

complexes, reported by Rieke et al.^[22] on one hand and Kochi et al.^[23] on the other. But it doesn't seem that the mechanistic considerations developed by Kochi could apply here: in our experimental conditions, we have never seen the strong development of coloration characteristic of the formation of an organometallic compound by oxidative addition^[10,24] either for nickel or for any of the metals studied in this report.

Received: December 1, 1989 [FC 185]

- [1] a) M. Moskovits, G. A. Ozin (Ed.): *Cryochemistry*, Wiley, New York, (1976); b) J. R. Blackborow, D. Young: *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin (1979); c) K. J. Klabunde, P. L. Timms, P. S. Skell, S. D. Ittel: *Inorganic Synthesis*, Vol. 19, Wiley, New York (1979), chapter 2; d) K. J. Klabunde: *Chemistry of Free Atoms and Particles*, Academic Press, New York (1980); e) P. L. Timms, *Proc. R. Soc. London A* 396 (1984) 1.
- [2] S. Togashi, J. G. Fulcher, B. R. Cho, M.

- Hasegawa, J. A. Gladysz, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3044.
- [3] Cf. [1b], p. 127 and references therein.
- [4] Cf. [1b], p. 150 and references therein.
- [5] a) P. S. Skell, M. S. Cholod, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6035; b) R. E. Mackenzie, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974) 650.
- [6] F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden, D. J. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 866.
- [7] J. C. Négrel, *Dossier Technique ANVAR*, DAR/432.ET.01253.50574.
- [8] M. Knorr, U. Schubert, *Transition Met. Chem.* 11 (1986) 268; see also ref. [21].
- [9] G. R. Dobson, P. M. Hodges, M. A. Healy, M. Poliakov, J. J. Turner, S. Firth, K. J. Asali, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4218.
- [10] Cf. [1d], p. 89.
- [11] P. L. Timms, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 273.
- [12] K. J. Klabunde, *J. Fluorine Chem.* 7 (1976) 95.
- [13] a) Y. Imizu, K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3602; b) K. J. Klabunde, A. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6529.
- [14] Cf. [1b], p. 49, 59 and references therein.
- [15] a) K. J. Klabunde, H. F. Efner, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 789; b) L. J. Radonovitch, E. C. Zuerner, H. F. Efner, K. J. Klabunde, *ibid.* 15 (1976) 2976.
- [16] R. L. Rich, R. W. Suter, *J. Chem. Educ.* 65 (1968) 702.

- [17] P. D. Morand, C. G. Francis, *Organometallics* 4 (1985) 1653.
- [18] A. J. Buck, B. Mile, J. A. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3381.
- [19] Cf. [1d], p. 138.
- [20] a) P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1968) 1525; b) P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 830.
- [21] a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 263; b) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 91.
- [22] a) H. Matsumoto, S. Inaba, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 840; b) G. W. Ebert, R. D. Rieke, *ibid.* 49 (1984) 5280; c) C. S. Chao, C. H. Cheng, C. T. Chang, *ibid.* 48 (1983) 4904.
- [23] T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7547.
- [24] For copper atoms, we have found a possibility to increase the efficiency of the metal atom stabilization, by attachment of an appropriate substituent to PBT, and the use of THF as co-solvent^[25]. In these conditions, we observed the development of a strong red coloration due to the oxidative addition, when the reaction mixture warms up.
- [25] J. C. Négrel, R. W. Zoellner, M. Chanon, F. Chanon: *Paramagnetic Organometallic Species in Activation, Selectivity, Catalysis*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1989), p. 109.

Chimia 44 (1990) 62-67

© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Löschbare optische Fluoreszenz- Datenspeicher**

Heinz Langhals* und Thomas Potrawa

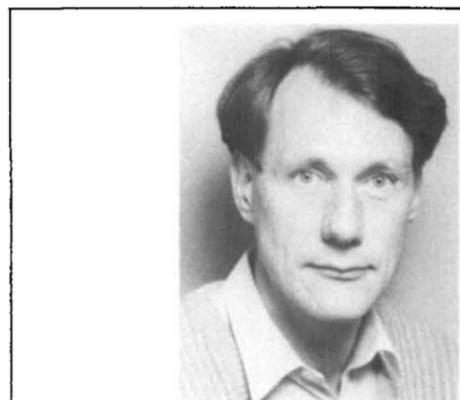
In the past, dye chemistry has chiefly been oriented towards traditional areas such as the development of textile dyes. However modern applications, for example reproduction and information technologies, call for new developments in this line. The storage of information might become a domain of dye chemistry.

1. Einleitung

Die bereits weit verbreitete und immer noch schnell expandierende Datenverarbeitung hat einen grossen Bedarf an Massenspeichern. Mit den für Computer bisher überwiegend verwendeten magnetischen

Speichermaterialien können nur schwierig noch wesentlich höhere Speicherdichten erreicht werden. Ausserdem sind diese Materialien in bezug auf die Langzeitstabilität problematisch, was sich besonders bei grossen Datenmengen bemerkbar macht. Und schliesslich stört auch ihre Anfälligkeit gegen magnetische Felder.

Optische Datenspeicher sollten aber sehr hohe Speicherdichten und Langzeitstabilitäten zulassen und darüber hinaus unempfindlich gegen Magnetfelder sein. Wichtig wären Systeme, die beschrieben und auch wieder – selbst wenn nur wenige Male – gelöscht werden können. Benötigt werden für hohe Lesegeschwindigkeit ge-



Heinz Langhals: Geboren 1948 in Altena/Westf. 1967–1971 Studium der Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster; 1971 Diplom in Organischer Chemie. 1971–1974 Dissertation am Institut für Organische Chemie und Biochemie der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg im Breisgau; 1974 Promotion. 1975 Postdoktorand an der Ecole Normale Supérieure in Paris. 1976–1977 Postdoktorand an der Universität Zürich. 1977–1984 Forschungstätigkeit an der Universität Freiburg i. Br.: dort 1981 Habilitation für das Fach Organische Chemie. Am 1. Oktober 1984 Berufung auf eine C3-Professur an der Ludwig-Maximilians-Universität München. – Forschungsinteressen: Farbstoff-Chemie, insbesondere die Chemie der Fluoreszenzfarbstoffe, Reaktionsmechanismen, Solvenseffekte, Synthesen und Synthesemethoden; Anwendungen von Farbstoffen, z. B. bei der Gewinnung von Solarenergie, als Tracer in der Biochemie und Medizin und in der Elektronik.

eignete Speicher; die Geschwindigkeit des Schreib- oder Löschvorgangs darf vergleichsweise niedriger sein.

2. Optische Speicher

Die zuvor genannten Anforderungen werden zum Teil von den bereits entwickelten optischen Datenspeichern^[1a] erfüllt, von denen das bekannteste System die CD-Laserdisk für Audiosignale ist. In letzte-

* Korrespondenz: Prof. Dr. H. Langhals
Institut für Organische Chemie
Universität München
Karlsruhe 23, D-8000 München 2
(Bundesrepublik Deutschland)

** Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

complexes, reported by Rieke et al.^[22] on one hand and Kochi et al.^[23] on the other. But it doesn't seem that the mechanistic considerations developed by Kochi could apply here: in our experimental conditions, we have never seen the strong development of coloration characteristic of the formation of an organometallic compound by oxidative addition^[10,24] either for nickel or for any of the metals studied in this report.

