

von SCHWAB *et al.* [7], die fanden, dass die heterogene Katalyse des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls «vorwiegend von elektronenreichen Katalysatoren beschleunigt» wird, da der die Reaktion aktivierende Schritt «mit einem Übergang von Elektronenladung vom Katalysator zum Substrat verbunden» ist.

S. PETRI dankt Herrn Prof. Dr. TADEUSZ LIPIEC sowie dem Ministerium für Gesundheitswesen der Polnischen Volksrepublik für die Ermöglichung eines Auslandsaufenthalts, und der Firma SANDOZ AG., Basel, für die Gewährung eines Stipendiums.

Herrn Dr. H. J. JAKOBSEN (Departement of Organic Chemistry, University of Aarhus, Dänemark) danken wir für die Überlassung der beiden Thiophenderivate.

#### SUMMARY

The catalytic properties in  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition of the  $\text{Cu}^{2+}$ -chelates of 2-Acetyl-3-hydroxy-thiophene (I) and 3-Acetyl-4-hydroxy-thiophene (II) have been investigated. Evidence is given that the catalytic activity of the chelates is a function of the respective bond orders of the  $\alpha$ ,  $\beta$  (I) and  $\beta$ ,  $\beta'$  (II) thiophene bonds of the chelate ring.

Institut für anorganische Chemie  
Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. SIGEL & H. ERLIENMEYER, *Helv.* **49**, 1266 (1966).
- [2] R. ZELL, H. SIGEL & H. ERLIENMEYER, *Helv.* **49**, 1275 (1966).
- [3] S. PETRI, H. SIGEL & H. ERLIENMEYER, *Helv.* **49**, 1612 (1966).
- [4] H. SIGEL & TH. KADEN, *Helv.* **49**, 1617 (1966).
- [5] H. BRINTZINGER & H. ERLIENMEYER, *Helv.* **48**, 826 (1965).
- [6] H. SIGEL & U. MÜLLER, *Helv.* **49**, 671 (1966).
- [7] J. EGGERT, L. HOCK & G.-M. SCHWAB, «Lehrbuch der physikalischen Chemie», S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1960, S. 790; G.-M. SCHWAB & G. GREGER, *Z. physikal. Chem.* **13**, 248 (1957).

## 212. Die Beeinflussung des photochemischen Verhaltens von Farbstoffmolekeln in Lösung durch Fremdstoffen. Lösungen von Chinizarin in aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart aromatischer Verbindungen

von B. G. Somers<sup>1)</sup>, R. F. Zürcher<sup>1)</sup> und H. Labhart<sup>2)</sup>

(18. VI. 66)

**1. Einleitung.** – Die Lichtechtheit der Farbstoffe ist nicht allein eine Eigenschaft ihrer Molekelstruktur, sondern hängt vielmehr stark von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Umgebung ab, in der sich die einzelnen Molekeln befinden. Schon die Natur der gefärbten Faser bestimmt weitgehend das photochemische Verhalten einer Färbung. Verschiedene Farbstoffe zeigen z. B. auf einigen Substraten gute, auf anderen aber unbrauchbare Lichtechtheiten. Ferner wurde beobachtet, dass die Anwesenheit von Textilhilfsprodukten wie z. B. optischen Aufhellern und

<sup>1)</sup> CIBA AG, Basel.

<sup>2)</sup> Universität Zürich.

Weichmachern oder von Polymerisationskatalysatoren oft einen wesentlichen Einfluss auf die Lichtecktheit hat [1] [2]. Diese können zum irreversiblen Ausbleichen oder zur Phototropie beitragen. Wichtig ist weiter, ob die Belichtung in Gegenwart von Stickstoff, Sauerstoff, Luft oder Wasser stattfindet. So ändert z. B. Chinizarin (1,4-Dihydroxyanthrachinon) in Hexan unter einer Stickstoff-Atmosphäre viel rascher seine Farbe als unter einer Sauerstoff-Atmosphäre, vermutlich weil Sauerstoff die Rückoxydation eines Produktes bzw. Zwischenproduktes bewirkt oder das Lösen eines angeregten Zustandes des Farbstoffes fördert.

Aus diesen Gründen darf die Lichtecktheit nicht als eine Eigenschaft des Farbstoffes betrachtet werden; sie ist vielmehr als ein Charakteristikum des Systems Farbstoff-Faser-Ausrüstung zu verstehen. Wir haben uns vorerst darauf beschränkt, das Verhalten der ausgewählten Farbstoffe in möglichst gut definierten Systemen zu untersuchen, d. h. solchen, von denen erwartet werden darf, dass die neben den Farbstoffen vorhandenen Komponenten sich an Reaktionen der Farbstoffe wenig oder in chemisch überblickbarer Weise beteiligen. Lösungen von Farbstoffen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen dürften diesen Anforderungen weitgehend genügen. Eine Kenntnis der darin sich abspielenden Photoreaktionen kann bei der Beurteilung von Ausbleichreaktionen gefärbter Fasern von Nutzen sein.

Für die ersten Untersuchungen wurde aus verschiedenen Gründen eine Reihe von Anthrachinonderivaten gewählt. Sie gehören zu den einfachsten Farbstoffmolekeln und sind der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Ihre relativ einfachen planaren Molekeln sind einer quantenmechanischen Behandlung am ehesten zugänglich. Neben diesen Vorteilen der Anthrachinone als Modellsysteme ist zu berücksichtigen, dass anthrachinoide Farbstoffe immer noch zu den kommerziell wichtigeren gezählt werden müssen [3].

**2. Literaturübersicht zum photochemischen Verhalten von Chinonen.** – Dunkelreaktionen (thermisch angeregt: 50–160°C) zwischen substituierten Chinonen und dihydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, bei denen die Chinone zu Hydrochinonen reduziert und die Kohlenwasserstoffe dehydriert werden, sind bekannt. Diese Reaktionen, die weder durch Lichtabsorption noch durch die Anwesenheit von radikalbildendem Benzoylperoxid beeinflusst werden, verlaufen rascher in polaren Lösungsmitteln als in nicht-polaren und wurden mit der langsamen Übertragung eines Wasserstoff-Anions und der darauffolgenden raschen Abgabe eines Protons gedeutet [4].

Unter UV.-Bestrahlung vermögen Chinone verschiedene Substrate zu oxydieren, wie aus vielen Beobachtungen hervorgeht. Benzochinon-(1,4) wird bei genügend kurzweiliger Belichtung [5] in Lösung in Äthanol, *n*-Propanol und Isopropanol zu Benzhydrochinon reduziert [5] [6] [7]. In Äthanol bzw. Isopropanol ist die Quantenausbeute für die Entstehung von Acetaldehyd bzw. Aceton und Benzhydrochinon nach BERTHOUD & PORRET [7] gleich eins. Eine Dunkelreaktion findet nicht statt. Für die in entgaster Lösung in Tetrachlorkohlenstoff sich abspielenden Photoreaktionen zwischen *p*-Benzochinon und den gleichen Alkoholen fanden ATKINSON & DI [8] einen Durchschnittswert von 0,78 für die Quantenausbeute.

