

Chem. Ber. 115, 2997–3010 (1982)

Laserfarbstoffe, II<sup>1)</sup>**Laserfarbstoffe mit intramolekularer Triplettlöschung**

Bodo Liphardt, Bernd Liphardt und Wolfgang Lüttke\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 18. Januar 1982

---

Indem der Laserfarbstoff Dimethyl-POPOP (1) mit *trans*-Stilben (2) als Triplett-Löscher über CH<sub>2</sub>-Gruppen verknüpft wird, erhält man die Verbindungen 3–7, in denen der Laserwirkungsgrad gegenüber 1 wie auch gegenüber Mischungen aus 1 und 2 um ein Vielfaches gesteigert ist.

**Laser Dyes, II<sup>1)</sup>****Laser Dyes with Intramolecular Triplet Quenching**

By covalently linking the laser dye dimethyl-POPOP (1) with *trans*-stilbene (2) as a triplet quencher the compounds 3–7 are obtained. Their laser efficiency, as compared with either 1 or mixtures of 1 and 2, is increased by up to two orders of magnitude.

---

Die Anregung von Farbstofflasern erfolgt bisher entweder durch einen weiteren Laser, der ein Gas- oder Feststofflaser sein kann, oder durch Blitzlampen. Den höchsten Wirkungsgrad, definiert als Verhältnis der Energie des emittierten Farbstofflaserlichts  $E_{\text{aus}}$  zur aufgewendeten elektrischen Pump-Energie  $E_{\text{ein}}$ , erzielt man mit blitzlampengepumpten Farbstofflasern; es wurde bisher maximal 1%<sup>2–4)</sup> erreicht. Bei lasergepumpten Anordnungen wird zwar das Licht des Pumplasers sehr effektiv in Farbstofflaserlicht umgewandelt (bis zu 50%), doch ist der Wirkungsgrad des Pumplasers in allen Fällen sehr gering (max. 0.1%).

Es läßt sich nun abschätzen<sup>4)</sup>, daß sich der Wirkungsgrad von blitzlampengepumpten Farbstofflasern bis auf 10% steigern lassen sollte, wenn es gelänge, gezielt Laserfarbstoffe zu synthetisieren, die von den Mängeln der bisher eingesetzten Farbstoffe frei sind.

Diese Mängel liegen einerseits darin, daß die Farbstoffe nur relativ schmale langwellige Absorptionsbanden besitzen (Halbwertsbreiten bis zu ca. 6000 cm<sup>-1</sup>) und daher aus dem breiten Kontinuum der Blitzlampen nur einen sehr kleinen Anteil absorbieren können.

Andererseits kann infolge des gegenüber der Anregung mit gepulsten Lasern (ca. 0.01 µs) relativ langsamen Intensitätsanstiegs der Blitzlampen (ca. 0.1–10 µs) bei praktisch allen Laserfarbstoffen deren unterstes Triplett-niveau T<sub>1</sub> dadurch stark besetzt werden, daß Moleküle strahlungslos unter intersystem crossing vom ersten angeregten Singulettzustand S<sub>1</sub> nach T<sub>1</sub> übergehen. Jedem Farbstoff kommt nun ein spezifisches

$T_1-T_n$ -Absorptionsspektrum zu<sup>5)</sup>, das sich in der Regel über einen großen Wellenlängenbereich erstreckt und sich in praktisch allen Fällen mehr oder weniger stark mit seiner Fluoreszenz überlappt (s. Abb. 1).

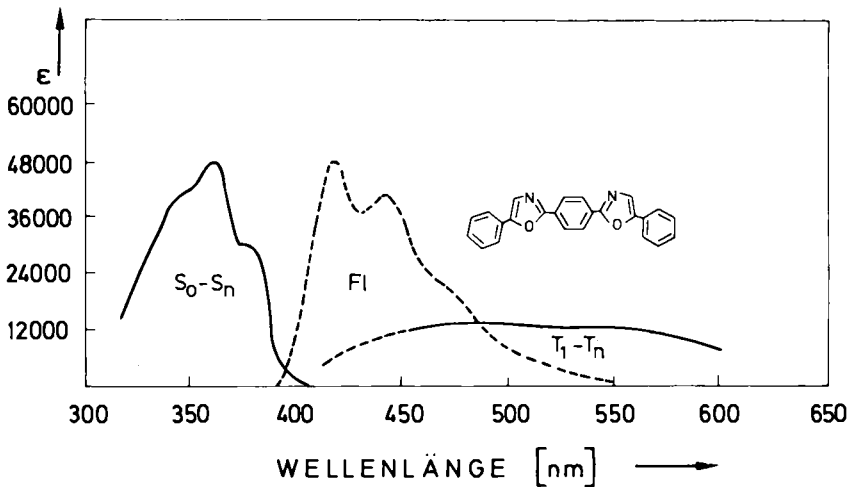


Abb. 1. Absorptions- ( $S_0-S_n$ ), Fluoreszenz- und  $T_1-T_n$ -Absorptionsspektrum des Laserfarbstoffs POPOP<sup>6)</sup>

In solchen Fällen ergibt sich die Möglichkeit, daß Fluoreszenz- und also auch Laserlicht von den Molekülen, die ins  $T_1$ -Niveau übergegangen sind, absorbiert wird. Diese  $T_1-T_n$ -Absorption ist für die Emission des Farbstofflasers äußerst schädlich: Die durch sie verursachten Emissions-Verluste sind umso größer, (a) je mehr Moleküle von  $S_1$  nach  $T_1$  übergehen, d. h. je höher die Quantenausbeute  $Q_{isc}$  des  $S_1-T_1$ -Übergangs ist, (b) je größer die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_T(\nu)$  des  $T_1-T_n$ -Absorptionsspektrums im Bereich des Fluoreszenzspektrums  $f(\nu)$  sind und (c) je länger die Lebensdauer  $\tau_{T_1}$  der Moleküle im  $T_1$ -Niveau des Farbstoffs ist.

In der vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> hatten wir über die Synthese bifluorophorer Verbindungen<sup>7)</sup> berichtet und damit einen Weg eingeschlagen, um dem ersten Mangel, der zu schmalen Absorption der Farbstoffe, zu begegnen.

Hier wird nun ein Konzept vorgestellt, das geeignet ist, den zweiten Mangel, die  $T_1-T_n$ -Absorption, weitgehend auszuschalten. Für eine Steigerung des Laserwirkungsgrades ist dieser Faktor in der Regel noch weit wichtiger als die oben erwähnte zu geringe Absorption des Farbstoffs, und zwar aus zwei Gründen: Einmal wegen der durch die  $T_1-T_n$ -Absorption verursachten Verluste selbst, die ja bei vielen fluoreszierenden Substanzen die stimulierte Emission im blitzlampengepumpten Laser überhaupt verhindern. Zum anderen aber auch deshalb, weil bislang zur Verringerung der  $T_1-T_n$ -Absorption häufig schon bei der Konstruktion des Lasers<sup>8)</sup> Maßnahmen ergriffen werden mußten, die einem hohen Wirkungsgrad abträglich sind<sup>4)</sup>.

