

Überraschenderweise existieren jedoch einige Restriktionen bezüglich der Herstellung fluoreszierender Farbstoffe, wenn versucht wird, von den Nitrosoderivaten der verbrückten Amine **15** und **16** auszugehen. In diesen Fällen misslingen meist die erwarteten Umsetzungen zu Phenoxazin-Farbstoffen gänzlich. Als Ursache dafür hat sich die erhebliche Oxydationsempfindlichkeit dieser verbrückten Amine erwiesen, die bewirkt, dass bereits bei ihrer Herstellung mittels eines Nitrosierungsreagenzes oder bei ihrer Kondensation mit geeigneten Farbstoffbildnern Produkte entstehen, die eine gänzlich andere als die erwartete Oxazin-Struktur besitzen und meist fluoreszenzunfähig sind. Eine Umwandlung der verbrückten Amine **15** bzw. **16** in gewünschte Oxazin- und Phenoxazin-Farbstoffe mit verbrückter Aminfunktion gelingt jedoch, wenn andere, beispielsweise über zugehörige Azo-Verbindungen laufende, Synthese-Routen gewählt und spezielle Synthese-Bedingungen eingehalten werden [22].

- [1] M. Ceresole, DRP 44002; *Frdd.* **1891**, 2, 68.
- [2] R. Raue, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 187.
- [3] A.E. Siegrist, C. Eckardt, J. Kaschig, E. Schmidt, *Ullmanns Encyclopedia Technical Chem., A* **1974**, 18, 153.
- [4] M. Maeda, 'Laser Dyes', Academic Press, Tokyo, 1984; K.H. Drexhage, *Topics Appl. Phys.* **1973**, 1, 144.
- [5] R. Raue, H. Harnisch, *Heterocycles* **1984**, 21, 167.
- [6] O.S. Wolfbeis, 'Fiber Optic Fluorosensors in Analytical and Clinical Chemistry', in 'Molecular Luminescence Spectroscopy: Methods and Applications', Ed. S.G. Schulman, John Wiley, New York, 1988, pp. 129.
- [7] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
- [8] H. van den Bergh, *Chem. Britain* **1986**, 22.
- [9] H. Langhals, T. Potrawa, *Chimia* **1990**, 44, 62.
- [10] M. Klessinger, J. Michl, 'Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle', VCH, Weinheim, 1989.
- [11] G. Heilig, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1987**, 121, 407.
- [12] R. Möhlau, H.T. Bucherer, 'Farbenchemisches Praktikum', Veit & Comp., Leipzig, 1908.
- [13] A. Dolars, C.W. Schellhammer, J. Schröder, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 693.
- [14] G. Haucke, P. Czerney, C. Igney, H. Hartmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 93, 805; G. Hauke, P. Czerney, D. Steen, W. Rettig, H. Hartmann, *ibid.* **1993**, 97, 561.
- [15] P. Czerney, H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **1983**, 325, 505, 551; H.J. Römhild, Dissertation, TH Merseburg, 1991.
- [16] P. Czerney, H. Hartmann, J. Liebscher, DD-Patent 140252, 1979 (CA: **1980**, 93, 114327).
- [17] P. Czerney, C. Igney, G. Haucke, H. Hartmann, *Z. Chem.* **1989**, 28, 23.
- [18] E. Brecht, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 384.
- [19] R. Sens, Dissertation, Siegen, 1984.
- [20] K. Venkataraman, 'The Chemistry of Synthetic Dyes', Academic Press, New York, 1952, Vol. II, p. 721.
- [21] M.-T. Le Bris, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, 21, 551; *ibid.* **1985**, 22, 1275; *ibid.* **1989**, 26, 429.
- [22] A. Kanitz, geplante Dissertation, Univ. Halle 1994.

