

Institut für Organische Chemie der Universität Graz,
Abteilung für Organische Chemie I, Graz, Österreich

Thermochrome Polymere und Oligomere

I. Synthese und Charakterisierung

Bernd Trathnigg, Georg Uray und Hans Junek

(Eingegangen am 29. September 1978)

ZUSAMMENFASSUNG:

Durch Umsetzung von Polymeren und Oligomeren des Diäthanolanilins mit 2-Dicyanomethylen-1,3-indandion werden farblose Addukte erhalten, die beim Erwärmen auf 80–120 °C in tiefblaue Merocyaninfarbstoffe übergehen.

SUMMARY:

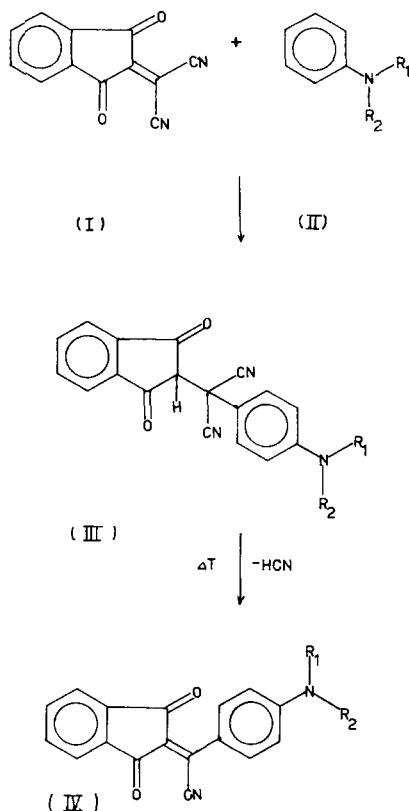
Polymers and oligomers of diethanolaniline were reacted with 2-dicyanomethylen-1,3-indandione to yield colourless adducts, which can be converted to deep blue merocyanine dyes by heating to 80–120 °C.

Einleitung

Die Vorteile thermographischer Aufzeichnungsverfahren liegen auf der Hand. Neben der einfachen Handhabung sind es die Empfindlichkeit und die breite Palette von Farbtönen, die zur Verfügung stehen. Es kommen hierfür sowohl anorganische (Metalle und Metallverbindungen) als auch organische Farbstoffe in Betracht, die beim Erwärmen aus ihren farblosen Leukoverbindungen gebildet werden und so ein bleibendes Bild erzeugen. In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von Patenten angemeldet, die sich mit derartigen Verfahren beschäftigen. Einen Überblick geben S. Geyer und R. Mayer¹.

Die Anforderungen, die an ein für thermographische Zwecke brauchbares System gestellt werden, sind einerseits eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit und die Irreversibilität der Farbstoffbildung, andererseits eine ausreichende Farbkraft des entstehenden Farbstoffs. Dies ist in hervorragender Weise bei den von Junek und Mitarb.^{2–5} erstmals beschriebenen Addukten (III) aus N-Alkylanilinen (II) und dem (aus Tetracyanäthylen und 1,3-Indandion) leicht zugäng-

lichen⁶ Dicyanmethylenindandion (I) erfüllt, die beim Erwärmen in die tiefblauen Merocyanine (IV) übergehen:



II-IVa: $R_1 = R_2 = CH_3$
 b: $R_1 = R_2 = CH_2CH_2OH$
 c-h: $R_1 = R_2 = \text{Polymerkette}$

Durch Einbau einer solchen Gruppierung in Polymere oder Oligomere sollten sich die Eigenschaften des Systems (Löslichkeit, Schmelzpunkt, Haftvermögen etc.) innerhalb weiter Grenzen variieren lassen.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Oligomeren und Polymeren, die die Gruppierung (III) enthalten. Weiters sollte untersucht werden, ob der Einbau dieser Gruppierung und die Farbstoffbildung von der chemischen Zusammensetzung der Polymerkette und deren Molekulargewicht beeinflusst werden. In einer weiteren Arbeit⁷ werden die Farbstoffeigenschaften (Absorptionsmaximum, Bandenform) und die Kinetik der Farbstoffbildung behandelt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Tottoli-Schmelzpunktapparat der Firma Büchi bestimmt und sind unkorrigiert. Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer PE 412 aufgenommen, die UV-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Hitachi 200 Spektralphotometer und die Kernresonanzspektren mit einem Varian A-60 A NMR-Spektrographen.

Für die Gelchromatographie wurden zwei Säulen verwendet: A: Länge 100 cm, Ø 2,0 cm, Fractogel 6000 (Merck) in DMF, B: Länge 150 cm, Ø 0,6 cm, Fractogel 6000 (Merck) in CHCl₃. Beide Lösungsmittel wurden vor Gebrauch frisch destilliert. Die Detektion erfolgte densimetrisch (mit einem digitalen Dichtemesser DMA 50 und einer Dichtemeßzelle DMA 601 M der A. Paar KG, Graz)^{8,9} und photometrisch.

