

Fluoreszenzfarbstoffe mit Fünfring-Carbonsäureimid-Strukturen

Heinz Langhals* und Sabine Grundner

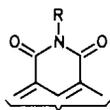
Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 6. Februar 1986

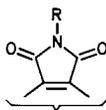
Fluorescent Dyes with Five-membered Ring Carboximide Substructures

The preparation of derivatives of benzoperylene (3), coronene (4), and benzoperiflanthene (5) with five-membered ring carboximide substructures is reported. The dyes exhibit high photostabilities and have fluorescent quantum yields of 42, 47, and 34%. The solubility of the dyes is increased by substitution with *tert*-butyl groups so that the dyes can be used in homogeneous solution.

In vorangegangenen Arbeiten wurde über die Darstellung von Fluoreszenzfarbstoffen mit hoher Photostabilität berichtet^{1–3}. Als günstiges Strukturelement haben sich dabei cyclische sechsgliedrige Carbonsäureimide 1 erwiesen. Über analoge fünfgliedrige Carbonsäureimide 2 in Fluoreszenzfarbstoffen ist dagegen nur wenig bekannt. Prinzipiell weiß man aber durch Untersuchungen an substituierten Phthalimiden (siehe z. B. Lit.⁴), daß Substanzen mit diesem Strukturelement zur Fluoreszenz mit hohen Quantenausbeuten befähigt sind.



1



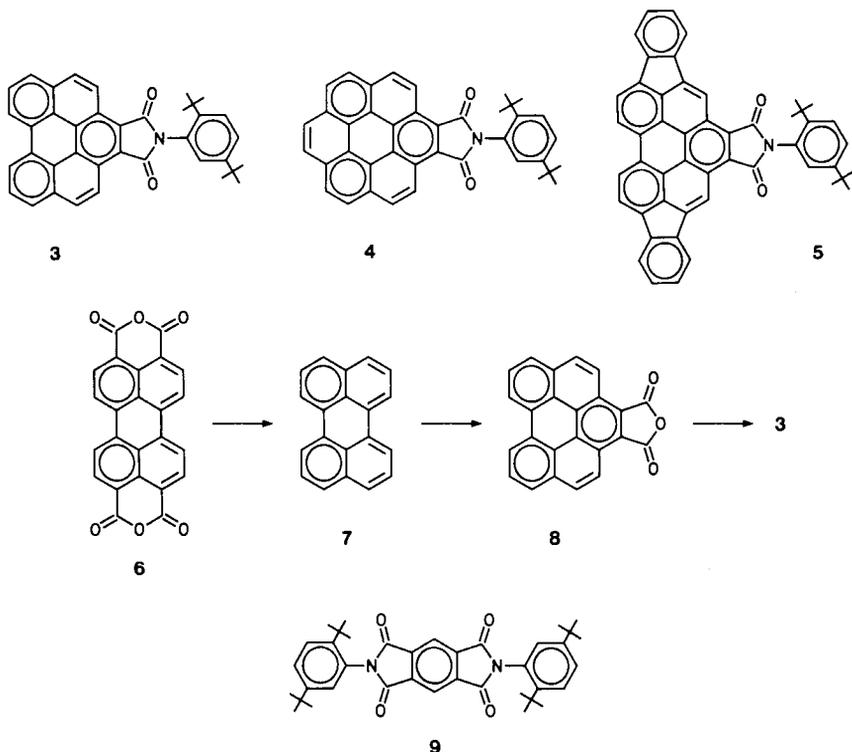
2

Ergebnisse und Diskussion

Als Modell-Farbstoffe mit fünfgliedrigen Carbonsäureimid-Struktureinheiten sind die Verbindungen 3–5 besonders geeignet, da bereits deren aromatische Grundkörper, wie eigene Untersuchungen ergeben haben, eine erhebliche Photostabilität aufweisen. Derivate der Grundkörper, auch Carbonsäureimide, sind aber i. allg. verhältnismäßig schwerlöslich, so daß eine Anwendung in homogener Lösung, z. B. für Farbstoff-Laser oder in Fluoreszenz-Solarkollektoren⁵, nicht möglich ist. Durch Einführen von *tert*-Butylgruppen⁶ kann jedoch die Löslichkeit so weit gesteigert werden, daß sie für die genannten Anwendungen eingesetzt werden können.

