



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **212 737**

Int.Cl.³ 3(51) C 07 D231/20
C 07 D413/14

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2466 074 (22) 27.12.82 (44) 22.08.84

(71) KARL-MARX-UNIVERSITAET LEIPZIG;DD;
(72) MANN, GERHARD, PROF. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;
HAUPTMANN, SIEGFRIED, PROF. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.; WILDE, HORST, DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;
HENNIG, LOTHAR, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;
SCHINDLER, WOLFGANG, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;

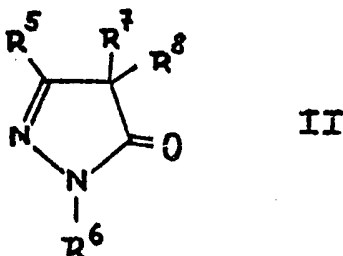
(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TRIMERN PYRAZOLIN-5-ONEN

(57) Die Erfindung hat das Ziel, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung diffusionsfester Farbkuppler auf der Basis von Pyrazolin-5-onen anzugeben, wobei die Verwendung dieser Farbkuppler in Bildaufzeichnungsmaterialien zu einer Erhöhung der Farbstoffausbeute und einer Verringerung des Silberhalogenidbedarfs führen soll. Die Aufgabe wird darin gesehen, in einem technisch leicht zu beherrschenden Verfahren Farbkuppler herzustellen, die durch drei Pyrazolin-5-on-Reste charakterisiert sind. Die Aufgabe wird gelöst durch die Umsetzung von ungesättigten Bispyrazolin-5-onen mit einem Pyrazolin-5-on in CHCl_3 bei erhöhter Temperatur.

Kohlenstoffatomen oder verzweigte Alkylgruppen, enthält. In der Formel bedeuten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^6 Wasserstoffatome, Alkyl- oder Arylreste, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, R^5 Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Amino-, Anilino-, Carboxy- oder Acylaminoreste. Verbindungen dieser Struktur eignen sich als Purpurkuppler in Coloraufzeichnungsmaterialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Pyrazolin-5-one der allgemeinen Formel II



und ihre Verwendung als Farbkuppler in Coloraufzeichnungsmaterialien sind bekannt. In Formel II haben R^5 und R^6 dieselbe Bedeutung wie in Formel I, R^7 bedeutet ein Wasserstoffatom oder eine während der Farbkupplung abspaltbare Gruppe, z. B. ein Halogenatom oder ein heterocyclischer Rest, und R^8 ein Wasserstoffatom. Es ist auch bekannt, daß Verbindungen, bei denen im Substituenten R^7 ein weiterer Pyrazolin-5-on-Rest enthalten ist, als Biskuppler Verwendung finden, wie z. B. im US-PS 2.411.915 (03. Dez. 1946) ausgeführt.

Aus Bis-pyrazolin-5-onen werden bei der chromogenen Entwicklung theoretisch zwei Äquivalente Farbstoff gebildet. Diese Kuppler besitzen jedoch den Nachteil, daß sie langsamer reagieren als monomere Pyrazolin-5-one. Die zur Bildfarbstofferzeugung benutzten Entwickleroxidationsprodukte gehen deshalb in stärkerem Maße als im Falle der monomeren Pyrazolin-5-one Nebenreaktionen ein, so daß die Farbstoffausbeute herabgesetzt wird.

Ein weiterer Nachteil für die Anwendung der genannten Kuppler in Aufzeichnungsmaterialien mit Silberhalogenid als Oxidationsmittel besteht darin, daß für die Erzeugung des Farbstoffes drei oder mehr Äquivalente Silberhalogenid benötigt werden. Es ist deshalb wünschenswert, oligomere Farbkuppler aufzubauen, die diffusionsfest sind, hohe Farbstoffausbeuten ergeben und weniger als drei Äquivalente Silberhalogenid bei der chromogenen Entwicklung benötigen.

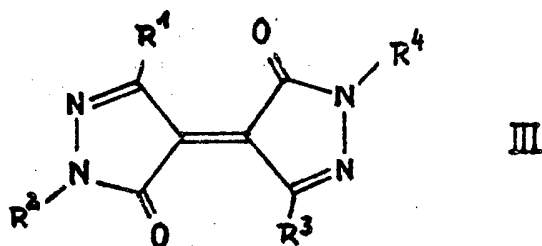
Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Herstellung diffusionsfester Farbkuppler auf der Basis von Pyrazolin-5-onen anzugeben, wobei die Verwendung dieser Farbkuppler in Bildaufzeichnungsmaterialien zu einer Erhöhung der Farbstoffausbeute und einer Verringerung des Silberhalogenidbedarfs führen soll.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, in einem technisch leicht zu beherrschenden Verfahren Farbkuppler herzustellen, die durch 3 Pyrazolin-5-on-Reste charakterisiert sind. Sie sollen aufgrund ihrer Konstitution in Filmschichten diffusionsfest sein.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß zunächst in einem Gemisch von Dioxan/Wasser in Gegenwart von Kaliumacetat aus einem Pyrazolin-5-on der Struktur II, in dem R^7 ein Halogenatom und R^8 ein Wasserstoffatom bedeuten, ein ungesättigtes Bis-pyrazolin-5-on der allgemeinen Formel III bzw. eine Verbindung des Typs III unter gleichen Bedingungen aus einem Mol II mit $R^7 = R^8 = H$ und einem Mol II mit $R^7 = R^8 = Br$ dargestellt wird, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 dieselben Substituenten bedeuten wie in I.



