



**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

628 161

⑯ Gesuchsnummer: 16310/76

⑯ Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑯ Anmeldungsdatum: 24.12.1976

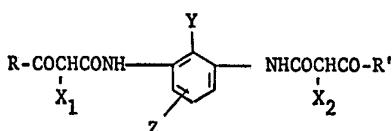
⑯ Patent erteilt: 15.02.1982

⑯ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.02.1982

⑯ Erfinder:  
Dr. Remon Hagen, Marly  
Dr. Mario Fryberg, Praroman-le-Mouret

⑭ Farbphotographisches Material.

⑮ Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Gelbkuppler der Formel



$\text{R}_3$   $-\text{SO}_2\text{NR}_3\text{R}_4$  oder  $-\text{NR}_4\text{SO}_2\text{R}_3$ ,  
 $\text{R}_4$  Alkyl oder Cycloalkyl und  
Wasserstoff oder Alkyl ist.

Die im Aufzeichnungsmaterial vorhandenen Gelbkuppler besitzen eine hohe Reaktivität gegenüber dem Oxidationsprodukt eines primären aromatischen Amins und ergeben schon bei kleinen Einsatzmengen ausgezeichnete Farbdichten.

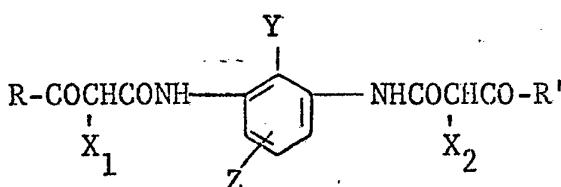
enthält, worin  
R und  $\text{R}'$  Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl,  
 $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  während der Kupplungsreaktion abspaltbare Reste sind,

Y Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylmercapto,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ , Carbalkoxy,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_1$ ,  $-\text{NR}_1\text{R}_2$  oder  $-\text{NHCOR}_1$ , worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  Alkyl oder Phenyl sind,

Z Alkyl, Aralkyl, Alkoxyalkyl, Alkoxyalkyl, Cycloalkoxyalkyl, Phenoxyalkyl, Alkylamino- und Dialkylaminoalkyl, Arylamino- und Diarylaminoalkyl, Alkylmercaptoalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Arylmercaptoalkyl,  $-\text{COOR}_3$ ,  $-\text{COR}_3$ ,  $\text{OR}_3$ ,  $-\text{NR}_3\text{R}_4$ ,  $-\text{CONR}_3\text{R}_4$ ,  $-\text{NR}_4\text{COR}_3$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_3$ ,

## PATENTANSPRÜCHE

1. Lichtempfindliches farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidschicht, dadurch gekennzeichnet, dass es als Gelbkuppler eine Verbindung der Formel



enthält, worin

$\text{R}$  und  $\text{R}'$  Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl und  $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  während der Kupplungsreaktion abspaltbare Reste sind,

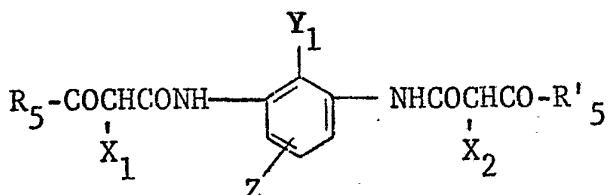
$\text{Y}$  Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylmercapto,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ , Carbalkoxy,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_1$ ,  $-\text{NR}_1\text{R}_2$  oder  $-\text{NHCOR}_1$ , worin  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  Alkyl oder Phenyl sind,

$\text{Z}$  Alkyl mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen; Aralkyl; Alkoxyalkyl, Alkoxyalkyl, Cycloalkoxyalkyl, Cycloalkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyalkyl, Alkylamino- und Dialkylaminoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Arylamino- und Diarylaminoalkyl, Alkylmercaptoalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Arylmercaptoalkyl, worin die Summe der Kohlenstoffatome 6 bis 40 beträgt;  $-\text{COOR}_3$ ,  $-\text{COR}_3$ ,  $-\text{OR}_3$ ,  $-\text{NR}_3\text{R}_4$ ,  $-\text{CONR}_3\text{R}_4$ ,  $-\text{NR}_4\text{COR}_3$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_3$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2\text{R}_4$  oder  $-\text{NR}_4\text{SO}_2\text{R}_3$ ,

$\text{R}_3$  geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen und

$\text{R}_4$  Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

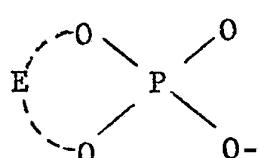
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Gelbkuppler eine Verbindung der Formel



enthält, worin

$\text{R}_5$  und  $\text{R}'_5$  geradkettiges und verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Bicycloalkyl oder Tricycloalkyl mit 3 bis 12 Ringkohlenstoffatomen, Phenyl oder Phenyl substituiert mit Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_6$  oder  $-\text{NHCOR}_7$  sind, worin  $\text{R}_6$  Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}_7$  Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist,

$\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy und Phenoxy, stickstoffhaltige 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen, die über ein Stickstoffatom an die Kupplungsstelle gebunden sind,  $-\text{S}-\text{R}_8$ , worin  $\text{R}_8$  Alkyl, substituiertes Phenyl oder ein Heterocyclo ist,  $-\text{OPO}(\text{OR}_9)_2$ , worin  $\text{R}_9$  Alkyl oder Phenyl ist, oder ein Rest der Formel



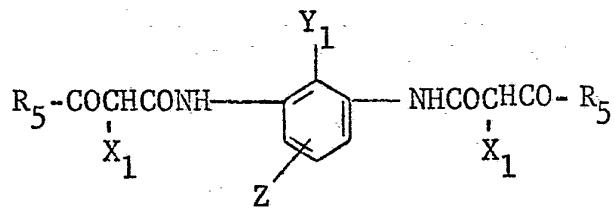
sind, worin  $\text{E}$  die Ergänzung zu einem Rest mit dem aus dem

Phosphoratom, den beiden Sauerstoffatomen und 3 Kohlenstoffatomen bestehenden sechsgliedrigen Ring ist,

$\text{Y}_1$  Fluor, Chlor, Brom, Alkyl, Alkoxy und Alkylmercapto mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}_{12}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_{10}$ ,  $-\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$  oder  $-\text{NHCOR}_{12}$  ist, worin  $\text{R}_{10}$  und  $\text{R}_{11}$  Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Phenyl sind und  $\text{R}_{12}$  Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und

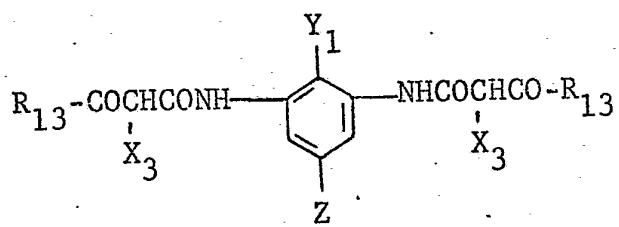
$\text{Z}$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Gelbkuppler eine Verbindung der Formel

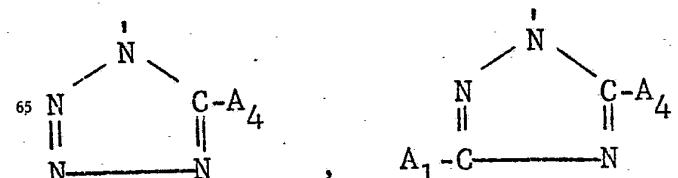
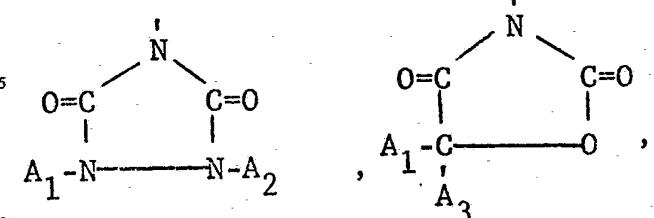
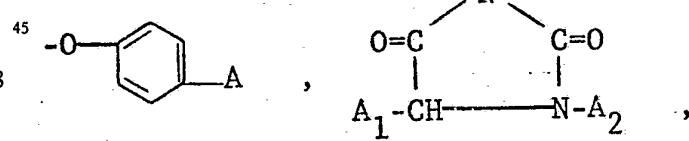


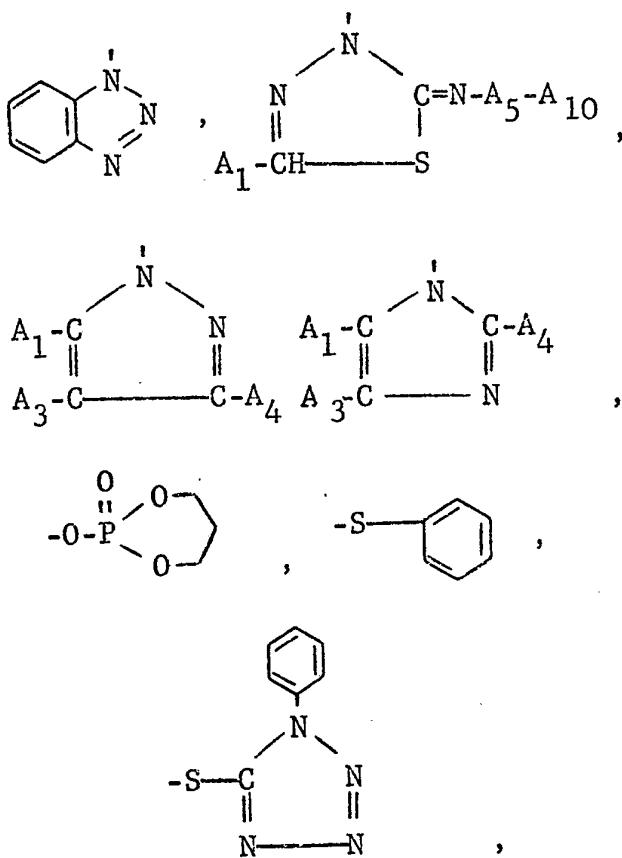
enthält, worin  $\text{R}_5$ ,  $\text{X}_1$ ,  $\text{Y}_1$  und  $\text{Z}$  die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es als Gelbkuppler eine Verbindung der Formel

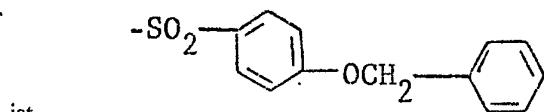


enthält, worin  $\text{R}_{13}$  geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Adamantyl, Phenyl oder Phenyl substituiert mit Fluor, Chlor oder Brom,  $\text{X}_3$  Wasserstoff, Chlor oder ein Rest der Formeln



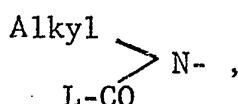


worin A COOH, NO<sub>2</sub>, COOR<sub>14</sub>, worin R<sub>14</sub> Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, oder der Rest der Formel

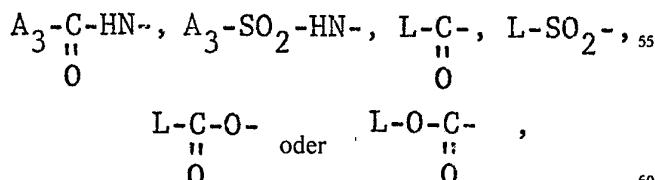


ist,

A<sub>1</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aralkyl, Aryl, Cycloalkyl mit einem bis vier Cycloalkyrringen, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryloxy, Alkylmercapto mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylmercapto, Halogen, Trifluormethyl, Cyan, -NH<sub>2</sub>, Mono- oder Dialkylamino deren Alkylreste je 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten,



wobei Alkyl 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthält,



A<sub>2</sub> geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aralkyl, vorzugsweise Benzyl oder mit Alkyl, Alkoxy, Halogen, NH<sub>2</sub>, Alkylamino, Dialkylamino, Acylamino, -COOH, Carbalkoxy, Carbonamido, Sulfonyl, Sulfonamido oder Alkylmercapto substituiertes Phenyl,

A<sub>3</sub> Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit

Halogen, Nitro, Cyan, Alkoxy oder primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen, Aralkyl, Cycloalkyl mit einem bis vier Cycloalkyrringen; Aryl, gegebenenfalls substituiert mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Acylamino, -SO<sub>3</sub>H, -COOH, Sulfonsäureamid oder Carbonsäureamid, N oder N,N-substituiertes Sulfonsäure- oder Carbonsäureamid, Carbonsäureester, Hydroxyl, Nitro, primärem, sekundärem oder tertiärem Amin, Mercapto, Alkylmercapto, -SO<sub>2</sub>-L- oder -CO-L; Pyridyl, Furyl, Thienyl, Perfluoroalkyl, Acyl, Dialkylamino mit je 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenoxy,

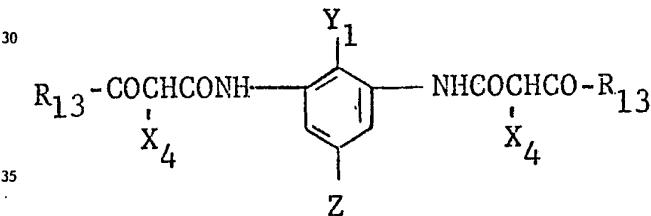
A<sub>4</sub> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, Aralkyl, ein heterocyclischer Rest, Alkoxy, Aryloxy, Alkylmercapto, gegebenenfalls durch Alkyl, Aryl oder Acyl substituiertes Amino, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Acyloxy, Aminosulfonyl, Carbonsäureamid, Sulfonsäureamid, Carbonsäurealkylester, Nitro, Cyan, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Ureido oder gegebenenfalls substituiertes Aminosulfonylamino,

A<sub>5</sub> -CO- oder -SO<sub>2</sub>-,

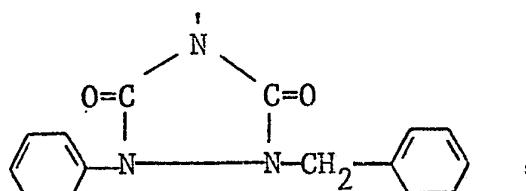
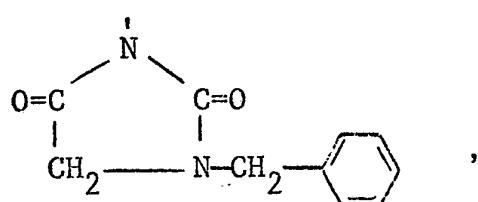
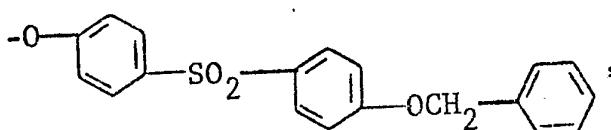
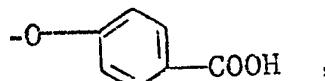
A<sub>10</sub> Wasserstoff, sofern A<sub>5</sub> -CO-, und A<sub>3</sub>,

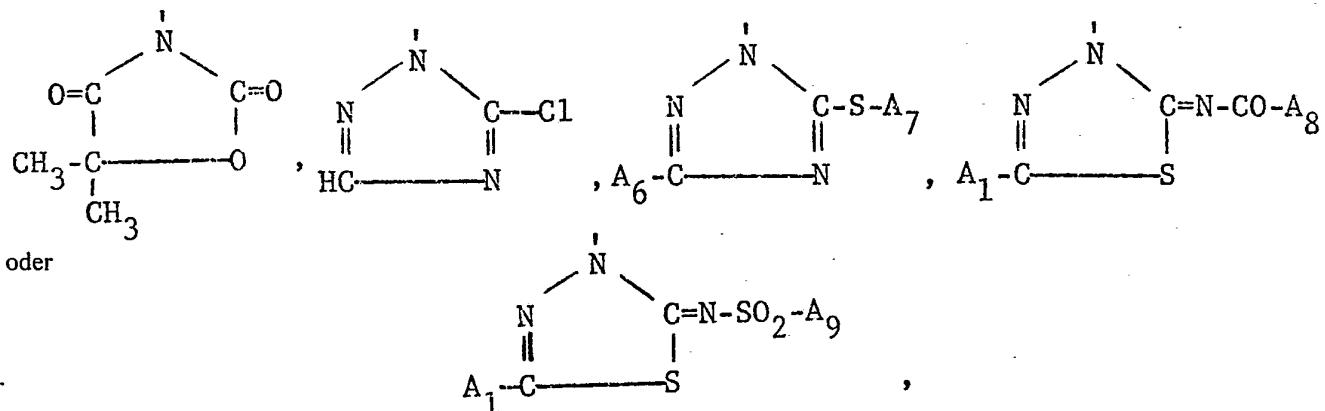
L Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit Halogen, Amino, Cyano oder Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furyl oder Thienyl ist und Y<sub>1</sub> und Z die in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen haben.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es als Gelbkuppler eine Verbindung der Formel

