

Perspektiven auf dem Gebiet der Photochromie: 1,5-Elektrocyclisierung von heteroanalogen Pentadienyl-Anionen als Basis eines neuartigen Systems

Von Heinz Dürr *

Der lichtinduzierte Farbwechsel chemischer Verbindungen, die Photochromie, ist ein Gebiet hoher Aktualität. Zahlreiche – meist monomolekulare – Reaktionen wurden unter diesem Aspekt genauer untersucht. Photochromes Verhalten organischer Verbindungen beruht vorzugsweise auf *cis-trans*-Isomerisierungen und pericyclischen Reaktionen sowie Tautomerisierungs- und Dissoziationsprozessen. In dieser Gruppe nehmen die elektrocyclischen Reaktionen wohl den bedeutendsten Platz ein. Als vielversprechende neue Systeme mit hoher Variationsbreite werden in diesem Beitrag Spiro[fluoren-9,1'-[1,8a]dihydroindolizin] sowie dessen Di- und Triaza-Analoga vorgestellt. Neben den klassischen Anwendungen können nun auch Anwendungen auf neuen Gebieten wie der Frequenzverdopplung von Laser-Strahlung, der Holographie oder der molekularen Computchips erwogen werden.

1. Einleitung

Licht und Farbe – Begriffe, die direkt miteinander verbunden sind – haben den Menschen seit dem Altertum auf immer neue Weise fasziniert. Beide Phänomene verschmelzen im Terminus Photochromie. Erste wissenschaftliche Beschäftigungen gehen auf *ter Meer*^[1], *Marckwald*^[2a] (er verwendete den Begriff Phototropie^[2b]) und schließlich *Hirshberg*^[3] zurück.

Photochromie^[4] ist ein reversibler Übergang einer chemischen Spezies zwischen zwei Zuständen mit unterschiedlichen Absorptionsspektren, wobei der Übergang zumindest in einer Richtung durch elektromagnetische Strahlung verursacht wird [Gl. (a)].



Verbindung A geht bei Bestrahlung mit Licht in die energiereichere Form B über. Die Rückreaktion zu A verläuft meist spontan und thermisch, kann aber auch Licht erfordern. Gleichung (a) gilt nur für unimolekulare Reaktionen. Neuerdings wurden auch bimolekulare photochrome Systeme gefunden, die auf Cycloadditionen und Cycloreversionen beruhen [Gl. (b)].



Photochrome Systeme^[4, 5] gemäß Gleichung (a) können auf der Basis des photochemisch induzierten Primärschritts in mehrere Gruppen eingeteilt werden:

- 1) photoreversible Systeme, bei denen die Farbform B durch Licht zur Form A zurückreagiert,
- 2) thermoreversible Systeme, bei denen die Farbform B thermisch zur Form A zurückreagiert,
- 3) photo- und thermoreversible Systeme,
- 4) inverse photochrome Systeme, bei denen die Ausgangsform A länger-, die Form B kürzerwellig absorbiert,
- 5) multiphotochrome Systeme, bei denen mehr als zwei Formen durch photochemische und/oder thermische Reaktionen miteinander verknüpft sind.

[*] Prof. Dr. H. Dürr
Fachbereich 13 – Organische Chemie – der Universität
D-6600 Saarbrücken

In dieser Übersicht wird zunächst ein kurzer Überblick über die wichtigsten photochromen Verbindungen – vorwiegend organisch-chemischer Natur – gegeben. Anschließend werden Entwicklung und Potential eines neuen photochromen Systems vorgestellt, das auf einer 1,5-Elektrocyclisierung basiert, und typische Anwendungsmöglichkeiten bekannter photochromer Materialien behandelt.

2. Bekannte photochrome Systeme

Die photochromen Systeme^[4, 5] lassen sich nach Reaktionstypen in sechs große Gruppen gliedern, die in den Abschnitten 2.1 bis 2.6 besprochen werden.

2.1 Triplett-Triplett-Absorption

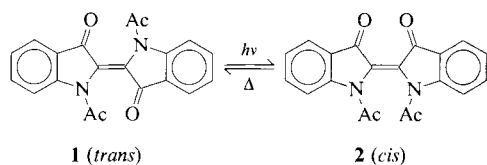
Das einfachste photochrome System besteht aus Molekülen im stabilen Grundzustand und in einem metastabilen, photochemisch angeregten Zustand. Beispiele hierfür sind Fluorescein in einer Borsäure-Matrix^[6] und Picen in Polymerfilmen^[7]. Auch die Triplett-Triplett-Anregung von Coronen gehört in diese Klasse^[8].

2.2. *cis-trans*-Isomerisierung

Bei der direkten oder sensibilisierten Anregung von Doppelbindungssystemen in Olefinen, Azomethinen und Azoverbindungen beobachtet man eine reversible *cis-trans*-Isomerisierung. Die beiden Konfigurationsisomere unterscheiden sich meist in Lage und Intensität der UV-Maxima.

N,N'-disubstituierte Indigoderivate wie **1** wurden zudem als Solarenergie-Speichersystem vorgeschlagen^[9, 10]. Dabei wird Energie zum kleineren Teil im *cis*-Isomer **2** gespeichert, zum größeren Teil aber in Molekularbewegung umgewandelt (Schema 1).

Die Vorteile dieses Systems liegen im Absorptionsspektrum von **1**, das sehr gut mit dem photochemisch wirksamen Bereich des Sonnenspektrums übereinstimmt, der bekannten Lichtechtheit der Indigofarbstoffe und der quantitativ ver-



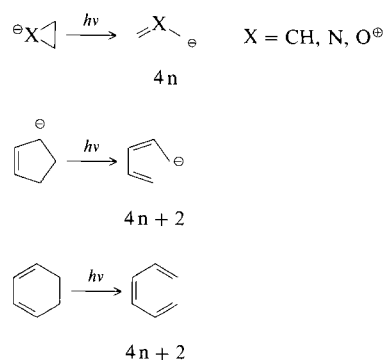
Schema 1.

laufenden Rückreaktion $2 \rightarrow 1$. Bei Thioindigo wurden analoge Resultate erhalten^[11]. Nachteilig ist in allen Fällen die geringe Speicherkapazität infolge des hohen Molekulargewichts der Indigoderivate. Die Maxima der durch Bestrahlung entstehenden Farbformen sind in Abbildung 6 zusammengefaßt.

Eine wichtige Rolle spielen *cis-trans*-Isomerisierungen bei einfacheren Verbindungen wie Stilbenen^[12, 13], Benzylden-anilinen^[14a] und Azobenzolen^[14b, 15] sowie bei biologischen Systemen wie Retinal im menschlichen Auge^[4]. Neuerdings werden auch „photoresponsive Kronenether“ hergestellt, bei denen ebenfalls die *cis-trans*-Isomerisierung die Basis des lichtempfindlichen Verhaltens ist^[14 b].

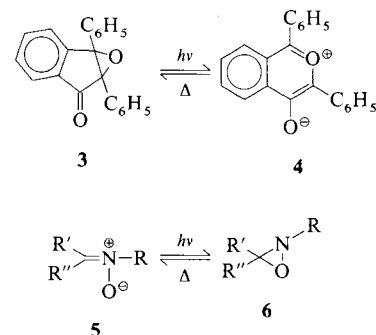
2.3. Pericyclische Reaktionen

Unter den pericyclischen Reaktionen haben sich die elektrocyclischen Reaktionen als geeignete Basis für photochrome Systeme erwiesen. Grundtypen der Ringöffnung sind in Schema 2 zusammengestellt. Von den vielen potentiellen elektrocyclischen Reaktionen sind jedoch nur einige auf diesem Gebiet von Bedeutung.



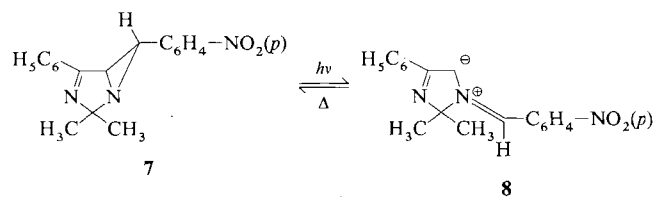
Schema 2.

So führt die Bestrahlung des Epoxyindanon 3 unter Öffnung des Dreiringes und nachfolgender Umlagerung zum Pyrliooxid 4^[16]. Die wichtigsten Vertreter in dieser Reihe haben Ullman et al.^[17, 18] eingehend untersucht (Schema 3).



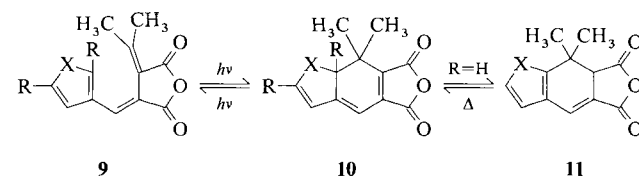
Schema 3.

In analoger Weise können die Nitrone 5 durch Bestrahlung in die Oxaziridine 6 überführt werden (Schema 3). Diese sind starke Oxidantien, hochreaktiv und in den meisten Fällen nicht isolierbar^[19]. Die Rückreaktion verläuft thermisch. Do Minh und Trozzolo et al. fanden interessante Aziridine^[20–22], die bereits im kristallinen Zustand photochrom sind, während das bei vielen anderen Verbindungen nur in Lösung der Fall ist. Besonders effektiv ist das bicyclische Aziridin 7, das nach Schema 4 lichtinduziert monocyclisches 8 liefert^[20–22].



Schema 4.

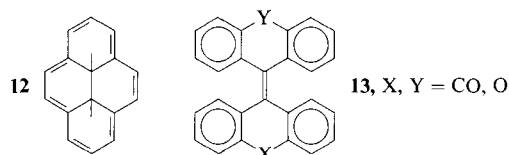
Die Butadien-Cyclobuten-Isomerisierung, von immenser theoretischer und präparativer Bedeutung, spielt bei photochromen Systemen keine Rolle, denn die Änderungen der Absorptionsmaxima liegen fast ausnahmslos im UV und nicht im sichtbaren Gebiet. Diese Einschränkung gilt jedoch nicht bei $(4n+2)$ -Systemen (6π), deren Photochromie auf der elektrocyclischen 1,3,5-Hexatrien/1,3-Cyclohexadien-Umwandlung beruht. Hierzu gehören die Fulgide 9, die auf eine praktische Anwendung hin optimiert wurden. Bei dieser erstmals von Stobbe^[23 b] synthetisierten Substanzklasse der Bis(methylen)-bernsteinsäureanhydride konnte, wie Heller et al.^[23 a, 24–27] gezeigt haben, durch Austausch von Wasserstoff gegen Methylgruppen die der photochemischen Valenzisomerisierung $9 \rightarrow 10$ folgende 1,5-H-Verschiebung zu 11 unterdrückt werden (Schema 5).



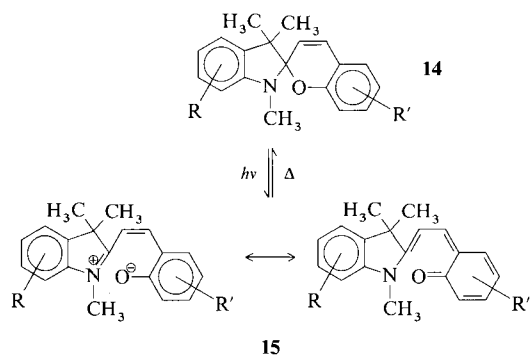
9a, X = O, R = CH₃ (Aberochrom 540)
9b, X = S, R = C₆H₅ (Aberochrom 999)

Schema 5.

Derivate wie Aberochrom 540 **9a** und Aberochrom 999 **9b** finden als Aktinometersubstanzen im UV- und VIS-Bereich Verwendung (siehe Abschnitt 4). Analoge elektrocyclische Reaktionen von 6π -Systemen gehen das photochrome Pyrenderivat **12**^[28, 29] und die Hexacyclen **13**^[30, 31] ein (Schema 6).



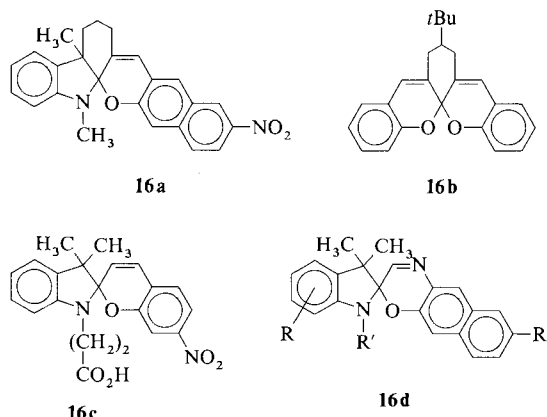
Schema 6.



Schema 7. R und R' können eine Vielzahl organischer Gruppen sein; jeder Ring kann auch mehrere Substituenten enthalten (siehe [4]).

Eine electrocyclische $(4n + 2)$ -Reaktion ($n = 1$) tritt auch in den Spiropyranen **14** auf^[32–35], wie Schema 7 zeigt. UV-Bestrahlung der farblosen Spiroverbindung **14** führt unter Spaltung der C–O-Bindung zu den offenkettigen Formen **15**, die intensiv im sichtbaren Spektralbereich absorbieren. Die hochinteressanten photochromen Spiropyrane sind wohl am eingehendsten studiert worden^[32–49] und haben bereits zu etlichen praktischen Anwendungen geführt (siehe Abschnitt 4). In dem Buch von *Brown*^[4] ist die Literatur bis 1970 in hervorragender Weise zusammengestellt.

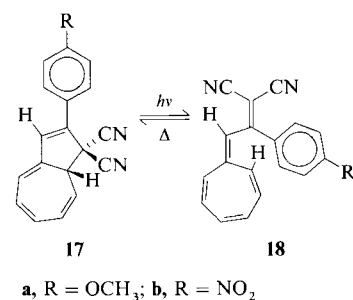
Bräuchle et al. konnten eine orthogonal gebaute Zwischenstufe bei der Ringöffnung von Spirodihydroindolen bei 4.2 K nachweisen^[46]. Überbrückte Verbindungen dieser Art wie **16a**^[47] und Analoga wie **16b**^[48] sowie die Spiroverbindungen **16c**^[49a] und **16d**^[49b] sind synthetisiert worden (Schema 8).



Schema 8.

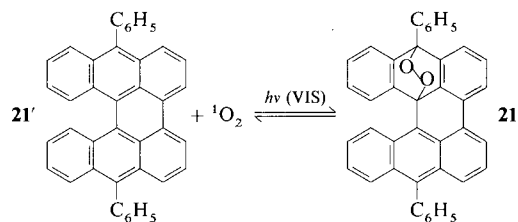
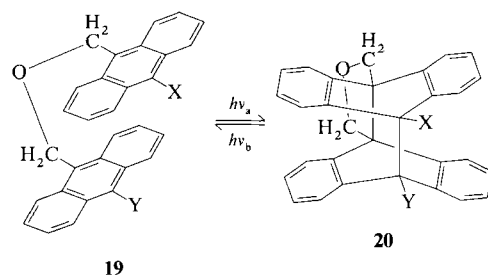
16c ist ein photostabiles Spiropyran^[49a]. Nach neuesten Entwicklungen liefert der Austausch einer CH-Gruppe gegen N die weitgehend photoresistenten Spirooxazine^[49b]. Hervorzuheben ist auch das von *Schaffner* und *Braslavsky* et al. untersuchte Phytochromsystem, das in diese Reihe gehört und in der Natur eine große Rolle bei der Regulierung des Pflanzenwachstums spielt^[49c]. Eine electrocyclische Reaktion mit $(4n + 2)$ π -Elektronen ($n = 2$) wurde beim Vinylheptfulen **18** (Schema 9) beobachtet^[50].

