

Inhalt

Contents

Anorganische Chemie/Inorganic Chemistry

- Schreyer, P., Paetzold, P., Boese, R. 195 ▶ Reaktionen der Cyclobutadien-homologen Diazadiboretidine
- Schumann, H., Janiak, C., Zuckerman, J. J. 207 ▶ Tetraphenylcyclopentadien und (4-*tert*-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadien: Synthese und Charakterisierung ihrer Alkalimetallsalze und Metallocene von Germanium, Zinn und Blei
- Steiner, N., Ehrenstorfer, E., Chen, J., Beck, W. 275 ▶ Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden. XLIV. – Platin(II) und Palladium(II) als Aminoschutzgruppen. Metallkomplexe mit Silylestern und  $\alpha$ -Aminosäurechloriden als Liganden und Peptid-Synthese am Komplex
- Baudler, M., Simon, J. 281 ▶ Beiträge zur Chemie des Phosphors. 184. – Existenz und Eigenschaften eines Phosphinidenadiphosphirans ( $R^1P$ )<sub>2</sub>C = PR<sup>2</sup>
- Yalpani, M., Boese, R., Köster, R. 287 Bis(9-borabicyclo[4.2.1]nonane)
- Veith, M., Jarczyk, M., Huch, V. 347 ▶ Cyclische Diazastannylene. XXIV. – Zur Umsetzung von (*tert*-Butylimino)stannylem mit Chlorwasserstoff
- Crocco, G. L., Gladysz, J. A. 375 Reaktionen von (Cyclopentadienyl)rhenium-halogen Komplexen ( $\eta^5-C_5H_5$ )Re(NO)(PPh<sub>3</sub>)(OX) mit *n*-BuLi/TMEDA. – Herstellung und Methylierung von Lithio- und Dilithiocyclopentadienyl-Liganden
- Heine, J., Rösenthaller, G.-V. 379 ▶ Abfangreaktionen für unbeständige [1-Chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]dialkylphosphite

- Reactions of Cyclobutadiene-Type Diazadiboretidines
- Tetraphenylcyclopentadiene and (4-*tert*-Butylphenyl)tetraphenylcyclopentadiene: Synthesis and Characterization of their Alkali-Metal Salts and Metallocenes of Germanium, Tin, and Lead
- Metal Complexes with Biologically Important Ligands. XLIV. – Platinum(II) and Palladium(II) as Amino Protecting Groups. Metal Complexes with Silyl Esters and Acid Chlorides as Ligands and Peptide Synthesis at the Complex.
- Contributions to the Chemistry of Phosphorus. 184. – Existence and Properties of a Phosphinidenediphosphirane ( $R^1P$ )<sub>2</sub>C = PR<sup>2</sup>
- Bis(9-borabicyclo[4.2.1]nonanes)
- Cyclic Diazastannylenes. XXIV. – The Reaction of (*tert*-Butylimino)stannylene with Hydrogen Chloride
- Reactions of (Cyclopentadienyl)rhenium Halide Complexes ( $\eta^5-C_5H_5$ )Re(NO)(PPh<sub>3</sub>)(X) with *n*-BuLi/TMEDA: Generation and Methylation of Lithio- and Dilithiocyclopentadienyl Ligands
- Trapping Reactions for Unstable [1-Chloro-2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl] Dialkyl Phosphites

Organische Chemie/Organic Chemistry

- Sucrow, W., Räderker, G. 219 ▶ Aliphatische Flüssigkristalle. 8. – Bi- und Tercyclohexylderivate durch Claisen-Umlagerung
- Demmig, S., Langhals, H. 225 ▶ Leichtlösliche, lichtechte Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe
- Metz, J., Hanack, M. 231 ▶ (Phthalocyaninato)cobalt(III)-Addukte mit Stickstoffbasen
- Münz, X., Hanack, M. 235 ▶ (Phthalocyaninato)rhodium(II)-Addukte mit Stickstoffbasen
- Münz, X., Hanack, M. 239 ▶ Synthese von (Phthalocyaninato)rhodium(III)-Komplexen
- Hennige, H., Kreher, R. P., Konrad, M., Jelitto, F. 243 ▶ Untersuchungen zur Chemie von Isoindolen und Isoindoleninen. XXVIII. – 3-Alkoxy-1*H*-isoindole – Synthesen und Eigenschaften
- Takahashi, Y., Kochi, J. K. 253 Elektron-Transfer-Photochemie von Benzocyclobutenen. – Stereospezifische electrocyclische Reaktionen ihrer Kation-Radikale
- Capuano, L., Dahm, B., Port, V., Schnur, R., Schramm, V. 271 ▶ Neue Heterocyclisierungen mit Isocyaniden. – 2,3-Diiminopyrrole; 4,5-Diiminoimidazole und 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyrazine

- Aliphatic Liquid Crystals. 8. – Bi- and Tercyclohexyl Derivatives by Claisen Rearrangement
- Very Soluble and Photostable Perylene Fluorescent Dyes
- (Phthalocyaninato)cobalt(III) Adducts with Nitrogen Bases
- (Phthalocyaninato)rhodium(II) Adducts with Nitrogen Bases
- Synthesis of (Phthalocyaninato)rhodium(III) Complexes
- Studies on the Chemistry of Isoindoles and Isoindolenines. XXVIII. – 3-Alkoxy-1*H*-isoindoles, Syntheses, and Properties
- Electron-Transfer Photochemistry of Benzocyclobutenes. – Stereospecific Electrocyclic Reactions of their Cation Radicals
- New Heterocyclizations with Isocyanides. – 2,3-Diiminopyrroles; 4,5-Diiminoimidazoles and 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyrazines

▶ Publikationssprache

▶ Language of Publication

## Inhalt (Fortsetzung)

- Steiner, N., Ehrenstorfer, E.,  
Chen, J., Beck, W. 275 ▶ Metallkomplexe mit biologisch wichtigen  
Liganden, XLIV. — Platin(II) und  
Palladium(II) als Aminoschutzgruppen.  
Metallkomplexe mit Silylestern und  $\alpha$ -  
Aminosäurechloriden als Liganden und  
Peptid-Synthese am Komplex
- Yalpani, M., Boese, R., Köster, R. 287 Bis(9-borabicyclo[4.2.1]nonane)
- Buddrus, J., Bauer, H., Herzog, H. 295 ▶ Unterscheidung symmetrisch substituier-  
ter Kohlenstoffringe durch  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Spin-  
Spin-Kopplung. Vergleich von herkömm-  
licher und INADEQUATE- $^{13}\text{C}$ -NMR-  
Spektroskopie
- Öhler, E., Kang, H.-S., Zbiral, E. 299 ▶ Synthese von (2,3-Epoxy-4-oxoalkyl)phos-  
phonsäureestern aus (1-Formylalkyl)-  
phosphonaten
- Christl, M., Nusser, R., Herzog, C. 309 ▶ 4-Bromooctavalen und zwei (Brom-  
methylen)homobenzvalene anstelle eines  
erwarteten Bromooctabisvalens
- Gotthardt, H., Pflaumbaum, W.,  
Gutowski, P. 313 ▶ 2,2'-Verbrückte Bis(thiophene) aus Bis(1,3-  
dithiolylium-4-olaten) und Alkinen
- Ebel, K., Krüger, H., Musso, H. 323 ▶ Asteranc, XX. — Studien in der Penta-  
asteranreihe
- Bader, A., Ebel, K., Musso, H.,  
Skuballa, N. 327 ▶ Asteranc, XXI. — Weitere Versuche zur  
Synthese des Pentaasterans
- Mayr, H., von der Brüggen, U. 339 Elektrophile Carboxylierung von Alkenen
- Michels, G., Mynott, R., Regitz, M. 357 ▶ Synthesen mit Cyclobutadienen, 20. —  
Über die Cycloaddition von Diazirinen an  
ein kinetisch stabilisiertes Cyclobutadien
- Weinges, K., Sipos, W. 363 ▶ Radikalische Cyclisierung von Dienen, II.  
— Zur Regio- und Stereoselektivität der  
radikalischen Cyclopentan-Synthese aus  
Dienen über Alkenylquecksilbersalze
- Hassenrück, K., Martin, H.-D.,  
Walsh, R. 369 Das Thermolyseverhalten von  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Koh-  
lenwasserstoffen. — Gasphasen-Thermo-  
lyse von Cunean, ein neues Beispiel für die  
Freisetzung hoher Spannungsenergie
- Hassenrück, K., Martin, H.-D.,  
Mayer, B. 373 Das Photoelektronenspektrum von Cune-  
an und sein Vergleich mit den Spektren  
von Cuban und Dihydrocunean
- Ried, W., Jacobi, M. A. 383 ▶ Reaktionen von *S,S*-Dialkylschwefeldi-  
imiden mit *N*-Cyanimidsäureestern; Syn-  
these von  $1\lambda^4,2,4,6$ -Thiatriazininen
- Sommer, A., Stamm, H., Woderer, A. 387 Arenhydride, 4. — Reaktion von Anthra-  
cenyhydrid (Anion von Dihydroanthracen)  
mit Diarylketonen. Basen-induzierte Frag-  
mentierung des Carbonyl-Addukts

▶ Publikationssprache

## Contents (Continued)

- Metal Complexes with Biologically Im-  
portant Ligands, XLIV. — Platinum(II)  
and Palladium(II) as Amino Protecting  
Groups. Metal Complexes with Silyl  
Esters and Acid Chlorides as Ligands and  
Peptide Synthesis at the Complex
- Bis(9-borabicyclo[4.2.1]nonanes)
- Distinction of Symmetrically Substituted  
Carbocyclic Compounds by  $^{13}\text{C},^{13}\text{C}$ -Spin-  
Spin Coupling. Comparison of Conven-  
tional and INADEQUATE  $^{13}\text{C}$ -NMR  
Spectroscopy
- Synthesis of Dialkyl (2,3-Epoxy-4-oxo-  
alkyl)phosphonates from (1-Formylalkyl)-  
phosphonates
- 4-Bromooctavalene and Two (Bromo-  
methylene)homobenzvalenes Instead of an  
Expected Bromooctabisvalene
- 2,2'-Bridged Bis(thiophenes) from Bis(1,3-  
dithiolylium-4-olates) and Alkynes
- Asteranes, XX. — Studies in the Penta-  
asterane Series
- Asteranes, XXI. — More Experiments To-  
wards the Synthesis of Pentaasterane
- Electrophilic Carboxylation of Alkenes
- Syntheses with Cyclobutadienes, 20. —  
About the Cycloaddition of Diazirines  
onto a Kinetically Stabilized Cyclobuta-  
diene
- Radical Type Cyclisation of Dienes, II. —  
The Regio- and Stereoselectivity of Radi-  
cal Cyclopentane Synthesis from Dienes  
via Alkenylmercury Salts
- Thermal Behaviour of  $\text{C}_8\text{H}_8$  Hydrocar-  
bons. — Gas-Phase Thermolysis of Cune-  
ane, a New Example of a High-Strain  
Energy Release Process
- The Photoelectron Spectrum of Cuneane  
and its Relationship to the Spectra of Cune-  
ane and Dihydrocuneane
- Reactions of *S,S*-Dialkylsulfur Diimides  
with *N*-Cyanimidic Esters; Syntheses of  
 $1\lambda^4,2,4,6$ -Thiatriazines
- Arene Hydrides, 4. — Reaction of Anthra-  
cene Hydride (Anion of 9,10-Dihydroan-  
thracene) with Diaryl Ketones. Base-Ind-  
uced Fragmentation of the Carbonyl Ad-  
duct

▶ Language of Publication

# Leichtlösliche, lichtechte Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe

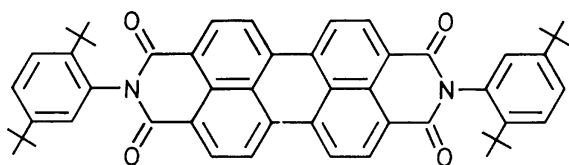
Stefan Demmig und Heinz Langhals\*

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

Eingegangen am 16. Juli 1987

Die Synthese von Perylenfarbstoffen **2** mit terminalen Alkylgruppen wird beschrieben. Langkettige *n*-Alkylgruppen führen nicht zu einer Erhöhung der Löslichkeit, sondern zu einer Erniedrigung. Cycloalkyl-Reste bewirken ein Minimum an Löslichkeit im Bereich der mittleren Ringe und ein Maximum beim Cyclotetradecyl-Rest (**2p**). Starke Löslichkeitserhöhungen bewirken sekundäre Alkylreste mit zwei langen Ketten. Von diesen ist der Farbstoff **2v** mit zwei 1-Hexylheptyl-Resten mit einer Löslichkeit von über 100 g/l in den meisten Lösungsmitteln, einer Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 100% und einer ausgesprochen hohen Lichtecktheit auch für Spezialanwendungen geeignet.

In vorangegangenen Arbeiten<sup>1-4)</sup> wurde über lösliche Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe berichtet, die sich durch große Fluoreszenzquantenausbeuten und große Photostabilitäten auszeichnen, so daß sie z.B. in Fluoreszenz-Solarkollektoren<sup>1)</sup>, in Farbstoff-Lasern<sup>2)</sup> oder in hochempfindlichen analytischen Nachweisverfahren<sup>6,7)</sup> eingesetzt werden können. Der beste Kompromiß zwischen Photostabilität, Fluoreszenzquantenausbeute, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und synthetischer Zugänglichkeit war dabei der Farbstoff **1** mit zwei Phenylresten an den Imid-Stickstoffen, die zur Erhöhung der Löslichkeit jeweils zwei *tert*-Butylgruppen<sup>8)</sup> tragen. Es wird jetzt versucht, die guten Eigenschaften von Farbstoff **1** noch zu übertreffen.



**1**

## Ergebnisse und Diskussion

Für Laser-Anwendungen werden sehr hohe Extinktionen der Farbstoff-Lösungen angestrebt ( $E/d$  bis über  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Es wäre daher wünschenswert, wenn Farbstoffe zur Verfügung stünden, die die Löslichkeit von **1** noch wesentlich überträfen. Außerdem wäre eine noch höhere Lichtecktheit der Farbstoffe günstig.