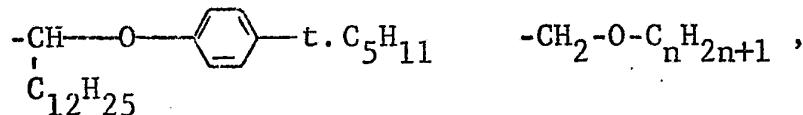
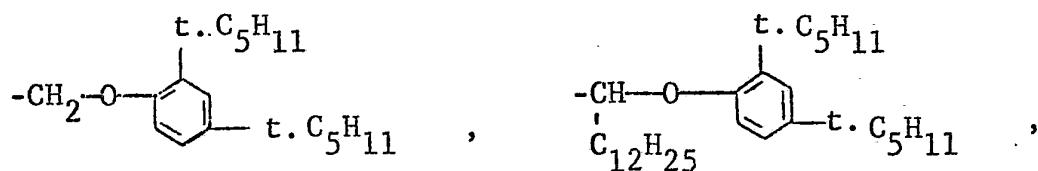


enthält, worin X<sub>4</sub> Wasserstoff, Chlor oder ein Rest der Formeln

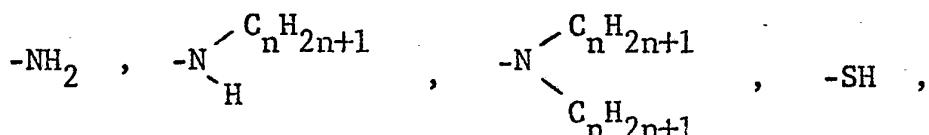
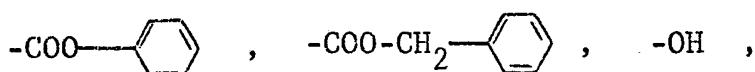
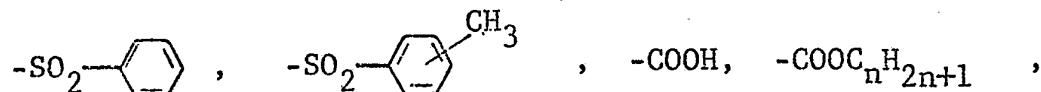
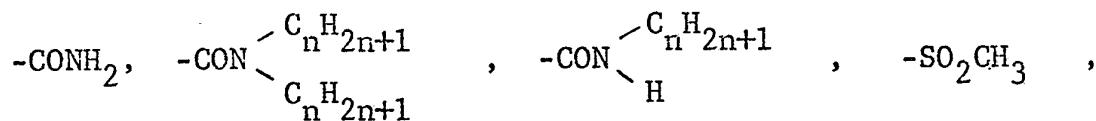
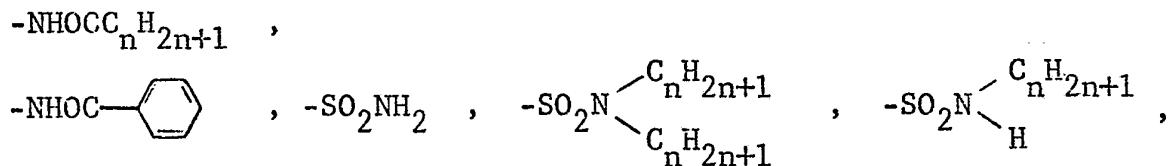




worin A<sub>6</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, A<sub>7</sub> Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, A<sub>8</sub> geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

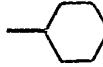


Aralkyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl substiuiert mit  
 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{NHOCC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,



$-\text{SC}_n\text{H}_{2n+1}$  ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  ,  $\text{COC}_n\text{H}_{2n+1}$  oder  $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$  ;

Pyridyl, Furyl, Thienyl,  $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  ,

 , Norbornyl, Adamantyl,  $-\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$  ,

$-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  oder 

und n eine Zahl von 1 bis 5,

$\text{A}_9$   $-\text{CH}_3$ ,  ,  ,  ist,

und  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{Y}_1$ ,  $\text{Z}$  und  $\text{A}_1$  die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen haben.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}_{13}$  tert.-Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}_{13}$  tert.-Butyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methyl-1-äthylpentyl oder 1,1-Dimethylpentyl ist.

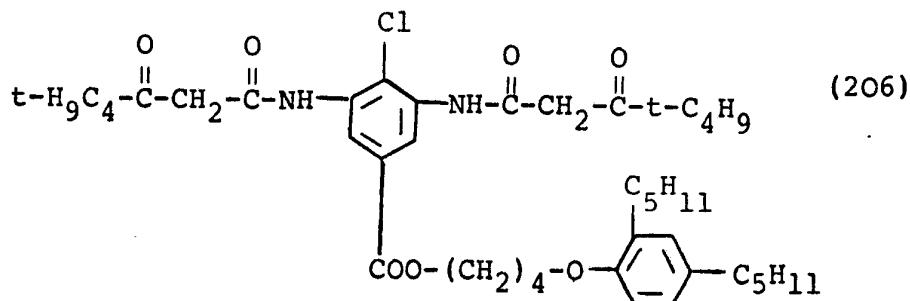
8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{Y}_1$  Chlor oder  $-\text{NHCOR}_{12}$  ist, worin  $\text{R}_{12}$  Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{Z} = \text{COR}_3$ ,  $-\text{CONR}_3\text{R}_4$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}_3\text{R}_4$ ,  $-\text{NR}_4\text{COR}_3$  oder  $-\text{NR}_4\text{SO}_2\text{R}_3$  ist, worin

$\text{R}_3$  geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen und

$\text{R}_4$  Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

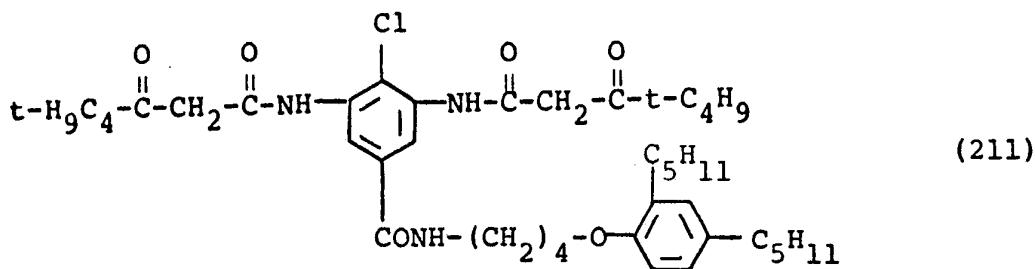
10. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Gelbkuppler der Formel



enthält.

11. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit min-

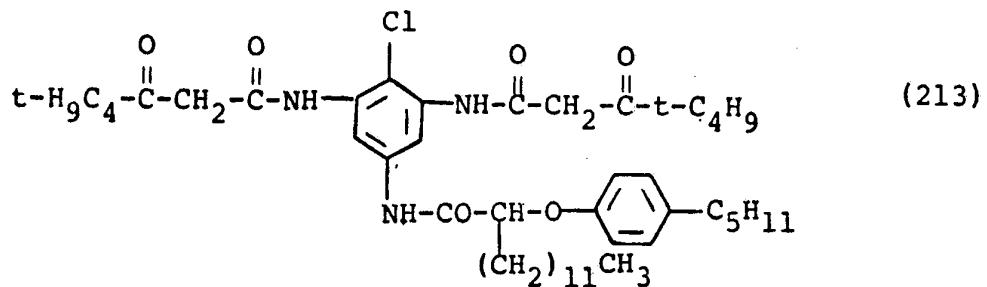
destens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Gelbkuppler der Formel



enthält.

12. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit min-

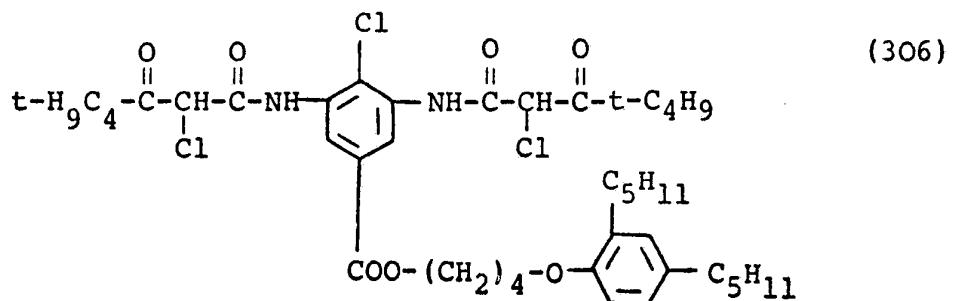
destens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Gelbkuppler der Formel



enthält.

13. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit min-

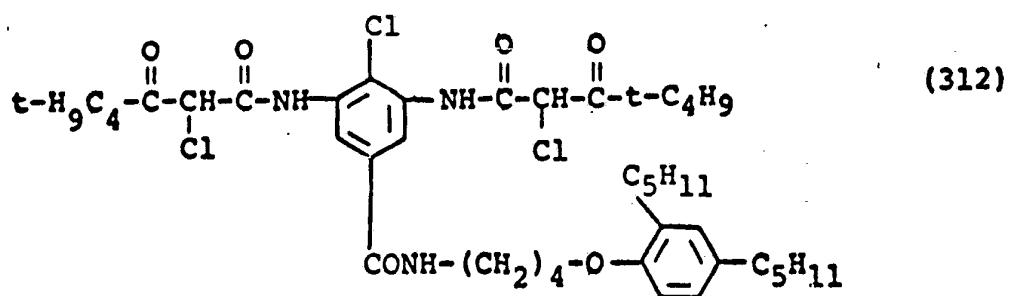
destens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Gelbkuppler der Formel



enthält.

14. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit min-

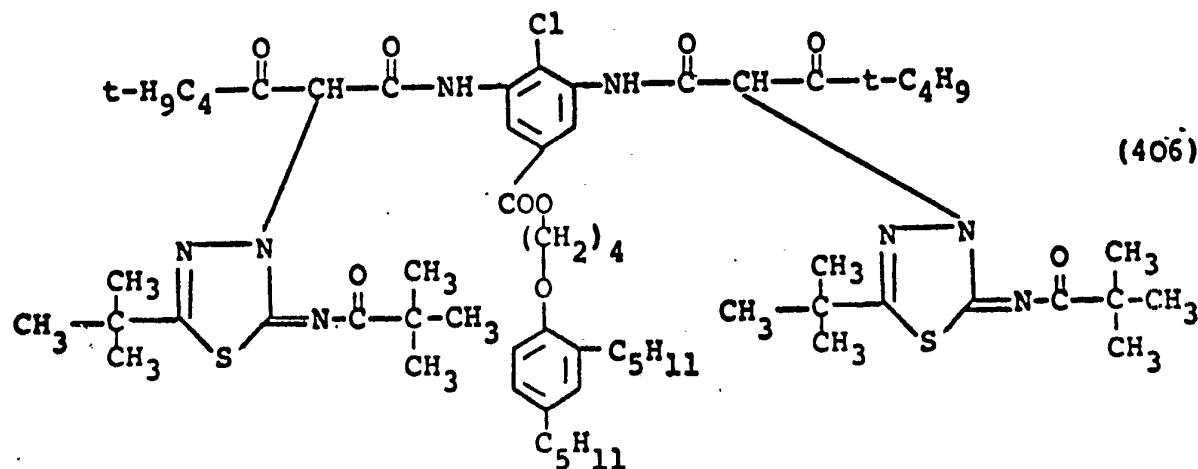
destens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Gelbkuppler der Formel



enthält.

15. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit min-

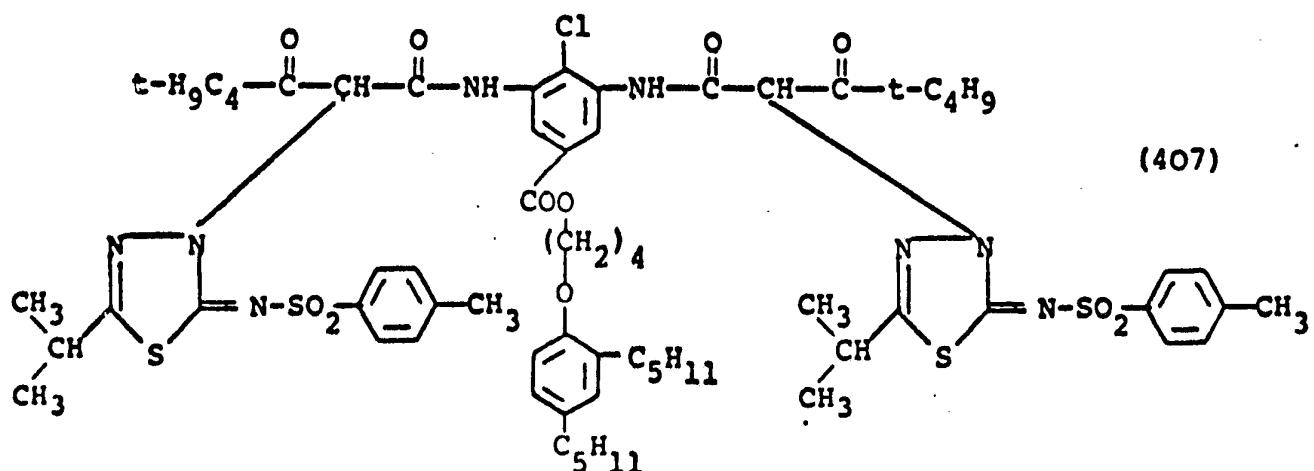
destens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Gelbkuppler der Formel



enthält.

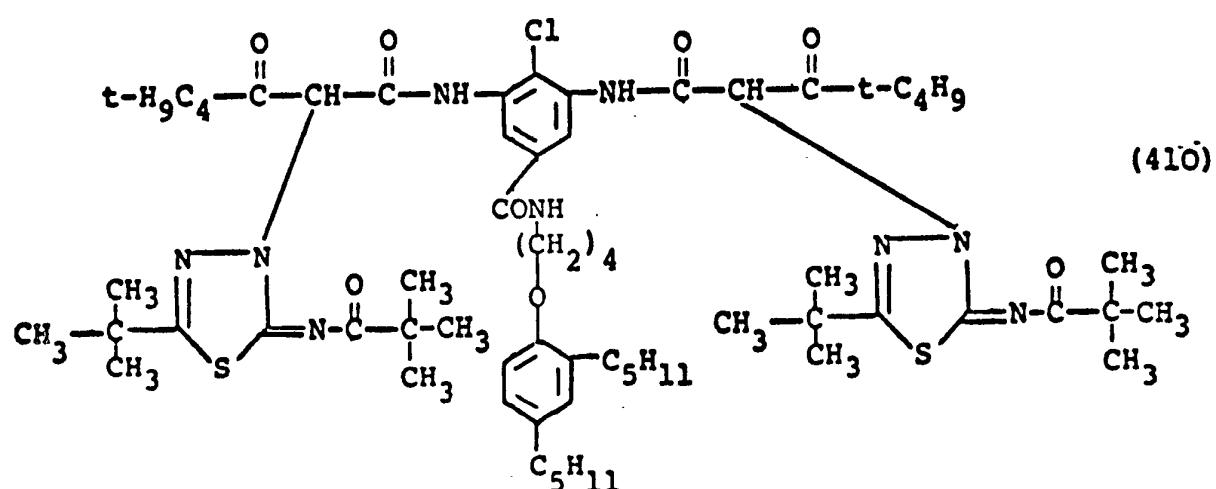
16. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit min-

destens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Gelbkuppler der Formel



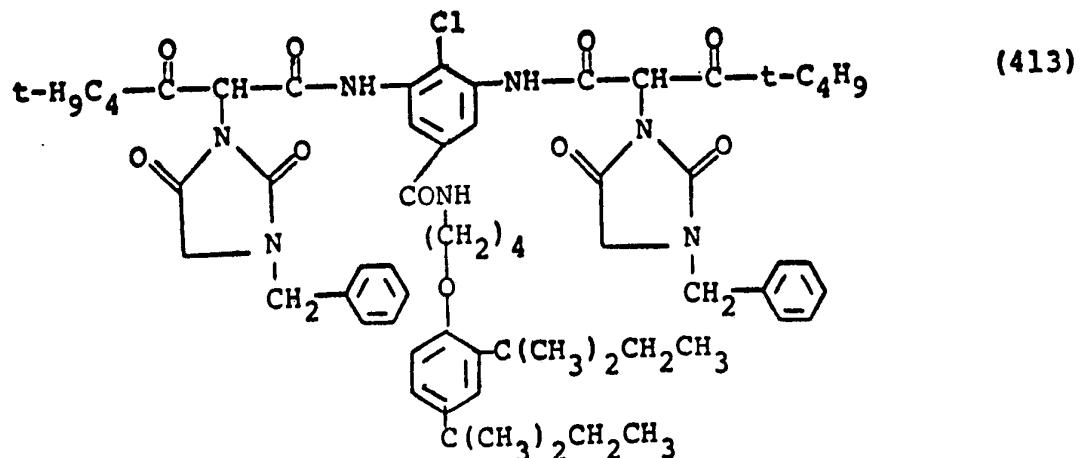
enthält.

destens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Gelbkuppler der Formel



enthält.

destens einer Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen Gelbkuppler der Formel



enthält.

