

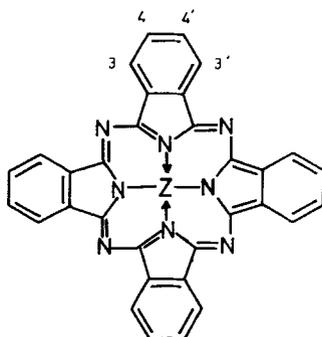
28. Photochemische Untersuchungen an Farbstoffen. I: Chemismus der Phototropie von Kupferphtalocyanin-Farbstoffen¹⁾

von G. Eigenmann

(6. XII. 62)

I. *Einführung*. Unter Phototropie wird in der Textilfärberei allgemein ein durch Belichten hervorgerufener reversibler Farbumschlag einer Färbung verstanden, wobei der ursprüngliche Farbton nach einiger Zeit wieder zurückkehrt. Besonders drei Klassen von Farbstoffen sind dieser Erscheinung unterworfen: gewisse wasserunlösliche Azobenzolderivate, welche als Dispersionsfarbstoffe Verwendung finden, ferner in geringerer Masse einige polycyclische chinoide Küpenfarbstoffe, sowie besonders ausgeprägt die Derivate des Kupferphtalocyanins. Der Farbumschlag bei den Aminoazobenzolderivaten wurde von v. MECHEL & STAUFFER^{1a)} als eine durch Strahlung angeregte *cis-trans*-Isomerie erkannt, während jedoch Arbeiten von WAIBEL²⁾ mit Küpenfarbstoffen darauf hindeuten, dass es sich in letzterem Falle um eine partielle Reduktion der Farbstoffe handelt.

Wir haben uns etwas näher mit der Phototropie der Kupferphtalocyanin-Farbstoffe befasst. Es ist bekannt, dass bei diesen eine phototrope Veränderung des



Vier SO_3Na -Gruppen in 3-Stellung

I : Z = Cu^{++}

II: Z = 2H^+

Farbstoffes besonders stark hervortritt, wenn Färbungen dieser Farbstoffe zur Hochveredlung mit bestimmten Kunstharzen, besonders mit Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten ausgerüstet wurden. Die Phototropie äussert sich visuell dadurch, dass die türkisblaue Nuance der Färbung bei einer relativ kurzen Belichtung nach Blau bis Violett umschlägt, um dann im Dunkeln wieder nach Türkisblau zurückzukehren.

II. *Absorptionsspektren*. Eine spektroskopische Erfassung der Farbveränderung erfolgte durch Spektroskopieren von ca. 30μ dicken Cellophanfolien, welche mit Farbstoff I gefärbt und dann analog einer Hochveredlung mit einem Melamin-

¹⁾ Teilweise am 27. April 1962 als Vortrag am IFATCC-Kongress in Noordwijk, Holland, gehalten.

^{1a)} L. VON MECHEL & H. STAUFFER, *Helv.* **24**, 151 E (1941).

²⁾ H. WAIBEL, *Melliand Textilber.* **36**, 737 (1955).

Formaldehyd-Vorkondensat (Mol-Verhältnis 1:3) ausgerüstet wurden. Die Absorptionsspektren im Bereich von 250–1300 $m\mu$ vor und nach dem Belichten sind in Fig. 1 gegeben.

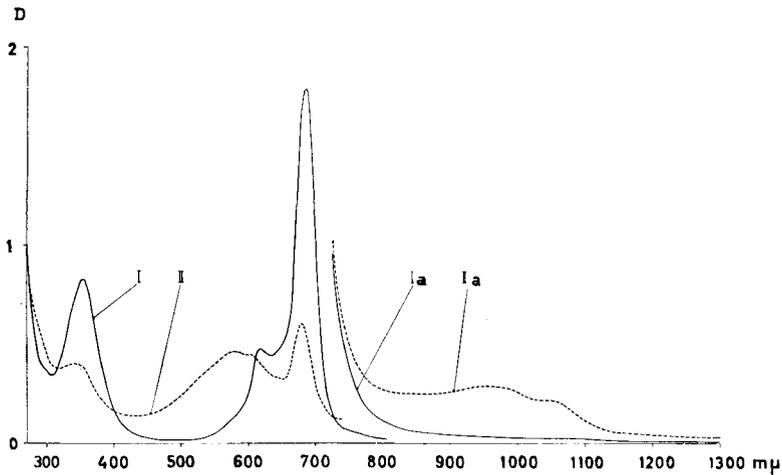


Fig. 1. Absorptionsspektrum einer Cellophanfärbung von Farbstoff I, mit Melaminderivat III nachbehandelt

I und Ia: ———: unbelichtete Färbung.

II und IIa: - - - - -: nach 6 Std. Belichtung mit 17A/125 V Kohlenbogenlampe (Fadecometer der Fa. ATLAS ELECTRIC Co.). Die mit a bezeichnete Färbung enthält ca. 7 mal mehr Farbstoff.

