

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3699760号
(P3699760)

(45) 発行日 平成17年9月28日(2005.9.28)

(24) 登録日 平成17年7月15日(2005.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

C09B 41/00

F I

C09B 41/00

Z

請求項の数 4 (全 76 頁)

(21) 出願番号 特願平7-334203
(22) 出願日 平成7年11月30日(1995.11.30)
(65) 公開番号 特開平9-151331
(43) 公開日 平成9年6月10日(1997.6.10)
審査請求日 平成13年12月7日(2001.12.7)

(73) 特許権者 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地
(74) 代理人 100076439
弁理士 飯田 敏三
(72) 発明者 竹内 潔
神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地 富士写
真フイルム株式会社内
(72) 発明者 中村 剛希
神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地 富士写
真フイルム株式会社内

審査官 吉住 和之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アゾ色素化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

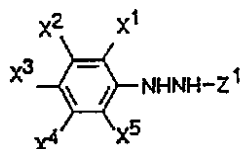
【請求項 1】

一般式 (I) または (II) で表わされる化合物を、酸化剤の共存下、一般式 (1) ~ (12) のいずれかで表されるカップリング成分と反応させることを特徴とするアゾ色素化合物の製造方法。

【化 1】

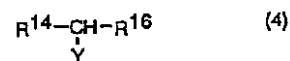
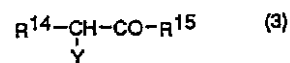
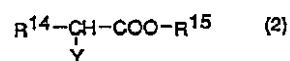
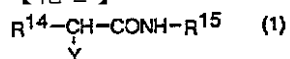
一般式 (I)

一般式 (I I)



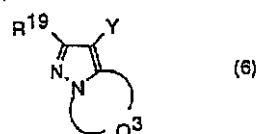
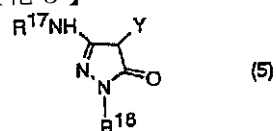
(式中、 Z^1 または Z^2 はカルバモイル基またはアルカノイル基を表わし、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 は水素原子または置換基を表わす。但し、 X^1 、 X^3 、 X^5 のハメットの置換基定数 σ_p 値と X^2 、 X^4 のハメットの置換基定数 σ_m 値の和は0.80以上、3.80以下である。 R^3 はヘテロ環基を表わす。)

【化 2】



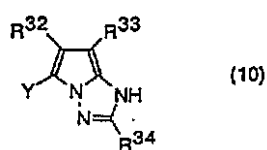
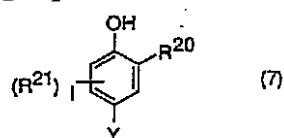
10

【化 3】

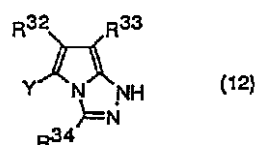
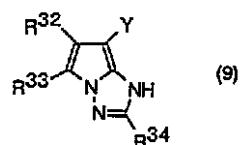
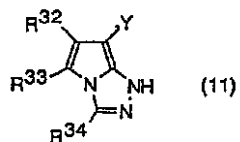
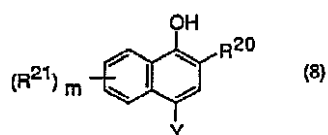


20

【化 4】



30



40

(一般式(1)～(12)中、Yは水素原子、ハロゲン原子、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、またはカルバモイルオキシ基を表す。R¹⁵は置換基を有しても良いアルキル基、アリール基またはヘテロ環残基を表す。R¹⁶は置換基を有しても良いアリール基また

50

はヘテロ環残基を表す。 R^{17} はアルキル基、アリール基、アシル基またはカルバモイル基を表す。 R^{18} はフェニル基または1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基またはアシルアミノ基が置換したフェニル基を表す。 R^{20} は水素原子または $-\text{CONR}^{22}\text{R}^{23}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{22}\text{R}^{23}$ 、 $-\text{NHCO}\text{R}^{22}$ 、 $-\text{NHCONR}^{22}\text{R}^{23}$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{NR}^{22}\text{R}^{23}$ から選ばれる基を表す。 R^{22} 、 R^{23} は水素原子または置換基を表す。 R^{21} は置換基を表し、1は0～2から選ばれる整数、mは0～4から選ばれる整数を表す。1、mが2以上の時には R^{21} はそれぞれ異なっても良い。 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} は水素原子または置換基を表す。)

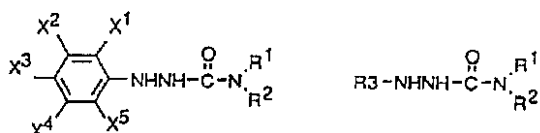
【請求項2】

一般式(I)および(II)がそれぞれ一般式(III)および(IV)で表わされることを特徴とする請求項1に記載のアゾ色素化合物の製造方法。 10

【化5】

一般式(III)

一般式(IV)



(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子または置換基を表わし、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 は水素原子または置換基を表わす。但し、 X^1 、 X^3 、 X^5 のハメットの置換基定数 σ_p 値と X^2 、 X^4 のハメットの置換基定数 σ_m 値の和は0.80以上、3.80以下である。 R^3 はヘテロ環基を表わす。)

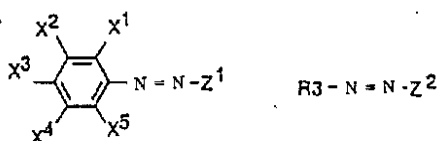
【請求項3】

一般式(V)または(VI)で表わされる化合物を一般式(1)～(12)のいずれかで表されるカップリング成分と反応させることを特徴とするアゾ色素化合物の製造方法。

【化6】

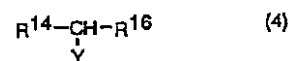
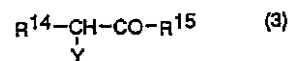
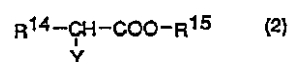
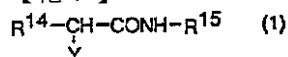
一般式(V)

一般式(VI)

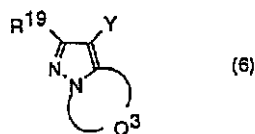
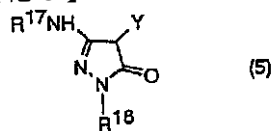


(式中、 Z^1 または Z^2 はカルバモイル基またはアルカノイル基を表わし、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 は水素原子または置換基を表わす。但し、 X^1 、 X^3 、 X^5 のハメットの置換基定数 σ_p 値と X^2 、 X^4 のハメットの置換基定数 σ_m 値の和は0.80以上、3.80以下である。 R^3 はヘテロ環基を表わす。)

【化7】

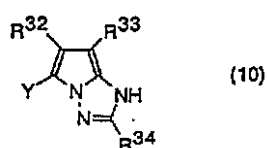
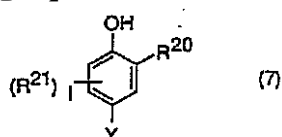


【化 8】

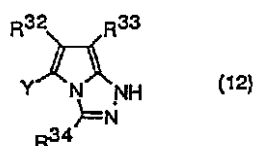
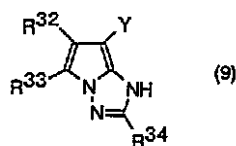
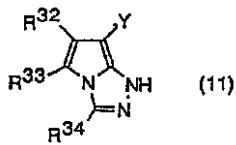
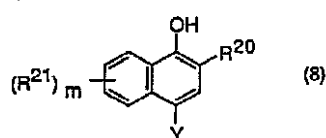


10

【化 9】



20



30

(一般式(1)～(12)中、Yは水素原子、ハロゲン原子、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、またはカルバモイルオキシ基を表す。R¹⁵は置換基を有しても良いアルキル基、アリール基またはヘテロ環残基を表す。R¹⁶は置換基を有しても良いアリール基またはヘテロ環残基を表す。R¹⁷はアルキル基、アリール基、アシル基またはカルバモイル基を表す。R¹⁸はフェニル基または1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基またはアシルアミノ基が置換したフェニル基を表す。R²⁰は水素原子または—CONR²²R²³、—SO₂NR²²R²³、—NHCO²²R²²、—NHCONR²²R²³、—NH₂SO₂NR²²R²³から選ばれる基を表す。R²²、R²³は水素原子または置換基を表す。R²¹は置換基を表し、1は0～2から選ばれる整数、mは0～4から選ばれる整数を表す。1、mが2以上の時にはR²¹はそれぞれ異なっても良い。R³²、R³³、R³⁴は水素原子または置換基を表す。)

40

【請求項 4】

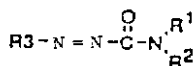
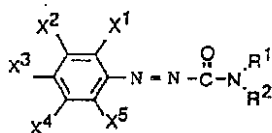
一般式(V)および(VI)がそれぞれ一般式(VII)および(VIII)で表わされることを特徴とする請求項3に記載のアゾ色素化合物の製造方法。

50

【化 10】

一般式 (V II)

一般式 (V III)



(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子または置換基を表わし、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 は水素原子または置換基を表わす。但し、 X^1 、 X^3 、 X^5 のハメットの置換基定数 σ_p 値と X^2 、 X^4 のハメットの置換基定数 σ_m 値の和は0.80以上、3.80以下である。 R^3 はヘテロ環基を表わす。)

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は写真用色素、染料などとして有用なアゾ色素化合物の合成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

アゾ化合物の合成法については古くから種々の方法が知られており、新実験化学講座（丸善株式会社）14-III巻、1516～1534頁に記載されているように、酸化反応による合成、還元反応による合成、置換反応による合成、付加反応による合成、縮合反応による合成、その他の合成法などがあった。しかしながらアゾ色素化合物の工業的製造法として利用されているのは、原料の入手性、コスト、収率などの点からジアゾニウム塩と、アニリン、フェノール類などのカップリング成分とをアゾカップリング反応させて合成する方法がほとんどであり、また、この方法もジアゾニウム塩の爆発の危険性があったり、ジアゾニウム塩やカップリング成分の種類によっては低収率であるなどの欠点を有していた。具体的には、電子吸引性基の結合したジアゾニウム塩は生成が困難であり、強酸性下での反応が必要になるため、酸性で不安定な官能基が存在する場合には適用できず、大きな制約がある。特にヘテロ環ジアゾニウム塩はジアゾニウム塩が不安定である場合が多く、一般性の高い合成法は知られていない。さらに、カップリング成分についても、ジアゾカップリング法においてはカップリング反応をする位置が無置換であるか、またはホルミル基やカルボキシル基などが結合している場合には効率よく反応することは知られているが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子やアリアルオキシ基やアシルオキシ基などが結合したカップリング成分ではほとんど色素が生成しないことが知られている。

20

30

【0003】

また、別法として、欧州特許第545491A1号、同第565165A1号等に記載のスルホニルヒドラジン化合物とカップリング成分とを感光材料中で、反応させてアゾ色素化合物を合成する方法も知られているが、この方法ではカップリング成分として、ジアゾニウム塩の場合と同様、カップリング反応をする位置が無置換であるか、またはホルミル基、カルボキシル基など限られたものについてしか効率良く反応せず、またこれらの場合にも収率は低かった。

40

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、従来の合成法は、原料の入手性、爆発の危険性、適用範囲の制約、低収率である場合がしばしばであるなどの問題を有していた。

本発明の目的は上記の問題を克服し、容易に入手、合成可能な原料から、安全に、穏和な反応条件で、かつ高収率でアゾ色素化合物を合成することができる方法を提供することにある。

【0005】

50

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は下記の方法により達成できた。

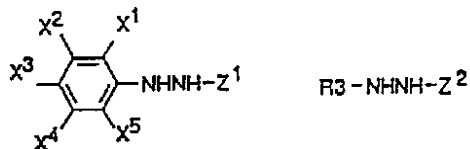
(1) 一般式 (I) または (II) で表わされる化合物を、酸化剤の共存下、一般式 (1) ~ (12) のいずれかで表されるカップリング成分と反応させることを特徴とするアゾ色素化合物の製造方法。

【0006】

【化11】

一般式 (I)

一般式 (II)



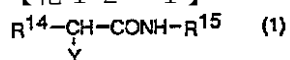
10

【0007】

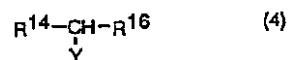
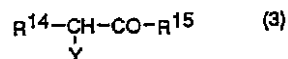
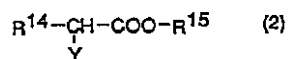
(式中、Z¹またはZ²はカルバモイル基またはアルカノイル基を表わし、X¹、X²、X³、X⁴、X⁵は水素原子または置換基を表わす。但し、X¹、X³、X⁵のハメットの置換基定数σ_p値とX²、X⁴のハメットの置換基定数σ_m値の和は0.80以上、3.80以下である。R³はヘテロ環基を表わす。)

【0008】

【化12-1】



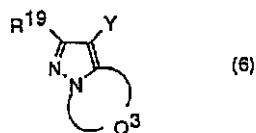
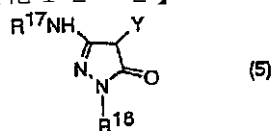
20



30

【0009】

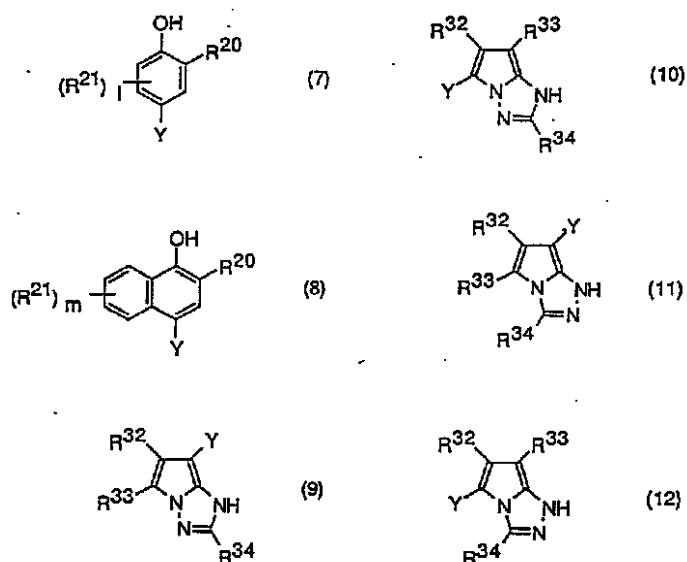
【化12-2】



40

【0010】

【化12-3】



10

【0011】

(一般式(1)～(12)中、Yは水素原子、ハロゲン原子、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、またはカルバモイルオキシ基を表す。R¹⁵は置換基を有しても良いアルキル基、アリール基またはヘテロ環残基を表す。R¹⁶は置換基を有しても良いアリール基またはヘテロ環残基を表す。R¹⁷はアルキル基、アリール基、アシル基またはカルバモイル基を表す。R¹⁸はフェニル基または1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基またはアシルアミノ基が置換したフェニル基を表す。R²⁰は水素原子または $-\text{CONR}^{22}\text{R}^{23}$ 、 $-\text{SO}_2$ 、 $\text{NR}^{22}\text{R}^{23}$ 、 $-\text{NHCOR}^{22}$ 、 $-\text{NHCOR}^{22}\text{R}^{23}$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2$ 、 $\text{NR}^{22}\text{R}^{23}$ から選ばれる基を表す。R²²、R²³は水素原子または置換基を表す。R²¹は置換基を表し、1は0～2から選ばれる整数、mは0～4から選ばれる整数を表す。1、mが2以上の時にはR²¹はそれぞれ異なっても良い。R³²、R³³、R³⁴は水素原子または置換基を表す。)

20

30

【0012】

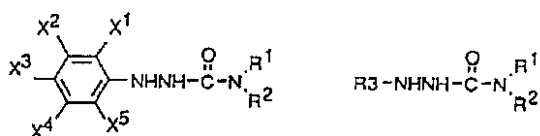
(2) 一般式(I)および(II)がそれぞれ一般式(III)および(IV)で表わされることを特徴とする(1)項に記載のアゾ色素化合物の製造方法。

【0013】

【化12-4】

一般式(III)

一般式(IV)



40

【0014】

(式中、R¹、R²は水素原子または置換基を表わし、X¹、X²、X³、X⁴、X⁵は水素原子または置換基を表わす。但し、X¹、X³、X⁵のハメットの置換基定数σ_p値とX²、X⁴のハメットの置換基定数σ_m値の和は0.80以上、3.80以下である。R³はヘテロ環基を表わす。)

【0015】

50

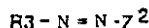
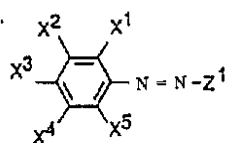
(3) 一般式 (V) または (VI) で表わされる化合物を上記一般式 (1) ~ (12) のいずれかで表されるカップリング成分と反応させることを特徴とするアゾ色素化合物の製造方法。

【0016】

【化12-5】

一般式 (V)

一般式 (VI)



10

【0017】

(式中、 Z^1 または Z^2 はカルバモイル基またはアルカノイル基を表わし、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 は水素原子または置換基を表わす。但し、 X^1 、 X^3 、 X^5 のハメットの置換基定数 σ_p 値と X^2 、 X^4 のハメットの置換基定数 σ_m 値の和は 0.80 以上、3.80 以下である。 R^3 はヘテロ環基を表わす。)

【0018】

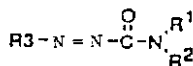
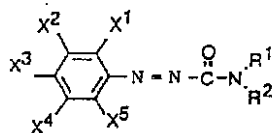
(4) 一般式 (V) および (VI) がそれぞれ一般式 (VII) および (VIII) で表わされることを特徴とする (3) 項に記載のアゾ色素化合物の製造方法。

【0019】

【化12-6】

一般式 (VII)

一般式 (VIII)



20

【0020】

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子または置換基を表わし、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 は水素原子または置換基を表わす。但し、 X^1 、 X^3 、 X^5 のハメットの置換基定数 σ_p 値と X^2 、 X^4 のハメットの置換基定数 σ_m 値の和は 0.80 以上、3.80 以下である。 R^3 はヘテロ環基を表わす。)

30

【0025】

【発明の実施の形態】

以下に本発明に使用する一般式 (I) ~ (VIII) で表わされる化合物について詳しく述べる。

【0026】

一般式 (I)、(II)、(V) および一般式 (VI) において Z^1 または Z^2 はカルバモイル基、またはアルカノイル基を表す。このアルカノイル基としては、炭素数 1 ~ 50 のアルカノイル基が好ましく、より好ましくは炭素数は 2 ~ 40 である。具体的な例としては、アセチル基、2-メチルプロパノイル基、シクロヘキシルカルボニル基、n-オクタノイル基、2-ヘキシルデカノイル基、ドデカノイル基、クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、3-(N-ヒドロキシ-N-メチルアミノカルボニル)プロパノイル基が挙げられる。 Z^1 、 Z^2 がカルバモイル基である場合に関しては一般式 (III)、(IV)、(VI) および (VIII) で詳述する。

40

【0028】

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 は水素原子または置換基を表す。ここで置換基の例としては、炭素数 1 ~ 50 の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルキル基 (例えば、トリフルオロメチル、メチル、エチル、プロピル、ヘプタフルオロプロピル、イソプロピル、ブチ

50

ル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル等)、炭素数2~50の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルケニル基(例えばビニル、1-メチルビニル、シクロヘキセン-1-イル等)、総炭素数2~50のアルキニル基(例えば、エチニル、1-プロピニル等)、炭素数6~50のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、アントリル等)、炭素数1~50のアシルオキシ基(例えば、

【0029】

アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、炭素数1~50のカルバモイルオキシ基(例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ等)、炭素数1~50のカルボンアミド基(例えば、ホルムアミド、N-メチルアセトアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、ベンツアミド等)、炭素数1~50のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ドデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド等)、炭素数1~50のカルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル、N, N-ジエチルカルバモイル、N-メシルカルバモイル等)、炭素数0~50のスルファモイル基(例えば、N-ブチルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル、N-メチル-N-(4-メトキシフェニル)スルファモイル等)、炭素数1~50のアルコキシ基(例えば、メトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オクチルオキシ、*t*-オクチルオキシ、ドデシルオキシ、2-(2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ)エトキシ等)、炭素数6~50のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ、ナフトキシ等)、炭素数7~50のアリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル等)、

【0030】

炭素数2~50のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル等)、炭素数1~50のN-アシルスルファモイル基(例えば、N-テトラデカノイルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル等)、炭素数1~50のアルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクチルスルホニル、2-メトキシエチルスルホニル、2-ヘキシルデシルスルホニル等)、炭素数6~50のアリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、*p*-トルエンスルホニル、4-フェニルスルホニルフェニルスルホニル等)、炭素数2~50のアルコキシカルボニルアミノ基(例えば、エトキシカルボニルアミノ等)、炭素数7~50のアリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ、ナフトキシカルボニルアミノ等)、炭素数0~50のアミノ基(例えばアミノ、メチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノ、アニリノ、モルホリノ等)、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカプト基等)、炭素数1~50のアルキルスルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル、オクタンスルフィニル等)、炭素数6~50のアリールスルフィニル基(例えば、ベンゼンスルフィニル、4-クロロフェニルスルフィニル、*p*-トルエンスルフィニル等)、炭素数1~50のアルキルチオ基(例えば、

【0031】

メチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキシルチオ等)、炭素数6~50のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等)、炭素数1~50のウレイド基(例えば、3-メチルウレイド、3, 3-ジメチルウレイド、1, 3-ジフェニルウレイド等)、炭素数2~50のヘテロ環基(ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素およびイオウ等を少なくとも1個以上含み、3ないし12員環の単環、縮合環で、例えば、2-フリル、2-ピラニル、2-ピリジル、2-チエニル、2-イミダゾリル、モルホリノ、2-キノリル、2-ベンツイミダゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル等)、炭素数1~50のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、トリフルオロアセチル等)、炭素数0~50のスルファモイルアミノ基(例えば、N-ブチルスルファモイルアミノ、N-フェニルスルファモイルアミノ等)、炭素数3~50のシリル基(例えば、トリメチルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、トリフェニルシリル等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)が挙げられる。上記の置換基はさらに置換基を有し

10

20

30

40

50

ていてもよく、その置換基の例としてはここで挙げた置換基が挙げられる。また X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 は互いに結合して縮合環を形成しても良い。

【0032】

置換基の炭素数に関しては50以下が好ましいが、より好ましくは42以下であり、最も好ましくは34以下である。また、1以上が好ましい。

【0033】

一般式(I)、(III)、(V)、(VII)における X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 に関しては、 X^1 、 X^3 、 X^5 のハメットの置換基定数 σ_p 値と X^2 、 X^4 のハメットの置換基定数 σ_m 値の和は0.80以上、3.80以下である。一般式(I)、(III)、(V)、(VII)においては、 X^1 、 X^3 、 X^5 のハメットの置換基定数 σ_p 値と X^2 、 X^4 のハメットの置換基定数 σ_m 値の和は好ましくは1.20以上、3.80以下であり、より好ましくは1.50以上、3.80以下であり、最も好ましくは1.70以上、3.80以下である。

10

ここで、 σ_p 値と σ_m 値の総和が、0.80に未たないと反応性が十分でないなどの問題があり、また逆に3.80をこえると、化合物自体の合成・入手が困難となる。

【0034】

なお、ハメットの置換基定数 σ_p 、 σ_m については、例えば稲本直樹著「ハメット則—構造と反応性—」(丸善)、「新実験化学講座14・有機化合物の合成と反応V」2605頁(日本化学会編、丸善)、仲矢忠雄著「理論有機化学解説」217頁(東京化学同人)、ケミカル・レビュー(91巻)、165～195頁(1991年)等の成書に詳しく解説されている。

20

【0035】

一般式(III)、(IV)、(VII)、(VIII)における R^1 、 R^2 は水素原子または置換基を表し、置換基の具体例としては X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 について述べたものと同じ意味を表すが、好ましくは水素原子または炭素数1～50のアルキル基(置換もしくは無置換のもの)、炭素数6～50のアリール基(置換もしくは無置換のもの)、炭素数1～50のヘテロ環基(置換もしくは無置換のもの)であり、さらに好ましくは炭素数1～50のアルキル基である。これらのアルキル基、アリール基、ヘテロ環基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては前記の環上の置換基について述べたものと同じものが挙げられる。また、好ましくは R^1 、 R^2 の少なくとも一方は水素原子である。

