

## Darstellung und Fluoreszenzverhalten von 2,3,4,4a,10a,11,12,13-Octahydro-1,4a,10a,14-tetraazaviolanthron-Derivaten

Ivan Lukáč<sup>a</sup> und Heinz Langhals<sup>\*b</sup>

Polymerinstitut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften<sup>a</sup>,  
CS-84236 Bratislava, Dúbravská cesta, und

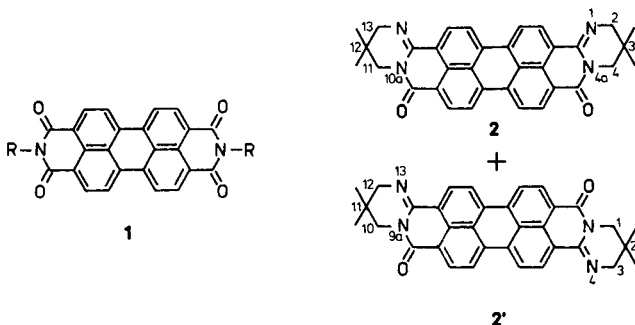
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg<sup>b</sup>,  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 30. März 1983

### Synthesis and Fluorescence of 2,3,4,4a,10a,11,12,13-Octahydro-1,4a,10a,14-tetraazaviolanthrone Derivatives

The tetramethyl derivative **2** of the title compound was prepared by the condensation of neopentanediamine with 3,4:9,10-perylenebis(dicarboxylic anhydride). The spectra of absorption and fluorescence with  $\lambda_{\max} = 541$  and 563 nm, respectively, show a bathochromic shift versus those of the perylene dyes. The quantum yield of fluorescence is 60 percent. The analogue condensation of the anhydride with ethylenediamine gives a perylene fluorescent dye as an intermediate which contains an amino group and may, therefore, be used in acid aqueous solutions.

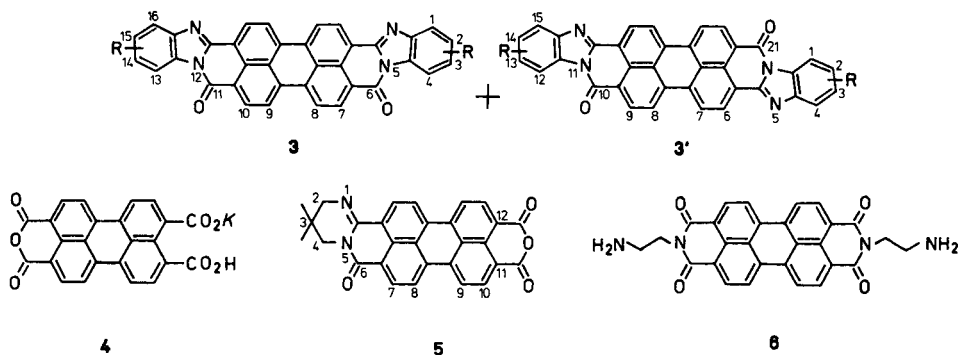
In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1)</sup> wurde über Darstellung und Eigenschaften der Perylenfarbstoffe **1** berichtet, die sich u. a. durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und große Photostabilität auszeichnen. Die Substituenten R in **1** wurden variiert und ihr Einfluß auf die genannten Eigenschaften wurde quantitativ untersucht; das eigentliche chromophore System blieb dabei jedoch unverändert. Um den Einfluß von kleinen strukturellen Veränderungen des Chromophors quantitativ zu erfassen, wird zunächst jeweils eine Carbonylgruppe der terminalen Säureimidfunktionen in **1** gegen die verwandte Ketimin-Funktion ausgetauscht. Störend dabei ist jedoch die große Labilität dieser Verbindungsklasse gegen Hydrolyse, die zur Bildung von **1** führt. Durch den Einbau in einen sechsgliedrigen Ring läßt sich jedoch die Imin-Form stabilisieren. Eine weitere Verbesserung bringt der Einbau geminaler Methylgruppen, die die Ringöffnungsreaktionen weiter erschweren. Die nach diesem Konzept dargestellte Verbindung **2** zeigt eine mit **1** vergleichbare Photostabilität und Resistenz gegenüber Hydrolysereaktionen.



## Ergebnisse und Diskussion

Die bisher nicht bekannte Verbindung **2** wird analog zu **1** durch Kondensation des 3,4:9,10-Perylenbis(dicarbonsäureanhydrids) mit Neopentandiamin dargestellt. Das UV/VIS-Spektrum ist wie das von **1** stark strukturiert, aber langwellig verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist mit 60% noch beträchtlich, aber bereits deutlich geringer als bei den meisten Bisimiden **1**. Die Trennzahl<sup>2)</sup> TZ beträgt 2,9.

