

# ANGEWANDTE CHEMIE

95. Jahrgang 1983  
Heft 3  
Seite 165–256

## Farbstoffdiffusionssysteme in der Farbphotographie

Von Christian C. Van de Sande\*

*In memoriam Otto Bayer*

Die Farbsofortphotographie, die auf der Farbstoffdiffusion basiert, ist seit ihrer Einführung (1963) ein kommerzieller Erfolg. Dies ist sicherlich zum Teil auf den spektakulären Aspekt dieser Erfindung zurückzuführen; aus demselben Grund denkt man dabei aber oft nur an die Apparatur und läßt die Chemie außer acht. Überdies war die Bildqualität zunächst schlechter als bei der konventionellen Farbphotographie. Inzwischen wurden nun photographische Materialien für die Farbsofortphotographie entwickelt, mit denen die Bildqualität sich der Qualität der gewöhnlichen Farbbilder nähert. Es ist wenig bekannt, daß die Chemie und insbesondere die Organische Chemie die Grundlage dieser neuen photographischen Produkte schafft. Erkenntnisse auf diesem Gebiet haben nicht nur die Farbstoff- und die Polymerforschung befriedigt, sondern vor allem die Suche nach besseren Farbstoffdiffusionssystemen angeregt. Das Resultat aller dieser Anstrengungen ist eine genau arbeitende, mikroskopisch kleine chemische Fabrik. Nach wie vor eröffnen sich der photographischen Industrie hierdurch lohnende Aussichten.

### 1. Einführung

Farbstoffdiffusionssysteme erlangen in der Farbphotographie immer mehr Bedeutung. Dies ist zum großen Teil dem Erfolg der bekanntesten Anwendung, der Farbsofortphotographie, zu verdanken. Vor kurzem sind nun andere interessante Anwendungen eingeführt worden, die es sowohl dem Amateur als auch dem professionellen Photographen ermöglichen, innerhalb einer Minute oder weniger Minuten Kopien von farbigen Vorlagen ohne komplizierte und vielstufige Verarbeitung zu erhalten. Die Chemie dieser Materialien ist außerhalb des Spezialgebiets verhältnismäßig unbekannt. Eine ältere, wenig detaillierte Übersicht<sup>[1b]</sup>, obgleich in einem photographischen Nachschlagewerk hervorragender Qualität veröffentlicht<sup>[1a]</sup>, blieb ziemlich unbekannt (vgl. <sup>[1c]</sup>). In der vorliegenden Übersicht soll nun die Chemie von Farbstoffdiffusionssystemen einem viel größeren Leserkreis vorgestellt werden.

In herkömmlichen photographischen Materialien befindet sich das endgültige Bild in der Schicht, die ursprünglich das lichtempfindliche Silberhalogenid enthielt (Fig. 1, links). Ein endgültiges Schwarzweißbild besteht aus metallischem Silber, ein endgültiges Farbbild aus Farbstoffteilchen. Diffusionsübertragungsmaterialien zeichnen sich dadurch aus, daß das Bild nicht in der ursprünglichen lichtempfindlichen Schicht, sondern in einer anderen Schicht erzeugt wird (Fig. 1, rechts). Während der Entwicklung diffundieren aktive Komponenten aus der lichtempfindlichen Schicht in die Empfangsschicht, wo die Bildteilchen entstehen. Das aufgezeichnete Bild wird also durch Diffusion übertragen.

Schwarzweißbilder werden erhalten, wenn die beweglichen Komponenten lösliche Silbersalze sind, die an Silberkeimen in der Empfangsschicht in metallisches Silber umgewandelt werden. Solche Systeme werden hier nicht erörtert (Übersichten siehe <sup>[2,3]</sup>). Wir werden uns vielmehr mit Diffusionsübertragungssystemen beschäftigen, die zu Farbbildern führen. Die Betrachtung dieser Systeme wird auf die organisch-chemischen Reaktionen beschränkt, wel-

\* Dr. C. C. Van de Sande  
F & E-Laboratorien, Agfa-Gevaert N. V.  
Septestraat 27, B-2510 Mortsel (Belgien)

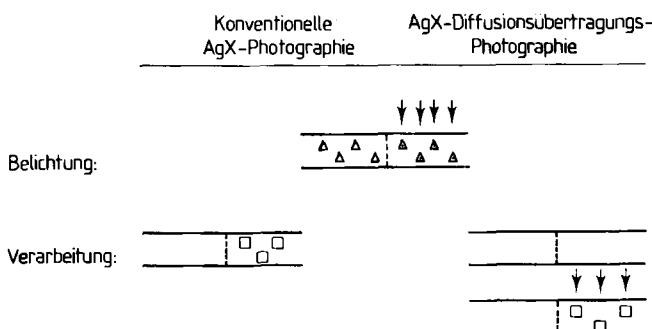


Fig. 1. Vergleich zwischen konventionellen Systemen und Diffusionsübertragungssystemen. Typisch für letztere ist die Diffusion der aktiven Komponenten aus der ursprünglichen lichtempfindlichen Schicht in eine andere Schicht (Bildempfangsschicht), wo das Bild durch Ablagerung dieser Komponenten aufgebaut wird. Das Schicksal des Silberhalogenids in der ursprünglichen lichtempfindlichen Schicht des Diffusionsübertragungsmaterials ist hier irrelevant und wird nicht behandelt.  $\Delta$ : Unbelichtetes Silberhalogenid;  $\square$ : Bildteilchen.

che die bildmäßige oder antibildmäßige Diffusion der beweglichen Komponenten ermöglichen. Die Chemie der Farbstoffe und Polymere für die Farbphotographie im Zusammenhang mit der Diffusionsübertragung kann aus Platzgründen nur gestreift werden (siehe [4]).

## 2. Grundlagen

Farbige Bilder können nur erhalten werden, wenn die beweglichen aktiven Komponenten eines Diffusionsübertragungssystems zu Farbstoffen in der Empfangsschicht führen. Was immer diese Komponenten sein mögen – Farbstoffe, Farbstoffvorläufer oder in der Empfangsschicht reagierende, Farbstoff-bildende Agentien – ihre Diffusion muß mit der Belichtung der empfindlichen Schicht korreliert sein. Für die Photographie ergeben sich zwei Möglichkeiten:

- *bildmäßige Diffusion*: d. h. proportional zur Menge des entwickelten Silberhalogenids;
- *antibildmäßige Diffusion*: d. h. umgekehrt proportional zur Menge des entwickelten Silberhalogenids.

Auf beiden Wegen kann ein farbiges Bild erhalten werden.

Beim subtraktiven Farbsystem<sup>[5]</sup> für die Photographie farbiger Gegenstände verwendet man drei Silberhalogenid-haltige Schichten (Fig. 2), die für den blauen (B), grünen (G) und roten Spektralbereich (R) empfindlich sind. Jeder Schicht ist eine aktive Komponente zugeordnet, welche die Komplementärfarbe des Spektralbereiches erzeugt, für den die Schicht sensibilisiert ist: Gelb für die B-Schicht, Purpur für die G-Schicht und Blaugrün für die R-Schicht.

Nehmen wir an, wir hätten einen Weg gefunden, um eine antibildmäßige Diffusion hervorzurufen, und ein blauer Gegenstand sei aufgenommen worden (Fig. 2). So mit ist ein latentes Bild in der blauempfindlichen Schicht (B) erzeugt worden. Folglich werden bei der Verarbeitung Komponenten aus der G- und R-Schicht diffundieren, was Bildung oder Abscheidung von Purpur- und Blaugrünfarbstoff in der Empfangsschicht zur Folge hat. Die Kombina-

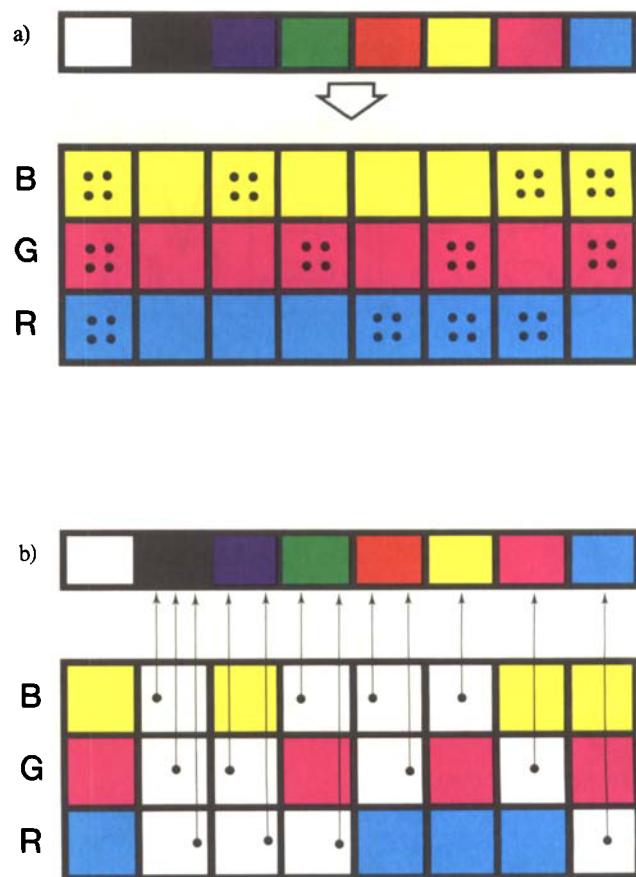


Fig. 2. Die antibildmäßige Diffusion ergibt korrekte, d. h. positive Bilder. Der Farbstoff wird in negativer Abhängigkeit von der Belichtungsdosis der Schicht freigesetzt, die den Farbstoff oder Farbstoffvorläufer enthält. Bei einem blauen Original z. B. erfolgt die Farbstoff-Freisetzung aus der grünempfindlichen G-Schicht (Purpurfarbstoff) und aus der rotempfindlichen R-Schicht (Blaugrünfarbstoff). Da Purpur Weiß minus Grün und Blaugrün Weiß minus Rot ist, ergibt die Überlagerung dieser beiden Farbstoffe in der Empfangsschicht ein blaues Bild. a) Objekt; :: belichtetes Silberhalogenid. b) Bildempfangsschicht; ↗ diffundierende Komponenten.

tion dieser Farbstoffe ergibt Blau, d. h. der blaue Gegenstand wird abgebildet. Ähnliches gilt für alle anderen Farben und Farbtöne (siehe Fig. 2), woraus abgeleitet werden kann, daß die antibildmäßige Diffusion korrekte oder positive Übertragungsbilder ergibt. Systeme mit antibildmäßiger Diffusion werden deshalb als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt ergibt die bildmäßige Diffusion komplementäre oder negative Übertragungsbilder. Solche Systeme werden als negativ arbeitend bezeichnet. Diese Erörterungen treffen nur für normale, negativ arbeitende, Silberhalogenid-haltige Schichten zu (wie in Fig. 2), bei deren Entwicklung metallisches Silber erzeugt wird, und zwar in Mengen, die der Belichtungsdosis proportional sind. In einigen Fällen jedoch kann man die Entwicklung so steuern, daß das metallische Silber in negativer Abhängigkeit von der Belichtungsdosis entsteht<sup>[6]</sup>. Dann ist eine bildmäßige Diffusion erforderlich, um ein positives übertragenes Bild zu erhalten. Im vorliegenden Beitrag wird von normalem Silberhalogenid ausgegangen, wenn nicht anders erwähnt.

Mit der Kenntnis, daß sowohl bildmäßige als auch antibildmäßige Diffusion zu einem brauchbaren Bild führen kann, steht man nun dem Problem der praktischen Durchführung gegenüber. Es ist einleuchtend, daß die Beweg-

lichkeit der aktiven Komponenten von der Belichtung des Silberhalogenids in deren unmittelbarer Nachbarschaft abhängen muß. Somit bleiben zwei Alternativen:

- Die aktiven Komponenten sind zunächst in alkalischem Medium diffusionsfähig und werden während der Verarbeitung immobilisiert, oder
- sie sind zunächst unbeweglich und werden während der Verarbeitung beweglich gemacht.

Es gibt einen Weg, um derartige belichtungsgesteuerte Beweglichkeitsänderungen zu erreichen: Die Belichtungsdosis kann chemisch übersetzt werden, und zwar in „Mengen reduzierbares Silberhalogenid“, „Mengen verbrauchte Entwicklersubstanz“ und somit in „Redoxäquivalente“. Dies ist der Schlüssel zur Lösung des Problems: *Man braucht Moleküle, deren Beweglichkeit redoxgesteuert werden kann.*

Fast dreißig Jahre sind vergangen, seit die Realisierung dieser Vorstellung in der ersten Polaroid-Patentanmeldung beschrieben wurde<sup>[7]</sup>. Inzwischen haben sich alle großen photographischen Firmen viel Mühe gegeben, um Systeme zu entwerfen und optimieren, die diesen Anforderungen genügen. Man unterscheidet vier Hauptkategorien:

- redoxgesteuerte Löslichkeitsänderungen,
- Systeme, welche auf farberzeugenden Kupplungsreaktionen basieren, wie sie aus der Farbphotographie bekannt sind,
- redoxgesteuerte Spaltungen,
- Reaktionen mit Silber-Ionen.

Diese Methoden werden in den folgenden vier Abschnitten diskutiert. In einem gesonderten Abschnitt sind schließlich einige weniger wichtige Methoden zusammengestellt.

### 3. Redoxgesteuerte Löslichkeitsänderungen

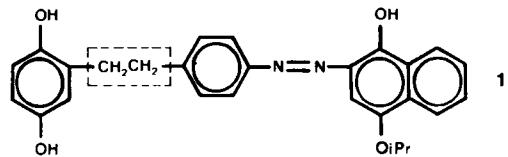
#### 3.1. Das Farbstoff-Entwickler-System

Das Farbstoff-Entwickler-System ist das wichtigste der Systeme, die auf redoxgesteuerten Löslichkeitsänderungen beruhen. Von Rogers bei der Polaroid Corporation<sup>[7]</sup> erfunden, bildete es die Grundlage des 1963 eingeführten Polaroid-Sofortmaterials und wird auch im heutigen Polaroid-Material verwendet. Die „aktiven Komponenten“ in diesem System sind *Farbstoff-Entwickler-Moleküle*

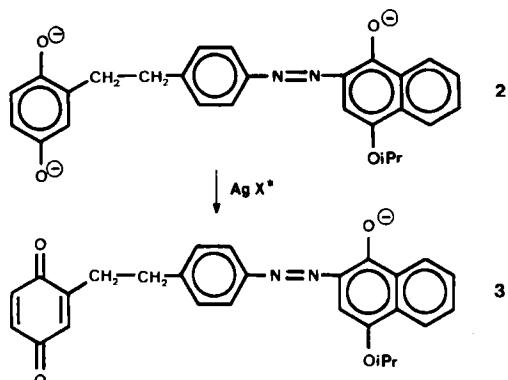
Dev–Link–Dye

Wie der Name sagt, enthalten sie sowohl einen Entwickler-Teil *Dev* (z.B. eine Hydrochinon- oder *p*-Aminophenol-Einheit) als auch einen Farbstoff- (oder Farbstoffvorläufer-)Teil *Dye*. Beide Fragmente sind durch eine isolierende Gruppe (*Link*) verbunden, deren Hauptaufgabe darin besteht, die *Dye*- und *Dev*-Teile elektronisch zu isolieren: Redoxänderungen im *Dev*-Teil können dadurch den Chromophor des *Dye*-Teils nicht direkt beeinflussen. Darüber hinaus muß die *Link*-Gruppe unter den Entwicklungsbedingungen und während der gesamten Entwicklungsdauer (Größenordnung: Minuten) hydrolytisch stabil sein. Ein

Beispiel für ein lange bekanntes Farbstoff-Entwickler-Molekül ist 1: die Ethylengruppe verbindet das Hydrochinon-fragment mit dem purpurfarbenen Azonaphthol-Farbstoff. Neuere Aktivitäten in der Farbstoff-Entwickler-Chemie konzentrierten sich auf die Verbesserung der Lichtechtheit und haben die Einführung von vormetallisierten (d.h. Metallion-komplexierten) Farbstoffen in das Polacolor-2-Material ermöglicht (1975) (Einzelheiten siehe<sup>[4]</sup>).



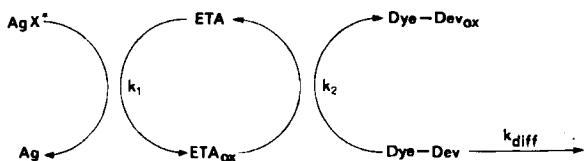
Die Farbstoff-Entwickler-Moleküle liegen im Material als sehr feine Emulsion in einem Gelatinebindemittel vor, das auch das lichtempfindliche Silberhalogenid enthalten kann. Das Silberhalogenid kann sich auch in einer anliegenden Schicht befinden. Im alkalischen Medium während der Entwicklungsphase werden diese Moleküle ionisiert; sie lösen sich und können somit diffundieren. An den belichteten Stellen werden diese ionisierten Farbstoff-Entwickler-Moleküle (z. B. 2) infolge der Entwicklung des belichteten Silberhalogenids ( $\text{AgX}^+$ ) zu unbeweglichen Chinonen (z. B. 3) oxidiert (Schema 1)<sup>[8]</sup>.



Schema 1. Oxidation des Farbstoff-Entwickler-Moleküls 2 zu 3.

Wenn keine Oxidation stattfindet (wie etwa an unbelichteten Stellen), diffundieren die ionisierten Farbstoff-Entwickler-Moleküle (z. B. 2) in die Empfangsschicht (oder -folie), wo sie gebeizt werden. Das System führt zu antibildmäßiger Diffusion und ergibt ein positives übertragenes Bild, falls normale Silberhalogenidschichten verwendet werden (siehe Abschnitt 2).