Es fällt dabei auf, dass das langwelligste Absorptionsmaximum des Kupferphtalocyanins bei 673 $m\mu$ wesentlich verkleinert wird. Daneben treten neue Absorptionsmaxima mit geringerer Intensität bei 580 $m\mu$ und im extrem langwelligem Gebiet bei 960 $m\mu$ und 1050 $m\mu$ auf, welche dem bei der Photoreaktion gebildeten Produkt zuzuschreiben sind.

Die Reversibilität der Photoreaktion ergibt sich aus Fig. 2, in welcher die Absorptionsspektren einer belichteten Cellophanfolie nach verschiedenen Zeiten in Luft bei 20° dargestellt sind. Es zeigt sich dabei, dass das dem unbelichteten Farbstoff zugehörige Absorptionsspektrum langsam wieder zurückgebildet wird. Nach ca. drei Monaten Lagerung in Luft ist das Absorptionsspektrum wieder vollkommen identisch mit demjenigen der unbelichteten Folie; der Vorgang ist also vollkommen reversibel.

Die Geschwindigkeit des Rückganges der Phototropie ist einerseits von der Temperatur, andererseits von der die Färbung umgebenden Atmosphäre abhängig. Entsprechende Resultate sind in Fig. 3 dargestellt. Daraus ergibt sich, dass in Luft zur Rückbildung von 25% des umgesetzten Farbstoffes bei 100° ca. 2 Std. benötigt werden, bei 20° jedoch 70 Std. Wird die belichtete Folie bei 20° in Stickstoff aufbewahrt, so ist die veränderte Form auch nach längerer Zeit noch beständig.

III. *Photoinduzierte Redoxpotentiale*. Auf Grund der oben beschriebenen Resultate kann die Phototropie der Kupferphtalocyanin-Derivate als eine Photoreduktion näher umschrieben werden. Diese Annahme lässt sich bestätigen durch Messung

des Redoxpotentials einer wässrigen Lösung des Farbstoffes I während der Belichtung. Die in Fig. 4 gegebenen Resultate zeigen, dass schon nach kurzer Belichtung einer Lösung des Kupferphtalocyanin-Derivats in Wasser bei Anwesenheit eines als Reaktionspartner dienenden Amins – in diesem Fall wurde Äthylamin verwendet – ein negatives Redoxpotential von ca. -355 mV gegenüber der Kalomel-Elektrode

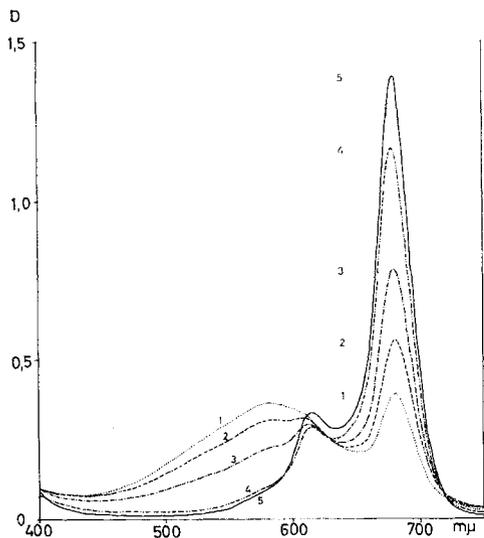


Fig. 2. Rückgang der phototropen Veränderung.
Absorptionsspektren

1. sofort nach der Belichtung
2. nach 24 Std.
3. nach 96 Std.
4. nach 288 Std.
5. unbelichtet.

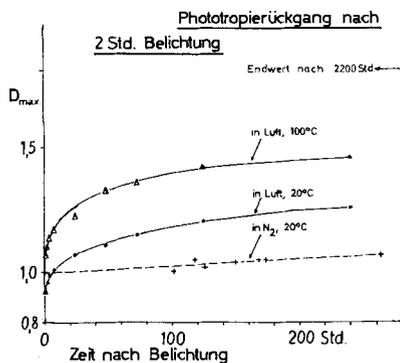


Fig. 3. Rückgang der phototropen Veränderung in Abhängigkeit von der Temperatur und der die Färbung umgebenden Atmosphäre

registriert wird. Da es sich dabei um verschiedene gekoppelte Redoxvorgänge handelt, haben wir dieses Potential nicht weiter ausgewertet, sondern nur zum Nachweis der Photoreduktion herangezogen. Insbesondere ist aus den Arbeiten von MICHAELIS³⁾ bekannt, dass bei der Reduktion chinoider Systeme als Zwischenstufe auch die Semichinon-Form auftreten kann; in der Lösung befinden sich also während der Photoreduktion drei vom Farbstoff abgeleitete Species, die Oxy-Form, die semichinoide Form, sowie die Leuko-Form, in einem sich stetig verändernden

³⁾ Vgl. z. B. W. M. CLARK, Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems, The Williams & Wilkins Company, Baltimore 1960, p. 184ff.; L. MICHAELIS, Chem. Rev. 16, 243 (1935).

