



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 654 321 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 09 B 35/039
G 03 C 5/52

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 1145/81

㉗ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉓ Anmeldungsdatum: 20.02.1981

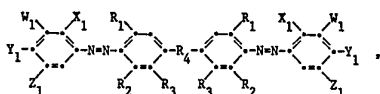
㉔ Patent erteilt: 14.02.1986

㉕ Patentschrift
veröffentlicht: 14.02.1986

㉘ Erfinder:
Jan, Gérald, Dr., Fribourg
Lenoir, John, Dr., Fribourg

⑤④ **Disazofarbstoffe und ihre Verwendung in farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien für das Silberfarbbleichverfahren.**

⑤⑦ Die neuen Verbindungen entsprechen der Formel



worin

X₁ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, -NL₁COM₁, worin L₁ Wasserstoff oder Alkyl und M₁ Alkyl oder Alkoxy ist; -NL₁P(O)(OG₁)₂, worin G₁ Alkyl ist; Alkylsulfonamid oder Hydroxyl,

Y₁ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Carbalkoxy, N-alkyl- oder N,N-dialkyl-substituiertes Amino, -NL₂COM₂, worin L₂ Wasserstoff oder Alkyl und M₂ Alkyl oder Alkoxy ist,

Z₁ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, -NL₂COM₃, worin M₃ Alkyl ist; Acyl, Carbalkoxy oder Halogen ist, oder diejenigen Atome bedeutet, um mit Y₁ einen Ring zu bilden,

W₁ Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Halogen ist, und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, -SO₂U₃ oder -SO₂NU₃U₄ sind, worin U₃ Alkyl oder Phenyl und U₄ Wasserstoff oder U₃ ist,

R₃ Wasserstoff oder Alkyl ist oder die beiden Reste R₃ zusammen ein Brückenglied sind, wenn R₄ die di-

rekte chemische Bindung ist, und

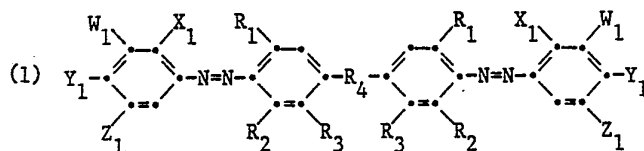
R₄ die direkte chemische Bindung oder ein Brückenglied ist, wobei mindestens einer der Substituenten R₁, R₂ oder R₃ von Wasserstoff verschieden ist, wenn R₄ die direkte chemische Bindung bedeutet.

Die genannten Substituenten sind gegebenenfalls substituiert.

Die Verbindungen können besonders vorteilhaft als Bildfarbstoffe z.B. in photographischen Materialien für das Silberfarbbleichverfahren verwendet werden. Man erhält Farbbilder mit ausgezeichneter Farbwiedergabe.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel



worin

X₁ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, -NL₁COM₁, worin L₁ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und M₁ gegebenenfalls mit Carbalkoxy mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder mit Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, oder X₁ ist -NL₁P(O)(OG₁)₂, worin L₁ die oben angegebene Bedeutung hat und G₁ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist; Alkylsulfonamid mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyl,

Y₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, -(OC₂H₄)_n-OU₁, worin U₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl und n₁ 1, 2 oder 3 ist, oder Y₁ ist N-alkyl- oder N,N-dialkylsubstituiertes Amino, wobei die Alkylteile je 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten und gegebenenfalls mit elektronegativen Gruppen substituiert sind, oder Y₁ ist ferner -NL₂COM₂, worin L₂ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und M₂ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder -O-(C₂H₄O)_n-U₂ ist, worin U₂ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und n₁ die oben angegebene Bedeutung hat,

Z₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, -CH₂CO₂R₅, worin R₅ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder -(C₂H₄O)_n-U₁ ist, worin U₁ und n₁ die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder Z₁ ist Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, -(OC₂H₄)_n-OU₁, worin U₁ und n₁ die oben angegebenen Bedeutungen haben; -NL₂COM₃, worin L₂ die oben angegebenen Bedeutungen hat und M₃ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, oder Z₁ ist Acyl mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxy mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen, -CO(OC₂H₄)_n-OU₁, worin U₁ und n₁ die oben angegebenen Bedeutungen haben, Halogen oder diejenigen Atome bedeutet, um zusammen mit Y₁ einen gegebenenfalls mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten, 5- oder 6gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Ring zu bilden,

W₁ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen ist,

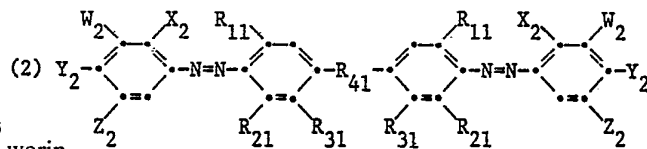
R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, -SO₂U₃ oder -SO₂NU₃U₄ sind, worin U₃ gegebenenfalls mit Hydroxyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist und U₄ Wasserstoff oder U₃ ist,

R₃ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist oder beide Reste R₃ zusammen ein Brückenglied der Formel -CH₂- oder -CO- sein können, wenn R₄ die direkte chemische Bindung ist,

R₄ die direkte chemische Bindung oder ein Brückenglied der Formel -O-, -CO-, -SO₂-, -(CH₂)_m-, worin m₁ ganze Zahlen von 1 bis 8 bedeutet, -CH=CH-, =NU₄, =NCOU₃ oder -NSO₂U₃ ist, worin U₃ und U₄ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wobei mindestens einer der Substituenten R₁, R₂ und R₃ von Wasserstoff verschieden ist, wenn R₄ die direkte chemische Bindung bedeutet.

2. Verbindungen nach Anspruch 1 der Formel



worin

X₂ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -NL₁₁COM₁₁, worin L₁₁ Wasserstoff oder Methyl und M₁₁ gegebenenfalls mit Carbalkoxy mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder mit Äthoxy oder Methoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist, oder X₂ ist -NL₁₁P(O)(OG₁₁)₂, worin L₁₁ die oben angegebene Bedeutung hat und G₁₁ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist; Alkylsulfonamid mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyl,

Y₂ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, -(OC₂H₄)_n-OU₁₁, worin U₁₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist und n₁ die oben angegebene Bedeutung hat, oder Y₂ ist N-alkyl- oder N,N-dialkylsubstituiertes Amino, wobei die Alkylteile je 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten und gegebenenfalls mit Methoxy, Äthoxy, Acetoxy, Hydroxyl oder Cyano substituiert sind; oder -NL₂₁COM₂₁, worin L₂₁ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und M₂₁ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Methoxy, Äthoxy oder -O-(C₂H₄O)_n-U₂₁, worin U₂₁ Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und n₁ die oben angegebene Bedeutung hat,

Z₂ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, -CH₂CO₂R₅₁, worin R₅₁ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder -(C₂H₄O)_n-U₁₁ ist, worin U₁₁ und n₁ die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder Z₂ ist Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, -(OC₂H₄)_n-OU₁₁, worin U₁₁ und n₁ die oben angegebenen Bedeutungen haben, -NL₂₁COM₃₁, worin L₂₁ die oben angegebene Bedeutung hat und M₃₁ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist; Acyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxy mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, -CO(OC₂H₄)_n-OU₁₁, worin U₁₁ und n₁ die oben angegebenen Bedeutungen haben; Chlor, Brom oder diejenigen Atome bedeutet, um zusammen mit Y₂ einen gegebenenfalls methylsubstituierten, 6gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls 1 oder 2 Heteroatome enthaltenden Ring zu bilden,

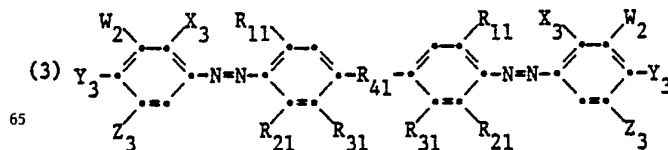
W₂ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Chlor oder Brom ist,

R₁₁ und R₂₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, -SO₂U₃₁ oder -SO₂NU₃₁U₄₁ sind, worin U₃₁ gegebenenfalls mit Hydroxyl oder Methoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist und U₄₁ Wasserstoff oder U₃₁ ist,

R₃₁ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist oder die beiden Reste R₃₁ zusammen ein Brückenglied der Formel -CH₂- oder -CO- sein können, wenn R₄₁ die direkte chemische Bindung ist, und

R₄₁ die direkte chemische Bindung oder ein Brückenglied der Formel -O-, -CO-, -SO₂-, (CH₂)_m-, worin m₂ die ganze Zahl von 1 bis 6 ist, -CH=CH- oder -NU₄₁, worin U₄₁ die oben angegebene Bedeutung hat, wobei mindestens einer der Substituenten R₁₁, R₂₁ und R₃₁ von Wasserstoff verschieden ist, wenn R₄₁ die direkte chemische Bindung bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 2 der Formel



worin

X₃ Wasserstoff, Methyl, Methoxy, -NHCOM₁₂, worin M₁₂

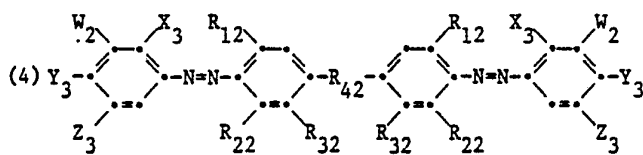
gegebenenfalls mit Carbalkoxy mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder mit Methoxy oder Äthoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist; $-NHP(O)(OG_{12})_2$, worin G_{12} Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; Alkylsulfonamid mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyl,

Y_3 Wasserstoff, Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, $-(OC_2H_4)_{n_2}-OU_{12}$, worin U_{12} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n_2 1 oder 2 ist; N-alkyl- oder N,N-dialkylsubstituiertes Amino, wobei die Alkylteile je 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten und gegebenenfalls mit Methoxy, Äthoxy, Acetoxy, Hydroxyl oder Cyano substituiert sind, oder Y_3 ist $-NHCOM_{22}$, worin M_{22} Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Methoxy oder $-O-(C_2H_4O)_{n_2}-CH_3$ ist, worin n_2 die oben angegebene Bedeutung hat,

Z_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, $-CH_2CO_2R_{52}$, worin R_{52} Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder $-(C_2H_4O)_{n_2}-U_{12}$ ist, worin U_{12} und n_2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, ferner ist Z_3 Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, $-(OC_2H_4)_{n_2}-OU_{12}$, worin U_{12} und n_2 die oben angegebenen Bedeutungen haben; $-NL_{21}COM_{32}$, worin L_{21} die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat und M_{32} Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist oder Z_3 Carbalkoxy mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder $-CO(OC_2H_4)_{n_2}-OU_{11}$ ist, worin U_{11} die in Anspruch 2 und n_2 die oben angegebene Bedeutung hat, und

W_2 , R_{11} , R_{21} , R_{31} und R_{41} die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben, wobei mindestens einer der Substituenten R_{11} , R_{21} und R_{31} von Wasserstoff verschieden ist, wenn R_{41} die direkte chemische Bindung bedeutet.