Man könnte nun versuchen, Farbstoffe mit  $Q_{isc} = 0$  zu entwickeln, um damit eine Besetzung der  $T_1$ -Zustände völlig zu verhindern. Da aber hierfür keinerlei synthetisches

Konzept vorliegt und da bisher bei praktisch allen bekannten Laserfarbstoffen das  $T_1$ -Niveau mehr oder weniger stark besetzt wird<sup>9)</sup>, erscheint es wesentlich aussichtsreicher, das  $T_1$ -Niveau des Farbstoffs nach seiner Besetzung sofort wieder zu entvölkern, d. h. die Lebensdauer des  $T_1$ -Zustandes  $\tau_{T_1}$  drastisch zu verringern. Dies wird bisher bei Farbstofflasern dadurch versucht, daß man den Farbstofflösungen sog. „Triplettlöschler“ wie etwa Cyclooctatetraen (COT), molekularen Sauerstoff oder andere Verbindungen<sup>10)</sup> zusetzt. Die meisten<sup>11)</sup> der als Triplettlöschler geeigneten Substanzen besitzen ein energetisch tiefliegendes  $T_1$ -Niveau; es kann daher eine exotherme strahlungslose Energieübertragung vom  $T_1$ -Zustand des Laserfarbstoffs zum  $T_1$ -Niveau des Löschmoleküls stattfinden. Von der Effizienz dieses Energietransfers, der ausschließlich nach einem Elektronenaustausch-Mechanismus ablaufen dürfte<sup>12,13)</sup>, hängt es ab, wie weit die Lebensdauer  $\tau_{T_1}$  des Laserfarbstoffs und damit die schädliche  $T_1$ - $T_n$ -Absorption verringert wird.

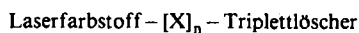
Mit der einfachen Zumischung von Triplettlöschern zur Laserlösung sind jedoch wesentliche Nachteile verbunden:

(1) Um eine wirksame Triplettlöschung zu erreichen, muß in der Regel die Löschesubstanz in relativ hoher Konzentration (ca.  $10^{-2} - 10^{-3} \text{ M}^{10)$  zugesetzt werden, weil nur so die für eine zwischenmolekulare Triplet-Triplett-Übertragung erforderlichen kleinen Abstände erreicht werden können. Dies birgt jedoch die Gefahr, daß die Löschmoleküle ihrerseits das Laserlicht durch verschiedene Absorptionsvorgänge schwächen. In der Hauptsache ist hier an  $S_1$ - $S_n$ - und an  $T_1$ - $T_n$ -Übergänge zu denken, die sich wegen der hohen Konzentration der Triplettlöschler schon bei sehr kleinen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  im Bereich der Fluoreszenz des Laserfarbstoffs sehr schädlich auf dessen Lasereigenschaften auswirken können.

(2) Häufig unterliegen die zugesetzten Löschmoleküle einer starken Photozersetzung; eine solche beobachtet man etwa bei dem bisher sehr häufig verwendeten Cyclooctatetraen (COT)<sup>14)</sup>.

Man könnte nun die Triplettlöschung von Laserfarbstoffen dadurch viel wirksamer gestalten, daß man ein photostabiles Löschmolekül kovalent, aber mesomerieindifferent, z. B. durch eine kurze  $[\text{CH}_2]_n$ -Kette, mit einem konventionellen Laserfarbstoff verknüpft; dann wäre jedem Farbstoffmolekül genau ein Löschmolekül zugeordnet, das zudem ständig in einem zur Triplettlöschung notwendigen sehr geringen Abstand fixiert ist. Die Triplettlebensdauer  $\tau_{T_1}$  des Laserfarbstoffs sollte sich daher so weitgehend verkürzen lassen wie das in Mischungen unmöglich ist. Ferner wäre die „Konzentration“ an Triplettlöschler viel geringer als in Mischung, nämlich genauso groß wie die des Laserfarbstoffs (ca.  $10^{-4} \text{ M}$ ), so daß die  $T_1$ - $T_n$ - und  $S_1$ - $S_n$ -Absorption von Laserlicht durch die Löschmoleküle ein erheblich geringeres Problem darstellen würden.

Diesen Überlegungen entsprechend setzten wir uns das Ziel, Laserfarbstoffe mit intramolekular angeknüpftem Triplettlöschler vom Typ



zu synthetisieren (z. B.  $\text{X} = \text{CH}_2, \text{CH}(\text{OH})$ ;  $n = 1, 2, \dots$ ).

Da die der Triplettlöschung zugrundeliegende  $T_1$ - $T_1$ -Energieübertragung sehr stark abstandsabhängig ist – ihre Wirksamkeit nimmt exponentiell mit wachsendem Ab-

stand  $R$  ab<sup>12)</sup> – stellten wir Moleküle mit unterschiedlicher Kettenlänge dar; durch Vergleich ihres Laserhaltens sollte eine eventuelle Abhängigkeit der Löschwirkung von der Anzahl  $n$  der Glieder in der Brücke, und damit vom Abstand  $R$ , zu erkennen sein.

Als ersten Laserfarbstoff, dessen Wirkungsgrad durch intramolekulare Triplettlöschung verbessert werden sollte, wählten wir 2,2'-(1,4-Phenylen)bis(4-methyl-5-phenyloxazol) (**1**, abgekürzt „Dimethyl-POPOP“), weil es bei der Anregung mit einer Blitzlampe nur mäßig lasert: die erhaltenen Impulse sind nur von kurzer Dauer (Halbwertsbreite  $h \approx 0.1 \mu\text{s}$ ) im Vergleich zur Länge des Blitzlampenimpulses ( $h_{\text{Bl}} \approx 0.5 \mu\text{s}$ ), was immer ein sicheres Zeichen dafür ist, daß die Laseremission durch einsetzende  $T_1$ - $T_n$ -Absorption beeinträchtigt wird.

Bei der Auswahl des Triplett-Löschmoleküls mußten über die bereits oben angesprochenen Gesichtspunkte – tiefliegendes  $T_1$ -Niveau, hohe Photostabilität – hinaus noch zwei weitere wichtige Kriterien berücksichtigt werden:

(1) Der Triplettlöcher muß ein  $T_1$ - $T_n$ -Absorptionsspektrum besitzen, das sich nicht mit der Fluoreszenzbande des Laserfarbstoffs überschneidet. Andernfalls würde lediglich die  $T_1$ - $T_n$ -Absorption des Laserfarbstoffs durch die gleichermaßen schädliche des Löschmoleküls ersetzt.

(2) Die Lebensdauer  $\tau_{T_1}$  des Triplettlöschers sollte möglichst klein sein ( $\tau_{T_1} \ll \tau_{T_1}$  [Laserfarbstoff]), weil anderenfalls Folgeprozesse wie etwa photochemische Reaktionen oder die sensibilisierte Bildung von hochreaktivem Singulett-Sauerstoff auftreten können, die für Triplettzustände typisch, für den Laserprozeß aber sehr schädlich sind. Beide Anforderungen werden ausgezeichnet von *trans*-Stilben (**2**) erfüllt<sup>15)</sup>.

Bei Bestrahlung ist natürlich an die Isomerisierung von **2** zu *cis*-Stilben sowie die Bildung von Folgeprodukten wie etwa Dihydrophenanthren<sup>16)</sup> zu denken. Da diese Prozesse aber ihren Ausgang primär vom  $S_1$ -Zustand von **2** nehmen<sup>16a)</sup>, dessen Lebensdauer  $\tau_{S_1}$ <sup>17)</sup> ja durch  $S_1$ - $S_1$ -Energietransfer von **2** zu **1** drastisch auf weniger als 1 ps<sup>18)</sup> verkürzt werden sollte, war eine weitgehende Unterdrückung der oben erwähnten Photoreaktionen zu erwarten<sup>19)</sup>. Die Triplettenergie  $E_{T_1}$  von **2** beträgt 49 kcal/mol<sup>16a)</sup> und ist damit niedriger als diejenige von **1**, die kürzlich zu 50 kcal/mol bestimmt wurde<sup>20)</sup>.

