

18. SEP. 1990

Inhalt

Contents

**A**

**Teil A: Anorganische und elementorganische Chemie / Part A: Inorganic and Organometallic Chemistry**

- Becker, W., Jones, P. G., Schomburg, D., Schmutzler, R. 1759 ▶ Intramolekulare Donator-Akzeptorwechselwirkungen in  $\lambda^4\text{P(V)}$ -Verbindungen. – Phosphor(V)-Derivate des *N,N,N'*-Trimethylenlendiamins
- Abriel, W., Baum, G., Heck, J., Kriebisch, K.-A. 1767 ▶ Kooperative Wirkung in  $\pi$ -Ligand-verbrückten Zweikernkomplexen, IX. – Einfluß der  $\text{Cp}'\text{-X-Cp}'$ -Brücke in  $\text{CpM}(\text{CO})_3$ -Zweikernkomplexen (M = Mo, W) auf die Reaktion mit Alkinen
- Weber, L., Schumann, H., Boese, R. 1779 ▶ Übergangsmetall-substituierte Diphosphene, XIX. – Zur Reaktivität von Disilylphosphido-Eisenkomplexen gegenüber 2,4,6-( $\text{CF}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$  und 2,6-( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3\text{-PCL}_2$  – Diphosphenylkomplexe mit Fluorarylsubstituenten
- Strecker, B., Zeier, B., Schulz, M., Wolf, J., Werner, H. 1787 ▶ Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, XI. – Cobalta-Heterocyclen durch [2 + 3]-Cycloaddition von  $\alpha$ -Ketocarbenen und Co–CO- und Co–CNR-Bindungen
- Weidenbruch, M., Lesch, A., Peters, K., von Schnering, H. G. 1795 ▶ Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen, 41. – Disilene-Additionen an die CN-Mehrfachbindungen von Isochinolin und Dicyclohexylcarbodiimid
- Fischer, H., Meisner, T., Hofmann, J. 1799 ▶ Cyclopentenyliden-Komplexe aus Alkinylcarben-Komplexen, Lithiumaryl und  $\text{H}^+$
- Albiez, T., Bantel, H., Vahrenkamp, H. 1805 ▶ Alkinverbrückte Dreikerncluster mit Organo-Rhodium-Bausteinen
- Schumann, H., Kucht, H., Dietrich, A., Esser, L. 1811 ▶ [(Dimethylphenylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) und [(Benzoldimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) – polymere Metallorganyle mit Kettenstruktur
- Dippel, K., Klingebiel, U. 1817 ▶ Trisilazan-1-yl-cyclodisilazane – Expansionen, Kontraktionen und Ringkopplungen
- Kramer, A., Lingnau, R., Lorenz, I.-P., Mayer, H. A. 1821 ▶ Komplexchemischer Aufbau cyclischer 1,2-Dithiolato-Liganden mit dem *nido*-Cluster  $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2$ . – Molekülstruktur und partielle *S*-Oxidation von Hexacarbonyl( $\mu_2$ -*cis*-1,2-cyclohexandithiolato-*S,S*)di Eisen
- Mayer, H. A., Kaska, W. C. 1827 ▶ Intramolekulare Metallierung von C–H-Bindungen mit {*cis,cis*-1,3,5-Tris[(diphenylphosphino)methyl]cyclohexan}rhodium(I)-chlorid
- Hänssgen, D., Aldenhoven, H. 1833 ▶ Silylierungs- und Desilylierungs-Experimente mit sterisch gehinderten Stannylphosphanen
- Intramolecular Donor-Acceptor Interactions in  $\lambda^4\text{P(V)}$  Compounds. – Phosphorus(V) Derivatives of *N,N,N'*-Trimethylenlendiamine
- Cooperative Effect in  $\pi$ -Ligand-Bridged Dinuclear Complexes, IX. – Influence of  $\text{Cp}'\text{-X-Cp}'$ -Bridged Dinuclear  $\text{CpM}(\text{CO})_3$  Complexes (M = Mo, W) on Reactions with Alkynes
- Transition-Metal-Substituted Diphosphenes, XIX. – On the Reactivity of Disilylphosphido Iron Complexes towards 2,4,6-( $\text{CF}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2\text{PCL}_2$  and 2,6-( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub> $\text{C}_6\text{H}_3\text{-PCL}_2$  – Diphosphenyl Complexes with Fluoroaryl Substituents
- Cycloaddition Reactions of Organometallic Complexes, XI. – Cobaltaheterocycles by [2 + 3] Cycloaddition of  $\alpha$ -Keto Carbenes to Co–CO and Co–CNR Bonds
- Silicon Compounds with Strong Intramolecular Steric Interactions, 41. – Disilene Additions to the CN Multiple Bonds of Isoquinoline and Dicyclohexylcarbodiimide
- Cyclopentenylidene Complexes from Alkinylcarbene Complexes, Aryllithium and  $\text{H}^+$
- Alkyne-Bridged Trinuclear Clusters with Organo-Rhodium Moieties
- [(Dimethylphenylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) and [Benzoldimethylsilyl]tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) – Polymeric Organometallic Compounds with Chain Structure
- Trisilazan-1-yl-cyclodisilazanes – Expansions, Contractions, and Ring Coupling
- Complex-Chemical Synthesis of Cyclic 1,2-Dithiolato Ligands with the *nido* Cluster  $[(\text{CO})_3\text{FeS}]_2$ . – Molecular Structure and Partial *S*-Oxidation of Hexacarbonyl( $\mu_2$ -*cis*-1,2-cyclohexanedithiolato-*S,S*)diiron
- Intramolecular Metalation of C–H Bonds with {*cis,cis*-1,3,5-Tris[(diphenylphosphino)methyl]cyclohexan}rhodium(I) Chloride
- Silylating and Desilylating Experiments with Sterically Hindered Stannyl Phosphanes