Obgleich die Farbstoff-Entwickler-Moleküle (definitionsgemäß!) das belichtete Silberhalogenid entwickeln könnten, wird für diese Aufgabe ein konventioneller Hilfsentwickler (z. B. *p*-Tolylhydrochinon) verwendet, und zwar aus Gründen, die durch Analyse der Kinetik des Systems verständlich werden. In Schema 2 sind die Reaktionen zusammengefaßt, die an den belichteten Stellen stattfinden. Der Elektronenüberträger ETA (*Electron Transfer Agent*) ist der Hilfsentwickler, der belichtetes Silberhalogenid mit der Geschwindigkeit  $k_1$  reduziert. Er wird dabei in seine oxidierte Form  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  umgewandelt, die ihrerseits die Farbstoff-Entwickler-Moleküle oxidiert (Geschwindigkeit



Schema 2. Redoxreaktionen an den belichteten Stellen im Farbstoff-Entwickler-System. ETA (Electron Transfer Agent) dient als Hilfsentwickler. Die isolierende Gruppe „Link“ ist weggelassen worden.

$k_2$ ). Diese Oxidation regeneriert ETA, das demnach keinem anderen Zweck dient, als Elektronen von den Farbstoff-Entwickler-Molekülen zum belichteten Silberhalogenid zu pumpen.

Um reibungslos zu funktionieren, muß das System mehrere Bedingungen erfüllen. Vor allem müssen die Redoxpotentiale so groß sein, daß die in Schema 2 zusammengefaßten Vorgänge zu einer ausreichend negativen Änderung der freien Energie des Systems führen. Dies läuft auf die Forderung

$$E^0(\text{Dye-Dev}) < E^0(\text{ETA}) < E^0(\text{Ag}/\text{AgX}^*) \quad (\text{a})$$

hinaus, was die Wahl der Farbstoff-Entwickler-Substanz und des Elektronenüberträgers ETA beschränkt.

Eine kinetische Betrachtung zeigt, daß belichtete und unbelichtete Bereiche nur dann gut differenziert werden, wenn die Geschwindigkeiten  $k_2$  und  $k_{\text{diff}}$  der folgenden Ungleichung entsprechen:

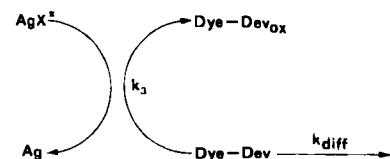
$$k_2 > k_{\text{diff}} \quad (\text{b})$$

Falls diese Bedingung nicht erfüllt ist, d. h. wenn die Diffusion des Farbstoff-Entwickler-Moleküls mit der Oxidation konkurriert, findet eine unerwünschte Farbstoffübertragung auch an belichteten Stellen statt, so daß es zu einem Farbstich kommt. Die Wechselwirkungsgeschwindigkeit  $k_2$  ist aus der Diffusionsgeschwindigkeit  $k'_{\text{diff}}$  von  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  und der wirklichen Redox-Wechselwirkungsgeschwindigkeit zusammengesetzt und erfüllt daher die Beziehung

$$k'_{\text{diff}} > k_2 \quad (\text{c})$$

Die Kombination der Ungleichungen (b) und (c) läßt erkennen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  in einem brauchbaren System größer als die Diffusionsgeschwindigkeit des Farbstoff-Entwickler-Moleküls sein muß. Dies wird durch Anwendung kleiner und kompakter ETA-Moleküle (z. B. *p*-Tolylhydrochinon oder 1-Phenyl-3-pyrazolidinon (Phenidon)) erreicht.

Man könnte sich fragen, warum der Elektronenüberträger ETA notwendig ist. Ohne ihn (siehe Schema 3) wäre die Entwicklung (Geschwindigkeit  $k_3$ ) des belichteten Silberhalogenids von der wirklichen Redoxreaktion und der



Schema 3. Vereinfachtes, aber unbrauchbares Farbstoff-Entwickler-System.

Diffusion von Farbstoff-Entwickler-Substanz zu den Körnern abhängig. Die Ungleichung (d) würde zutreffen, was bedeutet, daß die Diffusion der Farbstoff-Entwickler-Moleküle in die Empfangsschicht stark mit der Oxidation dieser Moleküle konkurriert. Ein Farbschleier wäre die Folge.

$$k_3 < k_{\text{diff}} \quad (\text{d})$$

Obgleich durch den in Schema 2 skizzierten Mechanismus die Grundlage für das Polaroid-Sofortmaterial geschaffen war, mußte vor der Markteinführung noch eine Fülle von Problemen gelöst werden (siehe [3,4]). Figur 3 gibt einen Eindruck von der Komplexität des Polaroid-Integralfilms.



Fig. 3. Schematischer Schnitt durch eine Polaroid-Integralfilmeinheit (siehe Text).

Nach der Belichtung wird eine solche integrale Filmeinheit von einem Walzenpaar aus dem Apparat gestoßen. Dabei wird ein Behälter mit der Verarbeitungslösung zerbrochen, der sich am Rande der Einheit befindet. Diese „Lösung“ ist eine viskose Paste, die Alkali, Wasser, Titan-dioxid und Trübungsfarbstoffe enthält, welche den Bildaufzeichnungsteil schützen und die Bilderzeugung im Tageslicht ermöglichen. Unterhalb jeder lichtempfindlichen Schicht befindet sich eine Farbstoff-Entwickler-Schicht: Diese Anordnung ist notwendig, weil die Farbstoff-Entwickler-Substanzen in demjenigen Spektralbereich absorbieren, für den die benachbarten Silberhalogenidschichten sensibilisiert sind. Der Einbau der Farbstoff-Entwickler-Substanzen in die  $\text{AgX}$ -Schichten würde die photographische Empfindlichkeit erheblich herabsetzen, sogar wenn deren Absorption durch Umwandlung in alkalilabile Derivate („verschobene Farbstoff-Entwickler“<sup>[9]</sup>) zu kürzeren Wellenlängen verschoben wäre. Der Bildempfangsteil enthält eine Beizschicht, um die eindiffundierten Farbstoffe abzufangen, eine Säureschicht, um das überschüssige, in der Verarbeitungslösung enthaltene Alkali zu neutralisieren, und eine Verzögerungsschicht, um die Neutralisationszeit abzustimmen.

Ein Nachteil des Farbstoff-Entwickler-Systems besteht darin, daß die diffundierenden oder gebeizten Farbstoff-Entwickler-Moleküle noch redoxwirksam sind und daher auf dem Weg durch andere Aufzeichnungsschichten (siehe

Fig. 3) von  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  oder in der Beizschicht von der Luft oxidiert werden können. Dies führt zu inkorrekt Farbwiedergabe bzw. unerwünschtem Gelbschleier.

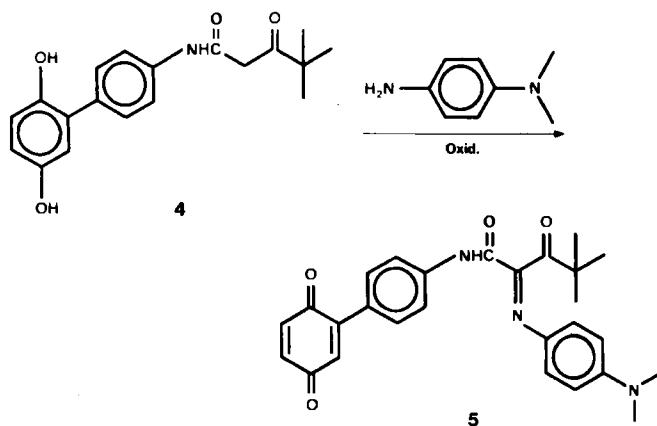
Die Oxidation durch  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  kann zum Teil durch genaues Steuern der Entwicklung in und der Diffusion aus den drei lichtempfindlichen Schichten beschränkt werden: Erst wenn die Entwicklung der blauempfindlichen Schicht und alle Redoxreaktionen in dieser Schicht beendet sind, fängt die Entwicklung in der grünempfindlichen Schicht an usw. Gerade diese beiden Mängel des Polaroid-Farbstoff-Entwickler-Systems haben jedoch die Suche nach anderen Farbstoffübertragungssystemen angeregt (siehe Abschnitte 4–7).

### 3.2. Das Farbkuppler-Entwickler-System

Eine Alternative zu den „verschobenen Farbstoff-Entwicklern“ sind die *Farbkuppler-Entwickler*<sup>[10,11]</sup>. In diesen farblosen Molekülen (z. B. 4 in Schema 4) des Typs

Dev–Link–Coup

haben *Dev* und *Link* dieselbe Bedeutung wie vorher, und *Coup* ist eine farberzeugende Kupplergruppe. Solche Kupplergruppen sind aus der konventionellen Farbphotographie bekannt<sup>[12]</sup>. Kuppler-Entwickler-Moleküle werden wie Farbstoff-Entwickler-Moleküle durch Oxidation in Abhängigkeit von der Belichtungsdosis immobilisiert. Der restliche Kuppler-Entwickler diffundiert in die Empfangsschicht, wo er gebeizt wird. Die Farbe kann dann auf zwei Wegen entstehen (Schema 4): 1. Die Empfangsschicht wird

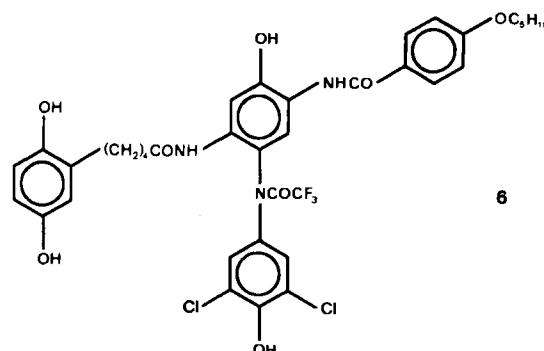


Schema 4. Immobilisierung von Farbkuppler-Entwicklern 4 an belichteten Stellen unter Bildung von 5.

von der lichtempfindlichen Einheit getrennt und zuerst in eine Farbentwicklerlösung und dann in eine oxidierende Lösung eingetaucht<sup>[10]</sup>. 2. Ein Oxidationsmittel wird in die Empfangsschicht und eine Farbentwicklersubstanz an anderer Stelle in das Material eingearbeitet<sup>[11]</sup>. Die Kupplung z. B. zum Farbstoff 5 findet dann in der Beizschicht ohne Trennung oder zusätzliche Verarbeitungsstufen statt.

Eng verwandt mit den Farbkuppler-Entwicklern sind die *oxychromen Entwickler*<sup>[13]</sup>. Es handelt sich um Entwickler, welche stabilisierte (d. h. geschützte) reduzierte Azomethin- oder Indophenol-Strukturen (z. B. 6) enthalten. Da

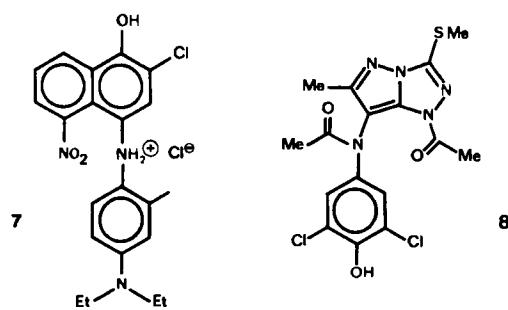
diese Moleküle farblos sind, können sie den lichtempfindlichen Emulsionsschichten direkt einverlebt werden. Eine Differenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen findet wie bei den Farbstoff-Entwicklern statt.



Die Farbstoffe bilden sich durch Deblockierung (z. B. alkalische Abspaltung der Trifluoracetylgruppe in 6) und Luftoxidation oder noch besser Wechselwirkung mit Oxidationsmitteln in der Empfangsschicht. Organische Peroxide<sup>[14]</sup>, Iodosylverbindungen<sup>[15]</sup> und Nitrylradiikale<sup>[16]</sup> sind in diesem Zusammenhang vorgeschlagen worden.

### 3.3. Leukofarbstoffe

Leukofarbstoffe können bisweilen als sehr spezielle oxychrome Farbstoff-Entwickler verwendet werden, in denen Entwicklersubstanz und reduzierter Farbstoff identisch sind<sup>[17–19]</sup>. Sie müssen belichtetes Silberhalogenid reduzieren, der Leukofarbstoff muß in alkalischer Medium ausreichend beweglich sein, und der oxidierte Leukofarbstoff muß in alkalischer Medium unbeweglich sein. Die bildmäßige Immobilisierung in Abhängigkeit von der Belichtungsdosis und die Diffusion von restlichem Leukofarbstoff in eine oxidierende Beizschicht erzeugen ein positives Bild. Besonders interessant sind Leuko-Indoaniline oder Leuko-Azomethinfarbstoffe<sup>[20]</sup> und deren Derivate (z. B. 7 und 8)<sup>[21]</sup>. Da die freien Leukofarbstoffe gegen Luftoxidation empfindlich sind, werden Hydrochloride oder acyierte Derivate verwendet.



### 4. Auf farberzeugenden Kupplungsreaktionen basierende Systeme

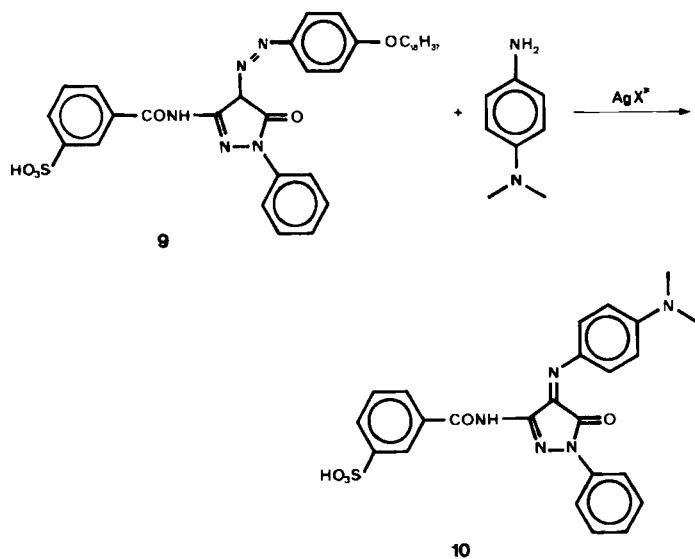
Es ist mehrfach versucht worden, aus der Farbphotographie bekannte oxidative Kupplungsreaktionen<sup>[12]</sup> so zu modifizieren, daß sie die Forderungen der Diffusionsübertragungsphotographie erfüllen. Entscheidend ist, daß bei

der Kupplungsreaktion ein beweglicher Farbstoff entsteht oder ein beweglicher Farbstoff immobilisiert wird. Trotz großer Anstrengungen zur Optimierung der in den Abschnitten 4.1–4.6 beschriebenen Systeme konnte noch keines davon in einem handelsüblichen Material verwendet werden. Bei den in den Abschnitten 4.1–4.3 und 4.5 erörterten Systemen ist dies beinahe sicher der Fleckenbildung in der Empfangsschicht durch Luftoxidation des überschüssigen Farbentwicklers zuzuschreiben.

#### 4.1. Das „Diffusible Dye Release“-System

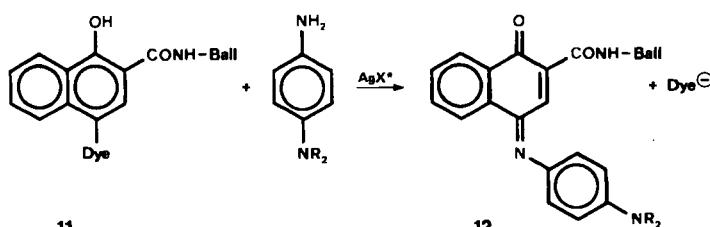
Es gibt zwei direkte Wege<sup>[22–24]</sup>, um die klassischen farbbildenden Kupplungsreaktionen<sup>[12]</sup> für die Diffusionsübertragungsphotographie nutzbar zu machen.

Kuppler wie etwa Verbindung 9 (Schema 5), die eine immobilisierende Ballastgruppe an der Kupplungsstelle enthalten, sind zu Anfang unbeweglich, stoßen diese Ballastgruppe aber bei der Kupplung ab. Dabei wird ein diffusionsfähiger Farbstoff (hier der Purpurfarbstoff 10) erzeugt; er enthält eine oder mehrere solubilisierende Gruppen (z.B. SO<sub>3</sub>H), die zum Erreichen der erforderlichen Diffusionsgeschwindigkeit beitragen.



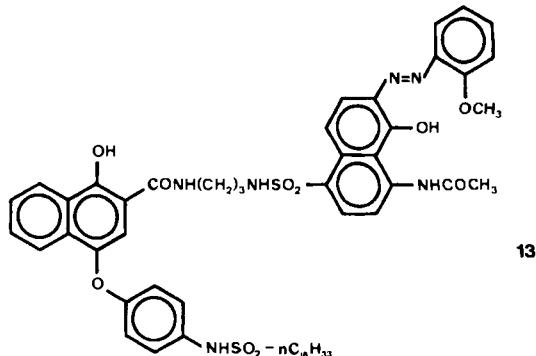
Schema 5. Bildung des diffusionsfähigen Farbstoffs 10 durch Freisetzung einer Ballastgruppe (d.h. diffusionsverhindern Gruppe) an der Kupplungsstelle des Farbkupplermoleküls 9.

Die Alternative sind Kuppler, die einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzen<sup>[25]</sup>. Solche Kuppler werden durch eine Ballastgruppe („Ball“) an beliebiger Stelle außer an der Kupplungsstelle (siehe 11 in Schema 6) immobilisiert.



Schema 6. Freisetzung eines diffusionsfähigen Farbstoffs (Dye) aus einem Farbkupplermolekül 11 mit Ballastgruppe (Ball), das an der Kupplungsstelle einen Farbstoffrest enthält.

