

NIR-Farbstoffe und NIR-Fluorophore aus Diketopyrrolopyrrolen

Georg M. Fischer, Andreas P. Ehlers, Andreas Zumbusch und Ewald Daltrozzo*

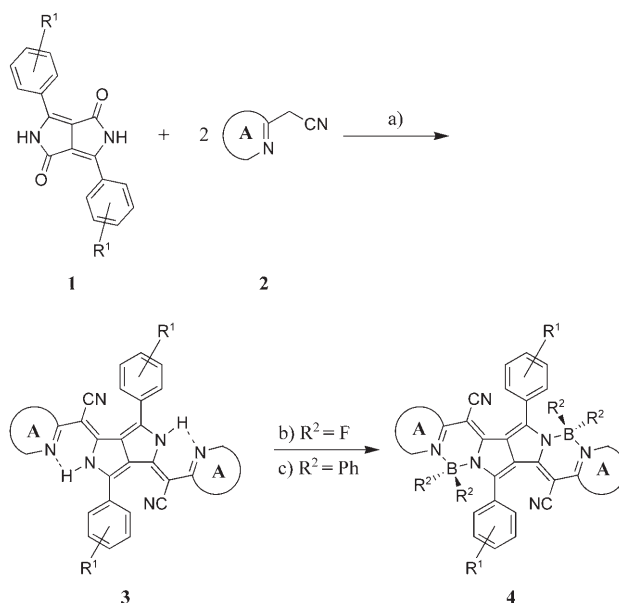
Professor Friedrich Dörr zum 85. Geburtstag gewidmet

Wir interessieren uns seit langem für die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Fluoreszenz.^[1,2] Ein zentraler Punkt ist dabei, über die Synthese neuer NIR-Farbstoffe^[3] zu prüfen, inwieweit die erreichbare Fluoreszenzquantenausbeute^[4,5] durch die $S_0 \leftrightarrow S_1$ -Energilücke eingeschränkt wird.^[6,7] Die Ergebnisse^[8] der Kondensation von 1,4-Phthalazindionen mit Heteroarylacetonitrilen in POCl_3 veranlassten uns, die Reaktion auf Diketopyrrolopyrrole (DPP, **1**)^[9] zu übertragen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind hier vorgestellt.

Bisherige Versuche, die Carbonylgruppen der DPPs mit POCl_3 zu aktivieren und die Zwischenprodukte mit Nucleophilen umzusetzen, führten nur zu Monosubstitution oder Ringöffnung.^[9,10] Durch Reaktion von **1** und **2** mit einem Überschuss von POCl_3 in siedendem Toluol konnten wir dagegen die neuen disubstituierten NIR-Farbstoffe **3** gemäß Schema 1 erhalten. Der Reaktionsverlauf wurde absorptionspektroskopisch verfolgt: Sobald kein DPP mehr nachgewiesen werden konnte und/oder verstärkt kurzzeitig absorbierende Nebenprodukte entstanden, wurde die Reaktion abgebrochen. Durch Digerieren in Aceton und anschließende Flashchromatographie (Kieselgel/ CHCl_3 oder CH_2Cl_2) ließen sich die gewünschten Produkte **3** leicht reinigen.

Die NIR-Farbstoffe **3a–3h** (Strukturen und spektroskopische Daten für **3b–3h**: siehe die Hintergrundinformationen) wurden nach diesem Verfahren (Schema 1) aus den Reaktanten **1**^[11] und **2** hergestellt. In allen Fällen wurden der gleiche Reaktionsverlauf und die Bildung von Nebenprodukten mit einer Absorptionsbande unter 350 nm beobachtet. Bei den Nebenprodukten dürfte es sich um Verbindungen handeln, die durch Öffnung des Pentalenrings der DPPs entstehen.

