

# CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

119. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

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

UNTER MITWIRKUNG VON

W. BECK · H. A. BRUNE · H. BUDZIKIEWICZ · W. LÜTTKE

REDAKTION: R. TEMME

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

  
**VCH**  
Verlagsgesellschaft

**1986**  
HEFT 7

## 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. R. Temme, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, Telefon (089) 85 78 38 30.
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 der VCH Verlagsgesellschaft 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 Freiemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetretener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0.

Bayerische  
Staatsbibliothek  
München

---

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 940,— DM, Einzelheft 105,— DM zuzüglich Versandkosten. In diesen Preisen 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.

Verlag und Anzeigenabteilung: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.  
Telefon (06201) 602-0, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

**For the USA and Canada:** Published monthly by VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Federal Republic of Germany. Airfreighted and mailed by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont NY 11003. Second-class postage paid at Jamaica NY 11431. Annual subscription price: US \$ 478.00 including postage and handling charges. Reduced rate for individual members of the American Chemical Society on request. Subscribers should place their orders through VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705; Telex 5101011104 VCH®/JB; Phone (305) 428-5566. — Printed in the Federal Republic of Germany.

**U. S. Postmaster:** Send address changes to VCH Publishers, Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach FL 33442-1705.

# INHALT VON HEFT 7

119. Jahrgang 1986

## ANORGANISCHE CHEMIE

- Nöth* Heinrich und *Rasthofer* Bernhard: Beiträge zur Chemie des Bors, 173: Über Salze des Bis(diisopropylamino)bor(1+) -Kations ..... 2075
- Fischer* Helmut, *Seitz* Friedrich und *Riede* Jürgen: Metallaheterocumulene, IV: 2-Azaallyliden-Komplexe – neuartige Verbindungen mit einem gewinkelten CNCR<sub>2</sub>-Fragment als Komplexligand ..... 2080
- Grützmacher* Hansjörg und *Roesky* Herbert W.: Reaktionen von Cyanformamidinen mit Hexafluoracetone ..... 2127
- Nöth* Heinrich und *Pommerening* Hans: Beiträge zur Chemie des Bors, 174: Isomerisierung von 2,3-Dihydro-1,4,2,3-dithiadiborin-, 1,4,2,3-Dithiadiborinan- und 2,3-Dihydro-1,4,2,3-benzodithiadiborin-Derivaten ..... 2261
- Grötsch* Georg, *Boese* Roland und *Malisch* Wolfgang: Synthese und Struktur des kationischen Tetrahydrofuran-Eisenkomplexes [C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(CO)(Me<sub>3</sub>P)(THF)Fe]<sup>+</sup> ... 2367
- Süß-Fink* Georg: Aufbau eines achthgliedrigen Bor-Stickstoff-Phosphor-Heterocyclus aus PhNH – PPh<sub>2</sub> = NPh und H<sub>3</sub>B – SMe<sub>2</sub> ..... 2393

## ORGANISCHE CHEMIE

- Gotthardt* Hans und *Oppermann* Manfred: Synthese und physikalische Eigenschaften neuer 1,3-Dithiolylium-4-methanide und 1,3-Thiazolium-5-methanide ..... 2094
- Kaiser* Franz-Josef, *Offermann* Guido und *Seitz* Gunther: Neue schwefelverbrückte Dreiringverbindungen vom Typ der Dianion-sulfide und der Thiocarbonyl-ylide . 2104
- Wamhoff* Heinrich, *Faßbender* Franz-Josef, *Hendrikx* Georg, *Puff* Heinrich und *Wolter* Petra: Heterocyclische β-Enaminoester, 41: Vinylogieprinzip bei 6,7-Dihydro-1H-azepinen; Cycloaddition und neuartige Umlagerung zu 2,3,3a,7a-Tetrahydroindolen. – Thermische [2 + 2]-Cycloadditionen mit 4-R-TAD ..... 2114
- Kauffmann* Thomas, *Joußen* Rolf und *Woltermann* Annegret: Neue Reagenzien, XXXVII: (α-Lithioalkyl)diphenylarsnoxide: Synthese und Anwendung zur indirekten nucleophilen Haloalkylierung ..... 2135
- Kauffmann* Thomas, *Kieper* Gudrun und *Klas* Norbert: Neue Reagenzien, XXXVIII: Über die extreme Diastereoselektivität bei der Addition von (α-Lithioalkyl)diphenylarsnoxiden an Benzaldehyd und Acetophenon ..... 2143