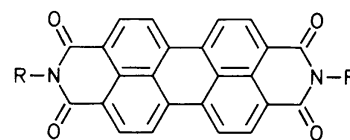
Wie an anderer Stelle beschrieben wurde<sup>2)</sup>, sind Perylenfarbstoffe **2** mit aliphatischen Resten R deutlich photostabiler als Farbstoffe mit R = Aryl. Die bisher untersuchten Farbstoffe mit kurz-kettigen Alkylgruppen sind aber wesentlich schlechter löslich.

Das übliche Verfahren, die Löslichkeit von Farbstoffen durch Einführen von langkettigen Alkylresten zu erhöhen, versagt jedoch bei den Farbstoffen **2** (R = *n*-Alkyl) völlig.

## Very Soluble and Photostable Perylene Fluorescent Dyes

The synthesis of perylene dyes **2** with two terminal alkyl groups is described. Long-chain alkyl groups do not increase, but diminish solubility. Cycloalkyl substituents give a minimum of solubility with medium sized rings and a maximum with the cyclotetradecyl derivative (**2p**). Very high solubility in organic solvents is attained by substitution with secondary alkyl residues having two long chains. One of them, the dye with the 1-hexylheptyl substituent (**2v**), exhibits a solubility of more than 100 g/l in most solvents, a fluorescent quantum yield of about 100%, and a very high photostability, thus making it suitable for special applications.

So ist der Farbstoff mit R = Hexyl (**2a**) in organischen Lösungsmitteln noch verhältnismäßig schwerlöslich (siehe exp. Teil). Eine Verlängerung der Kette auf R = Dodecyl (**2b**) erhöht die Löslichkeit nicht etwa, sondern senkt sie um einen Faktor von 3 weiter ab. Eine Verlängerung der Kette bis auf R = Octadecyl (**2c**) senkt die Löslichkeit sogar um einen Faktor von 12. Sehr lange Alkylketten sind außerdem ungünstig, da dann der relative Anteil des Chromophors am Molekulargewicht abnimmt. Dadurch sinkt der spezifische Extinktionskoeffizient.



**2**

R	R
a Hexyl	l Cyclodecyl
b Dodecyl	m Cycloundecyl
c Octadecyl	n Cyclododecyl
d Allyl	o Cyclotridecyl
e Cyclopropyl	p Cyclotetradecyl
f Cyclobutyl	q Cyclopentadecyl
g Cyclopentyl	r 1-Ethylpropyl
h Cyclohexyl	s 1-Propylbutyl
i Cycloheptyl	t 1-Butylpentyl
j Cyclooctyl	u 1-Pentylhexyl
k Cyclononyl	v 1-Hexylheptyl

Farbstoffe, die Cycloalkyl-Reste tragen, so z.B. den Cyclododecyl-Rest<sup>2)</sup>, weisen eine brauchbare Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Es ist daher zu fragen, wie sich die Löslichkeit von Farbstoffen **2** mit R = Cycloalkyl mit zunehmender Ringgröße ändert. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 1 dargestellt. Es wird ein partielles Löslichkeits-

maximum beim Cyclopentyl-Rest (**2g**) gefunden. Im Bereich der mittleren Ringe fällt die Löslichkeit dann wieder stark ab, erreicht ein Minimum bei  $R = \text{Cyclooctyl}$  (**2j**), um dann im Bereich der großen Ringe stark alternierend mit der Ringgröße erheblich anzuwachsen. Beim 14gliedrigen Ring (**2p**) übertrifft die Löslichkeit die des Farbstoffs **1** erheblich.

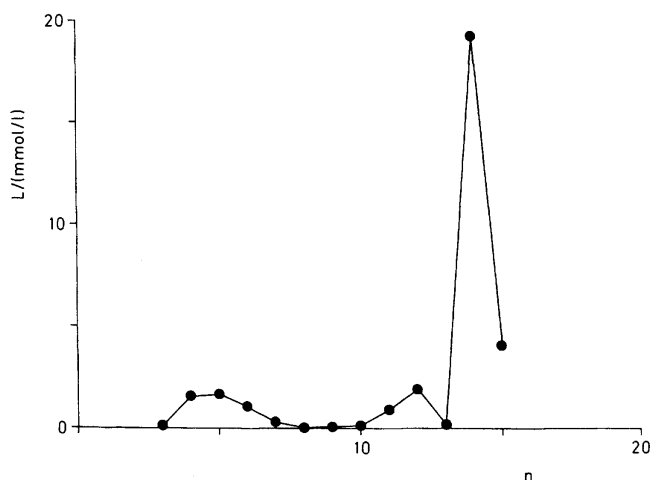


Abb. 1. Löslichkeit  $L$  der Perylenfarbstoffe **2** mit  $R = \text{Cycloalkyl}$  in Chloroform bei  $20^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Ringgröße  $n$ .  $L$  in  $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

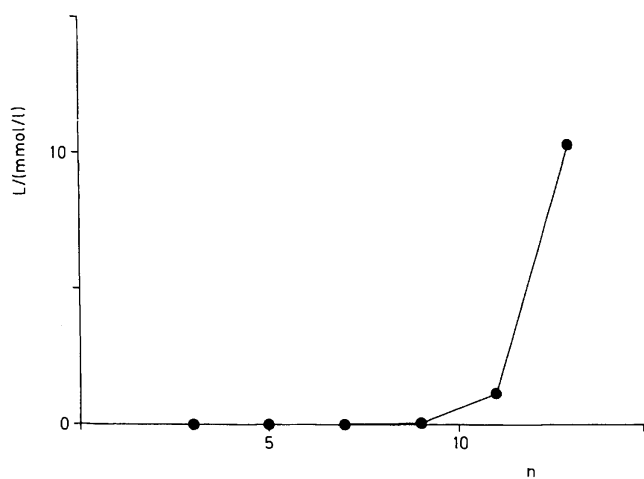


Abb. 2. Löslichkeit  $L$  der Perylenfarbstoffe **2** mit  $R = \text{sec-Alkyl}$  in  $n$ -Heptan bei  $20^\circ\text{C}$  als Funktion der Kettenlänge  $n$ . Substitution in Position  $(n + 1)/2$ . Die Löslichkeit in Chloroform liegt für  $n = 13$  bei über  $100 \text{ g/l}$

Da große Ringe bekanntermaßen in Form von zwei parallel liegenden Zick-Zack-Ketten vorliegen, ist zu fragen, ob eine hohe Löslichkeit der Farbstoffe auch mit sekundären Resten  $R$  zu erreichen ist, die jeweils zwei lange Alkylketten tragen.

Der Farbstoff mit  $R = \text{Isopropyl}$  ist noch verhältnismäßig schwerlöslich; eine Verlängerung der Ketten führt dann aber zu einer dramatischen Erhöhung der Löslichkeit. Eine weitere Verlängerung der Ketten vom 1-Propylbutyl- (**2s**) bis zum 1-Hexylheptyl-Rest (**2v**) führt zu einer immer stärkeren Erhöhung der Löslichkeit, so daß in Lösungsmitteln wie Chloroform oder Toluol hochviskose, hochkonzentrierte Lösungen erhalten werden mit einem Farbstoff-Gehalt von mehr als  $100 \text{ g/l}$ .