Durch weitere Ausdehnung des  $\pi$ -Systems kann eine noch stärker bathochrom verschobene Absorption erreicht werden, so z. B. im Farbstoff **3** mit  $\lambda_{\max}$  bei 605 nm. Er wird durch Kondensation des 3,4:9,10-Perylenbis(dicarbonsäureanhydrids) mit *o*-Phenylendiamin erhalten. *tert*-Butylgruppen (R) in den terminalen Phenylringen erhöhen die Löslichkeit des Farbstoffs<sup>3)</sup> und machen ihn für Anwendungen in homogener Lösung zugänglich.



Wird als Ausgangsmaterial für die Kondensation mit dem Neopentandiamin nicht das 3,4:9,10-Perylenbis(dicarbonsäureanhydrid), sondern das Monoanhydrid-monokaliumsalz **4**<sup>4)</sup> eingesetzt, so wird der Farbstoff **5** erhalten, der nur eine Imin-Funktion trägt. Seine Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 55%. Diese Substanz bietet die Möglichkeit, Perylenfarbstoffe mit zwei verschiedenen terminalen Gruppen herzustellen. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

Erfolgt die Kondensation des Bis-anhydrids mit 1,2-Ethylendiamin, also ohne geminale Methylgruppen und ohne die Möglichkeit zur Bildung eines sechsgliedrigen Rings, so kann unter milden Reaktionsbedingungen das Bis(aminoethyl)-biscarboximid **6** isoliert werden, das erst bei höheren Temperaturen zu der zu **2** analogen, sehr schwerlöslichen Verbindung cyclisiert. Farbstoff **6** ist insofern interessant, als er die UV/VIS-Spektren der Perylenfarbstoffe liefert und außerdem in wäßrig saurer Phase löslich ist. Mit diesem Farbstoff können daher z. B. Zellpräparate angefärbt werden.

Dem *Bundesministerium für Forschung und Technologie* wird für die Unterstützung gedankt und Herrn Prof. Dr. Ch. Rüdhardt für Anregungen. Die Arbeit ist weiterhin durch ein Forschungsstipendium der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* gefördert worden.

## Experimenteller Teil

UV/VIS-Spektren: DMR 21 der Firma Zeiss. – NMR-Spektren: WP 250 der Firma Bruker. – Die Schmelzpunkte aller dargestellten Farbstoffe liegen oberhalb von 360°C.

2,3,4,4a,10a,11,12,13-Octahydro-3,3,12,12-tetramethyl-1,4a,10a,14-tetraazaviolanthron (**2**): 2,0 g (5,1 mmol) 3,4:9,10-Perylenbis(dicarbonsäureanhydrid) und 5,0 g (49 mmol) Neopentandiamin wurden unter CO<sub>2</sub>-Ausschluß (KOH) mit 30 ml Wasser 1 h bei Raumtemp. stehengelassen

und anschließend 4 h unter Rühren rückfließend gekocht (Vorsicht, starkes Schäumen!). Die Reaktionsmischung wurde mit 100 ml 5proz. Kalilauge versetzt, weitere 10 min unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten zentrifugiert. Der feste Rückstand wurde zweimal mit Wasser und einmal mit Ethanol ausgewaschen, abgesaugt, bei 110°C/0.5 Torr getrocknet und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 2.4 g (90%) [als Gemisch mit dem isomeren 1,2,3,9a,10,11,12,18a-Octahydro-2,2,11,11-tetramethyl-4,9a,13,18a-tetraazaisoviolanthron (2')]. – IR (KBr): 2900 w, 1660 s, 1610 s, 1585 s, 1355 s, 1260 s, 1165 w, 1010 m, 840 m, 805 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): δ = 1.36 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.72 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.20 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 8.95 (mc, 8H). – MS (70 eV): m/e = 524 (17%, M<sup>⊕</sup>), 458 (12), 374 (19), 328 (14), 300 (26), 284 (26), 262 (14), 92 (64), 91 (100). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 541 (4.9), 503 (4.8), 474 nm (5.4). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 563 (1.0), 593 nm (0.63); Φ = 60%.

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (524.6) Ber. C 77.84 H 5.38 N 10.68 Gef. C 77.23 H 4.86 N 9.84

*Hydrochlorid*: UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 554 (4.9), 517 (4.8), 487 nm (4.5). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 577 (1.0), 607 nm (0.4).