Die  $T_1$ - $T_n$ -Absorption von **2** wurde von Heinrich und Schulte-Frohlinde<sup>21)</sup> gemessen: Ihre langwellige Begrenzung liegt etwa bei 405 nm, so daß die Laseremission von Dimethyl-POPOP ( $\lambda_{\text{las}} = 426 \text{ nm}$ ) – wie auch die aller anderen Laserfarbstoffe, die längerwellig als 405 nm emittieren – bei Anknüpfung von **2** in idealer Weise von keinerlei  $T_1$ - $T_n$ -Absorption des Triplettlöschers beeinträchtigt werden sollte. Ideal ist ferner die kurze Lebensdauer des  $T_1$ -Zustandes von **2** ( $\tau_{T_1} \approx 10^{-8} \text{ s}$ <sup>16a)</sup>).

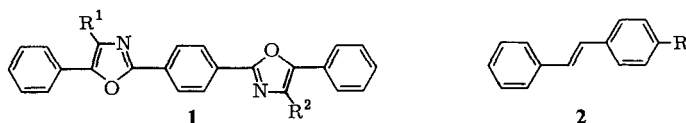
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß **2** alle Anforderungen an ein effektives Löschmolekül zu erfüllen verspricht.

## Synthesen

Bei der Darstellung von Verbindungen des Typs Laserfarbstoff- $[\text{CH}_2]_n$ -Triplettlöcher hat man im allgemeinen sowohl den Laserfarbstoff als auch das Triplett-Löschmolekül mit einer funktionellen Gruppe zu versehen. Anschließend werden die funktionalisierten Untereinheiten **1** und **2** verknüpft. Dies gelang auf verschiedenen Wegen in Ausbeuten von 50 – 60%; wir wendeten dazu wesentlich leistungsfähigere Methoden an als früher bei der Darstellung der Dimethyl-POPOP/*p*-Terphenyl-Bifluorophore<sup>1)</sup>.

## Funktionalisierung von 1 und 2 und Verknüpfung

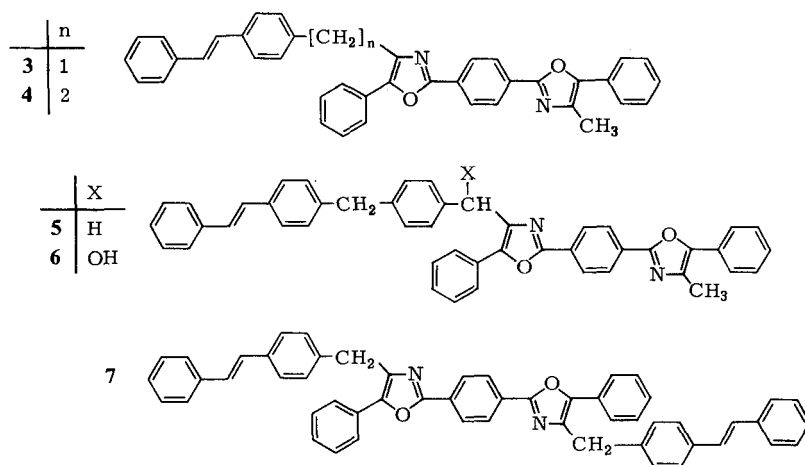
Die Darstellung von unsymmetrisch substituierten Derivaten von **2** kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen<sup>22a-e</sup>. Für unsere Zwecke erwies sich eine Modifizierung der Stilben-Synthese von *Meerwein*<sup>22b</sup>) als am bequemsten. Sie führt praktisch ausschließlich zu *trans*-Stilbenen, ist relativ einfach durchzuführen und geht von billigen Ausgangsmaterialien wie etwa Zimtsäure aus, so daß die nur mittelmäßigen Ausbeuten von 20–50% tragbar sind.



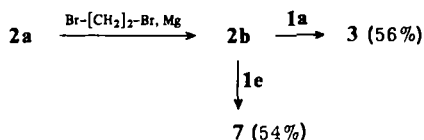
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R		R
<b>1</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>2a</b> <sup>22b)</sup>	Br	<b>2e</b>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-(4)
<b>1a</b> <sup>1)</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Br	<b>b</b>	MgBr	<b>f</b>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> MgBr-(4)
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> P <sup>+</sup> Ph <sub>3</sub> Br <sup>-</sup>	<b>c</b> <sup>22b)</sup>	CH <sub>3</sub>	<b>g</b>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Li-(4)
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CHO	<b>d</b> <sup>23)</sup>	CH <sub>2</sub> Br	<b>h</b> <sup>24)</sup>	CHO
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br-(4)				
<b>e</b> <sup>1)</sup>	CH <sub>2</sub> Br	CH <sub>2</sub> Br				

Einige der benötigten Derivate von **1** waren bekannt<sup>1)</sup>. Neu hinzu kamen der Aldehyd **1c**, der in einer *Sommelet*-Reaktion<sup>24)</sup> aus **1a** erhalten wurde, das Triphenylphosphoniumbromid **1b** (ebenfalls aus **1a**) und das Brombenzyl-Derivat **1d**, auf dessen Darstellung durch Grignard-Kupplung unten noch genauer eingegangen wird.

**1** und **2** wurden zu den Verbindungen **3–6** verknüpft, in denen der Abstand zwischen den aromatischen  $\pi$ -Elektronensystemen in weiten Grenzen variiert. Mit **7** sollte geklärt werden, welchen Einfluß die Anknüpfung von *zwei* Triplett-Löschmolekülen auf die Lasereigenschaften eines Farbstoffs hat.

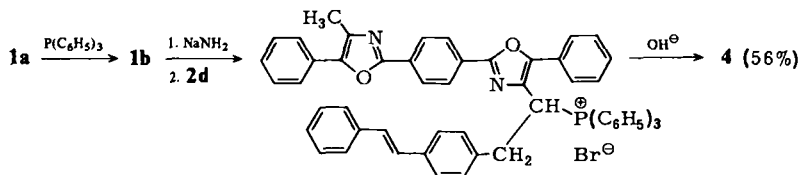


**Grignard-Kupplung:** Einen überraschend einheitlichen Reaktionsverlauf hat *Vingiello*<sup>25)</sup> bei der Kupplung von aromatischen Grignard-Verbindungen mit Benzylhalogeniden beobachtet. Unsere Erfahrungen mit dieser Reaktion selbst bei schwerlöslichen Reaktionspartnern waren sehr positiv. Neben den Synthesen von **3** und **7** wurde diese Methode auch bei der Darstellung der Vorprodukte **2e** und **1d** mit Erfolg angewandt (s. u.).



**Alkylierung von Phosphanbenzylidenen:** Einen einfachen Zugang zu unsymmetrischen 1,2-Diarylethenanen bietet die Alkylierung von Phosphanbenzylidenen mit Benzylhalogeniden nach *Bestmann*<sup>26)</sup>. Diese Reaktion ließ sich ohne weiteres auf die Darstellung von **4** nach Schema 1 übertragen.

