

CHEMISCHE BERICHTE

Gegründet 1868

Autorenregister / Author Index

- | | | |
|--|--|---|
| <p>Allspach, T., 1269
 Appel, M., 1087
 Bartsch, J., 1133
 Beck, W., 1087
 Berwe, H., 1175
 Bohnet, S., 1151
 Brück, D., 1133
 Buchholz, B., 1239
 Cammenga, H. K., 1229
 Christl, M., 1257
 Conzelmann, W., 1125
 Dimroth, K., 1245, 1249
 Dupuis, J., 1197
 Enders, D., 1223
 Ernst, L., 1229
 García Fraile, A., 1255
 García Martínez, A., 1255
 Giese, B., 1197
 Haas, A., 1175
 Hanack, M., 1255
 Haug, J., 1125
 Heidrich, J., 1087</p> | <p>Heinrichs, A., 1133
 Hellwinkel, D., 1151
 Heydt, H., 1263
 Hiller, W., 1125
 Hopf, H., 1259
 Howes, A. J., 1091
 Hursthouse, M., 1091
 Hussong, R., 1263
 Jäger, U., 1191
 Jutzi, P., 1091
 Kaletsch, H., 1245, 1249
 Karampatses, P., 1203, 1213
 Kaul, L., 1251
 Kim, Ch.-K., 1203, 1213
 Knorr, M., 1079
 König, K.-H., 1251
 Köster, R., 1105, 1117
 Korth, H.-G., 1197, 1257
 Krato, B., 1091
 Kuge, M., 1251
 Kummer, M., 1133
 Kunz, E., 1079</p> | <p>Kunze, U., 1099
 Lambrecht, G., 1229
 Langhals, H., 1075
 Linoh, H., 1229
 Maas, G., 1263
 Martin, G., 1133
 Martin, H.-D., 1133
 Martínez Alvarez, R., 1255
 Mayer, B., 1133
 Middelhauve, B., 1133
 Mootz, D., 1133
 Moser, U., 1229
 Müller, J., 1079
 Müller, W., 1257
 Mutschler, E., 1229
 Pletsch, H.-J., 1251
 Potrawa, T., 1075
 Pritzkow, H., 1191
 Quintus, P., 1183
 Regitz, M., 1263, 1269
 Rendenbach, B. E. M., 1223
 Röver, S., 1133</p> |
|--|--|---|

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 Experimentalarbeiten aus dem Bereich der anorganischen und organischen Chemie, speziell Studien über allgemeine synthetische Methoden, mechanistische Probleme, und metallorganische 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 (in doppelter Ausfertigung) 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 in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache (Ausnahme: „Notizen“; hier nur eine Zusammenfassung in Englisch).
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 eingetrossener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0.

NOTICE TO AUTHORS

1. Chemische Berichte (abbreviated Chem. Ber.; until 1946 Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, abbreviated Ber. Dtsch. Chem. Ges.) publishes articles on experimental studies in inorganic, organic chemistry (with emphasis on general synthetic methods, mechanistic problems), and organometallic chemistry.
2. Chemische Berichte is published monthly; the annual volume concludes with a List of Authors and a List of Contents.
3. Authors are solely responsible for their contributions. – The author to whom correspondence should be addressed should be indicated by an asterisk. Different addresses of coauthors should be given in lower-case letters.
4. The contents of a manuscript submitted to Chemische Berichte should not have been published previously, nor submitted to any other journal, except in the form of brief preliminary communication.
5. For the preparation of manuscripts, a copy of the “Instructions for Authors” is available on request.
6. Manuscripts should be submitted in duplicate to: Redaktion Chemische Berichte, Dr. R. Temme, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried (FRG). Phone: (089) 85 78 38 30.
7. Acknowledgment of receipt of the manuscript will be confirmed on the day of registration.
8. Manuscripts may be submitted in German or in English. All contributions must be accompanied by summaries in both languages, except in the case of “Notes”, which have only one summary in English.
9. It is assumed that the authors concerned have the necessary authority for publication. Upon acceptance for publication, VCH Verlagsgesellschaft acquires all publishing rights including those of reprinting, translating or reproducing and distributing the manuscript in other forms (e.g. as photocopy, microfilm or in machine-readable form). Moreover, the provisions of the copyright law of the Federal Republic of Germany apply.
10. The author will receive two copies of the galley proofs, together with the edited manuscript and a reprint order form; the author will receive 75 reprints free of charge and may order additional copies at cost price.
11. All inquiries concerning journals or reprints should be addressed to: VCH Verlagsgesellschaft mbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim (FRG). Phone (06201) 602-0.

