



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: G 03 C 1/84  
C 09 B 57/00



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

**12 PATENTSCHRIFT A5**

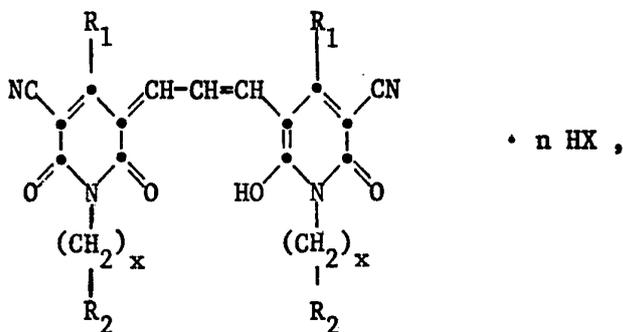
11

**637 489**

<p>21 Gesuchsnummer: 8475/78</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 09.08.1978</p> <p>30 Priorität(en): 12.08.1977 GB 33885/77</p> <p>24 Patent erteilt: 29.07.1983</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 29.07.1983</p>	<p>73 Inhaber: CIBA-GEIGY AG, Basel</p> <p>72 Erfinder: Graham Evans, Galleywood (GB) Denis Laurence Farmery, Romford/Essex (GB)</p>
--	--

**54 Bis-Pyridonfarbstoffe sowie deren Verwendung in photographischem Silberhalogenidmaterial.**

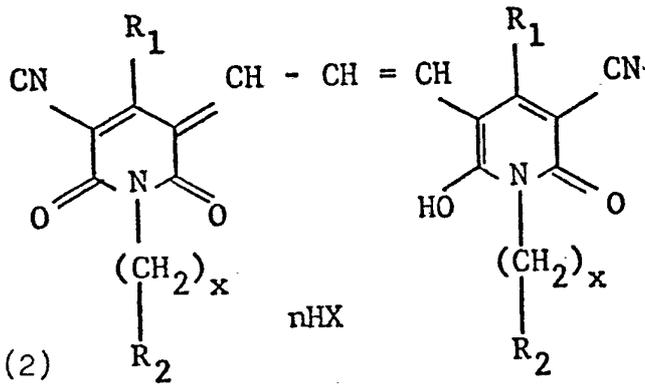
57 Die neuen symmetrischen Bispyridonfarbstoffe der Formel



worin R<sub>1</sub> Alkyl und R<sub>2</sub> eine einen Aminostickstoff enthaltende Gruppe, X ein Anion, x eine ganze Zahl von 1 bis 16 und n zwischen 1 und 2 liegt, eignen sich zur Verwendung in Antihaloschichten photographischer Materialien.

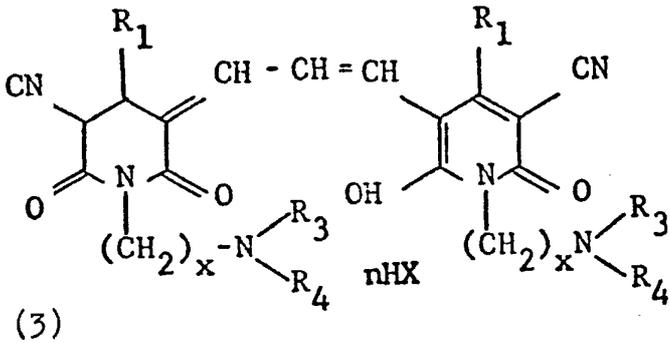
PATENTANSPRÜCHE

1. Symmetrische Bis-pyridonfarbstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einer der möglichen tautomeren Formen der Formel



entsprechen, worin R<sub>1</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R<sub>2</sub> für eine einen Aminostickstoff enthaltende Gruppe, x für eine ganze Zahl von 1 bis 6 und X für ein Anion steht sowie n zwischen 1 und 2 liegt.

2. Symmetrische Bis-pyridonfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



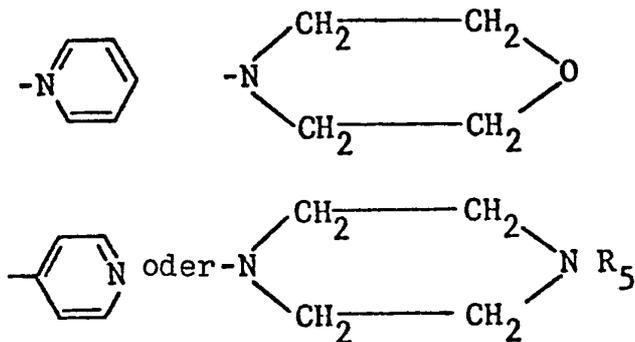
entsprechen, worin R<sub>1</sub>, x, X und n die dafür in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben sowie R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> je für gegebenenfalls substituiertes Alkyl stehen.

3. Symmetrische Bis-pyridonfarbstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleich sind und je für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen.

4. Symmetrische Bis-pyridonfarbstoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass x für 2 bis 4 steht.

5. Symmetrische Bis-pyridonfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>2</sub> für einen ganz oder teilweise gesättigten oder ganz ungesättigten stickstoffhaltigen Ring steht.

