

Synthese und Solvatochromie einiger Azofarbstoffe mit Ferrocen als Elektronendonator-Gruppe für die optische Datenspeicherung

Helmut Kersten und Peter Boldt

Braunschweig, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität

Eingegangen am 9. Juni bzw. 16. Oktober 1995

Synthesis and Solvatochromism of Some Azo Dyes with Ferrocene as Electron Donor Group for Optical Data Recording

Abstract. We synthesized the arylazo compounds **3a-c**, **5a,b**, **5d**, **5f**, **6b**, **6d**, **6f**, **7-9** containing ferrocene as electron donor group and different electron acceptors or donors in order to tune the absorption wavelength. Compounds **5f**, **6f**, **8**, **9** were incorporated as side chains in liquid crystalline polymers. As holographic experiments showed these materials are not su-

perior to polymers containing arylazochromophores without the ferrocene moiety like compounds **10**, **11**. In addition, the solvatochromism of the ferrocene azo compounds has been measured as a first test of their first order NLO activity. Only compound **9** showed remarkable values.

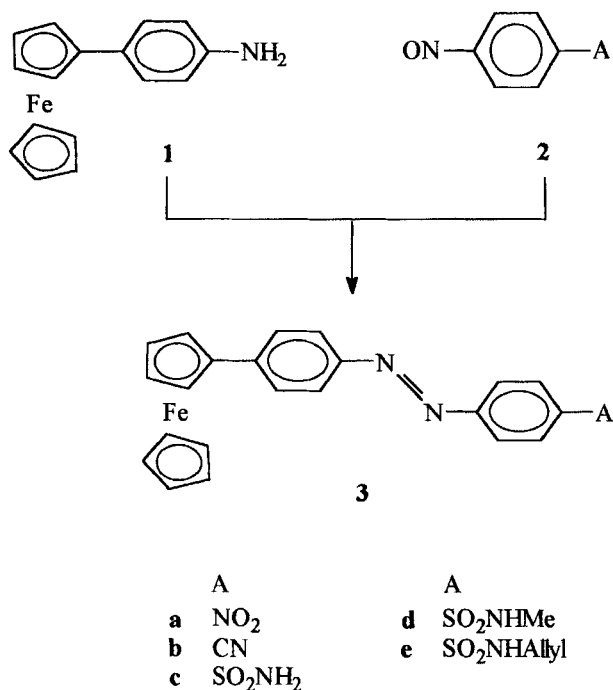
Arylazoverbindungen wurden bereits intensiv auf ihre Eignung für die optische Datenspeicherung (ODS) und die nichtlineare Optik (NLO) untersucht. Für NLO Anwendungen haben neuerdings auch Verbindungen mit Ferrocenyl-Substituenten Interesse gefunden [1]. Ferrocen sollte aufgrund seines niedrigen Redoxpotentials als effektive Elektronendonator-Gruppe (*D*) wirken [1d,e, 2]. Wir wollten prüfen, wie weit Arylazoverbindungen mit Ferrocenresten als *D* die Speichereigenschaften verbessern. Das Einschreiben von Hologrammen in flüssigkristalline polymere Matrices, welche Arylazoverbindungen als Seitenketten enthalten, beruht auf einer Änderung des Brechungsindex der Matrix durch schnelle, lichtinduzierte *E/Z*-Isomerisierung der Arylazofarbstoffe [3]. Der Abstand der beiden Fünfringe im Ferrocen beträgt 332 pm. Es schien möglich, daß die größere Raumerfüllung des Ferrocenrestes gegenüber Benzolringen den Einschreibprozess günstig beeinflusst ohne die Bildung der flüssigkristallinen Matrix zu sehr zu stören. Monosubstituierte Ferrocene destabilisieren zwar im allgemeinen flüssigkristalline Phasen [4], aber kürzlich wurde über eine Ausnahme berichtet [5]. Durch Variation der Elektronenakzeptor-Gruppen (*A*) bzw. Ersatz durch einen weiteren *D*-Substituenten sollte die Lichtabsorption auf den Bereich der gewünschten Einschreibwellenlängen abgestimmt werden.

Als vielversprechend haben sich Speichermaterialien erwiesen, bei denen die Azofarbstoffe an eine flüssigkristalline Oligosiloxan-Matrix über eine Hydrosilylierungsreaktion angebunden werden [6]. Daher haben wir die neuen, aufgrund ihrer Lichtabsorption geeignet erscheinenden ferrocenyl-substituierten Arylazoverbindungen in einem letzten Syntheseschritt mit einer Allylgruppe zur Anbindung an die Oligosiloxanmatrices versehen.

Synthese *A/D*-substituierter Azobenzole

Die Herstellung der 4-Ferrocenylazobenzole **3a-c** erfolgte durch Nitroso-Amin-Kondensation [2a] von **1** mit den Nitrosobenzolen **2a-c**. Obwohl dabei 4-Ferrocenylazobenzol-4'-sulfonsäureamid (**3c**), wenn auch in mäßiger Ausbeute, erhalten wurde, ließ sich auf diese Weise, d.h. ausgehend von **2d** oder **2e**, weder die N-Methylverbindung **3d** noch die anbindungsfähige N-Allylverbindung **3e** gewinnen, vgl. Schema 1.

Diese Ergebnisse führten zu einer Änderung des Konzepts, um doch noch zu ferrocenyl-substituierten, polymeranbindbaren Azofarbstoffen mit einer Sulfonamid-Akzeptor-Gruppe zu gelangen. Ausgehend von 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd [7] wurden, ebenfalls durch Kondensation mit den Nitrosobenzolen **2a**, **b** und **d**, die



Schema 1

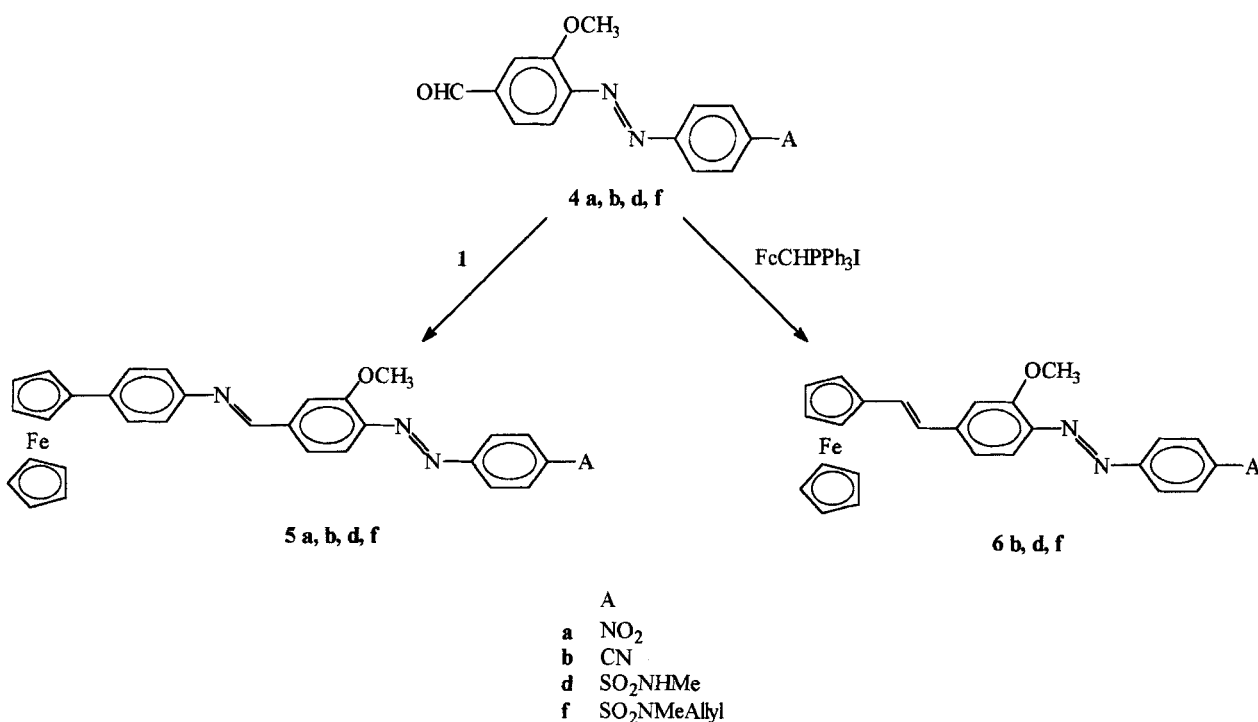
4-Formyl-2-methoxy-azobenzole **4a, b** und **d** hergestellt. Diese Verbindungen ließen sich in guten Ausbeuten mit **1** zu den Azomethinen **5a, b** und **d** umsetzen. **4b** und **d** lieferten in mäßiger Ausbeute über eine Wittig-Reakti-

on mit (Ferrocenylmethyl)triphenylphosphoniumiodid die Ferrocenylvinylazobenzole **6b** und **d** (*E*-Isomere), s. Schema 2.

Das zur Gewinnung des anbindbaren **5f** bzw. **6f** benötigte **4f** wurde aus **4d** nach Schutz der Formylgruppe durch Acetalisierung, N-Alkylierung mit Allylbromid und Freisetzung der Formylgruppe gewonnen. Der einfachste Weg zu den ferrocenylsubstituierten, polymeranbindbaren Farbstoffen **5f** oder **6f** hätte in einer direkten Kondensation des 4-Amino-3-methoxy-benzaldehyds mit N-Allyl-4-nitrosobenzolsulfonsäuramid (**2e**) und anschließender Umsetzung analog Schema 2 bestanden. Obwohl **2d** bei der Nitroso-Amin-Kondensation mit 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd in befriedigender Ausbeute (52%) **4d** lieferte, ließ sich jedoch bei der Umsetzung von **2e** das gewünschte Kondensationsprodukt **4f** nicht isolieren.