Eine genaue Gehaltsbestimmung dieser Lösungen erweist sich als experimentell ausgesprochen schwierig. Um die Löslichkeit als Funktion der Kettenlänge dennoch quantitativ erfassen zu können, wurde sie in dem schlecht solvatisierenden Lösungsmittel  $n$ -Heptan untersucht. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2 dargestellt.

Der Farbstoff **2v** mit zwei 1-Hexylheptyl-Resten ist mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von ca.  $100\%$  in den meisten Lösungsmitteln, einem molaren Extinktionskoeffizienten von  $86000$  (in Chloroform) und einer ungewöhnlich großen Photostabilität bei guter synthetischer Zugänglichkeit auch für Spezialanwendungen geeignet. Selbst in schlecht solvatisierenden Lösungsmitteln wie Methanol, Pentan oder Tetramethylsilan werden noch tieffarbige Lösungen erhalten. Auffällig ist bei **2v** und seinen Homologen im Gegensatz zu anderen Perylenfarbstoffen eine ausgesprochen starke Feststoff-Fluoreszenz. Über weitere spektroskopische Eigenschaften der Farbstoffe und deren Verwendung in Farbstoff-Lasern wird in anderem Zusammenhang berichtet.

## Synthese der Farbstoffe

Die Perylenfarbstoffe werden durch Umsetzung von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid mit den entsprechenden Amin-hydrochloriden in geschmolzenem Imidazol<sup>3)</sup> dargestellt. Die Verwendung der Amin-hydrochloride ist günstiger als die der freien Amine, da die ersteren leicht in reiner Form zu isolieren und in den meisten Fällen unbegrenzt lagerfähig sind.

Die Amine bzw. deren Hydrochloride lassen sich leicht und in großen Mengen aus den betreffenden gut zugänglichen Ketonen darstellen. Diese werden in die entsprechenden Oxime übergeführt, die dann mit komplexen Hydriden zu den Aminen reduziert werden. Als Reduktionsmittel hat sich dabei Natrium-dihydrobis(2-methoxyethoxy)aluminat(1-)<sup>9)</sup> bewährt, das reine Amine liefert.

Der Firma *Firmenich* wird für eine Spende von Cyclopentadecanon, der Firma *Haarmann & Reimer* für eine Spende von Cyclotetradecanon und Cyclotridecanon und der *BASF Aktiengesellschaft* für eine Spende von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid gedankt. Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung der Arbeit.

## Experimenteller Teil

UV/VIS-Spektren: MIT 20/L von Bruins. – IR-Spektren: IFS 45 von Bruker. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: WM 250 von Bruker. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: WP 80 von Bruker. – Dünnschichtchromatographie: Alugram Sil G/UV<sub>254</sub>-Folie von Macherey & Nagel.

*Darstellung der Oxime:* Die betreffenden Ketone werden mit Hydroxylamin-hydrochlorid entsprechend Lit.<sup>10)</sup> umgesetzt.

*Darstellung der Amine:*  $400 \text{ mmol}$  einer  $70\%$  Lösung von Natrium-dihydrobis(2-methoxyethoxy)aluminat(1-)<sup>9)</sup> in absol. Toluol werden bei  $140^\circ\text{C}$  innerhalb von  $10 \text{ min}$  tropfenweise mit  $100 \text{ mmol}$  des betreffenden Oxims versetzt (starkes Schäumen durch

Wasserstoff-Entwicklung). Flüssige Oxime werden direkt zugegeben, feste in wenig absol. Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wird 4 h bei 140 °C belassen und nach dem Abkühlen in 100 ml eiskalte 20proz. Schwefelsäure unter starkem Rühren und Eiskühlung getropft. Die Lösung wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen und 1 l Destillat verworfen. Der Destillationsrückstand wird mit 100 ml 50proz. Natronlauge alkalisch gestellt und erneut mit Wasserdampf destilliert. Das stark CO<sub>2</sub>-ziehende Amin wird aus dem Destillat mit Ether (*tert*-Butylmethylether) extrahiert und anschließend destilliert oder als Hydrochlorid gefällt.

**Darstellung der Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide) 2<sup>3b</sup>:** 1.0 g (2.5 mmol) 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid, 6.0 mmol Amin-hydrochlorid und 5.0 g Imidazol werden unter N<sub>2</sub> mindestens 4 h auf 160 °C erhitzt. Die erkaltete Reaktionsmischung wird mit 100 ml Ethanol aufgeschlämmt und dann mit 300 ml 2 N HCl versetzt. Der Farbstoff wird abgesaugt, mehrfach in insgesamt 300 ml 10proz. Kaliumcarbonatlösung digeriert (bis das Filtrat nur noch blaßgrün fluoresziert), mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann extraktiv<sup>3)</sup> umkristallisiert. Sehr leichtlösliche Farbstoffe können außerdem noch mit CHCl<sub>3</sub> an Kieselgel chromatographiert werden.

***N,N'*-Dihexyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2a)<sup>11</sup>:** Aus 1.0 g (10.0 mmol) Hexylamin werden 1.08 g (76%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.45. — IR (KBr):  $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$  m, 2927 m, 2869 m, 2854 m, 1697 s, 1659 s, 1594 s, 1577 m, 1505 w, 1467 w, 1439 m, 1405 m, 1381 m, 1345 s, 1297 w, 1281 m, 1252 m, 1179 w, 1156 w, 1124 w, 1090 m, 1017 w, 992 w, 851 m, 843 w, 809 s, 794 m, 747 s, 726 w, 629 w. — UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 458 nm (19300), 489 (50990), 526 (85700). — Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 535.5 nm, 574. — Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 23 mg/100 ml.

C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (558.7) Ber. C 77.40 H 6.13 N 5.01  
Gef. C 77.25 H 6.03 N 4.78

***N,N'*-Didodecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2b)<sup>11</sup>:** Aus 1.9 g (10.0 mmol) Dodecylamin werden 1.45 g (78%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.73. — IR (KBr):  $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$  m, 2926 s, 2851 m, 1697 s, 1655 s, 1594 s, 1580 m, 1506 w, 1467 m, 1439 m, 1405 m, 1379 m, 1344 s, 1296 w, 1274 w, 1255 m, 1243 w, 1182 w, 1156 w, 1126 w, 1091 m, 1016 w, 853 m, 845 m, 809 s, 793 m, 747 s, 728 w, 630 m. — UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 458 nm (18400), 489 (51230), 525.5 (85150). — Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 536 nm, 575.5. — Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 8.5 mg/100 ml.

C<sub>48</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (727.0) Ber. C 79.30 H 8.04 N 3.85  
Gef. C 79.33 H 8.10 N 3.84

***N,N'*-Diocetadecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2c):** Aus 2.4 g (12.0 mmol) Octadecylamin werden 1.46 g (38%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.78. — IR (KBr):  $\nu = 2951 \text{ cm}^{-1}$  m, 2924 s, 2850 w, 1697 s, 1658 s, 1594 s, 1578 m, 1507 w, 1440 m, 1406 m, 1380 m, 1344 m, 1258 m, 1246 m, 1178 w, 1157 w, 1129 w, 1091 m, 854 w, 846 w, 809 m, 794 w, 747 m, 725 w, 631 w. — UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 458.5 nm (18580), 489 (52850), 525 (86100). — Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 534 nm, 576. — Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 1.8 mg/100 ml.