Gleichgewicht. Das gemessene Redoxpotential ist daher durch das Verhältnis der drei vom Farbstoff abgeleiteten Formen zueinander bestimmt.

Änderungen der Redoxpotentiale beim Belichten von anaeroben Lösungen verschiedener Carbonylgruppen-haltiger Substanzen in Alkohol wurden auch von SURASH & HERCULES⁴⁾ gemessen und durch das Auftreten von radikalischen Primärprodukten erklärt.

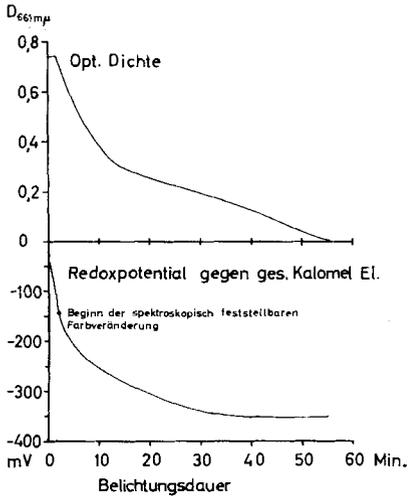
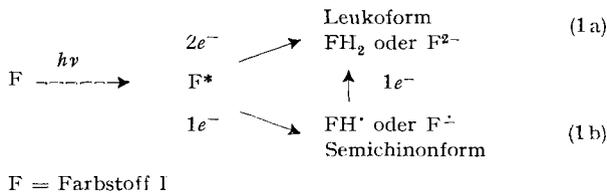


Fig. 4. Veränderung der opt. Dichte und des Redoxpotentials während der Belichtung
Lösung: 8×10^{-6} Mol/l Farbstoff I
 10^{-2} Mol/l Äthylamin, *puriss.*
vor der Belichtung mit reinstem N_2 von Sauerstoff befreit.
a) Opt. Dichte beim Absorptionsmaximum des Farbstoffes I.
b) Redoxpotential gegen ges. Kalomelektrode, Zeitmass identisch für a) und b).

Auch die Photoreduktion von Kupferphtalocyanin wird also möglicherweise über diese Stufen ablaufen, dabei ist es aber nicht a priori klar, ob der Primärvorgang als eine Einelektronenreduktion wie (1b) oder als eine Zweielektronenreduktion wie (1a)



formuliert werden muss. Diese unterscheiden sich dadurch, dass beim Vorgang (a) aus der photochemisch angeregten Farbstoffmolekel F^* direkt die Leukoform entsteht, während beim Vorgang (b) als primäres Produkt eine semichinonide Zwischenstufe auftritt.

IV. *Elektronenspinresonanz-Messungen*⁵⁾. Zur Abklärung obiger Frage wurden Elektronenspinresonanz-Messungen herangezogen. Dabei sollten die Produkte einer Einelektronenreduktion des paramagnetischen Kupferphtalocyanin-Derivats I mit

⁴⁾ J. J. SURASH & D. M. HERCULES, *J. physic. Chemistry* 66, 1602 (1962).

⁵⁾ Wir danken Herrn Prof. HUBER vom Physikalischen Institut der Universität Basel sowie der Fa. VARIAN AG in Zürich für die zur Verfügung gestellten Instrumente und Herrn Dr. LOELIGER vom physikalischen Laboratorium der CIBA für die Berechnungen und die Hilfe bei der Aufnahme der Spektren.

einem einzigen ungepaarten Elektron pro Molekel diamagnetisch, diejenigen des diamagnetischen Derivats II paramagnetisch sein. Die Produkte einer Zweielektronenreduktion des paramagnetischen Farbstoffes I sollten jedoch wieder paramagnetisch und diejenigen von II wieder diamagnetisch sein. Die Elektronenspinresonanz-Methode erlaubt es, diese Unterschiede mit geringsten Probemengen festzustellen und im günstigsten Fall auch die Struktur der paramagnetischen Radikale abzuklären⁶⁾.

Elektronenspinresonanz(= EPR.)-Spektren von Färbungen des Kupferphtalocyanin-Derivats I auf Cellophanfolien, welche mit dem Melaminderivat III nachbehandelt wurden, zeigen auch im unbelichteten Zustand ein breites Signal mit Hyperfeinstruktur, welches dem von vier Stickstoffatomen mit Kernspin 1 umgebenen paramagnetischen Kupfer(II)-Ion im Farbstoff I zuzuschreiben ist (Fig. 5 a). Dieses Signal entspricht prinzipiell der von NEIMAN & KIVELSON⁷⁾ für Lösungen