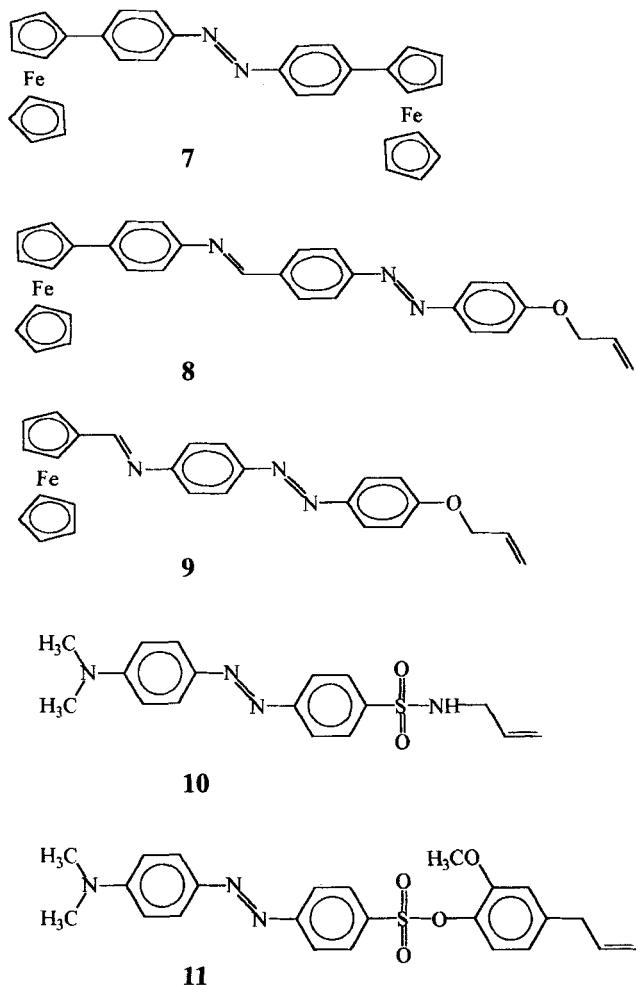
Synthese *D/D*-substituierter Azobenzole

Während die π - π^* Banden von Arylazoverbindungen durch starke *A/D* Substituenten bathochrom verschoben werden [8], bewirken *A/A* oder *D/D* Substituenten eine hypsochrome Verschiebung [9]. Um zu kürzerwellig absorbierenden Verbindungen zu gelangen, sollten auch Ferrocenylazobenzole mit einem zweiten *D*-Substituenten hergestellt werden. Besonders interessant schien dabei Verbindung **7** zu sein mit einem weiteren Ferrocenrest als *D*-Substituenten. Diese Verbindung bil-



Schema 2

dete sich bei einem vergeblichen Versuch zur Synthese eines Azomethins aus **1** und (3-Formylpentan-2,4-dionato)bis(pentan-2,4-dionato)kobalt(III) [10]. Statt des erwarteten Azomethins erhielten wir, wenn auch in geringer Ausbeute, 4,4'-Diferrocenylazobenzol (**7**). Offensichtlich hatte hier eine oxidative Kupplung von **1** durch das Co(III) stattgefunden.



Schema 3

Mit den Verbindungen **8** und **9** wurden zwei polymeranbindbare ferrocenylsubstituierte Azofarbstoffe hergestellt, bei welchen die zweite *D*-Gruppe eine Allyl-ether-Gruppe ist und die Polymeranbindung ermöglicht. **8** erhielten wir in guten Ausbeuten durch Kondensation von **1** mit 4-Formyl-4'-hydroxyazobenzol und anschließende Veretherung mit Allylbromid und **9** durch Umsetzung von 4-Amino-4'-hydroxyazobenzol mit Ferrocencarbaldehyd und anschließende Veretherung.

Zu Vergleichszwecken wurden die einfachen, anbindbaren Azobenzol-Derivate **10** und **11** mit einer Dimethylamino-*D*-Gruppe durch Umsetzung von 4-(Dime-

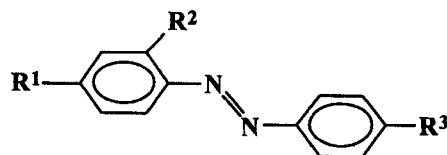
thylamino)azobenzol-4'-sulfonsäurechlorid mit Allylamin bzw. Eugenol dargestellt.

Die Struktursicherung der neuen Verbindungen erfolgte mit den üblichen Methoden (IR-, ^1H NMR-, ^{13}C NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalysen). Die IR-Spektren der Sulfonsäurederivate zeigen die zu erwartenden starken Banden bei $\approx 1150\text{ cm}^{-1}$. Die ^1H NMR-Kopplungskonstanten $J \approx 16\text{ Hz}$ der Vinylprotonen von **6b**, **d** und **f** belegen die *E*-Konfiguration. Für die Ferrocenderivate wurde das bei Monosubstitution zu erwartende Signalmuster gefunden. In den Massenspektren der Ferrocenderivate ist der Peak des Molekülions stets auch der Basispeak, mit Ausnahme von Verbindung **9** (Basispeak hier $\text{M}^+ - \text{H}$).

Ergebnisse und Diskussion

Die UV/Vis-Banden der hergestellten Farbstoffe sind in Tab.1 wiedergegeben. Die längstwelligen Banden der *D/A*-substituierten Ferrocenylazobenzole **3a–c** und der Ferrocenylvinylazobenzole **6b**, **d** und **f** liegen in Methylenchlorid/Chloroform erwartungsgemäß in einem Bereich von $\geq 494\text{ nm}$. Die starke hypsochrome Verschiebung der Verbindungen **5a**, **b**, **d** und **f** ($\lambda_{\text{max}} = 442\text{--}476\text{ nm}$) gegenüber **6b**, **d** und **f** ($\lambda_{\text{max}} = 494\text{--}531\text{ nm}$) könnte auf die Abschwächung der *D*-Wirkung des Ferrocenylrestes durch Zwischenschaltung des Benzolringes und/oder auf eine gestörten Planarität an der Iminomethylgruppe [11] zurückgeführt werden. Entgegen den Erwartungen [9] führte *D/D*-Substitution nur bei Verbindung **8** zu einer starken hypsochromen Verschiebung ($\lambda_{\text{max}} = 440\text{ nm}$).

Zur Prüfung der Eignung der Farbstoffe für die ODS wurde zunächst ihre Photostabilität und Isomerisierbarkeit untersucht. Sie erwiesen sich auch bei längerer Bestrahlung in Lösung als photostabil. Außer für die Farbstoffe **6f** und **9** [12] konnte ferner *E/Z*-Isomerisierung nachgewiesen werden. Die Anbindung der Farbstoffe **5f**, **6f** und **8–11** an flüssigkristalline cholesterische Oligosiloxan-Matrizes und die holographischen Experimente wurden nach einem früher beschriebenen Verfahren durchgeführt [6a, 13]. In alle auf diese Weise gewonnenen Matrizes ließen sich Hologramme einschreiben. Entgegen den anfänglichen Befürchtungen störten die ferrocenhaltigen Chromophore die flüssigkristalline Matrix nicht stark. Außer bei **8** wandelten sich allerdings bei einer Einbaurate von $> 10\%$ die cholesterisch nematische Phase der Oligosiloxane in smektische Phasen um, welche den Einschreibprozess behindern. **8** und **10** wiesen bei einer Einbaurate von $\approx 10\%$ und einer Schreibwellenlänge von 532 nm eine befriedigende Hologrammeffizienz auf. Die benötigten Lichtintensitäten für das Einschreiben erwiesen sich allerdings für mögliche praktische Anwendungen als zu

Tab. 1 Längstwellige Absorptionsmaxima der Azofarbstoffe **3a–c**; **5a, b, d, f**; **6b, d, f**; **7–11** in Chloroform und z. T. Dimethylformamid (DMF) oder Methylenchlorid

	R ¹	R ²	R ³	$\lambda_{\max}$ (lg ϵ) DMF	$\lambda_{\max}$ (lg ϵ) CHCl ₃
3a	Ferrocenyl	H	NO ₂	546 (3,723) 378 (4,372)	542 (4,003) 378 (4,616)
3b	Ferrocenyl	H	CN	532 (3,710) 368 (4,375)	527 (4,022) 366 (4,733)
3c	Ferrocenyl	H	SO ₂ NH ₂	514 (3,473) 364 (4,160)	522 (3,657) 366 (4,386)
5a	4-Ferrocenyl-C ₆ H ₄ N=CH	OCH ₃	NO ₂		454 (3,480) sh. 388 (4,164) 332 (4,312)
5b	4-Ferrocenyl-C ₆ H ₄ N=CH	OCH ₃	CN		475 (3,936) sh. 401 (4,388) 333 (4,318)
5d	4-Ferrocenyl-C ₆ H ₄ N=CH	OCH ₃	SO ₂ NHCH ₃		442 (3,451) sh. 370 (4,150) 326 (4,305)
5f	4-Ferrocenyl-C ₆ H ₄ N=CH	OCH ₃	SO ₂ N(CH ₃)Allyl	478 (3,941) sh. 402 (4,381) 348 (4,321)	476 (3,951) sh. ^{a)} 398 (4,409) ^{a)} 346 (4,329) ^{a)}
6b	Ferrocenyl-CH=CH	OCH ₃	CN		531 (3,960) 417 (4,353)
6d	Ferrocenyl-CH=CH	OCH ₃	SO ₂ NHCH ₃		510 (4,018) 410 (4,418)
6f	Ferrocenyl-CH=CH	OCH ₃	SO ₂ N(CH ₃)Allyl	498 (3,996) sh. 416 (4,373)	494 (4,019) sh. 412 (4,414)
7	Ferrocenyl	H	Ferrocenyl		510 (3,956) 370 (4,370)
8	4-Ferrocenyl-C ₆ H ₄ N=CH	H	OAllyl	460 (3,979) sh. 380 (4,521)	440 (4,246) sh. ^{a)} 374 (4,566) ^{a)}
9	Ferrocenyl-CH=N	H	OAllyl	430 (4,518), 396 (4,379) sh. 324 (4,107)	538 (4,215) ^{a)} 362 (4,379) ^{a)} 326 (4,222) ^{a)}
10	Dimethylamino	H	SO ₂ NHAllyl	448 (4,380) ^{b)}	548 (4,625) 520 (4,606) 322 (3,866)
11	Dimethylamino	H	SO ₂ OC ₆ H ₄ -2-(OCH ₃)-4-Allyl	460 (4,506) ^{b)}	544 (4,655) 518 (4,632) 320 (3,843)

^{a)} Gemessen in CH₂Cl₂, ^{b)} Weitere Absorptionsmaxima oberhalb 300 nm werden nicht beobachtet; sh.: Schulter

hoch. Als Kenngröße ermittelt wurde die Empfindlichkeit, eine der Lichtintensität reziproke Größe. Für **8** und **10** wurden Empfindlichkeiten von 0,0005 cm²/J bzw. 0,002 cm²/J gefunden; der nicht-ferrocenylsubstituierte Farbstoff **10** erwies sich also als überlegen. Mit an-

deren Azofarbstoffen konnten demgegenüber Empfindlichkeiten von bis zu 0,008 cm²/J erreicht werden [13b]. Auch dieser Wert müßte für praktische Anwendungen jedoch noch um ein bis zwei Größenordnungen gesteigert werden.