Voraussetzung für das Gelingen der Synthese ist eine ausreichende Löslichkeit der DPPs.^[12] Unter den nach diesem Gesichtspunkt ausgewählten Ausgangsverbindungen **1** liegt die untere Grenze beim 4-Methoxy-Derivat **1b**; das 4-(*N*-Methyl-*N*-octylamino)-Derivat **1e** ist dagegen wesentlich besser löslich als alle anderen verwendeten DPPs. Nur im Fall der Reaktion von **1e** mit **2a** konnte das 1:1-Kondensationsprodukt beobachtet und isoliert werden (Ausbeute: 13 %).



Schema 1. Reagentien und Bedingungen: a) absolutes Toluol/ POCl_3 , Rückfluss; b) 1,2-Dichlorbenzol/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, Rückfluss, Diisopropylethylamin; c) Xylol/Chlordiphenylboran, Rückfluss; DPPs **1**: $\text{R}^1 = 4$ -Octyloxy (**1a**), 4-Methoxy (**1b**), 4-Butyloxy (**1c**), 4-(Hex-5-enyloxy) (**1d**), 4-(*N*-Methyl-*N*-octylamino) (**1e**); Heteroarylacetonitrile **2**: 2-(6-*tert*-Butylcholin-2-yl)acetonitril (**2a**), 2-(6-*tert*-Butylbenzothiazol-2-yl)acetonitril (**2b**), 2-(Chinoxalin-2-yl)acetonitril (**2c**), 2-(6-Methylpyridin-2-yl)acetonitril (**2d**). A: aromatischer Ring.

Zur Erhöhung der Löslichkeit der Kondensationsprodukte **3** wurden die di-*tert*-butylsubstituierten Heteroarylacetonitrile **2a** und **2b** eingesetzt. Tabelle 1 zeigt, dass zufrieden stellende Ausbeuten nur erhalten werden, wenn die Löslichkeit beider Kondensationspartner durch (längere)

Tabelle 1: Ausbeuten und spektroskopische Daten des ersten Elektronenübergangs ($S_0 \rightarrow S_1$) von **3a–3h**.^[a]

Reaktanten	NIR-Farbstoff	Ausb. [%]	λ_{00} [nm]	ϵ_{00} [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	f
1a 2a	3a	33	731	118 000	0.71
1a 2b	3b	39	735	115 000	0.74
1a 2c	3c	7	743	135 000	0.72
1a 2d	3d	2	701	70 000	0.48
1b 2a	3e	4	730	111 000	0.68
1c 2a	3f	74	731	103 000	0.62
1d 2a	3g	41	731	115 000	0.69
1e 2a	3h	58	752	115 000	0.64

[a] In Chloroform bei Raumtemperatur, Absorptionswellenlänge λ_{00} , molarer dekadischer Absorptionskoeffizient ϵ_{00} , Oszillatorstärke f .

[*] G. M. Fischer, A. P. Ehlers, Prof. Dr. A. Zumbusch, Prof. Dr. E. Daltrozzo
Fachbereich Chemie
Universität Konstanz
Universitätsstraße 10, 78464 Konstanz (Deutschland)
Fax: (+49) 7531-883-043
E-Mail: ewald.daltrozzo@uni-konstanz.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Alkylgruppen erhöht wurde. Wir ziehen aus dieser Beobachtung folgende Schlüsse hinsichtlich des Reaktionsverlaufs: Das DPP reagiert mit POCl_3 zu einem monophosphorylierten Zwischenprodukt,^[9] das mit dem Heteroarylacetonitril zum 1:1-Kondensationsprodukt reagiert. Da dessen Löslichkeit höher ist als die von DPP, reagiert das Kondensationsprodukt schnell mit einem weiteren Äquivalent POCl_3 und Heteroarylacetonitril zu **3**.