Farbstoff 3 wird aus dem 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäure-dianhydrid (6), einem technisch gut zugänglichen Massenprodukt hergestellt. Seine Decarboxylierung mit Kalilauge liefert das unsubstituierte Perylen (7), das in einer Diels-Alder-Reaktion unter oxidierenden Bedingungen direkt in das Anhydrid 8⁷ übergeführt wird. Aus 8 wird unter den üblichen Reaktionsbedingungen¹ durch die Umsetzung mit 2,5-Di-*tert*-butylanilin⁸ der Farbstoff 3

erhalten. Die Vollständigkeit der Umsetzung läßt sich leicht IR-spektroskopisch prüfen — das Edukt besitzt die für Carbonsäureanhydride charakteristischen Absorptionen bei 1766 und 1758 cm^{-1} , während das Produkt die für die Imide typischen Absorptionen bei 1709 und 1700 cm^{-1} aufweist. Die Reindarstellung des Farbstoffs erfolgt durch extractive Umkristallisation¹⁾.



Die Farbstoffe **4** und **5** werden auf analogem Wege wie **3** erhalten: Das Ausgangsmaterial für **4** ist das 3,4-Coronendicarbonsäure-anhydrid⁹⁾ und für **5** das Periflanthen¹⁰⁾.

Die so erhaltenen Fluoreszenzfarbstoffe **3**, **4** und **5** sind sehr photostabil und weisen Fluoreszenzquantenausbeuten von 42, 47 und 34% auf (Tab. 1). Ihre Löslichkeiten sind so hoch, daß sie sich für Fluoreszenzanwendungen einsetzen lassen.

In Tab. 1 sind ebenfalls die Daten der analogen Farbstoffe aufgeführt, bei denen die *N*-Phenylreste statt der zwei *tert*-Butylgruppen in 2-, 4- und 6-Stellung jeweils Methylgruppen tragen¹¹⁾. Diese Farbstoffe, die auf gleichem Weg erhalten werden können, haben jeweils niedrigere Fluoreszenzquantenausbeuten. Die Substitution mit Methylgruppen wirkt sich auch ungünstig auf die Photostabilität der Farbstoffe aus²⁾. Als Vergleichssubstanz ist noch das Diimid **9** der Pyromellitsäure hergestellt worden. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Carbonsäureimiden zeigt die Substanz keinerlei Fluoreszenz. Ihr chromophores System ist so klein, daß die Absorption bis in den ultravioletten Bereich verschoben ist.

Die Arbeit wurde von der *Stiftung Volkswagenwerk* gefördert, der hiermit gedankt wird. Der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Spende von 3,4:9,10-Perylentetracarbonsäure-dianhydrid.

Experimenteller Teil

UV/VIS-Spektren: DMR 10 der Firma Zeiss. — Fluoreszenzspektren: Fluorescence Spectrometer 3000 der Firma Perkin Elmer. — IR-Spektren: IFS 45 der Firma Bruker. UV/VIS-Spektroskopische Daten und Elementaranalyse von 3–5 siehe Tab. 1.

Tab. 1. UV/VIS-Spektroskopische Daten und Elementaranalysen der Fluoreszenzfarbstoffe

