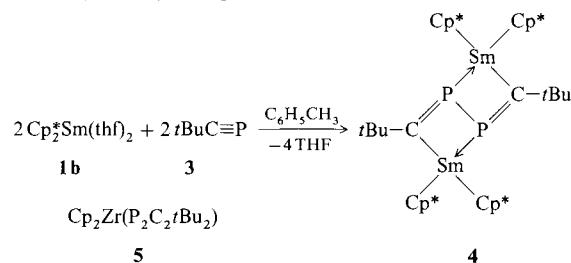


Auffallend war bisher das völlige Fehlen von Komplexen mit Phosphorliganden^[2]. Da Phosphaalkine gegenüber Organometallkomplexen eine besonders vielseitige Reaktivität zeigen, haben wir die Reaktion von 2-*tert*-Butyl-1-phosphatenethin 3 mit **1b** untersucht. Das Ergebnis der Reaktion ist eine reduktive Dimerisierung des Phosphaalkins; der resultierende neue Ligand bleibt an Samarium gebunden.

Das Addukt **1b**^[4] reagiert mit dem Phosphaalkin 3^[5] in Toluol bei Raumtemperatur rasch und unter auffälligem Farbumschlag von tiefviolettt nach orangerot. Durch Umkristallisieren des Produkts aus Toluol erhält man leuchtend rote, luftempfindliche Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}(t\text{BuC}\equiv\text{P})_2]_2$ **4** [korrekte Elementaranalyse, Molarmasse (EI-MS) 1042].



Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt, daß der Samariumkomplex **4** kein Diphosphacylobutadien^[6,7] als Liganden enthält. Die chemische Verschiebung (Singulett bei $\delta = -260.1$) liegt im gleichen Bereich wie bei dem kürzlich von Binger et al. beschriebenen Zirconiumkomplex **5** ($\delta = -247$)^[8]. In dieser Verbindung ist $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ zu einem gewinkelten 1,3-Diphosphabicyclo[1.1.0]butan dimerisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** (in C_6D_6) zeigt jeweils ein Singulett für die Protonen der C_3Me_5^- ($\delta = 1.54$) und *tert*-Butylgruppen ($\delta = -2.61$). Somit lassen die spektroskopischen Daten keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Bindungsweise des neuen Liganden zu. Die Struktur von **4** wurde daher durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abb. 1)^[9]. Danach liegt in **4** als neuartiger Ligand das Dianion eines 2,3-Diphosphabutadiens vor.

Die P-C-Doppelbindungen zeigen wie in der ungeladenen Spezies^[10] eine *trans*-Anordnung. Die $\text{P}=\text{C}$ -Bindungslängen betragen 169.4(7) (P1-C1) und 169.8(7) pm (P2-C6).

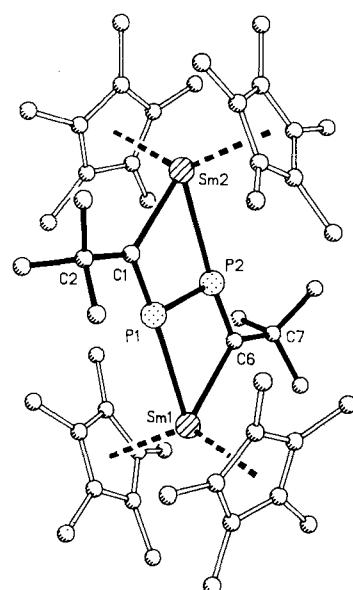


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Sm1-P1 295.2 (2), Sm2-P2 294.5 (2), Sm1-C6 255.7 (6), Sm2-C1 255.6 (6) (siehe auch Text).

Der P1-P2-Abstand von 220.7(2) pm spricht für eine Einfachbindung. Jedes Samariumatom verbrückt ein Phosphor- und ein Kohlenstoffatom. Alle Samarium- und Phosphoratome liegen mit C1, C2, C6 und C7 in einer Ebene (größte Abweichung von der Ebene: 1.5 pm). Der mittlere Abstand der Samariumatome zum Schwerpunkt der Cp^* -Ringe beträgt 247 pm.