Das photochemische Verhalten von 9,10-Anthrachinon wurde von mehreren Autoren untersucht [6] [9–14]. Es wird in Gegenwart von Alkoholen, z. B. Äthanol

oder Isopropanol [5] [10–14], photoreduziert, nicht aber in Methanol [6]. Im Gegensatz zum Benzhydrochinon ist das Belichtungsprodukt des Anthrachinons an der Luft nicht stabil, sondern lässt sich durch gelösten Sauerstoff zum Chinon zurückoxydieren [6].

Auch substituierte Anthrachinone werden in Gegenwart von Äthanol und Isopropanol photoreduziert [5] [15] [16]. Anthrachinon-2,6-disulfonsaures Natrium sensibilisiert die Photo-Oxydation von Äthanol, ohne selber aufgebraucht zu werden [15]. Äthanol wird dabei zur Hauptsache zu Acetaldehyd und zum kleineren Teil zu Essigsäure oxydiert. Es scheint, dass das Semichinonradikal der Anthrachinone durch Sauerstoff zur Ausgangssubstanz rückverwandelt wird; denn das Photolyseprodukt des Chinons entsteht nicht, solange noch gelöster Sauerstoff vorhanden ist. WELLS [16] untersuchte die Kinetik der Photoreduktion von anthrachinon-2-sulfonsaurem Natrium in einer Reihe von Alkoholen, Äthern und Ketonen in wässriger Lösung. Er fand, dass eine H-Atom-Abstraktion stattfindet. Der Mechanismus ist somit ein anderer als der von BRAUDE *et al.* [3] bei Dunkelreaktionen gefundene. Dabei werden nur  $\alpha$ -H-Atome abstrahiert, und zwar erhöht sich die Abstrahierbarkeit mit zunehmender Zahl von Alkylgruppen am  $\alpha$ -C-Atom.

BRIDGE & PORTER [17] beobachteten mit Hilfe der Blitzspektroskopie mehrere während der Photoreduktion von einfachen Chinonen auftretende kurzlebige Zwischenprodukte in verschiedenen Lösungsmitteln. Es wurden Semichinon-Radikale und -Radikalanionen sowie Triplettzustände identifiziert, letztere am befriedigendsten in flüssigem Paraffin. Für das relativ photostabile 2,3,5,6-Tetramethylbenzochinon-(1,4) (Durochinon) wurde gezeigt, dass das Semichinonradikal durch eine H-Atom-Abstraktion gebildet wird, die über den niedrigsten angeregten Singulett- und nicht über den niedrigsten Triplett-Zustand verläuft. BRIDGE & MACLEAN [18] untersuchten das Ausbleichen von einigen etwas komplizierteren Küpenfarbstoffen sowie die von ihnen verursachte Faserschädigung und fanden, dass die aktiveren Farbstoffe im allgemeinen diejenigen sind, bei denen eine grössere Konzentration an Radikalen mit längerer Lebensdauer entsteht. Bei ihren Untersuchungen über die Wirkung von Sauerstoff und von paramagnetischen Ionen auf die Sensibilisierung der Äthanol-Oxydation durch Chinone fanden BRIDGE & REED [19], dass der reaktive angeregte Singulettzustand des wenig wirksamen Sensibilisators Durochinon durch Sauerstoff desaktiviert wird, während das Semichinonradikal mit  $O_2$  nicht reagiert. Beim wirksamen Sensibilisator, anthrachinon-2-sulfonsaurem Natrium, reagiert umgekehrt das Semichinonradikal mit Sauerstoff, der reaktive angeregte Zustand des Sensibilisators wahrscheinlich aber nicht. DÖRR und Mitarbeiter [20] untersuchten einige einfache Anthrachinone sowie einige kompliziertere anthrachinoide Farbstoffe. Sie fanden, dass die Faserschädigung mit dem Auftreten von Semichinonradikalen parallel läuft. Mehrere Autoren konnten Radikale nachweisen in belichteten Anthrachinonlösungen in Acetylcellulose<sup>3)</sup> [9], in alkalischem Äthanol [11] oder Isopropanol [10], oder in neutralem Äthanol bei 77°K [10]. Blitzspektroskopische Beobachtungen [21] führten zur Ansicht, dass der Übergang eines nichtbindenden Elektrons in ein antibindendes Orbital ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) zu besonders hohem H-Abstraktionsver-

<sup>3)</sup> Auch an Flavanthron in Acetylcellulose konnten bei der Belichtung Radikale nachgewiesen werden [9].

mögen führt. Da die tiefsten angeregten Zustände für das photochemische Verhalten ausschlaggebend sind, ist somit die Lage der  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge besonders wichtig. Vorstellungen über die Natur des durch  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung erzeugten Elektronenzustandes wurden von DÖRR [22] eingehend diskutiert. In einigen Fällen [10–13] sind die beobachteten photochemischen Aktivitäten von Anthrachinonderivaten mit den Energien der  $n \rightarrow \pi^*$ - und  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustände korreliert worden.

Die Quantenausbeute der Anthrachinon-Photoreduktion in Isopropanol wird durch Zusatz von Wasser erhöht und durch Zugabe von HCl vermindert [10]. Sie sinkt mit abnehmender Anthrachinonkonzentration und zunehmender Bestrahlungsintensität [14].

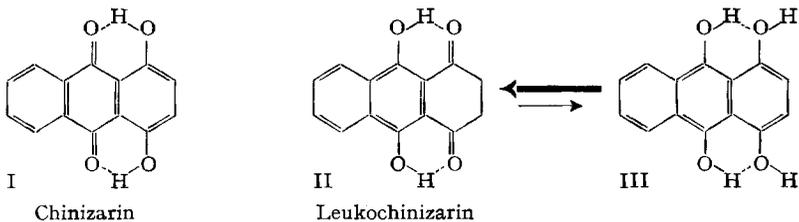
Die Anthrachinon-Photoreduktion in einem Benzol-Isopropanol-Gemisch (4:1) in relativ konzentrierter Lösung (ca.  $1 \cdot 10^{-2}$  M) wird durch die Anwesenheit von Naphtalin oder Anthracen gehemmt [14]. Diese Molekeln besitzen eine niedrigere Triplettenergie als Anthrachinon. Die Beimischung von Diphenyl, das eine höhere Triplettenergie besitzt, bleibt ohne Wirkung. Die Quantenausbeute an Triplett-Anthrachinon wurde auf 1 geschätzt.

Im allgemeinen galten die bisherigen Untersuchungen an Anthrachinonen in erster Linie den photochemisch aktiveren Derivaten, die mit einer Quantenausbeute zwischen 0,5 und 1, d. h. vergleichbar mit derjenigen des Anthrachinons selber, zersetzt werden. Es gibt aber auch viele Anthrachinonderivate, meist Hydroxy-, Amino- und Methoxy-Verbindungen, die als photochemisch stabil betrachtet werden, vom Standpunkt der Lichteinheit aus jedoch ungenügend sind.

Der vorliegende Bericht befasst sich im wesentlichen mit dem photochemischen Verhalten von 1,4-Dihydroxyanthracendion-(9, 10) (Chinizarin) in neutraler Lösung, hauptsächlich in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen *n*-Hexan und Cyclohexan, zum Teil in Gegenwart von sensibilisierenden aromatischen Substanzen. Die Lösungen bzw. Mischlösungen wurden unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen bei sorgfältigem Sauerstoffausschluss diskontinuierlich bestrahlt.