Farbstoff	λ_{\max} (ϵ) ^{a)}	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
			C	H	N
<i>N</i> -(2,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1,2-dicarboximid (3)	Abs. 482 (6750), 455 (4790), 428 (1960)	C ₃₈ H ₃₁ NO ₂ (533.7)	Ber. 85.52	5.86	2.62
	Flu. 518, $\Phi = 0.42$		Gef. 85.72	5.74	2.76
<i>N</i> -(2,4,6-Trimethylphenyl)benzo[<i>ghi</i>]perylene-1,2-dicarboximid	Abs. 478 (6200), 449 (4100), 421 (1900)	C ₃₃ H ₂₁ NO ₂ (463.5)	Ber. 85.51	4.57	3.02
	Flu. 522, 495, $\Phi = 0.41$		Gef. 84.97	4.57	2.94
<i>N</i> -(2,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)-3,4-coronendicarboximid (4)	Abs. 473.5 (9340), 444 (6860), 420 (5760), 400 (4860)	C ₄₀ H ₃₁ NO ₂ (557.7)	Ber. 86.15	5.60	2.51
	Flu. 520, 495, $\Phi = 0.47$		Gef. 86.27	5.85	2.29
<i>N</i> -(2,4,6-Trimethylphenyl)-3,4-coronendicarboximid	Abs. 470 (7800), 442 (5800), 417 (4800)	C ₃₃ H ₂₁ NO ₂ (487.6)	Ber. 86.23	4.34	2.87
	Flu. 508, 479, $\Phi = 0.43$		Gef. 86.20	4.19	2.98
<i>N</i> -(2,5-Di- <i>tert</i> -butylphenyl)benzo[<i>ghi</i>]diindeno[1,2,3- <i>cd</i> :1',2',3'- <i>lm</i>]perylene-6,7-dicarboximid (5)	Abs. 517 (7280), 485 (16200), 458.5 (27800), 433 (21200)	C ₅₀ H ₃₅ NO ₂ (681.8)	Ber. 88.08	5.17	2.05
	Flu. 573, 540, $\Phi = 0.34$		Gef. 87.85	5.16	2.06
<i>N</i> -(2,4,6-Trimethylphenyl)benzo[<i>ghi</i>]diindeno[1,2,3- <i>cd</i> :1',2',3'- <i>lm</i>]perylene-6,7-dicarboximid	Abs. 530 (8910), 490 (13200), 458 (25700)	C ₄₅ H ₂₅ NO ₂ (611.7)	Ber. 88.36	4.12	2.29
	Flu. 581, 545, $\Phi = 0.33$		Gef. 88.02	4.36	2.39

^{a)} In Chloroform — Abs.: Absorption, Flu.: Fluoreszenz.

Perylen (7): 3.0 g (7.6 mmol) **6** werden in 75 ml 15proz. Kalilauge gelöst. Die Lösung wird filtriert und dann 72 h in einem Stahlautoklaven auf 280°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit einer D5-Glasfritte abgesaugt (Rohausbeute 1.73 g; 89.7%) und nach dem Trocknen aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 1.28 g (66%) rötlich-goldene Kristallplättchen. Schmp. 272–273°C (Lit.¹²⁾ 273–274°C). R_F (Kieselgel/CHCl₃) = 0.67.

Benzo[*ghi*]perylene-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (**8**): 2.41 g (9.6 mmol) Perylen werden völlig analog zu Lit.⁷⁾ umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 1.37 g (41%) feine, orangefarbene Nadeln. — IR (KBr): 1832 m, 1816 m, 1796 m, 1782 w, 1766 s, 1758 s, 1333 w, 1327 w, 1292 s, 1224 w, 1214 w, 1181 s cm⁻¹.

N-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)benzo[*ghi*]perylene-1,2-dicarboximid (**3**): 700 mg (2.0 mmol) **8**, 540 mg (2.6 mmol) 2,5-Di-*tert*-butylanilin und 170 mg Zinkacetat werden in 3 ml dest. Chinolin 4 h unter N₂ auf 220°C erhitzt und nach dem Erkalten mit 50 ml Ethanol und 10 ml

Wasser versetzt. Zum Zusammenballen des Niederschlags läßt man die Reaktionslösung 16 h bei Raumtemp. stehen, saugt dann mit einer D4-Glasfritte ab und wäscht mit Ethanol. Das Rohprodukt (Ausb. 1.05 g; 97%) wird aus Toluol extraktiv umkristallisiert¹⁾. Ausb. 700 mg (65%) gelbe Nadeln, Schmp. > 360°C. R_F (Kieselgel/CHCl₃) = 0.64. — IR (KBr): 3449 w, 2963 m, 1766 m, 1709 m, 1700 m, 1502 w, 1405 w, 1368 w, 1357 w, 1290 w, 1176 w, 1107 w cm⁻¹.

N-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)-3,4-coronendicarboximid (4): 750 mg (2.0 mmol) 3,4-Coronendicarbonsäure-anhydrid, 830 mg (4.1 mmol) 2,5-Di-*tert*-butylanilin und 260 mg Zinkacetat werden in 4 ml Chinolin analog zu 3 umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 780 mg (69%), Schmp. > 360°C. R_F (Kieselgel/CHCl₃) = 0.68. — IR (KBr): 2962 s, 2869 w, 1764 s, 1713 s, 1653 m, 1616 w, 1497 m, 1465 w, 1408 s, 1369 s, 1353 s, 1324 m, 1176 m, 1112 m cm⁻¹.

