

Schema 4. a) DMF, 2 d, Raumtemp.; b) ZnCl<sub>2</sub> · Et<sub>2</sub>O, THF, -40°C → 0°C, 24 h; c) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/HCl(ges.) in MeOH (3/1), 12 h, dann wenig H<sub>2</sub>O.

Das Potential dieser stereodifferenzierenden Synthese an fester Phase wird deutlich, wenn man bedenkt, dass mit Hilfe des entsprechenden D-Arabinosylamins<sup>[15]</sup> die analogen L-Aminosäurederivate, durch Reaktionen mit Phosphiten kombinatorisch α-Aminophosphonsäure-Derivate,<sup>[16]</sup> mit Silylketenacetalen β-Aminosäurederivate<sup>[17]</sup> und mit Silyldienolethern mono- sowie bicyclische chirale Stickstoffheterocyclen<sup>[18, 19]</sup> zugänglich sind. Die stereodifferenzierende Wirkung der festphasengebundenen Glycosylamine vom Typ 11 eröffnet damit einen breiten kombinatorischen Zugang zu chiralen Produkten unterschiedlicher Struktur.

Eingegangen am 25. August 1999,  
veränderte Fassung am 4. Januar 2000 [Z13922]

- [1] Übersichten (Auswahl): a) L. A. Thomson, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 555–600; b) J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 19–46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 17–42; c) F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436–2488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337; d) A. R. Brown, P. H. H. Hermkens, M. C. J. Ottenheijm, C. Rees, *Synlett* **1998**, 817–827; e) R. C. D. Brown, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 3293–3320; F. Schweitzer, O. Hindsgaul, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, *3*, 291–298.
- [2] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149–2154.
- [3] a) H. Moon, N. E. Schore, M. J. Kurth, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8915–8918; b) M. Reggelin, V. Brenig, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6851–6852; c) A. V. Purandare, S. Natarajan, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 8777–8780; d) C. W. Phoon, C. Abell, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2655–2658; e) D. Allen Annis, O. Helluin, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2010–2012; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1907–

1909; f) B. Furman, R. Thürmer, Z. Kaluza, R. Lysek, W. Voelter, M. Chmielewski, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1193–1195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1121–1123.

- [4] Reviews: I. Ugi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *39*, 499–516; R. W. Armstrong, A. P. Combs, P. A. Tempest, S. D. Brown, T. A. Keating, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 123–131.
- [5] a) P. A. Tempest, S. D. Brown, R. W. Armstrong, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 640–642; b) S. W. Kim, S. M. Bauer, R. W. Armstrong, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6993–6996.
- [6] a) H. Kunz, W. Pfrengle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 651–652; b) H. Kunz, W. Pfrengle, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5487–5494.
- [7] a) S. J. Danishefsky, K. F. McClure, J. T. Randolph, R. B. Ruggeri, *Science* **1993**, *260*, 1307–1309; b) J. T. Randolph, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1538–1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1470–1473; c) J. Y. Roberge, X. Beebe, S. J. Danishefsky, *Science* **1995**, *269*, 202–204.
- [8] G. R. Newcome, B. Baker, A. Caruso, M. M. Greenwald, P. G. Hanson, G. A. Mangogna, P. D. Mathes, R. A. Pascal, H. O. Rigby, J. M. Riser, J. J. Schnabel, J. A. Sonnier, M. P. Steinkampf, J. L. Johnson, *Synthesis* **1975**, 517.
- [9] C. Unverzagt, H. Kunz, *J. Prakt. Chem.* **1992**, *334*, 570–578.
- [10] H. Kunz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 49–50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 71–72.
- [11] S. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1328–1333.
- [12] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 556–557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522–524.
- [13] M. Vaultier, N. Knouzi, R. Carrié, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 763–764.
- [14] **18a:**  $[\alpha]_D^{25} = -30.3$  (*c* = 1.1 in H<sub>2</sub>O).
- [15] H. Kunz, W. Pfrengle, K. Rück, W. Sager, *Synthesis* **1991**, 1039–1042.
- [16] S. Laschat, H. Kunz, *Synthesis* **1992**, 90–95.
- [17] H. Kunz, A. Burgard, D. Schanzenbach, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 394–396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 386–387.
- [18] M. Weymann, W. Pfrengle, D. Schollmeyer, H. Kunz, *Synthesis* **1997**, 1151–1160.
- [19] H. Kunz, M. Weymann, M. Follmann, P. Allef, K. Oertel, M. Schultz-Kukula, A. Hofmeister, *Pol. J. Chem.* **1999**, *73*, 15–27.