30

【0036】

一般式(II)、(IV)、(VI)、(VIII)において R^3 はヘテロ環基を表す。ここで好ましいヘテロ環基は炭素数1～50のヘテロ環基であり、ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素およびイオウ原子等を少なくとも一個以上を含み、飽和または不飽和の3ないし12員環(好ましくは3～8員環)の単環または縮合環であり、ヘテロ環の具体例としてはフラン、ピラン、ピリジン、チオフェン、イミダゾール、キノリン、ベンツイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンツオキサゾール、ピリミジン、ピラジン、1,2,4-チアジアゾール、ピロール、オキサゾール、チアゾール、キナゾリン、イソチアゾール、ピリダジン、インドール、ピラゾール、トリアゾール、キノキサリンなどが挙げられる。これらのヘテロ環基は置換基を有していても良く、一個以上の電子吸引性の基を有しているものが好ましい。ここで電子吸引性の基とはハメットの σ_p 値で正の値を有しているものを意味する。

40

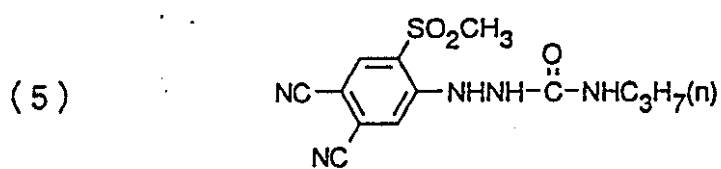
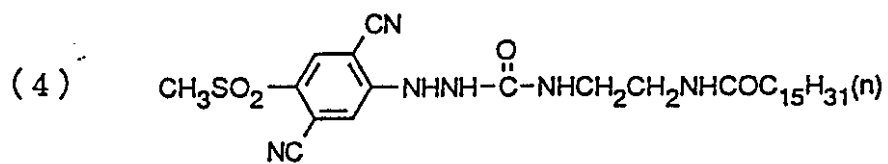
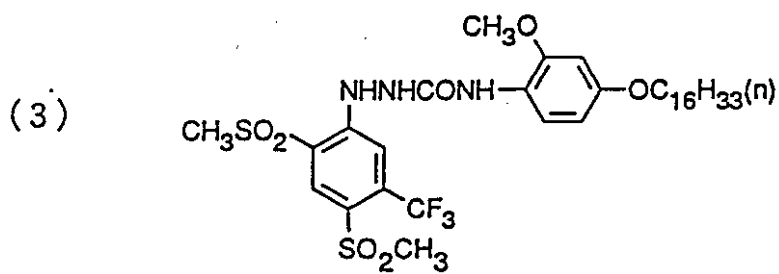
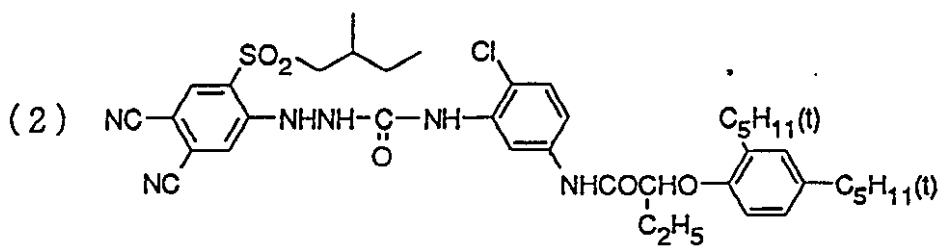
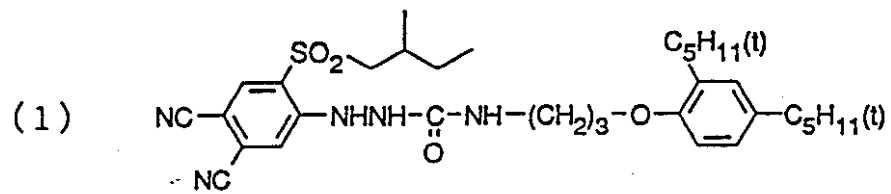
【0037】

つぎに本発明で用いられる一般式(I)、(II)、(III)、(IV)で表わされる化合物を具体的に示すが、本発明の範囲はこれら具体例に限定されるものではない。また、一般式(V)、(VI)、(VII)、(VIII)で表わされる化合物の具体例としては、下記の一般式(I)、(II)、(III)、(IV)で表わされる化合物の酸化体、すなわち、 $-NHNH-$ の部分を $-N=N-$ に置き換えた化合物が挙げられる。なお、(24)、(26)、(27)、(28)、(52)、(53)、(55)、(61)は参考例として示すものである。

50

【0038】

【化13】



【0039】

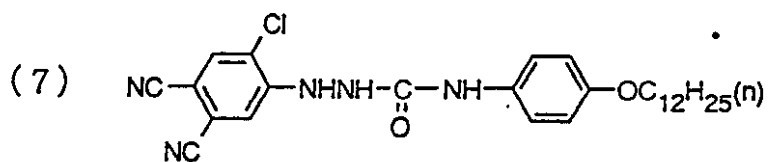
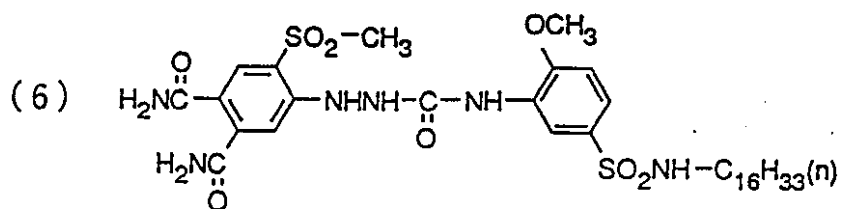
【化14】

10

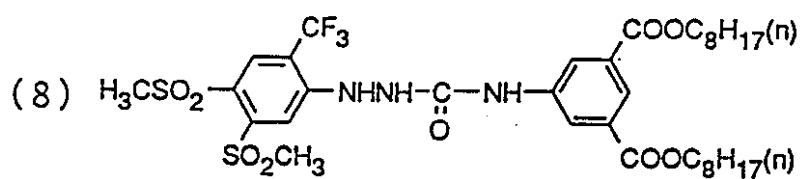
20

30

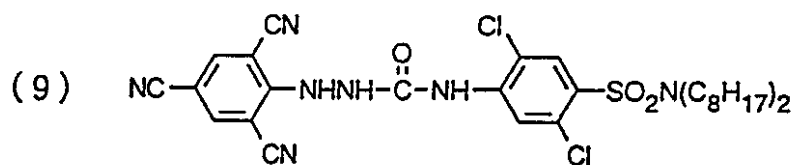
40



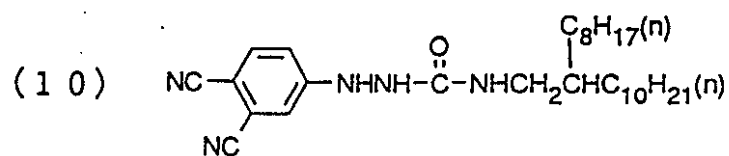
10



20



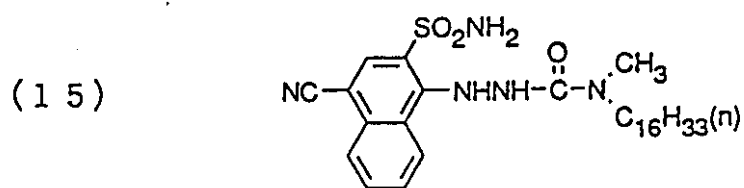
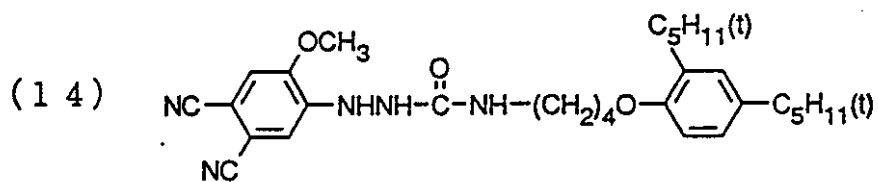
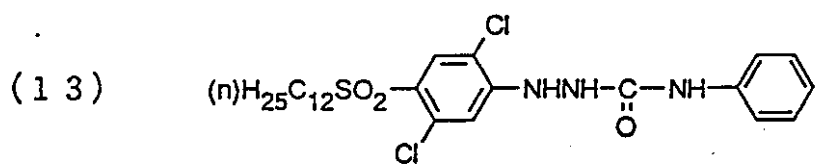
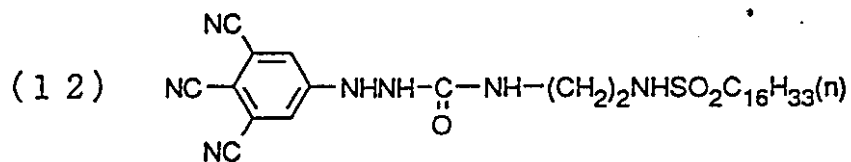
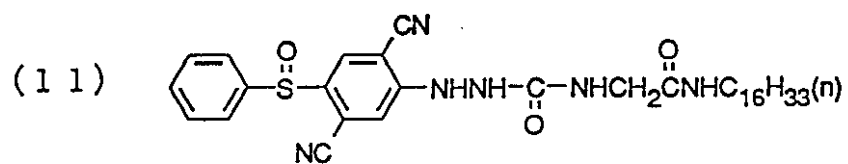
30



【0040】

【化15】

40



【0041】

【化16】

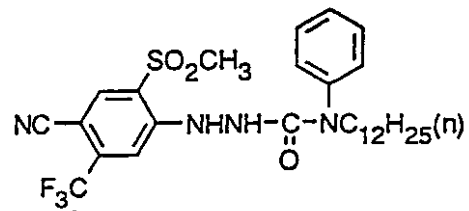
10

20

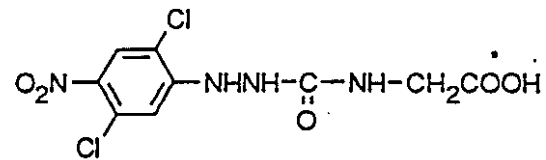
30

40

(16)

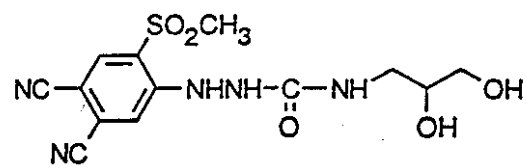


(17)



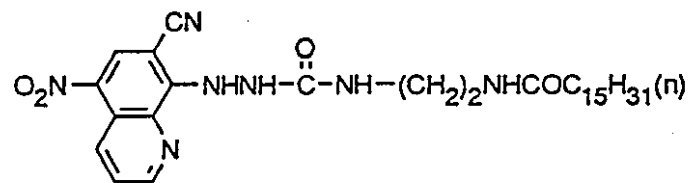
10

(18)

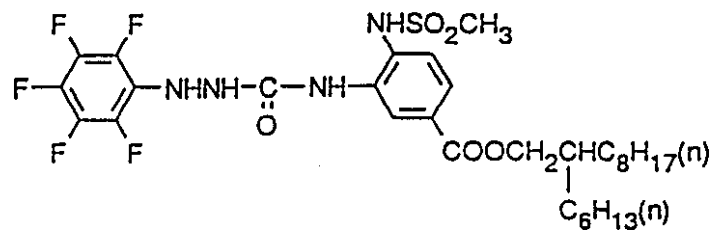


20

(19)



(20)

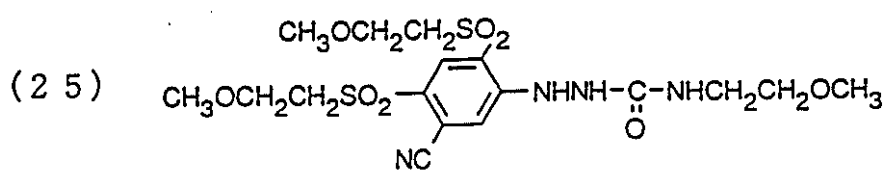
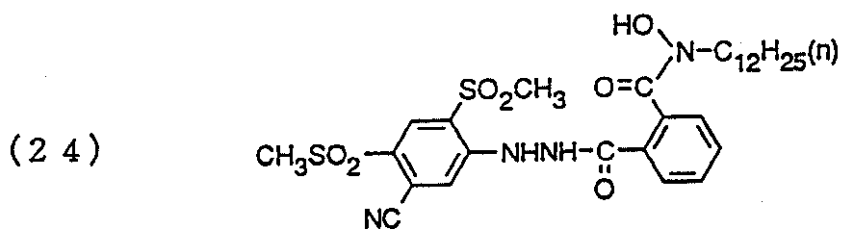
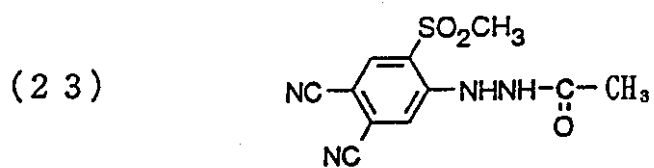
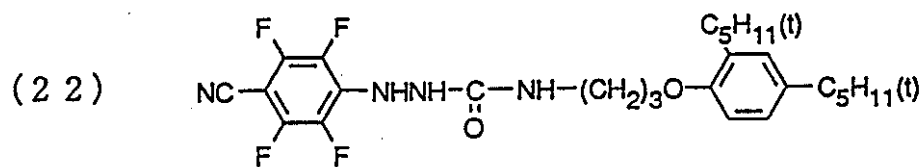
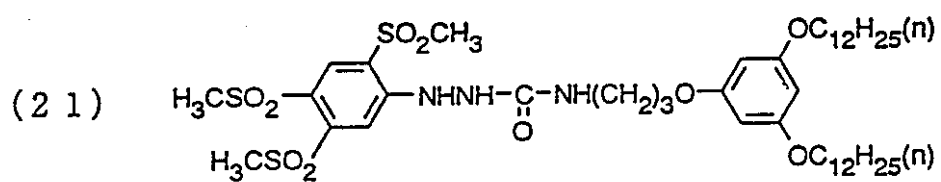


30

【0042】

【化17】

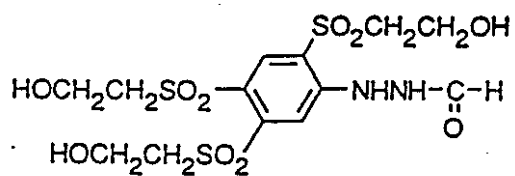
40



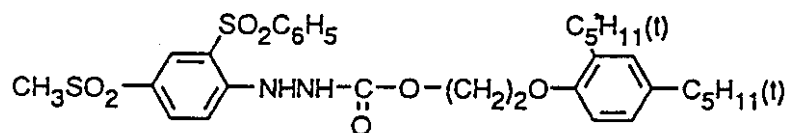
【 0 0 4 3 】

【 化 1 8 】

(26)

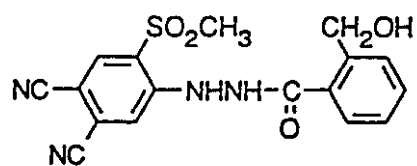


(27)



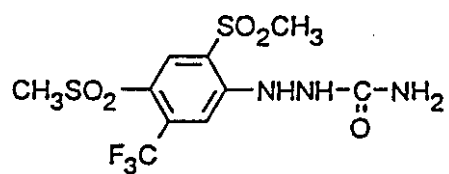
10

(28)

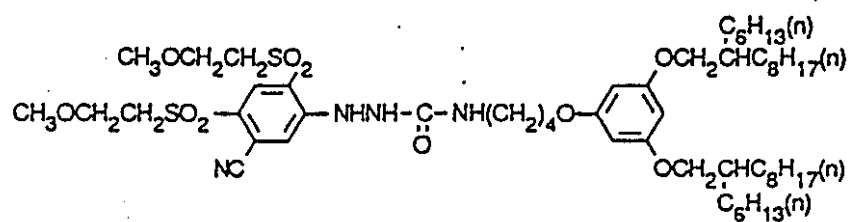


20

(29)



(30)

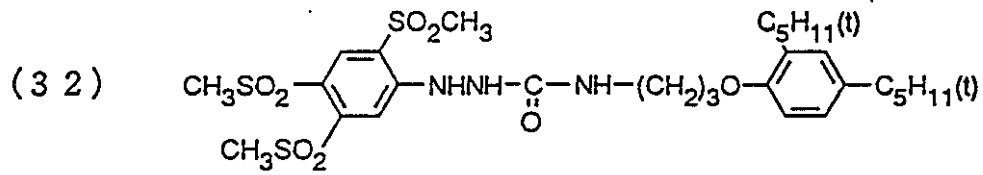
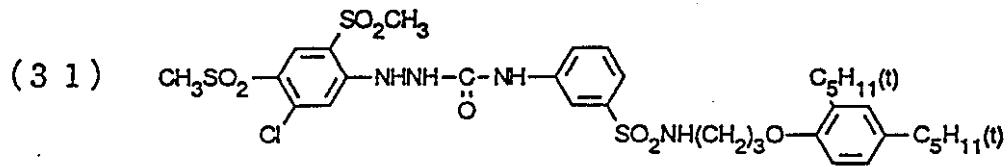


30

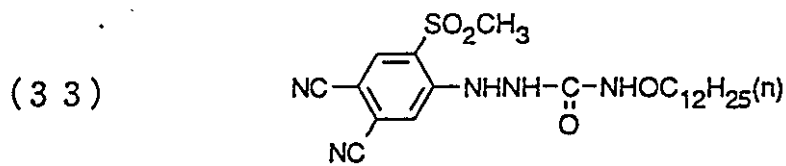
【0044】

【化19】

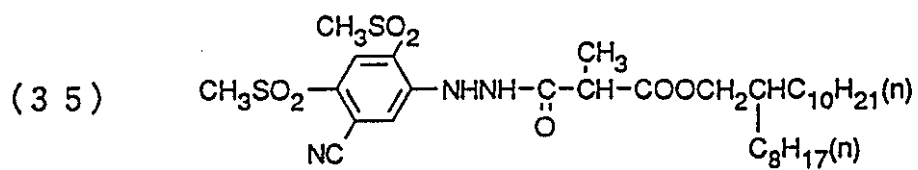
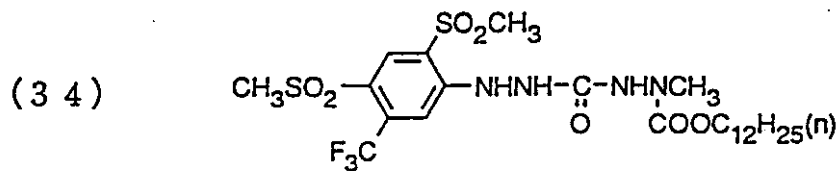
40



10



20

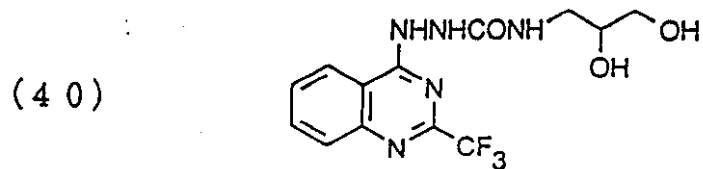
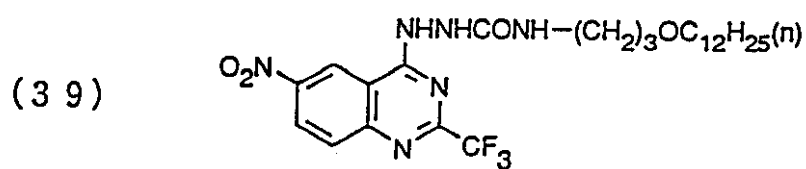
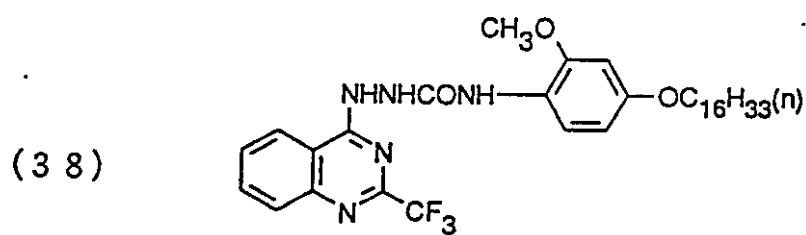
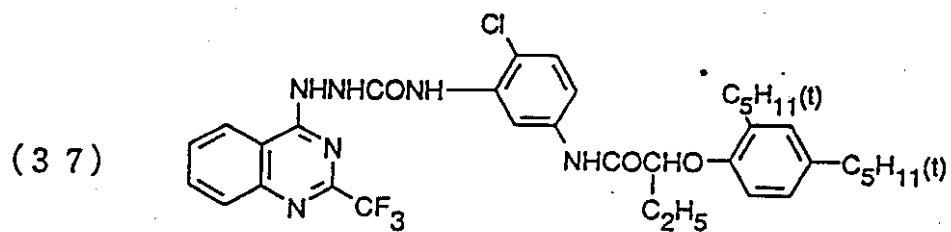
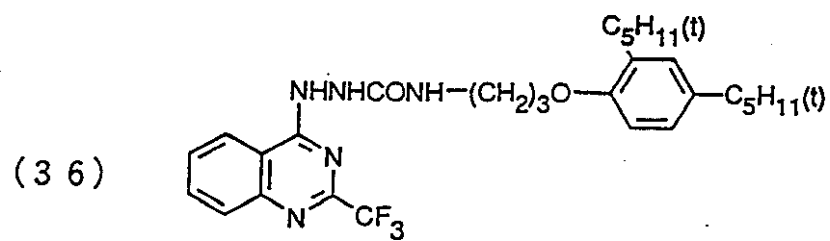


30

40

【 0 0 4 5 】

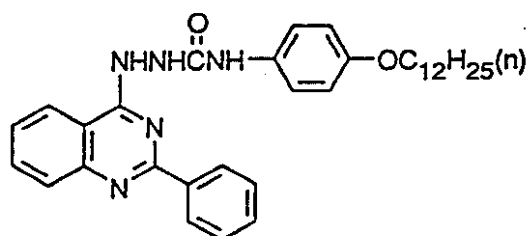
【 化 2 0 】



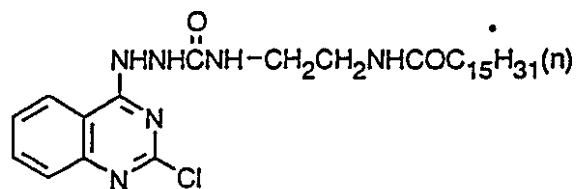
【0046】

【化21】

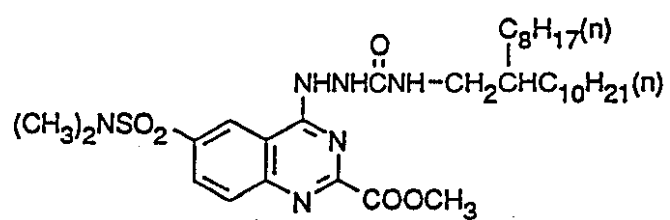
(41)



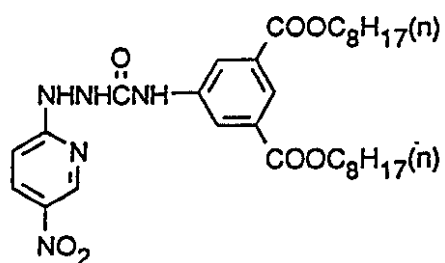
(42)



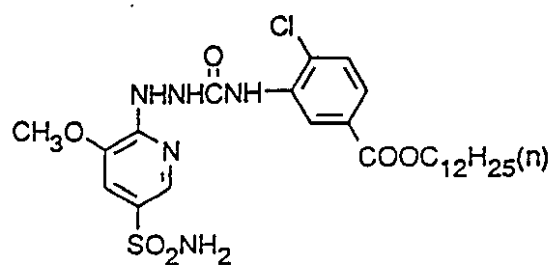
(43)