*Chimia* 48 (1994) 514-515  
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
ISSN 0009-4293

## Photochromism - From the Molecular to the Supramolecular System

Heinz Dürr\*

Photochromic systems have received increased attention in the recent past [1-3]. The growing interest in new materials having interesting optical properties has created a great impetus in this field. The interest in information storage, data storage and display systems has created a search for light sensitive molecules which has stimulated the research in photochromic materials.

An overview of photochromic systems shows that they can be roughly divided into six classes:

- triplet absorption
- *cis/trans*-isomerization

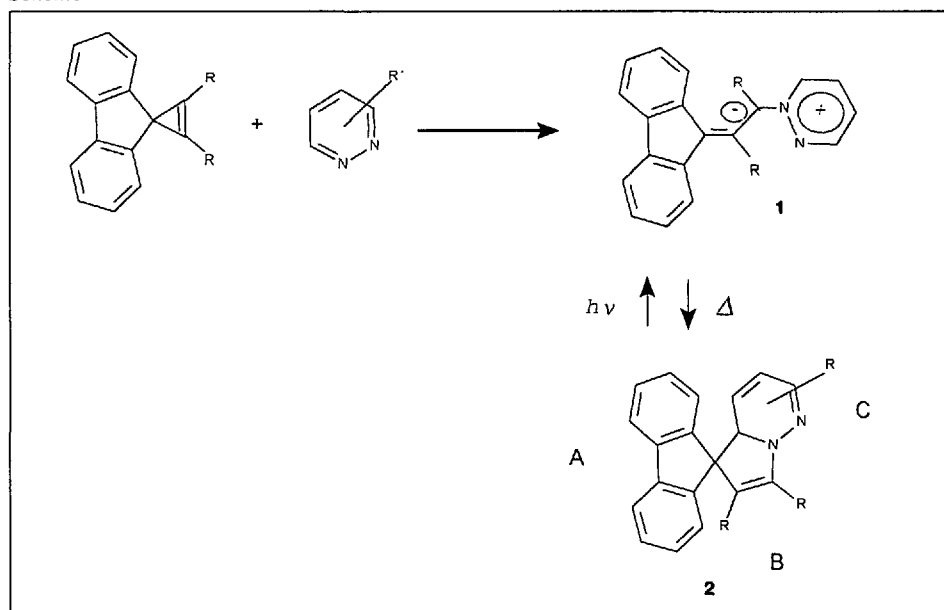
\*Correspondence: Prof. Dr. H. Dürr  
Fachbereich 11.2, Organische Chemie  
Universität des Saarlandes  
D-66041 Saarbrücken

- pericyclic reactions (uni and bimolecular)
- dissociation
- tautomerization
- electron transfer.

In the present paper, 1) dihydroindolizines, a system developed in our group, 2) photochromic switches, 3) the mechanism of the photoreaction, 4) supramolecular units, and 5) some application will be presented.

Dihydroindolizines **1** (DHI [5]) can be prepared in very good yield at ambient

Scheme



Überraschenderweise existieren jedoch einige Restriktionen bezüglich der Herstellung fluoreszierender Farbstoffe, wenn versucht wird, von den Nitrosoderivaten der verbrückten Amine **15** und **16** auszugehen. In diesen Fällen misslingen meist die erwarteten Umsetzungen zu Phenoxazin-Farbstoffen gänzlich. Als Ursache dafür hat sich die erhebliche Oxydationsempfindlichkeit dieser verbrückten Amine erwiesen, die bewirkt, dass bereits bei ihrer Herstellung mittels eines Nitrosierungsreagenzes oder bei ihrer Kondensation mit geeigneten Farbstoffbildnern Produkte entstehen, die eine gänzlich andere als die erwartete Oxazin-Struktur besitzen und meist fluoreszenzunfähig sind. Eine Umwandlung der verbrückten Amine **15** bzw. **16** in gewünschte Oxazin- und Phenoxazin-Farbstoffe mit verbrückter Aminfunktion gelingt jedoch, wenn andere, beispielsweise über zugehörige Azo-Verbindungen laufende, Synthese-Routen gewählt und spezielle Synthese-Bedingungen eingehalten werden [22].