Die NIR-Farbstoffe **3a**, **3e**, **3f** und **3g** unterscheiden sich nur in der Länge der Alkylkette des Alkoxyrestes. Folglich zeigen diese Verbindungen bei Raumtemperatur identische Absorptionsspektren. Der Einfluss der DPP-Substituenten und der Art des Heteroarylacetonitrils auf die Reaktionsausbeute und den ersten Elektronenübergang (λ_{00} , ϵ_{00} und Oszillatorstärke f) geht aus Tabelle 1 hervor. Abbildung 1 zeigt den ersten Elektronenübergang der Farbstoffe, die aus **1a** und **2a–2d** erhalten wurden. Während sich die Absorp-

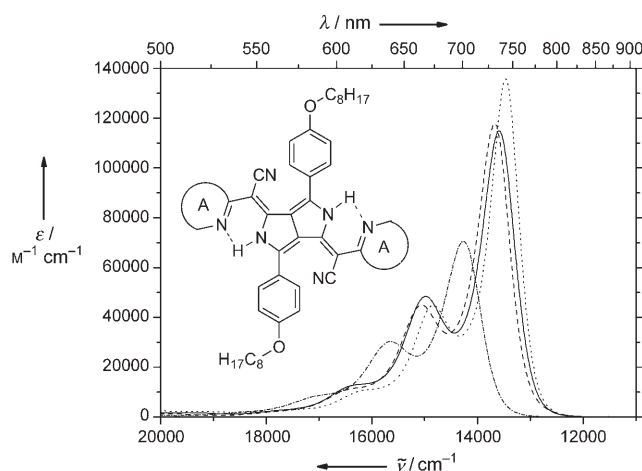


Abbildung 1. Absorption der NIR-Farbstoffe **3a** (—), **3b** (----), **3c** (.....) und **3d** (-.-.-), die aus dem DPP **1a** hergestellt wurden. Spektren in Chloroform bei Raumtemperatur.

tionen des Chinolin-, Benzothiazol- und Chinoxalinderivates kaum unterscheiden, ist die Absorption des Pyridinderivates erwartungsgemäß hypsochrom und hypochrom verschoben.

Wegen ihrer großen innermolekularen Beweglichkeit (großamplitudige Torsionsschwingungen der heteroaromatischen Endgruppen) zeigen die NIR-Farbstoffe **3** in Lösung bei Raumtemperatur keine Fluoreszenz. Raumtemperatur-Fluoreszenz wird erzielt, wenn diese Torsionsschwingungen durch Versteifung der Chromophore als bestimmender Weg der strahlungslosen S_1 -Desaktivierung eliminiert werden. Der Ersatz der Protonen der beiden N–H···N-Brücken in **3** durch die BF_2 - oder BPh_2 -Gruppe erwies sich hierzu generell als besonders einfacher und effizienter Weg.^[1,2] So erhält man durch Reaktion von **3** mit BF_3 -Etherat und Hünig-Basis in siedendem 1,2-Dichlorbenzol die gewünschten Difluorborylchelate **4** – aus **3a** beispielsweise **4a** in 61 % Ausbeute. **4a** ist stabil in Dichlormethan: Auch nach mehrstündiger Bestrahlung bei 366 nm zeigt das Absorptionsspektrum keine Änderung. Für **3e** und **3f** liefert die Umsetzung mit BF_3 analoge Resultate; das Difluorborylchelate des Benzothiazolderivates

3b erwies sich dagegen für eine Isolierung als zu labil. Das Diphenylborylchelate **4a'** konnte durch Erhitzen von **3a** in Xylol und Zugabe von Chlordiphenylboran in 56 % Ausbeute erhalten werden. Alle Chelate **4** zeigen die erwartete intensive NIR-Fluoreszenz bei Raumtemperatur.

In Tabelle 2 sind die charakteristischen Daten des ersten Elektronenübergangs und der Fluoreszenz der Borchelate **4a** und **4a'** zusammengefasst. Der Vergleich der Absorption von **3a**, **4a** und **4a'** im langwelligen Bereich (Abbildung 2) zeigt

Tabelle 2: Spektroskopische Daten des ersten Elektronenübergangs ($S_0 \leftrightarrow S_1$) des Difluorborylchelates **4a** und des Diphenylborylchelates **4a'**.^[a]

4	λ_{00}^A [nm]	λ_{00}^F [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{A-F}$ [cm ⁻¹]	ϵ_{00} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	f	Φ_F
4a	754	773	320	205 000	0.83	0.59
4a'	819	831	180	256 000	0.76	0.53

[a] In Chloroform bei Raumtemperatur, Absorptions-/Fluoreszenzwellenlänge $\lambda_{00}^A/\lambda_{00}^F$, Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{A-F}$, molarer dekadischer Absorptionskoeffizient ϵ_{00} , Oszillatorstärke f , Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F .