Received: December 1, 1989 [FC 185]

- [1] a) M. Moskovits, G. A. Ozin (Ed.): *Cryochemistry*, Wiley, New York, (1976); b) J. R. Blackborow, D. Young: *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin (1979); c) K. J. Klabunde, P. L. Timms, P. S. Skell, S. D. Ittel: *Inorganic Synthesis*, Vol. 19, Wiley, New York (1979), chapter 2; d) K. J. Klabunde: *Chemistry of Free Atoms and Particles*, Academic Press, New York (1980); e) P. L. Timms, *Proc. R. Soc. London A* 396 (1984) 1.
- [2] S. Togashi, J. G. Fulcher, B. R. Cho, M.

- Hasegawa, J. A. Gladysz, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3044.
- [3] Cf. [1b], p. 127 and references therein.
- [4] Cf. [1b], p. 150 and references therein.
- [5] a) P. S. Skell, M. S. Cholod, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6035; b) R. E. Mackenzie, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974) 650.
- [6] F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden, D. J. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 866.
- [7] J. C. Négrel, *Dossier Technique ANVAR*, DAR/432.ET.01253.50574.
- [8] M. Knorr, U. Schubert, *Transition Met. Chem.* 11 (1986) 268; see also ref. [21].
- [9] G. R. Dobson, P. M. Hodges, M. A. Healy, M. Poliakov, J. J. Turner, S. Firth, K. J. Asali, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4218.
- [10] Cf. [1d], p. 89.
- [11] P. L. Timms, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 273.
- [12] K. J. Klabunde, *J. Fluorine Chem.* 7 (1976) 95.
- [13] a) Y. Imizu, K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3602; b) K. J. Klabunde, A. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6529.
- [14] Cf. [1b], p. 49, 59 and references therein.
- [15] a) K. J. Klabunde, H. F. Efner, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 789; b) L. J. Radonovitch, E. C. Zuerner, H. F. Efner, K. J. Klabunde, *ibid.* 15 (1976) 2976.
- [16] R. L. Rich, R. W. Suter, *J. Chem. Educ.* 65 (1968) 702.

- [17] P. D. Morand, C. G. Francis, *Organometallics* 4 (1985) 1653.
- [18] A. J. Buck, B. Mile, J. A. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3381.
- [19] Cf. [1d], p. 138.
- [20] a) P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1968) 1525; b) P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 830.
- [21] a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 263; b) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 91.
- [22] a) H. Matsumoto, S. Inaba, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 840; b) G. W. Ebert, R. D. Rieke, *ibid.* 49 (1984) 5280; c) C. S. Chao, C. H. Cheng, C. T. Chang, *ibid.* 48 (1983) 4904.
- [23] T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7547.
- [24] For copper atoms, we have found a possibility to increase the efficiency of the metal atom stabilization, by attachment of an appropriate substituent to PBT, and the use of THF as co-solvent^[25]. In these conditions, we observed the development of a strong red coloration due to the oxidative addition, when the reaction mixture warms up.
- [25] J. C. Négrel, R. W. Zoellner, M. Chanon, F. Chanon: *Paramagnetic Organometallic Species in Activation, Selectivity, Catalysis*, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1989), p. 109.

Chimia 44 (1990) 62-67

© Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Löschbare optische Fluoreszenz-Datenspeicher**

Heinz Langhals* und Thomas Potrawa

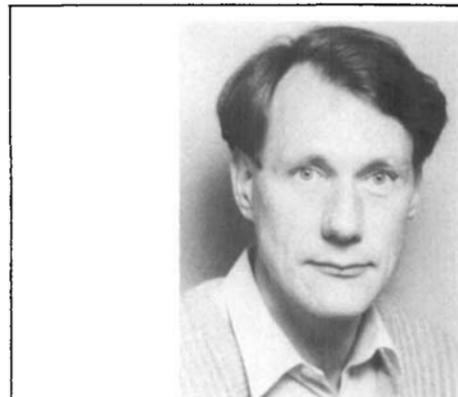
In the past, dye chemistry has chiefly been oriented towards traditional areas such as the development of textile dyes. However modern applications, for example reproduction and information technologies, call for new developments in this line. The storage of information might become a domain of dye chemistry.

1. Einleitung

Die bereits weit verbreitete und immer noch schnell expandierende Datenverarbeitung hat einen grossen Bedarf an Massenspeichern. Mit den für Computer bisher überwiegend verwendeten magnetischen

Speichermaterialien können nur schwierig noch wesentlich höhere Speicherdichten erreicht werden. Ausserdem sind diese Materialien in bezug auf die Langzeitstabilität problematisch, was sich besonders bei grossen Datenmengen bemerkbar macht. Und schliesslich stört auch ihre Anfälligkeit gegen magnetische Felder.

Optische Datenspeicher sollten aber sehr hohe Speicherdichten und Langzeitstabilitäten zulassen und darüber hinaus unempfindlich gegen Magnetfelder sein. Wichtig wären Systeme, die beschrieben und auch wieder – selbst wenn nur wenige Male – gelöscht werden können. Benötigt werden für hohe Lesegeschwindigkeit ge-



Heinz Langhals: Geboren 1948 in Altena/Westf. 1967–1971 Studium der Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster; 1971 Diplom in Organischer Chemie. 1971–1974 Dissertation am Institut für Organische Chemie und Biochemie der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg im Breisgau; 1974 Promotion. 1975 Postdoktorand an der Ecole Normale Supérieure in Paris. 1976–1977 Postdoktorand an der Universität Zürich. 1977–1984 Forschungstätigkeit an der Universität Freiburg i. Br.: dort 1981 Habilitation für das Fach Organische Chemie. Am 1. Oktober 1984 Berufung auf eine C3-Professur an der Ludwig-Maximilians-Universität München. – Forschungsinteressen: Farbstoff-Chemie, insbesondere die Chemie der Fluoreszenzfarbstoffe, Reaktionsmechanismen, Solvenseffekte, Synthesen und Synthesemethoden; Anwendungen von Farbstoffen, z. B. bei der Gewinnung von Solarenergie, als Tracer in der Biochemie und Medizin und in der Elektronik.

eignete Speicher; die Geschwindigkeit des Schreib- oder Löschvorgangs darf vergleichsweise niedriger sein.

2. Optische Speicher

Die zuvor genannten Anforderungen werden zum Teil von den bereits entwickelten optischen Datenspeichern^[1a] erfüllt, von denen das bekannteste System die CD-Laserdisk für Audiosignale ist. In letzte-

* Korrespondenz: Prof. Dr. H. Langhals
Institut für Organische Chemie
Universität München
Karlsruhe 23, D-8000 München 2
(Bundesrepublik Deutschland)

** Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

rem Fall kamen aber bisher nur fertig bespielte Platten auf den Markt, so dass eine Aufzeichnung nicht möglich war. Um diesen Mangel zu beheben, wurden jüngst für den Handel beispielbare CD-Platten entwickelt^[1b], bei denen die Information – hier das Audiosignal – einmal eingeschrieben und dann viele Male ausgelesen werden kann. Speicher dieser Art sind bei Computern schon länger in Gebrauch.

