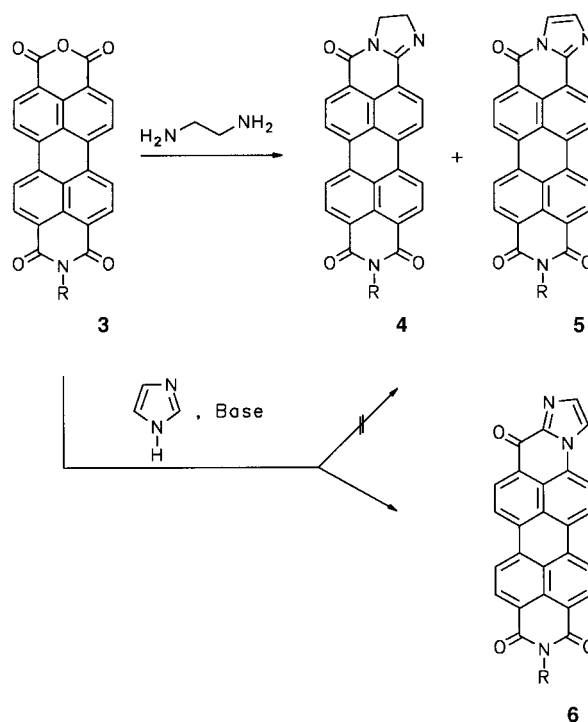


2

erhalten und nur begrenzt chemisch beständig. Außerdem ist die Substanz in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, verfügt über keine Ankergruppe für die Verküpfung mit Substraten und weist eine Fluoreszenzquantenausbeute (Φ) von nur 45% auf.^[4] Ein gut zugänglicher Ersatzstoff im Spektralbereich von **1** wäre daher wünschenswert.

Die Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimide^[5]

(Perylenfarbstoffe) **2** zeichnen sich unter anderem durch ihre große chemische und photochemische Beständigkeit, hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und hohe Extinktionskoeffizienten aus, absorbieren aber bei kürzeren Wellenlängen als **1**. Um das Spektrum von **2** ($R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$) dem von **1** anzupassen, wollten wir eine Carbonylgruppe von **2** unter Bildung eines Imidazolrings gegen eine Ketimino-Gruppe austauschen. Da das hierfür erforderliche freie *cis*-1,2-Diaminoethan nicht bekannt ist, kondensierten wir zunächst 1,2-Diaminoethan mit **3** zu **4**, um dieses dann zu **5** zu oxidieren (Schema 1). Diese Reaktion erwies sich aber wegen der großen Beständigkeit von **4** als ausgesprochen schwierig. Dagegen entsteht bei der Kondensation von **3** mit 1,2-Diaminoethan ein leicht zu trennendes Gemisch aus **4** und **5**, dessen Verhältnis durch die eingesetzte Menge an 1,2-Diaminoethan gesteuert werden kann: So ergaben 18 Äquivalente 1,2-Diaminoethan einen erheblichen Anteil an **4** (30% neben 39% **5**), 50 Äquivalente **3** dagegen überwiegend **5** (75%). Um die Trennung von **4** und **5** entbehrlich zu



Schema 1. Synthese von **4–6** ($R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$).

machen, wurde versucht, aus Imidazol unter Einwirkung von nicht kondensierenden Aminen wie 4-Dimethylaminopyridin (DMAP^[6]) ein Syntheseäquivalent zu *cis*-1,2-Diaminoethan herzustellen und dieses dann in situ mit **3** zu kondensieren. Überraschenderweise wurde dabei aber nicht **5**, sondern das Isomer **6** erhalten (51%), dessen Bildung möglicherweise nach dem Mechanismus von Regel et al.^[7–10] verläuft.

Der Austausch einer Carbonylgruppe in **2** gegen eine Ketimino-Gruppe bewirkt bei **4** eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 11 nm, die durch die Erweiterung der π -Systems in **5** noch vergrößert wird (um 32 nm), so daß der optimale Arbeitsbereich des Lasers erreicht wird (Abbildung 1).