- [1] M. Ceresole, DRP 44002; *Frdd.* **1891**, 2, 68.
- [2] R. Raue, *Rev. Prog. Coloration* **1984**, 14, 187.
- [3] A.E. Siegrist, C. Eckardt, J. Kaschig, E. Schmidt, *Ullmanns Encyclopedia Technical Chem., A* **1974**, 18, 153.
- [4] M. Maeda, 'Laser Dyes', Academic Press, Tokyo, 1984; K.H. Drexhage, *Topics Appl. Phys.* **1973**, 1, 144.
- [5] R. Raue, H. Harnisch, *Heterocycles* **1984**, 21, 167.
- [6] O.S. Wolfbeis, 'Fiber Optic Fluorosensors in Analytical and Clinical Chemistry', in 'Molecular Luminescence Spectroscopy: Methods and Applications', Ed. S.G. Schulman, John Wiley, New York, 1988, pp. 129.
- [7] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
- [8] H. van den Bergh, *Chem. Britain* **1986**, 22.
- [9] H. Langhals, T. Potrawa, *Chimia* **1990**, 44, 62.
- [10] M. Klessinger, J. Michl, 'Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle', VCH, Weinheim, 1989.
- [11] G. Heilig, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1987**, 121, 407.
- [12] R. Möhlau, H.T. Bucherer, 'Farbenchemisches Praktikum', Veit & Comp., Leipzig, 1908.
- [13] A. Dolars, C.W. Schellhammer, J. Schröder, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 693.
- [14] G. Haucke, P. Czerney, C. Igney, H. Hartmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 93, 805; G. Hauke, P. Czerney, D. Steen, W. Rettig, H. Hartmann, *ibid.* **1993**, 97, 561.
- [15] P. Czerney, H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **1983**, 325, 505, 551; H.J. Römhild, Dissertation, TH Merseburg, 1991.
- [16] P. Czerney, H. Hartmann, J. Liebscher, DD-Patent 140252, 1979 (CA: **1980**, 93, 114327).
- [17] P. Czerney, C. Igney, G. Haucke, H. Hartmann, *Z. Chem.* **1989**, 28, 23.
- [18] E. Brecht, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 384.
- [19] R. Sens, Dissertation, Siegen, 1984.
- [20] K. Venkataraman, 'The Chemistry of Synthetic Dyes', Academic Press, New York, 1952, Vol. II, p. 721.
- [21] M.-T. Le Bris, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, 21, 551; *ibid.* **1985**, 22, 1275; *ibid.* **1989**, 26, 429.
- [22] A. Kanitz, geplante Dissertation, Univ. Halle 1994.

*Chimia* 48 (1994) 514-515  
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
ISSN 0009-4293

## Photochromism - From the Molecular to the Supramolecular System

Heinz Dürr\*

Photochromic systems have received increased attention in the recent past [1-3]. The growing interest in new materials having interesting optical properties has created a great impetus in this field. The interest in information storage, data storage and display systems has created a search for light sensitive molecules which has stimulated the research in photochromic materials.

An overview of photochromic systems shows that they can be roughly divided into six classes:

- triplet absorption
- *cis/trans*-isomerization

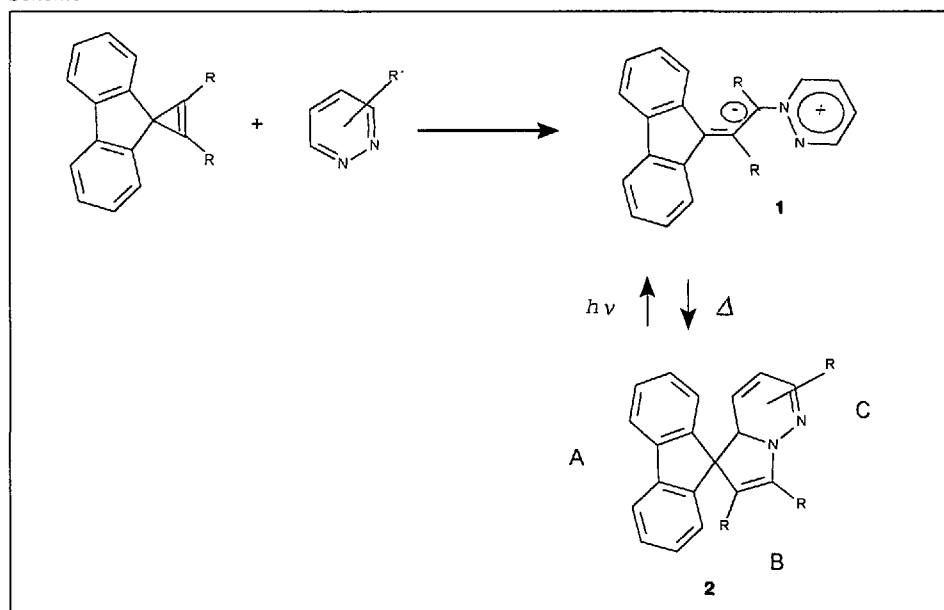
\*Correspondence: Prof. Dr. H. Dürr  
Fachbereich 11.2, Organische Chemie  
Universität des Saarlandes  
D-66041 Saarbrücken

- pericyclic reactions (uni and bimolecular)
- dissociation
- tautomerization
- electron transfer.

In the present paper, 1) dihydroindolizines, a system developed in our group, 2) photochromic switches, 3) the mechanism of the photoreaction, 4) supramolecular units, and 5) some application will be presented.

Dihydroindolizines **1** (DHI [5]) can be prepared in very good yield at ambient

Scheme



temperature according to the *Scheme*. Irradiation of DHI **1** results in the formation of the colored betaine **2**. The substituents in the regions A, B, and C control the properties of the photochromic systems. All possible colors as well as half lives  $\tau_{1/2}$  of the colored form ranging from  $10^{-3}$  s to  $\infty$  can be realized tailoring the DHI **1** in an appropriate way.

In addition to thermal reversibility **2**  $\rightarrow$  **1**, a 1,5-electrocyclization, a photochemically induced reaction **2**  $\rightarrow$  **1** is possible. This may be used in photoswitches. Another possibility is to apply these properties in a data storage system. The mechanism of the photoreaction **1**  $\rightarrow$  **2**, important in understanding the molecular parameters and for building new devices was studied. The only weakly fluorescing DHI's **1** show that the photoreaction **1**  $\rightarrow$  **2** occurs *via* a very short lived excited singlet state ( $\tau = 1-10$  ns). This was demonstrated by the following facts:

- no reaction quenching by anthracene or diacetyl
- no chemiexcitation by dioxetane
- benzophenone-sensitized photoreaction being only a minor deactivation channel
- life time.

Structures for supramolecular interaction were generated by introducing polyethyleneglycol chains in the molecule. Mono- as well as a biphotochromic systems (**3**) were prepared.

These molecules show clear interac-

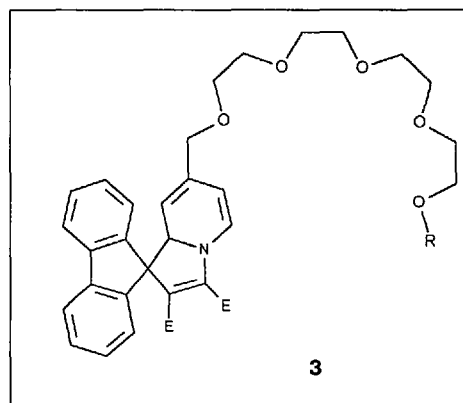
tions with alkaline earth ions such as  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$ . The reactivity can be tuned by generating these supramolecular structures.

The photophysical parameters such as UV absorption and F efficiency were affected showing again Sr and Ba selectivity with quinoly-DHI's **3** [6].