**3. Experimentelles.** – Es wurden in der Regel stark verdünnte, ca.  $10^{-5}$  M-Lösungen verwendet. Dadurch wird erreicht, dass die Proben innerhalb praktischer Belichtungsfristen ausgebleicht werden. Zudem sind diese Substanzen in den meisten Lösungsmitteln schlecht löslich. Diejenigen Lösungsmittel, die konzentriertere Lösungen erlauben, werden meistens selber ziemlich rasch durch Lichteinwirkung zersetzt, was zu unübersichtlichen Verhältnissen führt.

**Substanzen.** Wir verwendeten als Lösungsmittel hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, dann aber auch Alkohole, Äther und chlorierte Kohlenwasserstoffe. Cyclohexan, *n*-Hexan, *n*-Heptan, 1,4-Dioxan, Benzol, Methanol, Isopropanol, Dichlormethan und Chloroform waren «Lösungsmittel für die UV.-Spektroskopie» von der Firma E. MERCK. Das 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan, «Genctron 113» stammte von der ALLIED CHEMICAL CORPORATION und wurde durch Destillation gereinigt. Für einige Versuche wurde 95-proz. Äthanol (Feinsprit) verwendet.



Chinizarin wurde dreimal umkristallisiert und zweimal im Hochvakuum sublimiert, Smp. 197,8–198,5°. 2,3-Dihydro-9,10-dihydroxy-anthracendion-(1,4) (Leukochinizarin) wurde aus Chinizarin durch Reduktion mit Zink und Natriumhydroxid hergestellt. Kernresonanz- und Infrarot-Spektren bestätigen die Strukturen I und II [23].

1,4-Dimethoxyanthracendion-(9,10) wurde viermal umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert, Smp. 171–171,5°. 1-Amino-4-methoxy-anthracendion-(9,10) wurde dreimal umkristallisiert und zweimal sublimiert, Smp. 186,3–187°. Benzophenon wurde nach mehreren Passagen im Zonenschmelzapparat sublimiert.

**Belichtungsrichtungen.** Zur Belichtung der Farbstofflösungen standen zwei Vorrichtungen zur Verfügung. Bei der einfacheren Vorrichtung (A) liegt eine zylindrische Küvette (Länge 5 cm,  $\varnothing$  2 cm) zwischen zwei «Hochdruck»-Quecksilber-Brennern, PHILIPS HPK 125 W, die in einem Abstand von 10 cm montiert sind. Die Küvettenachse ist parallel zu den Lampenachsen. Die Küvette ist durch zwei Schieber von den Lampen getrennt, so dass sie nach Belieben mit einer oder mit beiden Lampen belichtet werden kann. Vor den Schiebern können Quarzfenster, Glasfilter oder gecichte Drahtgeflechte angebracht werden, um das Licht abzuschwächen oder um gewisse Wellenlängenbereiche auszufiltern. Die Küvette wird durch den von einem Radialgebläse erzeugten Luftstrom so gekühlt, dass ihre Temperatur auch bei lange dauernder Belichtung 36° nicht übersteigt. Ein Kontrollversuch mit einem Warmluftstrom, der eine Küvettemperatur von ca. 72° ergibt, führte zu keiner nennenswerten Änderung der Photolysegeschwindigkeit des Chinizarins.

Die zweite Belichtungsrichtung (B) besteht aus einer luftgekühlten 900 Watt Xenon-Hochdrucklampe, OSRAM XBO 900 W/P, mit Quarzkolben und anschliessendem lichtstarkem BAUSCH & LOMB 500-mm-Gittermonochromator. Mit dieser Kombination kann die Belichtung bei beliebiger Wellenlänge im Bereich von 200 bis 700 nm durchgeführt werden. Die Küvettenabmessungen betragen bei Vorrichtung B in den meisten Fällen 1 × 1 × 5 cm.

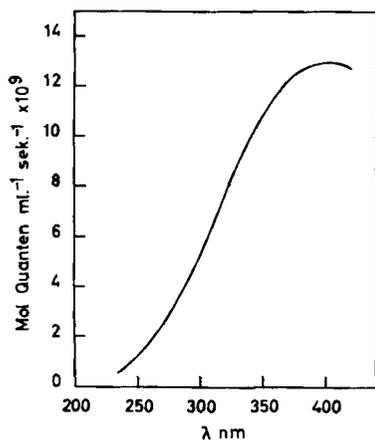


Fig. 1. Strahlungsintensität der Vorrichtung B in Funktion der Wellenlänge bei einer spektralen Bandbreite von 20 nm

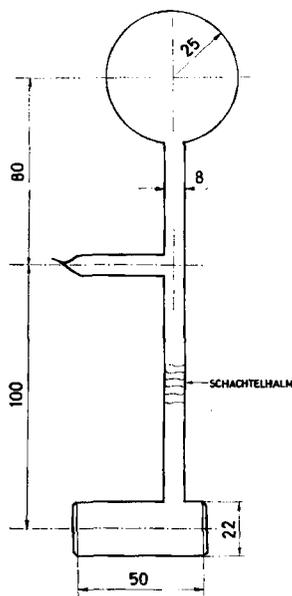


Fig. 2. Abschmelzbare Spezialküvette (zylindrische Form). Masse in mm

Lichtintensitäten wurden mit Hilfe eines Ferrioxalat-Aktinometers [24] [25] oder eines Malachitgrünleukocyanid-Aktinometers [26] gemessen. Zwischenkontrollen am Monochromator wurden mit einem Thermoclement durchgeführt (HILGER-SCHWARZ Linear Air Thermopile FT. 3.1).

Die Gesamtintensität des in die zylindrische Küvette eingestrahlt Lichtes betrug bei Belichtungsrichtung A mit Quarzfenster und bei Verwendung neuer Hg-Brenner ca.  $1,8 \times 10^{17}$  Quanten  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  ( $3 \times 10^{-7}$  Mol Quanten  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ). Die Wellenlängenabhängigkeit der in eine 1-cm-Küvette eingestrahlt Lichtintensität bei Vorrichtung B ist in Fig. 1 dargestellt. Um Messungen unter Ausschluss von Sauerstoff zu ermöglichen, wurden die Lösungen in abschmelzbaren Küvetten<sup>4)</sup> (Fig. 2) nach dem üblichen Verfahren [27] durch wiederholtes Auftauen in der evakuierten Küvette entgast. Die Evakuierung erfolgte mit Hilfe einer Öldiffusionspumpe mit zwischengeschalteter Kühlfalle. Wenn der Druck über der eingefrorenen Lösung weniger als  $10^{-3}$  Torr betrug, wurde die Küvette abgeschmolzen.

**Blitzspektroskopie.** Für den Nachweis von Triplettzuständen oder kurzlebigen evtl. radikalischen Zwischenprodukten der Farbstoffe und Zusatzsubstanzen wurde ein Blitzspektroskop mit einer Blitzenergie von 25 Joule verwendet. Die Ausstrahlung der Blitzlampen wurde mit Hilfe einer verspiegelten elliptischen Zylinderfläche auf eine Quarzküvette mit Schichtdicke 5 cm und Durchmesser 2 cm reflektiert. Vom Ferrioxalat-Aktinometer wurden ca.  $1 \cdot 10^{-7}$  Mol-Quanten pro Milliliter und Blitz absorbiert. Als Photolyse- und Spektrallampen fanden Xenon-Entladungsröhren der Firma ECLATRON, Horw/LU, Verwendung. Das zeitliche Auflösungsvermögen beträgt 13  $\mu\text{s}$ .