## Ringöffnende Metathesepolymerisation: Zugang zu einer neuen Klasse funktionalisierter, monolithischer stationärer Phasen für die Flüssigkeitschromatographie

Frank Michael Sinner und  
Michael Rudolf Buchmeiser\*

Monolithische Trennmateriale für die Flüssigkeitschromatographie wurden bereits in den 60er und 70er Jahren beschrieben,<sup>[1, 2]</sup> doch erst mit der Einführung nachträglich komprimierter, kontinuierlicher Trennmateriale durch Hjertén et al. kam es zu einer intensiven Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet der Materialforschung.<sup>[3, 4]</sup> Gegenüber klassischen, gepackten Trennmateriale haben kontinuierliche stationäre Phasen eine Reihe von Vorteilen aufzuweisen.

[\*] A. Univ.-Prof. Mag. Dr. M. R. Buchmeiser, Dipl.-Ing. F. M. Sinner  
Institut für Analytische Chemie und Radiochemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
Fax: (+43) 512-507-2677  
E-mail: michael.r.buchmeiser@uibk.ac.at

So sind neben dem Wegfall der zeitraubenden Schritte der Teilchensynthese und des Packens der Trennmedien der deutlich niedrigere Gegendruck (<5 MPa), hohe Flussraten (bis zu 10 mm s<sup>-1</sup>), ein signifikant erhöhter Massentransfer sowie die Eliminierung von Totvolumina zu nennen. Als direkte Konsequenz ermöglichen monolithische Trennmedien vergleichsweise schnelle Trennungen mit hoher Auflösung. Weiters werden durch den Einsatz kontinuierlicher Trennmedien die Kapillarendfritten überflüssig, deren Herstellung vor allem bei gepackten Säulen im Bereich der Kapillar-Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (CLC) und der Kapillar-Elektrochromatographie (CEC) Probleme bereitet. Heutzutage sind eine Reihe nichtfunktionalisierter sowie funktionalisierter monolithischer stationärer Phasen auf der Basis organischer und anorganischer Polymeren bekannt. Bemerkenswert ist jedoch, dass bis dato alle auf organischen Polymeren basierenden Materialien fast ausnahmslos durch radikalische Polymerisation hergestellt wurden.<sup>[5, 6]</sup> Überdies können ausgehend von Polystyrol- sowie Glycidylmethacrylat-, Acrylester- und Acrylamidmatrices im Wesentlichen nur „einfache“ Funktionalisierungen wie die Bildung von Amino-, Alkohol-, Phenol-, Sulfonsäure- oder Carboxylatgruppen kontrolliert bewerkstelligt werden. Die ringöffnende Metathese-polymerisation (ROMP)<sup>[7]</sup> wurde von uns bereits in Kombination mit Propf- und Fällungspolymerisationstechniken zur Herstellung funktionalisierter Trennmaterialien eingesetzt.<sup>[8–11]</sup> Ein wesentlicher Vorteil liegt hierbei in der Möglichkeit der Verwendung funktioneller Monomere, was in Verbindung mit der mechanistisch kontrollierten („lebenden“) Polymerisation eine hochreproduzierbare Funktionalisierung gestattet.