(44)



(45)



【0047】

【化22】

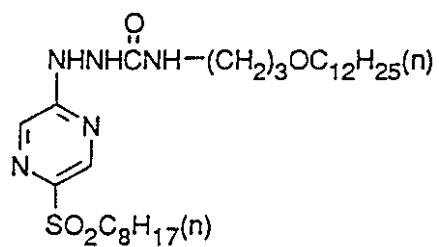
10

20

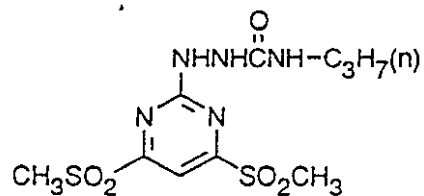
30

40

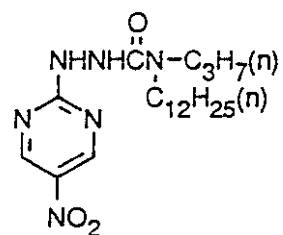
(46)



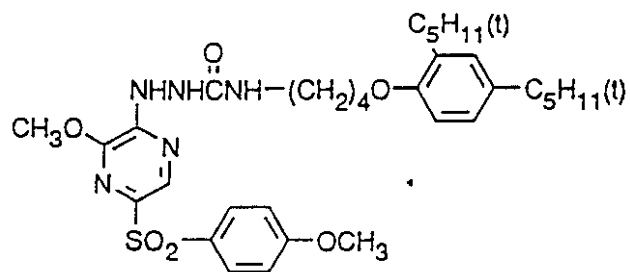
(47)



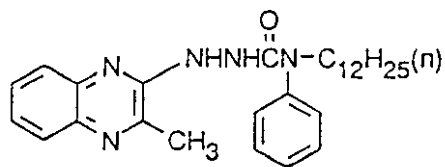
(48)



(49)



(50)



【0048】

【化23】

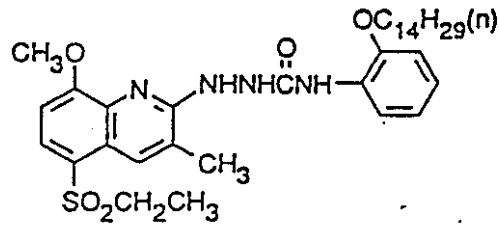
10

20

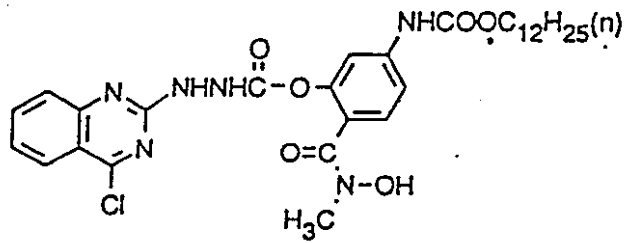
30

40

(51)

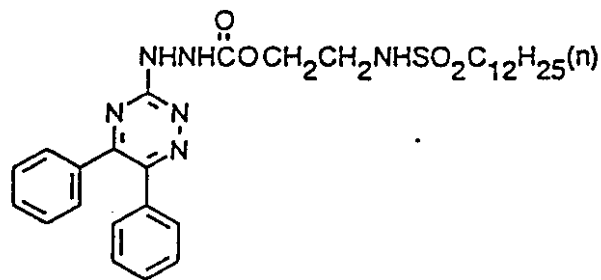


(52)



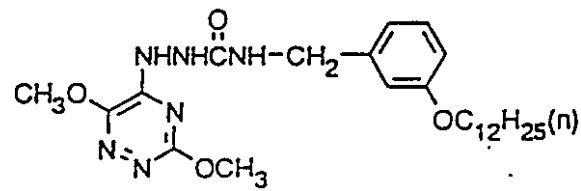
10

(53)



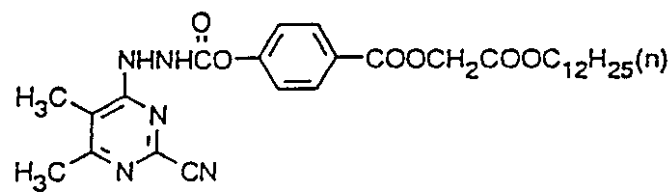
20

(54)



30

(55)

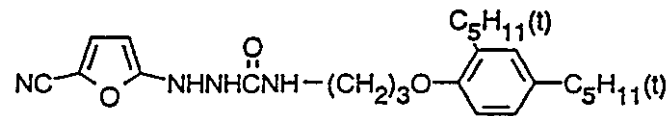


40

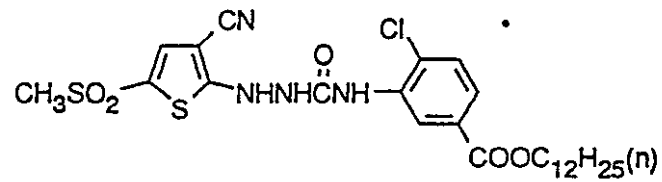
【0049】

【化24】

(56)

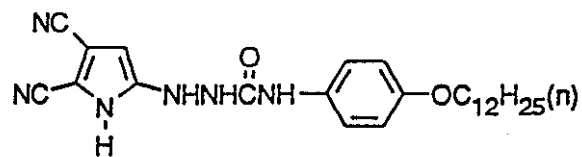


(57)



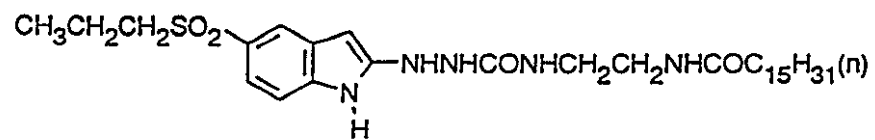
10

(58)

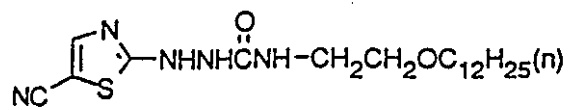


20

(59)



(60)



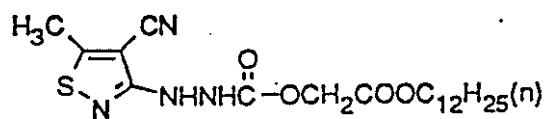
30

40

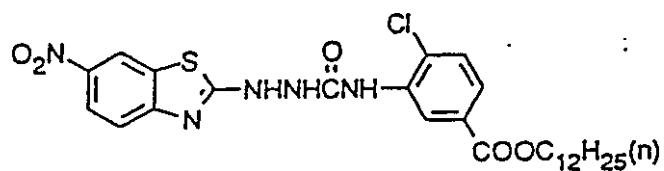
【0050】

【化25】

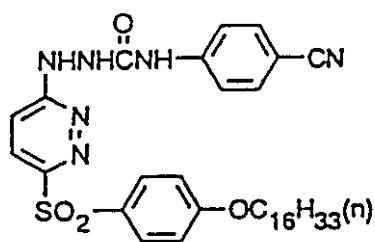
(6 1)



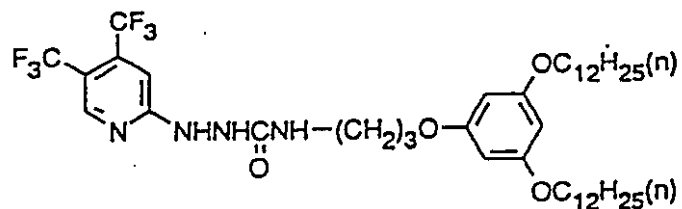
(6 2)



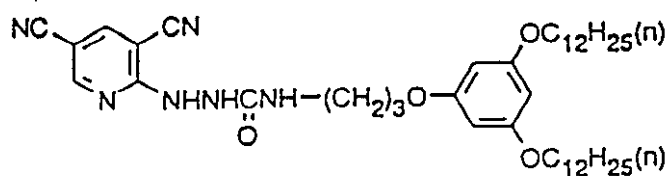
(6 3)



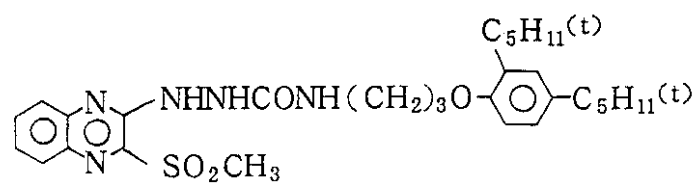
(6 4)



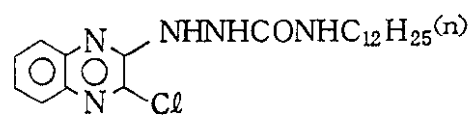
(6 5)



(66)

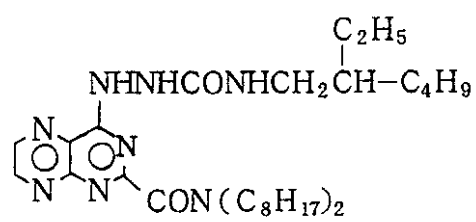


(67)



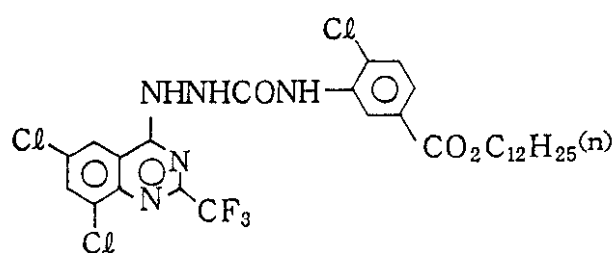
10

(68)



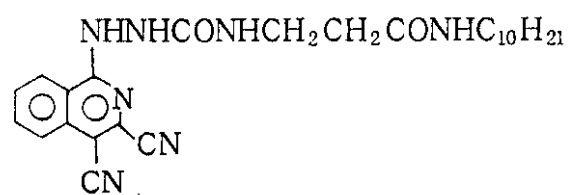
20

(69)



30

(70)

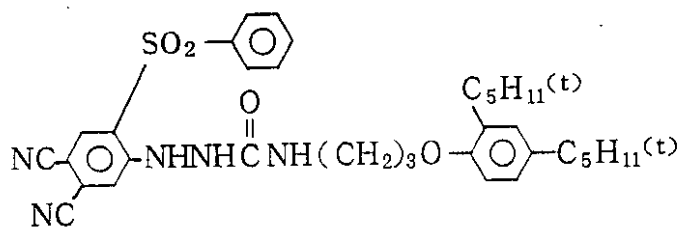


40

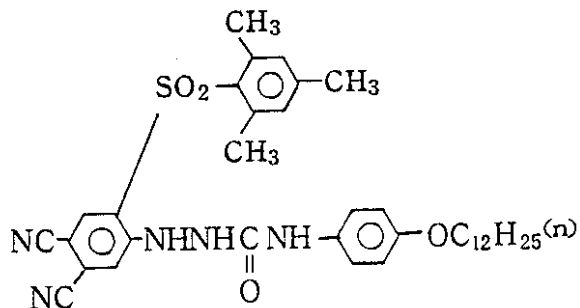
【 0 0 5 2 】

【 化 2 7 】

(71)

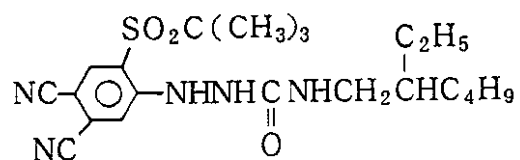


(72)



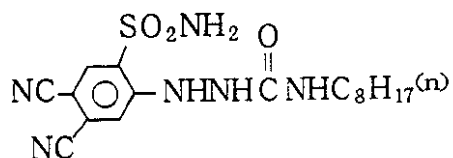
10

(73)



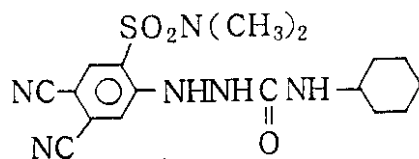
20

(74)



30

(75)



40

【0053】

次に本発明に用いる一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) で表わされる化合物の一般的な合成法を示す。これらの化合物は、例えば一般式 (IX-1)、(IX-2) によって表される化合物と、一般式 (X-1) によって表わされる化合物または一般式 (XI-1)、(

50

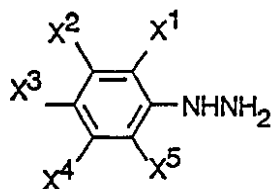
XI-2) によって表される化合物とを反応させる方法によって合成できる。(ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 $X^1 \sim X^5$ は一般式 (I) ~ (VIII) におけるものと同様である。Z は Z^1 または Z^2 を表す。)

【0054】

一般式 (IX-1)

【0055】

【化28】



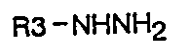
10

【0056】

一般式 (IX-2)

【0057】

【化29】



20

【0058】

一般式 (X-1)

【0059】

【化30】



30

【0060】

一般式 (XI-1)

【0061】

【化31】



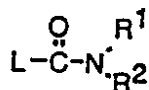
40

【0062】

一般式 (XI-2)

【0063】

【化32】



【0064】

ただし、Lはアリールオキシ基、塩素原子など求核剤による求核攻撃により脱離可能な基である。

10

【0065】

本発明の一般式(V)、(VI)、(VII)、(VIII)で表わされる化合物の一般的な合成法は、一般式(I)、(II)、(III)、(IV)で表わされる化合物を、種々の酸化剤により酸化する方法である。

この酸化方法については、後述の酸化方法を用いることができる。

【0066】

本発明で用いられる化合物のうち、代表的な合成例を以下に示す。他の化合物も以下の例と同様にして合成することができる。

20

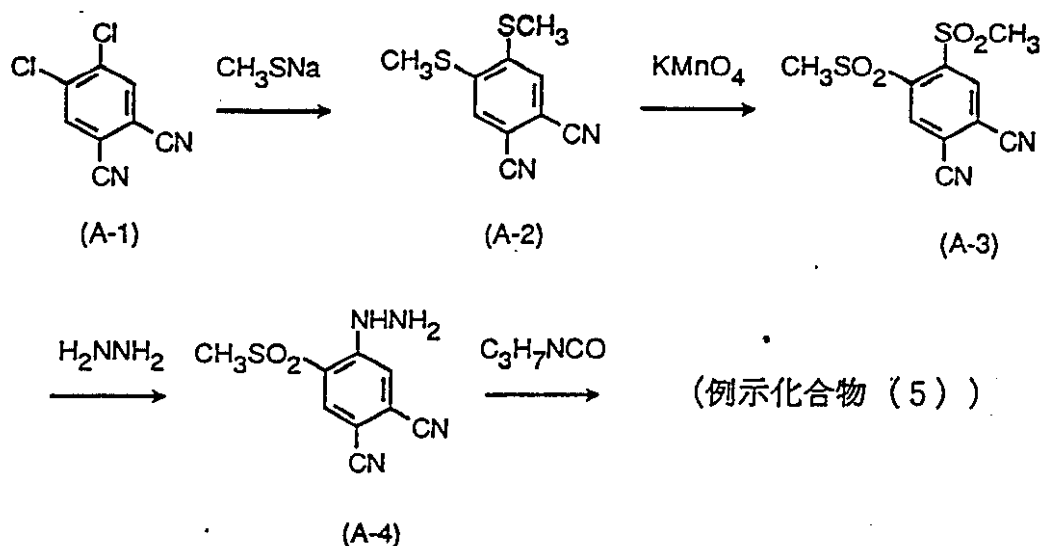
【0067】

合成例1. 例示化合物(5)の合成

下記合成経路によって合成した。

【0068】

【化33】



30

40

【0069】

化合物(A-2)の合成

1,2-ジクロロ-4,5-ジシアノベンゼン(A-1)(CAS Registry No. 139152-08-2) 53.1 gをN,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 1.1リットルに溶解し、メチルメルカプタンナトリウム塩水溶液(15%) 268 gを室温にて1時間かけて滴下し、さらに、60℃にて1時間攪拌した。反応液を室温まで冷却し、水に注ぎ、30分攪拌した。生成した白色固体を濾集して、水洗し、乾燥した。収量46.5 g、収率78.1%

【0070】

50

化合物 (A-3) の合成

化合物 (A-2) 41.1 g を酢酸 400 ml に懸濁させ、過マンガン酸カリウム 89.3 g を水 400 ml に溶解したものを、水冷下、1 時間かけて滴下した。室温にて一晩放置後、水 2 リットルおよび、酢酸エチル 2 リットルを加え、セライト濾過した。濾液を分液し、有機層を水、ヒドロサルファイトナトリウム水溶液、重曹水、食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、残さに酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒を加えて晶析し、29.4 g の化合物 (A-3) を白色固体として得た。収率 55.0 %

【0071】

化合物 (A-4) の合成

10

化合物 (A-3) 29.4 g をジメチルスルホキシド (DMSO) 200 ml に溶解し、ヒドラジン-水和物 8.7 g を水冷下 15 分かけて滴下し、さらに水冷下で 10 分攪拌した。反応液を水に注ぎ、生成した黄色固体を濾集して水洗し、乾燥した。収量 17.4 g、収率 70.9 %

【0072】

例示化合物 (5) の合成

化合物 (A-4) 11.8 g をテトラヒドロフラン 50 ml に溶解し、室温で 30 分かけてプロピルイソシアナート 4.7 g を滴下し、さらに 1 時間攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を塩酸水、食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、溶媒を留去した。残さを酢酸エチル-ヘキサン混合溶媒 (1:10) から晶析し、例示化合物 (5) を白色固体として 14.5 g 得た。収率 90.2 %

20

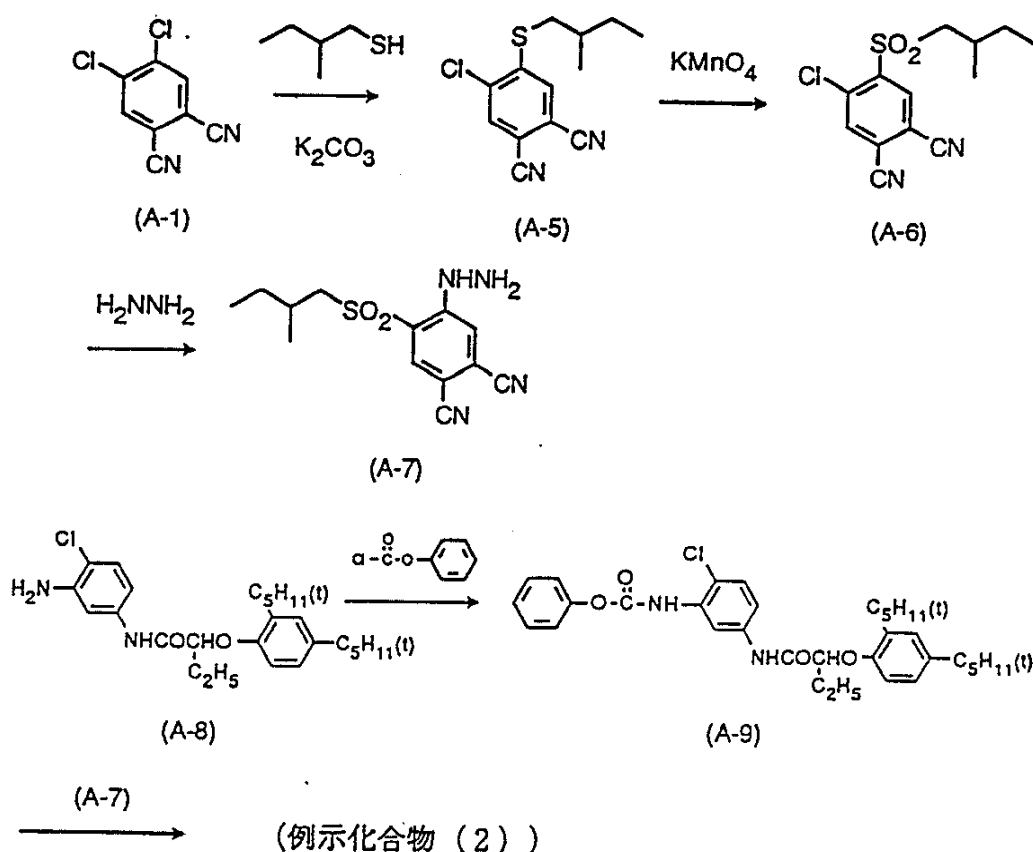
【0073】

合成例 2. 例示化合物 (2) の合成

下記合成経路により合成した。

【0074】

【化 34】



10

20

【0075】

化合物 (A-5) の合成

化合物 (A-1) 84.7 g および炭酸カリウム 89.8 g を DMF 600 ml に懸濁し、2-メチルブチルメルカプタン 60.3 ml を室温にて1時間かけて滴下した。さらに、室温にて1時間攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、10分間攪拌した。生成した白色固体を濾集して水洗し、乾燥した。収量 100.8 g、収率 88.5 %

30

【0076】

化合物 (A-6) の合成

化合物 (A-5) 98.0 g を酢酸 500 ml および水 500 ml に懸濁させ、過マンガン酸カリウム 88.5 g を水 500 ml に溶解したものを室温にて1時間かけて滴下した。さらに室温にて2時間攪拌した。水 2 リットル および酢酸エチル 2 リットルを加え、セライト濾過した。濾液を分取し、有機層を水、ヒドロサルファイト水溶液、重曹水、食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、残さにイソプロピルアルコールを加えて晶析し、53.2 g の化合物 (A-6) を白色固体として得た。収率 48.4 %

40

【0077】

化合物 (A-7) の合成

化合物 (A-6) 50.5 g を DMSO 100 ml に溶解し、氷冷下、ヒドラジン一水和物 17.0 g を 10 分間かけて滴下し、さらに室温で 30 分間攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過後、溶媒を留去し、残さをシリカゲルクロマトグラフィーにより精製した。溶離液として塩化メチレンを用いた。酢酸エチル-ヘキサン (1:2) で晶析し、化合物 (A-7) を黄色固体として 31.4 g 得た。収率 63.2 %

50

【0078】

化合物（A-9）の合成

化合物（A-8）（CAS Registry No. 51461-11-1）44.5 gを酢酸エチル500 mlに溶解し、重曹25 gを溶解した水500 mlを添加した。この溶液に室温にて30分間かけてクロロ炭酸フェニル16.4 gを滴下し、さらに1時間攪拌した。反応混合物を分液し、有機層を食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、溶媒を留去し、化合物（A-9）54.0 gを淡黄色油状物として得た。収率95.6%

【0079】

例示化合物（2）の合成

化合物（A-7）5.8 g、化合物（A-9）11.3 g、DMAP（N，N-ジメチルアミノピリジン）0.60 gをアセトニトリル100 mlに溶解し、60℃にて3時間攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を重曹水、塩酸水、食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過し、溶媒を留去した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し（溶離液：酢酸エチル／ヘキサン＝1／2）、ヘキサンから晶析し、例示化合物（2）8.0 gを白色固定として得た。収率52.4%

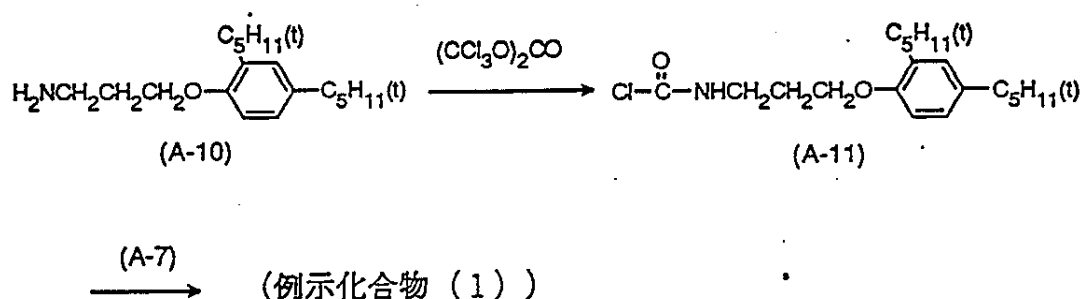
【0080】

合成例3. 例示化合物（1）の合成

下記合成経路により合成した。

【0081】

【化35】



【0082】

例示化合物（1）の合成

トリホスゲン4.6 gをTHF100 mlに溶解し、化合物（A-10）（CAS Registry No. 61053-26-7）13.6 gを室温にて10分間かけて滴下し、さらにトリエチルアミン18.7 mlを室温にて10分間かけて滴下した。30分間反応し、化合物（A-11）の溶液とした。この反応液に化合物（A-7）13.0 gを室温で10分間かけて分割添加した。さらに1時間攪拌したのち、水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。有機層を重曹水、塩酸水、食塩水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、溶媒を留去した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、酢酸エチル／ヘキサン＝1／10混合液から晶析し、例示化合物（1）を白色固体として得た。収量17.0 g、収率61.3%