Die genannten optischen Speicher haben aber noch den Nachteil, dass die einmal eingeschriebene Information nicht mehr gelöscht werden kann. Deshalb wird vielfach versucht, löschbare optische Speicher zu entwickeln. Dabei ist man mit magneto-optischen Verfahren schon so weit, dass sie praktisch angewendet werden können. Solchen Systemen sowie auch denen, die auf Phasenumwandlungen in Legierungen basieren, mangelt es jedoch an Langzeitstabilität. Weiterhin werden dafür aufwendige Lese- und Schreibgeräte benötigt. Die als Alternative naheliegende Verwendung photochromer Speichermaterialien hat den Nachteil, dass bei jedem Lesevorgang ein partielles Löschen erfolgt. Dies schränkt die Zahl der möglichen Lesevorgänge stark ein.

3. Optische Fluoreszenz-Datenspeicher

Ein für die Praxis gut einsetzbares optisches Speichersystem sollte die folgenden acht Bedingungen erfüllen:

- **Hohe Speicherdichte**
Begrenzung nur durch die verwendete Lichtwellenlänge
- **Grosse Langzeitstabilität**
Ein definierter, stabiler chemischer Stoff soll bei der Informationsspeicherung in einen anderen stabilen Stoff umgewandelt werden
- **Grosse Zahl von Lesezyklen**
Kein partielles Löschen durch den Lesevorgang
- **Löschbarkeit**
Gezielte Umwandlung in den Ausgangszustand
- **Hohe Lesegeschwindigkeit**
100 MHz ... 1 GHz (1 ... 10 ns)
- **Mittlere bis hohe Schreib- und Löschgeschwindigkeit**
- **Einfache Optik – geringe Störanfälligkeit**
Speicherpunkt nach Möglichkeit als Lichtquelle (Fluoreszenz)
- **Gut zugängliche Speichermaterialien**
Keine Verwendung seltener oder schwierig zu entsorgender Substanzen

Bei optischen Speichern sollte durch den Schreibvorgang ein definierter, stabiler

chemischer Stoff eindeutig in einen zweiten stabilen Stoff umgewandelt werden, der sich in seinen optischen Eigenschaften vom ersten unterscheidet. Zunächst bietet sich an, diese Umwandlung auf molekularer Basis erfolgen zu lassen, da so ein räumliches Auflösungsvermögen und damit eine Packung der Information bis in den molekularen Bereich hinein möglich sein sollte. Ein so hohes Auflösungsvermögen kann aber bei optischen Speichern nicht genutzt werden, weil die Speicherdichte durch die Wellenlänge des verwendeten Lichts begrenzt wird. Ausserdem hat eine chemische Umwandlung den prinzipiellen Nachteil, dass hierbei die Bildung von Nebenprodukten, wenn auch nur in kleinem Anteil, kaum zu vermeiden ist. Bei einem Speicher mit vielen Schreib- und Löszyklen würde so allmählich das Speichermedium verbraucht werden. Die Nebenprodukte könnten darüber hinaus sogar den Speichervorgang stören.

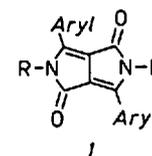
Daher erscheint es günstiger, wenn die molekulare Konstitution des Informationsträgers durch die Speicherprozesse nicht verändert würde. Ein solches System lässt sich mit Farbstoffen verwirklichen, bei denen Allotropie auftritt und die Information durch die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter gespeichert wird. Der eine Zustand der Informationsspeicherung (logisch 0) ist dann die thermodynamisch stabile Modifikation des Farbstoffs und der zweite (logisch 1) eine metastabile. Damit die Information über lange Zeit stabil bestehen bleibt, muss für die Umwandlung in die stabile Modifikation eine erhebliche Barriere vorliegen (vgl. die Aufbewahrungsstabilität der metastabilen Kohlenstoff-Modifikation Diamant). Eine weitere Bedingung für den verwendeten Farbstoff ist eine grosse Tendenz, ein geordnetes Kristallgitter zu bilden, das ja der eigentliche Träger der Information ist.

Für optische Speicher würden bereits Farbstoffe ausreichen, die zwei verschiedenfarbige Modifikationen besitzen. Voraussetzung ist aber dann, dass in allen Teilen des Lichtwegs beim Lesevorgang eine optische Qualität vorliegen muss. Dies ist nur schwer bei Kristallen zu verwirklichen, die sich umwandeln. Auch lassen sich die Effekte von Streulicht nur schwierig kontrollieren. Abhilfe kann hier die Ausnutzung der Fluoreszenz von Farbstoffen bringen: Der durch eine optische Anregung zur Fluoreszenz stimulierte Speicherpunkt wird nun selbst zur Lichtquelle, die ohne Probleme optisch auf den Empfänger abgebildet werden kann. Auch ist in diesem Falle eine optische Qualität des Lichtwegs nicht so strikt erforderlich wie bei einem rein geometrischen Lichtweg von der abtastenden Lichtquelle bis zum Empfänger. Ein weiterer Vorteil bei der Ausnutzung der Fluoreszenz ist der Stokes-Shift der Lichtemission: Das abgestrahlte Fluoreszenzlicht hat eine grössere Wellenlänge als das Anregungslicht. Das Anregungslicht kann somit durch ein Lichtfilter vom Detektor ferngehalten werden. Streu-

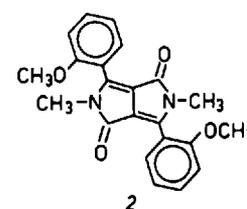
licht lässt sich auf diese Weise ausblenden, und das optische System wird dadurch noch wesentlich einfacher und robuster. Ein Schlüssel zu einem solchen Speichersystem ist ein geeigneter Fluoreszenzfarbstoff, bei dem eine gezielte Umwandlung möglich ist.

4. Mittel zum Zweck: Diketopyrrolopyrrole

Nach dem in Abschnitt 3 geschilderten Konzept werden für die Entwicklung von Fluoreszenz-Datenspeichern Farbstoffe benötigt, die verschiedene kristalline Modifikationen bilden und bei denen sich die Fluoreszenzspektren dieser Modifikationen unterscheiden. Die Bildung kristalliner Modifikationen ist bei Farbstoffen zu erwarten, deren Moleküle eine gewisse Flexibilität aufweisen, so dass sich ihre Konformationen an verschiedene Kristallgitter anpassen können. Dies trifft auf die Farbstoffklasse der Diketopyrrolopyrrole zu^[2].



Die Diketopyrrolopyrrole **1** wurden in anderem Zusammenhang von *Farnum, Metha et al.*^[3] entdeckt. Bald danach wurde ihre besondere Eignung als rote Pigmentfarbstoffe erkannt^[4]. Wir haben gefunden^[2], dass sie bei geeigneter Substitution als lichtechte Fluoreszenzfarbstoffe auch in homogener Lösung eingesetzt werden können und sich durch grosse Stokes-Shifts und hohe Fluoreszenzquantenausbeuten auszeichnen, so dass sie für Farbstoff-Laser und Fluoreszenz-Solkollektoren^[5] von Interesse sind. Die Fluoreszenz solcher Farbstoffe ist aber nicht auf die homogene Lösung beschränkt – einige Derivate weisen auch eine ausgesprochen starke Feststoff-Fluoreszenz auf^[6].