6. Symmetrische Bis-pyridonfarbstoffe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der stickstoffhaltige Ring

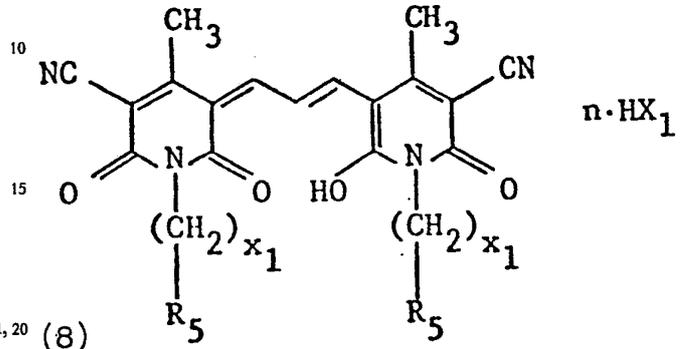


darstellt, worin R<sub>5</sub> für Wasserstoff oder Alkyl steht und die frei-

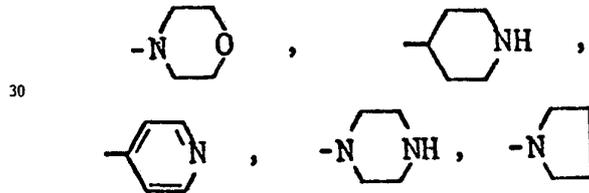
stehende Valenz in allen vier Fällen die Bindung an die -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Gruppe anzeigt.

7. Symmetrische Bis-pyridonfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen der in Beispiel 1 angeführten Farbstoffe I bis XIII darstellen.

8. Symmetrische Bis-pyridonfarbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



entsprechen, worin x<sub>1</sub> für eine ganze Zahl von 1 bis 3 und X<sub>1</sub> für Halogen steht, n zwischen 1 und 2 liegt sowie R<sub>5</sub> Amino, Di-alkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Hydroxyäthylamino, Di-hydroxyäthyl-amino, Amino-hydroxymethyl oder einen Rest der Formeln



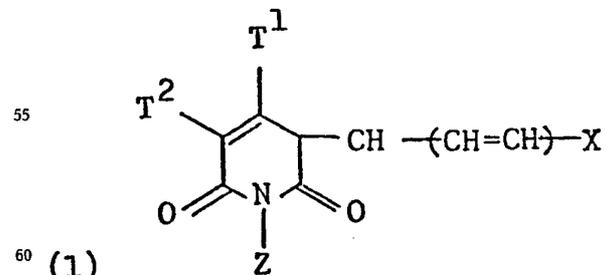
darstellt.

9. Photographisches Silberhalogenidmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es eine mindestens einen Farbstoff der Formel (2) enthaltende Antihaloschicht umfasst.

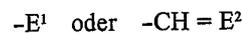
10. Photographisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel für den Farbstoff Gelatine vorliegt.

Vorliegende Erfindung betrifft neuartige Bis-pyridonfarbstoffe und stellt eine Verbesserung bzw. Abänderung der britischen Patentschrift 1 278 621 dar.

Die britische Patentschrift 1 278 621 beschreibt und beansprucht: die Farbstoffe, die einer der möglichen tautomeren Formen der Formel



entsprechen, worin X für eine Gruppe der Formel

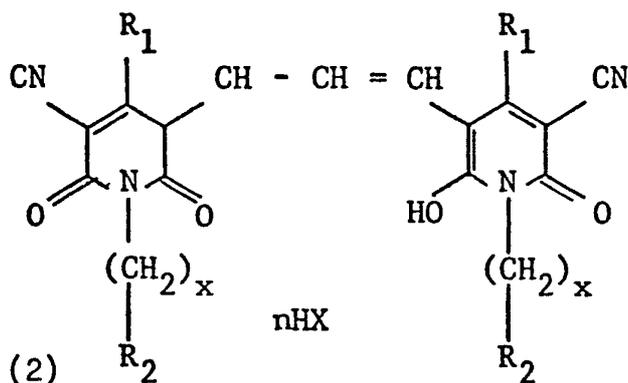


steht, worin E<sup>1</sup> den Rest einer reaktiven Methylengruppe (-CH<sub>2</sub>-) enthaltenden Verbindung darstellt und die in den Farbstoffen vorliegende Methinkette an das Kohlenstoffatom

besagter Methylengruppe gebunden ist; E<sup>2</sup> für den Rest eines 5- oder 6gliedrigen stickstoffhaltigen heterocyclischen Ringes steht, der gegebenenfalls einem kondensierten Ringsystem angehört und der im heterocyclischen Ring eine -C=N- oder -C=C=N-Gruppe enthält, und die in den Farbstoffen vorliegende Methinkette an ein Kohlenstoffatom besagter Gruppe gebunden ist, das sich in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zum Stickstoffatom besagter Gruppe befindet; n für 1, 2 oder 3 steht; Z für ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-, Aryl oder heterocyclischen Rest oder eine gegebenenfalls substituierte Aminogruppe steht; T<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxyl-, -CN-, -COOR<sup>1</sup>-, -CONR<sup>2</sup>- oder -COR<sup>1</sup>-Gruppe oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder heterocyclischen Rest steht; T<sup>2</sup> für ein Wasserstoffatom oder eine -CN-, -COOR<sup>3</sup>-, -CONR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>- oder -COR<sup>3</sup>-Gruppe oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder heterocyclischen Ring steht; sowie R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander je für ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder heterocyclischen Rest stehen oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> zusammen mit dem Stickstoffatom N einen 5- oder 6gliedrigen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest bilden.