19. Verwendung des Aufzeichnungsmaterials nach Anspruch 1 zur Herstellung eines Gelbbildes.

Zur Erzeugung farbphotographischer Bilder werden bekanntlich belichtete Silberhalogenid-Emulsionsschichten, die gleichzeitig Farbkuppler enthalten, mit einer aromatischen, primären Aminogruppen enthaltenden Entwicklersubstanz entwickelt. Die oxydierte Entwicklersubstanz reagiert mit dem Farbkuppler unter Bildung eines Bildfarbstoffes, wobei dessen Menge von der Menge des entwickelten Silbers abhängig ist.

Im allgemeinen wird ein lichtempfindliches photographisches Mehrschichtenmaterial verwendet, das aus einer rotempfindlichen Schicht, die den Blaugrünkuppler enthält, einer grüntempfindlichen Schicht, die den Purpurkuppler enthält, und einer blauempfindlichen Schicht, die ihrerseits den Gelbkuppler enthält, besteht. Bei der Farbentwicklung entstehen dann die entsprechenden Farbstoffe mit den Farben blaugrün, purpur und gelb.

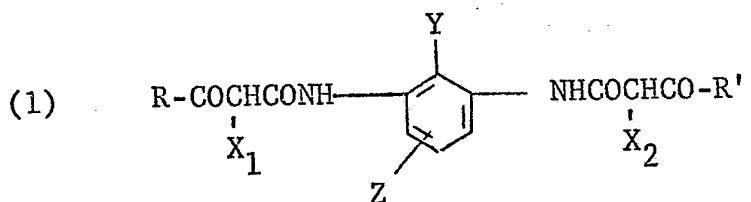
Gewöhnlich werden als Blaugrünkuppler Phenole oder  $\alpha$ -Naphthole, als Purpurkuppler Pyrazolone und als Gelbkuppler Acylacetamide eingesetzt. Die nach der Entwicklung gebildeten Farbstoffe sind dann Indophenole, Indamine oder Azomethine.

Als Strukturmerkmal besitzen die üblichen Gelbkuppler eine aktive Methylengruppe, wobei gegebenenfalls ein Wasserstoffatom durch eine während der Kupplungsreaktion abspaltbare Gruppe ersetzt sein kann. Im ersten Fall spricht man von Vieräquivalentkupplern, da vier Äquivalente Silberhalogenid zur Bildung des Bildfarbstoffes benötigt werden. Im zweiten Fall werden zur Erzeugung des entsprechenden Bildfarbstoffes nur noch zwei Äquivalente Silberhalogenid verwendet (Zweiäquivalentkuppler). Diese bekannten Kuppler führen zu Bildfarbstoffen, die jeweils eine farbgebende Gruppierung (Azomethingruppierung) und eine Ballastgruppe enthalten. Obwohl die Ballastgruppen insofern von Bedeutung sind, als sie beispielsweise einerseits für die Löslichkeit der Kuppler anderer-

seits auch für Diffusionsfestigkeit der Farbstoffe verantwortlich sind, so können sie jedoch auch die photographischen Eigenschaften des farbphotographischen Aufzeichnungsmaterials ungünstig beeinflussen (z. B. unerwünschte Lichtabsorption); außerdem leisten sie keinen Beitrag zur Erhöhung der Farbausbeute des zu bildenden Bildfarbstoffs. Um diese Nachteile zu überwinden, kann man nun entweder die Ballastgruppen verkleinern (was jedoch wegen der an sie gestellten Forderungen kaum erfolgsversprechend sein dürfte) oder man erhöht die Zahl der farbgebenden Gruppierungen pro Molekül, d. h. man verändert das 1:1-Verhältnis (farbgebende Gruppe: Ballastgruppe) auf z. B. 2:1. Durch diese Massnahmen erhöht man die molare Farbbildungskapazität der Kuppler, so dass die Einsatzmenge der Kuppler gesenkt werden kann, womit gleichzeitig auch die Menge der Ballastgruppen und damit ihr gegebenenfalls störender Einfluss auf das photographische Material vermindert werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, neue farbphotographische Materialien mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen, in denen als Gelbkuppler Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül zwei farbgebende Gruppierungen, aber nur eine Ballastgruppe aufweisen. Bei den erfindungsgemäss eingesetzten Farbkupplern kann es sich sowohl um sog. 2-mal-2- als auch um 2-mal-4-Äquivalentkuppler handeln, d. h. um Verbindungen die pro Molekül zwei reaktive, zur Farbbildung mit dem oxydierten Entwickler befähigte Stellen besitzen, wobei 2 oder 4 Äquivalente Silberhalogenid verbraucht werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein lichtempfindliches farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidschicht, dadurch gekennzeichnet, dass es als Gelbkuppler eine Verbindung der Formel



enthält, worin

R und R' Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl und X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> während der Kupplungsreaktion abspaltbare Reste sind,

Y Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylmercapto, -CN, -COOH, Carbalkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NHR<sub>1</sub>, -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> oder -NHCOR<sub>1</sub>, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Alkyl oder Phenyl sind,

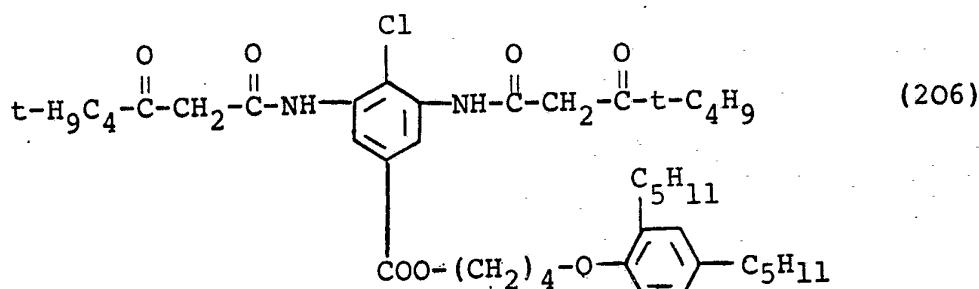
Z Alkyl mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen; Aralkyl; Alkoxyalkyl, Alkoxy-cycloalkyl, Cycloalkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxyalkyl, Alkylamino- und Dialkylaminoalkyl, gegebenenfalls substituiertes Arylamino- und Diarylaminoalkyl, Alkylmercaptoalkyl oder gegebenenfalls substituiertes

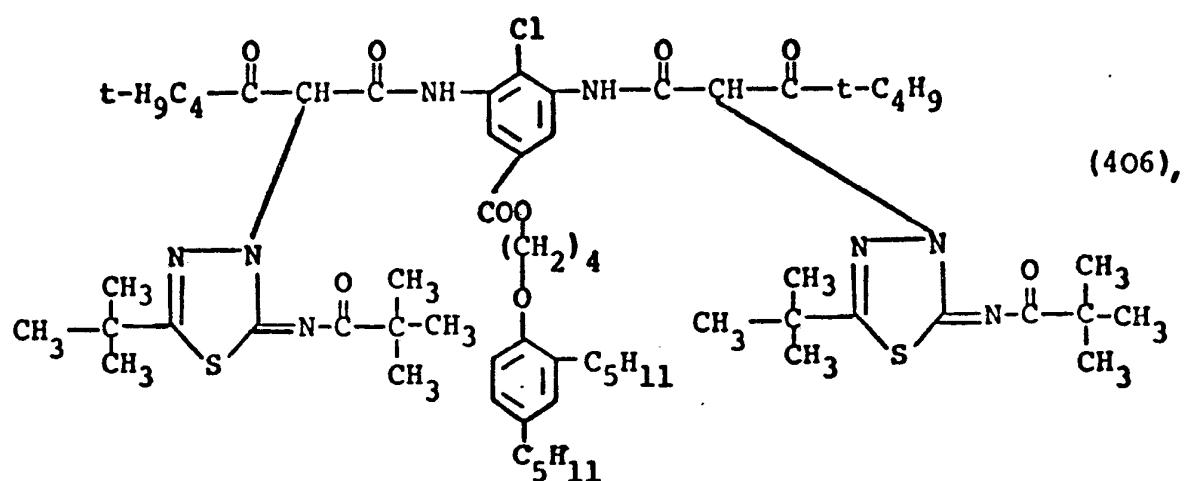
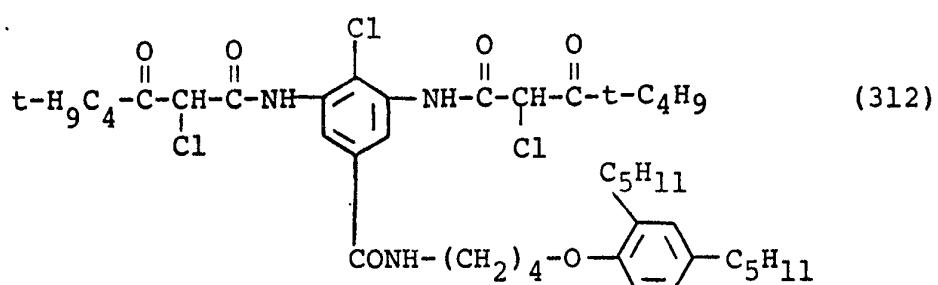
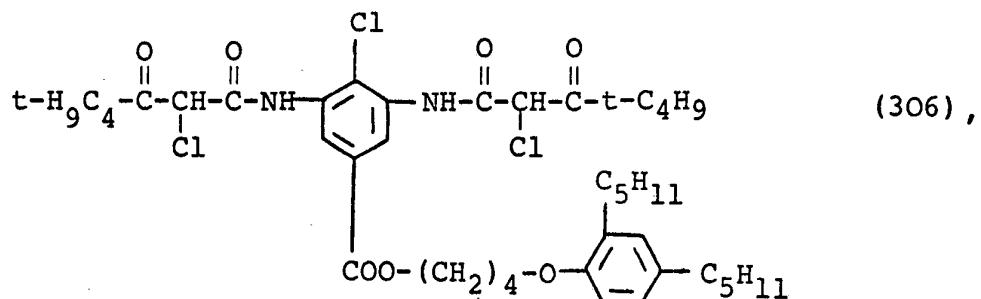
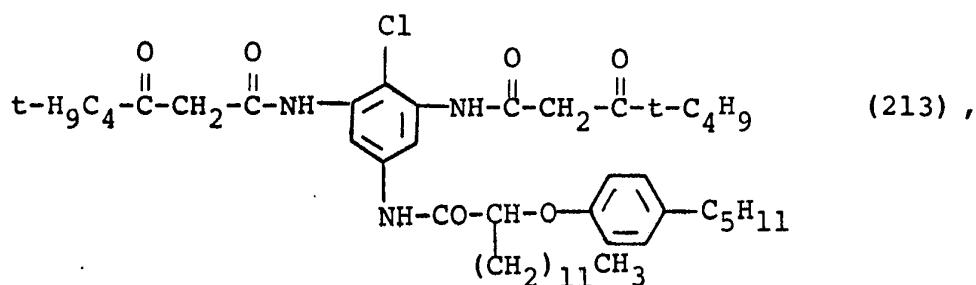
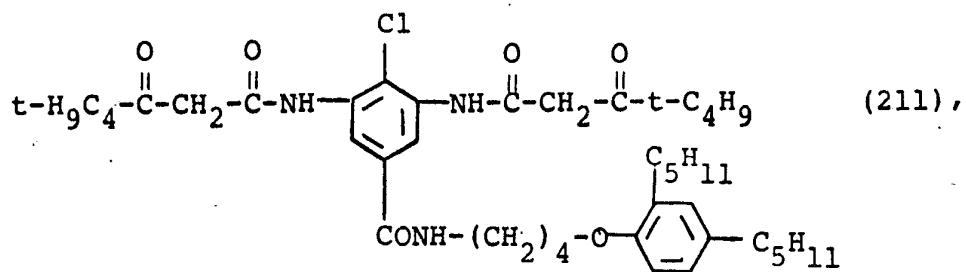
Arylmercaptoalkyl, worin die Summe der Kohlenstoffatome 6 bis 40 beträgt; -COOR<sub>3</sub>, -COR<sub>3</sub>, -OR<sub>3</sub>, -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, -CONR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, -NR<sub>4</sub>COR<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> oder -NR<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>3</sub>,

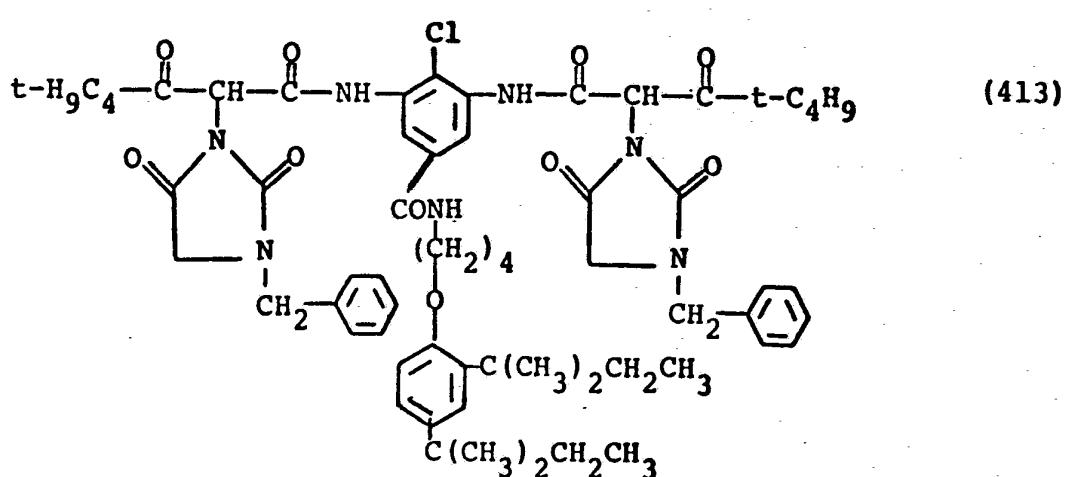
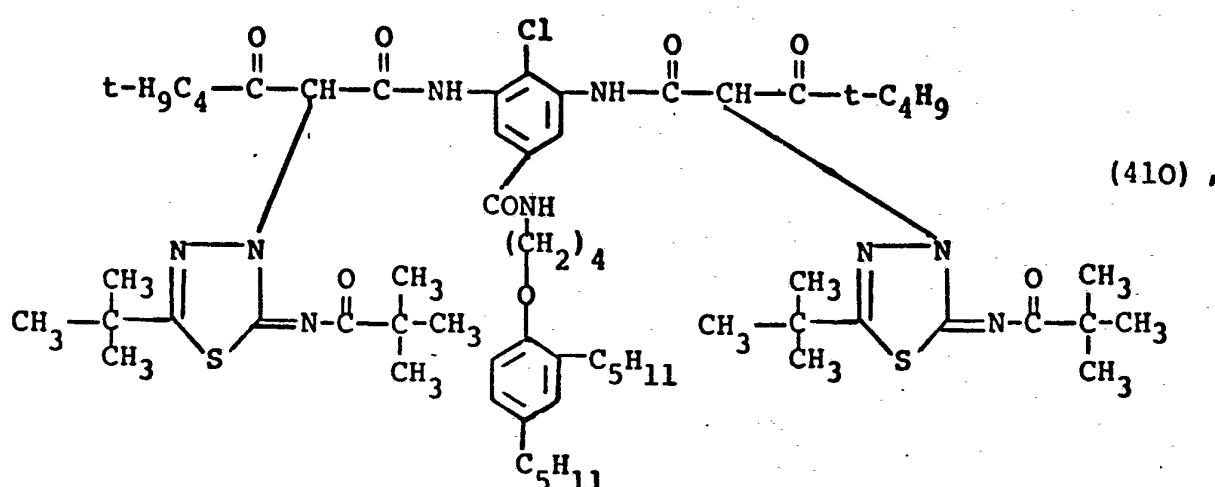
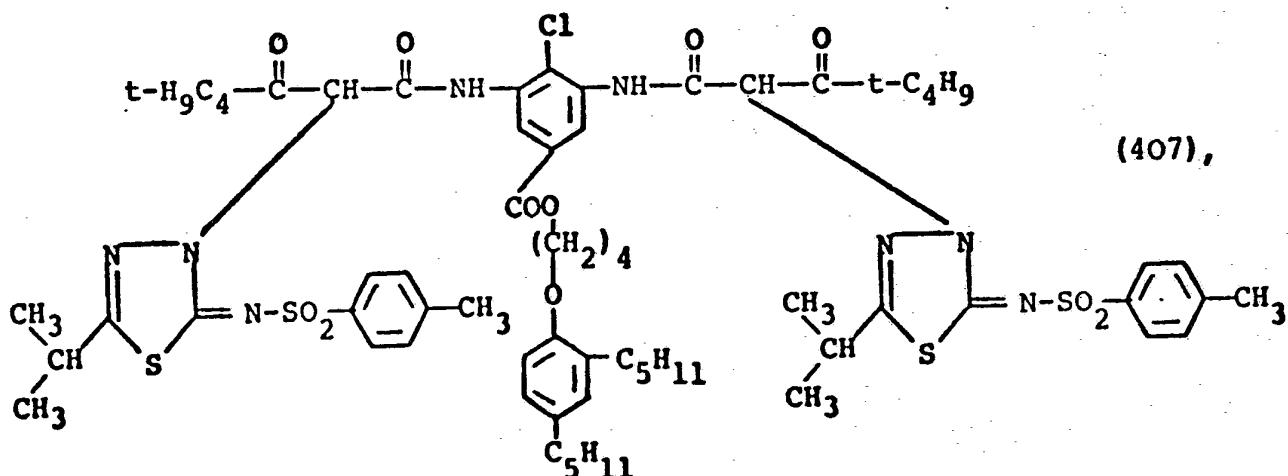
R<sub>3</sub> geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen und

