

Das aus **3** und  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  zugängliche [2 + 3]-Cycloaddukt **8** zersetzt sich bei leicht erhöhter Temperatur unter [2 + 3]-Cycloreversion in das Stannanimin **11** und Bis(trimethylsilyl)diazomethan. Die intermediäre Existenz des Imins **11**, das ohne weitere Reaktanten zu **12** dimerisiert, folgt wiederum aus Abfangreaktionen: In Gegenwart von DMB im Überschuß oder von  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  bildet sich das En-Reaktionsprodukt **13** bzw. das [2 + 3]-Cycloaddukt **14**. Verbindung **14** wirkt ihrerseits als Quelle für **11** und zerfällt beim Erwärmen in Gegenwart von DMB unter Bildung von **12** und **13**. Somit läßt sich durch das Abfangen mit  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  das Stannanimin **11** „speichern“.

Die aus **6** mit PhLi gemäß Schema 1 erzeugbaren Sila- und Germaethene **1**<sup>[1]</sup> bzw. **2**<sup>[2]</sup> sowie die aus **1** und **2** mit  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  über ein [2 + 3]-Cycloaddukt gewinnbaren Silan- und Germanimine  $\text{Me}_2\text{E}=\text{N}(\text{SiMe}/\text{Bu}_2)$ <sup>[5]</sup> setzen sich mit DMB und  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  prinzipiell analog **3** bzw. **11** um<sup>[6–8]</sup>. Man beobachtet nur graduelle Unterschiede. So reagieren die Ethene **1–3** mit DMB außer in [2 + 4]-Cycloadditionen auch in En-Reaktionen, der Anteil an Diels-Alder-Reaktionsprodukt geht aber in der Reihe **1, 2, 3**, von ca. 80% auf praktisch 0%<sup>[9]</sup> zurück (im Falle der Imine  $\text{Me}_2\text{E}=\text{N}(\text{SiMe}/\text{Bu}_2)$  reagiert DMB ausschließlich in einer En-Reaktion). Darüber hinaus erhöht sich die Metastabilität der [2 + 3]-Cycloaddukte von **1–3** mit  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  hinsichtlich der nach 1. Ordnung erfolgenden [2 + 3]-Cycloreversion in der Reihe **1, 2, 3**-Cycloaddukt. Dieser Sachverhalt ließe sich etwa mit einem wachsenden Energiegehalt der Imine in Richtung auf die höheren Homologen erklären. Die Tatsache, daß sich die ungesättigten Zinnverbindungen **3** und **11** chemisch analog verhalten wie die entsprechenden Silicium- und Germaniumverbindungen, läßt einen ähnlichen Bindungszustand dieser Systeme vermuten<sup>[10, 11]</sup>.

## Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden bei folgenden Meßfrequenzen aufgenommen: <sup>1</sup>H 89.55 und 270.166 MHz, <sup>13</sup>C 22.49 und 67.936 MHz, <sup>29</sup>Si 33.35 und 53.674 MHz, <sup>119</sup>Sn 33.35 und 100.682 MHz.

**6** (E = Sn): Zu einer Lösung von 17.27 g (54.3 mmol)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$  [**12**] in 80 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man zunächst bei  $-100^\circ\text{C}$  im Laufe von 4 h 55.0 mmol BuLi in 30 mL Hexan, anschließend bei  $-78^\circ\text{C}$  im Laufe von 1 h 11.00 g (55.0 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  (quantitative Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CBr}$ ; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.201$  (2SiMe<sub>3</sub>), 0.271 (SnMe<sub>3</sub>)). LiBr wird abfiltriert und  $\text{Et}_2\text{O}$  sowie Hexan durch 60 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ersetzt. Nun gibt man zur Reaktionslösung bei Raumtemperatur tropfenweise 54.0 mmol (28.0 mL)  $\text{Br}_2$  in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach 12stündigem Stehen und Abkondensieren von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und MeBr führt die Sublimation bei  $60\text{--}70^\circ\text{C}/10^{-4}$  mbar zu 22.4 g (47.9 mmol; 89%) farblosem, kristallinem **6** (E = Sn). Fp  $-144^\circ\text{C}$ ; korrekte Elementaranalyse (C,H). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.248$  (2SiMe<sub>3</sub>), 0.651 (SnMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.506$  (2SiMe<sub>3</sub>), 1.923 (SnMe<sub>3</sub>), 33.31 (CBr); <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.45$ ; <sup>119</sup>Sn-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 58.82$ ; MS (70 eV):  $m/z$  468 ( $M^+$ ).

