



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 938 A5

⑤① Int. Cl.4: G 03 C 7/38

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 3369/78

⑫② Anmeldungsdatum: 29.03.1978

⑫③ Priorität(en): 30.03.1977 IT 48740/77

⑫④ Patent erteilt: 15.04.1985

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.04.1985

⑦③ Inhaber:
Minnesota Mining and Manufacturing Company,
Saint Paul/MN (US)

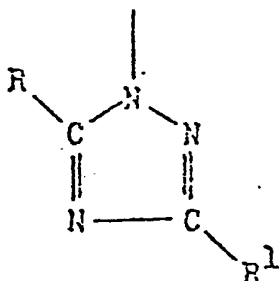
⑦② Erfinder:
Quaglia, Andrea, Albisola Mare (IT)

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Zweiäquivalent-Purpurkuppler, Verfahren zu deren Herstellung und farbenphotographisches Aufzeichnungsmaterial.**

- ⑤⑦ Ein Zweiäquivalent-Purpurkuppler mit einem 5-Pyrazolon-Ring weist die folgenden Substituenten auf:
- in der 1-Stellung eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Phenylgruppe,
 - in der 3-Stellung eine Anilino- oder Amidgruppe und
 - in der 4-Stellung eine 1,2,4-Triazolgruppe der allgemeinen Formel

Der oben genannte Purpurkuppler kann zur Herstellung von farbphotographischem Aufzeichnungsmaterial verwendet werden, das in mindestens einer der Silberhalogenidemulsionsschichten Farbkuppler enthält.



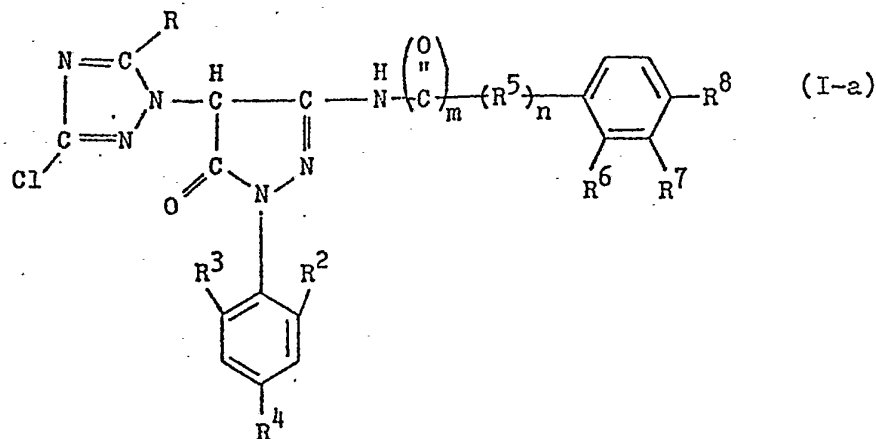
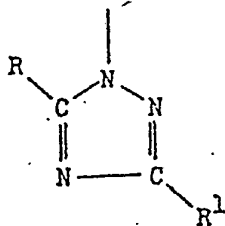
in der R ein Wasserstoffatom oder einen C₁₋₃-Alkylrest und R¹ ein Chloratom oder einen C₁₋₃-Alkylrest bedeuten, wobei R und R¹ nicht gleichzeitig Alkylreste sind.

Ein Verfahren zur Herstellung des Purpurkupplers ist beschrieben.

