

noch 3 Std. bei 20°, schüttelte mit Wasser und verdampfte die organische Phase zur Trockne. Den Trockenrückstand löste man in Chloroform und fällte die Verunreinigungen durch Zufügen von Benzol. Das zersetzliche **7b** wurde durch sein NMR.-Spektrum charakterisiert: Signale in  $\text{CDCl}_3$ : 2,0–2,4  $\delta$  (2H, H- $\beta$ ); 3,02  $\delta$  ( $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ); 3,11  $\delta$  ( $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ); 4,0–4,5  $\delta$  (5H, enthaltend die zwei  $\alpha$ -Protonen als breites Triplett bei 4,4  $\delta$ ); 5,1  $\delta$  (1H, Quintuplett, H-C2); 6,85  $\delta$  (4H, Aromat). Doppelresonanzstrahlung bei 2,2  $\delta$ : Triplett bei 4,4  $\delta$  wird breites Singulett und Quintuplett bei 5,1  $\delta$  wird schlecht definiertes Duplett).

**7. trans-1,2,3,4,4a,10a-Hexahydro-1,4-benzodioxino[2,3-c]pyridin (8a) und 2-(2-Aminoäthyl)-3-methansulfonyloxymethyl-1,4-benzodioxan (9).** In einem Autoklaven erhitzte man ein Gemisch von 25 g **7b** in 25 ml Tetrahydrofuran und 250 ml konz. Ammoniak 4 Std. auf 110°. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks wurde zwischen Essigester und Weinsäurelösung ausgeschüttelt und das in üblicher Weise isolierte Gemisch basischer Reaktionsprodukte an Aluminiumoxid chromatographiert. Durch Methylenchlorid mit wachsendem Gehalt an Methanol wurde zuerst **8a** und dann **9** ins Filtrat gewaschen.

**8a:** Sdp. 110–115°/0,005 Torr. Hemi-naphthalin-1,5-disulfonat: Smp. 234–235° (Methanol/Äther). NMR.-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$ : 2,14  $\delta$  (NH); 2,1–2,4  $\delta$  (2H, H-C4); 3,3–4,3  $\delta$  (6H); 6,8  $\delta$  (4H, Aromat).

**9:** Hemi-naphthalin-1,5-disulfonat: Smp. 218–219° (Wasser/Äthanol).

**3a** und **8a** unterscheiden sich klar in der Dünnschichtchromatographie: Adsorbens: Kieselgel, Fliessmittel: Isopropanol/Chloroform/Ammoniak 55:45:5. Rf-Werte: **3a**: 0,56; **8a**: 0,48.

**8. trans-2-Benzyl-1,2,3,4,4a,10a-hexahydro-1,4-benzodioxino[2,3-c]pyridin (8b).** Analog **8a** aus **7b** und Benzylamin. Sdp. 145–155°/0,01 Torr. Dünnschicht-Chrom. auf Kieselgel mit Chloroform + 2% Methanol: Rf-Werte: **3b**: 0,85; **8b**: 0,77.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. J. Coulson & K. R. H. Wooldridge, J. chem. Soc. [C] 1969, 2830.
- [2] J. Amer. chem. Soc. 82, 5545 (1960).
- [3] V. Petrow & O. Stephenson, J. pharm. Pharmacol. 14, 306 (1962).
- [4] L. Crombie, S. H. Harper, F. C. Newman, D. Thompson & R. J. D. Smith, J. chem. Soc. 1956, 126.
- [5] Y. Allingham, R. C. Cookson, T. A. Crabb & S. Vary, Tetrahedron 24, 4625 (1968); T. A. Crabb & R. F. Newton, *ibid.* 26, 701 (1970).
- [6] W. Klyne & V. Prelog, Experientia 16, 521 (1960).
- [7] H. Booth, Tetrahedron Letters 1965, 411.
- [8] O. Heubeger & L. N. Owen, J. chem. Soc. 1952, 910.

### 131. Über die spektrale Sensibilisierung von Zinkoxid: I. Sorptionsverhalten von *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen<sup>1)</sup>

von R. Brändli, P. Rys und H. Zollinger

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

und H.R. Oswald und F. Schweizer

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(14. V. 70)

**Summary.** *o,o'*-Dihydroxyazo compounds are spectral sensitizers for the photoconductor properties of zinc oxide. It is shown that 1-(2-hydroxyphenylazo)-2-naphthol (II) forms a 1:1 Zn complex on the surface of ZnO particles if adsorbed from toluene solution. With most samples of ZnO a Langmuir type adsorption isotherm is obtained. The concentration of the dye at saturation

<sup>1)</sup> Vorgetragen am 4. Internationalen Farbensymposium, Lindau (BRD), 11.–15. Mai 1970.

relative to the BET surface of the ZnO particles corresponds to a slightly oblique edge-on arrangement of the dye molecules on the surfaces.

In the case of ZnO pretreated with propionic acid and having taken up dye in excess of a monolayer, it can be shown by electron microscopy that tail-like complexes (zinc: dye ratio = 1:1) are formed, and that these complexes contain zinc which was originally on the particle surfaces.

**1. Allgemeines.** – Zinkoxid ist ein n-Typ-Photohalbleiter mit überschüssigen Zinkionen auf Zwischengitterplätzen [1]; seine Eigenempfindlichkeit liegt bei 385 nm, was einem Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband von 3,2 eV entspricht [2]. Zinkoxid kann jedoch, wie *Putseiko & Terenin* [3] fanden, durch Adsorption von geeigneten Farbstoffen im sichtbaren Spektralbereich sensibilisiert werden.

Deshalb eignet sich sensibilisiertes ZnO in der Technik für elektrophotographische Reproduktionsverfahren. Im Gegensatz zur Diazotypie und zur Silberhalogenidphotographie beruht die Elektrophotographie nicht auf photochemischen, sondern ausschliesslich auf elektrostatischen und photoelektrischen Effekten. Die im Dunkeln durch eine Koronaentladung von einigen tausend Volt auf ein geeignetes Photohalbleitersystem aufgebrachte Ladung wird durch Belichtung partiell abgeleitet. Das latente Bild kann durch ein Pulver (Toner), das mit Hilfe des triboelektrischen Effektes aufgeladen ist, sichtbar gemacht werden. Bei dem von der *Radio Corporation of America* ausgearbeiteten Elektrofax-Prozess [4] dient mit Bindemittel auf ein leitendes Papier gestrichenes ZnO als Photohalbleiter. Im Gegensatz zum Xerox-Verfahren [5], bei dem eine Selenplatte als Photohalbleiter verwendet wird, entsteht bei Elektrofax-Papieren das latente Bild direkt auf der Kopie. Die spektrale Sensibilisierung der ZnO-Schicht im sichtbaren Bereich ermöglicht die Verwendung gewöhnlicher Lampen zur Belichtung und gewährleistet bei farbigen Vorlagen eine farbtönrichtige Graustufung.