Alle *D/A*-substituierten Azobenzole der Tab. 1 sollten auch interessante nichtlineare optische Eigenschaften 1. Ordnung (*NLO*) besitzen. *NLO*-Chromophore sind Verbindungen, in denen *D* und *A*-Substituenten über ein konjugiertes π -Elektronensystem miteinander verbunden sind, so daß intramolekulare charge transfer-Übergänge (*CT*) möglich sind [14]. Einen Prototyp stellt z.B. *p*-Nitroanilin dar. Starke *NLO*-Effekte sind mit großen Differenzen zwischen den Dipolmomenten des Grundzustands (μ_g) und des angeregten Zustands (μ_e) sowie hohen Oszillatorstärken der *CT*-Absorptionsbanden verbunden. Ein Maß für die Differenz $|\mu_g - \mu_e|$ ist die Solvatochromie, welche bei Verwendung von Lösungsmitteln mit großen Differenzen der Dielektrizitätskonstanten ϵ beobachtet wird. Das Ausmaß der Solvatochromie kann daher als ein erster Hinweis für die *NLO*-Aktivität bzw. für die Hyperpolarisierbarkeit 1. Ordnung β einer Verbindung herangezogen werden [15]. Wir haben daher Messungen der UV/Vis-Absorptionsbanden für die Farbstoffe **3a–c**, **5f**, **6f**, und **8–11** in *N,N*-Dimethylformamid ($\epsilon_T^{20} = 36.7$) einerseits sowie Chloroform ($\epsilon_T^{20} = 4.8$) oder Dichlormethan ($\epsilon_T^{20} = 9.1$) andererseits durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben. Die Farbstoffe **3a–c**, **5f** und **6f** zeigen keine oder nur geringe Solvatochromie, obwohl der Ferrocenrest z.B. bei *NLO*-Chromophoren wie den Nitrostilbenen einen ähnlich starken Donor-Effekt wie Sauerstoff aufweist [1d]. Vermutlich führt die π -Orbitalgeometrie zu einer ungenügenden Kopplung zwischen dem Eisen und den Substituenten [1e]. Auf jeden Fall ist die Fähigkeit des Ferrocenrestes, *CT*-Prozesse in diesem System einzugehen viel geringer als die der Aminogruppe, denn **10** und **11** mit einer Dimethylamino-*D*-Gruppe weisen sehr starke Solvatochromie auf.

Überraschend ist die starke Solvatochromie der Verbindung **9**, da bei diesem Molekül ein starker Elektronenakzeptor fehlt. Offenbar reicht hier die Anwesenheit der Iminogruppe aus, um ein effektives *CT*-System zu schaffen. Dafür spricht die große Solvatochromie eines bereits früher hergestellten [10] *D/D*-substituierten Azomethins, nämlich des *N*-(4-Ferrocenyl-phenyl)ferrocenylmethylenimins, in dem offenbar ebenfalls die Iminogruppe die Funktion des Elektronenacceptors übernimmt. Verbindung **9** scheint demnach im Gegensatz zu den anderen in der vorliegenden Arbeit hergestellten Ferrocen-Verbindungen für *NLO*-Anwendungen interessant zu sein.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Proj. Nr. 03 M 4059) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die Polymer-Anbindung der Farbstoffe und die Durchführung der Bestrahlungsexpe-

rimente danken wir Herrn Dr. H. Leigeber, Consortium für elektrochemische Industrie, München.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kofler-Heiztisch-Mikroskop (Fa. Reichert). – DC: 0,25 mm Kieselgel-Folien (Polygram SIL G/UV²⁵⁴, Fa. Macherey, Nagel & Co.). – IR (in KBr): Beckman Acculab 4 und Nicolet 320 FT IR. – UV/Vis: Hewlett Packard 8452A Diode Array Spectrophotometer. – ¹H-, ¹³C-NMR: Bruker AM 400 (Magnetfeldstärke 9.4 T, ¹H: 400.13 MHz, ¹³C: 100.61 MHz).

N-Methyl-4-nitrosobenzolsulfonsäureamid (**2d**)

Nach einem Verfahren von Miecznikowska-Stolarczyk [16] gibt man zu einer Suspension von 10,8 g (50 mmol) *N*-Methyl-4-nitrosobenzolsulfonsäureamid [17] in einer Lösung von 2,0 g (50 mmol) Natriumhydroxid und 16,0 g (300 mmol) Ammoniumchlorid in 160 ml Wasser unter Rühren bei 50 °C 6,9 g (106 mmol) Zinkpulver. Dabei soll die Temp. 70 °C nicht übersteigen. Nach weiteren 40 min bei 70 °C ist nahezu alles Zink in Lösung gegangen, und man filtriert heiß. Das Filtrat wird rasch unter Eiskühlung und gutem Rühren zu einer Mischung aus 200 ml Wasser, 400 g Eis, 20 ml konz. Schwefelsäure und 5,0 g (17 mmol) Kaliumdichromat gegeben. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von orangerot nach grün um, und die Nitrosoverbindung scheidet sich als Feststoff ab. Man rührt weitere 30 min unter Eiskühlung, filtriert und wäscht mit Wasser. Nach Trocknen erhält man 6,3 g (32 mmol, 64%) **2d**, farblose Kristalle) vom Fp. 116 °C (Ethanol). – IR: $\nu = 3240\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1417 (N(O)=N(O), Dimer der Nitrosoverbindung), 1335 (SO₂N), 1166 (SO₂N). – MS, m/z (%): 200 (83) [M⁺], 75 (100) [C₆H₃⁺].

C₇H₈N₂O₃S Ber. C 42,00 H 4,03 N 13,99
(200,2) Gef. C 41,66 H 4,02 N 13,76

N-Allyl-4-nitrosobenzolsulfonsäureamid (**2e**)

21,0 g (87 mmol) *N*-Allyl-4-nitrosobenzolsulfonsäureamid [17] werden wie für **2d** beschrieben umgesetzt: 5,8 g (27 mmol, 31%) **2e**, blaßgelbe Kristalle) vom Fp. 157 °C (Ethanol, Zers.). – IR: $\nu = 3232\text{ cm}^{-1}$ (NH), 3150 (NH), 1415 (N(O)=N(O), Dimer der Nitrosoverbindung), 1331 (SO₂N), 1166 (SO₂N). – MS, m/z (%): 226 (100) [M⁺].

C₉H₁₀N₂O₃S Ber. C 47,78 H 4,46 N 12,38 S 14,17
(226,3) Gef. C 47,39 H 4,44 N 12,14 S 14,16

4-Ferrocenyl-4'-nitroazobenzol (**3a**)

Nach einer Vorschrift von Bamberger [18] gibt man zu einer Lösung von 0,8 g (6,0 mmol) 1-Nitro-4-nitrosobenzol [19] (**2a**) in 125 ml Eisessig 1,5 g (5,4 mmol) **1** [2a], rührt 16 h bei Raumtemp. und versetzt mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser. Den hierbei auskristallisierten Feststoff wäscht man nach Abfiltrieren mit Wasser und trocknet. Nach Reinigung durch zweimaliges Auskochen mit Ethanol/Wasser (4:1) und Umkristallisieren aus Toluol erhält man 1,2 g (2,9 mmol, 55%) **3a** (metallisch glänzende, grüne Blättchen) vom Fp. 257 °C. – DC (Toluol) $R_f = 0,69$. IR: $\nu = 1521\text{ cm}^{-1}$ (NO₂). – UV

(CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 378 nm (4,616), 542 (4,003); (DMF): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 378 nm (4,372), 546 (3,723).

4-Ferrocenylazobenzol-4'-carbonitril (**3b**)

Wie für **3a** beschrieben aus 1,6 g (12,0 mmol) **2b** [19] und 3,0 g (10,8 mmol) **1** [2a]: 1,6 g (4,1 mmol, 38%) **3b** (metallisch glänzende, grünschwärze Blättchen) vom Fp. 206–210 °C. – DC (Toluol) R_f = 0,48. – IR: ν = 2230 cm⁻¹ (CN). – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 366 nm (4,733), 527 (4,022); (DMF): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 368 nm (4,375), 532 (3,710). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4,06 (s, 5H, η -C₅H₅), 4,43 (t, J = 1,5 Hz, 2H, η -C₅H₄), 4,75 (t, J = 1,5 Hz, 2H, η -C₅H₄), 7,60–7,62 (m, 2H, Ar-H), 7,79–7,81 (m, 2H, Ar-H), 7,87–7,89 (m, 2H, Ar-H), 7,96–7,98 (m, 2H, Ar-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 67,0 (d, η -C₅H₄), 69,9 (d, η -C₅H₅), 70,1 (d, η -C₅H₄), 83,3 (s, η -C₅H₄), 113,4 (s, C-4'), 118,6 (s, CN), 123,2 (d, C-2,6 od. C-2',6'), 123,6 (d, C-2,6 od. C-2',6'), 126,4 (d, C-3,5), 133,2 (d, C-3',5'), 145,1 (s, C-4), 150,5 (s, C-1), 154,9 (s, C-1'). – MS, m/z (%): 391 (100) [M⁺].