## Notizen / Notes

- Hänssgen, D., Aldenhoven, H., Nieger, M. 1837 ▶ Ein neues PH-funktionelles Diphosphadistannetan: (*t*Bu<sub>2</sub>SnPH)<sub>2</sub> A Novel PH-Functional Diphosphadistannetan: (*t*Bu<sub>2</sub>SnPH)<sub>2</sub>
- Feulner, H., Linti, G., Nöth, H. 1841 ▶ Beiträge zur Chemie des Bors, 206. – Darstellung und strukturelle Charakterisierung der *p*-Formylbenzoboronsäure Contributions to the Chemistry of Boron, 206. – Preparation and Structural Characterization of *p*-Formylbenzeneboronic Acid

## Querverweise / Cross References

- Aumann, R. et al. 1847 ▶ Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 46 Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 46
- Lehnig, M. et al. 1927 ▶ <sup>1</sup>H-CIDNP bei einer Insertionsreaktion von Dimethylsilylenen <sup>1</sup>H-CIDNP During an Insertion Reaction of Dimethylsilylenes

## B

## Teil B: Organische Chemie / Part B: Organic Chemistry

- Aumann, R., Hinterding, P., Krüger, C., Betz, P. 1847 ▶ Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 46. – Alkenylcarben-Chrom- und -Wolframkomplexe; Protonierung und Aktivierung durch Elektronenziehende Substituenten Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 46. – Alkenylcarbene Chromium and Tungsten Complexes; Proton Addition and Activation by Electron-Withdrawing Substituents
- Ahlbrecht, H., Boche, G., Harms, K., Marsch, M., Sommer, H. 1853 ▶ Chirale Homoenolat-Äquivalente, IV. – Kristallstruktur einer chiralen 1-Aminoallyllithium-Verbindung: dimeres, intramolekular chelatisiertes (3*S*)-3-Lithio-1-[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidino]-1,3-diphenylpropen Chiral Homoenolate Equivalents, IV. – Crystal Structure of a Chiral 1-Aminoallyllithium Compound: Dimeric, Intramolecularly Chelated (3*S*)-3-Lithio-1-[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidino]-1,3-diphenylpropene
- Vögtle, F., Knops, P., Ostrowski, A. 1859 ▶ Intra- und extraannular funktionalisierte helical-chirale [2.2]Metacyclophane: Synthese, Circular dichroismus und Struktur – Chiroptik-Beziehungen Intra- and Extraannularly Functionalized Chiral [2.2]Metacyclophanes: Synthesis, Circular Dichroism, and Structure – Chiroptical Relationships
- Klärner, F.-G., Glock, V., Hemmes, J.-L. 1869 ▶ Zum Mechanismus der Cyclopropan-„Walk“-Umlagerung: Synthese und Eigenschaften von 2-Diazopropan-Aren-Addukten; eine regiospezifische N<sub>2</sub>-Eliminierung Mechanism of the Cyclopropane “Walk” Rearrangement: Syntheses and Properties of 2-Diazopropane-Arene Adducts; a Regiospecific N<sub>2</sub> Elimination
- Naumann, C., Langhals, H. 1881 ▶ Synthese von 1,7-Diazaperylen Synthesis of 1,7-Diazaperylene
- Eiermann, U., Krieger, C., Neugebauer, F. A. 1885 ▶ [2.2](2,5)Pyrimidinophane: Synthese und Molekülstruktur [2.2](2,5)Pyrimidinophanes: Synthesis and Molecular Structure
- Korth, H.-G., Sustmann, R., Giese, B., Rückert, B., Gröniger, K. S. 1891 ▶ Konformationseffekte in 2-Desoxyglucopyranos-1-yl-Radikalen Conformational Effects in 2-Desoxyglucopyranos-1-yl Radicals
- Peyman, A., Peters, K., von Schnering, H. G., Rüdhardt, C. 1899 ▶ Struktur und Reaktivität des  $\alpha$ ,*p*-Dimers aus 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)propyl-Radikalen Structure and Reactivity of the  $\alpha$ ,*p*-Dimer from 2,2-Dimethyl-1-(1-naphthyl)propyl Radicals
- Gruseck, U., Heuschmann, M. 1905 ▶ Darstellung von Donor-Akzeptor-substituierten Vinylcyclobutanen Preparation of Donor-Acceptor-Substituted Vinylcyclobutanes
- Gruseck, U., Heuschmann, M. 1911 ▶ Vinylcyclobutan-Cyclohexan-Umlagerungen: Zwitterionen als diskrete Zwischenstufen Vinylcyclobutane-Cyclohexane Rearrangements: Zwitterions as Discrete Intermediates