Zusätzlich enthalten sie an der Kupplungsstelle einen solubilisierten Farbstoffrest („Dye“). Bei der Reaktion mit oxidiertem Farbentwickler setzen diese DDR-(Diffusible Dye Release)-Kuppler<sup>[25]</sup> den diffusionsfähigen Farbstoff frei. Das andere, mit der Ballastgruppe versehene Produkt ist farbig (blaugrün im Falle von 12), stört aber nicht, weil es in der ursprünglichen Schicht zurückbleibt.

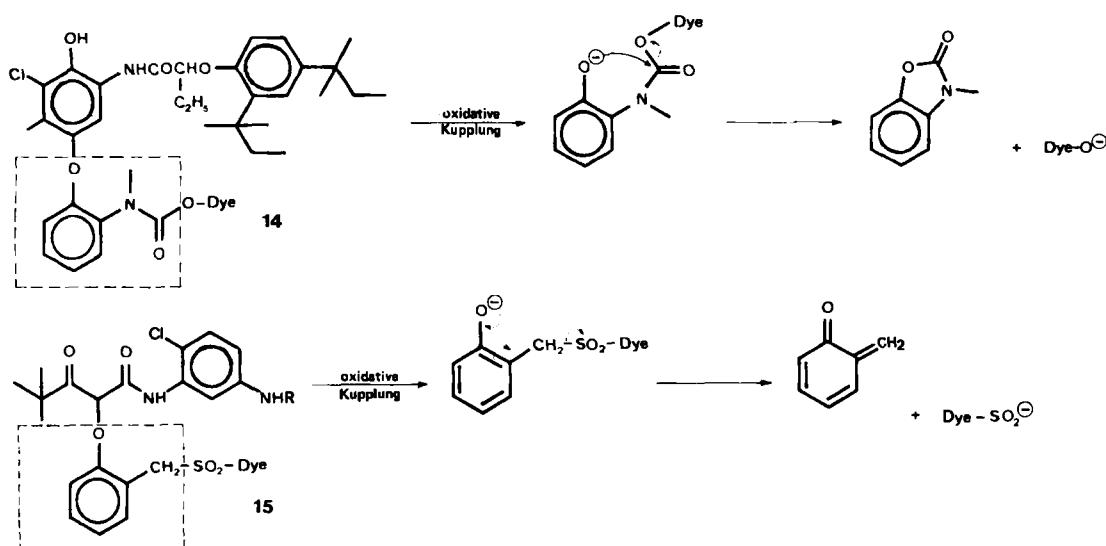


13

Kuppler dieser beiden Typen bewirken eine bildmäßige Farbstoffdiffusion und erfordern daher positiv arbeitende lichtempfindliche Schichten (siehe Abschnitt 2)<sup>[6]</sup>, wenn ein positives übertragenes Bild gewünscht wird. Verwendet man jedoch Kuppler, die eine Ballastgruppe an der Kupplungsstelle und einen Farbstoffrest an einer anderen Stelle enthalten (z. B. 13), genügen normale, negativ arbeitende Silberhalogenidschichten, falls das beibehaltene Farbstoffbild statt des übertragenen Bildes<sup>[26]</sup> benutzt wird. Tatsächlich verbleiben bei der farbbildenden Kupplung von Kupplern wie 13 nur farblose Ballastgruppen in der lichtempfindlichen Schicht, denn der produzierte Indoanilin-Farbstoff diffundiert in die Empfangsschicht. Da der Grad der Kupplung der Belichtung proportional ist, resultiert eine antibildmäßige Verteilung des zurückgebliebenen Kupplers, und falls die eingearbeiteten Farbstoffe der Sensibilisierung der Silberhalogenidschicht komplementär sind, bleibt ein positives Bild zurück (vgl. Fig. 2).

Die Abstimmung der Kinetik des Systems auf die photographischen Erfordernisse gelingt in beschränktem Ausmaß durch Variieren der Kinetik der Kupplungsreaktion; dazu sind Strukturänderungen entweder im Kupplerrest oder im Farbentwickler notwendig. Eine interessante dritte Möglichkeit ist, eine „Verzögerungsgruppe“ (wie in Schema 7 angedeutet) zwischen einem diffusionsfähigen Farbstoff und der Kupplungsstelle eines DDR-Kupplers anzugeordnen. Bei der Kupplung mit oxidiertem Farbentwickler wird die Kombination von Verzögerungsgruppe und Farbstoff freigesetzt. Durch diese Verzögerungsgruppe verlangsamt sich die Diffusion des Farbstoffes in die Empfangsschicht, da eine anschließende intramolekulare Reaktion in der Verzögerungsgruppe notwendig ist, um einen diffusionsfähigen Farbstoff zu erhalten: So wird es möglich, die Farbstoff-Freisetzung genau abzustimmen. Sowohl die Ringschlußreaktion<sup>[27]</sup> (wie bei 14) als auch die Chinonmethid-Bildung<sup>[28]</sup> (wie bei 15) haben sich zur Zeitabstimmung bewährt.

Ein Nachteil von DDR-Kupplern, die einen freizusetzenden Farbstoff enthalten, ist deren Lichtabsorption mit gleichzeitigem Verlust an photographischer Empfindlichkeit, wenn solche Kuppler sich in einer lichtempfindlichen

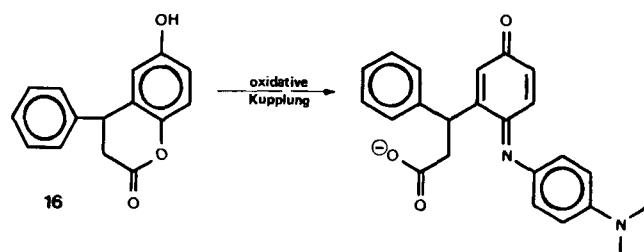


Schema 7. Zweistufen-Farbstoff-Freisetzung aus den Kupplern 14 und 15 durch Verwendung von Verzögerungsgruppen (eingehaftet).

Schicht befinden. Sowohl „verschobene Farbstoffe“ als auch oxyochrome Farbstoffe (acylierte Leukofarbstoffe)<sup>[13b]</sup> bieten sich wiederum als mögliche Problemlösungen an.

#### 4.2. Chromogene Bildung einer solubilisierenden Gruppe

Eine Variante der Verbindungen aus Abschnitt 4.1 sind Zwei-Äquivalent-Kuppler wie 16<sup>[12]</sup>, in denen die austretende Gruppe ein Sulfonsäure- oder Carbonsäure-Vorläufer ist, der als Ring mit dem Hauptgerüst des Kupplermoleküls verbunden ist (Schema 8)<sup>[29]</sup>.



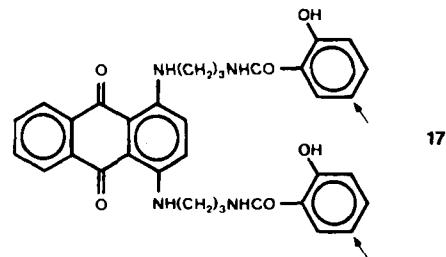
Schema 8. Freisetzung einer Carbonsäuregruppe in einem Zwei-Äquivalent-Kuppler.

Beim Kuppeln mit oxidiertem Farbentwickler wird eine solubilisierende Gruppe erzeugt. Da eine Ballastgruppe fehlt, bleibt es zweifelhaft, ob sich die Beweglichkeit mit diesem System wirklich genügend differenzieren lässt.

#### 4.3. Kuppelnde Farbstoffe

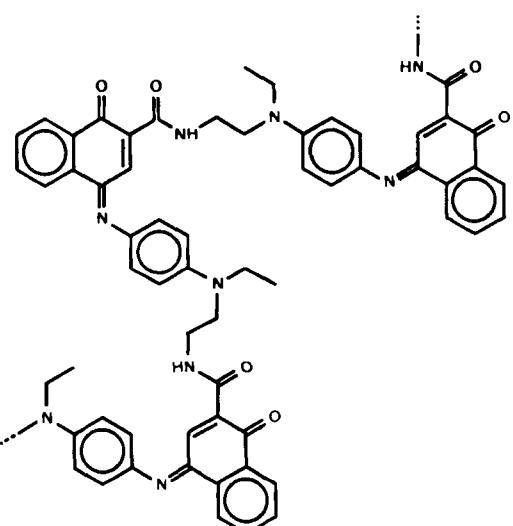
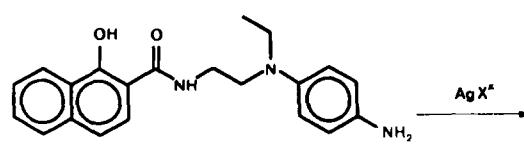
Farbstoffe lassen sich durch die konventionelle Kupplungsreaktion nicht nur diffusionsfähig, sondern auch diffusionsunfähig machen<sup>[30,31]</sup>. Dies wird dadurch erreicht, daß man Farbstoffe wie etwa 17 verwendet, die eine oder mehrere Kupplungsstellen (Pfeile) für den oxidierten Farbentwickler enthalten. Die oxidative Kupplung entfernt solubilisierende Gruppen (phenolische Hydroxygruppen bei 17) und vergrößert das Moleköl, so daß die Diffusion verhindert wird. Anders als die Systeme in den Abschnit-

ten 4.1 und 4.2 ist dies ein positiv arbeitendes System (antibildmäßige Diffusion).



#### 4.4. Selbstkuppelnde Entwickler

Moleküle wie 18, welche sowohl einen Kuppler- als auch einen Farbentwickler-Teil enthalten, können bei der



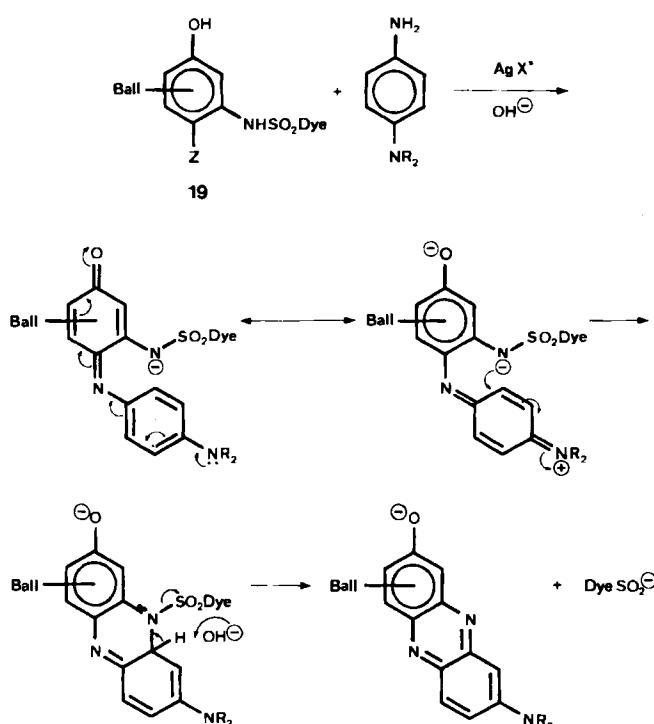
Schema 9. Oxidation des selbstkuppelnden Entwicklers 18 zu einem polymeren Kupplungsprodukt.

Oxidation intermolekular zu Polymeren kuppeln (Schema 9)<sup>[32]</sup>. Selbstkuppelnde Entwicklersubstanzen, die in eine lichtempfindliche Schicht eingebaut sind, werden an den belichteten Stellen immobilisiert.

Unverbrauchter Selbstkuppler (hauptsächlich an den unbelichteten Stellen) diffundiert in die Empfangsschicht, wo ein Oxidationsmittel die immobilisierende und farbstoffbildende Kupplungsreaktion bewirkt. Die Diffusion ist antibildmäßig, das Übertragungssystem arbeitet positiv.

#### 4.5. Das Azin-System

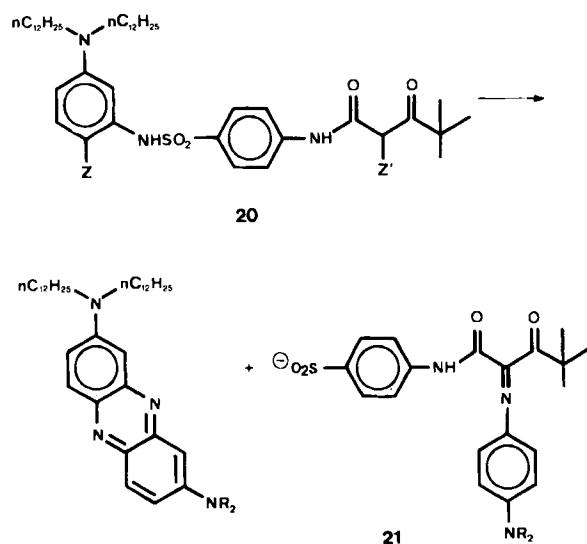
*m*-Sulfonamido-substituierte Phenole (z. B. 19, Schema 10) oder Aniline sowie deren Naphthalin-Analoga cyclisieren bekanntlich nach der oxidativen Kupplung mit Farbentwicklern zu Azinfarbstoffen<sup>[33]</sup>. Diese Reaktionen können für Farbdiffusionszwecke (Schema 10) genutzt werden, wenn der *m*-Sulfonamidosubstituent einen Farbstoffteil und der Kuppler eine Ballastgruppe (d. h. eine immobilisierende Gruppe) enthält<sup>[34, 35]</sup>. Der Substituent Z kann Wasserstoff oder eine beliebige Gruppe<sup>[12]</sup> sein, die durch oxidierte Farbentwickler (Halogen, Alkoxy, Arylthio usw.) ersetzt werden kann. Nach Schema 10 werden beim Ringschluß Sulfinat-solubilisierte Farbstoffe abgespalten.



Schema 10. Farbstoff-Freisetzung aus *m*-Sulfonamido-substituierten Phenolen 19 durch Farbstoffkupplung und anschließende Cyclisierung.

Statt eines Farbstoffes kann ebensogut ein solubilisierter Kupplerrest (z. B. aus 20, Schema 11) freigesetzt werden<sup>[36]</sup>. Die Bildung des diffusionsfähigen Farbstoffes (z. B. 21) erfordert eine zweite oxidative Kupplungsreaktion.

Beide Arten der Azin-bildenden Kuppler sind durch bildmäßige Farbstoffdiffusion gekennzeichnet: Die Systeme arbeiten demnach negativ. Ein zusätzlicher Nachteil der Kuppler-freisetzenenden Version ist, daß die Farbstoff-

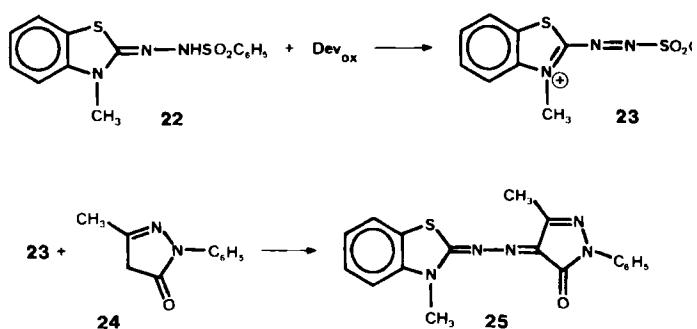


Schema 11. Entstehung von Azomethin- (oder Indophenol- oder Indoanilin-) Farbstoff und dessen Freisetzung durch Phenazin-Bildung.

bildung (Schema 11) vier (Z, Z' ≠ H) bis acht (Z, Z' = H) Äquivalente Silberhalogenid erfordert.

#### 4.6. Das Sulfonylhydrazone-System

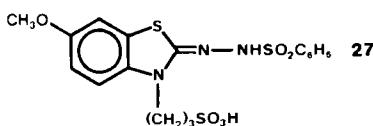
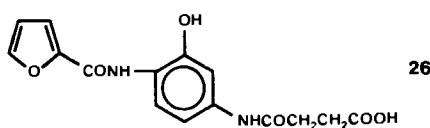
Sulfonylhydrazone, besonders die von cyclischen Aminen abgeleiteten (z. B. 22, Schema 12), können mit den aus der traditionellen Farbphotographie<sup>[12]</sup> bekannten, phenolischen oder aktive Methylengruppen enthaltenden Kupplern (z. B. 24, Schema 12) reagieren und sind deswegen von Hünig et al.<sup>[37]</sup> eingehend untersucht worden. Es werden farbige Produkte (z. B. 25) gebildet; die Reaktion kann als Grundlage einer alternativen Chemie der Farbphotographie dienen (im Gegensatz zur Fischer-Chemie; vgl. [12]).



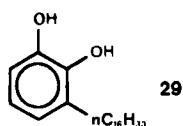
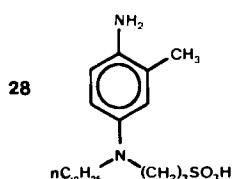
Schema 12. Entstehung des farbigen Produkts 25 durch oxidative Kupplung des Sulfonylhydrazons 22 mit dem Kuppler 24, der eine aktive Methylengruppe enthält.

Die Kupplungsreaktion eignet sich für die Diffusionsübertragung, falls sowohl der Kuppler (z. B. 26) als auch das in der Emulsionsschicht vorhandene Sulfonylhydrazen (z. B. 27) in alkalischerem Medium diffundieren können<sup>[38]</sup>. An den unbelichteten Stellen diffundieren sowohl der Kuppler als auch das Sulfonylhydrazen in eine Empfangsschicht, die ein Oxidationsmittel enthält. Es bewirkt die Kupplung dieser beiden Komponenten zu einem Farbstoff, der anschließend gebeizt wird. An den belichteten

Stellen kann eine der beiden beweglichen Komponenten je nach der Natur des Entwicklers immobilisiert werden. Verwendet man Ballastgruppen-haltige *N,N*-Dialkyl-*p*-pheny-

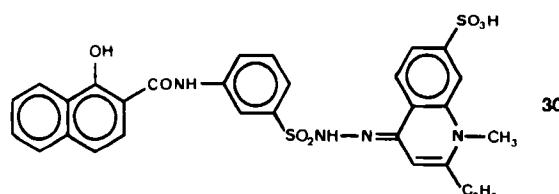


lendiamine wie 28, so immobilisiert eine oxidative Kupplung mit dessen Oxidationsprodukt den Kuppler. Ein Brenzcatechin wie 29 verhindert jedoch die Diffusion des Sulfonylhydrazons durch oxidative Kupplung. Weder 28 noch 29 sind wegen der Ballastgruppe als aktive Entwicklersubstanzen für belichtetes Silberhalogenid geeignet.