C₂₃H₁₇FeN₃ Ber. C 70,61 H 4,38 N 10,74
(391,3) Gef. C 70,54 H 4,54 N 10,74

4-Ferrocenylazobenzol-4'-sulfonsäureamid (**3c**)

Die Darstellung erfolgt wie für **3a** beschrieben aus 7,5 g (27,1 mmol) **1** und 5,6 g (30,1 mmol) 4-Nitrosobenzolsulfonsäureamid [19] (**2c**). Das Rohprodukt wird mit Toluol aufgeköcht. Nach Heißfiltration kristallisiert **3c** in Form roter Blättchen aus. Nach Trocknen bei 95 °C erhält man 2,3 g (5,2 mmol, 19 %) **3c** (violette Kristalle) vom Fp. 245 °C (Zers.). – DC (Methanol) R_f = 0,72. – IR: ν = 3379 cm⁻¹ (NH₂), 1343 (SO₂N), 1173 (SO₂N). – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 366 nm (4,386), 522 (3,657); (DMF): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 294 nm (4,232), 364 (4,160), 514 (3,473). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4,07 (s, 5H, η -C₅H₅), 4,49 (t, J = 1,7 Hz, 2H, η -C₅H₄), 4,96 (t, J = 1,8 Hz, 2H, η -C₅H₄), 7,54 (s, 2H, SO₂NH₂), 7,76–7,79 (m, 2H, Ar-H), 7,88–7,90 (m, 2H, Ar-H), 8,04 (s, 4H, Ar-H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 66,8 (d, η -C₅H₄), 69,6 (d, η -C₅H₅), 70,0 (d, η -C₅H₄), 82,7 (s, η -C₅H₄), 122,6 (d, Ar-C), 123,1 (d, Ar-C), 126,4 (d, Ar-C), 127,0 (d, Ar-C), 144,7 (s, Ar-C), 145,5 (s, Ar-C), 149,7 (s, Ar-C), 153,6 (s, Ar-C). – MS, m/z (%): 445 (100) [M⁺].

C₂₂H₁₉FeN₃O₂S Ber. C 59,34 H 4,30 N 9,44
(445,3) Gef. C 59,56 H 4,39 N 9,35

2-Methoxy-4'-nitroazobenzol-4-carbaldehyd (**4a**)

Die Nitroso-Amin-Kondensation wird analog wie für **3a** beschrieben mit 2,0 g (13,8 mmol) 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd [20] und 2,3 g (15,1 mmol) **2a** [19] in 60 ml Eisessig durchgeführt, jedoch werden 6,0 g Trichloressigsäure zugesetzt, und es wird 2 h auf 100 °C erhitzt. Das nach Umkristallisieren aus Toluol erhaltene Rohprodukt wird mit Ethanol aufgeköcht. Als Filtrerrückstand erhält man 1,6 g (5,6 mmol, 41%) **4a** (orangerote Kristalle) vom Fp. 192–196 °C. – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,73. – IR: ν = 1700 cm⁻¹ (C=O), 1527 (NO₂), 1342 (NO₂). – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 332 nm (4,265), 386 (4,110), 462 sh (3,252). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4,08 (s, 3H, OCH₃), 7,63 (dd, ⁴J = 1,4 Hz und ³J = 8,2 Hz, 1H, 5-H), 7,72 (d, J = 8,1 Hz, 1H, 6-H), 7,81

(d, J = 1,1 Hz, 1H, 3-H), 8,06–8,08 (m, 2H',6'-H), 8,44–8,46 (m, 2H, 3',5'-H), 10,10 (s, 1H, CHO). – MS, m/z (%): 285 (100) [M⁺].

C₁₄H₁₁N₃O₄ Ber. C 58,95 H 3,89 N 14,73
(285,3) Gef. C 58,84 H 3,86 N 14,86

4-Formyl-2-methoxyazobenzol-4'-carbonitril (**4b**)

Analog zur Darstellung von **4a** aus 2,0 g (13,8 mmol) 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd [20] und 2,0 g (15,1 mmol) 4-Nitrosobenzonitril **2b** [19]. Das nach Umkristallisieren aus Toluol erhaltene **4b** enthält noch etwas Azoxybenzol-4,4'-dicarbonitril, das nicht abgetrennt wird, Fp. 194–196 °C. – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,66. – IR: ν = 2225 cm⁻¹ (CN), 1699 (C=O). – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 328 nm (4,266), 376 (4,066), 448 sh (3,161). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4,11 (s, 3H, OCH₃), 7,55 (dd, ⁴J = 1,4 Hz und ³J = 8,0 Hz, 1H, 5-H), 7,64 (d, J = 1,3 Hz, 1H, 3-H), 7,76 (d, J = 8,0 Hz, 1H, 6-H), 7,82–7,84 (m, 2H, 3',5'-H), 8,01–8,03 (m, 2H, 2',6'-H), 10,07 (s, 1H, CHO); Signale des Azoxybenzol-4,4'-dicarbonitrils: δ = 7,80, 7,87, 8,23, 8,46. – MS, m/z (%): 265 (100) [M⁺].

4-Formyl-2-methoxyazobenzol-4'-(N-methylsulfonsäureamid) (**4d**)

Wie für **3a** beschrieben aus 4,4 g (29,1 mmol) 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd [20] und 6,7 g (33,5 mmol) **2d**. Das Reaktionsgemisch wird 48 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Fällung von **4d** werden 2,5 l Wasser zugesetzt, und nach einer Woche wird das nun vollständig ausgefallene Rohprodukt abfiltriert. Umkristallisieren aus 60 ml Toluol ergibt 5,0 g (15,0 mmol, 52%) **4d** (rotbraune Kristalle) vom Fp. 157–160 °C. – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,27. – IR: ν = 3286 cm⁻¹ (NH), 1690 (C=O), 1329 (SO₂N), 1165 (SO₂N). – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 326 nm (4,234), 374 (4,103), 444 sh (3,219). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2,52 (s, 3H, NCH₃), 4,08 (s, 3H, OCH₃), 7,63 (dd, ⁴J = 1,4 Hz und ³J = 8,2 Hz, 1H, 5-H), 7,68 (s, 1H, NH), 7,69 (d, J = 8,1 Hz, 1H, 6-H), 7,80 (d, J = 1,3 Hz, 1H, 3-H), 8,01–8,03 (m, 2H, 2',6'-H od. 3',5'-H), 8,06–8,08 (m, 2H, 2',6'-H od. 3',5'-H), 10,10 (s, 1H, CHO). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 28,6 (q, NCH₃), 56,3 (q, OCH₃), 113,5 (d, C-3), 117,3 (d, C-6), 122,1 (d, C-5), 123,4 (d, C-2',6'), 128,1 (d, C-3',5'), 139,4 (s, Ar-C), 141,5 (s, Ar-C), 144,5 (s, Ar-C), 153,9 (s, Ar-C), 156,9 (s, Ar-C), 192,5 (d, CHO). – MS, m/z (%): 333 (91) [M⁺], 105 (100).

C₁₅H₁₅N₃O₄S Ber. C 54,04 H 4,54 N 12,60 S 9,62
(333,4) Gef. C 54,17 H 4,60 N 12,50 S 9,68

4-(1'',3''-Dioxolan-2''-yl)-2-methoxyazobenzol-4'-(N-methylsulfonsäureamid)

Eine Lösung von 5,0 g (15,0 mmol) **4d** und 1,3 ml (1,4 g, 23,2 mmol) Ethylenglykol in 60 ml Toluol kocht man 1,5 h am Wasserabscheider. Beim Abkühlen kristallisieren 5,3 g (14,1 mmol, 94%) 4-(1'',3''-Dioxolan-2''-yl)-2-methoxyazobenzol-4'-(N-methylsulfonsäureamid) aus: Orangefarbene Kristalle vom Fp. 125 °C (Zers.). – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,21. – IR: ν = 3279 cm⁻¹ (NH), 2881 (CH₂), 1327 (SO₂N), 1289 (C-O-C), 1257 (C-O-C), 1164 (SO₂N), 1088 (C-O-C). – UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 326 nm (4,205), 376 (4,040), 444

sh (3,215). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2,48 (s, 3H, NCH_3), 3,96–4,15 (m, 7H, OCH_3 und 4'-H, 5'-H), 5,83 (s, 1H, 2'-H), 7,15 (dd, 4J = 1,4 Hz und 3J = 8,3 Hz, 1H, 5-H), 7,35 (d, J = 1,3 Hz, 1H, 3-H), 7,61 (d, J = 8,3 Hz, 1H, 6-H), 7,64 (bs, 1H, NH), 7,98–8,04 (m, 4H, 2',6'-H, 3',5'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 28,6 (q, NCH_3), 56,1 (q, OCH_3), 64,9 (t, C-4',5'), 102,1 (d, C-2'), 111,5 (d, C-3), 116,3 (d, C-6), 118,6 (d, C-5), 123,1 (d, C-2',6'), 128,0 (d, C-3',5'), 140,9 (s, Ar-C), 141,5 (s, Ar-C), 143,9 (s, Ar-C), 154,1 (s, Ar-C), 157,0 (s, Ar-C). – MS, m/z (%): 377 (100) $[\text{M}^+]$.
 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ Ber. C 54,10 H 5,07 N 11,13 S 8,50 (377,4) Gef. C 54,08 H 4,97 N 11,04 S 8,69

4-(1'',3''-Dioxolan-2''-yl)-2-methoxyazobenzol-4'-(N-allyl-N-methylsulfonsäureamid)