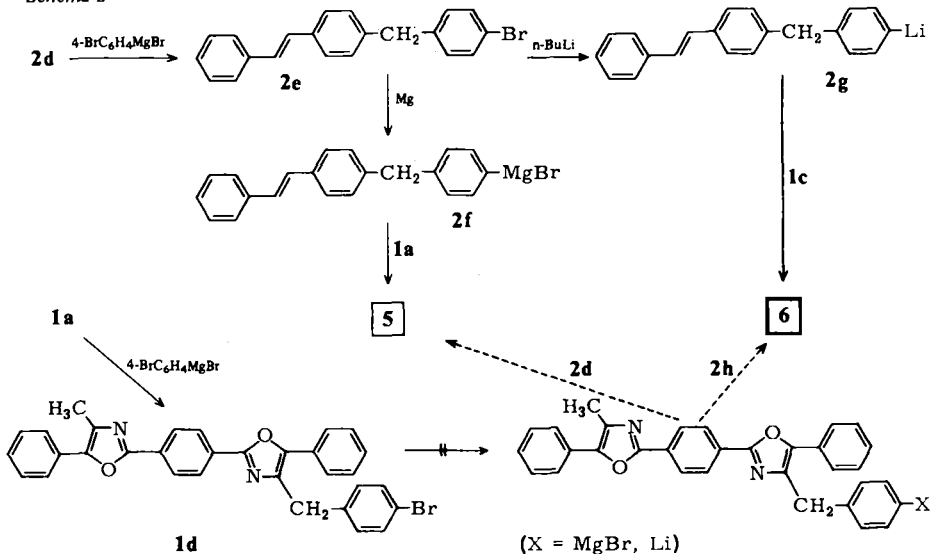
Schema 1



#### Darstellung einer 1/2-Verbindung mit *p*-Xylyl-Brücke, **5**

Die Strategie bei der Darstellung von **5** und **6** wird aus Schema 2 deutlich.

Schema 2



Es erschien zunächst naheliegend, nach den guten Erfahrungen bei der Synthese von **3** beide Methylen-Brücken in **5** durch zwei aufeinanderfolgende Grignard-Kupplungen aufzubauen. Der erste Kupplungsschritt gelang sowohl bei **1** als auch bei **2** und führte zu den Brombenzyl-Derivaten **1d** und **2e**. Ihre weitere Umsetzung mit **2d** bzw. **1a** jeweils zu **5** scheiterte zunächst in beiden Fällen daran, daß sie einer Grignardierung absolut unzugänglich schienen.

Stattdessen wurden daher die Möglichkeiten einer Überführung von **1d** und **2e** mittels *n*-Butyllithium in die entsprechenden Lithium-Derivate untersucht. Die Lithiierung von **1d** war jedoch nicht möglich, ohne daß der POPOP-Chromophor zerstört wurde. Dagegen erhielt man aus **2e** ohne weiteres das Lithium-Derivat **2g**, das sich mit dem Aldehyd **1c** zum Alkohol **6** umsetzen ließ. Inzwischen gelang uns jedoch auch eine – zumindest teilweise – Überführung von **2e** in das entsprechende Grignard-Reagenz **2f**; dieses läßt sich durch Kupplung mit **1a** zu **5** umsetzen.

## Spektroskopie

### Absorptions- und Fluoreszenzspektren

Die UV/VIS-Spektren der Verbindungen **3**–**7** setzen sich additiv aus den Absorptionsspektren der verknüpften Chromophore zusammen; die verknüpften  $\pi$ -Elektronensysteme sind also mesomer voneinander völlig unabhängig.

Die Fluoreszenzspektren von **3**–**7** weisen, obwohl die Anregung bei  $\lambda_{\text{exc}} = 310$  nm und damit praktisch im Absorptionsmaximum von **2** erfolgte, nur die Fluoreszenz von

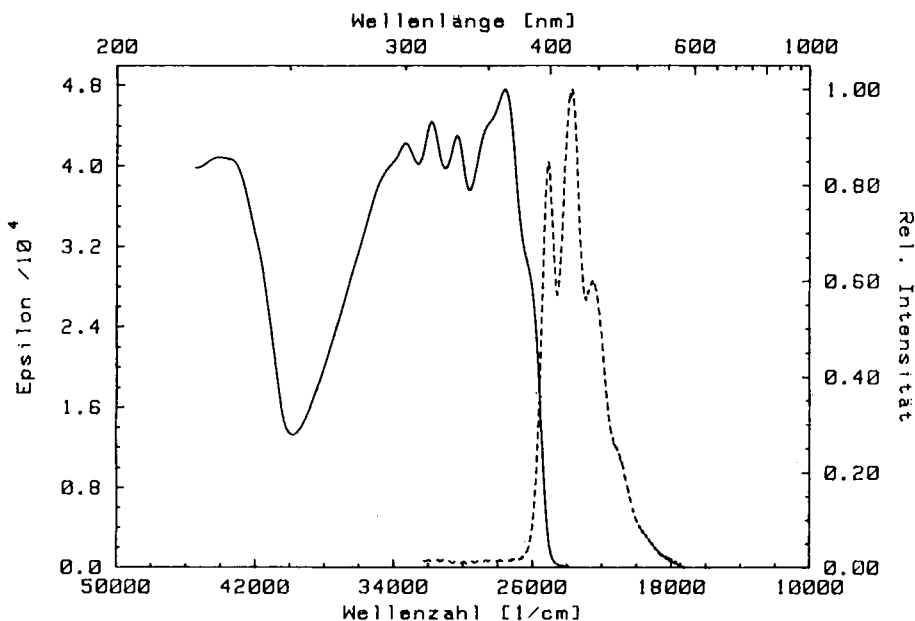


Abb. 2. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (korr.) der Verbindung **5**; Lösungsmittel Cyclohexan, Anregung der Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{exc}} = 310$  nm

**1** auf, während diejenige von **2** völlig gelöscht ist; auch bei den längerkettigen Verbindungen **5** und **6** ist keinerlei Restfluoreszenz von **2** festzustellen (s. Abb. 2).

Dies besagt, daß bei allen dargestellten 1/2-Verbindungen wiederum das „bifluorophore Prinzip“<sup>(1)</sup> voll wirksam ist: Infolge der kleinen Abstände<sup>(27)</sup> zwischen dem 1- und 2-Chromophor in **3**–**7** (nach Molekül-Modellen:  $R \approx 5 - 18 \text{ \AA}$ ) erfolgt hier ein effektiver  $S_1$ - $S_1$ -Energietransfer nach dem Förster-Mechanismus vom Donor **2** zum Akzeptor **1**.

### Laseruntersuchungen

In einem blitzlampengepumpten Farbstofflaser (Gerät: Phase-R DL 1200 V) wurde das Laservermögen der verknüpften Verbindungen **3** und **4** mit dem von **1** sowie dem einer 1/2-Mischung, bei der die Konzentration von **2** im Hinblick auf das Laservermögen optimiert wurde, verglichen. Die einzelnen Laserimpulse wurden mit einer Photodiode aufgenommen und auf einen Speicheroszillographen übertragen. Sie lassen sich durch die folgenden Größen charakterisieren: einmal durch die Halbwertsbreite  $h$ , die ein Maß für die Dauer der Impulse ist, und zum anderen durch die Spitzenleistung  $P_L$ . Schließlich ist die Energie eines Laserimpulses,  $E_{\text{aus}}$ , durch das Integral  $\int_0^\infty P(t) dt$  gegeben, das in guter Näherung dem Produkt  $P_L \cdot h$  entspricht<sup>(28)</sup>.

In Tab. 1 sind die mit den verschiedenen Lösungen erhaltenen Werte zusammengefaßt.

