



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **263 982 A1**4(51) C 07 C 143/68
C 07 C 113/00
G 03 C 1/56

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 306 226 4	(22)	21.08.87	(44)	18.01.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Patentabteilung, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD				
(72)	Brandtsiedler, Hermann, Dr. rer. nat.; Kuhnert, Lothar, Dr. rer. nat.; Baumbach, Wolfgang, DD				

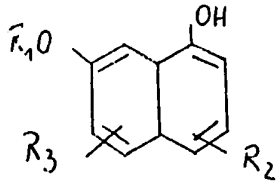
(54)	Verfahren zur Herstellung von 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalenderivaten				
------	--	--	--	--	--

(55) Derivate, Bildaufzeichnung, Lichtempfindlichkeit, Hydroxy- bzw. Alkoxygruppe, 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalen

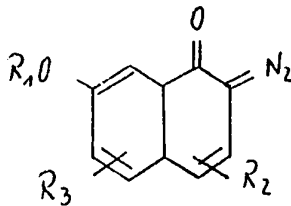
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalenderivaten, die bei der Bildaufzeichnung Anwendung finden. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen mit erhöhter Lichtempfindlichkeit anzugeben. Das wird erfindungsgemäß durch die Einführung von Hydroxy- bzw. Alkoxygruppen in 7-Stellung des 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalens erreicht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 1-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalenderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß Naphthalenderivate der allgemeinen Formel 1,



in der R_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R_2 und R_3 Wasserstoff, Halogen oder Sulfongruppen bedeuten, mit Arendiazoniumsalzen gekoppelt oder nitroniert und die erhaltenen Naphthalenderivate zu den entsprechenden 2-Amino-naphthalenen reduziert und anschließend mit Nitrit zu den 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalenderivaten der Formel 2, in der R_1 , R_2 , R_3 obige Bedeutung haben, diazotiert werden.



2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_2 und/oder R_3 Sulfonsäureester von aromatischen Polyhydroxyverbindungen bedeuten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalenderivaten, welches bei der Bildaufzeichnung Anwendung findet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalenderivate werden in verschiedenen Bildaufzeichnungsmaterialien wie Fotoresists, Druckplatten, Diazokopierscheiben u. a. seit langem verwendet. Die Eigenschaften des 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalengrundkörpers lassen sich durch Substitution in bestimmten Grenzen regeln. Bekannt sind vor allem, die in 4- oder 5-Stellung sulfonierten Derivate und die sich von ihnen ableitenden Sulfonsäureester oder -amide, wie sie in J. Koser: Light-Sensitive Systems, New York 1966, beschrieben sind. Durch diese Abwandlungen lassen sich verschiedene anwendungstechnische interessante Eigenschaften beeinflussen. So kann man über geeignete Ester oder Amidkomponenten positiv oder negativ arbeitende lichtempfindliche Schichten herstellen. Weiterhin läßt sich auf diese Weise die Löslichkeit und Verträglichkeit mit verschiedenen Bindemitteln steuern.

Bekannt ist ferner nach DD-217 211 und DD-250 434 die Einführung von Nitrogruppen in den 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalengrundkörper.

Alle diese Abwandlungen haben nur geringen Einfluß auf das Absorptionsspektrum im langwelligen Bereich um 400 bis 405 nm. Insbesondere gelingt es nicht, die Absorption weiter im langwelligen Bereich zu verschieben und auf diese Weise einen Beitrag zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit zu erbringen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung neuer 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalenverbindungen mit erhöhter Lichtempfindlichkeit anzugeben.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von neuen 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalenverbindungen, deren Lichtabsorption in dem langwelligen Bereich ausgedehnt ist, anzugeben. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch Einführung von Hydroxy- bzw. Alkoxygruppen in 7-Stellung des 2-Diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalens erreicht. Man geht dabei von 1,7-Dihydroxynaphthalenderivaten aus, die in wäßrig-alkalischer Lösung oder Suspension oder in einem Lösungsmittelgemisch mit Arendiazoniumsalzen in 2-Stellung gekoppelt werden. Falls die

Kupplung nicht spezifisch: in 2-Stellung erfolgt, kann auch nitrosiert werden. Die erhaltenen Kupplungsprodukte bzw. Oximderivate werden zu den Aminoverbindungen reduziert und anschließend mit Nitrit zu den erfindungsgemäßen 1-Diazo-1-oxo-1,2-dihydro-7-hydroxynaphthalenen umgesetzt. Die Hydroxygruppe in 7-Stellung kann anschließend noch alkylert werden. Vorzugsweise wird hierzu ein Alkylrest mit einer Kettenlänge von ein bis acht Kohlenstoffatomen eingeführt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß die Lichtabsorption der langwelligen Absorptionsbande, die bei bisher bekannten Derivaten des gleichen Grundkörpers bei 400 bis 405 nm liegt, signifikant bathochrom zu 430 bis 440 nm verschoben wird.