Von diesen hat das Diketopyrrolopyrrol **2** die ungewöhnliche Eigenschaft, in zwei Modifikationen zu kristallisieren, deren Fluoreszenz sehr verschieden ist^[7]. Aus homogener Lösung kristallisiert der Farbstoff in der thermodynamisch metastabilen Modifikation **2b** aus, die orangefarben ist und nur schwach fluoresziert. Wird diese

Substanz auf 195°C erhitzt, so wandelt sie sich in die thermodynamisch stabile, gelbe Modifikation **2a** um, die eine intensive Feststofffluoreszenz zeigt. Da bei der Umwandlung die Konstitution der Moleküle nicht verändert wird, muss das Fluoreszenzverhalten vom jeweiligen Kristallgitter des Farbstoffs bestimmt sein.

Informationen über die für die Fluoreszenz wesentlichen Wechselwirkungen der Chromophore entstammen Röntgen-Strukturanalysen an beiden Modifikationen^[7]. Ein Ausschnitt der Kristallgitter mit Blickrichtung senkrecht auf die Ebene der Chromophore ist in Fig. 1 dargestellt. Für die schwach fluoreszierende, orangefarbene Modifikation **2b** sieht man dort die Chromophore direkt übereinander angeordnet. Bei einem Ebenenabstand von nur 3.81 Å kommt es zu einer intensiven Wechselwirkung der Chromophore, welche zum einen die bathochrome Verschiebung der Absorption verursacht (orangefarben) und zum anderen eine starke Ankopplung der Elektronenanregung an Gitterschwingungen. Durch diese Kopplung fließt die Anregungsenergie in Gitterschwingungen ab, und eine Feststofffluoreszenz wird weitgehend gedämpft. Bei der Modifikation **2a** hingegen sind die Chromophore beträchtlich gegeneinander verschoben, so dass eine Chromophor-Chromophor-Wechselwirkung erst wieder mit der übernächsten Schicht erfolgen kann. Diese ist aber bereits 6.18 Å entfernt – die Wechselwirkungen werden daher vernachlässigbar klein. Die also fast isolierten Chromophore verhalten sich im Kristall nun wie in verdünnter Lösung: Sie absorbieren kurzwellig (gelb) und fluoreszieren stark.

Die Kristallgitter beider Modifikationen sind sehr beständig. Die Farben der Substanzen und die Reflexe von Röntgen-Pulveraufnahmen^[8] verändern sich auch durch intensives Zerreiben im Mörser nicht. Damit ist sichergestellt, dass eine mechanische Beanspruchung der Substanzen keinerlei Umwandlung bewirkt. Auch gegen Lichtstrahlung sind beide Modifikationen sehr beständig – sie bleiben selbst bei monatelangem Bestrahlen mit direktem Sonnenlicht stabil. Die Grundbedingungen für einen optischen Fluoreszenz-Datenspeicher (vgl. Abschnitt 3) werden damit vom Farbstoff **2** erfüllt.

5. Realisierung eines optischen Fluoreszenz-Datenspeichers

Für optische Fluoreszenz-Speicher kommen grundsätzlich drei Fälle in Frage:

- (1) Umwandlung einer nicht fluoreszierenden Substanz in eine fluoreszierende;
- (2) Umwandlung einer fluoreszierenden Substanz in eine nicht fluoreszierende;
- (3) Umwandlung einer fluoreszierenden Substanz in eine andere, die in einem anderen Spektralbereich fluoresziert.

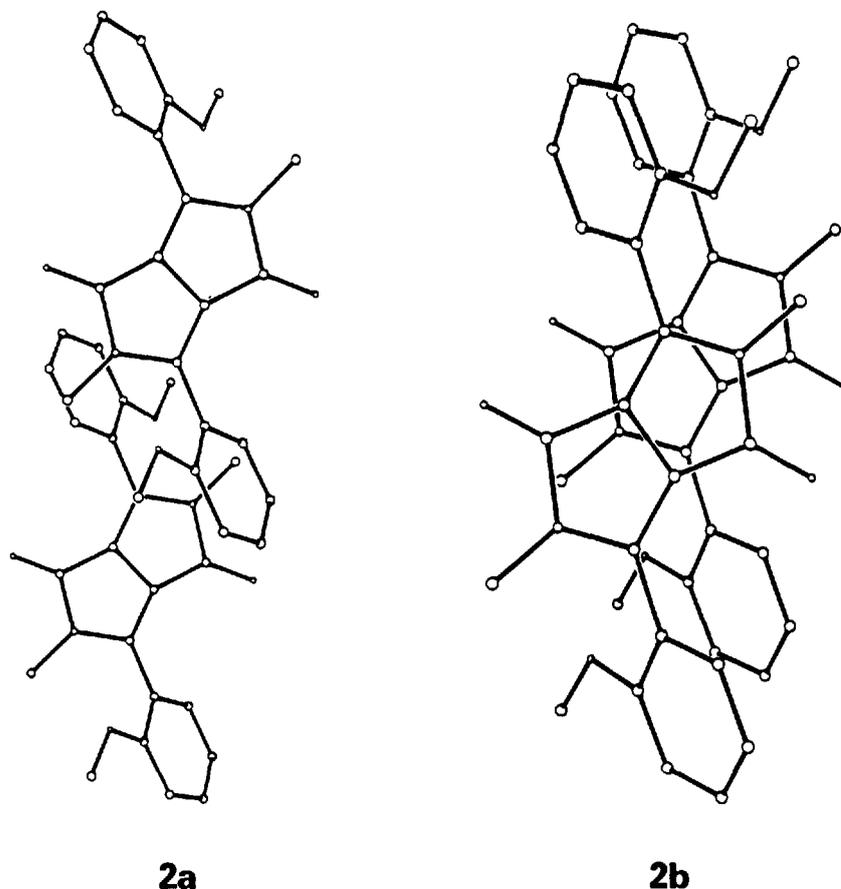


Fig. 1. Anordnung der Chromophore von **2a** und **2b** im Kristallgitter.

Will man die zu speichernde Information durch Einstrahlen von Licht in den Farbstoff einschreiben und läuft die Umwandlung thermisch ab, dann ist der erste Fall weitaus der günstigste. Da der Farbstoff nicht fluoresziert, wird das einstrahlende Licht gänzlich in Wärme umgewandelt, und die Informationsspeicherung kann leicht erfolgen. Im zweiten Fall steht nur die geringe Energiemenge durch den Stokes-Verlust zur Verfügung; der Hauptanteil eingestrahelter Energie wird wieder als Fluoreszenzlicht abgestrahlt. Diese Unterschiede entfallen natürlich, wenn das Licht ausschliesslich von der Matrix absorbiert wird, die den Farbstoff umgibt.

Für das Auslesen der Information sind die Fälle (1) und (2) gleichwertig. Weniger günstig ist dagegen der dritte Fall, da dann notwendigerweise einer der beiden Spektralbereiche des Fluoreszenzlichts ausgefiltert werden muss.