Tab. 1. Halbwertsbreiten  $h$  (in ns bzw. relativen Einheiten) und Spitzenleistungen  $P_L$  (in kW bzw. relativen Einheiten) der mit Lösungen von **1**, **3** und **4** sowie einer Mischung aus **1** und **2** erhaltenen Laserimpulse bei einer elektrischen Eingangsenergie der Blitzlampe  $E_{\text{ein}} = 50 \text{ J}$

	Konz. mol/l	Solvens	$h$		$P_L$	
			ns	rel. E.	kW	rel. E.
<b>1</b>	$10^{-4}$	Cyclohexan	85	1	1.1	1
Mischung 1/2	$10^{-4}/6 \times 10^{-2}$	Cyclohexan	240	2.8	1.6	1.5
<b>4</b>	$10^{-4}$	Cyclohexan/ Dioxan (8:2)	310	3.6	7.9	7.2
<b>3</b>	$10^{-4}$	Cyclohexan/ Dioxan (8:2)	360	4.2	25.6	23.3

Wie oben schon erwähnt, kann die Halbwertsbreite  $h$  der Impulse als ein Maß für die Effektivität der beabsichtigten Triplettlöschung dienen, sofern sie kleiner als die Halbwertsbreite  $h_{\text{BI}}$  des Blitzlampenimpulses bleibt ( $h_{\text{BI}} \approx 500 \text{ ns}$ ). Die Verlängerung der Impulsdauer bei den verknüpften Molekülen **3** und **4** auf etwa das Vierfache im Vergleich zu **1** beweist, daß in ihnen tatsächlich die Population der  $T_1$ -Zustände äußerst wirksam vermindert wird.

Bemerkenswert ist, daß die Halbwertsbreiten  $h$  und in noch stärkerem Maße die Spitzenleistungen  $P_L$  von **3** und **4** deutlich differieren. Dieser Unterschied erklärt sich aus dem bei **4** infolge der  $[\text{CH}_2]_2$ -Brücke etwas größeren Abstand  $R$  zwischen dem 1- und 2-Chromophor, der offenbar schon eine im Vergleich zu **3**, das nur eine  $\text{CH}_2$ -Brücke besitzt, merklich verringerte Triplett-Löschwirkung zur Folge hat. Auch bei der bloßen Zumischung des Triplettlöschers **2** zu Lösungen von **1**, wobei sich eine 2-Konzentration



von  $6 \times 10^{-2}$  M als optimal erwies, erhält man eine deutliche Verlängerung der Laserimpulse, die allerdings nicht an diejenige von **3** und **4** heranreicht.

Bei den Spitzenleistungen  $P_L$  wird deutlich, daß die kovalente Anknüpfung von Triplettlöschern der einfachen Zumischung weit überlegen ist. Während  $P_L$  bei der Mischung im Vergleich zu **1** nicht wesentlich zunimmt, findet man bei **4** und **3** eine drastische Vergrößerung um das sieben- bzw. 23fache. Dieser Unterschied erklärt sich einmal

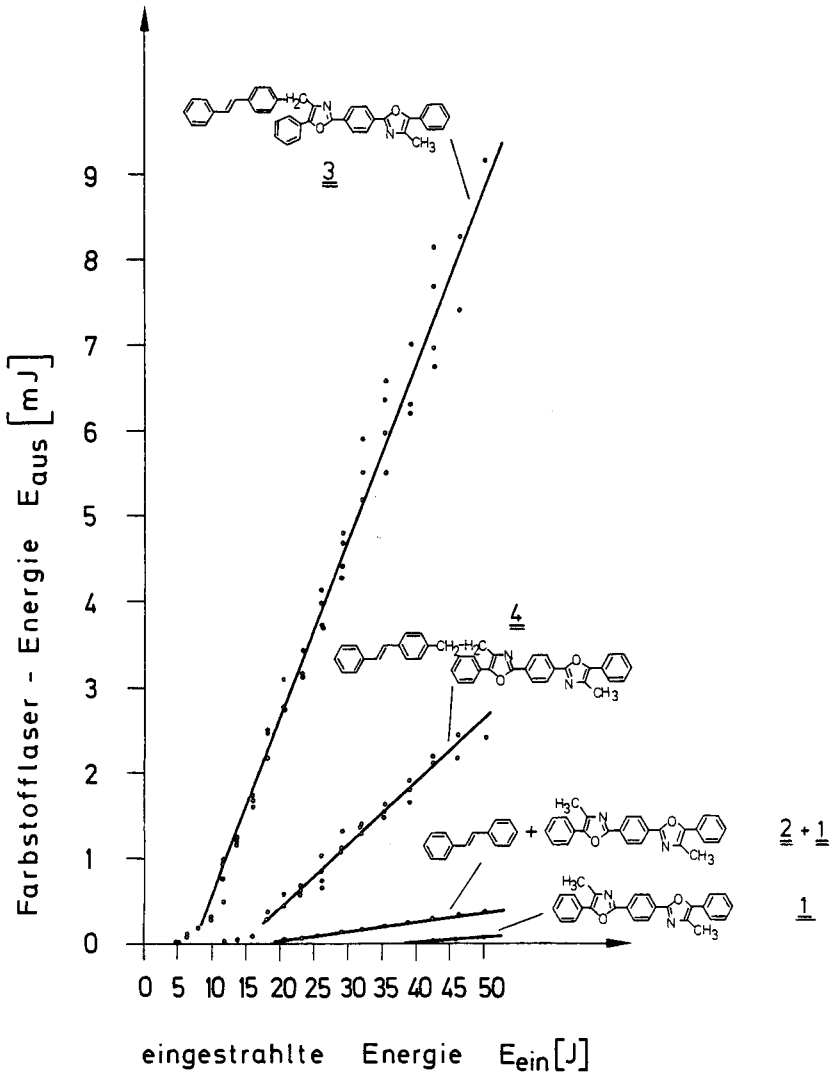


Abb. 3. Abhängigkeit der Farbstofflaser-Energie  $E_{\text{aus}}$  von der gespeicherten elektrischen Energie  $E_{\text{ein}}$  der Blitzlampe für die Verbindungen **1**, **3**, **4** sowie eine Mischung aus **1** und **2**; Lösungen  $10^{-4}$  M in Cyclohexan (**1** und **1/2**) bzw. Cyclohexan/Dioxan (**8:2**) (**3** und **4**); Konzentration von  $2 \times 10^{-2}$  M

aus der nicht so effektiven Triplettlöschung in Mischungen, ferner aber auch daraus, daß dort Laserlicht auf mehrfache Weise von Triplett-Löschmolekülen, die sich in angeregten Zuständen befinden, absorbiert und dadurch die Leistung der Impulse  $P_L$  reduziert werden kann.

Dies könnte einerseits vor allem durch  $S_1$ - $S_n$ -Absorption geschehen; diese spielt aber in den verknüpften Molekülen keine Rolle, da der  $S_1$ -Zustand des Triplettlöschers jeweils sehr rasch ( $k \geq 10^{12} \text{ s}^{-1}$ <sup>18)</sup>) durch eine  $S_1$ - $S_1$ -Energieübertragung zum Laserfarbstoff nach dem Förster-Mechanismus (s. oben) entvölkert wird; in Mischungen sind dagegen die Donor-Akzeptor-Abstände  $R$  für einen solchen effektiven Energietransfer zu groß.

Andererseits hat man, wenn die Konzentration an Triplettlöschers derart hoch wie bei der 1/2-Mischung gewählt werden muß ( $c_2 = 6 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), zusätzlich zur  $T_1$ - $T_n$ -Absorption des Laserfarbstoffs 1 auch wieder mit Verlusten durch  $T_1$ - $T_n$ -Absorption von 2 zu rechnen, obwohl deren Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  im Bereich der Laseremission von 2 sehr klein ist<sup>21)</sup>. In Lösungen der verknüpften Moleküle ist die „Konzentration“ des Triplettlöschers 2 dagegen viel geringer, nämlich mit  $10^{-4} \text{ M}$  genauso groß wie die des Laserfarbstoffs bzw. doppelt so hoch im Falle von 7, so daß keine merkliche  $T_1$ - $T_n$ -Absorption auftreten kann.