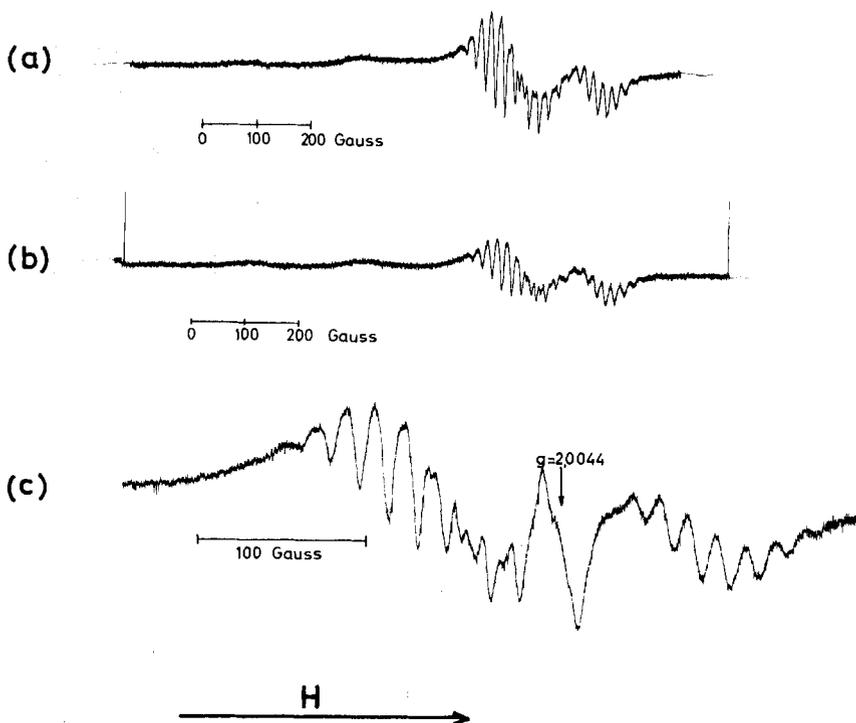


Fig. 5. EPR.-Spektren von Farbstoff I

- a) auf Cellophan gefärbt und mit Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat III ausgerüstet. Unbelichtete Probe.
 b) Gleiche Probe nach 6 Std. Belichtung mit Kohlenbogenlampe wie in Fig. 1.
 c) Mit PHILIPS HPK 125 W Brenner belichtet. Probe nicht identisch mit a) und b).

⁶⁾ Vgl. z. B.: D. J. E. INGRAM, *Free Radicals as studied by Electron Spin Resonance*, Butterworths, London 1958; Y. MATSUNAGA & C. A. McDOWEL, *Canad. J. Chemistry* **38**, 1158 (1960); B. VENKATARAMAN & G. K. FRAENKEL, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2707 (1955); *J. chem. Physics* **23**, 588 (1955).

⁷⁾ a) R. NEIMAN & D. KIVELSON, *J. chem. Physics* **35**, 149 (1961); b) *idem, ibid.* **35**, 156 (1961).

von Kupferphtalocyanin in Schwefelsäure gefundenen Absorption. Die Untersuchung derselben gefärbten Folie sofort nach der Belichtung mit Ultraviolettlicht ergibt dasselbe EPR.-Spektrum (Fig. 5b), jedoch mit geringerer Intensität, wobei die Abnahme der Intensität ungefähr proportional der Abnahme der Lichtabsorption von I bei 674μ ist.

In einzelnen Fällen ist im Spektrum der belichteten Färbung ein neues Signal bei $g = 2,0044 \pm 0,0003$ mit variabler Intensität zu erkennen (Fig. 5c), welches bei einer Linienbreite von 20 Gauss keine Feinstruktur zeigt. Das gleiche Signal konnte auch auf ungefärbten, jedoch mit demselben Melaminderivat ausgerüsteten Cellophanfolien nach dem Belichten gefunden werden. Es ist deshalb anzunehmen, dass dieses Signal einem organischen Radikal zugehört, welches unabhängig von der Photoreduktion des Farbstoffes gebildet wird.

Wässrige Lösungen des Farbstoffderivats I ergeben EPR.-Spektren, welche dasselbe Cu^{++} -Signal wie Fig. 5a, jedoch mit weniger gut ausgeprägter N-Hyperfeinstruktur zeigen. Sowohl durch chemische Reduktion in alkalischer Lösung mit Natriumdithionit wie durch Photoreduktion in Gegenwart von Triäthylamin verschwindet das Cu^{++} -Signal, ohne dass dabei ein weiteres Signal erscheint, welches einem organischen Radikal zuzuschreiben wäre.