R<sub>4</sub> Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Aufzeichnungsmaterialien mit mindestens einer Silberhalogenidschicht, die als Gelbkuppler jeweils eine Verbindung der Formeln







enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist ausserdem die Verwendung des oben beschriebenen Aufzeichnungsmaterials zur Herstellung eines Gelbbildes.

Geeignete Alkylreste R und R' in Formel (1) können 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten und geradkettig oder verzweigt sein, wie z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Amyl, tert.-Amyl (1,1-Dimethylpentyl), 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methyl-1-äthylpentyl, 1,1-Dimethylpentyl, Neopentyl, 1-, 2- oder 3-Methylhexyl, Heptyl, n-Octyl, tert.-Octyl, 2-Äthylhexyl, n-Nonyl, Isononyl, tert.-Nonyl, Decyl, tert.-

Decyl, Undecyl; ferner Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl sowie die dazugehörigen Isomeren. Besonders geeignet sind geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und von diesen sind tert.-Alkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Tert.-Butyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methyl-1-äthylpentyl und 1,1-Dimethylpentyl sind besonders bevorzugte tertäre Alkylreste.

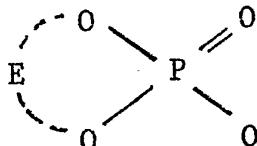
Beispiele für Cycloalkyl sind solche mit 3 bis 12 Ringkohlenstoffatomen, wie z. B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, die gegebenenfalls substituiert sein können.

Cycloalkyl schliesst auch Bi- und Tricycloalkyl, wie z. B. Norbornyl und Adamantyl ein. Cyclopentyl, Cyclohexyl und Adamantyl sind bevorzugt.

Arylreste sind insbesondere Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten Halogen z. B. Fluor, Chlor oder Brom, Alkyl oder Alkoxy, vorzugsweise mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Butoxy infrage kommen, ferner Amino (-NH<sub>2</sub>), Sulfonyl (-SO<sub>3</sub>H), Alkylsulfonyl und Acylamino, wobei die beiden letzteren durch die Formeln -SO<sub>2</sub>R<sub>6</sub> und -NHCOR<sub>7</sub> dargestellt werden können, worin R<sub>6</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, i-Propyl, Butyl oder Amyl mit R<sub>7</sub> ebenfalls Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei als spezielle Reste ebenfalls die für R<sub>6</sub> genannten gelten.

Phenyl substituiert mit Halogen und Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist als Arylrest bevorzugt.

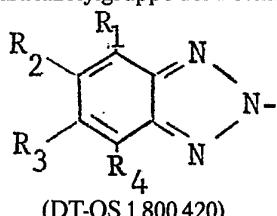
Als während der Kupplungsreaktion abspaltbare Reste X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> kommen Wasserstoff (in 4-Äquivalentkupplern), Halogen, Alkoxy und Phenoxy, gegebenenfalls substituiert, stickstoffhaltige 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen, die über ein Stickstoffatom an die Kupplungsstelle gebunden sind, die Reste -S-R<sub>8</sub> und -OPO(OR<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, worin R<sub>8</sub> Alkyl, substituiertes Phenyl oder ein Heterocyclicus und R<sub>9</sub> Alkyl oder Phenyl ist sowie ein Rest der Formel



in Betracht, worin E die Ergänzung zu einem Rest mit dem aus dem Phosphoratom, den beiden Sauerstoffatomen und 3 Kohlenstoffatomen bestehenden Ring ist. Als abspaltbares Halogen eignet sich Brom und insbesondere Chlor. Der Alkoxyrest kann 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, der Phenoxyrest kann mit Nitro, Carboxyl oder Carboxylester substituiert sein, worin die Alkoholkomponente des Esters 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten kann. Spezielle Beispiele für Carboxylesterresten sind Methyl, Äthyl, Propyl- und Butylestergruppen. Die 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclen, die über ein Stickstoffatom an die Kupplungsstelle gebunden sind, z. B. Heterocyclen mit einem oder mehreren Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoffatomen, die gegebenenfalls mit einem weiteren Ring kondensiert sein können. Beispielsweise genannt seien die Reste von Pyrazol, Imidazol, Triazolen (1,2,3 und 1,2,4), Tetrazolen, Benztriazol, Pyrimidin, Pyridazin, Thiazol, Oxazol und Oxazin; ferner cyclische Imide. Die genannten Heterocyclen können unsubstituiert oder auch substituiert vorliegen.

Bezüglich weiterer Einzelheiten über Abgangsgruppen in Zweiäquivalentgelbkupplern wird u. a. auf die folgenden Publikationen verwiesen:

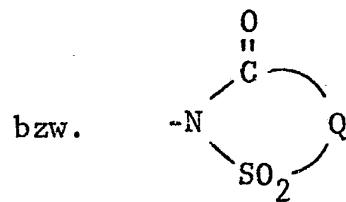
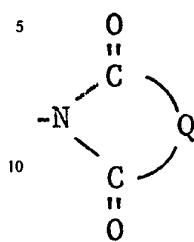
- Halogenatome, wie z. B. in der DT-OS 2 114 577, den FR-PS 991 453 und 869 169 oder den US-PS 2 728 658 und 3 277 155 beschrieben:
- die Gruppe -OR, wobei R für Alkyl, Aryl, einen heterocyclischen Rest oder Acyl steht, wie beispielsweise in GB-PS 1 092 506; FR-PS 1 411 385 und 1 385 696 oder in US-PS 3 447 928 und 3 408 194 beschrieben;
- die in GB-PS 953 454 oder US-PS 3 265 506 beschriebene -SR"-Gruppe;
- die 1,2,3-Benztriazolylgruppe der Formel



(DT-OS 1 800 420)

die Reste -SO<sub>3</sub>H und -SCN (GB-PS 638 039; US-PS 3 253 924)

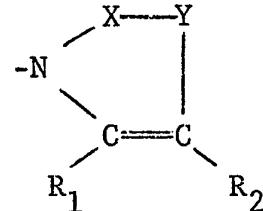
- Imidgruppen der Formeln



bzw.

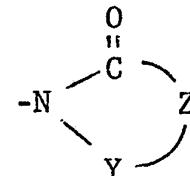
(DT-OS 2 163 812, 2 213 461, 2 057 941);

- Reste der Formel



(DT-OS 2 329 587).

- Abgangsgruppen der Formel



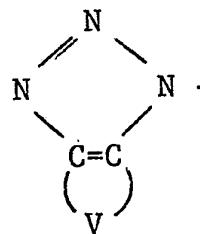
(DT-OS 2 433 812)

- 1,2,4-Triazolyl- oder 1,2,3-Benzotriazin-4-(3)-on-Reste als Abgangsgruppen (DT-OS 2 528 638);

- 1,2,4-Triazolyl- oder Tetrazolylreste als Abgangsgruppen (DT-OS 2 442 703)

- Offenkettige oder cyclische als Abgangsgruppen (DT-OS 2 454 741)

- Abgangsgruppen der Formel



worin V zusammen mit der -C=C-Gruppierung einen aromatischen Ring der Benzolreihe oder einen heterocyclischen Ring mit mindestens einem Stickstoffatom bildet (DT-OS 2 414 006).

Der Substituent Y kann Halogen, z. B. Fluor, Chlor oder Brom oder Alkyl, Alkoxy oder Alkylmercapto mit vorzugsweise je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Amyl, Hexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl, und die dazugehörigen Isomeren, ferner die analogen Alkoxy oder Alkylmercaptoreste sein. Geeignete Substituenten Y sind auch -CN, COOH, Carbalkoxy mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, -NH<sub>2</sub>, Alkyl-, Phenyl-, Dialkyl- und Diphenylamino, worin Alkyl vorzugsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthält und sich in der Regel von Alkylcarbonsäuren mit der entsprechenden Zahl an Kohlenstoffatomen oder von Benzoesäure (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH) ableitet. Chlor ist die besonders bevorzugte Bedeutung für Y.

Der Substituent Z, der sich in meta-Stellung, vorzugsweise jedoch in para-Stellung zum Substituenten Y befindet, kann ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen sein. Als geradkettige Alkylreste können also z. B. infrage kommen: Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacontyl, Henetriacontyl, Dotriacontyl, Tritriacontyl, Tetratriacontyl, Pentatriacontyl, Hexatriacontyl, Heptatriacontyl, Octatriacontyl, Nonatriacontyl und Tetracontyl. Ebenfalls geeignet sind die dazugehörigen Isome-

ren.

Z kann auch einem der folgenden Reste entsprechen, worin die Summe der Kohlenstoffatome jeweils im Bereich von 6 bis 40 liegen soll:

5

Aralkyl, z. B. Benzyl

Alkoxyalkyl, z. B.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{OCH}_2-$  oder  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_5-$  und Homologe

10

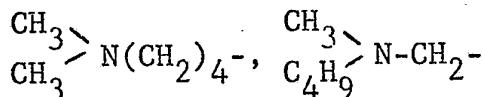
Alkoxycloalkyl, z. B.  $\text{CH}_3\text{O}(\text{cyc})\text{C}_5\text{H}_9-$  und Homologe

Cycloalkoxyalkyl, z. B.  -  $\text{OCH}_2-$  und Homologe

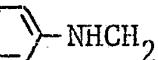
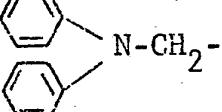
Phenoxyalkyl, z. B.  -  $\text{O}-\text{CH}_2-$  und Homologe,

gegebenenfalls substituiert mit Halogen (F, Cl, Br); Alkyl; Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

Alkyl- und Dialkylaminoalkyl, z. B.  $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_9-$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NHCH}_2-$



und die entsprechenden Homologen

Aryl und Diarylaminoalkyl, z. B.  -  $\text{NHCH}_2-$  

und Homologe;

gegebenenfalls substituiert im Arylteil mit Halogen (Cl, Br, J) Alkyl, Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

Arylmercaptoalkyl, z. B.  -  $\text{S}-\text{CH}_2-$

und Homologe, gegebenenfalls substituiert wie bei Aryl- und Diarylaminoalkyl angegeben.

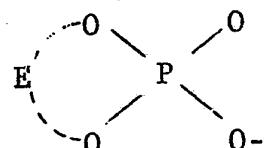
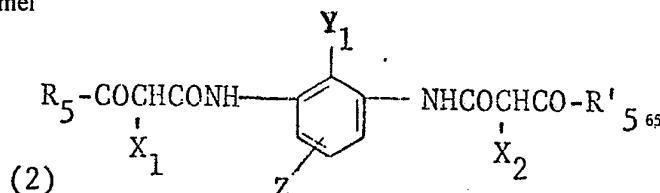
Ferner kann Z einer der Reste -COOR<sub>3</sub>, -COR<sub>3</sub>, -OR<sub>3</sub>, -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, -CONR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, -NR<sub>4</sub>COR<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> oder NR<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>3</sub> sein, wobei die oben für Z angegebenen Reste infrage kommen können, oder verzweigtes Alkyl mit gleicher Kohlenstoffzahl oder Cycloalkyl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl, ist. R<sub>4</sub> ist Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl oder ein dazugehöriges Isomer (verzweigtes Alkyl). Die Reste -COOR<sub>3</sub>, -CONR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, -NR<sub>4</sub>COR<sub>3</sub> und NR<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>3</sub> sind bevorzugt.

Bevorzugt ist nun solches farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial, das als Gelbkuppler eine Verbindung der Formel

enthält, worin

R<sub>5</sub> und R' s geradkettiges und verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Bicyclo- oder Tricycloalkyl mit 3 bis 12 Ringkohlenstoffatomen, Phenyl oder Phenyl substituiert mit Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>6</sub> oder -NHCOR<sub>7</sub> sind, worin R<sub>6</sub> Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und R<sub>7</sub> Alkyl mit 55 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist,

X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy und Phenoxy, stickstoffhaltige 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen, die über ein Stickstoffatom an die Kupplungsstelle gebunden sind, -S-R<sub>8</sub>, worin R<sub>8</sub> Alkyl, substituiertes Phenyl oder ein Heterocyclo ist, -OPO(OR<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, worin R<sub>9</sub> Alkyl oder Phenyl ist, oder ein Rest der Formel

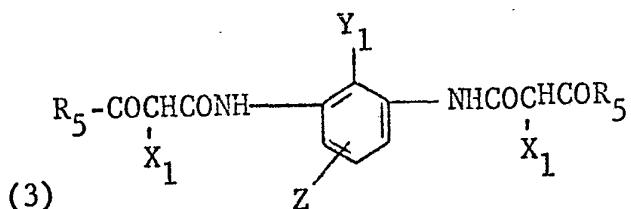


sind, worin E die Ergänzung zu einem Rest mit dem aus dem Phosphoratom, den beiden Sauerstoffatomen und 3 Kohlenstoffatomen bestehenden sechsgliedrigen Ring ist.

$Y_1$  Fluor, Chlor, Brom, Alkyl, Alkoxy und Alkylmercapto mit je 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $-\text{CN}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}_{12}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}_{10}$ ,  $-\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$  oder  $-\text{NHCOR}_{12}$  ist, worin  $\text{R}_{10}$  und  $\text{R}_{11}$  Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Phenyl sind und  $\text{R}_{12}$  Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und

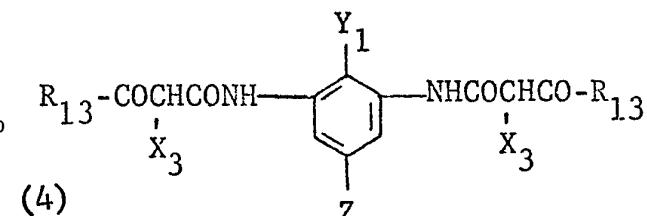
$Z$  die angegebene Bedeutung hat.

Besonders geeignet sind ferner Aufzeichnungsmaterialien, die symmetrische Kuppler der Formel (2) enthalten und die der Formel



entsprechen, worin  $\text{R}_5$ ,  $\text{X}_1$ ,  $\text{Y}_1$  und  $\text{Z}$  die angegebenen Bedeutungen haben.