## Kurzmittteilung / Short Communication

- Lehnig, M., Reininghaus, F. 1927 ▶ <sup>1</sup>H-CIDNP bei einer Insertionsreaktion von Dimethylsilylenen <sup>1</sup>H-CIDNP During an Insertion Reaction of Dimethylsilylenes
- ▶ Publikationssprache ▶ Language of Publication

# Synthese von 1,7-Diazaperylen

Christoph Naumann und Heinz Langhals\*

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

Eingegangen am 19. Februar 1990

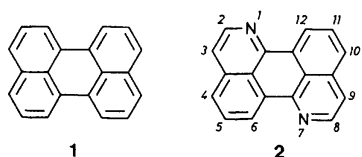
**Key Words:** 1,7-Diazaperylene / Dyes, fluorescent / Fluorescence, solid-state / Meerwein arylation

## Synthesis of 1,7-Diazaperylene

The hitherto unknown 1,7-Diazaperylene (**2**) has been prepared in a five-step synthesis from 1,5-diaminoanthraquinone

(**3**) by a Meerwein arylation reaction. Applications as a fluorescent dye are discussed.

Perylen (**1**) hat sich als Strukturelement in hoch leuchtenden Indanthren-Farbstoffen<sup>1,2)</sup> bewährt, so z.B. im Indanthrenrot GG. In jüngster Zeit wurden auf der Basis der Perylen-Farbstoffe, Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide), hoch leuchtende und leichtlösliche Fluoreszenzfarbstoffe entwickelt<sup>3-5)</sup> (vgl. auch Lit.<sup>6)</sup>, die sich u.a. für Farbstoff-Laser<sup>7-9)</sup>, Fluoreszenz-Solarkollektoren<sup>10)</sup>, Fluoreszenz-Immuntests<sup>11)</sup> und Tracer-Anwendungen<sup>12,13)</sup> eignen. Während Perylen selbst gut untersucht ist und ergiebige Synthesen ausgearbeitet worden sind<sup>14)</sup>, kennt man überraschenderweise sein 1,7-Diaza-Analogon nicht (es sind lediglich wenige Derivate des 3,9-Diazaperylens bekannt<sup>14b,14c)</sup>). Es sollte daher eine Synthese entwickelt werden, die das 1,7-Diazaperylen (Benz[*de*]isochino[1,8-*gh*]chinolin) (**2**) in wenigen Schritten gut zugänglich macht.



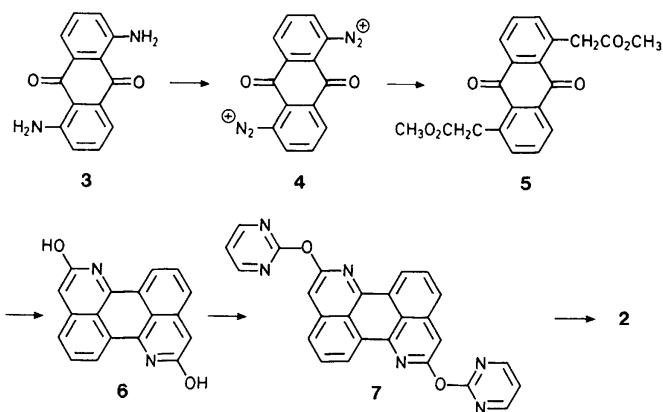
## Ergebnisse und Diskussion

Für die Darstellung von **2** haben wir zunächst zwei Synthesestrategien verfolgt: die Dimerisierung von zwei Isochinolin-Einheiten analog zur Synthese von Perylen aus Naphthalin<sup>15,16)</sup> oder die Kondensation von zwei Pyridin-Ringen an eine Anthracen-Einheit.

Eine Reaktion von Isochinolin mit festem KOH bei 220°C führt, wie von Tschitschibabin beschrieben<sup>17)</sup>, in hohen Ausbeuten zu 1-Hydroxyisochinolin. Die Ziel-Verbindung **2** läßt sich im rohen Reaktionsgemisch nicht einmal in Spuren nachweisen (Fluoreszenz von **2**). Eine Dimerisierung gelingt auch unter stark sauren Reaktionsbedingungen nicht (Katalysator AlCl<sub>3</sub>/CuCl<sub>2</sub>).

Erfolgreicher ist dagegen das zweite Synthesekonzept. Als Ausgangsmaterial hierfür dient das großtechnisch hergestellte 1,5-Diaminoanthraquinon (**3**), das mit Nitrosylschwefelsäure zum Bis(diazonium-hydrogensulfat)<sup>18)</sup> **4** umgesetzt wird. Analog zur Synthese von 1-Anthrachinonessigsäure

bzw. deren Methyl- oder Ethylester<sup>19)</sup> wird das Diazonium-Salz unter Katalyse von Kupfer(I)-chlorid in wasserfreien Alkoholen mit 1,1-Dichlorethen umgesetzt. Dabei wird jedoch der Ethylester nur in ca. 1proz. Ausbeute erhalten — als Konkurrenz tritt eine Wasserstoff-Übertragung vom Ethanol auf; Hauptprodukt mit mehr als 90proz. Ausbeute ist Anthrachinon. Eine Wasserstoff-Übertragung von einer Methyl-Gruppe ist dagegen wesentlich schwieriger, und es wird auch beobachtet, daß die Umsetzung in Methanol erheblich günstiger verläuft. Die Ausbeute an Methylester **5** kann dadurch bis auf 82% gesteigert werden.