N-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)benzo[ghi]diindeno[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylene-6,7-dicarboximid (5): 500 mg (1.0 mmol) Benzo[ghi]diindeno[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylene-6,7-dicarbonsäure-anhydrid (IR: 1829 m, 1758s cm⁻¹), 420 mg (2.0 mmol) 2,5-Di-*tert*-butylanilin und 130 mg Zinkacetat werden in 2 ml Chinolin analog zu 3 umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 520 mg (75%) orangerotes Pulver, Schmp. > 360°C. R_F (Kieselgel/CHCl₃) = 0.71. — IR (KBr): 2963 m, 1764 m, 1707 s, 1643 s, 1611 s, 1550 s, 1501 s, 1485 s, 1440 m, 1404 m, 1383 m, 1371 m, 1355 s, 1150 s cm⁻¹.

N,N'-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-1,2:4,5-benzolbis(dicarboximid) (9): 2.5 g (1.1 mmol) 1,2:4,5-Benzoltetracarbonsäure-dianhydrid, 9.4 g (4.6 mmol) 2,5-Di-*tert*-butylanilin und 1.53 g Zinkacetat werden in 50 ml Chinolin analog zu 3 umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 5.66 g (83%) farblose Nadeln, Schmp. > 360°C. R_F (Kieselgel/CHCl₃) = 0.35. — IR (KBr): 2964 m, 2871 w, 1780 m, 1728 s, 1700 w, 1616 w, 1502 w, 1466 w, 1406 m, 1373 m, 1354 m, 1185 w, 1135 w, 1110 m cm⁻¹. — UV/VIS (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 316 (3170), 308 nm (3150).

C₃₈H₄₄N₂O₄ (592.8) Ber. C 77.00 H 7.48 N 4.73 Gef. C 76.95 H 7.24 N 4.39

CAS-Registry-Nummern

3: 101315-15-5 / 3 (*N*-2,4,6-trimethylphenyl): 101315-12-2 / 4: 101315-16-6 / 4 (Anhydrid): 4444-80-8 / 4 (*N*-2,4,6-trimethylphenyl): 101315-13-3 / 5: 101315-17-7 / 5 (Anhydrid): 4393-81-1 / 5 (*N*-2,4,6-trimethylphenyl): 101315-14-4 / 8: 6245-10-9 / 9: 101315-11-1 / 9 (Anhydrid): 89-32-7 / 2,5-Di-*tert*-butylanilin: 21860-03-7

¹⁾ H. Langhals, Chem. Ber. **118**, 4641 (1985).

²⁾ I. Lukáč und H. Langhals, Chem. Ber. **116**, 3524 (1983).

³⁾ A. Rademacher, S. Märkle und H. Langhals, Chem. Ber. **115**, 2927 (1982).

⁴⁾ K. Fritzsche und H. Langhals, Chem. Ber. **117**, 2275 (1984).

⁵⁾ H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 716 (1980).

⁶⁾ H. Langhals, D. O. S. 3016764 vom 30.4.1980 [Chem. Abstr. **96**, 70417x (1982)].

⁷⁾ H. Hopff und H. R. Schweizer, Helv. Chim. Acta **42**, 2315 (1959).

⁸⁾ ^{8a)} J. M. A. Baas, H. van Bekkum, M. A. Hoefnagel und B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 1110 (1969). — ^{8b)} D. I. Legge, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2097 (1947). — ^{8c)} J. Burgers, M. A. Hoefnagel, P. E. Verkade, H. Visser und B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **77**, 491 (1958).

⁹⁾ E. Clar und M. Zander, J. Chem. Soc. **1957**, 4616.

¹⁰⁾ K. F. Lang und M. Zander, Chem. Ber. **95**, 673 (1962).

¹¹⁾ A. Rademacher, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.

¹²⁾ G. T. Morgan und J. G. Mitchell, J. Chem. Soc. **1934**, 536.