Um die Auswirkung der unterschiedlichen Triplett-Löschsysteme zu veranschaulichen, ist in Abb. 3 die Energie der Laserimpulse,  $E_{\text{aus}}$ , in Abhängigkeit von der einstrahlten Pumpenenergie,  $E_{\text{ein}}$ , der Blitzlampe für 1, 3, 4 und für die beste Mischung aus 1 und 2 aufgetragen.

Die Steigerung des Laservermögens bei 4 und insbesondere bei 3 ist erstaunlich: Man erhält etwa bei einer Pumplichtenergie von  $E_{\text{ein}} = 50 \text{ J}$  mit 3 Laserimpulse, deren Energie  $E_{\text{aus}}$  um den Faktor 98 größer ist als bei 1; für 4 beträgt dieser Faktor 26, bei der am besten lasernden Mischung aus 1 und 2 jedoch nur 4.2 (s. Tab. 2).

Tab. 2. Triplettlebensdauern  $\tau_T$  (in ns)<sup>29)</sup> in  $N_2$ -gespülter Lösung in Dioxan bei 25°C und Farbstofflaser-Energien  $E_{\text{aus}}$  (in mJ bzw. relativen Einheiten) bei einer Eingangsenergie  $E_{\text{ein}} = 50 \text{ J}$  von 1, 3, 4 und 6

Nr.	Symbol	$\tau_{T_1}$ ns	$E_{\text{aus}}$	
			mJ	rel. E.
1	DMP	7500 ± 500	0.09	1
6	DMP-CH(OH)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -trSt	2600 + 200	—	—
4	DMP-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -trSt	70 ± 10	2.45	25.9
3	DMP-CH <sub>2</sub> -trSt	7 ± 3	9.22	97.9

Für diese Effekte ist in erster Linie die intramolekulare Triplettlöschung verantwortlich. Daneben muß jedoch auch in Rechnung gestellt werden, daß es sich bei 3 und 4 um bifluorophore Verbindungen<sup>1)</sup> handelt, die eine relativ breite Absorptionsbande besitzen (vgl. Abb. 1); die wirksame Mehrabsorption von 3 und 4 gegenüber 1 wurde von uns mit etwa 40% abgeschätzt. Nach unseren früheren Beobachtungen<sup>1)</sup> ist zu erwarten, daß die darauf beruhende Wirkungsgradsteigerung in der gleichen Größenordnung liegt und somit nur relativ wenig zur Gesamtverbesserung des Laservermögens beiträgt.

Der Nachweis, daß die gefundenen Verbesserungen bei **3** und **4** tatsächlich hauptsächlich auf der Triplettlöschung und nicht auf anderen Phänomenen beruhen, gelang kürzlich Schäfer, Zhang und Jethwa<sup>29)</sup> durch direkte Messung der Triplettlebensdauern  $\tau_T$  an den Molekülen **3**, **4** und **6** sowie bei **1**, s. Tab. 2.

Die Daten in Tab. 2 zeigen, daß die Triplettlebensdauern  $\tau_T$  und damit die Effektivität der Triplettlöschung sehr stark von der Länge der Brücke zwischen den beiden  $\pi$ -Elektronensystemen abhängen. Es besteht damit eine hervorragende Korrelation zwischen dem Laservermögen von **1**, **3** und **4** und den  $\tau_T$ -Werten dieser Moleküle: Je kleiner  $\tau_T$  ist, desto besser lasert die Verbindung. Deshalb ist zu erwarten, daß das Laservermögen der bisher noch nicht im Laser untersuchten Verbindung **6** nicht in dem Ausmaß wie bei **3** und **4** gegenüber dem von **1** verbessert ist, weil ihre Triplettlebensdauer  $\tau_T$  im Vergleich zu **1** nur noch um den Faktor drei verkürzt ist und nicht wie bei **4** und **3** um den Faktor 100 bzw. 1000.

Eine Untersuchung von **6** – wie natürlich auch von **5** – ist aber trotzdem von großem Interesse, weil man dabei die Verbesserung, die die verbreiterte Absorption der verknüpften 1/2-Moleküle mit sich bringt, weitgehend isoliert betrachten kann.

Die vorliegende Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 93 (Photochemie mit Lasern) gefördert. Herrn Prof. Dr. F. P. Schäfer, Göttingen, danken wir für eine kritische Durchsicht des Manuskripts. Herrn Dr. B. Knieriem sind wir zu Dank für die Erstellung der umfangreichen Rechenprogramme für die Spektrometereinheit verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Dr. Tottoli; Werte nicht korrigiert. – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 225; KBr-Preßlinge. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian XL 100 (interner Standard TMS). – UV/VIS- und Fluoreszenzspektren (korrigiert): UV/VIS-Spektrometer (Gerät Cary 219) und Fluoreszenzspektrometer (Gerät Perkin-Elmer MPF 44A), kombiniert mit einem Rechner (Gerät Hewlett Packard 9845B). Diese Gerätegruppe erlaubt eine automatisierte Aufnahme, Korrektur und Auswertung der Spektren; Lösungsmittel jeweils Cyclohexan. – Massenspektren: Atlas-Gerät CH 4 (70 eV). – Chromatographie: Aluminiumoxid Aktivitätsstufe II – III (4% Wasserzusatz).  $R_F$ -Werte wurden auf handelsüblichen Fertigplatten ermittelt: Die  $R_F(\text{Al}_2\text{O}_3)$ -Daten beziehen sich auf das zur säulenchromatographischen Trennung vorteilhafte System Aluminiumoxid-Chloroform,  $R_F(\text{SiO}_2)$  dagegen auf das bei der Reinheitsüberprüfung überlegene System Kieselgel-Chloroform/Methanol (98:2). – Alle Operationen fanden – wenn nicht anders angegeben – unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre statt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Grignard-Kupplung*<sup>25)</sup>

*am Beispiel von*

4-Methyl-5,5'-diphenyl-4'-[[4-(trans-2-phenylethenyl)phenyl]methyl]-2,2'-(1,4-phenylen)bisoxazol (**3**): Die Lösung von 1.00 g (3.86 mmol) **2a**<sup>22b)</sup> in 30 ml absol. Ether wurde mit 0.20 g (8.23 mmol) Magnesiumspänen versetzt und unter Rückfluß gekocht. Während 4 h wurden gleichmäßig 0.73 g (3.86 mmol) 1,2-Dibromethan, gelöst in 10 ml Ether, zugetropft. Dann zog man zunächst einen Teil des Ethers ab, fügte 70 ml Benzol hinzu und destillierte weiter, bis sich ein Siedepunkt von ca. 73 °C einstellte. In die siedende, stark schäumende Lösung gab man in mehreren Portionen 0.45 g (0.97 mmol) des Bromids **1a**<sup>1)</sup>. Nach 2.5 h war die Reaktion, die dünnschichtchromatographisch verfolgt werden kann [ $R_F(\mathbf{3}, \text{SiO}_2) = 0.60$ ], beendet und die Schutzgasatmo-

sphäre konnte entfallen. Nach Abkühlen hydrolysierte man das heterogene Gemisch mit 50 ml 4 N HCl, extrahierte zweimal mit je 100 ml Chloroform und verdampfte das Solvens i. Vak. Es wurde mit Chloroform über Aluminiumoxid [ $R_F(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.40$ ] chromatographiert ( $5 \times 40$  cm) und aus Chloroform/Ethanol (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.31 g (56%); Schmp. 251–252 °C. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 363 (4.69), 330 (4.62), 314 (4.64), 301 (4.62) nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 398, 421, 443 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.54 (s;  $\text{CH}_3$ ), 4.25 (s;  $\text{CH}_2$ ), 7.10 (s; 2H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.20–7.80 (m; 19H, Aromaten-H), 8.23 (s; 4H, zentraler Ring).