4. Verbindungen nach Anspruch 2 der Formel



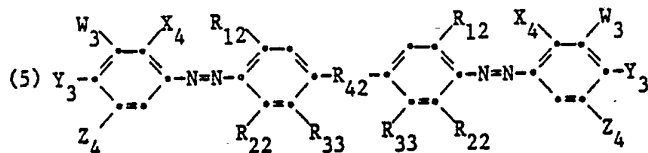
worin

R_{12} und R_{22} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder Methylsulfon sind,

R_{32} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist oder die beiden Reste R_{32} zusammen ein Brückenglied der Formel $-CH_2-$ oder $-CO-$ sein können, wenn R_{42} die direkte chemische Bindung ist,

R_{42} die direkte chemische Bindung oder ein Brückenglied der Formel $-O-$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-(CH_2)_{m_2}-$, worin m_2 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat, oder $-CH=CH-$ ist, wobei mindestens einer der Substituenten R_{12} , R_{22} und R_{32} von Wasserstoff verschieden ist, wenn R_{42} die direkte chemische Bindung bedeutet, und wobei X_3 , Y_2 , Z_3 und W_2 die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

5. Verbindungen nach den Ansprüchen 3 und 4 der Formel



worin

X_4 $-NHCOM_{12}$ oder $NHP(O)(OG_{12})_2$, worin M_{12} und G_{12} die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder Hydroxyl,

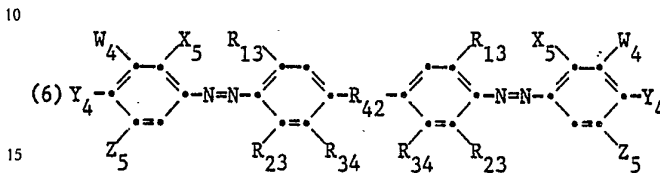
Z_4 Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, $-CH_2CO_2R_{53}$, worin R_{53} Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $-(C_2H_4O)_2-CH_3$ oder $-C_2H_4O-CH_3$ ist, oder Z_4 $-(OC_2H_4)_{n_2}-OU_{12}$ oder $-NL_{21}COM_{32}$ ist, worin U_{12} , n_2 , L_{21} und M_{32} die in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen haben,

W_3 Wasserstoff, Methyl oder Chlor,

R_{33} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist oder die beiden Reste R_{33} zusammen ein Brückenglied der Formel $-CH_2-$ oder $-CO-$ sein können, wenn R_{42} die direkte chemische Bindung ist und

Y_3 , R_{12} , R_{22} und R_{42} die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen haben, wobei mindestens einer der Substituenten R_{12} , R_{22} und R_{33} von Wasserstoff verschieden ist, wenn R_{42} die direkte chemische Bindung bedeutet.

6. Verbindungen nach Anspruch 5 der Formel



worin

X_5 $-NHCOM_{13}$, worin M_{13} Alkyl mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist; $-NHP(O)(OG_{12})_{21}$, worin G_{12} die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung hat; oder Hydroxyl,

Y_4 Wasserstoff, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, $-(OC_2H_4)_{n_2}-OU_{13}$, worin U_{13} Methyl oder Äthyl ist und n_2 die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung hat; oder N-alkyl- oder N,N-dialkylsubstituiertes Amino, wobei die Alkylteile je 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten und gegebenenfalls mit Methoxy, Äthoxy, Hydroxy oder Cyano substituiert sind,

Z_5 Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, $-CH_2CO_2R_{53}$, worin R_{53} die in Anspruch 5 angegebenen Bedeutungen hat, $-(OC_2H_4)_2-OCH_3$, $-(OC_2H_4)_2-OH$, $-OC_2H_4-OH$ oder $-OC_2H_4-OCH_3$, oder $-N(CH_3)COM_{32}$, worin M_{32} die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung hat,

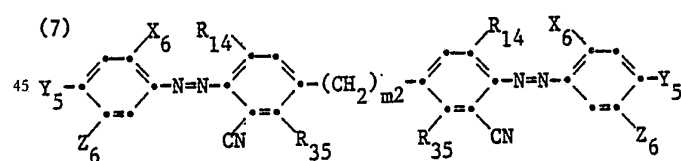
W_4 Wasserstoff oder Methyl ist,

R_{13} und R_{23} unabhängig voneinander Wasserstoff, Brom, Cyano, Nitro oder Methylsulfon sind,

R_{34} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und

R_{42} die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung hat, wobei mindestens einer der Substituenten R_{13} , R_{23} und R_{24} von Wasserstoff verschieden ist, wenn R_{42} die direkte Bindung bedeutet.

7. Verbindungen nach Anspruch 6 der Formel



worin

X_6 $-NHCOM_{13}$ oder $-NHP(O)(OG_{12})_2$, worin M_{13} und G_{12} die in Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen haben,

Y_5 N-alkylsubstituiertes Amino, worin der Alkylteil 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält und gegebenenfalls mit Methoxy oder Äthoxy substituiert ist,

Z_6 Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, $-(OC_2H_4)_2-OCH_3$, $-(OC_2H_4)_2-OH$, $-OC_2H_4-OCH_3$ oder $-OC_2H_4-OH$,

R_{14} Cyano oder Nitro,

R_{35} Wasserstoff, Methyl oder Äthyl ist, und

m_2 die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung hat.

8. Farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial für das Silberfarbbleichverfahren, das in mindestens einer Silberhalogenid-emulsionsschicht oder in einer an die Silberhalogenid-emulsionsschicht grenzenden Kolloidschicht mindestens einen diffusionsfesten, bleichbaren und öllöslichen Disazofarbstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, öllösliche Disazofarbstoffe und deren Verwendung in farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien für das Silberfarbbleichverfahren.

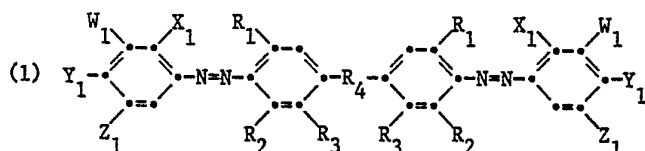
Bekannt ist die Verwendung von wasserlöslichen Polyazo- oder Azoxyfarbstoffen für das Silberfarbbleichverfahren (A. Meyer, J. Phot. Ser. 13 [1965], 90; Research Disclosure 17643/VII A, Dezember 1978). Die Verwendung solcher Azofarbstoffe bietet zunächst insofern Vorteile, dass eine leichte und homogene Anfärbung der hydrophilen, kolloidalen Bindemittel einer photographischen Schicht, insbesondere Gelatine, möglich ist. Bei der Verarbeitung belichteter Silberfarbbleichmaterialien entstehen ferner an den Belichtungsstellen wasserlösliche Spaltprodukte oder Azofarbstoffe, die leicht auswaschbar sind. Von den Nachteilen, die jedoch bei Verwendung wasserlöslicher Azofarbstoffe auftreten, ist besonders die Tendenz dieser Farbstoffe zur Diffusion in und zwischen photographischen Schichten zu erwähnen. Zur Überwindung dieses Nachteils wurde bereits die Verwendung von Reaktivfarbstoffen vorgeschlagen. Dies brachte aber eine zu starke Beeinflussung der rheologischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften der herzustellenden photographischen Schicht mit sich. Auch der Einsatz höhermolekularer wasserlöslicher Azofarbstoffe brachte kein vollständig zufriedenstellendes Ergebnis. Zwar wird damit die Diffusionsfestigkeit erhöht, doch entsteht in der Neigung solcher Farbstoffe, durch Aggregation Micellen zu bilden, ein weiterer Nachteil, der die Farbdichte des photographischen Bildes empfindlich stört.

Die schweizerische Patentschrift 600 385 beschreibt nun ein Silberfarbbleichverfahren, in dem wasserunlösliche Azofarbstoffe mit maskierten Auxochromen in Gelatine dispergiert werden. Diese Farbstoffe bleichen jedoch nur sehr langsam und unvollständig. Ausserdem bedarf die Regenerierung des gewünschten Bildfarbstoffes einer speziellen Behandlung in einem stark alkalischen Medium. Andere wasserunlösliche Azofarbstoffe, die in Silberfarbbleichmaterialien eingearbeitet wurden, sind nur schwer zugänglich und zeigen eine zu geringe Stabilität gegen pH-Wertänderungen und Lichteinwirkung (US-Patentschrift 3 554 326; Research Disclosure 14983, September 1976).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung von neuen Disazofarbstoffen zur Verwendung in farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien für das Silberfarbbleichverfahren, die sich gut in die Schichten der Aufzeichnungsmaterialien einarbeiten lassen und aufgrund ihrer Echtheiten zu einem Material führen, das Abbildungen verbesserter Qualität liefert.

Es wurden nun öllösliche Disazofarbstoffe für die Verwendung in photographischen Schichten von Silberfarbbleichmaterialien gefunden, die dem Aufzeichnungsmaterial die gewünschten Eigenschaften verleihen und photographische Bilder hoher Qualität liefern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel



worin

X₁ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, -NL₁COM₁, worin L₁ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und M₁ gegebenenfalls mit Carbalkoxy mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder mit Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkyl oder

Alkoxy mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, oder X₁ ist -NL₁P(O)(OG₁)₂, worin L₁ die oben angegebene Bedeutung hat und G₁ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist; Alkylsulfonamid mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyl,

Y₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, -(OC₂H₄)_n-OU₁, worin U₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl und n₁ 1, 2 oder 3 ist, oder Y₁ ist N-alkyl- oder N,N-dialkylsubstituiertes Amino, wobei die Alkylteile je 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten und gegebenenfalls mit elektronegativen Gruppen substituiert sind, oder Y₁ ist ferner -NL₂COM₂, worin L₂ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und M₂ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder -O-(C₂H₄O)_n-U₂ ist, worin U₂ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und n₁ die oben angegebene Bedeutung hat,

Z₁ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, -CH₂CO₂R₅, worin R₅ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder -(C₂H₄O)_n-U₁ ist, worin U₁ und n₁ die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder Z₁ ist Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, -(OC₂H₄)_n-OU₁, worin U₁ und n₁ die oben angegebenen Bedeutungen haben; -NL₂COM₃, worin L₂ die oben angegebenen Bedeutungen hat und M₃ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, oder Z₁ ist Acyl mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxy mit 2 bis 19 Kohlenstoffatomen, -CO(OC₂H₄)_n-OU₁, worin U₁ und n₁ die oben angegebenen Bedeutungen haben, Halogen oder diejenigen Atome bedeutet, um zusammen mit Y₁ einen gegebenenfalls mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierten, 5- oder 6gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Ring zu bilden,

W₁ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen ist,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, -SO₂U₃ oder -SO₂NU₃U₄ sind, worin U₃ gegebenenfalls mit Hydroxyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist und U₄ Wasserstoff oder U₃ ist,

R₃ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist oder beide Reste R₃ zusammen ein Brückenglied der Formel -CH₂- oder -CO- sein können, wenn R₄ die direkte chemische Bindung ist,

R₄ die direkte chemische Bindung oder ein Brückenglied der Formel -O-, -CO-, -SO₂-, -(CH₂)_m-, worin m ganze Zahlen von 1 bis 8 bedeutet, -CH=CH-, =NU₄, =NCOU₃ oder -NSO₂U₃ ist, worin U₃ und U₄ die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei mindestens einer der Substituenten R₁, R₂ und R₃ von Wasserstoff verschieden ist, wenn R₄ die direkte chemische Bindung bedeutet.

Gegenstand der Erfindung ist auch das farbphotographische Aufzeichnungsmaterial für das Silberfarbbleichverfahren, das in mindestens einer Schicht mindestens eine dieser Verbindungen enthält.

Der Substituent X₁ in Formel (1) ist Wasserstoff,

Hydroxyl oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Die Alkylreste können geradkettig oder verzweigt sein. Beispielsweise kommen in Betracht: Methyl, Äthyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, 3-Methylpropyl, 1-Methylpropyl, tert.-Butyl, Pentyl, 1,1-Dimethylpropyl, 3,3-Dimethylpropyl, Hexyl, 4,4-Dimethylbutyl oder 1,3-Dimethylbutyl.