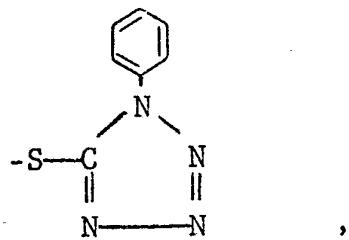
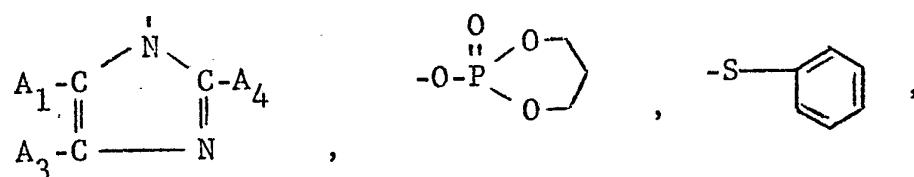
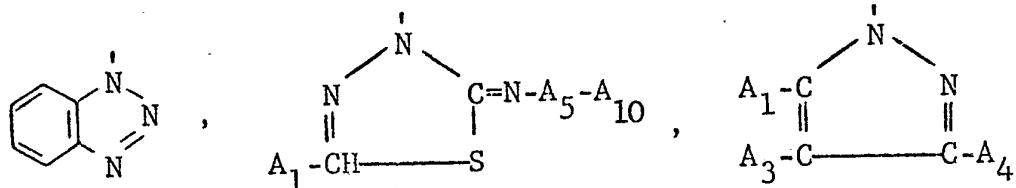
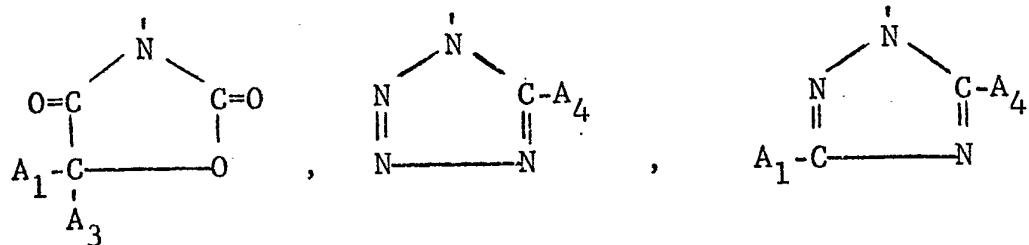
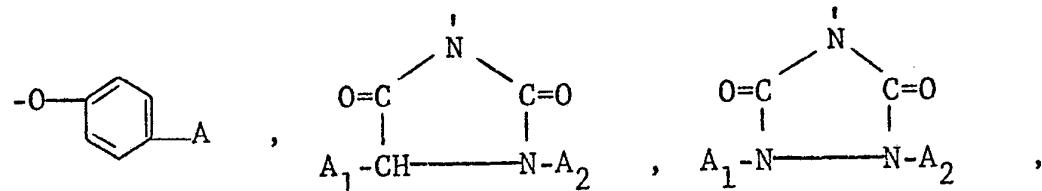
Bevorzugt sind auch solche farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien, die als Gelbkuppler Verbindungen der 5 Formel



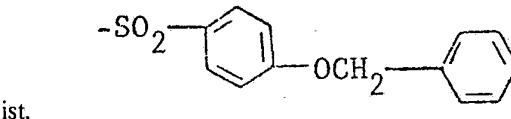
enthalten, worin

$\text{R}_{13}$  geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Adamantyl, Phenyl oder Phenyl substituiert mit Fluor, Chlor oder Brom, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

$\text{X}_3$  Wasserstoff, Chlor oder ein Rest der Formeln



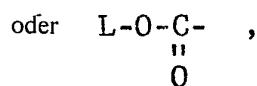
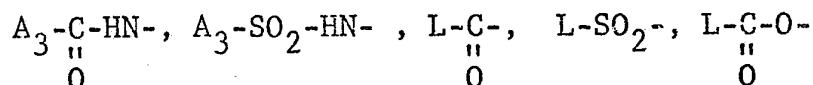
worin A COOH, NO<sub>2</sub>, COOR<sub>14</sub>, worin R<sub>14</sub> Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, oder der Rest der Formel



A<sub>1</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aralkyl, vorzugsweise Benzyl, Aryl, vorzugsweise Phenyl, Cycloalkyl mit einem bis vier Cycloalkyrringen, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy,

Alkylmercapto mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Arylmercapto, vorzugsweise Phenylmercapto, Halogen, Trifluormethyl, Cyan, -NH<sub>2</sub>, Mono- oder Dialkylamino, deren Alkylreste je 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten,

Alkyl  
N-  
L-CO , wobei Allyl 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthält,



A<sub>2</sub> geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Aralkyl, vorzugsweise Benzyl oder mit Alkyl, Alkoxy, Halogen, -NH<sub>2</sub>, Alkylamino, Dialkylamino, Acylamino, -COOH, Carbalkoxy, Carbonamido, Sulfonyl, Sulfonamido oder Alkylmercapto substituiertes Phenyl, worin Alkyl, Alkoxy und Acyl vorzugsweise je 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten,

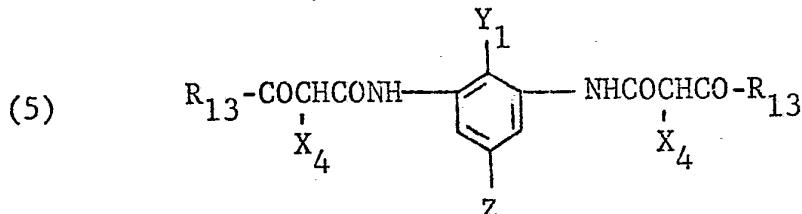
A<sub>3</sub> Wasserstoff, unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit Halogen, Nitro, Cyan, Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) oder primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen, Aralkyl, vorzugsweise Benzyl, Cycloalkyl mit einem bis vier Cycloalkyrringen; Aryl, vorzugsweise Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Acylamino (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -SO<sub>3</sub>H, -COOH, Sulfonsäureamid oder Carbonsäureamid, N- oder N,N-substituiertes Sulfonsäure- oder Carbonsäureamid, vorzugsweise alkylsubstituiert (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, Carbonsäureester, Hydroxyl, Nitro, primärem, sekundärem oder tertiärem Amin, Mercapto, Alkylmercapto (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), -SO<sub>2</sub>-L- oder -CO-L; Pyridyl, Furyl, Thienyl, Perfluoralkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), Acyl, Dialkylamino mit je 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkoxy mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenoxy,

A<sub>4</sub> Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Cycloalkenyl, vorzugsweise Cyclohexenyl, Alkenyl (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), Aryl, vorzugsweise Phenyl, Aralkyl, vorzugsweise Benzyl, ein heterocyclischer Rest, Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Aryloxy, vorzugsweise Phenoxy, Alkylmercapto, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), gegebenenfalls durch Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Acyl substituiertes Amino, Alkylsulfonyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), Arylsulfonyl, Acyloxy, Aminosulfonyl, Carbonsäureamid, Sulfonsäureamid, Carbonsäurealkylester (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> im Alkylrest), Nitro, Cyan, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Ureido oder gegebenenfalls substituiertes Aminosulfonylamino,

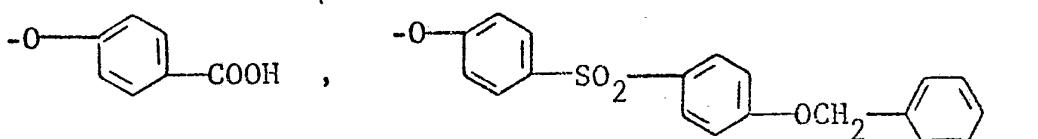
A<sub>5</sub> -CO- oder -SO<sub>2</sub>- und

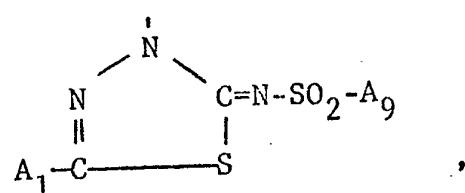
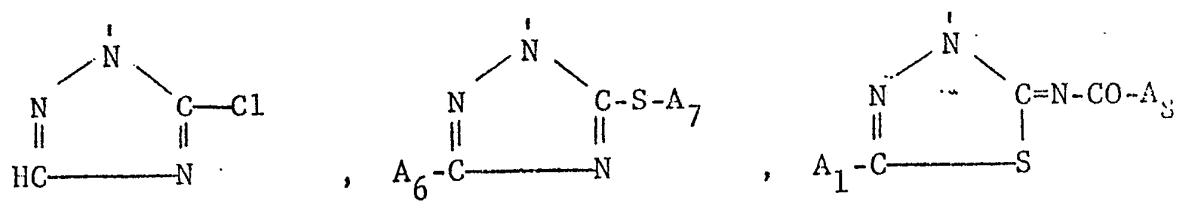
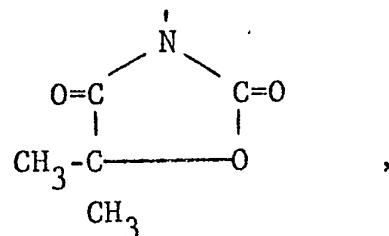
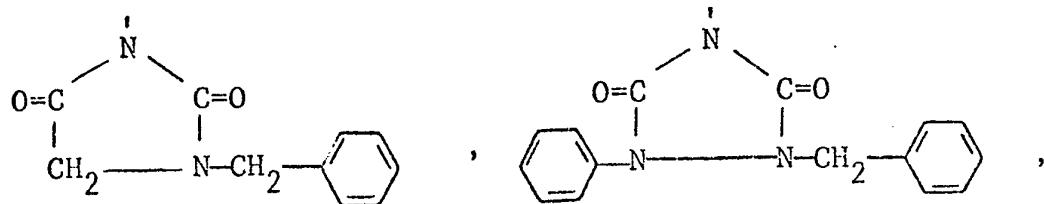
A<sub>10</sub> Wasserstoff, sofern A<sub>5</sub> -CO-, und A<sub>3</sub> und L Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls substituiert mit Halogen, Amino, Cyano oder Alkoxy (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) Cycloalkyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Aryl, vorzugsweise Phenyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furyl oder Thienyl ist und Y<sub>1</sub> und Z die angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind schliesslich solche farbphotographischen Materialien, die die Gelbkuppler der Formel



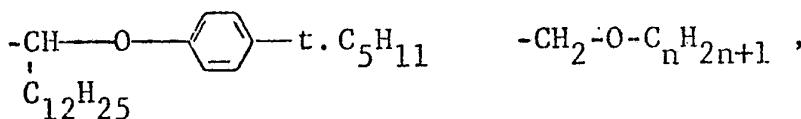
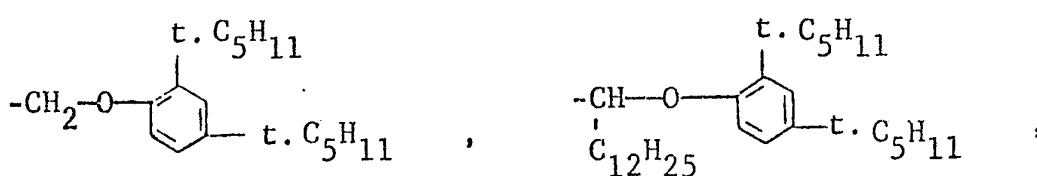
enthalten, worin X<sub>4</sub> Wasserstoff, Chlor oder ein Rest der Formeln



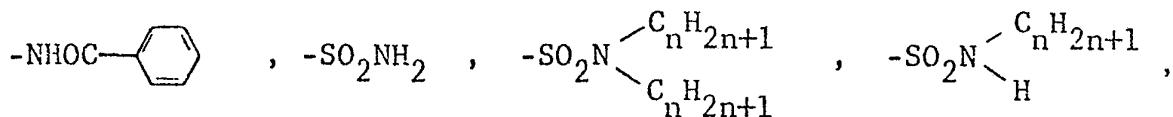


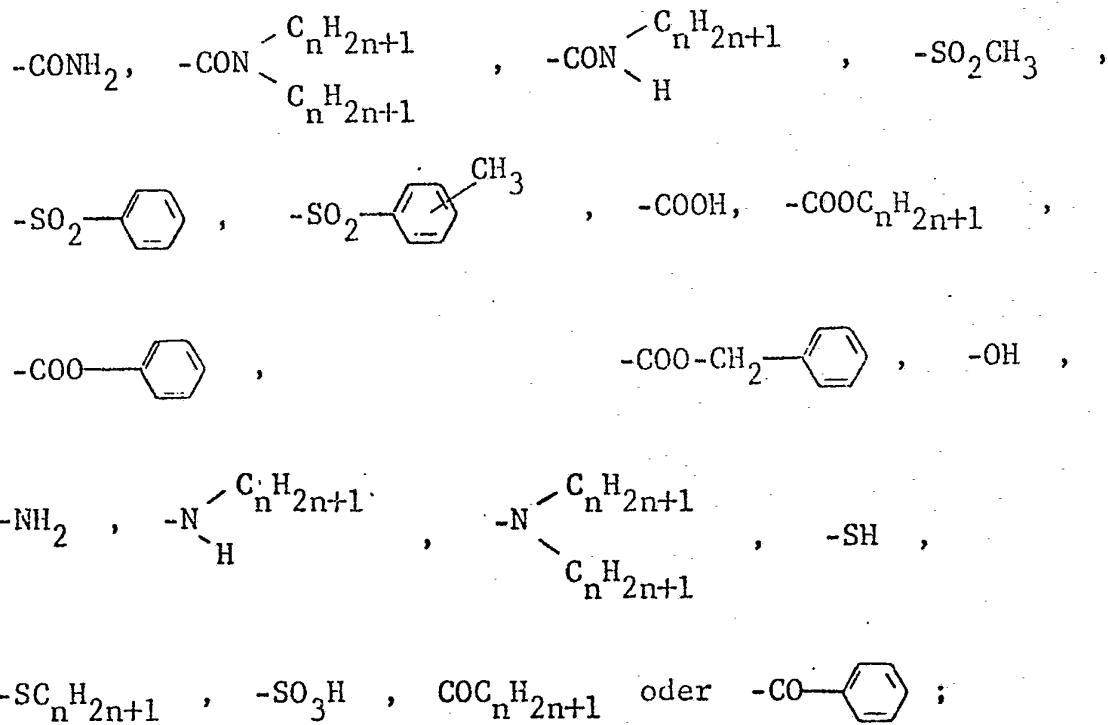
enthalten, worin  $\text{A}_6$  Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $\text{A}_7$  Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $\text{A}_8$  geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

40  $\text{A}_9$  Atomen,

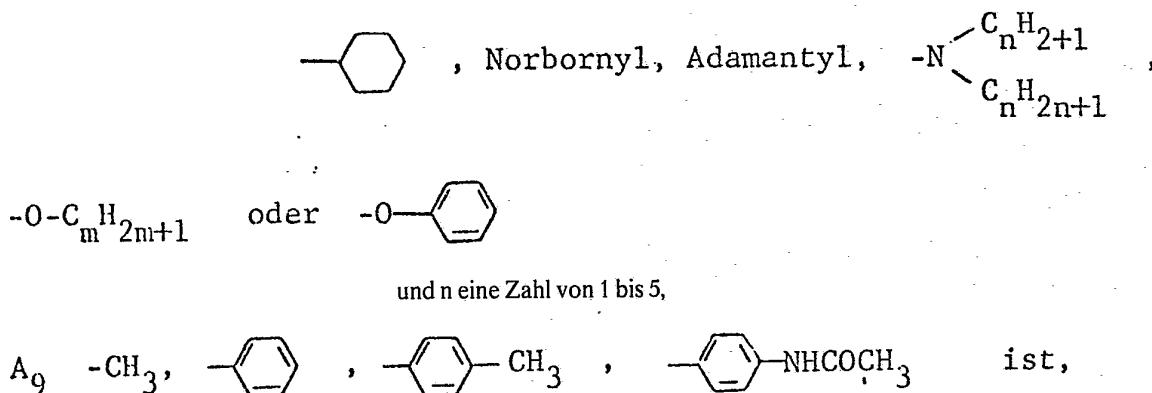


Aralkyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Phenyl substituiert mit  
 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}, -\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{NHOCC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,





Pyridyl, Furyl, Thienyl,  $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ,