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$  (570.7) Ber. C 84.19 H 5.30 N 4.91  
Gef. C 84.35 H 5.28 N 4.79 Molmasse 570 (MS)

2,2'-(1,4-Phenylen)bis[5-phenyl-4-[[4-(trans-2-phenylethenyl)phenyl]methyl]oxazol] (7): 4.6 g (17.8 mmol) **2a**<sup>22b</sup>), 0.92 g (37.8 mmol) Magnesiumspäne in 70 ml Ether und 1.2 g (2.2 mmol) des Dibromids **1e**<sup>1</sup>) ergaben 0.89 g (54%) **7**.  $R_F(\text{SiO}_2) = 0.85$ ;  $R_F(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.60$ ; Schmp. 292 °C. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 362 (4.67), 328 (4.74), 314 (4.85), 301 nm (4.84). – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 397, 421, 445 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.24 (s; 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 7.08 (s; 4H, 2  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.18–8.80 (m; 28H, Aromaten-H), 8.22 (s; 4H, zentraler Ring).

$\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$  (748.9) Ber. C 86.60 H 5.38 N 3.74  
Gef. C 86.81 H 5.36 N 3.78 Molmasse 748 (MS)

4-[[4-Bromphenyl]methyl]-4'-methyl-5,5'-diphenyl-2,2'-(1,4-phenylen)bisoxazol (**1d**): 3.5 g (15.0 mmol) 1,4-Dibrombenzol, 0.91 g (37.5 mmol) Magnesiumspäne in 30 ml Ether und 1.77 g (3.75 mmol) Bromid **1a**<sup>1</sup>) ergaben 1.09 g (53%) **1d**. Keine Zugabe von 1,2-Dibromethan! Schmp. 242 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.54 (s;  $\text{CH}_3$ ), 4.17 (s;  $\text{CH}_2$ ), 7.08–7.94 (m, 14H, Aromaten-H), 8.27 (s; 4H, zentraler Ring).

$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{O}_2$  (547.5) Ber. C 70.21 H 4.23 Br 14.60  
Gef. C 70.26 H 4.20 Br 14.63 Molmasse 548 (MS)

4-[[4-Bromphenyl]methyl]-trans-stilben (**2e**): 11.80 g (50 mmol) 1,4-Dibrombenzol, 3.04 g (125 mmol) Magnesiumspäne in 50 ml Ether und 3.41 g (13 mmol) **2d** ergaben 3.36 g (77%) **2e**. Keine Zugabe von 1,2-Dibromethan! Schmp. 129–130 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.05 (s;  $\text{CH}_2$ ), 7.00–7.90 (m, 15H,  $\text{HC}=\text{CH}$  und Aromaten-H). – MS:  $m/e$  (%) = 350 (44, M + 2), 348 (48, M), 179 (100, M –  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Br}$  (349.3) Ber. C 72.22 H 4.91 Br 22.88 Gef. C 72.24 H 4.84 Br 22.90

4-Methyl-5,5'-diphenyl-4'-[[4-[[4-(2-phenylethenyl)phenyl]methyl]phenyl]methyl]-2,2'-(1,4-phenylen)bisoxazol (**5**): 2.00 g (5.75 mmol) **2e**, 0.30 g (12.30 mmol) Magnesiumspäne in 70 ml Ether und 0.68 g (1.44 mmol) Bromid **1a**<sup>1</sup>) ergaben 0.52 g (55%) **5**.  $R_F(\text{SiO}_2) = 0.65$ ,  $R_F(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.40$ . Schmp. 215 °C. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ): 362 (4.69), 329 (4.65), 314 (4.66), 300 nm (4.64). – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  = 398, 421, 444 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.58 (s;  $\text{CH}_3$ ), 4.00 (s; Ethenylphenyl- $\text{CH}_2$ ), 4.25 (s; Oxazolyl- $\text{CH}_2$ ), 7.00–7.96 (m; 25H,  $\text{HC}=\text{CH}$  und Aromaten-H), 8.25 (s; 4H, zentraler POPOP-Ring).

$\text{C}_{47}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$  (660.8) Ber. C 85.43 H 5.49 N 4.24  
Gef. C 85.54 H 5.47 N 4.20 Molmasse 660 (MS)

4-Methyl-5,5'-diphenyl-4-[2-[[4-(2-phenylethenyl)phenyl]ethyl]-2,2'-(1,4-phenylen)bisoxazol (**4**)

a) Bildung des Phosphoniumsalzes **1b**: Ohne  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre wurden 1.50 g (3.18 mmol) **1a**<sup>1</sup>) und 0.83 g (3.18 mmol) Triphenylphosphan **5h** in 200 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt, wobei schon bald ein hellgelber Feststoff auszufallen begann. Nach Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Toluol gewaschen und über Nacht i. Vak. bei 80 °C getrocknet. Ausb. 1.80 g (77%), Schmp. über 300 °C.

b) *Darstellung und Alkylierung des Triphenylphosphanbenzylens*<sup>26)</sup>: Es wurden ca. 30 ml über Natrium getrocknetes<sup>26)</sup> Ammoniak in einem mittels Methanol/Trockeneis auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlten Zweihalskolben kondensiert und 0.11 g (4.8 mmol) fein zerschnittenes Natrium sowie einige Körnchen Eisen(III)-nitrat hinzugefügt.

Nachdem die blaue Lösung grau geworden war – Bildung von Natriumamid –, gab man unter Rühren eine Suspension von 1.80 g (2.45 mmol) des Phosphoniumsalzes **1b** in 30 ml Toluol hinzu und heizte langsam auf  $80^{\circ}\text{C}$ , wobei eine intensive Rotfärbung die schnelle Ylid-Bildung anzeigte (insgesamt 30 min). Dann wurde eine Lösung von 0.67 g (2.45 mmol) **2d**<sup>23)</sup> in 20 ml Toluol zuge tropft und so lange bei  $80^{\circ}\text{C}$  gehalten, bis die Farbe nach gelb umgeschlagen war (ca. 24 h). Man filtrierte das entstandene Salz ab und erhitze es ohne weitere Reinigung 1 h in 20proz. Natronlauge unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wurde viermal mit Chloroform extrahiert, das Solvens i. Vak. verdampft und der Rückstand mit Chloroform über Aluminiumoxid chromatographiert [ $5 \times 40$  cm,  $R_F(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.40$ ] und aus Chloroform/Methanol (1:1) umkristallisiert [ $R_F(\text{SiO}_2) = 0.55$ ]. Ausb. 0.80 g (56%); Schmp.  $245-246^{\circ}\text{C}$ . – UV:  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 363$  (4.69), 330 (4.62), 314 (4.64), 300 nm (4.62). – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}} = 398, 421, 443$  nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.53$  (s;  $\text{CH}_3$ ), 3.15 (s; 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 7.07 (s; 2H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.13–7.81 (m; 19H, Aromaten-H), 8.22 (s; 4H, zentraler Ring). – MS:  $m/e$  (%) = 584 (100, M), 391 (61, M –  $\text{CH}_2$  – *trans*-Stilben), 193 (69, M –  $\text{CH}_2$  – POPOP –  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{41}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$  (584.7) Ber. C 84.22 H 5.52 N 4.79 Gef. C 84.27 H 5.59 N 4.71