Aufgrund der breiten Anwendungsmöglichkeit der ROMP und der Definiertheit der resultierenden Materialien erschien uns die Ausweitung des Einsatzbereiches dieser Polymerisationsart auf die Herstellung funktionalisierter, monolithischer Trennmaterialien als eine logische Konsequenz.<sup>[12]</sup> Das neue Konzept für die Synthese funktionalisierter Monolithe stellt sich dabei wie folgt dar (Abbildung 1): 1) Herstellung der kontinuierlichen Matrix durch ringöffnende Metathese-Copolymerisation geeigneter Monomere und Quervernetzer in Gegenwart zweier Porogene in der Trennvorrichtung; 2) konsekutive In-situ-Funktionalisierung mit einem adäquaten ROMP-aktiven funktionellen Monomer. Diese sich an die Herstellung der Trägermatrix anschließende In-situ-Funktionalisierung wird hier erstmals durch den Einsatz der ROMP ermöglicht. Der Großteil des verwendeten Katalysators ist

aufgrund seiner Verwendung in einer „lebenden“ Polymerisation nach Verbrauch der matrixbildenden Monomere in Schritt 1 noch aktiv. Jener Anteil, der kovalent an der Oberfläche gebunden vorliegt, ist zugänglich und kann nun für eine Derivatisierung herangezogen werden. So wird durch die anschließende Beschickung mit einem ROMP-aktiven funktionellen Monomer die Propfpolymerisation der funktionellen Monomer **1–7** auf die Monolithoberfläche ermöglicht.

In einem ersten Schritt wurden zur Ermittlung der optimalen monolithischen Struktur und der dazu notwendigen Stöchiometrie an Reaktanten, Porogenen und Initiatoren nichtfunktionalisierte Materialien hergestellt. Unter den möglichen Kombinationen an verschiedenen Monomeren und Quervernetzern, z.B. Norbornen (NBE), Norbonadien, Di-cyclopentadien, 1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-1,4,5,8-*exo-endo*-dimethanonaphthalin (Q1) und 1,4a,5,8,8a,9,9a,10,10a-Decahydro-1,4,5,8,9,10-trimethanoanthracen, diversen Grubbs-Katalysatoren des Typs [Cl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(=CHPh)]<sup>[13]</sup> (R = Cyclohexyl (Cy), Phenyl) sowie verschiedenen Porogensystemen erwies sich die Copolymerisation von NBE mit Q1 in Gegenwart eines binären Porogen-Gemisches aus Toluol und 2-Propanol mit [Cl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ru(=CHPh)] als optimal. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der resultierenden Materialien zeigten, dass diese eine sehr homogene Mikrostruktur aus sphärischen, nur wenig agglomerierten Mikroglobuli aufweisen (Abbildung 2). Durch die Wahl der Poly-

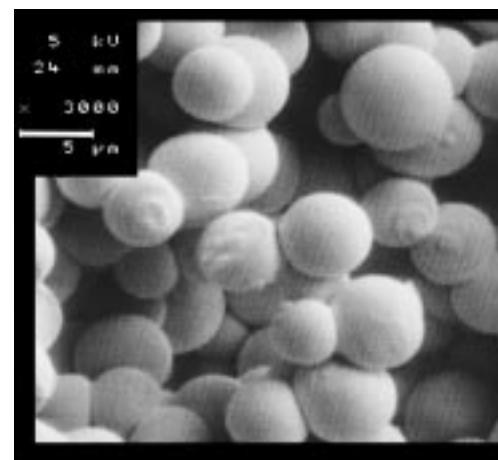


Abbildung 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur von Monolith **VIII**.