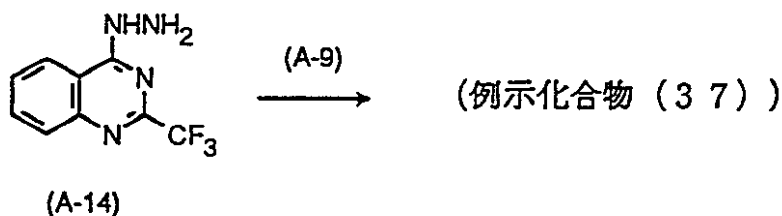
【0083】

合成例4. 例示化合物（37）の合成

下記合成経路により合成した。

【0084】

【化36】



10

【0085】

化合物 (A-14) (欧州特許第 545491A1 号に記載) 6.0 g および化合物 (A-9) 14.98 g、DMAPO 0.5 g を用いて合成例 2 と同様に合成し、例示化合物 (37) を白色固体として得た。収量 12.0 g、収率 65.3 %

【0086】

合成例 5. 例示化合物 (36) の合成

化合物 (A-10) 5.8 g から合成例 3 と同様にして調製した化合物 (A-11) と化合物 (A-14) 4.3 g を用いて合成例 3 と同様の方法で合成し、例示化合物 (36) を白色固体として得た。収量 6.7 g、収率 61.5 %

20

【0087】

合成例 6. 例示化合物 (5) の酸化体の合成

例示化合物 (5) 1.0 g をテトラヒドロフラン 100 ml に溶解し、二酸化マンガン 3.0 g を加え、室温にて 30 分間反応した。反応液をセライトを通して吸引濾過し、濾液を減圧にて、溶媒留去した。残渣にヘキサンを加えて晶析し、例示化合物 (5) の酸化体 0.95 g を紫かっ色固体として得た。収率 95.6 %

【0088】

合成例 7. 例示化合物 (36) の酸化体の合成

例示化合物 (36) 1.0 g および二酸化マンガン 5.0 g から合成例 6 と同様にして、合成し、例示化合物 (36) の酸化体 0.93 g を橙色固体として得た。収率 93.3 %

30

【0089】

本発明で用いる酸化剤は酸化銀、二酸化マンガン、ハロゲン化銀など無機化合物の酸化剤であっても、N-クロロスクシンイミドなどの有機化合物の酸化剤であってもよい。また空気中の酸素を酸化剤として利用してもよい。

【0090】

カップリング成分とは一般に、それ自体が求核性をもつ化合物であり、ジアゾニウム塩と反応することにより、アゾ色素化合物を生成する化合物を言う。通常、カップリング成分はカップリング反応する位置は無置換であるか、またはホルミル基、カルボキシル基など特定の基が置換しており、ジアゾニウム塩との反応においても、スルホニルヒドラジン化合物との反応においても、それ以外の基が置換したカップリング成分については収率は極めて低くなる。それに対し、本発明においては反応部位が種々の離脱基 (詳しくは後述する) を持つカップリング成分を用いた場合でも収率良くアゾ色素が合成できるという特徴を持つ。

40

本発明で用いるカップリング成分としては、前述した写真工業においてカプラーと呼ばれる化合物を用いる。

【0091】

カプラーの具体例は、セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス (4th. Ed., T. H. James 編集, Macmillan, 1977) 291~334 頁、および

50

354～361頁、特開昭58-12353号、同58-149046号、同58-149047号、同59-11114号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号などに詳しく記載されている。

【0092】

本発明に好ましく用いられるカプラーの例を以下に列挙する。

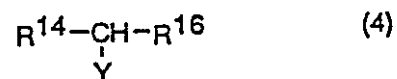
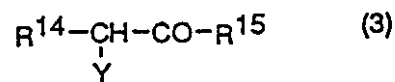
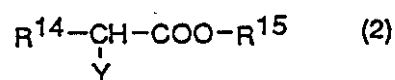
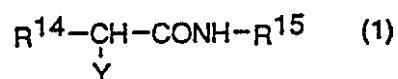
【0093】

本発明に使用されるカプラーは、以下の一般式(1)～(12)に記載する構造の化合物である。これらはそれぞれ一般に活性メチレン、ピラズロン、ピラズロアゾール、フェ

10

【0094】

【化37】

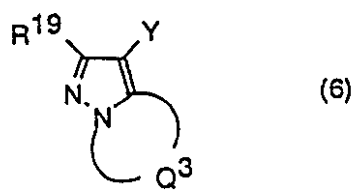
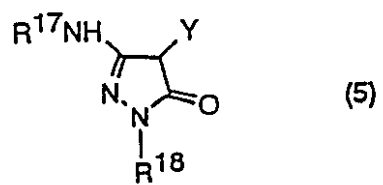


20

30

【0095】

【化38】

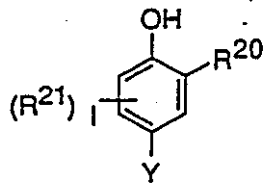


10

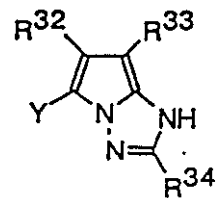
20

【 0 0 9 6 】

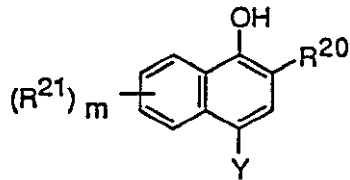
【 化 3 9 】



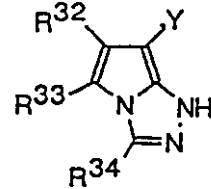
(7)



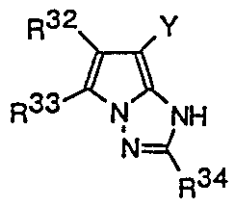
(10)



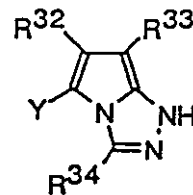
(8)



(11)



(9)



(12)

【0097】

一般式(1)～(4)は活性メチレン系カプラーと称されるカプラーを表し、式中 R^{14} は置換基を有しても良いアシル基、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロ環残基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基である。

【0098】

一般式(1)～(3)において、 R^{15} は置換基を有しても良いアルキル基、アリール基またはヘテロ環残基である。一般式(4)において R^{16} は置換基を有しても良いアリール基またはヘテロ環残基である。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} が有しても良い置換基としては、前述の $X^1 \sim X^5$ の例として述べたものが挙げられる。

【0099】

一般式(1)～(4)において、Yは水素原子または前述の一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の酸化体とのカップリング反応により脱離可能な基である。Yの例として、ヘテロ環基(ヘテロ原子としては窒素、酸素、イオウ等を少なくとも一個含み、飽和または不飽和の5～7員環の単環もしくは縮合環であり、例としては、スクシンイミド、マレインイミド、フタルイミド、ジグリコールイミド、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1,2,4-トリアゾール、テトラゾール、インドール、ベンゾピラゾール、ベンツイミダゾール、ベンゾトリアゾール、イミダゾリン-2,4-ジオン、オキサゾリジン-2,4-ジオン、チアゾリジン-2,4-ジオン、イミダゾリジン-2-オン、オキサゾリ

10

20

30

40

50

ン-2-オン、チアゾリン-2-オン、ベンツイミダゾリン-2-オン、ベンゾオキサゾリン-2-オン、ベンゾチアゾリン-2-オン、2-ピロリン-5-オン、2-イミダゾリン-5-オン、インドリン-2, 3-ジオン、2, 6-ジオキシプリン、パラバン酸、1, 2, 4-トリアゾリジン-3, 5-ジオン、2-ピリドン、4-ピリドン、2-ピリミドン、6-ピリダゾン、2-ピラゾン、2-アミノ-1, 3, 4-チアゾリジン、2-イミノ-1, 3, 4-チアゾリジン-4-オン等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、アリアルオキシ基(例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ等)、ヘテロ環オキシ基(例えば、ピリジルオキシ、ピラゾリルオキシ等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、ドデシルオキシ等)、カルバモイルオキシ基(例えば、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ等)、アリアルオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ等)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ等)モアリアルチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等)、ヘテロ環チオ基(例えば、テトラゾリルチオ、1, 3, 4-チアジアゾリルチオ、1, 3, 4-オキサジアゾリルチオ、ベンツイミダゾリルチオ等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、ヘキサデシルチオ等)、アルキルスルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ等)、アリアルスルホニルオキシ基(例えば、ベンゼンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ等)、カルボンアミド基(例えば、アセタミド、トリフルオロアセタミド等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド等)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル等)、アリアルスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル等)、アルキルスルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル等)、アリアルスルフィニル基(例えば、ベンゼンスルフィニル等)、アリアルアゾ基(例えば、フェニルアゾ、ナフチルアゾ等)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-メチルカルバモイルアミノ等)などである。

【0100】

Yは置換基により置換されていても良く、Yを置換する置換基の例としては $X^1 \sim X^5$ で述べたものが挙げられる。

【0101】

Yは好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基である。

【0102】

一般式(1)～(4)において、 R^{14} と R^{15} 、 R^{14} と R^{16} は互いに結合して環を形成しても良い。

【0103】

一般式(5)は5-ピラズロン系カプラーと称されるカプラーを表し、式中、 R^{17} はアルキル基、アリアル基、アシル基またはカルバモイル基を示す。 R^{18} はフェニル基または1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基またはアシルアミノ基が置換したフェニル基を表す。

【0104】

一般式(5)で表される5-ピラズロン系カプラーの中でも R^{17} がアリアル基またはアシル基、 R^{18} が1個以上のハロゲン原子が置換したフェニル基のものが好ましい。

【0105】

これらの好ましい基について詳しく述べると、 R^{17} はフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニル基、2-クロロ-5-(3-オクタデセニル-1-スクシンイミド)フェニル基、2-クロロ-5-オクタデシルスルホンアミドフェニル基または2-クロロ-5-[2-(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェノキシ)テトラデカンアミド]フェニル基等のアリアル基またはアセチル基、2-(2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ)ブタノイル基、ベンゾイル基、3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシアセトアミド)ベンゾイル基等のアシル基であり

10

20

30

40

50

、これらの基はさらに置換基を有しても良く、それらは炭素原子、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子で連結する有機置換基またはハロゲン原子である。Yについては前述したものと同一意味である。

【0106】

R¹⁸は2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2-クロロフェニル基等の置換フェニル基が好ましい。

【0107】

一般式(6)はピラゾロアゾール系カプラーと称されるカプラーを表し、式中、R¹⁹は水素原子または置換基を表す。Q³は窒素原子を2~4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は置換基(縮合環を含む)を有しても良い。

10

【0108】

一般式(6)で表されるピラゾロアゾール系カプラーの中でも、発色色素の分光吸収特性の点で、米国特許第4, 500, 630号に記載のイミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾール類、米国特許第4, 500, 654号に記載のピラゾロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾール類、米国特許第3, 725, 067号に記載のピラゾロ〔5, 1-c〕-1, 2, 4-トリアゾール類が好ましい。

【0109】

置換基R¹⁹、Q³で表されるアゾール環の置換基の詳細については、例えば、米国特許第4, 540, 654号明細書中の第2カラム第41行~第8カラム第27行に記載されている。好ましくは特開昭61-65245号に記載されているような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール基の2, 3または6位に直結したピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-65245号に記載されている分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号に記載されているアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラー、特開昭62-209457号もしくは同63-307453号に記載されている6位にアルコキシ基やアリアルオキシ基を持つピラゾロトリアゾールカプラー、および特願平1-22279号に記載されている分子内にカルボンアミド基を持つピラゾロトリアゾールカプラーである。Yに関しては前述したものと同一意味を表す。

20

【0110】

一般式(7)、(8)はそれぞれフェノール系カプラー、ナフトール系カプラーと称されるカプラーであり、式中、R²⁰は水素原子または-CONR²²R²³、-SO₂NR²²R²³、-NHCONR²²、-NHCONR²²R²³、-NH-SO₂NR²²R²³から選ばれる基を表す。R²²、R²³は水素原子または置換基を表す。一般式(7)、(8)において、R²¹は置換基を表し、1は0~2から選ばれる整数、mは0~4から選ばれる整数を表す。1、mが2以上の時にはR²¹はそれぞれ異なっても良い。R²¹~R²³の置換基としては前記X¹~X⁵の例として述べたものが挙げられる。Yに関しては前述のものと同一意味を表す。

30

【0111】

一般式(7)で表されるフェノール系カプラーの好ましい例としては、米国特許第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号等に記載の2-アシルアミノ-5-アルキルフェノール系、米国特許第2, 772, 162号、同第3, 758, 308号、同第4, 126, 396号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、特開昭59-166956号等に記載の2, 5-ジアシルアミノフェノール系、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号等に記載の2-フェニルウレイド-5-アシルアミノフェノール系を挙げることができる。Yに関しては前述したものと同一である。

40

【0112】

50

一般式(8)で表されるナフトールカプラーの好ましい例としては、米国特許第2,474,293号、同第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,282,233号、同第4,296,200号等に記載の2-カルバモイル-1-ナフトール系および米国特許第4,690,889号等に記載の2-カルバモイル-5-アミド-1-ナフトール系等を挙げることができる。Yに関しては前述したものと同一である。

【0113】

一般式(9)～(12)はピロトリアゾールと称されるカプラーであり、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} は水素原子または置換基を表す。Yについては前述したとおりである。 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} の置換基としては、前記 $X^1 \sim X^5$ の例として述べたものが挙げられる。一般式(9)～(12)で表されるピロトリアゾール系カプラーの好ましい例としては、欧州特許第488,248A1号、同第491,197A1号、同第545,300号に記載の R^{32} 、 R^{33} の少なくとも一方が電子吸引性基であるカプラーが挙げられる。Yに関しては前述したものと同一である。

10

【0114】

その他縮環フェノール、イミダゾール、ピロール、3-ヒドロキシピリジン、活性メチレン、活性メチン、5,5-縮環複素環、5,6-縮環複素環といった構造を有するカプラーが使用できる。

【0115】

縮環フェノール系カプラーとしては米国特許第4,327,173号、同第4,564,586号、同第4,904,575号等に記載のカプラーを使用できる。

20

【0116】

イミダゾール系カプラーとしては、米国特許第4,818,672号、同第5,051,347号等に記載のカプラーが使用できる。

【0117】

3-ヒドロキシピリジン系カプラーとしては特開平1-315736号等に記載のカプラーが使用できる。

【0118】

活性メチレン、活性メチン系カプラーとしては米国特許第5,104,783号、同第5,162,196号等に記載のカプラーが使用できる。

【0119】

5,5-縮環複素環系カプラーとしては、米国特許第5,164,289号に記載のピロピラゾール系カプラー、特開平4-174429号に記載のピロロイミダゾール系カプラー等が使用できる。

30

【0120】

5,6-縮環複素環系カプラーとしては、米国特許第4,950,585号に記載のピラゾロピリミジン系カプラー、特開平4-204730号に記載のピロトリアジン系カプラー、欧州特許第556,700号に記載のカプラー等が使用できる。

【0121】

本発明には前述のカプラー以外に、西独特許第3,819,051A号、同第3,823,049号、米国特許第4,840,883号、同第5,024,930号、同第5,051,347号、同第4,481,268号、欧州特許第304,856A2号、同第329,036号、同第354,549A2号、同第374,781A2号、同第379,110A2号、同第386,930A1号、特開昭63-141055号、同64-32260号、同64-32261号、特開平2-297547号、同2-44340号、同2-110555号、同3-7938号、同3-160440号、同3-172839号、同4-172447号、同4-179949号、同4-182645号、同4-184437号、同4-188138号、同4-188139号、同4-194847号、同4-204532号、同4-204731号、同4-204732号等に記載されているカプラーも使用できる。

40

【0122】

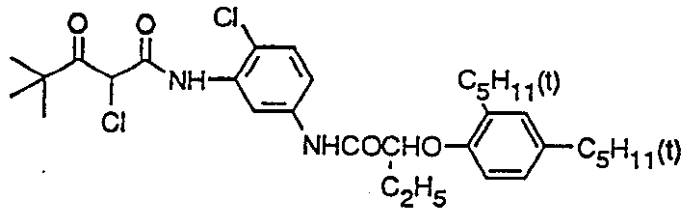
50

本発明に使用できるカプラーの具体例を以下に示すが、本発明はもちろんこれによって限定されるわけではない。

【0123】

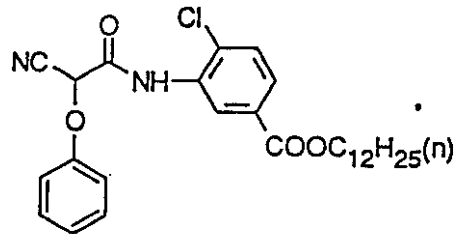
【化40】

(C-1)

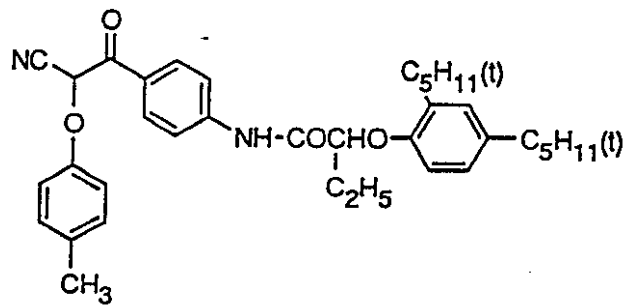


10

(C-2)

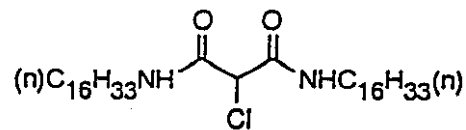


(C-3)



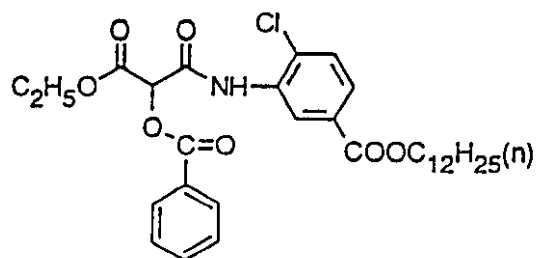
20

(C-4)



30

(C-5)

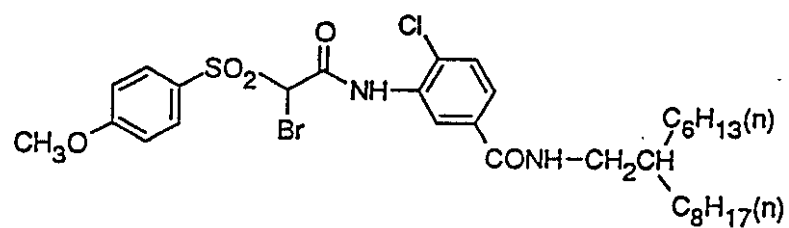


40

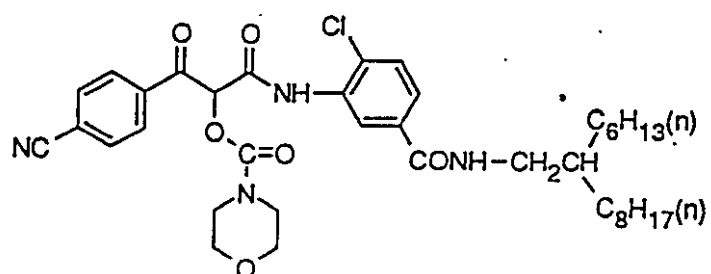
【0124】

【化41】

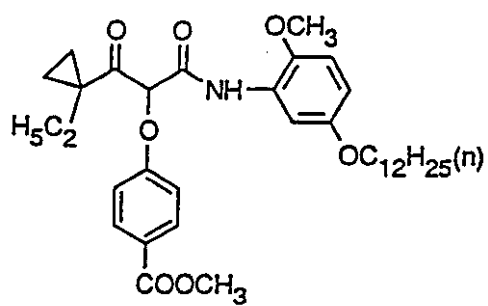
(C-6)



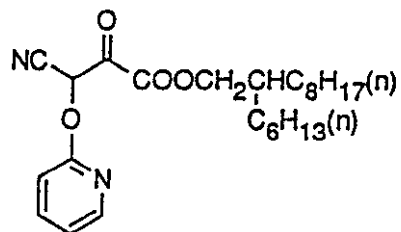
(C-7)



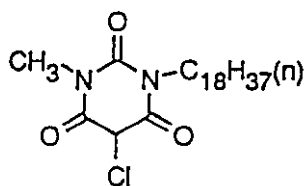
(C-8)



(C-9)



(C-10)



【0125】

【化42】

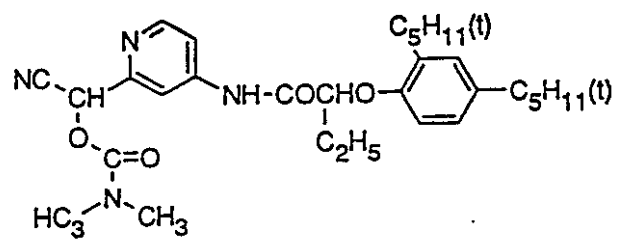
10

20

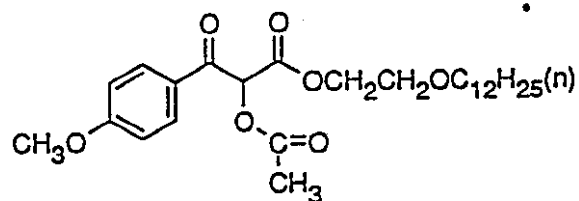
30

40

(C-1.1)

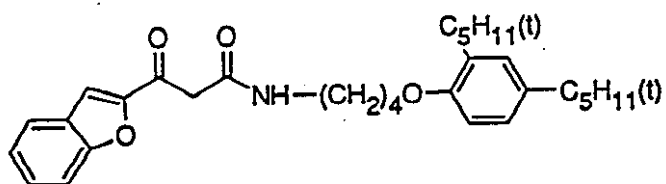


(C-1.2)



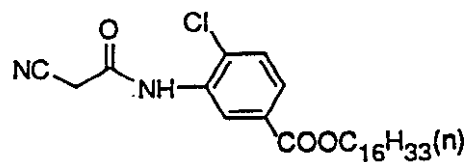
10

(C-1.3)

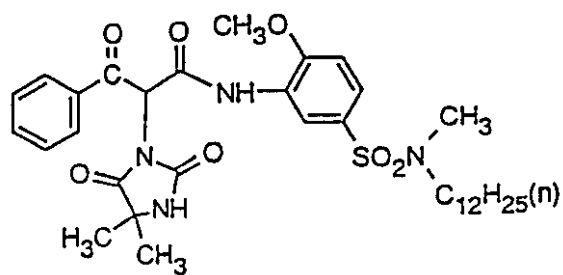


20

(C-1.4)



(C-1.5)