Bevorzugte Alkylreste sind Methyl und Äthyl, insbesondere Methyl.

Hydroxyl ist ein sehr geeigneter Rest.

Bedeutet X₁ Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, so

können als Alkoxyreste die den genannten Alkylresten analogen Reste in Frage kommen.

Bevorzugte Alkoxyreste sind Methoxy und Äthoxy, insbesondere Methoxy.

Ferner bedeutet X_1 einen Rest der Formel $-NL_1COM_1$. Darin ist L_1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 3-Methylbutyl oder tert.-Butyl. Bevorzugte Alkylreste sind Methyl, Äthyl und Propyl, wovon Methyl besonders geeignet ist. Auch Wasserstoff ist ein sehr geeigneter Rest. M_1 ist Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste geradkettig oder verzweigt sein können. Beispiele für solche Alkylreste sind: Methyl, Äthyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 3-Methylpropyl, tert.-Butyl, Pentyl, 1,1-Dimethylpropyl, 3,3-Dimethylpropyl, Hexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methyläthylpentyl, 1-Methylpentyl, Neopentyl, 1-, 2- oder 3-Methylhexyl, Heptyl, n-Octyl, tert.-Octyl, 2-Äthylhexyl, n-Nonyl, Isononyl, tert.-Nonyl, Decyl, tert.-Decyl; Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl oder Eicosyl sowie die dazugehörenden Isomeren.

Bevorzugte Alkylreste besitzen 1 bis 16 Kohlenstoffatome. Besonders geeignete Alkylreste weisen 1 bis 8 Kohlenstoffatome auf. Alle genannten Alkylreste können mit Carbalkoxy mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder mit Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein, wobei der Alkoxyteil sowie die Alkoxyreste geradkettig oder verzweigt sein können. M_1 bedeutet ferner Alkoxy mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Es können als Alkoxyreste die den genannten Alkylresten analogen Reste in Frage kommen. Diese können mit Carbalkoxy mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder mit Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen weiter substituiert sein.

Ferner ist X_1 ein Rest der Formel $-NL_1P(O)(OG_1)_2$. Darin hat L_1 die oben angegebene Bedeutung. G_1 ist Alkyl mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Besonders geeignete Alkylreste enthalten 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Beispiele für in Frage kommende Alkylreste sind in den Erläuterungen von M_1 gegeben.

Ist X_1 Alkylsulfonamid, so enthält der Alkylteil 1 bis 20, insbesondere 1 bis 16 Kohlenstoffatome. Vorzugsweise besitzt der Alkylteil 1 bis 12 Kohlenstoffatome. Beispiele für in Betracht kommende Alkylreste sind in den Erläuterungen von M_1 gegeben.

Y_1 ist Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispiele geeigneter Alkylreste finden sich in den Erläuterungen von X_1 .

Y_1 ist ferner Alkoxy mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. In Frage kommende Alkoxyreste sind in den Erläuterungen von M_1 aufgezählt.

Ist Y_1 ein Rest der Formel $-(OC_2H_4)_n-OU_1$, so ist n_1 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2. U_1 bedeutet Wasserstoff, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. In den Erläuterungen von X_1 sind Beispiele in Frage kommender Alkylreste aufgezählt.

Bedeutet Y_1 N-alkyl- oder N,N-dialkylsubstituiertes Amino, so enthalten die Alkylreste je 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Geeignete Alkylreste sind die für X_1 aufgezählten Reste sowie Heptyl, Octyl und tert.-Octyl. Diese Alkylreste können mit elektronegativen Gruppen, wie z.B. Methoxy, Äthoxy, Acetoxy, Hydroxyl oder Cyano substituiert sein. Bevorzugte elektronegative Substituenten sind Methoxy, Äthoxy, Hydroxyl und Cyano. Ganz besonders geeignet sind Methoxy und Cyano.

Des weiteren ist Y_1 ein Rest der Formel $-NL_2COM_2$, worin L_2 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele geeigneter Alkylreste sind in den Erläuterungen von X_1 aufgeführt. M_2 bedeutet Alkyl mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Die Erläuterungen von M_1 enthalten geeignete Beispiele für in Frage kommende Alkylreste. Ferner bedeutet M_2 Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei z.B. Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Butoxy, tert.-Butoxy, 1-Methylpropoxy oder 3-Methylpropoxy in Frage kommen können. Ist M_2 $-O-(C_2H_4O)_n-U_2$, so hat n_1

die oben angegebene Bedeutung. U_2 ist Alkyl mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkylreste sind in der Erläuterung von M_1 aufgezählt. Methyl ist ein bevorzugter Alkylrest.

Z_1 bedeutet Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die Erläuterung von M_1 enthält Beispiele geeigneter Alkylreste.

Des weiteren ist Z_1 ein Rest der Formel $-CH_2CO_2R_5$, worin R_5 Alkyl mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele sind in den Erläuterungen von M_1 zu finden. Ferner ist R_5 $-(C_2H_4O)_n-U_1$, worin U_1 und n_1 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Ist Z_1 Alkoxy, so enthalten diese Reste 1 bis 8, insbesondere 1 bis 5 Kohlenstoffatome. Geeignete Alkoxyreste können der Erläuterung von M_1 entnommen werden.

Z_1 bedeutet auch einen Rest der Formel $-(OC_2H_4)_n-OU_1$, worin U_1 und n_1 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Z_1 ist ferner ein Rest der Formel $-NL_2COM_3$. Darin hat L_2 die oben angegebene Bedeutung und M_3 ist Alkyl mit 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Besonders geeignete Alkylreste enthalten 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Als Alkylreste können in den Erläuterungen für M_1 genannte Alkylreste in Frage kommen.

Z_1 bedeutet Acyl mit 2 bis 9, insbesondere mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Carbalkoxy mit 2 bis 19, insbesondere mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei Beispiele für die Alkyl- bzw. Alkoxyreste den Erläuterungen von M_1 entnommen werden können. Carbalkoxy mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen ist besonders bevorzugt.

Ist Z_1 $-CO(OC_2H_4)_n-OU_1$, so haben U_1 und n_1 die oben angegebenen Bedeutungen.

Bedeutet Z_1 Halogen wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, so sind Chlor und Brom bevorzugt.

Z_1 bildet mit Y_1 und den Kohlenstoffatomen, an die Z_1 und Y_1 gebunden sind, einen 5- oder 6gliedrigen Ring, der gesättigt oder ungesättigt sein kann. Dieser Ring kann mit Alkylsubstituenten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl substituiert sein.

W_1 ist Wasserstoff oder Alkyl oder Alkoxy mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, tert.-Butyl oder Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Butoxy oder tert.-Butoxy. Methyl und Methoxy sind besonders geeignet.

W_1 ist ferner Halogen, z.B. Chlor oder Brom.

R_1 und R_2 sind unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, z.B. Chlor oder Brom; Cyano, Nitro sowie Reste der Formel $-SO_2U_3$ oder $-SO_2NU_3U_4$. U_3 bedeutet Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Geeignete Beispiele sind in der Erläuterung von X_1 aufgezählt. Methyl ist besonders geeignet. Die Alkylreste können mit Hydroxyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen weiter substituiert sein. In Frage kommende Alkoxyreste sind in der Erläuterung von X_1 beschrieben. Methoxy ist besonders bevorzugt. U_3 ist ferner Phenyl. U_4 hat die Bedeutung von U_3 und ist zusätzlich Wasserstoff.

R_3 ist Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind besonders geeignet. Wertvolle Alkylreste sind Methyl und Äthyl. Weitere Beispiele geeigneter Alkylresten finden sich in den Erläuterungen von M_1 . Beide Reste R_3 können ein Brückenglied der Formel $-CH_2-$ oder $-CO-$ bilden, wenn R_4 die direkte chemische Bindung bedeutet.

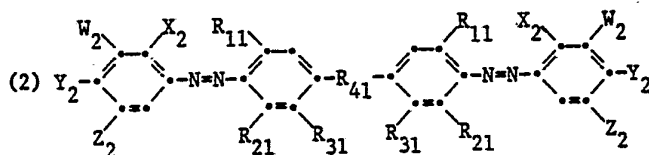
R_4 bedeutet die direkte chemische Bindung oder ein Brückenglied der Formel $-O-$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-(CH_2)_m$, worin m ganze Zahlen von 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6 ist; $-CH=CH-$, $=NU_4$, $=NCOU_3$ oder $=NSO_2U_3$, worin U_3 und U_4 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

$-O-$, $-CO-$, $-SO_2-$, $-(CH_2)_m$, $-CH=CH-$ und $=NU_4$ sind

besonders geeignete Reste R_4 . $-\text{CO}-$ und $-\text{SO}_2-$ sind die wertvollsten Brückenglieder.

Von den Substituenten R_1 , R_2 und R_3 muss mindestens einer von Wasserstoff verschieden sein, wenn R_4 die direkte chemische Bindung bedeutet.

Bevorzugte öllösliche Disazofarbstoffe sind solche der Formel



worin

X_2 Wasserstoff, Methyl, Methoxy, $-\text{NL}_{11}\text{COM}_{11}$, worin L_{11} Wasserstoff oder Methyl und M_{11} gegebenenfalls mit Carbalkoxy mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder mit Äthoxy oder Methoxy substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist, oder X_2 ist $-\text{NL}_{11}\text{P}(\text{O})(\text{OG}_{11})_2$, worin L_{11} die oben angegebene Bedeutung hat und G_{11} Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist; Alkylsulfonamid mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyl,

Y_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{n_1}-\text{OU}_{11}$, worin U_{11} Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist und n_1 die oben angegebene Bedeutung hat, oder Y_2 ist N-alkyl- oder N,N-dialkylsubstituiertes Amino, wobei die Alkylteile je 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten und gegebenenfalls mit Methoxy, Äthoxy, Acetoxy, Hydroxyl oder Cyano substituiert sind; oder $-\text{NL}_{21}\text{COM}_{21}$, worin L_{21} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und n_1 die oben angegebene Bedeutung hat,

Z_2 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}_{51}$, worin R_{51} Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{n_1}-\text{U}_{11}$ ist, worin U_{11} und n_1 die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder Z_2 ist Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{n_1}-\text{OU}_{11}$, worin U_{11} und n_1 die oben angegebenen Bedeutungen haben; $-\text{NL}_{21}\text{COM}_{31}$, worin L_{21} die oben angegebene Bedeutung hat und M_{31} Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist; Acyl mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, Carbalkoxy mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, $-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{n_1}-\text{OU}_{11}$, worin U_{11} und n_1 die oben angegebenen Bedeutungen haben; Chlor, Brom oder diejenigen Atome bedeutet, um zusammen mit Y_2 einen gegebenenfalls methylsubstituierten, 6gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls 1 oder 2 Heteroatome enthaltenden Ring zu bilden,

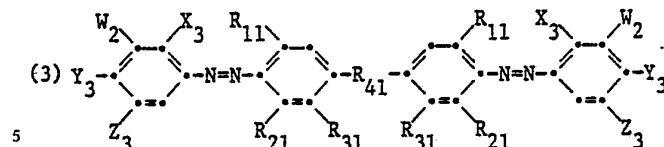
W_2 Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Chlor oder Brom ist,

R_{11} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, $-\text{SO}_2\text{U}_{31}$ oder $\text{SO}_2\text{NU}_{31}\text{U}_{41}$ sind, worin U_{31} gegebenenfalls mit Hydroxyl oder Methoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist und U_{41} Wasserstoff oder U_{31} ist,

R_{31} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist oder beide Reste R_{31} zusammen ein Brückenglied der Formel $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CO}-$ sein können, wenn R_{41} die direkte chemische Bindung ist,

R_{41} die direkte chemische Bindung oder ein Brückenglied der Formel $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-(\text{CH}_2)_{m_2}-$, worin m_2 eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder $=\text{NU}_{41}$, wobei U_{41} die oben angegebene Bedeutung hat, wobei mindestens einer der Substituenten R_{11} , R_{21} und R_{31} von Wasserstoff verschieden ist, wenn R_{41} die direkte chemische Bindung bedeutet.