Deshalb wird eine kleine Menge einer sehr beweglichen Entwicklersubstanz, z. B. 1-Phenyl-3-pyrazolidinon, verwendet, das als Elektronenüberträger (ETA) zwischen der Ballastgruppen-haltigen Hauptentwicklersubstanz und dem belichteten Silberhalogenid<sup>[39]</sup> dient: An den belichteten Stellen wird ETA zu  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  oxidiert, das die Hauptentwicklersubstanz oxidiert und dadurch ETA regeneriert (vgl. Schema 2). Das System führt zu antibildmäßiger Farbstoffbildung in der Empfangsschicht und arbeitet daher positiv.

Eine gute Farbwiedergabe erfordert die Verwendung von drei Kuppler/Sulfonylhydrazone-Paaren (die je einer der lichtempfindlichen Schichten zugeordnet sind), die einen Partner (Kuppler oder Sulfonylhydrazone) gemeinsam haben; andernfalls könnten unerwünschte, gemischte Kupplungen in der Empfangsschicht stattfinden. Das Material muß somit vier farbbildende Komponenten enthalten. Diese Zahl kann auf drei herabgesetzt werden<sup>[38]</sup>, wenn sowohl die Kuppler- als auch die Sulfonylhydrazonefunktion in diffusionsfähigen Molekülen wie 30 kombi-



nieren sind. Die drei Verbindungen müssen entweder den gleichen Kuppler- oder den gleichen Sulfonylhydrazone-Teil enthalten.

## 5. Redoxgesteuerte Spaltungen

Das Farbstoff-Entwickler-System und verwandte Systeme haben den Nachteil, daß die diffundierenden Moleküle auf ihrem Weg durch andere lichtaufzeichnende Schichten unerwünschten Oxidationen ausgesetzt und nach dem Beizen gegen Luftoxidation empfindlich sind (vgl. Abschnitt 3.1). Verwendet man jedoch Systeme mit Farbentwicklern, so bilden sich Flecken durch deren Oxidation an der Luft. Sowohl aus diesen praktischen Gründen als auch aus Patentgründen haben alle Firmen, die sich mit der Farbphotographie befassen, nach anderen Systemen gesucht. Die wichtigste Gruppe davon basiert auf redoxgesteuerten Spaltungsreaktionen<sup>[40]</sup>; alle handelsüblichen Farbstoffübertragungssysteme außer dem Polaroid-System gehören zu dieser Kategorie.

Die aktiven Moleküle in einem Farbstoff-freisetzenden Redoxsystem enthalten einen Redoxteil *Redox*, der an einen Farbstoff oder Farbstoffvorläufer gebunden ist, und eine Ballastgruppe *Ball*, die das Molekül diffusionsunfähig macht. Kennzeichnend für die Gruppe *Link* zwischen *Redox* und *Dye* (oder Farbstoffvorläufer) ist, daß sie unter den Entwicklungsbedingungen in einem einzigen Redoxzustand labil und in allen anderen Redoxzuständen stabil ist. Daher ist das Freisetzen des Farbstoffs redoxbedingt und kann mit der Belichtungsdosis des Silberhalogenids über den Entwicklungsvorgang korreliert werden.

### Ball-Redox-Link-Dye

1. Ball-Ox-Link-Dye  $\longrightarrow$  Ball-Ox + Link-Dye  
31
2. Ball-Red-Link-Dye  $\longrightarrow$  Ball-Red + Link-Dye  
32

Fig. 4. Es gibt zwei Untergruppen von DRR-Systemen: 1. oxidativ spaltbare, 2. reduktiv spaltbare Systeme (Einzelheiten siehe Text).

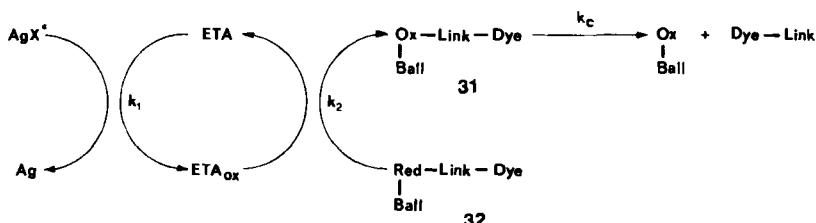
Für photographische Anwendungen seien zwei Untergruppen der DRR-Familie<sup>[40]</sup> betrachtet:

- Systeme, die Farbstoffe oder Farbstoffvorläufer im oxidierten Zustand freisetzen (Typ 1 in Fig. 4),
- Systeme, die Farbstoffe oder Farbstoffvorläufer im reduzierten Zustand freisetzen (Typ 2 in Fig. 4).

### 5.1. Farbstoff-Freisetzung im oxidierten Zustand

Sämtliche auf oxidativen Spaltungsreaktionen basierende Systeme verwenden Verbindungen des Typs 32 mit Ballastgruppen (Schema 13): Ihr Redoxsystem befindet sich im reduzierten Zustand. Die Ballastgruppe ist notwendig, um die Moleküle zu immobilisieren; folglich sind sie nicht imstande, das Silberhalogenid direkt zu reduzieren. Deshalb ist eine bewegliche Entwicklersubstanz erforderlich, die als Elektronenüberträger (ETA) zwischen 32 und belichtetem Silberhalogenid fungiert. In Schema 13 sind die Reaktionen zusammengestellt, die an den belichteten Stellen ablaufen. An den unbelichteten Stellen treten keine

Wechselwirkungen auf, und folglich findet keine Farbstoffübertragung statt. An den belichteten Stellen entwickelt ETA belichtetes Silberhalogenid ( $\text{AgX}^*$ ) und wird selbst zu  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  oxidiert.  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  oxidiert 32 zu 31, wobei ETA regeneriert wird, und schließlich zerfällt 31 unter Freisetzung des Farbstoffs. Das andere Spaltungsprodukt, der Redoxteil oder „Träger“ mit der Ballastgruppe, ist unbeweglich und bleibt in der Schicht zurück. Die Farbstoffdiffusion ist bildmäßig, und alle auf der oxidativen Spaltung basierenden Systeme arbeiten deswegen negativ.



Schema 13. Verallgemeinertes Reaktionsschema für oxidativ spaltbare DRR-Systeme.

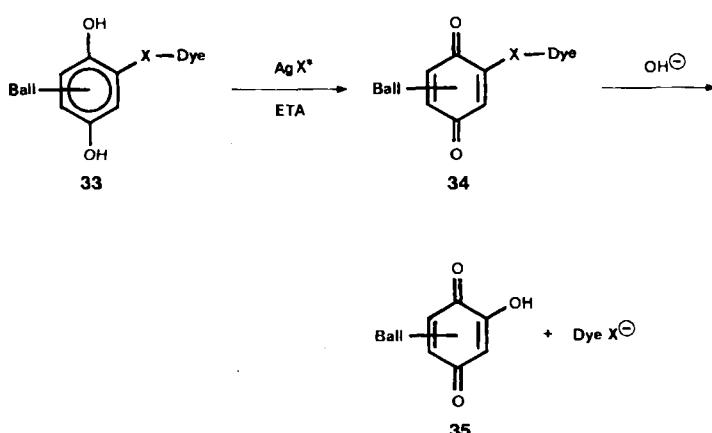
Die Redoxpotentiale der beteiligten Redoxsysteme müssen folgender Bedingung genügen:

$$E^0(\text{Redox}) < E^0(\text{ETA}) < E^0(\text{Ag}/\text{AgX}^*) \quad (\text{e})$$

Überdies müssen die Spaltungsreaktionen und die Diffusion der freigesetzten beweglichen Farbstoffe schnell verlaufen, damit eine befriedigende photographische Leistungsfähigkeit erreicht wird.  $k_1 \gg k_2$  ist zu vermeiden, da  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  in höheren Konzentrationen zu Nebenreaktionen führen könnte.

### 5.1.1. Additions-Eliminierungs-Reaktionen bei Benzochinonen

Hydrochinon-Derivate 33 mit Ballastgruppen sind unwirksame Entwicklersubstanzen. In Kombination mit einer diffusionsfähigen Entwicklersubstanz, die als Elektronenüberträger fungiert, werden sie bildmäßig zu *p*-Benzochinonen 34 oxidiert (Schema 14). Diese setzen im alkalischen Entwicklungsmedium durch Additions-Eliminierungs-Reaktion<sup>[41]</sup> bewegliche Farbstoffe<sup>[42,43]</sup> frei.

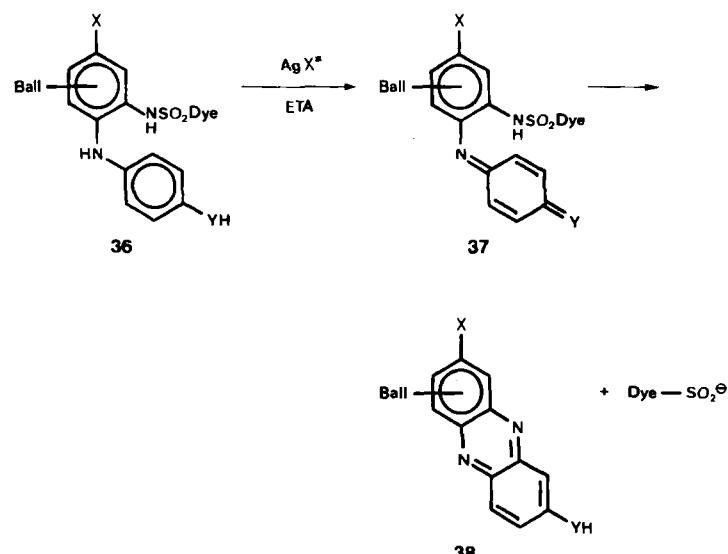


Schema 14. Farbstoff-Freisetzung durch Additions-Eliminierungs-Reaktionen an substituierten *p*-Benzochinonen wie 34. X = O, S, SO<sub>2</sub>.

### 5.1.2. Ringschluß zu Azinen

Anilinophenol- (oder Anilinoanilin-)Derivate 36<sup>[35,44]</sup> mit Ballastgruppen werden mit oxidiertem Entwickler bildmäßig oxidiert (Schema 15).

Das Produkt 37, das dem Kupplungsprodukt von *m*-Sulfonamidophenolen ähnelt, cyclisiert nach dem in Schema 10 erörterten Mechanismus unter Farbstoff-Freisetzung zum Phenazin 38 mit Ballastgruppe. Man erhält Sulfinat-solubilisierte Farbstoffe.



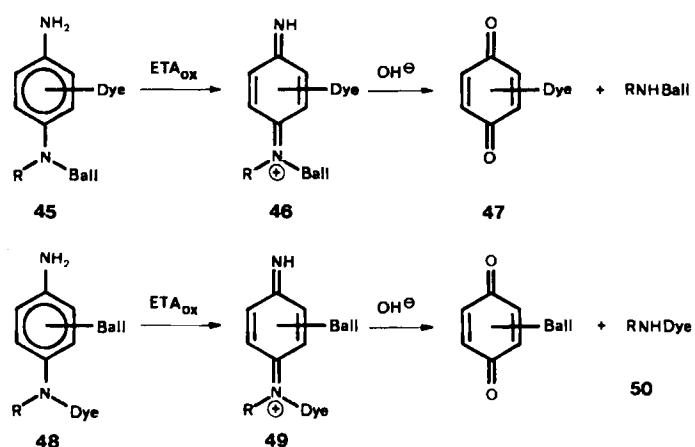
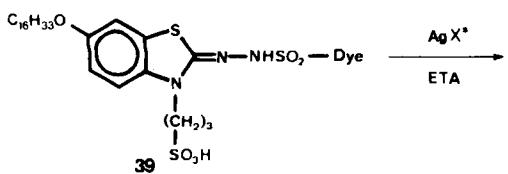
Schema 15. Farbstoff-Freisetzung durch Oxidation und anschließenden Ringschluß von geeigneten substituierten Diphenylaminen 36. X = H, OH, NH<sub>2</sub>; Y = O, NH.

### 5.1.3. Spaltung von Sulfonylhydrazenen

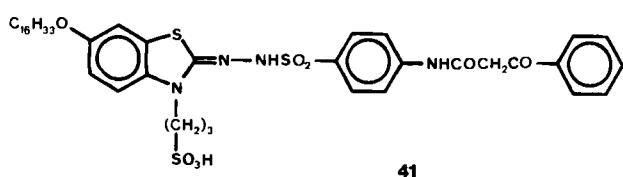
Die Oxidation von Sulfonylhydrazenen führt zu Azosulfonen, welche durch Nucleophile gespalten werden<sup>[37]</sup>. Es sind mehrere Methoden ausgearbeitet worden, um diese Chemie den Diffusionsübertragungsbedingungen anzupassen. Sulfonylhydrazone wie 39 mit Ballastgruppen werden von oxidiertem ETA an belichteten Stellen zu einem Azosulfon oxidiert, das bei alkalischer Spaltung einen diffusionsfähigen Sulfinat-solubilisierten Farbstoff ergibt (Schema 16)<sup>[39,45,46]</sup>.

Verbindungen wie 41 sind in Kombination mit Farbentwicklern ebenfalls brauchbar<sup>[47]</sup>. Statt eines Farbstoffteils enthalten sie einen freisetzbaren Kupplerteil, der nach der oxidativen Spaltung diffundieren kann und durch klassische Kupplungsreaktion einen Farbstoff bildet.

Es ist auch möglich, Ballast- und Farbstoff- (oder Kuppler-)Reste in 39 oder 41 auszutauschen.

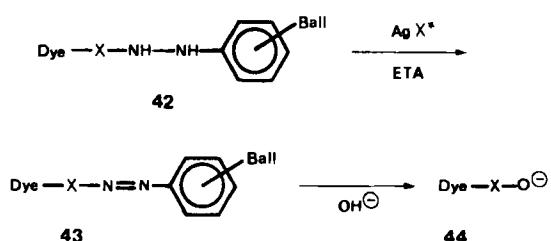


Schema 16. Farbstoff-Freisetzung durch oxidative Spaltung von Sulfonylhydrazenen 39.



#### 5.1.4. Spaltung von Hydraziden

Eng verwandt mit Sulfonylhydrazenen wie 39 und 41 sind Hydrazide<sup>[48]</sup> wie 42, die von oxidiertem Entwickler zu Acyl- oder Sulfonylazoverbindungen 43 (Schema 17) oxidiert werden.



Schema 17. Farbstoff-Freisetzung durch oxidative Spaltung von Acyl- oder Sulfonylhydraziden 42.  $\text{X} = \text{CO, SO}_2$ .

Diese setzen bei alkalischer Hydrolyse<sup>[49]</sup> diffundierende Farbstoffe 44 frei.

#### 5.1.5. Hydrolyse von Chinoniminen

Eine wohlbekannte Nebenreaktion der Farbentwicklung ist die Desaminierung von oxidierten *p*-Phenylenediaminen durch alkalische Hydrolyse<sup>[50]</sup>. Zwei Typen von Verbindungen (45 und 48) können für die Farbstoffübertragung auf der Basis dieser Reaktion verwendet werden<sup>[51]</sup> (Schema 18).

In 45 und 48 sind Farbstoff- und Ballastgruppe vertauscht. 45 und 48 bilden jedoch hydrolytisch spaltbare Chinonimine (46 bzw. 49), aus denen ballastfreie und daher beweglichere Farbstoffe 47 bzw. 50 erzeugt werden. Im Hinblick auf das Verhalten von Farbstoff-Entwicklern (siehe Abschnitt 3.1) werden die Verbindungen 48 bevorzugt.

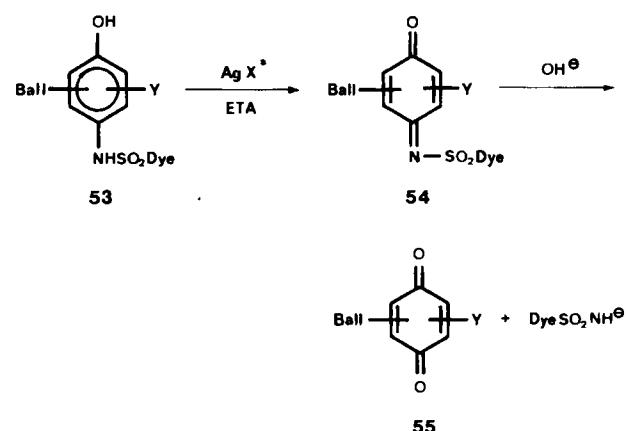
Schema 18. Farbstoff-Freisetzung durch Desaminierung von oxidierten *p*-Phenylenediaminen 46 und 49.

Die Sulfonamide 51<sup>[52,53]</sup> und 52<sup>[54,55]</sup> sind ebenfalls geeignet.



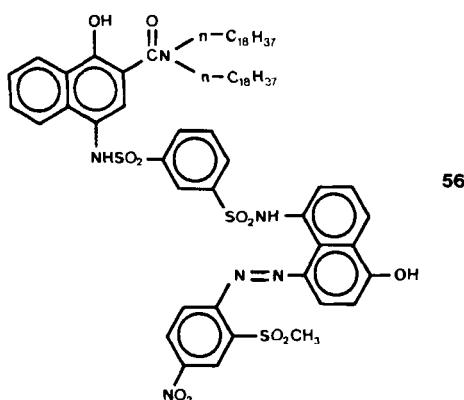
#### 5.1.6. 4-Sulfonamido-substituierte Phenole und Naphthole

Eng verwandt mit der im vorigen Abschnitt besprochenen Desaminierung von oxidierten Farbentwicklern ist die alkalische Hydrolyse *N*-sulfonierte Chinonmonoimine 54<sup>[52,53,56]</sup>. Diese Spezies entstehen durch bildmäßige Oxidation von *p*-Sulfonamido-substituierten Phenolen 53 mit Ballastgruppen und setzen Sulfamoyl-solubilisierte Farbstoffe frei (Schema 19). Der Substituent Y in 53 kann z. B. auch ein anellierter Benzolring sein.