Wässrige Lösungen des diamagnetischen⁸⁾ metallfreien Derivats II ergeben ohne Reduktionsmittel keine EPR.-Absorption. Durch chemische Reduktion mit Natriumdithionit bildet sich ein Radikal, dessen EPR.-Spektrum aus einer einzigen, strukturlosen Linie von ca. 9 Gauss Breite besteht (Fig. 6a), welche der schmalen Linie des SO_2^- -Radikals⁹⁾ überlagert ist. Durch photochemische Reduktion von II in Gegenwart von Äthylendiamin, durch Bestrahlung mit einer HBO-200 W-Lampe direkt im EPR.-Resonator, wird ebenfalls ein auf den Farbstoff zurückzuführendes Radikal gebildet (Fig. 6b), dessen EPR.-Spektrum aus einer einzigen strukturlosen Linie von ca. 5 Gauss Breite besteht. Kontrollversuche zeigten, dass bei Raum-

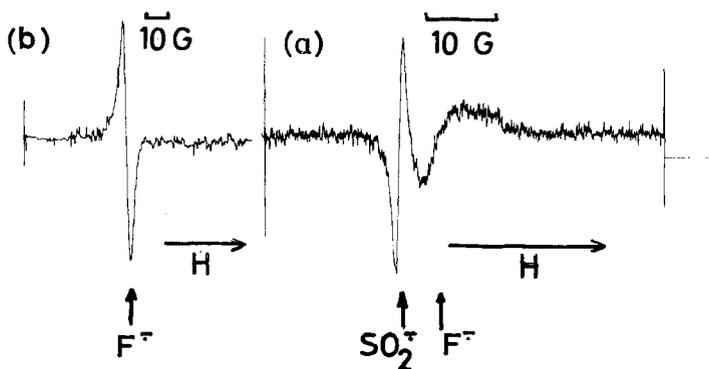


Fig. 6. EPR.-Spektren von Farbstoff II

a) ca. 10^{-3} Mol/l, Photoreduktion;

b) ca. 3×10^{-5} Mol/l, Reduktion mit Natriumdithionit in alkalischer Lösung.

⁸⁾ Vgl. Ref. 7b), wo die Autoren metallfreies Phtalocyanin als paramagnetisch befanden. Die ersten EPR.-Spektren des sulfurierten Derivats II ergaben ebenfalls ein nicht erklärbares Signal, das jedoch auf eine Verunreinigung zurückgeführt werden konnte, welche durch sorgfältige papierchromatographische Reinigung entfernt wurde.

⁹⁾ R. G. RINKER, T. P. GORDON, D. M. MASON & W. H. CORCORAN, J. phys. Chem. 63, 302 (1952); B. MILICEVIC & G. EIGENMANN, Helv. 46, 192 (1963).

temperatur allein durch Bestrahlung einer wässrigen Lösung von Äthylendiamin mit derselben UV.-Lampe keine Radikale nachgewiesen werden können. Ob das Fehlen von Feinstruktur im EPR.-Spektrum des vom Farbstoff II abgeleiteten Radikals auf das Vorhandensein von Farbstoffassoziaten zurückzuführen ist, bleibt abzuklären. Es ist bekannt¹⁰⁾, dass dieser Farbstoff in wässriger Lösung teilweise als Dimeres vorliegt. Das nicht dimerisierende Anthrachinon-2,6-disulfonat gibt unter ähnlichen Bedingungen bei der Photoreduktion ein Semichinonradikal, dessen EPR.-Spektrum die erwartete Hyperfeinaufspaltung durch die Ring-Protonen¹¹⁾ sehr schön zeigt.

Fig. 7 gibt die relative Intensität der EPR.-Absorption einer mit UV. belichteten Lösung des Farbstoffes II als Funktion der Belichtungszeit wieder. Es ist daraus

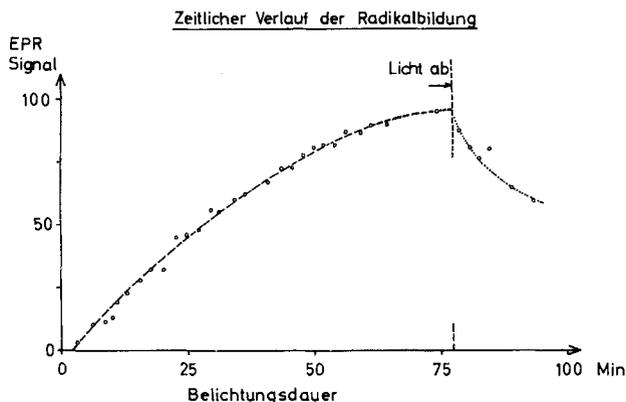


Fig. 7. EPR.-Absorption in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer

Lösung: ca. 10^{-3} Mol/l Farbstoff II; 0,10 Mol/l Äthylendiamin

Belichtung mit Osram HBO-200 W Brenner, dessen Lichtbogen mittels Quarzlinse $f = 25$ cm auf Probe im Resonator abgebildet wurde.

ersichtlich, dass die Konzentration des Radikals einem Maximalwert zustrebt und nach Beendigung der Belichtung sofort wieder abnimmt, ohne dass dabei die Lösung durch Luftsauerstoff oxydiert wurde. Diese Abnahme der Radikalkonzentration in einer Dunkelreaktion ohne Zutritt von Sauerstoff wurde auch bei andern Semichinonradikalen gefunden. Nach MICHAELIS³⁾ sind diese Radikale einer relativ raschen Dismutationsreaktion unterworfen nach



Die Kinetik dieser Reaktion folgt nach BRIDGE & PORTER¹²⁾ den Gesetzmässigkeiten einer Reaktion 2. Ordnung, dürfte also unter anderem auch durch die Zahl der Kollisionen zwischen einzelnen Semichinonradikalen bestimmt sein. Dadurch lässt sich zwanglos der Unterschied der Stabilität der Semichinonradikal-Ionen in Cellophan als Medium und in Wasser erklären.

