

4,4'-Distyrylazobenzol als Chromophor

Herbert Meier^a, Frank Kosteyn^a, Norbert Hanold^a, Hermann Rau^b und Günter Gauglitz^c

Institut für Organische Chemie, Universität Mainz^a,
J.-J. Becher-Weg 18–22, W-6500 Mainz

FG Physikalische Chemie, Institut für Chemie, Universität Hohenheim^b,
Garbenstr. 30, W-7000 Stuttgart 70

Institut für Theoretische und Physikalische Chemie, Universität Tübingen^c,
Auf der Morgenstelle, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 19. Oktober 1991

Key Words: Wittig reaction / Siegrist reaction / Azo compounds / Photochemistry

4,4'-Distyrylazobenzene as Chromophore

4,4'-Distyrylazobenzenes are prepared from 4,4'-dimethylazobenzene. Whereas the Siegrist method furnishes stereoselectively the (E,E,E) configuration, a Wittig olefination leads to a mixture of (Z,E,Z), (Z,E,E) and (E,E,E) isomers which can be easily separated. Irradiation of the intense absorption at

$\lambda \approx 400$ nm causes a selective (E) \rightarrow (Z) isomerization of the N=N bond of all three isomers. The reverse reaction takes part in the photochemical equilibration, moreover, it is a thermal process with a relatively low activation barrier.

Für optisch schaltbare Flüssigkristalle benötigt man Mesogene, die gleichzeitig geeignete Chromophore darstellen oder enthalten, um Photoreaktionen auszulösen. Thermisch und photochemisch reversible (E) \rightarrow (Z)-Isomerisierungen von Stilben- oder Azobenzol-Systemen beanspruchen dabei besonderes Interesse^[1]. Im Rahmen dieser und der nachstehenden Arbeit beschreiben wir die Kombination der beiden Bausteine in 4,4'-Distyrylazobenzolen.

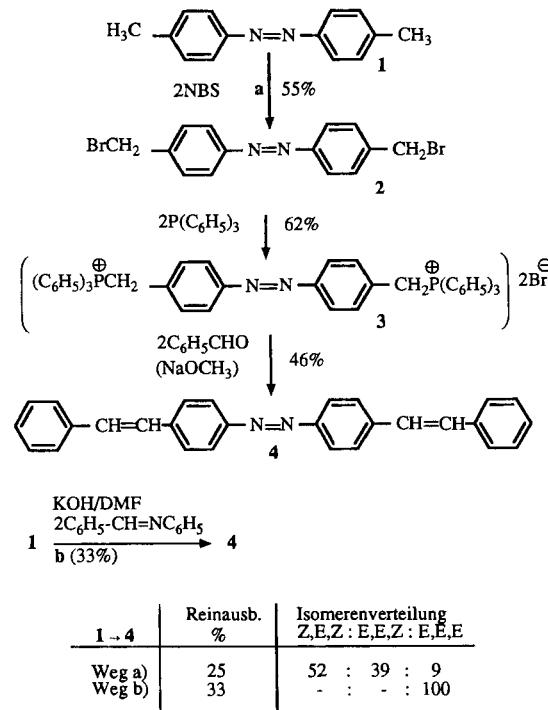
Synthesen

Die ersten Synthesen des Grundkörpers gehen auf Drehfall, Henning und Rudakoff^[2] sowie Kossmehl und Wallis^[3] zurück, wobei die Stereochemie an den drei Doppelbindungen offenblieb, bzw. durch Iod-Katalyse die im thermodynamischen Gleichgewicht dominierende all-(E)-Konfiguration erreicht wurde.