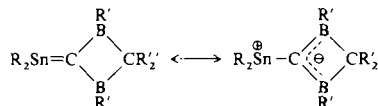
**5** (E = Sn), **7**, **10**: Zu einer Lösung von 1.50 g (3.20 mmol) **6** (E = Sn) in 25 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $-100^\circ\text{C}$ ) (**A**) oder 1.50 g (3.20 mmol) **6** (E = Sn) und 32.0 mmol (3.6 mL) DMB in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $-78^\circ\text{C}$ ) (**B**) tropft man im Laufe von 3 h 3.30 mmol PhLi in 1 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$ /6 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ . Nach Erwärmung auf Raumtemperatur enthält die Lösung nach Zugabe von MeOH – laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum – im Falle von (**A**) 90% **5** (E = Sn), 5% **10a**, 5% **10b**, im Falle von (**B**) 60% **5** (E = Sn), 10% **7**, 5% **10a**, 25% **10b**. Die Produkttrennung erfolgte durch präparative HPLC (Retentionszeiten: **10a** < **10b** < **7** < **5**).

**5** (E = Sn): Farblose Kristalle, charakterisiert durch Vergleich mit authentischer Probe [**13**]. **7**: Farblose Kristalle, korrekte Elementaranalyse (C,H); <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.125$  (2SiMe<sub>3</sub>), 0.234 (SnMe<sub>2</sub>), 1.400 ( $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 1.696 ( $\text{CH}_3$ ), 2.453 ( $\text{CH}_2$ ); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.780$  (SnMe<sub>2</sub>), 2.015 (2SiMe<sub>3</sub>), 9.719 (CSi<sub>2</sub>), 17.11 ( $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 22.83 ( $\text{CH}_3$ ), 36.09 ( $\text{CH}_2$ ), 127.2/129.2 (C–C); <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.358$ ; <sup>119</sup>Sn-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.271$ ; MS (70 eV):  $m/z$  390 ( $M^+$ ). **10a**: Farblose Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.458$  (CH), 0.084 (2SiMe<sub>3</sub>), 0.364 (SnMe<sub>2</sub>). Phenylmultipl.; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -6.064$  (SnMe<sub>2</sub>), 0.215 (CH), 3.349 (2SiMe<sub>3</sub>), 136.2/143.8 (Ph); <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.575$ ; <sup>119</sup>Sn-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -23.67$ ; MS (70 eV):  $m/z$  371 ( $M^+ - \text{Me}$ ). **10b**: Farblose Flüssigkeit, korrekte Elementaranalyse (C,H); <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.137$  (2SiMe<sub>3</sub>), 0.459 (SnMe<sub>2</sub>). Phenylmultipl.; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.485$  (SnMe<sub>2</sub>), 1.587 (2SiMe<sub>3</sub>), 30.58 (CBr), 136.8/142.8 (Ph); <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.909$ ; <sup>119</sup>Sn-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -21.46$ ; MS (70 eV):  $m/z$  464 ( $M^+$ ).