Eine andere bedeutende pericyclische Reaktion, die Cycloaddition, ist ebenfalls die Basis wichtiger photochromer Systeme. Als Beispiele seien die $[4 + 4]$ -Cycloadditionen bei „verklammerten“ Dianthracenderivaten **19** in Schema 10 er-



a, R = OCH₃; b, R = NO₂

Schema 9. Photochromes System, das auf einer 10π -Electrocyclisierung basiert.



	X	Y	X	Y	X	Y
a	H	H	b	CH ₃	c	C ₆ H ₅
d	Br	H	e	CH ₃	f	C ₆ H ₅
g	CH ₃	Br	h	Br	i	C ₆ H ₅

Schema 10. Photochrome Systeme, die auf bimolekularen Reaktionen beruhen. Reaktion **19** → **20**: Ether oder Methylcyclohexan, $\lambda = 335$ nm; Reaktion **20** → **19**: $\lambda = 254$ nm. Ausbeute an **20a–i**: 20–90%.

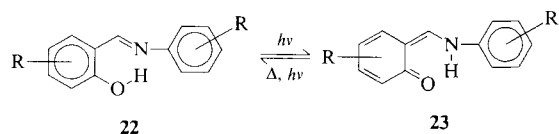
wähnt. So konnten *Bouas-Laurent* et al. die Photochromie des Systems **19** → **20** aufzeigen und in eleganten Studien die Details der Reaktionssequenz klären^[51, 52].

Eine Cycloreversion ausgehend von Endo-peroxiden vom Typ **21** haben *Brauer* et al.^[53, 54] beschrieben (Schema 10). Der freiwerdende Singulett-Sauerstoff wird reversibel von **21'** gebunden; auf diese Weise hat man ein bimolekulares photochromes System. Bei der intramolekularen Reaktion **19** → **20** sorgt die Ringklammer für die Effektivität der Photocycloaddition. – Sigmatrope Reaktionen scheinen bis jetzt noch nicht als Basis für photochrome Systeme herangezogen worden zu sein.

2.4. Tautomerisierung

Lichtinduzierte Tautomerisierungen können z. B. in Salicylidenanilinen als prototrope Umlagerungen **22** → **23** auftreten (Schema 11)^[55–60]; analog verhalten sich 2-, 3- oder 4-(Salicylidenamino)pyridine^[61].

Diese Prototropie kann sowohl thermisch als auch photochemisch ausgelöst werden. Im Beispiel **22** → **23** ist sie für die



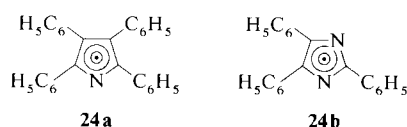
Schema 11. R ist beliebig, z. B. Aryl, Methyl.

Photochromie maßgeblich. Die Lichtechtheit von Farbstoffen ist häufig auf eine derartige photochemisch induzierte Prototropie zurückzuführen.

2.5. Dissoziation

2.5.1. Homolytische Bindungsspaltung

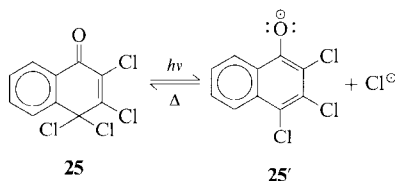
Typische Beispiele für diese Reaktionen sind die Spaltungen von Octaphenyl-1,1'-bipyrrolyl und Hexaphenyl-1,1'-biimidazolyl. Beim Belichten entstehen die farbigen Radikale **24a** bzw. **24b** (Schema 12). Auch diese Umwandlung ergibt ein photochromes System^[62].



Schema 12.

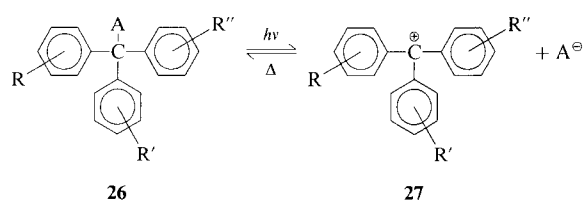
2.5.2. Heterolytische Bindungsspaltung

Hierher gehört die Abspaltung eines Cl-Atoms aus **25**^[63]. Die Rekombination führt wieder zum Ausgangsmaterial. Diese Reaktion wurde zunächst wie in Schema 13 als Homolyse formuliert. Nach späteren Arbeiten^[64] wird hier jedoch kein Radikalpaar^[63], sondern ein Carbenium-Ion gebildet.



Schema 13.

Analoges gilt für Triarylmethanderivate **26**, deren photochromes Verhalten schon um die Jahrhundertwende von *Hantzsch* et al.^[65] beobachtet wurde. Bestrahlung der farblosen Form („Leukoform“) **26** führt unter Abspaltung eines Anions A[−] zu den tieffarbigen Triarylmethyl-Kationen **27**, deren thermische Entfärbung stark von Lösungsmittel und Anionenkonzentrationen abhängig ist (Schema 14)^[65–67].



Schema 14. R = R' = R'' = N(CH₃)₂; A = CN, SO₃H.

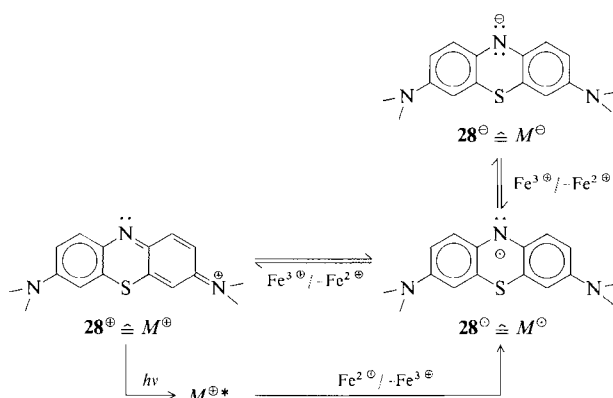
Gleiter et al.^[41 b] untersuchten Triarylmethanderivate, deren Leukoform eine Spiroverbindung ist. Die bei **26** mögliche Reaktion der Farbform **27** mit anderen Anionen oder dem Lösungsmittel wird damit ausgeschaltet (vgl. auch^[68]).

2.6. Elektronentransfer/Redox-Photochromie

Wohl das bekannteste photochrome System, das auf einer Elektronentransfer-Reaktion beruht, ist AgCl. Es wird durch Licht nach Gleichung (c) gespalten.



Dieser Elektronentransfer ist von großer praktischer Bedeutung bei den phototropen Brillengläsern auf Silicatbasis^[69]. – Als Beispiel einer Elektronentransfer-Reaktion aus der Organischen Chemie sei das von *Parker* untersuchte Methylenblau-System angeführt (Schema 15)^[70].



Schema 15.

3. Entwicklung eines neuen photochromen Systems

Pericyclische – insbesondere electrocyclische – Reaktionen gehören zu einer Klasse von Umwandlungen^[71], die als maßgeblich für photochromes Verhalten angesehen werden können. Attraktiv schien hier nun die präparativ wichtige 1,5-Electrocyclisierung^[72, 73] des Pentadienyl-Anions und seiner Hetero-Analoga.

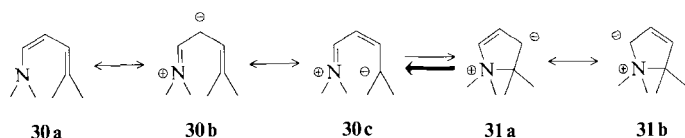
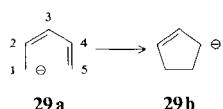
3.1. Die 1,5-Electrocyclisierung

Die 1,5-Electrocyclisierung kann im Prinzip thermisch disrotatorisch und photochemisch conrotatorisch ablaufen.

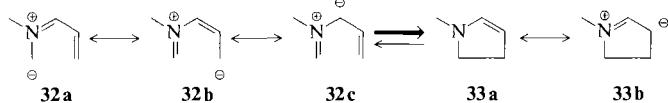
Nach *Huisgen* sind für die Hetero-Analoga des Pentadienyl- **29a** und Cyclopentenyl-Anions **29b** zusätzlich drei Fälle zu unterscheiden, wenn im Carbanion C-Atome „isoelektronisch“ durch Heteroatome ersetzt werden^[72] (Schema 16).

Typ 1 (Heteroatom in Position 1): **30a** ist eine formal ladungsfreie Grenzstruktur, während die cyclische Form **31** dipolar formuliert werden muß. Das Gleichgewicht **30** ⇌ **31** liegt daher hier vorwiegend auf seiten der offenkettigen Spezies **30**. Typ 2 (Heteroatom in Position 2): In diesem Fall ist eine ungeladene Ringform **33a** möglich, d. h. das

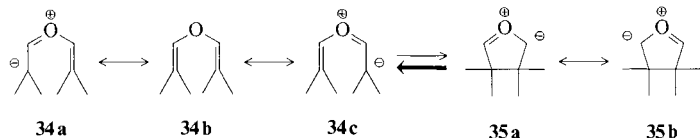
Typ 1:



Typ 2:



Typ 3:



Schema 16. Substituenten wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Gleichgewicht $32 \rightleftharpoons 33$ wird sich in Richtung der cyclischen Form **33** verschieben. Typ 3 (Heteroatom in Position 3): Nur Formel **34b** ist ladungsfrei. Somit herrscht **34** vor, d. h. die Ringöffnung wird begünstigt.

Um nun photochrome Systeme zu konstruieren, die auf einer 1,5-Elektrocyclisierung basieren, müssen die Moleküle so konzipiert werden, daß bei Typ 1–3 Gleichgewichtsgemische möglich sind. Die einzelnen offenkettigen oder cyclischen Systeme dürfen also nur kleine ΔG_0 - und ΔG^\ddagger -Werte aufweisen. Dies zu berücksichtigen ist das Problem bei einer *gezielten* Synthese photochromer Verbindungen. Im folgenden sollen neue Systeme und Synthesen von photochromen Verbindungen vom Typ 1–3 vorgestellt werden.

3.2. Syntheserouten

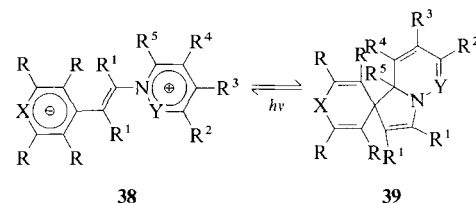
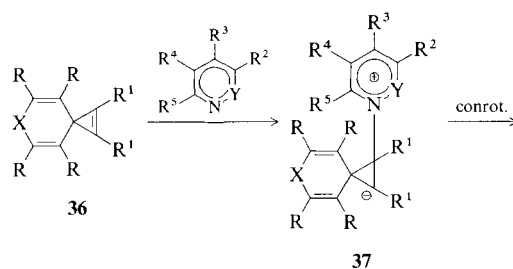
3.2.1. Typ-1-Systeme

Photochrome Systeme vom Typ 1 sind bis jetzt nicht bekannt (vgl. [72]).

3.2.2. Typ-2-Systeme

Typ-2-Systeme können als „1,3-Dipole vom Allyltyp“ [72] aufgefaßt werden. Das gesamte Rüstzeug der Organiker wurde zum Studium der 1,3-dipolaren Cycloaddition eingesetzt [73] – trotzdem ist es erst kürzlich gelungen, diese Reaktion in einem potenten photochromen System zu nutzen.

Cyclopropen-Route: Bei der Umsetzung von Spirocyclopropenen **36** [74] mit Pyridin- oder Pyridazinderivaten entstehen die photochromen Spiro[1,8a]dihydroindolizine **39**,



Schema 17. Cyclopropen-Route zu **38** und **39**. Solvens: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$, T : 20–25 °C, Ausb.: 12–89% (siehe Tabelle 1).

$Y = \text{CH}$, bzw. Spiro[4a,5]dihydropyrrolo[1,2-*b*]pyridazine **39**, $Y = \text{N}$. In Tabelle 1 sind einige typische Verbindungen **39**, die nach Schema 17 synthetisiert wurden, zusammengestellt [75–77].

Tabelle 1. Einige Daten der Betaine **38** und der Spiro[1,8a-dihydroindolizine] (sowie ihrer N-Analoga **39**). –R–R– = $-(\text{CH}=\text{CH})_2-$ (Benzoanellierung). $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$. Von den Betainen konnten **38k** und **38s** (siehe Tabelle 5) isoliert werden. UV-Daten bei 20 °C in CHCl_3 bestimmt.

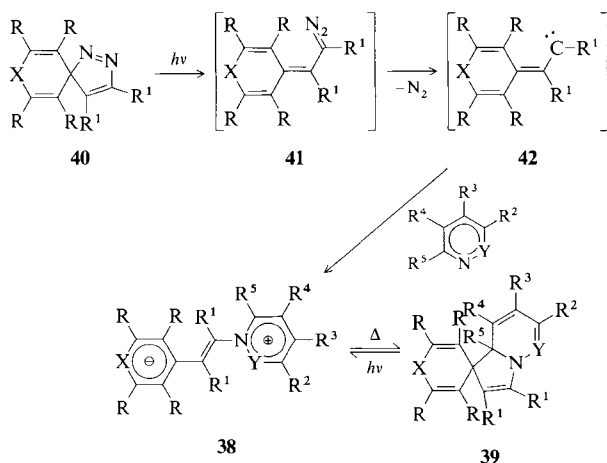
	X	Y	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Fp [°C]	39 Ausb. [%]	λ_{max} [nm] (ϵ)	38 λ_{max} [nm]	$k_{38 \rightarrow 39}$ [s ⁻¹]
	[a]										
a	–	CH	H	H	H	H	135	63	384 (10 500)	586	4.88×10^{-3}
b	–	CD	D	D	D	D	138	73	383	586	3.4×10^{-3}
c	–	CH	H	OCH ₃	H	H	145–147	73	376 (7730)	552	11.0×10^{-3}
d	H, H	CH	H	$(\text{CH}=\text{CH})_2$	H	H	162	52	385 (13 380)	572	1.2×10^{-5}
e	–	CH	H	$(\text{CH}=\text{CH})_2$	H	H	162	78	378 (14 390)	600	40 [b]
f	–	CCH ₃	H	H	H	H	130	31	383 (11 100)	570	2.21×10^{-3}
g	–	N	H	H	H	H	146	74	389 (9480)	505	14×10^{-3}
h	–	$\text{C}(\text{CH}=\text{CH})_2$	H	H	H	H	192	84	360 (15 400)	724	2.7 [b]
i	–	$\text{C}(\text{CH}=\text{CH})_2$	H	H	H	CH ₃	236	40	363 (12 250)	726	0.1 [b]
j [d]	–	CH	H	H	H	H	184	12	376 (10 600)	694	832 [b]
k [e]	–	CH	H	H	H	H	194	89	392 (11 300)	629	27.7 [b, c]
l	C=O	CH	H	H	H	H	183	61	388 (8260)		

[a] Ein Strich bedeutet eine Nullbrücke. [b] Blitzphotolytisch bestimmt von Dr. H. Hermann, Mülheim a. d. Ruhr. [c] Cyclisierung in zwei Teilschritten; der angegebene Wert bezieht sich auf den schnellen Schritt, der weder nach der 1. noch nach der 2. Ordnung verläuft. [d] $R^1 = \text{H}$. [e] $R = \text{C}_6\text{H}_5$.

Die Bildung von **39** dürfte wie folgt zu formulieren sein: An den elektronenarmen Cyclopropenring in **36** lagert sich das (Di)Azin unter nucleophiler Addition an. Das entstehende Cyclopropyl-Anion öffnet sich zum Allyl-Anion – hier dem Betain **38** –, wobei der Prozeß **37** → **38** bei einer konzertierten Reaktion nach den Woodward-Hoffmann-Regeln eine conrotatorische Ringöffnung sein sollte. **38** kann durch 1,5-Elektrocyclisierung zu **39** reagieren. Belichtung von **39** ergibt **38**, d. h. $38 \rightleftharpoons 39$ ist ein neues photochromes System.