Ein Gemisch aus 5,3 g (14,1 mmol) 4-(1'',3''-Dioxolan-2''-yl)-2-methoxyazobenzol-4'-(N-methylsulfonsäureamid), 1,5 ml (2,1 g, 17,4 mmol) Allylbromid, 2,4 g (17,4 mmol) Kaliumcarbonat und 70 ml Aceton wird 16 h zum Sieden erhitzt. Der nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels erhaltene rote, ölige Rückstand ergibt beim Umkristallisieren aus n-Hexan/Essigsäureethylester (7:5) 5,5 g (13,2 mmol, 94%) 4-(1'',3''-Dioxolan-2''-yl)-2-methoxyazobenzol-4'-(N-allyl-N-methylsulfonsäureamid) (orangefarbene Nadeln) vom Fp. 100–102 °C. – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,54. – IR: ν = 2889 cm^{-1} (CH_2), 1586 (Ar), 1337 (SO_2N), 1257 (C–O–C), 1162 (SO_2N), 1086 (C–O–C). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 322 nm (4,063), 370 (3,976), 436 sh (3,207). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2,71 (s, 3H, NCH_3), 3,67–3,69 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,07–4,18 (m, 7H, OCH_3 und 4'-H, 5'-H), 5,19–5,22 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,66–5,76 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,87 (s, 1H, 2'-H), 7,15 (dd, 4J = 1,3 Hz und 3J = 8,4 Hz, 1H, 5-H), 7,26 (d, J = 2,0 Hz, 1H, 3-H), 7,70 (d, J = 8,2 Hz, 1H, 6-H), 7,91–7,93 (m, 2H, 2',6'-H oder 3',5'-H), 7,99–8,01 (m, 2H, 2',6'-H oder 3',5'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 34,2 (q, NCH_3), 54,1 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 56,4 (q, OCH_3), 65,4 (t, C-4',5'), 103,0 (d, C-2'), 110,7 (d, C-3), 116,9 (d, C-6), 118,9 (d, C-5), 119,4 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 123,4 (d, C-2',6'), 128,4 (d, C-3',5'), 132,3 (d, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 138,8 (s, Ar-C), 142,3 (s, Ar-C), 143,6 (s, Ar-C), 155,3 (s, Ar-C), 157,6 (s, Ar-C). – MS, m/z (%): 417 (63) $[\text{M}^+]$, 73 (100) $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+]$.
 $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ Ber. C 57,54 H 5,55 N 10,07 S 7,68 (417,5) Gef. C 57,56 H 5,58 N 10,00 S 7,94

4-Formyl-2-methoxyazobenzol-4'-(N-allyl-N-methylsulfonsäureamid) (4f)

Man versetzt eine Lösung von 1,2 g (2,9 mmol) 4-(1'',3''-Dioxolan-2''-yl)-2-methoxyazobenzol-4'-(N-allyl-N-methylsulfonsäureamid) in 20 ml Dioxan und 5 ml 2 N Salzsäure nach 30 min bei Raumtemp. mit Ether, bis Phasentrennung eintritt, wäscht mit ges. Kochsalzlösung und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit Ether. Die vereinigten Etherphasen liefern nach Einengen ein rotes Öl, das nach zweimaligem Umkristallisieren 0,8 g (2,1 mmol, 75%) **4f** liefert: Orangebraune Kristalle vom Fp. 122–123 °C. – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,67. – IR: ν = 1690 cm^{-1} (C=O), 1336 (SO_2N), 1162 (SO_2N). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 326 nm (4,199), 378 (4,007), 448 sh (3,142). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2,74 (s, 3H, NCH_3), 3,70–3,71 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 4,12 (s, 3H, OCH_3), 5,20–

5,24 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5,67–5,77 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 7,55 (dd, 4J = 1,5 Hz und 3J = 8,2 Hz, 1H, 5-H), 7,64 (d, J = 1,4 Hz, 1H, 3-H), 7,76 (d, J = 8,0 Hz, 1H, 6-H), 7,94–7,97 (m, 2H, 2',6'-H oder 3',5'-H), 8,04–8,07 (m, 2H, 2',6'-H oder 3',5'-H), 10,07 (s, 1H, CHO). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 34,2 (q, NCH_3), 53,1 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 56,6 (q, OCH_3), 111,9 (d, C-3), 117,6 (d, C-6), 119,5 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 123,6 (d, C-5), 123,7 (d, C-2',6'), 128,5 (d, C-3',5'), 132,2 (d, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 139,5 (s, Ar-C), 139,8 (s, Ar-C), 145,4 (s, Ar-C), 155,0 (s, Ar-C), 157,6 (s, Ar-C), 191,4 (d, CHO). – MS, m/z (%): 373 (100) $[\text{M}^+]$.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ Ber. C 57,89 H 5,13 N 11,25 S 8,59 (373,4) Gef. C 57,88 H 5,20 N 11,10 S 8,57

N-(4''-Ferrocenylphenyl)-3-methoxy-4-(4'-nitrophenylazo)benzylidenimin (5a)

Nach einer vereinfachten Vorschrift von Kozlov *et al.* [21] wird ein Gemisch von 300 mg (1,05 mmol) **4a** und 300 mg (1,08 mmol) **1** in 30 ml Ethanol 30 min unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der auskristallisierte Feststoff abfiltriert und gründlich mit Ethanol gewaschen: 531 mg (0,98 mmol, 93 %) **5a** (violette Kristalle) vom Fp. 240 °C. – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,93. – IR: ν = 1623 cm^{-1} (C=N), 1520 (NO_2), 1342 (NO_2). – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 284 nm (4,280), 332 (4,312), 388 (4,164), 454 sh (3,480). – MS, m/z (%): 544 (100) $[\text{M}^+]$.
 $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{FeN}_4\text{O}_3$ Ber. C 66,19 H 4,44 N 10,29 (544,4) Gef. C 65,93 H 4,46 N 10,34

4-[N-(4''-Ferrocenylphenyl)iminomethyl]-2-methoxyazobenzol-4'-carbonitril (5b)

Wie für **5a** beschrieben, erhält man aus 1,0 g (3,8 mmol) **4b** und 1,0 g (3,6 mmol) **1** 1,3 g (2,5 mmol, 69%) **5b** (violette Kristalle) vom Fp. 258 °C. – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,90. – IR: ν = 2225 cm^{-1} (C $\equiv$ N), 1623 (C=N). – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 333 nm (4,318), 401 (4,388), 475 sh (3,936). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4,06 (s, 5H, $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$), 4,15 (s, 3H, OCH_3), 4,35 (t, J = 1,9 Hz, 2H, $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4,68 (t, J = 1,9 Hz, 2H, $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 7,23–7,26 (m, 2H, 2',6'-H), 7,47 (dd, 4J = 1,4 Hz und 3J = 8,3 Hz, 1H, 5-H), 7,52–7,55 (m, 2H, 5'-H), 7,77–7,84 (m, 4H, 3-H, 6-H, 3',5'-H), 8,00–8,02 (m, 2H, 2',6'-H), 8,57 (s, 1H, CH=N). – MS, m/z (%): 524 (100) $[\text{M}^+]$.
 $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{FeN}_4\text{O}$ Ber. C 71,00 H 4,61 N 10,68 (524,4) Gef. C 71,60 H 4,75 N 10,88

4-[N-(4''-Ferrocenylphenyl)iminomethyl]-2-methoxyazobenzol-4'-(N-methylsulfonsäureamid) (5d)

Wie für **5a** beschrieben, setzt man 333 mg (1,00 mmol) **4d** und 277 mg (1,00 mmol) **1** in 20 ml Ethanol um. Das erhaltene Rohprodukt wird mit 20 ml Toluol ausgekocht und heiß filtriert. Als Filterrückstand erhält man 502 mg (0,85 mmol, 85%) **5d** (violette Kristalle) vom Fp. 242 °C (Zers.). – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,48. – IR: ν = 3208 cm^{-1} (NH), 1624 (C=N), 1337 (SO_2N), 1164 (SO_2N). – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 286 nm (4,281), 326 nm (4,305), 370 (4,150), 442 sh (3,451). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2,48 (s, 3H, NCH_3), 4,05 (s, 5H, $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$), 4,09 (s, 3H, OCH_3), 4,38 (t, J = 1,7 Hz, 2H, $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4,84 (t, J = 1,7 Hz, 2H, $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 7,31–7,33 (m,

2H, 2',6'-H), 7,61–7,63 (m, 2H, 3',5'-H), 7,67 (dd, $^4J = 1,3$ Hz und $^3J = 7,7$ Hz, 1H, 5-H), 7,71–7,73 (m, 2H, NH, 6-H), 7,99–8,01 (m, 2H, 2',6'-H od. 3',5'-H), 8,05–8,07 (m, 2H, 2',6'-H od. 3',5'-H), 8,82 (s, 1H, CH=N). – MS, m/z (%): 592 (100) [M^+].

$C_{31}H_{28}FeN_4O_3S$ Ber. C 62,84 H 4,76 N 9,46 S 5,41
(592,5) Gef. C 62,82 H 4,74 N 9,40 S 5,48

4-[N-(4''-Ferrocenylphenyl)iminomethyl]-2-methoxyazobenzol-4'-(N-allyl-N-methylsulfonsäureamid) (5f)

Wie für **5a** beschrieben, erhält man aus 0,57 g (1,53 mmol) **4f** und 0,50 g (1,81 mmol) **1** in 20 ml Ethanol 0,91 g (1,44 mmol, 94%) **5f** (braunviolette Kristallnadeln) vom Fp. 193–198 °C (Zers.). – DC (Toluol/Ether 1:1) $R_f = 0,86$. – IR: $\nu = 1623$ cm^{-1} (C=N), 1344 (SO₂N), 1165 (SO₂N). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 346 nm (4,329), 398 (4,409), 476 sh (3,951); (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 348 nm (4,321), 402 (4,381), 478 sh (3,941). – 1H -NMR (CDCl₃): $\nu = 2,72$ (s, 3H, NCH₃), 3,68–3,70 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 4,06 (s, 5H, η -C₅H₅), 4,15 (s, 3H, OCH₃), 4,34 (t, $J = 1,8$ Hz, 2H, η -C₅H₄), 4,67 (t, $J = 1,8$ Hz, 2H, η -C₅H₄), 5,19–5,23 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 5,66–5,76 (m, 1H, CH₂CH=CH₂), 7,23–7,25 (m, 2H, 2',6'-H), 7,47 (dd, $^4J = 1,3$ Hz und $^3J = 8,3$ Hz, 1H, 5-H), 7,52–7,54 (m, 2H, 3',5'-H), 7,78 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, 6-H), 7,81 (d, $J = 1,2$ Hz, 1H, 3-H), 7,93–7,95 (m, 2H, 3',5'-H), 8,03–8,05 (m, 2H, 2',6'-H), 8,57 (s, 1H, CH=N). – ^{13}C -NMR (CDCl₃): $\delta = 34,2$ (q, NCH₃), 53,1 (t, CH₂CH=CH₂), 56,5 (q, OCH₃), 66,5 (d, η -C₅H₄), 69,2 (d, η -C₅H₄), 69,7 (d, η -C₅H₅), 84,7 (s, η -C₅H₄), 111,3 (d, C-3), 117,1 (d, C-6), 119,4 (t, CH₂CH=CH₂), 121,3 (d, C-2',6'), 122,5 (d, C-5), 123,5 (d, C-2',6'), 126,8 (d, C-3',5'), 128,5 (d, C-3',5'), 132,3 (d, CH₂CH=CH₂), 138,3 (s, Ar-C), 139,1 (s, Ar-C), 141,1 (s, Ar-C), 143,5 (s, Ar-C), 149,0 (s, Ar-C), 155,3 (s, Ar-C), 157,7 (d, CH=N), 157,8 (s, Ar-C). Signalzuordnung unter Verwendung von 2D- 1H - 1H - und 1H - ^{13}C -Korrelations-NMR-Spektren (COSY). – MS, m/z (%): 632 (100) [M^+].