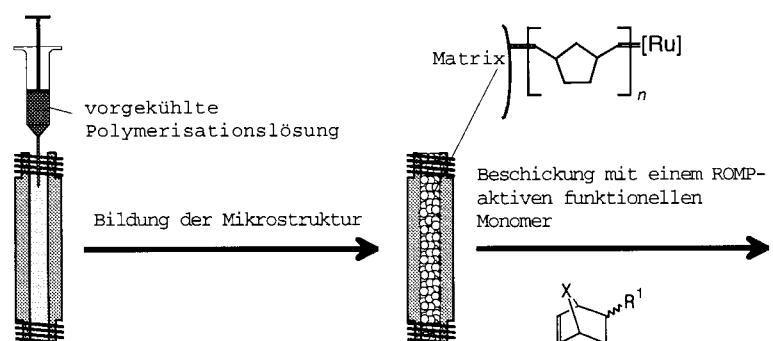
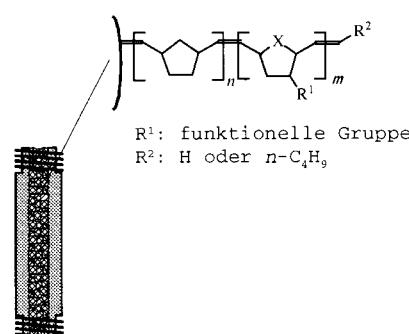


Abbildung 1. Herstellung und In-situ-Derivatisierung kontinuierlicher Trennmaterialien durch ringöffnende Metathesepolymerisation. [Ru] = [RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>x</sub>] (x = 1, 2).



merisationsbedingungen können Mikroglobuli mit Durchmessern von 0.6–30 µm hergestellt werden, wobei relativ enge Größenverteilungen ( $\pm 20\%$ ) erreicht werden. Aufgrund der großen strukturellen Homogenität weisen die neuen monolithischen Materialien exzellente chromatographische Eigenschaften auf, wie anhand der Trennung bioaktiver Proteine durch Umkehrphasen-Chromatographie (Abbildung 3) an einem nichtfunktionalisierten Monolithen gezeigt werden konnte.

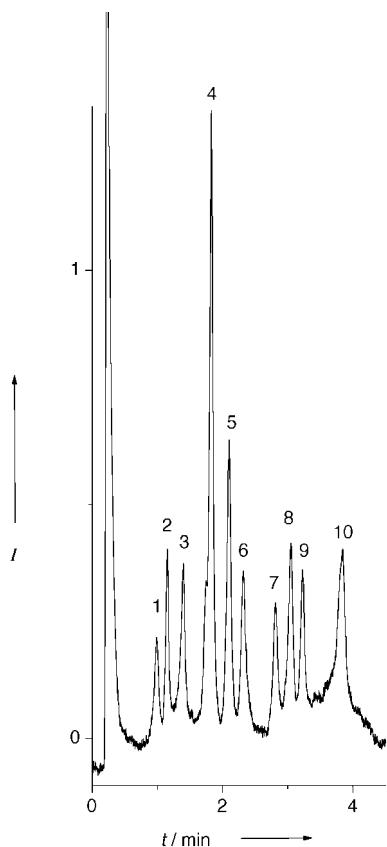


Abbildung 3. Proteintrennung durch Umkehrphasen-Chromatographie an Monolith **VIII**. Säule: 3 × 50 mm, Chromatographie-Bedingungen: Fließgeschwindigkeit 6 mm s<sup>-1</sup>; Raumtemperatur; mobile Phasen: A: Acetonitril (ACN) + 0.1 % Trifluoressigsäure (TFA), B: Wasser + 0.1 % TFA; Gradient: 0–0.5 min: 21 → 36 % A, 0.5–3 min: → 40 % A, 3–6 min: → 55 % A; UV (218 nm). Analyte: 1) Ribonuclease A, 2) Insulin, 3) Cytochrome C, 4) Lysozym, 5)  $\beta$ -Lactoglobulin A, 6) Transferrin, 7) Myoglobin, 8)  $\alpha$ -Chymotrypsinogen A, 9) Katalase, 10) Ovalbumin.  $V=1 \mu\text{L}$ ;  $c=50 (1-3, 5-8), 100 (4, 9), 200 \mu\text{g mL}^{-1}$  (10).