Als Sensibilisatoren eignen sich Farbstoffe, die folgende Bedingungen erfüllen [6]:

- a) Sie müssen an der gewünschten Stelle des Spektrums das Licht möglichst stark absorbieren, da im allgemeinen das Absorptionsspektrum des Sensibilisators, inklusive J- und H-Banden [7] mit dem Sensibilisierungsbereich identisch ist [8].
- b) Sie dürfen mit dem Photohalbleiter keine für das Verfahren nachteiligen Reaktionen eingehen.
- c) Sie müssen an der Halbleiteroberfläche genügend stark adsorbiert werden [9].
- d) Sie sollten nicht leicht Elektronen aufnehmen.
- e) Die eigentliche Sensibilisierungsreaktion soll mit guter Quantenausbeute ablaufen, wozu ein möglichst planarer Molekelbau erforderlich ist [10]. Andere strukturelle Voraussetzungen sind noch nicht systematisch untersucht worden.

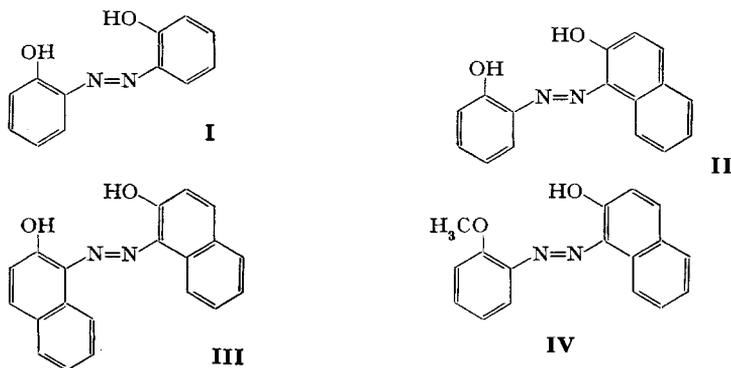
In der Praxis werden als spektrale Sensibilisatoren für ZnO hauptsächlich Triphenylmethan- (Kristallviolett-, Phenolphthalein- und Sulfophthaleintyp), Xanthen-, Acridin- und Thiazin-Farbstoffe verwendet [11]. Durch Kombination mehrerer Farbstoffe kann die Zinkoxidschicht im ganzen sichtbaren Bereich empfindlich gemacht werden.

Wir haben gefunden, dass sich auch *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffe als spektrale Sensibilisatoren für ZnO<sup>2)</sup> eignen. Da wie erwähnt über den Sensibilisierungsvorgang selbst noch sehr wenig Grundsätzliches bekannt ist und *o,o'*-Dihydroxyazoverbindungen als gute Metallkomplexbildner möglicherweise als Chelatbildner für Zink-Ionen an der Oberfläche der ZnO-Partikeln dienen, haben wir das Sorptionsverhalten solcher Farbstoffe an ZnO näher untersucht.

**2. Sorptionsverhalten.** – Das Sorptionsverhalten der komplexbildenden Azofarbstoffe I–IV gegenüber verschiedenen Zinkoxidqualitäten wurde aus Toluol und

<sup>2)</sup> Herr Prof. Dr. *A. Dormael*, Universität Louvain, macht uns nach Abschluss dieser Arbeit auf das franz. Pat. 1547196, *Gevaert-Agfa* (Anmeldedatum 20.12.1966) aufmerksam, in dem die Verwendung von *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen zur Sensibilisierung von ZnO beansprucht wird.

bei Raumtemperatur nach der Methode von *West, Carroll & Whitcomb* [12] untersucht. Neben normalen Sorptionsvorgängen, welche sich mit Hilfe von Adsorptionsisothermen beschreiben lassen (vgl. Abschnitt 2.1), wurde unter gewissen Bedingungen ein ungewöhnliches, das Zinkoxid-Korn zerstörendes Verhalten gefunden. Um ein möglichst einfaches System zu erhalten, verzichteten wir auf Zusätze von Bindern oder anderen Stoffen.



2.1. *Adsorptionsisothermen auf dem Zinkoxid A.* Die nach dem BET-Verfahren ermittelte spezifische Oberfläche des Zinkoxids A betrug  $5,0 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Teilchengrösse wurde elektronenmikroskopisch zu  $0,1\text{--}0,5 \mu$  bestimmt. Aus der spezifischen Oberfläche ergibt sich ein BET-Äquivalentkugeldurchmesser von  $0,21 \mu$ , wobei angenommen wurde, dass alle Teilchen als Kugeln vorliegen. In der Fig. 1 sind die für die Farbstoffe I–III gemessenen Adsorptionsisothermen dargestellt ( $c_1^\sigma$  = Konzentration von nicht komplexiertem Farbstoff in der Toluollösung in mol/l;  $c_1^\varphi$  = vom Zinkoxid sorbierte Farbstoffmenge in mol/g ZnO<sup>3)</sup>). Die Verbindung IV wurde selbst bei einer  $c_1^\sigma$ -Konzentration von  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  vom Zinkoxid nicht adsorbiert. Figur 2 zeigt, dass das Adsorptionsverhalten dieser Farbstoffe auf der Zinkoxidoberfläche durch die linearisierte Form (2) der verallgemeinerten *Langmuir*-Gleichung (1) beschrieben werden kann [13]; das bedeutet gleichzeitig auch, dass die Bedingung (3) erfüllt ist.

$$c_1^\varphi = s^\varphi \frac{K_1 \cdot c_1^\sigma}{1 + \sum_{i=1}^n K_i c_i^\sigma} \quad (1)^3$$

$$\frac{c_1^\sigma}{c_1^\varphi} = \frac{1 + \sum_{i=2}^n K_i c_i^\sigma}{s^\varphi \cdot K_1} + \frac{1}{s^\varphi} \cdot c_1^\sigma \quad (2)$$

$$1 \gg \sum_{i=2}^n K_i c_i^\sigma \quad \text{oder} \quad \sum_{i=2}^n K_i c_i^\sigma = \text{konstant über den untersuchten Bereich von } c_1^\sigma \quad (3)$$

Aus den Steigungen der in Fig. 2 gezeichneten Geraden wurden die Sättigungswerte  $s^\varphi$  bestimmt (vgl. unten Tab. 2).