Zur photometrischen Detektion wurde das Eluat in Fraktionen geteilt (Säule A: 10 ml, Säule B: 2 ml); bei Säule B wurden zu jeder Fraktion 5 ml DMF gegeben. Für die Farbstoffbildung wurden die so erhaltenen Lösungen 2 h auf 80 °C erhitzt, dann wurden die Absorptionsspektren der einzelnen Fraktionen aufgenommen. Aus dem durch Auftragung der Extinktion (im langwelligen Maximum) gegen das Elutionsvolumen erhaltenen Histogramm wurde dann der Kurvenverlauf rekonstruiert.

(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-(1,3-dioxo-2-indanyl)-malonsäuredinitril (IIIa)

1,5 g Dimethylanilin (13,4 mmol) und 2,1 g Dicyanmethylenindandion (10,0 mmol) werden in 20 ml Chloroform 1 h unter Rückfluß gekocht, dann wird heiß filtriert. Beim Erkalten scheiden sich aus der violetten Lösung blaßgelbe Balken ab, die abgesaugt und gut mit Methanol gewaschen werden. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von Methanol eine weitere, weniger reine Fraktion gewonnen werden. Umkristallisiert wird aus CHCl₃/Methanol.

Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 159 °C (Zers.), Ausbeute: 2,2 g (66% d. Th.)

C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₂ (329,1)	Ber.	C 72,93	H 4,59	N 12,76
	Gef.	C 72,70	H 4,67	N 12,81

IR (KBr): 2225, 1754, 1720, 1613, 1530 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS, δ): 7,85 (m, 4H); 7,30 (d, 2H); 6,50 (d, 2H); 3,83 (s, 1H); 2,87 ppm (s, 6H).

(4-*N,N*-Dimethylaminophenyl)-(1,3-dioxo-2-indanyliden)acetonitril (IVa)

0,20 g (IIIa) (0,6 mmol) werden in 20 ml DMSO gelöst, dann werden 10 ml Wasser zugegeben. Diese Lösung wird 100 min auf 90 °C erhitzt (Innentemperatur!), wobei sich ein violetter Niederschlag bildet. Das Reaktionsgemisch wird in 200 ml Wasser gegossen und einige Minuten stehen gelassen. Es scheiden sich violette Nadeln ab, die überstehende Lö-

sung wird klar und farblos. Der Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Violette, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. 199 °C (Zers.). Ausbeute: 0,16 g ($\approx$ 80% d. Th.).

$C_{19}H_{14}N_2O_2$ (302,1)	Ber.	C 75,48	H 4,67	N 9,27
	Gef.	C 74,66	H 4,72	N 9,22

IR (KBr): 1670, 1645 (w), 1610, 1595 (w), 1530, 1505 cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$, TMS, δ): 8,15 (d, 2H); 7,95–7,70 (m, 6H); 3,18 ppm (s, 6H).

UV: λ_{max}^{DMSO} 581 (4,46).

(4-N,N-Di(2-hydroxyethyl)aminophenyl)-(1,3-dioxo-2-indanyl)malonsäuredinitril (IIIb)

1,0 g Diäthanolanilin (5,5 mmol) und 1,0 g Dicyanmethylenindandion (4,8 mmol) werden in 10 ml Chloroform unter Rückfluß gekocht bis alles gelöst ist (ca. 30 min), dann wird heiß filtriert. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch: Schwach blaue Nadeln, die abgesaugt und aus Äthanol-Chloroform umkristallisiert werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 112 °C (Zers.), Ausbeute: 1,5 g (80,2% d. Th.).

$C_{22}H_{19}N_3O_4$ (389,4)	Ber.	C 67,85	H 4,92	N 10,79
	Gef.	C 67,32	H 5,05	N 10,98

IR (KBr): 3600, 3460, 2225, 1750, 1712, 1608, 1515 cm^{-1} .

1H -NMR ($DMSO-d_6$, TMS, δ): 7,75 (m, 4H); 7,20 (d, 2H); 6,65 (d, 2H); 5,55 (b, 2H); 4,05 (b, 1H); 3,45 ppm (m, 6H).

(4-N,N-Di(2-hydroxyäthyl)aminophenyl)-(1,3-dioxo-2-indanyliden)-acetonitril (IVb)

0,2 g (IIIb) (0,5 mmol) werden in 2 ml DMSO und 4 ml Wasser 2 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Aus blauer Lösung fallen violette Nadeln, die nicht weiter gereinigt werden müssen. Schmp. 78–80 °C, Ausbeute: 1,6 g (86% d. Th.).

$C_{21}H_{18}N_2O_2$ (362,4).

