



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

①9

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

①1 **CH 684837 A5**

⑤1 Int. Cl.⁶: C 07 C 245/08
C 07 D 333/52
C 08 F 20/34
G 02 F 1/35

①2 **PATENTSCHRIFT** A5

②1 Gesuchsnummer: 1346/92

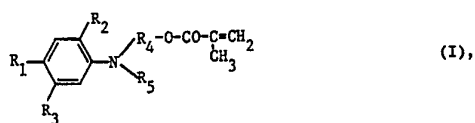
②2 Anmeldungsdatum: 27.04.1992

③0 Priorität(en): 29.04.1991 DE 4114049

②4 Patent erteilt: 13.01.1995

④5 Patentschrift
veröffentlicht: 13.01.1995⑦3 Inhaber:
Sandoz AG, Basel⑦2 Erfinder:
Ahlheim, Markus, Dr., Hartheim (DE)
Lehr, Friedrich, Dr., Efringen Kirchen (DE)⑤4 **Verbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften.**

⑤7 Die Verbindungen der Formel I



worin die Symbole R₁ bis R₅ die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, und ihre Homo- und Copolymeren besitzen nichtlineare optische Eigenschaften und eignen sich hervorragend zum Einsatz in optischen, integriert optischen und elektrooptischen Funktionselementen.

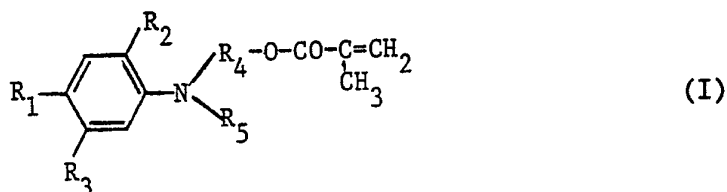


Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind organische, monomere und polymere Verbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, ihre Herstellung und ihre Verwendung für optische, integriert optische, elektro-optische, photorefraktive oder holographische Funktionselemente (Devices), insbesondere als Modulatoren, Schalter, Richtkoppler, Verstärker, Wellenleiter, Sensoren etc., sowie zur Frequenzumwandlung, insbesondere Frequenzverdopplung.

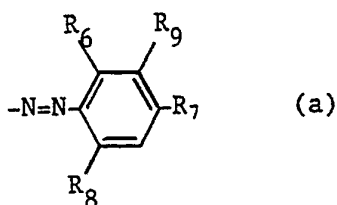
Die monomeren Verbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften tragen Substituenten, die sie befähigen durch Polymerisation oder Copolymerisation zu polymeren Verbindungen umgesetzt zu werden.

Die monomeren Verbindungen sind von wasserlöslich machenden Gruppen freie Verbindungen der allgemeinen Formel I

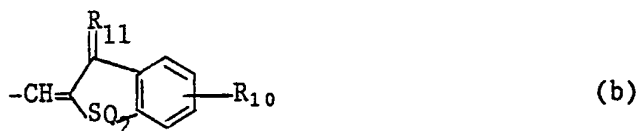


worin

R₁ a) ein Rest der Formel a



b) ein Rest der Formel b



oder

c) eine Nitrogruppe,

R₂, wenn R₁ = a), Wasserstoff oder C₁₋₂-Alkoxy,

wenn R₁ = b), Wasserstoff und

wenn R₁ = c), Wasserstoff, Halogen, Cyan oder Nitro,

R₃, wenn R₁ = a) oder b), Wasserstoff, C₁₋₂-Alkyl, C₁₋₂-Alkoxy oder C₁₋₂-Alkyl-carbonylamino

und wenn R₁ = c), Wasserstoff,

R₄ C₂₋₆-Alkylen,

R₅, wenn R₁ = a) oder c), Benzyl oder Phenyläthyl, wobei die Phenylkerne dieser beiden Reste einen

oder zwei Substituenten aus der Gruppe C₁₋₂-Alkyl, C₁₋₂-Alkoxy oder Halogen tragen können,

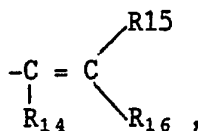
und wenn R₁ = b), Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, Benzyl oder Phenyläthyl, wobei die Phenylkerne dieser bei-

den Reste einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁₋₂-Alkyl oder C₁₋₂-Alkoxy tragen

können,

R₆ Wasserstoff, Halogen oder Cyan,

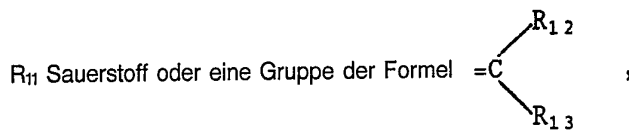
R₇ Nitro, Cyan oder eine Gruppe der Formel



R₈ Wasserstoff, Halogen, Cyan oder Nitro,

R₉ Wasserstoff oder wenn R₆ = Wasserstoff und R₈ = Nitro, auch Rhodan

R₁₀ Wasserstoff, Halogen, C₁₋₂-Alkyl, C₁₋₂-Alkoxy, Cyan, Nitro, Carboxyl oder C₁₋₄-Alkoxy-carbonyl,



R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Cyan, C₁₋₃-Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl oder Mono- oder Di-C₁₋₃-alkylaminocarbonyl,

R₁₄ Wasserstoff oder Cyan und

R₁₅ und R₁₆, unabhängig voneinander, Cyan oder C₁₋₁₀-Alkoxy-carbonyl bedeuten.