Geeignete Verbindungen der Formel (2) sind die Verbindungen der Formel



worin

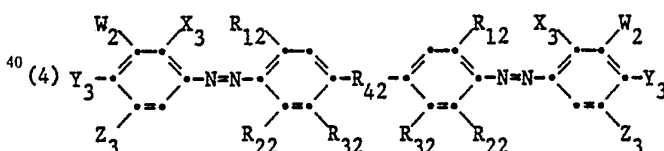
X_3 Wasserstoff, Methyl, Methoxy, $-\text{NHCOM}_{12}$, worin M_{12} gegebenenfalls mit Carbalkoxy mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder mit Methoxy oder Äthoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist; $-\text{NHP}(\text{O})(\text{OG}_{12})_2$, worin G_{12} Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist; Alkylsulfonamid mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyl,

Y_3 Wasserstoff, Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{n_2}-\text{OU}_{12}$, worin U_{12} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n_2 1 oder 2 ist; N-alkyl- oder N,N-dialkylsubstituiertes Amino, wobei die Alkylteile je 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten und gegebenenfalls mit Methoxy, Äthoxy, Acetoxy, Hydroxyl oder Cyano substituiert sind; oder Y_3 $-\text{NHCOM}_{22}$, worin M_{22} Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Methoxy oder $-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{n_2}-\text{CH}_3$ ist, worin n_2 die oben angegebene Bedeutung hat,

Z_3 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}_{52}$, worin R_{52} Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{n_2}-\text{U}_{12}$ ist, worin U_{12} und n_2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, ferner ist Z_3 Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{n_2}-\text{OU}_{12}$, worin U_{12} und n_2 die oben angegebene Bedeutung haben; $-\text{NL}_{21}\text{COM}_{32}$, worin L_{21} die oben angegebene Bedeutung hat und M_{32} Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist oder Z_3 Carbalkoxy mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder $-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{n_2}-\text{OU}_{11}$ ist, worin U_{11} und n_2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

W_2 , R_{11} , R_{21} , R_{31} und R_{41} die oben angegebene Bedeutung haben, wobei mindestens einer der Substituenten R_{11} , R_{21} und R_{31} von Wasserstoff verschieden ist, wenn R_{41} die direkte chemische Bindung bedeutet.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel



worin

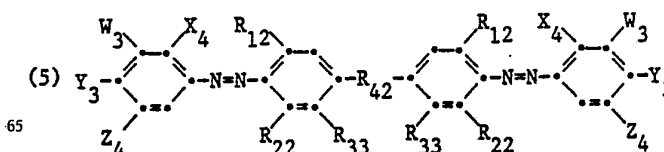
R_{12} und R_{22} unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Nitro oder Methylsulfon sind,

R_{32} Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist oder die beiden Reste R_{32} ein Brückenglied der Formel

$-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CO}-$ sein können, wenn R_{42} die direkte chemische Bindung bedeutet,

R_{42} die direkte chemische Bindung oder ein Brückenglied der Formel $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-(\text{CH}_2)_{m_2}-$, worin m_2 die oben angegebene Bedeutung hat, oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ ist, wobei mindestens einer der Substituenten R_{12} , R_{22} und R_{32} von Wasserstoff verschieden ist, wenn R_{42} die direkte chemische Bindung bedeutet, und wobei X_3 , Y_2 , Z_3 und W_2 die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Von Interesse sind Verbindungen der Formel



worin

X_4 $-\text{NHCOM}_{12}$ oder $-\text{NHP}(\text{O})(\text{OG}_{12})_2$, worin M_{12} und G_{12}

lie oben angegebenen Bedeutungen haben, oder Hydroxyl,

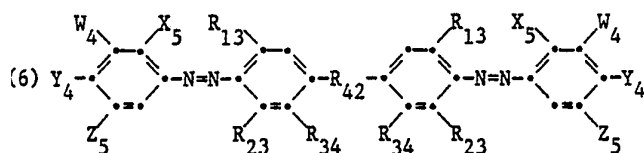
Z₄ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, -CH₂CO₂R₅₃, worin R₅₃ Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, -(C₂H₄O)₂-CH₃ oder -C₂H₄O-CH₃ ist, -(OC₂H₄)_n-OU₁₂ oder -NL₂₁COM₃₂, ist, worin U₁₂, n₂, L₂₁ und M₃₂ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

W₃ Wasserstoff, Methyl oder Chlor,

R₃₃ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen st oder beide Reste R₃₃ zusammen ein Brückenglied der Formel -CH₂- oder -CO- sein können, wenn R₄₂ die direkte chemische Bindung ist und

Y₃, R₁₂, R₂₂ und R₄₂ die oben angegebenen Bedeutungen haben, wobei mindestens einer der Substituenten R₁₂, R₂₂ und R₃₃ von Wasserstoff verschieden ist, wenn R₄₂ die direkte chemische Bindung bedeutet.

Wertvolle Verbindungen der Formel (5) sind nun solche der Formel



worin

X₅ -NHCOM₁₃, worin M₁₃ Alkyl mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist; -NHP(O)(OG₁₂)₂, worin G₁₂ die oben angegebene Bedeutung hat; oder Hydroxyl,

Y₄ Wasserstoff, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, -(OC₂H₄)_n-OU₁₃, worin U₁₃ Methyl oder Äthyl ist und n₂ die oben angegebene Bedeutung hat; oder N-alkyl- oder N,N-dialkylsubstituiertes Amino, wobei die Alkylteile je 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten und gegebenenfalls mit Methoxy, Äthoxy, Hydroxyl oder Cyano substituiert sind,

Z₅ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, -CH₂CO₂R₅₃, worin R₅₃ die oben angegebene Bedeutung hat, oder Z₅ -(OC₂H₄)₂-OCH₃, -(OC₂H₄)₂-OH, -OC₂H₄-OH oder -OC₂H₄-OCH₃ oder -N(CH₃)COM₃₂, worin M₃₂ die oben angegebene Bedeutung hat,

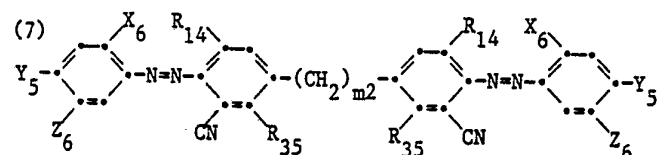
W₄ Wasserstoff oder Methyl ist,

R₁₃ und R₂₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Brom, Cyano, Nitro oder Methylsulfon sind,

R₃₄ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und

R₄₂ die oben angegebene Bedeutung hat, wobei mindestens einer der Substituenten R₁₃, R₂₃ und R₂₄ von Wasserstoff verschieden ist, wenn R₄₂ die direkte Bindung bedeutet.

Besonders interessante Verbindungen der Formel (6) sind Verbindungen der Formel



worin

X₆ -NHCOM₁₃ oder -NHP(O)(OG₁₂)₂, worin M₁₃ und G₁₂ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Y₅ N-alkylsubstituiertes Amino, worin der Alkylteil 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält und gegebenenfalls mit Methoxy oder Äthoxy substituiert ist,

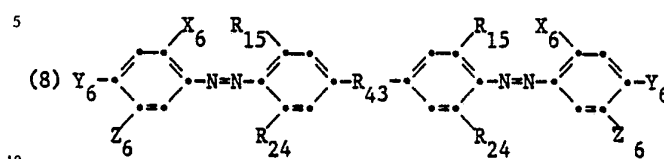
Z₆ Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, -(OC₂H₄)₂-OCH₃, -(OC₂H₄)₂-OH, -OC₂H₄-OCH₃ oder -OC₂H₄-OH,

R₁₄ Cyano oder Nitro,

R₃₅ Wasserstoff, Methyl oder Äthyl ist, und

m₂ die oben angegebene Bedeutung hat.

Besonders wertvolle Verbindungen der Formel (6) sind die Verbindungen der Formel



worin

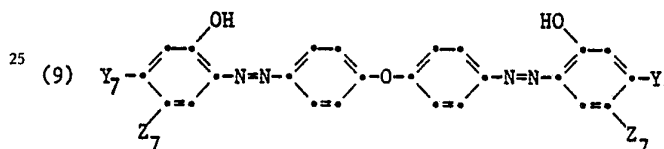
Y₆ N,N-dialkylsubstituiertes Amino ist, worin die Alkylteile je 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten und gegebenenfalls mit Methoxy, Äthoxy oder Cyano substituiert sind,

R₁₅ und R₂₄ unabhängig voneinander Cyano, Nitro oder Methylsulfon sind,

R₄₃ die direkte chemische Bindung oder ein Brückenglied der Formel -CO- oder -SO₂- ist, und

X₆ und Z₆ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (6) sind die Verbindungen der Formel



worin

Y₇ Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder -(OC₂H₄)_n-OU₁₃, worin n₂ und U₁₃ die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

Z₇ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist.

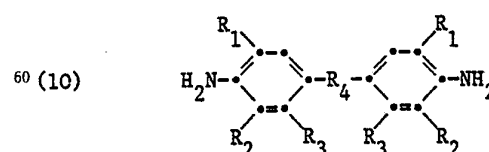
Die in Öl gelösten Verbindungen der Formel (1) bis (9) zeigen mehrere Vorteile.

So zeichnen sie sich durch hohe Stabilität ihrer Emulsionen aus. Die Tendenz zur Micellbildung fehlt vollständig, wodurch die Farbdichte der photographischen Bilder nicht negativ beeinflusst wird.

Das Öl wirkt nicht nur als Lösungsmittel für die Farbstoffe, sondern kann gleichzeitig Weichmacher für die Gelatine sein. Die mögliche Ablösung der photographischen Schichten vom Trägermaterial, die besonders unter feuchten Bedingungen eintreten kann, wird so weitgehend verhindert.

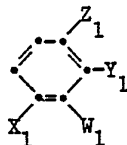
Bedingt durch die gute Löslichkeit der Farbstoffe in Öl, lässt sich eine grosse Aufnahmefähigkeit von Farbstoff in einem Ölköpfchen erreichen. Dadurch können photographische Materialien mit sehr dünnen Schichten gegossen werden. Dies wirkt sich vorteilhaft auf die Bildschärfe aus.

Die Farbstoffe können auf Grund ihrer Unlöslichkeit in Wasser in sehr reiner Form gewonnen werden. Sie werden nach üblichen Methoden hergestellt, indem man z.B. ein Amin der Formel



worin R₁, R₂, R₃ und R₄ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in üblicher Weise gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, tetrazotiert und mit einer Kuppelungskomponente der Formel

(11)



worin X_1 , Y_1 , Z_1 und W_1 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, kuppelt.

Bei der Herstellung von Disazofarbstoffen der Formel (1),

in denen die Substituenten R_1 und R_2 Cyano bedeuten, ist es zweckmässig, die Cyanogruppe aus der entsprechenden halogenierten Verbindung durch eine Austauschreaktion einzuführen.