IR (KBr): 3600–2500, 1685, 1620, 1495 cm^{-1} .

1H -NMR ($DMSO-d_6$, TMS, δ): 7,88 (d, 2H); 7,80 (m, 4H); 6,88 (d, 2H); 3,95 (b, 2H); 3,62 ppm (s, 8H).

UV: λ_{max}^{DMSO} 590 (4,48).

Polyäther (IIc) aus Diäthanolanilin und Propylenoxid

Zu 9,0 geschmolzenem Diäthanolanilin (0,05 mol) werden 10 ml einer 10proz. Lösung von Benzyltrimethylammoniummethoxid in Methanol (0,02 mol) zugegeben und das Methanol i. Vak. abdestilliert. Dann werden zu der Schmelze bei 80 °C unter Stickstoff 58,1 g (1,0 mol) Propylenoxid zugetropft (ca. 40 min). Nach weiteren 24 h bei 80 °C läßt man abkühlen und destilliert das überschüssige Propylenoxid ab.

Addukt (IIIc) aus dem Polyäther (IIc) und Dicyanmethylenindandion (I)

5,0 g des Polyäthers (IIc) werden in 100 ml CHCl_3 gelöst, mit 1,0 g Dicyanmethylenindandion versetzt und 17 h bei Raumtemperatur gerührt, dann wird abfiltriert.

Polyester (IIId) aus Diäthanolanilin und Oxalsäure

18,3 g Diäthanolanilin (0,1 mol) und 33,0 g Oxalsäurediäthylester (0,22 mol) werden mit 1,0 g Zinkacetat unter Stickstoff zusammengeschmolzen. Dann wird 4 h auf 140–160 °C und 1 h auf 180 °C erhitzt, schließlich i. Vak. 2 h auf 180 °C.

Addukt (IIId) aus dem Polyester (IIId) und Dicyanmethylenindandion (I)

5,0 g des Polyesters (IIId) werden in 100 ml CHCl_3 gelöst und mit 1,0 g (I) (= 5 mmol) 1 h am Rückfluß erhitzt, dann wird heiß filtriert.

Polyester (IIe) aus Diäthanolanilin und Adipinsäure

18,1 g Diäthanolanilin (0,1 mol) und 14,6 g Adipinsäure (0,1 mol) werden mit 0,3 g 4-Toluolsulfonsäure 12 h i. Vak. bei 120–130 °C gerührt, schließlich noch eine weitere h bei 180 °C.

Addukt (IIIE) aus dem Polyester (IIe) und Dicyanmethylenindandion (I)

a) 0,5 g des Polyesters (IIe) werden in 10 ml CHCl_3 gelöst und mit 0,2 g (I) (= 1 mmol) 2 1/2 h am Rückfluß erhitzt.

b) Zu jeder Fraktion eines Chromatogramms von (IIe) an Säule A (1 ml 5% in DMF) wird 1 ml einer 10proz. Lösung von (I) zugegeben, dann werden alle Fraktionen 12 h auf 60 °C erhitzt.

Polyester (II_f) aus Diäthanolanilin und Terephthalsäure

18,1 g Diäthanolanilin (0,1 mol) und 19,4 g Terephthalsäuredimethylester (0,1 mol) werden mit 3,4 g 4-Toluolsulfonsäure unter Stickstoff 10 h auf 140–160 °C und 2 h auf 160–180 °C erhitzt, schließlich noch 1 h i. Vak. auf 160–180 °C.

Addukt (III_f) aus dem Polyester (II_f) und Dicyanmethylenindandion (I)

5,0 g des Polyesters (II_f) werden in 100 ml CHCl₃ gelöst und mit 1,0 g (I) 7 h bei Raumtemp. gerührt (bis alles gelöst ist).

Polyester (II_g) aus Diäthanolanilin und Terephthalsäure

18,1 g Diäthanolanilin (0,1 mol) und 19,4 g Terephthalsäuredimethylester (0,1 mol) werden mit 2,0 g ZnCl₂ unter Stickstoff 5 h auf 140–160 °C erhitzt, schließlich noch 1 h i. Vak. auf 140–160 °C (II_g/1).

Dann wird das Reaktionsgemisch in möglichst wenig CHCl₃ aufgenommen und mit Methanol gefällt (II_g/2), Ausbeute: 9,6 g.

Addukt (III_g) aus dem Polyester (II_g) und Dicyanmethylenindandion (I)

1,5 g des Polyesters (II_g/2) werden in 20 ml CHCl₃ gelöst und mit 2,0 g (I) 30 min am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert.

Oligoester (II_h) aus Diäthanolanilin, Terephthalsäure und Äthylenglykolmonobutyläther

38,8 g Terephthalsäuredimethylester (0,2 mol), 59,1 g Äthylenglykolmonobutyläther (0,5 mol) und 2,0 g Zinkacetat werden unter Stickstoff 3 h auf 130–150 °C erhitzt, dann 6 h auf 160–180 °C und 8 h auf 180–190 °C.