**Photolyseprodukte.** Der Verlauf der Farbstoffphotolyse wird am bequemsten anhand des Absorptionsspektrums im Sichtbaren und Ultraviolett verfolgt. Im günstigsten Fall gut getrennter Absorption von Farbstoff und Belichtungsprodukten können die betreffenden Konzentrationsänderungen unabhängig voneinander erfasst werden. Zur Identifikation der Belichtungsprodukte wurden Dünnschichtchromatogramme sowie UV-, IR- und Massenspektren herangezogen. Zur Aufnahme der Massenspektren wurden in der Regel 14 ml der belichteten Lösung auf ca. 1,5 ml eingengt und dann auf 1,5 mg feinem, in Chromschwefelsäure gereinigtem Glaspulver eingedampft, wodurch die Substanzen mit guter Ausbeute in ein Mikrotiegelchen gebracht werden konnten, das dann in die Direkteinlassvorrichtung eines ATLAS MAT CH 4 Massenspektrometers eingeführt wurde.

**4. Beobachtungsergebnisse.** – Bei der Belichtung von gut entgasten Lösungen des orangefarbigem Chinizarins ohne Begleitsubstanzen in verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. Hexan, Heptan, Cyclohexan, 1,4-Dioxan oder Äthanol, entstehen Absorptions-

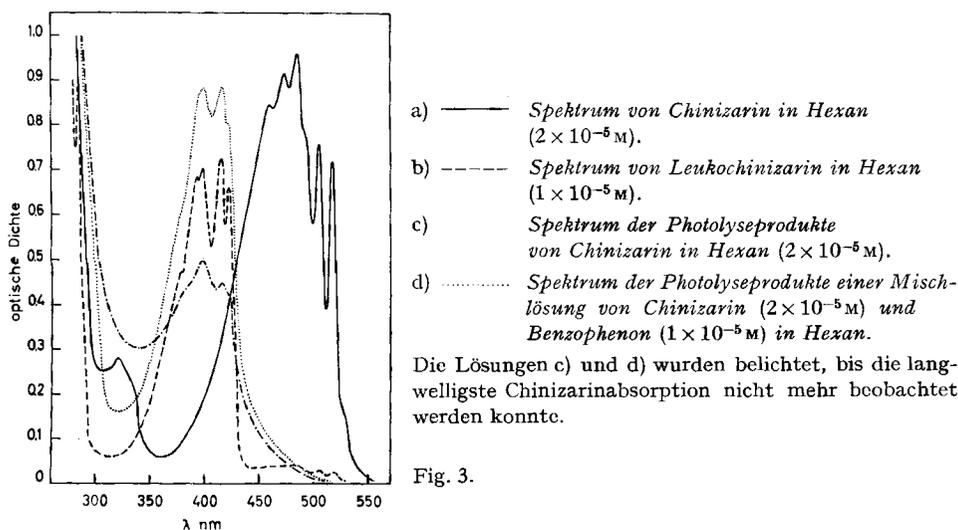


Fig. 3.

<sup>4)</sup> Die Küvetten aus Quarzglas Suprasil wurden von der Firma HELMA GMBH, 784 Müllheim/Baden, Klostermatten, Deutschland, und von der SOCIÉTÉ ELECTROTHERMIQUE, 1635 La Tour-de-Trême FR, Suisse, geliefert.

banden mit Maxima bei ca. 400 und 420 nm und stärkere Absorptionsbanden unterhalb 300 nm. Der Farbumschlag in ein helles Gelb ist gut sichtbar. Die Produkte, welche um 400 nm absorbieren, werden selber unter Lichteinwirkung zersetzt, jedoch weniger rasch als Chinizarin. Fig. 3 zeigt u. a. die Spektren einer Chinizarinlösung vor und nach der Belichtung (Kurve a bzw. c). Absorptionskurven nach verschiedenen Belichtungszeiten durchlaufen mehrere isosbestische Punkte (Fig. 4). Diese Beobachtungen zeigen, dass die verschiedenen Photoprodukte in definiertem Verhältnis entstehen und dass innerhalb der Beobachtungsdauer keine nennenswerten Folgereaktionen ablaufen [28]. Fig. 5 zeigt die Änderung der Chinizarinkonzentration mit der totalen Zahl eingestrahelter Quanten, d. h. der Zahl der von einer in die Belichtungsküvette eingefüllten Ferrioxalatlösung absorbierten Quanten. Dieses Aktinometer wurde verwendet, weil es praktisch die ganze Emission des Quecksilberbrenners absorbiert. Die Photolysegeschwindigkeit nimmt wenig zu bei erhöhter Temperatur.

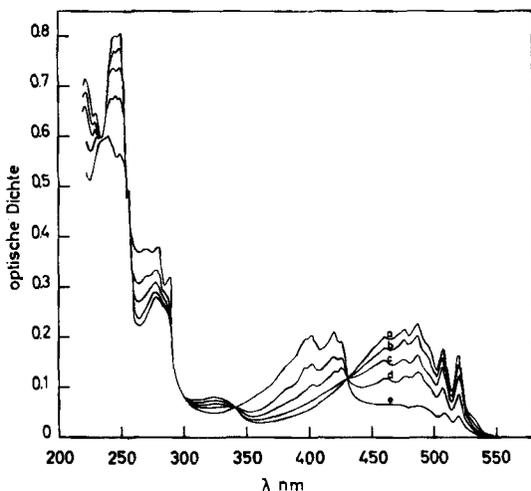


Fig. 4. Absorptionskurven einer entgasten,  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  Lösung von Chinizarin in Hexan nach verschiedenen Belichtungszeiten

(Schichtdicke 10 mm, Belichtung bei 278 nm mit einer spektralen Bandbreite von 20 nm)

a) unbelichtet; b) nach 50 Min.; c) nach 125 Min.; d) nach 245 Min.; e) nach 485 Min.

Die beiden langwelligen Maxima der Photolyseprodukte des Chinizarins bei 400 und 420 nm fallen mit den Absorptionsmaxima von Leukochinizarin zusammen. Die Bandenkontur weicht jedoch von derjenigen des Leukochinizarins deutlich ab. Reoxydationsversuche mit Jod wie auch Dünnschicht- und Gas-Chromatographie zeigen ebenfalls, dass die erwähnte Koinzidenz der Bandenmaxima zufällig ist und dass die Photolyseprodukte sich sicher von Leukochinizarin unterscheiden. Die Massenspektren zeigen, dass das Lösungsmittel an der Photoproduktbildung teilnimmt. So findet man bei Verwendung von Hexan als Lösungsmittel nach der Photo-reaktion Ionen, deren Massen Mono- und Dihexylderivaten des Leukochinizarins sowie entsprechenden Derivaten des 1-Hydroxyanthrahydrochinons zugeschrieben werden können. Bei Verwendung von Heptan und Cyclohexan findet man die ent-

sprechenden Heptyl- und Cyclohexyl-Derivate im Massenspektrum. Auch im Massenspektrum der Photolyseprodukte von 1,4-Dimethoxyanthrachinon in Hexan werden die Massen der Mono- und Dihexylderivate registriert. Wird Anthrachinon als Sensibilisator verwendet, so treten auch die Massen der Mono- und Dialkylderivate des Anthrahydrochinons auf.