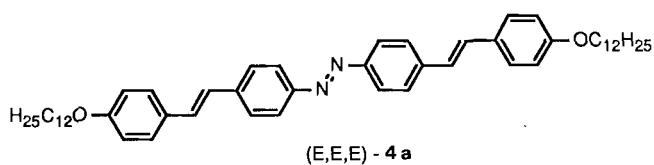
Unser Synthesekonzept (Schema 1) basiert auf 4,4'-Dimethylazobenzol (1), das über die Dibrom-Verbindung 2 und das Diylid 3 im Sinn einer Wittig-Olefinition^[4] in das 4,4'-Distyrylazobenzol (Bis[4-(2-phenylethylenyl)phenyl]-diazabenzo[1,2-*E*][1,2-*E*]) (4) übergeführt wird. Alternativ zu diesem Weg a) kann 1 bei Weg b) in basischem Medium direkt mit Benzylidenanilin kondensiert werden. Bei dieser Siegrist-Reaktion^[5] entsteht reines (E,E,E)-4; die Wittig-Methode liefert dagegen ein Isomerengemisch, in dem die (Z)-Konfigurationen an den olefinischen Doppelbindungen im Verhältnis 2:5 überwiegen.

Die Reindarstellung des (E,E,E)-Isomeren ist einfach; die Verbindung ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, sie fällt bei den Synthesen aus und kann allenfalls aus viel heißem Bromoform oder DMF umkristallisiert werden. Die beiden anderen Isomeren lassen sich säulenchromatographisch [Kieselgel; Petrolether/Toluol (3:1)] trennen.

Schema 1



Die Löslichkeit von (E,E,E)-4 reichte nicht aus, um ein ¹³C-NMR-Spektrum in Deuteriobromoform aufzunehmen. Wir haben daher zur Charakterisierung ein Festkörper-¹³C-CP-MAS-Spektrum angefertigt. Gleichzeitig wurde versucht, durch Alkoxy-Gruppen die Löslichkeit zu erhöhen. Setzt man bei Weg b) an Stelle von Benzylidenanilin das Anil des 4-Dodecyloxybenzaldehyds ein, dann erhält man mit 53% Ausbeute das (E,E,E)-4,4'-Bis[2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl]azobenzol (4a).



Die Löslichkeit von **4a** ist im Vergleich zu **4** allerdings nur wenig verbessert.

Elektronenübergänge und Photochemie

Betrachtet man die lokale Symmetrie an der $N=N$ -Bindung, dann ergeben sich die in Abb. 1 dargestellten Orbitale mit den zu den Punktgruppen C_{2h} bzw. C_{2v} gehörenden Symmetrierasen. Die energetische Reihenfolge der n -Orbitale ändert sich mit der Konfiguration; gleichzeitig ändert sich dadurch das Übergangsverbot für den HOMO-LUMO-Anregungsprozeß^[6]. Nur in der (E)-Form ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang als $g \rightarrow g$ -Übergang verboten. Abweichungen von der ebenen Geometrie, die bei den (Z)-Konfigurationen zu erwarten sind, aber auch unterschiedliche Konfigurationen und Konformationen in den Styryl-Gruppen erniedrigen allerdings die Symmetrie in allen Systemen **4**. Die Besonderheit von **4** gegenüber Azobenzol liegt in der ausgedehnten Konjugation, die zu einer starken bathochromen Verschiebung der (erlaubten) $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge führt. Die Absorptionsmaxima von (E,E,E)-**4** und (Z,E,E)-**4** liegen bei 403, 390 und 375 nm; gegenüber (E)-Azobenzol sind sie um ca. 60 bis 90 nm zu längeren Wellenlängen verschoben. Als Konsequenz dieses Effektes werden die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge „ver-

schluckt“, da sie durch die Vergrößerung des π -Konjugationssystems viel weniger beeinflußt werden als die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge und ohnehin intensitätsschwach sind. Abb. 2 zeigt die gemessenen UV/Vis-Spektren. Neben dem bathochromen Effekt bewirken die (E)-Konfigurationen in den Styryl-Resten auch einen signifikanten hyperchromen Effekt. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sind in den langwelligeren Ausläufern der intensiven Banden anzusiedeln. Die Verbindungen **4** gehören im Prinzip zum Aminoazobenzol-Typ^[7,8], der durch eine enge energetische Nachbarschaft von n,π^* - und π,π^* -Singulettzuständen gekennzeichnet ist.