Die Cyclisierung von 1-Anthrachinonessigsäure-Derivaten zu entsprechenden 1-Azabenzanthronen kann mit Ammoniak, starken Basen und/oder Reduktionsmitteln erreicht werden<sup>20)</sup>. In Anlehnung an diese Reaktion erfolgt ein doppelter Ringschluß von **5** mit 20proz. Ammoniak und Zink zu **6** bereits bei Raumtemperatur. Bei der Aufarbeitung entsteht daraus das Dinatrium-Salz. Dieses ist wie auch das entsprechende Phenol oder das Hydrochlorid für eine eindeutige Charakterisierung nur wenig geeignet. Es wird daher hierfür mit Methyljodid und festem KOH in DMSO<sup>21-23)</sup> in den Dimethylether übergeführt.

Zur Darstellung von **2** müssen aus **6** die OH-Gruppen reaktiv abgespalten werden. Dies gelingt direkt mit einer Zink-Staubdestillation. Die Ausbeute von 0.2% ist zwar für

eine spektroskopische Charakterisierung, aber nicht für eine präparative Darstellung von **2** geeignet. Hierfür wird **6** mit festem Kaliumcarbonat in DMF mit 2-Chlorpyrimidin zum Pyrimidin-Derivat **7** umgesetzt. Die 2-Pyrimidoxy-Gruppe läßt sich dann mit Raney-Nickel in DMF unter Bildung von **2** abspalten. DMF ist als ungewöhnliches Lösungsmittel für die Hydrierung erforderlich, weil das Pyrimidin-Derivat in den sonst für die Reaktion üblichen Lösungsmitteln sehr schwerlöslich ist.

### UV/VIS-spektroskopische Daten von **2**

Das Absorptionsspektrum von **2** ist ebenso wie das Spektrum von Perylen (**1**) stark strukturiert (die Ähnlichkeit ist auffallend), aber mit  $\lambda_{\max} = 441$  nm in  $\text{CHCl}_3$  zu langen Wellenlängen verschoben [Perylen (**1**):  $\lambda_{\max} = 437$  nm in  $\text{CHCl}_3$ ]. Die Substanz fluoresziert in Lösung sehr stark – Fluoreszenzquantenausbeute 84% in  $\text{CHCl}_3$  [bezogen auf Perylen (**1**) mit  $\Phi = 100\%$  in  $\text{CHCl}_3$ ].

Die langwellige Verschiebung der Absorption wird bereits von einer HMO-Rechnung richtig wiedergegeben. Die prinzipielle Gültigkeit von HMO-Rechnungen zur Beschreibung des  $\pi$ -Systems von Diazaperylenen ist durch Ab-Initio-Rechnungen gestützt worden<sup>24</sup>. Setzt man für die Stickstoff-Atome in **2**  $\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 0.5 \beta$  und für die C–N-Bindung  $\beta = 1.0$ , so errechnet man mit  $\lambda/[\text{nm}] = 2754/(8.539 \beta + 1)$  eine langwellige Verschiebung der Absorption von **2** gegenüber Perylen (**1**) von 7 nm, die gut mit dem experimentell gefundenen Wert von 4 nm übereinstimmt. In Analogie zu Perylen (**1**) sind die errechneten Bindungsordnungen der Verknüpfungsstellen zwischen den beiden formalen Isochinolin-Einheiten ausgesprochen klein. Über weitere Einzelheiten der Molekülgeometrie wird an anderer Stelle berichtet.

In den Feststoff-Eigenschaften unterscheidet sich **2** von Perylen (**1**) erheblich. Beide Substanzen sind als Feststoff zwar rein gelb, während das letztere rein gelb fluoresziert ( $\lambda_{\max} = 551$  nm), ist die Feststofffluoreszenz von **2** rotorange ( $\lambda_{\max} = 584$  nm), also erheblich langwellig verschoben. Die Ursache dieser bathochromen Verschiebung ist Gegenstand weiterer Arbeiten. Die langwellige Feststofffluoreszenz und damit der große Stokes-Shift macht **2** andererseits als rot leuchtenden Fluoreszenzmarkierer interessant, der bei Sonnenlicht fast nicht sichtbar ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt, sowie der Firma Bayer AG für die Spende von 1,5-Diaminoanthrachinon (**3**).