Es wurde nun eine Klasse symmetrischer Bis-pyridonfarbstoffe gefunden, welche in den Rahmen der eben angegebenen allgemeinen Formel fallen und welche bei der Verwendung als Antihalofarbstoffe in photographischen Silberhalogenidmaterialien besonders wünschenswerte Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand vorliegender Erfindung sind dementsprechend symmetrische Bis-pyridonfarbstoffe, welche einer der möglichen tautomeren Formen der Formel



entsprechen, worin R<sub>1</sub> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R<sub>2</sub> für eine einen Aminostickstoff enthaltende Gruppe, x für eine ganze Zahl von 1 bis 6 und X für ein Anion steht sowie n zwischen 1 und 2 liegt.

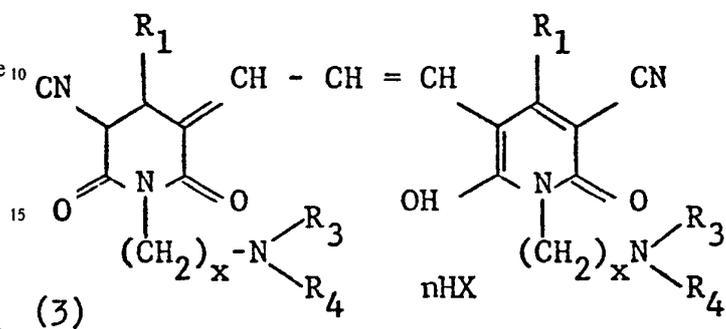
Die erfindungsgemässen Farbstoffe können in einer Reihe tautomerer Formen existieren, jedoch sind die Farbstoffe der Einfachheit halber in einer dieser tautomeren Formen abgebildet, aber es versteht sich, dass die Erfindung die Farbstoffe in irgendeiner der möglichen tautomeren Formen umfasst.

R<sub>2</sub> kann beispielsweise -NH<sub>2</sub> oder mono- oder disubstituiertes Amino sein, worin die Substituenten Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Amino-hydroxymethyl sind oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5 oder 6 Ringglieder enthaltenden heterocyclischen Ring bilden können; ausser dem Stickstoffatom darf höchstens ein weiteres Heteroatom wie Stickstoff oder Sauerstoff vorliegen. Derartige heterocyclische Ringe können gesättigt oder ungesättigt sein. Andererseits kann R<sub>2</sub> auch einen solchen heterocyclischen Ring darstellen, der über ein Kohlenstoffatom an den -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Rest gebunden ist. Beispiele für solche heterocyclische Gruppen sind Pyrimidin-, Pyridin-, Pyr-

rol-, Furan-, Pyrazol-, Piperidin-, Morpholin-, Pyrrolidin- oder Piperazinreste.

Als Anionen eignen sich vor allem Halogenide wie Chlorid oder Bromid.

Besonders interessante Unterklassen von Farbstoffen der Formel (2) sind beispielsweise solche der Formel

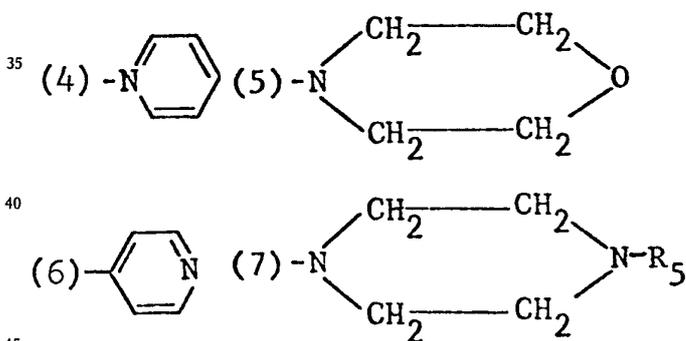


worin R<sub>1</sub>, x, X und n die angegebenen Bedeutungen haben sowie R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> je für gegebenenfalls substituiertes Alkyl stehen.

Vorzugsweise sind R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> in den Farbstoffen der Formel (3) gleich und stehen je für Alkyl mit 4 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatome. Ferner ist x vorzugsweise 2 bis 4.