Angesichts der Reduktionskraft von **1b**, die der der Alkalimetalle ähnelt, ist die reduktive Dimerisierung des Phosphaalkins nicht völlig überraschend. Das vorliegende Ergebnis sollte ein Anreiz sein, reaktive Phosphorliganden auch in der Organometallchemie der f-Elemente einzusetzen.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.7 g (3.0 mmol) **1b** gibt am 0.4 g (4.0 mmol) **3** und läßt 12 h bei Raumtemperatur röhren. Die orangefarbene Lösung wird filtriert, auf ca. 10 mL eingeengt und auf -25°C abgekühlt. Nach 48 h lassen sich 1.2 g (40%) rote Kristalle von **4** isolieren, $\text{Fp} = 215^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 3. November 1988 [Z 3035]

CAS-Registry-Nummern:

1b: 79372-14-8/3: 78129-68-7/**4**: 119325-99-4/4 · $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$: 119326-00-0.

- [1] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4270.
- [2] W. J. Evans, *Polyhedron* **6** (1987) 803.
- [3] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6877.
- [4] W. J. Evans, J. W. Grate, H. W. Choi, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 941.
- [5] a) G. Becker, G. Gressner, U. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **36** (1981) 16; b) M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **100** (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1484.
- [6] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* **98** (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 644.
- [7] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737.
- [8] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 764.
- [9] 4. Toluol: $\text{C}_{50}\text{H}_{78}\text{P}_2\text{Sm}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8$, monoklin, $C2/c$, $a = 2143.1(2)$, $b = 1520.2(3)$, $c = 3359.6(3)$ pm, $\beta = 93.04^\circ$, $V = 10.93 \text{ nm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.38 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}\alpha)$, Graphitmonochromator) = 2.23 mm^{-1} , 10281 gesammelte Reflexe, davon 7096 unabhängige, davon 6165 beobachtete mit $F \geq 3\sigma F$, $2\theta_{\text{max.}} = 45^\circ$, Datensammlung auf einem Stoe-Siemens-AED bei -85°C . Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELX 86, Verfeinerung von 550 Parametern, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und als starre Gruppe nach einem Reitermodell in die Rechnung einbezogen. $R = 0.043$, $R_w = 0.062$, $w^{-1} = \sigma(F) + 0.0008 F^2$, maximale Restelektronendichte $9.0 \times 10^2 \text{ e nm}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53414, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **116** (1983) 938.

Der Einfluß von Packungseffekten auf die Feststofffluoreszenz von Diketopyrrolopyrrolen **

Von Heinz Langhals*, Thomas Potrawa, Heinrich Nöth und Gerald Linti

Über den Einfluß der Kristallstruktur einer Verbindung auf die Fluoreszenzquantenausbeute ist nur wenig be-

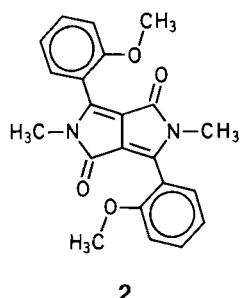
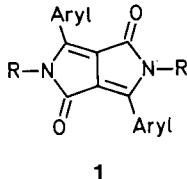
[*] Prof. Dr. H. Langhals, Dipl.-Chem. T. Potrawa
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Prof. Dr. H. Nöth [+], Dipl.-Chem. G. Linti [+]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[+] Röntgenstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

kannt^[1]. Diese Zusammenhänge sollen am Beispiel der Diketopyrrolopyrrole **1** näher untersucht werden. Diketopyrrolopyrrole sind als Pigmentsfarbstoffe^[2] von Bedeutung. Kürzlich wurde gefunden^[3], daß sie bei geeigneter Substitution als lichtechte Fluoreszenzfärbstoffe auch in homogener Lösung eingesetzt werden können^[4] und sich durch große Stokes-Verschiebungen und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auszeichnen, so daß sie für Farbstoff-Laser oder Fluoreszenz-Solarkollektoren^[5] von Interesse sind.



Es wurde nun beobachtet, daß einige der Farbstoffe, z. B. **1**, $R = \text{CH}_3$, Aryl = $3,5-t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$, **1**, $R = \text{C}_2\text{H}_5$, Aryl = $2-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ oder **1**, $R = \text{H}$, Aryl = $2-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, eine intensive Feststofffluoreszenz aufweisen, während andere, z. B. **1**, $R = \text{H}$, Aryl = C_6H_5 als Feststoff nur schwach fluoreszieren. In Lösung verschwinden diese Unterschiede. Der Farbstoff **2** ist ein wichtiges Bindeglied zwischen diesen Typen, da er zwei Modifikationen bildet, von denen die thermodynamisch stabile gelbe Form **2a** eine intensive Feststofffluoreszenz zeigt, während die orangefarbene Form **2b** nur sehr schwach fluoresziert. Zur Untersuchung des Einflusses von Packungseffekten auf die Feststofffluoreszenz wurde die Kristallstruktur beider Modifikationen durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt (Abb. 1)^[6, 7].

