

# 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-Solkollektoren<sup>1)</sup>, als Laser-Farbstoffe<sup>2)</sup> und für Signalfarben<sup>3)</sup> benötigt. Wie in vorangegangenen Arbeiten<sup>1,4,5)</sup> 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<sup>6,7)</sup> bekannt. Die Löslichkeit von Farbstoffen läßt sich allgemein durch Einführen von *tert*-Butylgruppen<sup>8)</sup> 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.

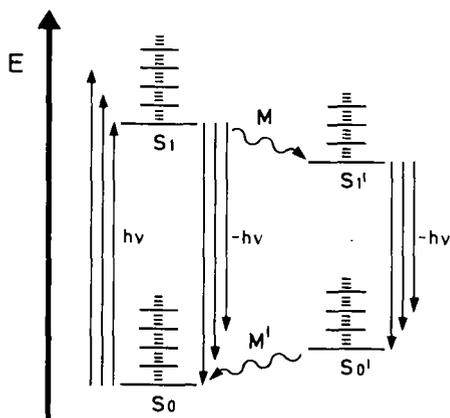
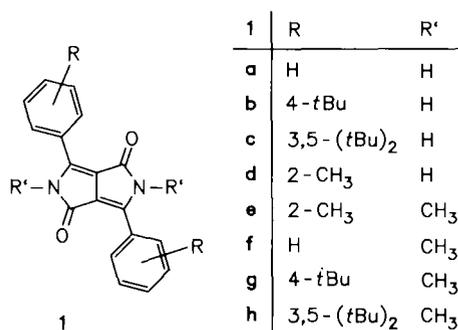


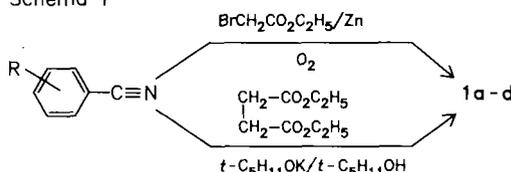
Abb. 1. Jablonski-Diagramm, M, M': Modifizierung des Farbstoffs nach dessen Anregung bzw. Fluoreszenz

## 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 Benzonitril, das in einer Reformatzky-Reaktion mit Bromessigsäureester direkt zu **1a** umgesetzt werden kann<sup>9)</sup>. Die isolierte Ausbeute an reinem Farbstoff beträgt dabei jedoch nur ca. 5%. Hochmolekulare Nebenprodukte behindern die Aufarbeitung erheblich. Bei Verwendung von substituierten Benzonitrilen sind die Ausbeuten noch wesentlich niedriger.

Günstiger dagegen ist die direkte basenkatalysierte Kondensation von Benzonitril mit Bernsteinsäure-diethylester<sup>7)</sup>, die analysenreines **1a** in einer Ausbeute von 60% liefert. Diese Reaktion ist allgemein auch für die Umsetzung substituerter Benzonitrile geeignet<sup>9)</sup> 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**

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

<sup>a</sup>) Stokes-Shift in Chloroform. — <sup>b</sup>) Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform, bezogen auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-tetramethylester mit  $\Phi = 0.96$  in Chloroform. — <sup>c</sup>) Trennzahl nach Lit.<sup>10)</sup>

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** <sup>1</sup>H-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<sup>10)</sup> 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.

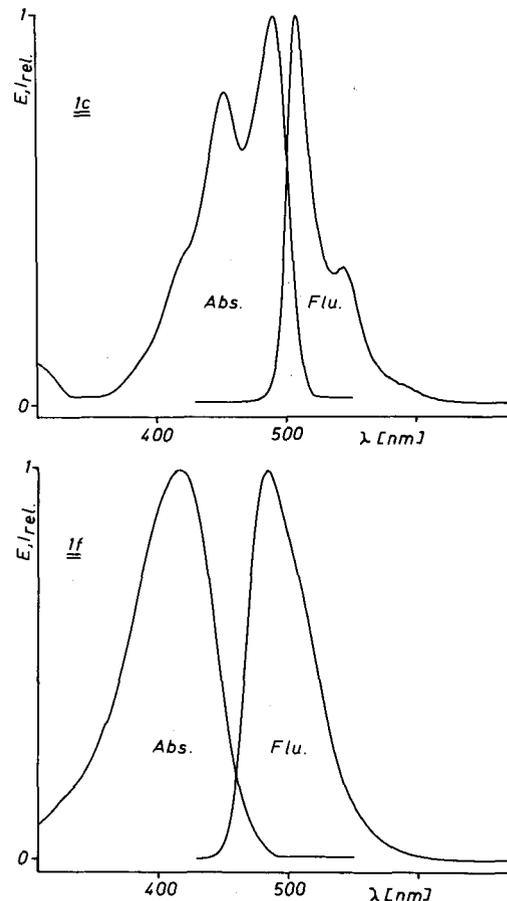
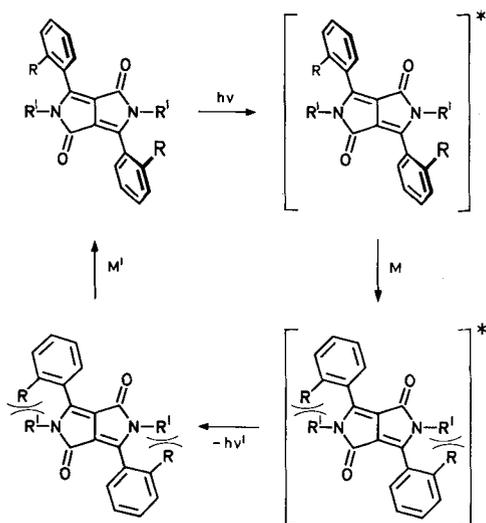


Abb. 2. Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Farbstoffe **1c** und **1f** (normierte Spektren)

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. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: WP 80 und WM 250 von Bruker. – Dünnschichtchromatographie: Alu-gram Sil G/UV<sub>254</sub>-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)<sup>7)</sup>

25.0 mmol des betreffenden Benzonnitrils 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-Glasfritte 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 extraktiv<sup>11)</sup> umkristallisiert.

