

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

116. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

H. A. BRUNE · W. LÜTTKE · G. SPITELLER

REDAKTION: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND



D-6940 WEINHEIM

1983
HEFT 10

BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Jahrgang.
4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst. – Der Korrespondenzautor ist durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben. Die Zugehörigkeit der Autoren zu den Instituten ist durch hochgestellte Kleinbuchstaben markiert.
5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zugestellt.
7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte. Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, Telefon (089) 8578 3830.
8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er dem Verlag Chemie das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetrossener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 770. – DM zuzügl. Versandgebühren. Einzelheft 85. – DM. In diesem Preis ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. – Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. – Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. – Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim/Bergstr.

Verlag und Anzeigenabteilung: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim. Fernsprecher (06201) 602-0, Fernschreiber 4655 16 vchwh d, Telefax (06201) 6023 28.

For USA, Canada, Mexico, Central and South America

Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Annual subscription price: \$ 505.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, NY. Printed in the Federal Republic of Germany. Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, NY 11003. Subscribers should place their orders through Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, Florida 33441 (U.S.A.).

U.S.A Postmasters: Send address changes for Chemische Berichte to Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441 (U.S.A.).

INHALT VON HEFT 10

116. Jahrgang 1983

ANORGANISCHE CHEMIE

<i>Klingebiel</i> Uwe und <i>Vater</i> Norbert: Acyclische und cyclische NH – SiF-Systeme – stufenweise Kondensation von (Fluorsilyl)aminen	3277
<i>Schomburg</i> Dietmar, <i>Storzer</i> Werner, <i>Bohlen</i> Rainer, <i>Kuhn</i> Winfried und <i>Röschenthaler</i> Gerd-Volker: Struktur und Synthese eines spirocyclischen Phosphoranid-Anions: Modell für einen Zwischenzustand bei einer $S_N2(P)$ -Reaktion	3301
<i>Ceacareanu</i> Dumitru M., <i>Gerstenberger</i> Michael R. C. und <i>Haas</i> Alois: (Perhalogenmethylthio)heterocyclen, XIV: Darstellung und Eigenschaften <i>N</i> -substituierter Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrole	3325
<i>Herrmann</i> Gerhard und <i>Süss-Fink</i> Georg: Dreikernige Ruthenium-Clusteranionen des Typs $[Ru_3(CO)_9(SiR_{\frac{1}{2}}R^2)(PR_3)_2]^-$	3406
<i>Appel</i> Rolf und <i>Schmitz</i> Rudolf: Versuche zur Synthese von Methylenphosphonium-Kationen aus <i>P</i> -Chlormethylenphosphoranen	3521

ORGANISCHE CHEMIE

<i>Neugebauer</i> Wolfgang, <i>Clark</i> Timothy und <i>Schleyer</i> , von <i>Ragué</i> Paul: Regioselektive Metallierung von Aromaten, II: Zweitmetallierung von 1-Lithionaphthalin und 9-Lithioanthracen	3283
<i>Richter</i> Wolf Jürgen: Synthese und Umlagerungen von 2-Vinylphosphiranen	3293
<i>Birkofer</i> Leonhard und <i>Wahle</i> Bernd: Silylierte Biphenyl-Derivate, Benzoesäure-ethylester und Benzophenone durch regioselektive [4 + 2]-Cycloadditionen	3309
<i>Dern</i> Heinz-Jürgen, <i>Lange</i> Fritz und <i>Sustmann</i> Reiner: Umlagerungsverhalten von Radikalen und Carbanionen mit Bicyclo[3.1.1]- und Bicyclo[4.1.0]heptenyl-Gerüst	3316
<i>Ceacareanu</i> Dumitru M., <i>Gerstenberger</i> Michael R. C. und <i>Haas</i> Alois: (Perhalogenmethylthio)heterocyclen, XIV: Darstellung und Eigenschaften <i>N</i> -substituierter Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrole	3325
<i>Yalpani</i> Mohamed und <i>Köster</i> Roland: Hydratisierte Oxokohlenwasserstoffe, II: Darstellung einer neuen Klasse von thermochromen Bor-Heterocyclen aus Octahydroxycyclobutan oder Dihydroxybutendisäure	3332
<i>Yalpani</i> Mohamed, <i>Boese</i> Roland und <i>Bläser</i> Dieter: Hydratisierte Oxokohlenwasserstoffe, III: Strukturuntersuchungen von Polymerisation und Depolymerisation im festen Zustand von thermochromen 2,6-Diorgano-1,3,5,7-tetraoxa-2,6-dibora-4,8-octalindionen	3338
<i>Yalpani</i> Mohamed und <i>Boese</i> Roland: Die Struktur von Amin-Addukten von Triorganylboroxinen	3347
<i>Krüger</i> Carl und <i>Yalpani</i> Mohamed: Eine verbesserte Synthese von Hexavinylbenzol und seine Struktur im Festzustand	3359