Die breite Anwendbarkeit der In-situ-Funktionalisierung wurde durch die Derivatisierung mit einer Reihe ROMP-aktiver Monomere **1–7** demonstriert. Die durchgeföhrten Funktionalisierungen wurden durch FT-IR-Spektroskopie qualitativ nachgewiesen und durch Säure-Base-Titration (Monolithe **I, II**) oder Elementaranalyse (Monolithe **III–VI**) quantitativ bestimmt. Die relevanten IR-Signale der entsprechenden Monolithe sowie die Menge an funktionellem Propfpolymer sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Im Falle des Cyclodextrin(CD)-Derivates **7** konnte die erfolgreiche Derivatisierung (Monolith **VII**) sinnvollerweise nur indirekt über eine chirale Trennung verifiziert werden. Wie die enantio-

Tabelle 1. IR-Signale und Funktionalisierungskapazitäten der funktionalisierten kontinuierlichen Materialien Monolith **I–VIII**;  $\sigma=90 \text{ m}^2$ ,  $\epsilon_p=49\%$ ,  $\epsilon_z=8\%$ .

Mono- lith	funktionelles Monomer	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	IR-Signale Zuordnung	Kapazität [mmol g <sup>-1</sup> ]
<b>I</b>		<b>1</b> 1872, 1794	C=O st	0.2 <sup>[a]</sup>
<b>II</b>		<b>2</b> 3460 (br.) 1717	COO-H st C=O st	0.14 <sup>[a]</sup>
<b>III</b>		<b>3</b> 1773, 1692 1541, 1522	C=O st C-C <sub>arom.</sub>	0.03 <sup>[b]</sup>
<b>IV</b>		<b>4</b> 1771, 1700 1570, 1510 710	C=O st C-C <sub>arom.</sub> C-H <sub>arom.</sub> ( $\delta$ , oop)	0.22 <sup>[b]</sup>
<b>V</b>		<b>5</b> 3436 (br.) 1783, 1725 1560, 1501 802	O-H st C=O st C-C <sub>arom.</sub> C-H <sub>arom.</sub> ( $\delta$ , oop)	0.06 <sup>[b]</sup>
<b>VI</b>		<b>6</b> 1783, 1719 1615, 1522 814	C=O st C-C <sub>arom.</sub> C-H <sub>arom.</sub> ( $\delta$ , oop)	0.26 <sup>[b]</sup>
<b>VII</b>		<b>7</b> 3373 1746	O-H st C=O st	n.b. <sup>[c]</sup>
<b>VIII</b>		—	—	—

[a] Durch Säure-Base-Titration bestimmt. [b] Durch Elementaranalyse (Stickstoffanteil) ermittelt. [c] n.b. = nicht bestimmt.

selektive Trennung von Proglumid innerhalb von 2.5 Minuten zeigt (Abbildung 4), entspricht Monolith **VII** den Anforderungen an monolithische Trägermaterialien.

Die hier vorgestellten Monolithen unterscheiden sich somit in drei Punkten von bisher bekannten kontinuierlichen Trennmedien:<sup>[14]</sup> a) dem neuartigen Poly(1,3-cyclopentadienylvinylen)-Polymergerüst, b) der Möglichkeit der Funktionalisierung mit einer großen Auswahl an funktionellen Gruppen, die bis hin zu enantioselektiven Selektoren reicht, und c) der homogenen, steuerbaren Mikrostruktur. Ungeachtet der potentiellen Oxidationsempfindlichkeit des Poly(1,3-cyclopentadienylvinylen)-Polymergerüsts sind diese Materialien völlig luftstabil. Unseres Wissens nach sind bislang keine kontinuierlichen stationären Phasen, die eine ähnliche homogen-sphärische Mikrostruktur aufweisen und durch eine In-situ-Derivatisierung funktionalisiert werden können, bekannt. Das hier vorgestellte Konzept weist somit neben den hier aufgeführten Applikationen enormes Potential für die Herstellung von Trennmaterialien für Mikroanwendungen wie z.B. für die CLC und die CEC.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit der Schlenk-Technik durchgeführt, wobei nur entgaste und absolute Lösungsmittel verwendet wurden. Es wurden ausschließlich mit Bicyclo[2.2.1]hept-2-enrichlorsilan silanisierte Borsilikatglassäulen (3 × 50 mm, 3 × 150 mm) verwendet. Zur Herstellung der Monolithe **I–VIII** wurde eine auf –20 °C temperierte Lösung A (NBE/