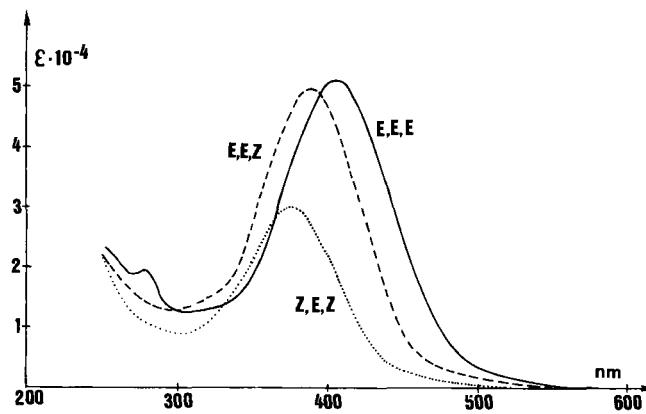


Abb. 2. UV/Vis-Absorptionsspektren der 4,4'-Distyrylazobenzole **4** in Dichlormethan

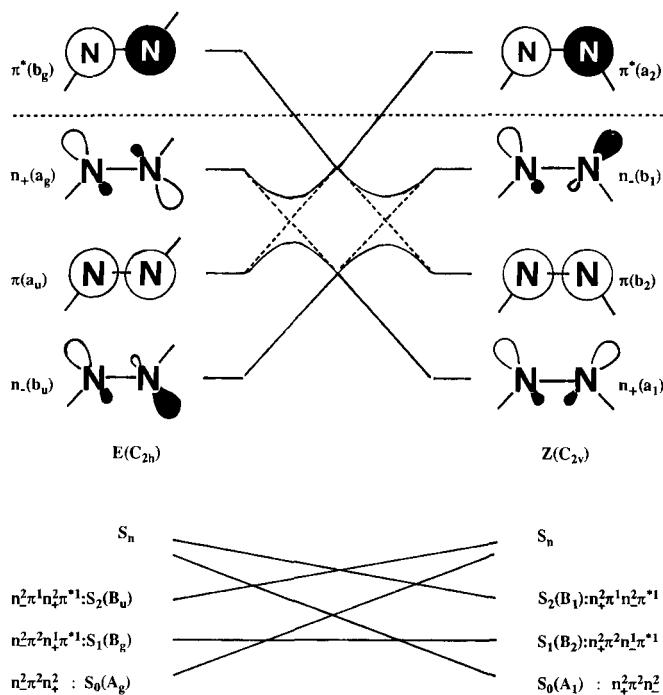
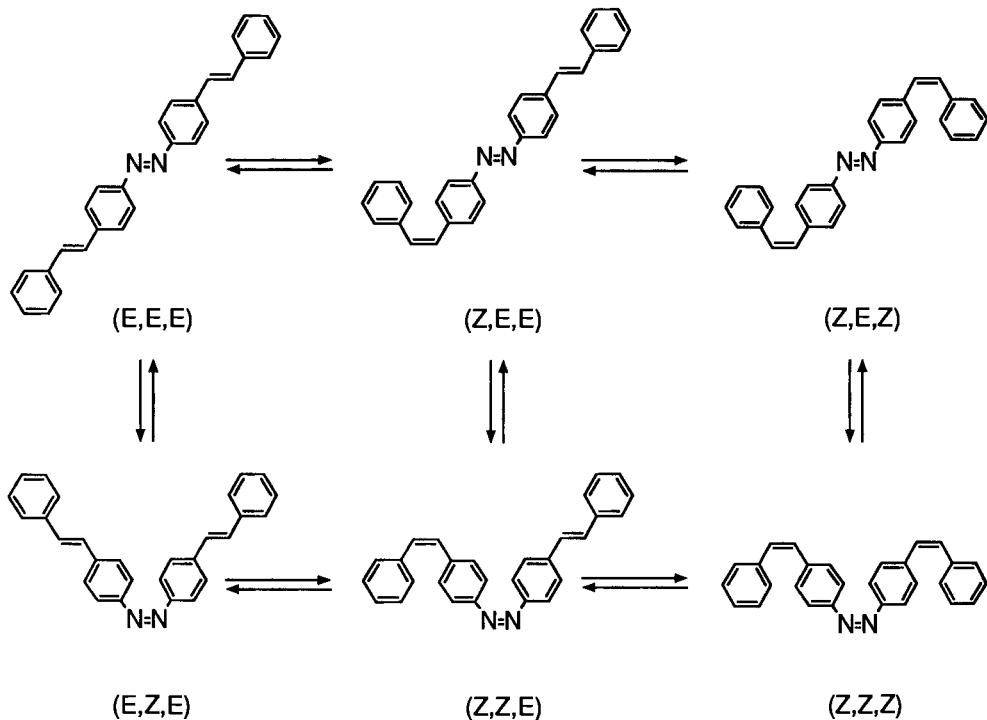