PATENTANSPRÜCHE

1. Zweiäquivalent-Purpurkuppler mit einem 5-Pyrazolon-Ring sowie

- a) in der 1-Stellung eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Phenylgruppe,
- b) in der 3-Stellung eine Anilino- oder Amidgruppe und
- c) in der 4-Stellung eine 1,2,4-Triazolgruppe der allgemeinen Formel



in der R ein Wasserstoffatom oder einen C₁₋₃-Alkylrest, R² ein Chloratom und R³ und R⁴ Chloratome oder C₁₋₃-Alkyl- oder C₁₋₃-Alkoxyreste bedeuten, m den Wert 0 oder 1 hat, n den Wert 0 oder 1 hat, jedoch nicht grösser als m ist, R⁵ eine C₁₋₄-Alkyl- oder eine C₁₋₄-Alkylendioxygruppe mit an den Benzolring gebundenem Sauerstoffatom, R⁶ ein Wasserstoffatom oder einen C₁₋₂₅-Alkyl- oder C₁₋₂₅-Alkoxyrest und R⁷ und R⁸ Wasserstoffatome, C₁₋₂₅-Alkyl- oder C₁₋₂₅-Alkoxyreste oder Phenoxyalkylenamidgruppen bedeuten, wobei R⁶, R⁷ und R⁸ so ausgewählt sind, dass gleichzeitig nur einer der Reste R⁶ und R⁷ und nur einer der Reste R⁷ und R⁸ eine andere Bedeutung als ein Wasserstoffatom hat.

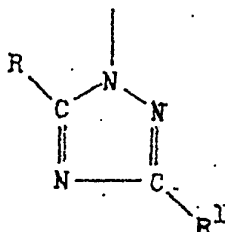
5. Purpurkuppler nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass R³ und R⁴ Chloratome bedeuten, m den Wert 1 und n den Wert 0 hat und R⁷ eine Phenoxyalkylenamidgruppe darstellt.

6. Purpurkuppler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass R⁷ eine Phenoxybutyramidgruppe darstellt.

7. Purpurkuppler nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R⁷ mindestens einen Alkylrest in der m- oder p-Stellung der Phenoxygruppe aufweist.

8. Verfahren zur Herstellung neuer Zweiäquivalent-Purpurkuppler mit einem 5-Pyrazolon-Ring sowie

- a) in der 1-Stellung eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Phenylgruppe,
- b) in der 3-Stellung eine Anilino- oder Amidgruppe und
- c) in der 4-Stellung eine 1,2,4-Triazolgruppe der allgemeinen Formel



in der R ein Wasserstoffatom oder einen C₁₋₃-Alkylrest und R¹ ein Chloratom oder einen C₁₋₃-Alkylrest bedeuten, wobei R und R¹ nicht gleichzeitig Alkylreste sind.

2. Purpurkuppler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R eine Methylgruppe darstellt.

3. Purpurkuppler nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine endständige, Diffusionsfestigkeit verleihende aliphatische Kette aufweisen, die an mindestens eine Stellung des Benzolkerns der Anilino- oder Amidgruppe gebunden ist.

4. Purpurkuppler nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I-a

in der R ein Wasserstoffatom oder einen C₁₋₃-Alkylrest und R¹ ein Chloratom oder einen C₁₋₃-Alkylrest bedeuten, wobei R und R¹ nicht gleichzeitig Alkylreste sind, durch

a) Umsetzung eines α-Halogenacetessigsäurealkylesters mit einem entsprechenden 1,2,4-Triazol in Gegenwart einer stickstoffhaltigen organischen Base und eines organischen Lösungsmittels,

b) Umsetzung des erhaltenen α-Triazolylacetessigsäurealkylesters mit einem Phenylisothiocyanat und

c) Umsetzung des erhaltenen α-Triazolylthiomalonanilids mit einem entsprechenden halogensubstituierten Phenylhydrazin und Cyclisation des erhaltenen Hydrazons, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung (c) in Gegenwart eines Carbonsäurealkylesters als Lösungsmittel durchgeführt wird.

9. Farbenphotographisches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es in mindestens einer der Silberhalogenidemulsionsschichten einen Purpurkuppler nach Anspruch 1 enthält.

10. Farbenphotographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es der Purpurkuppler gelöst in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel enthält.

Die Erfindung betrifft Zweiäquivalent-Farbkuppler, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie farbenphotographisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, in dem diese Farbkuppler enthalten sind.