Inhalt von Heft 7 / Contents of Issue 7

120. Jahrgang 1987 / Volume 120 (1987)

Anorganische Chemie / Inorganic Chemistry

- Schubert, U., Kunz, E., Knorr, M., Müller, J. 1079 ▶ Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 20. – Untersuchungen zur Reaktivität der anionischen Silyl-Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)_2\text{SiR}_3]^-$
- Appel, M., Heidrich, J., Beck, W. 1087 ▶ Metallorganische Lewis-Säuren, XXXII. – σ, π -Ethinid- und σ, σ -Ethinid-verbundene Rheniumcarbonyle, $[(\text{OC})_3\text{Re}(\mu-\eta^1, \eta^2-\text{C}\equiv\text{CH})\text{Re}(\text{CO})_5]^+ \text{BF}_4^-$ und $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5$
- Jutzi, P., Krato, B., Hursthouse, M., Howes, A. J. 1091 ▶ Boronium- und Boreniumsalze sowie neutrale Addukte aus (Pentamethylcyclopentadienyl)borhalogeniden und Stickstoffbasen
- Kunze, U., Fischer, R. 1099 ▶ Nucleophile Addition von Triorganozinn-Anionen an Kohlenstoffdisulfid, IX. – Synthese und Komplexierung neuer Triphenylstannandithioester
- Köster, R., Schüßler, W., Synoradzki, L. 1105 ▶ Reaktionen von (Organo)Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit Diorgano-hydro-boranen
- Köster, R., Tsay, Y.-H., Synoradzki, L. 1117 ▶ Reaktionen des Diphenylphosphanoxids mit Organodiboranen(6) – Struktur einer zwitterionischen >POB< -Verbindung
- Berwe, H., Haas, A. 1175 ▶ Thiastannacyclohexane $(\text{R}_2\text{SnS})_3$ und -adamantane $(\text{RSn})_4\text{S}_6$: Synthesen, Eigenschaften und Strukturen
- Scherer, O. J., Quintus, P., Sheldrick, W. S. 1183 ▶ Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXVIII. – Polycyclische Phosphor-Stickstoff-Rhenium(I)-Komplexe
- Jäger, U., Sundermeyer, W., Pritzkow, H. 1191 ▶ Zur Synthese perfluorierter Sulfimide, $\text{R}_1\text{N}=\text{SO}_2$, und deren Stabilisierung durch tertiäre Amine
- Wiberg, N., Karampatses, P., Kim, Ch.-K. 1203 ▶ Erzeugung von Silan- und Germaniminen $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ (E = Si, Ge) aus Sila- und Germadihydrotriazolen
- Wiberg, N., Karampatses, P., Kim, Ch.-K. 1213 ▶ Speicherung von Silan- und Germaniminen $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ (E = Si, Ge) in Form von Sila- und Germadihydrotetrazolen
- Tacke, R., Linoh, H., Ernst, L., Moser, U., Mutschler, E., Sarge, S., Cammenga, H. K., Lambrecht, G. 1229 ▶ Sila-Pharmaka, 37. – Darstellung und Eigenschaften der Enantiomere der Antimuskarinika Sila-Procyclidin und Sila-Tricyclamol-iodid: Optisch aktive Silanole mit Silicium als Chiralitätszentrum
- König, K.-H., Kluge, M., Kaul, L., Pletsch, H.-J. 1251 ▶ Symmetrische 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandiolbis(thioharnstoffe) als neue Chelatliganden
- Hussong, R., Heydt, H., Maas, G., Regitz, M. 1263 ▶ Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 17. – Über die Abfangreaktion von Phenylthioxophosphan mit Hexacarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdän
- Transition-Metal Silyl Complexes, 20. – Investigations on the Reactivity of the Anionic Silyl Complexes $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)_2\text{SiR}_3]^-$
- Organometallic Lewis Acids, XXXII. – σ, π -Ethyne and σ, σ -Ethyne-bridged Rhenium Carbonyls, $[(\text{OC})_3\text{Re}(\mu-\eta^1, \eta^2-\text{C}\equiv\text{CH})\text{Re}(\text{CO})_5]^+ \text{BF}_4^-$ and $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5$
- Boronium and Borenium Salts and Neutral Adducts from (Pentamethylcyclopentadienyl)boron Halides and Nitrogen Bases
- Nucleophilic Addition of Triorganotin Anions to Carbon Disulfide, IX. – Synthesis and Complexation of Novel Triphenylstannane Dithioesters
- Reactions of (Organo)phosphorus-Oxygen Compounds with Diorgano-hydro-boranes
- Reactions of Diphenylphosphane Oxide with Organodiboranes(6) – Structure of a Zwitterionic >POB< Compound
- Thiastannacyclohexanes $(\text{R}_2\text{SnS})_3$ and -adamantanes $(\text{RSn})_4\text{S}_6$: Syntheses, Properties, and Structures
- Element-Organic Amine/Imine Compounds, XXVIII. – Polycyclic Phosphorus-Nitrogen Rhenium(I) Complexes
- Synthesis of Perfluorinated Sulfimides, $\text{R}_1\text{N}=\text{SO}_2$, and their Stabilisation by Tertiary Amines
- Preparation of Silan- and Germanimines $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ (E = Si, Ge) from Sila- and Germadihydrotriazoles
- Storage of Silan- and Germanimines $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ (E = Si, Ge) by Way of Sila- or Germadihydrotetrazoles
- Sila-Pharmaca, 37. – Preparation and Properties of the Enantiomers of the Antimuscarinic Agents Sila-Procyclidine and Sila-Tricyclamol Iodide: Optically Active Silanols with Silicon as the Centre of Chirality
- Symmetrical 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandiolbis(thioureas) as New Chelate Ligands
- Phosphorus Compounds with Unusual Coordination, 17: On the Trapping Reaction of Phenylthioxophosphane with Hexacarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdenum

Organische Chemie / Organic Chemistry

- Potrava, T., Langhals, H. 1075 ▶ Fluoreszenzfarbstoffe mit großen Stokes-Shifts – lösliche Dihydropyrrolopyrrolidione