<i>Glombik Heiner und Tochtermann Werner</i> : Eine variationsfähige Synthese von 2,3-disubstituierten Furanen	3366
<i>Hellwinkel Dieter, Lämmerzahl Frank</i> und (teilweise) <i>Hofmann Gunter</i> : Carbanionisch induzierte [1,3]-Wanderungen π - und koordinativ ungesättigter Gruppen	3375
<i>Ladner Wolfgang</i> : Stereoselektive Synthese von Alkoholen, XV: Stereoselektive Synthese von α -Alkyl- α,β -dihydroxycarbonsäureester-Derivaten: Synthese der (+)-Viridiflorsäure	3413
<i>Quast Helmut und Nahr Uwe</i> : Photochemische Stickstoff-Eliminierung aus 1-Alkenyl-4-alkyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-onen und -thionen. Diaziridinone und Carbo-diimide mit Alkenylsubstituenten	3427
<i>Fliege Werner, Huisgen Rolf, Kolbeck Winfried</i> und <i>Weberndörfer Volkmar</i> : 1,3-Dipolare Cycloadditionen, 90: Diphenylnitrilimin und substituierte Butadiene; Substituenteneffekte und Geschwindigkeit der Cycloaddition	3438
<i>Neugebauer Franz Alfred, Fischer Hans, Siegel Rolf</i> und <i>Krieger Claus</i> : 2,4-Dialkylsubstituierte Carbono- und Thiocarbonohydrazide, Reaktionen mit Carbonylverbindungen	3461
<i>Saalfrank Rolf W., Schierling Peter</i> und <i>Hafner Wieland</i> : Butenolid-Synthesen, II: Einfache Synthese von 4-substituierten 2,2-Diethoxy-5-alkylden-2,5-dihydrofuranen, 3-substituierten 4-Alkylden-2-buten-4-oliden bzw. 5,6-Dihydro-2-pyronen	3482
<i>Staab Heinz A.</i> und <i>Diederich François</i> : Cycloarene, eine neue Klasse aromatischer Verbindungen, I: Synthese von Kekulen	3487
<i>Staab Heinz A., Diederich François, Krieger Claus</i> und <i>Schweitzer Dieter</i> : Cycloarene, eine neue Klasse aromatischer Verbindungen, II: Molekülstruktur und spektroskopische Eigenschaften von Kekulen	3504
<i>Kosáry Judit</i> und <i>Gabányi Zoltán</i> : Über den Pyridazinring enthaltende Verbindungen, 16: Elektrophile Substitution des [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazins	3513
<i>Pilidis Georgios</i> : Etherspaltung mit Chlorsulfonylisocyanat (CSI): Tropylium-N-(chlor-sulfonyl)-O-methylcarbamidat aus CSI und 7-Methoxy-1,3,5-cycloheptatrien	3516
<i>García Martínez Antonio</i> und <i>García Fraile Amelia</i> : Ungewöhnliche Reaktivität gespannter Brückenkopferivate	3518
<i>Lukáč Ivan</i> und <i>Langhals Heinz</i> : Darstellung und Fluoreszenzverhalten von 2,3,4,4a,10a,11,12,13-Octahydro-1,4a,10a,14-tetraazaviolanthron-Derivaten	3524