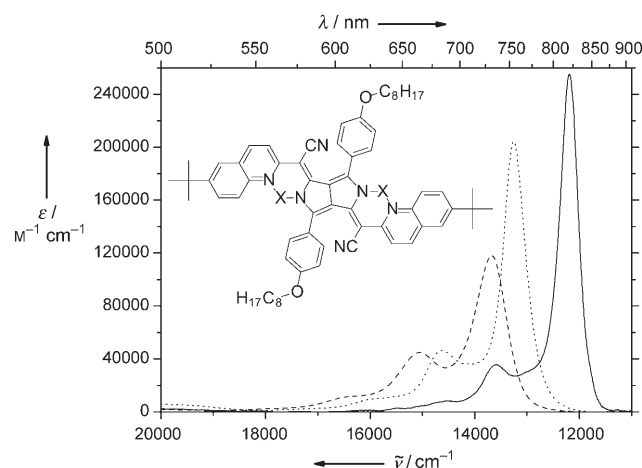


Abbildung 2. Absorption von **3a** (X=H; ----), **4a** (X=BF₂;), und **4a'** (X=BPh₂; —) in Chloroform bei Raumtemperatur.

die Auswirkung der Chromophorenversteifung: a) Verringerung der Halbwertsbreite der Schwingungsbanden ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \approx 750 \text{ cm}^{-1}$ für **3a** gegenüber $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ für **4a** und $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \approx 400 \text{ cm}^{-1}$ für **4a'**), b) Zunahme von ϵ_{00} und $f(S_0 \rightarrow S_1)$, c) Verschiebung der Franck-Condon-Faktoren zugunsten des 00-Übergangs.

4a hat ein steifes, planares Chromophorengerüst, wohingegen **4a'** wegen sterischer Hinderungen durch die Phenylringe der BPh_2 -Gruppe einen starren, aber etwas verdrehten Chromophor aufweist. Dies erklärt das kleinere $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangsmoment ($f=0.76$ für **4a'** gegenüber $f=0.83$ für **4a**). Die kleinere Halbwertsbreite der 00-Bande^[13] zeigt, dass das asymmetrische Torsionspotential von **4a'** auf der Seite kleiner Torsionswinkel steiler ist als das symmetrische Torsionspotential des planaren **4a**. Die bathochrome Verschiebung von **4a** zu **4a'** ist die zu erwartende Konsequenz unter-

schiedlich starker σ -induktiver Effekte der BF_2 - bzw. BPh_2 -Gruppe auf das Chromophoren- π -Gerüst.

Die Raumtemperatur-Fluoreszenzquantenausbeuten von 0.59 und 0.53 für **4a** und **4a'** (mit einem Fehler von weniger als 10 %) bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{00}^F = 773$ bzw. 831 nm sind deutlich besser als die aller uns bekannten Fluorophore dieses Spektralbereiches.

Anders als bei den Naphthalindiimiden^[14] und den Rylenidiimiden^[15] ändert sich bei unseren Verbindungen die Molekülgeometrie bei der ersten Elektronenanregung kaum, d. h., die Potentialhyperflächen von S_0 und S_1 sind einander sehr ähnlich, sodass die Intensitäten der Schwingungsübergänge stark zugunsten des 00-Übergangs verschoben sind. Zusammen mit der spektralen Lage der 00-Bande oberhalb von 800 nm bedeutet dies, dass **4a'** dem Ideal eines selektiven NIR-Absorbers (intensive Absorption im nahen Infrarotbereich bei sehr geringer Absorption im sichtbaren Spektralbereich zwischen 380 und 700 nm) sehr nahekommt, wie Abbildung 3 anhand des Absorptionsspektrums von **4a'** in Methylcyclohexan zeigt. Selektive NIR-Absorber sind z. B. von speziellem Interesse für das NIR-Laserschweißen transparenter Polymere.^[16]