Beim Farbstoff **2** liegt praktisch der günstigste erste Fall vor, da die nur schwach fluoreszierende orangefarbene Modifikation thermisch in die stark fluoreszierende gelbe Modifikation umgewandelt werden kann. Die Umwandlung ist mit -1.5 kcal/mol in einem ebenfalls günstigen Energiebereich, denn eine zu stark exotherme Umwandlung könnte beim Einschreiben der Information die umgebende Matrix schädigen. Der Energiebetrag sollte aber noch ausreichen, um eine Umwandlung, die in einem Kristallit eingesetzt hat, selbsttätig weiter fortschreiten zu lassen. In jedem

Falle wird die Umwandlung durch die exotherme Reaktion gefördert.

Beim Schreibvorgang möchte man eine hohe Schreibgeschwindigkeit erreichen können – eine Wärmeverteilung in einem Festkörper vollzieht sich jedoch verhältnismässig langsam. Dies bedeutet aber kein Problem für den optischen Speicher, da es genügt, wenn die Energie mit einem nur sehr kurzen Lichtblitz auf den Speicherpunkt gebracht wird. Die etwas langsamere Wärmeverteilung kann sich dann passiv anschliessen. Solches hat Ähnlichkeit mit einem ballistischen Voltmeter, mit dem trotz der grossen Trägheit eines mechanischen Anzeigeinstruments auch kurze elektrische Impulse ausgewertet werden können.

Für eine praktische Realisierung des Datenspeichers würde man eine Platte mit dem Farbstoff **2b** in einer Matrix beschichten. Die Information würde dann mit einem Laserstrahl eingeschrieben werden durch thermische Umwandlung in **2a**. Zum Auslesen der Information würde die Platte mit einem Laserstrahl abgetastet werden, der den Farbstoff an den umgewandelten Stellen zur Fluoreszenz anregt. Die Detektion könnte einfach durch eine Abbildung des fluoreszierenden Punktes auf einen lichtempfindlichen Empfänger erfolgen. Die Abklingzeit der Fluoreszenz ist mit ca. 10^{-8} bis 10^{-9} s so kurz, dass mit hoher Frequenz ausgelesen werden kann.

Dieser Fluoreszenzspeicher kann einmal beschrieben und dann sehr häufig ausgele-

sen werden. In der vorliegenden Form gibt es aber keine Möglichkeit, ihn zu löschen. Löschbare Speicher werden aber in der Computertechnik bevorzugt.

6. Löschbare Fluoreszenz-Speicher

Um den beschriebenen Speicher zu löschen, muss der Farbstoff **2a** wieder in die Modifikation **2b** umgewandelt werden. Um dies zu erreichen, kann die grosse Kristallisationstendenz von **2b** ausgenutzt werden^[9], denn aus homogener Lösung kristallisiert freiwillig immer nur diese Modifikation aus (eine weitere Möglichkeit ist die Anwendung eines hohen statischen Drucks, z. B. > 7 kbar). Mischt man nun den Farbstoff mit einer thermisch stabilen Substanz, die wenig oberhalb der Umwandlungstemperatur schmilzt, so kann diese Schmelze den Farbstoff auflösen. Beim Abkühlen kristallisiert dann **2b** aus, und der Speicherpunkt ist wieder gelöscht. Die hochschmelzende Hilfssubstanz sollte natürlich thermisch sehr stabil sein.

In einem Versuch hat sich Reinst-Anthracen sowie auch *p*-Terphenyl als gut geeignete Hilfssubstanz erwiesen. Mischt man den Farbstoff **2b** zum Beispiel im Verhältnis 1:5 mit Anthracen, so erhält man ein orangefarbenes Pulver, in dem der Farbstoff nicht fluoresziert (**2** bildet keine Mischkristalle mit Anthracen). Beim Erhitzen dieser Mischung auf 195°C wandelt sich der Farbstoff in die gelbe, fluoreszierende Modifikation **2a** um (*Schreibvorgang*).

Wird noch stärker, bis über den Schmelzpunkt des Anthracens (218°C) hinaus, erhitzt, dann löst das geschmolzene Anthracen den Farbstoff augenblicklich auf. Beim Abkühlen der Schmelze kristallisiert wieder die Modifikation **2b** neben Anthracen aus (*Löschvorgang*). Dieser Zyklus kann viele Male durchlaufen werden (manuell liess sich dies über 100mal erreichen) und ist nur durch die thermische Langzeitstabilität der Komponenten begrenzt. Lese-, Schreib- und Löschvorgang sind schematisch in Fig. 2 dargestellt.

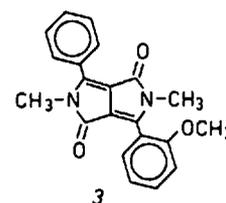
Zum Auslesen wird ein Laser benötigt, der in die Absorption des Farbstoffs einstrahlt, also eine Wellenlänge von ca. 515 nm oder weniger besitzt. Laser mit diesem Wellenlängenbereich stehen zwar zur Verfügung, sie werden aber nicht standardmässig für optische Speicher eingesetzt. Um das System weiter zu vereinfachen, könnte man nun Halbleiter-Laser verwenden, die mit ihrer intensiven IR-Strahlung beim Schreibvorgang die umgebende Matrix aufheizen. Beim Lesevorgang kann man dann in bekannter Weise die Frequenz des Lasers durch das Einschalten eines Kristalls in den Lichtweg verdoppeln, so dass man nun mit niedrigerer Intensität Licht mit der halben Wellenlänge zum Anregen der Fluoreszenz erhält.

Es wäre für einen praktischen Einsatz der Fluoreszenz-Datenspeicher zu prüfen, ob man nicht doch die kürzere Wellenlänge des Lichts bevorzugen sollte, da somit ein grösseres Auflösungsvermögen bei der Datenspeicherung erreicht wird.

7. Weitere Realisierungsmöglichkeiten

Verwendet man als Datenspeicher den Farbstoff **2**, dann kann man zum Löschen ausser den festen Hilfsstoffen wie Anthracen auch Flüssigkeiten verwenden, die den Farbstoff selbst bei Temperaturen von 195°C nicht lösen. Als Beispiel wäre Perfluorpolyethylenglykol zu nennen. Diese Flüssigkeit, die thermisch ausserordentlich beständig ist, löst den Farbstoff dann erst bei Temperaturen von ca. 300°C. Beim Abkühlen erhält man wieder **2b**, bedingt durch den Kristallisationsverzug. Die Verwendung von Flüssigkeiten hat bisher allerdings keine Vorteile vor der Verwendung von festen Hilfsstoffen.