Abb. 1. Orbital- und Zustands-Korrelation für die $(E) \rightleftharpoons (Z)$ -Isomerisierung von Diazenen bei Berücksichtigung der lokalen Symmetrie (die Zuordnung zu den Symmetrierasen bezieht sich auf ein rechtshändiges kartesisches Koordinatensystem, dessen z-Achse jeweils in Richtung der C_2 -Achse liegt)

Die in Abb. 1 unter Berücksichtigung des Überkreuzungsverbots für die Grundzustände S_0 gewonnene Korrelation zeigt eine Aktivierungsschwelle an. Experimentell findet man für Azobenzol $E_a = 21$ kcal/mol^[9]. Dabei ist jedoch von einem Inversionsmechanismus an *einem* Stickstoff-Atom auszugehen und nicht von einem Rotationsmechanismus unter Erhaltung der C_2 -Achse entlang der Reaktionskoordinate. Bei substituierten Azobenzolen kann die Rotation um die $N=N$ -Bindung in polaren Medien an Bedeutung gewinnen^[10]. Für die thermische Isomerisierung $(E,Z,E)-\mathbf{4} \rightleftharpoons (E,E,E)-\mathbf{4}$ in Dichlormethan beträgt die Arrhenius-Aktivierungsenergie $E_a = 20.0$ kcal/mol ($\pm 5\%$). Das thermodynamische Gleichgewicht liegt nahezu vollständig auf der (E)-Seite.

Für den ersten elektronisch angeregten Singulettzustand S_1 ergibt sich im Sinn des Rotationsmechanismus eine direkte Korrelation von (E)- und (Z)-Form (Abb. 1). Auch für diesen Reaktionsweg kann der Inversionsmechanismus als gesichert gelten^[11]. Für die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung gibt es keine direkte Korrelation. Die S_2 -Zustände sind vielmehr mit doppelt angeregten Zuständen zu verknüpfen. Da letztere energetisch nicht hoch über S_2 liegen sollten, kann man mit dem Überkreuzungsverbot zu einem relativ „schwachen Verbot“ kommen. Tatsächlich beobachtet man bei der kurzweligen Belichtung von vielen Diaryldiazenen eine Isomerisierung über den Rotationsmechanismus mit niedrigerer Quantenausbeute als bei $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung^[11]. Wie bei der Photoisomerisierung an $C=C$ -Bindungen sollte aus dem energie-

Schema 2



tischen Minimum beim Verdrillungswinkel 90° die Rückkehr in den Grundzustand S_0 erfolgen. Das setzt allerdings voraus, daß die „internal conversion“ $S_2 \rightarrow S_1$ in der (E)-Konfiguration nicht oder zumindest nicht effizient stattfindet.

