

Diss. Nr. 5889

SYNTHESE UND UNTERSUCHUNG SPEZIELLER PHOTOCHROMER SYSTEME

ABHANDLUNG
zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von
JUERG FREY
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 4. Juni 1948
von St. Gallen und Gontenschwil (Kt. Aargau)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. P. Rys, Referent
Prof. Dr. H. Zollinger, Korreferent

aku-Fotodruck
Zürich
1977

7. ZUSAMMENFASSUNG

- 1) Folgende Verbindungen wurden hergestellt und auf photochrome Eigenschaften untersucht:
 - 5a,11-Dihydro-5a-[4-methoxystyryl]-6,6-dimethyl-2-nitroindolino[2,1-b]-12H-[1,3]benzoxazin 2
 - 1'-(2-Hydroxy-5-nitrobenzyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indolin] 16
 - 5a,11-Dihydro-5a-[4-hydroxystyryl]-6,6-dimethyl-2-nitroindolino[2,1-b]-12H-[1,3]benzoxazin 24
 - 5a,6-Dimethyl-11-[1,2-dimethylindol-3-yl]-2-nitro-5aH-chromeno[3,2-b]indolin 44

- 2) Verbindung 2 zeigt ein temperaturabhängiges Kernresonanzspektrum. Dieser Effekt wird als schnelles Gleichgewicht zwischen zwei enantiomeren Formen von 2, das durch Temperaturniedrigung "eingefroren" wird, gedeutet. Aus der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums wird die Aktivierungsenergie für den Uebergang zwischen diesen Enantiomeren berechnet.

Photochrome Eigenschaften können nicht nachgewiesen werden.

- 3) Durch Einbettung von Spiropyran 16 in eine polymere Matrix wird ein photochromer Film hergestellt.

Der Einfluss von Ammoniak auf die "offene" und "geschlossene Form" von 16 wird untersucht und anhand eines Reaktionsschemas zu erklären versucht. Danach bewirkt Ammoniak einen selektiven Abbau der "offenen Form" von 16.

- 4) Verbindung 24 zeigt Kryochromie. Die Farbbildung beruht auf einer Dissoziation der Hydroxylgruppe am Styrylrest, gekoppelt mit einer Oeffnung des Oxazinrings. Es handelt sich um ein Gleichgewichtssystem mit mindestens drei Gleichgewichtsformen.

Bei tiefen Temperaturen wird ein ungewöhnlicher Photochromie-Effekt beobachtet: Einstrahlen in die langwellige Bande der farbigen Form von 24 bewirkt eine Zunahme dieser Bande. Das Phänomen wird zu deuten versucht, indem ein "Autosensibilisierungsmechanismus" postuliert wird.

- 5) Die Darstellung von 5a,6-Dimethyl-2-nitro-5aH-chromeno-[3,2-b]indolin 29 durch Dehydrierung von 3-[2-Hydroxy-5-nitrobenzyl]-1,2-dimethylindol 40 mit Chloranil misslingt. Stattdessen wird das Chromen 44 isoliert. Es wird gefunden, dass die Dehydrierungsreaktion durch Kieselgel katalysiert wird. Aufgrund experimenteller Beobachtungen wird ein radikalischer Reaktionsmechanismus formuliert.

Die Interpretation des Kernresonanzspektrums von 44 führt zu der Annahme, dass zwei Konformationsisomeren vorliegen.

Photochrome Eigenschaften von 44 bei tiefen Temperaturen werden nachgewiesen.