▶ Publikationssprache

▶ Language of Publication

- Jutzi, P., Krato, B., Hursthouse, M., Howes, A. J. 1091 ▶ Boronium- und Boreniumsalze sowie neutrale Addukte aus (Pentamethylcyclopentadienyl)borhalogeniden und Stickstoffbasen
Boronium and Borenium Salts and Neutral Adducts from (Pentamethylcyclopentadienyl)boron Halides and Nitrogen Bases
- Köster, R., Schüßler, W., Synoradzki, L. 1105 ▶ Reaktionen von (Organo)Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen mit Diorgano-hydroboranen
Reactions of (Organo)phosphorus-Oxygen Compounds with Diorgano-hydroboranes
- Köster, R., Tsay, Y.-H., Synoradzki, L. 1117 ▶ Reaktionen des Diphenylphosphanoxids mit Organodiboranen(6) – Struktur einer zwitterionischen $\overset{\ominus}{\text{P}}\text{OB}\overset{\oplus}{\text{C}}$ -Verbindung
Reactions of Diphenylphosphane Oxide with Organodiboranes(6) – Structure of a Zwitterionic $\overset{\ominus}{\text{P}}\text{OB}\overset{\oplus}{\text{C}}$ Compound
- Haug, J., Scheffler, K., Stegmann, H. B., Vonwirth, S., Weiß, J. E., Conzelmann, W., Hiller, W. 1125 ▶ Synthese und Strukturanalyse von 1,2,3,4-Tetrahydrobenzo[*g*]quinoxalin-5,10-quinonen
Synthesis and Structure Analysis of 1,2,3,4-Tetrahydrobenzo[*g*]quinoxaline-5,10-quinones
- Martin, H.-D., Kummer, M., Martin, G., Bartsch, J., Brück, D., Heinrichs, A., Mayer, B., Röver, S., Steigel, A., Mootz, D., Middelhaue, B., Scheutzw, D. 1133 Der vinyloge Tricarbonyl-Chromophor. Violerhythrin-Endgruppen und verwandte Sechsringverbindungen. Synthese, Konformation, Untersuchung mit Photoelektronen-, UV-, NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse ▶ The Vinylogous Tricarbonyl Chromophore. Violerhythrine End Groups and Related Six-Membered Ring Compounds. Their Synthesis, Conformation, and Investigation by Photoelectron, UV, and NMR Spectroscopy and by Crystal Structure Analysis
- Hellwinkel, D., Bohnet, S. 1151 ▶ Dibenzocycloocten-, Dibenzochalcocin- und Diarenochalconindione
Dibenzocyclooctene-, Dibenzochalcocine-, and Diarenochalconinediones
- Korth, H.-G., Sustmann, R., Dupuis, J., Giese, B. 1197 ▶ Zum Mechanismus der Denitrierung aliphatischer Nitro-Verbindungen mit Trialkylstannyl-Radikalen. Eine ESR-kinetische Untersuchung
On the Mechanism of Denitration of Aliphatic Nitro Compounds by Trialkylstannyl Radicals. An ESR and Kinetic Study
- Enders, D., Rendenbach, B. E. M. 1223 Asymmetrische Michael-Additionen via SAMP-/RAMP-Hydrazone. – Enantioselective Synthese von β -substituierten δ -Oxopentansäureestern und δ -Lactonen ▶ Asymmetric Michael Additions via SAMP-/RAMP-Hydrazones. – Enantioselective Synthesis of β -substituted δ -Oxopentanoates and δ -Lactones
- Tacke, R., Linoh, H., Ernst, L., Moser, U., Mutschler, E., Sarge, S., Cammenga, H. K., Lambrecht, G. 1229 ▶ Sila-Pharmaka, 37. – Darstellung und Eigenschaften der Enantiomere der Antimuskarinika Sila-Procyclidin und Sila-Tricyclamol-iodid: Optisch aktive Silanole mit Silicium als Chiralitätszentrum
Sila-Pharmaca, 37. – Preparation and Properties of the Enantiomers of the Antimuscarinic Agents Sila-Procyclidine and Sila-Tricyclamol Iodide: Optically Active Silanols with Silicon as the Centre of Chirality
- Buchholz, B., Stamm, H. 1239 ▶ Reaktionen mit Aziridinen, 42. – Die Regioselektivität der Ringöffnung von aktivierten 2,2-Dimethylaziridinen durch Carbanionen des β -Dicarbonyltyps. Einfluß der Größe des Nucleophils
Reactions with Aziridines, 42. – The Regioselectivity of the Ring Opening of Activated 2,2-Dimethylaziridines by Carbanions of the β -Dicarbonyl Type. Influence of the Size of the Nucleophile
- Dimroth, K., Kaletsch, H. 1245 ▶ λ^3 -Phosphinine mit einer funktionellen Gruppe an C-4
 λ^3 -Phosphinines with a Functional Group at C-4
- Dimroth, K., Kaletsch, H. 1249 ▶ 1,1-Dialkenyl- und 1,1-Dialkynyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinine
1,1-Dialkenyl- and 1,1-Dialkynyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphinines
- König, K.-H., Kuge, M., Kaul, L., Pletsch, H.-J. 1251 ▶ Symmetrische 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandioylbis(thioharnstoffe) als neue Chelatliganden
Symmetrical 3,3,3',3'-Tetraalkyl-1,1'-alkandioylbis(thioureas) as New Chelate Ligands
- García Martínez, A., Martínez Alvarez, R., García Fraile, A., Hanack, M., Subramanian, L. R. 1255 ▶ Reduktive Arylierung von Vinyl-trifluormethansulfonaten durch Friedel-Crafts-Reaktion
Reductive Arylation of Vinyl Trifluoromethanesulfonates by Friedel-Crafts Reaction
- Korth, H.-G., Müller, W., Sustmann, R., Christl, M. 1257 Umlagerungen freier Radikale, XII. – ESR-Spektroskopische Studie der Ringöffnung des Homobenzvalenyl-Radikals ▶ Rearrangements of Free Radicals, XII. – ESR Spectroscopic Study of the Ring Opening of the Homobenzvalenyl Radical
- Hopf, H., Wachholz, G. 1259 ▶ Thermische Umlagerungen, XVIII. – Die Gasphasenpyrolyse von Cyclopropylacetylen
Thermal Rearrangements, XVIII. – Gas Phase Pyrolysis of Cyclopropylacetylene
- Hussong, R., Heydt, H., Maas, G., Regitz, M. 1263 ▶ Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 17. – Über die Abfangreaktion von Phenylthioxophosphan mit Hexacarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdän
Phosphorus Compounds with Unusual Coordination, 17: On the Trapping Reaction of Phenylthioxophosphane with Hexacarbonylbis(cyclopentadienyl)dimolybdenum
- Regitz, M., Allspach, T. 1269 ▶ Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 18. – Synthese eines 2,3-Diphosphabicyclo[2.1.0]pentans durch intramolekulare Phosphaalken-Dimerisierung
Phosphorus Compounds with Unusual Coordination, 18. – Synthesis of a 2,3-Diphosphabicyclo[2.1.0]pentane by Intramolecular Phosphaalkene Dimerization