Erfindungsgemäß wird nunmehr die Verbindung III mit Farbkupplern der allgemeinen Formel II, in denen R^7 und R^8 Wasserstoffatome darstellen, in einem polaren organischen Lösungsmittel, vorzugsweise Chloroform, in der Wärme umgesetzt, so daß eine Addition von II an III stattfindet, und die Verbindung I erhalten wird, die z. B. durch Umkristallisation gereinigt wird. Dabei muß ein diffusionsverhindernder Rest entweder in der Verbindung II, z. B. als Substituent R^5 , oder in der Verbindung III, z. B. als Substituent R^1 bzw. R^3 , enthalten sein.

Es ist vorteilhaft, in siedendem Chloroform am Rückfluß zu arbeiten.

Es ist günstig, der Reaktionsmischung katalytische Mengen Pyridin zuzusetzen.

Die Erfindung soll nachstehend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

An 1,72 g (0,005 mol) 4-(3-Methyl-5-oxo-1-phenyl-2-pyrazolin-4-yliden)-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (Pyrazolonblau) III ($R^1 = R^3 = \text{CH}_3$; $R^2 = R^4 = \text{C}_6\text{H}_5$) werden durch Erhitzen unter Rückfluß in 30 ml Chloroform unter Zusatz katalytischer Mengen Pyridin 2,89 g (0,005 mol) 1-(3-Carboxy-4-phenoxyphenyl)-3-stearoyl-amino-2-pyrazolin-5-on II

($R^5 = C_{17}H_{35}CONH$; $R^6 = 4-C_6H_5O-3-COOH-C_6H_3$; $R^7 = R^8 = H$)

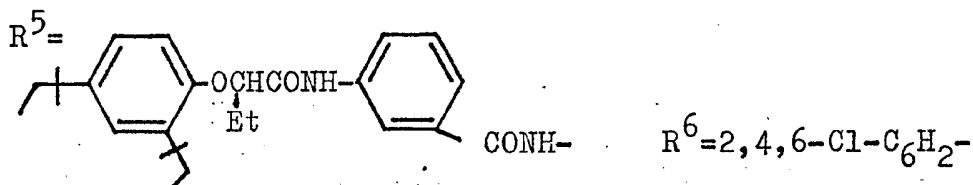
addiert. Nach Entfärbung läßt man abkühlen und versetzt dann die Reaktionslösung mit Petrolether. Das ausgefallene Produkt Ia wird abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umfällen mit Petrolether aus Chloroform.

Ausbeute: 2,7 g (59 % d. Th.)

Fp.: 135 - 139 °C

Analog wurden hergestellt:

	Ausbeute	Fp. (°C)
Ib $R^1=R^3=CH_3$; $R^2=R^4=C_6H_5$ $R^5=C_{17}H_{35}$; $R^6=C_6H_5$	73 %	119 - 121
Ic $R^1=R^3=CH_3$; $R^2=R^4=C_6H_5$ $R^5=C_{11}H_{23}CONH$; $R^6=C_6H_5$	85 %	164 - 169
Id $R^1=R^3=CH_3$; $R^2=R^4=C_6H_5$	92 %	187 - 190



Beispiel 2

3,97 g (0,005 mol) 4-(3-Heptadecyl-5-oxo-1-phenyl-2-pyrazolin-4-yliden)-3-heptadecyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on III ($R^1=R^3=C_{17}H_{35}$; $R^2=R^4=C_6H_5$) werden 3 Stunden mit 1,99 g (0,005 mol) 3-Heptadecyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on II ($R^5=C_{17}H_{35}$; $R^6=C_6H_5$; $R^7=R^8=H$) unter Rückfluß in 80 ml Chloroform erhitzt.

Nach Abkühlen und Stehen über Nacht wird das Lösungsmittel verdampft, und das gelblich-weiße Produkt Ie ($R^1=R^3=R^5=C_{17}H_{35}$; $R^2=R^4=R^6=C_6H_5$) mehrmals mit Aceton ausgekocht.

Ausbeute: 5,3 g (89 % d. Th.) Fp.: 183 - 186 °C

Beispiel 3

Verbindung Ib läßt sich beispielsweise auch in einer Eintopfreaktion darstellen:

2,53 g (0,01 mol) II ($R^5=CH_3$; $R^6=C_6H_5$; $R^7=Br$; $R^8=H$) und

1,99 g (0,005 mol) II ($R^5=C_{17}H_{35}$; $R^6=C_6H_5$; $R^7=R^8=H$) wer-

den in einem Gemisch aus 25 ml Wasser und 25 ml Dioxan, das

1 g Kaliumacetat enthält, unter Rückfluß erhitzt. Die Lö-

sung färbt sich gelbbraun, und es bilden sich zwei Phasen.

Nach ca. 45 Minuten beginnt die dunkle, braune organische

Phase zu erstarren. Man läßt abkühlen und kocht den er-

starrten schmierigen Festkörper mit Aceton aus.



Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung trimerer Pyrazolin-5-one, dadurch gekennzeichnet, daß ein ungesättigtes Bis-pyrazolin-5-on als α , β -ungesättigte Carbonylverbindung mit einem Pyrazolin-5-on als CH-acider Verbindung in einem organischen, polaren Lösungsmittel oder -gemisch wie Chloroform, Dioxan/Wasser o. dgl. bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird und das entstandene Endprodukt in an sich bekannter Weise separiert und gereinigt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß in siedendem Chloroform gearbeitet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsmischung katalytische Mengen Pyridin zugesetzt werden.