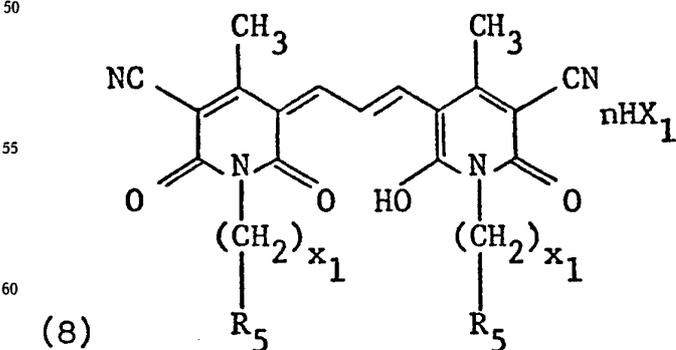
Von besonderem Interesse sind auch Farbstoffe der Formel (2), worin R<sub>2</sub> für einen ganz oder teilweise gesättigten oder ganz ungesättigten stickstoffhaltigen Ring steht.

Beispiele für solche Ringe, worin die freistehende Valenz die Bindung an die -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-Gruppe anzeigt, sind solche der Formeln (4) bis (7)

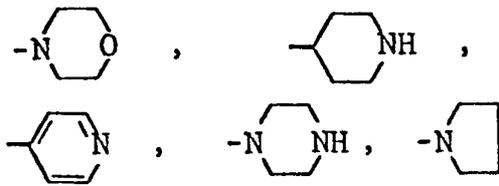


worin R<sub>5</sub> für Wasserstoff oder Alkyl steht.

Symmetrische Bis-pyridonfarbstoffe von ganz besonderem Interesse entsprechen der Formel

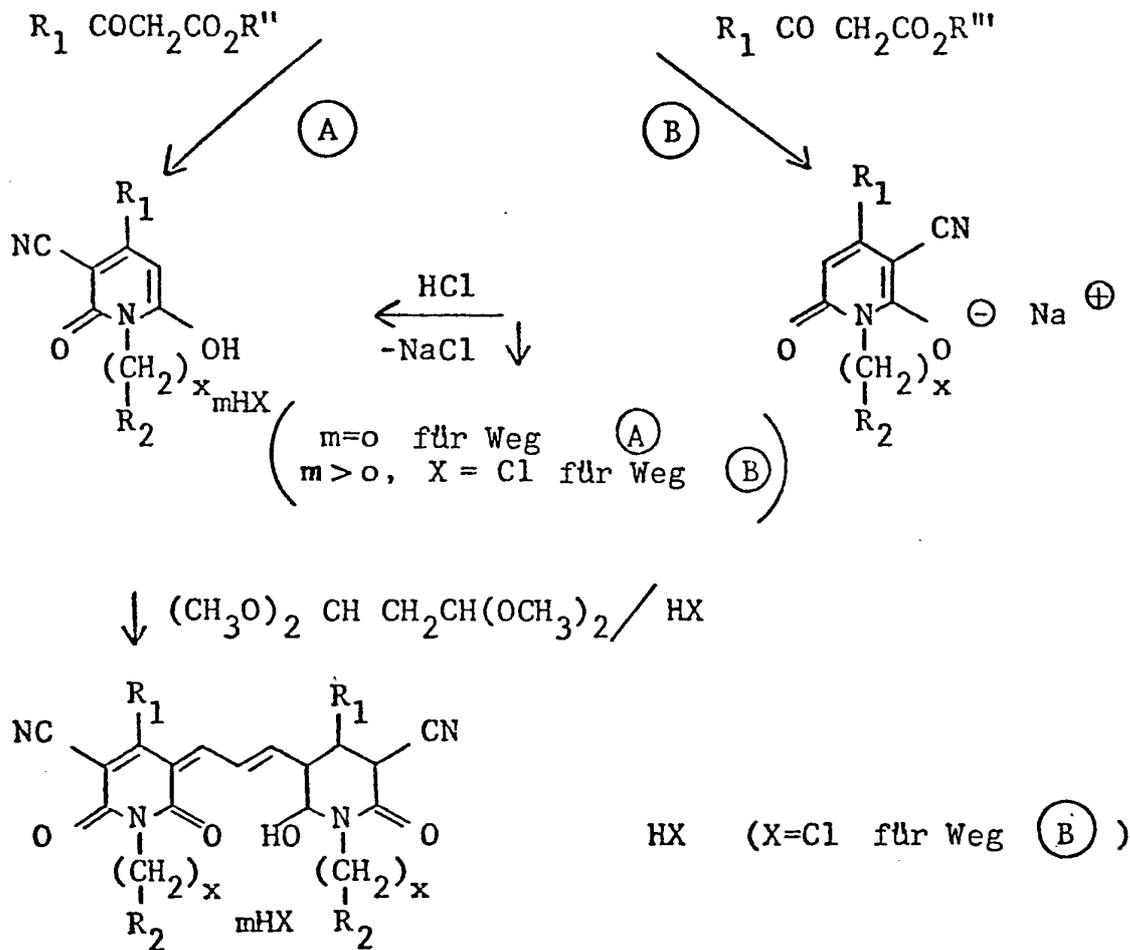
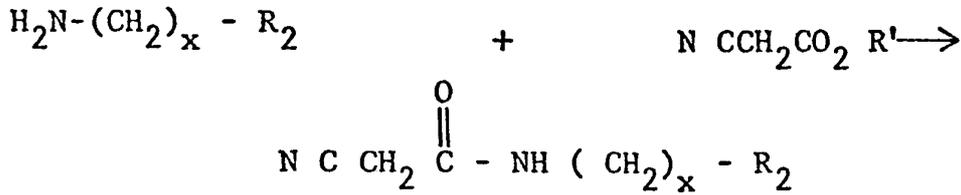


worin x<sub>1</sub> für eine ganze Zahl von 1 bis 3 und X<sub>1</sub> für Halogen steht, n zwischen 1 und 2 liegt sowie R<sub>5</sub> Amino, Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Hydroxyäthylamino, Di-hydroxyäthyl-amino, Aminohydroxy-methyl oder einen Rest der Formeln



darstellt.