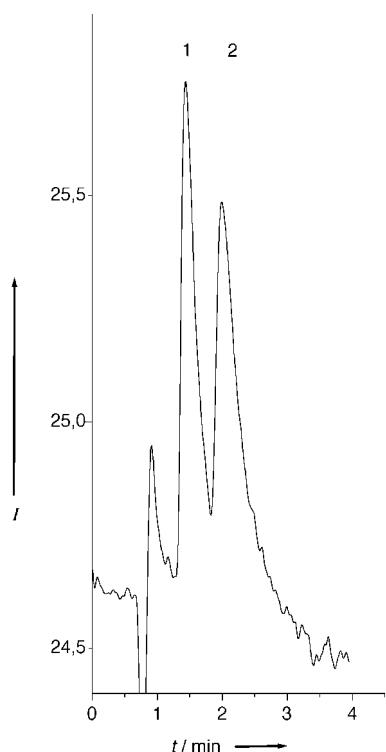


Abbildung 4. Enantioselektive Trennung von Proglumid an Monolith **VII**. Säule: 3 × 150 mm. Chromatographische Bedingungen: Fließgeschwindigkeit 6 mm s<sup>-1</sup>; 0°C; V = 4 μL; c = 20 μg mL<sup>-1</sup>; Laufmittel ACN/MeOH/TFA/Triethylamin (99.75/0.25/0.25/0.075, v/v/v/v), UV (254 nm).

Q1/2-Propanol, 25/25/40 (in Gew.-%)) mit einer Lösung B (Toluol/[Cl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Ru=CHPh)], 9.995/0.005 (in Gew.-%))<sup>[13]</sup> vereinigt und das Reaktionsgemisch sofort in die auf 0°C vortemperierte Borsilicatsäule überführt. Die Polymerisationstemperatur betrug zunächst 0°C (30 min) und anschließend Raumtemperatur (ca. 14 h). Der Katalysator wurde mit 1-Hexen/Toluol (10/90) entfernt. Die Funktionalisierung der Monolithe **I–VII** wurde 1 h nach der Vereinigung der Lösungen A und B durch Spülen der Säule mit Toluol und anschließender Beschickung mit 1 mL einer 10-proz. Lösung der funktionellen Monomere **1–7** in Toluol oder Dimethylformamid durchgeführt. Die HPLC-Säulen wurden anschließend verschlossen und ca. 14 h bei 60°C gehalten. Der Katalysator wurde ebenso wie zuvor die nichtfunktionalisierten Monolithe durch Spülen mit Toluol entfernt. Die im Monolithen verbliebene Menge an HCl-löslichem Ruthenium wurde atomabsorptionsspektroskopisch zu <10 μg g<sup>-1</sup> bestimmt. Mit der hier beschriebenen Stöchiometrie an Reaktanten wird eine Mikrostruktur aus agglomerierten Mikroglobuli von 4 ± 1 μm erreicht. Diese kann jedoch unter Verwendung unterschiedlicher Mengen an Quervernetzer, Norbornen oder Porogenen im Bereich von 0.6–30 μm variiert werden. Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden die Proben im Hochvakuum mit Au/Pd gesputtert. Die spezifische Oberfläche ( $\sigma$ ), die Porenporosität ( $\varepsilon_p$ ) sowie die Zwischenkornporosität ( $\varepsilon_z$ ) wurden durch inverse Gelpermeationschromatographie ermittelt.<sup>[15]</sup> Die In-situ-Derivatisierungen hatten keinen signifikanten Einfluss auf diese Größen.