**8**: Zu einer Lösung von 2.04 g (4.36 mmol) **6** (E = Sn) und 3.60 g (17.6 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  in 15 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $-78^\circ\text{C}$ ) tropft man im Laufe von 3 h 4.36 mmol PhLi in 2 mL  $\text{C}_6\text{H}_6$ /10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ . Man erwärmt auf Raumtemperatur, trennt LiBr und die Lösungsmittel ab. Umkristallisation des Reaktionsgemisches aus Pentan liefert 1.80 g (3.50 mmol; 80%) farbloses, kristallines **8**. Fp  $-116^\circ\text{C}$ . Korrekte Elementaranalyse (C,H,N); <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.068$  (SiMe), 0.112 (2SiMe<sub>3</sub>), 0.359 (SnMe<sub>2</sub>), 1.142 (SiR<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.78$  (SnMe<sub>2</sub>),  $-0.843$  (SiMe), 1.140 (2SiMe<sub>3</sub>), 15.54 (CSi<sub>2</sub>), 21.11 (2CMe<sub>3</sub>), 28.80 (2CMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.012$  (2SiMe<sub>3</sub>), 12.77 (SiMeR<sub>2</sub>); <sup>119</sup>Sn-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 64.88$ ; MS (70 eV):  $m/z$  450 ( $M^+ - t\text{Bu}$ ). **12, 13, 14**: Man erhitzt 0.25 g (0.50 mmol) **8** in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  (**A**), 0.25 g (0.50 mmol) **8** und 5 mmol (0.6 mL) DMB in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  (**B**) oder 0.25 g (0.50 mmol) **8** und 0.63 g (3.36 mmol)  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  in 0.5 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  (**C**) 20 h auf  $60^\circ\text{C}$ . Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bildet sich hierbei neben  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  (<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.074$ ) [**14**] 100% **12** (**A**), 100% **13** (**B**) bzw. 60% **14**/40% **12** (**C**). **12, 13** und **14**/12 bleiben nach Abkondensieren von Lösungsmittel und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  im Hochvakuum als Rückstand. **14** und **12** lassen sich durch fraktionierende Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  trennen (1. Fraktion: **14**). **12**: Farblose Festschmelze. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.100$  (2SiMe), 0.545 (2SnMe<sub>2</sub>), 1.040 (2SiR<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -3.141$  (2SiMe), 5.018 (2SnMe<sub>2</sub>), 21.01 (4CMe<sub>3</sub>), 29.12 (4CMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.113$ ; <sup>119</sup>Sn-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 140.1$ ; MS (70 eV):  $m/z$  583 ( $M^+ - t\text{Bu}$ ). **13**: Farbloses Öl. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.011$  (SiMe), 0.199 (SnMe<sub>2</sub>), 1.055 (SiR<sub>2</sub>), 1.823 ( $\text{CH}_3$ ), 2.054 ( $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 4.900 ( $2\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.969$  (SiMe),  $-4.824$  (SnMe<sub>2</sub>), 20.74 ( $\text{CH}_3$ ), 22.94 (CMe<sub>2</sub>), 28.53 ( $\text{CH}_2\text{Sn}$ ), 28.60 (CMe<sub>3</sub>), 109.7/113.4 ( $2\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 143.7/146.4 ( $2\text{C}=\text{}$ ); <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10.71$ ; <sup>119</sup>Sn-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 42.60$ ; MS (70 eV):  $m/z$  503 ( $M^+$ ). **14**: Farblose Kristalle,  $160^\circ\text{C}$  Zersetzung. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -0.021$  (2SiMe), 0.337 (SnMe<sub>2</sub>), 1.121 (2SiR<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -4.938$  (2SiMe), 0.001 (SnMe<sub>2</sub>), 21.05 (4CMe<sub>3</sub>), 28.70 (4CMe<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.75$ ; <sup>119</sup>Sn-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.50$ ; MS (70 eV):  $m/z$  520 ( $M^+$ ).