Diese Synthese nach der Cyclopropen-Route weist eine große Variationsbreite auf (siehe Tabelle 1). Damit sind Verbindungen mit maßgeschneiderten Eigenschaften unter sehr milden Bedingungen in guten Ausbeuten erhältlich^[74–78 a]. Neuartige Materialien vom Typ **39** mit eingebauter Kronenethereinheit wurden ebenfalls hergestellt^[78 b].

Pyrazol-Route: Ein Problem trat allerdings bei der Übertragung dieser Synthese auf die Darstellung CN-substituierter Verbindungen **39** auf: Cyan-substituierte Spirocyclopropene **36** sind nicht bekannt^[79]. Wir haben daher eine Alternativsynthese entwickelt, bei der Spiropyrazole **40** direkt bestrahlt werden (Schema 18). In situ entsteht dabei zunächst durch Ringöffnung die Diazoverbindung **41**, die Stickstoff verliert und das Fulvencarben **42** ergibt. **42** kann jetzt mit dem (Di)Azin zum Betain **38** reagieren; Cyclisierung liefert dann die Spirodihydroindolizine **39** oder die N-Analoga. Auf diese Weise ist es nun auch möglich, Cyan-substituierte Spezies **39** herzustellen und vor allem bei Verbindungen mit reaktionsträgen Resten, z. B. $R^1 = \text{Trifluormethyl}$, die Ausbeuten wesentlich zu verbessern^[75, 80].

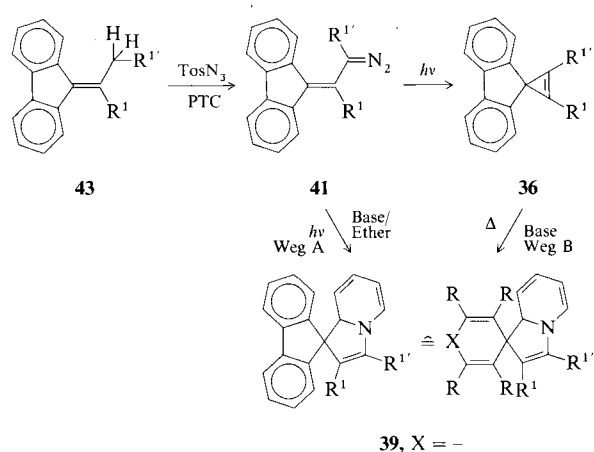


Schema 18. Pyrazol-Route zu **38** und **39**. – R – R – = –(CH=CH)₂– (Benzoanellierung), $R^1 = \text{CN}$, CO_2CH_3 etc., X = – (Nullbrücke), C = O, S.

Diazo- oder Vinyl-Carben-Route: Mit den beiden bisher genannten Verfahren lassen sich in Position 2 und 3 von **39** lediglich zwei gleiche Reste R^1 einbringen. Da die photochromen Eigenschaften von **39** im wesentlichen von der Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 bestimmt werden, war eine gezielte Synthese unsymmetrisch substituierter Spezies **39** notwendig.

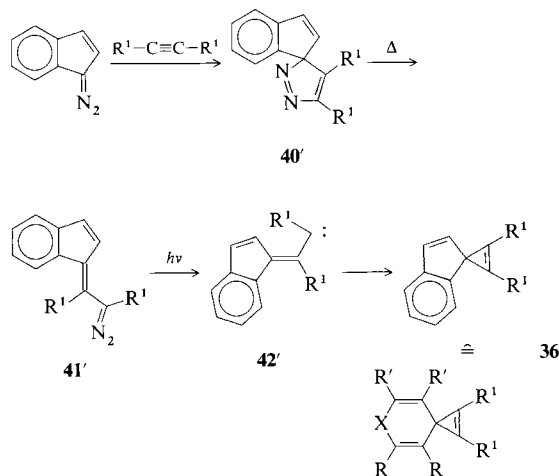
Das bekannte Fulvenderivat **43** wird dazu mit ToSN_3 in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators (PTC) unter Diazogruppenübertragung zu **41** umgesetzt^[81] (Schema 19, Weg B). Die Belichtung von **41** ergibt dann über das Vinylcarben **42** das Spirocyclopropen **36**. Dieses reagiert mit geeigneten nucleophilen Basen zu **39**. Alternativ kann **39** auch

durch direkte Photolyse von **41** in basischem Ether synthetisiert werden^[82, 83 a] (Weg A).



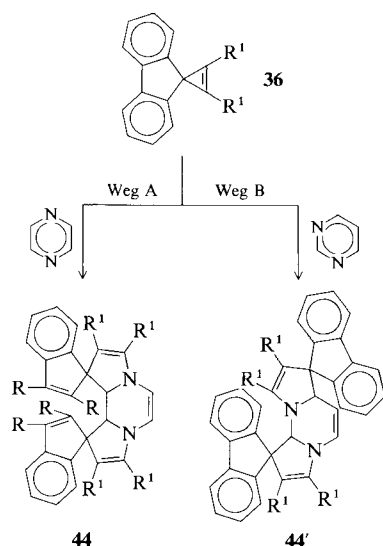
Schema 19. Diazo- oder Vinylcarben-Route zu (**38** und) **39**. Weg A: $R^1 = R^1' = \text{CO}_2\text{CH}_3$: Ausbeute 75 %; $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R^1' = \text{CN}$: 12 %; Weg B siehe Tabelle 1.

Retro-1,5-Elektrocyclisierung: Interessant verläuft die Thermolyse von Spiropyrazolen **40**. So entsteht aus dem Spiro[inden-1,3'-pyrazol] **40'** in Umkehr der Bildung des Vinyl-diazoalkan **41'**^[82], das analog wie in Schema 19 beschrieben über **36'** zu **39** umgesetzt werden kann (siehe Schema 20).

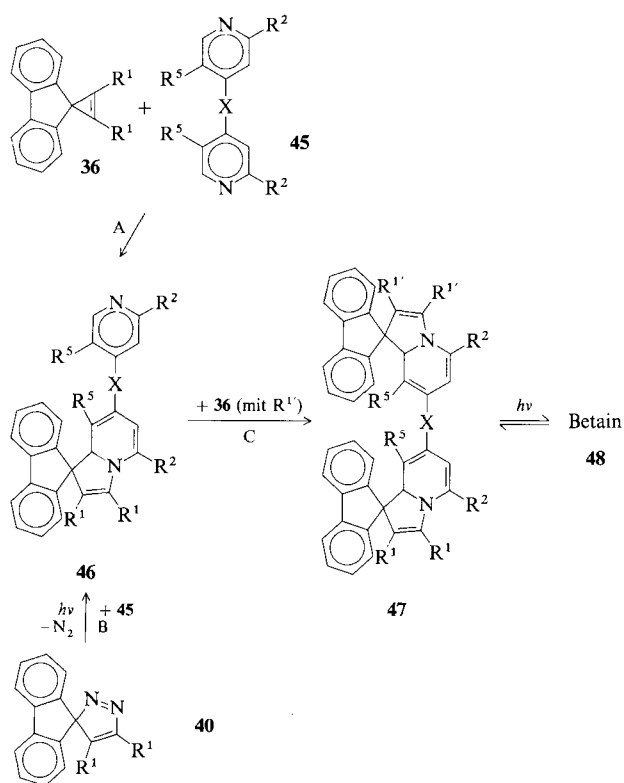


Schema 20. – R – R – = –(CH=CH)₂–, $R' = \text{H}$, $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ($\equiv \text{E}$), X = – (Nullbrücke).

Bichromophore Systeme: Zur Synthese bifunktionaler photochromer Verbindungen (vgl. auch Abschnitt 1) vom Typ 2 lassen sich im Prinzip zwei Routen vorhersehen: 1) monofunktionelle ungesättigte Spiroverbindung + bifunktionelle Base und 2) bifunktionelle ungesättigte Spiroverbindung + monofunktionelle Base; die bifunktionelle Spiroverbindung kann über eine Bis(diazo)verbindung oder ein Bisalkin aufgebaut werden^[83 b]. – Wie Schema 21 zeigt, liefert die Reaktion von **36** mit Pyrazin oder Pyrimidin (im Gegensatz zur Reaktion mit Pyridazinderivaten) die hochinteressanten Bis-Addukte **44** bzw. **44'** (Route 1). Nur die Verbindungen vom Typ **44'** sind jedoch photochrom.



Schema 21. – R–R– = –(CH=CH)₂–. Weg A: R¹ = CO₂CH₃: Ausbeute 50%; R¹ = CO₂tBu: 30%. Weg B: R¹ = CO₂CH₃: 24%; R¹ = CO₂tBu: 32%; R¹ = COCH₃: 28%.

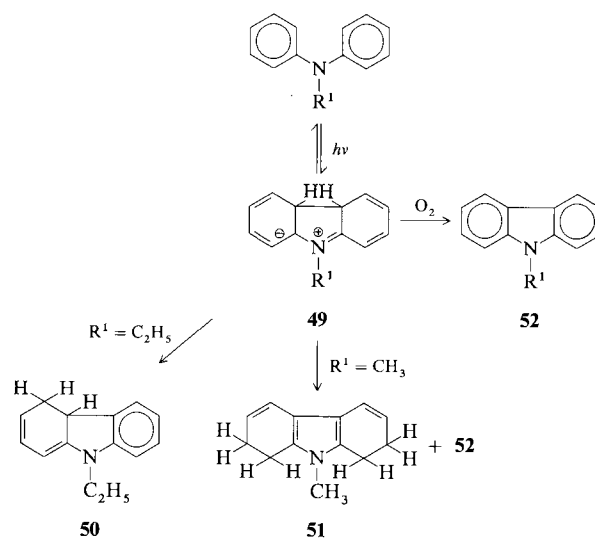


Schema 22. R¹ = CO₂CH₃, COCH₃ (siehe Tabelle 2).

Trennt man die beiden nucleophilen Zentren der Azine, so erhält man Verbindungen vom Typ der Bis(pyridine) **45**. Die Reaktion dieser Bis-Basen **45** mit Spirocyclopropenen **36** ergibt zunächst 1:1-Addukte **46**. In Abhängigkeit von der Reaktionsführung kann aber auch das 2:1-Addukt **47** synthetisiert werden (Schema 22, Tabelle 2). Je nach Abfolge der Einzelschritte lassen sich sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Bichromophore erhalten^[40, 84] (Schritte A, C bzw. B, C). – Auch Route 2 (über eine Bis(diazo)verbindung) konnte realisiert werden^[84].

3.2.3. Typ-3-Systeme

Typ-3-Systeme sind schon seit geraumer Zeit bekannt. Thermische Folgereaktionen – meist sigmatrope H-Verschiebungen (und eventuell Oxidationen) bei mittleren oder erhöhten Temperaturen – bewirken jedoch die irreversible Bildung von **51** und **52**, so daß das System nicht als reversibles photochromes System betrachtet werden kann^[85] (Schema 23).



Schema 23.

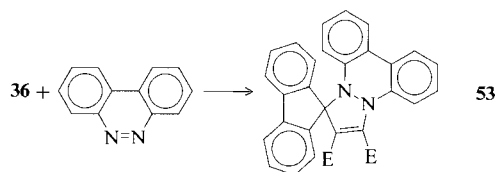
3.2.4. Gemischte Systeme

Typ-1,2-Systeme: Blockiert man in den Pyridazinderivaten, die normalerweise Verbindungen **39** ergeben, die *o*- und *o'*-Position durch Benzoanellierung, dann muß der Ringschluß im Betain **38** – z. B. ausgehend von **36** und Ben-

Tabelle 2. Einige Daten der 2:1-Addukte **47**. E = CO₂CH₃. UV-Daten bei 20 °C in CH₂Cl₂ bestimmt.

	R ¹	R ^{1'}	X [a]	R ²	R ⁵	Fp [°C]	47 Ausb. [%]	λ _{max} [nm] (ε)	48 λ _{max} [nm]	k _{48→47} [s ⁻¹]
a	E	E	–	H	H	218	39	396 (20 400)	630	6.7 × 10 ⁻³
b	Ac	Ac	–	H	H	160	48	420 (13 600)	575	1.7 × 10 ⁻³
c	E	E	–	Me	H	220	75	396 (20 900)	628	2.1 × 10 ⁻³
d	E	E	–	H	Me	192	69	399 (14 500)	623	17.8 × 10 ⁻³
e	E	E	(CH ₂) ₂	H	H	126	48	381 (24 600)	596	6.9 × 10 ⁻³
f	E	E	(CH ₂) ₂	H	H	186	73	394 (15 100)	702	4.6 × 10 ⁻³
g	E	Ac	–	H	H	188	37	407 (16 700)	585	2.5 × 10 ⁻³
h	E	Ac	–	Me	H	138	28	404 (22 300)	590	9.0 × 10 ⁻³
i	E	Ac	(CH ₂) ₂	H	H	162	58	401 (23 800)	650	1.3 × 10 ⁻³

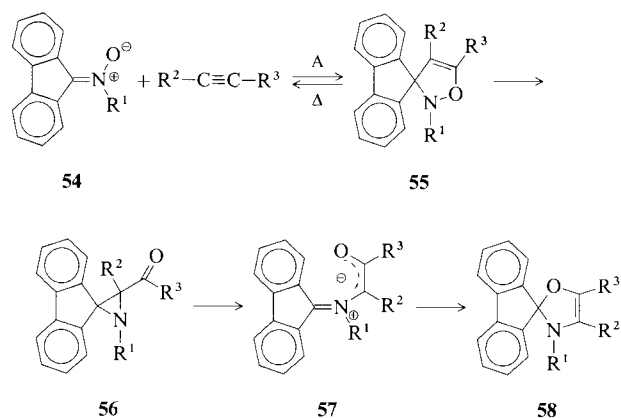
[a] Ein Strich bedeutet eine Nullbrücke.



Schema 24. E = CO₂CH₃.

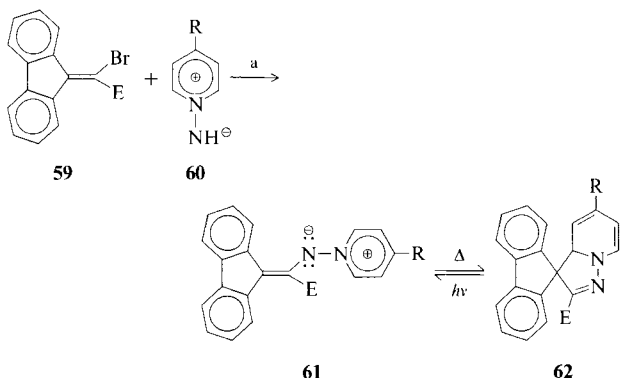
zo[c]cinnolin – zu einem Dihydropyrazol- und nicht zu einem Dihydropyrrolring führen (Schema 24). Auf diese Weise öffnet sich ein eleganter Zugang zu **53**, dem ersten Typ-1,2-System^[86].

Typ-1,2-Aza-Oxa-Systeme: Durch 1,3-dipolare Cycloaddition sollten aus Nitronen und Alkinen Isoxazole herstellbar sein. In der Tat können entsprechende Spirodihydroisoxazole **55** nach diesem Verfahren präpariert werden; sie sind allerdings nicht mehr photochrom, sondern bei mittleren Temperaturen thermochrom. Bei höheren Temperaturen lagern sie sich irreversibel über **56** und **57** in Spirodihydroisoxazole **58** um^[87a] (Schema 25).



Schema 25. 0–10 °C; R¹ = C₆H₅, R² = R³ = CF₃, Ausbeute an **55**: 89%; R¹ = C₆H₅, R² = R³ = COCH₃: 80%.