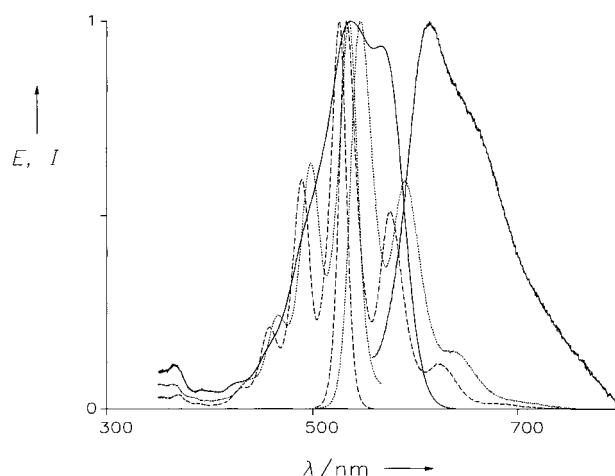


Abbildung 1. UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **2** (---), **4** (···) (Farbkoordinaten: $x = 0.3646$, $y = 0.2817$, $Y = 65.24$, $T_{\text{min}} = 0.1$, 2° , Normlicht C) und **5** (—) ($x = 0.3414$, $y = 0.1904$, $Y = 30.66$) in Chloroform.

[*] Prof. Dr. H. Langhals, Dr. H. Jaschke, Dr. U. Ring, Dr. P. von Unold
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. Den Herren Prof. T. Basché und C. Bräuchle wird für die Ausführung der Einzelmolekül-Messung gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Der Farbstoff **4** fluoresziert ausgesprochen stark (97% Quantenausbeute), die Erweiterung des π -Systems zu dem in **5** führt allerdings zu einem Absinken der Quantenausbeute (16%). Optimale Eigenschaften hat die zu **5** isomere Verbindung **6**, die in Chloroform gelöst stark pinkfarben mit 84% Quantenausbeute fluoresziert. Darüber hinaus ist das Absorptionsspektrum von **6** fast deckungsgleich mit dem von **1** (Abbildung 2), so daß mit **6** ein Ersatzstoff für **1** mit

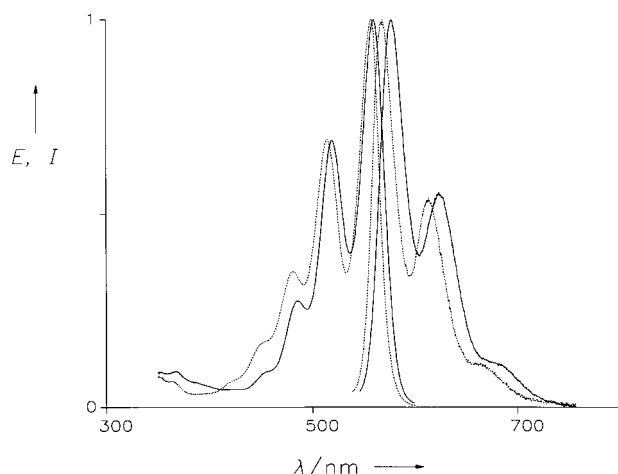


Abbildung 2. UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **6** (—) (Farbkoordinaten: $x=0.3452$, $y=0.2343$, $Y=50.55$, $T_{\min}=0.1$, 2° , Normlicht C) im Vergleich zu denen von **1** (···) ($x=0.3663$, $y=0.2619$, $Y=51.27$) in Chloroform.

wesentlich besseren Eigenschaften vorliegt. Zum einen ist hier seine im Vergleich zu **1** erheblich höhere Fluoreszenzquantenausbeute und seine große chemische und photochemische Beständigkeit^[11] zu nennen. Zum anderen können die Eigenschaften von **6** über den Substituenten R gesteuert werden. So ist **6a** im Vergleich zu **1** ausgesprochen leichtlöslich („Schwalbenschwanz-Substituent“^[12]). In R kann außerdem eine Ankergruppe eingeführt werden, um z.B. eine Verknüpfung von **6** mit Oberflächen zu erreichen.