Nach dem Abkühlen auf 60 °C werden 18,1 g Diäthanolanilin (0,1 mol) zugegeben, das Reaktionsgefäß mit Stickstoff gespült und evakuiert. Dann wird die Temp. im Verlauf von 2 h auf 160 °C gesteigert, schließlich wird noch 4 h i. Vak. auf 180–190 °C erhitzt.

Addukt (III_h) aus dem Oligoester (II_h) und Dicyanmethylenindandion (I)

7,0 g des Oligoesters (II_h) werden in 70 ml CHCl₃ gelöst und mit 2,0 g (I) 30 min am Rückfluß erhitzt, dann wird heiß filtriert.

In der vorliegenden Arbeit sollten Polymere und Oligomere mit der thermochromen Gruppierung III hergestellt und charakterisiert werden; weiters sollte untersucht werden, ob und wie die Bildung der Merocyanine von der Struktur und vom Mol.-Gew. der Polymerkette beeinflußt wird. Die Synthese konnte hierbei wegen der für die Polymerisation bzw. -kondensation erforderlichen Temperaturen nur durch polymeranaloge Umsetzung mit Dicyanmethylenindandion erfolgen. Aus praktischen Erwägungen wurde die Auswahl der Polymeren auf einen Polyäther (aus Diäthanolanilin und Propylenoxid) und verschiedene Polyester beschränkt. (Bei letzteren war die Diolkomponente in allen Fällen das Diäthanolanilin, als Dicarbonsäuren wurden Oxalsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure verwendet). Die Charakterisierung der so hergestellten Polymeren erfolgte durch Gelchromatographie.

Zur Herstellung der Addukte wurden im allgemeinen die unfraktionierten Polymeren mit Dicyanmethylenindandion umgesetzt, im Falle des Polyesters aus Diäthanolanilin und Adipinsäure auch die einzelnen Fraktionen aus der gelchromatographischen Trennung. Dadurch sollte geklärt werden, ob bei der Bildung der Addukte Unterschiede in der Reaktivität der einzelnen Fraktionen auftreten.

Alle durch direkte Umsetzung mit Dicyanmethylenindandion erhaltenen polymeren Addukte wurden nochmals chromatographiert und die Gelchromatogramme mit denen der eingesetzten Polymeren verglichen. Zur Untersuchung der Farbstoffbildung wurden die einzelnen Fraktionen getrennt erhitzt, um sicherzustellen, daß an diesem Schritt keine niedermolekularen Bestandteile beteiligt sind.

Abb. 1 zeigt die Gelchromatogramme des Polyäthers (IIc) aus Diäthanolanilin und Propylenoxid und des Addukts (IIIc) aus (IIc) und (I). Das Maximum der Dichtedifferenz ist bei (IIIc) zu einem kleineren Elutionsvolumen verschoben, was einer Zunahme des Mol.-Gew. von ca. 1 000 auf ca. 1 200 entspricht. Die Extinktion der einzelnen Fraktionen bei 570 nm vor dem Erwärmen zeigt ein schwaches Maximum bei demselben Elutionsvolumen wie die Dichte; nach dem Erwärmen wird eine starke Zunahme der Extinktion gefunden, wobei Kurvenverlauf und Lage des Maximums mit der densimetrischen Detektion gut übereinstimmen (die ungefärbte Schulter im Oligomerbereich dürfte Dipropylenglykol sein). Der Farbstoff ist demnach unabhängig vom Mol.-Gew. eingebaut worden.

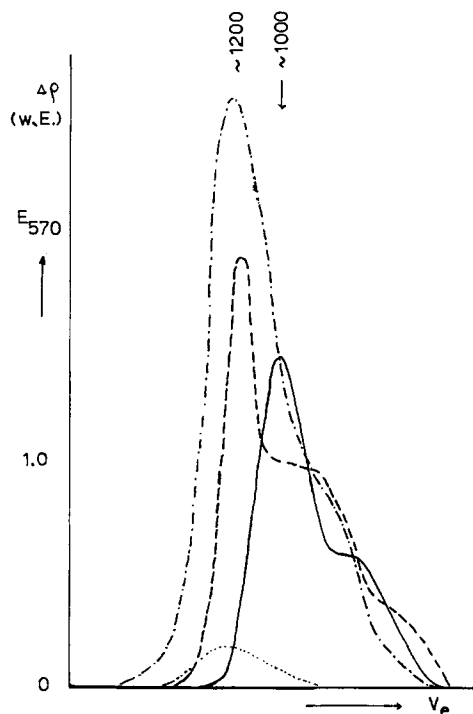


Abb. 1. Gelchromatogramme des Polyäthers (IIc) aus Diäthanolanilin und Propylenoxid und des Addukts (IIIc) aus (IIc) und Dicyanmethylenindandion, Säule B.
 (—): (IIc), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)
 (----): (IIIc), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)
 (.....): (IIIc), Extinktion bei 570 nm vor dem Erhitzen
 (- - - -): (IIIc), Extinktion bei 570 nm nach 2 h bei 80 °C.