5 Bedeutet R_1 und R_2 in Formel (1) Alkylsulfon, so ist es ebenfalls möglich, die entsprechenden Azoverbindungen aus der halogenierten Verbindung herzustellen, indem diese mit einem geeigneten Sulfinat, gegebenenfalls in Gegenwart von Cu^+ , umgesetzt werden.

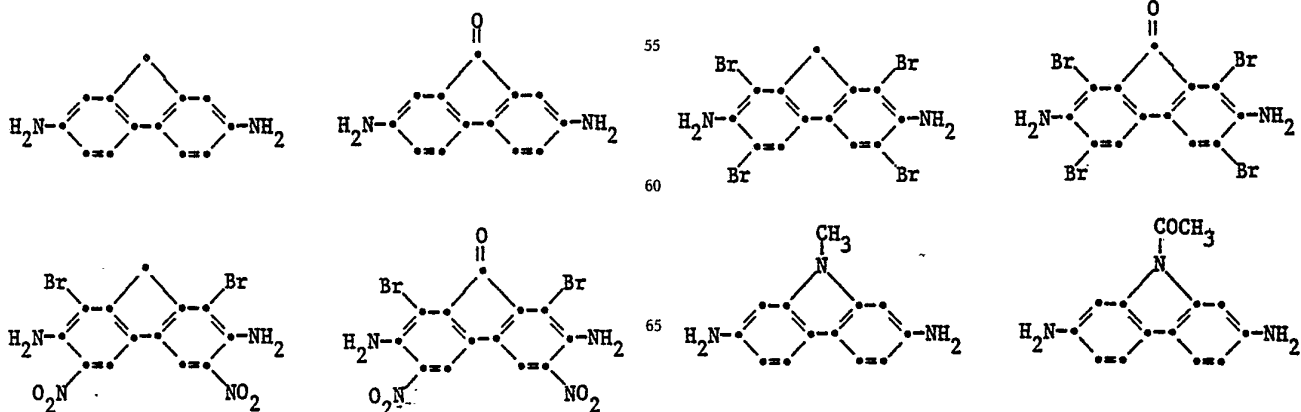
10 Als Amine der Formel (10) kommen beispielsweise die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen in Frage.

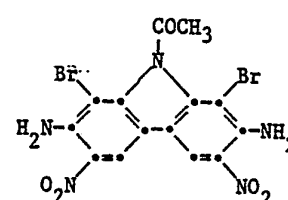
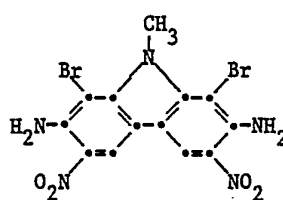
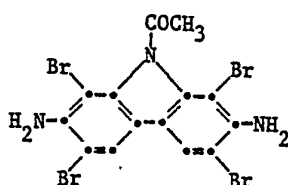
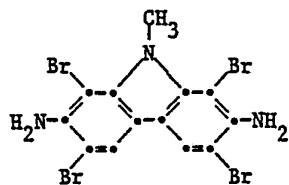
Tabelle 1

(10)			
R_1	R_2	R_3	R_4
H	H	H	
H	H	H	
H	H	H	
H	H	H	$-\text{CH}_2-$
H	H	H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
H	H	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
H	H	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
H	H	H	$-\text{CH}=\text{CH}-$
H	H	H	
H	H	H	
H	H	H	
H	H	H	
H	H	H	
H	H	H	
H	H	H	
Br	Br	H	
Br	Br	H	
Br	Br	H	

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Br	Br	H	-(CH ₂) ₂ -
Br	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -
Br	Br	H	-(CH ₂) ₃ -
Br	Br	H	-(CH ₂) ₄ -
Br	NO ₂	H	
Br	NO ₂	H	
NO ₂	NO ₂	H	
NO ₂	NO ₂	H	
CN	CN	H	
CN	CN	H	
Br	Br	H	-
Br	NO ₂	H	-
Br	NO ₂	H	-CH ₂ -
Br	NO ₂	H	-(CH ₂) ₂ -
CN	NO ₂	H	
CN	NO ₂	H	
NO ₂	NO ₂	H	-
CN	CN	H	-
CN	CN	H	-CH ₂ -
CN	CN	H	-(CH ₂) ₂ -
CN	NO ₂	H	-CH ₂ -
CN	NO ₂	H	-(CH ₂) ₂ -
SO ₂ CH ₃	NO ₂	H	
SO ₂ CH ₃	NO ₂	H	

Weitere geeignete Diamine, die tetrazotiert werden können, entsprechen den Formeln:





Beispiele geeigneter Kupplungskomponenten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

(11)			
X_1	Y_1	Z_1	W_1
OCH ₃	N(C ₄ H ₉) ₂	H	H
OH	N(C ₄ H ₉) ₂	H	H
NHCOCH ₃	N(C ₄ H ₉) ₂	H	H
NHCOC ₂ H ₅	N(C ₃ H ₇) ₂	H	H
NHCOC ₄ H ₉	N(C ₃ H ₇) ₂	H	H
NHCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H
NHCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂		OCH ₃	H
NHCOCH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	OCH ₃	H
NHCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	OCH ₃	H
NHCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	OCH ₃	H
NHCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	N(C ₆ H ₁₃) ₂	H	H
NHCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	N(C ₆ H ₁₃) ₂	OCH ₃	H
NHCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	N(C ₄ H ₉) ₂	OCH ₃	H
NHCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	NHCH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	H
NHCOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	NHCH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	OCH ₃	H
NHCOCH ₃	N(C ₂ H ₅)C ₂ H ₄ CN	OCH ₃	H
NHCOC ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	OC ₂ H ₄ OCH ₃	H
NHCOC ₃ H ₇	N(C ₂ H ₅) ₂	OCH ₃	H
NHCOCH ₃	N(C ₄ H ₉) ₂	OC ₂ H ₄ OCH ₃	H

X_1	Y_1	Z_1	W_1
$\text{NHCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	OCH_3	H
$\text{NHCOCH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{OC}_6\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	OCH_3	H
$\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	OCH_3	H
$\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	OCH_3	H
OCH_3	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	OCH_3	H
$\text{NHCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	H
$\text{NHCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	OC_2H_5	H
NHCOC_3H_7	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	OC_4H_9	H
$\text{NHCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CN}$	H	H
$\text{NHCOC}_{11}\text{H}_{23}$	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CN}$	H	H
$\text{NHP}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CN}$	H	H
$\text{NHP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	OCH_3	H
$\text{NHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	OCH_3	H
$\text{NHP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	H	H
$\text{NHP}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	OCH_3	H
$\text{NHP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	OCH_3	H
$\text{NHP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	OCH_3	H
$\text{NHP}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	$\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	OCH_3	H
$\text{NHP}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$	$\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	H
$\text{NHP}(\text{O})[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	$\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	OCH_3	H
$\text{NHP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	H
$\text{NHCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$	H
OH	H	C_5H_{11}	H
OH	H	C_5H_{11}	C_5H_{11}
OH	H	$\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H
OH	H	$\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{CH}_3$	H
OH	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H
OH	H	$\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H
OH	H	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$	H
OH	H	$\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$	H
OH	H	$\text{NHCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	H
OH	H	$\text{NCH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	H
OH	H	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$	H

X_1	Y_1	Z_1	W_1
OH	OH	$\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H
OH	H	OH	OC_3H_7
OH	NHCOCH_3	OCH_3	H
OH	$\text{NHC}_2\text{H}_4\text{CN}$	H	H
OH	$\text{NHC}_2\text{H}_5\text{CN}$	OCH_3	H
OH	$\text{NHCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	OCH_3	H
OH	$\text{NHCO}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$	OCH_3	H
OH	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})\text{COCH}_3$	OCH_3	H
OH	OCH_3	OCH_3	H
OH	OC_2H_5	OC_2H_5	H
OH	NHC_3H_7	H	H
OH	NHC_3H_7	OCH_3	H
OH	$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	OCH_3	H
OH	$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{COCH}_3$	OCH_3	H
OH	$\text{NHCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	OCH_3	H
OH	$\text{NHCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	CH_3	H
OH	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$	CH_3	H
OH	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$	CH_3	H
OH	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$	H	H
OH	OCH_3	$\text{NHCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H
OH	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	H
$\text{NHCOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	OCH_3	H
$\text{NHCOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	OCH_3	H
$\text{NHCOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	H
$\text{NHCOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	H

Die Disazofarbstoffe der Formel (1) können für verschiedene Zwecke, insbesondere aber in photographischen Materialien und hierbei besonders vorteilhaft als Bildfarbstoffe für das Silberfarbbleichverfahren verwendet werden. Demgemäß lassen sich in üblicher, an sich bekannter Weise wertvolle photographische Materialien, insbesondere Silberfarbbleichmaterialien, herstellen, die auf einem Schichtträger in mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht oder in einer an die Silberhalogenidemulsionsschicht grenzenden Kolloidschicht mindestens einen Farbstoff der Formel (1) enthalten.

Als Träger für die Silberhalogenidemulsionsschichten kann ein transparentes, metallisch-reflektierendes oder vorzugsweise weissopakes Material verwendet werden, das vor-

zugsweise keine Flüssigkeit aus den Bädern aufzusaugen vermag.

Der Träger kann beispielsweise aus gegebenenfalls pigmentierten Cellulosetriacetat oder Polyester bestehen. Wenn er aus Papierfilz besteht, muss dieser beidseitig lackiert oder mit Polyäthylen beschichtet sein. Auf mindestens einer Seite dieses Trägers befinden sich die lichtempfindlichen Schichten, vorzugsweise in der bekannten Anordnung, d.h. zuerst eine rot sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen blaugrünen Azofarbstoff enthält, darüber eine grün sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen purpurfarbenen Azofarbstoff enthält und zuoberst eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen

gelben Azofarbstoff enthält. Das Material kann auch Unterschichten, Zwischenschichten, Filterschichten und Schutzschichten enthalten, doch soll die gesamte Dicke der Schichten in der Regel 20 µ nicht übersteigen.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe sind lipophil und werden im allgemeinen als Lösungen in hochsiedenden Lösungsmitteln in die Gelatine eingearbeitet. In den meisten Fällen genügt es, die zu verwendenden Farbstoffe als Lösung in einem solchen Lösungsmittel, eventuell unter Zuhilfenahme eines leicht flüchtigen Hilfslösungsmittels bei normaler oder leicht erhöhter Temperatur, zu einer wässrigen Gelatinelösung unter gutem Rühren zuzusetzen. Anschliessend wird die Mischung mit einer Silberhalogenid und/oder andere Materialien zur Erzeugung photographischer Bilder enthaltender Gelatine zusammengebracht, auf einer Unterlage in üblicher Weise zu einer Schicht gegossen und gegebenenfalls getrocknet.

Disazofarbstoffe der Formel (1), in organischen Lösungsmitteln gelöst, können direkt zu einer Silberhalogenid und/oder andere Materialien zur Erzeugung photographischer Bilder enthaltenden Gelatine zugegeben werden. So ist es z.B. möglich, die Farbstofflösung erst unmittelbar vor dem Gieszen zuzudosieren.

Anstelle des einfachen Rührens können auch die üblichen Verteilungsmethoden mittels Knet- und/oder Scherkräften oder Ultraschall zur Anwendung gelangen.

Es ist auch möglich, den Farbstoff nicht als Lösung sondern in fester Form als feine Suspension zuzugeben. Es ist des weiteren möglich, die Farbstoffe in Gegenwart von hochmolekularen Polymeren in die Gelatine einzuarbeiten. Von besonderem Interesse sind für diese Anwendung Latices.