Der Farbstoff **6** eignet sich gut für die Einzelmolekülspektroskopie, wie aus Abbildung 3 hervorgeht. In einer Polyethylenmatrix mißt man z.B. eine Linie mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 51 MHz, während man für **1** eine

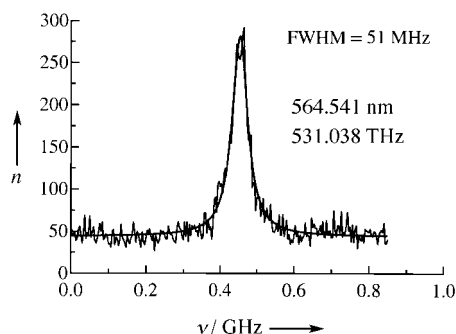


Abbildung 3. Einzelmolekülspektrum von **6** in Polyethylenmatrix. Laserleistung 0.7 nW pro 5- μ m-Spot. Abszisse: Laser-Detuning in GHz; Ordinate: Counts in 90 ms.

ähnliche Linie mit FWHM = 39 MHz in Hexadecan festgestellt hat.^[2] Weitere Einzelheiten der spektroskopischen Untersuchungen werden an anderer Stelle beschrieben.^[13]

Experimentelles

Kondensation von **3a** mit 1,2-Diaminoethan: **3a** (100 mg, 0.17 mmol), 1,2-Diaminoethan (0.20 mL, 3.0 mmol) und Chinolin (10 mL) werden 2 h auf 180°C erhitzt und dann noch warm in eine Mischung aus Ethanol (25 mL) und 2N Salzsäure (50 mL) gegossen. Der violette Niederschlag wird nach mindestens 1 h Rühren abgesaugt (D4 Glasfritte), getrocknet (12 h, 100°C) und chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Chloroform/Aceton, 5/1). 1. Fraktion: 14 mg (7%) 1,2-Bis-[N-(1-hexylheptyl)perylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurebisimid-N'-yl]ethan; R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$, 5/1) = 0.94; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{76}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8$ (1170.6): C 77.92, H 6.37, N 4.78; gef.: C 77.41, H 6.28, N 4.74. 2. Fraktion: 40 mg (39%) **5a**, Schmp. 324°C ; R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$, 5/1) = 0.49; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1697, 1658, 1593, 1349, 1282, 807, 741 cm^{-1} ; UV (CHCl_3): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 568.6 (50420), 540.3 (53100), 427.1 (sh, 5540), 364.7 nm ($9070 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); Fluoreszenz (CHCl_3): λ_{\max} = 607, 654 nm (sh); Φ = 16% ($c = 4.48 \times 10^{-7} \text{ M}$ in CHCl_3 ; **6a**: Φ = 84%, $\lambda_{\text{excit.}}$ = 537 nm^[14]; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.61 (d, 1H, J = 8 Hz), 8.54 (s, 2H), 8.51 (d, 1H, J = 8 Hz), 8.47 (d, 1H, J = 8 Hz), 8.45 (d, 1H, J = 8 Hz), 8.42 (d, 1H, J = 8 Hz), 8.40 (d, 1H, J = 8 Hz), 7.78 (d, 1H, J = 1.7 Hz), 7.33 (d, 1H, J = 1.6 Hz), 5.11 (m_c , 1H), 2.21 (m_c , 2H), 1.83 (m_c , 2H), 1.26 (m, 16H), 0.77 (t, 6H, J = 5 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 158.5, 144.8, 132.5, 132.4, 131.3, 129.4, 126.8, 126.7, 125.8, 125.7, 123.8, 123.2, 122.6, 122.4, 122.2, 121.5, 115.2, 55.2, 32.4, 31.8, 29.3, 26.9, 22.6, 14.1; MS (70 eV): m/z (%): 596 (16), 595 (37) [M^+], 578 (5), 413 (100), 368 (9); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_3$ (595.7): C 78.63, H 6.26, N 7.05; gef.: C 78.49, H 6.05, N 7.13. 3. Fraktion: 31 mg (30%) **4a**, Schmp. 308°C ; R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$, 5/1) = 0.24; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2927, 1697, 1658, 1596, 1356, 1347, 809 cm^{-1} ; UV (CHCl_3): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 536.2 nm (73290), 489.9 (46940), 467.1 (17870), 439.3 sh ($5680 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\max}(I_{\text{rel}})$ = 551 (1.00), 587 (0.59), 641 nm (0.14); Φ = 97% ($c = 1.01 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ in CHCl_3 ; **2a**: Φ = 100%, $\lambda_{\text{excit.}}$ = 494 nm^[14]; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.60 (m_c , 8H), 5.23 (m_c , 1H), 4.34 (d, 2H, J = 7.9 Hz), 4.27 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 2.30 (m_c , 2H), 1.87 (m_c , 2H), 1.35 (m, 16H), 0.87 (t, 6H, J = 5 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 164.2, 163.4, 158.9, 153.6, 134.3, 134.0, 132.9, 132.0, 131.1, 130.5, 129.6, 129.3, 128.3, 126.5, 126.2, 125.7, 124.8, 122.9, 122.6, 121.9, 121.7, 121.6, 54.8, 54.3, 43.9, 32.4, 31.8, 29.3, 29.2, 27.1, 27.0, 22.6, 14.0; MS (70 eV): m/z (%): 597 (21) [M^+], 595 (29), 416 (31), 415 (66), 414 (79), 413 (100), 270 (20), 182 (30); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3$ (597.8): C 78.29, H 6.52, N 7.03; gef.: C 77.95, H 6.55, N 6.93.