Eingegangen am 16. August 1990 [Z 4139]

- [1] N. Wiberg, G. Preiner, *Angew. Chem.* **89** (1977) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 328; N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3505.
- [2] N. Wiberg, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2966.
- [3] Nachfolgende Strukturformeln zeigen das erste Stannaethen:



- A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 1011, zit. Lit. Die  $\text{C}_2\text{Sn}-\text{CB}_2$ -Einheit weicht stark von der für ein „echtes“ Stannaethen zu fordernden Planarität ab (Twistwinkel ca.  $60^\circ$ ).
- [4]  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ , das wesentlich sperriger ist als  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ , vermag dagegen **3**, das aus **6** und PhLi erzeugt wurde, nicht abzufangen.
- [5] N. Wiberg, P. Karampatses, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1203, 1213.
- [6] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3518.
- [7] N. Wiberg, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2980.
- [8] N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C.-K. Kim, K. Schurz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1357.
- [9] Isobuten kann **3**, das aus **6** und PhLi erzeugt wurde, ebenfalls nicht abfangen.
- [10] N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **6** (1987) 32.
- [11] G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **44** (1989) 786.
- [12] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2087.
- [13] D. Seyferth, J. L. Lefferts, *J. Organomet. Chem.* **116** (1976) 257.
- [14] D. Seyferth, T. J. Flood, *J. Organomet. Chem.* **29** (1971) 5.

## Thermisch irreversible Photochromie flüssigkristalliner Polymere\*\*

Von Ivan Cabrera, Achim Dittrich und Helmut Ringsdorf\*

Photochromie wird auch heute noch meist als eine Art Kuriosität angesehen, während Flüssigkristalle, obwohl sie

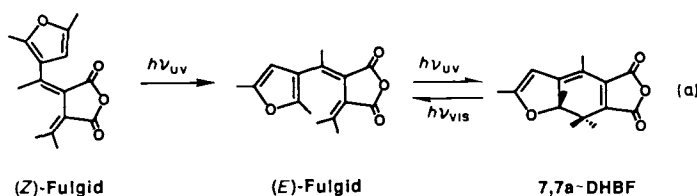
[\*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dr. I. Cabrera, Dipl.-Chem. A. Dittrich  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becher-Weg 18–20, W-6500 Mainz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung mit einem Stipendium (I. C.) und durch das NEDO-Projekt (A. D.) gefördert (NEDO = New Energy and Industrial Technology Development Organization).

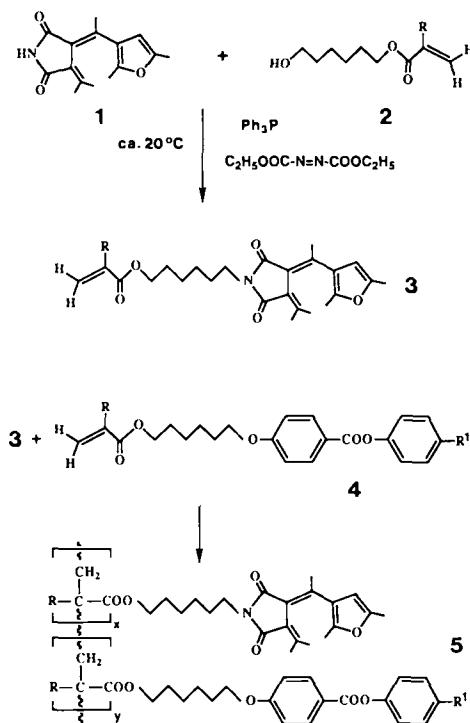
früher einmal chemische Raritäten waren, inzwischen in Displays und vielen anderen elektrischen und elektrooptischen Bauteilen weit verbreitet sind. Materialien, die in ihrer Molekülstruktur beide Eigenschaften vereinen, können daher als chemische Kuriositäten mit vielen potentiellen Anwendungen betrachtet werden. In der Tat wurden photochrome flüssigkristalline (LC-)Polymere inzwischen als nichtlinear optische Materialien<sup>[1]</sup> und zur optischen Informationsspeicherung<sup>[2, 3]</sup> eingesetzt. So basiert die holographische Informationsspeicherung in LC-Polymeren mit azobenzolhaltigen Seitengruppen<sup>[3]</sup> auf der *cis-trans*-Isomerisierung dieser Gruppen. Die Isomerisierung führt zu einer lokalen Reorientierung der mesogenen Gruppen und zu einer Änderung des Brechungsindex. Das bedeutet, daß ein Phasenhologramm eingeschrieben werden kann. Photochrome LC-Polymere mit spiropyranhaltigen Seitengruppen wurden ebenfalls synthetisiert<sup>[4]</sup>. Da diese Materialien die Möglichkeit eröffnen, mit Licht und Temperatur die Bildung der drei Grundfarben zu steuern, sind auch sie für Anwendungen in Display- und Informationsspeicher-Technologien potentiell interessant.