Im Falle der hier beschriebenen Systeme **4** ist prinzipiell ein Rotationsmechanismus an der $N=N$ -Bindung und an beiden olefinischen $C=C$ -Bindungen denkbar (Schema 2).

Das tatsächliche Reaktionsverhalten ist jedoch weit weniger komplex als es Schema 2 vermuten läßt. Belichtet man die in der Synthese gewonnenen Isomeren mit (E)-konfigurerter $N=N$ -Bindung, dann erhält man jeweils photostationäre Gleichgewichte mit den an dieser Bindung (Z)-konfigurierten Isomeren. Von den insgesamt sieben Isomerisierungsgleichgewichten in Schema 2 werden also nur die drei in senkrechter Richtung eingezeichneten Prozesse realisiert. Die kinetische Analyse^[12] der photochemischen Gleichgewichte wird durch die thermische Rückisomerisierung an der Azo-Gruppe erschwert; hinzu kommt, daß man die (Z)-konfigurierten Azo-Verbindungen nicht isolieren kann, um die genauen ε -Werte zu bestimmen. Für diesen Fall ist von Rau et al. eine Methode entwickelt worden, die darauf beruht, daß die thermische Reaktion vernachlässigbar wird, wenn man auf unendliche Strahlungsintensität extrapoliert^[13].

Die regioselektive Photoisomerisierung an der $N=N$ -Bindung führen wir auf einen ausschließlich wirksamen Inversionsmechanismus zurück. Im Vergleich zu Azobenzol liegen bei **4** $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge eng zusammen (Abb. 1 und 2). Man kann von einem Mischen der Zustände ausgehen. Der kleine energetische Abstand von S_2 und S_1 erhöht außerdem die Effizienz der „internal conversion“, die exponentiell mit abnehmender Energiedifferenz wächst. Wir nehmen also an, daß die Einstrahlung in die intensive Ab-

sorption von **4** unmittelbar oder durch „internal conversion“ zur Population des $S_1(n\pi^*)$ -Zustandes führt, von wo aus eine Rotation um die $C=C$ -Bindungen kaum in Frage kommt.

Experimenteller Teil

UV/Vis (CH_2Cl_2): Perkin-Elmer Lambda 5, Hewlett-Packard HP 8452 A. — IR (KBr): Beckman Acculab 4. — 1H -, ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, $CDBr_3$ oder CD_3OD): Bruker AM400, Bruker AC200. — Festkörper- ^{13}C -CP-MAS-NMR: Bruker CXP300. — MS: EI (Direkteinlaß, 70 eV): Varian MAT CH7A; FD (Emitterheizrate 10 mA/min, Saugspannung 3 oder bzw. 4 kV, Beschleunigungsspannung 5 kV): Finnigan, MAT90.