$C_{34}H_{32}FeN_4O_3S$ Ber. C 64,56 H 5,10 N 8,86 S 5,07
(632,6) Gef. C 64,53 H 5,13 N 8,77 S 5,21

(E)-[4-(2''-Ferrocenylvinyl)-2-methoxyazobenzol-4'-carbonitril] (6b)

In Anlehnung an eine Vorschrift von Toma *et al.*, [22] versetzt man eine Suspension von 2,23 g (3,79 mmol) (Ferrocenylmethyl)triphenylphosphoniumiodid [23] in 15,4 ml Dioxan mit 0,69 g (5,0 mmol) Kaliumcarbonat und 1,00 g (ca. 3,8 mmol) **4b** (Rohprodukt). Unter intensivem Rühren erhitzt man 17 h zum Sieden und extrahiert nach dem Abkühlen mit 60 ml Ether. Durch mehrfaches Umkristallisieren des Abdampfrückstandes aus Ethanol und Toluol erhält man 0,13 g (0,29 mmol, 8%) **6b** (schwarze Kristallnadeln) vom Fp. 218–220 °C. – DC (Toluol/Ether 1:1) $R_f = 0,70$. – IR: $\nu = 2227$ cm^{-1} (CN), 1627 (C=C). – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 308 nm (4,013), 417 (4,353), 531 (3,960). – 1H -NMR (CDCl₃) [25]: $\delta = 4,10$ (s, 3H, OCH₃), 4,18 (s, 5H, η -C₅H₅), 4,37 (t, $J = 1,8$ Hz, 2H, η -C₅H₄), 4,52 (t, $J = 1,8$ Hz, 2H, η -C₅H₄), 6,73 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H, 1'-H), 7,05 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H, 2'-H), 7,10–7,14 (m, 2H, 3,5-H), 7,74 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H, 6-H), 7,77–7,79 (m, 2H, 3',5'-H), 7,95–7,97 (m, 2H, 2',6'-H). – MS, m/z (%): 447 (100) [M^+].

$C_{26}H_{21}FeN_3O$
(447,3)

Ber. C 69,81 H 4,73 N 9,39
Gef. C 69,52 H 4,79 N 9,21

(E)-[4-(2''-Ferrocenylvinyl)-2-methoxyazobenzol-4'-(N-methylsulfonsäureamid)] (6d)

Wie für **6b** beschrieben, setzt man 2,00 g (6,01 mmol) **4c** mit 3,50 g (5,95 mmol) (Ferrocenylmethyl)triphenylphosphoniumiodid [23] und 2,1 g (15,20 mmol) Kaliumcarbonat in 40 ml siedendem Dioxan um (20 h). Die Etherphase wäscht man mit 60 ml 1 N Salzsäure (mit Natriumchlorid gesättigt), extrahiert die wäßrige Phase mit Ether und wäscht die vereinigten Etherphasen mit ges. Natriumchloridlösung. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird aus 50 ml Toluol umkristallisiert. Das bei Raumtemp. auskristallisierte Rohprodukt wird mit 16 ml Toluol aufgeköcht. Man filtriert heiß; der Filtrerrückstand stellt reines (E)-**6d** dar, von dem eine weitere, geringe Menge beim Abkühlen des Filtrats auf Raumtemp. kristallisiert. Ausbeute 0,33 g (0,64 mmol 11%) **6d** (schwarze Kristalle) vom Fp. 224–226 °C. – DC (Toluol/Ether 1:1) $R_f = 0,48$. – IR: $\nu = 3281$ cm^{-1} (NH), 1628 (C=C), 1325 (SO₂N), 1164 (SO₂N). – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 308 nm (4,079), 410 (4,418), 510 (4,018). – 1H -NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2,48$ (s, 3H, NCH₃), 4,06 (s, 3H, OCH₃), 4,18 (s, 5H, η -C₅H₅), 4,40 (s, 2H, η -C₅H₄), 4,63 (s, 2H, η -C₅H₄), 6,88 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H, 1'-H), 7,23 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H, 5-H), 7,27 (d, $J = 16,1$ Hz, 1H, 2'-H), 7,40 (s, 1H, 3-H), 7,64–7,66 (m, 2H, NH, 6-H), 7,96–8,02 (m, 4H, 2',6'-H, 3',5'-H). – ^{13}C -NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 28,7$ (q, NCH₃), 56,1 (q, OCH₃), 67,3 (d, η -C₅H₄), 69,2 (d, η -C₅H₅), 69,6 (d, η -C₅H₄), 82,5 (s, η -C₅H₄), 110,3 (d, C-3), 116,5 (d, C-6), 118,2 (d, C-5), 122,9 (d, C-2',6'), 124,9 (d, C-1'), 128,1 (d, C-3',5'), 131,2 (d, C-2'), 139,8 (s, Ar-C), 140,3 (s, Ar-C), 143,8 (s, Ar-C), 154,5 (s, Ar-C), 158,1 (s, Ar-C). – MS, m/z (%): 515 (100) [M^+].

$C_{26}H_{25}FeN_3O_3S$
(515,4)

Ber. C 60,59 H 4,89 N 8,15 S 6,22
Gef. C 60,72 H 4,93 N 8,15 S 6,36

(E)-[4-(2''-Ferrocenylvinyl)-2-methoxyazobenzol-4'-(N-allyl-N-methylsulfonsäureamid)] (6f)

Der für die Umsetzung benötigte Aldehyd **4f** wird durch Spaltung von 5,5 g (13,2 mmol) 4-(1'',3''-Dioxolan-2''-yl)-2-methoxyazobenzol-4'-(N-allyl-N-methylsulfonsäureamid) hergestellt. Auf eine vollständige Abtrennung des Dioxans aus dem so erhaltenen Produkt wurde verzichtet. Vielmehr wurde soviel Dioxan zugesetzt, daß eine Lösung mit einem Volumen von 90 ml entstand. Zu dieser Lösung gibt man 7,7 g (13,1 mmol) (Ferrocenylmethyl)triphenylphosphoniumiodid [25] sowie 4,6 g (33,3 mmol) Kaliumcarbonat und erhitzt 22 h zum Sieden. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **6d** beschrieben. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man einen öligen Rückstand der nach Umkristallisieren aus 250 ml Ethanol und 60 ml Toluol Kristalle von **6f** liefert, die noch Toluol enthalten. Es läßt sich auch durch mehrtägiges Trocknen im Hochvak. nicht entfernen. Daher wird das Produkt in 50 ml *n*-Hexan suspendiert und aufgeköcht. Bei ca. 50 °C beobachtet man ein Aufquellen und eine orangefarbene Verfärbung des suspendierten Feststoffs. Nach Heißfiltration erhält man als Filtrerrückstand 1,7 g (3,1 mmol, 24%) **6f** (orangebraune Nadeln) vom Fp. 118 °C (Zers.). – DC (Toluol) $R_f = 0,67$. – IR: $\nu =$

1632 cm⁻¹ (C=C), 1339 (SO₂N), 1166 (SO₂N). – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 412 nm (4,414), 494 sh (4,019); (DMF): λ_{max} (lg ε) = 416 nm (4,373), 498 sh (3,996). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,71 (s, 3H, NCH₃), 3,67–3,68 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 4,10 (s, 3H, OCH₃), 4,17 (s, 5H, η-C₅H₅), 4,36 (t, J = 1,8 Hz, 2H, η-C₅H₄), 4,51 (t, J = 1,8 Hz, 2H, η-C₅H₄), 5,18–5,22 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 5,66–5,76 (m, 1H, CH₂CH=CH₂), 6,73 (d, J = 16,1 Hz, 1H, 1'-H), 7,04 (d, J = 16,1 Hz, 1H, 2'-H), 7,11–7,14 (m, 2H, 3-H, 5-H), 7,74 (d, J = 8,3 Hz, 1H, 6-H), 7,89–7,92 (m, 2H, 3',5'-H), 7,98–8,00 (m, 2H, 2',6'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34,2 (q, NCH₃), 53,1 (t, CH₂CH=CH₂), 56,4 (q, OCH₃), 67,3 (d, η-C₅H₄), 69,4 (d, η-C₅H₅), 69,8 (d, η-C₅H₄), 82,5 (s, η-C₅H₄), 109,8 (d, C-3), 117,2 (d, C-6), 118,4 (d, C-5), 119,4 (t, CH₂CH=CH₂), 123,2 (d, C-2',6'), 125,1 (d, C-1'), 128,4 (d, C-3',5'), 130,7 (d, C-2'), 132,3 (d, CH₂CH=CH₂), 138,2 (s, Ar-C), 140,7 (s, Ar-C), 143,8 (s, Ar-C), 155,7 (s, Ar-C), 158,3 (s, Ar-C). Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Berücksichtigung von 2D-¹H-¹H- und ¹H-¹³C-Korrelations-NMR-Spektren. – MS, m/z (%): 555 (100) [M⁺].
C₂₉H₂₉FeN₃O₃S Ber. C 62,71 H 5,26 N 7,56 S 5,77 (555,5) Gef. C 62,74 H 5,27 N 7,55 S 5,94