Typ-2,3-Diaza-Systeme: Die 1,3-dipolare Cycloaddition, die bei der Synthese von fünfgliedrigen Heterocyclen so effizient ist^[72], ermöglicht es auch, Spiroheterocyclen vom Typ 2,3 herzustellen. Setzt man geeignet substituierte Dibenzo-pentafulvene **59**^[87b] mit Pyridin-*N*-imin **60**^[88] nach Schema 26 um, so bilden sich die 3,3a-Dihydropyrazolo[1,5-*a*]pyridine **62**. Die Verbindungen **62** sind photochrom und repräsentieren somit das erste System vom Typ 2,3 mit einem Dihydropyrazolring als zentraler Einheit^[40, 84, 89a].



Schema 26. R = H: Ausbeute 67%; R = CH₃: 30%; R = CN: 35%; E = CO₂CH₃.

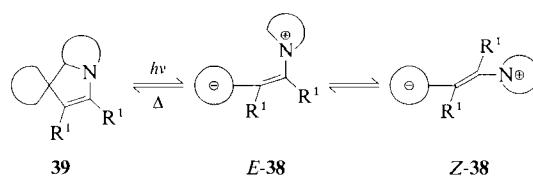
Tabelle 3. Klassifizierung und charakteristische Strukturmerkmale der neuen photochromen Systeme. a: bei der 1,5-Elektrocyclisierung geschlossene σ-Bindung (Vgl. auch [49c]).

Verb.	Typ	zentraler Fünfring	Verb.	Typ	zentraler Fünfring
	1	–	53	1,2	
39	2		55	1,2	
49	3		62	2,3	

3.3. Struktur und Reaktivität

Handelt es sich bei der Reaktion **38** → **39** nun tatsächlich um eine 1,5-Elektrocyclisierung, so wie sie für das System Penta-dienyl-Anion–Cyclopentenyl-Anion (**29a** → **29b**) postuliert wurde? In Tabelle 3 sind **39** und verwandte Verbindungen zum besseren Vergleich auf den zentralen Heterocyclen reduziert, der bei der 1,5-Elektrocyclisierung geschlossen wird.

Mit a sind die jeweiligen σ-Bindungen gekennzeichnet, die photochemisch (oder seltener thermisch) gebrochen werden. Wesentlich ist, daß dabei – anders als bei der Ringöffnung des Cyclopentenyl-Anions – keine Anionen entstehen; die elektroneutralen fünfgliedrigen Heterocyclen ergeben photoinduziert stets Zwitterionen (Betaine); Schema 27 zeigt – sehr vereinfacht – deren *E*- und *Z*-Isomere. Dies ist als Charakteristikum dieser Klasse photochromer Verbindungen zu betrachten; 6-Atom-6π-Systeme verhalten sich anders (vgl. Schema 2).




Schema 27.

3.4. UV-Spektren und Messungen der Halbwertszeit

Die UV-Spektren der Dihydroindolizine **39**, X = CH, und Dihydropyrrolo[1,2-*b*]pyridazine **39**, X = N, weisen normalerweise Absorptionsmaxima im nahen UV bei 360 bis ca. 410 nm auf. Die photoinduziert gebildeten Betaine **38** absorbieren bei ca. 505–726 nm (Tabelle 1). Analoges gilt für die bichromophoren Systeme **47** und die Betaine **48** (381–420 nm bzw. 575–702 nm). **39** und **47** sind damit farblos bzw. schwach gelb, während die Betaine **38** bzw. **48** fast sämtliche Farbtöne aufweisen können. Für Anwendungszwecke stehen also Farbformen (= Betaine) **38** und **48** mit praktisch allen möglichen Farbnuancen zur Verfügung. Die

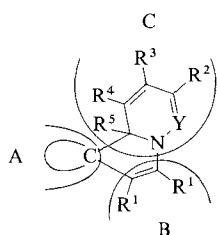
Tabelle 4. Aktivierungsparameter für die Cyclisierung von Betainen **38** zu Dihydroindolizinen (und N-Analoga) **39** (in CH_2Cl_2). —R—R— = $-(\text{CH}=\text{CH})_2-$ (Benzoanellierung).

						
39	R ¹	Y	ΔG^* [kcal mol ⁻¹]	ΔH^* [kcal mol ⁻¹]	ΔS^* [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]
a	CO_2CH_3	CH	20.1	15.9	-14.2	14.2
m	CN	CH	23.4	17.8	-18.6	16800
n	CN	N	22.4	15.3	-22.0	3375
o	CN	CCH_3	31.6	23.2	-24.9	113760

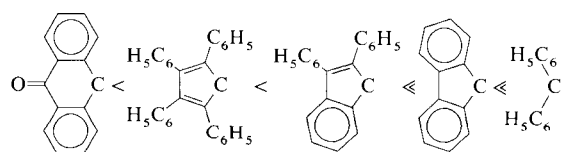
Verbindungen **39** und **47** absorbieren noch im kurzwelligen Bereich des Sonnenspektrums (UVA). Die thermische Rückreaktion der aus **39** gebildeten Betaine **38** kann UV-spektroskopisch verfolgt werden, so daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit und die Halbwertszeit $t_{1/2} = \ln 2/k$ der farbigen Betaine **38** bestimmen lassen.

Durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen können die Aktivierungsparameter für die Reaktion **38** → **39** ermittelt werden. Typische Beispiele dieser Meßergebnisse zeigt Tabelle 4.

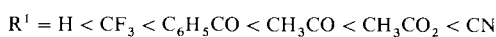
Zur Analyse der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung wird das Molekül **39** in die drei Regionen A, B und C eingeteilt (Schema 28). Aus den Tabellen 1, 2 und 4 geht hervor, wie sich Variationen in diesen Regionen auf die Lebensdauer (Halbwertszeit $t_{1/2}$) der Farbform **38** auswirken.



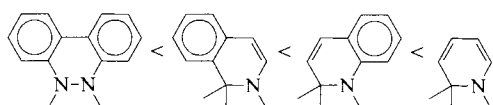
Region A:



Region B:



Region C:



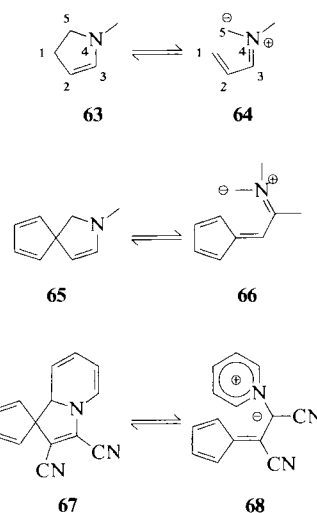
Schema 28. Die angegebenen Veränderungen in den Regionen A, B und C stabilisieren die Farbform **38** (d. h. erhöhen $t_{1/2}$).

Region A: Beim Übergang vom Anthron- über den Tetraphenylcyclopentadien-, Diphenylinden-, Fluoren- zum Diphenylmethan-Rest findet man zunehmende $t_{1/2}$ -Werte^[89 b].

Region B: Der Austausch von $\text{R}^1 = \text{H}$ durch die Trifluormethyl-, Benzoyl-, Acetyl-, Acetoxy- und schließlich die Cyan-Gruppe führt ebenfalls zu höheren $t_{1/2}$ -Werten. Je stärker also der Elektronenzug an der Doppelbindung, desto stärker ist offenbar die Delokalisierung der negativen Ladung und damit die stabilisierende Wirkung des Substituenten.

Region C: Beim Übergang von einem tricyclischen (Benzo[c]cinnolin) zu einem bicyclischen (Isochinolin oder Chinolin) und zu einem monocyclischen Azin wird $t_{1/2}$ der Farbform vergrößert. Das ist damit erklärbar, daß **38** durch Resonanz in dieser Reihe immer stärker stabilisiert wird. Für R^2 bis R^5 gilt die Reihenfolge $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Durch Substituenten R^5 wird $t_{1/2}$ generell erhöht.

Die Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen^[90, 91] lassen sich durch semiempirische Rechnungen vom Typ MINDO/3 reproduzieren (Abb. 1)^[92]. Dabei wurden für die Ringform (\cong **39**) das Modell **65** und für die Betainform (\cong **38**) das Modell **64** gewählt (Schema 29).



Schema 29. Gleichgewichte zwischen Dihydropyrrolo (63, 65, 67) und Betainen (64, 66, 68). Willkürliche Numerierung der Atome.

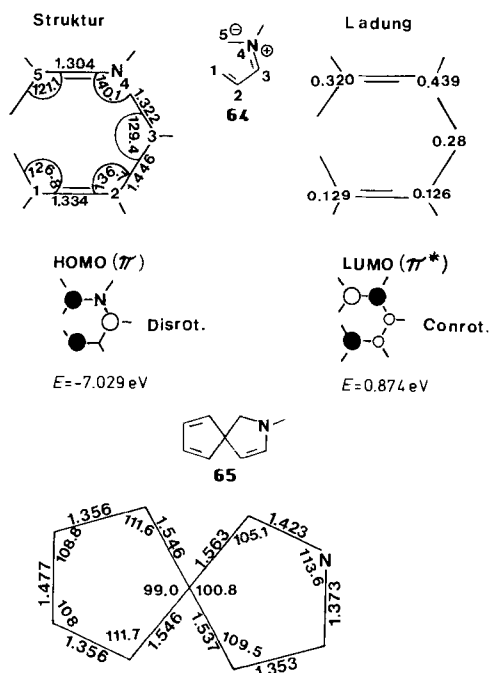


Abb. 1. Ausgewählte Resultate der MINDO/3-Rechnungen an **64** (Modell für **38**) und **65** (Modell für **39**).

Es wurden folgende Resultate für das Betain **64** erhalten:

- 1) Die Bindung zwischen C-2 und C-3 ist eher als Einfachbindung, die anderen sind als Doppelbindungen zu formulieren (Drehung um C-2/C-3 ergibt dann Konformere).
- 2) Die negativen Ladungen sind bevorzugt an C-3 und C-5, die positiven Ladungen vorwiegend am Stickstoff lokalisiert. Das bedeutet, daß insbesondere Elektronenakceptor-Substituenten im wesentlichen an C-3 eine Rolle spielen sollten.

Analoge Ergebnisse lieferten MINDO/3-Rechnungen der komplexeren Systeme^[92] vom Typ **67** und **68**, die prinzipiell entsprechende Schlüsse ermöglichten. Eine Röntgenstrukturanalyse von **39p** bestätigte die berechnete Molekülgestalt der Spirodihydroindolizin-Form **39**^[91 a] (Abb. 2).

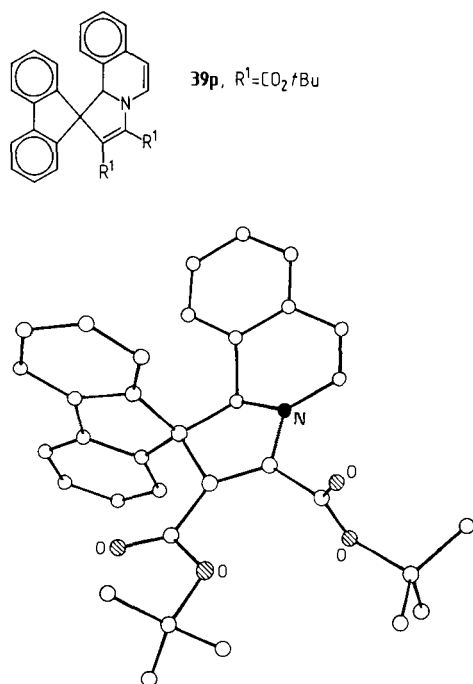


Abb. 2. Struktur von **39p** im Kristall; genaue Werte für Bindungslängen und Bindungswinkel siehe [91].

3.5. Hammett-Studien der thermischen Elektrocyclisierung **38** → **39**

Um die Ergebnisse semiempirischer MINDO/3-Rechnungen zu überprüfen und elektronische Effekte bei der 1,5-Elektrocyclisierung **38** → **39** zu quantifizieren, wurden Lineare-Freie-Energie-Beziehungen studiert. Dabei sollten zunächst 7-substituierte Verbindungen **39** untersucht werden. In Region B des Moleküls (siehe Schema 28) wurden die Substituenten $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, COCH_3 und CN eingebaut^[83, 93]. Die aus einer Hammett-Korrelation der Cyclisierungsgeschwindigkeit $k_{38 \rightarrow 39}$ erhaltenen ρ -Werte sind für die Reaktion $R^3\text{-38m} \rightarrow R^3\text{-39m}$ geringfügig positiv, für die Reaktionen $R^3\text{-38a} \rightarrow R^3\text{-39a}$ und $R^3\text{-38q} \rightarrow R^3\text{-39q}$ dagegen eindeutig negativ (Abb. 3).

Wie könnte dieser Effekt zustandekommen? Schema 30 gibt Auskunft. Hier soll nur die Teilstruktur α des Betains **38** betrachtet werden; es sind mehrere Resonanzstrukturen denkbar.

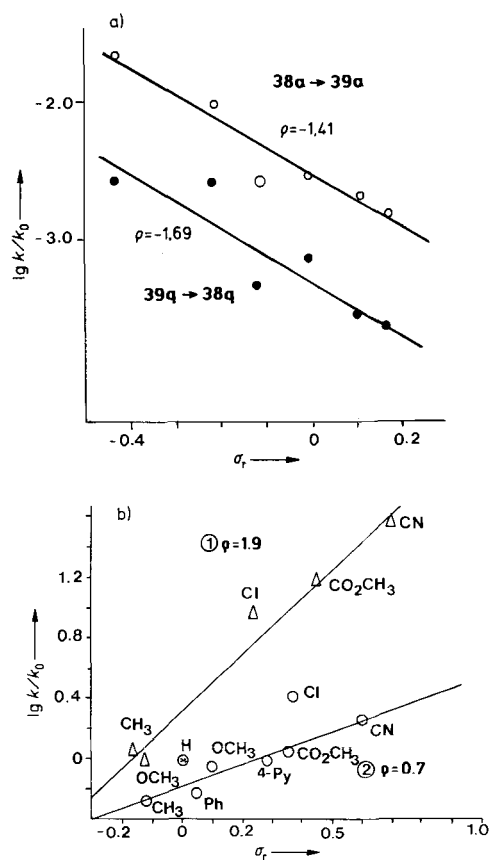
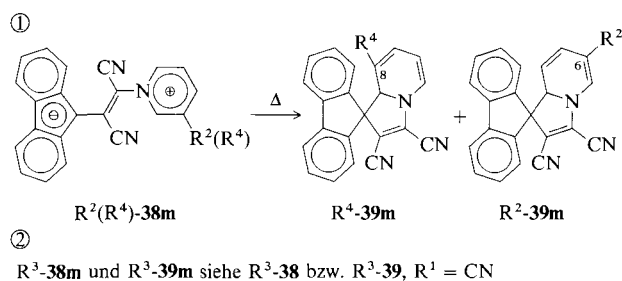
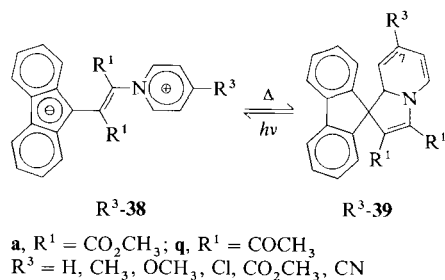
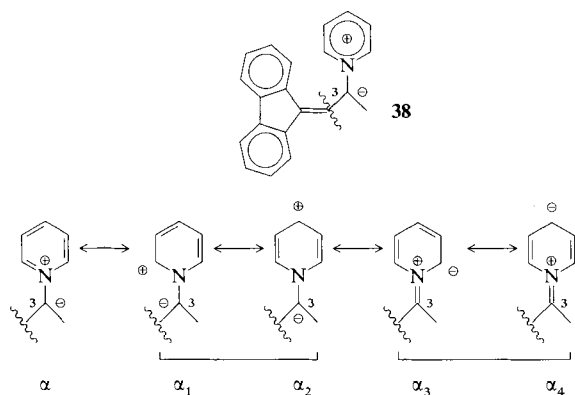


Abb. 3. Hammett-Korrelationen für die 1,5-Elektrocyclisierung einiger Betaine **38** zu Spirodihydroindolizinen **39**. a) Reaktionen **38a** → **39a** und **38q** → **39q** ($r = 0.983$ bzw. 0.82); b) Reaktionen von *m*- und *p*-substituiertem **38m** zu **39m** ($r = 0.962$ bzw. 0.981).

