

Lichtreaktion der 1.4-Diäthynyl-Aromaten

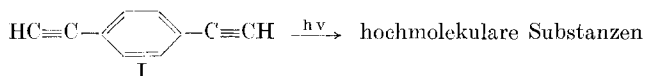
VON WALTER RIED und KARL-HEINRICH WESSELBORG²⁾

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

1.4-Diäthynyl-Aromaten verfärben sich beim Lagern, insbesondere aber bei Energieeinwirkung mit unterschiedlicher Intensität. Diese eigentümliche Umwandlung läßt sich, falls die Energieeinwirkung durch Licht erfolgt, zur Herstellung von Offset-Druckplatten nützen.

In früheren Arbeiten erwähnten wir kurz die Lichtempfindlichkeit der von uns erhaltenen 1.4-Diäthynyl-Aromaten (Typ I)³⁾⁴⁾. Diese Verbindungen erleiden beim Aufbewahren eine Umwandlung, die durch Energieeinwirkung begünstigt, unter sukzessiver Verfärbung zu rotbraunen bis braunschwarzen, hochmolekularen spröden unschmelzbaren Körpern führt:



Bei höheren Temperaturen erfolgt die Umwandlung plötzlich oder im Übergang und bei Erhitzen über die zuvor empirisch ermittelte Schmelztemperatur in manchen Fällen sogar unter explosionsartiger Zersetzung.

Die in reinstem Zustand farblosen oder wenig gefärbten 1.4-Diäthynyl-Aromaten verfärben sich jedoch meist schon infolge Lichteinwirkung während der Darstellung, wobei — mit Ausnahme des stabileren 1.4-Diäthynyl-benzols (II) — diffuses Sonnenlicht ausreicht.

Mit verschiedenen 1.4-Diäthynyl-Aromaten unter gleichen Bedingungen durchgeführte Versuche (vgl. Anmerkung) gestatten hinsichtlich

¹⁾ XIV. Mitt.: W. RIED u. H. KLUG, Chem. Ber. **94**, 368 (1961).

²⁾ K. WESSELBORG, Teil der Dissertat., Univ. Frankfurt a. M. 1959.

³⁾ W. RIED, H. J. SCHMIDT u. K. WESSELBORG, Angew. Chem. **70**, 270 (1958).

⁴⁾ W. RIED, H. J. SCHMIDT, A. URSCHEL u. K. WESSELBORG, Chem. Ber. **91**, 2474 (1958).

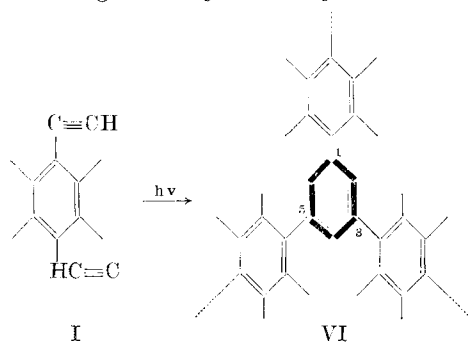
Anmerkung: 0,2proz. Lösungen der 1,4-Diäthynyl-Aromaten in geeigneten organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Dioxan oder Glykol-monomethyläther, wurden auf unbeschichteten Aluminium-Offset-Platten aufgesprüht oder aufgeschleudert und nach dem Antrocknen mit Bogenlampen unter gleichen Bedingungen belichtet (Belichtungszeit 3–10 Minuten).

Zur Herstellung von Druckplatten wurde über ein Zwischennegativ belichtet (Belichtungszeit 10 Min.). Man erhält dabei ein gut sichtbares Positivbild (s. Abb.). Durch Nachbehandeln mit 2proz. Na_3PO_4 -Lösung oder mit organ. Lösungsmitteln entfernt man die unbelichteten Anteile an 1,4-Diäthynyl-Aromaten und erhält nach Ätzen mit 1proz. Phosphorsäure die druckfertige Matrize.

In Abb. 1 sind eine ungeschwärzte, mit einem belichteten 1,4-Diäthynyl-Aromaten präparierte Offset-Druckplatte und ein von diesen Platten hergestellter Offset-Druck abgebildet (über die Herstellung vgl. Anmerkung).

Die Haftfestigkeit der Matrizen-Bildschichten ist gering und gestattet nur die Herstellung von etwa 50–100 einwandfreien Druck-Abzügen, was auf eine noch ungenügende Vernetzung der Moleküle schließen läßt. Andererseits wird aber auf Grund der geringen Haftfestigkeit eine Bildumkehr möglich, indem man die Aluminium-Offset-Platte nach dem Entwickeln und Ätzen galvanisch verkupfert und dann durch Polieren unter Zuhilfenahme von Netzmitteln die Umwandlungsprodukte an den primär belichteten Stellen entfernt.

Da bei der Umwandlung die elementare Zusammensetzung der Diäthynyl-Aromaten weitgehend erhalten bleibt und auch die Umwandlung bei solchen Verbindungen erfolgt, bei denen Reaktionen der Kerne mit Sicherheit ausgeschlossen werden können, neigen wir zu der Annahme, daß die Umwandlung ausschließlich durch Additionsreaktionen der Äthynylgruppen bewirkt wird, wobei die Reaktion unter Entstehung neuer Benzolkerne als Brückenglieder nach Art der Benzol-Synthese aus Acetylen zur Bildung hocharylierter Systeme führen könnte:



Eine kettenförmige Allen-Struktur schließen wir auf Grund spektroskopischer Befunde aus. Mit einem einheitlichen Reaktionsverlauf

ist jedoch mit aller Wahrscheinlichkeit nicht zu rechnen, wofür auch die völlige Röntgenamorphie der Umwandlungsprodukte spricht.

Es ist uns eine angenehme Pflicht Herrn Dr. O. Süß, Kalle AG., für die Überlassung von Offset-Druck-Materialien und Herrn Dr. H. BERGMANN, Frankfurt a. M., für die Anfertigung eines Röntgen-Spektrums zu danken.

Frankfurt (Main), Institut für organische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1960.