4,4'-Diferrocenylazobenzol (7)

Nach 30 min Kochen einer Lösung von 200 mg (0,72 mmol) **1** und 280 mg (0,72 mmol) (3-Formylpentan-2,4-dionato)bis(pentan-2,4-dionato)kobalt(III) [24] in 20 ml Ethanol erhält man 17 mg (0,03 mmol, 8%) **7** (violette Kristalle) vom Fp. 182 °C (Zers.). – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,96. – IR: ν = 1597 cm⁻¹ (Ar), 1521 (Ar), 1156 (Ar), 1105 (Fc), 850 (Ar), 823 (Fc), 492 (Fc) [25]. – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 370 nm (4,370), 510 (3,956). – MS, m/z (%): 550 (100) [M⁺].
C₃₂H₂₆Fe₂N₂ Ber. C 69,85 H 4,76 N 5,09 (550,3) Gef. C 69,24 H 4,77 N 5,12

4-{4'-[N-(4''-Ferrocenylphenyl)imino-methyl]phenylazo}phenol

Nach 20 min Erhitzen von 1,3 g (4,7 mmol) **1** und 1,1 g (4,9 mmol) 4-Hydroxyazobenzol-4'-carbaldehyd [26] in 30 ml Ethanol erhält man ein orangerotes Rohprodukt, welches nach Umkristallisieren aus Toluol 1,2 g (2,5 mmol, 53%) 4-{4'-[N-(4''-Ferrocenylphenyl)iminomethyl]phenylazo}phenol (violette Kristalle) vom Fp. 230 °C liefert. – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,73. IR: ν = 3424 cm⁻¹ (OH), 1619 (C=N). – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 288 nm (4,182), 380 (4,561), 448 sh (4,048). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4,04 (s, 5H, η-C₅H₅), 4,37 (t, 1,8 Hz, 2H, η-C₅H₄), 4,82 (t, 1,8 Hz, 2H, η-C₅H₄), 6,97–6,99 (m, 2H, 2,6-H), 7,29–7,31 (m, 2H, 2',6'-H), 7,59–7,61 (m, 2H, 3',5'-H), 7,85–7,88 (m, 2H, Ar-H), 7,94–7,96 (m, 2H, Ar-H), 8,12–8,14 (m, 2H, Ar-H), 8,80 (s, 1H, CH=N), OH wird nicht beobachtet. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 66,2 (d, η-C₅H₄), 68,9 (d, η-C₅H₄), 69,3 (d, η-C₅H₅), 84,3 (s, η-C₅H₄), 116,0 (d, C-2,6), 121,3 (d, C-2',6'), 122,5 (d, Ar-C), 125,1 (d, Ar-C), 126,5 (d, C-3',5'), 129,5 (d, Ar-C), 137,5 (s, Ar-C), 137,7 (s, Ar-C), 145,3 (s, Ar-C), 148,6 (s, Ar-C), 153,5 (s, Ar-C), 158,4 (d, CH=N), 161,4 (s, Ar-C). – MS, m/z (%): 485 (100) [M⁺].
C₂₉H₂₃FeN₃O Ber. C 71,76 H 4,78 N 8,66 (485,4) Gef. C 71,91 H 4,97 N 8,59

N-[4''-Ferrocenylphenyl]-4-(4'-allyloxyphenylazo)benzylidenimin (8)

Man erhitzt ein Gemisch aus 1,00 g (2,06 mmol) 4-{4'-[N-(4''-Ferrocenylphenyl)imino-methyl]phenylazo}phenol, 0,20 ml (0,28 g, 2,31 mmol) Allylbromid, 0,40 g (2,89 mmol) Kaliumcarbonat und 20 ml N,N-Dimethylformamid 30 min auf 60 °C. Das ausgeschiedene, kristalline Produkt wird aus 20 ml Toluol umkristallisiert. Das Produkt liefert nach 20 min Kochen mit 20 ml Ethanol 0,79 g (1,50 mmol, 73%) **8** (ziegelrote Kristalle) vom Fp. 213 °C (Zers.). – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,95. – IR: ν = 1619 cm⁻¹ (C=N) – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 374 nm (4,566), 440 sh (4,246); (DMF): λ_{max} (lg ε) = 292 nm (4,210), 380 (4,521), 460 sh (3,979). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4,06 (s, 5H, η-C₅H₅), 4,34 (t, 1,8 Hz, 2H, η-C₅H₄), 4,64–4,65 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 4,67 (t, 1,8 Hz, 2H, η-C₅H₄), 5,33–5,36 (m, 1H, CH₂CH=CH₂), 5,44–5,48 (m, 1H, CH₂CH=CH₂), 6,04–6,14 (m, 1H, CH₂CH=CH₂), 7,04–7,06 (m, 2H, 3',5'-H), 7,22–7,24 (m, 2H, 2',6'-H), 7,51–7,53 (m, 2H, 3',5'-H), 7,94–7,99 (m, 4H, Ar-H), 8,05–8,07 (m, 2H, Ar-H), 8,60 (s, 1H, CH=N). – MS, m/z (%): 525 (100) [M⁺].
C₃₂H₂₇FeN₃O Ber. C 73,15 H 5,18 N 8,00 (525,4) Gef. C 73,06 H 5,15 N 8,02

4-{4'-[N-(Ferrocenylmethin)amino]phenylazo}phenol

Durch 20 min Erhitzen einer Lösung von 2,0 g (9,3 mmol) Ferrocencarbaldehyd und 2,0 g (9,4 mmol) 4-(4'-Amino-phenylazo)phenol [27] in 30 ml Ethanol erhält man 3,5 g (8,6 mmol, 92%) 4-{4'-[N-(Ferrocenylmethin)amino]phenylazo}phenol (dunkelviolette Kristalle) vom Fp. 256 °C (Zers.). – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,67. – IR: ν = 1612 cm⁻¹ (C=N). – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 374 nm (4,464), 448 sh (3,777); (DMF): λ_{max} (lg ε) = 394 nm (4,515), 446 sh (4,287). – MS, m/z (%): 409 (100) [M⁺].
C₂₃H₁₉FeN₃O Ber. C 67,50 H 4,68 N 10,27 (409,3) Gef. C 67,43 H 4,68 N 10,24

N-[4-(4'-Allyloxyphenylazo)phenyl]ferrocenylmethanimin (9)

Eine Mischung von 2,5 g (6,1 mmol) 4-{4'-[N-(Ferrocenylmethin)amino]phenylazo}phenol, 0,6 ml (0,8 g, 6,9 mmol) Allylbromid, 1,0 g (7,2 mmol) Kaliumcarbonat und 30 ml N,N-Dimethylformamid wird nach 30 min bei 60 °C heiß filtriert. Nach Zusatz von 120 ml Ethanol kristallisieren bei –20 °C 1,5 g (3,3 mmol, 54%) **9** (orangerote Blättchen) vom Fp. 125–127 °C. – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,86. – IR: ν = 1619 cm⁻¹ (C=N). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 326 nm (4,222), 362 (4,379), 538 (4,215); (DMF): λ_{max} (lg ε) = 324 nm (4,107), 396 sh (4,379), 430 (4,518). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4,26 (s, 5H, η-C₅H₅), 4,52 (t, 1,8 Hz, 2H, η-C₅H₄), 4,61–4,63 (m, 2H, CH₂CH=CH₂), 4,82 (t, 1,8 Hz, 2H, η-C₅H₄), 5,31–5,34 (m, 1H, CH₂CH=CH₂), 5,42–5,47 (m, 1H, CH₂CH=CH₂), 6,03–6,13 (m, 1H, CH₂CH=CH₂), 7,01–7,04 (m, 2H, 3',5'-H), 7,23–7,25 (m, 2H, 2,6-H), 7,90–7,93 (m, 4H, 3,5-H, 2',6'-H), 8,39 (s, 1H, CH=N). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 69,0 (t, CH₂CH=CH₂), 69,2 (d, η-C₅H₄), 69,3 (d, η-C₅H₅), 71,6 (d, η-C₅H₄), 80,2 (s, η-C₅H₄), 114,9 (d, C-3',5'), 118,0 (t, CH₂CH=CH₂), 121,2 (d, C-2,6), 123,7 (d, C-3,5 od, C-2',6'), 124,5 (d, C-3,5 od, C-2',6'), 132,8 (d, CH₂CH=CH₂), 147,2 (s, Ar-C), 150,3

(s, Ar-C), 154,7 (s, Ar-C), 160,8 (s, Ar-C), 161,9 (d, CH=N).
 – MS, m/z (%): 449 (31) [M^+], 448 (100) [$M^+ - H$].
 $C_{26}H_{23}FeN_3O$ Ber. C 69,50 H 5,16 N 9,35
 (449,3) Gef. C 69,28 H 5,13 N 9,34