Befindet sich in Position 3 ein starker Elektronenakceptor, z. B. CN , dann tritt im Übergangszustand offenbar ein positives Reaktionszentrum auf. Die nucleophile Cyclisierung **38** → **39** wird dann durch Acceptorsubstituenten favorisiert, wobei die Grenzstrukturen α_1 und α_2 das größte Gewicht haben. Ist Position 3 jedoch von einem schwachen Elektronenakceptor besetzt, z. B. CO_2CH_3 oder COCH_3 , dann liegt im Übergangszustand eher ein negativiertes Reaktionszentrum vor. Die Elektrocyclisierung ist daher als elek-



Schema 30. Teilstrukturen des Betains **38**, an denen die Lokalisierung der Ladungen im Heteroring erklärt wird.

trophile Reaktion anzusehen. Daten für den Effekt von Donoren und Acceptoren in Region C sind in Abbildung 3b zusammengestellt.

3.6. Regioselektivität

Wird das Betain **38m** in Position 6 substituiert (vgl. Abb. 3), dann sollte die 1,5-Elektrocyclisierung Regioisomere vom Typ **R²-39m** und **R⁴-39m** liefern. Intuitiv erwartet man das Dominieren des Regioisomers **R²-39m**. Wie eine detaillierte Studie (Abb. 4) jedoch klarlegt, überwiegt – völlig unerwartet – fast stets das sterisch ungünstigere Regioisomer **R⁴-39m**. Im Falle der Donorsubstituenten (OCH₃, CH₃, Cl) ist die Reaktion sogar regiospezifisch; im Falle der Substituenten C₆H₅, CO₂CH₃ und CN beträgt der Anteil an **R⁴-39m** 40, 58 bzw. 75%.

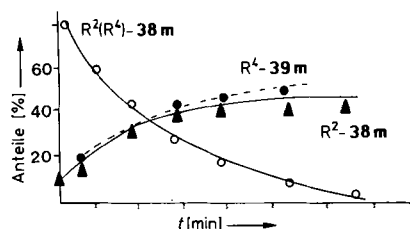
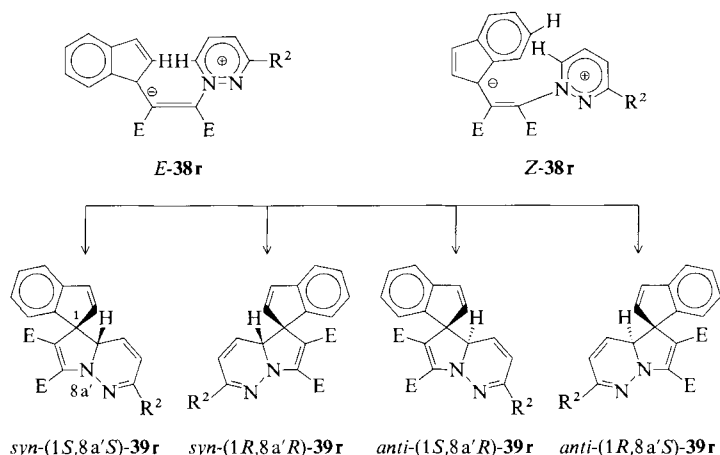


Abb. 4. Regioselektivität bei der 1,5-Elektrocyclisierung von substituierten Betainen **38m** zu den Regioisomeren **R⁴-39m** und **R²-39m**. Das Diagramm gilt für $R^2 = R^4 = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CN}$.

Dieses Phänomen ist wohl eher für eine pericyclische als für eine ionische Reaktion charakteristisch.

3.7. Stereochemie der 1,5-Elektrocyclisierung

Die elektrocyclische Ringöffnung von **39** sollte photochemisch conrotatorisch, thermisch disrotatorisch verlaufen ((4n + 2)π-Elektronensystem). Zunächst entsteht das *E*-Isomer von **38**, das sich thermisch in das *Z*-Isomer umlagern kann. Um die Stereochemie des Ringschlusses **38** → **39** zu ermitteln, wählt man am besten eine Verbindung mit unsymmetrischem Spirorest, so daß Diastereomere gebildet werden. Wir synthetisierten zu diesem Zweck das Indenderivat **39r**, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, dessen Belichtung zu einem Betain **38r**



Schema 31. Mögliche Diastereomere **39r** bei der 1,5-Elektrocyclisierung von **38r**, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; $E = \text{CO}_2\text{CH}_3$.

führt, das achiral sein sollte. Die Elektrocyclisierung von **38r** sollte nun zwei Diastereomerenpaare ergeben (Schema 31).

Laut NMR-Analyse waren zwei Diastereomerenpaare im Verhältnis 94:6 entstanden. Eine genaue Analyse des 400-MHz-NOE-Differenzspektrums zeigte, daß das *syn*-Diastereomerenpaar als dominierende Komponente isoliert worden war. Das ermittelte Diastereomeren-Verhältnis bleibt auch nach mehreren Cyclen konstant; die Reaktion **38r** → **39r**, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, ist somit *diastereoselektiv*^[82 b]. Das gilt auch für das Derivat mit $R^2 = \text{Styryl}$ (*syn:anti* = 92:8). Damit ist für die 1,5-Elektrocyclisierung eines Dihydropyrrolsystems erstmals der Erhalt der Stereochemie und damit der disrotatorische Ringschluß **38** → **39** bewiesen.

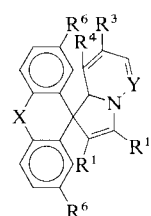
Die 1,5-Elektrocyclisierung **38** → **39** weist kleine ΔH^\ddagger -Werte und große negative ΔS^\ddagger -Werte auf, sie kann je nach Substituenten sowohl elektro- als auch nucleophil ablaufen, und das HOMO hat die korrekten Orbital-Koeffizienten. Die Reaktion ist regio- und diastereoselektiv, d. h. sie ist mit großer Wahrscheinlichkeit als pericyclische Reaktion anzusehen.

3.8. Photoreaktion 39 → 38

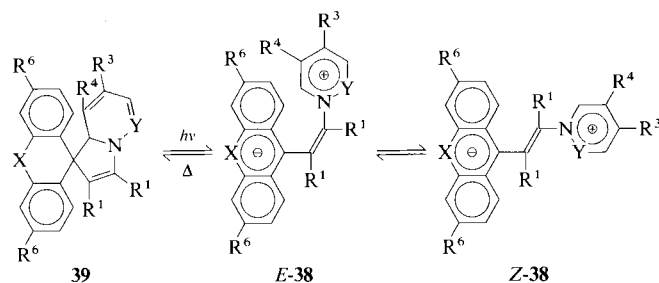
Zum tieferen Verständnis der Photoreaktion **39** → **38** sind Multiplizität und Kinetik zu bestimmen. Dazu müssen zunächst die photophysikalischen Konkurrenzprozesse quantitativ ermittelt werden und die Absorptions- und Emissionsspektren bekannt sein. Eine Übersicht der experimentellen Werte ausgewählter Spirodihydroindolizine (und N-Analoga) **39** gibt Tabelle 5.

Aus den UV-Spektren (siehe Tabellen 1 und 2) können weiterhin die natürlichen Lebensdauern und aus den Fluoreszenzspektren die Fluoreszenz-Quantenausbeuten Φ_F bestimmt werden (Tabelle 6). Eine direkte Messung der Lebensdauer τ_F von **39** bei Raumtemperatur gelingt infolge der geringen Fluoreszenz-Quantenausbeute nicht in allen Fällen, wohl aber bei 77 K (Tabelle 6).

Wie Tabelle 5 zeigt, können die Verbindungen **39** in drei Gruppen eingeteilt werden: A) Verbindungen mit einer C₆-Spirobrücke und Cyan- (oder Ester-)Substituenten R^1 (**39s, t**), B) Verbindungen mit einer C₅-Spirobrücke und Ester-Substituenten R^1 (**39a, e, g, g(Cl₂), g(Br₂)**) und C) Ver-

Tabelle 5. Ausgewählte Emissionsdaten einiger Dihydroindolizine (und N-Analoga) **39**. E = CO₂CH₃.**39**

39	X	Y	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁶	λ_f (max) [nm] [a]	λ_{ex} (max) [nm] [b]	$E(S_1)$ [kcal mol ⁻¹] [c]	$E(S_1)$ [kcal mol ⁻¹] [d]
a	—	CH	E	H	H	H	460	335	68.2	67.6
e	—	CH	E	(CH=CH) ₂	H	H	450	330	65.8	70.2
e'	—	CH	CN	(CH=CH) ₂	H	H	460	410	65.0	64.0
g	—	N	E	H	H	H	493	340	66.5 (65.7) [e]	67.6
g(Cl₂)	—	N	E	H	H	Cl	462	395	66.5	66.5
g(Br₂)	—	N	E	H	H	Br	497	390	66.1	66.5
m	—	CH	CN	H	H	H	495	360	67.6	62.2
n	—	N	CN	H	H	H	454	370	66.6	67.1
s	C=O	N	CN	H	H	H	508	400	63.6	60.6
t	C=O	CH	CN	(CH=CH) ₂	H	H	520	450	58.9	59.3

[a] Maximum bei 25 °C (in CH₂Cl₂). [b] λ_{ex} (max), Anregungswellenlänge. [c] Aus Emissionspektren. [d] Aus Absorptionsspektren. [e] Bei 77 K.Tabelle 6. Fluoreszenz-Lebensdauer τ_s (single photon counting), Fluoreszenz-Quantenausbeuten Φ_F , Reaktions-Quantenausbeuten Φ_R und Geschwindigkeitskonstanten k_{ic} sowie k_R für die photochemische Ringöffnung **39** → **38** bei 25 °C.

39	X	Y	R ¹	R ³	R ⁴	R ⁶	τ_s [ns]	Φ_F $\times 10^3$	k_F [s ⁻¹]	Φ_{ic}	k_{ic} [s ⁻¹]	$\Phi_R^{[a]}$	$k_R^{[a]}$ [s ⁻¹]
a	—	CH	E	H	H	H	1.94	—	—	0.67	2.20×10^8	0.43	3.41×10^8
d	H, H	CH	E	(CH=CH) ₂	H	H	0.50	—	—	0.20	1.63×10^9	0.80	4.04×10^8
d(Cl₂)	H, H	CH	E	(CH=CH) ₂	Cl	Cl	0.15	1.0	3.12×10^6	0.29	4.67×10^9	0.70	1.93×10^9
g	—	N	E	H	H	H	0.68	—	—	0.65	5.12×10^8	0.35	9.61×10^8
n	—	N	CN	H	H	H	0.21	3.5	1.74×10^7	0.36	3.00×10^9	0.63	1.74×10^9
s'	C=O	N	E	H	H	H	0.42	2.2	5.24×10^6	0.41	1.38×10^9	0.58	9.76×10^8
u	H, H	N	E	H	H	H	0.43	2.3	5.40×10^6	0.43	1.30×10^9	0.56	1.00×10^9

[a] Bei 77 K bestimmt.

bindungen mit einer C₅-Spirobrücke und Cyan-Substituenten R¹ (**39e**, **m**, **n**).

Beim Übergang von B zu A werden UV- und Fluoreszenz-Maxima bathochrom verschoben. Die Fluoreszenz-Quantenausbeuten sind in allen drei Gruppen sehr klein. Die Singulett-Energien für die Gruppen B und C liegen bei 65–68 kcal mol⁻¹ und für Gruppe A bei 59–63 kcal mol⁻¹ [194].

Die Anregung der aus orthogonalen Teileinheiten aufgebauten Verbindungen **39** dürfte in Region C stattfinden (vgl. Schema 28). Durch Pariser-Parr-Pople-Rechnungen [194] wird diese Zuordnung gestützt. Der entscheidende Chromophor in **39** dürfte damit die (Aza)Butadienyl-vinyl-Einheit sein. Intramolekulare Charge-Transfer-Anregungen sind wenig wahrscheinlich [194], und der emittierende ¹A_g-Zustand wird nicht direkt durch Absorption erreicht.

3.8.1. Multiplizität der Photoreaktion **39** → **38**

Versuche, den Triplett-Zustand von **39** mit bekannten Quenchern wie Biacetyl oder Anthracen zu löschen, blieben erfolglos, d. h. die Bildung des Betains **38** wurde nicht beeinträchtigt. Ein anderer Versuch hatte ein ähnliches Ergebnis: Tetramethyl-1,2-dioxetan reagiert bei der thermischen Zersetzung chemisch induziert zu Triplett-Aceton [195, 196]. Wird dieses Experiment in Gegenwart von **39** wiederholt, dann beobachtet man keine Bildung des Produkts **38** durch Chemiexcitation. Daraus muß man folgern, daß der angeregte Zustand ein Singulett oder ein schnell reagierendes, bimolekular nicht quenchbares Triplett ist (Einzelheiten siehe [194]).

Die Bestimmung der Quantenausbeuten für die Ringöffnung gestaltet sich nicht trivial. Das allgemeine Schema

Tabelle 7. Reaktions-Quantenausbeute Φ_R für die Photoreaktionen $39n \rightarrow 38n$ und $38n \rightarrow 39n$ bei 25 °C. Einzelheiten siehe Text. I_0 = Intensität [Einstein $s^{-1} cm^{-2}$]. Substituenten siehe Tabelle 5.

$39n \xrightleftharpoons[\Phi_2]{\Phi_1} 38n$					
I_0	k_2	Φ_{R1} [a]	Φ_{R2} [a]	Φ_{R1} [b]	Φ_{R2} [b]
3.6×10^{-11}	3.8×10^{-4}	1.32	0.94	0.84 ± 0.11	0.05 ± 0.12
4.5×10^{-11}	1.7×10^{-4}	1.11	0.02	0.81 ± 0.09	0.015 ± 0.11
8.0×10^{-10}	2.1×10^{-4}	0.86	0.002	0.87 ± 0.09	0.002 ± 0.10

[a] Unkorrigierte Werte. [b] Korrigierte Werte unter Berücksichtigung von k_2 .

kann wie folgt formuliert werden: Die Reaktion ist nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch reversibel: Das heißt, der thermischen (k_2) überlagert sich die photochemische Rückreaktion (k_1). Die Analyse erfordert daher nichtlineare Optimierungsverfahren (Näheres siehe [97]).

Die genauen Werte enthält Tabelle 6. In Tabelle 7 finden sich auch Näherungswerte für Φ_R , die mit der klassischen Methode unter Vernachlässigung der thermischen und photochemischen Rückreaktion bestimmt wurden. Die Quantenausbeuten sind darüber hinaus wellenlängenabhängig (siehe Abb. 5). Eine einfache Erklärung für diesen Sachverhalt steht noch aus.

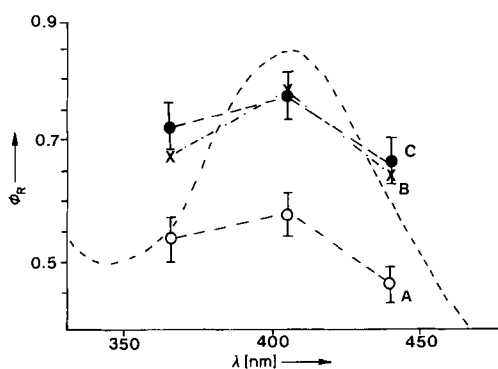


Abb. 5. Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute Φ_R bei der Photoreaktion der Spirodihydroindolizine $39m$ zu den Betainen $38m$. Als Derivate von $39m$ wurden verwendet: A: $R^3 = CH_3$; B: $R^3 = CO_2CH_3$; C: $R^3 = CN$ (siehe dazu Tabelle 5).