C<sub>60</sub>H<sub>82</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (895.3) Ber. C 80.49 H 9.23 N 3.13  
Gef. C 80.32 H 9.21 N 3.26

***N,N'*-Diallyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2d):** Aus 0.57 g (10.0 mmol) Allylamin werden 0.50 g (42%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.32. — IR (KBr):  $\nu = 3076 \text{ cm}^{-1}$  vw, 3062 vw, 3024 vw, 2981 vw, 2945 vw, 1697 s, 1663 s, 1621 w, 1592 s, 1576 m, 1507 m, 1480 vw, 1437 m,

1413 w, 1403 m, 1368 s, 1339 s, 1312 w, 1301 w, 1253 m, 1174 m, 1126 w, 1096 w, 1002 w, 988 m, 915 w, 898 w, 856 m, 810 s, 795 m, 778 w, 750 m, 714 w, 663 w. — UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 456 nm (17680), 489 (49620), 526 (83850). — Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 535 nm, 575. — Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 3.2 mg/100 ml.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (470.5) Ber. C 76.59 H 3.86 N 5.95  
Gef. C 76.53 H 3.85 N 6.22

***N,N'*-Dicyclopropyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2e):** Aus 0.58 g (10.0 mmol) Cyclopropylamin (98%) werden 0.26 g (22%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.02. — IR (KBr):  $\nu = 3083 \text{ cm}^{-1}$  vw, 3022 vw, 2923 vw, 2849 vw, 1702 s, 1664 s, 1594 s, 1577 m, 1507 w, 1482 vw, 1433 w, 1404 m, 1366 m, 1347 s, 1256 m, 1204 m, 1180 m, 1119 w, 1034 w, 988 m, 913 vw, 857 m, 828 w, 810 m, 790 vw, 757 w, 744 m. — UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 456.5 nm (17380), 487.5 (47860), 523.5 (79420). — Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 533.5 nm, 572. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.78$  (m, 2H, CH—N), 8.67 (2d, 8H, arom. H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 471 (23), 470 (67, M<sup>+</sup>), 469 (17), 457 (6), 456 (32), 455 (100), 454 (6), 453 (16), 415 (11), 344 (6), 275 (7), 248 (8), 220 (6), 138 (6), 125 (8), 124 (17), (10). — Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 6.6 mg/100 ml.

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (470.5) Ber. C 76.59 H 3.86 N 5.95  
Gef. C 76.40 H 3.95 N 5.70

***N,N'*-Dicyclobutyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2f)<sup>2b</sup>:** Aus 0.74 g (10.0 mmol) Cyclobutylamin werden 1.07 g (84%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.08. — IR (KBr):  $\nu = 2967 \text{ cm}^{-1}$  m, 2948 m, 2863 w, 1695 s, 1655 s, 1592 s, 1577 m, 1505 w, 1432 m, 1405 m, 1371 w, 1354 m, 1339 s, 1262 m, 1244 m, 1178 m, 1090 m, 967 w, 956 w, 852 w, 810 m, 798 m, 746 m, 713 w, 675 w. — UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 458 nm (18170), 488.5 (49500), 525 (81010). — Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 536 nm, 575. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.80$  (m, 2H, CH—N), 8.66 (2d, 8H, arom. H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 498 (8, M<sup>+</sup>), 470 (14), 444 (5), 443 (31), 442 (100), 441 (35), 415 (7), 221 (12), 220 (6), 124 (6). — Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 80 mg/100 ml.

C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (498.5) Ber. C 77.10 H 4.45 N 5.62  
Gef. C 77.01 H 4.67 N 5.34

***N,N'*-Dicyclopentyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2g)<sup>2b</sup>:** Aus 0.85 g (10.0 mmol) Cyclopentylamin werden 0.78 g (58%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.12. — IR (KBr):  $\nu = 2993 \text{ cm}^{-1}$  w, 2956 m, 2869 m, 1697 s, 1655 s, 1594 s, 1578 m, 1506 w, 1471 w, 1449 m, 1433 m, 1404 m, 1341 s, 1256 m, 1213 w, 1163 m, 1117 m, 852 w, 810 m, 799 m, 747 m. — UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 458 nm (17930), 489 (49950), 525 (83190). — Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 536 nm, 576. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.60$  (quint, 2H, CH—N), 8.63 (2d, 8H, arom. H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 527 (13), 526 (35, M<sup>+</sup>), 459 (15), 458 (23), 392 (10), 391 (46), 390 (100), 373 (7), 346 (10), 345 (7), 67 (7). — Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 89 mg/100 ml.

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (526.6) Ber. C 77.55 H 4.98 N 5.32  
Gef. C 77.47 H 5.07 N 5.37

***N,N'*-Dicyclohexyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (2h)<sup>2b</sup>:** Aus 0.99 g (10.0 mmol) Cyclohexylamin werden 0.62 g (44%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Trichlorethylen), *R<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.15. — IR (KBr):  $\nu = 2931 \text{ cm}^{-1}$  m, 2854 m, 1696 s, 1658 s, 1595 s, 1577 m, 1505 w, 1482 vw, 1452 w, 1433 m, 1406 m, 1354 m, 1339 s, 1259 m, 1246 m, 1177 m, 1116 m, 977 w, 852 w, 811 m, 747 m, 652 m. — UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 458.5 nm (18890), 489 (51430), 525 (85000). — Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 536 nm, 575. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.65$  (2d, 8H, arom. H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 555 (10), 554 (23, M<sup>+</sup>), 473 (17), 472 (23), 392

(12), 391 (49), 390 (100), 374 (6), 373 (10), 346 (12), 345 (9), 44 (8), 41 (5). – Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 61 mg/100 ml.

C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (554.6) Ber. C 77.96 H 5.45 N 5.05  
Gef. C 77.83 H 5.46 N 5.01

*N,N'*-Dicycloheptyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2i**)<sup>21</sup>: Aus 1.1 g (10.0 mmol) Cycloheptylamin werden 1.31 g (88%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), R<sub>f</sub> (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.16. – IR (KBr): ν = 2926 cm<sup>-1</sup> m, 2858 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1579 m, 1435 m, 1406 m, 1355 m, 1339 s, 1255 m, 1211 w, 1168 m, 1124 m, 851 w, 811 m, 747 m, 649 w. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 458 nm (18690), 489 (50920), 526.5 (84220). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 536 nm, 576. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.80 (m, 2H, CH–N), 8.66 (2d, 8H, arom. H). – MS (70 eV): m/z (%) = 583 (8), 582 (19, M<sup>+</sup>), 487 (15), 486 (21), 392 (12), 391 (49), 390 (100), 374 (6), 373 (10), 346 (11), 345 (9), 67 (7), 55 (7), 44 (12), 41 (7). – Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 19 mg/100 ml.