Alle genannten Polymere haben den grundlegenden Nachteil, daß die langwellig absorbierende photochrome Form selbst bei Raumtemperatur thermisch nicht stabil ist. Daher sind Farbänderung und die mit der Photoreaktion verbundene molekulare Reorientierung, auf der die Informationsaufzeichnung beruht, nicht von Dauer. Wir beschreiben nun die ersten LC-Polymere, deren Photochromie thermisch irreversibel ist. Es handelt sich hierbei um Copolymere, die mesogene Seitengruppen sowie als photochrome Gruppen (*E*)-2-[1-(2,5-Dimethyl-3-furyl)ethyliden]-3-isopropylidenbernsteinsäureimid-Einheiten, im folgenden kurz Fulgidimide genannt, enthalten. Diese Verbindungen sind bis über 100 °C thermisch stabil und weisen im Gegensatz zu den anderen genannten photochromen Verbindungen nicht zusätzlich noch thermochrome Eigenschaften auf.

Synthese, Isomerisierung und Elektrocyclisierung des photochromen (*E*)-2-[1-(2,5-Dimethyl-3-furyl)ethyliden]-3-isopropylidenbernsteinsäureanhydrids, kurz Fulgid genannt, sind von Heller et al.<sup>[5]</sup> detailliert untersucht worden. Sie konnten zeigen, daß die photochromen Eigenschaften dieser Substanz von einem photochemisch conrotatorisch verlaufenden elektrocyclischen Ringschluß zum entsprechenden 7,7a-Dihydrobenzofuran-derivat (7,7a-DHBF) herühren und daß dieses bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht den inversen Prozeß durchläuft [Gl. (a)].



Fulgimidhaltige LC-Polymere wurden gemäß Schema 1 synthetisiert. Das Fulgid 1 wurde durch Behandlung einer Mischung von (*E*)- und (*Z*)-Fulgid mit Ammoniak in Aceton erhalten<sup>[6, 7]</sup>. Mit einer Mitsunobu-Reaktion<sup>[8]</sup> wurden hieraus die Acrylat- und Methacrylat-Fulgimid-Monomere 3 hergestellt, die durch radikalische Copolymerisation mit den mesogenen Monomeren 4 zu den gewünschten LC-Copolymeren 5 umgesetzt wurden. Sowohl für die Acrylat- 5a als auch für die Methacrylat-Copolymere 5b ist eine Abnahme der Mesophasenbreite mit zunehmendem Fulgidgehalt festzustellen, wie die Phasendiagramme in Abbildung 1 zeigen.



Schem. 1. Synthese von LC-Copolymeren mit Fulgid-Seitengruppen. Acrylate (a): R = H, R' = CN; Methacrylate (b): R = CH<sub>3</sub>, R' = OCH<sub>3</sub>.