Eine andere Möglichkeit zur Realisierung von Fluoreszenz-Datenspeichern bietet der Einsatz von Farbstoffen, die Lösungsmittelmoleküle in das Kristallgitter einbauen. Bei hohen Temperaturen wird dieses Lösungsmittel dann wieder freigesetzt, und die Farbe und eventuell auch die Fluoreszenz wird geändert. Die Diketopyrrolopyrrole eignen sich auch für diese Art von Speicher. Der rote Farbstoff **3**



zum Beispiel fluoresziert rotorange. Aus Methanol erhält man hingegen orangefar-

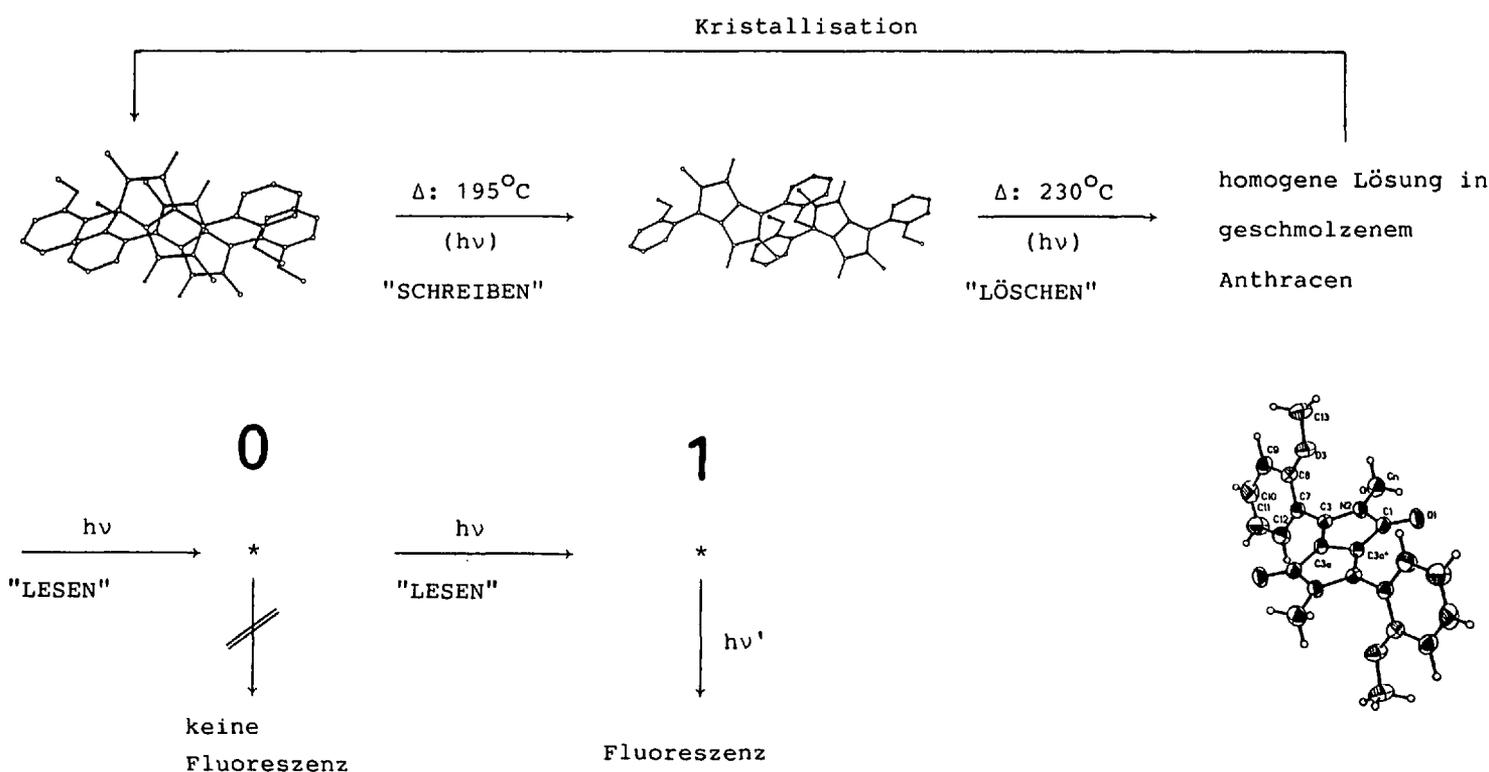


Fig. 2. Arbeitsprinzip der löschbaren optischen Fluoreszenz-Datenspeicher.

bene Kristalle mit einer gelborangen Feststofffluoreszenz, die Methanol in das Kristallgitter eingebaut haben. Solche Farbstoffe können in Speichern verwendet werden, die einmal beschrieben werden – das Lösungsmittel wird dabei abgegeben. Der Bau von löslichen Speichern mit Farbstoffen dieser Art steht allerdings noch aus.

8. Andere Anwendungen der Farbstoffe 2 und 3

Die Diketopyrrolopyrrole 2 und 3 lassen sich allgemein für Markierungszwecke benutzen. Der Vorteil dabei ist, dass etwa in eine gleichmässig mit Farbstoff 2b beschichtete Vorlage thermisch eine Information eingeschrieben werden kann, welche über die Fluoreszenz erkannt oder ausgelesen werden kann. Das Einschreiben kann mit einem Laserstrahl erfolgen oder bei noch einfacheren Systemen mit einem Thermoprinter/Plotter. Wichtig ist dies auch für maschinenlesbare Aufdrucke auf Vorlagen, da durch die gezielte Anregung beim Auslesen eine fluoreszierende Markierung beispielsweise gegen Verschmutzung weniger anfällig ist als eine auf der Absorption beruhende Einfärbung.

9. Synthesen

Das Diketopyrrolopyrrol 2 kann auf bekanntem Wege^[2,10] durch die Umsetzung von *o*-Methoxybenzonitril mit Bernstein-

säure-diisopropylester unter stark basischen Bedingungen und nachfolgende Methylierung hergestellt werden (Schema 1)^[7]. Beim ersten Schritt dieser Reaktion überwiegt allerdings wegen der sterischen und elektronischen Desaktivierung des Nitrils die Selbstkondensation des Bernsteinsäureesters, so dass die Ausbeute nur 2.4% beträgt.

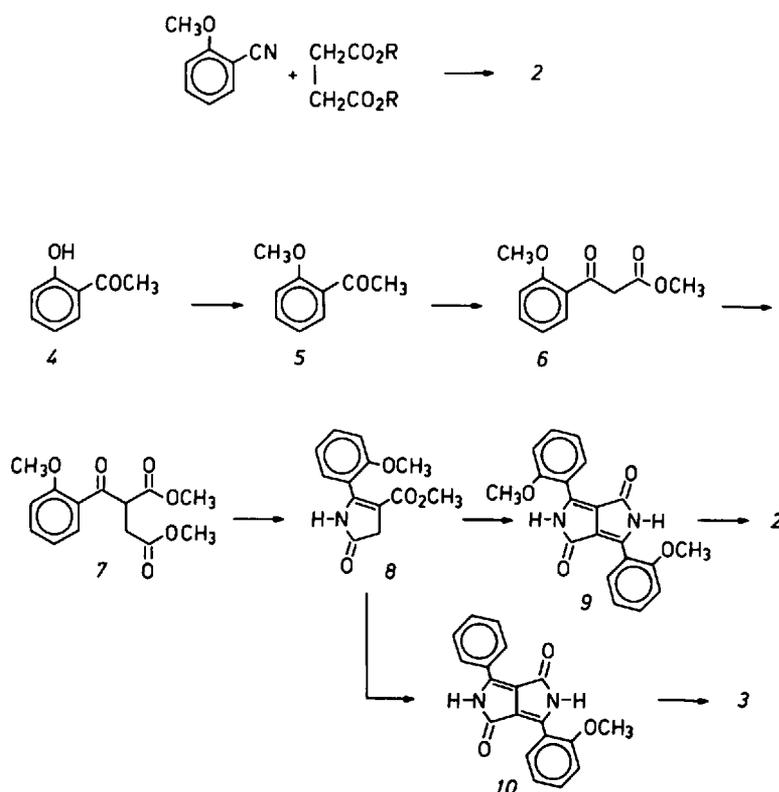
Ein günstigerer Syntheseweg ist der schrittweise Aufbau der Pyrrolringe in 2. *o*-Hydroxyacetophenon (4) wird hierfür methyliert und dann mit Kohlensäuremethylester kondensiert^[11]. Das Reaktionsprodukt 6 (Ausbeute 43%) wird analog zu Lit.^[12] mit Chloressigsäuremethylester zu 7 umgesetzt (59%) und mit Ammoniumacetat zu 8 cyclisiert (84%). Dieses Zwischenprodukt ist nun das gemeinsame Ausgangsmaterial für die Herstellung von 2 und 3. – Bei der Synthese von 2 wird analog zu Lit.^[12] der zweite Pyrrolring über die Umsetzung mit *o*-Methoxybenzonitril unter Bildung von 9 aufgebaut (70%). Die Alkylierung mit festem KOH in Dimethylformamid (vgl. Lit.^[13-15]) führt schliesslich zu 2 (75%). – Bei der Synthese von 3 wird das Zwischenprodukt 8 mit Benzonitril zum Farbstoff 10 umgesetzt (78%), der dann analog zu Lit.^[7] alkyliert wird.