### Experimenteller Teil

1,5-Anthrachinonbis(diazonium-hydrogensulfat)<sup>18)</sup> (**4**): Eine Suspension von 23.9 g (100 mmol) 1,5-Diaminoanthrachinon (**3**) in 100 ml 96proz. Schwefelsäure (braune Farbe) wird 30 min auf 60°C erwärmt, anschließend auf Raumtemp. abgekühlt. Dann werden 18 ml Wasser zugegeben, worauf wenig roter Niederschlag ausfällt, der sich bald wieder mit brauner Farbe löst. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 66.7 g 40proz. Nitrosylschwefelsäure (26.7 g 98proz. Nitrosylschwefelsäure und 40.0 g 96proz. Schwefelsäure) innerhalb von 40 min zugegeben. Während der ganzen Reaktion darf die Temperatur 25°C nicht überschreiten. Es wird noch 1 h

bei Raumtemp. gerührt, dann werden 400 ml Eis/Wasser innerhalb von 20 min zugegeben, und die Suspension wird weitere 15 min bei 10°C gerührt. Das kristalline Produkt wird abgesaugt, mit 50 ml Wasser und schließlich mit 300 ml einer Mischung aus Ethanol/Ether (1:1) gewaschen. Es wird bei Raumtemp./Normaldruck unter Ausschluß von Licht getrocknet. – Ausb. 42.0 g (92%) (Lit.<sup>18)</sup> 96.7%). – Schmp. 153–155°C (Zers.) [Lit.<sup>18)</sup> 155°C (Zers.)]. –  $R_f$  [Kieselgel; Toluol/Eisessig (4:1)] = 0.74. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3072$   $\text{cm}^{-1}$  (m), 2870 (w), 2500 (w), 2293 (m,  $\text{N}_2^+$ ), 1695 (s, CO), 1596 (m), 1328 (s), 1303 (s), 1226 (s), 1186 (s), 1161 (s), 1063 (m), 1018 (s), 998 (m), 852 (m), 828 (m), 739 (w), 696 (w), 582 (m), 570 (m), 536 (w). (Die in Lit.<sup>18)</sup> angegebenen Absorptionen bei  $\tilde{\nu} = 1535$  und  $1512$   $\text{cm}^{-1}$  werden nicht beobachtet, dafür aber Absorptionen bei  $\tilde{\nu} = 1328$  und  $1303$   $\text{cm}^{-1}$ .)

1,5-Anthrachinondiessigsäure-dimethylester (**5**): Eine Suspension von 24.0 g (53.0 mmol) **4** in 320 ml absol. Methanol wird mit 164.0 g (1.70 mol) frisch destilliertem 1,1-Dichlorethen versetzt. Die grünliche Suspension wird auf 30°C erwärmt, und es werden 0.8 g (8.0 mmol) Kupfer(I)-chlorid hinzugegeben. Nach 3 min setzt eine deutliche Stickstoff-Entwicklung ein, die Temperatur der Reaktionslösung steigt auf 31–32°C. Nach Abklingen der Reaktion (30 min) wird 1 h auf 30–35°C erwärmt. Die Reaktionslösung färbt sich dabei von Hellrosa nach Dunkelviolett, gleichzeitig beginnt der Methylester als grauer Niederschlag auszukristallisieren. Nach dieser Reaktionszeit ist keine Gasentwicklung mehr zu erkennen; es werden dann weitere 0.15 g (1.5 mmol) Kupfer(I)-chlorid zugegeben, worauf die Stickstoff-Entwicklung erneut einsetzt. Es wird wie oben verfahren und dies insgesamt siebenmal wiederholt. Danach kommt die Stickstoff-Entwicklung zum Stillstand, und aus der entstandenen graubraunen Suspension wird das überschüssige 1,1-Dichlorethen durch Destillation bis zu einem Siedepunkt von 65°C entfernt. (Das Destillat kann ohne weitere Reinigung nach Ersatz des verbrauchten Dichlorethens direkt für weitere Umsetzungen verwendet werden.) Die Reaktionslösung wird weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt. Abschließend wird die noch heiße Reaktionslösung abgesaugt und das Produkt als graubrauner, kristalliner Niederschlag, sowie eine rotbraune Mutterlage erhalten. Das Rohprodukt wird aus 1.3 l Aceton und 250 ml 1-Butanol (nach Einengen auf 1 l) umkristallisiert. Dabei wird das Produkt in Form von braungelben Nadeln erhalten, die erneut aus 1.2 l Aceton und 100 ml 1-Butanol umkristallisiert werden. Für die folgenden Umsetzungen kann auch ohne Ausbeuteverminderung das Rohprodukt verwendet werden. – Ausb. 10.0 g (54%) hellgelbe, feine Nadeln; aus der Mutterlage kristallisieren innerhalb mehrerer Wochen noch weitere 5.3 g (28%) aus. – Schmp. 231°C (aus Aceton). –  $R_f$  [Kieselgel; Toluol/Eisessig (4:1)] = 0.52. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2995$   $\text{cm}^{-1}$  (w), 1728 (s), 1666 (s), 1588 (m), 1574 (m), 1440 (m), 1329 (m), 1287 (s), 1256 (s), 1205 (s), 1169 (s), 1042 (w), 999 (w) 926 (w), 897 (w), 829 (w), 715 (s), 703 (w). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 255 nm (4.400), 335 (3.690). – <sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta = 3.60$  (s, 6H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.20 (s, 4H, Methylen-H), 7.55–7.72 (m, 4H, Aromaten-H), 7.95 (dd,  $J_{4,3} = J_{8,7} = 7.0$  Hz,  $J_{4,2} = J_{8,6} = 2.4$  Hz, 2H, 4-, 8-H). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 354 (3.6), 353 (10.9), 352 (40.0) [ $\text{M}^+$ ], 323 (5.5), 322 (18.2), 321 (85.5), 320 (100.0) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ ], 295 (3.6), 294 (7.3), 293 (38.2), 292 (47.3) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CO}$ ], 288 (10.9), 262 (7.3), 261 (12.7), 260 (21.8) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}_3\text{OH}$ ], 235 (3.6), 234 (21.8), 233 (61.8), 232 (47.3), 206 (3.6), 205 (12.7), 204 (20.0), 178 (7.3), 177 (10.9), 176 (29.1), 151 (14.5), 117 (18.2), 116 (18.2), 88 (20.0), 76 (14.5), 63 (12.7), 59 (14.5), 58 (14.5), 44 (40.0), 43 (34.5), 31 (21.8).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (352.3) Ber. C 68.18 H 4.58  
Gef. C 68.24 H 4.60