Fluoreszenzfarbstoffe mit großen Stokes-Shifts – lösliche Dihydropyrrolopyrroldione

Thomas Potrawa und Heinz Langhals*

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

Eingegangen am 26. Januar 1987

Die Synthese von 3,6-Diaryl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionen **1a–d** und 3,6-Diaryl-2,5-dihydro-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dionen **e–h** wird beschrieben. Durch Einführen von *tert*-Butylgruppen in die Arylreste werden leicht-lösliche Fluoreszenzfarbstoffe erhalten. Über den Mechanismus einer konformativen Umwandlung nach der Anregung werden Stokes-Shifts bis zu 70 nm bei Fluoreszenzquantenausbeuten von bis zu 95% erzielt.

Fluoreszenzfarbstoffe mit großen Stokes-Shifts werden in Fluoreszenz-Solarkollektoren¹⁾, als Laser-Farbstoffe²⁾ und für Signalfarben³⁾ benötigt. Wie in vorangegangenen Arbeiten^{1,4,5)} dargelegt, kann man große Stokes-Shifts erhalten, wenn man zwischen optische Anregung und Fluoreszenz einen Modifizierungsschritt *M* schaltet, entsprechend dem Jablonski-Diagramm von Abb. 1. Für den Modifizierungsschritt steht ein Zeitfenster zwischen 10^{-15} und 10^{-8} s zur Verfügung. Ein geeigneter Modifizierungsschritt, der in diesen Zeitbereich fällt, ist eine konformative Umwandlung des Farbstoffs nach dessen Anregung. Diese ist bei den Dihydropyrrolopyrroldionen **1** durch eine geeignete strukturelle Abwandlung möglich (s.u.). Letztere waren bisher als ausgesprochen lichtechte, aber auch sehr schwerlösliche Pigmentfarbstoffe^{6,7)} bekannt. Die Löslichkeit von Farbstoffen läßt sich allgemein durch Einführen von *tert*-Butylgruppen⁸⁾ so weit erhöhen, daß sie für Fluoreszenzzwecke in homogener Lösung eingesetzt werden können. Für eine Substitution mit *tert*-Butylgruppen stehen bei den Farbstoffen **1** die Phenylreste zur Verfügung.

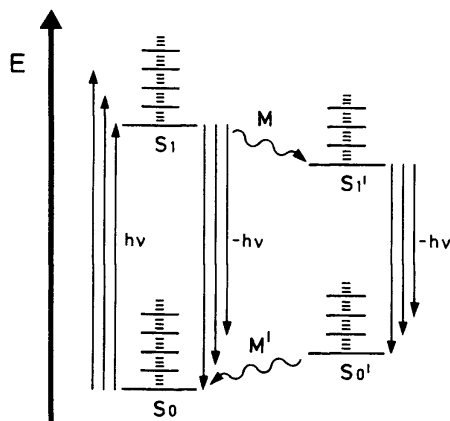
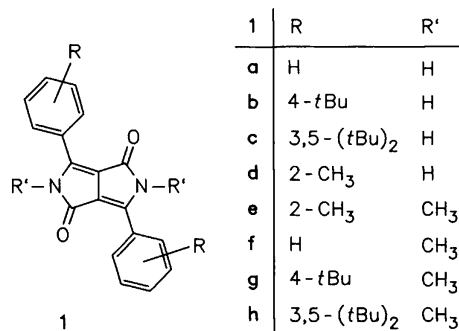


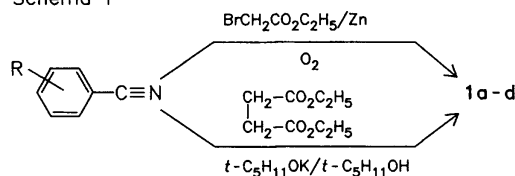
Abb. 1. Jablonski-Diagramm, *M*, *M'*: Modifizierung des Farbstoffs nach dessen Anregung bzw. Fluoreszenz

Fluorescent Dyes with Large Stokes Shifts – Soluble Dihydropyrrolopyrrolediones

The synthesis of 3,6-Diaryl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-diones **1a–d** and 3,6-Diaryl-2,5-dihydro-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-diones **e–h** is described. By substitution of the aryl groups with *tert*-butyl groups, photostable fluorescent dyes with high solubility in organic solvents are obtained. If a conformational conversion follows the excitation, Stokes shifts up to 70 nm with fluorescent quantum yields up to 95% are obtained.