INORGANIC CHEMISTRY

<i>Klingebiel</i> Uwe and <i>Vater</i> Norbert: Acyclic and Cyclic NH–SiF Systems – Stepwise Condensation of (Fluorosilyl)amines	3277
<i>Schomburg</i> Dietmar, <i>Storzer</i> Werner, <i>Bohlen</i> Rainer, <i>Kuhn</i> Winfried, and <i>Röschenthaler</i> Gerd-Volker: Structure and Synthesis of a Spirocyclic Phosphoranide Anion: Model of an Intermediate in a $S_N2(P)$ Reaction	3301
<i>Ceacareanu</i> Dumitru M., <i>Gerstenberger</i> Michael R. C., and <i>Haas</i> Alois: (Perhalomethylthio)heterocycles, XIV: Preparation and Properties of <i>N</i> -Substituted Tetrakis(trifluoromethylthio)pyrroles	3325
<i>Herrmann</i> Gerhard and <i>Süss-Fink</i> Georg: Trinuclear Ruthenium Cluster Anions of the Type $[Ru_3(CO)_9(SiR^1R^2)(PR^3)_2]^-$	3406
<i>Appel</i> Rolf and <i>Schmitz</i> Rudolf: Attempts at the Synthesis of Methylene phosphonium Cations from <i>P</i> -Chloromethylene phosphoranes	3521

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Neugebauer</i> Wolfgang, <i>Clark</i> Timothy, and <i>Schleyer, von Ragué</i> Paul: Regioselective Metallation of Aromatic Compounds, II: Second Metallation of 1-Lithionaphthalene and 9-Lithioanthracene	3283
<i>Richter</i> Wolf Jürgen: 2-Vinylphosphiranes: Synthesis and Rearrangements	3293
<i>Birkofer</i> Leonhard and <i>Wahle</i> Bernd: Silylated Biphenyl Derivatives, Ethyl Benzoates, and Benzophenones by Regioselective [4 + 2]-Cycloadditions	3309
<i>Dern</i> Heinz-Jürgen, <i>Lange</i> Fritz, and <i>Sustmann</i> Reiner: Rearrangements of Radicals and Carbanions with Bicyclo[3.1.1]- and Bicyclo[4.1.0]heptenyl Skeleton	3316
<i>Ceacareanu</i> Dumitru M., <i>Gerstenberger</i> Michael R. C., and <i>Haas</i> Alois: (Perhalomethylthio)heterocycles, XIV: Preparation and Properties of <i>N</i> -Substituted Tetrakis(trifluoromethylthio)pyrroles	3325
<i>Yalpani</i> Mohamed and <i>Köster</i> Roland: Hydrated Oxocarbons, II: Preparation of a New Class of Thermochromic Boron Heterocycles from Octahydroxycyclobutane or Dihydroxybutenedioic Acid	3332
<i>Yalpani</i> Mohamed, <i>Boese</i> Roland, and <i>Bläser</i> Dieter: Hydrated Oxocarbons, III: Structural Investigations on Solid State Polymerization and Depolymerization of Thermochromic 2,6-Diorgano-1,3,5,7-tetraoxa-2,6-dibora-4,8-octalindiones	3338
<i>Yalpani</i> Mohamed and <i>Boese</i> Roland: The Structure of Amine Adducts of Triorganylboroxines	3347
<i>Krüger</i> Carl and <i>Yalpani</i> Mohamed: An Improved Synthesis of Hexavinylbenzene and its Solid State Structure	3359
<i>Glombik</i> Heiner and <i>Tochtermann</i> Werner: A Versatile Synthesis of 2,3-Disubstituted Furans	3366