6a: 250 mg (0.436 mmol) **3a** werden mit 1.00 g (14.7 mmol) Imidazol homogenisiert (Mörser), mit 4-Dimethylaminopyridin (1.06 g, 8.68 mmol) versetzt, 3 h auf 170°C erhitzt (Autoklav) und noch warm (ca. 60°C) mit 100 mL Ethanol (100 mL) und 2N Salzsäure (150 mL) versetzt, mindestens 1 h gerührt und abgesaugt. Der schwarze Niederschlag wird chromatographisch (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$, 5/1) gereinigt. Ausbeute 130 mg (51%) **6a**, Schmp. $>315^\circ\text{C}$; R_f (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{AcOH}$, 20/1) = 0.21; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1697, 1653, 1592 cm^{-1} ; UV (CHCl_3): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 561.5 (86800), 520.7 (60360), 486.7 nm ($25050 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); Fluoreszenz (CHCl_3): $\lambda_{\max}(I_{\text{rel}})$ = 575.5 (1.00), 616.5 (0.55), 682 nm sh (0.11); Φ = 84% ($c = 1.11 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ in CHCl_3 ; **2a**: Φ = 100%, $\lambda_{\text{excit.}}$ = 485 nm^[14]; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.76 (t, 6H), 1.12–1.32 (m, 16H), 1.76–1.87 (m, 2H), 2.13–2.24 (m, 2H), 5.11 (m, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.84 (d, 1H), 8.43 (d, 1H), 8.44 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 8.54 (d, 1H), 8.56 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.69 (d, 1H); $^1\text{H-NOESY-NMR}$ (CDCl_3): δ = (7.82, 7.84); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 171.65, 141.62, 135.69, 134.63, 134.52, 134.22, 130.23, 130.01, 129.61, 129.22, 128.25, 128.12, 125.92, 123.96, 123.36, 123.30, 122.67, 122.00, 115.50, 115.22, 54.90, 32.52, 31.79, 29.22, 27.02, 22.58, 13.96; MS (70 eV): m/z (%): 595 (24) [M^+], 415 (12), 414 (50), 413 (100), 85 (18), 83 (28); HR-MS für $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_3$: ber. 595.2835, gef. 595.2825; Elementaranalyse für $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_3$ (595.7): ber.: C 78.63, H 6.26, N 7.05; gef.: C 77.75, H 7.05, N 7.03.