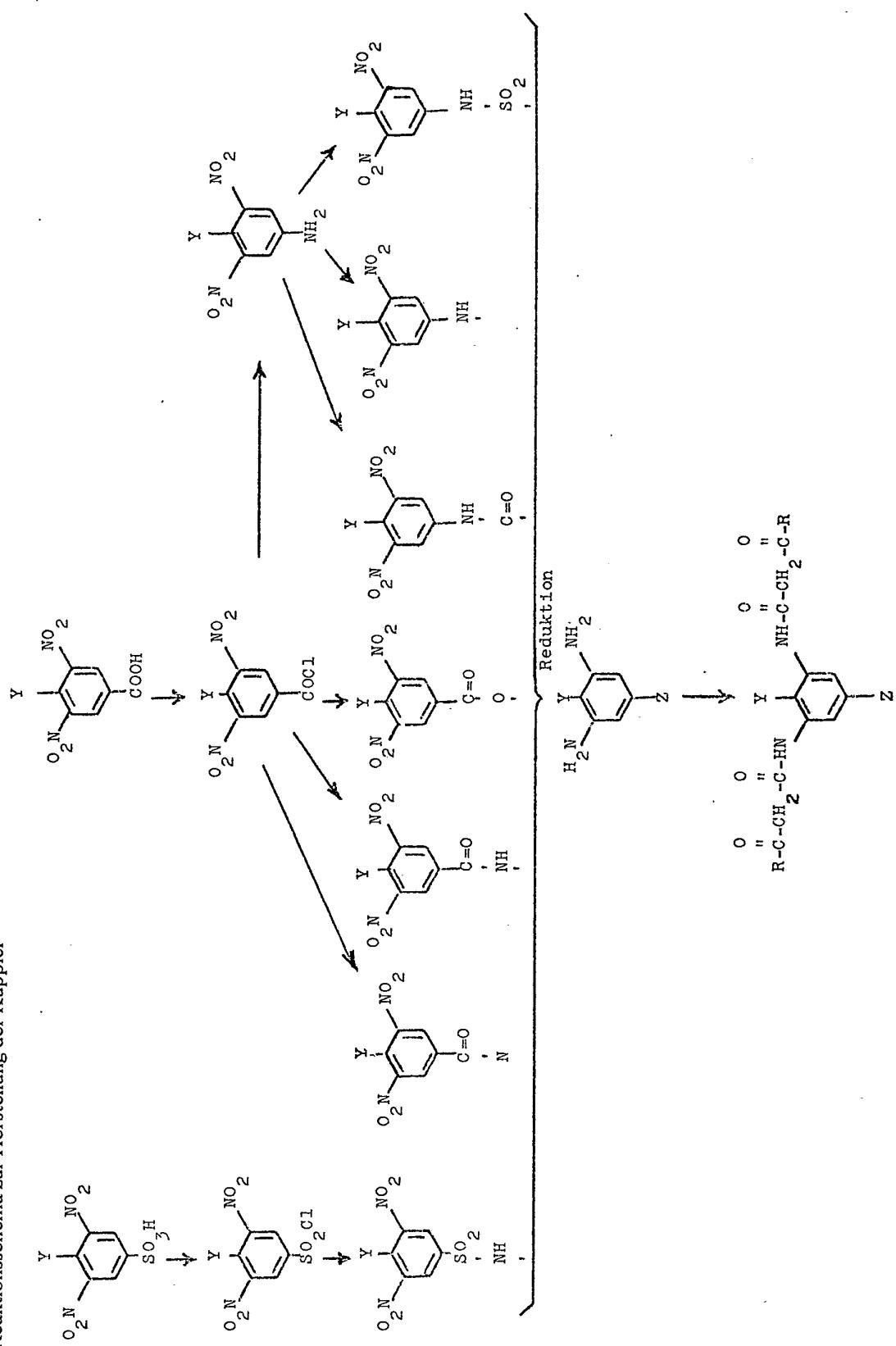
und  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{Y}_1$ ,  $\text{Z}$  und  $\text{A}_1$  die angegebenen Bedeutungen haben.

Die Substituenten  $\text{A}$  bis  $\text{A}_{10}$  in den während der Kupplungsreaktion abspaltenden Resten  $\text{X}_3$  und  $\text{X}_4$  (Formeln (4) und (5)) haben nur unwesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des

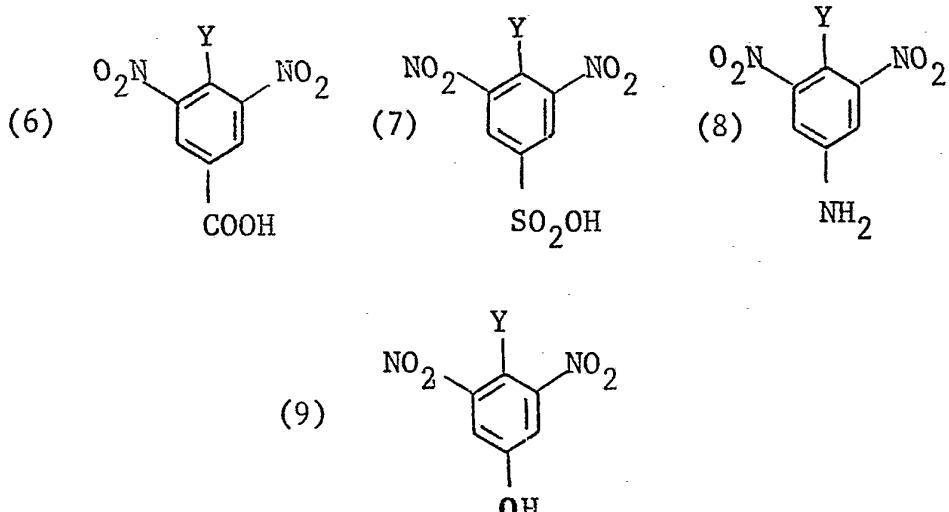
Gesamt moleküls der erfindungsgemäß eingesetzten Gelbkupplern.

Die Herstellung der Verbindungen der Formeln (1) bis (5) kann entsprechend dem folgenden Reaktionsschema erfolgen.

## Reaktionsschema zur Herstellung der Kuppler

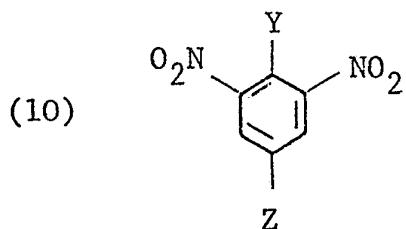


Die als Ausgangsprodukte benötigten Dinitrobenzoësäuren, Dinitrosulfosäuren, Dinitroamine oder Dinitrophenole der Formeln



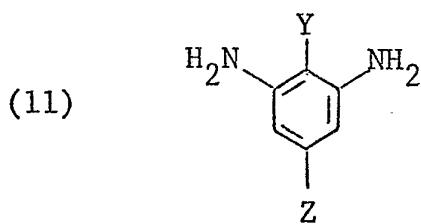
sind aus der Literatur bekannt. Sie lassen sich nach verschiedenen Methoden herstellen wie sie z. B. in Org. Synth. Coll. Vol. 4 364; Ann. 366, 95; Ann. 274, 349; J. Am. Chem. Soc. 49, 497 (1927); Ber. 42, 1729; Ber. 10, 1696 und Ber. 58, 1221 beschrieben sind.

Die Dinitrobenzoësäuren und Dinitrosulfosäuren lassen sich über die entsprechenden Säurechloride gemäss dem Reaktionsschema in die entsprechenden Ester, Amide oder Amine, Sulfosäureester oder Sulfamide der Formel

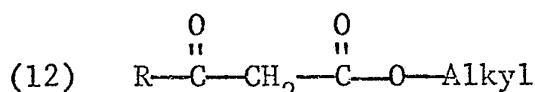


umwandeln. Diese ihrerseits können nach bekannten Methoden zu den entsprechenden Diaminen reduziert werden.

Diamine der Formel

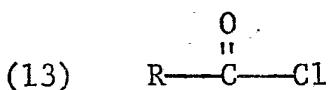


werden mit mindestens zwei Moläquivalenten eines Esters der Formel



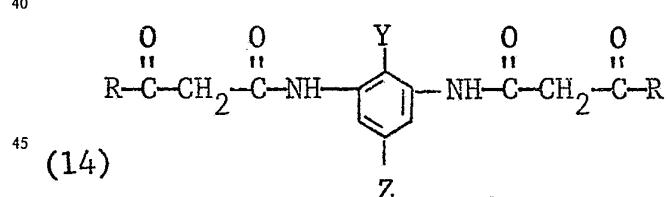
umgesetzt. R, Y, Z haben die angegebenen Bedeutungen. Ester der Formel (12) sind aus der Literatur bekannt (z. B. US-Patentschriften 3 245 506 und 27 848, Org. Reactions, 1, 266 ff - Wiley New York - und J.A.C.S. 70, 497 (1948)).

Man erhält sie beispielsweise durch Kondensation eines Säurechlorides der Formel



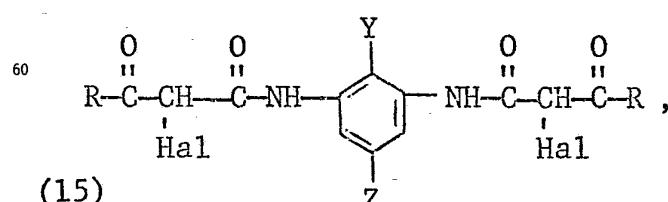
mit der Natriumverbindung eines Acetessigsäurealkylesters und anschliessender Spaltung mit einer Base (vgl. z. B. Deutsche Offenlegungsschriften 25 03 099 und 2 114 577, Org. Synth. Coll. Vol. II, 266; J. Am. Chem. Soc. 67, 2197 [1945]).

Aus der Reaktion der Ketoester der Formel (12) mit Diaminen der Art wie sie als Beispiel in Tabelle I aufgeführt sind erhält man die Biskuppler der Formel



Die nach dem beschriebenen Herstellungsverfahren erhaltenen Vieräquivalentkuppler der Formel (14) können durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der -CH<sub>2</sub>-Gruppe durch ein Halogenatom in an sich bekannter Weise in Zweiäquivalentkuppler umgewandelt werden. (Vgl. z. B. Deutsche Offenlegungsschriften 2 263 875, 2 402 220 und 2 329 587; US-Patentschrift 3 265 506.)

Diese Zweiäquivalentkuppler entsprechen der Formel



worin Hal, Cl oder Br bedeutet und R, Y und Z die angegebenen Bedeutungen haben.

Die Zweiäquivalentkuppler der Formel (15) können mit Salzen der Formel



weiter umgesetzt werden. X ist ein während der Kupplungsreaktion abspaltbarer Rest und M ist z. B. Na, K oder Ag.

Die Gelbkuppler der Formel (1) bis (5) können in bekannter Weise in eine Gelatine oder auch ein anderes Bindemittel enthaltenden Silberhalogenidemulsion eingearbeitet werden. Entsprechende Anwendungsmöglichkeiten sind beispielsweise in den US-PS 2 304 939, 2 304 940, 2 322 027, 2 284 879, 2 801 170, 2 801 171, 2 749 360 und 2 825 382 beschrieben.

Die Gelbkuppler der Formeln (1) bis (5) können allein oder auch im Gemisch, gegebenenfalls sogar ein Gemisch mit anderen Kupplern verwendet werden.

Trägermaterialien für das erfindungsgemäße lichtempfindliche farbphotographische Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht können die üblichen für diesen Zweck geeigneten Träger sein, wie z. B. Celluloseacetat-, Polystyrol-, Polyester-(Polyäthylenterephthalat) oder Polycarbonatfilme, ferner Papiere, gegebenenfalls beschichtet, und Glas.

Die im erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial verwendeten Kuppler haben eine hohe Kupplungsreaktivität gegenüber dem Oxydationsprodukt des aromatischen primären Amins (Entwickler), so dass die Entwicklung der Silberhalogenidemulsion beschleunigt wird.

Man erzielt ferner eine ausreichende Farbdichte, obwohl die eingesetzte molare Menge an Kuppler im Vergleich mit bekannten Kupplern deutlich herabgesetzt werden kann. Da gleichzeitig die Lösungsmittelmenge für den Kuppler verringert werden kann, ist es möglich, die Gesamtschichtdicke des Emulsionsschichtfilmes zu verringern.

Verwendet man Zweiäquivalentkuppler, so kann man ausserdem die Silberhalogenidmenge verringern und damit die Herstellungskosten für das photographische Material herabsetzen.

Die für Blaulicht empfindliche Schicht kann dünner gehalten werden, wodurch die Schärfe und die Auflösung des erhaltenen Farbbildes verbessert wird; erhöhte Durchlässigkeit erreicht man nur, wenn weniger Silber vorhanden ist.

Das mit dem erfindungsgemäss eingesetzten Gelbkuppler erhaltene farbphotographische Bild zeigt eine gute Licht- und Feuchtigkeitsbeständigkeit und eine genügend grosse Stabilität, um es über längere Zeit ohne irgendwelche Beeinträchtigung

lagern zu können.

## Herstellungsvorschriften zur Herstellung der Diamine

### 5 Herstellungsvorschrift 1

#### Stufe 1

13,25 g 4-Chlor-3,5-dinitro-benzoësäurechlorid und 10,25 g Dodecanol-1 werden in 150 ml Benzol gelöst und in Gegenwart von 4,5 g Pyridin während einer Stunde bei 20 °C gerührt. Das Gemisch wird dann mit Wasser gewaschen und anschliessend getrocknet. Nach Abdampfen des Benzols wird das erhaltene Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 18,5 g eines weissen Produktes. Fp. 49 bis 52 °C.

#### 15 Stufe 2

20 g Eisenpulver, 25 ml Wasser und 5 ml Salzsäure werden während 90 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Gemisch wird auf etwa 40 °C abgekühlt. Dann gibt man eine Lösung von 10 g 4-Chlor-3,5-dinitro-benzoësäure-dodecylester in Methanol hinzu. Das Gemisch wird während 4 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt und dann heiss filtriert. Zum Filtrat wird Wasser gegeben, bis Trübung eintritt; dann wird mit Eis gekühlt und filtriert. Man erhält 7,5 g eines leicht braunen Pulvers. Fp: 70 bis 73 °C. (Diamin 101 in Tabelle I.)

### 25 Herstellungsvorschrift 2

#### Stufe 1

14,5 g 4-Chlor-3,5-dinitro-benzoësäurechlorid werden in 200 ml Diäthyläther gelöst und die Lösung auf -10 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wird im Verlaufe von 3 Stunden eine Lösung von 10 g Dodecylamin und 5,5 Triäthylamin, gelöst in 200 ml Äther, zugetropft. Es wird während einer Stunde nachgerührt, wobei die Temperatur auf etwa 20 °C steigt. Das Gemisch wird mit Wasser gewaschen, anschliessend getrocknet und dann das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird aus Äthylacetat/ Hexan umkristallisiert. Man erhält 18 g eines leichten Produktes. Fp: 87 bis 90 °C.

#### 40 Stufe 2

Das aus Stufe 1 erhaltene Produkt wird analog der Stufe 2 in Herstellungsvorschrift 1 reduziert. Man erhält 4-Chlor-3,5-diamino-benzoësäuredodecylamid. Fp.: 102 bis 105 °C. (Diamin 107 in Tabelle I). Die übrigen der in Tabelle I zusammengefassten Diamine werden analog aus den entsprechenden Ausgangsmaterialien hergestellt.

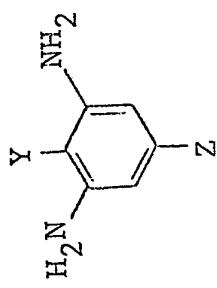


Tabelle I: Diamine der Formel

(100)

Nr.	Y	Z	Schmelzpunkt °C
101	C1	-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	70 - 73
102	C1	-COOCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	108 - 110
103	CH <sub>3</sub> -	-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	67 - 70
104	CH <sub>3</sub> O-	-COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	55 - 57
105	C1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	117 - 118
106	C1	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	118 - 122
107	C1	-CONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	102 - 105
108	C1	-CONH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	120 - 122
109 (Ver- gleich)	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
		-CONH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	

Tabelle I: Diamine der Formel

Nr.	Y	Z	Schmelzpunkt °C
110	C1	$-\text{CON} \left[ (\text{CH}_2)_5 \text{CH}_3 \right]_2$	67 - 68
111	C1	$-\text{CON} \left[ (\text{CH}_2)_7 \text{CH}_3 \right]_2$	32 - 33
112	C1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CON}-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3 \end{array}$	41 - 42
113	C1	$\begin{array}{c} -\text{CON}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Oel
114	C1	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{NH}-\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3 \end{array}$	110 - 112
115	C1	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$	42 - 43
116	CH <sub>3</sub>	$-\text{SO}_2\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	61 - 64
117	C1	$-\text{CON}-\left(-\text{CH}_2-\text{CH}-\left(\text{CH}_2\right)_3-\text{CH}_3\right)_2\text{C}_2\text{H}_5$	67 - 71

## Herstellung der Gelbkuppler

### Beispiel 1

Eine Lösung von 10 g 4-Chlor-3,5-diaminoenzoesäuredodecylester (Diamin Nr. 101) und 10 g Pivaloylessigsäuremethyl-ester werden in 150 ml Xylool während 5 Stunden auf 140 °C erhitzt. Der entstehende Alkohol wird dabei laufend destillativ erneuert. Nach Beendigung der Reaktion wird das Xylool abgedampft; der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Man erhält ein Produkt das bei 64 bis 65 °C schmilzt. (Kupper-Nr. 201 in Tabelle II.)