**4-(Dimethylamino)azobenzol-4'-(N-allylsulfonsäureamid)
 (10)**

Eine Lösung von 1,80 g (5,56 mmol) 4-(Dimethylamino)azobenzol-4'-sulfonsäurechlorid und 1,0 ml (0,76 g, 13,31 mmol) Allylamin in 25 ml Aceton rührt man 1 h bei Raumtemp., versetzt mit 60 ml Wasser und filtriert. Der Rückstand liefert nach Umkristallisieren aus Toluol 1,20 g (3,49 mmol, 63%) 10 (orangerote Kristallnadeln) vom Fp. 175 °C (Zers.). – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,60. – IR: ν = 3284 cm^{-1} (NH), 3261 (NH), 1656 (C=C), 1368 (SO_2N), 1140 (SO_2N). – UV ($CHCl_3$): λ_{max} (lg ϵ) = 286 nm (3,947), 322 (3,886), 520 (4,606), 548 (4,625); (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 448 nm (4,380). – 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 3,09 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 3,47–3,50 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 5,02–5,05 (m, 1H, $CH_2CH=CH_2$), 5,14–5,19 (m, 1H, $CH_2CH=CH_2$), 5,65–5,74 (m, 1H, $CH_2CH=CH_2$), 6,85–6,87 (m, 2H, Ar-H), 7,83–7,85 (m, 2H, Ar-H), 7,90–7,95 (m, 4H, Ar-H). – ^{13}C NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 39,5 (q, $N(CH_3)_2$), 44,9 (t, $CH_2CH=CH_2$), 111,6 (d, C-Ar), 116,5 (t, $CH_2CH=CH_2$), 122,1 (d, C-Ar), 125,3 (d, C-Ar), 127,8 (d, C-Ar), 134,0 (d, $CH_2CH=CH_2$), 140,4 (s, C-Ar), 142,5 (s, C-Ar), 153,0 (s, C-Ar), 154,4 (s, C-Ar). MS, m/z (%): 344 (54) [M^+], 120 (100).
 $C_{17}H_{20}N_4O_2S$ Ber. C 59,28 H 5,85 N 16,27 S 9,31
 (344,4) Gef. C 59,30 H 5,95 N 16,05 S 9,34

**4-(Dimethylamino)azobenzol-4'-(sulfonsäureeugenylester)
 (11)**

Nach einer Vorschrift von Burton und Hoggarth [28] versetzt man eine Lösung von 1,60 g (4,94 mmol) 4-(Dimethylamino)azobenzol-4'-sulfonsäurechlorid in 15 ml Pyridin mit 0,77 ml (0,82 g, 5,00 mmol) Eugenol, erhitzt 1,5 h auf 70 °C und gibt 30 ml Wasser zu. Den Niederschlag kocht man mit 80 ml Ethanol, filtriert heiß und erhält nach Umkristallisieren des Filterrückstandes aus 5 ml Toluol 1,29 g (2,88 mmol, 58%) 11 (glänzende, orangerote Kristalle) vom Fp. 156–158 °C. – DC (Toluol/Ether 1:1) R_f = 0,81. – IR: ν = 1369 (SO_2O), 1139 (SO_2O) cm^{-1} . – UV ($CHCl_3$): λ_{max} (lg ϵ) = 284 nm (4,072), 320 (3,843), 518 (4,632), 544 (4,655); (DMF): λ_{max} (lg ϵ) = 460 nm (4,506). – 1H NMR ($CDCl_3$): δ = 3,11 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 3,32–3,34 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 3,50 (s, 3H, OCH_3), 5,04–5,09 (m, 2H, $CH_2CH=CH_2$), 5,86–5,96 (m, 1H, $CH_2CH=CH_2$), 6,63–6,76 (m, 4H, Ar-H), 7,08–7,11 (m, 1H, Ar-H), 7,87–7,94 (m, 6H, Ar-H). – ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ = 40,0 (t, $CH_2CH=CH_2$), 40,2 (q, $N(CH_3)_2$), 55,4 (q, OCH_3), 111,4 (d, C-Ar), 112,8 (d, C-Ar), 116,4 (t, $CH_2CH=CH_2$), 120,5 (d, C-Ar), 122,0 (d, C-Ar), 123,8 (d, C-Ar), 125,8 (d, C-Ar), 129,6 (d, C-Ar), 135,3 (s, C-Ar), 136,6 (d, $CH_2CH=CH_2$ und s, C-Ar), 140,4 (s, C-Ar), 143,5 (s, C-Ar), 151,5 (s, C-Ar), 153,2 (s, C-Ar), 156,3 (s, C-Ar). – MS m/z (%): 451 (36) [M^+], 225 (100).

$C_{24}H_{25}N_3O_4S$ Ber. C 63,84 H 5,58 N 9,31 S 7,10
 (451,5) Gef. C 63,75 H 5,56 N 9,47 S 7,08

Literatur

- [1] a) M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature* **330** (1987) 360; b) J. A. Bandy, H. E. Bunting, M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones in: *Organic Materials for Non-linear Optics* (Hrsg.: R. A. Hann, D. Bloor), Royal Society of Chemistry, London (1989) 219; c) S. R. Marder, J. W. Perry, W. P. Schaefer, B. G. Tiemann, P. C. Groves, K. J. Perry, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1147** (1989) 108; d) B. G. Tiemann, S. R. Marder, J. W. Perry, *Chem. Mater.* **2** (1990) 690; e) J. C. Calabrese, L. T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 7227; f) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10338; g) H. E. Bunting, M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Polyhedron* **11** (1992) 1489; h) A. Togni, G. Rihs, *Organometallics* **12** (1993) 3368; i) B. J. Coe, C. J. Jones, J. A. McCleverty, D. Bloor, G. Cross, *J. Organomet. Chem.* **464** (1994) 225
- [2] a) W. F. Little, A. K. Clark, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1979; for a recent review see b) N. J. Long, *Angew. Chem.* **107** (1995) 37
- [3] a) J. Stumpe, L. Müller, D. Kreysig, G. Hauck, H. D. Koswig, R. Ruhmann, J. Rübner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12** (1991) 81; b) K. Anderle, R. Bierenheide, M. Eich, H. Wendorff, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **10** (1989) 477; c) W. Hickel, G. Duda, G. Wegener, W. Knoll, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **10** (1989) 353; d) H.-W. Schmidt, *Angew. Chem.* **101** (1989) 964
- [4] J. Bhatt, B. M. Fung, K. M. Nicholas, C.-D. Poon, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **12** (1988) 1439
- [5] C. Loubser, C. Imrie, P. H. van Rooyen, *Adv. Mater.* **5** (1993) 45
- [6] a) R. Ortler, C. Bräuchle, A. Miller, G. Riepl, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **10** (1989) 189; b) M. Eich, B. Reck, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **682** (1986) 93; c) G. S. Kumar, D. C. Neckers, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1915; d) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, Y. Kawanishi, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **10** (1989) 5
- [7] Der 4-Aminobenzaldehyd selbst ist nur in polymerer Form beständig und daher ungeeignet: O. Kausch, R. Walter, *J. Prakt. Chem.* [2] **56** (1897) 97
- [8] a) J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin (1980) 42 ff.; H. Moustroph, *Z. Chem.* **25** (1985) 385; c) C. Haessner, H. Moustroph, *Z. Chem.* **26** (1986) 170
- [9] H. Moustroph, J. Epperlein, *J. Prakt. Chem.* **323** (1981) 755
- [10] H. Kersten, P. Boldt, *J. Chem. Res. (S)*, **1994** 366; *J. Chem. Res. (M)*, **1994** 1935
- [11] a) E. Haselbach, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 16; b) R. Dreckschmidt, H. Kessel, F. Marschner, *Tetrahedron* **33** (1977) 101; c) D. Pitea, G. Favini, G. Capietti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1977** 2038
- [12] Da Matrices, in die beide Farbstoffe angebunden wa-

- ren, eine deutliche Hologramm-Effizienz aufwiesen, könnte es sein, daß die thermische Rückisomerisierung Z/E zu schnell ist, um nach Beendigung der Bestrahlung noch Z-Produkt beobachten zu können.
- [13] a) Diese Versuche wurden von Herrn Dr. H.-P. Weitzel und Dr. H. Leigebler vom *Consortium für elektrochemische Industrie, München*, durchgeführt. b) O. Haak, Synthese polymeranbindbarer Arylazoverbindungen und Arylazostilbene für holographische und nichtlinear-optische Anwendungen, Cuvillier, Göttingen, (1994), zugl.: Braunschweig, Univ., Diss. 1994, S. 63 ff
- [14] J. A. Bandy, H. E. Bunting, M. L. H. Green, S. R. Mar-der, M. E. Thompson, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones in: *Organic Materials for Non-linear Optics* (Hrsg.: R. A. Hann, D. Bloor), Royal Society of Chemistry, London 1989
- [15] a) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 10338; b) M. S. Paley, Dissertation University Alabama-Huntsville 1990. Für eine genauere Abschätzung der ersten Hyperpolarisierbarkeit ist noch die Berücksichtigung der Oszillatorstärke notwendig, die allerdings bei den vorliegenden sehr ähnlichen Farbstoffen keine großen Unterschiede aufweisen sollte.
- [16] W. Miecznikowska-Stolarczyk, Lodz. Towarz. Nauk. Wydział III, Acta Chim. **8** (1962) 95; Chem. Abstr. **59** (1963) 6305d
- [17] a) J. Petránek, M. Večera, M. Jureček, Collect. Czech. Chem. Commun. **24** (1959) 3637; b) L. Demény, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **48** (1929) 1145.
- [18] E. Bamberger, R. Hübner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36** (1903) 3803
- [19] E. Hecker, Chem. Ber. **88** (1955) 1666
- [20] a) Autorenkollektiv, Organikum, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1984) 251; b) J. R. Geigy & Co, DRP 86874, (1895); c) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29** (1896) R 530
- [21] N. S. Kozlov, E. A. Kalennikov, F. B. Kocherevskaya, J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) **10** (1974) 1034
- [22] S. Toma, A. Gáplovský, P. Elecko, Chem. Papers **39** (1985) 115
- [23] a) J. K. Lindsay, C. R. Hauser, J. Org. Chem. **22** (1957) 355; b) P. L. Pauson, W. E. Watts, J. Chem. Soc. **1963**, 2990
- [24] J. P. Collman, R. L. Marshall, W. L. Young, S. O. Goldby, Inorg. Chem. **1** (1962) 704
- [25] Zuordnung der Ferrocenbanden nach H. P. Fritz, Chem. Ber. **92** (1959) 780
- [26] O. Kausch, R. Walter, J. Prakt. Chem. [2] **56** (1897) 97
- [27] R. Meldola, J. Chem. Soc. **47** (1885) 657
- [28] H. Burton, E. Hoggarth, J. Chem. Soc. **1945**, 14

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Peter Boldt

Technische Universität Braunschweig

Institut für Organische Chemie

Hagenring 30

D-38092 Braunschweig, Germany