Schema 1



Ergebnisse

Das Ausgangsmaterial für die Dihydropyrrolopyrroldione ist entsprechend Schema 1 Benzolnitril, das in einer Reformatzky-Reaktion mit Bromessigsäureester direkt zu **1a** umgesetzt werden kann⁹⁾. Die isolierte Ausbeute an reinem Farbstoff beträgt dabei jedoch nur ca. 5%. Hochmolekulare Nebenprodukte behindern die Aufarbeitung erheblich. Bei Verwendung von substituierten Benzolnitrilen sind die Ausbeuten noch wesentlich niedriger.

Günstiger dagegen ist die direkte basenkatalysierte Kondensation von Benzolnitril mit Bernsteinsäure-diethylester⁷⁾, die analysenreines **1a** in einer Ausbeute von 60% liefert. Diese Reaktion ist allgemein auch für die Umsetzung substituierten Benzolnitrile geeignet⁹⁾ und wird lediglich bei extremer sterischer Hinderung durch die Selbstkondensation des Bernsteinsäureesters limitiert. Die auf diesem Wege hergestellten Farbstoffe mit *tert*-Butylgruppen in *m*- bzw. *p*-

Position der aromatischen Reste, insbesondere **1c**, sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und fluoreszieren mit hohen Quantenausbeuten bei großer Photostabilität. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Farbstoffe unterscheiden sich nur wenig von denen des Grundkörpers **1a**, insbesondere zeigen die Absorptionsspektren eine stark ausgeprägte Schwingungsstruktur, und der Stokes-Shift hat den erwarteten, normalen Wert von 10 bis 15 nm.

Tab. 1. 2,5-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dione **1**

	λ_{\max} (lg ϵ) DMSO	Abs. Chloroform	Flu. Chloroform	$\Delta\lambda^a$ (TZ) ^c	ϕ^b %
1a	290sh, 304(4.11), 318sh, 450sh, 471(4.38), 505(4.50)	496	509	13 (2.3)	-
1b	300sh, 311(4.21), 325(4.19), 450sh, 475(4.48), 510(4.63)	502	513	11 (1.6)	63
1c	311 breit (4.13), 449sh, 473(4.40), 507(4.55)	500	513	13 (1.2)	63
1d	430sh, 480sh, 453(4.29)	448	518	70 (9.7)	64
1e	442(4.20)	439	489	50 (4.8)	95
1f	291(4.12), 486(4.24)	474	523	49 (2.7)	54
1g	307 breit (4.21), 487 breit (4.31)	485	528	43 (2.9)	53
1h	305(4.11), 475sh, 489(4.27)	484	525	41 (3.2)	56

^{a)} Stokes-Shift in Chloroform. — ^{b)} Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit $\Phi = 0.96$ in Chloroform. — ^{c)} Trennzahl nach Lit.⁽¹⁰⁾.

Der Stokes-Shift kann durch Herausdrehen der Phenylreste in **1** aus der Ebene des Chromophors vergrößert werden. Dies läßt sich durch Substituenten in *o*-Position der Aromaten (**1d**, **e**) oder durch eine Substitution der Stickstoffe erreichen (Nr. **1e–h**). Die Höhe der dadurch entstehenden Rotationsbarriere läßt sich bei **1e** ¹H-NMR-spektroskopisch über die Koaleszenz der Signale der Methylgruppen am Stickstoff bzw. in *o*-Position zu 17.8 kcal/mol bestimmen. Man kann daher bei Raumtemperatur orthogonal stehende Phenylreste annehmen. Dies spiegelt sich auch in den UV/VIS-Spektren der Farbstoffe wider. Da nun die Phenylreste vom Chromophor abgekoppelt sind, beobachtet man bei diesen Farbstoffen eine hypsochrome Verschiebung der Absorption gegenüber **1a–c**. Das Absorptionsspektrum hat außerdem keine ausgeprägte Schwingungsstruktur mehr. Im elektronisch angeregten Zustand schwenken die aromatischen Reste trotz der sterischen Hinderung in die Ebene des Chromophors wieder ein, wie an den Fluoreszenzspektren zu erkennen ist, die sich nur wenig von denen von **1a–c** unterscheiden (siehe Abb. 2). Bei der Anregung und der Fluoreszenz wird insgesamt der Kreisprozeß nach Schema 2 durchlaufen. Es resultiert durch die hypsochrome Verschie-

bung der Absorption ein Stokes-Shift bis zu 70 nm (s. Tab. 1). Bemerkenswerterweise wirkt sich dieser Kreisprozeß nicht nachteilig auf die Fluoreszenzquantenausbeute der Farbstoffe aus. Der vergrößerte Stokes-Shift spiegelt sich ebenfalls in den Trennzahlen⁽¹⁰⁾ TZ der Farbstoffe wider (s. Tab. 1), die im Gegensatz zum Stokes-Shift die Flankenform der Spektren stärker berücksichtigen. Der große Stokes-Shift wirkt sich ebenfalls günstig bei der Verwendung der Substanzen als Laser-Farbstoffe aus. Hierüber wird in anderem Zusammenhang berichtet.