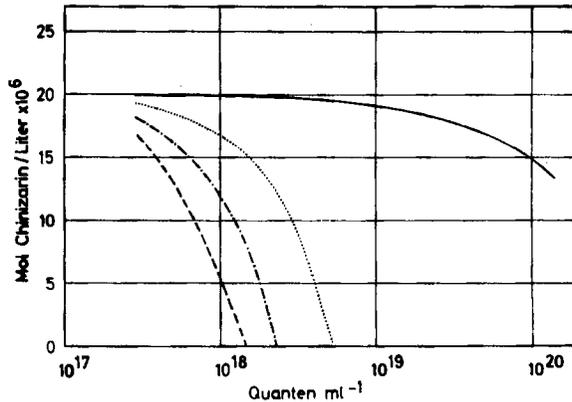


Fig. 5. Chinizarinkonzentration in Funktion der totalen Zahl eingestrahler Quanten.  
Anfangskonzentration des Chinizarins  $2 \times 10^{-5}$  Mol/l

- ohne Zusatzsubstanz
- - - mit Zusatz von  $1 \times 10^{-5}$  Mol/l Benzophenon
- · - mit Zusatz von  $1 \times 10^{-5}$  Mol/l Anthrachinon
- mit Zusatz von  $1 \times 10^{-5}$  Mol/l Benzaldehyd

Im Massenspektrum der in benzophenonhaltigem Hexan gebildeten Photoprodukte des Leukochinizarins hingegen sind Ionen, welche den Massen der Hexylderivate entsprechen, nicht deutlich zu erkennen.

Präparative Dünnschichtchromatogramme der in Hexan oder Cyclohexan erhaltenen Chinizarin-Photoprodukte auf Silicagel ergeben mit Chloroform/Methanol (99:1) oder Cyclohexan/Äthylacetat (95:5) als mobiler Phase eine Auftrennung in zwei hellgelbe Hauptzonen, die ihren IR.- und Massenspektren nach nicht einheitlich sind. In analytischen Dünnschichtchromatogrammen der in Hexan oder Isopropanol gewonnenen Photoprodukte mit Chloroform als mobiler Phase finden sich mindestens neun Flecke, die im Ultraviolett- und grösstenteils auch im Tageslicht sichtbar sind. Keiner von diesen entspricht Leukochinizarin.

Alle diese Beobachtungen sind verträglich mit der Vorstellung, dass Chinizarin in Lösung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit oder ohne sensibilisierende Begleit-substanzen photoreduziert wird. Die Photoprodukte bestehen jedoch zu keinem bedeutenden Anteil aus dem entsprechenden Anthrahydrochinon, nämlich Leukochinizarin, sondern aus dessen Alkylderivaten, die durch Reaktion mit dem Lösungsmittel gebildet werden. Zwischen Äthern und ringsubstituierten Derivaten konnte bis jetzt nicht unterschieden werden. Die Anzahl möglicher stellungsisomerer Mono- und Di-Alkylderivate ist gross.

Verschiedene Zusatzsubstanzen, darunter viele aromatische Carbonylverbindungen, beeinflussen die Photolyse von Chinizarin und verwandten Substanzen stark.

Aus dem in Fig. 5 aufgetragenen zeitlichen Verlauf der Photoreaktion von  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Chinizarinlösungen mit und ohne  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Begleitsubstanz ist die sehr grosse Beschleunigung der Photolyse, vor allem durch Benzophenon und Anthrachinon, zu ersehen. Im weitem sind in Tabelle 1 die Photolysegeschwindigkeiten für eine  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Lösung von Chinizarin in Hexan mit und ohne  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Begleitsubstanzen zusammengestellt. Neben den aromatischen Verbindungen bewirken Salze des vierwertigen Bleis, nämlich Blei(IV)-pivalat und Blei(IV)-hexahydrobenzoat, eine sehr starke Beschleunigung. Diese Resultate gelten für sorgfältig entgaste Lösungen.

Tabelle 1. Anfangsgeschwindigkeiten der Chinizarinphotolyse in Hexanlösung mit und ohne Begleitsubstanzen

$2 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$  Chinizarin,  $1 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$  Begleitsubstanz

	$A_1$ <sup>a)</sup>	$A_1/A_0$		$A_1$ <sup>a)</sup>	$A_1/A_0$
1. Benzophenon	$8,1 \cdot 10^{-3}$	300	11. 1,1-Diphenyläthylen	$2,1 \cdot 10^{-4}$	7,8
2. Anthrachinon	$4,6 \cdot 10^{-3}$	170	12. Benzochinon	$9,0 \cdot 10^{-5}$	3,3
3. Acetophenon	$3,8 \cdot 10^{-3}$	140	13. $\alpha$ -Naphthaldehyd	$9,0 \cdot 10^{-5}$	3,3
4. Naphtochinon	$3,4 \cdot 10^{-3}$	130	14. Naphtalin	$7,1 \cdot 10^{-5}$	2,6
5. Benzoesäurephenylester	$2,4 \cdot 10^{-3}$	89	15. Anthracen	$6,2 \cdot 10^{-5}$	2,3
6. Benzaldehyd	$1,5 \cdot 10^{-3}$	56	16. Hydrochinon	$5,4 \cdot 10^{-6}$	2,0
7. <i>o</i> -Hydroxybiphenyl	$5,6 \cdot 10^{-4}$	22	17. <i>o</i> -Hydroxybenzophenon	$5,4 \cdot 10^{-5}$	2,0
8. Benzhydrol	$5,3 \cdot 10^{-4}$	20	18. Biacetyl	$5,2 \cdot 10^{-5}$	1,9
9. Blei(IV)-pivalat ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ )	$4,2 \cdot 10^{-4}$	16	19. $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -naphtyldehyd	$3,7 \cdot 10^{-5}$	1,4
10. Blei(IV)-hexahydrobenzoat	$3,3 \cdot 10^{-4}$	12	20. Tetracen	$3,1 \cdot 10^{-5}$	1,2
			21. Fluorenon	$2,9 \cdot 10^{-5}$	1,1
			ohne Begleitsubstanz	$2,7 \cdot 10^{-5} = A_0$	1,0

<sup>a)</sup>  $A_1$ : Mol Chinizarin zersetzt pro Einheit eingestrahelter Energie.

Mehrere andere Anthrachinonderivate werden in Gegenwart von Benzophenon ebenfalls mit merklich höherer Geschwindigkeit photochemisch zersetzt. Beispiele sind 1,4-Dimethoxyanthrachinon, 1-Hydroxyanthrachinon, 1,2-Dihydroxyanthrachinon (Alizarin), 1,5-Dihydroxyanthrachinon, 1,4-Diaminoanthrachinon, 1,4-Bis-methylamino-anthrachinon, 1-Amino-4-hydroxy-anthrachinon und 1-Amino-4-methoxy-anthrachinon.