Unter «Halogen» ist im allgemeinen Chlor, Brom oder Jod, insbesondere Chlor oder Brom, vor allem Chlor zu verstehen.

In den Verbindungen der obigen Formel I bedeuten die Symbole R₂ bis R₁₁, unabhängig voneinander, vorzugsweise:

R₂ Wasserstoff oder wenn R₁ = c), auch Nitro,

R₃ Wasserstoff oder wenn R₁ = a), auch Methyl,

R₄ eine Gruppe der Formel -CH₂CH₂- oder -CH₂CH(CH₃)-, insbesondere -CH₂CH₂-,

R₅ wenn R₁ = a) oder c), Benzyl oder Phenyläthyl, insbesondere Benzyl und

wenn R₁ = b), Methyl, Benzyl oder Phenyläthyl, insbesondere Benzyl oder Methyl

R₆ Wasserstoff, Chlor, Brom oder Cyan, insbesondere Wasserstoff, Chlor oder Cyan,

R₇ Nitro oder Dicyanvinyl,

R₈ Wasserstoff,

R₉ Wasserstoff,

R₁₀ Wasserstoff oder in 5-Stellung Nitro und

R₁₁ Sauerstoff oder eine Gruppe der Formel =C(CN)₂.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt durch Veresterung der jeweils an R₄ eine Hydroxylgruppe an Stelle der Methacryloyloxygruppe tragenden Verbindung der Formel II



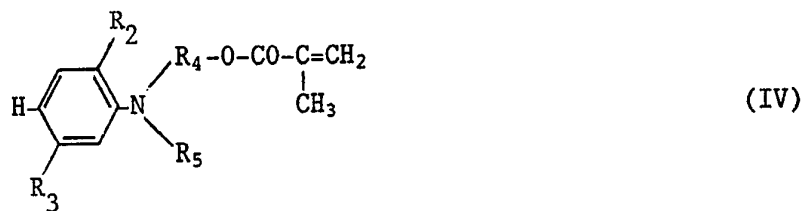
mit Methacrylsäure oder einem funktionellen Derivat der Methacrylsäure, vorzugsweise dem Methyl- oder Äthylester oder Methacryloylchlorid, nach allgemein bekannten Methoden.

Die Verbindungen der Formel II lassen sich auf eine dem Fachmann geläufige Weise leicht herstellen.

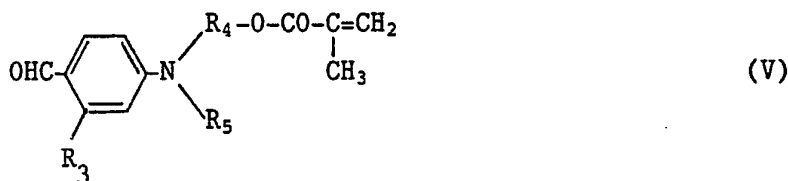
Die Verbindungen der Formel I, worin R₁ = ein Rest der Formel a, können auch durch Kuppeln eines diazotierten Amins der Formel III



mit einer Verbindung der Formel IV



und die Verbindungen der Formel I, worin R_1 = ein Rest der Formel b, können auch durch Kondensation (Knoevenagel-Reaktion) einer Verbindung der Formel V

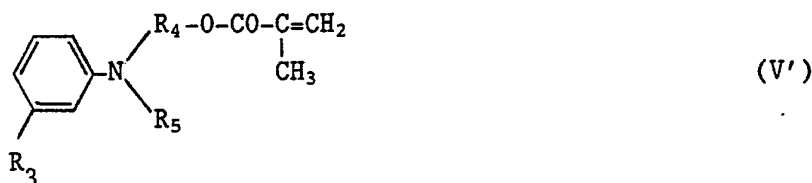


mit einer Verbindung der Formel VI



hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I, worin R_1 = eine Gruppe der Formel b, können auch in einer «Einpotf-Reaktion», durch Umsetzung einer Verbindung der Formel V'



mit einer Verbindung der Formel VI, in Gegenwart eines Vilsmeier-Reagens (z.B. Dimethylformamid + POCl_3), analog zu bekannten Methoden hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formeln II, III und VI sind bekannt, die der Formeln IV und V können in Analogie zu bekannten Verfahren leicht synthetisiert werden (siehe auch die Angaben in den Beispielen).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Homopolymerisation der Verbindungen der Formel I sowie die Copolymerisation der Verbindungen der Formel I mit anderen polymerisierbaren Verbindungen, vorzugsweise Methacrylsäure- C_{1-4} -alkylestern, insbesondere Methacrylsäuremethylester, und die so hergestellten Homo- und Copolymerisate.