10. Experimentelles

2-Methoxyacetophenon (5)

Zu einer Mischung aus 130 g Kaliumhydroxid^[16] in 1.1 l Wasser und 260 g (1.90 mol) 2-Hydroxyacetophenon werden unter Kühlung und starkem Rühren 250 g

Schema 1: Synthese des Diketopyrrolopyrrols 2.



(1.98 mol) Dimethylsulfat so zugetropft, dass sich die Reaktionslösung nicht über 40°C erwärmt. Nachdem anschliessend für 30 min die Temperatur auf 80°C gehalten wird, lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und schüttelt mit insgesamt 250 mL Chloroform aus. Die organische Phase wird dreimal mit je 100 mL 2 M Natronlauge geschüttelt und dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wird das erhaltene Öl am Vakuum destilliert.

Ausb. 223.7 g (78.4%) farblose Flüssigkeit, *b.p.* 121–124°C/16 Torr (Lit.^[17]: 120–121°C/13 Torr).

2-Methoxybenzoylessigsäuremethylester^[11] (6)

500 mL Dimethylcarbonat werden mit 58.5 g (1.08 mol) Natriummethanolat bis zum Sieden erhitzt, und dabei werden Spuren von Methanol abdestilliert. Unter kräftigem Rühren lässt man bei 86°C während 4.5 Stunden 153.5 g (1.02 mol) 2-Methoxyacetophenon zutropfen. (Wird die Reaktionsmischung zu zähflüssig, empfiehlt sich eine weitere Zugabe von Dimethylcarbonat.) Anschliessend lässt man noch 30 min nachrühren und destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 350 mL Wasser und 70 mL Eisessig zugegeben, es wird über Nacht gerührt, das gebildete Öl abgetrennt und die wässrige Phase mit insgesamt 300 mL Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden zuerst mit einer 6proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 mL), dann mit einer Natriumchlorid-Lösung gewaschen (das Natriumchlorid fördert die Phasentrennung). Nach Trocknen der Essigester-Phase über Natriumsulfat, Filtration und Abrotieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl am Hochvakuum destilliert.

Ausb. 92.7 g (43%) gelbliches Öl (Lit.^[11]: 46%), *b.p.* 118–119°C/0.01 Torr (Lit.^[11]: 130–133°C/0.07 Torr), $n_D^{20} = 1.5401$. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.67 (s, 3H, COOCH₃), 3.85 (s, 3H, ar-OCH₃), 3.95 (s, 2H, CO-CH₂-CO), 6.77–7.90 (m, 4H, ar-H).

2-Methoxybenzoylbernsteinsäure-dimethylester (7)

91.16 g (440 mmol) 2-Methoxybenzoylessigsäuremethylester, 57.5 g (530 mmol) Chloressigsäuremethylester, 280 mL Aceton, 190 mL Dimethoxyethan und 70.0 g (510 mmol) Kaliumcarbonat werden 22 Stunden unter Rückfluss gekocht^[11]. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird abgenutscht und der Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen. Am Rotationsverdampfer engt man die vereinigten Filtrate ein und gibt zum zurückbleibenden Öl 70 mL Methanol. Nach kurzer Zeit kristallisiert der 2-Methoxybenzoylbernsteinsäure-dimethylester aus.

Ausb. 73.7 g (59.0%) farblose Kristalle, *m.p.* 75–76°C (aus Methanol), *R_f* (Kieselgel/Essigester) = 0.83. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1736$ (CO, Ester), 1672 (CO, Arylketon), 1598 (arC–C), 1485, 1465, 1432, 1339, 1286, 1244, 1220, 1167, 1157, 1022, 996, 952, 798, 773 cm⁻¹ (C–H δ oop). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.75 und 2.83 (d, *J* = 7 Hz, 2H, CH–CH₂), 3.55 und 3.60 (s, 6H, COOCH₃), 3.85 (s, 3H, ar-OCH₃), 4.60 (t, *J* = 7 Hz, 1H, CH–CH₂), 6.70–7.80 (m, 4H, ar-H). – C₁₄H₁₆O₆ (280.2): ber. C 59.99, H 5.75; gef. C 60.28, H 5.75.

3-Methoxycarbonyl-2-(2'-methoxyphenyl)-2-pyrrolin-5-on (8)

152.5 g (1.98 mol) Ammoniumacetat und 50.0 g (0.18 mol) 2-Methoxybenzoylbernsteinsäure-dimethylester werden in 175 mL Eisessig^[4] 2 Stunden unter Rückfluss gekocht (Ölbad 120–130°C). Die abgekühlte dunkelgrüne Reaktionsmischung lässt man in ca. 500 mL Eiswasser unter Rühren eintropfen. Nach Abnutschen und Trocknen über Calciumchlorid erhält man ein maigrünes Pulver (*m.p.* 163–167°C), das direkt für alle Folgereaktionen eingesetzt wird.

Ausb. 37.4 g (84%), *m.p.* 165–166°C (aus Methanol), *R_f* (Kieselgel/Essigester) = 0.74. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3172$ (NH), 3095 (CH), 1703 (CO), 1637 C=C), 1503, 1499 (arC–C), 1442, 1435, 1336, 1317, 1290, 1265, 1255 (C–O), 1217, 1091, 1022, 755 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.41 (s, 2H, CH₂), 3.60 (s, 3H, COOCH₃), 3.81 (s, 3H, ar–CH₃), 6.75–7.55 (m, 4H, ar-H), 7.75 (s, breit, 1H, N–H). – C₁₃H₁₃NO₄ (247.2): ber. C 63.15, H 5.67, N 5.67; gef. C 63.45, H 5.42, N 5.41.