Abb. 2 zeigt die Gelchromatogramme des Polyesters (IIId) aus Diäthanolanilin und Oxalsäure und des Addukts (IIIId) aus (IIId) und (I). Bei beiden treten drei Maxima auf, die Mol.-Gew. von ca. 1000, 700 und 400 entsprechen. Abgesehen von einer kleinen Schulter im höhermolekularen Bereich tritt im Chromatogramm des Addukts keine merkliche Erhöhung des Mol.-Gew. auf, es scheint also nur recht wenig (I) eingebaut worden zu sein (oder die Addition von (I) führt zu einer Verringerung des Responsefaktors in der densimetrischen Detektion). Der Verlauf der Extinktion der einzelnen Fraktionen von (IIIId) bei 570 nm nach dem Erwärmen stimmt im höhermolekularen Bereich mit dem der Dichte weitgehend überein, im Monomerbereich durchläuft die Extinktion ein Maximum

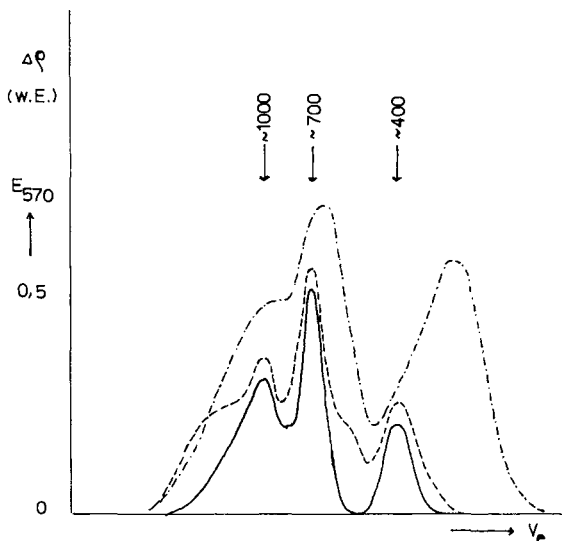


Abb. 2. Gelchromatogramme des Polyesters (IIId) aus Diäthanolanilin und Oxalsäure und des Addukts (IIIId) aus (IIId) und Dicyanmethylenindandion, Säule B.
 (—): (IIId), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)
 (---): (IIIId), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)
 (- · - · -): (IIIId), Extinktion bei 570 nm nach 2 h bei 80 °C.

bei einem höheren Elutionsvolumen als die Dichtedifferenz. Aus dem Absorptionsspektrum dieser Fraktion kann diese als monomerer Farbstoff aus Diäthanolanilin und (I) identifiziert werden. Das Elutionsvolumen ist dafür etwas zu hoch, was auf Adsorptionseffekte am Gel schließen läßt. Daß die Dichte hier keinen Peak zeigt, ist dadurch zu erklären, daß die Responsefaktoren der beiden Detektoren sich bei dieser Fraktion um Größenordnungen unterscheiden.

In Abb. 3 sind die Gelchromatogramme des Polyesters (IIe) aus Diäthanolanilin und Adipinsäure und des Addukts (IIIe) aus (IIe) und (I) wiedergegeben, ferner die Extinktion der einzelnen Fraktionen von (IIe) nach getrennter Umsetzung mit (I) und längerem Erwärmen (direkt zum Farbstoff IVe). (IIe) weist eine ziemlich breite Molekulargewichtsverteilung mit einem Maximum bei ca. 3000 auf, nach der getrennten Umsetzung stimmt der Verlauf von Dichte und Extinktion bei 570 nm im Molekulargewichtsbereich über 500 gut überein; im niedermolekularen Bereich zeigt die Extinktion zwei Buckel, die vom Dichtemesser nicht gesehen wurden. Hier war demnach noch eine kleine Menge Diäthanolanilin bzw. dessen Monoester mit Adipinsäure vorhanden.