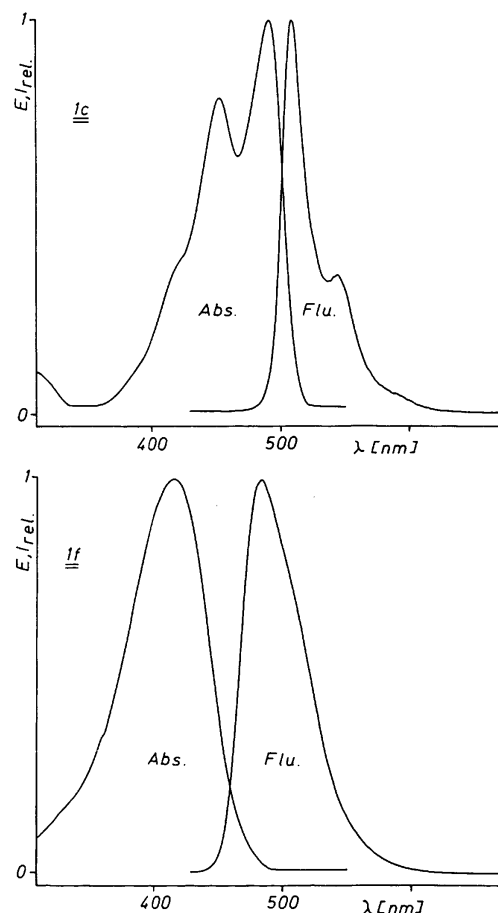
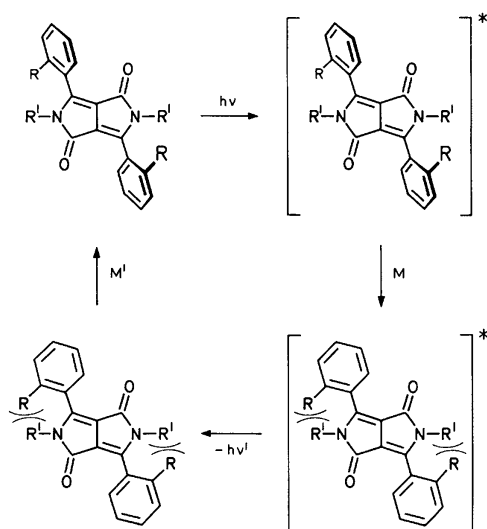


Abb. 2. Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Farbstoffe **1c** und **1f** (normierte Spektren)

Der Einfluß der *tert*-Butylgruppen auf die Löslichkeit der Farbstoffe ist für die Lösungsmittel Chloroform, Toluol, Methanol und DMSO quantitativ untersucht worden (s. Tab. 1). Bei den Dihydropyrrolopyrroldionen **1** wird die Löslichkeit durch Einführen von vier *tert*-Butylgruppen in den Lösungsmitteln Chloroform, Toluol und Methanol bis zu mehr als fünf Zehnerpotenzen erhöht. Zwei *tert*-Butylgruppen wirken dagegen wesentlich schwächer. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei der Mehrzahl der anderen Lösungsmittel beobachtet. Eine Sonderstellung nimmt das DMSO ein, bei dem der Einfluß der *tert*-Butylgruppen nicht nur sehr viel geringer ist, sondern sogar leicht rückläufig. Dies kann mit der Schwerlöslichkeit von aliphatischen Kohlenwasserstoffen in DMSO in Zusammenhang gebracht werden.

Schema 2. Kreisprozess bei Absorption und Fluoreszenz der Dihydropyrrolopyrrolidione **1**. M, M': Modifizierung durch Drehung der Phenylreste



Der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie wird für die Förderung der Arbeit gedankt.

Experimenteller Teil

UV/VIS-Spektren: MIT 20 von Bruins und DMR 10 von Zeiss. – IR-Spektren: IFS 45 von Bruker. – ¹H-NMR-Spektren: WP 80 und WM 250 von Bruker. – Dünnschichtchromatographie: Alu-gram Sil G/UV₂₅₄-Folie von Macherey & Nagel. – Die Löslichkeiten der Farbstoffe sind bei 20°C nach einer Woche Kontakt des Lösungsmittels mit dem Bodenkörper bestimmt worden.

1) 3,6-Diaryl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dione (a–d)⁷⁾

25.0 mmol des betreffenden Benzonitrils werden mit 8.42 g (75.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 12 ml *tert*-Amylalkohol auf 108°C erhitzt und bei dieser Temperatur innerhalb von 2h mit 2.27 g (13 mmol) Bernsteinsäure-diethylester versetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch 2h bei 108–110°C belassen und dabei das entstehende Ethanol abdestilliert. Die Mischung läßt man auf 50°C abkühlen und versetzt dann langsam mit 35 ml Methanol sowie mit 4.4 ml Eisessig (Temperatur unterhalb von 55°C). Schwerlösliche Farbstoffe werden direkt mit einer D4-Glasritze abgesaugt, zur Reinigung mit Methanol aufgeschlämmt und i. Vak. bei 75°C getrocknet. Bei leichtlöslichen Farbstoffen wird i. Vak. bis zur Trockene eingedampft (0.02 Torr) und der Rückstand mit *tert*-Butylmethylether über Aluminiumoxid filtriert. Zur Darstellung der analysenreinen Farbstoffe wird extraktiv¹¹⁾ umkristallisiert.

2,5-Dihydro-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (1a): Ausb. 59%, Schmp. > 360°C (Toluol), *R_f* (Kieselgel, Toluol/Aceton = 4:1) = 0.50. – IR (KBr): $\nu = 3144 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1639 (CO). – ¹H-NMR([D₆]DMSO): $\delta = 7.58$ (m, 6H, 3',4',5'-H), 8.46 (m, 4H, 2',6'-H), 11.35 (s, 2H, NH). – MS (70eV): *m/z* (%) = 288 (100, M⁺). – Löslichkeit (mol·l⁻¹): In Chloroform $8.4 \cdot 10^{-7}$, in Toluol $8 \cdot 10^{-8}$, in Methanol $2.27 \cdot 10^{-6}$ und in DMSO $3.66 \cdot 10^{-3}$.