Beide Modifikationen kristallisieren monoklin. Ihre kristallographisch bestimmten Dichten unterscheiden sich sehr wenig. In beiden Kristallgittern sind die Chromophore ähnlich gestapelt, aber unterschiedlich gegeneinander versetzt. Dimerenpaare werden weder bei **2a** noch bei **2b** gefunden. Als Ursache für die geringe Fluoreszenzquantenausbeute von **2b** sind Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkungen nicht wahrscheinlich, da jeweils elektronenreiche Molekülteile verhältnismäßig weit von elektronenarmen der benachbarten Molekülen entfernt sind (siehe Abb. 2; der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen $C=O$ und $O-CH_3$ beträgt für **2a** 4.38 Å und für **2b** 3.95 Å). Auch intramolekulare CT-Wechselwirkungen sind auszuschließen, da bei beiden Modifikationen die elektronenreichen Methoxygruppen weit von den Carbonylgruppen entfernt sind (4.16 Å bei **2a** und 4.36 Å bei **2b**) und sich die Abstände nur unwesentlich unterscheiden. Außerdem wird in Lösung keine nennenswerte Abhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeute von der Lösungsmittelpolarität beobachtet; die Fluoreszenzquantenausbeuten in Chloroform und Acetonitril unterscheiden sich nur wenig.

Ein wesentlicher Unterschied bei beiden Modifikationen ist dagegen der Abstand der Chromophorebenen im Kristallgitter. Bei der schwach fluoreszierenden Form **2b** liegen die Chromophore im wesentlichen übereinander (Abb. 2 unten) und sind 3.81 Å voneinander entfernt. Die dadurch ermöglichte starke Wechselwirkung der Chromophore spiegelt sich in der gegenüber der Lösung bathochrom verschobenen, orangefarbenen Absorption wider (vgl. auch J-Aggregat-

te^[8]). Bei der gelben Modifikation **2a** sind dagegen die Chromophore stark gegeneinander verschoben. Eine Chromophor-Chromophor-Wechselwirkung könnte erst wieder mit der übernächsten Schicht im Kristallgitter erfolgen, und diese ist bereits 6.18 Å entfernt; die Wechselwirkungen sind daher vernachlässigbar schwach.