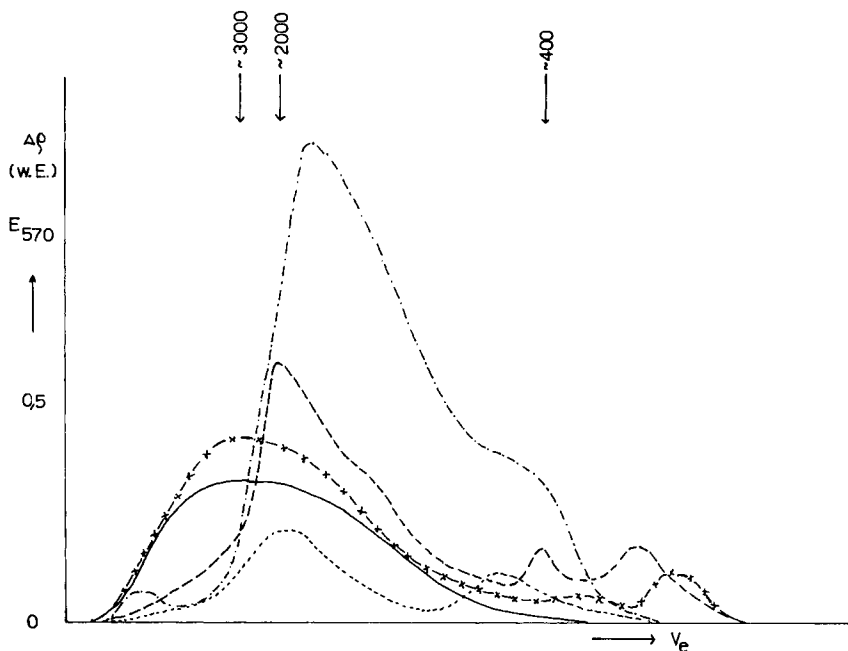


Abb. 3. Gelchromatogramme des Polyesters (IIe) aus Diäthanolanilin und Adipinsäure und des Addukts (IIIe) aus (IIe) und Dicyanmethylenindandion, Säule A.
 (—): (IIe), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)
 (- × - × -): (IIe), Extinktion bei 570 nm nach 12 h Erhitzen der einzelnen Fraktionen mit Dicyanmethylenindandion
 (----): (IIIe), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)
 (.....): (IIIe), Extinktion bei 570 nm vor dem Erhitzen
 (- · - · -): (IIIe), Extinktion bei 570 nm nach 2 h bei 80 °C.

Im Chromatogramm von (IIIe) zeigt die densimetrische Detektion ein starkes Maximum bei einem Mol.-Gew. von ca. 2000 sowie zwei kleine im niedermolekularen Bereich, wahrscheinlich monomeres Addukt (IIIb) und (I).

Die Extinktion zeigt bereits vor dem Erwärmen ein Maximum, das mit dem der Dichtedifferenz übereinstimmt, und ein kleines im Oligomerbereich. Nach dem Erwärmen wird ein starkes Maximum bei einem Mol.-Gew. von ca. 1500, ein kleines bei V_0 und eine Schulter im Oligomerbereich gefunden. Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei der getrennten Umsetzung der einzelnen Fraktionen mit (I) kommt es zum gleichmäßigen Einbau der thermochromen Gruppierung in alle Polymerfraktionen.

2. Wird die Umsetzung mit dem gesamten Polymeren vorgenommen, reagieren bevorzugt die Mol.-Gew. unter 2000.

3. Beim Erwärmen scheint die Farbstoffbildung bei den höheren Molekulargewichten schneller abzulaufen.

Dieser Befund ist leicht zu erklären, da ja die Addition der Anilinreste an das Dicyanmethylenindandion bimolekular ist (und deshalb langsamer verläuft, wenn das Anilin in ein Polymerknäuel eingebaut ist), die Farbstoffbildung aber monomolekular verläuft (wie in der folgenden Arbeit⁷ gezeigt wird).

In Abb. 4 sind die Gelchromatogramme des Polyesters (II_f) aus Diäthanolanilin und Terephthalsäure und des Addukts (III_f) aus (II_f) und (I) wiedergegeben. (II_f) weist ein breites Maximum bei einem Mol.-Gew. von ca. 900 und ein schar-

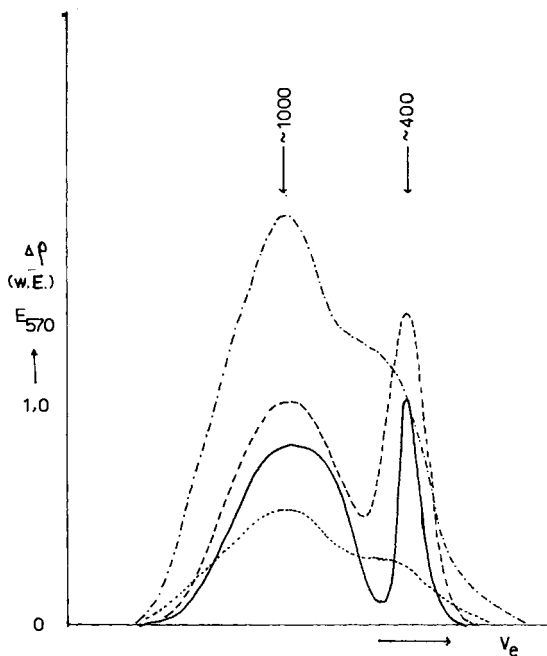


Abb. 4. Gelchromatogramme des Polyesters (II_f) aus Diäthanolanilin und Terephthalsäure und des Addukts (III_f) aus (II_f) und Dicyanmethylenindandion, Säule B.