3.8.2. Kinetik

Mit den gemessenen Parametern kann die Kinetik der photochemischen Ringöffnung nach Gleichung (d) bestimmt werden:

$$\Phi_F + \Phi_R + \Phi_{ic} + \Phi_{isc} = 1 \quad (d)$$

Φ = Quantenausbeute von F = Fluoreszenz, R = Reaktion, ic = Internal Conversion, isc = Intersystem Crossing.

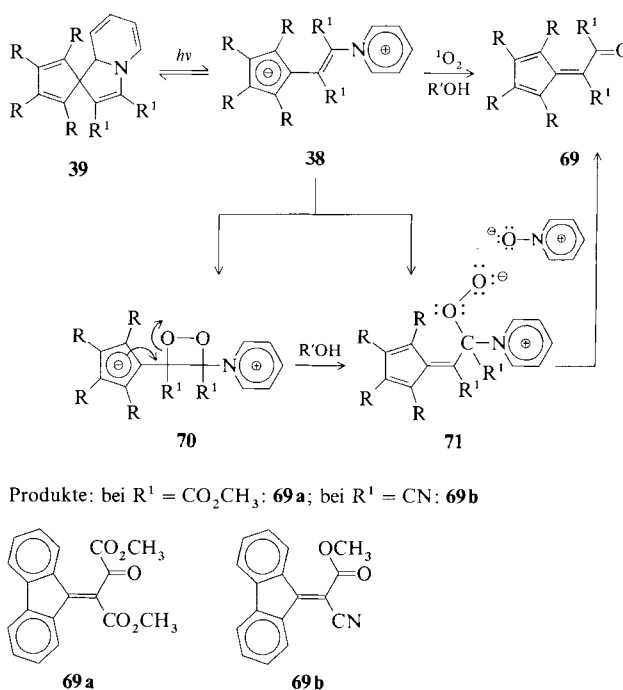
Da die Reaktion nicht über den Triplett-Zustand von 39 verläuft [94], kann $\Phi_{isc} = 0$ gesetzt werden. Mit dieser Annahme läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit k_R berechnen (siehe Tabelle 6). Die Auswertung von k_R zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe $39d(Cl_2) > 39n > 39u > 39s' > 39g > 39d > 39a$ abnimmt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Verbindungen 39 mit elektronenanziehender CN-Gruppe in Region B und elektronenarmem Dihydropyridazin-Rest in Region C

setzen sich offenbar bei der Photoreaktion am schnellsten zu 38 um. Laser-Blitzstudien der Kinetik des Prozesses $39 \rightarrow 38$ deuten darauf hin, daß nach der Photoanregung sofort das Betain 38 in der Z-Form entsteht [98]. Blitzspektroskopische Untersuchungen an einem Spirotetrahydroindolizin mit $R^1 = Benzoyl$ legen jedoch die Bildung eines Isomers nahe, das nach 1. Ordnung in die Z-Form übergeht [99]. Bei den bichromophoren Systemen 47 ist die Photoreaktion wesentlich komplexer.

3.8.3. Photostabilität

Spirodihydroindolizine (und N-Analoga) 39 zersetzen sich bei Belichtung nach einiger Zeit. Wird Sauerstoff jedoch ausgeschlossen, sind diese Systeme stabiler. In Gegenwart von Sauerstoff könnte das Betain 38 als Singulett-Sauerstoff-Sensibilisator wirken. Wir haben versucht, dieses Problem dadurch zu lösen, daß wir Singulett-Sauerstoff (sensibilisiert durch Hämatoporphyrin) hergestellt haben. Die Reaktion von 1O_2 mit $39 \rightarrow 38$ ergab dann ein basenfreies Produkt, und zwar im Falle des Bisesters $39a$ Fluorenylidenoxalesigsäureester $69a$, im Falle der Bis(cyan)verbindung $39m$ (CN statt CO_2CH_3) ein Cyanessigsäurederivat $69b$. Wie hat man sich die Bildung dieser Produkte vorzustellen? Denkbar wäre zunächst eine photochemische Ringöffnung der Spirodihydroindolizine 39 in einer electrocyclischen Reaktion zu den Betainen 38 . An dieses Betain könnte sich nun Sauerstoff in einer [2 + 2]-Cycloaddition zum Dioxetan 70 anlagern. Ringöffnung und Abspaltung von Pyridin-N-oxid (spektroskopisch nachgewiesen) sollten dann zu den Produkten $69a$ bzw. $69b$ führen. Wahrscheinlicher erscheint allerdings im Augenblick eine andere Reaktion mit dem Singulett-Sauerstoff: Direkter Angriff von 1O_2 am Betain 38 , Bildung eines Peroxids 71 , das jetzt in gleicher Weise wie eben geschildert zerfällt und die Produkte $69a$ bzw. $69b$ liefert (Schema 32) [100a]. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß



Schema 32. $-R-R- = -(CH=CH)_2-$.

das Betain **38** tatsächlich als Singulett-Sauerstoff-Sensibilisator fungieren kann^[100b].

4. Mögliche Anwendungen

Photochrome Systeme können aufgrund ihrer inhärenten Eigenschaften auf vielen Gebieten eingesetzt werden. Im Prinzip sind vier Hauptanwendungsgebiete möglich (siehe auch Tabelle 11), in denen jeweils spezielle Eigenschaften genutzt werden:

- 1) Kontrolle und Messung von Strahlungsintensität,
- 2) Kontrastbeeinflussung
- 3) Sonnenenergie-Konversion,
- 4) Informationsaufzeichnung und -speicherung.

Im folgenden werden charakteristische Beispiele für jede Gruppe vorgestellt.

Wesentlich für die Anwendung photochromer Systeme sind folgende physikalische (und chemische) Parameter:

- Absorptionsbereiche oder Arbeitswellenlängen,
- Empfindlichkeit,
- Reversibilität und Cyclenzahl,
- speichertechnische Eigenschaften.

Die jeweils gewünschten Eigenschaften für die genannten Anwendungsbereiche überschneiden sich manchmal sehr weitgehend. Unterschiede ergeben sich außerdem dadurch, daß die genannten Parameter in unpolarem oder polarem Solvens, im kristallinen Zustand oder in polymerer Matrix bestimmt werden.

4.1. Absorptionsbereiche/Arbeitswellenlängen

Je nach den Stoffklassen können die Absorptionsbereiche stark variieren. Abbildung 6 gibt eine Übersicht für gängige photochrome Verbindungen. Dabei wird offenkundig, daß

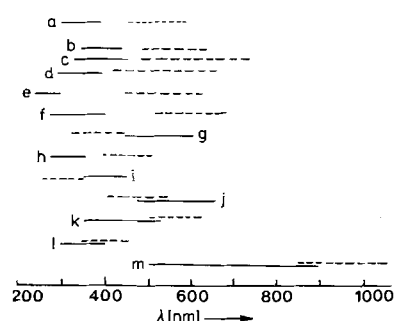


Abb. 6. Bereiche der Arbeitswellenlängen ausgewählter photochromer Verbindungen vor (—) und nach (---) der Bestrahlung. a: Fulgide (vgl. 9); b: Spirodihydroindolizine (und N-Analoga, vgl. 39); c: Bis(spirodihydroindolizine) (vgl. 47); d: Spiropyrane (vgl. 14, 16c, 72); e: Triphenylmethanderivate (vgl. 26); f: Hexaarylbiimidazole (vgl. 24b); g: Formazene; h: Hydrazone; i: Stilbene; j: Indigoide (vgl. 1, 2); k: Azomethine (vgl. 8, 22); l: Azoverbindungen; m: Cyanine.

die farblose Form zumeist im langwelligen UV oder im kurzwelligen sichtbaren Bereich absorbiert, die Farbform dagegen bei 450–600 nm. Lediglich die Bisbetaine **48** und die Cyanine absorbieren auch noch im langwelligen sichtbaren bzw. sogar im kurzwelligen IR-Bereich^[101, 102].

Hohe Extinktionswerte und Konversionsgrade erreichen dabei insbesondere Verbindungen, in denen

- ein Konjugationsisolator photoinduziert beseitigt wird,
- eine Cyaninstruktur entsteht,
- Polyene oder
- Charge-Transfer-Komplexe gebildet werden.

4.2. Empfindlichkeit

Die (Informations-)Empfindlichkeit eines photochromen Systems ist gegeben durch die auf eine Fläche von 1 cm² bezogene Energiemenge in Joule, die die optische Signalfunktion (Dichte (*D*)) um 0.1 gegenüber einer Bezugsdichte verändert. Photochrome Systeme weisen eine Empfindlichkeit von $E_{\max} \approx 10^{-3} \text{ J cm}^{-2} \text{ dB}^{-1}$ auf. Über Methoden zur Bestimmung der einzelnen Größen geben semiempirische Formeln Auskunft^[103]. Wichtig ist vor allem η , das von der Lage des photochemischen Gleichgewichts abhängt und oft bei 0.5 bis 1.0 liegt.

4.3. Reversibilität und Cyclenzahl

Für fast alle Anwendungsbereiche photochromer Substanzen gehören die Reversibilität und hohe Cyclenzahl *Z* eines Systems zu den wichtigsten Parametern. Die Cyclenzahl *Z* wird im wesentlichen durch den Anteil reversibler (und irreversibler) Nebenreaktionen begrenzt; die irreversiblen Prozesse werden dabei als Ermüdungs- oder Fatigue-Prozesse bezeichnet. Auch Matrixeffekte können sich begrenzend auf die Cyclenzahl auswirken. In Tabelle 8 sind einige typische Cyclenzahlen Z_{exp} zusammengestellt.

Die vieluntersuchten Spiropyrane^[4] haben sehr geringe Cyclenzahlen von 10¹ bis 10². Neuere Systeme sind die Spirodihydroindolizine **39**, die Thymine und die Fulgide (z. B. Aberochrom 540 **9a**), mit Cyclenzahlen von 10³ bis 10⁴. Aberochrom 555 **9b** und Salicylidenaniline weisen sogar Z_{exp} -Werte von 10⁴ bis 10⁵ auf. Diese Cyclenzahlen machen die neueren photochromen Systeme äußerst interessant.

Verbindungen, deren Photochromie auf Triplett-Triplett-Absorption beruht, z. B. Coronen, können im Prinzip unendlich große Cyclenzahlen haben.

4.4. Photochemische Stabilität

Die photochemische Stabilität (und damit indirekt verknüpft die potentielle Cyclenzahl) kann auch durch photochemische Zersetzung bestimmt werden.

In Tabelle 9 sind neuere Ergebnisse derartiger Stabilitätstests wiedergegeben. Die Bedingungen sind dabei meist durch kommerzielle „Sun-Test-Geräte“ festgelegt (z. B. Xenon-Höchstdrucklampe; Beleuchtungsstärke 140 000 Lux).

4.5. Speichertechnische Eigenschaften

Photochrome Aufzeichnungs- und Speichermedien müssen die in Abschnitt 4 aufgeführten Kriterien aufweisen. Die Arbeitswellenlängen können heute recht gezielt gewählt werden. Vor allem die billigen He/Ne-Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) und

Tabelle 8. Experimentell erreichte Cyclenzahlen $Z_{exp.}$ einiger photochromer und einiger nichtphotochemischer Systeme.

System	Wirkprinzip	$Z_{exp.}$	Lit.
<i>Organische photochrome Systeme:</i>			
Spirodihydroindolizine (+ <i>N</i> -Analoge) 39	Elektrocyclisierung (Valenztautomerisierung)	$> 10^3$	[40, 74–80, 82–84]
Fulgide, z. B.			
Aberochrom 999 (vgl. 9b)	Valenztautomerisierung	$\approx 10^3$	[23–27]
Aberochrom 540 (vgl. 9a)	Valenztautomerisierung	10^4 bis 10^5	[23–27]
Spiropyran in Polymeren	Valenztautomerisierung	10^1 bis 10^2	[4, 32–47]
Anthracene	Dimerisierung	10^3	[4]
Dinitrobenzylpyridine	Tautomerisierung	10^3	[4]
Thymin	Dimerisierung	10^3	[4]
α -Salicylidenanilin	Tautomerisierung	10^4 bis 10^5	[104a]
Acridiziniumverbindungen	Dimerisierung im Kristall	10^4	[104a]
Diisopropoxyindigo in Epoxidharz	Isomerisierung	10^2	[104b]
Aziridine	Valenztautomerisierung	10^2	[101]
<i>Anorganische photochrome Systeme:</i>			
AgX-Gläser	Photolyse	$3 \cdot 10^5$ bis 10^6	[101]
Calciumfluorid, dotiert	Elektronischer Prozeß	10^4	[101]
Strontiumtitanat, eisendotiert	Elektronischer Prozeß	10^4	[101]
<i>Nichtphotochemische Systeme:</i>			
Magnetband	Magnetischer Prozeß	10^5 bis 10^6	[101]
MnBi-Schicht	Magnetooptischer Prozeß	10^4	[101]
FEPC-Anordnungen	Photoleiter + Ferroelektrikum	10^{11}	[101]
Elektrophotothermoplastische Schichten	Elektrostatischer Prozeß	10^2 bis 10^4	[101]
MNOS-CCD-Speicher	Elektronischer Prozeß	10^{10} bis 10^{12}	[101]

Tabelle 9. Vergleich der photochemischen Stabilität von Spirodihydroindolizinderivaten **39g**, **v–y** [105] und klassischen Verbindungen **72** [4], **73** [49b, 108], **74** [109] vom Spiropyranotyp. Gemessen wird die zeitliche Abnahme der Einfärbungstiefe (100% bei $t = 0$) bei Bestrahlung mit einer Xenon-Höchstdrucklampe („Sun-Test“-Gerät, Beleuchtungsstärke 140 000 Lux; auf CR 39[®]-Glas bei ca. 40 °C). $t_{1/2}$ = Halbwertszeit.

39

72

73

74

	R^2	R^3	R^4	R^5	Dauer des Xenontestes					$t_{1/2}$
					1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	
					Einfärbungstiefe [%]					
39g	H	H	H	H	72.9	58.4	34.6	25.5	16.5	2.2 h
39v	CH ₃	H	H	H	47.7	12.1				57 min
39w	CH ₃	H	H	CH ₃	85.3	73.5	60.3	55.8		4.34 h
39x	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	73.5	29.4	7.3			1.56 h
39y	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	keine Einfärbung möglich					–
72										10 min
73										200 h
74										225 h [a]

[a] Unter Inertgas.

die GaAs-IR-Laser ($\lambda = 830$ nm) sind in diesem Zusammenhang interessant. Schnelle optische Arbeitsspeicher mit 10^6 Cylcen pro Sekunde wären dabei erwünscht; dafür müssen die bekannten photochromen Systeme sicher noch optimiert werden. Im Gegensatz dazu haben photochrome Systeme aufgrund ihrer Kornlosigkeit – anders als AgX-Filme – hohe Speicherdichte und hohes Auflösungsvermögen. Dieser Wert

Tabelle 10. Auflösungsvermögen (AV) und Speicherdichte (D_F) photochromer Systeme und anderer Speichermaterialien [101, 102].