2.2. *Anordnung der adsorbierten Farbstoffmolekeln.* Aus den experimentell bestimmten Sättigungswerten  $s^\varphi$ , die gemäss der *Langmuir*-Gleichung (1) einer monomoleku-

<sup>3)</sup> Über die Bedeutung der Symbole, vgl. S. 1142.

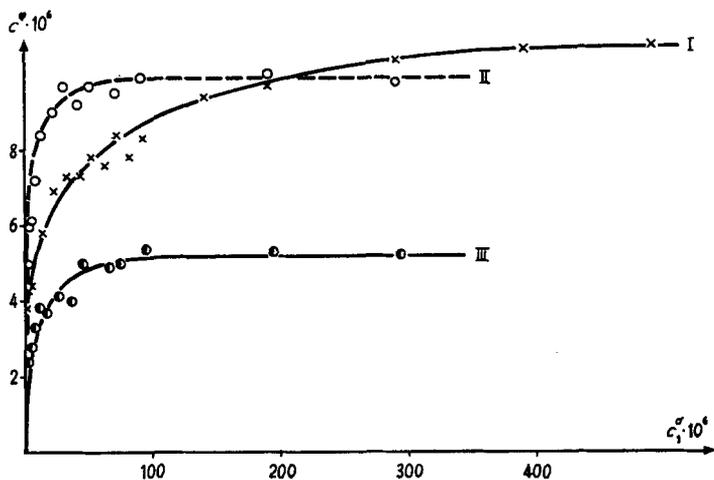


Fig. 1. Adsorptionsisothermen der Farbstoffe I, II und III

$c^g$  = totale Farbstoffkonzentration auf dem Zinkoxid A in Mol/g ZnO

$c_1^g$  = Konzentration des nicht komplexierten Farbstoffs im Toluol, in Mol/l

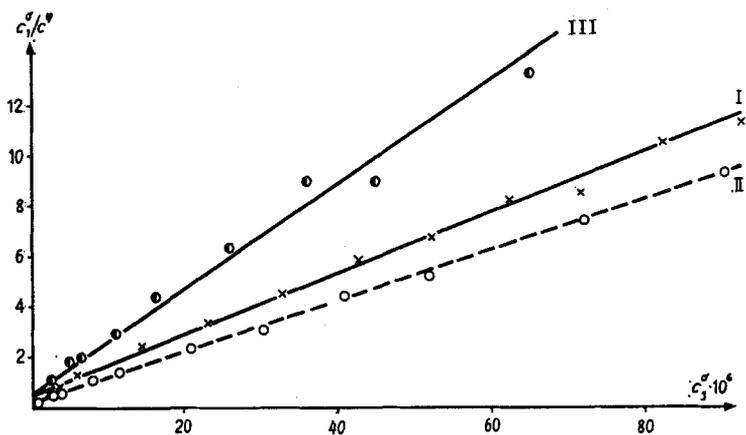


Fig. 2. Linearisierte Darstellung der Isothermen nach Gleichung (2)

$c^g$  = totale Farbstoffkonzentration auf dem Zinkoxid A in Mol/g ZnO

$c_1^g$  = Konzentration des nicht komplexierten Farbstoffs im Toluol, in Mol/l

Tabelle 1. Flächenbedarf der Farbstoffmolekeln

Farbstoff	senkrechte Adsorption		flache Adsorption	
	Å <sup>2</sup> /Molekel	m <sup>2</sup> /pro Mol	Å <sup>2</sup> /Molekel	m <sup>2</sup> /pro Mol
I	43	$2,6 \cdot 10^5$	85	$5,12 \cdot 10^5$
II	46	$2,8 \cdot 10^5$	103	$6,25 \cdot 10^5$
III	50	$3,0 \cdot 10^5$	122	$7,35 \cdot 10^5$

laren Farbstoffschicht auf der Adsorbensoberfläche entsprechen, lassen sich Schlüsse auf die Anordnung der Farbstoffmolekeln auf der Zinkoxidoberfläche ziehen.

Der Flächenbedarf einer Farbstoffmolekel für «senkrechte» (längste Seitenkante) und «flache» Adsorption wurde mit *Stuart*-Kalottenmodellen berechnet (Tab.1).

Aus den Sättigungswerten und den Molekelflächen ergeben sich der Flächenbedarf für ein Mol Farbstoff sowie der Bedeckungsgrad  $\theta$  der Zinkoberfläche (bedeckte Fläche/totale Oberfläche), wenn als totale Oberfläche 5,0 m<sup>2</sup>/g eingesetzt wird (Tab.2).

Tabelle 2. Flächenbedarf für ein Mol Farbstoff und Bedeckungsgrad der Zinkoxidoberfläche

Farbstoff	$s^{\varphi} \cdot 10^6$ Mol/g ZnO	Flächenbedarf (m <sup>2</sup> /g ZnO)		Bedeckungsgrad $\theta$ der ZnO-Oberfläche (in %)	
		senkrecht	flach	senkrecht	flach
I	9,5	2,8	5,5	56	110
II	9,9	2,7	6,1	54	122
III	5,5	1,7	3,9	32	78

Die nach der BET-Methode mit Stickstoff oder Argon bestimmte Oberfläche ist in bezug auf die Farbstoffadsorption 5–20% grösser [14], da mit diesem Verfahren auch Spalten und Poren berücksichtigt werden, in denen keine Farbstoffmolekeln adsorbiert werden können. Deshalb sind die in Tabelle 2 angegebenen Bedeckungsgrade eher zu klein als zu gross. Daher muss angenommen werden, dass die Molekeln nicht flach, sondern senkrecht oder leicht schräg zur Oberfläche adsorbiert werden.

Die Resultate mit dem Farbstoff II wurden an fünf weiteren Zinkoxidqualitäten grundsätzlich bestätigt. Alle Isothermen zeigten den typischen *Langmuir*-Verlauf. In Tab.3 sind die Sättigungswerte  $s^{\varphi}$  und die berechneten Bedeckungsgrade  $\theta$  zusammengestellt. Einzelheiten sind an anderer Stelle publiziert [15].