Die monomeren und polymeren Verbindungen werden hauptsächlich in Form von dünnen Filmen, bzw. zur Beschichtung von optischen, bzw. elektrooptischen Bestandteilen, zur Erzeugung nichtlinearer optischer Effekte, z.B. Modulatoren, elektrooptischen Schaltern, zur Frequenzumwandlung, bzw. Frequenzverdoppelung etc. verwendet. Die Polymeren, insbesondere diejenigen, in denen R_5 Benzyl oder Phenyläthyl ist, sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich, damit leicht verarbeitbar (Spinn-Coating, Dip-Coating). Zu erwähnen ist auch die hohe Glasübergangstemperatur der Homo- und Copolymeren, ihre Langzeitbeständigkeit und ihre hohen nicht-linearen Koeffizienten für elektrooptische und nichtlineare optische Effekte. Die mit den Verbindungen der Formel I hergestellten Polymerfilme zeigen zudem sehr gute Wellenleitereigenschaften (geringe Dämpfung).

Beispiel 1

a.) Herstellung von N-Benzyl-N-(β -hydroxyethyl)-anilin

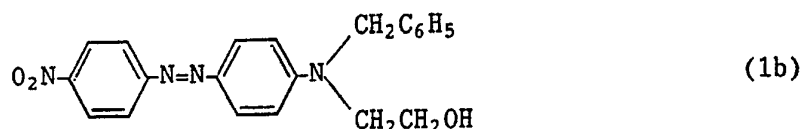
In einem 10 l Sulfierkolben werden 3000 ml Ethanol und 290 g Natriumacetat vorgelegt. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 411 g N-(β -hydroxyethyl)-anilin und 455,4 g Benzylchlorid zugefügt. Es wird auf 80°C erwärmt und 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird filtriert, das Filtrat im Rotationsverdampfer eingedunstet und die erhaltene viskose Flüssigkeit über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Ausgefallene Feststoffe werden abfiltriert. Man erhält ca. 590 g N-Benzyl-N-(β -hydroxyethyl)-anilin der Formel 1a als braunes Öl.



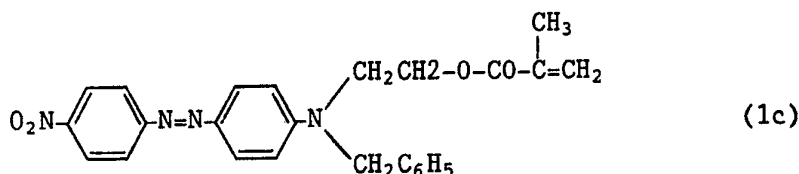
b.) Kupplung mit p-Nitroanilin

In einem 1,5 l Sulfierkolben werden unter Rühren zu 550 ml Wasser 219 g einer 95%-igen Schwefelsäure getropft. Bei Raumtemperatur werden 117,3 g p-Nitroanilin zugefügt und ca. 1 h gerührt. Es wird auf 0°C abgekühlt, man fügt 212,5 ml einer 4n Natriumnitrit-Lösung zu und rührt 3 h. Anschliessend zerstört man den Nitritüberschuss mit Amidosulfonsäure.

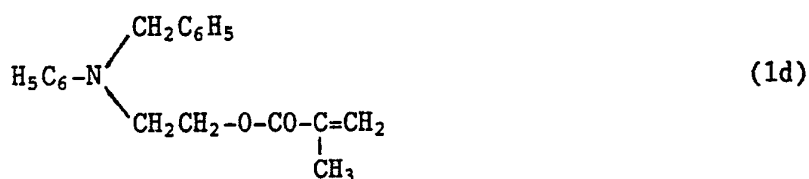
In einem 6 l Sulfierkolben werden 193,5 g N-Benzyl-N-(β-hydroxyethyl)-anilin (Formel 1a) in 800 ml Methanol vorgelegt. Innerhalb ca. 1–2 h wird die gelbbraune Diazoniumsalz-Suspension mit einer Schlauchquetschpumpe zugefügt, wobei durch gleichzeitiges Zutropfen von 30%-iger Natronlauge ein pH-Wert von 1,5 gehalten wird und die Temperatur der Reaktionsmischung stets ca. 20°C beträgt. Man lässt über Nacht rühren, stellt dann den pH-Wert auf ca. 4, filtriert ab und trocknet im Vacuum bei ca. 60–80°C. Man erhält ca. 313 g eines roten Farbstoffs der Formel 1b. Nach 3-maligem Umkristallisieren aus Toluol verbleiben 210 g Produkt.