Die Giesslösung kann noch weitere Zusätze wie Härtungsmittel, Komplexierungsmittel und Netzmittel sowie Sensibilisatoren und Stabilisatoren für das Silberhalogenid enthalten.

Die Disazofarbstoffe gehen keine chemischen Reaktionen mit den lichtempfindlichen Materialien ein. Die Farbstoffe der Formel (1) sind sehr diffusionsfest, weil sie stabile, organische Lösungen bilden. Sie sind gegen Calciumionen unempfindlich und auf Weiss gut bleichbar.

Die Disazofarbstoffe erzeugen bei der Zugabe zu den Giesslösungen weder einen Viskositätsanstieg noch eine wesentliche Viskositätsänderung beim Stehenlassen des Giessgemisches.

Die spektralen Absorptionen in Gelatine liegen so, dass die Farbstoffe der Formel (1) je nach Struktur zu einem Farbstofftripel, zusammengestellt aus je einem Gelb-, Purpur- oder Blaugrünfarbstoff, kombiniert werden können, das über dem ganzen Dichtebereich für das Auge neutral erscheinende Grautöne aufweist.

Das mit Disazofarbstoffen der Formel (1) hergestellte photographische Silberfarbbleichmaterial zeichnet sich insbesondere durch brillante Farben, gute Farbwiedergabe und ausgezeichnete Lichtechtheit aus. Ein wichtiges Merkmal eines guten Farbkopiermaterials ist eine optimale Tonreproduktion und in allen Dichtebereichen ausgeglichene Farbgradationen. Besonders die Kontrolle des Farbgleichgewichtes bereitet immer wieder Schwierigkeiten, da unterschiedliches Bleichverhalten der Azofarbstoffe nicht immer mit den herkömmlichen Methoden des Materialaufbaues, wie Abstimmung von Empfindlichkeit und Kontrast der eingesetzten Silberhalogenidemulsion ausgeglichen werden kann. Dadurch wird vielfach die Auswahl der Bildfarbstoffe, wie insbesondere auch diejenigen der Verarbeitungskomponenten im Bleichbad eingeschränkt.

Die Verarbeitung der belichteten Silberfarbbleichmaterialien erfolgt im allgemeinen in vier aufeinanderfolgenden Schritten.

1. Silberentwicklung,
2. Farbbleichung,
3. Silberbleichung,
4. Fixierung.

Im ersten Schritt wird das bei der Belichtung entstehende latente Silberbild entwickelt. Im zweiten Schritt wird, entsprechend der vorliegenden bildmässigen Verteilung des Silbers, der dem Silber zugeordnete Bildfarbstoff ausgebleicht. Der dritte Schritt ist notwendig, um das nach der Farbbleichung noch vorhandene überschüssige Bildsilber zu reoxidieren. Im vierten Schritt wird das nunmehr gänzlich in Form von Halogeniden vorliegende Silber durch Herauslösen mit einem Komplexbildner, insbesondere einem Salz der Thioschwefelsäure, entfernt, um das fertige Bild gegenüber weiterer Belichtung unempfindlich zu machen, und das reine Farbbild von Trübung zu befreien.

Der zweite Verfahrensschritt, die Farbbleichung, erfolgt bei den üblichen bekannten Verfahren in stark saurem Medium, wobei zur Beschleunigung der Farbbleichung ein Katalysator zugesetzt wird. Die Bleichbäder enthalten zudem einen Silberkomplexbildner oder Liganden. Beide Bestandteile, Katalysator und Ligand, sind notwendig, um die reduzierende Wirkung des metallischen, nichtdiffundierbaren Bildsilbers auf den ebenfalls nicht diffundierbaren Farbstoff zu übertragen. Die durch Reduktion am Bildsilber entstehende reduzierte Form des Katalysators dient dabei als Zwischenträger, welcher, nach Zurücklegung einer gewissen Diffusionsstrecke, den Farbstoff irreversibel reduziert und damit bleicht, und dabei selbst zur ursprünglichen Form reoxidiert wird.

Die Eigenschaft der reduzierten Stufe des Bleichkatalysators, zwischen Bildsilber und zu bleichendem Farbstoff frei zu diffundieren, ermöglicht es, Silber und Bildfarbstoff in einem gewissen Mass räumlich zu trennen, d.h. also den bleichbaren Farbstoff und die ihm zugeordnete Silberhalogenidemulsion nicht oder nur teilweise in der gleichen Schicht sondern in benachbarten Schichten anzuordnen. Solche Silberfarbbleichmaterialien sind z.B. in den Deutschen Offenlegungsschriften 2 036 918, 2 132 835, und 2 132 836 beschrieben.

Eine Vereinfachung des Verarbeitungsprozesses, bei der die Farbstoffbleichung und die Silberbleichung zu einem einzigen Verfahrensschritt zusammengefasst werden, ist in der DE-OS 2 448 433 beschrieben worden.

Die kombinierten Farb- und Silberbleichbäder (Zubereitungen) für die Verarbeitung des belichteten Silberfarbbleichmaterials enthalten die Komponenten (a) bis (e) und gegebenenfalls (f):

- (a) starke Säure
- (b) wasserlösliches Jodid
- (c) wasserlösliches Oxidationsmittel
- (d) Oxidationsschutzmittel
- (e) Bleichkatalysator
- (f) Bleichbeschleuniger

Die Menge der Bleichkatalysatoren, die in den vorzugsweise wässrigen Behandlungsbädern eingesetzt wird, kann in weiten Grenzen schwanken und beträgt etwa 0,05 bis 10 g/l Bleichbad.

Die Temperatur des Bleichbades liegt im allgemeinen zwischen 20 und 90 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 60 °C, wobei natürlich bei höherer Temperatur die erforderliche Bearbeitungsdauer kürzer ist als bei tieferer Temperatur. Die Bleichbäder sind innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs stabil. Im allgemeinen werden die für die Verarbeitung benötigten wässrigen Bleichzubereitungen in der Form verdünnter wässriger Lösungen, die die genannten Komponenten enthalten, verwendet. Es sind aber auch andere Methoden denkbar, z.B. die Anwendung in Pastenform.

Dieser Temperaturbereich gilt auch für die anderen Verarbeitungsschritte. Die wässrige Bleichzubereitung gemäss der vorliegenden Erfindung kann z.B. aus flüssigen, insbesondere wässrigen Konzentraten einzelner oder aller Komponenten [(a) bis (f)] hergestellt werden. Vorteilhaft verwendet man z.B. zwei flüssige Konzentrate, deren eines die starke Säure (a) und das Oxydationsmittel (c) und deren anderes die übrigen Komponenten (b), (d), (e) und gegebenenfalls (f) enthält, wobei dem letzteren Konzentrat zur Verbesserung der Löslichkeit, insbesondere der Komponente (e) ein zusätzliches Lösungsmittel wie Äthyl- oder Propylalkohol, Benzylalkohol, Äthylenglykoldimethyl- oder -äthyläther zugesetzt werden kann. Diese Konzentrate (Teilkonzentrate), die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, weisen eine ausgezeichnete Stabilität auf und sind daher längere Zeit lagerfähig. Diese Konzentrate können gegebenenfalls durch Verdünnen mit Wasser oder mit einem Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel verdünnt und im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden. Die zur Anwendung gelangenden wässrigen Bleichzubereitungen enthalten in der Regel die Komponenten (a) bis (f) in den folgenden Mengen:

- (a) starke Säure: 10 bis 200 g/l,
- (b) wasserlösliches Jodid: 2 bis 50 g/l, vorzugsweise 5 bis 25 g/l;
- (c) wasserlösliches Oxydationsmittel: 1 bis 30 g/l;
- (d) Oxydationsschutzmittel: 0,5 bis 10 g/l;
- (e) Bleichkatalysatoren: 0,05 bis 10 g/l, und gegebenenfalls

(f) Bleichbeschleuniger: 1 bis 5 g/l.

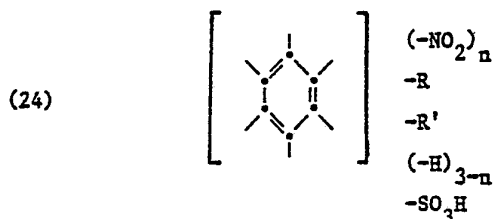
Die Konzentrate der einzelnen oder aller Komponenten oder ihre Kombinationen, z.B. aus der Komponente (a) und (c) sowie aus den Komponenten (b), (d), (e) und (f) können die 2- bis 20fache, vorzugsweise 5- bis 10fache Menge der einzelnen Komponenten pro Liter konzentrierter Zubereitung enthalten, wie sie zuvor für die gebrauchsfertigen Bleichbäder angegeben wurde. Sie liegen in der Regel als flüssige oder pastenförmige Konzentrate vor.

Als starke Säuren [Komponente (a)], können die kombinierten Farb- und Silberbleichbäder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren und insbesondere p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure, Sulfaminsäure oder Trichloressigsäure enthalten. Gegebenenfalls können auch Gemische dieser Säuren eingesetzt werden. Der pH-Wert des Bleichbades ist insbesondere nicht grösser als 2 und vorzugsweise nicht grösser als 1.

Die wasserlöslichen Jodide [Komponente (b)] sind in der Regel Alkalimetalliodide, insbesondere Natrium- und Kaliumjodid.

Als Oxydationsmittel (c) verwendet man zweckmässig wasserlösliche aromatische Mononitro- und Dinitroverbindungen, sowie Anthrachinonsulfonsäurederivate. Die Verwendung solcher Oxydationsmittel dient zur Beeinflussung des Farbgleichgewichts und des Kontrasts der im Farbbleichverfahren hergestellten Bilder und ist aus der deutschen Patentschrift 735 672, den britischen Patentschriften 539 190 und 539 509 und der japanischen Patentpublikationen 22673/69 bekannt.

Die Mononitro- und Dinitroverbindungen sind vorzugsweise Mono- oder Dinitrobenzolsulfonsäuren, z.B. solche der Formel



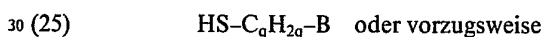
worin n gleich 1 oder 2 ist und R sowie R' Wasserstoff, Niederalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy, Amino, Hydroxyl oder Halogen (Chlor, Brom) bedeuten. Die Sulfonsäuren können als leichtlösliche Salze zugefügt werden.

5 Geeignet sind z.B. die Natrium- oder Kaliumsalze der folgenden Säuren:

- o-Nitrobenzolsulfonsäure,
- m-Nitrobenzolsulfonsäure,
- 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure,
- 10 3,5-Dinitrobenzolsulfonsäure,
- 3-Nitro-4-chlorbenzolsulfonsäure,
- 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfonsäure,
- 4-Methyl-3,5-dinitrobenzolsulfonsäure,
- 3-Chlor-2,5-dinitrobenzolsulfonsäure,
- 15 2-Amino-4-nitrobenzolsulfonsäure,
- 2-Amino-4-nitro-5-methoxybenzolsulfonsäure,
- 4-Nitrophenol-2-hydroxybenzolsulfonsäure.