<i>Kauffmann</i> Thomas und <i>Schwartz</i> Paul: Neue Reagenzien, XXXIX: Optimierung der Diastereo- und Aldehydselektivität von <i>Horner</i> -Reagenzien durch Modifizierung der Struktur .....	2150
<i>Fink</i> Jürgen und <i>Regitz</i> Manfred: Synthesen mit Cyclobutadienen, 13: Azapentafulvene aus 2,3,4-Tri- <i>tert</i> -butylcyclobutadien-1-carbonsäureestern und Isonitrilen .....	2159
<i>Thomas</i> H. Günter, <i>Kessel</i> Stephan und <i>Müller</i> Edwin: 1,3-Dioxetanylium-Ionen als Zwischenstufe bei der anodischen Oxidation <i>O</i> -benzoylierter $\alpha$ -Hydroxyessigsäuren? .....	2173
<i>Mulzer</i> Johann und <i>Lammer</i> Ortrud: Enantioselektive diastereospezifische Synthese von <i>anti</i> - $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -hydroxycarbonsäureestern durch Cuprat-Ringöffnung von Glycidestern .....	2178
<i>Devant</i> Ralf und <i>Braun</i> Manfred: Stereoselektive Aldolreaktion mit chiralen sekundären Acetamiden .....	2191
<i>Huang</i> Zhi-tang und <i>Tzai</i> Lu-hang: Synthese von Ketenaminalen mit Imidazolidinring durch Kondensation von 4,5-Dihydro-2-(methylthio)-1 <i>H</i> -imidazolen mit CH-aciden Methylenverbindungen und einige Additions- und Cyclokondensations-Reaktionen .....	2208
<i>Lorenz</i> Wolfgang und <i>Maas</i> Gerhard: Reaktion von Azibenzilen mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid .....	2220
<i>Gassen</i> Karl-Rudolf und <i>Kirmse</i> Wolfgang: Desaminierungsreaktionen, 43: Zum Einfluß von Trifluormethylgruppen auf die Reaktionen aliphatischer Diazonium-Ionen und Carbokationen .....	2233
<i>Nickels</i> Helmut, <i>Dürr</i> Heinz und <i>Toda</i> Fumio: Chemie thermisch und photochemisch erzeugter Cyclobutan- und Cyclobutenylidene .....	2249
<i>Balschukat</i> Dietmar und <i>Dehmlow</i> Eckehard V.: Neuartige 2,6-disubstituierte Azulene .....	2272
<i>Aumann</i> Rudolf und <i>Heinen</i> Heinrich: Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 15: 3-Amino-2-aryloindole, 2-Alkylidenindolenine, Pyrazino-diindole und Azetidine aus Arylisocyaniden und Carbenkomplexen .....	2289
<i>Gotthardt</i> Hans und <i>Kinzelmann</i> Hans-Georg: Synthese und physikalische Eigenschaften stabiler 1,3-Oxathiolylium-4-olate .....	2308
<i>Gotthardt</i> Hans, <i>Kinzelmann</i> Hans-Georg, <i>Feist</i> Ulrich und <i>Buddrus</i> Joachim: Zur Regio- und Stereoselektivität neuer thermischer [3 + 2]-Cycloadditionen mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one an Alkine und Alkene .....	2317
<i>Sarma</i> Keshab, <i>Witt</i> Walter und <i>Schröder</i> Gerhard: Zur Frage der Stellungsisomerie bei disubstituierten Bullvalenen .....	2339
<i>Ōsawa</i> Eiji, <i>Schneider</i> Ingrid, <i>Toyne</i> Kennet J. und <i>Musso</i> Hans: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XIII: Über die Hydrierung von Homocubanderivaten ..	2350
<i>Musso</i> Hans, <i>Ōsawa</i> Eiji und <i>Schneider</i> Ingrid: Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XIV: Die Hydrierung des Deltacyclans .....	2362

<i>Langhals</i> Heinz und <i>Grundner</i> Sabine: Fluoreszenzfarbstoffe mit Fünfring-Carbonsäureimid-Strukturen .....	2373
<i>Braun</i> Manfred und <i>Hild</i> Wilhelm: Smiles-Umlagerung eines Pyridylsulfoxids .....	2377
<i>Eckert-Maksić</i> Mirjana und <i>Gleiter</i> Rolf: Photoelektronenspektren von <i>N</i> -substituierten 1,4-Dihydro-4,4-dimethylpyridinen .....	2381
<i>Kaupp</i> Gerd und <i>Matthies</i> Doris: Organische Gas-Festkörperreaktionen: Additionen von HX an <i>N</i> -Vinylphthalimid und Substitutionen bei dessen Hydrat .....	2387