C₁₈H₁₂N₂O₂ (288.3) Ber. C 74.99 H 4.20 N 9.72
Gef. C 74.83 H 4.28 N 9.50

3,6-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (1b): Ausb. 46%, Schmp. > 360°C (Toluol), *R_f* (Kieselgel, Toluol/Aceton = 4:1) = 0.67. – IR(KBr): $\nu = 3146 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1644 (CO). – ¹H-NMR([D₇]DMF): $\delta = 1.36$ (s, 18H, *t*-Bu), 7.64

(d, $J_{3,2} = J_{5,6} = 8.5 \text{ Hz}$; 4H, 3',5'-H), 8.66 (d, $J_{2,3} = J_{5,6} = 8.5 \text{ Hz}$; 4H, 2',6'-H). – MS (70eV): *m/z* (%) = 400(100, M⁺). – Löslichkeit (mol·l⁻¹): In Chloroform $6.38 \cdot 10^{-6}$, in Toluol $1.6 \cdot 10^{-7}$, in Methanol $2.63 \cdot 10^{-6}$ und in DMSO $1.26 \cdot 10^{-3}$.

C₂₆H₂₈N₂O₂ (400.5) Ber. C 77.97 H 7.05 N 6.99
Gef. C 78.07 H 7.03 N 6.81

3,6-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (1c): Ausb. 20%, Schmp. 284–285°C (Toluol), *R_f* (Kieselgel, Toluol/Aceton = 4:1) = 0.89. – IR(KBr): $\nu = 3231 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1653 (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ (s, 36H, *t*-Bu), 7.53 (t, $J_{4,2} = J_{4,6} = 2 \text{ Hz}$, 2H, 4'-H), 8.03 (d, $J_{2,4} = J_{6,4} = 2 \text{ Hz}$, 4H, 2',6'-H), 8.74 (s, 2H, NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 31.32$ [q, C(CH₃)₃], 35.11 [s, C(CH₃)₃], 110.62 (s, C-3a, C-6a), 122.28 (d, C-2', C-6'), 126.64 (d, C-4'), 126.97 (s, C-1'), 145.15 (s, C-3, C-6), 151.84 (s, C-3', C-5'), 163.11 (s, C-1, C-4). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 512 (100, M⁺). – Löslichkeit (mol·l⁻¹): In Chloroform 0.102, in Toluol $2.83 \cdot 10^{-4}$, in Methanol $5.86 \cdot 10^{-4}$ und in DMSO $3.90 \cdot 10^{-4}$.

C₃₄H₄₄N₂O₂ (512.7) Ber. C 79.65 H 8.65 N 5.46
Gef. C 79.66 H 8.49 N 5.29

2,5-Dihydro-3,6-bis(2-methylphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (1d): Ausb. 7%, Schmp. 290°C (Zers.) (Toluol), *R_f* (Kieselgel, Toluol/Aceton = 4:1) = 0.46. – IR (KBr): $\nu = 3161 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 1644 (CO). – ¹H-NMR ([D₇]DMF): $\delta = 2.60$ (s, 6H, CH₃), 7.41 (m, 8H, 3',4',5',6'-H), 10.66 (s, br., 2H, NH). – MS (70eV): *m/z* (%) = 316 (100, M⁺).

C₂₀H₁₆N₂O₂ (316.3) Ber. C 75.93 H 5.10 N 8.85
Gef. C 76.48 H 5.06 N 9.04

2) 3,6-Diaryl-2,5-dihydro-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dione (1e–h)⁷⁾

10 mmol des betreffenden Dihydropyrrolopyrrolidions **1** werden in 180 ml Dimethylformamid mit 15 g (110 mmol) Kaliumcarbonat suspendiert und bei 120°C innerhalb 3/4 h mit einer Lösung von 22.35 g (120.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-methylester in 40 ml Dimethylformamid versetzt. Die Mischung wird 1/2 h bei 135°C gerührt und nach dem Erkalten auf 500 ml Wasser gegossen. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen umkristallisiert.

2,5-Dihydro-2,5-dimethyl-3,6-bis(2-methylphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (1e): Ausb. 45%, Schmp. 180–181°C (Toluol), *R_f* (Kieselgel, Toluol/Aceton = 4:1) = 0.72. – IR (KBr): $\nu = 1675 \text{ cm}^{-1}$ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.39, 2.44$ (s, 6H, CH₃), 2.97 (s, 6H, NCH₃), 7.26 (m, 8H, Aromaten-H). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 2.36, 2.46$ (s, 6H, CH₃), 2.65, 2.68 (s, 6H, NCH₃), 6.95 (m, 16H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 344 (100, M⁺).

C₂₂H₂₀N₂O₂ (344.4) Ber. C 76.72 H 5.85 N 8.13
Gef. C 76.85 H 5.78 N 8.15

2,5-Dihydro-2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (1f): Ausb. 69%, Schmp. 233–234°C (Ethanol/Toluol = 3:2), *R_f* (Kieselgel, CHCl₃) = 0.06. – IR (KBr): $\nu = 1671 \text{ cm}^{-1}$ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.27$ (s, 6H, NCH₃), 7.43 (m, 6H, 3',4',5'-H), 7.79 (m, 4H, 2', 6'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 29.29$ (q, NCH₃), 109.16 (s, C-3a, C-6a), 127.88 (s, C-1'), 128.70 (d, C-3', C-5'), 129.03 (d, C-2', C-6'), 131.12 (d, C-4'), 148.45 (s, C-3, C-6), 162.47 (s, C-1, C-4). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 316 (100, M⁺). – Löslichkeit (mol·l⁻¹): In Chloroform 0.127, in Toluol $2.14 \cdot 10^{-3}$, in Methanol $3.15 \cdot 10^{-4}$ und in DMSO $2.68 \cdot 10^{-3}$.