Schema 19. Farbstoff-Freisetzung durch Oxidation von 4-Sulfonamido-substituierten Phenolen 53 oder Naphtholen und anschließende Hydrolyse der gebildeten *p*-Chinonmonoimin-Derivate 54.

Aus dem Naphthol-Derivat 56 kann z. B. ein Blaugrün-farbstoff freigesetzt werden. Beispiele für Variationen des Systems sind 4-Sulfonamido-substituierte Phenole mit vier weiteren Substituenten<sup>[57,58]</sup>, Tetrahydronaphthalin-Derivate<sup>[59]</sup> und 4-Sulfonamido-substituierte 1-Naphthole mit Ballastgruppen an C-7<sup>[60]</sup>.



Die Chemie der zuletzt genannten Verbindungen bildet die Grundlage des Eastman-Kodak-Integral-Bildübertragungsmaterials<sup>[61]</sup> (Fig. 5). Sein Aufbau unterscheidet sich wesentlich von dem des Polaroid-Materials (Fig. 3), besonders in der Anordnung der lichtempfindlichen Schichten zum Bildempfangsteil. Dies hat damit zu tun, daß das Eastman-Kodak-Material von einer Seite belichtet und von der andern betrachtet wird; beim Polaroid-Material stimmen Belichtungs- und Betrachtungsrichtung überein.

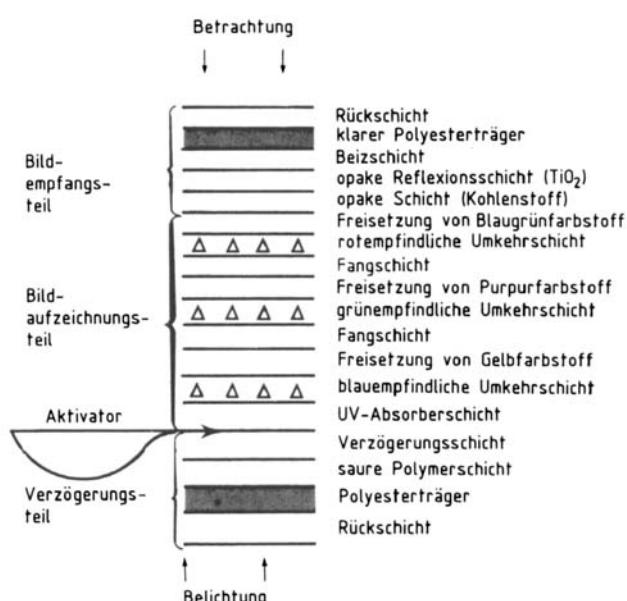


Fig. 5. Schematischer Aufbau einer Kodak-Integralfilmeinheit (Einzelheiten siehe Text).

Eine andere Neuentwicklung betrifft die beiden Fangschichten für oxidierten Entwickler (auch Oxform-Fangschichten genannt). Ihre Verwendung ist in Figur 6 illustriert. An einer belichteten Stelle der grünempfindlichen

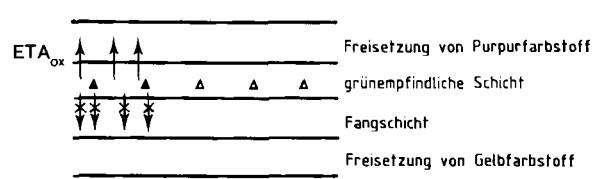
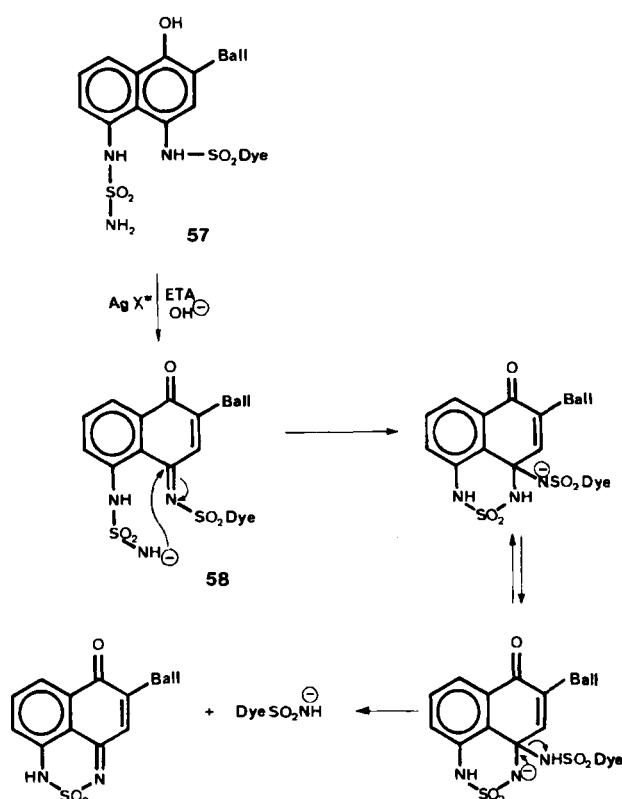


Fig. 6. Funktion der Fangschicht. Sie verhindert die unerwünschte Diffusion von oxidiertem Elektronenüberträger ( $\text{ETA}_{\text{ox}}$ ), indem sie ihn wieder in ETA umwandelt (Einzelheiten siehe Text).

Schicht entsteht bei Entwicklung des latenten Bildes  $\text{ETA}_{\text{ox}}$ , das entweder zu der Schicht diffundiert, in welcher der Purpurfarbstoff freigesetzt wird, oder zu der Schicht, in welcher der Gelbfarbstoff freigesetzt wird. Letzteres ist unerwünscht; der Zweck der Oxform-Fangschicht besteht darin, die Diffusion von  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  in die falsche Richtung durch einen *Oxform-Fänger* zu blockieren. Dies ist ein diffusionsunfähiger, reduzierender Stoff, der  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  wieder in ETA umwandelt.

Die opaken Schichten im Bildempfangsteil (Fig. 5) sind notwendig, um den Bildaufzeichnungsteil vor Tageslicht zu schützen, sobald die Einheit aus der Kamera ausgeworfen wird. Zum Tageslichtschutz von der anderen Seite dienen Bestandteile der Aktivatorflüssigkeit.

Wie in Abschnitt 5.1 festgestellt, ist eine schnelle Spaltungsreaktion erforderlich (Geschwindigkeit  $k_c$  in Schema 13). Strukturänderungen wie die bereits erwähnten haben jedoch nur beschränkte Wirkung. Zweckmäßiger dürfte die Einführung eines nucleophilen Substituenten nahe bei der Sulfonamido-Funktion<sup>[61]</sup> wie z.B. in 57 sein (Schema 20).

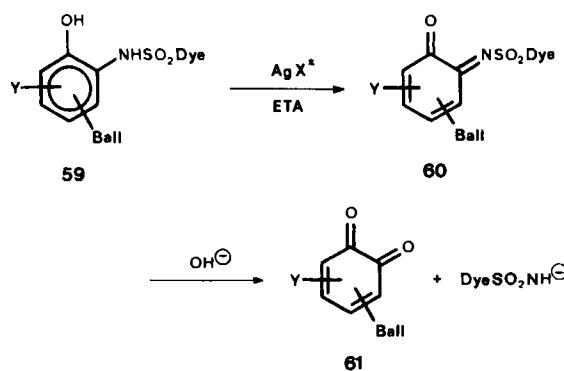


Schema 20. Schnellere und weniger pH-abhängige Farbstoff-Freisetzung im 4-Sulfonamido-naphthol-System durch Nachbargruppenbeteiligung.

Nachbargruppenbeteiligung wie in 58 angedeutet sollte zu einer unimolekularen Farbstoff-Freisetzung führen, die viel schneller und auch viel weniger pH-abhängig sein sollte als beim bimolekularen Analogon<sup>[62]</sup>.

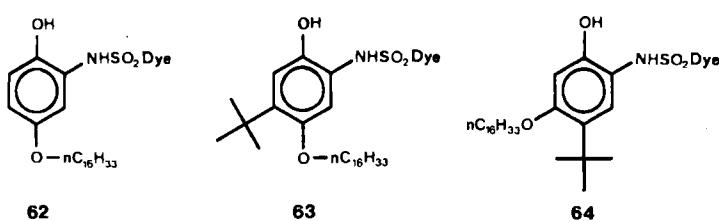
### 5.1.7. 2-Sulfonamido-substituierte Phenole und Naphthole

2-Sulfonamido-substituierte Phenole oder Naphthole mit Ballastgruppen werden bildmäßig oxidativ gespalten<sup>[63–67]</sup>, und zwar vermutlich nach einem analogen Mechanismus (Schema 21) wie die 4-Isomere (Schema 19).

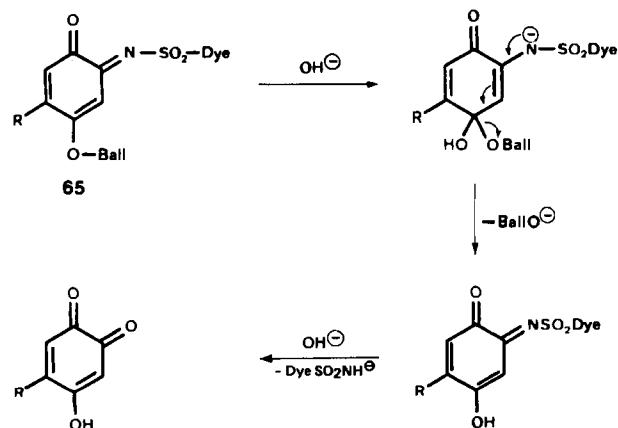


Schema 21. Farbstoff-Freisetzung durch Oxidation von 2-Sulfonamido-substituierten Phenolen **59** und anschließende Hydrolyse der gebildeten *o*-Chinonmonoimin-Derivate **60**.

Das Thema ist in den Fuji-Laboreien<sup>[64–67]</sup> eingehend untersucht worden; Beispiele für Strukturvariationen sind die Verbindungen **62–64**. Das 2-Sulfonamido-System wird in dem kürzlich von Fuji auf den Markt gebrachten photographischen Sofortmaterial angewendet.



Möglicherweise wird bei der Farbstoff-Freisetzung die Sulfonyliminogruppe in **60** nicht immer direkt hydrolysiert<sup>[68]</sup>. An Verbindungen des Typs **65** greifen Hydroxid-Ionen zuerst eher das Alkoxy- als das Imino-substituierte C-Atom an (Schema 22). Durch eine Additions-Eliminierungs-Reaktion wird die Ballastgruppe entfernt, danach beginnt die Hydrolyse der Iminogruppe.

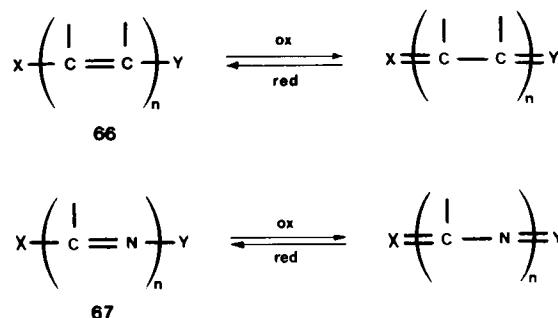


Schema 22. Stufenweise Hydrolyse einiger substituierter *o*-Chinonmonoimin-Derivate **65** (vgl. Schema 21).

Eine schnellere und weniger pH-abhängige Farbstoff-Freisetzung lässt sich durch Nachbargruppenbeteiligung nucleophiler Substituenten in *o*-Stellung zur Sulfonamido-gruppe<sup>[61]</sup> erreichen, analog zum Effekt von *peri*-Substituenten bei 4-Sulfonamido-substituierten 1-Naphtholen (siehe Abschnitt 5.1.6).

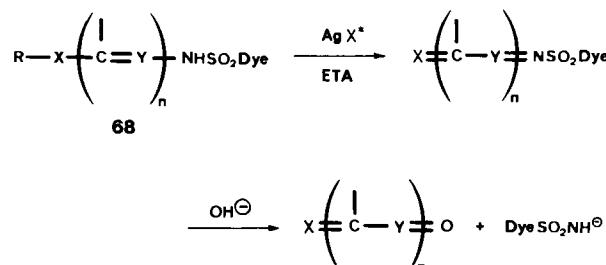
### 5.1.8. Andere Sulfonamido-Systeme

Nach der Kendall-Pelz-Regel<sup>[69,70]</sup> sind Verbindungen mit der Substruktur **66** oder **67** potentielle Silberhalogenid-Entwickler (siehe Schema 23). Die Sulfonamido-sub-



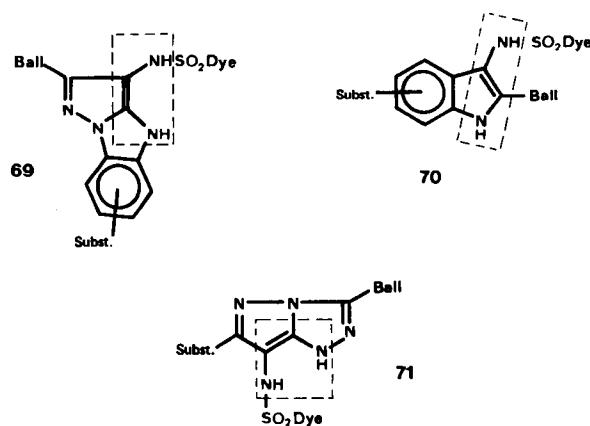
Schema 23. Nach der Kendall-Pelz-Regel lässt sich vorhersagen, welche Verbindungen mögliche Silberhalogenid-Entwickler sind. X, Y = OH, O-Acyl, NR<sub>2</sub>, NHR; R = H, Alkyl, Acyl.

stituierten Phenole in Abschnitt 5.1.6 bzw. 5.1.7 folgen dieser Regel (X = OH, Y = NHSO<sub>2</sub>-Dye, n = 2 bzw. n = 1). Aus der Kendall-Pelz-Regel lässt sich somit ableiten, daß sämtliche Verbindungen mit der Teilstruktur **68** brauchbare DRR-Verbindungen sein können (siehe Schema 24). Dar-



Schema 24. Verallgemeinerung des Sulfonamidophenol-Systems auf Basis der Kendall-Pelz-Regel. X = O, NH; Y = CR', N; R = H, Acyl.

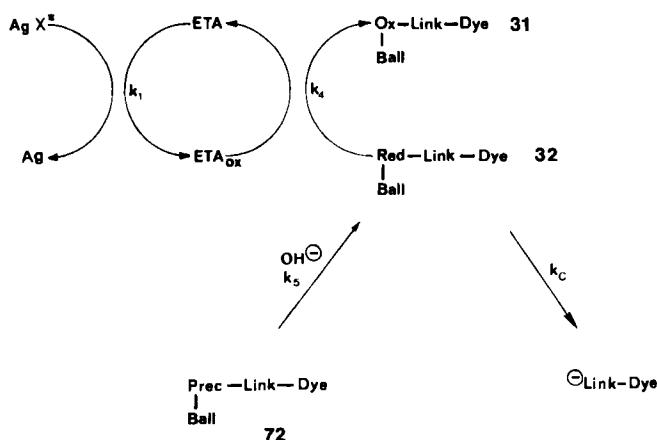
aufhin wurden bei Agfa-Gevaert Systeme auf der Basis Sulfonamido-substituierter Pyrazolo[2,3-*a*]benzimidazole **69**<sup>[71]</sup> und Indole **70**<sup>[72–75]</sup> entwickelt. Vorschläge von anderer Seite sind z. B. 5-Hydroxypyrazole<sup>[76]</sup>, Ketone<sup>[77]</sup> und Pyrazolo[3,2-*c*][1,2,4]triazole **71**<sup>[78]</sup> mit Sulfonamido-Substituenten in 4-, *α*- bzw. 7-Stellung (Übersicht mit weiteren Möglichkeiten siehe<sup>[79]</sup>).



## 5.2. Farbstoff-Freisetzung im reduzierten Zustand

Anders als bei oxidativ spaltbaren DRR-Systemen (siehe Abschnitt 5.1) gibt es kein allgemeines Schema, das sich auf alle reduktiv spaltbaren DRR-Systeme anwenden läßt. Dies hat damit zu tun, daß dem photographischen Material in einigen Fällen reduzierte, inaktive DRR-Verbindungen zugesetzt werden können, die beim Kontakt mit Alkali aktiviert werden. Diese inaktive Form (Prec) kann entweder eine nichtdissoziierte Version des Redoxsystems oder ein Alkali-labiles Derivat sein.

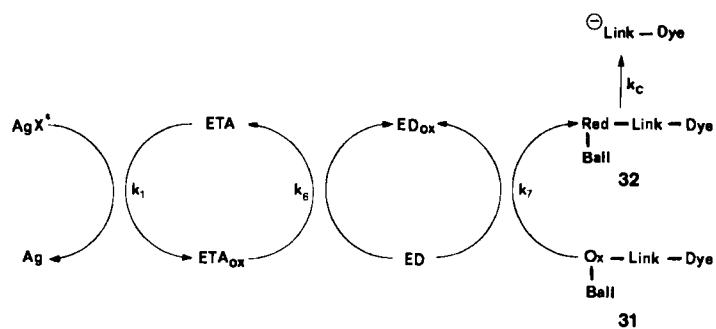
Schema 25 gilt für solche inaktivierten DRR-Verbindungen. Für diese Arbeitsweise ist das Akronym *IHO*<sup>[80]</sup> geprägt worden. Wiederum muß der Elektronenüberträger ETA wegen Ballastgruppen in den DRR-Verbindungen mitwirken (siehe Abschnitt 5.1). An den unbelichteten Stellen aktiviert der alkalische Entwickler den unwirksamen Vorläufer 72 durch Dissoziation oder Deblockierung (Geschwindigkeit  $k_5$ ) zu 31, und die anschließende Spaltung (Geschwindigkeit  $k_c$ ) setzt diffusionsfähigen Farbstoff frei. An den belichteten Stellen konkurriert die Oxidation (Geschwindigkeit  $k_4$ ) von 32 mit ETA<sub>ox</sub> zum stabilen oxidierten Gegenstück 31.