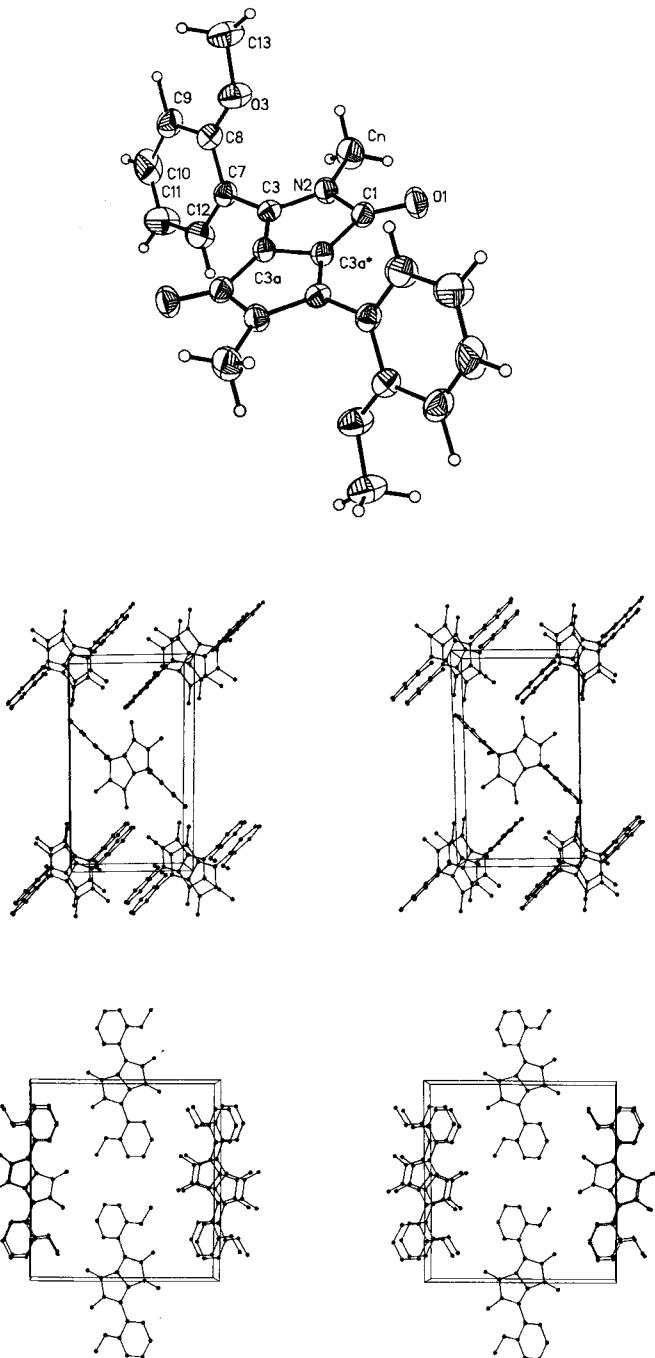


Abb. 1. Struktur von **2** (oben) und Kristallgitter (Stereobilder) der beiden Modifikationen **2a** (Mitte) und **2b** (unten).

Wir sind der Meinung, daß der geringe Abstand der Chromophore in **2b** nicht nur zu einer langwelligen Absorption führt, sondern auch zu einer festen Ankopplung des Elektronensystems an Gitterschwingungen, denn eine periodische Änderung des Chromophorabstands bedingt eine periodische Änderung des UV/VIS-Absorptions- bzw. Fluor-

reszenzspektrums. Über die Kopplung kann die elektronische Anregungsenergie in Gitterschwingungen abfließen (vgl. auch^[19]), und „Internal Conversion“ (IC) wird damit gefördert. Diese Fluoreszenzdesaktivierung hat dagegen beim Farbstoff **2a** durch den größeren Abstand der Chromophore keine Bedeutung. Die Wechselwirkungen

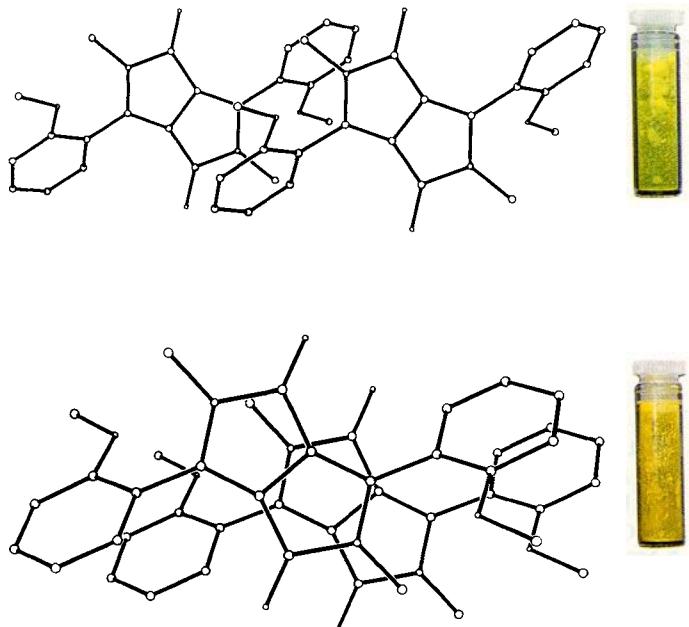


Abb. 2. Anordnung der Chromophore von **2a** (oben) und **2b** (unten) im Kristallgitter (Blickrichtung senkrecht auf die Chromophorebenen). Neben den Strukturbildern sind Substanzproben (als Pulver am Glas haftend) gezeigt.

sind bereits schwach und werden durch Gitterschwingungen kaum beeinflußt – die Chromophore sind im Kristallgitter ähnlich wie in verdünnter Lösung isoliert. Dies erklärt die starke Feststofffluoreszenz des Farbstoffs.