System	AV [mm^{-1}]	D_F [bit cm^{-2}]
<i>Organische photochrome Systeme:</i>		
72 in Polyvinylbutyral (5 μm starke Schicht)	≥ 1000	10^8
<i>Anorganische photochrome Systeme:</i>		
Photochrome Gläser (AgX)	2100	4.4×10^8
Alkalimetallhalogenide	1000	10^8
Sodalithfilme	100	10^6
<i>AgX-Materialien:</i>		
ORWO NP 55	91	8.3×10^5
ORWO PF 5	250	6.25×10^6
ORWO DK 5	600	3.6×10^7
ORWO LP 2	2500	6.25×10^8
Agfa-Gevaert 8 E 70	3000	9×10^8
<i>Nichthalogensilbermaterialien:</i>		
Diazomikrofilm	1000	10^9
Dichromatschichten	2000–4000	4×10^8 bis 1.6×10^9
PbI ₂ -Schichten	1000	10^8
Dylux XP-503	500	2.5×10^7

liegt normalerweise bei 1000 mm^{-1} [102] (siehe Tabelle 10). Das Signal-Rausch-Verhältnis ist hervorragend.

4.6. Neuere Entwicklungen

Der Farbwechsel photochromer Materialien, der im wesentlichen durch Sonneneinstrahlung bedingt ist, wird vor allem auf dem Gebiet optischer Filter genutzt, also Brillengläser oder Linsen, Baugläser, Auto- oder Flugzeugscheiben (vgl. Tabelle 11).

Da die Silberhalogenid enthaltenen Brillengläser nach einiger Zeit Ermüdung zeigen und außerdem eine langsame (nichtlineare) Aufhellungskinetik aufweisen [4, 69], wurden organische photochrome Substanzen entwickelt und seit neuestem auf den Markt gebracht. Anstelle der für diesen Zweck verwendeten, nur in kristallinen Zustand photochro-

Tabelle 11. Anwendungsmöglichkeiten photochromer Systeme.

Kontrolle und Messung von Strahlungsintensität	Kontrastbeeinflussung	Informationsaufzeichnung und -speicherung
a) Optische Filter – Linsen – Gläser – Küvetten Strahlungsschutzeinrichtungen – Gläser – Brillen – Folien – Behälter Sonnenschutz Schutz vor Blitzlicht, Laserstrahlung etc. Dokumentenschutz Temperaturanzeige b) Aktinometrie, Dosimetrie – Aktinometer – Dosimeter	Photographische Masken zum Kontrastaussgleich – Filmmaterial Kontrastverstärkung projizierter Bilder – Bildschirme – Projektionswände Druckplattenherstellung, Schaltungen – Photolacke – Photopolymere Sonnenenergiekonversion Energiespeicherung	a) Bildmäßig – Sofortbildmaterial – Kopiermaterial (Büro) – Mikrofilm – Mikrofilm-Dupliziermaterial – Spray b) Digital – langsame Arbeitsspeicher (?) – Massen- oder Archivspeicher (extrem) Holographisch – Speicherplatten, – Speicherschichten – Kristalle Datenanzeigesysteme – Datenschirme (Bildschirme) Q-Switches (Laser) Molekularelektronik

men Aziridine^[106] wurden Spiropyrane wie **72**^[107] für photochrome Brillengläser herangezogen. Weitgehend ermüdungsfreie Systeme sind die Spirooxazine, die zur Zeit von den Firmen American Optical Company (**73**)^[108], PPG (**74**)^[109] und Rodenstock^[110] auf den Markt kommen. (Mögliche anwendungsreife Systeme sind in ^[76, 77] beschrieben.)

Die klassischen Fulgide **9** von Heller et al.^[23–26] sind als inverse photochrome Systeme ungeeignet für diesen Zweck. Heller ließ sich nun ein neues isomeres Fulgidsystem – die Heliochrome – patentieren, das als photoreaktives Material in Linsen oder Gläsern Verwendung finden soll^[111].

Für die Messung von Strahlungsintensitäten auf der Basis photochromer Verbindungen gibt es Aktinometer, die neuerdings kommerziell verfügbar sind. An dieser Stelle sei nur auf einige geeignete Verbindungen verwiesen, wie die aus der Reihe der Fulgide stammenden Aberochrome **540 9a**^[23–27, 103, 112] und **999 9b**, die im UV bzw. im Sichtbaren als Aktinometersubstanzen eingesetzt werden können. Hierher gehören auch die auf einer bimolekularen Photoreaktion beruhenden Endoperoxide (vgl. auch **21**) vom Typ der Heteroceanthronen (Actinochrome® 238/334 und 475/610)^[53, 54]. Entsprechend wird das Spiropyran **72** in der Lithographie als einfaches Dosimeter verwendet.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ist die Kontrastbeeinflussung. Photochrome Substanzen können als aktive Lichtfilter sowie auch in der Druckplattenherstellung und zur Herstellung von gedruckten Schaltungen herangezogen werden^[101, 113, 114].

Als drittes Gebiet sei die Sonnenenergie-Konversion genannt. Hier sind im Sichtbaren absorbierende photochrome Systeme mit hoher Speicherkapazität gefragt. Die Sonnenenergie wird dabei aber indirekt als Wärme gespeichert. Das bisher beste System dieser Klasse ist Quadricyclan^[115]. Allerdings wird gerade diese Forschungsrichtung auch mit kritischen Kommentaren bedacht^[9]. Für die Speicherung von Sonnenenergie als chemische oder elektrische Energie scheinen andere Formen günstiger zu sein^[10].

Eine sehr interessante Anwendung photochromer Systeme ist das Gebiet der Informationsaufzeichnung. Hier sind vor allem das Dylux- und das Perhalogenid-Verfahren zu nennen. Die bildmäßige Auswertung führt dabei zu Kopier-

material und zu Sofortbildmaterial^[102], bei dem die Cyclenzahl $Z = 1$ beträgt.

Eine elegante Variante fand diese Technik auch bei der Herstellung von Mikrobildern im „Photochromic Micro Images“- (PCMI-)Prozeß, der von der National Cash and Register Company vorgestellt wurde^[116]. Heute verwendet man zur Herstellung von Mikrobildern im wesentlichen den Diazomikro- oder den Vesicularfilm (Polyester/Diazoniumsalze)^[117].

Heller et al. entwickelten photochrome Verbindungen vom Typ der Fulgide **9**, die zur Informationsaufzeichnung und in der Holographie genutzt werden können^[118]. Die photochromen 2,4,5-Triphenylimidazolyl-Dimere (vgl. **24b**) können ebenfalls als Photoinitiatoren zur Herstellung von Hologrammen dienen^[119].

Eine zukunftsweisende Anwendung in der Herstellung optischer Aufzeichnungsmaterialien basiert auf der *trans-cis*-Isomerisierung von Azobenzolen in flüssigkristallinem Medium. Kovalent an Glas-Matrices fixiertes Azobenzol in einer nematischen oder cholesterischen Phase ergibt bei Belichtung stabile Bilder mit ausgezeichneter Auflösung. Dieser Prozeß ist auch zur Herstellung von Hologrammen verwendet worden^[120].

Eine Erweiterung dieses Prinzips ist die Verknüpfung photochromer Moleküle – wie Azobenzol^[121], Spiropyrane^[122] oder Fulgide^[121] – mit Polymeren oder flüssigkristallinen Polymeren. Derartige Kombinationen wurden in der Holographie^[117] oder in zerstörungsfreien optischen „Read-out“-Systemen eingesetzt^[121–123]. Nichtlineare optische Aufzeichnungsverfahren basieren auf der Anregung photochromer Moleküle durch Zwei-Photon-Prozesse. Spiropyrane eignen sich unter diesen Bedingungen als Basis zerstörungsfrei arbeitender Schreib-Lese-Systeme unter Verwendung von He/Ne-Lasern^[124]. Auch in der Herstellung von „Photoresists“ haben photochrome Spiropyrane Eingang gefunden^[125].

Eine neue Anwendung maßgeschneiderter Moleküle vom Typ der Spirodihydroindole ist die Frequenzverdoppelung von Laser-Strahlung. Durch elektrische Felder werden die fadenartigen dipolaren Merocyaninformen ausgerichtet. In Gegenwart zweier elektrischer Felder sind die quasikristallinen Farbstoffaggregate hervorragende Frequenzverdopp-

ler^[126]. Ein entsprechendes System auf der Basis der Spiro-dihydroindolizine wurde kürzlich patentiert^[127].

Ein interessanter Vorschlag betrifft Anwendungen auf dem Gebiet der Molekularelektronik^[128–131]. Durch Kombination eindimensionaler Leiter (molekularer Drähte) vom Typ der Polyacetylene und geeigneter molekularer Schalter – z. B. Salicylidenanilinen – soll der Bau eines molekularen Chips mit einer um den Faktor 10^6 erhöhten Speicherkapazität möglich sein. Diese vollkommen neuartige Technologie würde es ermöglichen, neue hochleistungsfähige Computer herzustellen, deren Bauelemente im nm-Bereich liegen.

5. Zusammenfassung und Perspektiven

Die hier vorgestellten neuen photochromen Systeme beruhen auf einer 1,5-elektrocyclischen Reaktion, die im Prinzip auf der Cyclisierung von konjugierten 1,3-Dipolen vom Allyltyp aufbaut. Die 1,5-Elektrocyclisierung ist formal der mögliche erste Schritt einer 1,3-dipolaren (nicht konzertierten) Cycloaddition nach *Huisgen*^[72]. Sie ist damit eine elegante Reaktion zur Synthese fünfgliedriger Ringe, wobei im Falle photochromer Systeme die Zusatzeinschränkung der Photo- (und Thermo)Reversibilität hinzukommt.

Die neuartigen photochromen Systeme (siehe auch Tabelle 3) sind extrem variabel und ergänzen die Palette der homologen photochromen Systeme. Es wäre erwünscht, durch 1,5-Elektrocyclisierung neue Klassen photochromer Verbindungen zu synthetisieren:

- mit größerer Photostabilität und damit höherer Cyclenzahl,
- mit verstärkter Empfindlichkeit, insbesondere für die Informationsaufzeichnung,
- mit breiterer Variation der Arbeitswellenlänge, insbesondere Absorption im IR-Bereich zur Anwendung von IR-Lasern (z. B. GaAs),
- verstärkend arbeitende Systeme, d. h. mit Quantenausbeuten > 1 ,
- mit funktionellen Gruppen, die Wasserlöslichkeit ermöglichen.

Aktuelle Aufgaben sind die Optimierung bekannter Systeme durch physikalischen oder chemischen Einbau in Flüssigkristalle oder Polymere als supramolekulare Strukturen, um die Eigenschaften dieser Produkte gezielt zu beeinflussen und z. B. die Entwicklung eines potenten molekularen Elektroniksystems auf der Basis photochromer Moleküle zur Herstellung von neuartigen VLSI-Computerchips (VLSI = Very Large Scale Integration).

An dieser Stelle sei Frau Professor S. E. Braslavsky, Mülheim a. d. Ruhr, und Herrn Priv.-Doz. Dr. A. M. Braun, Lausanne, für die kritische Durchsicht des Manuskripts gedankt. Meinen Mitarbeitern V. Bach, J. Besse, C. Dorweiler, H. Groß, G. Hauck, M. Herrig, M. Holderbaum, R. Johann, H. P. Jönsson, S. Kenziora, H. Kilburg, G. Klauk, J. Mosbach, T. Münzmay, V. Port, P. Scheidhauer, C. Schommer, C. Schulz, P. Spang, A. Thome und K. Zils spreche ich an dieser Stelle für Engagement und Begeisterung bei der Durchführung dieser Untersuchungen meinen Dank aus. Last

but not least gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie der BASF für zahlreiche Chemikalien-spenden.

Eingegangen am 21. Januar,
veränderte Fassung am 2. November 1987 [A 713]

- [1] J. E. ter Meer, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 181 (1876) 1.
- [2] a) W. Marckwald, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* 30 (1899) 140; b) heute versteht man unter Phototropie die durch Licht hervorgerufene Wechselwirkung in biologischen Systemen, d. h. auch die durch Licht beeinflusste Ernährungsweise der Pflanzen oder Mikroorganismen, während Phototropismus die zum Licht gerichtete Bewegung von Pflanzen umfaßt.
- [3] Y. Hirshberg, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 231 (1950) 903.
- [4] G. H. Brown: *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York 1971.
- [5] Übersichten und Bücher: a) R. D. Murray, „*Silverless Imaging Systems*“, *Neblette's Handb. Photogr. Repogr.* 7th Ed. 1977, 397; b) V. A. Barachevskii, G. I. Lashkov, V. A. Tsekhomskii: *Photochromism and its Use*, Izd. Khimiya, Moskau 1977; *Chem. Abstr.* 89 (1978) B:14791h; c) H. G. Heller, *Chem. Ind. (London)* 1978, 193; d) A. S. Kholmanskii, A. V. Zubkov, K. M. Dyumaev, *Russ. Chem. Rev.* 50 (1981) 305; e) A. V. El'tsov, V. A. Bren, Y. E. Gerasimenko: *Organic Photochromic Substances*, P. P. Khimiya, Leningradskoe Otdelenie, Leningrad 1982, S. 285; *Chem. Abstr.* 99 (1983) B:4775y; f) G. Smets, *Adv. Polym. Sci.* 50 (1983) 17; g) E. Fischer, *Rev. Chem. Interned.* 5 (1984) 393; h) L. H. Marcus, *Gov. Rep. Announce, Index (U.S.)* 80 (1980) 5760; *Chem. Abstr.* 94 (1981) 130192r, 130193s, 130196v; i) *Workshop on Photochromics, Xth IUPAC Symposium on Photochemistry*, Interlaken 1984.
- [6] G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 3005.
- [7] M. W. Windsor, US-Pat. 3 214 382 (1965), TRW Inc.; *Chem. Abstr.* 76 (1971) 45277f.
- [8] J. Kropp, M. W. Windsor, *U.S. Gov. Res. Dev. Rep.* 68 (1968) 56; *Chem. Abstr.* 70 (1968) 72511k.
- [9] H. D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schlecker, R. Weitz, *Angew. Chem.* 91 (1979) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 652.
- [10] E. Schumacher, *Chimia* 32 (1978) 193.
- [11] a) G. M. Wyman, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 1487; D. A. Rogers, J. D. Margerum, G. M. Wyman, *ibid.* 79 (1957) 2464; b) D. L. Ross, *Appl. Opt.* 10 (1971) 571; c) M. Irie, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1024.
- [12] a) D. Gegiou, K. A. Muszkat, E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3907; b) Übersicht: E. Fischer, *Chem. Unserer Zeit* 9 (1975) 85.
- [13] a) F. B. Mallory, C. W. Mallory, S. E. Sen Loeb, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3773; b) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React. (NY)* 30 (1984) 48; c) K. A. Muszkat in S. Patai, Z. Rapoport: *The Chemistry of Quinoid Compounds*, Vol. 2, Wiley, New York 1988.
- [14] a) P. Ball, C. H. Nicholls, *Dyes Pigm.* 6 (1985) 13; *Chem. Abstr.* 102 (1985) 96938k; b) S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, K. Kikukawa, T. Goto, T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1960.
- [15] J. Labsky, F. Mikes, J. Kalal, *Polym. Bull.* 4 (12) (1981) 711.
- [16] D. R. Arnold, L. A. Karnischky, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1404.
- [17] E. F. Ullman, J. E. Milks, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1315.
- [18] E. F. Ullman, W. A. Henderson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4942; 89 (1967) 4390.
- [19] a) J. S. Splitter, M. Calvin, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 65; 30 (1965) 3427; b) W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 6208; 79 (1957) 5739.
- [20] a) A. M. Trozzolo, W. Yager, G. Griffin, H. Kristinsson, I. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3357; b) T. Do Minh, A. M. Trozzolo, *ibid.* 94 (1972) 4046.
- [21] A. M. Trozzolo, T. M. Leslie, A. S. Sarpotdar, R. D. Small, G. J. Ferraudi, T. Do Minh, R. L. Hartless, *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 261.
- [22] A. M. Trozzolo, A. S. Sarpotdar, T. M. Leslie, R. L. Hartless, T. Do Minh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 50 (1979) 201.
- [23] a) R. J. Hart, H. G. Heller, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1972, 1321; H. G. Heller, M. Szewczyk, *ibid.* 1974, 1487; b) vgl. auch H. Stobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 38 (1905) 3893.
- [24] a) P. J. Darcy, R. J. Hart, H. G. Heller, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1978, 571; b) C. Oscar, H. G. Heller, S. Patharakorn, *ibid.* 1986, 1599; c) P. J. Darcy, H. G. Heller, S. Patharakorn, R. D. Pigott, J. Whittall, *ibid.* 1986, 315.
- [25] H. G. Heller, J. R. Langan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 341.
- [26] a) P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 202; b) H. D. Ilge, R. Paetzold, *J. Signallaufzeichnungsmater.* 5 (1977) 57; *Z. Chem.* 23 (1983) 221, siehe dort frühere Arbeiten.
- [27] a) A. P. Glaze, S. A. Harris, H. G. Heller, W. Johncock, S. N. Oliver, P. J. Strydom, J. Whittall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1985, 957; b) vgl. C. Lenoble, R. S. Becker, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2651.
- [28] V. Boekelheide, J. B. Philips, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1695.