Schema 25. Verallgemeinertes Reaktionsschema für reduktiv spaltbare, nach dem IHO-Modus [80] wirkende DRR-Systeme.

Falls  $k_4 \gg k_c$  ist, immobilisiert die Oxidation den Farbstoff sehr wirkungsvoll, und belichtete und unbelichtete Stellen werden gut unterschieden. Diese Bedingung wird aber nicht leicht erfüllt, da  $k_c$  in den meisten IHO-Systemen sehr groß ist (siehe unten). Durch Verwendung von geschützten Derivaten statt des nichtdissozierten ursprünglichen Redoxsystems wie in 72 läßt sich das Problem in gewissem Maße vereinfachen: Die Konzentration an ETA<sub>ox</sub> wird durch Verzögerung der Umwandlung von 72 in 32 erhöht (verglichen mit dem ungeschützten Analogon). Als Folge kann die Umwandlung von 32 in 31 stärker konkurrieren. Bei großen  $k_c$  ist die konkurrierende Spaltung an belichteten Stellen aber immer ein Nachteil.

Der einzige Ausweg ist die Anwendung der *IHR*-Arbeitsweise<sup>[81]</sup> (Schema 26). Anders als bei der IHO-Methode wird ein viertes Redoxpaar ED/ED<sub>ox</sub><sup>[82]</sup> benötigt: Es handelt sich um Ballastgruppen-substituierte Reduktionsmittel, die sowohl 31 zu 32 als auch ETA<sub>ox</sub> zu ETA reduzieren. An den belichteten Stellen führt die Entwicklung des latenten Bildes zur bildmäßigen Erzeugung des Elek-



Schema 26. Verallgemeinertes Reaktionsschema für reduktiv spaltbare, nach dem IHR-Modus [81] wirkende DRR-Systeme.

tronenüberträgers ETA<sub>ox</sub>, der den Elektronendonator ED zu ED<sub>ox</sub> oxidiert. Somit ist der für die Reduktion von 31 notwendige Elektronendonator beseitigt. An den unbelichteten Stellen wird ED nicht angegriffen (kein ETA<sub>ox</sub>) und 31 zu 32 reduziert, so daß der Farbstoff freigesetzt wird. Das System muß mehrere Anforderungen erfüllen. Die Redoxpotentiale sollen der Ungleichung (f) entsprechen.

$$E^0(\text{ED}) < E^0((31)/(32)) < E^0(\text{ETA}) < E^0(\text{Ag}/\text{AgX}^*) \quad (\text{f})$$

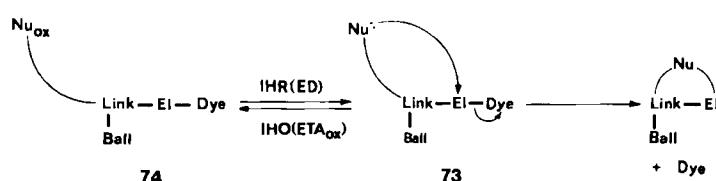
Die erste und dritte Ungleichung folgen aus der Beschreibung des Reaktionsablaufs. Die zweite gewährleistet, daß ETA 31 nicht direkt reduziert (in Konkurrenz mit ED); auf die hohe Beweglichkeit von ETA (im Gegensatz zum Ballastgruppen-substituierten ED) sei hingewiesen. Vom kinetischen Standpunkt aus betrachtet muß die Bedingung  $k_6 \gg k_7$  erfüllt sein, damit sich der Elektronendonator an den belichteten Stellen verbraucht. Beide Redoxreaktionen sind diffusionsgesteuert; folglich wird diese Bedingung erfüllt, wenn man einen Elektronendonator mit Ballastgruppe und sehr beweglichem ETA<sub>ox</sub> verwendet. Auch soll  $k_1 > k_6$  vermieden werden, um die Akkumulation von ETA<sub>ox</sub> zu vermeiden, das Nebenreaktionen eingeht.

Schließlich zeigen die bisherigen Erörterungen, daß reduktiv spaltbare DRR-Systeme immer positiv arbeiten (siehe Abschnitt 2). Dies ist ein großer Vorteil gegenüber den oxidativ spaltbaren Systemen, weil normale negativ arbeitende Silberhalogenidschichten verwendet werden können!

### 5.2.1. Spaltung durch Ringschluß

Bei einer wichtigen Gruppe von reduktiv spaltbaren DRR-Systemen wird der Farbstoff durch Ringschluß freigesetzt<sup>[83-86]</sup>. Sowohl IHO- als auch IHR-Arbeitsweise ist möglich.

Beim IHO-Modus<sup>[87]</sup> enthalten die Ballastgruppen-substituierten, aktiven Moleküle 73 (siehe Schema 27) eine oxidierbare nucleophile Gruppe Nu (oder einen Nu-Vorläufer) sowie eine elektrophile Gruppe El mit dem freizu-



Schema 27. Reduktive Farbstoff-Freisetzung durch Ringschlußreaktionen.

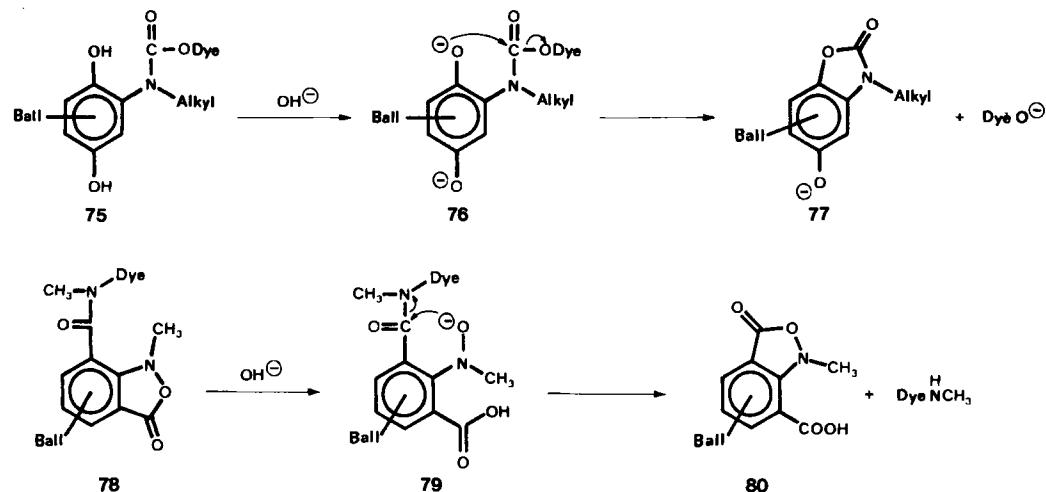
setzenden Fragment (z. B. einem Farbstoff). Der intramolekulare Angriff von Nu auf El ergibt das freie Fragment, d. h. hier den Farbstoff. Die Oxidation von Nu zu  $\text{Nu}_{\text{ox}}$  (durch  $\text{ETA}_{\text{ox}}$ ) macht den Ringschluß unmöglich. In einer alternativen Anwendung werden die Substituenten vertauscht. Die Abspaltung der Ballastgruppe setzt dann den Rest des Moleküls frei.

Zwei IND-Systeme<sup>[87]</sup> sind von Eastman Kodak zum Patent angemeldet worden: Das eine verwendet *N*-(2,5-Dihydroxyphenyl)urethane **75**<sup>[73]</sup>, das andere Benzisoxazolone **78**<sup>[84]</sup> (siehe Schema 28). Das System **75** → **76** → **77** basiert auf dem äußerst schnellen Ringschluß ( $k_{\text{obs}} > 2 \text{ s}^{-1}$ ) von *N*-(2-Hydroxyphenyl)carbamaten<sup>[88]</sup> in alkalischer Medium und ermöglicht die oxidative Inaktivierung der Phenolfunktion durch Einbau in eine Hydrochinongruppe.

sprechen **75**, während die Nitrogruppe in **82** der oxidierte Vorläufer der Hydroxylaminfunktion in **79** ist. Die beiden Sulfonylsubstituenten ziehen Elektronendichte von der Nitrofunktion in **82** ab und ermöglichen die Reduktion durch praktisch anwendbare ED-Verbindungen (statt beispielsweise  $\text{H}_2$  oder  $\text{NaBH}_4$ <sup>[89]</sup>).

### 5.2.2. Chinonmethid-Bildung

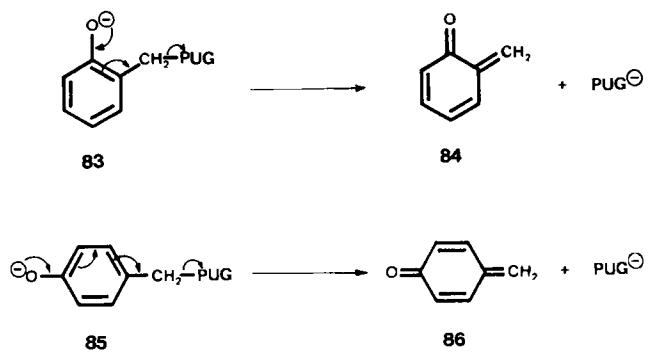
2- und 4-Hydroxybenzyl-Derivate von photographischen Reagentien sind als deren Alkali-labile Vorläufer<sup>[91, 92]</sup> beschrieben worden. Das Freisetzen der photographisch nützlichen Gruppen (PUG in Schema 29) ist auf die Bildung von Chinonmethiden<sup>[93]</sup> **84** und **86** zurückzuführen.



Schema 28. Beispiele für nach dem IHO-Modus (IND-Systeme [87]) wirkende, auf Ringschluß basierende DRR-Systeme.

**78** → **79** → **80** ist ein Beispiel für ein System, bei dem das Redoxsystem (ein Hydroxylamin-Anion, siehe **79**) als Alkali-labiles Derivat (Benzisoxazol **78**) geschützt wird (siehe Diskussion von Schema 25). Hier nutzt man den schnellen Ringschluß<sup>[89]</sup> von 2-(Hydroxyamino)benzamiden zu Benzisoxazolen (z. B. **80**). Die Oxidation von **79** mit  $\text{ETA}_{\text{ox}}$  wandelt das Hydroxylamin-Anion in ein Nitrylradikal um, das nicht als Nucleophil wirken kann.

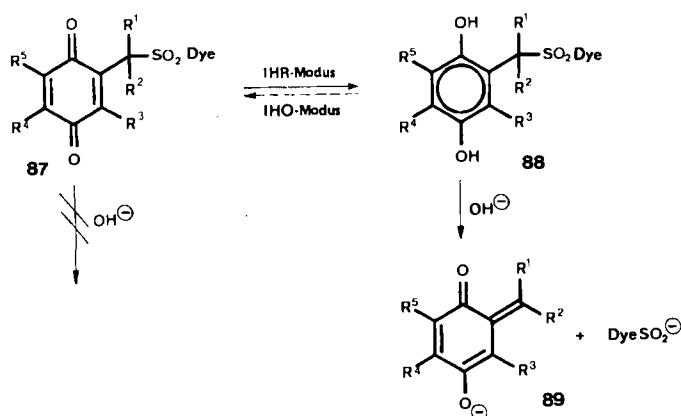
Nach dem IHR-Modus<sup>[90]</sup> werden Verbindungen **74** verwendet, deren oxidierte nucleophile Gruppe  $\text{Nu}_{\text{ox}}$  (Schema 27) durch Elektronenaufnahme (d. h. Reduktion durch ED, siehe Schema 26) in das aktiven Nucleophil Nu (in **73**) umgewandelt wird. Nu initiiert den Ringschluß unter Freisetzung des Farbstoffs. Beide IHO-Modus-Ringschlußsysteme haben ein IHR-Modus-Gegenstück, das die oxidierte Redoxfunktion enthält: Die Verbindungen **81** ent-



Schema 29. Freisetzung photographisch nützlicher Gruppen PUG (z.B. Farbstoffe) durch Bildung von Chinonmethiden **84** und **86**.

Kinetische Daten<sup>[94, 95]</sup> legen nahe, daß einige Hydroxybenzylsulfone bei hohen pH-Werten schnell genug reagieren können, um für Diffusionsübertragungszwecke praktisch brauchbar zu sein. Wie in Abschnitt 2 erörtert, müssen die in Schema 29 skizzierten Reaktionen redoxgesteuert sein, was sich durch Einbau von Phenolfunktionen in eine Hydrochinon- (oder Brenzcatechin-)Einheit leicht erzielen lässt. Dies ist die Grundlage des Agfa-Gevaert-Chinonmethid-Systems (Schema 30).





Schema 30. Antibildmäßige Farbstoff-Freisetzung durch redoxgesteuerte Bildung von Chinonmethiden wie 89 (Einzelheiten siehe Text).

Beim IHO-Modus<sup>[80]</sup> werden die Hydrochinone 88 in das Material eingeführt<sup>[96, 97]</sup>. Einer der Substituenten R<sup>1</sup>-R<sup>5</sup> ist eine Ballastgruppe, welche 88 diffusionsunfähig macht. An belichteten Stellen blockiert die Oxidation von 88 zu 87 mit ETA<sub>ox</sub> (siehe auch Schema 25) die Spaltung, während sich an unbelichteten Stellen Chinonmethide 89 und diffusionsfähiger Farbstoff bilden.

Beim IHR-Modus<sup>[81]</sup> werden Chinone 87 in das Material eingearbeitet<sup>[98, 99]</sup>; in diesem Fall wird ein Elektronendonator (ED) benötigt (siehe Schema 26). An belichteten Stellen wird ED durch ETA<sub>ox</sub> oxidiert und steht nicht mehr für die Reduktion von 87 zur Verfügung. An unbelichteten Stellen wird 87 durch unverbrauchtes ED zu 88 reduziert, das Alkali-induziert in Chinonmethid 89 und Farbstoff zerfällt.

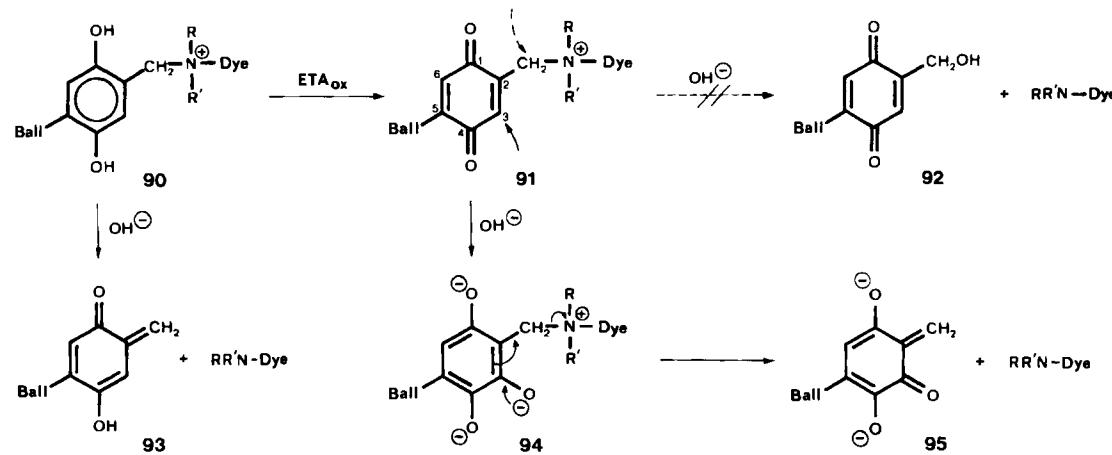
In diesem Kontext sei ein länger bekanntes System erwähnt, das auf Farbstoff-freisetzenden Hydrochinon-Derivaten des Typs 90 basiert. In ihnen ist eine  $\alpha$ -Methylengruppe an eine quaternäre Ammoniumgruppe gebunden<sup>[100]</sup>.

schen positiv geladenem N-Atom und Enon-CC-Doppelbindung berücksichtigt werden. Dadurch wird C-3 in 91 ein sehr stark elektrophiles Zentrum<sup>[101]</sup>, viel stärker als C-5 und C-6, und wird somit bevorzugt angegriffen. Hydroxid-Addition an 91 und folgende Enolisierung führen zu 94, das den Farbstoff nach dem normalen Chinonmethid-Mechanismus freisetzt.

Man könnte sich fragen, warum die direkte Bildung von 93 aus 90 unterbleibt. Durch die größere Elektronendichte von 94 – verglichen mit doppelt ionisiertem 90 – muß 94 schneller zu 95 reagieren als 90 zu 93. Da 90 von ETA<sub>ox</sub> äußerst schnell oxidiert wird, muß man schließen, daß die Umwandlung 91 → 94 ebenfalls schneller ist als die Spaltung von 90 zu 93 und dem Farbstoff. Im Hinblick auf die Reaktivität von C-3 in 91 ist dies nicht ganz überraschend. Wie dem auch sei, beim IHO-Modus<sup>[100]</sup> schließt die Konkurrenz der Reaktionen 90 → 93 und 90 → 95 an belichteten Stellen eine gute Differenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Stellen aus. Der IHR-Modus ist aber auch nicht anwendbar, weil das reaktive 91 nicht in eine Gelatineschicht eingearbeitet werden kann.