*Peryleno[3'',4'':3,4,5;10'',9'':3',4',5']dipyridino[1,2-a:1',2'-a']bisbenzimidazol-6,11-dione (3) mit Peryleno[3'',4'':3,4,5;9'',10'':3',4',5']dipyridino[1,2-a:1',2'-a']bisbenzimidazol-10,21-dionen (3')*, *allgemeine Vorschrift*: 1.0 g (2.5 mmol) 3,4:9,10-Perylenbis(dicarbonsäureanhydrid) wurden mit 350 mg (1.6 mmol) Zinkacetat-Dihydrat, 10 mmol des entsprechenden *o*-Phenylendiamins und 5 mmol frisch destilliertem Chinolin 2 h auf 230°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit wenig Ethanol versetzt, abgesaugt, und der Rückstand so lange mit warmem Ethanol gewaschen, bis der Chinolingeruch verschwunden war. Der Rückstand wurde mit Toluol extrahiert und aus Xylol umkristallisiert. Ausbeuten und Elementaranalysen siehe Tab. 1, spektroskopische Daten siehe Tab. 2.

*3,4-Dihydro-6-oxo-2H,6H-peryleno[3',4'-3,4,5]pyrido[1,2-a]pyrimidin-11,12-dicarbonsäureanhydrid (5)*: 4.0 g (10 mmol) 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4-monoanhydrid-monokaliumsalz (4<sup>4</sup>) und 5.0 g (49 mmol) Neopentandiamin wurden unter CO<sub>2</sub>-Ausschluß (KOH) mit 30 ml Wasser 1 h bei Raumtemp. stehengelassen und anschließend 3 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Erkalten mit Wasser auf 200 ml verdünnt und zentrifugiert. Der Feststoff wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Toluol extrahiert. Aus dem Toluolextrakt ließen sich 0.40 g 2 isolieren. Die flüssige, zentrifugierte Phase wurde über Kieselgel filtriert, erhitzt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Beim Abkühlen auf Raumtemp. fiel das Hydrochlorid des Farbstoffs 5 in großen Kristallen aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Ausb. 3.0 g (61%). – IR (KBr): 1760, 1720 (C=O Anhydrid), 1690, 1655, 1625, 1605 cm<sup>-1</sup>. – UV/VIS (HCO<sub>2</sub>H): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 539 (4.8), 503 (4.6), 474 (4.25) nm. – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 558 (1.0), 598 (0.53), 650 (0.10); Φ = 55%. – <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): δ = 1.44 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.80 (s; 2H, CH<sub>2</sub>); 4.24 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 8.73 (m; 4H, Aromaten-H), 8.96 (m; 4H, Aromaten-H).

C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (494.9) Ber. C 70.38 H 3.87 N 5.66 Gef. C 69.15 H 3.36 N 5.53

*N,N'-Bis(2-aminoethyl)-3,4:9,10-perylenbiscarboximid (6)*: Zu einer Suspension von 10 g (25 mmol) 3,4:9,10-Perylenbis(dicarbonsäureanhydrid) in 120 ml Benzol wurden 30 ml (0.45 mol) Ethylendiamin gegeben und anschließend 3 h unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ausb. quantitativ. – IR (KBr): 3370 (N–H), 1690 und 1655 (C=O, Imid), 1595, 1580, 1440, 1405, 1360, 1345, 1270, 1250, 1160, 850, 810, 790, 750 cm<sup>-1</sup>.

Die Reindarstellung des Farbstoffs gelang über das Salz der Ameisensäure. Der rohe Farbstoff wurde mit 200 ml 5proz. Kalilauge 6 h gerührt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Er wurde in 700 ml Ameisensäure gelöst, über Cellulosepulver (MN 2100 der Fa. Machery & Nagel) filtriert und auf 700 ml Ethanol gegossen. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemp. stehenge-

Tab. 1. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen der Farbstoffe vom Typ 3<sup>5)</sup>

Nr.	Amin-Komponente <sup>a)</sup>	Ausb. <sup>b)</sup> %	R <sub>F</sub> <sup>c)</sup>	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse C H N
1	4- <i>tert</i> -Butyl-1,2-benzoldiamin <sup>6)</sup>	97	—	C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (648.8)	Ber. 81.46 4.97 8.64 Gef. 81.21 5.00 8.50
2	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2-benzoldiamin <sup>7)</sup>	97	—	C <sub>52</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (761.0)	Ber. 82.07 6.36 7.36 Gef. 81.74 6.44 7.05
3	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2-benzoldiamin <sup>8)</sup>	95	0.70	C <sub>52</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (761.0)	Ber. 82.07 6.36 7.36 Gef. 82.01 6.83 7.13

<sup>a)</sup> Amin-Komponente der Kondensation mit 3,4:9,10-Perylenbis(dicarbonensäureanhydrid). —  
<sup>b)</sup> Ausbeute des isolierten Rohprodukts, Reinheit >95%. — <sup>c)</sup> R<sub>F</sub>-Wert bei Dünnschichtchromatographie: Toluol/Aceton (9:1), SiO<sub>2</sub> (Sil G/UV<sub>254</sub> der Fa. Macherey & Nagel).