<i>Hellwinkel</i> Dieter, <i>Lämmerzahl</i> Frank, and (partly) <i>Hofmann</i> Gunter: Carbanionically Induced [1,3]-Migrations of π - and Coordinatively Unsaturated Groups	3375
<i>Ladner</i> Wolfgang: Stereoselective Synthesis of Alcohols, XV: Stereoselective Synthesis of α -Alkyl- α,β -dihydroxycarboxylic Ester Derivatives: Synthesis of (+)-Viridifloric Acid	3413
<i>Quast</i> Helmut and <i>Nahr</i> Uwe: Photoextrusion of Nitrogen from 1-Alkenyl-4-alkyl-1,4-dihydro-5H-tetrazol-5-ones and -thiones. Diaziridinones and Carbodiimides with Alkenyl Substituents	3427
<i>Fliege</i> Werner, <i>Huisgen</i> Rolf, <i>Kolbeck</i> Winfried, and <i>Weberndörfer</i> Volkmar: 1,3-Dipolar Cycloadditions, 90: Diphenylnitrilimine and Substituted Butadienes; Substituent Effects and Rate of Cycloaddition	3438
<i>Neugebauer</i> Franz Alfred, <i>Fischer</i> Hans, <i>Siegel</i> Rolf, and <i>Krieger</i> Claus: 2,4-Dialkyl Substituted Carbono- and Thiocarbonohydrazides, Reactions with Carbonyl Compounds	3461
<i>Saalfrank</i> Rolf W., <i>Schierling</i> Peter, and <i>Hafner</i> Wieland: Butenolide Syntheses, II: Simple Synthesis of 4-Substituted 2,2-Diethoxy-5-alkylidene-2,5-dihydrofurans, 3-Substituted 4-Alkylidene-2-buten-4-olides, or 5,6-Dihydro-2-pyrones	3482
<i>Staab</i> Heinz A. and <i>Diederich</i> François: Cycloarenes, a New Class of Aromatic Compounds, I: Synthesis of Kekulene	3487
<i>Staab</i> Heinz A., <i>Diederich</i> François, <i>Krieger</i> Claus, and <i>Schweitzer</i> Dieter: Cycloarenes, a New Class of Aromatic Compounds, II: Molecular Structure and Spectroscopic Properties of Kekulene	3504
<i>Kosáry</i> Judit and <i>Gabányi</i> Zoltán: Studies in the Field of Pyridazine Compounds, 16: Electrophilic Substitution of [1,2,4]Triazolo[4,3- <i>b</i>]pyridazine	3513
<i>Pilidis</i> Georgios: Ether Cleavage with Chlorosulfonyl Isocyanate (CSI): Tropylium <i>N</i> -(Chlorosulfonyl) <i>O</i> -Methyl Carbamate from CSI and 7-Methoxy-1,3,5-cycloheptatriene	3516
<i>García Martínez</i> Antonio and <i>García Fraile</i> Amelia: Unusual Reactivity of Strained Bridgehead Derivatives	3518
<i>Lukáč</i> Ivan and <i>Langhals</i> Heinz: Synthesis and Fluorescence of 2,3,4,4a,10a,11,12,13-Octahydro-1,4a,10a,14-tetraazavioanthrone Derivatives	3524

AUTORENREGISTER

<i>Appel, R. und Schmitz, R.</i>	3521	<i>Lämmerzahl, F. s. Hellwinkel, D.</i>	3375
<i>Birkofer, L. und Wahle, B.</i>	3309	<i>Lange, F. s. Dern, H.-J.</i>	3316
<i>Bläser, D. s. Yalpani, M.</i>	3338	<i>Langhals, H. s. Lukáč, I.</i>	3524
<i>Boese, R. s. Yalpani, M.</i>	3338, 3347	<i>Lukáč, I. und Langhals, H.</i>	3524
<i>Bohlen, R. s. Schomburg, D.</i>	3301	<i>Nahr, U. s. Quast, H.</i>	3427
<i>Ceacareanu, D. M., Gerstenberger,</i> <i>M. R. C. und Haas, A.</i>	3325	<i>Neugebauer, F. A., Fischer, H.,</i> <i>Siegel, R. und Krieger, C.</i>	3461
<i>Clark, T. s. Neugebauer, W.</i>	3283	<i>Neugebauer, W., Clark, T. und</i> <i>Schleyer, von Ragué, P.</i>	3283
<i>Dern, H.-J., Lange, F. und</i> <i>Sustmann, R.</i>	3316	<i>Pilidis, G.</i>	3516
<i>Diederich, F. s. Staab, H. A.</i>	3487, 3504	<i>Quast, H. und Nahr U.</i>	3427
<i>Fischer, H. s. Neugebauer, F. A.</i>	3461	<i>Richter, W. J.</i>	3293
<i>Fliege, W., Huisgen, R., Kolbeck, W.</i> <i>und Weberndörfer, V.</i>	3438	<i>Röschenthaler, G.-V. s. Schomburg, D.</i>	3301
<i>Gabányi, Z. s. Kosáry, J.</i>	3513	<i>Saalfrank, R. W., Schierling, P. und</i> <i>Hafner, W.</i>	3482
<i>García Fraile, A. s. García Martínez, A.</i>	3518	<i>Schierling, P. s. Saalfrank, R. W.</i>	3482
<i>García Martínez, A. und</i> <i>García Fraile, A.</i>	3518	<i>Schleyer, von Ragué, P. s.</i> <i>Neugebauer, W.</i>	3283
<i>Gerstenberger, M. R. C. s.</i> <i>Ceacareanu, D. M.</i>	3325	<i>Schmitz, R. s. Appel, R.</i>	3521
<i>Glombik, H. und Tochtermann, W.</i> . . .	3366	<i>Schomburg, D., Storzer, W., Bohlen, R.,</i> <i>Kuhn, W. und Röschenthaler, G.-V.</i>	3301
<i>Haas, A. s. Ceacareanu, D. M.</i>	3325	<i>Schweitzer, D. s. Staab, H. A.</i>	3504
<i>Hafner, W. s. Saalfrank, R. W.</i>	3482	<i>Siegel, R. s. Neugebauer, F. A.</i>	3461
<i>Hellwinkel, D., Lämmerzahl, F. und</i> <i>(teilweise) Hofmann, G.</i>	3375	<i>Staab, H. A. und Diederich, F.</i>	3487
<i>Herrmann, G. und Süß-Fink, G.</i>	3406	<i>–, Diederich, F., Krieger, C. und</i> <i>Schweitzer, D.</i>	3504
<i>Hofmann, G. s. Hellwinkel, D.</i>	3375	<i>Storzer, W. s. Schomburg, D.</i>	3301
<i>Huisgen, R. s. Fliege, W.</i>	3438	<i>Süß-Fink, G. s. Herrmann, G.</i>	3406
<i>Klingebliel, U. und Vater, N.</i>	3277	<i>Sustmann, R. s. Dern, H.-J.</i>	3316
<i>Köster, R. s. Yalpani, M.</i>	3332	<i>Tochtermann, W. s. Glombik, H.</i>	3366
<i>Kolbeck, W. s. Fliege, W.</i>	3438	<i>Vater, N. s. Klingebliel, U.</i>	3277
<i>Kosáry, J. und Gabányi, Z.</i>	3513	<i>Wahle, B. s. Birkofer, L.</i>	3309
<i>Krieger, C. s. Neugebauer, F. A.</i>	3461	<i>Weberndörfer, V. s. Fliege, W.</i>	3438
<i>– s. Staab, H. A.</i>	3504	<i>Yalpani, M. und Boese, R.</i>	3347
<i>Krüger, C. und Yalpani, M.</i>	3359	<i>– Boese, R. und Bläser, D.</i>	3338
<i>Kuhn, W. s. Schomburg, D.</i>	3301	<i>– und Köster, R.</i>	3332
<i>Ladner, W.</i>	3413	<i>– s. Krüger, C.</i>	3359