Im Falle des Systems von Schema 30 hat die Sulfonylgruppe keinen derartig starken aktivierenden Effekt auf die Enon-CC-Doppelbindung. Daher wird die – hier unerwünschte – Nebenreaktion vom Typ 91 → 94 stark verzögert, und die Chinonmethid-Bildung 88 → 89 dominiert. Ein Substituent an C-3<sup>[97-99]</sup> verbessert die Differenzierung zwischen belichteten und unbelichteten Stellen noch zusätzlich.

Bei einer anderen Anwendung der Chinonmethid-Chemie nutzt man den desaktivierenden Effekt einer Nitrogruppe (Schema 32)<sup>[102]</sup>. Nur nach Reduktion der Nitrogruppe in 96 durch unverbrauchtes ED (d. h. an unbelichteten Stellen) und anschließende Hydrolyse der Acetylgruppe ist eine Farbstoff-Freisetzung (in 97) möglich. Das System ist eine Kreuzung zwischen Nitro-BEND-<sup>[90]</sup> (z. B.



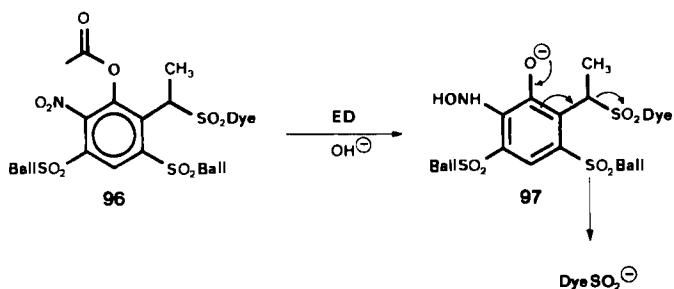
Schema 31. Auf welchem Weg wird der Farbstoff aus 90 freigesetzt?

Bei diesem System ist eine bildmäßige Farbstoff-Freisetzung (90 → 91 → 92; Schema 31) beschrieben worden, wobei implizit angenommen wird, daß die Hydrolyse (S<sub>N</sub>2-Typ!) von 90 soviel langsamer als die von 91 stattfindet, daß belichtete und unbelichtete Stellen differenziert werden können. Diese Annahme trifft aber nicht zu. Unserer Meinung nach muß die starke induktive Anziehung zwis-

Verbindung 82) und Chinonmethid-System (Schema 29).

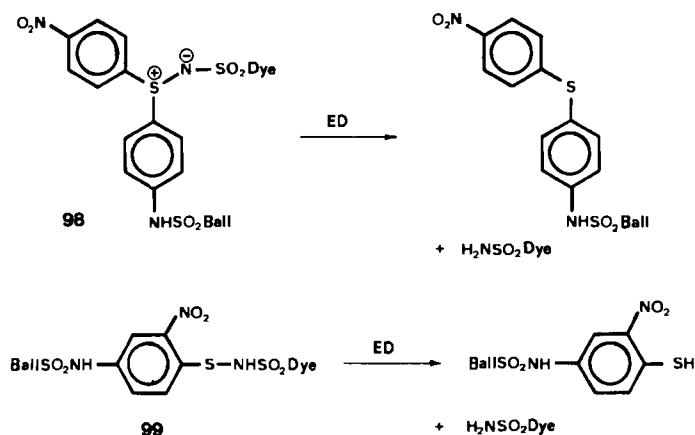
### 5.2.3. Sulfilimine und Sulfenylsulfonamide

Kennzeichnend für die in den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 erörterten Systeme ist, daß das Redoxsystem und die



Schema 32. Die Chinonmethid-Bildung wird durch eine deaktivierende Nitrogruppe blockiert; durch Reduktion in alkalischen Medium wird der Farbstoff freigesetzt.

zu spaltende Bindung gesonderte chemische Einheiten sind, die aufeinander einwirken können, wenn sich das Redoxsystem im reduzierten Zustand befindet. Man kann sich andere, möglicherweise brauchbare Systeme<sup>[103]</sup> vorstellen, in denen Redoxsystem und zu spaltende Bindung eine Einheit bilden: Hier ist eine „wirkliche reduktive Spaltung“ notwendig, um den Farbstoff freizusetzen. Bis jetzt sind nur Sulfilimine (z. B. 98) und Sulfenylsulfonamide (z. B. 99) in dieser Klasse<sup>[104]</sup> patentrechtlich geschützt worden. Diese Verbindungen können eine reduktive Spaltung erleben.



Schema 33. Direkte reduktive Spaltung von Sulfiliminen 98 und Sulfenylsulfonamiden 99.

tive Spaltung der SN-Bindung<sup>[105, 106]</sup> erfahren (siehe Schema 33), die in einem System des IHR-Typs (siehe Schema 26) angewendet werden kann.

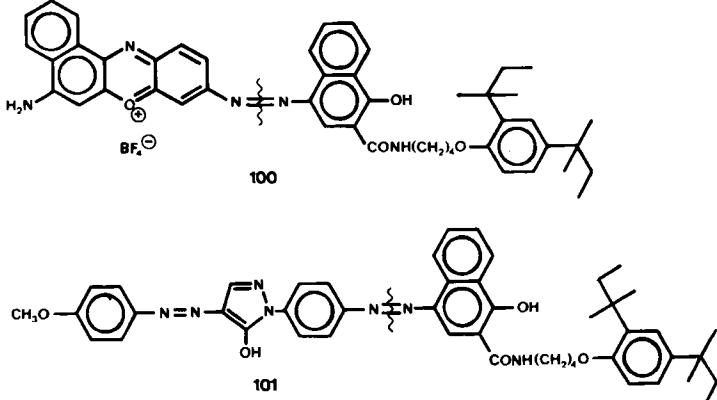
#### 5.2.4. Farbstoffbleich-Chemie

Alle bis jetzt besprochenen Farbstoffübertragungssysteme wirken bei der Entwicklung im alkalischen Medium. Der *Silberfarbbleichprozeß*<sup>[107]</sup> jedoch findet in starker Säure statt und kann ebenfalls der Diffusionsübertragung angepaßt werden<sup>[108–110]</sup>. Dem Verfahren liegt die reduktive Spaltung einer Azobindung in saurem Medium zugrunde:



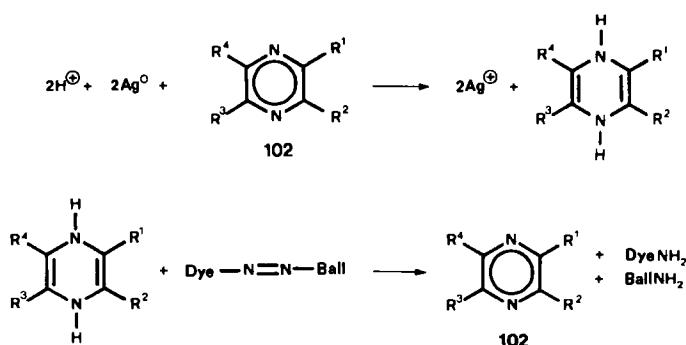
Beispiele für Farbstoff-freisetzende Verbindungen vom Bleichtyp sind 100 und 101. Bei der Reduktion werden die gekennzeichneten Azobindungen gespalten, und es wird

ein Oxazin- bzw. Azopyrazolon-Farbstoff freigesetzt. Ebenfalls brauchbar sind Phenazin-, Thiazin-, Acridin-, Pyrylium-, Rhodamin-<sup>[108]</sup> und Anthrachinon-Farbstoffe<sup>[109]</sup>.



Das Material wird nach Belichtung mit einer *Dymodev*-Verbindung<sup>[111]</sup> in saurer Lösung behandelt. An den unbefeuerten Stellen reduziert diese „*Dye Modifying and Developing*“-Verbindung die Azobindung, so daß der Farbstoff frei wird und diffundieren kann. An den belichteten Stellen wird die *Dymodev*-Verbindung zur Silberhalogenid-Entwicklung verbraucht und steht für die Freisetzung von Farbstoff nicht zur Verfügung. Es findet antibildmäßige Farbstoffübertragung statt, d.h. das System arbeitet positiv.

Alternativ wird das Material zuerst einer konventionellen Schwarzweißentwicklung unterzogen: Man erhält ein Silberbild. Anschließend wird die Azobindung in einem Farbstoffbleichbad<sup>[112]</sup> reduziert (siehe Schema 34); 102 ist ein Beispiel eines Farbstoffbleichkatalysators. Die Farbstoffdiffusion findet bildmäßig statt, und es ergibt sich ein negatives übertragenes Bild.



Schema 34. Auf der Farbstoffbleich-Chemie basierende Zweistufen-Farbstoffdiffusion. Nach einer Schwarzweißentwicklungsstufe, bei der metallisches Silber entsteht, wird das belichtete Material der sauren Lösung eines Farbstoffbleichkatalysators 102 ausgesetzt. Der Katalysator wird durch  $\text{Ag}^0$  reduziert und reduziert nun seinerseits die Azobindung, wobei er Farbstoff freisetzt und 102 regeneriert.

Die hier skizzierten Farbstoffbleichverfahren sind nicht auf Azoverbindungen beschränkt. Auch Hydrazid-, Azoxy-, Imino- und  $\alpha$ -Aminocarbonylfunktionen sind brauchbar<sup>[109]</sup>.

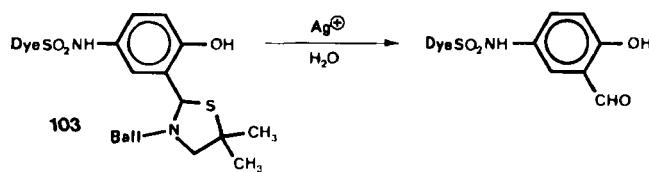
## 6. Reaktion mit Silber-Ionen

In den bisher vorgestellten Systemen werden redoxbedingte Beweglichkeitsänderungen von Molekülen durch Einbau eines Redoxsystems in einen Farbstoff oder Farbstoffvorläufer erreicht. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Farbstoffen oder Farbstoffvorläufern, welche kein (unter den Bedingungen der Entwicklung) aktives Redoxsystem enthalten, aber mit freien Silber-Ionen reagieren können. In Gegenwart von Komplexbildnern für  $\text{Ag}^+$  sollte die Entwicklungsstufe zu antibildmäßiger Verteilung des Silber-Komplexes und der freien Silber-Ionen führen und somit eine antibildmäßige Wechselwirkung mit dem Farbstoffvorläufer induzieren. Sowohl die Komplexbierung als auch die Argentolyse sind zum Patent angemeldet worden.

### 6.1. Argentolytische Reaktionen

Es sind Thioaminale<sup>[113, 114]</sup> patentiert worden, die zu ihren Keton- oder Aldehydvorläufern argentolysieren. Bei der ersten Anwendungsart<sup>[113]</sup> werden bewegliche Ketone bzw. Aldehyde freigesetzt, die in eine Empfangsschicht diffundieren. Dort kondensieren sie mit einer Verbindung, die eine aktive Methylengruppe enthält, zu einem Farbstoff (antibildmäßig, positiv arbeitendes System). Brauchbare Methylenverbindungen sind z. B.  $\alpha$ -Cyanacetanilide, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure und Malonitril. Alternativ können sowohl eine diffusionsfähige Carbonylverbindung als auch eine diffusionsfähige Methylenverbindung antibildmäßig freigesetzt werden. Diese Version ist für ein Mehrfarbenmaterial erforderlich.

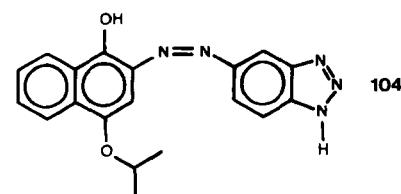
Viel attraktiver ist die zweite Anwendung<sup>[114]</sup>: Aus Verbindungen wie **103** mit den Teilstrukturen  $-\text{S}-\text{C}-\text{N}$ - oder  $-\text{S}-\text{C}-\text{N}=$  (oder Vinyllogen davon) wird durch Argentolyse ein diffusionsfähiger Farbstoff freigesetzt (siehe Schema 35). Thiolester des Typs Ball-S-CO-Dye<sup>[115]</sup> verhalten sich ähnlich.



Schema 35. Argentolyse von (cyclischen) Thioaminalenen.

### 6.2. Komplexbierung

Heterocyclen wie Benzotriazole und Thiazolthirole bilden mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen starke, in wäßrigem Medium unlösliche Komplexe. Farbstoffmoleküle wie **104**, die solche Teilstrukturen enthalten, werden folglich bei der Entwicklung antibildmäßig immobilisiert<sup>[116]</sup>.

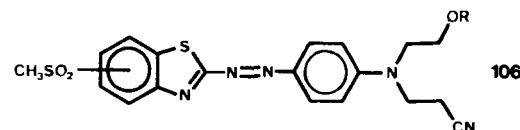
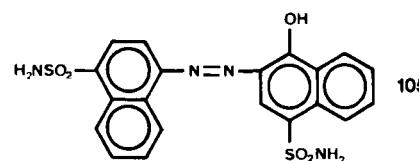


Die Farbstoffdiffusion erfolgt bildmäßig und ergibt ein negatives übertragenes Bild. Zum gleichen Resultat führt auch der Einbau von Silbersalzen solcher heterocyclischer Farbstoffe in ein photographisches Material<sup>[117]</sup>. An den belichteten Stellen katalysiert das beim Entwicklungsvorgang erzeugte metallische Silber die Dissoziation dieser Salze und die Reduktion der dadurch freigesetzten  $\text{Ag}^+$ -Ionen.

## 7. Andere Systeme

### 7.1. pH-gesteuerte Diffusion

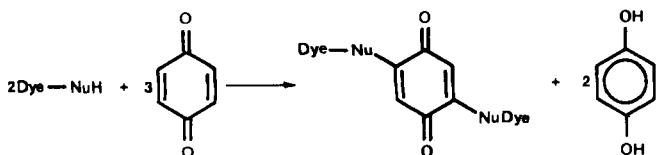
Es können Farbstoffe verwendet werden<sup>[118]</sup>, die nur in alkalischem Medium diffundieren (z. B. **105**). Die Entwicklerflüssigkeit enthält die stöchiometrische Menge Alkali, die für die Reduktion des anwesenden Silberhalogenids notwendig ist. Folglich bleibt an den völlig belichteten Stellen kein Alkali übrig, und die Farbstoffe sind unbeweglich. An den unbelichteten Stellen wandelt das unverbrauchte Alkali die Farbstoffe in Ionen um, die in eine Empfangsschicht diffundieren (positiv arbeitendes System). In einer anderen Ausführungsform<sup>[119]</sup> können Farbstoffe verwendet werden, welche in alkalischem Medium



diffusionsunfähig sind: **106** z. B. wird erst durch Protonierung beweglich. Da der pH-Wert bei der Entwicklung von belichtetem Silberhalogenid sinkt, könnte eine bildmäßige Farbstoffdiffusion erzielt werden (negativ arbeitendes System).

### 7.2. Immobilisierung über Additionsreaktionen

*p*-Benzochinone lagern Nucleophile wie Amine oder elektronenreiche Alkene (z. B. Enamine) an<sup>[41]</sup>. Diese Eigenschaft kann ausgenutzt werden<sup>[120]</sup>, um Farbstoffe zu immobilisieren. Die Farbstoffmoleküle müssen dazu eine ausreichend nucleophile Funktion (Nu) enthalten, die sich an das *p*-Benzochinon anlagert, das an den belichteten Stellen entsteht, wenn ein Hydrochinon als die Entwicklersubstanz verwendet wird (Schema 36). Da *p*-Benzochinon vier reaktionsfähige Zentren hat, wird mehr als eine Addition stattfinden und die Beweglichkeit des Farbstoffs drastisch herabsetzen. Wahrscheinlich können aufgrund sterischer Effekte nur zwei Gruppen angelagert werden, und zwar vermutlich an C-2 und C-5<sup>[41]</sup>. Die Einführung von zwei nucleophilen Gruppen in das Farbstoffmolekül führt logischerweise zur Polymerisation. Da die Immobilisierung bildmäßig erfolgt, handelt es sich hier um ein positiv arbeitendes System.

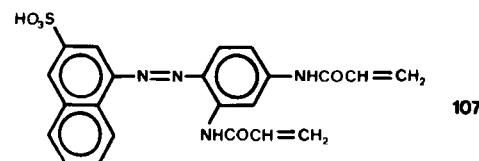


Schema 36. Farbstoffimmobilisierung durch Addition an *p*-Benzochinone. Da die Anlagerungsprodukte elektronenreicher sind als das zugrundeliegende Hydrochinon, werden sie zu Chinonen oxidiert.

Nicht nur Farbstoffe, sondern beliebige Farbstoff-bildende Komponenten können auf ähnliche Weise immobilisiert werden und eine antibildmäßige Verteilung der Komponente in einer Empfangsschicht ergeben. Es ist dann lediglich erforderlich, daß die Schicht auch ein Reagens enthält, mit dem die Komponente sich zu einem Farbstoff umsetzen kann. Ein System dieses Typs basiert auf der Anlagerung von Enaminen an *p*-Benzochinone<sup>[121]</sup>.

### 7.3. Immobilisierung durch Polymerisation

Farbstoffmoleküle wie 107, die polymerisierbare Funktionen enthalten, können oxidativ immobilisiert werden, wenn das Oxidationsprodukt des Silberhalogenidentwicklers die Polymerisation initiiert<sup>[122]</sup>. Geeignete Entwickler-substanzen sind Acyl- oder Sulfonylhydrazide sowie Hydroxylamine.