Die sechs wirksamsten Sensibilisatoren in Tabelle 1 sind aromatische Carbonylverbindungen, die im allgemeinen durch ihre hohen Übergangswahrscheinlichkeiten in den Triplettzustand charakterisiert sind [29]. Als Erklärung für ihre starke Wirkung scheidet die Triplettenergieübertragung vom Sensibilisator zum Farbstoff wegen der geringen Konzentrationen von Farbstoff und Begleitsubstanzen (ca.  $10^{-5} \text{ M}$ ) aus. Eine mögliche Ursache der Sensibilisierung liegt dagegen in dem grossen H-Atom-Abstraktionsvermögen solcher Carbonylverbindungen im Triplettzustand. Bei der H-Abstraktion, z. B. durch Benzophenon, wird gleichzeitig das Ketylradikal und ein Alkylradikal des Lösungsmittels erzeugt. Diese Alkylradikale scheinen mit dem Farbstoff im Grundzustand zu reagieren, was auch bei der Reaktion von Cyclohexylradikalen, die durch die  $\gamma$ -Radiolyse von Cyclohexan erzeugt wurden, mit Benzochinon [30] oder bei der Reaktion von thermisch erzeugten Radikalen mit Phenolen

in der Gasphase [31] bzw. Chinonen in Lösung [32–36] beobachtet wurde. Dieser Mechanismus kann auch die sensibilisierende Wirkung der Bleisalze bei der Chinizarinphotolyse erklären. Anhand der Elektronenspin-Resonanzspektren von in Methylcyclohexan gelösten Blei(IV)-carboxylaten bei 77°K wurde beobachtet, dass diese bei Bestrahlung im Ultravioletten Alkylradikale bilden [35], die wahrscheinlich auch in Lösung bei Zimmertemperatur entstehen. Das Massenspektrum der in Gegenwart von Blei-tetrapivalat gebildeten Photoprodukte von Chinizarin in *n*-Heptan zeigt neben den Massen der *n*-Heptylderivate des Leukochinizarins auch diejenigen der entsprechenden *t*-Butyl-derivate sowie eines *t*-Butyl-*n*-heptyl-Derivates. Wird Blei(IV)-hexahydrobenzoat anstelle des Pivalats verwendet, dann werden wie erwartet die Massen der Cyclohexylderivate anstelle der *t*-Butyl-derivate registriert.

Nach diesen Vorstellungen hängt der Wirkungsgrad der Sensibilisierung sowohl vom H-Atom-Abstraktionsvermögen des angeregten Sensibilisators als auch von der Abstrahierbarkeit der H-Atome des Lösungsmittels (oder der sonst anwesenden H-Donatoren) ab. Die Chinizarinphotolyse wurde daher auch in verdünnter Lösung im protonenfreien Lösungsmittel  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$  durchgeführt, einerseits in Gegenwart von Benzophenon und andererseits ohne Begleitsubstanz. Das gereinigte Lösungsmittel besaß eine ausreichende Durchlässigkeit (95% bei 280 nm, 90% bei 260 nm und 75% bei 250 nm). Das Kernresonanzspektrum zeigte bei 100 MHz und höchster Empfindlichkeit kein Protonensignal.  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$  selber wird bei der Belichtung merklich rascher zersetzt als z. B. *n*-Hexan. Die zunehmende Absorption des bestrahlten Lösungsmittels dürfte jedoch bei den in diesen Versuchen gewählten Belichtungszeiten zu keiner bedeutenden Abschirmung geführt haben. In entgaster Lösung wurde zwar Chinizarin ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) unter Bestrahlung (Vorrichtung A) etwa zehnmals rascher zersetzt als in Hexanlösung; dabei tritt jedoch im Gebiet der in Hexan gefundenen Produktabsorption nur eine schwache strukturlose Absorption auf, welche nicht durch dieselben Photoprodukte bedingt sein kann. Der Zusatz von Benzophenon ( $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) führt zu einer sehr geringen Beschleunigung und zu einer wenig stärkeren Produktabsorption bei 400–430 nm. Wird dem  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$  1% Cyclohexan beigegeben (ca.  $1 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l}$ ), dann verläuft darin die benzophenon-sensibilisierte Chinizarinphotolyse gleich rasch wie in reinem Hexan oder Cyclohexan. Es tritt dann auch die übliche Produktabsorption auf. Auch Anthrachinon ( $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) verursacht in cyclohexanhaltigem  $\text{CFCl}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$  eine viel stärkere Beschleunigung und eine entsprechend höhere Produktkonzentration als im protonenfreien Lösungsmittel<sup>5)</sup>. Diese Beobachtungen deuten alle darauf hin, dass die Sensibilisierung der Chinizarinphotolyse in stark verdünnten aliphatischen Kohlenwasserstofflösungen durch Carbonylverbindungen sowie durch Blei(IV)-Salze auf der Reaktion von in einer photochemischen Primärreaktion erzeugten Alkylradikalen mit dem Farbstoff beruht.

Der Versuch, mittels Blitzspektroskopie kurzlebige Zwischenprodukte bei der Chinizarinphotolyse, d. h. Triplettzustände oder Radikale nachzuweisen, zeitigte durchwegs negative Resultate. Chinizarin in Hexan mit oder ohne Benzophenon zeigte keine Absorption eines kurzlebigen Zwischenproduktes. Auch eine Lösung in flüssigem Paraffin lieferte kein positives Resultat. Der negative Ausgang dieser Versuche ist

<sup>5)</sup> Anthrachinon selbst wird weniger rasch zersetzt in  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$  als in Hexan und weist im protonenfreien Lösungsmittel eine viel schwächere und weniger strukturierte Produktabsorption auf. Auch Benzophenon wird in  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$  weniger rasch zersetzt als in Hexan.

vielleicht der geringen Blitzenergie zuzuschreiben, obschon sich mit dieser Versuchsanordnung die Triplettzustände von Anthracen und Naphtalin ohne weiteres nachweisen liessen.

*Wellenlängenabhängigkeit.* Bei der Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der Chinizarinphotolyse mit Hilfe von Filtergläsern oder mit dem Monochromator stellte sich heraus, dass Einstrahlung in die langwelligste Absorptionsbande des Chinizarins, d. h. Anregung in den niedrigsten Singulettzustand, ohne Zusatzsubstanzen zu keiner messbaren Zersetzung führt. Die Quantenausbeute steigt mit abnehmender Wellenlänge und wird in Hexan unterhalb ca. 350 nm messbar. Die Quantenausbeuten einer  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Lösung von Chinizarin in Hexan sowie diejenigen der gleichen Lösung mit zugefügtem Benzophenon ( $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die spektrale Bandbreite des Monochromators betrug bei diesen Messungen

Tabelle 2. *Quantenausbeuten der Chinizarinphotolyse*

Wellenlänge (nm)	$2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Chinizarin	$2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Chinizarin	
	$\phi = \frac{\text{Mol Chinizarin zersetzt}^a)}{\text{Mol Quanten absorbiert}}$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Benzophenon	$\phi^b)$
247	$4 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
278	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$
300	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
320	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
340	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$
360	—	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$
400	0	0	—
460	0	0	—

a) Quantenausbeute auf die Anzahl der von Chinizarin absorbierten Quanten bezogen.

b) Quantenausbeute auf die Anzahl der von Benzophenon absorbierten Quanten bezogen.