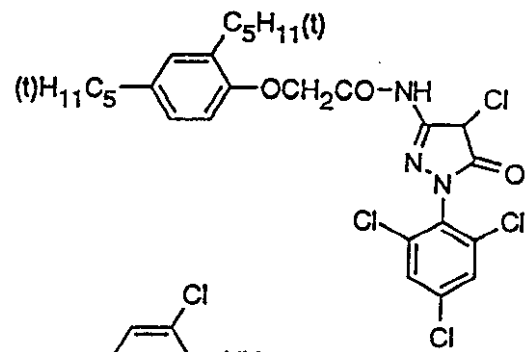
30

【0126】

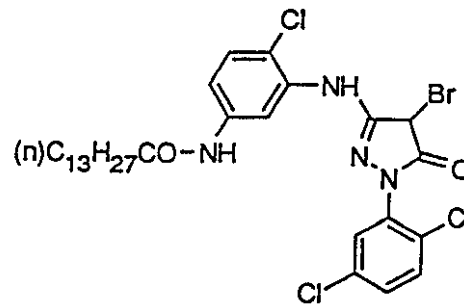
【化43】

40

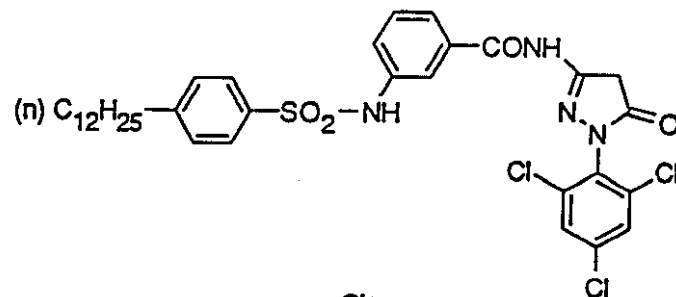
(C-16)



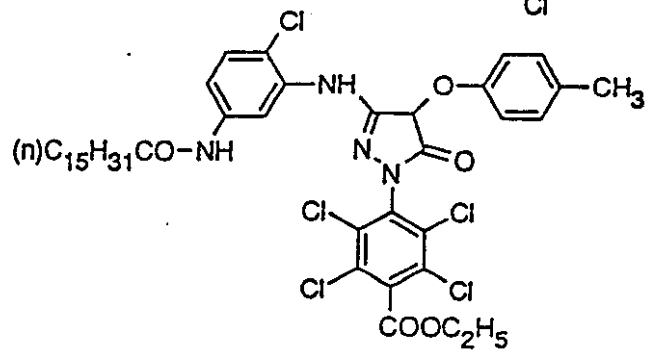
(C-17)



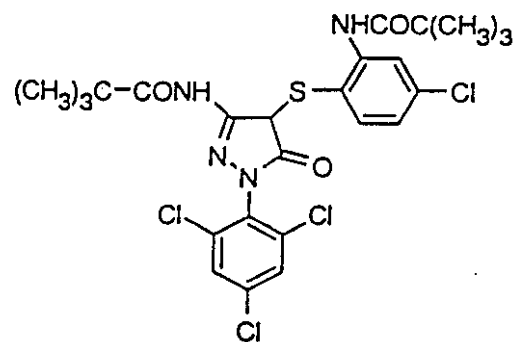
(C-18)



(C-19)



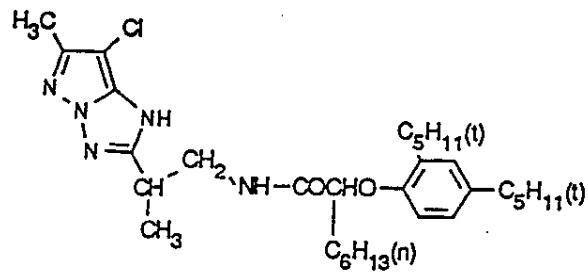
(C-20)



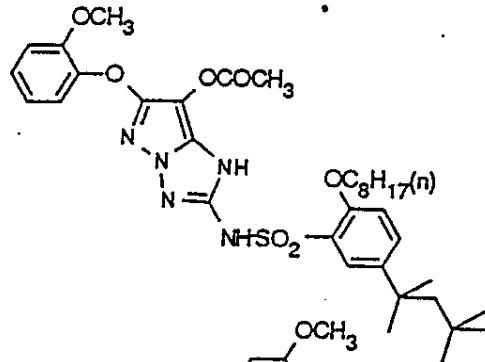
【0127】

【化44】

(C-21)

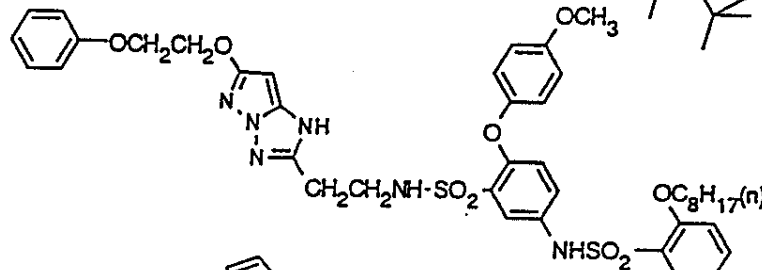


(C-22)



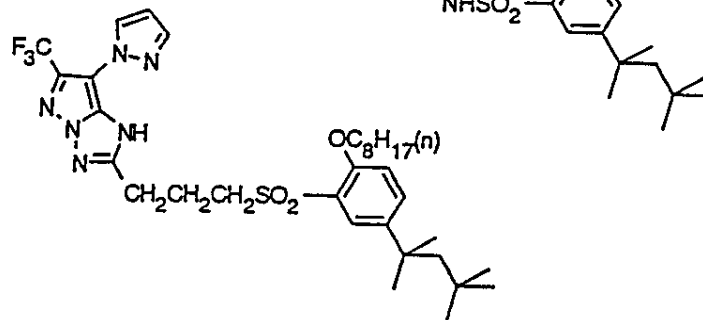
10

(C-23)



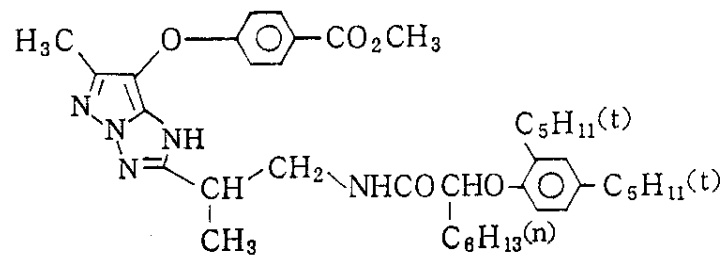
20

(C-24)



30

(C-25)

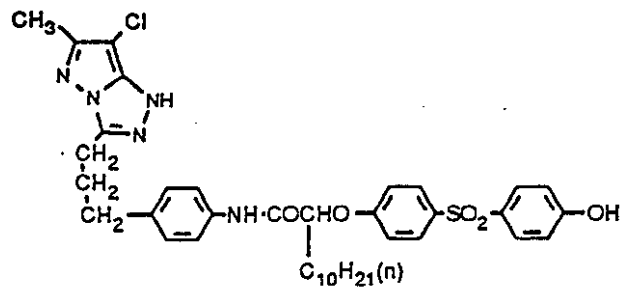


40

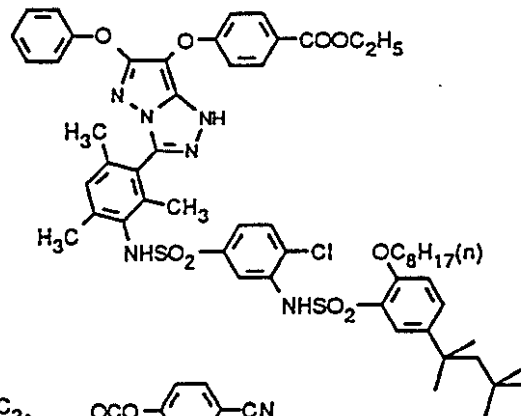
【0128】

【化45】

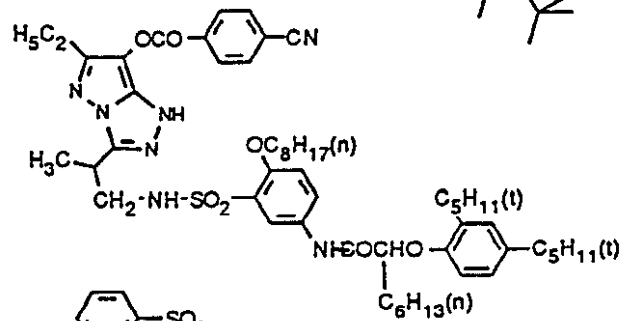
(C-26)



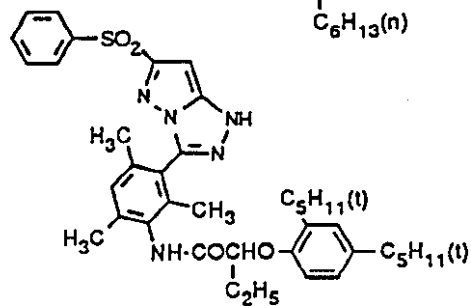
(C-27)



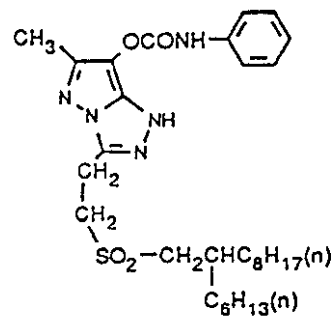
(C-28)



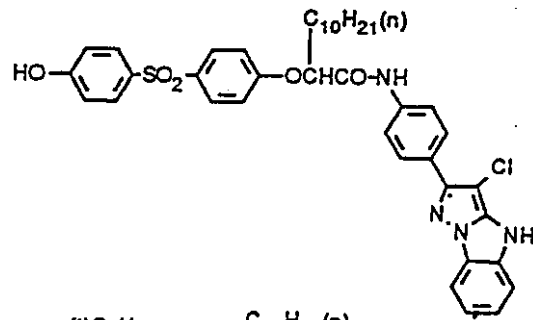
(C-29)



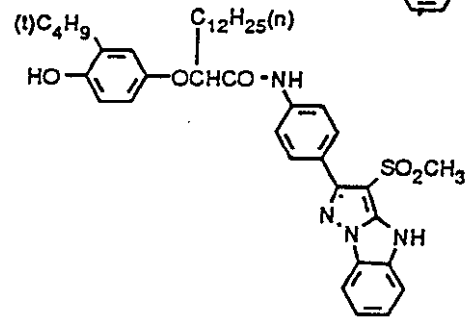
(C-30)



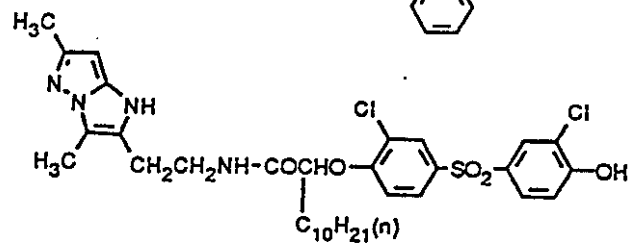
(C-31)



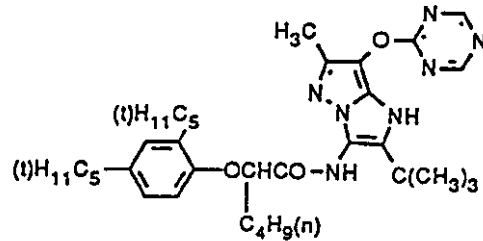
(C-32)



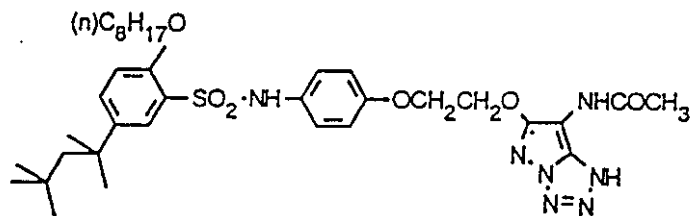
(C-33)



(C-34)



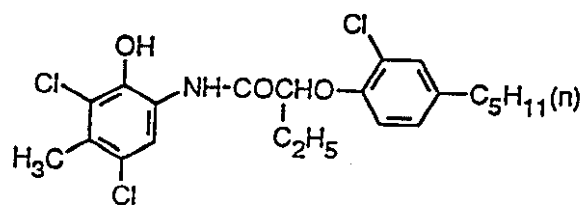
(C-35)



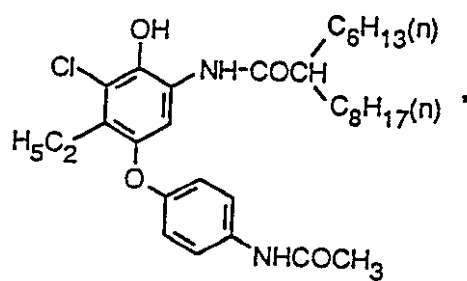
【0130】

【化47】

(C-36)

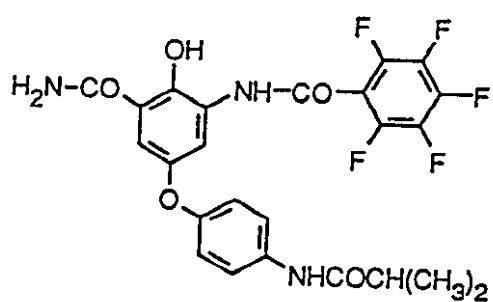


(C-37)



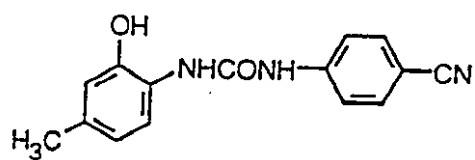
10

(C-38)



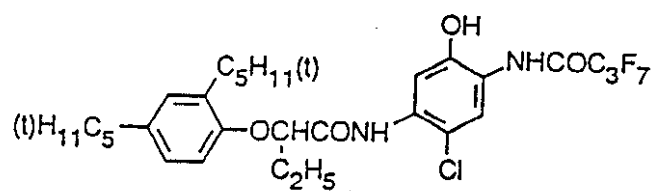
20

(C-39)



30

(C-40)

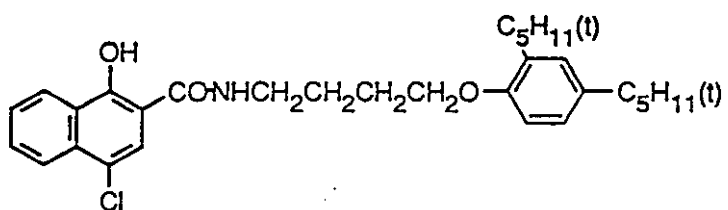


40

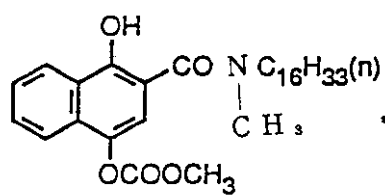
【0131】

【化48】

(C-41)

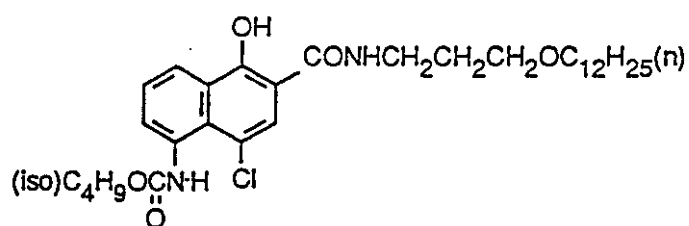


(C-42)



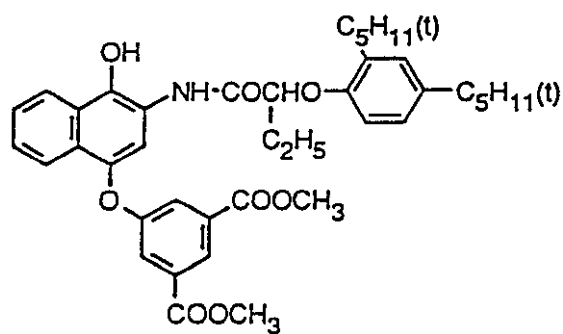
10

(C-43)



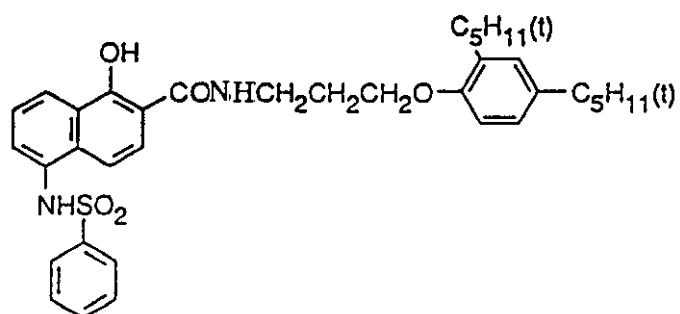
20

(C-44)



30

(C-45)

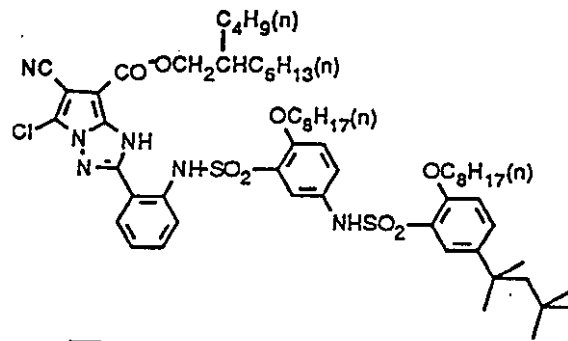


40

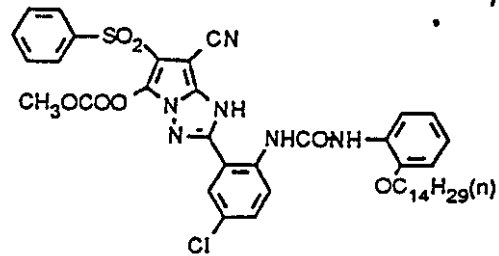
【0132】

【化49】

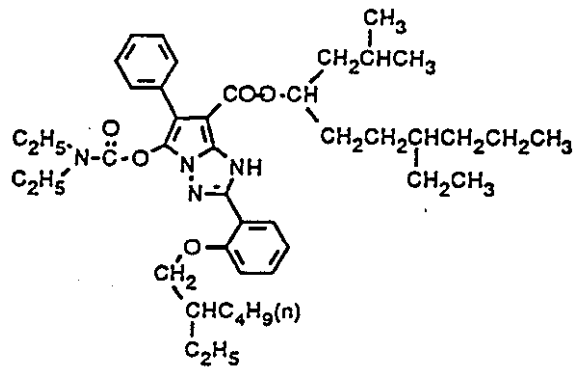
(C-46)



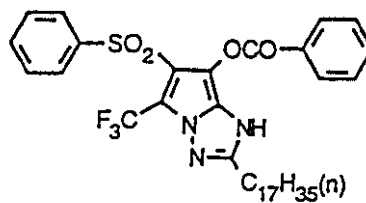
(C-47)



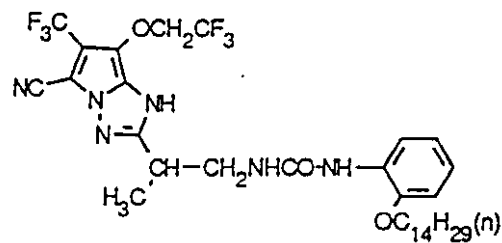
(C-48)



(C-49)



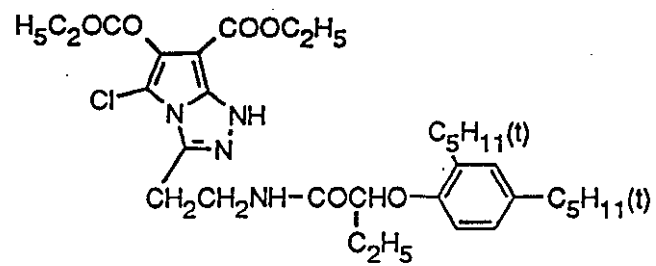
(C-50)



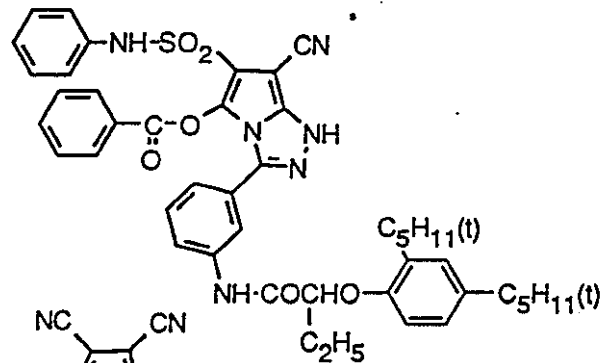
【0133】

【化50】

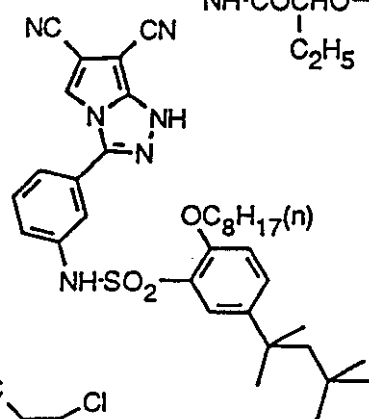
(C-51)



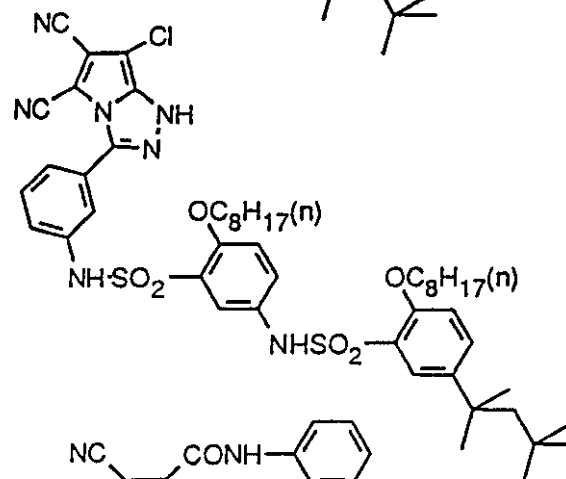
(C-52)



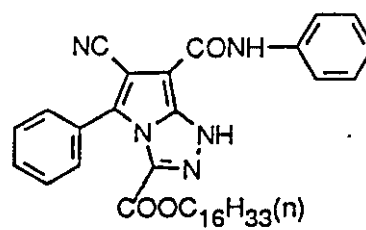
(C-53)



(C-54)



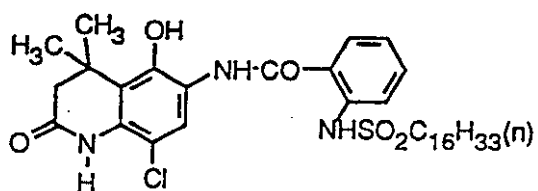
(C-55)



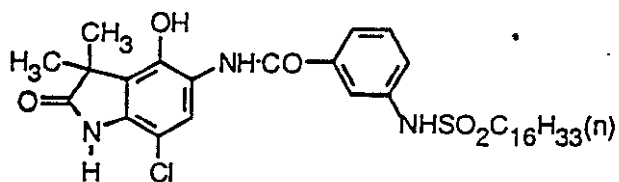
【0134】

【化51】

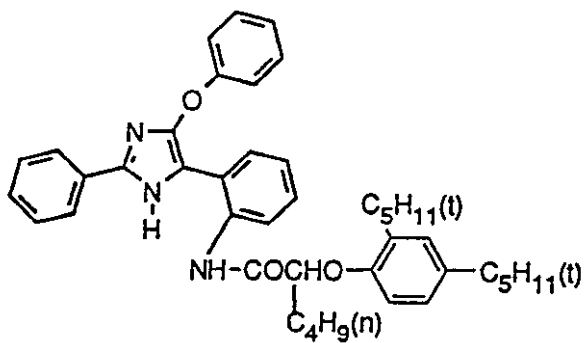
(C-56)



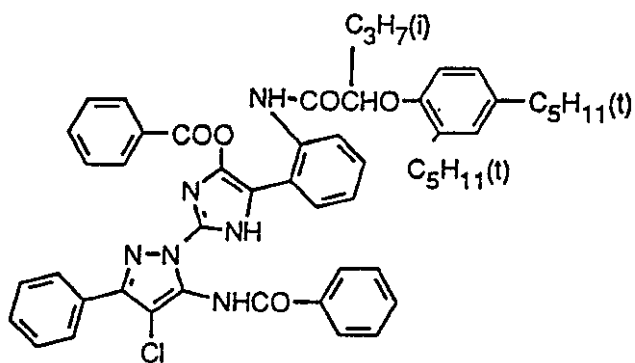
(C-57)