## Beispiel 2

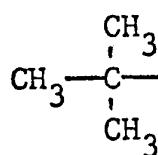
Eine Lösung von 8 g 4-Chlor-3,5-diamino-benzoësäureisopentylester (Diamin Nr. 102) und 28 g o-Äthoxybenzoylessigsäure-äthylester in 300 ml Xylool werden unter Abdestillieren des entstehenden Äthanols während 3 Stunden auf 140 °C

erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Xylool abgedampft und der Rückstand in Methanol mit Aktivkohle behandelt und dann filtriert. Nach Kristallisation aus Methanol/Chloroform erhält man 13,5 g eines Produktes das bei 142 bis 145 °C schmilzt. (Kuppler Nr. 208 in Tabelle II.)

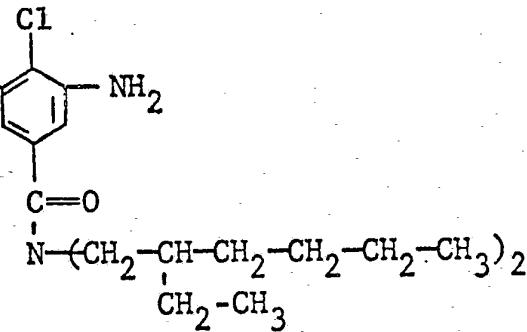
### Beispiel 3

Eine Lösung von 67 g 4-Chlor-3,5-diamino-N,N-di-(2-äthylhexylamin)-benzoësäureamid (Diamin Nr. 120) und 77 g Pivaloyl-essigsäuremethylester werden in 1000 ml Xylol während 5 Stunden am Rückfluss erhitzt. Der Alkohol wird dabei laufend destillativ entfernt. Das Xylol wird abgedampft. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält ein Produkt das bei 40 bis 45 °C schmilzt. (Kuppler Nr. 221 in Tabelle II.)

Aus der Mutterlauge wurde ein weiteres Produkt erhalten mit einem Schmelzpunkt von 84 bis 87 °C, das der Formel

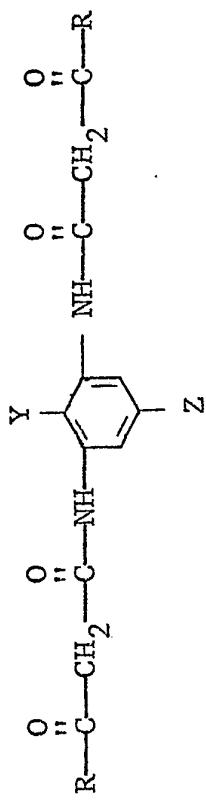


(200)



entspricht.

Auf analoge Weise lassen sich auch die übrigen in Tabelle II aufgeführten Kuppler herstellen.



## Tabelle II: Gelbkuppler der Formel

Nr.	R	Z	Y	Schmelzpunkt °C
201	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub>	C1	64 - 65
202	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -	82 - 85
203	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O-	54 - 56
204	t-Butyl	-COO-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C1	139 - 141
205	t-Butyl	-COO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C1	94 - 96
206	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	51 - 53
207	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-COO-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C1	72 - 74
208		-COO-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C1	142 - 145

Tabelle II: Gelbkuppler der Formel

Nr.	R	Z	Y	Schmelzpunkt °C
209	t-Butyl	-CONH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	C1	140 - 143
210 (Ver- gleich)	t-Butyl		H	100 - 103
211	t-Butyl	-CONH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O- 	C1	173 - 175
212	t-Butyl	-CON- 	C1	124 - 126
213	t-Butyl	-NH-CO-CH- 	C1	75 - 77
214	t-Butyl	-SO <sub>2</sub> -NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -	101 - 103
215	t-Butyl		C1	140 - 142

Tabelle II: Gelbkuppler der Formel

Nr.	R	Z	Schmelzpunkt ° C
216	t-Butyl	$  \begin{array}{c}  -\text{CON}-\text{CH}_3 \\    \\  (\text{CH}_2)_7 \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	0e1
217	t-Butyl	$  \begin{array}{c}  -\text{CON}-(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5)_3-\text{CH}_3)_2  \end{array}  $	40-45

## Beispiel 4

3,5-bis[ $\alpha$ -chlor- $\alpha$ -pivaloyl-acetamido]-4-Chlor-1-benzoësäure-dodecylester

Zu einer Lösung von 0,85 g 3,5-bis[ $\alpha$ -pivaloylacetamido]-4-chlor-1-benzoësäuredodecylester (Kuppler Nr. 201) in 30 ml Benzol/Hexan wurden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  tropfenweise 0,38 g Sulfurylchlorid zugegeben. Das Gemisch wird eine halbe Stunde bei  $-10^{\circ}\text{C}$  nachgerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und während einer weiteren Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Es werden 820 mg des Kupplers Nr. 301 erhalten. Schmelzpunkt: 110 bis  $115^{\circ}\text{C}$ .

## Beispiel 5

15 3,5-bis[ $\alpha$ -brom- $\alpha$ -pivaloyl-acetamido]-4-chlor-1-benzoësäuredodecylester

Zu einer Lösung von 225 g des Kupplers Nr. 201 in 600 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden 11,3 g Brom langsam bei  $-5^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Anschliessend wird das Eisbad entfernt und das 20 Reaktionsgemisch nach Erwärmen auf Raumtemperatur eine Stunde nachgerührt. Die Lösung wird zunächst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man den Kuppler Nr. 302 als gelbliches Pulver mit einem Schmelzpunkt von 102 bis  $107^{\circ}\text{C}$ .

25 Auf gleiche Weise können die übrigen Gelbkuppler der Tabelle III hergestellt werden.

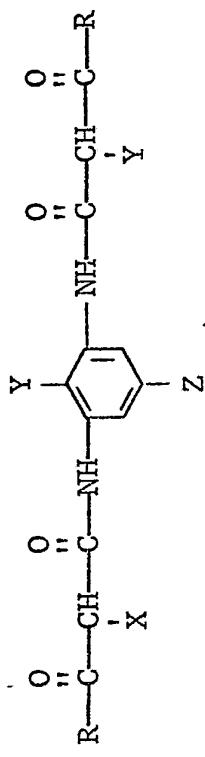


Tabelle III: Gelbkuppler der Formel

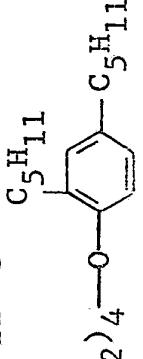
Nr.	R	Z	Y	X	Schmelzpunkt °C
301	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	C1	C1	110 - 115
302	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	C1	Br	100 - 102
303	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> O-	C1	101 - 102
304	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub> ,	CH <sub>3</sub> -	C1	143 - 145
305	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -	Br	124 - 126
306	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-  -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C1	C1	44 - 45
307	t-Butyl	-COO-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C1	C1	53 - 54
308	t-Butyl	-COO-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C1	Br	55 - 59
309	CH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-COO-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C1	C1	30 - 32

Tabelle III: Gelbkuppler der Formel

Nr.	R	Z	Y	X	Schmelzpunkt °C
310		-COO-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C1	C1	42 - 45
311	t-Butyl	-CONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	C1	C1	
312	t-Butyl	-CONH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C1	C1	136 - 138
313 (Ver- gleich)	t-Butyl	-CONH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	C1	81 - 82
314	t-Butyl	-SO <sub>2</sub> -NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -	C1	77 - 80
315		-COO-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C1	Br	55 - 58
316	t-Butyl	-CON-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	C1	C1	50 - 52

Tabelle III: Gelbkuppler der Formel

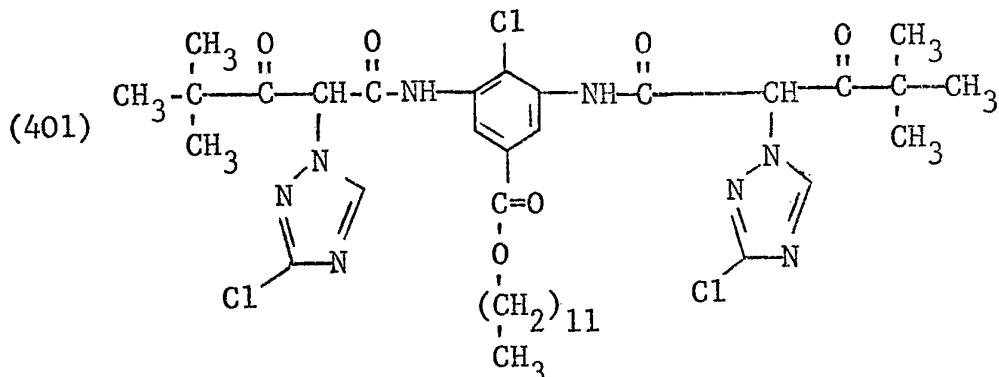
Nr.	R	Z	Y	X	Schmelzpunkt °C
317	t-Butyl	"	C1	Br	193 - 195
318	t-Butyl	-CON[ (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	C1	C1	0el
319	t-Butyl	CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -COO- -CH <sub>3</sub>	C1	C1	68 - 70
320	t-Butyl	-CONH-(-CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>3</sub>	C1	Br	160-163

## Beispiel 6

3,5-bis[ $\alpha$ -(5-Chlor-1,2,4-triazolyl)- $\alpha$ -pivaloyl-acetamido]-4-Chlor-1-benzoësäure-dodecylester

Ein Gemisch aus 0,780 mg des Kaliumsalzes des 5-Chlor-1,2,4-triazols und 1,4 g 3,5-Bis( $\alpha$ -brom- $\alpha$ -pivaloyl-acetamido)-4-chlor-1-benzoësäure-dodecylester wird bei Raumtemperatur in

50 ml absolutem Acetonitril während 6 Stunden gerührt. Die gelbe Suspension wird auf 500 ml angesäuertem Wasser (pH-Wert: 2,5) gegossen; die entstehende weisse Fällung wird dann abfiltriert. Nach Umkristallisieren aus Äthylacetat/Hexan erhält man 1,1 g der Verbindung der Formel

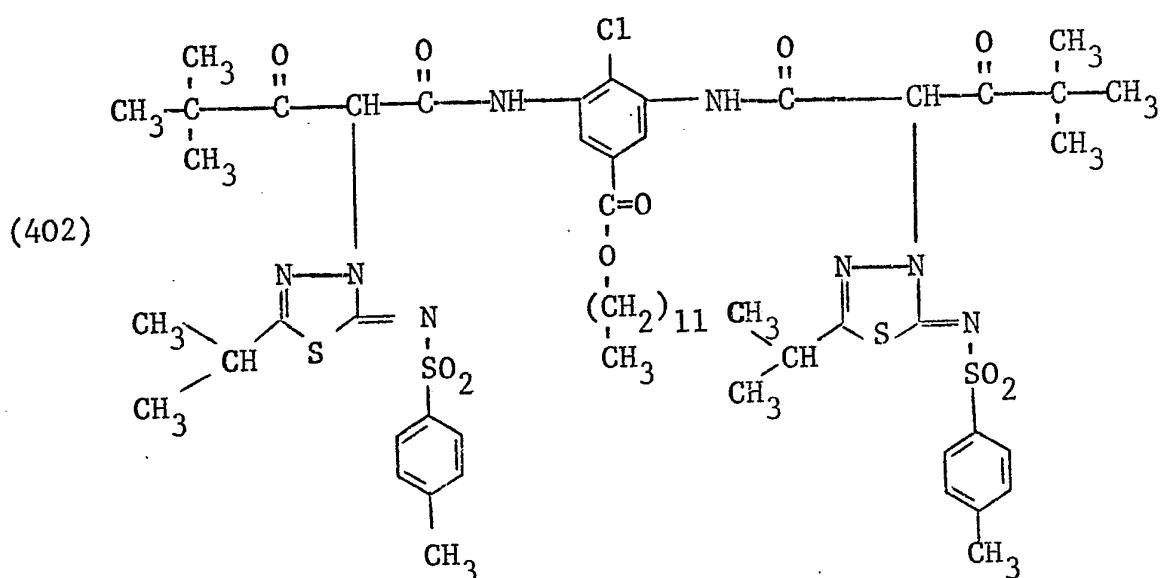


Schmelzpunkt: 148 bis 150 °C.

## Beispiel 7

Gemäß Beispiel 6 wird das Kaliumsalz des 2-p-Toluolsulfo-

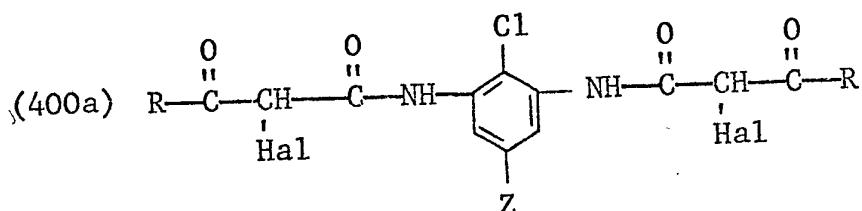
25 nylamino-5-isopropyl-1,3,4-thiadiazols mit dem genannten Benzoësäureester umgesetzt. Man erhält den Kuppler der Formel



Schmelzpunkt: 146 bis 148 °C

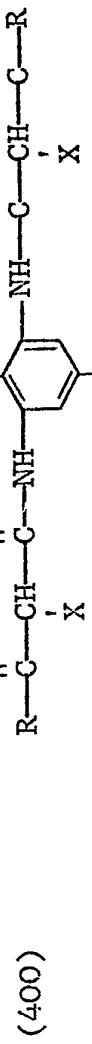
In analoger Weise können auch die übrigen in Tabelle IV genannten Verbindungen hergestellt werden.

Umsetzung von halogensubstituierten Kupplern der Formel



in entsprechenden Lösungsmitteln mit Salzen der Formel  
(400b)  $X^{\ominus}M^{\oplus}$ .