Tabelle 3. Adsorption des Farbstoffes II an verschiedenen ZnO-Qualitäten

ZnO	Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	$s^{\varphi} \cdot 10^6$ (Mol/g ZnO)	$\theta$ (%)	
			senkrecht	flach
A	5,0	9,9	54	110
B	3,2	5,9	52	115
C	4,7	12,6	71	160
D	6,4	15,8	69	156
E	8,5	21,5	71	158
F	9,5	22,6	67	150

Im Mittel beträgt der Bedeckungsgrad  $\theta$  64% für die senkrechte und 140% für die flache Sorption.

Damit darf die auch in der Silberhalogenid-Photographie bei Cyaninfarbstoffen bekannte [12] [16] senkrechte oder leicht schräge («edge on») Adsorption der untersuchten *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffe als gesichert betrachtet werden. Nach *Marke-wich* [17] und *Tani* [18] werden jedoch verschiedene Xanthenfarbstoffe flach auf Zinkoxidoberflächen adsorbiert.

2.3. *Zinkoxide mit anomalem Sorptionsverhalten.* Von besonderem Interesse ist das Sorptionsverhalten des Farbstoffes II auf den zwei Zinkoxiden G und H, die uns durch ihre schlechten elektrophotographischen Eigenschaften auffielen, obwohl sie sich in Herstellungsart (sog. französisches Verfahren [19]), spezifischer Oberfläche und Röntgen-Diagrammen nicht von den oben untersuchten unterscheiden.

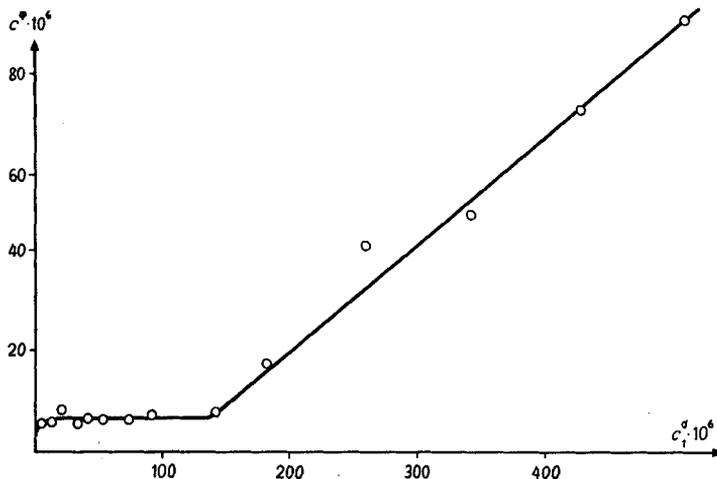


Fig. 3. Sorptionsverhalten des Farbstoffes II auf der Zinkoxidprobe G

$c^\phi$  = totale Farbstoffkonzentration auf dem Zinkoxid A in Mol/g ZnO

$c_1^\sigma$  = Konzentration des nicht komplexierten Farbstoffs im Toluol, in Mol/l

Wie wir weiter unten zeigen werden, darf die Kurve von Fig. 3 nicht als Isotherme bezeichnet werden. Sie weicht wesentlich von den Kurven in Fig. 1 ab, da sie nach einem kurzen Plateau wieder linear anzusteigen beginnt. Beim Zinkoxid H ist dieser Anstieg weniger ausgeprägt als bei der Probe G, unterscheidet sich aber nicht grundsätzlich davon. In beiden Kurvenverläufen ist der Knickpunkt, der bei einer  $c_1^\sigma$ -Konzentration von etwa  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l erreicht wird, deutlich erkennbar.

Anhand der beim Plateau erreichten  $c^\phi$ -Werte (in Tab. 4 mit  $c^{\phi'}$  bezeichnet) wurde der Bedeckungsgrad  $\theta$  errechnet, um eine eventuelle Ausbildung einer monomolekularen Farbstoffschicht zu überprüfen.

Tabelle 4. Bedeckungsgrad im «primären Sättigungsbereich» bei den Zinkoxiden G und H

ZnO	Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	$c^{\phi'} \cdot 10^6$ (Mol/g ZnO)	$\theta$ (%)	
			senkrecht	flach
G	4,0	6,2	44	98
H	5,0	10,5	59	132

Aus Tab. 4 ist ersichtlich, dass innerhalb einer gewissen Konzentrationsspanne von  $c_1^\sigma$  wahrscheinlich eine monomolekulare Farbstoffbedeckung erreicht wird. Der Bedeckungsgrad des Zinkoxides G liegt jedoch wesentlich unter dem Mittel von 64% bzw. 140%.

Sorptionsversuche mit dem Farbstoff I ergaben ein analoges Verhalten [15].

Durch wiederholtes Behandeln einer Probe des Zinkoxides G mit neuer Farbstofflösung II wurden über 100 Gewichts-% Farbstoff auf das Oxid gebracht, ohne dass eine Sättigung zu erkennen gewesen wäre [20].

Da eine Zunahme der  $c^v$ -Konzentration auch von Poren und Spalten in der Zinkoxidoberfläche herrühren könnte, in die der Farbstoff langsam diffundieren würde, wurden auch die Adsorptionsisothermen von Stickstoff auf den Zinkoxiden A, G und H bestimmt. Aus dem identischen Verlauf der Kurven konnte geschlossen werden, dass das anomale Verhalten der Proben G und H nicht auf die physikalische Oberflächenbeschaffenheit zurückgeführt werden darf.