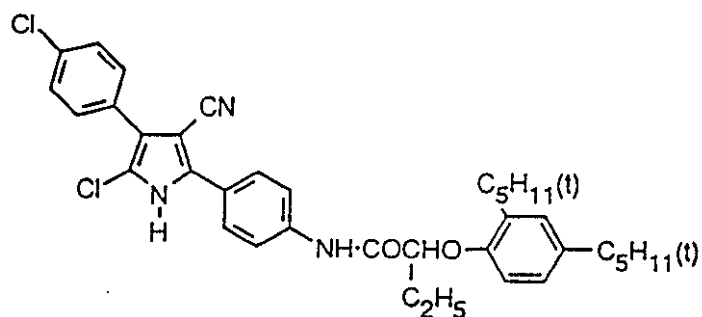
(C-58)



(C-59)



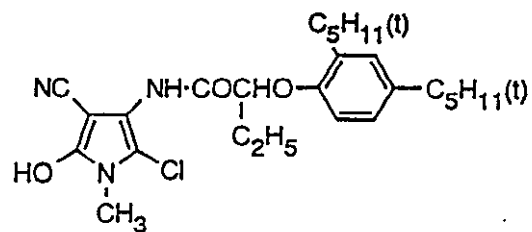
(C-60)



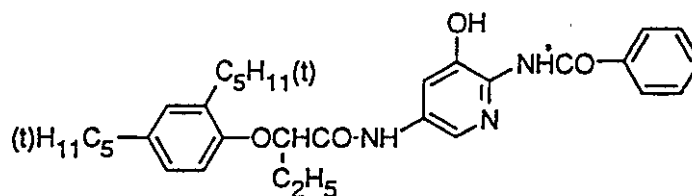
【0135】

【化52】

(C-61)

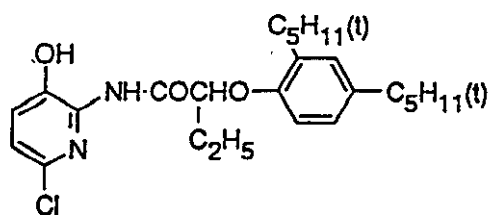


(C-62)



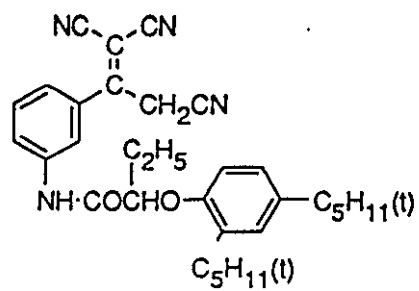
10

(C-63)



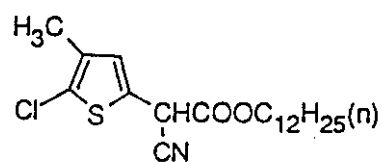
20

(C-64)



30

(C-65)

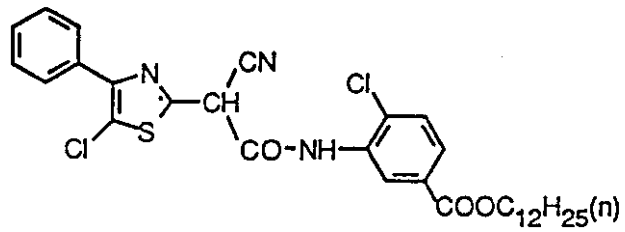


40

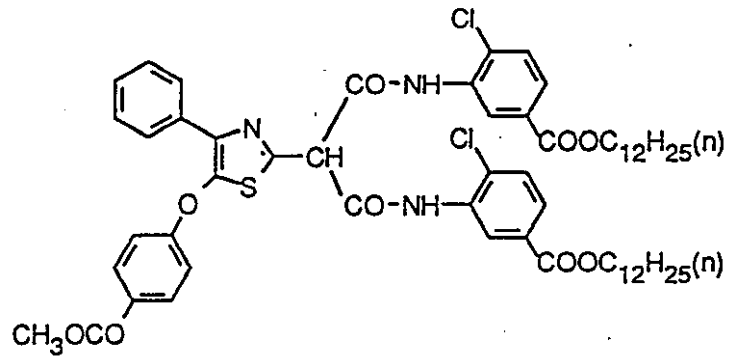
【0136】

【化53】

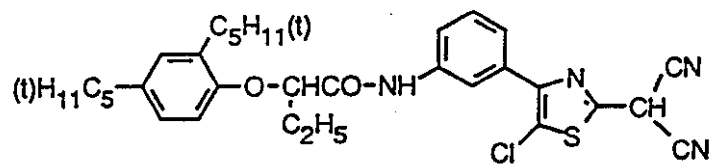
(C-66)



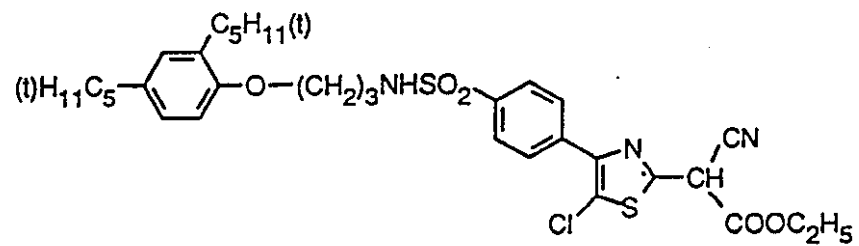
(C-67)



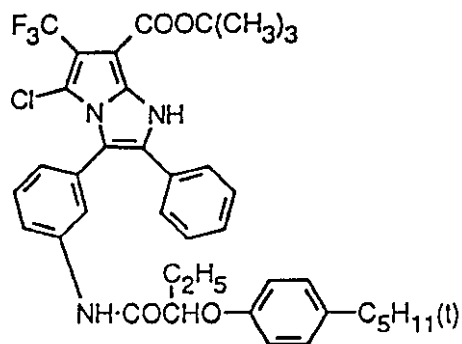
(C-68)



(C-69)



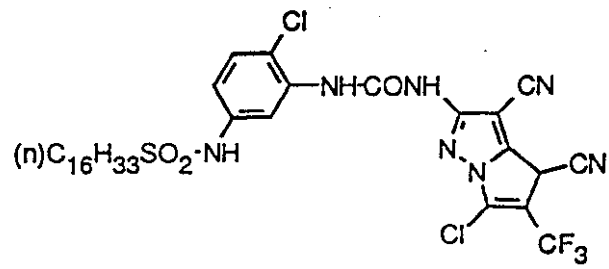
(C-70)



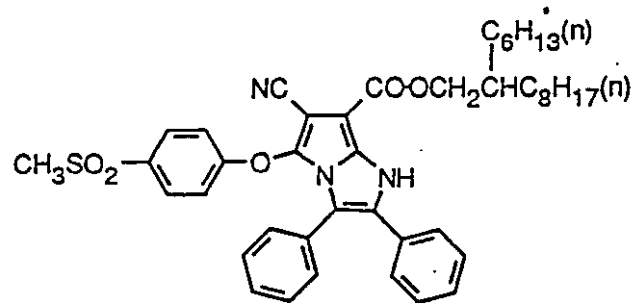
【0137】

【化54】

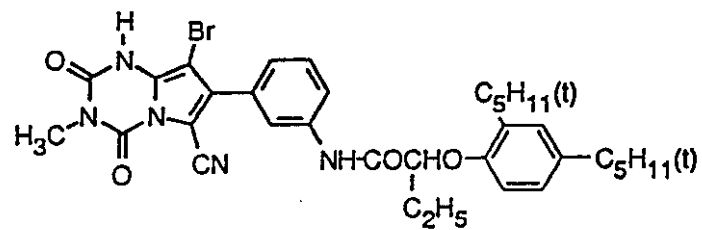
(C-71)



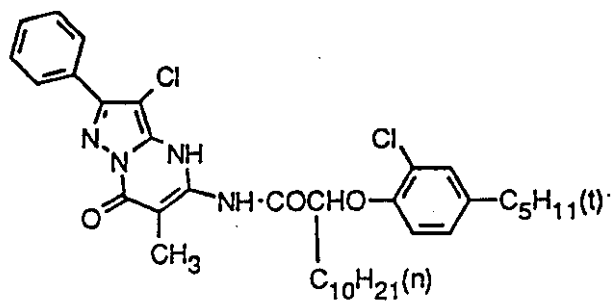
(C-72)



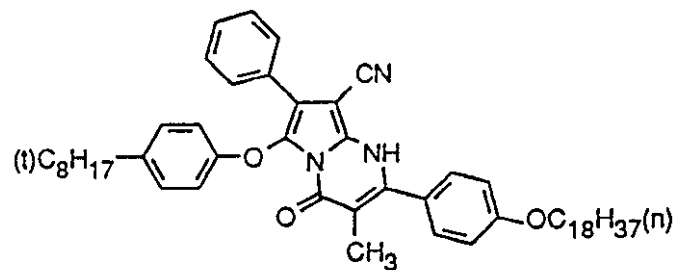
(C-73)



(C-74)



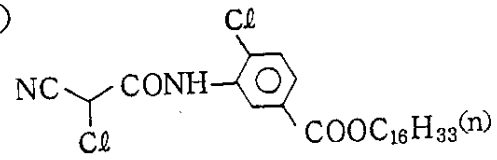
(C-75)



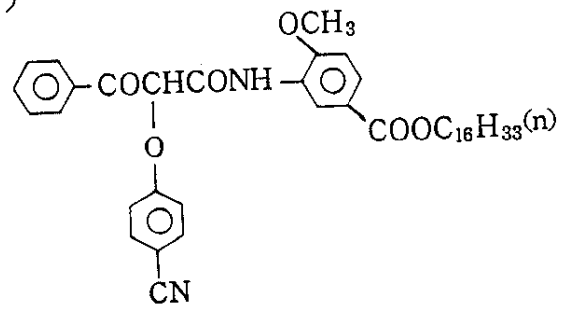
【0138】

【化55】

(C-76)

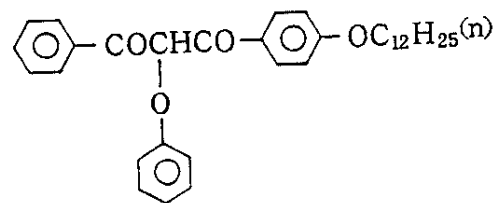


(C-77)



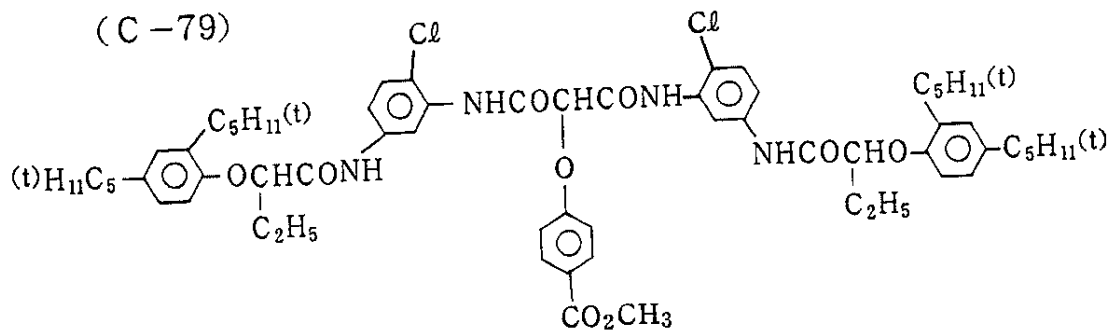
10

(C-78)



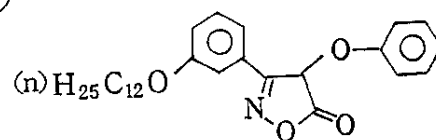
20

(C-79)



30

(C-80)

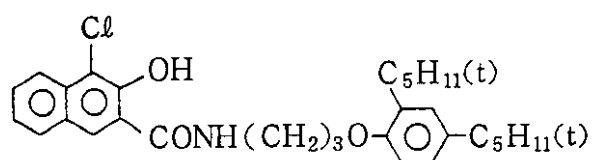


40

【0139】

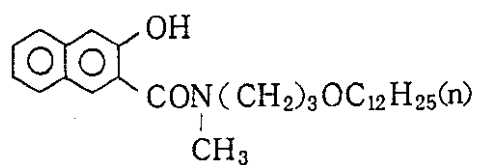
【化56】

(C-81)



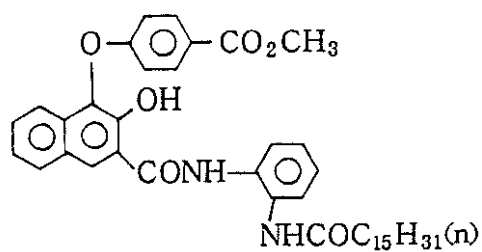
(C-82)

10



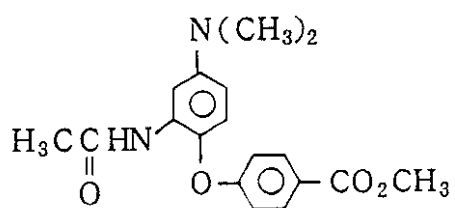
(C-83)

20



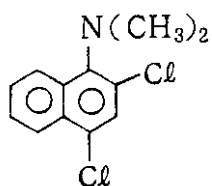
(C-84)

30



(C-85)

40



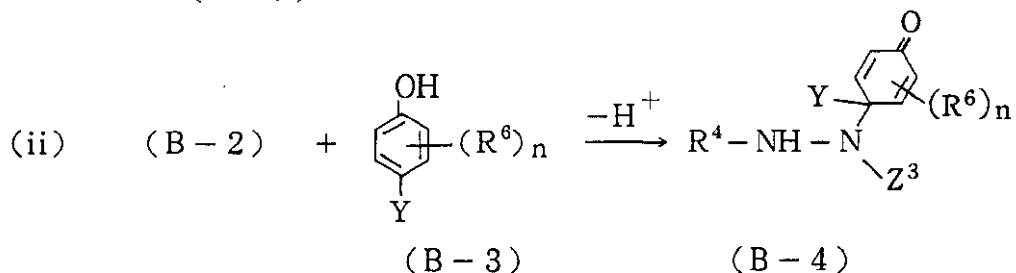
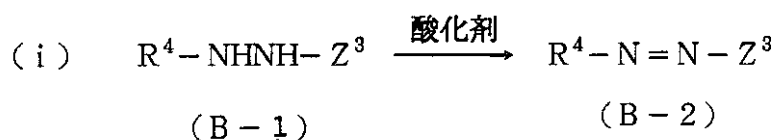
【0140】

本発明の反応は例えば、カップリング成分がフェノール類であるとき次式で表わされる。

【0141】

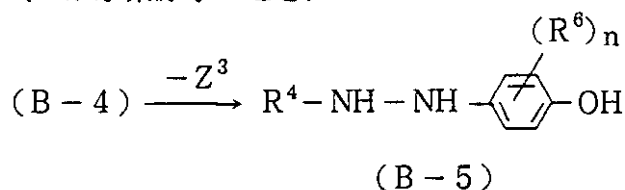
50

【化 5 7】

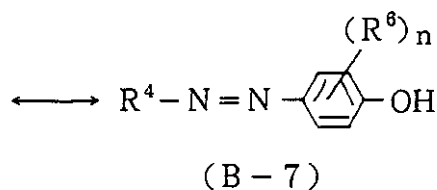
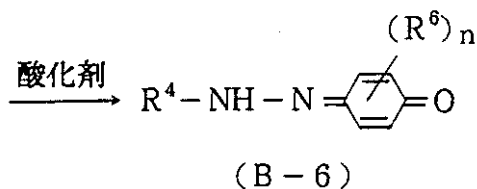


10

(iii) (Yが水素原子のとき)

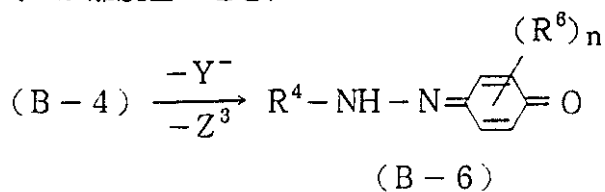


20

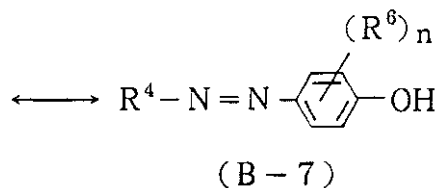


30

(Yが離脱基のとき)



40



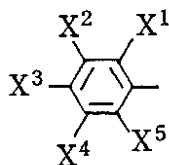
【0142】

ここで R^6 は置換基を表わし、Yは水素原子またはカップリングにより離脱する基を表わす。 n は0から4の整数を表わす。 Z^3 は Z^1 または Z^2 を表わし、 R^4 は R^3 または、以下の基を表わす。

50

【0143】

【化58】



10

【0144】

すなわち化合物（B-1）は一般式（I）、（II）、（III）または（IV）で表わされる化合物を表わすものである。まずこれが酸化剤により酸化されて化合物（B-2）となる。なお化合物（B-2）は、一般式（V）、（VI）、（VII）、（VIII）で表わされる化合物と同じものであり、一般式（V）、（VI）、（VII）、（VIII）で表わされる化合物を用いて合成する場合、以下の反応の経路は同様である。化合物（B-2）がカップリング成分（B-3）と反応して、化合物（B-4）となる。

Xが水素原子のとき、化合物（B-4）から Z^3 が離脱して化合物（B-5）となり、これが酸化されて、アゾ色素化合物（B-6）または（B-7）ができる。またYが離脱基であるときは化合物（B-4）から R^3 の離脱およびYの離脱により化合物（B-6）または（B-7）ができる。なおこれらのアゾ色素化合物（B-6）または（B-7）は通常プロトンの解離した状態で用いられる。またここで、 R^3 の離脱においては、求核剤の攻撃により、 R^3 と求核剤が結合した状態で離脱するかあるいは R^3 の部分から、プロトンなど基の一部が脱離し、二重結合を持った化合物として脱離する。例えば、一般式（III）、（IV）、（VII）、（VIII）で表わされる化合物において、 R^1 または R^2 の一方が水素原子であるときはイソシアナート化合物として離脱するものと考えられる。

20

【0145】

本発明で合成されるアゾ色素化合物は、解離体としても、非解離体としても用いることができるが、好ましくは解離体として用いる。合成されるアゾ色素の吸収極大波長は、350～750nmであり、好ましくは400～700nmであるが、用いる一般式（I）～（IV）の化合物、あるいはカップリング成分の種類により、さまざまな色のアゾ色素を合成することができる。本発明で生成するアゾ色素の存在する場のpH値を低い値から高い値に変えてアゾ色素を解離させて吸収極大波長を長波化し、着色あるいは変色したり、逆に高い値から低い値に変えてアゾ色素を非解離体とし、消色あるいは変色したりすることも可能である。

30

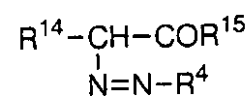
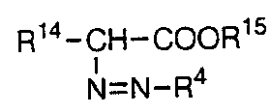
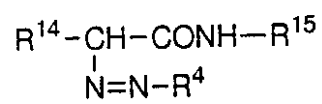
【0146】

本発明で合成されるアゾ色素化合物は次の一般式で表わされる。

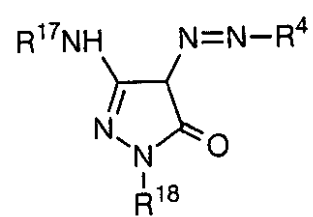
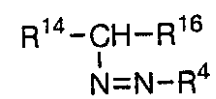
【0147】

【化59】

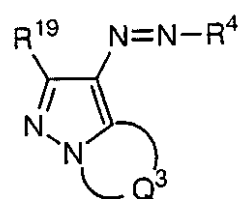
40



10



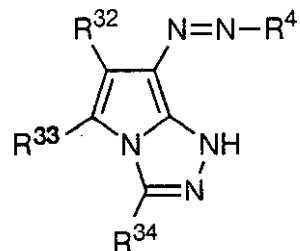
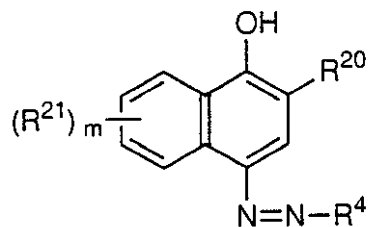
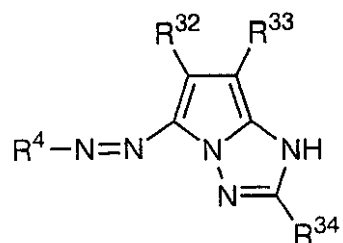
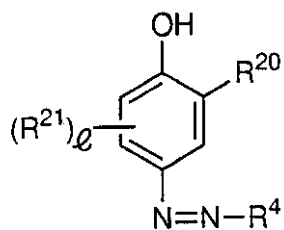
20



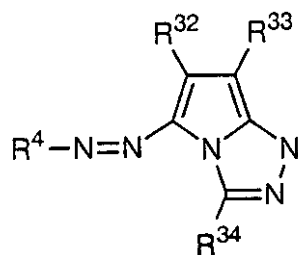
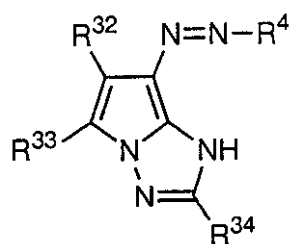
【 0 1 4 8 】

【 化 6 0 】

30



10



20

30

【0149】

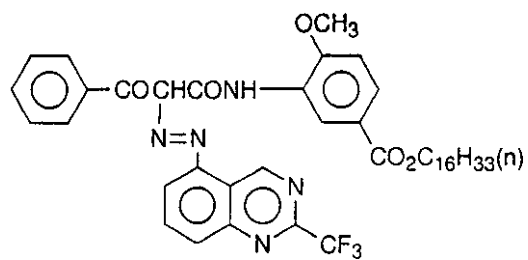
ここで $R^{14} \sim R^{21}$ 、 $R^{32} \sim R^{34}$ 、 Q^3 、 l 、 m は前述したものと同一であり、 R^4 は前述と同じである。