20 nm. Der Abschirmung durch die Begleitsubstanz, nicht aber durch entstehende Photoprodukte, wurde durch eine Korrektur Rechnung getragen. Damit die Photoprodukte möglichst wenig Einfluss ausüben konnten, liess man bei den einzelnen Messungen sich nur 10–20% des Farbstoffes umwandeln. Dabei ändert sich die auf die Zahl der von Benzophenon absorbierten Quanten bezogene Ausbeute (Tabelle 2, Kolonne 3) nicht signifikant mit der Wellenlänge. Bezieht man dagegen die Ausbeute auf die Zahl der von Chinizarin absorbierten Quanten, so variiert sie mit der Wellenlänge um fast 2 Zehnerpotenzen (Kolonne 2). Zwischen dieser Wellenlängenabhängigkeit und der einer Chinizarinlösung ohne Zusatz (Kolonne 1) besteht keine Ähnlichkeit. Analoges Verhalten wird mit Naphtochinon als Begleitsubstanz beobachtet. Die Quantenausbeute der Benzophenonphotolyse in reinem Hexan ohne Gegenwart von Farbstoff beträgt bei Bestrahlung bei 247 nm ebenfalls ca. 0,14, was mit den Werten in Kolonne 3 vergleichbar ist. Bei Chinizarin und bei 2-Diäthylamino-anthrachinon [10] ist Anregung im Bereich der langwelligsten Absorptionsbande unwirksam, während Bestrahlung mit kurzwelligerem Licht zur Photoreaktion führt.

*Einfluss von Sauerstoff.* In sauerstoffhaltiger Hexanlösung verläuft die Chinizarinphotolyse wesentlich anders als in entgaster Lösung. Die Lösungen wurden mit Sauerstoff gesättigt und die Küvette dann abgeschmolzen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit

keit ist am Anfang sehr gering gegenüber derjenigen der entgasteten Probe. Nach einer gewissen Zeit wird das Chinizarin jedoch plötzlich sehr rasch zersetzt, so dass hier völlige photochemische Umwandlung rascher eintritt als in entgasteter Lösung trotz des langsameren Anfanges. Während der raschen Zersetzung des Chinizarins tritt eine Zwischenproduktabsorption auf, die derjenigen der entgasteten Lösung gleicht. Wird indessen weiter belichtet, so wird dieses Produkt trotz anwesendem Sauerstoff zersetzt, und zwar ungefähr gleich rasch wie das in entgasteter Lösung erhaltene Produkt.

**5. Diskussion.** – Verschiedene Autoren [10] [11] [13] haben die Quantenausbeuten der Photoreaktionen von substituierten Anthrachinonen mit Alkoholen quantitativ bestimmt, meistens unter der Annahme, dass die Photoprodukte mit den entsprechenden Anthrahydrochinonen (Leukofarbstoffen) identisch seien. Unsere Beobachtungen an Chinizarin und 1,4-Dimethoxyanthrachinon zeigen erneut, dass das Absorptionsspektrum im Ultraviolett und Sichtbaren keine zuverlässige Identifizierung der Photoprodukte erlaubt. Aus den von uns untersuchten Substanzen können verschiedene Derivate der Anthrahydrochinone entstehen, deren Absorptionsspektren denen der Anthrahydrochinone selbst sehr ähnlich sind.

Auf Grund unserer Experimente schliessen wir auf den folgenden Mechanismus der sensibilisierten Photoreaktion der untersuchten relativ stabilen Anthrachinonderivate: 1. Schritt: Optische Anregung der Begleitsubstanz; 2. Schritt: H-Abstraktion vom Lösungsmittel durch die angeregte Begleitsubstanz; 3. Schritt: Reaktion der gebildeten Lösungsmittelradikale mit dem Anthrachinonderivat.

Dass am Primärschritt nicht das angeregte Anthrachinonderivat, sondern die angeregte Begleitsubstanz beteiligt ist, geht aus der Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute hervor, welche, wenn sie auf die Zahl der von der Begleitsubstanz absorbierten Quanten bezogen wird, wellenlängenunabhängig ist, während sie sich, auf die Zahl der vom Anthrachinonderivat absorbierten Quanten bezogen, um Grössenordnungen ändert. Bei Einstrahlung in die langwelligste Bande des Anthrachinonderivates wird sie unmessbar klein. Ein weiterer Hinweis besteht darin, dass mit Benzophenon als Begleitsubstanz die Quantenausbeute der Farbstoffphotolyse von derselben Grösse ist wie die Quantenausbeute der Photolyse von Benzophenon allein im selben Lösungsmittel.

Dass als zweiter Schritt nicht eine Energieübertragung [36] an das Anthrachinonderivat und eine darauffolgende Reaktion des angeregten Anthrachinonderivates mit dem Lösungsmittel zu postulieren ist, folgt schon aus der infolge der hohen Verdünnung sehr geringen Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses. Dass es sich um eine Wasserstoffatom- und nicht um eine Protonen-Abstraktion handelt, darf im Falle von Benzophenon als Begleitsubstanz aus dem anderweitig [11] [38] [39] erforschten Verhalten dieser Substanz geschlossen werden. Allerdings konnten bei Photolyse in Cyclohexan bei 77°K mittels Elektronenspinresonanz nur sehr schwache, nicht identifizierbare Signale gefunden werden.

Der dritte Schritt ergibt sich zwangsläufig aus den Massen der Molekeln der Photolyseprodukte.

Es ist zu beachten, dass der Mechanismus dieser Photoreaktion beim Übergang zu höheren Konzentrationen und starren Lösungsmitteln, beispielsweise in Färbungen, sich wesentlich ändern kann. Diffusionsbedingte Prozesse werden zurücktreten,

während strahlungslose Energieübertragung zwischen Farbstoff und Begleitsubstanz an Bedeutung gewinnen wird.

Dann könnte der Fall eintreten, dass eine Begleitsubstanz, welche unter den in dieser Arbeit beschriebenen Verhältnissen die Photolyse des Farbstoffs beschleunigt, infolge Energieübertragung die Verweilzeit der Farbstoffmolekeln im angeregten Zustand verkürzt und dadurch die Lichtechtheit verbessert. Solche Mechanismen wurden von PORTER, WILKINSON & BECKETT [37], von MOORE & KETCHUM [38] sowie von HAMMOND & LEERMAKERS [39] an Benzophenon in Isopropanol oder Benzol gefunden, indem gezeigt wurde, dass die Photoreduktion durch eine diffusionskontrollierte Triplettenergieübertragung auf Naphtalin, Azulen oder Benzhydrol wirksam konkurrenziert werden kann. Entsprechende Beobachtungen haben TICKLE & WILKINSON [14] an Anthrachinon in Gegenwart von Anthracen oder Naphtalin gemacht.

Bei der Extrapolation solcher Resultate auf Fragen der Lichtechtheit ist jedoch besondere Vorsicht geboten, weil einerseits die Rolle von Sauerstoff als Oxydans oder als Triplettmolekel noch nicht abgeklärt ist und andererseits die Quantenausbeuten bei der Photolyse von Farbstoffen mittlerer Lichtechtheit in gefärbten Fasern von der Grössenordnung  $10^{-5}$  sind. Für die Lichtechtheit können in diesem Fall Reaktionen bedeutsam werden, die bei Versuchen an Molekeln mit grösserer Quantenausbeute zu vernachlässigen sind.