c.) Umsetzung mit Methacryloylchlorid

In einem 6 l Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1,5 l getrocknetes Methylenchlorid und ca. 0,6 g Hydrochinon vorgelegt. Es wird auf 0°C abgekühlt und unter Rühren 83,1 g Methacrylsäurechlorid zugefügt. Bei 0–10°C wird anschliessend eine Mischung aus 1,5 l getrocknetem Methylenchlorid, 200 g des Farbstoffs der Formel 1b, sowie 80,4 g getrocknetem Triethylamin zugetropft. Man lässt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und kontrolliert den Umsatz durch Dünnschichtchromatographie (s.u., Laufmittel: Toluol/Essigester 2:1). Nach beendeter Reaktion (ca. 3–5 h) wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat 3 mal mit jeweils 1 l einer 10%-igen Natronlauge und anschliessend 3 mal mit jeweils 1 l Wasser gewaschen. Man trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, wobei 230 g des roten Farbstoffs der Formel 1c erhalten werden. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt insgesamt 3 mal in Essigester gelöst und mit Hexan wieder ausgefällt, wobei 148 g Farbstoff 1c verbleiben (Rf-Wert: 0,93, Dünnschicht-Chromatographie mit Fertigfolien POLYGRAM SIL G/UV der Firma MACHERY-NAGEL, Laufmittel: Toluol/Essigester 2:1).

d.) Herstellung von N-Benzyl-N-(β-methacryloxyethyl)-anilin

In einem 4 l Sulfierkolben werden bei 0°C 1000 ml getrocknetes Methylenchlorid sowie 334 g Methacrylsäurechlorid vorgelegt. Unter Rühren wird bei 0–10°C eine Mischung aus 500 ml getrocknetem Methylenchlorid, 323 g getrocknetem Triethylamin sowie 454 g N-Benzyl-N-β-hydroxyethyl)-anilin (Formel 1a) zugetropft. Man lässt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen und kontrolliert den Umsatz durch Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Laufmittel: Toluol/Essigester 2:1). Nach beendeter Umsetzung (über Nacht) wird das Reaktionsgemisch filtriert und 3 mal mit jeweils 1 l einer 10%-igen Natronlauge und anschliessend 4 mal mit jeweils 1 l Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 482 g Produkt der Formel 1d.



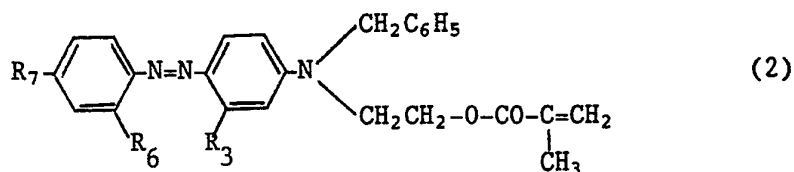
e.) Kupplung mit p Nitroanilin

In einem 3 l Becherglas wird eine Mischung aus 69 g p-Nitroanilin, 1250 ml Wasser sowie 155 ml 30%-iger Salzsäure über Nacht gerührt. Nach Abkühlung auf 0°C fügt man 137 ml einer 4n Natriumnitrit-Lösung zu, lässt 3 h rühren und zerstört anschliessend den Nitrit-Überschuss mit wenig Amidosulfonsäure.

In einem 4 l Sulfierkolben legt man eine Mischung aus 800 ml Eisessig, 150 ml Propionsäure sowie 150 g des unter 1d) erhaltenen Methacrylates vor und kühlt auf 0°C ab. Die Diazoniumsalz-suspension wird mit einer Schlauchquetschpumpe bei 0°C langsam zugepumpt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Natriumacetat auf 1,5 gehalten wird. Man lässt über Nacht rühren und erhöht danach durch Zugabe von ca. 300 ml einer 30%-igen Natronlauge auf pH = 4. Es wird abfiltriert und mit insgesamt 15 l Wasser nachgewaschen. Zur Reinigung wird das rote Rohprodukt nacheinander 3 mal in jeweils 2 l Methanol suspendiert und wieder abfiltriert. Nach Trocknung bei 40°C im Vakuum, verbleiben 97 g Produkt der Formel 1c. Zur weiteren Reinigung wird eine Säulenchromatographie (Silicagel, Laufmittel Chloroform/Hexan 1:1) durchgeführt.

Beispiele 2-6

Auf analoge Weise wie in Beispiel 1 a-c bzw. 1 d-e beschrieben, werden die in Tabelle 1 aufgeführten Monomere der Formel 2



hergestellt.

Tabelle 1

Beisp.-Nr.	R ₃	R ₆	R ₇	R _f -Wert*
2	-CH ₃	H	-NO ₂	0,92
3	H	Cl	-NO ₂	0,93
4	-CH ₃	Cl	-NO ₂	0,93
5	H	-CN	-NO ₂	0,91
6	-CH ₃	-CN	-NO ₂	0,90
7	H	H	-CH=C(CN) ₂	0,74
8	-CH ₃	H	-CH=C(CN) ₂	0,77

* Dünnschicht-Chromatographie mit Fertigfolien POLYGRAM SIL G7UV der Firma MACHERY-NAGEL
Laufmittel: Toluol/Essigester 2:1