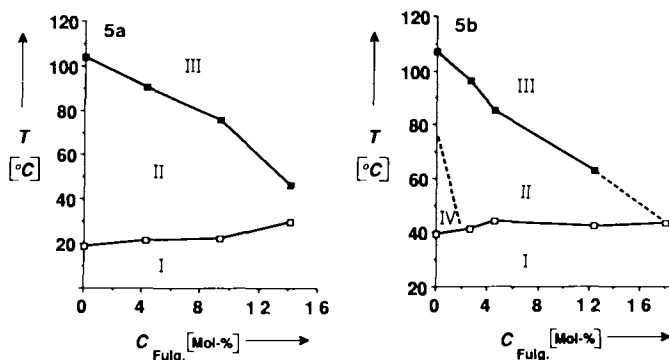


Abb. 1. Einfluß des Gehalts an Fulgid-Seitengruppen auf die Phasenübergänge der Copolyacrylate 5a und der Copolymethacrylate 5b. I = glasartig, II = nematisch, III = isotrop, IV = smektisch.

Der photochemische Ringschluß der Fulgidgruppen bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm und die inverse Reaktion bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ( $\lambda > 475$  nm) können durch UV/VIS-Spektroskopie als Funktion der Bestrahlungsdauer verfolgt werden. Charakteristische Änderungen des Absorptionsverhaltens der Copolymere in Lösung und im orientierten Film sind in Abbildung 2 dargestellt. Ein homöotrop orientierter Copolyacrylatfilm wurde durch Aufheizen des Polymers in den isotropen Zustand und anschließendes langsames Abkühlen des Materials in einem elektrischen Feld erhalten.

Ein Vergleich der in Lösung erhaltenen Spektren (Abb. 2 oben) mit denen des orientierten Filmes (Abb. 2 unten) zeigt, daß das Absorptionsmaximum von 496 nm in Lösung nach 506 nm im Film bathochrom verschoben wird. In beiden Fällen beweist die Existenz isosbestischer Punkte sowie linearer Absorptionsdifferenzen-Diagramme<sup>[9]</sup> eine Photo-reaktion erster Ordnung (Abb. 3).

Die langwellig absorbierende Form der Fulgid-Seitengruppen ist bei Raumtemperatur thermisch stabil. Abbil-

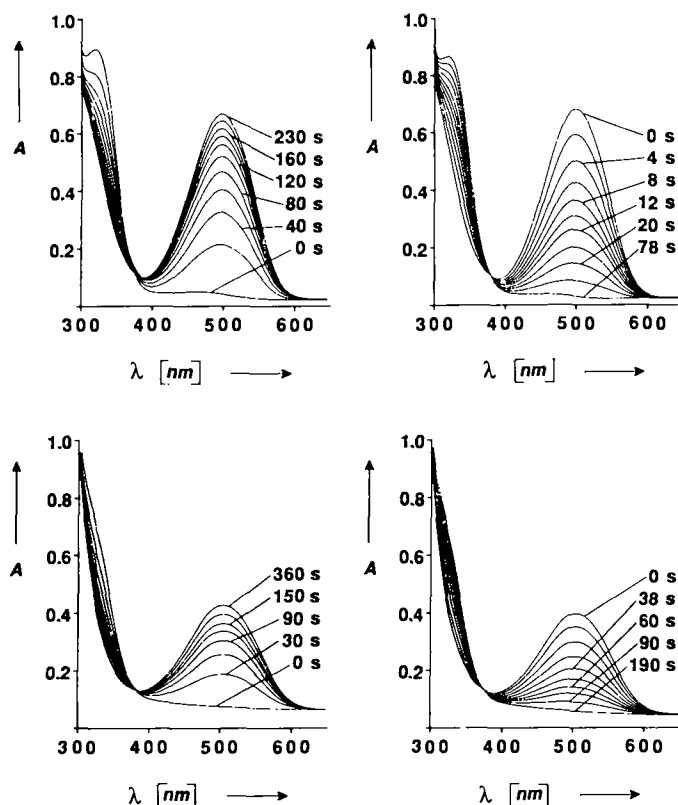


Abb. 2. Ringschluß- ( $\lambda < 366$  nm) (links) und Ringöffnungsreaktionen ( $\lambda > 475$  nm) (rechts) eines Copolyacrylats **5a** (9,4 Mol-% Fulgimidgehalt) als Funktion der Bestrahlungsdauer  $t$ . Oben: in Toluol; unten: in einem homöotrop orientierten Film.  $A$  Absorption in willkürlichen Einheiten.