Die Verbindungen der Komponente (c) dienen neben ihrer Funktion als Silber-Bleichmittel zur Gradationsverflä-

20 chung.
Als Oxydationsschutzmittel [Korrosionsschutzmittel (d)] werden mit Vorteil Reduktone oder wasserlösliche Mercaptoverbindungen verwendet. Geeignete Reduktone sind insbesondere aci-Reduktone mit einer 3-Carbonyldiol-(1,2)-Gruppierung, wie Reduktion, Triose-Reduktion oder vorzugsweise Ascorbinsäure. Als Mercaptoverbindungen kommen z.B. Thioglyzerin, insbesondere jedoch die Verbindungen der Formel



in Betracht, worin q eine ganze Zahl im Wert von 2 bis 12, B eine Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe und m eine der Zahlen 3 und 4 bedeuten. Als Oxydationsschutzmittel verwendbare Mercaptoverbindungen sind in der DE-OS 2 258 076 und der DE-OS 2 423 814 beschrieben. Als weitere Oxydationsschutzmittel geeignet sind Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumbisulfidaddukte von organischen Carbonylverbindungen, vorzugsweise Alkalimetall- oder Ammoniumbisulfidaddukte von Monoaldehyden mit 1 bis 4 oder Dialdehyden mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen (DE-OS 2 737 142).

45 Beispielsweise genannt seien das besonders bevorzugte Formaldehydbisulfidaddukt, ferner die entsprechenden Addukte von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, von Glyoxal, Malondialdehyd oder Glutardialdehyd. Gegebenenfalls sind auch die nachfolgenden, als Bleichbeschleuniger bezeichneten tertiären wasserlöslichen Phosphine gleichzeitig als Oxydationsschutzmittel einsetzbar.

Geeignete Bleichbeschleuniger (f) sind z.B. quaternäre Ammoniumsalze wie sie aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 139 401 und 2 716 136 bekannt sind. Bevorzugt handelt es sich dabei um quaternäre, gegebenenfalls substituierte Piperidin-, Piperazin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Pyridinverbindungen, wobei letztere bevorzugt sind. Ferner können auch Tetraalkylammoniumverbindungen (Alkyl mit 1 bis 4 60 Kohlenstoffatomen) und Alkylendiammoniumverbindungen (Alkylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen) in Frage kommen. Im einzelnen seien genannt: Tetraäthylammoniumjodid; $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{J}^-$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{J}^-$. N-Methylpyridiniumjodid; N-Methylchinoliniumjodid; 65 N-Hydroxyäthylpyridiniumchlorid; N-Hydroxypropylpyridiniumbromid; N-Methyl-2-Hydroxymethylpyridiniumjodid; N,N-Dimethylpiperidiniumjodid; N,N-Dimethylpyraziniumfluorsulfat und γ -Picoliniumhydrogensulfat.

Weitere Bleichbeschleuniger sind die aus der DE-OS 2 651 969 bekannten wasserlöslichen tertiären Phosphine, die vorzugsweise mindestens eine Cyanoäthylgruppierung enthalten.

Sie entsprechen z.B. der Formel

(27)



worin $\text{W} = \text{C}_r\text{H}_{2r}\text{CN}$, $-\text{C}_r\text{H}_{2r}\text{NO}_2$ oder ein gegebenenfalls substituierter Arylrest oder ein heterocyclischer Rest, r 1 bis 25, X gegebenenfalls substituiertes Alkyl und Y Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Sulfoalkyl, Aminoalkyl (Alkyl je 1 bis 25, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome), Phenyl, Sulfophenyl oder Pyridyl ist. Bevorzugte tertiäre Phosphine entsprechen der Formel

(28)



worin $\text{X}_1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ oder $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$, $-\text{Y}_1 = -(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{W}_1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ oder Phenyl und M^+ ein Kation, insbesondere ein Alkalimetallkation, z.B. das Natrium- oder Kaliumkation ist.

Im einzelnen seien die folgenden Verbindungen genannt:

Bis-(β -cyanoäthyl)-2-sulfoäthylphosphin (Natriumsalz),
Bis-(β -cyanoäthyl)-3-sulfopropylphosphin (Natriumsalz),
Bis-(β -cyanoäthyl)-4-sulfobutylphosphin (Natriumsalz),

Bis-(β -cyanoäthyl)-2-methoxyäthylphosphin,
Bis-(2-methoxyäthyl)-(β -cyanoäthyl)-phosphin,
(β -cyanoäthyl)-phenyl-3-sulfopropylphosphin (Natriumsalz),

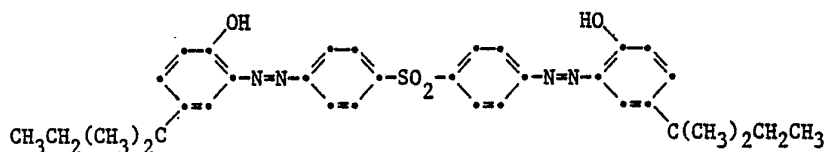
(β -Cyanoäthyl)-phenyl-2-methoxyäthylphosphin und
Bis-(2-methoxyäthyl)-phenylphosphin.

Die Wiederholung einzelner Behandlungen (jeweils in einem weiteren Tank mit einem Bad gleicher Zusammensetzung wie das vorangehende) ist möglich, wodurch in manchen Fällen eine bessere Badausnutzung erreicht werden kann. Wenn es die Zahl der zur Verfügung stehenden Tanks und das Zeitprogramm zulassen, so kann man auch zwischen Bädern verschiedener Wirkung Wasserbäder einsetzen. Es bleibt dem Fachmann überlassen, das optimale Mengenverhältnis je nach Art der ausgewählten Katalysatoren aus den sensitometrischen Resultaten zu bestimmen. Alle Bäder können weitere übliche Zusätze wie z.B. Härtungsmittel, Netzmittel, optische Aufheller oder UV-Schutzmittel enthalten.

Zur Silberentwicklung können Bäder üblicher Zusammensetzung angewendet werden, z.B. solche, die als Entwickler-substanz Hydrochinon und gegebenenfalls zusätzlich 1-Phenyl-3-pyrazolidinon enthalten. Gegebenenfalls enthält bereits das Silberentwicklungsbad einen Bleichkatalysator.

Das Silberfixierbad kann in bekannter und üblicher Weise zusammengesetzt sein. Als Fixiermittel dient z.B. Natriumthiosulfat oder mit Vorteil Ammoniumthiosulfat, gewünschtenfalls mit Zusätzen wie Natriumbisulfit und/oder Natriummetabisulfit.

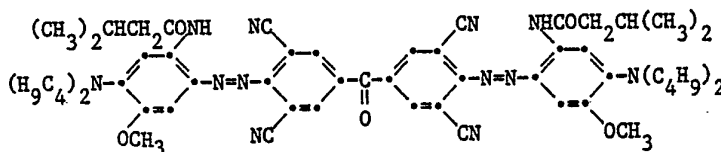
30 Beispiel 1: Herstellung des Farbstoffs der Formel



1,25 g (0,005 m) 4,4'-Diamino-diphenylsulfon werden in 75 ml Wasser in Gegenwart von 3,6 g konzentrierter Salzsäure gelöst. Bei 5 °C wird eine Lösung von 0,72 g (10,5 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser zugetropft. Die Lösung wird eine Stunde bei 5 °C gerührt. Die erhaltene Lösung des Diazoniumsalzes wird bei 5 °C zu einem Gemisch von 1,64 g (0,01 m) p-tert-Amylphenol und einer Lösung von 4,25 g Natriumcarbonat in 250 ml 65%igem Äthanol gegeben. Man

rührt 2 Stunden und saugt den Niederschlag ab. Nach der chromatographischen Reinigung auf Kieselgel mit Chloroform (99 Teile) und Essigsäureäthylester (1 Teil) erhält man 2 g (67%) des gelben Farbstoffs vom Schmelzpunkt 165 bis 167 °C. $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 423 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Gel}} = 419 \text{ nm}$.

45 Beispiel 2: Herstellung des Farbstoffs der Formel



a) Diazokomponente

a1) Bis-4,4'-Acetamido-diphenyl-methan

109,5 g (0,55 m) 4,4-Diamino-diphenylmethan werden in 800 ml Toluol gelöst. Dazu gibt man 112,3 g (1,10 m) Essigsäureanhydrid. Die erhaltene Dispersion wird 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man lässt danach abkühlen, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn bei 70 °C im Vakuum.

Die Ausbeute beträgt 146 g (90%), der Schmelzpunkt 225 bis 226 °C.

a2) Bis-4,4'-Acetamido-benzophenon

28,0 g (0,10 m) Bis-4,4'-acetamido-diphenylmethan werden in 250 ml Essigsäure suspendiert. 27,5 g (0,26 m) CrO_3 werden portionsweise bei 60 °C zugegeben. Man rührt 2

55 Stunden bei dieser Temperatur und weitere 2 Stunden bei 90 °C. Die erhaltene Lösung wird in 3 l Eiswasser gegossen. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in 100 ml Aceton gelöst. Nach Abtrennen unlöslicher Anteile wird die Lösung in 500 ml Wasser eingerührt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 20,0 g (67,5%), der Schmelzpunkt 230 bis 232 °C.

65 a3) 4,4'-Diamino-benzophenon

15,0 g (0,05 m) Bis-4,4'-acetamido-benzophenon werden in 75 g konzentrierter Salzsäure und 75 g Wasser 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wird mit 500 ml Was-

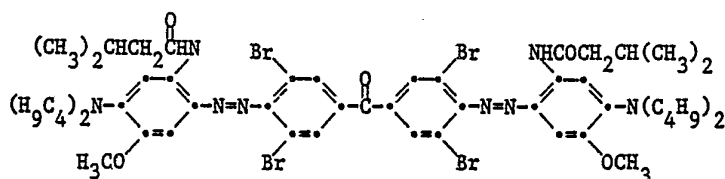
ser verdünnt und mit 30%iger Natronlauge neutralisiert. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 10,0 g (93%), der Schmelzpunkt 238 bis 240 °C.

a) 4,4'-Diamino-2,2',6,6'-tetrabrom-benzophenon

2,12 g (0,01 m) 4,4'-Diamino-benzophenon werden in 100 ml 2-Methoxyäthanol in Gegenwart von 3 g konzentrierter Salzsäure suspendiert. Eine Lösung von 12 g (0,075 m) Brom, 2 g Natriumbromid und 20 ml Methanol wird zuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden gerührt und dann in 300 ml Wasser gegossen. Durch Zugabe von Natriumsulfit wird der Bromüberschuss zerstört. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und dann mit Methanol gewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 4,8 g (90%), der Schmelzpunkt 241 bis 243 °C (Zersetzung).



0,37 g (0,7 mmol) 4,4'-Diamino-2,2',6,6'-tetrabrom-benzophenon in 25 ml Essigsäure werden mit 0,30 g Methansulfonsäure und anschliessend mit 0,22 g Nitrosylschwefelsäure versetzt. Nach 90 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die Diazoniumsuspension in ein Gemisch von 0,5 g 2-Methoxy-5-Isovaleryl-amido-N,N-dibutyl-anilin, 30 ml N,N-Dimethylformamid, 30 ml Essigsäure und 1,0 g Natriumacetat eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei 15 °C gerührt und in 150 ml Eiswasser gegossen. Der

b) Kupplungskomponente

Herstellung von 2-Methoxy-5-isovaleryl-amido-N,N-dibutyl-anilin

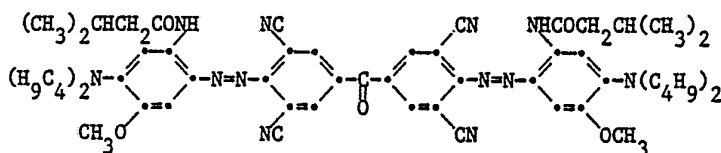
Unter Stickstoff werden 13,35 g (0,06 m) 2-Amino-4-isovaleryl-amidoanisol in 200 ml N,N-Dimethylacetamid gelöst. 10 g (0,25 m) Magnesiumoxid und 27,4 g (0,2 m) Butylbromid werden zugefügt. Das Gemisch wird sechs Stunden bei 130 °C erhitzt und schliesslich abgekühlt. Die Suspension wird abgesaugt und das Filtrat wird in 100 ml Eiswasser gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt und das Rohprodukt wird in Gegenwart von Tierkohle in 40 ml Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 16,0 g (80%) 2-Methoxy-5-isovaleryl-amido-N,N-dibutylanilin vom Schmelzpunkt 88 bis 90 °C.