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

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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<sub>f</sub>* (Kieselgel, Toluol/Aceton = 4:1) = 0.67. – IR (KBr):  $\nu = 3146 \text{ cm}^{-1}$  (NH), 1644 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>7</sub>]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 (70 eV):  $m/z$  (%) = 400 (100, M<sup>+</sup>). – Löslichkeit (mol·l<sup>-1</sup>): In Chloroform  $6.38 \cdot 10^{-6}$ , in Toluol  $1.6 \cdot 10^{-7}$ , in Methanol  $2.63 \cdot 10^{-6}$  und in DMSO  $1.26 \cdot 10^{-3}$ .

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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<sub>f</sub>* (Kieselgel, Toluol/Aceton = 4:1) = 0.89. – IR (KBr):  $\nu = 3231 \text{ cm}^{-1}$  (NH), 1653 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.30$  (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). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 31.32$  [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.11 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 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<sup>+</sup>). – Löslichkeit (mol·l<sup>-1</sup>): In Chloroform 0.102, in Toluol  $2.83 \cdot 10^{-4}$ , in Methanol  $5.86 \cdot 10^{-4}$  und in DMSO  $3.90 \cdot 10^{-4}$ .

C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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<sub>f</sub>* (Kieselgel, Toluol/Aceton = 4:1) = 0.46. – IR (KBr):  $\nu = 3161 \text{ cm}^{-1}$  (NH), 1644 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF):  $\delta = 2.60$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.41 (m, 8H, 3',4',5',6'-H), 10.66 (s, br., 2H, NH). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 316 (100, M<sup>+</sup>).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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)<sup>7)</sup>

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<sub>f</sub>* (Kieselgel, Toluol/Aceton = 4:1) = 0.72. – IR (KBr):  $\nu = 1675 \text{ cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.39, 2.44$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.97 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 7.26 (m, 8H, Aromaten-H). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.36, 2.46$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.65, 2.68 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 6.95 (m, 16H, Aromaten-H). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 344 (100, M<sup>+</sup>).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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<sub>f</sub>* (Kieselgel, CHCl<sub>3</sub>) = 0.06. – IR (KBr):  $\nu = 1671 \text{ cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.27$  (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 7.43 (m, 6H, 3',4',5'-H), 7.79 (m, 4H, 2',6'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 29.29$  (q, NCH<sub>3</sub>), 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<sup>+</sup>). – Löslichkeit (mol·l<sup>-1</sup>): In Chloroform 0.127, in Toluol  $2.14 \cdot 10^{-3}$ , in Methanol  $3.15 \cdot 10^{-4}$  und in DMSO  $2.68 \cdot 10^{-3}$ .

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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 (CHCl<sub>3</sub>), *R<sub>f</sub>*

(Kieselgel,  $\text{CHCl}_3$ ) = 0.15. — IR (KBr):  $\nu = 1676 \text{ cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.36$  (s, 18H, *t*-Bu.), 3.32 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.48 (d,  $J_{3,2} = J_{5,6} = 9 \text{ Hz}$ , 4H, 3',5'-H), 7.80 (d,  $J_{6,5} = J_{2,3} = 9 \text{ Hz}$ , 4H, 2',6'-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29.44$  (q,  $\text{NCH}_3$ ), 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,  $\text{M}^+$ ). — 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,  $\text{CHCl}_3$ ) = 0.47. — IR (KBr):  $\nu = 1676 \text{ cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (s, 36H, *t*-Bu.), 3.33 (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.51 (t,  $J_{4,2} = J_{4,6} = 2 \text{ Hz}$ , 2H, 4'-H), 7.71 (d,  $J_{6,4} = J_{2,4} = 2 \text{ Hz}$ , 4H, 2',6'-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29.74$  (q,  $\text{NCH}_3$ ), 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,  $\text{M}^+$ ). — 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

- <sup>1)</sup> H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **28** (1980) 716.
- <sup>2)</sup> F. P. Schäfer, *Dye Lasers*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1977.
- <sup>3)</sup> *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl. Bd. 17, S. 468, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- <sup>4)</sup> H. Langhals, *Angew. Chem.* **94** (1982) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 725.
- <sup>5)</sup> H. Langhals, S. Pust, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4674.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> D. G. Farnum, G. Metha, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2549. — <sup>6b)</sup> Ciba-Geigy AG (Erf. A. Iqbal, L. Cassar), E. P. 61426A1 (29. 9. 1982) [*Chem. Abstr.* **98** (1984) P73838n]. — <sup>6c)</sup> 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).
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> Ciba-Geigy AG (Erf. A. C. Rochat, A. Iqbal, L. Cassar), E. P. 94911A2 (23. 11. 1983) [*Chem. Abstr.* **100** (1984) P87260q]. — <sup>7b)</sup> Ciba-Geigy AG (Erf. A. Iqbal, J. Pfenninger, A. C. Rochat, F. Babler), E. P. 181290 (7. 11. 1984) [*Chem. Abstr.* **105** (1986) 210422b].
- <sup>8)</sup> H. Langhals, D. O. S. 3016764 (30. 4. 1980) [*Chem. Abstr.* **96** (1982) 70417x].
- <sup>9)</sup> T. Potrawa, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1986.
- <sup>10)</sup> H. Langhals, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** (1979) 730.
- <sup>11)</sup> H. Langhals, *Chem. Ber.* **18** (1985) 4641.

[16/87]