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

Ivan Lukáč^a und Heinz Langhals^{*b}

Polymerinstitut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften^a,
CS-84236 Bratislava, Dúbravská cesta, und

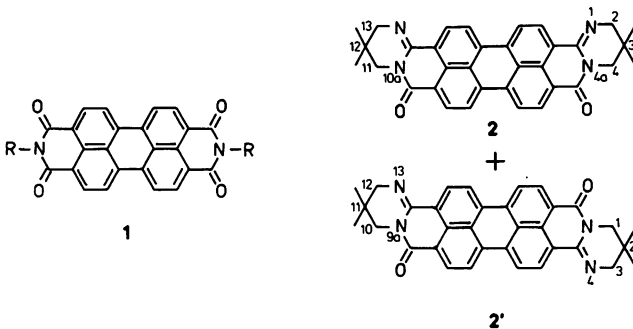
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg^b,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br.

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 $\lambda_{\text{max}} = 541$ 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.

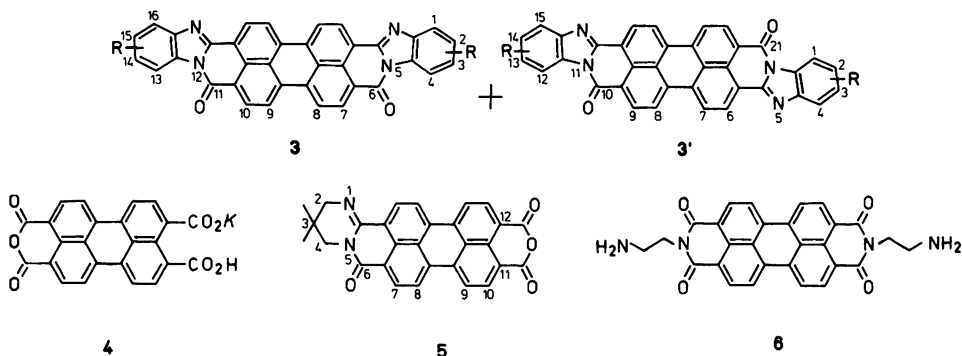
In einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ wurde über Darstellung und Eigenschaften der Perylenfarbstoffe **1** berichtet, die sich u. a. durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten und große Photostabilität auszeichnen. Die Substituenten R in **1** wurden variiert und ihr Einfluß auf die genannten Eigenschaften wurde 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 Bisimidinen **1**. Die Trennzahl²⁾ TZ beträgt 2.9.