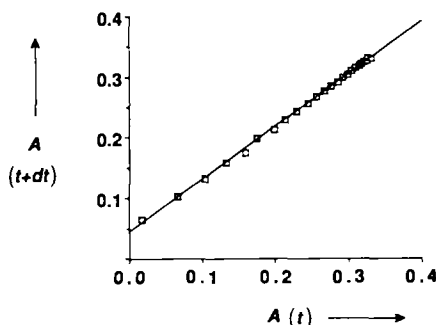


Abb. 3. Absorption zum Zeitpunkt  $t + dt$  aufgetragen gegen die Absorption zum Zeitpunkt  $t$  für die Photoreaktion von der offenen zur geschlossenen photochromen Form in Toluol ( $\lambda_{\text{max}} = 496$  nm; Copolyacrylat **5a** mit 9,4 Mol-% Fulgimidgehalt).

Abb. 4 zeigt dies für ein Copolymethacrylat **5b**. Wird ein mit UV-Licht bestrahlter Film in der Dunkelheit aufbewahrt, so ändert sich das Absorptionsverhalten im sichtbaren Bereich nicht.

Von Interesse ist, daß man bei den hier beschriebenen LC-Polymeren anders als bei den bisher bekannten Systemen den Einfluß jeder der beiden photochromen Formen auf die Mesophase studieren kann. So haben polarisationsmikroskopische Untersuchungen gezeigt, daß die Bestrahlung des Materials mit UV-Licht zu einer Erhöhung des Klärpunktes der Mesophase führt. Das läßt die Interpretation zu, daß Dihydrobenzofuran-Seitengruppen die Packung der Mesogene in der Mesophase weniger stören als Fulgimid-Seitengruppen. Um die Möglichkeit der optischen Informationsspeicherung zu testen, wurde ein Copolyacrylatfilm mit einer Photomaske bedeckt und mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm bestrahlt. Das optisch eingeschriebene Abbild der Maske konnte unter dem Polarisationsmikroskop überprüft

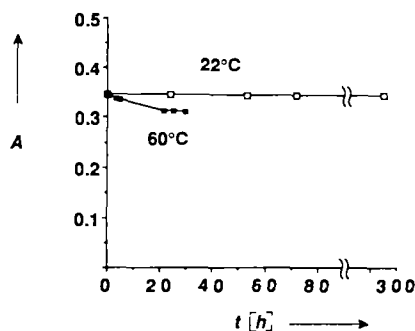


Abb. 4. Thermische Stabilität eines Copolymethacrylats **5b** mit 2,5 Mol-% Fulgimidgehalt in der langwellig absorbierenden photochromen Form bei 22 und 60°C.

werden. Weiterhin haben erste Experimente gezeigt, daß in die hier beschriebenen Copolymere holographische Gitter eingeschrieben werden können. Der exakte Beitrag von Amplituden- und Phasenanteil wird gegenwärtig noch untersucht.

### Experimentelles

**1** wurde aus (*E*)/(*Z*)-2-[1-(2,5-Dimethyl-3-furyl)ethyliden]-3-isopropyliden-bernsteinsäureanhydrid mit Ammoniakwasser in Aceton [6, 7] erhalten. 6-Hydroxyhexylacrylat **2a** und 6-Hydroxyhexylmethacrylat **2b** wurden entsprechend der Vorschrift in [10] synthetisiert.