次に本発明で合成されるアゾ色素化合物の化合物例を示すが本発明の範囲はこれら具体例に限定されるものではない。

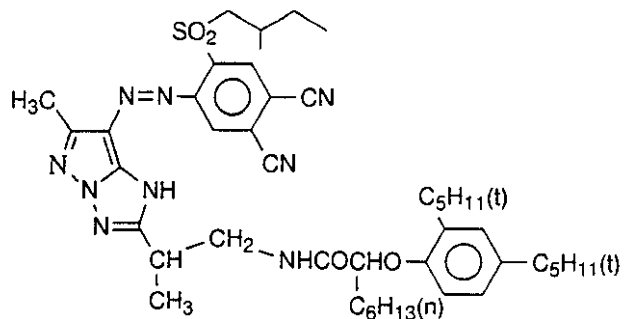
【0150】

【化61】

D-1

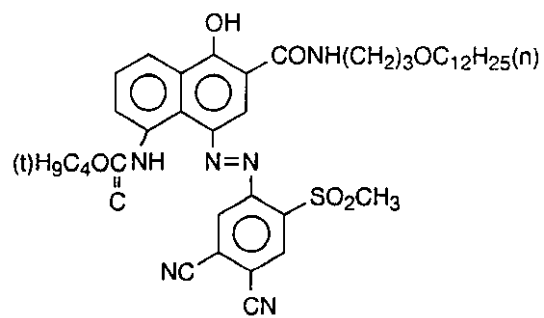


D-2



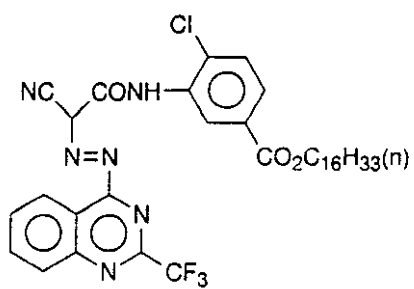
10

D-3



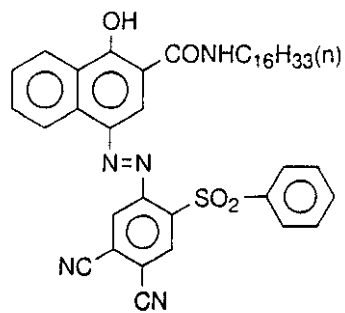
20

D-4



30

D-5

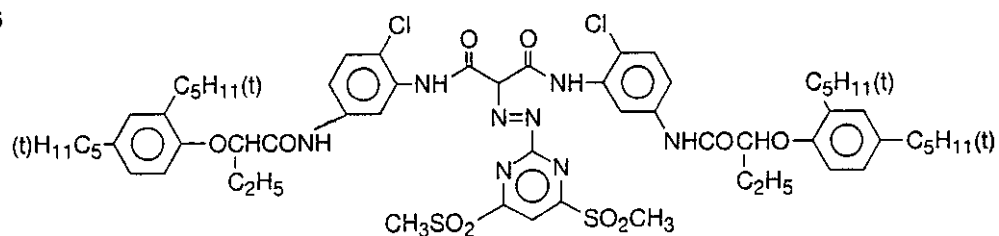


40

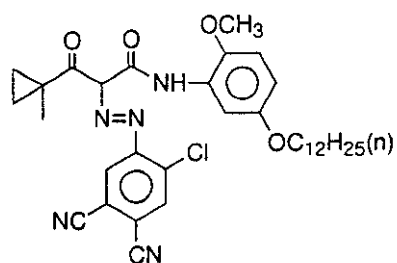
【 0 1 5 1 】

【 化 6 2 】

D-6

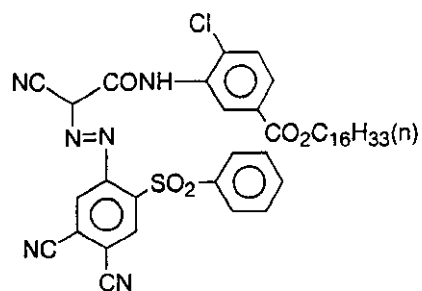


D-7



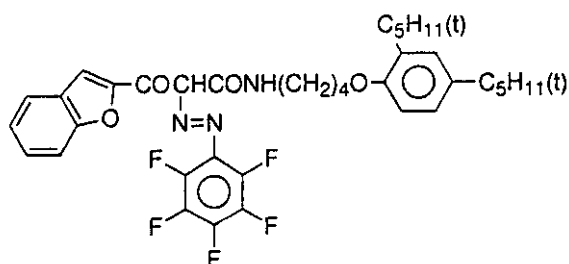
10

D-8



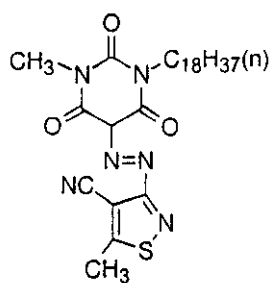
20

D-9



30

D-10

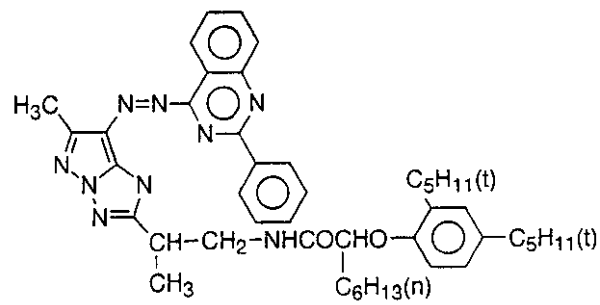


40

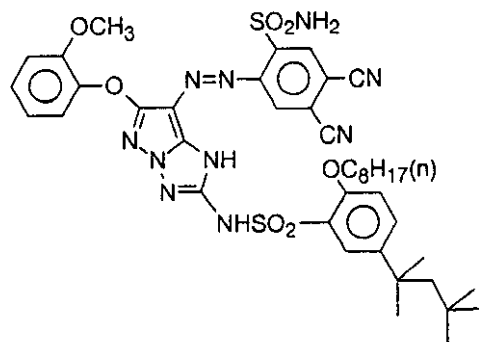
【 0 1 5 2 】

【 化 6 3 】

D-11

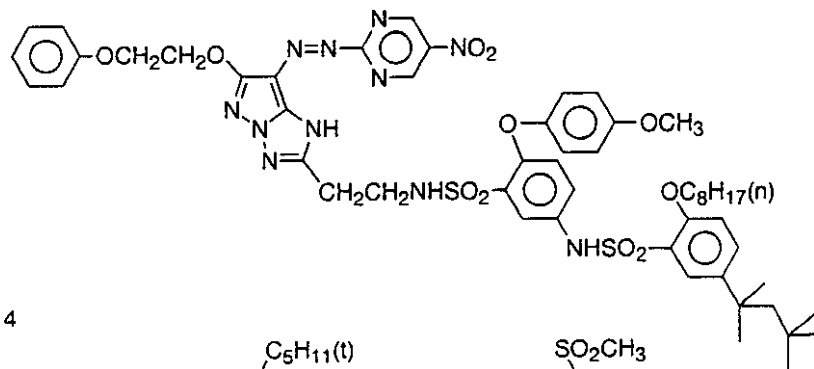


D-12



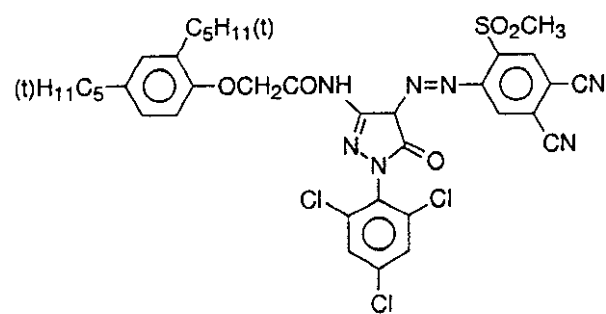
10

D-13



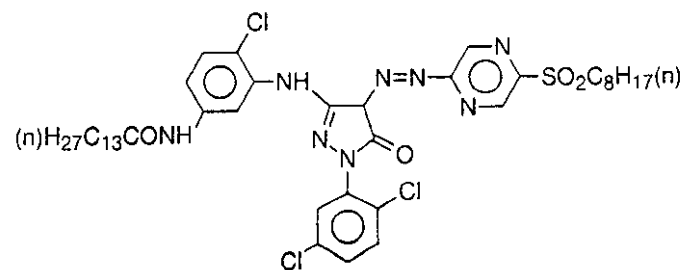
20

D-14



30

D-15

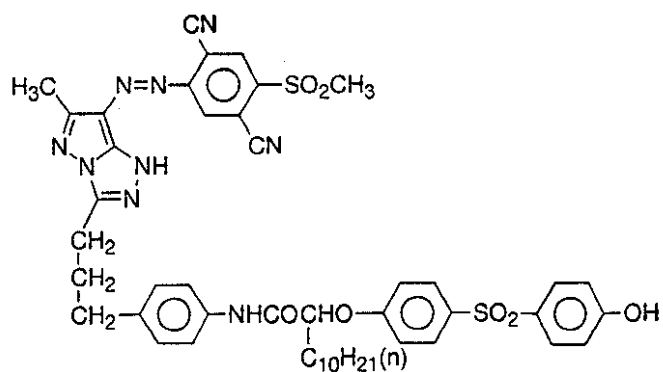


40

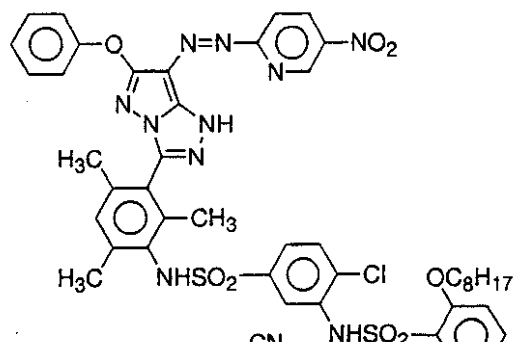
【 0 1 5 3 】

【 化 6 4 】

D-16

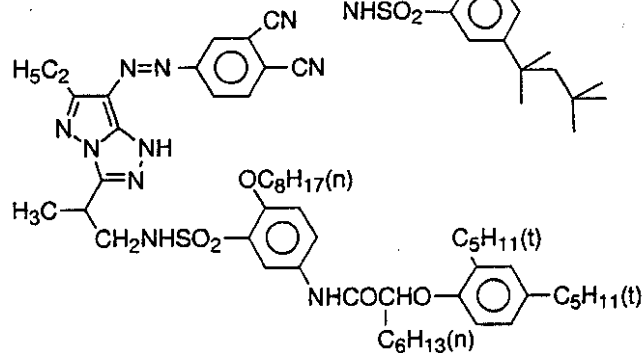


D-17



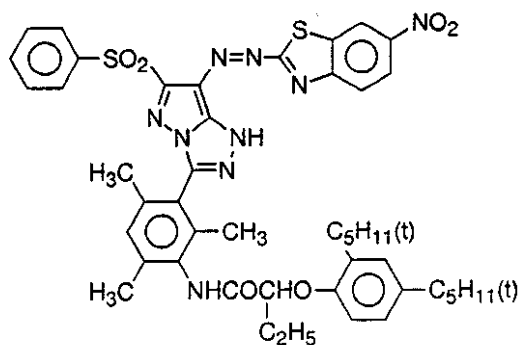
10

D-18



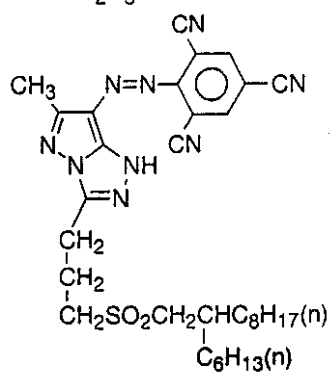
20

D-19



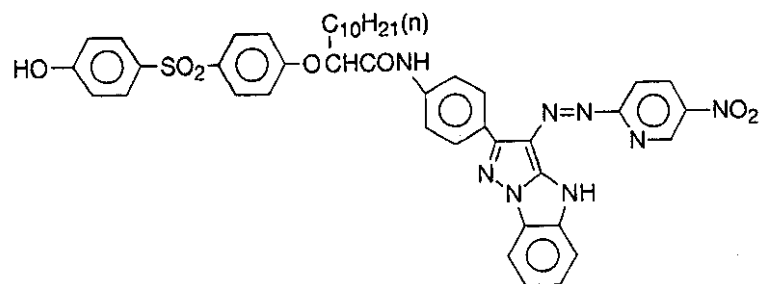
30

D-20

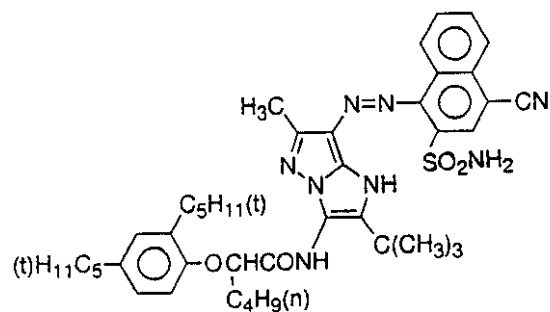


40

D-21

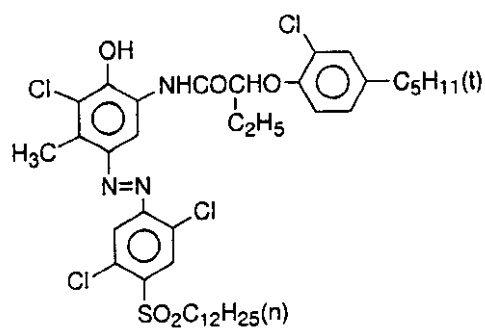


D-22



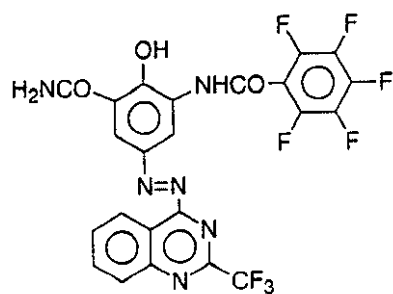
10

D-23



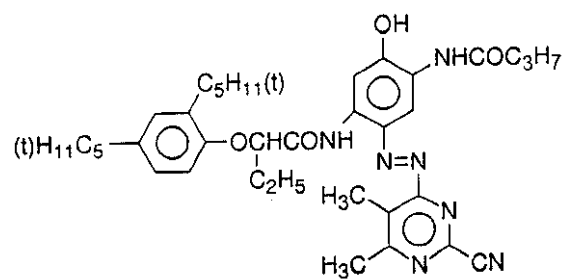
20

D-24



30

D-25

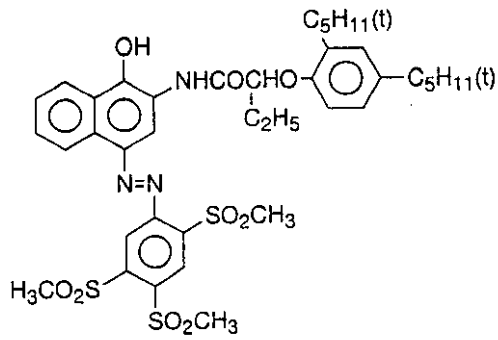


40

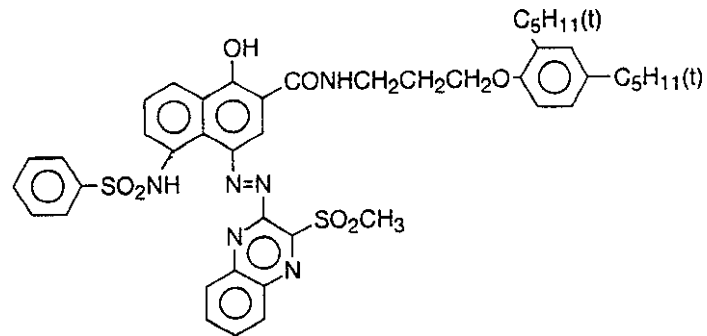
【 0 1 5 5 】

【 化 6 6 】

D-26

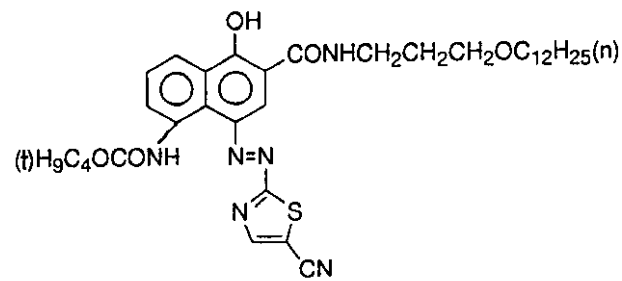


D-27



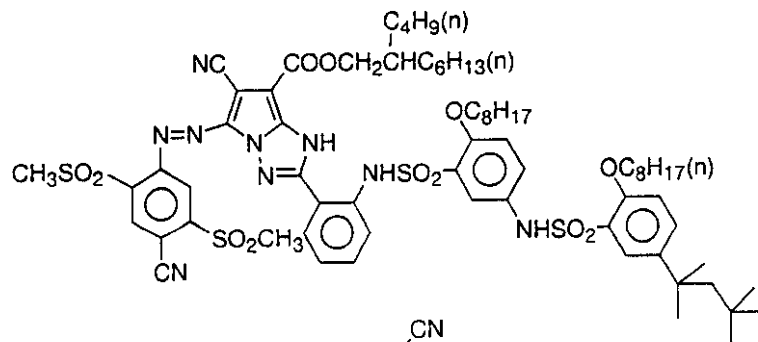
10

D-28



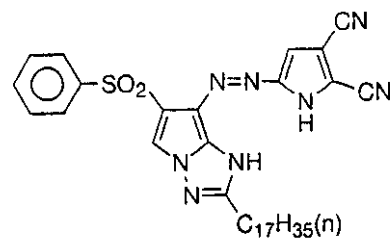
20

D-29



30

D-30

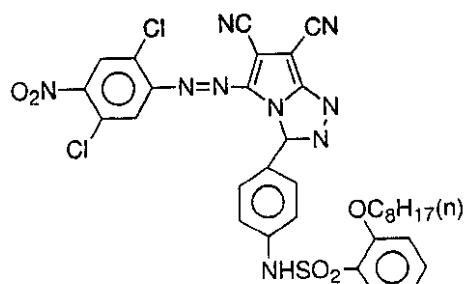


40

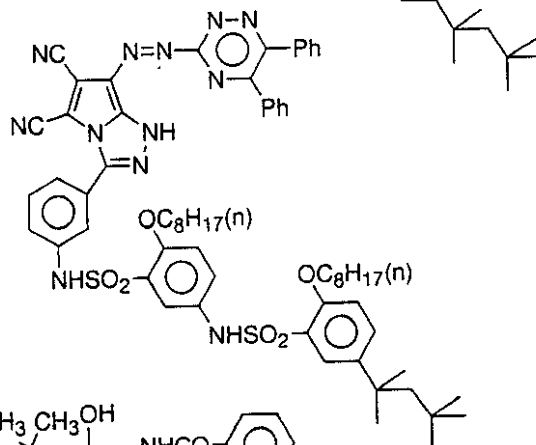
【 0 1 5 6 】

【 化 6 7 】

D-31

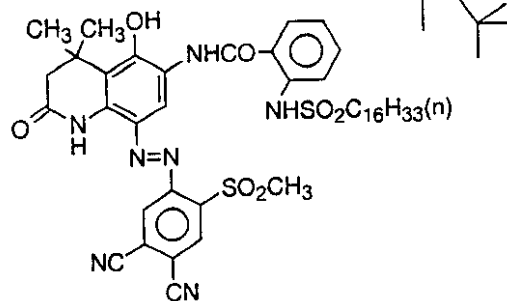


D-32



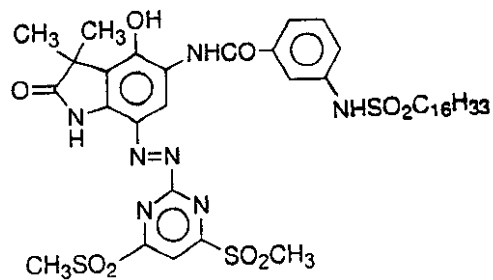
10

D-33



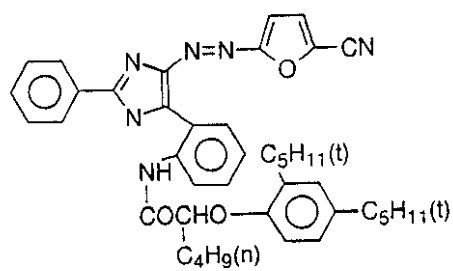
20

D-34



30

D-35

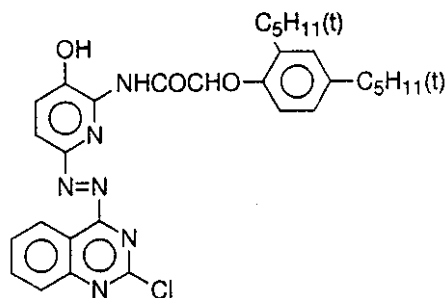


40

【 0 1 5 7 】

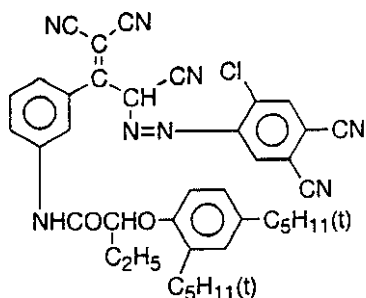
【 化 6 8 】

D-36

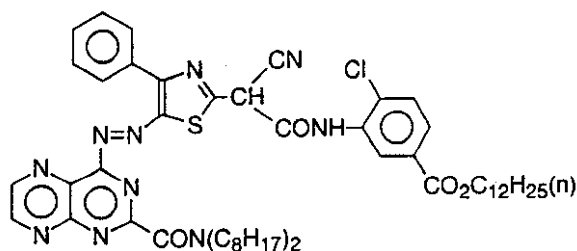


10

D-37

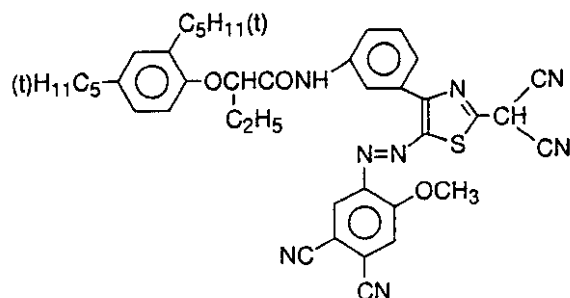


D-38



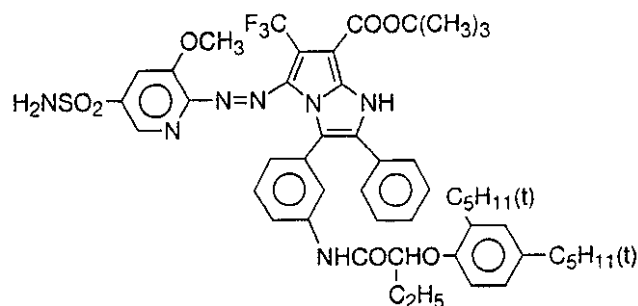
20

D-39



30

D-40



40

【0158】

本発明の方法においては、無溶媒で行ってもよいし、適当な溶媒に溶解または分散して行ってもよい。本発明の反応に用いることのできる溶媒としては、例えば、水、アルコール系溶媒（例えばメタノール、イソプロパノール）、塩基系溶媒（例えばジクロロメチレン）、芳香族系溶媒（例えば、ベンゼン、クロルベンゼン、トルエン）、アミド系溶媒（例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロ

50

リドン)、ニトリル系溶媒(例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル)、エーテル系溶媒(例えばテトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル)、スルホン系溶媒(例えばジメチルスルホン、スルホラン)、リン酸アミド系溶媒(例えばヘキサメチルホスホリクトリアミド)または炭化水素系溶媒(例えばシクロヘキサン、ノルマルヘキサン)が挙げられる。

【0159】

これらの溶媒は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。溶媒の使用量は、一般式(I)~(VIII)で表わされる化合物の1重量部当たり、0.1~1000重量部、好ましくは0.2~20重量部の割合である。

【0160】

本発明の方法においては、塩基を使用することが好ましい。本発明に用いることのできる塩基としては、例えば水酸化化合物(例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テトラブチルアンモニウム)、炭酸化合物(例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸テトラブチルアンモニウム)、アミン類(例えば、アンモニア、トリエチルアミン)、アニリン類(例えば、ジエチルアニリン)、芳香族ヘテロ環類(例えば、ピリジン、イミダゾール)、グアニジン類(例えばテトラメチルグアニジン)、重炭酸化合物(例えば重曹)、含窒素ヘテロ環類(例えば1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン)、酢酸化合物(例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム)、有機化合物の金属塩(例えばナトリウムメトキシド)などが挙げられる。

【0161】

これらの塩基は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。塩基の使用量は、一般式(I)~(VIII)で表わされる化合物の1モル当たり、0.01~100モル、好ましくは0.05~50モル、さらに好ましくは0.1~10モルの割合である。

【0162】

本発明の反応において使用する一般式(I)~(VIII)で表わされる化合物と、カップリング成分とは、100:1~1:100のモル比で使用され、好ましくは10:1~1:10のモル比で使用される。また一般式(I)~(IV)で表わされる化合物と、酸化剤とは10:1~1:10000のモル比で使用され、好ましくは5:1~1:1000のモル比で、さらに好ましくは1:1~1:100のモル比で使用される。

【0163】

本発明の反応は-80℃~200℃の温度で行なわれ、好ましくは-20℃~150℃、さらに好ましくは0℃~100℃である。本発明の反応時間は、10秒~50時間、好ましくは1分~10時間、さらに好ましくは5分~5時間である。