2,8-Dihydroxybenz[de]isochinof[1,8-gh]chinolin (**6**), Dinatrium-Salz: Eine Suspension von 4.3 g (12 mmol) **5** und 1.0 g Zink-Pulver

in 500 ml 28proz.  $\text{NH}_3$ -Lösung wird unter ständigem Ammoniak-Gasstrom bei Raumtemp. gerührt. Fünfmal werden nach jeweils 2 h Reaktionszeit 0.2 g Zink-Pulver zugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich dabei bald von Hellrot nach Kirschrot. Danach wird die Ammoniak-Gaszufuhr beendet und die Reaktion im geschlossenen Gefäß weitere 15 h bei Raumtemp. gerührt. Die nun dunkelviolett-braune Lösung wird vom überschüssigen Zink abdekantiert, mit 500 ml 2 N NaOH versetzt und 4 h bei 70°C gerührt. Nach ca. 1 h fällt aus der violetten Lösung ein bronzefarbener Niederschlag des Natrium-Salzes aus. Man achte darauf, den Zeitpunkt der Fällung nicht zu verpassen, da sich das Salz ansonsten wieder auflöst. Zur Vervollständigung der Kristallisation kühlt man die Reaktionslösung auf Raumtemp. ab und saugt ab. Aus der Mutterlauge kann durch Einengen noch weiteres Produkt erhalten werden. Das Natrium-Salz wird direkt für weitere Umsetzungen eingesetzt (zur Charakterisierung wird es in den Methyläther übergeführt, s. u.). — Ausb. 3.7 g (92%). —  $R_f$  [Kieselgel; Toluol/Eisessig (4:1)] = 0.46. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1648  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1621 (s), 1604 (m), 1576 (s), 1539 (w), 1445 (m), 1420 (m), 1388 (m), 1356 (m), 1327 (m), 1271 (m), 1229 (w), 1161 (m), 843 (w), 714 (w), 695 (w), 668 (w), 538 (w).

Zur Darstellung des Hydrochlorids von **6** wird ein Teil des Natrium-Salzes in Wasser aufgenommen und mit konzentrierter Salzsäure gefällt. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3420  $\text{cm}^{-1}$  (s), 3060 (w), 2977 (w), 1622 (s), 1539 (m), 1497 (m), 1447 (m), 1424 (m), 1365 (s), 1327 (m), 1253 (m), 1177 (m), 1163 (m), 1116 (w), 837 (w), 810 (w), 697 (w), 673 (w).

**2,8-Dimethoxybenz[de]isochino[1,8-gh]chinolin:** Eine bei 75°C hergestellte Lösung von 3.50 g (10.6 mmol) **6**, Dinatrium-Salz in 300 ml DMSO wird bei dieser Temp. unter ständigem Rühren in mehreren Portionen zu einer Suspension von 40.0 g (610 mmol) 85proz. Kaliumhydroxid-Pulver in 200 ml DMSO gegeben<sup>21–23</sup>. Nach vollendeter Zugabe läßt man auf 55°C abkühlen und gibt dann 11.9 g (53.0 mmol) Methyljodid in 20 ml DMSO, auf einmal zu. Die Reaktionslösung verfärbt sich unmittelbar nach der Methyljodid-Zugabe bräunlich. Nach 1 stdg. Rühren bei 55°C gießt man auf 2 l gemahleneis, wobei ein brauner, sehr feiner Niederschlag ausfällt, der abgesaugt und im Trockenschrank bei 140°C getrocknet wird. Der braune Niederschlag wird zum Umkristallisieren in 1 l Toluol gelöst und auf 500 ml eingengt oder auch extraktiv<sup>4</sup> aus Toluol umkristallisiert. — Ausb. 3.1 g (93%) rötlich braune Nadeln. — Schmp. 271°C (aus Toluol). —  $R_f$  [Kieselgel; Toluol/Eisessig (4:1)] = 0.78. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3441  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2950 (w), 2850 (w), 1653 (w), 1646 (w), 1606 (s), 1582 (s), 1457 (m), 1420 (w), 1391 (w), 1346 (m), 1326 (s), 1281 (m), 1228 (m), 1152 (m), 1104 (m), 1069 (w), 1027 (w), 844 (w), 692 (m). — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 257 (4.430), 458 (4.180), 486 (4.320). — Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 500 nm, 533. — Feststofffluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 617 nm. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 4.03 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.01 (s, 2H, 3-, 9-H), 7.68 (m, 4H, 5-, 6-, 11-, 12-H), 8.43 (dd,  $J_{4,5} = J_{10,11} = 6.0$  Hz,  $J_{4,6} = J_{10,12} = 2.4$  Hz, 2H, 4-, 10-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 316 (4.5), 315 (17.0), 314 (88.4) [ $\text{M}^+$ ], 313 (15.9), 312 (14.7), 285 (9.1) [ $\text{M}^+ - \text{CHO}$ ], 284 (6.8), 270 (3.4) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CO}$ ], 255 (4.5), 242 (6.8), 241 (10.2), 228 (4.5), 214 (4.5), 212 (4.5), 127 (14.7), 120 (4.5), 91 (13.6), 44 (100.0).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  (314.3) Ber. C 76.42 H 4.48 N 8.91  
Gef. C 76.52 H 4.47 N 8.97