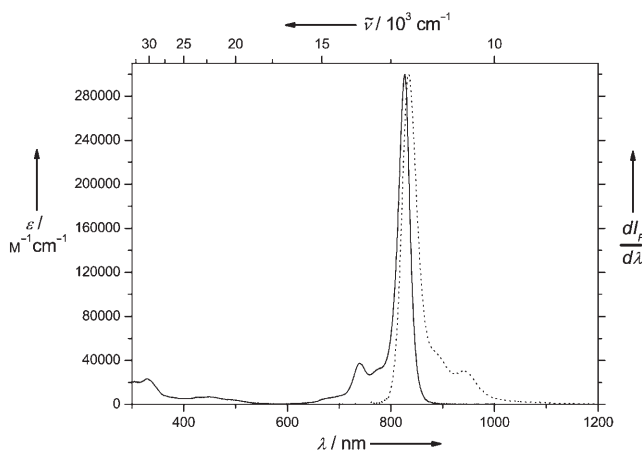


Abbildung 3. Absorption (—) und Fluoreszenz (.....) von **4a'** in Methylcyclohexan bei Raumtemperatur.

Wir konnten zeigen, dass die Kondensation ausreichend löslicher Diaryldiketopyrrolopyrrole mit 2-Heteroarylacetonitrilen einen Zugang zu NIR-Farbstoffen **3** mit intensiver NIR-Absorption eröffnet. Durch Versteifen des Chromophors werden NIR-Fluorophore **4** mit besonderen Eigenschaften erhältlich. Geeignet funktionalisierte Derivate dieser Verbindungen sollen in Zukunft Anwendung als NIR-Marker finden. Erste Schritte in diese Richtung wurden durch die Synthese von Verbindungen mit endständiger Doppelbindung gemacht.

Experimentelles

Die Fluoreszenzquantenausbeute wurde für verdünnte Lösungen ($c < 2 \times 10^{-6} \text{ M}$) mit einer Eigenbau-Apparatur^[7] bestimmt. Als Lichtquelle wurde ein HeNe-Laser oder ein 804-nm-Diodenlaser, als

Detektor eine Germaniumdiode (NORTHCOAST) verwendet. Als Referenzfarbstoff ($\Phi_F = 0.60$ in CH_2Cl_2) diente CZ 144 (= DY-665-X, Dyomics).^[17]

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der NIR-Farbstoffe **3**: Unter Stickstoff werden 1 mmol DPP **1** und 2.5 mmol Heteroarylacetonitril **2** in 20 mL trockenem Toluol zum Sieden erhitzt und mit 8 mmol POCl_3 versetzt. Die Reaktion wird mit UV/Vis/NIR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie verfolgt. Sobald das DPP aufgebraucht ist und/oder verstärkt kurzzeitig absorbierende Nebenprodukte entstehen, wird die Reaktion abgebrochen. Toluol und überschüssiges POCl_3 werden abdestilliert, das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit NaCO_3 -Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet. Der Rückstand nach Entfernen des Lösungsmittels wird mit Aceton im Ultraschallbad digeriert, abfiltriert, mit Aceton gewaschen und säulenchromatographisch gereinigt.

3a: Chromatographie (Kieselgel/ CHCl_3) liefert **3a** in 33 % Ausbeute als grünes, kristallines Pulver. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.78$ (br., 2H; N-H), 7.96 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H; H-4'), 7.77 (m, 8H; AA', H-7', H-8'), 7.65 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2H; H-3'), 7.63 (s, 2H; H-5'), 7.14 (m, 4H; XX'), 4.10 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H; OCH_2), 1.86 (m, 4H; OCH_2CH_2), 1.6–1.3 (m, 38H; Alkyl, *tert*-Butyl), 0.92 ppm (t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H; CH_3). MALDI-MS: m/z ber.: 957.6 $[M+H]^+$; 979.6 $[M+Na]^+$; 995.5 $[M+K]^+$, gef.: 956.8; 978.8; 995.7; UV/Vis/NIR (CHCl_3): $\tilde{\nu}_{00} = 13700 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{00} = 731 \text{ nm}$); $\epsilon_{00} = 118000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $f = 0.71$; Elementaranalyse: ber. [%] für $\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_2$ [$M = 957.30 \text{ g mol}^{-1}$]: C 80.30, H 7.58, N 8.78; gef.: C 80.36, H 7.67, N 8.37.