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Farbstoffe vom Typ 3

Nr. <sup>a)</sup>	ϕ <sup>b)</sup>	UV/VIS [λ <sub>max</sub> nm (lg ε)] <sup>c)</sup>	IR (cm <sup>-1</sup> ) <sup>d)</sup>	MS [m/e (%)] <sup>e)</sup>
1	37	605 (4.36), 562 (4.30) 623 <sup>f)</sup>	2960, 2910, 2870	648 (67, M <sup>⊕</sup> ), 633 (100, M - CH <sub>3</sub> )
2	16	615 (4.32), 575 (4.28) 635 <sup>f)</sup>	2960, 2910, 2870	761 (M <sup>⊕</sup> + H) <sup>g)</sup>
3	31	597 (4.46), 560 (4.41) 624 <sup>f)</sup>	2960, 2910, 2870, 1710	—

<sup>a)</sup> Siehe Tab. 1. — <sup>b)</sup> Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform. — <sup>c)</sup> UV/VIS-Spektrum in Dimethylformamid. — <sup>d)</sup> IR-Spektrum in KBr. — <sup>e)</sup> Massenspektrum (70 eV). — <sup>f)</sup> Fluoreszenzspektrum in Chloroform. — <sup>g)</sup> Felddesorptions-Massenspektrum.

lassen und der ausgefallene braune Feststoff abgesaugt und 4 h bei 110°C/0.5 Torr getrocknet. Ausb. 9.5 g (67%). — UV/VIS (HCO<sub>2</sub>H): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 530 (4.8), 497 (4.6), 473 (4.2) nm. — Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 538 (1.0), 577 (0.49), 630 (0.10) nm; ϕ = 27%.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (568.5) Ber. C 63.38 H 4.26 N 9.86 Gef. C 63.25 H 3.70 N 9.27

*N*-(2-Aminoethyl)-3,4,9,10-perylentetracarbonsäure-3,4-monoanhydrid-9,10-monoimid: Zu einer Suspension von 6.0 g (15 mmol) 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4-monoanhydridmonokaliumsalz (**4**)<sup>4)</sup> in 70 ml Benzol wurden 10 ml (0.15 mol) Ethylendiamin gegeben und anschließend 5 h unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Es wurde anschließend zweimal mit je 200 ml 5proz. Kalilauge erwärmt und zentrifugiert. Der isolierte Feststoff, 2.1 g, konnte über das IR-Spektrum als **6** identifiziert werden. Die flüssige, zentrifugierte Phase wurde mit 100 ml konz. Salzsäure angesäuert, 30 min gerührt und abzentrifugiert. Der Feststoff wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und bei 110°C/0.5 Torr 6 h getrocknet. Ausb. 3.8 g (54%) Hydrochlorid des Farbstoffs. — IR (KBr): 1760 und 1725 (C=O, Anhydrid), 1690 und 1660 (C=O, Imid) 1590 cm<sup>-1</sup>. — UV/VIS (HCO<sub>2</sub>H): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 523 (4.8), 488 (4.6), 460 (4.2) nm. — Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 538 (1.0), 572 (0.77), 625 (0.18) nm; ϕ = 54%. — <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): δ = 4.0 (m; 2H, CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>⊕</sup>), 4.8 (m; 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>⊕</sup>), 8.6 (m; 8H, Aromaten-H).

C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (469.5) Ber. C 66.52 H 3.22 Cl 7.55 N 5.97  
Gef. C 66.52 H 2.83 Cl 7.47 N 5.76

- 1) A. Rademacher, S. Märkle und H. Langhals, Chem. Ber. **115**, 2927 (1982).
- 2) H. Langhals, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 730 (1979).
- 3) H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 716 (1980); H. Langhals, D.O.S. 3016764 (5. Nov. 1981) [Chem. Abstr. **96**, 70417x (1982)].
- 4) E. Spietschka und H. Tröster, D.O.S. 30008420 (17. Sept. 1981) [Chem. Abstr. **96**, 8149h (1982)].
- 5) A. Rademacher, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.
- 6) P. Vetesnik, J. Kavelek und V. Beranek, Collect. Czech. Chem. Commun. **36**, 2486 (1971).
- 7) H. B. Stegmann, H. Hieke, K. B. Ulmschneider und K. Scheffer, Chem. Ber. **109**, 2243 (1976).
- 8) A. J. Hoefnagel, J. H. A. J. Nunnink, A. van Veen, P. E. Verkade und B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 386 (1969).

[117/83]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim 1983 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

**Valid for users in the USA:** The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach (Bergstraße).