*2-[4-(4-Methyl-5-phenyl-2-oxazolyl)phenyl]-5-phenyl-4-oxazolcarbaldehyd (1c)*: Ohne  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre wurden 5.9 g (12.5 mmol) des Bromids **1a**<sup>1)</sup> und 5.25 g (37.5 mmol) Hexamethylenetetramin in 1 l Chloroform 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dann gab man 250 g 50proz. Essigsäure hinzu und ließ weitere 3 h kochen. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 150 ml halbkonz. Salzsäure versetzt. Man verdampfte die gesamte Mischung i. Vak. zur Trockene und nahm den Rückstand unter Erwärmen in 150 ml Chloroform auf. Es wurde heiß vom Unlöslichen abfiltriert, das Solvens i. Vak. verdampft und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Säulenchromatographie ( $5 \times 40$  cm) mit Chloroform über Aluminiumoxid [ $R_F(1c, \text{Al}_2\text{O}_3) = 0.34$ ] und erneute Kristallisation aus Chlorbenzol ergaben gelbe Nadeln vom Schmp.  $231-232^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 2.5 g (49%). – IR:  $1687\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.54$  (s;  $\text{CH}_3$ ), 7.23–8.28 (m; 14H, Aromaten-H), 10.24 (s, CHO).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$  (406.4) Ber. C 76.83 H 4.46 N 6.89

Gef. C 76.87 H 4.46 N 6.93 Molmasse 406 (MS)

*2-[4-(4-Methyl-5-phenyl-2-oxazolyl)phenyl]- $\alpha$ -[4-[4-(2-phenylethyl)phenyl]methyl]phenyl]-4-oxazolmethanol (6)*: Zu einer Suspension von 0.50 g (1.43 mmol) **2e** in 30 ml absol. Ether wurden bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 15 min 1.4 ml einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium (0.14 g  $\pm$  2.16 mmol) in *n*-Hexan getropft. man ließ 1 h rühren und kochte dann noch 30 min unter Rückfluß. Die so bereitete Lösung tropfte man zu einer auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlten Aufschlammung von 0.29 g (0.72 mmol) des Aldehyds **1c** in 15 ml absol. Ether und rührte 4 h bei dieser Temperatur. Es wurde mit 30 ml 4 N HCl hydrolysiert, dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert und das Solvens i. Vak. verdampft. Säulenchromatographie ( $5 \times 40$  cm) mit Chloroform/Methanol (98:2) über Kieselgel (0.05–0.2 mm),  $R_F(\text{SiO}_2) = 0.30$ , und zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform führten zum reinen Produkt. Ausb. 0.24 g (49%); Schmp.  $232-233^{\circ}\text{C}$ . – IR:  $3700-3400\text{ cm}^{-1}$  (OH assoz.), 1046 ( $\text{C}-\text{O}$ ). – UV:  $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 362$  (4.66), 329 (4.63), 314 (4.65), 300 (4.62) nm. – Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}} = 399, 423, 443$  nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.53$  (s;  $\text{CH}_3$ ), 3.40 (d,  $J = 7$  Hz, OH), 3.98 (s;  $\text{CH}_2$ ), 6.05 (d,  $J = 7$  Hz, CH), 7.07 (s; 2H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ), 7.10–7.80 (m, 23H, Aromaten-H), 8.20 (s; 4H, zentraler POPOP-Ring). – MS:  $m/e$  (%) = 676 (3, M), 660 (78, M – O).

$\text{C}_{47}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$  (676.8) Ber. C 83.41 H 5.36 N 4.14 Gef. C 83.51 H 5.35 N 4.06

- 1) I. Mitteil.: B. Liphardt und W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1118.
- 2) P. Anliker, M. Gassmann und H. Weber, Opt. Commun. **5**, 137 (1972).
- 3) D. N. Dempster, T. Morrow und M. F. Quinn, J. Photochem. **2**, 343 (1973/74).
- 4) T. G. Pavlopoulos, Opt. Commun. **38**, 397 (1981).
- 5) H. Labhart und W. Heinzelmann, in: J. B. Birks (Hrsg.), Organic Molecular Photophysics, Vol. 1, S. 297–355, Wiley, London 1973.
- 6) T. G. Pavlopoulos und P. R. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6568 (1974).
- 7) F. P. Schäfer, Z. Bor, W. Lüttke und B. Liphardt, Chem. Phys. Lett. **56**, 455 (1978).
- 8) H. W. Furumoto und H. L. Cecon, Appl. Optics **8**, 1613 (1969).
- 9) K. H. Drexhage, in: F. P. Schäfer (Hrsg.), Topics in Applied Physics, Bd. 1 (Dye Lasers), 2. Aufl., S. 147, Springer, Berlin 1977.
- 10) J. B. Marling, D. W. Gregg und L. Wood, Appl. Phys. Lett. **17**, 527 (1970).
- 11) Zur „indirekten“ Triplettlöschung durch Triplett-Triplett-Annihilation: s. Lit.<sup>10)</sup>
- 12) N. J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, S. 300, Benjamin/Cummings, Menlo Park 1978.
- 13) D. L. Dexter, J. Chem. Phys. **21**, 836 (1953).
- 14) H. E. Zimmerman und H. Iwamura, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2015 (1970).
- 15) Bodo Liphardt, Bernd Liphardt und W. Lüttke, Opt. Commun. **38**, 207 (1981).
- 16) <sup>16a)</sup> J. Saltiel, J. T. D'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton und O. C. Zafiriou, Org. Photochem. **3**, 1 (1973). – <sup>16b)</sup> K. A. Muszkat, Top. Current Chem. **88**, 89 (1980).
- 17) B. I. Greene, R. M. Hochstrasser und R. B. Weisman, Chem. Phys. Lett. **62**, 427 (1979).
- 18) B. Kopainsky, W. Kaiser und F. P. Schäfer, Chem. Phys. Lett. **56**, 458 (1978).
- 19) Über das Isomerisierungsverhalten von Stilbenen mit angekoppeltem Akzeptor für Singulettenergie wie etwa den Verbindungen **3–7** wird gesondert berichtet werden.
- 20) D. Ouw und Bodo Liphardt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 21) <sup>21a)</sup> G. Heinrich, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1972. – <sup>21b)</sup> G. Heinrich, H. Güsten, F. Mark, G. Olbrich und D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **77**, 103 (1973).
- 22) <sup>22a)</sup> O. H. Wheeler und H. N. Battle de Pabon, J. Org. Chem. **30**, 1473 (1965). – <sup>22b)</sup> J. I. G. Cadogen, E. G. Duell und P. W. Inward, J. Chem. Soc. **1962**, 4164. – <sup>22c)</sup> R. L. Shriner und A. Burger, Org. Synth., Coll. Vol. III, 786 (1955). – <sup>22d)</sup> R. E. Buckles und N. G. Wheeler, Org. Synth. **33**, 88 (1953). – <sup>22e)</sup> G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).
- 23) G. A. R. Kon, J. Chem. Soc. **1948**, 224.
- 24) G. Drefahl und W. Hartrodt, J. Prakt. Chem. **4**, 124 (1957).
- 25) F. A. Vingiello, S. Quo und J. Sheridan, J. Org. Chem. **26**, 3202 (1961).
- 26) H.-J. Bestmann, E. Vilsmaier und G. Graf, Liebigs Ann. Chem. **704**, 109 (1967).
- 27) Die Donor-Akzeptor-Abstände *R* wurden anhand von Dreidingmodellen ermittelt.
- 28) Bodo Liphardt, Dissertation, Univ. Göttingen 1981.
- 29) F. P. Schäfer, F.-G. Zhang und J. Jethwa, Appl. Phys. B **28**, 37 (1982).

[11/82]