Wir danken Herrn Prof. G. O. SCHENCK, Mülheim/Ruhr, für eine fördernde Diskussion. Den Herren Dres. H. H. BOSSHARD, K. HEUSLER und E. J. KOLLER sind wir für die Herstellung und Reinigung von mehreren Substanzen zu grossem Dank verpflichtet. Die Massenspektren der Photoprodukte verdanken wir Herrn Dr. H. HÜRZELER, die Elektronenspin-Resonanzspektren Herrn Dr. H. LOELIGER. Herr E. LÄNGIN war mit viel Geschick bei der Durchführung der Messungen behilflich.

#### SUMMARY

The acceleration of the photolysis of several anthraquinone derivatives by admixture of various substances, notably of carbonyl compounds and lead(IV) salts has been studied in a variety of solvents. The sensitization of the photolysis results from the production of radicals either directly from the irradiated lead salts or from the solvent upon hydrogen atom abstraction by the excited carbonyl compounds, probably in the triplet state. The reaction of these radicals with the dye results in the formation of several derivatives of its leuco form, whose absorption in the visible and ultraviolet closely resemble that of the unsubstituted leuco form. These reactions are observed in very dilute solutions, in which intermolecular energy transfer is not expected to occur.

Physikalische Abteilung  
der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel  
Physikalisch-chemisches Institut  
der Universität Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. H. GILES & R. B. MCKAY, *Textile Res. J.* **33**, 527 (1963).
- [2] P. W. SMITH, *J. Soc. Dyers Colourists* **65**, 743 (1949).
- [3] S. COFFEY, *Chemistry & Ind.* **1953**, 1068.

- [4] E. A. BRAUDE & R. P. LINSTAD, J. chem. Soc. 1954, 3544; E. A. BRAUDE, L. M. JACKMAN & R. P. LINSTAD, *ibid.* 1954, 3548, 3564; E. A. BRAUDE, A. G. BROOK & R. P. LINSTAD, *ibid.* 1954, 3569.
- [5] P. A. LEIGHTON & G. S. FORBES, J. Amer. chem. Soc. 51, 3549 (1929); P. A. LEIGHTON & W. F. DRESIA, *ibid.* 52, 3556 (1930).
- [6] H. MEYER & A. ECKERT, Mh. Chem. 39, 241 (1918).
- [7] A. BERTHOUD & D. PORRET, Helv. 17, 694 (1934).
- [8] A. ATKINSON & M. DI, Trans. Faraday Soc. 54, 1331 (1959).
- [9] F. FEICHTMAYR & J. SCHLAG, Melliand Textilber. 1964, 526.
- [10] D. SCHULTE-FROHLINDE & C. v. SONNTAG, Z. physikal. Chem. NF 44, 314 (1965).
- [11] J. N. PITTS, JR., H. W. JOHNSON, JR. & T. KUWANA, J. physic. Chemistry 66, 2456 (1962).
- [12] J. H. SHARP, T. KUWANA, A. OSBORNE & J. N. PITTS, JR., Chemistry & Ind. 1962, 508.
- [13] F. WILKINSON, J. physic. Chemistry 66, 2569 (1962).
- [14] K. TICKLE & F. WILKINSON, Trans. Faraday Soc. 67, 1981 (1965).
- [15] J. BOLLAND & H. COOPER, Proc. Roy. Soc. (London) [A] 225, 405 (1954).
- [16] C. F. WELLS, Nature 177, 483 (1956); Trans. Faraday Soc. 57, 1703, 1719 (1961).
- [17] N. K. BRIDGE & G. PORTER, Proc. Roy. Soc. (London) [A] 244, 259, 276 (1958).
- [18] N. K. BRIDGE & W. M. MACLEAN, J. Soc. Dyers Colourists 75, 147 (1959).
- [19] N. K. BRIDGE & M. REED, Trans. Faraday Soc. 56, 1796 (1960).
- [20] O. SCHWOB & F. DÖRR, Z. Elektrochem. 66, 870 (1962); K. NITZL, Dissertation, TH München 1963; M. SCHORER, Dissertation, TH München 1964; K. NITZL & F. DÖRR, Melliand Textilber. 1964, 893.
- [21] N. K. BRIDGE, Trans. Faraday Soc. 56, 1001 (1960); J. Soc. Dyers Colourists 76, 484 (1960).
- [22] F. DÖRR, Z. Elektrochem. 64, 580 (1960); Chimia 15, 63 (1961).
- [23] Vgl. auch S. BLOOM & R. F. HUTTON, Tetrahedron Letters 1963, 1993.
- [24] C. A. PARKER, Proc. Roy. Soc. (London) [A] 220, 104 (1953); C. G. HATCHARD & C. A. PARKER, *ibid.* 235, 518 (1956).
- [25] J. LEE & H. H. SELIGER, J. chem. Physics 40, 519 (1964); G. S. HAMMOND *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 86, 3197 (1964).
- [26] J. G. CALVERT & H. J. L. RECHEN, J. Amer. chem. Soc. 74, 2101 (1952).
- [27] Vgl. z. B. G. PORTER & M. WINDSOR, Discuss. Faraday Soc. 17, 178 (1954).
- [28] H. L. SCHLÄFER & O. KLING, Angew. Chem. 68, 667 (1956); O. KLING & H. L. SCHLÄFER, Z. Elektrochem. 65, 142 (1961); M. D. COHEN & E. FISCHER, J. chem. Soc. 1962, 3044.
- [29] W. G. HERKSTROETER, A. A. LAMOLA & G. S. HAMMOND, J. Amer. chem. Soc. 86, 4537 (1964); A. A. LAMOLA & G. S. HAMMOND, J. chem. Physics 43, 2129 (1965).
- [30] F. C. GOODSPEED & J. G. BURR, J. Amer. chem. Soc. 87, 1643 (1965).
- [31] M. F. R. MULCAHY & D. J. WILLIAMS, Nature 199, 761 (1963); Austral. J. Chem. 18, 20 (1965).
- [32] A. F. BICKEL & W. A. WATERS, J. chem. Soc. 1950, 1764; F. J. LOPEZ-APARICIO & W. A. WATERS, *ibid.* 1952, 4666.
- [33] A. T. SCHULGIN & H. O. KERLINGER, Tetrahedron Letters 1965, 3355.
- [34] Vgl. auch L. F. FIESER & F. C. CHANG, J. Amer. chem. Soc. 64, 2043 (1942); L. F. FIESER & A. E. OXFORD, *ibid.* 64, 2060 (1942).
- [35] K. HEUSLER, H. LABHART & H. LOELIGER, Tetrahedron Letters 1965, 2847.
- [36] Über Triplettenergieübertragung in fester Lösung siehe V. ERMOLAEV & A. TERENIN, J. Chim. phys. 1958, 698, und dort zitierte Arbeiten; in flüssiger Lösung: H. L. J. BÄCKSTRÖM & K. SANDROS, Acta chem. scand. 14, 48 (1960); 16, 958 (1962), sowie G. PORTER & F. WILKINSON, Proc. Roy. Soc. (London) [A] 264, 1 (1961).
- [37] G. PORTER & F. WILKINSON, Trans. Faraday Soc. 57, 1686 (1961); A. BECKETT & G. PORTER, *ibid.* 59, 2038 (1963).
- [38] W. M. MOORE & M. KETCHUM, J. Amer. chem. Soc. 84, 1368 (1962).
- [39] G. S. HAMMOND & P. A. LEERMAKERS, J. physic. Chemistry 66, 1148 (1962).