Die Farbstoffe der Formel (2) lassen sich schematisch auf folgendem Wege herstellen:



worin  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $x$  und  $\text{X}$  die angegebenen Bedeutungen haben sowie  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  und  $\text{R}'''$  je für Alkyl stehen.

$\text{X}$  ist vorzugsweise Chlorid. Die Gegenwart einer Säure, insbesondere  $\text{HCl}$ , ist von besonderer Bedeutung, um die Verknüpfung der beiden Pyridonringe durch die Propankette zu katalysieren.

Die Farbstoffe der Formel (2) werden als Antihalofarbstoffe in photographischem Material verwendet, und dementsprechend stellt photographisches Silberhalogenid, welches eine mindestens einen Farbstoff der Formel (2) enthaltende Antihaloschicht umfasst, einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Die Antihaloschicht kann eine normale, auf der von der bzw. den Silberhalogenidemulsion(en) abgewandten Seite des

55 Phototrägers gegossene Antihaloschicht sein, oder sie kann dabei als eine Antihalounterschicht vorliegen, die zwischen dem Träger und der untersten Silberhalogenidemulsionsschicht gegossen wird.

Das Bindemittel für die Antihaloschicht ist vorzugsweise 60 Gelatine.

Die Farbstoffe der Formel (1) neigen zur Lichtabsorption im für Antihalofarbstoffe erforderlichen Bereich des sichtbaren Spektrums; um jedoch das erforderliche Spektralgebiet vollständig zu erfassen, ist es häufig wünschenswert, einen weiteren 65 Typus von Antihalofarbstoffen in die Antihaloschicht mitaufzunehmen.

Die Farbstoffe der Formel (2) weisen eine recht gute Substantivität zur Schicht, in der sie gegossen werden, auf, insbe-

sondere wenn das Bindemittel der Schicht Gelatine ist. Dies gilt sogar, wenn im Farbstoff keine langkettigen Alkylgruppen vorliegen. Weiterhin werden die Farbstoffe der Formel (2) durch das in Entwicklerlösungen vorhandene Sulfid leicht gebleicht und diffundieren aus dem photographischen Material heraus.

#### Herstellung von Hydroxypyridonzwischenprodukten

##### 1. Herstellung von 3-Cyan-6-hydroxy-1-( $\beta$ -hydroxyäthylamino)-äthyl-4-methyl-pyridon-2

Man rührt  $\beta$ -Aminoäthylaminoäthanol (20,8 g) und Cyanessigsäureäthylester (22,6 g) in Äthanol (50 ml) 10 Minuten bei Raumtemperatur. Man versetzt mit Acetessigester (26,0 g) und Äthanol (300 ml) und erhitzt 12 Stunden unter Rückfluss. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 20 g.

##### 2. Herstellung von 3-Cyan-6-hydroxy-4-methyl-1-(N-morpholino-3-propyl)-pyridon-2

Man rührt N-(3-Aminopropyl)-morpholin (14,4 g) und Cyanessigsäureäthylester (11,3 g) 15 Minuten bei Raumtemperatur. Man versetzt mit Acetessigester (13,0 g) und Äthanol (100 ml) sowie gleichzeitig mit einer aus Natrium (2,3 g) und Methanol (50 ml) bereiteten Natriummethylatlösung. Man erhitzt 4 Stunden unter Rückfluss. Überschüssiges Chlorwasserstoffgas wird durch die kalte Lösung geleitet, um Natriumchlorid auszufällen, welches abfiltriert wird. Das Filtrat wird zur Herstellung des Farbstoffs verwendet.

##### 3. Herstellung von 1-(3-Amino-2-hydroxy)-propyl-3-cyan-6-hydroxy-4-methyl-pyridon-2

Man vermischt 1,3-Diamino-2-hydroxypropan (18,0 g) und Cyanessigsäureäthylester (22,6 g) und lässt 10 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Man versetzt mit Acetessigester (26 g) und Äthanol (300 ml) und erhitzt 4 Stunden unter Rückfluss. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 11 g.

##### 4. Herstellung von 3-Cyan-1-( $\beta$ -dimethylaminoäthyl)-6-hydroxy-4-methyl-pyridon-2

Man vermischt 2-Dimethylaminoäthylamin (17,6 g) und Cyanessigsäureäthylester (22,6 g) und lässt 10 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Man versetzt mit Acetessigester (26,0 g) und Äthanol (200 ml) und erhitzt 2½ Stunden unter Rückfluss. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 15 g.