C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (582.7) Ber. C 78.33 H 5.88 N 4.81  
Gef. C 78.36 H 5.81 N 4.74

*N,N'*-Dicyclooctyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2j**)<sup>21</sup>: Aus 1.3 g (10.0 mmol) Cyclooctylamin werden 0.83 g (53%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), R<sub>f</sub> (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.19. – IR (KBr): ν = 2923 cm<sup>-1</sup> m, 2853 m, 1697 s, 1657 s, 1595 s, 1579 m, 1506 w, 1467 w, 1446 m, 1437 m, 1405 m, 1339 s, 1262 m, 1252 m, 1176 m, 1124 w, 851 w, 810 m–w, 746 m. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 458.5 nm (18620), 489 (51290), 525 (85060). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 536 nm, 576. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.66 (m, 8H, arom. H). – MS (70 eV): m/z (%) = 610 (10, M<sup>+</sup>), 501 (10), 500 (15), 392 (12), 391 (46), 390 (100), 373 (10), 346 (9), 345 (9), 167 (6). – Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 2.7 mg/100 ml.

C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (610.8) Ber. C 78.66 H 6.27 N 4.59  
Gef. C 78.62 H 6.29 N 4.76

*N,N'*-Dicyclononyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2k**): Aus 0.14 g (0.99 mmol) Cyclononylamin<sup>12)</sup> werden 0.11 g (66%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), R<sub>f</sub> (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.20. – IR (KBr): ν = 2926 cm<sup>-1</sup> m, 2854 m, 1696 s, 1656 s, 1595 s, 1577 m, 1505 w, 1475 w, 1435 m, 1405 m, 1339 s, 1254 m, 1210 w, 1173 m, 1124 m, 1000 vw, 976 vw, 852 w, 810 m, 796 w, 746 m, 638 w. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 459 nm (18450), 489.5 (51660), 526.5 (85840). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 536 nm, 576. – MS (70 eV): m/z (%) = 638 (4, M<sup>+</sup>), 515 (7), 514 (11), 392 (11), 391 (44), 390 (100), 373 (10), 346 (9), 345 (9), 302 (6), 167 (10), 124 (12), 123 (10), 118 (7), 111 (5). – Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 9.8 mg/100 ml.

C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (638.8) Ber. C 78.97 H 6.63 N 4.39  
Gef. C 79.14 H 6.69 N 4.13

*N,N'*-Dicyclodecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2l**): Aus 1.6 g (10.0 mmol) Cyclodecylamin<sup>12)</sup> werden 0.68 g (40%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), R<sub>f</sub> (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.30. – IR (KBr): ν = 2928 cm<sup>-1</sup> m, 2867 w, 1695 s, 1655 s, 1593 s, 1577 m, 1507 w, 1481 w, 1437 w, 1405 m, 1339 s, 1255 m, 1172 w, 1123 w, 850 w, 811 m, 794 w, 747 m. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 458.5 nm (18660), 489.5 (51520), 526 (85810). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 537 nm, 577. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.59 (quint, 2H), 8.66 (2d, 8H). – Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 9.8 mg/100 ml.

C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (666.9) Ber. C 79.25 H 6.95 N 4.20  
Gef. C 79.22 H 6.85 N 4.25

*N,N'*-Dicycloundecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2m**): Aus 1.7 g (10.0 mmol) Cycloundecylamin<sup>12)</sup> werden 0.89 g (50%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), R<sub>f</sub> (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.34. – IR (KBr): ν = 2930 cm<sup>-1</sup> m, 2863 m, 1696 s, 1656 s, 1594 s, 1577 m, 1505 w, 1474 m, 1437 m, 1405 m, 1339 s, 1254 m, 1207 w, 1175 m, 1126 m, 1025 w, 852 w, 810 m, 795 w,

747 m. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 458.5 nm (18500), 489.5 (51130), 526 (84570). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 536.5 nm, 577. – MS (70 eV): m/z (%) = 694 (4, M<sup>+</sup>), 543 (9), 542 (12), 392 (14), 391 (49), 390 (100), 373 (9), 346 (7), 345 (7), 167 (5). – Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 65 mg/100 ml.

C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (694.9) Ber. C 79.51 H 7.25 N 4.03  
Gef. C 79.22 H 7.07 N 4.13

*N,N'*-Dicyclododecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2n**)<sup>21</sup>: Aus 1.9 g (10.0 mmol) Cyclododecylamin werden 0.83 g (45%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), R<sub>f</sub> (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.43. – IR (KBr): ν = 2935 cm<sup>-1</sup> s, 2863 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1579 m, 1506 w, 1470 m, 1435 m, 1406 m, 1337 s, 1272 w, 1249 m, 1214 w, 1191 w, 1173 m, 1157 w, 1123 m, 852 m, 811 m, 796 w, 748 m, 718 w, 626 w. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 458.5 nm (18670), 489 (51670), 526 (85460). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 536 nm, 576. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.72 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 2.32 (m, 2H), 5.43 (quint, 2H, CH–N), 8.65 (m, 8H, arom. H). – MS (70 eV): m/z (%) = 723 (5), 722 (10, M<sup>+</sup>), 558 (6), 557 (15), 556 (19), 392 (16), 391 (53), 390 (100), 373 (9), 346 (6), 345 (6). – Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 140 mg/100 ml.

C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (723.0) Ber. C 79.74 H 7.53 N 3.87  
Gef. C 79.52 H 7.41 N 3.97

*N,N'*-Dicyclotridecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2o**): Aus 0.70 g (3.0 mmol) Cyclotridecylamin-hydrochlorid<sup>12)</sup> werden 0.38 g (40%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), R<sub>f</sub> (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.46. – IR (KBr): ν = 2929 cm<sup>-1</sup> s, 2860 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1577 m, 1506 w, 1457 w, 1437 w, 1406 m, 1339 s, 1253 m, 1211 w, 1172 w, 1125 w, 852 w, 811 m, 796 w, 748 m. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 459 nm (18980), 490 (51400), 526.5 (85310). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 536.5 nm, 576.5. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.45 (m, 40H), 2.09 (m, 8H), 5.26 (quint, 2H), 8.66 (2d, 8H). – MS (70 eV): m/z (%) = 751 (12), 750 (22, M<sup>+</sup>), 572 (10), 571 (27), 570 (34), 392 (22), 391 (71), 390 (100), 373 (10), 346 (5), 345 (6). – Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 15 mg/100 ml.

C<sub>50</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (751.0) Ber. C 79.96 H 7.78 N 3.73  
Gef. C 79.67 H 7.59 N 3.55

*N,N'*-Dicyclotetradecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2p**): Aus 1.4 g (6.0 mmol) Cyclotetradecylamin-hydrochlorid<sup>12)</sup> werden 0.86 g (43%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), R<sub>f</sub> (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.55. – IR (KBr): ν = 2929 cm<sup>-1</sup> s, 2860 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1581 m, 1457 w, 1437 w, 1406 m, 1339 s, 1253 m, 1170 w, 1127 w, 1101 w, 854 w, 811 m, 799 w, 748 m. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 457.5 nm (18970), 488.5 (51760), 525 (84920). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 534 nm, 575.5. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.46 (m, 44H), 2.13 (m, 8H), 5.34 (quint, 2H), 8.60 (2d, 8H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 163.96 (C=O); 134.40, 131.37, 129.49, 126.37, 123.71 (Aromat); 51.59 (C–N); 28.66, 25.36, 25.18, 24.87, 24.51 (Aliph. H). – MS (70 eV): m/z (%) = 779 (14), 778 (24, M<sup>+</sup>), 586 (11), 585 (28), 584 (32), 393 (5), 392 (23), 391 (65), 390 (100), 373 (10), 345 (5). – Löslichkeit (CHCl<sub>3</sub>, 20 °C): 1.5 g/100 ml.