4a: Unter Stickstoff werden 500 mg **3a** (0.52 mmol) in 15 mL 1,2-Dichlorbenzol zum Sieden erhitzt und mit 0.98 mL (1.77 g, 7.38 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2$ versetzt. Nach 10 min werden 0.22 mL (169 mg, 1.31 mmol) Hünig-Basis zugegeben, und nach weiteren 10 min wird die Reaktion abgebrochen. Das Lösungsmittel und überschüssiges $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ werden im Vakuum entfernt; das verbleibende Rohprodukt wird mit Methanol im Ultraschallbad digeriert und abfiltriert. Säulenchromatographie (Kieselgel/ CH_2Cl_2) liefert **4a** als grünes, kristallines Pulver in 76 % Ausbeute (420 mg, 0.40 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 8.42$ (m, 2H; H-8'), 8.14 (d, $^3J = 9.3$ Hz, 2H; H-4'), 7.74 (dd, $^3J = 9.5$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 2H; H-7'), 7.72 (m, 4H; AA'), 7.66 (m, 4H; H-3', H-5'), 7.06 (m, 4H; XX'), 4.08 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H; OCH_2), 1.85 (m, 4H; OCH_2CH_2), 1.53 (m, 4H; $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.45–1.2 (br., 16H; alkyl), 1.36 (s, 18H; *tert*-Butyl), 0.91 ppm (m, 6H; $-\text{CH}_3$). MALDI-MS: m/z ber.: 1053.6 $[M+H]^+$; 1075.6 $[M+Na]^+$, gef.: 1053.1; 1076.1; UV/Vis/NIR (CHCl_3): $\tilde{\nu}_{00}^A = 13260 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{00}^A = 754 \text{ nm}$); $\epsilon_{00} = 205000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $f = 0.83$; $\tilde{\nu}_{00}^F = 12940 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{00}^F = 773 \text{ nm}$); $\Phi_F = 0.59$; Elementaranalyse: ber. [%] für $\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_6\text{O}_2$ [$M = 1052.90 \text{ g mol}^{-1}$]: C 73.01, H 6.70, N 7.98; gef.: C 72.51, H 6.95, N 7.83.

4a': Unter Stickstoff werden 250 mg **3a** (0.26 mmol) in 15 mL Xylol zum Sieden erhitzt und mit 321 mg (1.6 mmol) Chlordiphenylboran versetzt. Nach 10 min wird die Reaktion abgebrochen und das Xylol entfernt. Säulenchromatographie (Kieselgel/ CH_2Cl_2) liefert **4a'** als gelben Feststoff in 56 % Ausbeute (189 mg, 0.147 mmol). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 8.18$ (d, $^3J = 9.5$ Hz, 2H; H-8'), 7.83 (d, $^3J = 9.3$ Hz, 2H; H-4'), 7.58 (d, $^3J = 9.3$ Hz, 2H; H-3'), 7.34 (m, 10H; H-5', *m*-Phenyl), 7.15 (dd, $^3J = 9.5$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 2H; H-7'), 7.1 (m, 12H; *o*-, *p*-Phenyl), 6.52 (d, 4H; AA'), 6.06 (m, 4H; XX'), 4.02 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4H; OCH_2), 1.86 (m, 4H; OCH_2CH_2), 1.53 (m, 4H; $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1.48–1.25 (br., 16H; Alkyl), 1.16 (s, 18H; *tert*-Butyl), 0.93 ppm (m, 6H; CH_3). MALDI-MS: m/z ber.: 1285.7 $[M+H]^+$, gef.: 1285.5; UV/Vis/NIR (CHCl_3): $\tilde{\nu}_{00}^F = 12210 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{00}^F = 821 \text{ nm}$); $\epsilon_{00} = 256000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $f = 0.76$; $\tilde{\nu}_{00}^F = 12030 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{00}^F = 831 \text{ nm}$); $\Phi_F = 0.53$; Elementaranalyse: ber. [%] für $\text{C}_{88}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2$ [$M = 1285.32 \text{ g mol}^{-1}$]: C 82.23, H 7.06, N 6.54; gef.: C 81.59, H 7.11, N 6.49.