Eingegangen am 30. September 1999 [Z14085]

- [1] M. Kubin, P. Spacek, R. Chrmecsek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1967**, 32, 3881–3887.
- [2] L. C. Hansen, R. E. Sievers, *J. Chromatogr.* **1974**, 99, 123–133.
- [3] S. Hjertén, J.-L. Liao, R. Zhang, *J. Chromatogr.* **1989**, 473, 273–275.
- [4] S. Hjertén, Y.-M. Li, J.-L. Liao, J. Mohammad, K. Nakazato, G. Pettersson, *Nature* **1992**, 356, 810–811.
- [5] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Science* **1996**, 273, 205–211.

- [6] F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Int. Lab.* **1997**, 5/97, 12A.
- [7] R. R. Schrock in *Ring-Opening Metathesis Polymerization* (Hrsg.: D. J. Brunelle), Hanser, München, **1993**, S. 129.
- [8] M. R. Buchmeiser, N. Atzl, G. K. Bonn (privat), AT 404099 (181296), PCT/AT97/00278, **1996** [*Chem. Abstr.* **1998**, 129, 99391v].
- [9] M. R. Buchmeiser, N. Atzl, G. K. Bonn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9166–9174.
- [10] F. Sinner, M. R. Buchmeiser, R. Tessadri, M. Mupa, K. Wurst, G. K. Bonn, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2790–2797.
- [11] M. R. Buchmeiser, M. Mupa, G. Seeber, G. K. Bonn, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1533–1540.
- [12] M. R. Buchmeiser, F. Sinner (privat), Patentanmeldung A 960/99 (310599), **1999**.
- [13] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100–110.
- [14] E. C. Peters, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1169–1181.
- [15] I. Halász, K. Martin, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 954–961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 901–909.

## Optimierte zweidimensionale NLO-Chromophore mit dreizähliger Symmetrieachse\*\*

J. Jens Wolff,\* Fred Siegler, Ralf Matschiner und Rüdiger Wortmann\*

*Professor Dieter Hellwinkel zum 65. Geburtstag gewidmet*

Das Design nichtlinear-optischer (NLO-) Chromophore ohne Dipolmoment ist ein aktuelles Forschungsgebiet in der molekularen Nichtlinearen Optik.<sup>[1]</sup> Solche Moleküle können zu Prozessen wie Frequenzverdopplung, Frequenzmischung, parametrischer Oszillation und elektrooptischer Modulation eingesetzt werden. Dies scheint in Widerspruch zu stehen zu der lange tradierten Vorstellung, nach der effiziente NLO-Chromophore als dipolare, einfach mit Donor und Acceptor substituierte π-Systeme entworfen werden sollten – wie etwa das Vorbild *p*-Nitroanilin (*pNA*). Nichtdipolare NLO-Chromophore mit mehrfacher Donor-Acceptor-Substitution weisen aber im Unterschied zu den eindimensionalen (1D-) Chromophoren vom *pNA*-Typ in der Regel mehrere signifikante Tensorelemente der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung ( $\beta$ ) auf. Mit nichtdipolaren zwei- und dreidimensionalen (2D- und 3D-) Chromophoren werden neuartige NLO-Prozesse überhaupt erst ermöglicht, bei denen elektrische Felder ver-

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. J. Wolff, Dr. F. Siegler  
Organisch-chemisches Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

Fax: (+49) 6221-544205

E-mail: wolff@donar.oci.uni-heidelberg.de

Prof. Dr. R. Wortmann, Dipl.-Phys. R. Matschiner  
Physikalische Chemie der Universität Kaiserslautern  
Erwin-Schrödinger-Weg, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)  
Fax: (+49) 631-2052536

E-mail: rwortman@rhrk.uni-kl.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.