Durch weitere Ausdehnung des π -Systems kann eine noch stärker bathochrom verschobene Absorption erreicht werden, so z. B. im Farbstoff **3** mit λ_{\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 Farbstoffs³⁾ 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**⁴⁾ 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. Rüchardt 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 CO₂-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⁻¹. – ¹H-NMR (CF₃CO₂D): δ = 1.36 (s, 12H, CH₃), 3.72 (s, 4H, CH₂), 4.20 (s, 4H, CH₂), 8.95 (mc, 8H). – MS (70 eV): *m/e* = 524 (17%, M[⊕]), 458 (12), 374 (19), 328 (14), 300 (26), 284 (26), 262 (14), 92 (64), 91 (100). – UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 541 (4.9), 503 (4.8), 474 nm (5.4). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 563 (1.0), 593 nm (0.63); ϕ = 60%.

C₃₄H₂₈N₄O₂ (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 (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 554 (4.9), 517 (4.8), 487 nm (4.5). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 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)⁴ und 5.0 g (49 mmol) Neopentandiamin wurden unter CO₂-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⁻¹. – UV/VIS (HCO₂H): λ_{max} (lg ε) = 539 (4.8), 503 (4.6), 474 (4.25) nm. – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 558 (1.0), 598 (0.53), 650 (0.10); ϕ = 55%. – ¹H-NMR (CF₃CO₂D): δ = 1.44 (s; 3H, CH₃), 3.80 (s; 2H, CH₂); 4.24 (s; 2H, CH₂), 8.73 (m; 4H, Aromaten-H), 8.96 (m; 4H, Aromaten-H).

C₂₉H₁₉ClN₂O₄ (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⁻¹.

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 3⁵⁾

Nr.	Amin-Komponente ^{a)}	Ausb. ^{b)} %	R _F ^{c)}	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse C H N
1	4- <i>tert</i> -Butyl-1,2-benzoldiamin ⁶⁾	97	—	C ₄₄ H ₃₂ N ₄ O ₂ (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 ⁷⁾	97	—	C ₅₂ H ₄₈ N ₄ O ₂ (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 ⁸⁾	95	0.70	C ₅₂ H ₄₈ N ₄ O ₂ (761.0)	Ber. 82.07 6.36 7.36 Gef. 82.01 6.83 7.13

a) Amin-Komponente der Kondensation mit 3,4:9,10-Perylenbis(dicarbonsäureanhydrid). —
 b) Ausbeute des isolierten Rohprodukts, Reinheit > 95%. — c) R_F-Wert bei Dünnschichtchromatographie: Toluol/Aceton (9:1), SiO₂ (Sil G/UV₂₅₄ der Fa. Macherey & Nagel).

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Farbstoffe vom Typ 3

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

a) Siehe Tab. 1. — b) Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform. — c) UV/VIS-Spektrum in Dimethylformamid. — d) IR-Spektrum in KBr. — e) Massenspektrum (70 eV). — f) Fluoreszenzspektrum in Chloroform. — g) 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 (HCO₂H): λ_{max} (lg ε) = 530 (4.8), 497 (4.6), 473 (4.2) nm. — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 538 (1.0), 577 (0.49), 630 (0.10) nm; ϕ = 27%.

C₃₀H₂₄N₄O₈ (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**)⁴⁾ 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⁻¹. — UV/VIS (HCO₂H): λ_{max} (lg ε) = 523 (4.8), 488 (4.6), 460 (4.2) nm. — Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (I_{rel}) = 538 (1.0), 572 (0.77), 625 (0.18) nm; ϕ = 54%. — ¹H-NMR (CF₃CO₂D): δ = 4.0 (m; 2H, CH₂NH₃[⊕]), 4.8 (m; 2H, CH₂CH₂NH₃[⊕]), 8.6 (m; 8H, Aromaten-H).

C₂₆H₁₅ClN₂O₅ (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 Grünwald 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).