Eingegangen am 23. November 2006,
veränderte Fassung am 11. Januar 2007
Online veröffentlicht am 5. April 2007

Stichwörter: Chromophore · Farbstoffe/Pigmente · Fluoreszenz · Polymerschweißen · UV/Vis/NIR-Spektroskopie

- [1] G. Scheibe, E. Daltrozzo, O. Wörz, J. Heiß, *Z. Phys. Chem. N. F.* **1969**, 64, 97–114.
- [2] a) E. Daltrozzo, W. Sulger, 9th International Colour Symposium, Engelberg **1985**, Abstracts S. 26; b) E. Daltrozzo, Dissertation, TU München, **1965**; c) W. Sulger, Dissertation, Universität Konstanz, **1981**.
- [3] J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1197–1226.
- [4] „Methine Dyes for Optical Recording Materials“: E. Daltrozzo, W. Sulger, EP 0217245 B1, Int.Cl. C09B 23/10, 611 B7/24, Pat.-blatt, **1992**, 87/15, 1–88.
- [5] „New Fluorescence Dyes and their Use as Fluorescence Marker“: E. Daltrozzo, A. Reiß, US Pat 6,552,199B1, **2003**, 1–40; EP 1 054039A1.
- [6] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 440–447.
- [7] C. Vielsack, Dissertation, Universität Konstanz, **1999**, Hartung-Gorre Verlag, Konstanz, ISSN 0930-8105, ISBN 3-89649-400-7.
- [8] a) T. Schlatterer, E. Daltrozzo, J. Bühler, F. Menges, M. Winkler, 37th IUPAC Congress/27th GDCh General Meeting, Poster ORG 2-060, Berlin, **1999**, S. 979; b) T. Schlatterer, Dissertation, Universität Konstanz, **2001**, Hartung-Gorre Verlag, Konstanz, ISBN 3-89649-658-1.
- [9] A. Iqbal, M. Jost, R. Kirchmayr, J. Pfenninger, A. Rochat, O. Wallquist, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, 97, 615–643.
- [10] F. Closs, R. Gompper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 564–567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 552–554.
- [11] Die Ausgangsverbindungen **1a–1d** wurden durch Kochen der *para*-substituierten Benzonitrile mit Bernsteinsäurediethylester in Natrium-2-methylbutan-2-olat/2-Methylbutan-2-ol, wie in Lit. [9] beschrieben, in 30–40% Ausbeute erhalten. **1e** konnte nach dieser Methode nur in 7% Ausbeute hergestellt werden.
- [12] Drs. H. J. Metz, K. Rode, J. Weber, H. Wiezer, Clariant AG, danken wir für Proben von 3,4-Dimethoxyphenyl-, 3,5-Dichlorphenyl-, 4-Fluorphenyl-, 3,4,5-Trimethoxyphenyl- und 4-Butoxyphenyl-DPP.
- [13] Die kleinere Halbwertsbreite überkompensiert das geringere Übergangsmoment, sodass $\epsilon_{00}(\mathbf{4a'})$ größer als $\epsilon_{00}(\mathbf{4a})$ ist.
- [14] F. Würthner, S. Ahmed, C. Thalacker, T. Debaerdemaeker, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4742–4750.
- [15] a) N. G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1429–1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1401–1404; b) H. Langhals, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309–1343.
- [16] a) F. G. Bachmann, U. A. Russek, *SPIE* **2002**, 4637, 505–518; b) K. Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 449–486.
- [17] P. Czerney, G. Graness, E. Birckner, F. Vollmer, W. Rettig, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, 89, 31–36.