In Cellophan als «Lösungsmittel» ist die Bewegung der Molekeln und daher die Zahl der Kollisionen sehr klein gegenüber einer wässrigen Lösung, daher ist

¹⁰⁾ K. BERNAUER & S. FALLAB, *Helv.* **44**, 1287 (1961).

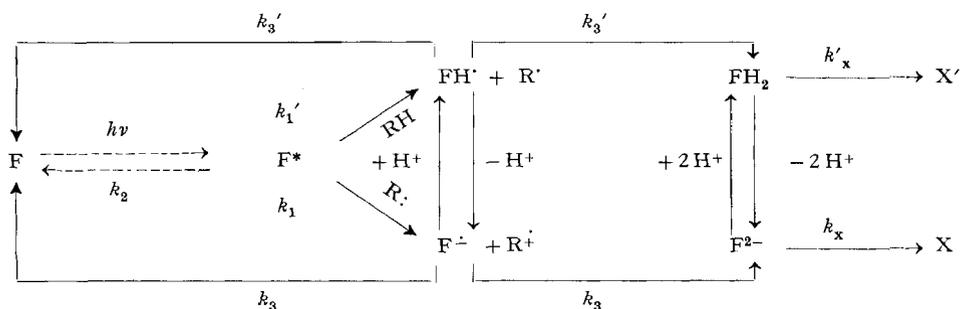
¹¹⁾ B. ELSCHNER, R. NEUBERT, H. BERG & D. TRESSELT, *Z. Chem.* **1**, 361 (1961).

¹²⁾ N. K. BRIDGE & G. PORTER, *Proc. Royal Soc. [London]* **244A**, 280 (1958).

in Cellophan die Abnahme der Radikalkonzentration durch die Dismutationsreaktion wesentlich langsamer als in wässriger Lösung.

Die Interpretation der EPR.-Spektren von Farbstoff I führt zum Schluss, dass dieser sowohl durch chemische Reduktion mit Natriumdithionit wie auch durch photochemische Reduktion in ein diamagnetisches Derivat übergeführt wird, in welchem Kupfer(II) zu Kupfer(I) reduziert wurde. Da dieses kein ungepaartes Elektron mehr besitzt, verschwindet das EPR.-Spektrum des Kupfer(II)-Ions bei der Reduktion. Dieses Resultat stimmt mit den Untersuchungen von WATT & DAWES¹³⁾ überein, welche Kupfer(II)-phtalocyanin mit Kalium in flüssigem Ammoniak zu einem Derivat reduzierten, welches als Kupfer(0)-phtalocyanin bezeichnet wurde. Intermediär bildete sich dabei das in diesem Medium instabile Kupfer(I)-phtalocyanin. Bei der Reduktion des diamagnetischen Derivats II tritt sowohl bei chemischer wie auch bei der Photoreduktion ein Radikal auf. Bei beiden Farbstoffderivaten ist also die Photoreduktion als eine Einelektronenreduktion wie (1b) zu formulieren.

V. *Schlussfolgerung.* Zusammenfassend ergibt sich aus den oben beschriebenen Versuchen folgendes Reaktionsschema zur Umschreibung der Ursachen der Phototropie von Phtalocyaninderivaten:



Der Farbstoff wird zuerst durch Lichtabsorption in den angeregten Zustand F^* übergeführt. Dabei ist vorerst die Frage noch offen, ob es sich bei diesem reaktiven angeregten Zustand im Falle des Kupferphtalocyanin-Derivates I um einen Singulett-Zustand oder um einen Triplett-Zustand handelt. Die reaktionslose Desaktivierung dieses Zustandes erfolgt mit der Geschwindigkeit k_2 . Der angeregte Zustand F^* hat ferner die Möglichkeit, mit einem geeigneten Reaktionspartner, $R:$ oder $R-H$, eine Redoxreaktion einzugehen, durch Transfer eines Elektrons von $R:$ oder eines H -Atoms mitsamt einem seiner Bindungselektronen von $R-H$; dabei entsteht als Primärprodukt die semichinoide Reduktionsstufe, welche je nach der Acidität des Mediums protoniert oder als Anion vorliegen kann. Welches der beiden primär gebildet wird, kann aus den obigen Resultaten nicht entschieden werden, da auch eine Identifizierung z. B. des Anions die Möglichkeit seiner Bildung über die protonierte Form nicht ausschliesst. Auf diesen Punkt werden wir in den folgenden Teilen dieser Untersuchungen näher eingehen. Auf einer Cellophanfärbung ist die Semichinonform das relativ stabile Endprodukt der Photoreduktion, in wässriger

¹³⁾ G. W. WATT & J. W. DAWES, J. inorg. nucl. Chemistry 14, 32 (1960).