## CONTENTS OF No. 7

### INORGANIC CHEMISTRY

<i>Nöth</i> Heinrich and <i>Rasthofer</i> Bernhard: Contributions to the Chemistry of Boron, 173: Salts of the Bis(diisopropylamino)boron(1 +) Cation .....	2075
<i>Fischer</i> Helmut, <i>Seitz</i> Friedrich, and <i>Riede</i> Jürgen: Metallaheterocumulenes, IV: 2-Azaallylidene Complexes — Novel Compounds with a Bent CNCR <sub>2</sub> Fragment as Complex Ligand .....	2080
<i>Grützmacher</i> Hansjörg and <i>Roesky</i> Herbert W.: Reactions of Cyanoformamides with Hexafluoroacetone .....	2127
<i>Nöth</i> Heinrich and <i>Pommerening</i> Hans: Contributions to the Chemistry of Boron, 174: Isomerisation of 2,3-Dihydro-1,4,2,3-dithiadiborine, 1,4,2,3-Dithiadiborinane, and 2,3-Dihydro-1,4,2,3-benzodithiadiborine Derivatives .....	2261
<i>Grötsch</i> Georg, <i>Boese</i> Roland, and <i>Malisch</i> Wolfgang: Synthesis and Structure of the Cationic Tetrahydrofuran Iron Complex [C <sub>5</sub> Me <sub>3</sub> (CO)(Me <sub>3</sub> P)(THF)Fe] <sup>+</sup> .....	2367
<i>Süß-Fink</i> Georg: Assembly of an Eight-Membered Boron-Nitrogen-Phosphorus Heterocycle from PhNH—PPh <sub>2</sub> =NPh and H <sub>3</sub> B—SMe <sub>2</sub> .....	2393

### ORGANIC CHEMISTRY

<i>Gotthardt</i> Hans and <i>Oppermann</i> Manfred: Synthesis and Physical Properties of Novel 1,3-Dithiolylium-4-methanides and 1,3-Thiazolium-5-methanides .....	2094
<i>Kaiser</i> Franz-Josef, <i>Offermann</i> Guido, and <i>Seitz</i> Gunther: Novel Sulfur-bridged Three-membered Ring Compounds of the Type of the Dianion Sulfides and of the Thiocarbonyl Ylides .....	2104
<i>Wamhoff</i> Heinrich, <i>Faßbender</i> Franz-Josef, <i>Hendrikx</i> Georg, <i>Puff</i> Heinrich, and <i>Woller</i> Petra: Heterocyclic β-Enamino Esters, 41: Vinylogous Principle on 6,7-Dihydro-1 <i>H</i> -azepines; Cycloaddition and Novel Rearrangement to 2,3,3a,7a-Tetrahydroindoles. — Thermal [2 + 2] Cycloadditions with 4-R-TAD .....	2114
<i>Kauffmann</i> Thomas, <i>Joußen</i> Rolf, and <i>Woltermann</i> Annegret: New Reagents, XXXVII: (α-Lithioalkyl)diphenylarsane Oxides: Synthesis and Application for the Indirect Nucleophilic Haloalkylation .....	2135
<i>Kauffmann</i> Thomas, <i>Kieper</i> Gudrun, and <i>Klas</i> Norbert: New Reagents, XXXVIII: Addition of (α-Lithioalkyl)diphenylarsane Oxides to Benzaldehyde and Acetophenone with Extreme Diastereoselectivity .....	2143