- [29] V. Boeckelheide, W. Pepperdine, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3684.
- [30] Y. Hirshberg, E. Fischer, *J. Chem. Soc.* 1953, 629.
- [31] a) K. A. Muszkat, *Top. Curr. Chem.* 88 (1980) 91; b) T. Wisniewski-Knittel, G. Fischer, E. Fischer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 1930; c) E. Fischer, *Rev. Chem. Intermed.* 5 (1984) 393.
- [32] E. D. Bergmann, A. Weizmann, E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 5009.
- [33] E. Fischer, Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.* 1952, 4522.
- [34] Y. Hirshberg, E. Fischer, *J. Chem. Soc.* 1954, 297, 3129.
- [35] T. Bercovici, R. Heiligman-Rim, E. Fischer, *Mol. Photochem.* 1 (1969) 23, 189.
- [36] R. Gautron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 4255.
- [37] J. Gervais, R. Guglielmetti, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* 271 (1970) 110.
- [38] A. Samat, R. Guglielmetti, J. Metzger, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1782.
- [39] a) P. Appriou, J. Guillerez, F. Garnier, R. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2553; b) M. Le Baccon, F. Garnier, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Fr. II* 1979, 315.
- [40] M. A. Galbershtam, L. M. Mikheeva, N. P. Samilova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1972, 1534.
- [41] a) J. Kolc, R. S. Becker, *Photochem. Photobiol.* 12 (1970) 383; b) K. H. Knauer, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 89 (1977) 116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 113.
- [42] I. B. Lazarenko, N. M. Przhivalgorskaya, M. A. Galbershtam, G. K. Bobyleva, N. N. Suvorov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1982, 1363; 1984, 1482.
- [43] a) B. S. Lukyanov, L. E. Nivorozhikin, Y. E. Chernysh, V. I. Minkin, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1985, 1031; b) Y. Kalysky, T. E. Orlowski, D. J. Williams, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 26, 5333.
- [44] E. Davin-Pretelli, M. Guillian, G. Mille, J. Chouteau, R. Guglielmetti, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 215.
- [45] N. D. Dimitrieva, R. M. Liberzon, Y. S. Ryabokobylko, *Zh. Org. Khim.* 21 (1985) 1340.
- [46] M. Gehrtz, C. Bräuchle, J. Voithländer, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2094; vgl. auch C. Lenoble, R. S. Becker, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 62.
- [47] a) M. A. Galbershtam, A. P. Sidorov, N. M. Przhivalgorskaya, Y. P. Strockach, V. A. Barachevsky, I. V. Manakova, N. N. Suvorov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1982, 1205; b) M. Kryzewski, B. Nadolski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 76 (1980) 351.
- [48] F. Feichtmayr, A. Oberlinner, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1337.
- [49] a) I. Karube, M. Yamazaki, H. Matsuo, S. Suzuki, *Chem. Lett.* 1983, 691; b) US-Pat. 4 215 010 (1980); c) S. E. Braslavsky, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 656.
- [50] J. Daub, T. Knöchel, A. Mannschreck, *Angew. Chem.* 96 (1984) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 960; A. Bäuml, J. Daub, W. Pickl, W. Rieger, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1857; J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, U. Seitz, *ibid.* 119 (1986) 2631.
- [51] A. Castellan, J. M. Lacoste, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1979, 411.
- [52] a) A. Castellan, J. P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 231; b) siehe auch H. D. Becker, K. Sandross, K. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* 77 (1981) 246.
- [53] R. Schmidt, R. Drews, H. D. Brauer, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4909.
- [54] H. D. Brauer, R. Schmidt, *Photochem. Photobiol.* 37 (1983) 587; 39 (1984) 489; 41 (1985) 119.
- [55] A. Senier, F. G. Shephard, *J. Chem. Soc.* 95 (1909) 1943; 101 (1912) 1950.
- [56] V. de Gauck, R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.* 1939, 1457.
- [57] E. Hadjoudis, E. Hayon, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 3184.
- [58] T. Rosenfeld, M. Ottolenghi, A. Y. Meyer, *Mol. Photochem.* 5 (1973) 39.
- [59] a) L. J. Miller, D. J. Margerum, *Chem. (NY)* 3 (1971) 557; b) P. Jacques, J. P. Biava, A. Gourso, J. Faure, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 76 (1979) 566; c) P. Jacques, *ibid.* 79 (1982) 352; *Dyes Pigm.* 5 (1984) 351.
- [60] a) J. W. Lewis, J. W. Sandorfy, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 1738; b) R. S. Becker, C. Lenoble, A. Zein, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3509, 3517.
- [61] a) E. Hadjoudis, I. Moustakali-Mavridis, J. Xexakis, *Isr. J. Chem.* 18 (1979) 202; b) I. Moustakali-Mavridis, E. Hadjoudis, A. Mavridis, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 1126; c) E. Hadjoudis, *J. Photochem.* 17 (1981) 355.
- [62] S. M. Blinder, N. W. Lord, *J. Chem. Phys.* 36 (1961) 540; K. Maeda, A. Chinone, T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jp.* 43 (1970) 1431.
- [63] F. Feichtmayr, G. Scheibe, *Z. Naturforsch. B13* (1958) 51.
- [64] E. P. A. Zweegers, C. A. G. Varma, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1821.
- [65] A. Hantzsch, G. Osswald, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 33 (1900) 278.
- [66] A. D. Little, *Appl. Opt.* 8 (1969) 2285.
- [67] M. W. Geiser, N. J. Turro, W. Wadell, H. Walter, *Photochem. Photobiol.* 25 (1977) 15.
- [68] M. Kuzuya, T. Usui, F. Miyake, K. Kamiya, T. Okuda, *Chem. Pharm. Bull.* 30 (1982) 708; vgl. auch S. Gunzenhauser, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 56, 64.
- [69] G. Gliemeroth, K. H. Mader, *Angew. Chem.* 82 (1970) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 434.
- [70] C. A. Parker, *J. Chem. Phys.* 63 (1959) 26.
- [71] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781; b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 4 (1971) 57.
- [72] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947.
- [73] Übersicht: E. C. Taylor, I. J. Turchi, *Chem. Rev.* 79 (1979) 181.
- [74] G. Hauck, H. Dürr, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 945.
- [75] H. Groß, H. Dürr, *Angew. Chem.* 94 (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 216; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 559.
- [76] H. Dürr, G. Hauck, DOS 2906193 (1980).
- [77] H. Dürr, H. Groß, K. D. Zils, DOS 3220257 (1983).
- [78] a) H. Dürr, H. Groß, G. Hauck, *Chem. Ber.* 116 (1983) 856; b) H. Dürr, K. P. Janzen, A. Thome, B. Braun, DOS P 3 521 432.5 (1988).
- [79] H. Dürr, W. Gombler, R. Sergio, *Angew. Chem.* 84 (1972) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 224.
- [80] H. Groß, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1982.
- [81] M. Regitz, *Angew. Chem.* 78 (1966) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 681.
- [82] a) H. Dürr, H. P. Jönsson, P. Scheidhauer, T. Münzmay, P. Spang, DOS P 3521432.5 (1985); b) H. Dürr, P. Scheidhauer, J. Besse, *Xth IUPAC Symposium on Photochemistry*, Lissabon 1986, Abstr. 202; c) vgl. auch D. H. Hunter, S. K. Sim, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 669, 678.
- [83] a) H. P. Jönsson, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1985; b) P. Spang, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1985.
- [84] H. Dürr, P. Spang, *Angew. Chem.* 96 (1984) 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 241; H. Dürr, C. Schommer, T. Münzmay, *ibid.* 98 (1986) 565 bzw. 25 (1986) 572.
- [85] a) K. H. Grellmann, W. Kühnle, H. Weller, T. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6889; b) K. H. Grellmann, U. Schmitt, H. Weller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 591; c) A. G. Schultz, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 210.
- [86] H. Dürr, A. Thome, U. Steiner, T. Ulrich, E. Rabe, C. Krüger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 338.
- [87] a) V. Bach, *Diplomarbeit*, Universität Saarbrücken 1984; b) T. L. Gilchrist, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C* 1968, 779.
- [88] A. Meuwisen, R. Gösl, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2521.
- [89] a) C. Schommer, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1987; b) C. Dorweiler, T. Münzmay, P. Spang, M. Holderbaum, H. Dürr, E. Raabe, C. Krüger, *Chem. Ber.* 121 (1988) 843.
- [90] C. Dorweiler, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1986.
- [91] a) C. Dorweiler, P. Spang, H. Dürr, K. Peters, H. G. von Schnering, *Isr. J. Chem.* 25 (1985) 246; b) zur Hammett-Berechnung siehe H. G. O. Becker: *Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen*, H. Deutsch, Berlin 1974, S. 83.
- [92] a) N. A. Garcia, G. Rossbroich, S. E. Braslavsky, H. Dürr, C. Dorweiler, *J. Photochem.* 31 (1985) 297; b) C. Dorweiler, H. Dürr, H. P. Jönsson, *Xth IUPAC Symposium on Photochemistry*, Interlaken 1984, Abstr. 359.
- [93] a) G. Klauck, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1983; b) A. Berkessel, *Diplomarbeit*, Universität Saarbrücken 1982.
- [94] H. Groß, H. Dürr, W. Rettig, *J. Photochem.* 26 (1984) 165.
- [95] N. J. Turro, P. Lechtken, N. E. Schore, G. Schuster, H. Steinmetzer, A. Yekta, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 97.
- [96] W. Adam, *Adv. Heterocycl. Chem.* 21 (1977) 437.
- [97] R. Bär, G. Gauglitz, R. Benz, J. Polster, P. Spang, H. Dürr, *Z. Naturforsch. A* 39 (1984) 662.
- [98] U. Steiner, Universität Konstanz, persönliche Mitteilung.
- [99] H. Dürr, H. Groß, K. D. Zils, G. Hauck, G. Klauck, H. Herrmann, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3915.
- [100] a) H. Dürr, H. Groß, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4679; b) T. Wegmann, *Diplomarbeit*, Universität Saarbrücken 1989.
- [101] a) J. Epperlein, B. Hofmann, K. S. Topperka, *J. Signallaufzeichnungsmater.* 3 (1975) 173; b) *ibid.* 4 (1976) 155.
- [102] H. Böttcher, J. Epperlein: *Moderne photographische Systeme*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1983.
- [103] a) E. Fischer, *EPA Newslett. Nov. 1984*, 17; b) H. Rau, *ibid. July 1984*, 31; c) A. M. Braun, E. Oliveros, E. Moretti: *Technologie Photochimique*, Press Swiss Romande, Lausanne 1986, S. 62.
- [104] a) D. S. Lo, D. M. Manikowski, M. M. Hanson, *Appl. Opt.* 10 (1971) 978; b) D. L. Ross, *ibid.* 10 (1971) 571.
- [105] H. P. Jönsson, *Dissertation*, Universität Saarbrücken, S. 129, 132.
- [106] a) D. L. Fanselow, DOS 2828965 (1979); b) A. M. Trozzolo, US-Pat. 3964823 (1979); US-Pat. 3984177 (1976); DOS 2510836 (1975).
- [107] S. Seikosha Co., Jap. Pat. 59 78721; Jap. Pat. 59 78722 (1984).
- [108] R. J. Hovey, C. H. Fuchsmann, P. G. Piusz, DOS 2936255 (1980).
- [109] Dr. R. J. Hurditch, PPG Industries, Barberton, OH (USA), persönliche Mitteilung.
- [110] M. Melzig, DOS P 3345624; 3345625 (1985).
- [111] H. G. Heller, Eur. Pat. 0140540 (1985).
- [112] a) H. G. Heller, Br. Pat. 7/1464603 (1976); US-Pat. 9/719254; b) *Xth Symposium Photochemistry*, Interlaken 1984, Abstr. 369.
- [113] E. Reckziegel, *Chem.-Ztg.* 96 (1972) 535; W. Fraß, *Chem. Unserer Zeit* 17 (1983) 33.

- [114] G. A. Delzenne, *Adv. Photochem.* 11 (1979) 2; F. Eplattenier, *Swiss Chem.* 7 (1985) 19.
- [115] T. Laird, *Chem. Ind. (London)* 1978, 186; K. Maruyama, K. Terada, Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1981, 839.
- [116] D. E. King, *Chem. Br.* 4 (1968) 107.
- [117] a) *Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie*, S. 36, Frankfurt am Main 1986; b) E. J. Bargon (Hrsg.): „*Methods and Materials in Microelectronic Technology*“, IBM Res. Symp. Ser., Plenum Press, New York 1984.
- [118] H. G. Heller, C. Goodman, Br. Pat. 2 104 539 A (1983); H. Goodman, D. J. Pearsons, Br. Pat. 2 142 011 A (1985); H. G. Heller, DOS 2 647 850 (1978).
- [119] E. F. Haugh, US-Pat. 3 658 526 (1972); B. L. Booth, *Appl. Opt.* 11 (1972) 2944; 14 (1975) 593.
- [120] W. Haas, J. Adams, J. Wysocki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 7 (1969) 371; K. Ichimura, Y. Suzuki, A. Hosoki, K. Aoki in H. Dürr, H. Bouas-Laurent (Hrsg.): *Photochromic Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam 1989.
- [121] M. Eich, J. H. Werndorff, B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 59.
- [122] a) Y. Suzuki, K. Ozawa, A. Hosoki, K. Ichimura, *Polym. Bull.* 17 (1987) 285; b) I. Cabrera, V. Krongauz, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1178.
- [123] W. J. Tomlinson, *Appl. Opt.* 23 (1984) 4609.
- [124] K. Ichimura, M. Sakuragi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, im Druck.
- [125] M. Irie, T. Iwayanagi, Y. Taniguchi, *Macromolecules* 18 (1985) 2418.
- [126] a) G. R. Meredith, D. J. Williams, S. N. Fishman, E. S. Goldburt, V. A. Krongauz, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1697; b) G. R. Meredith, V. A. Krongauz, D. J. Williams, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 289; c) V. A. Krongauz, *Isr. J. Chem.* 18 (1979) 304.
- [127] H. Dürr, V. Bach, DOS P 3 710 889.1 (1987).
- [128] a) H. Sixl, *Umschau* 83 (1983) 474; b) W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1698.
- [129] K. Menke, S. Roth, *Chem. Unserer Zeit* 20 (1986) 1.
- [130] F. L. Carter (Hrsg.): *Molecular Electronic Devices*, Dekker, New York 1982.
- [131] C. C. Ku, R. Liepins: *Electrical Properties of Polymers*, Hanser, München 1987.