Eingegangen am 3. August 1998 [Z12238]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 201–203

Stichwörter: Farbstoffe • Fluoreszenzspektroskopie • Imidazol • Umlagerungen

- [1] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. 2, Academic Press, London, **1964**, LCCN 63–12392.
- [2] P. Tchenó, A. B. Myers, W. E. Moerner, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 325–332.
- [3] W. E. Moerner, T. Basché, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 537–557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 457–476.
- [4] CHCl_3 , E_{max} (557.5 nm) = 0.0621 / 1 cm, $\lambda_{\text{exc.}}$ = 491 nm.
- [5] Über cyclische Carbonsäureimide als hochstabile Strukturelemente und Fortschritte in der Chemie der Perylen-Pigmente siehe: H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477–500.
- [6] a) W. Steglich, G. Höfle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 1001–1002, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *12*, 918; b) G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 602–615, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 569–583.
- [7] E. Regel, L. Eue, K.-H. Büchel (Bayer AG), DE-B 2043649, **1970** [*Chem. Abstr.* **1972**, *76*, 140809q].
- [8] E. Regel, K.-H. Büchel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 145–158.
- [9] L. A. M. Bastiaansen, E. F. Godefroi, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1603–1604.
- [10] L. A. M. Bastiaansen, E. F. Godefroi, *Synthesis* **1978**, 675–676.
- [11] Lösungen von **6** in Chloroform können ohne Zersetzung über Monate der direkten Sonnenbestrahlung ausgesetzt werden.
- [12] Der Zusammenhang zwischen Packung und Pigment-Fluoreszenz im Feststoff wird beschrieben in: H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.* **1991**, *333*, 733–748.
- [13] T. Basché, C. Bräuchle, H. Langhals, U. Ring, P. von Unold, H. Jaschke, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Über geeignete Standards zur Messung der Fluoreszenzquantenausbeute siehe: H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919–2922.

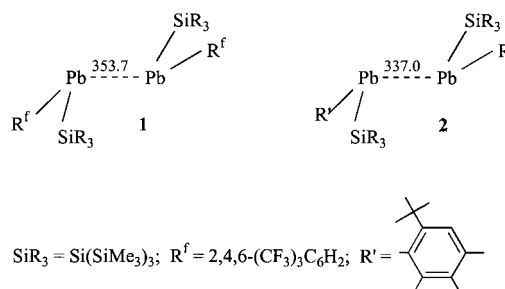
Tetrakis(2,4,6-triisopropylphenyl)diploben: ein Molekül mit einer Blei-Blei-Doppel- bindung**

Martin Stürmann, Wolfgang Saak, Heinrich Marsmann
und Manfred Weidenbruch*

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

Disilene, Digermene und Distannene, Verbindungen mit Si-Si-, Ge-Ge- bzw. Sn-Sn-Doppelbindungen, sind inzwischen wohlbekannt, und ihre Eigenschaften wurden in mehreren Übersichtsartikeln beschrieben.^[1, 2] Hergestellt werden sie meist durch Dimerisierung der primär erhaltenen Carbenanalogen Spezies R_2E : (E = Si, Ge, Sn). Diplumbene, Verbindungen mit einer Blei-Blei-Doppelbindung, waren hingegen bislang unbekannt. Ebenso sind strukturell charakterisierte Dialkyl-^[3, 4] und Diarylplumbylene (-plumbandi-