<i>Kauffmann</i> Thomas and <i>Schwartz</i> Paul: New Reagents, XXXIX: Optimization of the Diastereo- and Aldehyde Selectivity of <i>Horner</i> -Type Reagents by Modification of the Structure .....	2150
<i>Fink</i> Jürgen and <i>Regitz</i> Manfred: Syntheses with Cyclobutadienes, 13: Azapentafulvenes from 2,3,4-Tri- <i>tert</i> -butylcyclobutadiene-1-carboxylic Esters and Isonitriles ..	2159
<i>Thomas</i> H. Günter, <i>Kessel</i> Stephan, and <i>Müller</i> Edwin: Anodic Oxidation of <i>O</i> -Benzoylated $\alpha$ -Hydroxyacetic Acids Concerning the Structure of the Cationic Intermediate .....	2173
<i>Mulzer</i> Johann and <i>Lammer</i> Ortrud: Enantioselective Diastereospezifische Synthesis of <i>anti</i> - $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -hydroxy Esters through Cuprate Opening of Glycidic Esters ...	2178
<i>Devant</i> Ralf and <i>Braun</i> Manfred: Stereoselective Aldol Reaction with Chiral Secondary Acetamides .....	2191
<i>Huang</i> Zhi-tang and <i>Tzai</i> Lu-hang: Synthesis of Ketene Aminals with Imidazolidine Ring by Condensation of 4,5-Dihydro-2-(methylthio)-1 <i>H</i> -imidazoles with Active Methylene Compounds and Some Addition and Cyclocondensation Reactions ..	2208
<i>Lorenz</i> Wolfgang and <i>Maas</i> Gerhard: Reaction of Azibenzils with Nonafluorobutanesulfonic Anhydride .....	2220
<i>Gassen</i> Karl-Rudolf and <i>Kirmse</i> Wolfgang: Deamination Reactions, 43: The Effect of Trifluoromethyl Groups on the Reactivity of Aliphatic Diazonium Ions and Carbocations .....	2233
<i>Nickels</i> Helmut, <i>Dürr</i> Heinz, and <i>Toda</i> Fumio: Chemistry of Thermally and Photochemically Generated Cyclobutan- and Cyclobutenylidenes .....	2249
<i>Balschukat</i> Dietmar and <i>Dehmlow</i> Eckehard V.: Novel 2,6-Disubstituted Azulenes .....	2272
<i>Aumann</i> Rudolf and <i>Heinen</i> Heinrich: Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 15: 3-Amino-2-aryloindoles, 2-Alkylideneindolenines, Pyrazino-diindoles, and Azetidines via Template Condensation of Aryl Isocyanides with Carbene Complexes .....	2289
<i>Gotthardt</i> Hans and <i>Kinzelmann</i> Hans-Georg: Synthesis and Physical Properties of Stable 1,3-Oxathioylium-4-olates .....	2308
<i>Gotthardt</i> Hans, <i>Kinzelmann</i> Hans-Georg, <i>Feist</i> † Ulrich, and <i>Buddrus</i> Joachim: On the Regio- and Stereoselectivity of Novel Thermal [3 + 2] Cycloaddition Reactions of Mesoionic 1,3-Oxathiol-4-ones to Alkynes and Alkenes .....	2317
<i>Sarma</i> Keshab, <i>Witt</i> Walter, and <i>Schröder</i> Gerhard: Concerning the Question of Positional Isomerism in Disubstituted Bullvalenes .....	2339
<i>Ōsawa</i> Eiji, <i>Schneider</i> Ingrid, <i>Toyne</i> Kennet J., and <i>Musso</i> Hans: Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, XIII: Hydrogenation of Homocubane Derivatives .....	2350
<i>Musso</i> Hans, <i>Ōsawa</i> Eiji, and <i>Schneider</i> Ingrid: Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, XIV: Hydrogenation of Deltacyclane .....	2362

<i>Langhals</i> Heinz and <i>Grundner</i> Sabine: Fluorescent Dyes with Five-membered Ring Carboximide Substructures .....	2373
<i>Braun</i> Manfred and <i>Hild</i> Wilhelm: Smiles Rearrangement of a Pyridyl Sulfoxide ..	2377
<i>Eckert-Maksić</i> Mirjana and <i>Gleiter</i> Rolf: Photoelectron Spectra of <i>N</i> -Substituted 1,4-Dihydro-4,4-dimethylpyridines .....	2381
<i>Kaupp</i> Gerd and <i>Matthies</i> Doris: Organic Gas-Solid Reactions: Additions of HX to <i>N</i> -Vinylphthalimide and Substitutions of its Hydrate .....	2387