##### 5. Herstellung von 1-[3-{Bis-(2-hydroxyäthyl)-aminol-propyl]-3-cyan-6-hydroxy-4-methyl-pyridon-2

Man vermischt Aminopropyläthanolamin (15,2 g) und Cyanessigsäureäthylester (11,3 g) und lässt 15 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Man versetzt mit Acetessigester (13,0 g) und Äthanol (50 ml) sowie gleichzeitig mit einer aus Natrium (2,3 g) und Methanol (100 ml) bereiteten Natrium-

thylatlösung. Man erhitzt 5 Stunden unter Rückfluss. Überschüssiges Chlorwasserstoffgas wird durch die abgekühlte Lösung geleitet, um Natriumchlorid auszufällen. Das Filtrat wird zur Synthese des Farbstoffs verwendet.

##### 6. Herstellung von 3-Cyan-1-(3-dibutylamino)-propyl-6-hydroxy-4-methyl-pyridon-2

Man erhitzt 3-Di-n-butylaminopropylamin (18,6 g) und Cyanessigsäureäthylester (11,3 g) 3 Stunden zusammen unter Rückfluss. Man versetzt mit Acetessigester (13,0 g) und einer aus Natrium (2,3 g) und Methanol (100 ml) bereiteten Natriummethylatlösung und erhitzt 7 Stunden unter Rückfluss. Überschüssiges Chlorwasserstoffgas wird durch die abgekühlte Lösung geleitet und das ausgefällte Natriumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird zur Herstellung des Farbstoffs verwendet.

##### 7. Herstellung von 1-( $\beta$ -Acetamido)-äthyl-3-cyan-6-hydroxy-4-methyl-pyridon-2

Man erhitzt  $\beta$ -Acetamidoäthylamin (10,2 g) und Cyanessigsäureäthylester (11,3 g) in Äthanol (100 ml) 2 Stunden unter Rückfluss. Man versetzt mit Acetessigester (13,0 g) und einer aus Natrium (2,3 g) und Methanol (100 ml) bereiteten Natriummethylatlösung und erhitzt 4 Stunden unter Rückfluss. Die Lösung wird in Wasser gegossen und zur Ausfällung des Produkts angesäuert. Man wäscht dieses mit Wasser und trocknet im Vakuum. Ausbeute 18 g.

##### 8. Herstellung von 1-( $\beta$ -Amino)-äthyl-3-cyan-6-hydroxy-4-methyl-pyridon-2

Man erhitzt Äthylendiamin (6,0 g) und Cyanessigsäureäthylester (11,3 g) in Äthanol (100 ml) 30 Minuten unter Rückfluss. Man versetzt mit Acetessigester (13,0 g) und Äthanol (300 ml) und erhitzt 10 Stunden unter Rückfluss, was einen Niederschlag ergibt, der abfiltriert wird. Man wäscht das Produkt mit Äthanol und trocknet im Vakuum. Ausbeute 10 g.

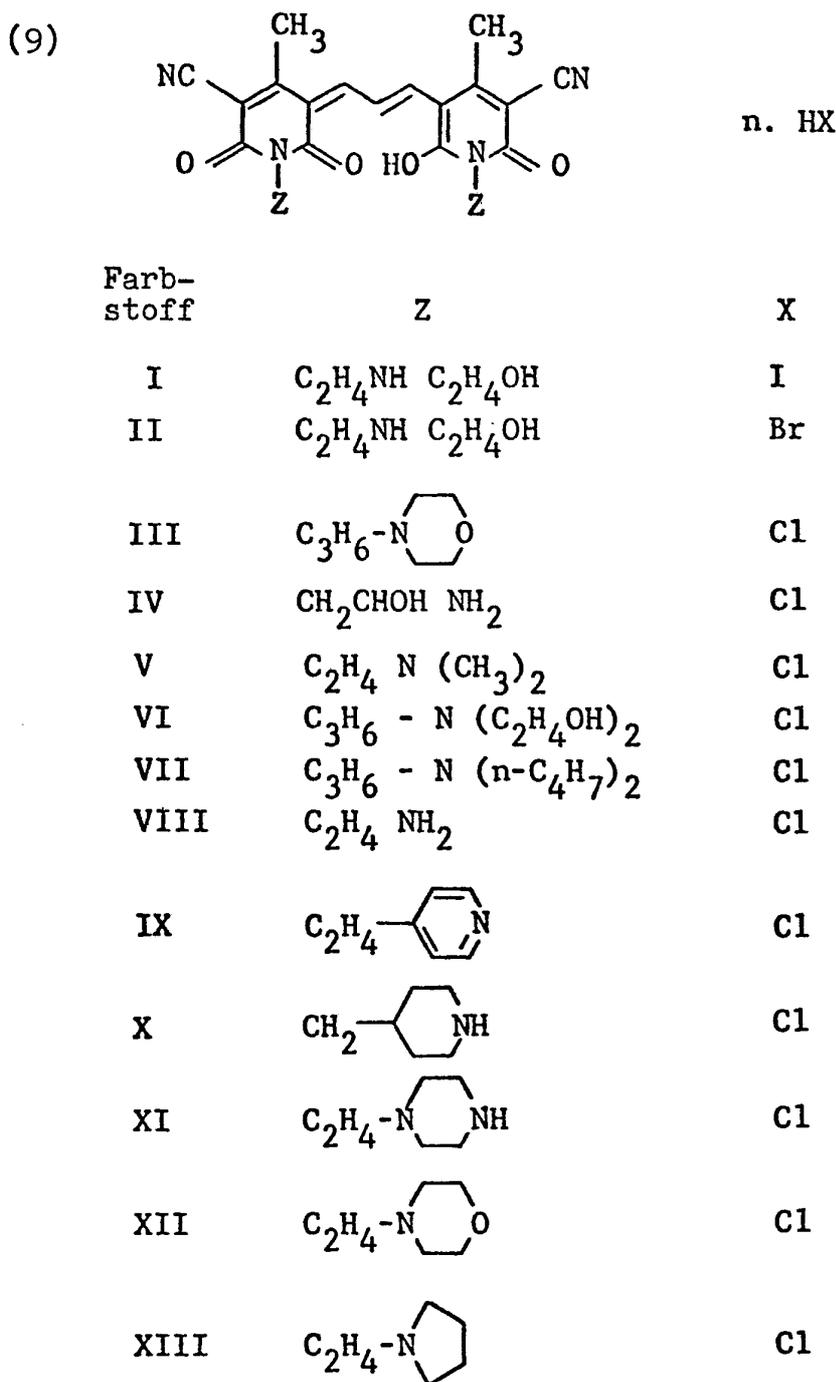
##### 9. Herstellung von 3-Cyan-6-hydroxy-4-methyl-1-(4-pyridyl)-äthyl-pyridon-2