- (—): (II_f), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)
- (----): (III_f), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)
- (.....): (III_f), Extinktion bei 570 nm nach 1 h bei 80 °C
- (- - - -): (III_f), Extinktion bei 570 nm nach 3 h bei 80 °C.

fes bei einem solchen von 400 auf, bei (III_f) ist das Hauptmaximum zu etwas höheren Mol.-Gew. verschoben (ca. 1000). Bei beiden liegt noch etwas Oligomeres (400) vor. Der Verlauf der Extinktion der einzelnen Fraktionen bei 570 nm nach ein- bzw. dreistündigem Erwärmen auf 80 °C stimmt im höhermolekularen Bereich mit dem der Dichtedifferenz gut überein. Ein Teil der Oligomerfraktion von (II_h) hat mit (I) reagiert und ist nach dem Erwärmen als niedermolekulare Schulter in der Extinktionskurve zu sehen.

Abb. 5 zeigt die Gelchromatogramme des Polyesters (II_g/1) aus Diäthanolanilin und Terephthalsäure, des umgefällten Produkts (II_g/2) und des Addukts (III_g) aus (II_g/2) und (I). (II_g/1) und (II_g/2) weisen im wesentlichen drei Frak-

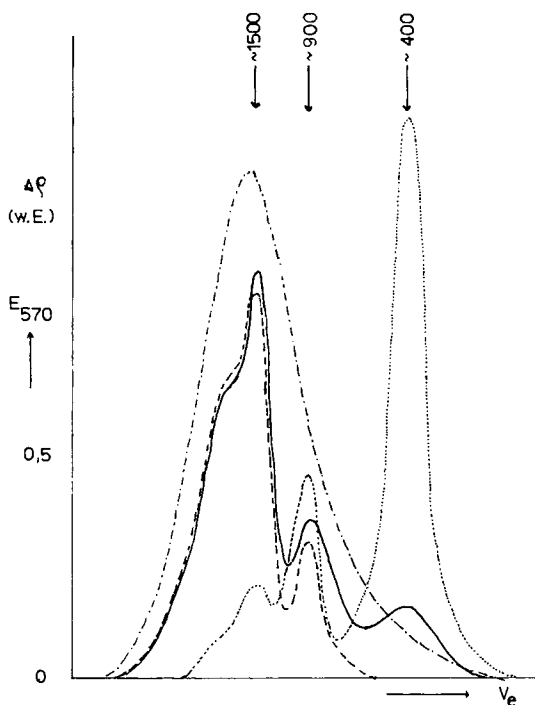


Abb. 5. Gelchromatogramme des Polyesters (II_g) aus Diäthanolanilin und Terephthalsäure und des Addukts (III_g) aus (II_g/2) und Dicyanmethylenindandion, Säule B.

(.....): Polyester (II_g/1), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)

(—) umgefälltes Produkt (II_g/2), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)

(----) Addukt (III_g), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)

(- - - -) Addukt (III_g), Extinktion bei 570 nm nach 90 min bei 80 °C.

tionen mit Mol.-Gew. von ca. 400, 900 und 1500 sowie eine höhermolekulare Schulter auf; während aber bei (IIg/1) der Oligomerpeak überwiegt, enthält (IIg/2) vorwiegend die Fraktion mit dem Mol.-Gew. 1500. Bei (IIIg) ist die Oligomerfraktion praktisch völlig verschwunden (der Monoester aus Diäthanolanilin und Terephthalsäure hat also weitgehend mit Dicyanmethylenindandion reagiert), der Verlauf der Extinktion bei 570 nm nach dem Erwärmen stimmt mit dem der Dichtedifferenz gut überein.

Abb. 6 zeigt die Gelchromatogramme des Oligomeren (IIh) aus Diäthanolanilin, Terephthalsäure und Äthylenglykolmonobutyläther und des Addukts (IIIh) aus (IIh) und (I).