Tabelle IV: Gelbkuppler der Formel



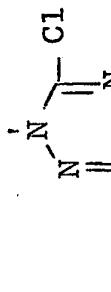
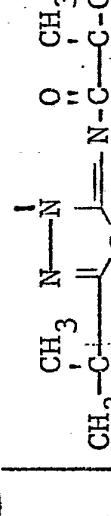
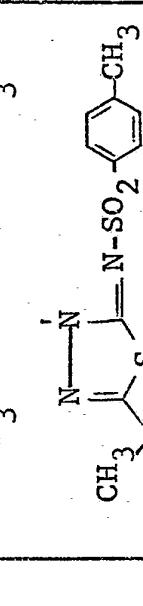
Nr.	R	Z	Schmelzpunkt	
			X	°C
403	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>		146 - 148
404	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>		148 - 150
405	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>		113 - 115
406	t-Butyl	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		163 - 164
407	t-Butyl	-COO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		173 - 176

Tabelle IV: Gelbkuppler der Formel

Nr.	R	Z	X	Schmelzpunkt °C
408	t-Butyl	$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		193 - 195
409	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		62 - 65
410	t-Butyl	$-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11}$		110 - 112
411		$-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		115 - 118
412	t-Butyl	$-\text{COO}-(\text{CH}_2)_11\text{CH}_3$		141 - 143

Tabelle IV: Gelbkuppler der Formel

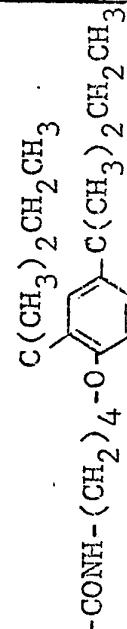
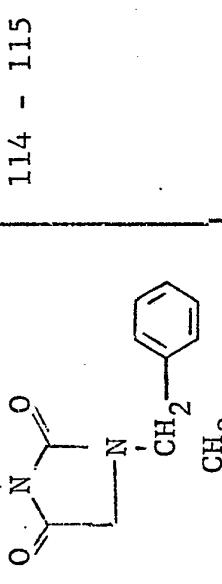
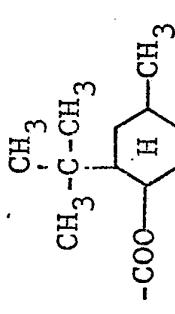
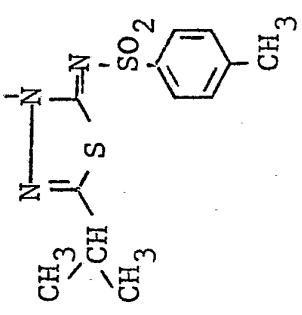
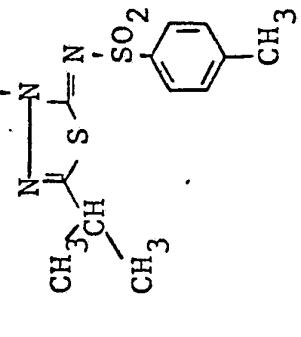
Nr.	R	Z	X	Schmelzpunkt °C
413	t-Butyl	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ $-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		114 - 115
414	t-Butyl	$\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ 		122 - 125
415	t-Butyl	$\text{CH}_3$ $-\text{CON}-$ $(\text{CH}_2)_7$ $\text{CH}_3$		78 - 80

Tabelle IV: Gelbkuppler der Formel

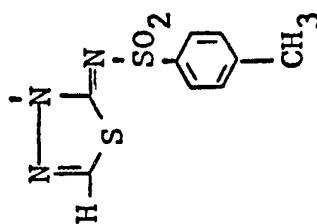
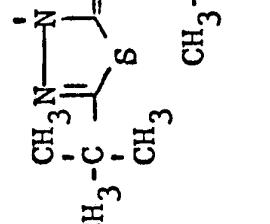
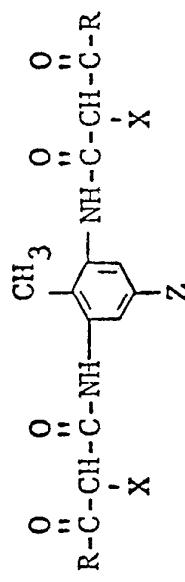
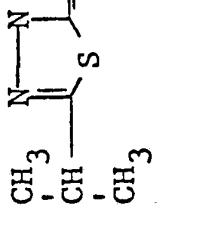
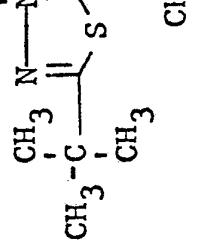
Nr.	R	Z	X	Schmelzpunkt °C
416	t-Butyl	$-\text{CON}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_2\text{H}_5$		108 - 110
417	t-Butyl	$-\text{CONH}-\text{(CH}_2)_11-\text{CH}_3$		93 - 95

Tabelle V: Gelbkuppler der Formel

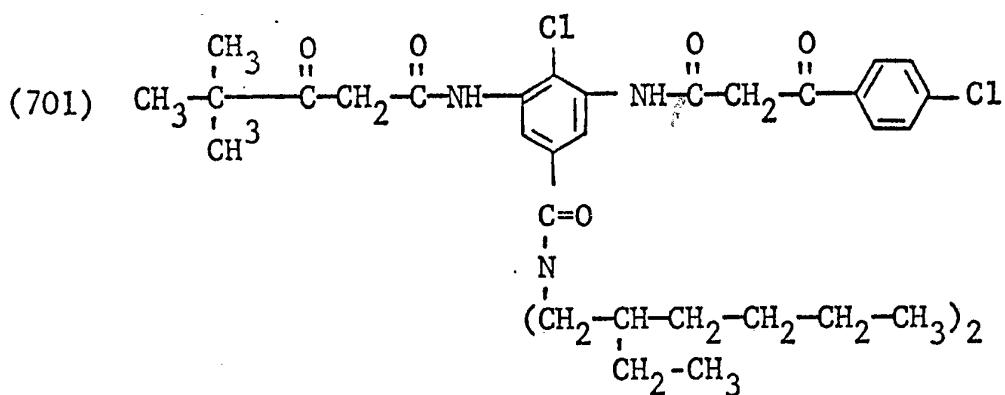


Nr.	R	Z	X	Schmelzpunkt ° C
418	t-Butyl	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{(CH}_2\text{)}_{11}-\text{CH}_3$		188 - 190
419	t-Butyl	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{(CH}_2\text{)}_{11}-\text{CH}_3$		104 - 107

## Beispiel 8

Eine Lösung von 8 g  $\alpha$ -Pivaloyl-2-chlor-3-amino-5[(N,N-di-2-äthylhexylamin)carbamido]acetanilid (erhalten wie in Beispiel 3) und 4,2 g p-Chlorbenzoylessigsäureäthylester in 300 ml Xyol

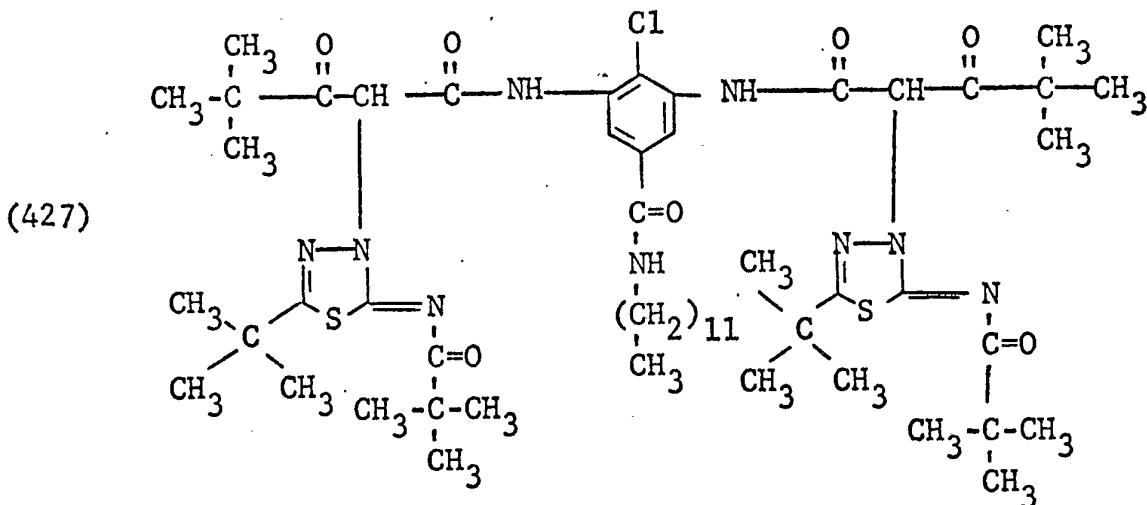
wurde analog umgesetzt wie in Beispiel 1. Das erhaltene Produkt wurde aus Methanol-Wasser kristallisiert. Man erhält ein Produkt, das bei 62 bis 64 °C schmilzt und der folgenden Formel entspricht:



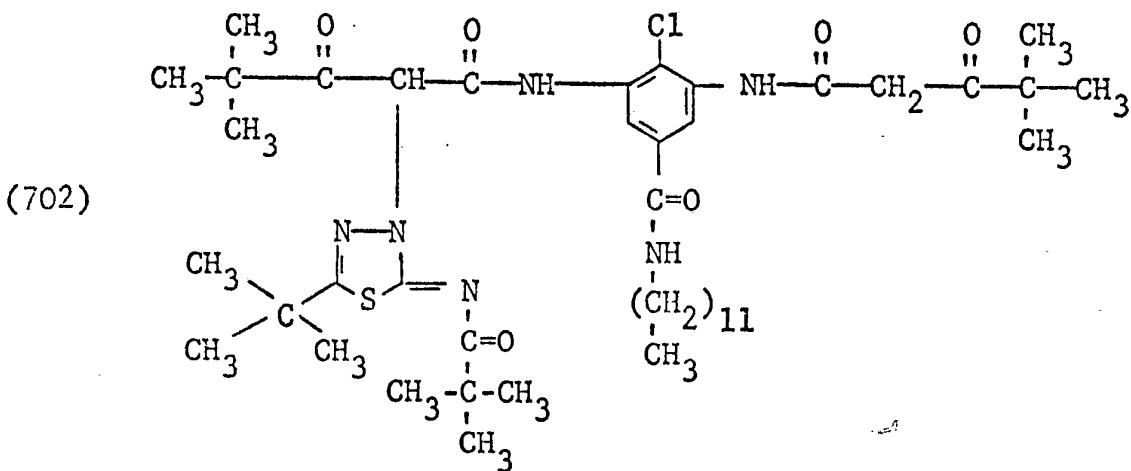
## Beispiel 9

Gemäss Beispiel 6 wird das Kaliumsalz des 2-Pivaloyl-amino-5-tert.-butyl-1,3,4-thiadiazols mit dem Kuppler der Formel (334) umgesetzt.

Nach chromatographischer Trennung des erhaltenen Rohproduktes erhält man zwei Produkte in reiner Form die den nachstehenden Formeln entsprechen.



Schmelzpunkt: 93-95 °C und



Schmelzpunkt: 104 bis 106 °C,  $D_{max}$  1,08.

## Anwendungsbeispiele

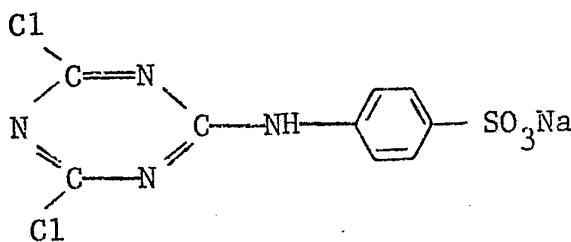
## Beispiel 10

## Kuppler-Emulsion

0,05 mMol Gelbkuppler der Formel (402), dessen Herstellung im Beispiel beschrieben ist, werden in 2,0 ml Trikresylphosphat-Methylenchlorid (1:9) gelöst. Man dampft das Methylenchlorid ab, gibt 6,6 ml 6%ige Gelatinelösung, 1,2 ml Wasser und 2,0 ml einer 8%igen, wässrigen Lösung von Natrium-isopropylnaphthalinsulfonat hinzu, stellt das Gemisch auf einen pH-Wert von 6,5 ein und emulgiert mit Hilfe eines Ultraschallgerätes während 5 Minuten mit einer Leistung von 100 Watt.

## Guss

2,5 ml frisch beschallte Kuppler-Emulsion, 1,6 ml Silberbromid-Emulsion vom pH 6,5 mit einem Gehalt von 1,4% Silber und 6,0% Gelatine, 1,0 ml 1%ige, wässrige Lösung des Härters der Formel



und 5,0 ml Wasser werden miteinander vermischt und bei 40 °C auf eine substrierte Glasplatte von 13 cm · 18 cm vergossen. Nach dem Erstarren bei 10 °C wird die Platte in einem Trockenschrank mit Umluft bei Raumtemperatur getrocknet.

## Photographische Belichtung und Verarbeitung

Ein auf 4,0 cm · 6,5 cm geschnittener Streifen wird unter einem Stufenkeil während 2 Sekunden mit 500 Lux/cm<sup>2</sup> belichtet und anschliessend bei 24 °C folgendermassen behandelt:

	Minuten
1. Farbentwicklung	5
2. Wässern	5
3. Erste Fixierung	2
4. Wässern	2

5. Silberbleichen	2
6. Wässern	2
7. Zweite Fixierung	4
8. Wässern	10
9. Trocknen	10

Die Verarbeitungslösungen besitzen folgende Zusammensetzung:

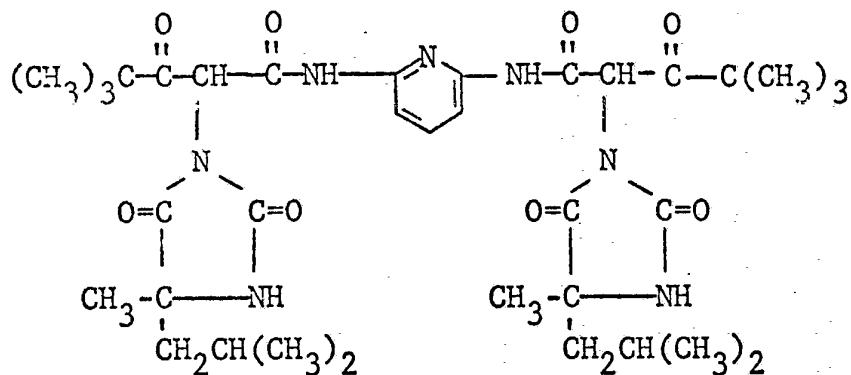
I. Farbentwicklungslösung (pH = 10,7)	
10 4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N-β-(methyl-sulfonamido)äthylanilin;	
1½ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O 10 mMol	
wasserfreies Natriumsulfit	2,0 g
Kaliumbromid	0,5 g
Kaliumcarbonat	40,0 g
15 Benzylalkohol	10,0 g
Wasser	1000 g
II. Fixierlösung (pH = 4,5)	
Natriumthiosulfat 6 H <sub>2</sub> O	80,0 g
20 wasserfreies Natriumsulfit	5,0 g
Natriumborat (Borax)	6,0 g
Kaliumalaun	7,0 g
Essigsäure	4,0 g
Wasser	1000 g
25 III. Silberbleichbad (pH = 7,2)	
Kaliumhexacyanoferrat (III)	100,0 g
Borsäure	10,0 g
Natriumborat (Borax)	5,0 g
30 Wasser	1000 g

Man erhält einen klaren, scharfen Gelbkeil mit einem Absorptionsmaximum bei 443 nm und einer Farbdichte von 1,46.

35 In gleicher Weise können auch mit den anderen in den Beispielen 1 bis 6 einschliesslich der Tabellen beschriebenen Gelbkupplern photographische Materialien hergestellt und verarbeitet werden.

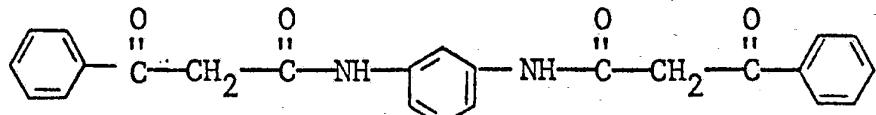
Zum Vergleich werden noch die folgenden Gelbkuppler in 40 photographischem Material eingesetzt, das wie zuvor beschrieben, verarbeitet wird:

## (703) Gelbkuppler der Formel



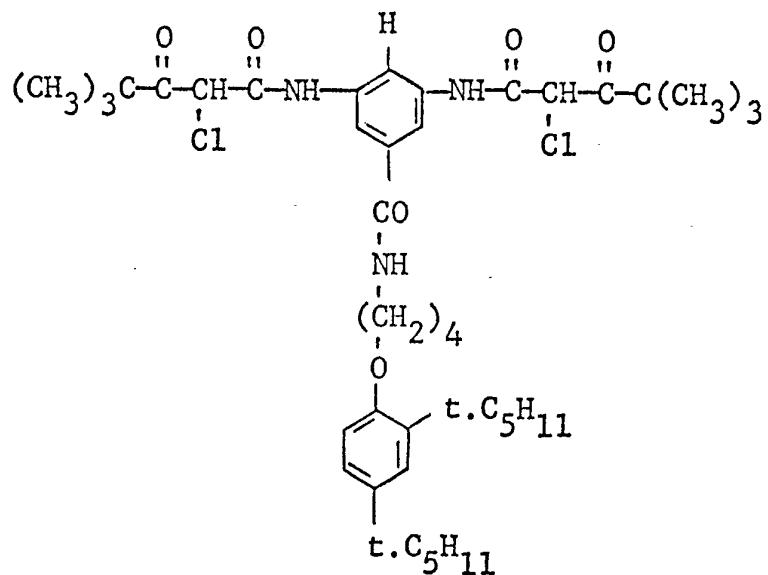
(Verbindung Nr. 50 der Deutschen Offenlegungsschrift  
2 408 168)

## (704) Gelbkuppler der Formel



(US-Patentschrift 3 077 403)

(705) = (315)



Der Gelbkuppler der Formel (704) ist ein  $2 \times 4$ -Äquivalentkuppler. Im vorliegenden Vergleich wurde deshalb die doppelte Silbermenge für diesen Kuppler eingesetzt.

Ergebnisse

Verbindung der Formel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$D_{\max}$
(402)	443	1,46
(703)	440	0,11
(704)	441	1,03
(705)	440	0,21

Die Maximaldichten der Gelbfarbstoffe die aus den Vergleichskupplern der Formel (703) bis (705) erhalten werden, sind deutlich niedriger als die entsprechende Farbdichte, die man unter Verwendung des Farbkupplers der Formel (402) erhält.