C₂₀H₁₆N₂O₂ (316.3) Ber. C 75.93 H 5.10 N 8.85
Gef. C 75.78 H 5.00 N 8.61

3,6-Bis(4-*tert*-butylphenyl)-2,5-dihydro-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (1g): Ausb. 67%, Schmp. 246–247°C (CHCl₃), *R_f*

(Kieselgel, CHCl_3) = 0.15. — IR (KBr): $\nu = 1676 \text{ cm}^{-1}$ (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.36$ (s, 18 H, *t*-Bu.), 3.32 (s, 6 H, NCH_3), 7.48 (d, $J_{3,2} = J_{5,6} = 9 \text{ Hz}$, 4 H, 3',5' -H), 7.80 (d, $J_{6,5} = J_{2,3} = 9 \text{ Hz}$, 4 H, 2',6' -H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.44$ (q, NCH_3), 31.08 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.08 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 108.92 (s, C-3a, C-6a), 125.19 (s, C-1'), 125.73 (d, C-3', C-5'), 128.88 (d, C-2', C-6'), 148.20 (s, C-3, C-6), 154.72 (s, C-4'), 162.62 (s, C-1, C-4). — MS (70 eV): m/z (%) = 428 (100, M^+). — Löslichkeit ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$): In Chloroform 0.496, in Toluol $4.35 \cdot 10^{-2}$, in Methanol $7.76 \cdot 10^{-4}$ und in DMSO $1.26 \cdot 10^{-3}$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (428.5) Ber. C 78.47 H 7.53 N 6.54
Gef. C 78.31 H 7.55 N 6.42

3,6-Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-2,5-dihydro-2,5-dimethylpyrrolo-[3,4-*c*]pyrrol-1,4-dion (**1h**): Ausb. 73%, Schmp. 325–326 °C (Ethanol/ $\text{CHCl}_3 = 2:1$), R_f (Kieselgel, CHCl_3) = 0.47. — IR (KBr): $\nu = 1676 \text{ cm}^{-1}$ (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.39$ (s, 36 H, *t*-Bu.), 3.33 (s, 6 H, NCH_3), 7.51 (t, $J_{4,2} = J_{4,6} = 2 \text{ Hz}$, 2 H, 4' -H), 7.71 (d, $J_{6,4} = J_{2,4} = 2 \text{ Hz}$, 4 H, 2',6' -H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.74$ (q, NCH_3), 31.41 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.14 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 109.13 (s, C-3a, C-6a), 123.67 (d, C-2'), 125.34 (d, C-4'), 127.34 (s, C-1'), 149.26 (s, C-3, C-6), 151.23 (s, C-3'), 162.93 (s, C-1, C-4). — MS (70 eV): m/z (%) = 540 (100, M^+). — Löslichkeit ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$): In Chloroform $5.06 \cdot 10^{-2}$, in Toluol $4.16 \cdot 10^{-3}$, in Methanol $3.35 \cdot 10^{-5}$ und in DMSO $2.35 \cdot 10^{-5}$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$ (540.8) Ber. C 79.96 H 8.95 N 5.18
Gef. C 79.96 H 8.95 N 5.12

CAS-Registry-Nummern

1a: 54660-00-3 / **1b**: 84632-59-7 / **1c**: 107680-82-0 / **1d**: 107680-83-1 / **1e**: 107680-84-2 / **1f**: 96159-17-0 / **1g**: 107680-85-3 / **1h**: 107711-05-7 / Bernsteinsäure-diethylester: 123-25-1

¹⁾ H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **28** (1980) 716.

²⁾ F. P. Schäfer, *Dye Lasers*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1977.

³⁾ *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl. Bd. 17, S. 468, Verlag Chemie, Weinheim 1979.

⁴⁾ H. Langhals, *Angew. Chem.* **94** (1982) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 725.

⁵⁾ H. Langhals, S. Pust, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4674.

⁶⁾ D. G. Farnum, G. Metha, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2549. — ^{6b)} Ciba-Geigy AG (Erf. A. Iqbal, L. Cassar), E. P. 61426A1 (29. 9. 1982) [*Chem. Abstr.* **98** (1984) P73838n]. — ^{6c)} Nach Einreichen des Publikationsmanuskripts haben wir erfahren, daß eine Fluoreszenz von Dihydropyrrolopyrroldionen in der folgenden Patentschrift erwähnt worden ist: Ciba-Geigy AG (Erf. M. Jost, A. Iqbal und A. C. Rochst), E. P. 0133156A2 (13. 2. 1985).

⁷⁾ Ciba-Geigy AG (Erf. A. C. Rochat, A. Iqbal, L. Cassar), E. P. 94911A2 (23. 11. 1983) [*Chem. Abstr.* **100** (1984) P87260q]. —

^{7b)} Ciba-Geigy AG (Erf. A. Iqbal, J. Pfenninger, A. C. Rochat, F. Babler), E. P. 181290 (7. 11. 1984) [*Chem. Abstr.* **105** (1986) 210422b].

⁸⁾ H. Langhals, D. O. S. 3016764 (30. 4. 1980) [*Chem. Abstr.* **96** (1982) 70417x].

⁹⁾ T. Potrawa, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1986.

¹⁰⁾ H. Langhals, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** (1979) 730.

¹¹⁾ H. Langhals, *Chem. Ber.* **18** (1985) 4641.

[16/87]