Um womöglich Aufschluss über die Anordnung des im ansteigenden Teil der Kurve sorbierten Farbstoffes II (Fig. 3) zu erhalten, haben wir elektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben des Zinkoxids G mit verschiedenen  $c^v$ -Konzentrationen gemacht, im Vergleich mit einer Probe des Oxides E, die mit einer monomolekularen Farbstoffschicht bedeckt war. Nach diesen Aufnahmen besteht zwischen der schwach belegten Probe des Zinkoxides G (Fig. 5) und der monomolekular belegten des Oxides E (Fig. 4) kein Unterschied. Dagegen traten in Fig. 6 eigenartige Gebilde auf, die sich

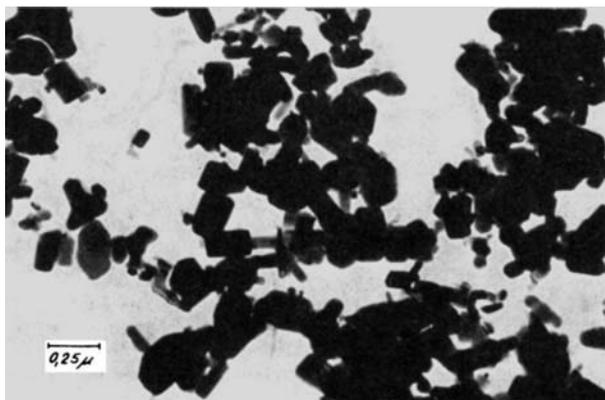


Fig. 4. Zinkoxid E,  $\theta$  (senkrecht) 71% (Direktpräparation)

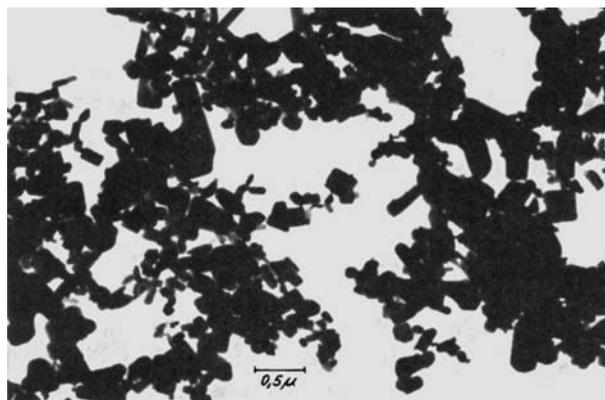


Fig. 5. Zinkoxid G,  $\theta$  (senkrecht) 44% (Direktpräparation)

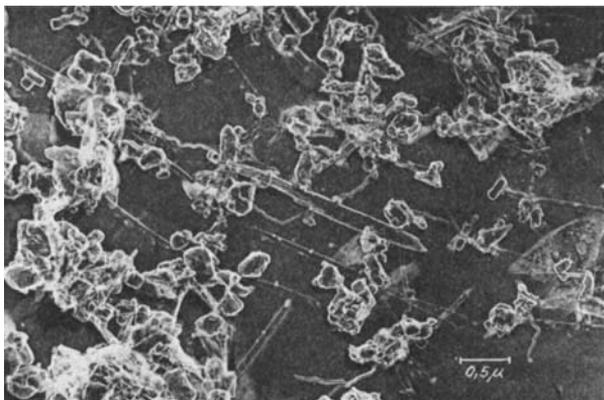


Fig. 6. *Zinkoxid G,  $\theta$*  (senkrecht) 1330% (Kohlehüllabdruck)

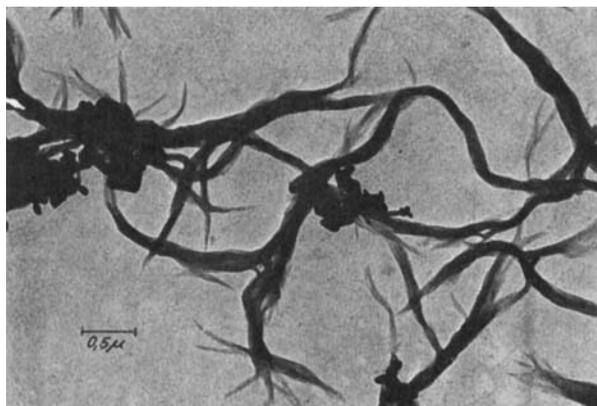


Fig. 7. *Zinkoxid G,  $\theta$*  (senkrecht) 2650% oder 10 Gewichts-% Farbstoff (Direktpräparation)

deutlich von den Zinkoxidkörnern unterscheiden und die wir als «Schwänze» bezeichnen. Mit steigender  $c^{\theta}$ -Konzentration nahm Zahl und Länge der Schwänze zu (Fig. 7).

Die Ausbildung der Schwänze kann auf drei Arten erklärt werden:

a) Der Farbstoff bildet auf der Zinkoxidoberfläche einen Komplex, der abgelöst wird und die Schwänze bildet, wobei eventuell ein Übergang vom 1:1-Zinkkomplex zur 1:2-Verbindung stattfindet.

b) Der Farbstoff kristallisiert an der Zinkoberfläche aus, ohne einen Metallkomplex zu bilden.

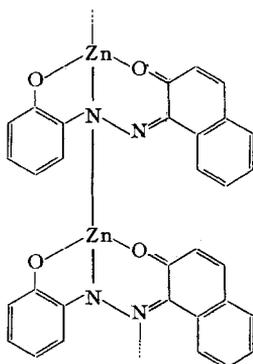
c) Mittels eines «Insertionsmechanismus» schiebt sich zwischen eine einmal an der Oberfläche gebildete 1:1-Komplexmolekel und die Festkörperoberfläche eine (noch nicht komplexierte) Farbstoffmolekel unter Komplexbildung.

Um diese Möglichkeiten abzuklären, wurden der bei den normalen Zinkoxiden monomolekular adsorbierte Farbstoff und die bei Oxid G festgestellten Schwänze analysiert, wobei als Referenzen der reine Farbstoff II sowie dessen *in vitro* hergestellter 1:1-Zink-Farbstoff-Komplex dienten.

Mittels Absorptionsspektren, Reflexionsspektren, Elementaranalyse, Röntgen-Fluoreszenz und komplexometrischer Titration konnte gezeigt werden [15], dass nur die *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffe auf der Zinkoxidoberfläche den 1:1-Zinkkomplex bilden; deshalb wird Farbstoff IV, bei dem eine Hydroxygruppe veräthert ist, nicht sorbiert.

Auch die bei den Zinkoxiden G und H auftretenden Schwänze bestehen aus dem 1:1-Komplex. Das schliesst die Möglichkeit b aus. Durch IR.-Spektroskopie (Fig. 8) wurde dieser Befund bestätigt. Auf eine vollständige Zuordnung der Absorptionsbanden der komplizierten Spektren wurde des zu grossen Aufwandes wegen verzichtet, doch geht aus den Spektren hervor [15], dass sich der Farbstoff II und der daraus synthetisierte 1:1-Zink-Farbstoff-Komplex vor allem im Bereich zwischen 1300 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  deutlich voneinander unterscheiden. So fehlen beispielsweise zwei für den Farbstoff charakteristische Absorptionen bei 1382  $\text{cm}^{-1}$  und 1305  $\text{cm}^{-1}$  beim 1:1-Zink-Farbstoff-Komplex. Die Schwänze auf den Zinkoxiden G und H und der 1:1-Zink-Farbstoff-Komplex haben identische Spektren mit den gleichen Abweichungen gegenüber dem Spektrum des reinen Farbstoffes II.