Bis[4-(2-phenylethenyl)phenyl]diazene (4,4'-Distyrylazobenzole) **4**

Route a

P,P,P',P',P'-Hexaphenyl(azodi-4,1-phenylen)bismethylenbisphosphonium-dibromid (3): 19.9 g (54.0 mmol) **2**^[14] und 52.4 g (200 mmol) Triphenylphosphan werden in 1.2 l Acetonitril 24 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt und zur Reinigung aus Methanol/Ether umkristallisiert; Ausb. 29.8 g (62%), Schmp. 283 °C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu} = 3040\text{ cm}^{-1}$, 2870, 2840, 2770, 1645, 1575, 1490, 1475, 1430, 1160, 1110, 1015, 910, 860, 850, 750, 740, 720, 710, 690. — 1H -NMR [$(CD_3)_2SO$]: $\delta = 5.35$ (d, $^2J_{H,P} = 15.0$ Hz, 4H, CH_2), 7.20 (m, 4H, 3-H), 7.66–7.83 (m, 28 H, 2-H, o-H, m-H), 7.93 (m, 6H, p-H). — ^{13}C -NMR [$(CD_3)_2SO$]: $\delta = 33.5$ (d, $^1J_{C,P} = 43.0$ Hz, CH_2), 122.8 (d, $^1J_{C,P} = 86.0$ Hz, C-i), 128.1 (C-2), 135.4 (d, $^3J_{C,P} = 12.5$ Hz, C-m), 137.1 (C-4), 137.2 (d, $^3J_{C,P} = 9.8$ Hz, C-3), 139.2 (d, $^2J_{C,P} = 9.9$ Hz, C-o), 140.4 (d, $^4J_{C,P} = 4.0$ Hz, C-p), 156.5 (C-1). — MS (FD): m/z (%): 732 (27) [$C_{50}H_{42}N_2P_2^+$], 731 (59), 471 (97) [$C_{32}H_{27}N_2P^+$], 366.2 (100) [$C_{50}H_{42}N_2P_2^{2+}$], 262 (47) [$(C_6H_5)_3P^+$].

*4,4'-Distyrylazobenzole **4**:* Zu 2.16 g (40.0 mmol) Natriummethylat werden in 1 l wasserfreiem Methanol unter N_2 bei 40–50 °C 17.8 g (20.0 mmol) **3** in 1 l wasserfreiem Methanol getropft. Die

Lösung färbt sich tiefrot. Nach 15 min werden 4.24 g (40.0 mmol) Benzaldehyd in 100 ml wasserfreiem Methanol zugetropft. Die orangegelbe Lösung lässt man noch 4 h bei 50–60°C und 1 h unter Rückfluss reagieren. Nach Abkühlen wird die Mischung mit 2 l Wasser versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abgesaugt und in Chloroform aufgenommen wird. Der in Chloroform unlösliche Bestandteil (*E,E,E*)-**4** wird abfiltriert und aus heißem Bromoform umkristallisiert; Ausb. 0.31 g (4%) roter Farbstoff, Schmp. 280°C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu}$ = 3010 cm⁻¹, 1590, 1440, 1150, 970, 955, 850, 830, 755, 690. — ¹H-NMR (CDBr₃; 353 K): δ = 7.08/7.15 (AB, ³J = 16.5 Hz, 4H, olefinische H), 7.20–7.27 (m, 2H, p-H), 7.32 (m, 4H, m-H), 7.47 (m, 4H, o-H), 7.58 (d, 4H, 3-H), 7.84 (d, 4H, 2-H). — ¹³C-NMR (Festkörper): δ = 129 (H-tragende, aromatische C), 138.3 (C-4, C-i), 152.6 (C-1). — MS (EI): *m/z* (%) = 386 (54) [M⁺], 179 (100), 177 (13), 152 (8), 77 (3).

Der aus der Chloroform-Phase erhaltene Feststoff wird säulenchromatographisch [Kieselgel, 70 × 3.5 cm; Petrolether (Siedebereich 50–70°C)/Toluol (3:1)] getrennt. Als erste Fraktion isoliert man 1.85 g (24%) (*Z,E,Z*)-**4**, Schmp. 143°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 3010, 1590, 1480, 1440, 1410, 1390, 1225, 1155, 1105, 1065, 1020, 950, 920, 875, 840, 830, 770, 755, 740, 695. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.61/6.69 (AB, ³J = 12.0 Hz, 4H, olefinische H), 7.14–7.33 (m, 10H, Phenyl-H), 7.36 (AA', 4H, 3-H), 7.75 (BB', 4H, 2-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 122.8 (C-2), 127.4/129.5/131.7 (C-p, olefinische C), 128.3/128.9/129.7 (C-3, C-o, C-m), 137.0 (C-i), 140.2 (C-4), 151.6 (C-1). — MS (EI): *m/z* (%) = 386 (7) [M⁺], 247 (12), 232 (20), 207 (16), 192 (11), 179 (24), 164 (19), 149 (40), 108 (23), 93 (13), 91 (24), 57 (100), 41 (47).