Beispiel 9

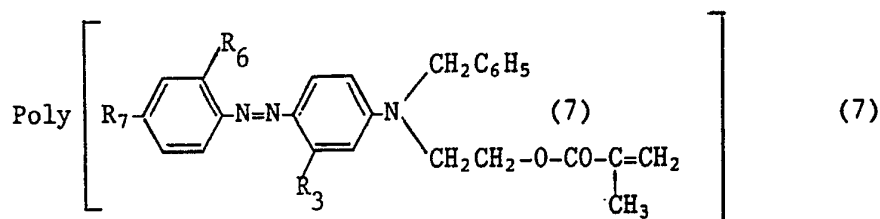
Polymerisation der gemäss Beispiel 1c) erhaltenen Verbindung:

0,5 g der gemäss Beispiel 1c) erhaltenen Verbindung und 9 mg Azobisisobutyronitril werden, in 10 ml Toluol gelöst, 3 Minuten mit sauerstofffreiem Stickstoff gespült, in einen gasdicht verschlossenen

Kolben eingebracht und 47 Stunden bei 60°C gehalten. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Bodensatz in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird filtriert und auf 200 ml Methanol gegeben, das aufgefallene Polymer abgesaugt und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5 Beispiele 10-25

Analog zur Arbeitsweise des Beispiels 9 werden auch die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen polymeren Verbindungen der Formel 7 hergestellt:



R₇ ist in den Beispielen 9 bis 23 Nitro, in den Beispielen 24 und 25 -CH=C(CN)₂

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabelle 2

Beispiel-Nr.	R ₆	R ₃	Comonomer	Lösungsmittel	Zus. Farbst./MMA [mol%]	Tg [°C]	λ _{Max} [nm]	Lsg.-Mittel
9	H	H	-	Toluol	-	122	454	CH ₂ Cl ₂
10	H	-CH ₃	-	Toluol/Aceton 1/1	-	115	463	CH ₂ Cl ₂
11	Cl	H	-	Toluol/Aceton 1/1	-	111	476	CH ₂ Cl ₂
12	-CN	-CH ₃	-	Toluol/Aceton 1/1	-	120	519	CH ₂ Cl ₂
13	Cl	-CH ₃	-	Toluol/Aceton 2/1	-	111	499	DMF*
14	-CN	H	-	Toluol/Aceton 2/1	-	115	510	DMF*
15	H	H	MMA	Toluol/Aceton 10/1	5/95	123		DMF*
16	H	H	MMA	Toluol/Aceton 10/1	13/87	121		DMF*
17	H	H	MMA	Toluol/Aceton 10/1	26/74	120		DMF*
18	H	H	MMA	Toluol/Aceton 10/1	45/55	116		DMF*
19	H	H	MMA	Toluol	60/40	123		DMF*
20	H	H	MMA	Toluol/Aceton 3/1	66/34	109		DMF*
21	H	H	MMA	Toluol	80/20	118		DMF*
22	H	H	MMA	Toluol/Aceton 3/1	85/15	117		DMF*
23	Cl	H	MMA	Toluol	60/40	122		DMF*
24	H	H	-	Toluol/Aceton 3/1	-		501	CH ₂ Cl ₂
25	H	-CH ₃	-	Toluol/Aceton 3/1	-		513	CH ₂ Cl ₂

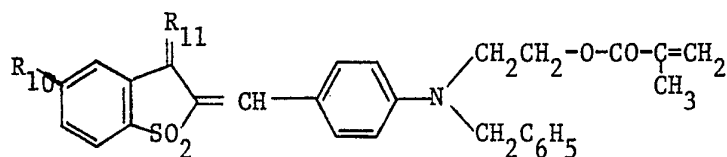
MMA Methacrylsäure-methylester,
Zus. = Zusammensetzung des Copolymeren (bestimmt durch ¹H-NMR und Elementaranalyse),
Tg = Glasumwandlungstemperatur,
*DMF = Dimethylformamid

Beispiel 26

In einen 50 ml Sulfierkolben werden zu einer Lösung aus 2,53 g N-Methyl-N-(β -methacryloyloxyethyl)-anilin und 3,2 ml Dimethylformamid innerhalb von 5 Minuten 1,2 ml Phosphoroxichlorid zugegeben. Die Temperatur steigt auf 60°C und das Reaktionsgemisch wird während 5 h bei 70°C gerührt. Die sodann auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung tropft man bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Minuten zu einer Suspension aus 2,0 g 3-Dicyanmethylen-2,3-dihydro-benzthiophen-1,1-dioxid, 1,97 g Natriumcarbonat und 6 ml Methanol. Die sich blau färbende Suspension wird 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert, der Filtrückstand mit 15 ml Methanol und 100 ml Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. (R_f-Wert: 0,54, Dünnschichtchromatographie analog Beispiel 1c).

Beispiel 27–31

Gemäss den Angaben im Beispiel 26 werden auch die Verbindungen der folgenden Tabelle 3 hergestellt; sie entsprechen der Formel



N-Benzyl-N-(β -hydroxyethyl)anilin und N-Benzyl-N-(β -methacryloxyethyl)-anilin werden gemäss den Beispielen 1a) und 1d) hergestellt.