Den Aufbau der Schwänze stellen wir uns wie folgt vor:



Wir formulieren die Komplexe auf Grund der neuesten Arbeiten von Schetty [21].

Die zur Bildung der Schwänze benötigten Zink-Ionen stammen aus der Festkörperoberfläche [15]<sup>4)</sup>.

Die Frage, warum diese Gebilde nur bei den Zinkoxiden G und H auftreten und ob dies ausschliesslich eine Sache der Oberflächenstruktur dieser Proben ist, konnte noch nicht geklärt werden. Eine Differenzierung zwischen den erwähnten Mechanismen a und c ist darum zur Zeit nicht möglich. Interessant ist die Tatsache, dass diese beiden Zinkoxide schlechte elektrophotographische Eigenschaften aufweisen. Abgesehen von einer auf dem Oxid G aufgetragenen organischen hydrophoben Schicht (Propionsäure) unterscheiden sie sich in anderen Parametern nicht von den übrigen Pigmenten. Wir untersuchen zur Zeit, ob das anomale Sorptionsverhalten in Zusammenhang mit dem Propionsäuregehalt steht.

Behandelt man Zinkoxid mit dem in Dimethylformamid gelösten 1:1-Zn-Komplex des Farbstoffes II<sup>5)</sup>, so erhält man Präparate, die chemisch und elektrophoto-

<sup>4)</sup> Man darf deshalb den ansteigenden Kurvenverlauf in Fig. 3 nicht mit Sorptionsisotherme bezeichnen. Wir verwenden daher den Ausdruck «Sorptionsverhalten».

<sup>5)</sup> Da dieser Komplex in Toluol praktisch unlöslich ist, mussten diese Versuche in Dimethylformamid durchgeführt werden.

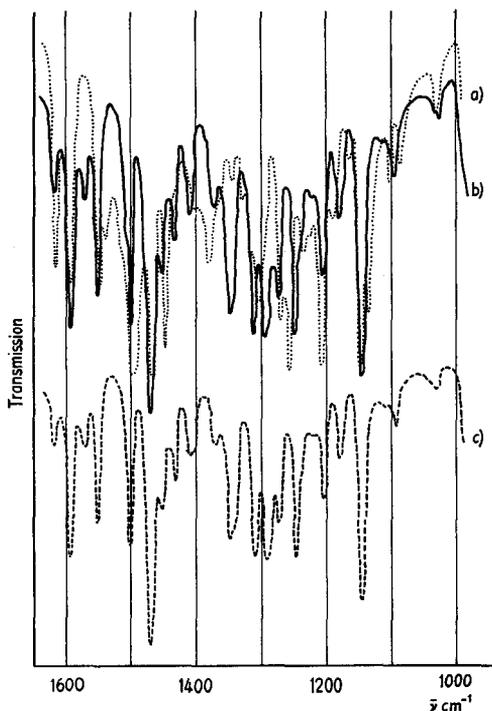


Fig. 8. Vergleich der IR.-Spektren

a) Farbstoff II, rein; b) 1:1-Zinkkomplex des Farbstoffes II, synthetisch; c) «Schwänze», entstanden auf Zinkoxid G mit Farbstoff II

graphisch gleiche Eigenschaften aufweisen wie die gleiche Zinkoxidsorte nach einer Behandlung mit einer Toluollösung des Farbstoffes II selber. Da sich in Dimethylformamid das Gleichgewicht zwischen Farbstoff II +  $Zn^{2\oplus}$ -Ion einerseits, 1:1-Zn-Komplex +  $2H^{\oplus}$  andererseits rascher einstellt als die Sorption erfolgt, können aus diesen Versuchen keine Schlüsse darüber gezogen werden, ob für die Sensibilisierungswirkung nur ein mit der vierten Koordinationsstelle im Zinkoxid-Kristall verankerter Komplex («kovalent chemisorbierter» Komplex) oder auch ein «freier» Komplex (dessen vierte Koordinationsstelle z. B. durch  $H_2O$  abgesättigt ist) wirken kann.

2.4. *Modell für das anomale Sorptionsverhalten.* Das Sorptionsverhalten komplexbildender Azofarbstoffe auf den verschiedenen Zinkoxidqualitäten lässt sich auch quantitativ mit Hilfe des folgenden, einfachen Modells zufriedenstellend beschreiben:

Bedeutung der Symbole:

- $c$ : Konzentration,
- $K$ : Adsorptionskonstante bzw. Gleichgewichtskonstante,
- Index  $\sigma$ : in Lösung (Toluol),
- Index  $\varphi$ : auf Zinkoxid,
- Index 1: Grundfarbstoff (nicht komplexiert),
- Index 2: 1:1-Zn-Komplexfarbstoff,
- Index 3: Zn-Komplexfarbstoff im «Schwanzverband»,
- $s^{\varphi}$ : Sättigungskonzentration bei monomolekularer Bedeckung der Zinkoxidoberfläche.

Die Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte des Farbstoffes II und seines 1:1-Zn-Komplexes werden durch die Gleichungen (4) und (5) beschrieben.

$$c_1^{\varphi} = s^{\varphi} \frac{K_1 c_1^{\sigma}}{1 + K_1 c_1^{\sigma} + K_2 c_2^{\sigma}} \quad (4)$$

$$c_2^{\varphi} = s^{\varphi} \frac{K_2 c_2^{\sigma}}{1 + K_1 c_1^{\sigma} + K_2 c_2^{\sigma}} \quad (5)$$

Das Komplexbildungsgleichgewicht zwischen dem adsorbierten Grundfarbstoff und der Zinkoxidoberfläche sowie das Löslichkeitsprodukt des 1:1-Zn-Komplexfarbstoffes sind auf einfachste Weise in (6) und (7) formuliert.