Wegen der besonderen Eigenschaften des Farbstoffs **2** könnten auf seiner Basis neue optische Speicher entwickelt werden, bei denen die Information durch die Umwandlung von **2b** in **2a** eingeschrieben wird^[17]. Das Auslesen der Information erfolgt über die Fluoreszenz und bietet damit den Vorteil einer einfachen, wenig störanfälligen Optik. Durch die große Tendenz des Farbstoffs, aus homogener Lösung in der Modifikation **2b** zu kristallisieren, kann ein optischer Speicher auch wieder gelöscht werden. Hierfür vermischt man z. B. **2b** im Verhältnis 1:5 mit Reinstanthracen. Durch Aufheizen mit einem Laserstrahl auf knapp 200 °C wird die Umwandlung in das stark fluoreszierende **2a** induziert. Zur Löschung dieser Information heizt man bis über den Schmelzpunkt von Anthracen, das den Farbstoff dann löst. Beim raschen Abkühlen kristallisiert Anthracen wieder im Gemisch mit **2b**.

Zur Darstellung von **2** wird 2-Methoxybenzonitril mit Bernsteinsäurediisopropylester unter üblichen Reaktionsbedingungen^[3, 10] zum entsprechenden Diketopyrrolopyrrol kondensiert und dann mit Methyltosylat alkyliert^[3, 11]. Bei der Umkristallisation wird die thermodynamisch instabilere Modifikation **2b** erhalten, die sich bei 195 °C irreversibel in die stabile gelbe Modifikation **2a** umwandelt. Die Umwandlungsenthalpie beträgt – 1.5 kcal mol⁻¹. Kristalle der gelben Modifikation **2a** können, im Gemisch mit **2b**, auch durch Animpfen einer übersättigten Farbstofflösung erhalten werden.

Experimentelles

3,6-Bis(2-methoxyphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion: 12.51 g (93.95 mmol) 2-Methoxybenzonitril, 10.75 g KOBu und 9.57 g (46.8 mmol) Bernsteinsäurediisopropylester werden wie beschrieben [3, 10] umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 400 mg (2.4%) dunkelrot schillernde Kristalle. Fp = 336–337 °C (Zers., aus Toluol). – R_f (Kieselgel, Toluol/Aceton = 4:1) = 0.20. IR (KBr): ν = 3398 cm⁻¹ (m), 3305 (m), 1641 (s), 1591 (s), 1563 (s), 1490 (m), 1256 (s), 1185 (m), 1119 (s), 832 (m), 750 (s), 651 (m), 575 (m). UV (DMF): λ_{max} (lg ε) = 525 nm (4.496, 489 (4.397), 460 (sh)). Fluoreszenz (DMF): $\lambda_{\text{max}} = 533$ nm, 575. MS (70 eV) m/z = 348 (100%), 333 (3), 317 (4), 255 (6), 225 (4), 174 (10, M^{+}), 135 (9), 92 (33), 91 (39).

3,6-Bis(2-methoxyphenyl)-2,5-dimethyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (**2a**, **2b**): 400 mg (1.14 mmol) der Vorstufe und 2.08 g (11.2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremethylester werden mit 1.2 g K₂CO₃ in 5 mL DMF wie beschrieben^[2, 11] umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 360 mg (84%) orangefarbene Kristalle (**2b**). Umwandlungspunkt 195 °C, Fp = 281–282 °C (aus Ethanol/Chloroform 3:1). – R_f (tert-Butylmethylether) = 0.44. IR (KBr): ν = 2940 cm⁻¹ (w), 2835 (w), 1680 (s), 1616 (m), 1595 (m), 1488 (m), 1465 (m), 1437 (m), 1424 (w), 1223 (s), 1033 (m), 1020 (m), 756 (m), 744 (m), 636 (w). UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 454 nm (4.206). Fluoreszenz (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 514$ nm. Fluoreszenzquantenausbaus: Φ (CHCl₃) = 0.68, Φ (CH₃CN) = 0.59. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.00 (s, 6 H), 3.83 (s, 6 H), 6.84–7.12 (m, 4 H), 7.28–7.60 (m, 4 H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.35 (q), 55.52 (q), 109.43 (s), 111.34 (d), 117.49 (s), 121.07 (d), 131.94 (d), 132.48 (d), 146.60 (s), 157.05 (s), 162.14 (s). MS (70 eV) m/z = 376 (100%, M^{+}), 361 (4), 345 (6), 318 (5), 283 (10), 214 (9), 200 (8), 186 (9), 148 (52), 135 (21), 133 (34), 105 (18), 91 (12), 77 (7).

2a: UV (Feststoff): Absorptionskante bei 518 nm (Wendepunkt). Fluoreszenz (Feststoff): $\lambda_{\text{max}} = 525$ nm.