Tabelle 3

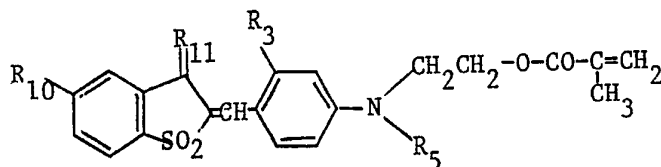
Beispiel	R ₃	R ₁₀	R ₁₁	R _f -Wert*
27	H	H	=C(CN) ₂	
28	-CH ₃	H	=C(CN) ₂	0,70
29	H	-NO ₂	=O	0,74
30	-CH ₃	-NO ₂	=O	0,75
31	-CH ₃	H	=O	

*Dünnschichtchromatographie analog Beispiel 1c)

Beispiele 32–37

Polymerisation der Monomeren aus den Beispielen 26–31:

Analog zur Arbeitsweise des Beispiels 9 werden auch die in der folgenden Tabelle 4 angegebenen polymeren Verbindungen der Formel



hergestellt.

Tabelle 4

Beispiel	R ₅	R ₃	R ₁₀	R ₁₁	Lösungsmittel	T _g [°C]	λ _{Max} [nm]	Lsg-Mittel
32	Benzyl	-CH ₃	H	=C(CN) ₂	DMF/Aceton 1/2	156	584	CH ₂ Cl ₂
33	Benzyl	H	-NO ₂	=O	DMF/Aceton 3/2		487	THF*
34	Benzyl	-CH ₃	-NO ₂	=O	DMF/Aceton 2/3	177	500	DMF
35	Benzyl	H	H	=C(CN) ₂	Toluol/Aceton 1/1	165	575	DMF
36	-CH ₃	H	H	=C(CN) ₂	Toluol/Aceton 1/1	136	569	CH ₂ Cl ₂
37	Benzyl	-CH ₃	H	=O	Toluol/Aceton 2/1			

*THF = Tetrahydrofuran
DMF = Dimethylformamid

Beispiel 38

Zu einer auf -5°C gekühlten Lösung von 23 g (N-Hydroxyethyl-N-benzyl-2,4-dinitrophenyl)-amin und 30 ml trockenem Triethylamin in 500 ml trockenem Methylenchlorid, wird langsam eine Lösung aus 7,65 g (7,05 ml) Methacryloylchlorid in 30 ml trockenem Methylenchlorid zugetropft. Nach beendeter Zugabe lässt man noch 16 h bei Raumtemperatur rühren. Der Ansatz wird dreimal mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Ether umkristallisiert. Man erhält so (N-Methacryloyloxyethyl-N-benzyl-2,4-dinitrophenyl)-amin in guter Ausbeute.

(N-Hydroxyethyl-N-benzyl-2,4-dinitrophenyl)-amin, wird aus N-β-Hydroxyethyl-N-benzyl-amin und 1,3-Dinitro-4-fluoro-benzol nach einer dem Fachmann bekannten Methode hergestellt.

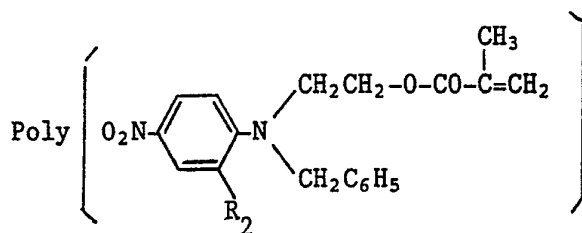
Beispiel 39

Analog Beispiel 38 wird (N-Methacryloyloxyethyl-N-benzyl-4-nitrophenyl)-amin, hergestellt.

Beispiel 40 und 41

Polymerisation der Verbindungen aus den Beispielen 38 und 39:

Analog zur Arbeitsweise des Beispiels 9 werden auch die in der folgenden Tabelle 5 angegebenen polymeren Verbindungen der Formel



hergestellt.

Tabelle 5

Beispiel	R ₂	Lösungsmittel	T _g [°C]	λ _{Max} [nm]	Lsg-Mittel
40	-NO ₂	Toluol	90	367	CH ₂ Cl ₂
41	H	Toluol	107	390	DMF

Beispiel 42

3 g des Polymeren aus Beispiel 9 werden innerhalb ca. 12 h bei Raumtemperatur in einer Mischung aus 3,5 ml Tetrahydrofuran und 3,5 ml N-Methylpyrrolidon gelöst. Zum Entfernen von Staubpartikeln wird die Lösung durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm filtriert.

Eine mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtete Glasplatte der Firma Balzers (26 × 75 mm) wird wie folgt gereinigt: Aufbewahrung über Nacht in konz. Seifenlösung, Spülen mit dest. Wasser, Spülen mit Aceton sowie Trocknen im Vacuumtrockenschrank.

Die Polymerlösung wird auf diese Glasplatte bei 800 U/min aufgeschleudert, anschliessend wird 12 h im Vacuumtrockenschrank bei 100–110°C getrocknet. Es wird ein homogener Film von guter optischer Qualität erhalten. Die Schichtdicke beträgt 0,83 µm (Messgerät Alpha Step der Firma Tencor, Rugnis, France).