$$K_K = \frac{c_1^{\varphi} \cdot c_{(\text{ZnO})x}}{c_2^{\varphi} \cdot c_{(\text{ZnO})x-1}}; \text{ für } x \gg 1 : c_1^{\varphi} = K_K c_2^{\varphi} \quad (6)$$

$$K_L = \frac{c_2^{\varphi} \cdot c_3^{\sigma}}{c_3^{\sigma}} \quad (7)$$

Aus den Gleichungen (4)–(7) ergibt sich für die totale, am Zinkoxid immobilisierte Farbstoffmenge  $c^{\varphi}$  der Ausdruck (8), welcher es erlaubt, die verschiedenen Arten des Sorptionsverhaltens zwanglos zu erklären: Ist die Bedingung (9) erfüllt, so entspricht die Sorptionskurve einer *Langmuir*-Isotherme (vgl. Fig. 1); gilt jedoch die Bedingung (10), dann muss sich ein linearer Anstieg zeigen (vgl. Fig. 3). Im Extremfall (11) wird sich das Sorptionsverhalten durch eine quadratische Funktion beschreiben lassen; dabei wird kein Sättigungsplateau durchlaufen<sup>6)</sup>.

$$c^{\varphi} = c_1^{\varphi} + c_2^{\varphi} + c_3^{\varphi} = s^{\varphi} \frac{c_1^{\sigma} K_1 K_R}{1 + c_1^{\sigma} \cdot K_1 K_R} \left( 1 + \frac{K_1 c_1^{\sigma}}{K_2 \cdot K_K^2 \cdot K_L \cdot K_R} \right); \quad K_R = 1 + \frac{1}{K_K} \quad (8)$$

$$1 \gg \frac{K_1 c_1^{\sigma}}{K_2 \cdot K_K^2 \cdot K_L \cdot K_R} \quad (9)$$

$$c_1^{\sigma} K_1 K_R \gg 1 \ll \frac{K_1 c_1^{\sigma}}{K_2 \cdot K_K^2 \cdot K_L \cdot K_R} \quad (10)$$

$$c_1^{\sigma} K_1 K_R \ll 1 \ll \frac{K_1 c_1^{\sigma}}{K_2 \cdot K_K^2 \cdot K_L \cdot K_R} \quad (11)$$

Die Konzentration des Wassers, welches auf der Zinkoxidoberfläche adsorbiert und zweifellos an den Sorptionsvorgängen beteiligt ist, wurde bei diesem einfachen Modell in die verschiedenen Konstanten miteinbezogen.

Wir danken der *Turlabor AG.*, Zumikon (Zürich), für die Unterstützung dieser Arbeit und für viele anregende Diskussionen mit ihren Mitarbeitern Dr. *H. R. Gygax*, Dr. *R. Kern* und Dr. *U. Spycher*.

**3. Experimenteller Teil.** – 3.1. *Allgemeines:* Die Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet wurden auf einem *Cary*-Spektralphotometer Modell 11 oder auf einem *Beckman*-DB-G-Gerät aufgenommen. Für Messungen bei einer bestimmten festen Wellenlänge stand ein *Beckman*-Quarzspektrophotometer Modell DU zur Verfügung.

<sup>6)</sup> Farbstoffe, welche ein solches Verhalten zeigen, wurden vor kurzem hergestellt [22].

Die IR.-Spektren wurden auf einem hochauflösenden Doppelstrahl-Gitterspektrographen (Beckman IR-12) aufgenommen. Nur schwach mit Farbstoff belegte ZnO-Proben wurden zu dünnen Pastillen gepresst (20–50 mg/cm<sup>2</sup>) und in Transmission untersucht. Extrem stark mit Farbstoff belegte ZnO-Proben, der 1:1-Zink-Farbstoffkomplex sowie der reine Farbstoff wurden mit der KBr-Pastillentechnik untersucht. Durch Kontrollversuche wurde sichergestellt, dass der Pressvorgang die Proben nicht in unzulässiger Weise verändert.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Hitachi HU-125-S-Gerät bei einer Beschleunigungsspannung von 75 kV gemacht.

3.2. *Herstellung der Farbstoffe*: *o,o'*-Dihydroxyazobenzol (Farbstoff I) wurde aus 2-Aminophenol mit der Vorländer-Reaktion [23] [24] hergestellt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 6% d. Th. Smp. 173° (nicht korr.) (Lit. [24]: 172°);  $\lambda_{max}$  (Toluol): 422 nm ( $\epsilon = 14800$ ).

1-(2-Hydroxyphenylazo)-2-naphtol (Farbstoff II): 2,18 g (0,02 Mol) 2-Aminophenol wurden in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, bei 10° mit 1,38 g (0,02 Mol) Natriumnitrit und 25 ml Eisessig [25] diazotiert und sodaalkalisch auf 2,9 g (0,02 Mol) 2-Naphtol gekuppelt. Der Niederschlag wurde alkalisch in Wasser gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute: 31%. Smp. 196°;  $\lambda_{max}$  (Toluol): 476 nm ( $\epsilon = 17500$ ).

*o,o'*-Dihydroxyazonaphthalin (Farbstoff III) wurde durch Diazogruppenübertragung [26] [27] aus 2-Naphtol und Tosylazid in einer Ausbeute von 23% hergestellt und aus Chloroform/Aceton umkristallisiert. Smp. 248° (Lit. [27]: 246°);  $\lambda_{max}$  (Toluol): 521 nm ( $\epsilon = 23500$ ).

1-(2-Methoxyphenylazo)-2-naphtol (Farbstoff IV): 2,47 g (0,02 Mol) diazotiertes *o*-Anisidin wurden sodaalkalisch auf 2,9 g (0,02 Mol) 2-Naphtol gekuppelt. Der Farbstoff wurde aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute: 80%. Smp. 183°;  $\lambda_{max}$  (Toluol): 498 nm ( $\epsilon = 19500$ ).

Elementaranalysen der Farbstoffe I–IV vgl. [15].