【0164】

本発明の実施の形態の一つとしては、ガラス、金属、樹脂などの反応容器中で上に記載の反応を行い、アゾ色素を合成するものである。

また、本発明の合成方法は、ハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイド層中に、前述の一般式で示される特定のヒドラジン化合物とカップリング成分を含有させておき、現像処理時にハロゲン化銀を酸化剤として反応を行なうことにより、合成を行なってもよい。あるいは、ハロゲン化銀写真感光材料に、前述のヒドラジン化合物あるいはカップリング成分の一方を含有させておき、処理液に他の一方を含有させておいて、現像処理時にハロゲン化銀を酸化剤として反応を行なうことにより合成を行なってもよい。

【0165】

【実施例】

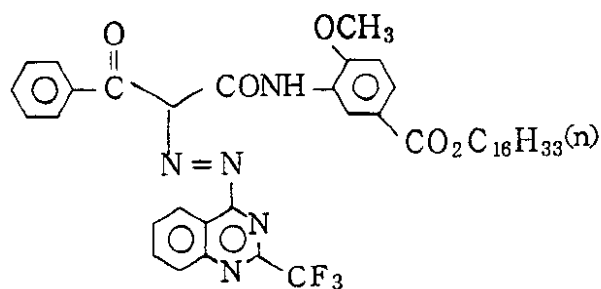
以下に本発明の具体的実施例の一部を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例1. アゾ色素化合物(D-1)の合成(1)

アゾ色素化合物(D-1)

【0166】

【化 6 9】



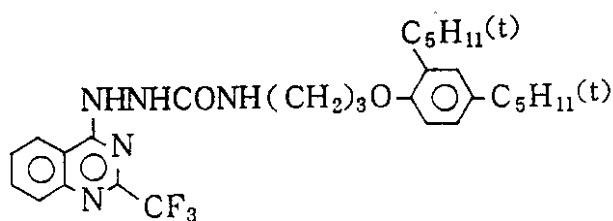
10

【0167】

本反応は以下の反応式のように行なった。

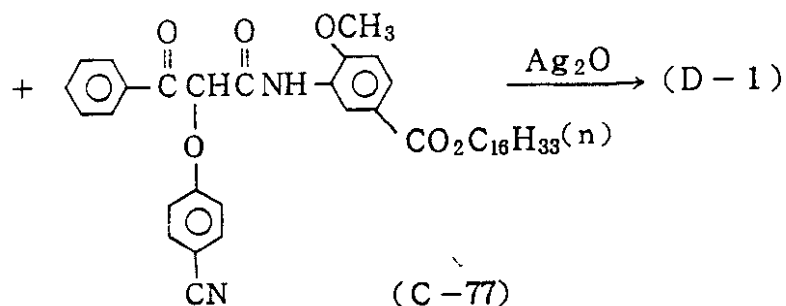
【0168】

【化 7 0】



(36)

20



(C-77)

30

【0169】

化合物 (36) 5.46 g (10 ミリモル)、化合物 (C-77) 6.55 g (10 ミリモル)、N-エチルジイソプロピルアミン 1.55 g (12 ミリモル) をアセトニトリル 300 ml に溶解し、50℃にて酸化銀 4.63 g (20 ミリモル) を添加し、50℃にて 20 分間反応した。反応溶液をセライトを通して濾過した後、濾液に水を加え、酢酸エチルで抽出し有機層を希塩酸水、続いて食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。濾過後、溶媒を減圧で留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、アセトニトリルから晶析し、化合物 (D-1) を黄色固体として 6.61 g (8.76 ミリモル) 得た。収率 86.7%。 $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$ (DMF 中) であった。

40

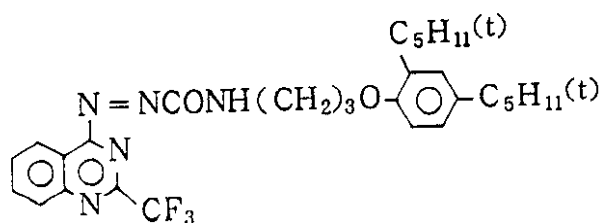
【0170】

実施例 2. アゾ色素化合物 (D-1) の合成 (2)

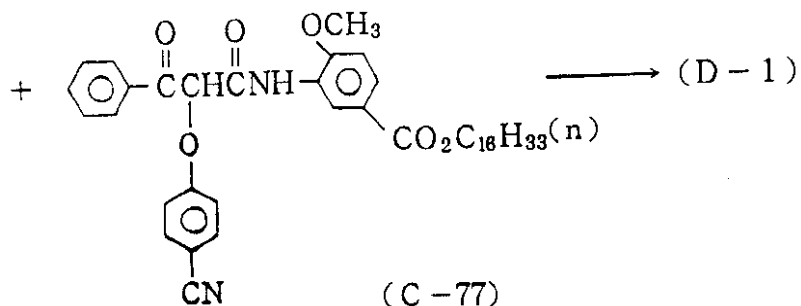
本反応は以下の反応式のように行なった。

【0171】

【化 7 1】



(36)の酸化体



10

【0172】

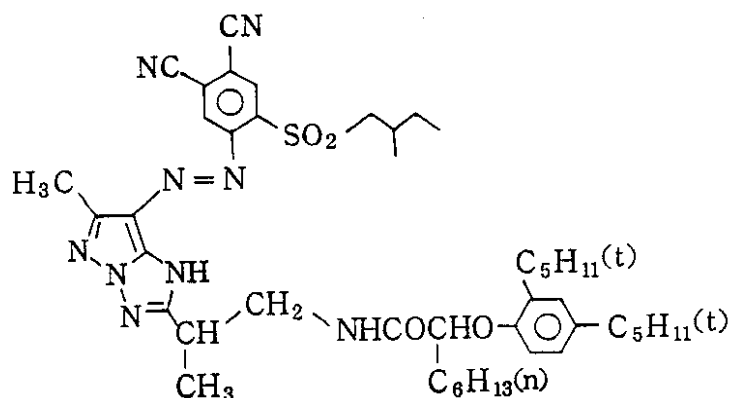
化合物(36)の酸化体 5.44 g (10ミリモル)、化合物(C-77) 6.55 g (10ミリモル)を50℃にて加熱溶解し、N-エチルジイソプロピルアミン 1.55 g (12ミリモル)を添加した。50℃にて20分間反応した。反応溶液を氷冷し、析出した化合物(D-1)を濾取し、アセトニトリルで洗浄後、乾燥した。収量 7.29 g (9.57ミリモル)、収率 95.7%。

実施例3. アゾ色素化合物(D-2)の合成(1)

アゾ色素化合物(D-2)

【0173】

【化72】



30

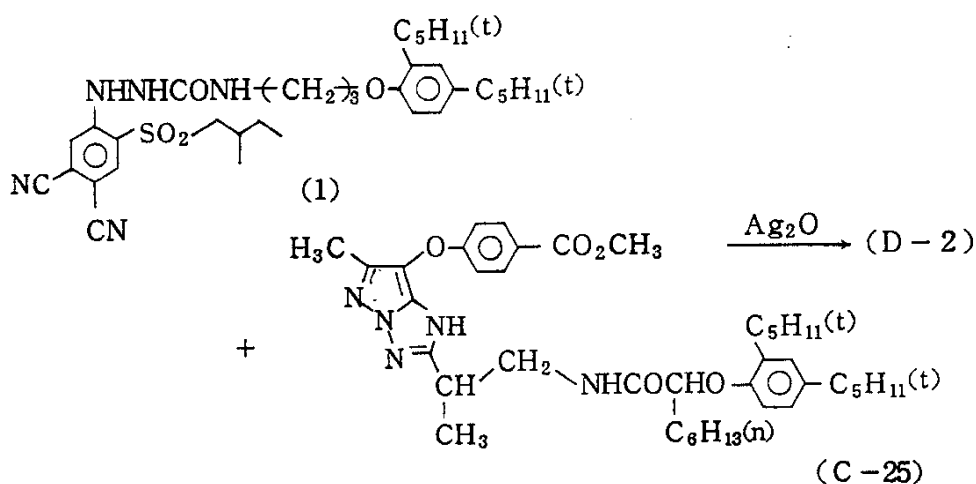
【0174】

本反応は以下の反応式のように行なった。

【0175】

【化73】

40



10

【0176】

化合物(1) 6.10 g (10ミリモル)、化合物(C-25) 6.88 g (10ミリモル)、N-エチルジイソプロピルアミン 1.55 g (12ミリモル)、酸化銀 4.63 g (20ミリモル)を用いて、実施例1と同様に合成し、アゾ色素化合物(D-2)を6.99 g (8.46ミリモル) 橙色固体として得た。収率 84.6%。 $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$ (DMF中)であった。

【0177】

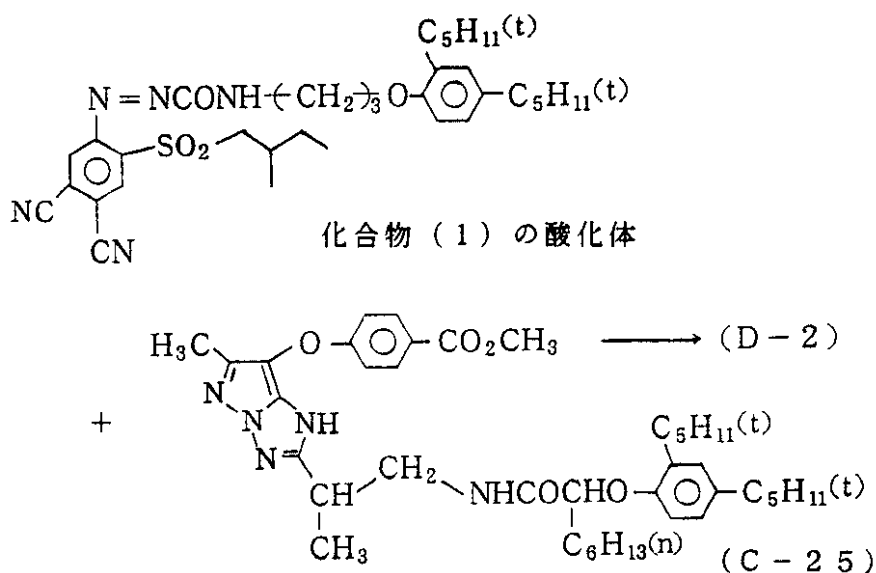
20

実施例4. アゾ色素化合物(D-2)の合成(2)

本反応は以下の反応式のように行なった。

【0178】

【化74】



30

40

【0179】

化合物(1)の酸化体 6.08 g (10ミリモル)、化合物(C-25) 6.88 g (10ミリモル)、N-エチルジイソプロピルアミン 1.55 g (12ミリモル)を用いて実施例2と同様に合成し、アゾ色素化合物(D-2)を7.74 g (9.37ミリモル)得た。収率 93.7%。

【0180】

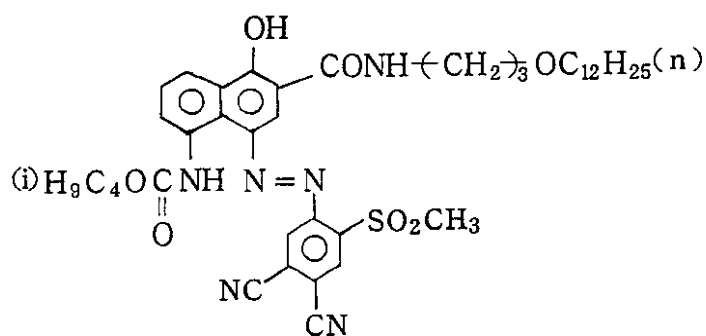
実施例5. アゾ色素化合物(D-3)の合成(1)

アゾ色素化合物(D-3)

【0181】

50

【化 7 5】



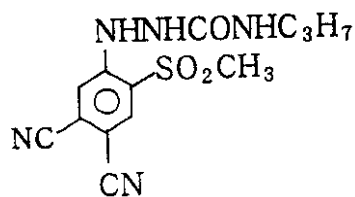
10

【0 1 8 2】

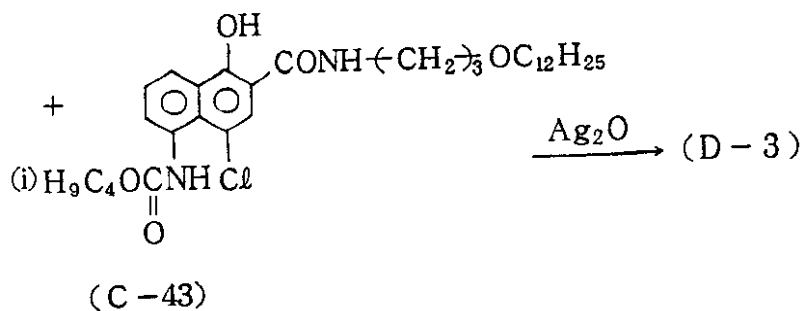
本反応は以下の反応式のように行なった。

【0 1 8 3】

【化 7 6】



20



30

【0 1 8 4】

化合物 (5) 3.21 g (10 ミリモル) および化合物 (C-43) 5.63 g (10 ミリモル) を酢酸エチル 100 ml に溶解し、炭酸カリウム 4.15 g (30 ミリモル) を溶解した水 100 ml を添加する。この溶液に酸化銀 4.63 g (20 ミリモル) を添加し、室温にて 3 時間反応した。反応溶液をセライトを通して濾過した後、分液し、有機層を希塩酸水、続いて食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。濾過後、溶媒を減圧で留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製した後ヘキサン、酢酸エチル混合溶媒から晶析し、化合物 (D-3) を赤かっ色固体として 6.20 g (8.15 ミリモル) 得た。収率 81.5%。 $\lambda_{\text{max}} = 633 \text{ nm}$ (DMF 中) であった。

40

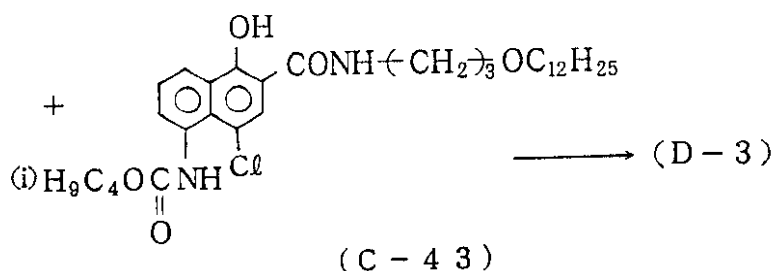
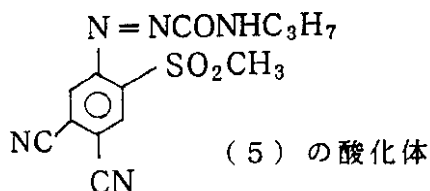
【0 1 8 5】

実施例 6. アゾ色素化合物 (D-3) の合成 (2)

本反応は以下の反応式のように行なった。

【0 1 8 6】

【化 7 7】



10

【0187】

化合物(5)の酸化体 3.19 g (10ミリモル) および化合物(C-43) 5.63 g (10ミリモル) を酢酸エチル 100 ml に溶解し、炭酸カリウム 4.15 g (30ミリモル) を溶解した水 100 ml を添加し、室温にて3時間反応した。反応溶液を分液し有機層を希塩酸水、続いて食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。濾過後、溶媒を減圧で留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製した後、ヘキサン、酢酸エチル混合溶媒から晶析し、化合物(D-3) 6.56 g (8.62ミリモル) を得た。収率 86.2%。

20

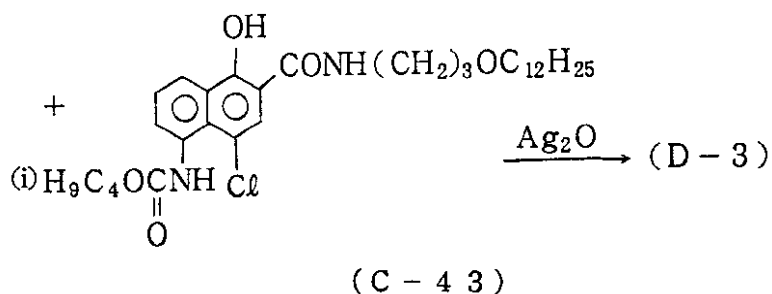
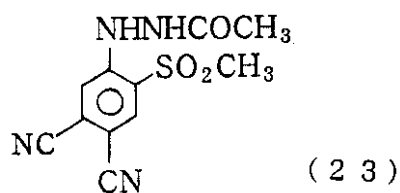
【0188】

実施例7. アゾ色素化合物(D-3)の合成(3)

本反応は以下の反応式のように行なった。

【0189】

【化78】



30

40

【0190】

化合物(23) 2.78 (10ミリモル)、化合物(C-43) 5.36 g (10ミリモル)、炭酸カリウム 4.15 g (30ミリモル)、酸化銀 4.63 g を用いて実施例5と同様に反応を行ない化合物(D-3) 4.95 g (6.51ミリモル) を得た。収率 65.1%。

50

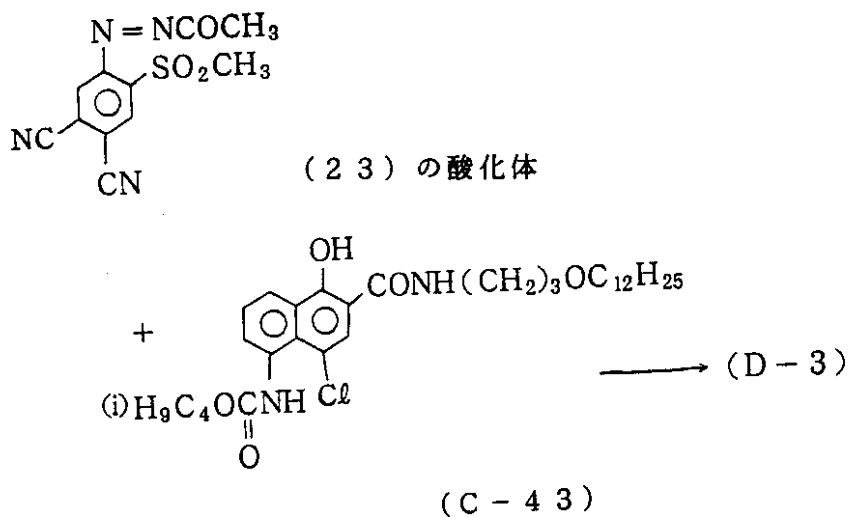
【0191】

実施例8. アゾ色素化合物(D-3)の合成(4)

本反応は以下の反応式のように行なった。

【0192】

【化79】



10

20

【0193】

化合物(23)の酸化体2.76g、化合物(C-43)5.63g(10ミリモル)、炭酸カリウム4.15g(30ミリモル)を用いて、実施例6と同様に反応を行ない、化合物(D-3)5.50g(7.23ミリモル)を得た。収率72.3%。

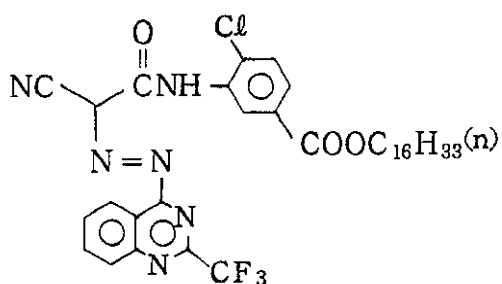
【0194】

実施例9. アゾ色素化合物(D-4)の合成(1)

アゾ色素化合物(D-4)

【0195】

【化80】



30

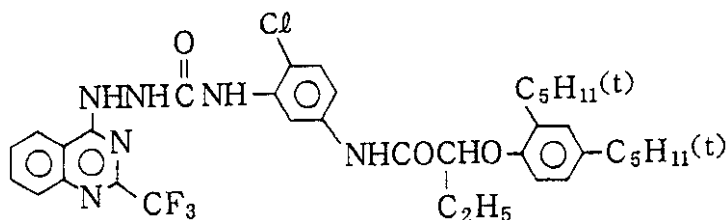
40

【0196】

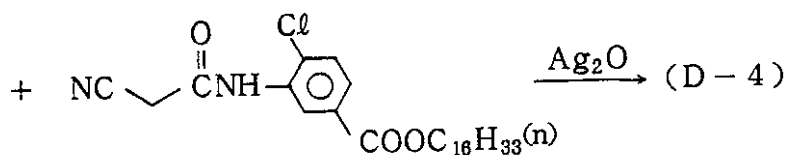
本反応は以下の反応式のように行なった。

【0197】

【化81】



(37)



(C-14)

【0198】

化合物(37) 6.99 g (10ミリモル)、化合物(C-14) 4.63 g (10ミリモル)、N-エチルジイソプロピルアミン 1.55 g (12ミリモル)、酸化銀 9.26 g (40ミリモル)を用いて、実施例1と同様に合成し、アゾ色素化合物(D-4)を黄色固体として、6.36 g (8.42ミリモル)得た。収率84.2%。 $\lambda_{\max} = 447$ nm (DMF中)であった。

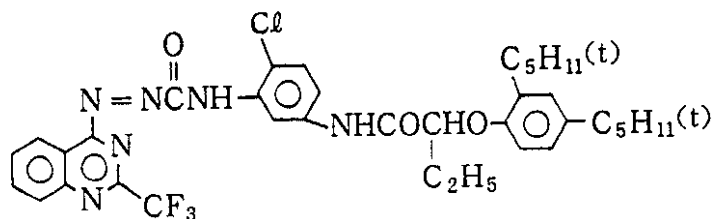
【0199】

実施例10. アゾ色素化合物(D-4)の合成(2)

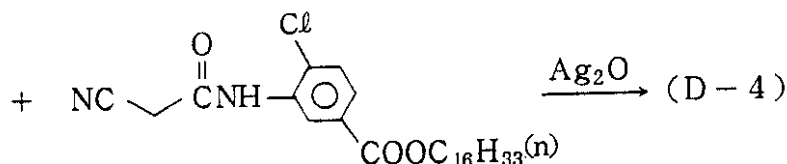
本反応は以下の反応式のように行なった。

【0200】

【化82】



(37)の酸化体



(C-14)

【0201】

化合物(37)の酸化体 6.97 g (10ミリモル)、化合物(C-14) 4.63 g (10ミリモル)、N-エチルジイソプロピルアミン 1.55 g (12ミリモル)、酸化銀 4.63 g (20ミリモル)を用いて、実施例1と同様に合成し、アゾ色素化合物(D-4)を 6.83 g (9.03ミリモル)得た。収率90.3%。

【0202】

10

30

40

50

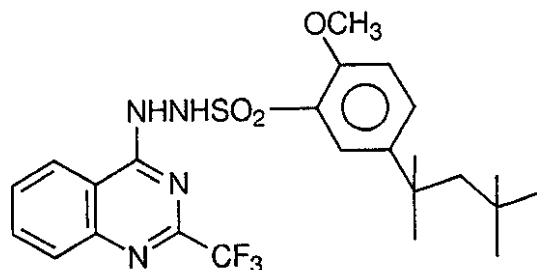
比較例 1

欧州特許第 5 4 5 4 9 1 A 1 号記載の下記化合物 (E x - 1) と化合物 (C - 7 7) を用いて、実施例 1 と同様に反応を行ったが、色素 (D - 1) の生成はごくわずかであり、他の化合物が多く副生成し、単離して収率を出すまでに至らなかった。

【0203】

【化 8 3】

(Ex-1)



10

20

【0204】

30

比較例 2

化合物 (E X - 1) と化合物 (C - 2 5) および化合物 (C - 4 3) の反応についてもそれぞれ実施例 3、5 と同様に反応を行ったが、それぞれ色素の生成はごくわずかであった。

【0205】

比較例 3

化合物 (E x - 1) と化合物 (C - 1 4) を用いて、実施例 9 と同様に反応を行ない、アゾ色素化合物 (D - 4) を 4.80 g (6.35 ミリモル) 得た。収率 63.5%。

【0206】

【発明の効果】

40

本発明の合成方法によれば爆発の危険性のあるジアゾニウム塩化合物を原料として用いずに、安全な原料であるヒドラジン類およびアゾ類化合物を用いて、高収率でアゾ色素化合物を合成することができるという優れた効果を奏する。

またカップリング成分として、反応部位にハロゲン原子、フェノキシ基など種々の置換基を有するものを用いても高収率でアゾ色素化合物を合成することができるという優れた効果を奏する。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平05-241282 (JP, A)
特開平07-261346 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09B 41/00

CA(STN)

REGISTRY(STN)

CASREACT(STN)