**2,8-Bis(2-pyrimidylloxy)benz[de]isochino[1,8-gh]chinolin (7):** Eine Lösung von 7.60 g (22.8 mmol) **6**, Dinatrium-Salz in 400 ml DMF wird mit 22.2 g Kaliumcarbonat versetzt (rot fluoreszierende Lösung). Es wurden 6.10 g (53.3 mmol) 2-Chlorpyrimidin zugegeben, und die Reaktionslösung wird 2 h auf 160°C erhitzt. Die Fluores-

zenz der Reaktionslösung schlägt dabei nach Grün um (Reaktionsprodukt). Die Reaktions-Suspension wird danach auf 500 ml Eis/Wasser gegossen und der entstandene schwarze Niederschlag abgesaugt, getrocknet und mit 100 ml Toluol extraktiv<sup>4</sup> umkristallisiert (16 h). — Ausb. 3.86 g (36%) rotes Pulver. — Schmp. > 300°C (ab 226°C tritt eine Farbvertiefung auf). —  $R_f$  [Kieselgel; Toluol/Aceton (4:1)] = 0.26. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3055  $\text{cm}^{-1}$  (w), 1604 (m), 1597 (s), 1449 (w), 1427 (m), 1403 (s), 1383 (s), 1354 (s), 1321 (s), 1296 (s), 1258 (m), 1219 (m), 1152 (s), 1103 (m), 1057 (m), 1006 (m), 879 (w), 842 (w), 820 (w), 811 (w), 693 (w). — UV ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 239 nm (4.588), 255 (4.617), 432 (4.381), 459 (4.488). — Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 475 nm, 504. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ -DMSO):  $\delta$  = 7.20–8.10 (m), 8.53–8.80 (m). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 443 (28), 442 (100) [ $\text{M}^+$ ], 441 (5), 401 (7), 400 (23), 349 (6), 348 (24), 293 (6), 254 (7), 253 (6).

$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$  (442.4) Ber. C 70.59 H 3.19 N 18.99  
Gef. C 70.55 H 3.12 N 18.62

**1,7-Diazaperylen (Benz[de]isochino[1,8-gh]chinolin) (2):** Zu einer Lösung von 2.44 g (5.52 mmol) **7** in 455 ml DMF werden 100 ml (1.00 mol) Cyclohexen und nach und nach insgesamt 100 g (1.70 mol) mit DMF gewaschenes Raney-Nickel gegeben. Bei Reaktionsbeginn werden dabei zunächst 18 g Raney-Nickel zugegeben, die Reaktionsmischung wird dann auf 110°C erhitzt und in Abständen von 1 h werden bei dieser Temperatur 5-g-Portionen Raney-Nickel zugegeben. Die Fluoreszenz der Lösung schlägt dabei langsam von Grün nach Blau um. Der Reaktionsverlauf wird UV/VIS-spektroskopisch (Edukt:  $\lambda_{\text{max}}$  = 459 nm; Produkt:  $\lambda_{\text{max}}$  = 442 nm in DMF) oder dünnschichtchromatographisch [Kieselgel; Toluol/Aceton (4:1)] verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Raney-Nickel abfiltriert, mit insgesamt 300 ml Toluol gewaschen und die erhaltene Lösung auf 1 l Wasser gegossen. Die wäßrige Phase wird mit 1.5 l Toluol extrahiert, und die vereinigten Toluolphasen werden mit 500 ml Wasser gewaschen und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erfolgt die weitere Reinigung durch Sublimation und Säulenchromatographie [80 × 4 cm; Kieselgel; Toluol/Aceton (4:1)]. — Ausb. 0.62 g (44%) gelbliches Pulver. — Schmp. 204°C. —  $R_f$  [Kieselgel; Toluol/Aceton (4:1)] = 0.69. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3421  $\text{cm}^{-1}$  (m), 3042 (m), 1653 (m), 1616 (w), 1608 (m), 1572 (s), 1388 (s), 1344 (s), 1339 (s), 1229 (m), 833 (s), 808 (m), 765 (m), 691 (s). — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 394 nm (4.117), 415 (4.387), 441 (4.463). — Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 446 nm, 475. —  $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{CDCl}_3$ ]/ $[\text{D}_4]$ Methanol (1:1):  $\delta$  = 7.72 (d,  $J_{3,2} = J_{8,9} = 8.0$  Hz, 2H, 3-, 9-H), 7.88 (dd,  $J_{4,5} = J_{10,11} = 10$  Hz,  $J_{5,6} = J_{11,12} = 8.0$  Hz, 2H, 5-, 11-H), 7.94 (dd,  $J_{4,5} = J_{10,11} = 10$  Hz,  $J_{4,6} = J_{10,12} = 2.0$  Hz, 2H, 4-, 10-H), 8.59 (d,  $J_{2,3} = J_{8,9} = 8.0$  Hz, 2H, 2-, 8-H), 8.89 (dd,  $J_{5,6} = J_{11,12} = 8.0$  Hz,  $J_{4,6} = J_{10,12} = 2.0$  Hz, 2H, 6-H, 12-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 256 (2) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 255 (18) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 254 (100) [ $\text{M}^+$ ], 245 (3), 227 (3), 226 (4), 225 (4), 128 (2), 127 (8), 100 (3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2$  (254.1) Ber. C 85.02 H 3.96 N 11.02  
Gef. C 85.23 H 4.17 N 11.00  
Ber. 254.083 Gef. 254.084 (MS)