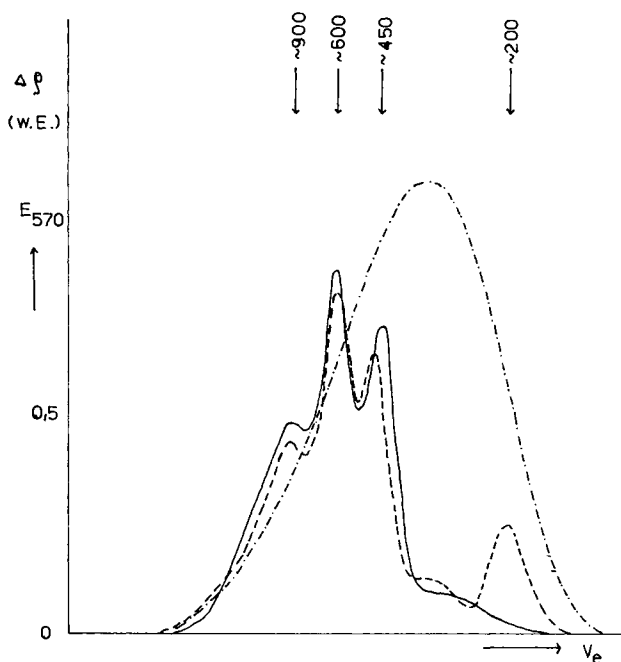


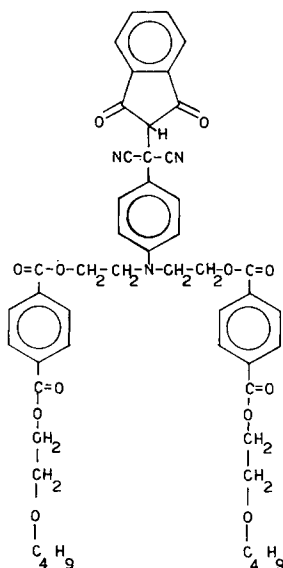
Abb. 6. Gelchromatogramme des Oligoesters (IIh) und des Addukts (IIIh) aus (IIh) und Dicyanmethylenindandion, Säule B.

(—): (IIh), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)

(----): (IIIh), Dichtedifferenz (willkürliche Einheiten)

(- · - · -): (IIIh), Extinktion bei 570 nm nach 2 h bei 80 °C.

Addukt (IIIh) aus dem Oligoester (IIh) und Dicyanmethylenindandion.



Im Chromatogramm von (IIh) treten bei densimetrischer Detektion drei Peaks mit Mol.-Gew. von ca. 900, 600 und 450 und eine niedermolekulare Schulter auf, bei (IIIh) kommt noch ein Peak von nicht umgesetztem Dicyanmethylenindandion (≈ 200) dazu, während die anderen Peaks kaum verändert sind. Nach dem Erwärmen tritt eine tiefe Blaufärbung auf, die den gesamten Molekulargewichtsbereich überdeckt, ihr Maximum aber bei einem Elutionsvolumen hat, das dem monomeren Addukt (IIIb) entspricht. Dies ist durch den vergleichsweise wesentlich geringeren Anteil an reaktionsfähigeren Gruppen (II) im Oligomeren bedingt, sowie durch die unterschiedlichen Responsefaktoren der beiden Detektionen. Auf einen bevorzugten Umsatz einer bestimmten Spezies kann hieraus nicht geschlossen werden. Während alle anderen höhermolekularen Addukte bereits leicht blau gefärbt waren, konnte so ein praktisch farbloses Produkt erhalten werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß durch Umsetzung von Dicyanmethylenindandion mit Polymeren oder Oligomeren, die die Gruppierung (II) enthalten, thermochrome Substanzen mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften (von hochviskos bis hart und spröde) erhalten werden können. Der Einbau der thermochromen Gruppierung erfolgt bevorzugt, aber nicht ausschließlich, bei niedrigeren Mol.-Gew., die Farbstoffbildung hingegen läuft auch bei den höheren ungehindert ab. Verglichen mit anderen thermographischen Mate-

rialien¹ sind die für die Farbstoffbildung erforderlichen Temperaturen von etwa 80–100 °C tief genug, um eine praktische Anwendung möglich erscheinen zu lassen.

- ¹ S. Geyer, R. Mayer, *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden* **26** (1) (1977) 95
- ² H. Junek, A. Hermetter, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner, *Tetrahedron Lett.* **32** (1973) 2993
- ³ H. Junek, H. Fischer-Colbrie, A. Hermetter, *Z. Naturforsch., Teil B* **32** (1977) 898
- ⁴ Ger. Offen. 2,431,355 (1975), Lonza AG., Erf.: H. Junek, H. Fischer-Colbrie
- ⁵ Ger. Offen. 2,429,424 (1975), Lonza AG., Erf.: H. Junek, H. Fischer-Colbrie
- ⁶ S. Chatterjee, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 726; H. Junek, H. Sterk, *Tetrahedron Lett.* **40** (1968) 4309
- ⁷ G. Uray, B. Trathnigg, *Angew. Makromol. Chem.* **79** (1979) 223
- ⁸ H. Leopold, B. Trathnigg, *Angew. Makromol. Chem.* **68** (1978) 195
- ⁹ B. Trathnigg, *Monatsh. Chem.* **109** (1978) 467