Das Kernresonanzspektrum (in CDCl₃) und die Elementaranalyse bestätigen die chemische Struktur der Kupplungskomponente.

c) Herstellung des Azofarbstoffs der Formel

Niederschlag wird abgesaugt, in Chloroform gelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand auf Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform (97 Teile) und Hexan (1 Teil) eluiert. Die Ausbeute an Magenta-farbstoff beträgt 0,37 g (43%) $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} = 532 \text{ nm}$ ($\epsilon = 44700$).

d) Herstellung des Azofarbstoffs der Formel



0,45 g (0,37 mmol) des unter c) hergestellten Farbstoffs werden in 30 ml N-Methyl-pyrrolidon mit 0,1 g Kupfer(I)-cyanid und 0,7 g Zinkcyanid versetzt. Man rührt 20 Stunden bei 120 °C und trägt in 50 ml 10%ige Natriumchloridlösung ein. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wird auf Kieselgel mit einem

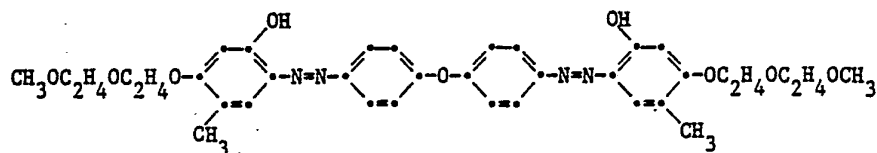
Gemisch aus Hexan (8 Teile) und Pyridin (2 Teile) eluiert. Die Ausbeute an Cyanfarbstoff beträgt 0,15 g (40%). $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} = 677 \text{ nm}$ ($\epsilon = 154000$); $\lambda_{\text{max}}^{\text{Gel}} = 634 \text{ nm}$.

Auf ähnliche Weise werden die in Tabelle 3 aufgeführten Farbstoffe hergestellt.

Tabelle 3:

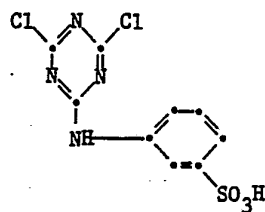
	X_1	Y_1	Z_1	R_1	R_2	W_1	R_3	R_4	$\lambda_{\max}^{CHCl_3}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}^{Gel}$
101	$NHCOCH_2CH(CH_3)_2$	$N(C_4H_9)_2$	OCH_3	H	H	H	H	-CH=CH-	551	83200	552
102	"	"	OCH_3	Br	Br	H	H	-SO ₂ -	528	49800	545
103	"	"	OCH_3	CN	CN	H	H	-SO ₂ -	675	146000	615
104	"	"	OCH_3	CN	CN	H	H	-CO-	677	154000	634
105	"	$N(CH_3)_2$	H	H	H	H	H	-SO ₂ -	499	76800	478
106	$NHPO(OC_2H_5)_2$	$NHCHCH_2CH(CH_3)_2$ CH_3	OCH_3	CN	CN	H	CH_3	-CH ₂ CH ₂ -	575	93800	588
107	$NHPO(OC_4H_9)_2$	NHC_2H_4CN	H	Br	Br	H	CH_3	-CH ₂ CH ₂ -	394	46700	400
108	$NHPO(OC_4H_9)_2$	$NHCHCH_2OCH_3$ CH_3	OCH_3	CN	CN	H	CH_3	-CH ₂ CH ₂ -	573	87700	594
109	"	$N(C_2H_5)_2$	OCH_3	CN	CN	H	H	-SO ₂ -	639	120000	630
110	"	$N(C_2H_5)_2$	OCH_3	CN	CN	H	H	-CO-	626	96300	625
111	"	$N(C_2H_5)_2$	OCH_3	CN	CN	H	H	-	662	95000	
112	$NHCOCH_2(CH_3)_2$	$N(C_4H_9)_2$	OCH_3	CN	NO ₂	H	H	-SO ₂ -	638	136000	
113	"	$N(C_4H_9)_2$	OCH_3	Br	Br	H	H	-	526	58200	543
114	"	$N(C_4H_9)_2$	OCH_3	CN	CN	H	H	-	679	157000	625
115	OH	H	$NHCOCH_2C_2H_5$ C_4H_9	H	H	H	H	-O-	431	17100	439
116	OH	H	$NCOCH_2C_2H_5$ CH_3 C_4H_9	H	H	H	H	-O-	403	26700	399
117	OH	H	"	H	H	H	H	-CH=CH-	456	43100	460
118	OH	H	$CH_2CO_2CH_2CH(CH_3)_2$	H	H	H	H	-CH=CH-	450	53800	440
119	OH	H	$CH_2CO_2(C_2H_4O)_2CH_3$	H	H	H	H	-SO ₂ -	413	18100	403
120	OH	H	$O(C_2H_4O)_2CH_3$	H	H	H	H	-SO ₂ -	467	14900	445
121	OH	H	"	H	H	H	H	-O-	439	18700	442
122	OH	H	$O(C_2H_4O)_2CH_3$	H	H	H	H	-CO-	464	17100	465
123	OH	H	$OCH_2CH(CH_3)_2$	H	H	H	H	-SO ₂ -	473	15200	462
124	OH	H	"	H	H	H	H	-O-	445	16200	445
125	OH	H	$C(CH_3)_2CH_2CH_3$	H	H	H	H	-SO ₂ -	423	17500	419
126	OH	H	"	H	H	H	H	-CO-	417	19100	415
127	OH	H	"	H	H	H	H	-CH=CH-	456	52100	435
128	OH	$OCH_2CH_2CH(CH_3)_2$	CH_3	H	H	H	H	-O-	430	40800	420
129	OH	$OC_2H_4OC_4H_9$	CH_3	H	H	H	H	-O-	425	37200	420
130	OH	$OC_2H_4OC_2H_4OCH_3$	CH_3	H	H	H	H	-O-	425	38200	432
131	OH	OCH_3	$NHCOCH_2CH(CH_3)_2$	H	H	H	H	-O-	443	32400	430
132	OH	OC_3H_7	CH_3	H	H	H	H	-SO ₂ -	455	36700	401
133	OH	OC_3H_7	CH_3	H	H	H	H	-O-	433	38500	425
134	OH	H	$CH_2CO_2CH_2CH(CH_3)_2$	H	H	H	H	-SO ₂ -	412	18800	405
135	OH	H	$C(CH_3)_3$	H	H	CH_3	H	-SO ₂ -	435	13300	430

Beispiel 3: 20,2 mg Farbstoff der Formel



werden in 2 ml eines Gemisches von Äthylacetat und Trikresylphosphat (Mischungsverhältnis 9:1) gelöst und zu einer Mischung aus 6,6 ml 6%iger wässriger Gelatinelösung, 0,9 ml destilliertem Wasser und 0,5 ml einer 8%igen Lösung des Natriumsalzes der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure gegeben und mit Ultraschall emulgiert.

2,5 ml der erhaltenen Emulsion werden mit 5 ml Wasser, 1,5 ml einer nicht sensibilisierten Gelatinesilberbromidjodid-emulsion, die etwa 22 g Silber/kg Gelatine enthält, 1 ml 4%ige Gelatinelösung und 1 ml einer 1%igen Lösung eines Härters der Formel



vermischt. Dieses Gemisch wird auf einen opaken Triacetat-träger (Format 13 x 18 cm) gegossen und getrocknet. Hinter einem Stufenkeil wird das so erhaltene lichtempfindliche Material belichtet und bei 24 °C wie folgt verarbeitet:

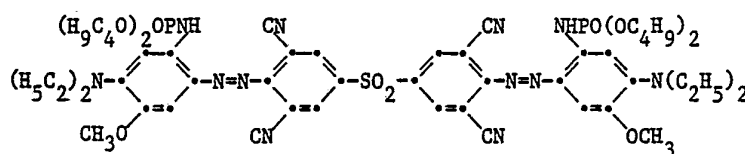
Entwicklung	6 Minuten
10 Wässerung	4 Minuten
Silber- und Farbbleichung	6 Minuten
Wässerung	2 Minuten
Fixierung	8 Minuten
Wässerung	6 Minuten
15 Trocknung	

Entwickler- und Fixierbäder sind übliche Bäder wie sie in der Schwarzweissphotographie verwendet werden. Das Silberfarbbleichbad besitzt pro Liter Lösung folgende Zusammensetzung:

Sulfaminsäure	100 g
m-Nitrobenzolsulfonsäure	10 g
Kaliumjodid	6 g
25 2,3,6-Trimethylchinoxalin	2 g
4-Mercaptobuttersäure	1 g

Man erhält einen gegenläufigen gelben Keil, der an der ursprünglich höchsten Silberdichte vollständig auf weiss gebleicht ist. Das Bild zeichnet sich durch hohe Brillanz und Lichtechtheit aus.

Beispiel 4: 11,4 mg Farbstoff der Formel



werden in 2 ml eines Gemisches (Mischungsverhältnis 9:1) von Äthylacetat und Trikresylphosphat gelöst.

Dieses Gemisch wird mit 7 ml 5%iger Gelatinelösung und 0,5 ml 8%iger wässriger Lösung des Natriumsalzes der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure zu einer homogenen Mischung emulgiert. Zu 2,5 ml dieser Farbstoffemulsion gibt man 5 ml Wasser, 0,5 ml einer unsensibilisierten Gelatinesilberbromid-emulsion, die ca. 22 g Silber pro kg Gelatine enthält, 2,0 ml 4%ige Gelatinelösung und 1 ml 1%iger Härterlösung. Dieses Gemisch wird auf eine opake Triacetatfolie von 13 x 18 cm gegossen und getrocknet. Das so erhaltene lichtempfindliche Material wird hinter einem Stufenkeil mit weissem Licht belichtet und bei 30 °C wie folgt verarbeitet:

Entwicklung	3 Minuten
Wässerung	1 Minute
Silber- und Farbbleichung	5 Minuten
Wässerung	1 Minute
Fixierung	4 Minuten
Wässerung	6 Minuten
Trocknung	

Das Entwicklerbad hat pro Liter Lösung folgende Zusammensetzung:

Natriumsulfat	50 g
1-Phenyl-3-pyrazolidon	0,2 g
45 Hydrochinon	6 g
Natriumcarbonat	35 g
Kaliumbromid	4 g
Benztriazol	0,3 g

Das Silberfarbbleichbad hat pro Liter Lösung die Zusammensetzung:

konzentrierte Schwefelsäure	28 ml
m-Nitrobenzolsulfonsäure (Natriumsalz)	10 g
Kaliumjodid	6 g
55 Bis-(2-cyanoäthyl)-(2-sulfoäthyl)-phosphin (Natriumsalz)	3 g
2,3-Dimethylchinoxalin	1,5 g

Das Fixierbad enthält pro Liter Lösung:

60 Natriumthiosulfat	200 g
Natriummetabisulfit	20 g

Man erhält einen brillanten, lichteichten Cyankeil, der an den Stellen der ursprünglich grössten Silberdichte vollständig auf Weiss gebleicht ist.