Als zweite Fraktion erhält man 1.39 mg (18%) (*Z,E,E*)-**4**, Schmp. 175°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 3020, 1590, 1495, 1450, 1420, 1230, 1160, 1110, 1075, 1030, 1010, 975, 960, 925, 880, 850, 830, 780, 755, 700, 690. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.63/6.69 (AB, ³J = 12.0 Hz, 2H, olefinische H), 7.15/7.21 (AB, ³J = 16.0 Hz, 2H, olefinische H), 7.25–7.33 (m, 6H, Phenyl-H), 7.33–7.46 (m, 4H, Phenyl-H), 7.54 (m, 2H)/7.64 (m, 2H) (3-H, 3'-H), 7.78 (m, 2H)/7.90 (m, 2H) (2-H, 2'-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 122.8/123.4 (C-2, C-2'), 126.7/127.2/128.4/128.8/129.7 (C-3, C-3', C-o, C-m), 127.4/127.9/128.0/129.5/130.4/131.7 (olefinische C, C-p), 137.0/137.0 (C-i), 140.1/140.2 (C-4,4'), 151.6/152.0 (C-1,1'). — MS (EI): *m/z* (%) = 386 (48) [M⁺], 193 (7), 179 (100), 152 (8), 92 (5), 91 (10), 77 (2), 65 (2), 51 (3).

Bereits vor der Trennung der drei Stereoisomeren erhält man ein analysenreines Produkt.

C₂₈H₂₂N₂ (386.5) Ber. C 87.01 H 5.74 N 7.25
Gef. C 87.09 H 5.70 N 7.21

Route b

(*E,E,E*)-**4**: Eine Suspension von 12.2 g (58.0 mmol) **1**, 20.8 g (115 mmol) Benzylidenanilin und 32.5 g (580 mmol) Kaliumhydroxid in 1.5 l wasserfreiem DMF wird unter N₂ und ständigem Rühren im Verlaufe von 30 min auf 60°C erhitzt. Dabei verfärbt sich die Lösung von Rot über Grün nach Blau. Nach 1 h kühlte man auf 5–10°C ab und gibt 2 l Methanol zu dem Gemisch. Nach weiteren 3 h bei 5°C filtriert man einen roten Feststoff ab, der aus Bromoform umkristallisiert wird; Ausb. 7.4 g (33%).

(*E,E,E*)-Bis{4-(2-(4-dodecyloxyphenyl)ethenyl)phenyl}diazen [*(E,E,E*)-**4a**]: Eine Suspension von 1.20 g (5.80 mmol) **1**, 4.20 g (11.6 mmol) 4-Dodecyloxybenzalanilin^[15] und 3.25 g (58.0 mmol) Ka-

liumhydroxid wird in 150 ml wasserfreiem DMF unter N₂ und Rühren im Verlauf von 30 min auf 60°C erhitzt und 1 h bei 60–65°C gerührt. Dabei tritt eine Verfärbung der Mischung von Rot über Grün nach Blau auf. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur setzt man 200 ml Methanol zu und kühlte auf 3°C ab. Das orange Rohprodukt, das dabei ausfällt, wird abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen. Danach wird aus Bromoform umkristallisiert. Man erhält 2.3 g (53%) orangegelbes Pulver, Schmp. 245°C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 2940, 2860, 1600, 1590, 1510, 1470, 1420, 1390, 1310, 1270, 1250, 1180, 1160, 1110, 1040, 1025, 970, 960, 875, 845, 810, 720, 610. — ¹H-NMR (CDBr₃; 353 K): δ = 0.86 (t, 6H, CH₃), 1.16–1.38 (m, 16H, CH₂), 1.42 (m, 4H, γ -H₂), 1.75 (m, 4H, β -H₂), 4.00 (t, 4H, α -H₂), 6.84 (d, 4H, 9-H), 6.95/7.10 (AB, ³J = 16.7 Hz, 4H, 5-H, 6-H), 7.40 (d, 4H, 8-H), 7.55 (d, 4H, 3-H), 7.88 (d, 4H, 2-H). — Ein Lösungs-¹³C-NMR-Spektrum konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht erhalten werden. — MS (EI): *m/z* (%) = 755 (100) [M⁺], 417 (11), 379 (23), 209 (33), 195 (57), 177 (12), 165 (11), 69 (21), 57 (26), 43 (22).