Lösung dagegen bildet sich durch die Dismutationsreaktion (2) aus zwei Semichinonmolekeln je eine Molekel der Leukoform sowie eine Molekel der ursprünglich vorhandenen Oxyform. Sowohl bei den normalen chinoiden Küpenfarbstoffen wie auch beim metallfreien Phtalocyanin ist die semichinoide Reduktionsstufe ein freies Radikal, während die Leukoform wieder diamagnetisch ist. Kupfer(II)-phtalocyanin-Derivate sind insofern eine Ausnahme, als bei diesen die Oxyform und die Leukoform paramagnetisch sind und die Semichinonform diamagnetisch ist.

Der Vorgang der Phototropie ist reversibel, weil die semichinoide Reduktionsstufe durch Luftsauerstoff wieder in die Oxyform zurückgeführt werden kann. Die praktisch vollständige Reversibilität der Phototropie deutet ferner darauf hin, dass das Verhältnis der Geschwindigkeit der Primärreaktion k_1 oder k_1' zu derjenigen eventueller irreversibler Folgereaktionen k_x gross ist, d. h. der Farbstoff kann zu einem grossen Teil in die Semichinonform übergeführt werden bevor nennenswerte Anteile des Semichinons oder der Leukoform weiter zerstört werden. Die Frage, ob die Primärreaktion bei der Photoreduktion in Gegenwart von Amininen eine H-Abstraktionsreaktion oder eine e -Transferreaktion ist, wird in Teil II durch reaktionskinetische Messungen, in Teil III dieser Arbeit durch Messung der Deuteriumisotopeneffekte weiter untersucht.

Experimenteller Teil

Kupferphtalocyanin-all-3-tetrasulfonsaures Natrium (I) wurde durch Sulfierung von Kupferphtalocyaninpigment in Gegenwart von Quecksilber(II)-sulfat¹⁴⁾ mit 15-proz. Oleum 2 Std. bei 170–180° erhalten. Die mit Eis verdünnte Sulfiermischung wurde durch wiederholte Behandlung mit einem Anionenaustauscher (Amberlite JRA-400, techn.) und anschliessend abwechselnd mit einem Kationenaustauscher (MERCK Ionenaustauscher I) gereinigt. Die saure Lösung wurde zuletzt mit Natronlauge genau neutralisiert und dann eingeeengt. Gehalt: 77,2% Reinfarbstoff. Die Gehaltsbestimmung erfolgte nach einer Modifikation der Methode von ELVIDGE¹⁵⁾ durch Oxydation mit Cer(IV)-sulfat-Lösung in 0,1*N* schwefelsaurer Lösung bei 70–80° und potentiometrischer Rücktitration des überschüssigen Cer(IV)-sulfats.

Phtalocyanin-all-3-sulfonsaures Natrium (II): In ein Gemisch von 150 ml 27-proz. Oleum und 150 ml Chlorsulfonsäure wurde unter stetigem Rühren bei 100° innert 5 Minuten 20 g Phtalocyaninpigment eingetragen. Nach weiteren 15 Min. bei 100° wurde auf Eis ausgetragen und abfiltriert. Der Rückstand wurde in destilliertem Wasser aufgeschlämmt, mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und durch Aussalzen vollständig abgeschieden. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie an einer mit Cellulosepulver gefüllten Säule mit einem Phenol: Wasser- (80:20)-Gemisch, wobei die Säule nach dem Entwickeln in einzelne Zonen getrennt wurde, welche zuerst mit Äther und anschliessend mit destilliertem Wasser extrahiert wurden. Da in diesem Fließmittel die am höchsten sulfierten Anteile den niedrigsten Rf-Wert zeigen, wurde für die Elektronenspinresonanz-Messungen der zur Trocknung eingeengte wässrige Extrakt der obersten Zone (ca. 1/4 der gesamten gefärbten Länge) verwendet. Ausbeute: 900 mg, cerimetrische Gehaltsbestimmung: 41% Reinfarbstoff, als phtalocyanintetrasulfonsaures Natrium berechnet.

Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat (III): Eine Suspension von Melamin (3,15 g; 25 mMol) in wässriger Formaldehydlösung (14 ml; 75 mMol) wurde mit 0,5 ml einer 1*M* Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und im Wasserbad 10 Min. auf 95° erwärmt; während dieser Zeit ging das Melamin allmählich in Lösung. Dann wurde sofort abgekühlt und mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt. Das Gemisch wurde ohne weitere Reinigung zur Nachbehandlung der Folien verwendet. Papierchromatographisch konnte darin folgende Verteilung des Methylierungsgrades ermittelt

¹⁴⁾ J. J. CHECHAK & CH. F. H. ALLEN, Amer. Pat. 2600377, EASTMAN KODAK Co, ausgestellt: 17. 6. 1952.

¹⁵⁾ J. A. ELVIDGE, J. chem. Soc. 1961, 869.

werden (Fließmittel: 3 Vol. Butanol, 1 Vol. Äthanol, 1 Vol. Wasser): Spur Melamin, ca. 40% mono-Methylolmelamin, ca. 40% bis-Methylolmelamin, ca. 5% tris-Methylolmelamin, ca. 10% tetrakis-Methylolmelamin, ca. 5% pentakis-Methylolmelamin.

Färbungen: Farbstoff I wurde aus wässriger, Kochsalzhaltiger Lösung auf Cellophan, Dicke ca. 0,03 mm, bei 80–90° gefärbt; anschliessend wurden die Proben kurz gespült und an der Luft getrocknet. Die getrockneten und gefärbten Folien wurden zur Nachbehandlung in die oben beschriebene Lösung des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats, welcher als Katalysator 0,15 g Ammoniumchlorid zugesetzt wurde, kurz eingetaucht und dann unter Streckung bei Raumtemperatur getrocknet. Anschliessend wurden sie bei 140–150° 10 Min. gehärtet.

Elektronenspinresonanz-Spektren: Die Aufnahme der EPR.-Spektren erfolgte mit einem VARIAN V 4500 A EPR.-Spektrometer mit 100 kHz Magnetfeldmodulation. Zur Messung wurde das gefärbte und belichtete Cellophan in ca. 2 × 30 mm grosse Streifen geschnitten und ca. 15–20 davon in ein Proberöhrchen gepackt. Die Bestimmung des *g*-Wertes erfolgte durch Vergleichsmessungen mit DPPH; der Berechnung wurde $g = 2,0036 \pm 0,0002$ zugrunde gelegt.

SUMMARY

The photochemically induced change of colour of dyes derived from copper(II)-phthalocyanine in presence of certain nitrogen-containing crease-resist resins was investigated by means of optical and electronspinresonance spectroscopy and by photo-potentiometric methods. It is shown to be due to a light induced reversible one-electron reduction of the copper (II)-phthalocyanine.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT Basel,
Zentrale für Applikationstechnik

29. Photochemische Reaktionen

18. Mitteilung¹⁾

Die Konstitution der Photosantoninsäure

von E. Schott²⁾, D. Arigoni und O. Jeger

(7.XII.62)

Vor 50 Jahren haben FRANCESCONI & MAGGI³⁾ beobachtet, dass bei der Einwirkung von Sonnenlicht auf eine wässrige, alkalische Lösung des Santonins (1)⁴⁾, u. a. eine als Photosantoninsäure bezeichnete Verbindung entsteht, für welche die Bruttoformel $C_{30}H_{42}O_9$ in Betracht gezogen wurde. Die Photosantoninsäure unterscheidet sich insofern von den anderen Bestrahlungsprodukten des Santonins^{5a-c)}, als ihre

¹⁾ 17. Mitt. Helv. 45, 2403 (1962).

²⁾ Vgl. Promotionsarbeit Nr. 3205, ETH Zürich, 1961.

³⁾ L. FRANCESCONI & G. MAGGI, Gazz. chim. ital. 33, II, 65 (1903).

⁴⁾ Zur Revision der Konfiguration am C-11 des Santonins vgl. M. NAKAZAKI & H. ARAKAWA, Proc. chem. Soc. 1962, 151, sowie J. D. M. ASHER & G. A. SIM, *ibid.*, 335.

⁵⁾ a) Lumisantonin, vgl. D. ARIGONI, H. BOSSHARD, H. BRUDERER, G. BÜCHI, O. JEGER & L. J. KREBAUM, Helv. 40, 1732 (1957), und D. H. R. BARTON, P. DE MAYO & M. SHAFIQ, J. chem. Soc. 1958, 140, sowie W. COCKER, K. CROWLEY, J. T. EDWARD, T. B. H. McMURRY & E. R. STUART, *ibid.* 1957, 3416 – b) iso-Photosantonsäure-lacton, vgl. D. H. R. BARTON, P. DE MAYO & M. SHAFIQ, J. chem. Soc. 1957, 929. – c) Photosantonsäure, vgl. E. E. VAN TAMELEN, S. H. LEVIN, G. BRENNER, J. WOLINSKY, & P. ALDRICH, J. Amer. chem. Soc. 87, 1666 (1959), und D. H. R. BARTON, P. DE MAYO & M. SHAFIQ, J. chem. Soc. 1958, 3314.