Man erhitzt 4-(2-Aminoäthyl)-pyridin (3,7 g), Cyanessigsäureäthylester (3,4 g) und Äthanol (10 ml) zusammen 10 Minuten unter Rückfluss. Man versetzt mit Acetessigester (4,0 g) und einer aus Natrium (0,7 g) und Methanol (20 ml) bereiteten Natriummethylatlösung und erhitzt 7 Stunden unter Rückfluss. Die Lösung wird mit Äthoxyäthanol auf 100 ml verdünnt und Chlorwasserstoffgas durch die Lösung geleitet. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abfiltriert und das Filtrat zur Synthese des Farbstoffs verwendet.

Die als Feststoff isolierten Hydroxypyridone werden durch Elementaranalyse und NMR charakterisiert. Die Umsetzungen werden durch DSC kontrolliert. Das Verschwinden des Cyanacetamids und die Bildung des Hydroxypyridons verfolgt man durch Besprühen der Platten mit einem Farbewickler und Oxydationsmittel.

## Beispiel 1

In diesem Beispiel hergestellte Farbstoffe



## Herstellung der Farbstoffe

## Herstellung des Farbstoffs I

Man vermischt das Hydroxypyridonzwischenprodukt 1 (4,5 g), Tetramethoxypropan (1,64 g), Methoxyäthanol (50 ml) und 66%ige Jodwasserstoffsäure (4 g) und erhitzt 4 Stunden unter Rückfluss. Der schwarze Niederschlag wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 3 g.

## Herstellung des Farbstoffs II

Man vermischt das Hydroxypyridonzwischenprodukt 1 (4,5 g), Methoxyäthanol (100 ml) und 48%ige Bromwasserstoffsäure (2,3 ml) und erhitzt 4 Stunden unter Rückfluss. Der gebildete schwarze Niederschlag wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4 g.

55

## Herstellung des Farbstoffs III

Man behandelt das Hydroxypyridonzwischenprodukt 2 enthaltende Filtrat mit Tetramethoxypropan (8,2 g) und erhitzt 6 Stunden unter Rückfluss. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Äthanol gewaschen. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute 10 g.

## Herstellung des Farbstoffs IV

Man vermischt das Hydroxypyridonzwischenprodukt 3 (5,5 g) mit Methoxyäthanol (100 ml) und gibt konzentrierte Salzsäure (5 ml) dazu. Man versetzt mit Tetramethoxypropan (2,0 g) und erhitzt 2 Stunden unter Rückfluss. Das Produkt wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 5 g.

**Herstellung des Farbstoffs V**

Man verfährt dabei im wesentlichen wie für den Farbstoff IV, jedoch unter Verwendung des Hydroxypyridonzwischenprodukts 4 (5,0 g) anstelle von 3 Ausbeute 4 g.

**Herstellung des Farbstoffs VI**

Man verfährt im wesentlichen wie für den Farbstoff III, jedoch unter Verwendung des Hydroxypyridonzwischenprodukts 5 anstelle von 2. Ausbeute 4 g.

**Herstellung des Farbstoffs VII**

Man verfährt im wesentlichen wie für den Farbstoff III, jedoch unter Verwendung des Hydroxypyridonzwischenprodukts 6 anstelle von 2. Das Produkt wird ebenfalls mit Wasser gewaschen. Ausbeute 12 g.