C<sub>52</sub>H<sub>62</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (779.1) Ber. C 80.17 H 8.02 N 3.60  
Gef. C 80.36 H 8.05 N 3.73

*N,N'*-Dicyclopentadecyl-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2q**): Aus 1.6 g (6.0 mmol) Cyclopentadecylamin-hydrochlorid<sup>12)</sup> werden 0.49 g (29%) erhalten. Schmp. > 360 °C (extr. aus Toluol), R<sub>f</sub> (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.58. – IR (KBr): ν = 2928 cm<sup>-1</sup> s, 2856 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1579 m, 1508 w, 1458 m, 1437 m, 1406 m, 1339 s, 1300 w, 1255 m, 1211 w, 1193 w, 1174 m, 1124 w, 966 w, 852 w, 811 m, 797 w, 747 m. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 459 nm (18540), 490 (51760), 527 (85900). – Fluoreszenz (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 534 nm,

575.5. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.40$  (m, 48H), 2.10 (m, 8H), 5.21 (quint, 2H), 8.62 (q, 8H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.87$  (C=O); 134.40, 131.34, 129.49, 126.37, 123.71, 122.95 (Aromat); 52.89 (C–N); 31.20, 27.02, 26.87, 25.87 (Aliph.). — Löslichkeit ( $\text{CHCl}_3$ , 20 °C)/ 330 mg/100 ml.

$\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_4$  (807.1) Ber. C 80.36 H 8.24 N 3.47  
Gef. C 80.30 H 8.15 N 3.69

*N,N'*-Bis(1-ethylpropyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2r**): Aus 1.05 g (12.0 mmol 3-Pentanamin<sup>13</sup>) werden 1.23 g (46%) erhalten. Schmp. >360 °C (extr. aus Ethanol),  $R_f$  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) = 0.31. — IR (KBr):  $\nu = 2965\text{ cm}^{-1}$  m, 2934 w, 2876 w, 1699 s, 1659 s, 1595 s, 1579 m, 1508 w, 1461 w, 1435 w, 1406 m, 1381 w, 1339 s, 1300 w, 1254 m, 1211 w, 1200 w, 1178 w, 1162 w, 1125 w, 1088 w, 983 w, 962 w, 928 w, 910 w, 852 w, 810 m, 803 m, 792 w, 784 w, 746 m. — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 457.5 nm (17910) 488 (50120), 524 (83560). — UV (*n*-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 448.5 nm (18280), 478.5 (51170), 513.5 (88110). — Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 533 nm, 575. — Fluoreszenz (*n*-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 518.5 nm, 558.5. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.95$  (t, 12H), 2.05 (m, 8H), 5.05 (m, 2H), 8.55 (2d, 8H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.14$  (C=O), 134.46, 131.43, 129.58, 126.43, 123.55, 122.98 (Aromat), 57.77, 25.09, 11.39 (Aliph.). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 531 (25), 530 (67,  $\text{M}^+$ ), 461 (18), 460 (32), 391 (43), 390 (100), 272 (25), 129 (22), 125 (14). — Löslichkeit (*n*-Heptan, 20 °C): 0.49 mg/100 ml, in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  lösen sich 7 g Farbstoff.

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$  (530.6) Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28  
Gef. C 77.19 H 5.70 N 5.37

*N,N'*-Bis(1-propylbutyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2s**): Aus 1.38 g (12.0 mmol) 4-Heptanamin<sup>14</sup>) werden 1.12 g (37%) erhalten. Schmp. >360 °C (extr. aus Methanol),  $R_f$  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) = 0.45. — IR (KBr):  $\nu = 2959\text{ cm}^{-1}$  s, 2931 m, 2871 m, 1698 s, 1659 s, 1595 s, 1579 m, 1507 w, 1458 w, 1437 w, 1406 m, 1339 s, 1252 m, 1212 w, 1196 w, 1179 w, 1098 w, 968 w, 853 w, 810 m, 797 w, 748 m. — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 458 nm (18200), 489 (51400), 525 (85510). — UV (*n*-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 449.5 nm (18370), 479 (51400), 515 (88110). — Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 534 nm, 576. — Fluoreszenz (*n*-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 520 nm, 559. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.05$  (m, 8H), 5.20 (m, 2H), 8.54 (q, 8H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.05$  (C=O), 134.40, 131.40, 129.52, 126.37, 122.92 (Aromat), 54.19, 34.54, 20.15, 14.00 (Aliph.). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 587 (27), 586 (72,  $\text{M}^+$ ), 569 (9), 530 (16), 489 (25), 488 (30), 460 (10), 392 (16), 391 (57), 390 (100), 373 (15), 346 (8), 345 (12), 256 (12), 213 (11), 98 (92). — Löslichkeit (*n*-Heptan, 20 °C): 0.41 mg/100 ml.

$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$  (586.7) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77  
Gef. C 77.67 H 6.31 N 4.64

*N,N'*-Bis(1-butylpentyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2t**): Aus 1.72 g (12.0 mmol) 5-Nonanamin<sup>15</sup>) werden 1.38 g (42%) erhalten. Schmp. 268 °C (extr. aus Methanol),  $R_f$  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) = 0.58. — IR (KBr):  $\nu = 2957\text{ cm}^{-1}$  m, 2929 m, 2861 m, 1699 s, 1658 s, 1595 s, 1579 m, 1507 w, 1465 m, 1437 m, 1406 m, 1378 w, 1339 s, 1255 m, 1209 w, 1177 m, 1159 w, 1124 w, 1102 m, 851 w, 810 m, 748 m. — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 458 nm (18660), 488.5 (51640), 524.5 (85510). — UV (*n*-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 449 nm (19770), 479 (53580), 515 (90573). — Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 534 nm, 576. — Fluoreszenz (*n*-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 520 nm, 559. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.85$  (t, 12H), 1.33 (m, 16H), 2.03 (m, 8H), 5.20 (m, 2H), 8.54 (2d, 8H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.93$  (C=O), 134.25, 131.31, 129.43, 126.22, 123.49, 122.83 (Aromat), 54.71 (C–N), 32.08, 29.17, 22.63, 14.06 (Aliph.). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 643 (33), 642 (89,  $\text{M}^+$ ), 516 (33), 391 (63), 390 (100), 368 (41),

256 (34), 129 (77), 123 (55), 112 (78), 111 (95). — Löslichkeit (*n*-Heptan, 20 °C): 3.8 mg/100 ml.