Der Film wird bei 110–120°C durch Corona Poling bei 5 kVOLT innerhalb ca. 30 min gepolt. Der Polungsverlauf wird durch SHG-Messungen (SHG = Second Harmonic Generation), nach der «Maker-fringe» Methode bei 1064 nm verfolgt, vgl. M. A. Mortazari et al, J. Opt. Soc. Am. B, 6 (4) 733–741 (1989).

Bei maximaler SHG-Aktivität (Second Harmonic Generation), wird bei eingeschaltetem elektr. Feld auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es werden die folgenden SHG-Werte erhalten:

**d 33	(max)	=	80 pm/V	Maximalwert während des Polings
d 33	(5d)	=	54 pm/V	SHG-Messung nach 5 Tagen RT
d 33	(31d)	=	52 pm/V	SHG-Messung nach 31 Tagen RT.
**d 33 = Second Harmonic Coefficient.				

Beispiel 43

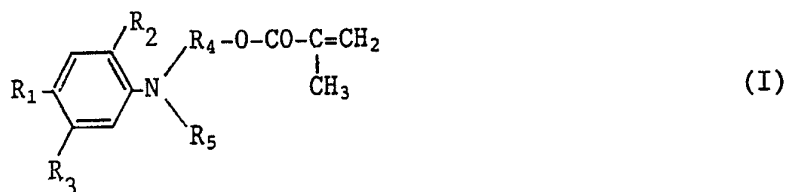
Analog Beispiel 42 werden durch Lösen des entsprechenden Polymers in einem geeigneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch, durch Filtrierung und Spincoating, durch Poling des erhaltenen Polymerfilms, sowie nach Lagerung des Polymerfilms bei Raumtemperatur (d=Tage) die in der folgenden Tabelle 6 aufgeführten SHG-Werte erhalten.

Tabelle 6

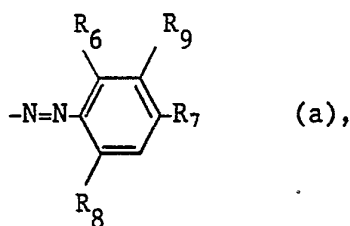
Beispiel	Polymer aus Beispiel	d 33 (d) [pm/V]	d [Tage]
43	10	156	6
44	11	160	17
45	12	156	17
46	15	17	31
47	16	55	31
48	17	62	27
49	18	63	27
50	20	39	31
51	22	89	27
52	34	63	5

Patentansprüche

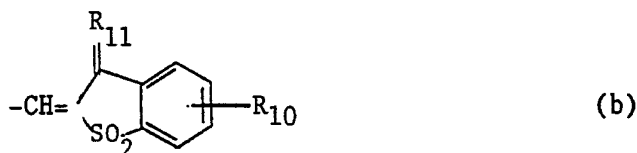
1. Die Verbindungen der Formel I



worin R_1 a) ein Rest der Formel a



b) ein Rest der Formel b



oder

c) eine Nitrogruppe,

R_2 , wenn $R_1 = a)$, Wasserstoff oder C_{1-2} -Alkoxy,

wenn $R_1 = b)$, Wasserstoff und

wenn $R_1 = c)$, Wasserstoff, Halogen, Cyan oder Nitro,

R_3 , wenn $R_1 = a)$ oder $b)$, Wasserstoff, C_{1-2} -Alkyl, C_{1-2} -Alkoxy oder C_{1-2} -Alkyl-carbonylamino

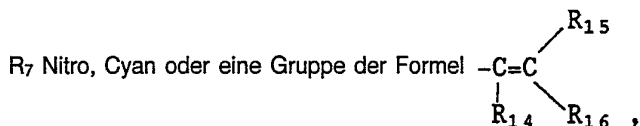
und wenn $R_1 = c)$, Wasserstoff,

R_4 C_{2-6} -Alkylen,

R_5 , wenn $R_1 = a)$ oder $c)$, Benzyl oder Phenyläthyl, wobei die Phenylkerne dieser beiden Reste einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe C_{1-2} -Alkyl, C_{1-2} -Alkoxy oder Halogen tragen können,

und wenn $R_1 = b)$, Wasserstoff, C_{1-4} -Alkyl, Benzyl oder Phenyläthyl, wobei die Phenylkerne dieser beiden Reste einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_{1-2} -Alkyl oder C_{1-2} -Alkoxy tragen können,

R_6 Wasserstoff, Halogen oder Cyan,



R_8 Wasserstoff, Halogen, Cyan oder Nitro,

R_9 Wasserstoff oder wenn $R_6 = \text{Wasserstoff}$ und $R_8 = \text{Nitro}$, auch Rhodan

R_{10} Wasserstoff, Halogen, C_{1-2} -Alkyl, C_{1-2} -Alkoxy, Cyan, Nitro, Carboxyl oder C_{1-4} -Alkoxy-carbonyl



R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Cyan, C_{1-3} -Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl oder Mono- oder Di- C_{1-3} -alkylaminocarbonyl

R_{14} Wasserstoff oder Cyan und

R_{15} und R_{16} , unabhängig voneinander Cyan oder C_{1-10} -Alkoxy-carbonyl bedeuten.