Introducing aliphatic chains into the DHI molecules allows a study of orientational effects [7]. Incorporating these molecules in nematic LC phases produces an orientation of these molecules in the LC matrix.

Using polarized light orientational effects, on *e.g.* absorption, were determined. High order parameters coming close to commercially interesting dyes were obtained.

The incorporation of photochromic molecules such as spiroxazines into transparent polymer materials demonstrates that



mobility and thus the electrocyclic process is still possible. This property of PC materials allows their use as photochromic lenses an application that is on the market for *ca.* 2-3 years.

## Conclusion

Photochromic materials can be based on many reactions. A most efficient process is the electrocyclization of suitable systems. New molecules on the basis of dihydroindolizines have been developed which show interesting thermal and photophysical properties. Supramolecular systems have been used to tune the properties in a very delicate manner.

- [1] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, 'Photochromism. Molecules and Systems', Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [2] H. Dürr, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 427; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 415.
- [3] C.B. Mac Ardle, 'Appl. Photochromic Systems', Chapman & Hall, New York, 1992.
- [4] See [1] and G. Hauck, H. Dürr, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1010.
- [5] See [1] and H. Dürr, H. Groff, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 204; H. Dürr, H.P. Jönsson, Thesis, Universität des Saarlandes, 1985; H. Dürr, C. Schommer, T. Münzmay, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 2521.
- [6] C. Kranz, Thesis, Universität des Saarlandes, 1994.
- [7] H. Dürr, V. Bach, DOS P 71108 891, 1987; C. Schulz, Thesis, Universität des Saarlandes, 1992.

*Chimia* 48 (1994) 515-516  
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
ISSN 0009-4293

## Dichroitische Farbstoffe

Uwe Claussen\*

Der Dichroismus von Farbstoffen ist eine allgemeine Eigenschaft. Es ist dazu nur ein Übergangsmoment notwendig, dessen Richtung zur Molekülachse festliegt. Da die allermeisten Farbstoffe eine Vorzugsachse der Längenausdehnung haben, ist diese Voraussetzung häufig erfüllt. Für einen makroskopisch beobacht-

baren Dichroismus ist eine weitere, ungleich schwieriger zu erfüllende Voraussetzung, alle Moleküle entlang einer Vorzugsrichtung so zu orientieren, dass alle Übergangsmomente parallel liegen.

Es liegt daher nahe, dass die Verfahren zur Orientierung die Herstellungsbedingungen diktieren. Den Stand der Technik definiert die schon 1938 von Land in den Markt eingeführte Polaroid-Folie. Diese enthält Polyiod-Ionen als anisotropen Chromophor mit Polyvinylalkohol als Trägermaterial. Der Dichroismus wird

durch einen kombinierten *Reck*-Färbeprozess eingeführt. Dieses Material ist, von japanischen Firmen inzwischen stark verbessert, noch immer marktbeherrschend.

Indessen ist Iod nicht besonders wärmebeständig. Bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, wird das Polyiod-Ion schnell abgebaut. Verlust des Farbstoffs, des Dichroismus und der Farbtiefe sind die Folge. Dieses Material ist also grundsätzlich ungeeignet, um in Sputterprozessen oder anderen mit Hitzeeinwirkungen verbundenen Arbeitsschritten eingesetzt zu werden.

Farbstoffe sind sehr wärmebeständig und würden alle Anforderungen erfüllen, wenn es gelänge, den Dichroismus und die Farbtiefe auf die notwendigen Werte zu bringen. Dieser Mangel hat mit dem Herstellungsverfahren zu tun. Der übliche Prozess beginnt mit der Herstellung einer Folie aus Polyvinylalkohol, die gereckt in ein Bad geführt wird, das Iod/Iodkalium

\*Korrespondenz: Dr. U. Claussen  
Bayer AG  
ZF-FGF, Q 18  
D-51368 Leverkusen