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$  (642.8) Ber. C 78.47 H 7.21 N 4.36  
Gef. C 78.58 H 7.13 N 4.18

*N,N'*-Bis(1-pentylhexyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2u**): Aus 2.06 g (12.0 mmol) 6-Undecanamin<sup>16</sup>) werden 0.94 g (26%) erhalten. Schmp. 183–184 °C (extr. aus Methanol),  $R_f$  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) = 0.68. — IR (KBr):  $\nu = 2956\text{ cm}^{-1}$  m, 2928 m, 2858 m, 1701 s, 1698 s, 1595 s, 1579 m, 1507 w, 1457 m, 1437 m, 1406 m, 1339 s, 1255 m, 1211 w, 1176 m, 1125 w, 1106 w, 851 w, 833 w, 810 m, 796 w, 746 m. — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 459 nm (18580), 489.5 (52240), 526.5 (87500). — UV (*n*-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 449.5 nm (18970), 479 (53460), 515 (89950). — Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 534 nm, 575.5. — Fluoreszenz (*n*-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 519.5 nm, 559. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83$  (t, 12H), 1.3 (m, 24H), 1.98 (m, 8H), 5.10 (m, 2H), 8.53 (2d, 8H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.02$  (C=O), 134.46, 131.46, 129.58, 126.43, 123.58, 122.98 (Aromat), 54.80 (C–N), 32.38, 31.78, 26.66, 22.57, 14.03 (Aliph.). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 699 (6), 698 (36,  $\text{M}^+$ ), 643 (7), 642 (13), 586 (20), 544 (10), 531 (15), 530 (35), 489 (5), 460 (17), 392 (17), 391 (63), 390 (100), 346 (9), 345 (12), 256 (12). — Löslichkeit (*n*-Heptan, 20 °C): 81 mg/100 ml.

$\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4$  (698.9) Ber. C 79.05 H 7.79 N 4.01  
Gef. C 79.18 H 7.81 N 3.84

*N,N'*-Bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) (**2v**): Aus 2.98 g (10.0 mmol) 7-Tridecanamin<sup>17</sup>) werden 1.568 g (41%) erhalten. Schmp. 157–158 °C (extr. aus Methanol),  $R_f$  (Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) = 0.75. — IR (KBr):  $\nu = 2955\text{ cm}^{-1}$  m, 2927 s, 2856 m, 1697 s, 1658 s, 1595 s, 1579 m, 1507 w, 1467 w, 1435 w, 1406 m, 1339 s, 1253 m, 1210 w, 1174 m, 1124 w, 1107 w, 960 w, 850 w, 810 m, 795 w, 747 m, 725 w. — UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 458 nm (13430), 489 (51400), 525 (85700). — UV (*n*-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 449 nm (19100), 479 (53700), 514.5 (91200). — Fluoreszenz ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 534 nm, 576. — Fluoreszenz (*n*-Heptan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 520.5 nm, 559.5. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.79$  (t, 12H), 1.25 (m, 32H), 2.10 (m, 8H), 5.15 (m, 2H), 8.48 (2d, 8H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.87$  (C=O), 134.25, 131.31, 129.40, 126.66, 123.49, 122.80 (Aromat), 54.77 (C–N), 32.38, 31.78, 29.23, 26.96, 22.57, 14.03 (Aliph.). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 754 (13,  $\text{M}^+$ ), 587 (9), 586 (27), 531 (15), 530 (39), 488 (13), 461 (8), 460 (13), 392 (15), 391 (55), 390 (100), 373 (9), 368 (10), 346 (8), 284 (14). — Löslichkeit (*n*-Heptan, 20 °C): 780 mg/100 ml.

$\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_4$  (755.1) Ber. C 79.54 H 8.28 N 3.71  
Gef. C 79.67 H 8.36 N 3.81

#### CAS-Registry-Nummern

**2a**: 25811-56-7 / **2b**: 106822-31-5 / **2c**: 25834-02-0 / **2d**: 110590-73-3 / **2e**: 110590-24-4 / **2f**: 80509-46-2 / **2g**: 80509-52-0 / **2h**: 41572-86-5 / **2i**: 80525-30-0 / **2j**: 83054-85-7 / **2k**: 110590-75-5 / **2l**: 110590-76-4 / **2m**: 110590-77-7 / **2n**: 80509-54-2 / **2o**: 110590-78-8 / **2p**: 110590-79-9 / **2q**: 110590-80-2 / **2r**: 110590-81-3 / **2s**: 110590-82-4 / **2t**: 110613-98-4 / **2u**: 110590-83-5 / **2v**: 110590-84-6 /  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ : 111-26-2 /  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ : 124-22-1 /  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ : 124-30-1 /  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ : 107-11-9 /  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ : 616-24-0 /  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ : 16751-59-0 /  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ : 2198-45-0 /  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ : 33788-00-0 /  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ : 22513-16-2 / 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-3,4:9,10-dianhydrid: 128-69-8 / Cyclopropylamin: 765-30-0 / Cyclobutylamin: 2516-34-9 / Cyclopentylamin: 1003-03-8 / Cyclohexylamin: 108-91-8 / Cycloheptylamin: 5452-35-7 / Cyclooctylamin: 5452-37-9 / Cyclononylamin: 59577-26-3 / Cyclodecylamin: 1502-03-0 / Cycloundecylamin: 828-23-9 / Cyclododecylamin: 1502-03-0 / Cyclotridecylamin: 5266-81-9 / Cyclotetradecylamin: 5266-68-2 / Cyclopentadecylamin: 4727-20-2

- <sup>1)</sup> H. Langhals, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **28** (1980) 716.
- <sup>2)</sup> A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2927.
- <sup>3)</sup> H. Langhals, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4641.
- <sup>4)</sup> H. Langhals, D.O.S. 3703495.2 (3. 2. 1987).
- <sup>5)</sup> M. Sadrai, G. R. Bird, *Opt. Commun.* **51** (1984) 62.
- <sup>6)</sup> C. Aubert, J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher, H. Langhals, *Z. Analyt. Chem.* **320** (1985) 361.
- <sup>7)</sup> H. Langhals, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* **37** (1985) 470.
- <sup>8)</sup> H. Langhals, D.O.S. 3016764 (30. 4. 1980) [*Chem. Abstr.* **96** (1982) 70417x].
- <sup>9)</sup> M. Černý, J. Málek, M. Čapka, V. Chvalovký, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34** (1969) 1033.
- <sup>10)</sup> H. Langhals, G. Range, E. Wistuba, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3813.
- <sup>11)</sup> Hoechst AG (Erf. G. Geissler, H. Remy), D.O.S. 1130099 (24. 10. 1959) [*Chem. Abstr.* **57** (1962) P11346f].
- <sup>12)</sup> V. Prelog, M. F. El-Newehy, O. Häflinger, *Helv. Chim. Acta* **33** (1950) 365.
- <sup>13)</sup> A. Pohland, H. R. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 5898.
- <sup>14)</sup> E. Rohrmann, H. R. Shoule, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 1516.
- <sup>15)</sup> H. Adkins, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 150.
- <sup>16)</sup> E. Kitatsuji, N. Masuda, E. Yoshii, T. Iida, *Yakugaku Zasshi* **91** (1971) 732 [*Chem. Abstr.* **75** (1971) 117827t].
- <sup>17)</sup> S. Niobe, *J. Pharm. Soc. Japan* **63** (1943) 204 [*Chem. Abstr.* **44** (1950) 7490e].

[203/87]