Exemplarische Versuchsvorschrift für **3a** und **3b**: 0,115 g **1**, 0,157 g Triphenylphosphan und 0,108 g **2a** werden in wasserfreiem THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 0,108 g Azodicarbonsäurediethylester, in wasserfreiem THF gelöst, gegeben. Um eine Polymerisation zu unterbinden, wird eine Spur *p*-Benzochinon zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Lichtausschluß 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Petrolether:Essigester 12:1) gereinigt. Ausbeuten: **3a** 40,4%; **3b** 29,3%; ölige Produkte (Ausbeuten bezogen auf **1**).

Alle Substanzen wurden durch IR-,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert: **3a**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 6,33$  (m; Z-H von  $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 6,06 (t;  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ), 5,87 (s; Furan-H), 5,78 (m; E-H von  $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 4,11 (t;  $\text{CH}_2\text{-OOC}$ ), 3,55 (t;  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2,54 (s;  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{}$ ), 2,28 (s; Z- $\text{CH}_3$  von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$ ), 2,20 (s; Furan-5- $\text{CH}_3$ ), 1,94 (s; Furan-2- $\text{CH}_3$ ), 1,64, 1,37 (m; N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-OOC}$ ), 1,28 (s; E- $\text{CH}_3$  von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$ ). **3b**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 6,06$  (m; Z-H von  $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 5,88 (s; Furan-H), 5,52 (m; E-H von  $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 4,10 (t;  $\text{CH}_2\text{-OOC}$ ), 3,55 (t;  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2,54 (s;  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{}$ ), 2,28 (s; Z- $\text{CH}_3$  von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$ ), 2,21 (s; Furan-5- $\text{CH}_3$ ), 1,95 (s; Furan-2- $\text{CH}_3$ ), 1,91 (t;  $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3$ ), 1,64, 1,37 (m; N- $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-OOC}$ ), 1,28 (s; E- $\text{CH}_3$  von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$ ).

Die mesogenen Monomere **4** wurden nach bekannten Methoden synthetisiert [11, 12].

Die Copolymere **5** wurden durch radikalische Polymerisation der Monomere (20–30 proz. in THF) mit 1,2 Mol-% 2,2'-Azobis(isobutyronitril) bei 55°C erhalten. Die Polymere wurden dann in Methanol gefällt, durch Umfällen gereinigt und einen Tag bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ausbeuten an Polymer (20–70%) sanken mit steigender Konzentration an **3**. Die Zusammensetzung der Copolymere wurde durch NMR-Spektroskopie bestimmt; die typischen gelpermeationschromatographisch bestimmten Molmassen betrugen für die Copolyacrylate **5a** 5000, für die Copolymethacrylate **5b** 14 000.

Eingegangen am 5. Juli 1990 [Z. 4053]

- [1] S. Ytzaik, G. Berkovic, V. Krongauz, *Adv. Mater.* **2** (1990) 33.
- [2] C. B. McArdle in C. B. McArdle (Hrsg.): *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Blackie and Son, Glasgow 1989, S. 357.
- [3] M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, 59.
- [4] I. Cabrera, V. Krongauz, H. Ringsdorf, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1178.
- [5] P. J. Darcy, H. G. Heller, P. J. Stridom, J. Whittall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 202.
- [6] H. G. Heller (Aberystwyth, Wales), persönliche Mitteilung.
- [7] S. Goldschmidt, R. Riedle, A. Richardt, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **604** (1957) 121.
- [8] O. Misunobu, M. Wada, T. Sano, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 679.
- [9] H. Hauser, *Z. Naturforsch. B* **23** (1968) 1025.
- [10] W. Kreuder, *Diplomarbeit*, Universität Mainz 1982.
- [11] M. Portugall, H. Ringsdorf, R. Zentel, *Makromol. Chem.* **183** (1982) 2311.
- [12] M. Finkelmann, H. Ringsdorf, W. Siol, J. Wendorff in A. Blumstein (Hrsg.): *Mesomorphic Order in Polymers* (ACS Symp. Ser. **74**) (1987) 22.