2. Die Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1, worin R_1 ein Rest der Formel a,

R_2 , R_8 und R_9 Wasserstoff,

R_3 Wasserstoff oder Methyl,

R_4 eine Gruppe der Formel $-CH_2CH_2-$ oder $-CH_2CH(CH_3)-$, vorzugsweise $-CH_2CH_2-$,

R_5 Benzyl oder Phenyläthyl, vorzugsweise Benzyl,

R_6 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Cyan, vorzugsweise Wasserstoff, Chlor oder Cyan und

R_7 Nitro oder Dicyanvinyl bedeuten.

3. Die Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1, worin R_1 ein Rest der Formel b,

R₂, R₃ und R₁₀ Wasserstoff,

R₄ eine Gruppe der Formel -CH₂CH₂- oder -CH₂CH(CH₃)-, vorzugsweise -CH₂CH₂- und

R₅ Methyl, Benzyl oder Phenyläthyl, vorzugsweise Benzyl oder Methyl bedeuten.

4. Die Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1, worin R₁ = Nitro,

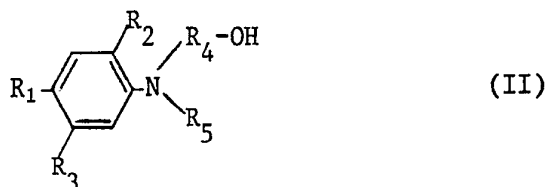
5 R₂ Wasserstoff oder Nitro,

R₃ Wasserstoff,

R₄ eine Gruppe der Formel -CH₂CH₂- oder -CH₂CH(CH₃)-, vorzugsweise -CH₂CH₂-,

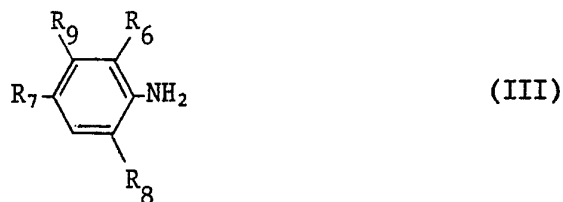
R₅ Benzyl oder Phenyläthyl, vorzugsweise Benzyl bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel II

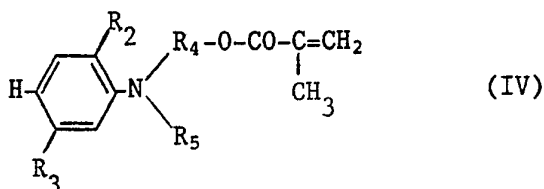


20 mit Methacrylsäure, oder einem funktionellen Derivat, verestert.

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1, worin R₁ ein Rest der Formel a ist, dadurch gekennzeichnet, dass man ein diazotiertes Amin der Formel III

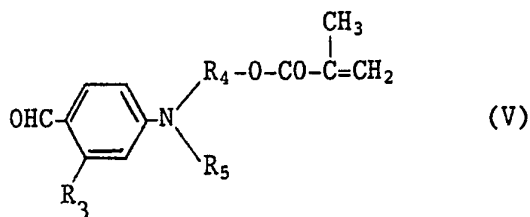


mit einer Verbindung der Formel IV

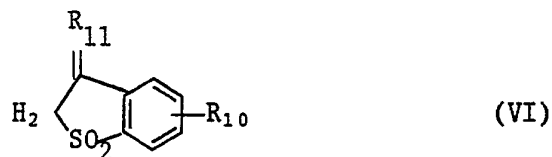


kuppelt.

7. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R ein Rest der Formel b ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel V

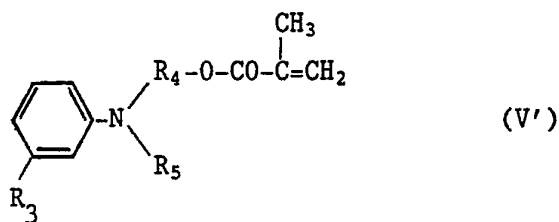


mit einer Verbindung der Formel VI

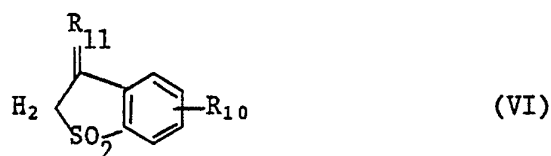


10 kondensiert.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R₁ ein Rest der Formel b ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel V'



mit einer Verbindung der Formel VI



in Gegenwart eines Vilsmeier-Reagens umsetzt.

9. Die Homo- und Copolymeren der Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1.

35 10. Die Verwendung der Verbindungen der Formel I, gemäss Anspruch 1, oder ihrer Homo- und Copolymeren, gemäss Anspruch 9, zur Erzeugung nichtlinearer optischer Effekte in optischen, bzw. elektrooptischen Geräten.