Dadurch wird eine bessere Anpassung an die Emission der Belichtungseinrichtungen erzielt. Insbesondere gelingt bei Verwendung von Quecksilberdampflampen eine bessere Ausnutzung der bei 436 nm liegenden Emissionswellenlänge dieser Strahler. Bei der praktischen Anwendung schlägt sich das in einer höheren Lichtempfindlichkeit nieder. Besonders vorteilhaft wirkt sich dieser Umstand bei monochromatisch mit Licht der Wellenlänge 436 nm arbeitenden Belichtungseinrichtungen aus. Je nach Wahl der sonstigen Substituenten lassen sich von den erfindungsgemäßen Verbindungen sowohl in wäßrigen als auch in organischen Medien lösliche Derivate herstellen.

Ausführungsbeispiele

10 g 1,7-Dihydroxynaphthalen werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 4,2 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ml Wasser, versetzt. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt und langsam mit Essigsäure angesäuert. Nach 3 Stunden wird auf etwa 50 ml Wasserstrahlvakuum eingengt und der Feststoff abgesaugt. Man erhält 6,5 g 7-Hydroxy-1,2-naphthochinon-2-oxim (Verbindung 1). 8 g der Verbindung 1 werden in 100 ml 2,5 n Natronlauge gelöst und bei Raumtemperatur portionsweise mit etwa 28 g Natriumdithionit versetzt, so daß die Temperatur bis 70°C steigt. Es wird mit Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Der Feststoff wird aus Salzsäure umkristallisiert. Ausbeute: 5,3 g 1,7-Dihydroxy-2-aminonaphthalenhydrochlorid (Verbindung 2). 2 g der Verbindung 2 werden in einem Gemisch aus 20 ml Ethanol und 10 ml Wasser gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 0,65 g Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, tropfenweise versetzt. Anschließend säuert man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an. Nach 15 Minuten wird mit 20 ml Wasser versetzt und der Feststoff abgesaugt. Ausbeute: 1,12 g 7-Hydroxy-1-oxo-2-diazo-1,2-dihydronaphthalen (Verbindung 3).

Beispiel 2:

2,2 g Anilin werden mit 8,5 ml Salzsäure (Verdünnung 1:1) versetzt und bei 0°C mit 1,44 g Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung tropft man bei 8–10°C in eine Lösung aus 5 g 1,7-Dihydroxynaphthalen-4-sulfonsäure und 3,2 g wasserfreie Soda in 50 ml Wasser. Man läßt bei Raumtemperatur 30 Minuten stehen. Danach wird das Gemisch auf 60–70°C erwärmt und mit etwa 10 g Natriumdithionit spatelspitzenweise versetzt, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Man läßt abkühlen und säuert mit konzentrierter Salzsäure vorsichtig an. Dabei fällt das 1,7-Dihydroxy-4-sulfo-2-aminonaphthalenhydrochlorid (Verbindung 4) aus; Ausbeute: 3,2 g.

2 g der Verbindung 4 werden in 15 ml Wasser aufgeschlämmt und vorsichtig bei 0°C unter Rühren mit einem Gemisch aus 1,5 g Kupfersulfatpentahydrat und 0,52 g Natriumnitrit, gelöst in 8 ml Wasser, versetzt. Nach 15 min Stehen bei 0°C wird das 4-Sulfo-7-hydroxy-2-diazo-1-oxo-1,2-dihydronaphthalen (Verbindung 5) abgesaugt; Ausbeute: 1,2 g.

Beispiel 3:

2,5 g Verbindung 3 werden mit 5 ml Dimethylsulfat versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbad auf 40°C erwärmt. Der Feststoff geht zunächst in Lösung, während zum Reaktionsende der Kolbeninhalt erstarrt. Das Reaktionsprodukt: 7-Methoxy-1-oxo-2-diazo-1,2-dihydronaphthalen (Verbindung 6) wird durch Absaugen isoliert.