Ber. C 82.71 H 9.34 N 3.71 O 4.24

Gef. C 82.69 H 9.33 N 3.69 O 4.29

CAS-Registry-Nummern

1: 501-60-0 / 2: 97654-99-4 / 3: 97655-00-0 / (*E,E,E*)-**4**: 138313-27-6 / (*Z,E,E*)-**4**: 138313-28-7 / (*Z,E,Z*)-**4**: 138313-29-8 / (*E,E,E*)-**4a**: 138333-45-6 / P(C₆H₅)₃: 603-35-0 / C₆H₅CHO: 100-52-7 / C₆H₅CH=NC₆H₅: 538-51-2 / 4-Dodecyloxybenzalanilin: 138313-26-5

[1] Vgl. F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart 1989, 244, 271 ff.; H. Menzel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1991, 39, 636.

[2] G. Drehfahl, O. Henning, G. Rudakoff, *Chem. Ber.* 1958, 91, 286.

[3] G. Kossmehl, J. Wallis, *Makromol. Chem.* 1982, 183, 331.

[4] H. Pommer in *Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1975, Bd. V/1b, S. 391 ff.

[5] A. E. Siegrist, *Helv. Chim. Acta*, 1967, 50, 906; A. E. Siegrist, H. R. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 1969, 52, 1282; A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer, K. Weber, *Helv. Chim. Acta* 1969, 52, 2521; A. E. Siegrist, H. R. Meyer, P. Gassmann, S. Moss, *Helv. Chim. Acta* 1980, 63, 1311; I. J. Fletcher, A. E. Siegrist, *Adv. Heterocycl. Chem.* 1987, 23, 171.

[6] H. Rau, *Angew. Chem.* 1973, 85, 248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 224.

[7] Vgl. den Aminoazobenzol-Typ: H. Rau in *Photochromism, Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bonas-Laurent), Elsevier, Amsterdam, 1990.

[8] H. Rau in *Photochemistry and Photophysics* (Hrsg.: J. F. Rabek), CRC Press, Boca Raton 1990, Bd. 2, S. 119.

[9] N. G. Bunce, C. L. Forber, C. McInnes, J. M. Hutson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1988, 363; J. P. Otrubu, R. G. Weiss, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 3448; J. A. Andersson, R. Petterson, L. Tegner, *J. Photochem.* 1982, 20, 17.

[10] T. Asano, T. Yano, T. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 4900.

[11] H. Rau, Y. Shen, *J. Photochem. Photobiol. A* 1988, 42, 321; H. Rau, *J. Photochem.* 1984, 26, 221; H. Rau, E. Lüddecke, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1616.

[12] G. Gauglitz, H. Rau, H. Meier, Publikation in Vorbereitung.

[13] H. Rau, G. Greiner, G. Gauglitz, H. Meier, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 6523.

[14] Herstellung durch Bromierung der Dimethyl-Verbindung **1** mit NBS nach: G. Sudesh Kumar, C. Savariar, M. Saffran, D. C. Neckers, *Macromolecules* 1985, 18, 1525.

[15] G. Zerban, Dissertation, Mainz, 1991.

[396/91]