### 8. Schlußbemerkungen

Der vorliegende Beitrag hat illustriert, welch ausgedehntes Betätigungsgebiet die Farbstoffdiffusionsphotographie für Chemiker – insbesondere Organiker – bietet. Die Organische Chemie war in der Tat die Quelle, der die Konzepte aller der erörterten Systeme entstammen. Sehr wahrscheinlich wird dies auch weiterhin so bleiben, da unaufhörlich neue Ideen und Mechanismen auftauchen: Die Quelle versiegt gewiß nicht. Dies ist sehr günstig, da nur wenige der vorgeschlagenen und untersuchten Systeme kommerziell angewendet werden. Obgleich alle in dieser Übersicht beschriebenen Systeme die grundlegende Forderungen der belichtungsmodulierten Diffusion erfüllen, haben die meisten auch nach Optimierung offensichtlich nicht den photographischen Ansprüchen genügt. In naher Zukunft werden sicherlich neue Mechanismen der Farbstoffdiffusionsübertragung entdeckt und erforscht werden<sup>[123]</sup>. Immer wieder zeigen sich neue, vielversprechende Perspektiven, besonders bezüglich der Bildqualität. Angesichts der wachsenden Konkurrenz ständig verbesserter elektronischer Bilderzeugungssysteme ist dies eine erfreuliche Situation.

*Ich bin Dr. J. Jaeken zu Dank verpflichtet, daß er mich in das Gebiet der Farbstoffdiffusionsübertragung eingeführt hat, Dr. W. Janssens für die zahlreichen fruchtbaren Diskus-*

*sionen und den Mitarbeitern der Chemie-Abteilung für deren unablässige Mitwirkung.*

Eingegangen am 4. November 1982 [A 446]

- [1] a) T. H. James: *The Theory of the Photographic Process*, 4. Aufl., Macmillan, New York 1977; b) K. J. Fleckenstein: „Image Transfer Processes“, in [1a], S. 366–372; c) S. Fujita, „Organic Compounds for Instant Photography“, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* 39 (4) (1981) 331; diese Übersicht (in Japanisch) befaßt sich teilweise mit Farbstoffdiffusions-systemen.
- [2] A. Rott, E. Weyde: *Photographic Silver Halide Diffusion Processes*, Focal Press, London 1972.
- [3] E. H. Land, H. G. Rogers, V. K. Walworth in J. Sturge: *Neblette's Handbook of Photography and Reprography*, 7. Aufl., Van Nostrand-Reinhold, Princeton 1977, Kap. 12.
- [4] a) K. Venkataraman: *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press, New York; b) einen guten Eindruck, wie kompliziert die Erforschung der Farbstoffdiffusionsübertragung ist, bekommt man in: S. M. Bloom, M. Green, M. Idelson, M. S. Simon: „The Dye Developer in the Polaroid Photographic Process“, in [4a], Bd. 8, 1978, Kap. 8, S. 331–387.
- [5] Besprechung von additiven und subtraktiven Farbsystemen in der Photografie und der Chemie der Farbentwicklung siehe J. Bailey, L. A. Williams in [4a], Bd. 4, 1971, Kap. 6, S. 342–346.
- [6] Siehe R. E. Bacon: „Latent Image Effects Leading to Reversal or Desensitization“, in [1a], Kap. 7, S. 182–193.
- [7] H. Rogers, US-Pat. 2983606 (1961; angemeldet 9. 3. 1954).
- [8] Nach E. Land, *Photogr. J.* 114 (1974) 338, sind Semichinon-Radikal-anionen die wichtigsten Oxidationsprodukte.
- [9] Auswahl von Patenten über „Verschobene Farbstoff-Entwickler“: a) E. Idelson, H. Rogers, US-Pat. 3336287 (1967); b) S. Dershowitz, R. B. Woodward, US-Pat. 3230085 (1966) und 3329670 (1967); c) R. F. W. Cieciuch, M. S. Simon, US-Pat. 3826801 (1971) und 3579334 (1970).
- [10] N. Kunieda, M. Fujiwara, A. Miyamoto, T. Kobayashi, Jap. Pat. 80-07578 (1980); *Chem. Abstr.* 93 (1980) 195469k.
- [11] Y. Yoshida, DOS 2334035 (1974).
- [12] Gute Übersicht über die Chemie der Farbphotographie siehe [5] sowie: L. J. Fleckenstein: „Color Forming Agents“, in [1a], Kap. 12, S. 353–362.
- [13] a) G. J. Lestina, W. M. Bush, US-Pat. 3880658 (1975); b) G. J. Lestina, W. M. Bush, US-Pat. 3935262 (1976) und 3935263 (1976).
- [14] I. F. Salminen, S. J. Ciurca, Jr., *Res. Disc.* 124 (1974) 34; Eastman Kodak, Fr. Pat.-Anm. 2232776 (1975).
- [15] S. J. Ciurca, Jr., *Res. Disc.* 120 (1974) 67; US-Pat. 3928043 (1975).
- [16] J. C.-M. Chang, A. P. Marr, S. J. Ciurca, Jr., *Res. Disc.* 128 (1974) 31.
- [17] R. S. Corley, M. Green, US-Pat. 2992105 (1961).
- [18] L. R. Cohler, M. S. Simon, US-Pat. 2892710 (1959).
- [19] H. G. Rogers, US-Pat. 3065074 (1962).
- [20] H. G. Rogers, US-Pat. 2909430 (1959).
- [21] J. Bailey, W. Landon, M. V. Mijovic, P. J. Hillson, Br. Pat.-Anm. 2061537 (1981).
- [22] K. E. Whitmore, P. M. Mader, Br. Pat.-Anm. 840731 (1960); Can. Pat. 602607 (1960); US-Pat. 3227550 (1966).
- [23] C. R. Barr, US-Pat. 900029 (1972).
- [24] C. R. Barr, W. M. Bush, L. J. Thomas, H. E. Cole, Br. Pat.-Anm. 1330524 (1973).
- [25] Das Akronym DDR („Diffusible Dye Releasing“) ist für Systeme geprägt worden, die in einer konventionellen oder unkonventionellen Kupplungsreaktion einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzen.
- [26] F. Bredoux, M. Compère, G. Gehin, Fr. Pat.-Anm. 2414745 (1979).
- [27] P. T. Lau, US-Pat. 4248962 (1981).
- [28] R. Sato, Y. Hotta, K. Matsuura, Br. Pat.-Anm. 2072363 (1981).
- [29] F. Viro, M. C. Mourning, US-Pat. 4036643 (1977).
- [30] H. G. Rogers, US-Pat. 2774668 (1956).
- [31] Ilford Ltd., Br. Pat.-Anm. 1157505 und 1157506 (1966).
- [32] M. S. Simon, US-Pat. 3711546 (1973).
- [33] W. A. Schmidt, V. Tulagin, J. A. Sprung, R. C. Gunther, R. F. Coles, D. E. Sargent, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1726, zit. Lit.
- [34] S. M. Bloom, H. G. Rogers, US-Pat. 3443940 (1969).
- [35] S. M. Bloom, US-Pat. 3751406 (1973).
- [36] J. Figueras, M. H. Stern, US-Pat. 3734726 (1973).
- [37] S. Hüning, *Angew. Chem.* 80 (1968) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 335.
- [38] W. Janssens, G. Lemahieu, Belg. Pat. 781026 (1972).
- [39] H. Vetter, J. Danhauser, K. Kabitze, P. Marx, A. Melzer, W. Pelz, W. Püschel, Br. Pat.-Anm. 1309133 (1973).
- [40] Das Akronym DRR („Dye-Releasing Redox“) ist für Systeme mit Farbstoff-freisetzenden Redoxverbindungen geprägt worden. Die Bestandteile von DRR-Systemen werden oft als RDR-Verbindungen bezeichnet („Redox Dye Releasing“).

- [41] a) Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart; b) ausgezeichnete Zusammenfassung der Chemie von *p*-Benzochinonen siehe H. Ulrich, R. Richter in [41a], Bd. VII/3a, 1977.
- [42] A. Anderson, K. Lum, US-Pat. 3 725 062 (1973).
- [43] T. Gompf, K. Lum, US-Pat. 3 698 897 (1972).
- [44] S. M. Bloom, R. Stephens, US-Pat. 3 443 939 (1969).
- [45] W. Püschel, J. Danhauser, K. Kabitzke, P. Marx, A. Melzer, K.-W. Schranz, H. Vetter, W. Pelz, DOS 1 930 215 (1970).
- [46] W. Püschel, H. Vetter, H. Odenwälder, DOS 2 228 361 (1973).
- [47] W. Janssens, M. Peters, A. Melzer, DOS 2 317 134 (1974).
- [48] G. J. Lestina, C. A. Bishop, R. J. Tuite, D. S. Daniel, *Res. Disc.* 128 (1974) 22.
- [49] Siehe R. Pütter in [41a], Bd. X/3, 1977, S. 551–626.
- [50] J. R. Thirle in [1a], Kap. 12, S. 343–344.
- [51] K. E. Whitmore, P. M. Mader, Can. Pat. 602 607 (1960).
- [52] L. Fleckenstein, J. Figueras, Fr. Pat.-Anm. 2 154 443 (1972); Br. Pat. 1 405 662 (1975); US-Pat. 4 076 529 (1978).
- [53] L. Fleckenstein, US-Pat. 3 928 312 (1975).
- [54] A. Melzer, P. Marx, W. Püschel, DOS 2 406 664 (1975).
- [55] A. Melzer, M. Peters, W. Püschel, M. Becker, DOS 2 534 424 (1977).
- [56] J. M. Fernandes, M. D. McCreary, R. E. Ross, J. T. Staples, US-Pat. 4 135 929 (1979); *Res. Disc.* 177 (1979) 45.
- [57] P. D. Collet, C. F. Claude, T. E. Gompf, DOS 2 916 582 (1979).
- [58] C. F. Gerbal, P. Collet, T. E. Gompf, R. L. Orvis, *Res. Disc.* 180 (1979) 183.
- [59] H. Ideguchi, J. Takahashi, M. Uemura, S. Aoki, N. Kunieda, Jap. Pat. 78 507 336 (1978).
- [60] C. Fritsch, Fr. Pat.-Anm. 2 424 568 (1979); *Res. Disc.* 174 (1978) 52.
- [61] W. T. Hanson, Jr., *Photogr. Sci. Eng.* 20 (1976) 155.
- [62] K. Koyama, S. Fujita, Br. Pat.-Anm. 2 081 466 (1982).
- [63] L. J. Fleckenstein, Fr. Pat.-Anm. 2 284 140 (1976); *Res. Disc.* 130 (1975) 37.
- [64] K. Koyama, Y. Mackawa, M. Miyakawa, US-Pat. 4 055 428 (1977).
- [65] K. Koyama, Jap. Pat. 56-016 130 (1981).
- [66] K. Koyama, Jap. Pat. 56-012 642 (1981).
- [67] Sh. Fujita, K. Koyama, Y. Inagaki, K. Waki, DOS 3 027 291 (1981).
- [68] Sh. Fujita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 425.
- [69] W. E. Lee, E. R. Brown in [1a], Kap. 11, S. 299.
- [70] W. Pelz, *Angew. Chem.* 66 (1954) 231.
- [71] H. Vetter, W. Püschel, A. Melzer, M. Peters, DOS 2 505 248 (1976).
- [72] H. Vetter, W. Püschel, R. Otto, DOS 2 620 088 (1977).
- [73] H. Vetter, P. Marx, DOS 2 645 656 (1978).
- [74] W. Liebe, K. Lohmer, P. Marx, W. Pelz, M. Peters, W. Verburg, DOS 2 647 480 (1978).
- [75] J. Jaeken, A. Verhecken, H. Vetter, P. Marx, DOS 2 811 720 (1979).
- [76] *Res. Disc.* 156 (1977) 32.
- [77] H. Deguchi, J. Takahashi, N. Kunieda, DOS 2 729 820 (1978).
- [78] E. T. Holmes, J. P. Pepe, *Res. Disc.* 174 (1978) 64.
- [79] M. M. Kestner, P. T. S. Lau, R. E. Ross, W. C. Farley, M. M. Staples, *Res. Disc.* 151 (1976) 68.
- [80] „Inhibited Hydrolysis by Oxidation“. Diese Bezeichnung ist irreführend, denn die eigentliche Spaltung ist keine Hydrolyse.
- [81] „Increased Hydrolysis by Reduction“. Diese Bezeichnung ist ebenfalls irreführend (vgl. [80]).
- [82] ED bedeutet Elektronendonator.
- [83] D. L. Fields, R. P. Henzel, P. T. S. Lau, R. A. Chasman, DOS 2 543 902 (1976); *Res. Disc.* 144 (1976) 43.
- [84] J. C. Hinshaw, P. B. Condit, US-Pat. 4 199 354 und 4 199 355 (1980); *Res. Disc.* 144 (1976) 65.
- [85] R. A. Chasman, R. P. Dunlap, J. C. Hinshaw, US-Pat. 4 139 379 (1979).
- [86] J. C. Hinshaw, R. P. Henzel, US-Pat. 4 278 750 (1981).
- [87] Das Akronym *IND* („Intramolecular Nucleophilic Displacement“) wird häufig [83, 84] für reduktiv cyclisierende DRR-Systeme (*IHO*-Modus) benutzt.
- [88] J. E. Hutchins, T. H. Fife, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2282.
- [89] T. Cohen, W. F. Gray, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 741.
- [90] Das Akronym *BEND* („Ballasted Electron accepting Nucleophilic Displacement“) wird [85, 86] für reduktiv cyclisierende DRR-Systeme (*IHR*-Modus) benutzt.
- [91] L. D. Taylor, J. M. Grasshoff, M. Pluhar, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1197.
- [92] J. M. Grasshoff, L. D. Taylor, US-Pat. 3 698 898, 3 674 478, 3 685 991 (1972) und 3 932 480 (1976).
- [93] Gute Übersicht über die Chemie der Chinonmethide siehe P. Grünanger in [41a], Bd. VII/3b, 1979, S. 395–521.
- [94] J. Velek, B. Kouteck, O. Schmidt, L. Pavlickova, M. Soucek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 41 (1976) 1419.
- [95] B. Kouteck, L. Pavlickova, J. Velek, V. Beranek, M. Soucek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 41 (1976) 2607.
- [96] E. Meier, W. Lässig, DOS 2 654 213 (1977) und 2 823 159 (1979).
- [97] H. H. Credner, K. Küffner, W. Lässig, E. Meier, DOS 2 854 946 (1980).
- [98] W. Janssens, Eur. Pat.-Anm. 0 4399 (1979).
- [99] C. C. Van de Sande, W. Janssens, W. Lässig, E. Meier, Eur. Pat.-Anm. 38 092 (1981).
- [100] R. Becker, J. Ford, D. Fields, D. Reynolds, US-Pat. 3 728 113 (1973).
- [101] Acyl-substituierte *p*-Benzochinone verhalten sich ähnlich; siehe V. M. Ruiz, R. Tapia, J. Valderrama, J. C. Vega, *J. Heterocycl. Chem.* 18 (1981) 1161 und frühere Arbeiten dieser Gruppe. Zur Diskussion der Reaktivität von *p*-Benzochinonen mit stark elektronenziehenden Substanzen siehe [41].
- [102] G. Renner, E. Wolff, DOS 3 014 669 (1981).
- [103] Das Akronym *CR* („Cleavage by Reduction“) wurde in [104] benutzt.
- [104] H. H. Credner, W. Lässig, K. Schranz, DOS 3 008 588 (1981).
- [105] T. L. Gilchrist, C. J. Moody, *Chem. Rev.* 77 (1977) 409.
- [106] J. Drabowicz, P. Lyzwa, M. Mikolajczyk, *Synthesis* 1981, 890.
- [107] J. R. Thirle: „Silver Dye Bleach Process“, in [1a], S. 363–366.
- [108] R. Kitzing, B. R. D. Whitear, W. E. Long, D. L. R. Reeves, G. P. Wood, DOS 2 907 435 und 2 907 437 (1979).
- [109] L. F. A. Mason, R. Kitzing, B. R. D. Whitear, W. E. Long, G. P. Wood, D. L. R. Reeves, DOS 2 907 440 (1979).
- [110] W. E. Long, DOS 2 907 436 (1980); Br. Pat.-Anm. 2 043 282 (1980).
- [111] Eine „Dye Modifying and Developing“-Verbindung kann die Azobindung in der Farbstoffvorstufe reduzieren und dadurch den Farbstoff freisetzen und außerdem belichtetes Silberhalogenid entwickeln. Am häufigsten werden reduzierte 1,4-Diazine benutzt, z. B. reduzierte Pyrazine und Chinoxaline.
- [112] Saure (pH < 3) Lösung eines Farbstoffgleichkatalysators, meistens vom 1,4-Diazintyp [107].
- [113] L. Locatell, Jr., F. A. Meneghini, H. G. Rogers, US-Pat. 3 719 488 (1973).
- [114] R. F. W. Cieciuch, R. R. Luhowy, F. A. Meneghini, H. G. Rogers, US-Pat. 3 719 489 (1973), 4 060 417 (1977) und 4 098 783 (1978).
- [115] H. G. Rogers, Br. Pat.-Anm. 1 243 046 (1971).
- [116] H. G. Rogers, US-Pat. 3 443 941 (1969).
- [117] C. Holstead, M. J. Simons, Br. Pat.-Anm. 1 590 956 (1981); *Res. Disc.* 169 (1978) 54.
- [118] E. H. Land, Br. Pat.-Anm. 860 234 (1961).
- [119] J. W. Meyer, *Res. Disc.* 148 (1976) 63.
- [120] G. Gehin, P. Gautier, M. Compère, Fr. Pat.-Anm. 2 287 711 (1976).
- [121] S. M. Bloom, US-Pat. 3 537 851 und 3 537 852 (1970).
- [122] W. Pelz, E. Günther, H. D. Meissner, Belg. Pat. 719 339 (1969).
- [123] Siehe z. B. R. Van Poucke, C. C. Van de Sande, A. Verhecken, Br. Pat.-Anm. 82-07 583 (16. 3. 1982); vgl. auch S. H. Ikeuchi, M. Kanbe, J. Takahashi, H. Ryuichiro, S. Sugimura, M. Miuzkura, DOS 3 150 804 (1982).