## AUTORENREGISTER

<i>Aumann, R.</i> .....	2289	<i>Lorenz, W.</i> .....	2220
<i>Balschukat, D.</i> .....	2272	<i>Maas, G.</i> .....	2220
<i>Boese, R.</i> .....	2367	<i>Malisch, W.</i> .....	2367
<i>Braun, M.</i> .....	2191, 2377	<i>Matthies, D.</i> .....	2387
<i>Buddrus, J.</i> .....	2317	<i>Müller, E.</i> .....	2173
<i>Dehmlow, E. V.</i> .....	2272	<i>Mulzer, J.</i> .....	2178
<i>Devant, R.</i> .....	2191	<i>Musso, H.</i> .....	2350, 2362
<i>Dürr, H.</i> .....	2249	<i>Nickels, H.</i> .....	2249
<i>Eckert-Maksić, M.</i> .....	2381	<i>Nöth, H.</i> .....	2075, 2261
<i>Faßbender, F.-J.</i> .....	2114	<i>Offermann, G.</i> .....	2104
<i>Feist †, U.</i> .....	2317	<i>Oppermann, M.</i> .....	2094
<i>Fink, J.</i> .....	2159	<i>Ōsawa, E.</i> .....	2350, 2362
<i>Fischer, H.</i> .....	2080	<i>Pommerening, H.</i> .....	2261
<i>Gassen, K.-R.</i> .....	2233	<i>Puff, H.</i> .....	2114
<i>Gleiter, R.</i> .....	2381	<i>Rasthofer, B.</i> .....	2075
<i>Gotthardt, H.</i> .....	2094, 2308, 2317	<i>Regitz, M.</i> .....	2159
<i>Grötsch, G.</i> .....	2367	<i>Riede, J.</i> .....	2080
<i>Grützmaker, H.</i> .....	2127	<i>Roesky, H. W.</i> .....	2127
<i>Grundner, S.</i> .....	2373	<i>Sarma, K.</i> .....	2339
<i>Heinen, H.</i> .....	2289	<i>Schneider, I.</i> .....	2350, 2362
<i>Hendrikx, G.</i> .....	2114	<i>Schröder, G.</i> .....	2339
<i>Hild, W.</i> .....	2377	<i>Schwartz, P.</i> .....	2150
<i>Huang, Z.-t.</i> .....	2208	<i>Seitz, F.</i> .....	2080
<i>Joußen, R.</i> .....	2135	<i>Seitz, G.</i> .....	2104
<i>Kaiser, F.-J.</i> .....	2104	<i>Süß-Fink, G.</i> .....	2393
<i>Kauffmann, T.</i> .....	2135, 2143, 2150	<i>Thomas, H. G.</i> .....	2173
<i>Kaupp, G.</i> .....	2387	<i>Toda, F.</i> .....	2249
<i>Kessel, S.</i> .....	2173	<i>Toyne, K. J.</i> .....	2350
<i>Kieper, G.</i> .....	2143	<i>Tzai, L.-h.</i> .....	2208
<i>Kinzelmann, H.-G.</i> .....	2308, 2317	<i>Wamhoff, H.</i> .....	2114
<i>Kirmse, W.</i> .....	2233	<i>Witt, W.</i> .....	2339
<i>Klas, N.</i> .....	2143	<i>Woller, P.</i> .....	2114
<i>Lammer, O.</i> .....	2178	<i>Woltermann, A.</i> .....	2135
<i>Langhals, H.</i> .....	2373		

## Fluoreszenzfarbstoffe mit Fünfring-Carbonsäureimid-Strukturen

Heinz Langhals\* und Sabine Grundner

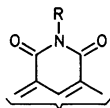
Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 6. Februar 1986

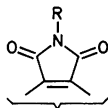
### Fluorescent Dyes with Five-membered Ring Carboximide Substructures

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<sup>1–3</sup>. 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.<sup>4</sup>), daß Substanzen mit diesem Strukturelement zur Fluoreszenz mit hohen Quantenausbeuten befähigt sind.