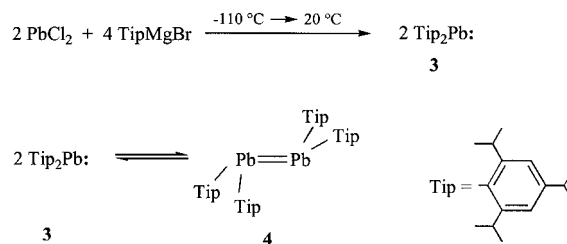
yle)^[5, 6] erst in den letzten Jahren beschrieben worden. Diese Verbindungen mit Elektronensextetten liegen sowohl in Lösung als auch im Kristall monomer ohne merkliche Pb-Pb-Wechselwirkungen vor. Ein erster Durchbruch im Hinblick auf Blei-Blei-Wechselwirkungen zwischen Plumbylenmolekülen wurde kürzlich mit der Isolierung des heteroleptischen Plumbylendimers **1** erzielt, das einen Pb-Pb-Abstand von 353.7(1) pm und einen *trans*-Abknickwinkel der Substituenten vom Pb-Pb-Vektor von 40.8° aufweist.^[7] Da die intramolekularen Wechselwirkungen in **1** zwischen den Fluor-
atomen der *ortho*-CF₃-Gruppen und den Bleiatomen eine



Blei-Blei-Bindung eher schwächen als stärken sollten,^[7] haben wir auf analogem Weg das ebenfalls heteroleptische Plumbylen **2** hergestellt, das im festen Zustand als Dimer mit einer gegenüber **1** kürzeren Blei-Blei-Bindung von 337.0(1) pm und einem Abknickwinkel von 46.5° vorliegt.^[8] Allerdings sind die bei **2** und **1** festgestellten Blei-Blei-Abstände noch deutlich länger als der für die Stammverbindung $\text{H}_2\text{Pb}=\text{PbH}_2$ errechnete, der zwischen 295 und 300 pm liegt.^[7, 9, 10]

Da für die Bildung einer Blei-Blei-Doppelbindung offensichtlich die Wahl der Substituenten von entscheidender Bedeutung ist, haben wir die 2,4,6-Triisopropylphenylgruppe (Tip) verwendet, die nicht nur die Synthese des ersten Tetrasilabuta-1,3-diens,^[11] sondern auch die Bildung des bisher einzigen Distannens ermöglichte, das in Lösung nicht in Stannylene moleküle zerfällt.^[12] Der erste Versuch zur Herstellung des Plumbylens **3** war von Okazaki et al. unternommen worden, die zwar die Existenz dieses Teilchens bis –40 °C in Lösung durch Abfangreaktionen nachweisen konnten, als Feststoffe jedoch nur die Plumbane Tip_3PbX (X = Br, I) isolierten.^[13]

Die Umsetzung der Grignard-Verbindung TipMgBr mit Blei(II)-chlorid bei tiefer Temperatur lieferte eine violette Lösung, aus der nach schneller Aufarbeitung rote Kristalle einer licht- und sehr luftempfindlichen Verbindung erhalten wurden, die thermisch bis 75 °C beständig ist (Schema 1). Den Gasphasen- und Lösungsspektren zufolge liegt das Plumbylen



Schema 1. Synthese von **3** und Dimerisierung von **3** zu **4**.

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch, Dipl.-Chem. M. Stürmann,
Dipl.-Chem. W. Saak
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-26111 Oldenburg
Fax: (+49) 441-798-3352

Prof. Dr. H. Marsmann
Fachbereich Chemie der Universität (GH)
Warburger Straße 100, D-33095 Paderborn

[**] Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis, 28. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 27. Mitteilung: M. Weidenbruch, U. Grobecker, W. Saak, E.-M. Peters, K. Peters, *Organometallics* **1998**, *17*, 5206.