#### CAS-Registry-Nummern

2: 85903-97-5 / 3: 129-44-2 / 4: 81622-38-0 / 5: 127063-92-7 / 6: 127063-93-8 / 6 · 2 HCl: 127063-95-0 / 6 (dimethoxy): 127085-53-4 / 7: 127063-94-9 / 2-Chlorpyrimidin: 1722-12-9

<sup>1</sup>) H. R. Schweizer, *Künstliche Organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1964.

<sup>2</sup>) E. N. Abraham, *Dyes and their Intermediates*, 2. Aufl., Edward Arnold Ltd., London 1977.

- <sup>3)</sup> A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2927.
- <sup>4)</sup> H. Langhals, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4641.
- <sup>5)</sup> S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **121** (1988) 225.
- <sup>6)</sup> Hoechst AG (G. Geissler, H. Remy, Erf.), *D.O.S.* 1.130.099 (24.10.1959) [*Chem. Abstr.* **57** (1962) P11346f].
- <sup>7)</sup> M. Sadrai, G. R. Bird, *Opt. Commun.* **51** (1984) 62.
- <sup>8)</sup> E. M. Ebeid, S. A. El-Daly, H. Langhals, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 4565.
- <sup>9)</sup> H.-G. Löhmannsröben, H. Langhals, *Appl. Phys.* **B48** (1989) 449.
- <sup>10)</sup> H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **28** (1980) 716.
- <sup>11)</sup> H. Langhals, H. Schott, R. A. Schwendener, *D.O.S.* 3935257.9 (23.10.1989).
- <sup>12)</sup> H. Langhals, *Z. Anal. Chem.* **320** (1985) 361.
- <sup>13)</sup> H. Langhals, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* **37** (1985) 470.
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> H. Langhals, S. Grundner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2373. — <sup>14b)</sup> D. R. Tatke, S. Seshadri, *Indian J. Chem., Sect. B*, **22** (1983) 1197 [*Chem. Abstr.* **101** (1984) 54892g]. — <sup>14c)</sup> D. R. Tatke, S. Seshadri, *Dyes Pigm.* **7** (1986) 153 [*Chem. Abstr.* **104** (1986) 188145u].
- <sup>15)</sup> R. Schöll, R. Weitzenböck, *Monatsh. Chem.* **43** (1910) 2202.
- <sup>16)</sup> R. Weitzenböck, C. Seer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46** (1913) 1994.
- <sup>17)</sup> A. E. Tschitschibabin, A. T. Kurssanow, *Z. Russ. Fiz.-Chim. Obsc.* **1930**, 1211 (*Chem. Zentralbl.* **1931I**, 86).
- <sup>18)</sup> H. Fritz, G. Rihs, P. Sutter and C. D. Weis, *J. Heterocycl. Chem.* **18** (1981) 1571.
- <sup>19)</sup> Montecatini Edison S.p.A. (G. Ribaldone, G. Borsotti, Erf.), *D.O.S.* 2 323 543 (22.11.1973) [*Chem. Abstr.* **80** (1974) P61068b].
- <sup>20)</sup> Montedison S.p.A. (G. Ribaldone, G. Borsotti, F. Gonzati Erf.), *D.O.S.* 2 434 466 (6.2.1975) [*Chem. Abstr.* **82** (1975) P172614n].
- <sup>21)</sup> H. Langhals, M. Julia, D. Mansuy, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3519.
- <sup>22)</sup> C. Finkentey, E. Langhals, H. Langhals, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2394.
- <sup>23)</sup> E. Langhals, H. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 859.
- <sup>24)</sup> E. O. Polansky, M. Zander, I. Motoc, *Z. Naturforsch. Teil A*, **38** (1983) 196.

[71/90]