2b: UV (Feststoff): Absorptionskante bei 532 nm (Wendepunkt). Fluoreszenz (Feststoff): $\lambda_{\text{max}} = 555$ nm (schwach).

Eingegangen am 27. Oktober,
ergänzte Fassung am 27. Dezember 1988 [Z 3028]

CAS-Registry-Nummern:

2: 119273-55-1/2-Methoxybenzonitril: 6609-56-9/Bernsteinsäurediisopropylester: 924-88-9/3,6-Bis(2-methoxyphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion: 119273-54-0.

- [1] F. H. Quina: „Photophysical Concepts in Condensed Media“ in W. Adam (Hrsg.): *Chemistry and Biology of the Generation of Excited States*, Academic Press, London 1982, S. 1–36.
- [2] a) D. G. Farnum, G. Metha, G. G. I. Moore, F. P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2549; b) Ciba-Geigy AG (Erfinder: A. Iqbal, L. Cassar), Eur. Pat. 61426A1 (29. September 1982); *Chem. Abstr.* 98 (1984) P73838n.
- [3] T. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1075.
- [4] Ciba-Geigy AG (Erfinder: M. Jost, A. Iqbal, A. C. Rochat) Eur. Pat. 0133156A2 (13. Februar 1985); *Chem. Abstr.* 102 (1985) P186 667a.
- [5] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 716.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **2a**: C₂₂H₂₀N₂O₄, $M_r = 376.4$, $a = 8.285$ (3), $b = 8.272$ (4), $c = 14.585$ (9) Å, $\beta = 102.31$ (3)°, $V = 976.5$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.281$ g cm⁻³, $\mu = 0.79$ cm⁻¹, Raumgruppe P₂/*c*. – Datensammlung: Einkristall: 0.13 × 0.22 × 0.25 mm³, ω -2θ-Abtastung, gemessener 2θ-Bereich: 2–48° in $hk \pm l$, Signalbreite < 0.9°, zwei Standardreflexe gemessen nach je 48 Intensitätsmessungen, 1514 gemessene Reflexe, davon 1315 symmetriuneabhangig und 899 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$). Keine Absorptionskorrektur. – Strukturlösung: Direkte Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoff-Atome, isotrope der H-Atome. 157 Parameter, $R = 0.079$; $R_w = 0.082$, $w^{-1} = \sigma^2 F + 0.0244 F^2$, $A/\sigma > 0.004$, $\rho \leq 0.24$ e Å⁻³. – Röntgenstrukturanalyse von **2b**: C₂₂H₂₀N₂O₄, $M_r = 376.4$, $a = 4.276$ (2), $b = 14.203$ (10), $c = 14.905$ (10), $\beta = 92.83$ (5)°, $V = 904.1$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.382$ g cm⁻³, $\mu = 0.94$ cm⁻¹, Raumgruppe P₂/*n*. – Datensammlung: Einkristall: 0.3 × 0.5 × 0.35 mm³, 2θ-Abtastung, gemessener 2θ-Bereich: 2–48° in $hk \pm l$, Signalbreite: 1.9° + 0.35 tg β, zwei Standards und je 48 Messungen; 1695 gemessene Reflexe, 1295 symmetriuneabhangige Reflexe, davon 1211 als beobachtet eingestuft ($I \geq 2.5 \sigma(I)$). – Strukturlösung wie oben beschrieben: 157 Parameter, $R = 0.087$, $R_w = 0.098$, $w^{-1} = \sigma F + 0.00105 F^2$, $A/\sigma < 0.003$, $\rho \leq 0.34$ e Å⁻³. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik in D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53702, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] H. Langhals, T. Potrawa, D.O.S. P3901988.8 (29. Juli 1988).
- [8] T. Förster, *Naturwissenschaften* 33 (1946) 166.
- [9] H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta* 44 A (1988) 311.
- [10] Ciba-Geigy AG (Erfinder: A. C. Rochat, A. Iqbal, L. Cassar), Eur. Pat. 94911A2 (23. November 1983); *Chem. Abstr.* 100 (1984) P87260q.
- [11] Ciba-Geigy AG (Erfinder: A. Iqbal, J. Pfenniger, A. C. Rochat, F. Bäbler), Eur. Pat. 181290 (7. November 1984); *Chem. Abstr.* 105 (1986) P210422b.