1:1-Zinkkomplex von 1-(2-Hydroxyphenylazo)-2-naphtol: 264 mg (10<sup>-3</sup> Mol) Farbstoff II wurden heiss in 40 ml Äthanol gelöst und mit 220 mg (10<sup>-3</sup> Mol) Zinkacetat versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und Aceton gewaschen und getrocknet. Smp. > 320°.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn (326,4) Ber. C 58,65 H 3,08 N 8,55% Gef. C 58,87 H 3,27 N 8,44%

3.3. *Sorptionsverhalten* (nach West, Carroll & Whitcomb [12] bestimmt): 100 mg ZnO und 100 ml Toluol-Farbstofflösung (in frisch destilliertem Toluol!) bekannter Konzentration  $c_1^0$  wurden in

Tabelle 5. *Sorptionsverhalten von o,o'-Dihydroxyazofarbstoffen auf verschiedene Zinkoxidqualitäten*

Zinkoxid A Farbstoff I		Farbstoff II		Farbstoff III		Zinkoxid G Farbstoff II	
$c_1^0 \cdot 10^6$ (Mol/l)	$c^P \cdot 10^6$ (Mol/g ZnO)	$c_1^0 \cdot 10^6$ (Mol/l)	$c^P \cdot 10^6$ (Mol/g ZnO)	$c_1^0 \cdot 10^6$ (Mol/l)	$c^P \cdot 10^6$ (Mol/g ZnO)	$c_1^0 \cdot 10^6$ (Mol/l)	$c^P \cdot 10^6$ (Mol/g ZnO)
2,2	3,8	1,0	5,0	2,6	2,4	4,6	5,4
3,7	4,3	3,0	6,0	5,2	2,8	14,3	5,7
5,6	4,4	3,9	6,1	6,7	3,3	22,0	8,0
14,2	5,8	7,8	7,2	11,2	3,8	34,6	5,4
23,1	6,9	11,6	8,4	16,3	3,7	43,6	6,4
32,7	7,3	21,0	9,0	25,9	4,1	53,8	6,2
42,7	7,3	30,3	9,7	36,0	4,0	73,8	6,2
52,2	7,8	40,8	9,2	45,0	5,0	92,8	7,2
62,4	7,6	50,3	9,7	65,1	4,9	142,7	7,3
71,6	8,4	70,5	9,5	75,0	5,0	182,6	17,4
82,2	7,8	90,3	9,7	94,6	5,4	259,0	41,0
92,7	8,3	190,0	10,0	194,7	5,3	342,1	47,9
140,6	9,4	290,2	9,8	294,8	5,2	426,9	73,1
190,3	9,7					509,0	91,0
289,6	10,4					810,0	190,0
389,6	10,7						
489,2	10,8						

einem *Erlenmeyer*-Kolben mit Stopfen im Dunkeln bei Raumtemperatur bis zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes (ca. 4 Tage) geschüttelt. Dann wurde das angefärbte Sorbens abgetrennt und anhand einer Eichkurve photometrisch die Konzentration des Farbstoffs in der Lösung bestimmt. Aus der Differenz  $\Delta\epsilon_1^0$  wurde die auf dem Zinkoxid sorbierte Farbstoffmenge  $\epsilon^0$  berechnet (vgl. Tabelle 5).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Heiland, E. Mollwo & F. Stöckmann, *Solid State Physics* 8, 191 (1959).
- [2] E. Mollwo, *Z. physik. Chem.* 198, 258 (1951); H. Weiss, *Z. Physik* 132, 335 (1952); E. Scharowsky, *ibid.* 135, 318 (1953).
- [3] E. K. Putseiko & A. N. Terenin, *Zhur. Fiz. Khim.* 23, 676 (1949) [Chem. Abstr. 43, 7349 (1949)].
- [4] C. J. Young & H. G. Greig, *RCA Review* 15, 471 (1954).
- [5] W. E. Bixby & H. U. Ullrich, *US. Patent* 2753278 (1956).
- [6] E. Klein & R. Matejec, *Photogr. Korresp.* 101, 3 (1965).
- [7] S. Namba & Y. Hishiki, *J. physic. Chemistry* 69, 774 (1965).
- [8] J. A. Leermakers, *J. chem. Physics* 5, 889 (1937); S. W. Natanson, *Nature* 140, 197 (1937).
- [9] W. West & B. H. Carroll, *J. physic. Chemistry* 57, 797 (1953).
- [10] S. E. Sheppard, R. H. Lambert & R. D. Walker, *J. chem. Physics* 7, 265 (1939).
- [11] K. Hauffe, V. Martinez, J. Range & R. Schmidt, *Photogr. Korresp.* 104, 113 (1968).
- [12] W. West, B. H. Carroll & D. H. Whitcomb, *J. physic. Chemistry* 56, 1054 (1952).
- [13] I. Langmuir, *J. Amer. chem. Soc.* 40, 1384 (1918).
- [14] W. W. Eving & F. W. J. Liu, *J. Colloid Sci.* 8, 204 (1958).
- [15] R. Brändli, *Dissertation* ETH, Zürich 1969.
- [16] G. R. Bird, K. S. Norland, A. E. Rosenhoff & H. B. Michaud, *Photogr. Sci. Eng.* 12, 196 (1968).
- [17] N. N. Markewich & E. K. Putseiko, *Russian J. physic. Chemistry [English Translation]* 36, 1297 (1962).
- [18] T. Tani, S. Kikuchi & K. Hosoya, *Kogyo Kagaku Zasshi* 70, 2211 (1967) [Chem. Abstr. 68, 9721 (1968)].
- [19] R. Weissbeck, *Chemie-Ing. Techn.* 40, 100 (1968).
- [20] R. Baumeler, *ETH Zürich*, unveröffentlicht.
- [21] G. Schetty, *Helv.* 53 (1970), im Druck.
- [22] F. Furrer, *Diplomarbeit* ETH, Zürich 1969.
- [23] K. H. Sanders & W. A. Waters, *J. chem. Soc.* 1946, 1154.
- [24] D. C. Freeman, *J. org. Chemistry* 21, 379 (1956).
- [25] N. N. Woroshzow, «Grundlagen der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen», S. 500, Akademie Verlag, Berlin 1966.
- [26] M. Regitz, *Angew. Chem.* 79, 786 (1967).
- [27] J. M. Tedder & B. Webster, *J. chem. Soc.* 1960, 4417.

## 132. Addition of a Functionalized Isoprene Unit to an Allyl Alcohol.

### III. The Reaction with Optically Active *cis*-Carveol

by Alan F. Thomas and G. Ohloff

Research Laboratories, *Firmenich & Cie*, 1211 Geneva 8

(29. IV. 70)

*Summary.* Provided the temperature is kept under 150°, diene ethers of allyl alcohols rearrange in the double *Claisen-Cope* reaction largely by a sigmatropic process in both stages. This was demonstrated by using the 2-methylbutadienyl ether of (–)-*cis*-carveol, when the product obtained after the two rearrangements was optically active. To check the extent of chirality loss, the same product was synthesized by a route involving only one sigmatropic reaction instead of two.