1



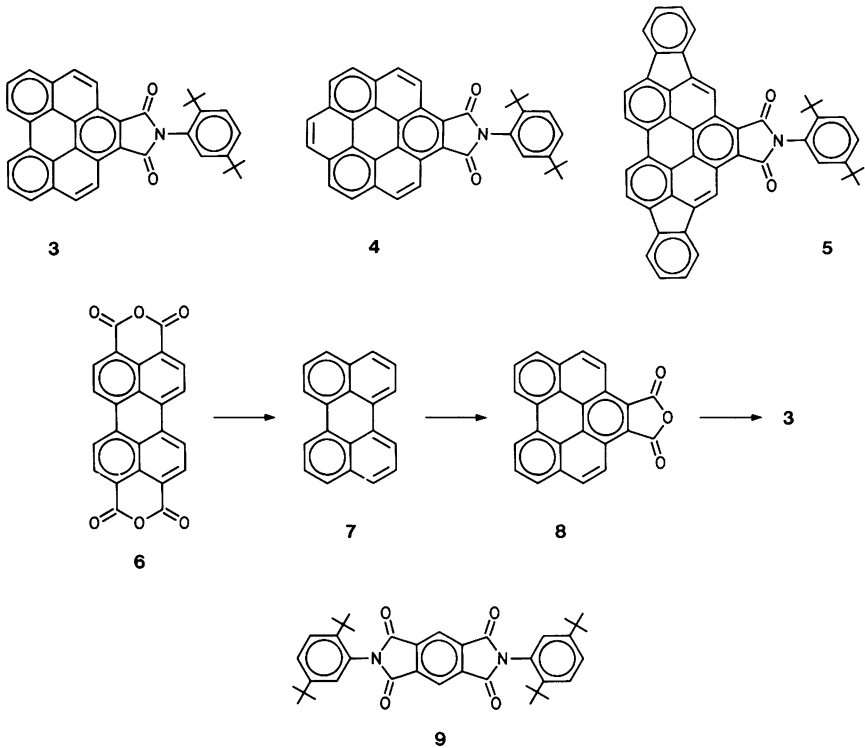
2

### 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-Solarkollektoren<sup>5</sup>, nicht möglich ist. Durch Einführen von *tert*-Butylgruppen<sup>6</sup> 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 8<sup>7</sup> übergeführt wird. Aus 8 wird unter den üblichen Reaktionsbedingungen<sup>1</sup> durch die Umsetzung mit 2,5-Di-*tert*-butylanilin<sup>8</sup> 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  $\text{cm}^{-1}$ , während das Produkt die für die Imide typischen Absorptionen bei 1709 und 1700  $\text{cm}^{-1}$  aufweist. Die Reindarstellung des Farbstoffs erfolgt durch extractive Umkristallisation<sup>1)</sup>.



Die Farbstoffe 4 und 5 werden auf analogem Wege wie 3 erhalten: Das Ausgangsmaterial für 4 ist das 3,4-Coronendicarbonsäure-anhydrid<sup>9)</sup> und für 5 das Periflanthen<sup>10)</sup>.

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 tragen<sup>11)</sup>. 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 aus<sup>2)</sup>. 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		$\lambda_{\max}$ ( $\epsilon$ ) <sup>a)</sup>	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 <sub>38</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> (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 <sub>33</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (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 <sub>40</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> (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 <sub>35</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (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 <sub>50</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub> (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 <sub>45</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> (611.7)	Ber.	88.36	4.12	2.29
	Flu.	581, 545, $\Phi = 0.33$		Gef.	88.02	4.36	2.39

<sup>a)</sup> 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.<sup>12)</sup> 273–274°C).  $R_F$  (Kieselgel/CHCl<sub>3</sub>) = 0.67.

Benzo[*ghi*]perylene-1,2-dicarbonsäure-anhydrid (**8**): 2.41 g (9.6 mmol) *Perylen* werden völlig analog zu Lit.<sup>7)</sup> 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<sup>-1</sup>.

*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 N<sub>2</sub> 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 umkristallisiert<sup>1)</sup>. Ausb. 700 mg (65%) gelbe Nadeln, Schmp. > 360°C.  $R_F$  (Kieselgel/CHCl<sub>3</sub>) = 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<sup>-1</sup>.

*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/CHCl<sub>3</sub>) = 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<sup>-1</sup>.

*N*-(2,5-Di-*tert*-butylphenyl)benzo[ghi]diindeno[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylen-6,7-dicarboximid (5): 500 mg (1.0 mmol) Benzo[ghi]diindeno[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]perylen-6,7-dicarbonsäure-anhydrid (IR: 1829 m, 1758s cm<sup>-1</sup>), 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/CHCl<sub>3</sub>) = 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<sup>-1</sup>.

*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/CHCl<sub>3</sub>) = 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<sup>-1</sup>. — UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 316 (3170), 308 nm (3150).

C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (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

<sup>1)</sup> H. Langhals, Chem. Ber. **118**, 4641 (1985).

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

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

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

<sup>5)</sup> H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 716 (1980).

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

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

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

<sup>9)</sup> E. Clar und M. Zander, J. Chem. Soc. **1957**, 4616.

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

<sup>11)</sup> A. Rademacher, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.

<sup>12)</sup> G. T. Morgan und J. G. Mitchell, J. Chem. Soc. **1934**, 536.