**Herstellung des Farbstoffs VIII**

Man erhitzt das Hydroxypyridonzwischenprodukt 7 (5,9 g), Tetramethoxypropan (2,1 ml), Pyridin (2 ml) und Äthanol (25 ml) 10 Stunden zusammen unter Rückfluss. Nach Abkühlen wird der purpurne Feststoff abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 5,2 g. Der Feststoff (5,0 g) in Methoxyäthanol (100 ml) wird mit konzentrierter Salzsäure (25 ml) behandelt. Unter kräftigem Rühren erhitzt man 15 Stunden unter Rückfluss. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und das Produkt abfiltriert. Nach Waschen mit Methoxyäthanol und Äthanol trocknet man das Produkt im Vakuum. Ausbeute 2,9 g.

Auf einem anderen Wege stellt man den Farbstoff dadurch her, dass man das Hydroxypyridonzwischenprodukt 8 (1,93 g) in Methoxyäthanol (70 ml) mit konzentrierter Salzsäure (1 ml) und Anilinoacroleinhydrochlorid (2,59 g) erhitzt. Nach 4 Stunden Erhitzen unter Rückfluss wird der Farbstoff abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1,9 g.

**Herstellung des Farbstoffs IX**

Man verfährt dabei im wesentlichen wie für den Farbstoff III, jedoch verwendet man das Hydroxypyridonzwischenprodukt 9 anstelle von 2. Ausbeute 1,3 g.

Die Arbeitsweisen zur Herstellung der Farbstoffe X–XIII sind den oben beschriebenen ähnlich.

Die Farbstoffe werden üblicherweise durch NMR, Spektroskopie im Sichtbaren (598 nm) und Elementaranalyse charakterisiert. Der Wert für n liegt normalerweise zwischen 1 und 2, stellt jedoch häufig keine genaue Zahl dar.

**Beispiel 2**

Gefärbte, gegossene Gelatineschichten werden wie folgt hergestellt:

**Stammlösungen**

6% Gelatine: Gelatine 6 g, destilliertes Wasser 94 ml. 30 Minuten bei Raumtemperatur quellen und dann bei 60 °C auflösen. Auf 40 °C bringen.

Farbstoff:  $25 \cdot 10^{-3}$ -molar. 0,25 mMol Farbstoff in 10 ml Wasser oder 2-Äthoxyäthanol auflösen. Die Lösung auf 40 °C bringen.

Härter: 1%. 100 mg des Härters Dichlortriazin in 10 ml Wasser auflösen. Die Lösung auf 40 °C bringen.

Netzmittel: 5%iges neutrales Netzmittel.

**Giesslösung**

Gelatinestammlösung 3,5 ml

destilliertes Wasser 5,0 ml

Netzmittel 0,25 ml

5 Farbstoff 0,232 ml

Härter 1,0 ml

Manchmal ist es erforderlich, die Gelatinelösung nach Zusatz des Farbstoffs mit Ultraschall zu behandeln.

10 Bei 40 °C auf Platten mit daran befestigtem Triacetatträger giessen und 5 Minuten auf einer kalten Platte (etwa 10 °C) verfestigen lassen. Bei Raumtemperatur trocknen.

Gelgiessgewicht 91,3 mg/dm<sup>2</sup>

15 mMol Farbstoff/100 g Gel 2,76

Farbstoffgiessgewicht 0,0025 mMol/dm<sup>2</sup>

Aus den Farbstoffen I bis XIII werden dreizehn Proben hergestellt.

20 Messung der Substantivität

Man schneidet eine 5-cm<sup>2</sup>-Scheibe aus und misst das sichtbare Spektrum. Die Scheibe wird 30 Minuten in Wasser (7,5 ml) getränkt, trocknen gelassen und die Probe wiederum gemessen.

25 Substantivität =  $\frac{D_{\max} \text{ der getränkten Scheibe}}{D_{\max} \text{ der ungetränkten Scheibe}} \times 100$

Messung der Bleichbarkeit

30 Man taucht einen 2,5 × 7,5 cm grossen Streifen 2,5 Minuten in Entwickler sowie 2 Minuten in Fixierbad und wäscht vor dem Trocknen 10 Minuten in Wasser.

Bleichbarkeit =  $100 \left( 1 - \frac{D_{\max} \text{ des gebleichten Streifens}}{D_{\max} \text{ des ungebleichten Streifens}} \right)$

35

Der verwendete Entwickler enthält auf 1000 ml 2 g Metol, 75 g Natriumsulfit (wasserfrei), 8 g Hydrochinon, 37,5 g Natriumcarbonat (wasserfrei) und 2 g Kaliumbromid.

40 Das verwendete Fixierbad enthält 82 g Ammoniumthiosulfat auf 1000 ml.

Man erhält die folgenden Ergebnisse.

Farbstoff	Lichtabsorption in der Schicht (nm)	Substantivität %	Bleichbarkeit %
45 I	600 und 500	97	99
II	600 und 500	96	99
II	512	100	100
50 IV	598 (510)	100	100
V	496 (580)	91	100
VI	550	74	98
VII	542	80	100
VIII	500–646	97	99
55 IX	605	65	100
X	538	99	100
XI	458–606	93	98
XII	518 (580)	99	98
XIII	520 (585)	100	100