3,6-Bis(2'-methoxyphenyl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]-pyrrol-1,4-dion^[7] (9)

12.0 g (48.6 mmol) 3-Methoxycarbonyl-2-(2'-methoxyphenyl)-2-pyrrolin-5-on, 28.0 g (249 mmol) Ka-

lium-*tert*-butylalkoholat^[12] und 14.0 g (105 mmol) 2-Methoxybenzonnitril werden in 100 mL *tert*-Amylalkohol unter Stickstoff und ständigem Rühren 3 Tage unter schwachem Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 60°C versetzt man zuerst mit 100 mL Methanol und dann mit 20 mL Eisessig. Das ausgefallene Pigment wird über eine Glasfritte (G4) abgenutscht und mehrmals mit Methanol gewaschen.

Ausb. 11.9 g (70%) dunkelrotes Pulver, *m.p.* 336–337°C Zers. (Toluol). – C₂₀H₁₆N₂O₄ (348.3): ber. C 68.95, H 4.62, N 8.04; gef. C 68.47, H 4.51, N 8.24.

3,6-Bis(2'-methoxyphenyl)-2,5-dihydro-2,5-dimethylpyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion^[7] (2)

Eine Mischung aus 500 mg (1.5 mmol) **9** und 1.5 g KOH (27 mmol) in 25 mL Dimethylformamid wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit 570 mg Methyljodid (0.25 mL = 4.0 mmol) versetzt. Nach ca. 3 min beginnt das Produkt aus der Reaktionslösung auszufallen, und nach weiteren 5 min werden 60 mL Eiswasser zugegeben. Der orangefarbene Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausb. 420 mg (75%), *m.p.* 281–282°C (aus Ethanol/Chloroform 3:1). – **2a**: C₂₂H₂₀N₂O₄ (376.4): ber. C 70.20, H 5.35, N 7.44; gef. C 69.90, H 5.31, N 7.47. – **2b**: C₂₂H₂₀N₂O₄ (376.4): ber. C 70.20, H 5.35, N 7.44; gef. C 70.17, H 5.29, N 7.46.

3-(2'-Methoxyphenyl)-6-phenyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (10)

3.0 g (12.1 mmol) 3-Methoxycarbonyl-2-(2'-methoxyphenyl)-2-pyrrolin-5-on, 7.00 g (62.3 mmol) Kalium-*tert*-butylalkoholat^[18] und 2.50 g (24.2 mmol) Benzonnitril werden in 25 mL *tert*-Amylalkohol unter Stickstoff und ständigem Rühren 24 Stunden unter schwachem Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 60°C versetzt man zuerst mit 25 mL Methanol, dann mit 2.5 mL Eisessig. Das ausgefallene Pigment wird über eine Glasfritte (G4) abgenutscht und mehrmals mit Methanol gewaschen.

Ausb. 3.04 g (78.3%) rotes Pulver, das direkt weiter umgesetzt wird. Zur Reinigung kann aus Toluol extraktiv^[19] umkristallisiert werden. *m.p.* 355–356°C, *R_f* (Kieselgel/Toluol: Aceton = 4:1) = 0.68. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1641 (CO), 1604 (arC–C), 1579, 1567, 1492, 1465, 1456, 1255 (C–O), 1186, 1143, 1123, 824, 747, 728 cm⁻¹. – UV (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 514 nm (4.516). – Fluoreszenz (DMF): λ_{max} = 525 nm. – C₁₉H₁₄N₂O₃ (318.3): ber. C 71.69, H 4.43, N 8.80; gef. C 71.61, H 4.38, N 8.92.

3-(2'-Methoxyphenyl)-6-phenyl-2,5-dimethyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion (3)

400 mg (1.25 mmol) **10** werden völlig analog zu Lit.^[7] umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausb. 0.33 g (75%), *m.p.* 177–178°C, *R_f* (Kieselgel/*tert*-butylmethylether) = 0.62. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1676 (CO), 1620, 1593 (arC–C), 1490, 1466, 1424, 1372, 1274, 1251 (C–O), 1087, 1044, 1022, 768, 734, 637 cm⁻¹. – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 464 nm (4.224). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} = 518 nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.05 (s, 3H, 2-N-CH₃), 3.27 (s, 3H, 5-N-CH₃), 6.85–7.95 (m, 9H, ar–H). – C₂₁H₁₈N₂O₃ (346.3): ber. C 72.82, H 5.24, N 8.09; gef. C 73.04, H 5.29, N 8.27.

Gelborange fluoreszierende Verbindung (**3a**) mit Methanol als Gastmolekül durch Umkristallisation von **3** aus Methanol/Chloroform: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.05 (s, 6H, 2-N-CH₃), 3.27 (s, 6H, 5-N-CH₃), 3.41 (s, 3H, HOCH₃), 6.85–7.95 (m, 18H, ar–H). – C₂₁H₁₈N₂O₃·0.5CH₃OH (362.4): ber. C 71.26, H 5.56, N 7.73; gef. C 71.06, H 5.62, N 7.85.

Eingegangen am 1. Juni 1989 [FR 71]

[1] a) Übersicht: M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1475; *Angew.*

Chem. Int. Ed. Engl. 28 (1989) 1445. – b) Vgl. *Elektor* 3/89 (1989) 12.

- [2] T. Potrawa, H. Langhals, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1075 und zit. Lit.
- [3] D.G. Farnum, G. Metha, G.G.I. Moore, F.P. Siegal, *Tetrahedron Lett.* 15 (1974) 2549.
- [4] A. Iqbal, L. Cassar, *Eur. Pat.* 61426A1 (29.9.1982) Ciba-Geigy AG; *Chem. Abstr.* 98 (1984) P73838n.
- [5] H. Langhals, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 716; *Chem. Abstr.* 95 (1981) R9816q.
- [6] H. Langhals, *DOS* 3908312.8 (14.3.1989).
- [7] H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chem.* 101 (1989) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 478.
- [8] Für die Röntgen-Pulveraufnahmen danken wir Prof. Dr. G. Nagorsen, Universität München.
- [9] H. Langhals, T. Potrawa, *DOS* P3901988.8 (29.7.1988).
- [10] A.C. Rochat, A. Iqbal, L. Cassar, *Eur. Pat.* 94911A2 (23.11.1983), Ciba-Geigy AG; *Chem. Abstr.* 100 (1984) P87260q.
- [11] P. Hartmann, *DOS* 2343974 (27.4.1975), Bayer AG; *Chem. Abstr.* 83 (1975) 58463b.
- [12] J. Pfenninger, A. Iqbal, A.C. Rochat, *Eur. Pat.* 184981 (18.6.1986), Ciba-Geigy AG; *Chem. Abstr.* 105 (1986) P226339r.
- [13] H. Langhals, M. Julia, D. Mansuy, *Tetrahedron Lett.* 17 (1976) 3519.
- [14] H. Langhals, M. Julia, D. Uguen, *Liebigs Ann. Chem.* (1982) 2216.
- [15] C. Finkentey, E. Langhals, H. Langhals, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2394.
- [16] Vgl. Autorenkollektiv: *Organikum*, 15. Aufl., p. 251, VEB Berlin (1981).
- [17] K. W. Auwers, H. Brink, *Liebigs Ann. Chem.* 493 (1932) 235.
- [18] Vgl. A. Iqbal, A.C. Rochat, O. Wallquist, *Eur. Pat.* 184982 (18.6.1986), Ciba Geigy-AG; *Chem. Abstr.* 105 (1986) P192864r.
- [19] H. Langhals, *Chem. Ber.* 118 (1895) 4641.