Bekanntlich können Farbbilder durch chromogene Entwicklung hergestellt werden. Hier wird der photographische Prozess der Reduktion des belichteten Halogensilbers mit

einer Farbstoffkupplung kombiniert. Als Entwickler dienen primäre aromatische Amine, deren Oxidationsprodukte sich mit anwesenden Farbkupplern zu den Bildfarbstoffen vereinigen.

Die Farbkuppler müssen unter den Lagerungsbedingungen stabil sein und sollen stabile photographische Farbstoffe unter möglichst geringem Silberverbrauch bilden.

Farbkuppler erfordern normalerweise vier Äquivalente reduziertes Silberhalogenid zur Bildung eines Farbstoffmoleküls. Vorzugsweise werden jedoch in der Photographie spezielle Farbkuppler verwendet, die nur zwei reduzierte Silberhalogenidäquivalente pro Farbstoffmolekül erfordern. Derartige Farbkuppler können in einem Entwicklerbad (Badkuppler) verwendet werden. In diesem Fall dürfen sie keine Ballastgruppen tragen, die ihre Diffusion hemmen. Die Farbkuppler können auch in photographischem Aufzeichnungsmaterial verwendet werden, das mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht enthält. In diesem Fall sind Farbkuppler erforderlich, die endständige aliphatische Ketten aufweisen, um den Farbkupplern Diffusionsfestigkeit zu verleihen.

Die diffusionsfesten Farbkuppler werden im allgemeinen einer Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer dazu benachbarten Schicht des photographischen Aufzeichnungsmaterials entweder in Form einer wässrig-alkalischen Lösung oder gelöst in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel, das in der Beschichtungsmasse dispergiert ist, einverleibt. Bei Verwendung einer wässrig alkalischen Lösung muss das Farbkupplermolekül mindestens eine Sulfonsäure- oder Carboxylgruppe enthalten.

Das zweitgenannte Verfahren wird auch als Verfahren mit «geschützten Kupplern» bezeichnet, bei dem der Farbkuppler in feinste Tröpfchen von wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln eingelagert wird, die anschliessend als feinste Tröpfchen in einem hydrophilen kolloidalen Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, dispergiert werden. Es können jedoch auch andere bekannte polymere kolloidale Bindemittel verwendet werden. Das Verfahren mit geschützten Kupplern ist beispielsweise in den US-PSen 2 322 027, 2 801 170, 2 801 171 und 2 991 177 beschrieben.

Die Farbstoffbildung soll bestimmte erwünschte Eigenschaften aufweisen, beispielsweise Feinheit des Bildkornes und modulierten Kontrast. Die ist beispielsweise in den US-PSen 2 689 793, 2 742 832, 2 998 314 und 3 227 554 beschrieben.

Die in der Farbphotographie üblichen Purpurkuppler leiten sich von 5-Pyrazolonen ab, die in der 1-Stellung eine Phenylgruppe tragen. Brauchbare Farbkuppler sind beispielsweise solche Verbindungen, die in der 1-Stellung des 5-Pyrazolonringes eine Phenylgruppe tragen, die in mindestens einer der 2-, 4- und 6-Stellung durch ein Halogenatom substituiert ist; vgl. beispielsweise die US-PSen 2 600 788 und 3 062 653.

Besonders brauchbare Purpurkuppler enthalten eine Anilingroupe in der 3-Stellung des 5-Pyrazolonringes; vgl. beispielsweise die US-PSen 2 311 082, 2 983 611, 3 127 269 und 3 152 896.

Es gibt eine umfangreiche Literatur über 5-Pyrazolon-Purpurkuppler, doch werden Zweitäquivalent-Purpurkuppler zur Zeit noch nicht eingesetzt. Dies beruht darauf, dass es schwierig ist, Farbkuppler zu finden, die die gewünschten Eigenschaften aufweisen, und dass auch die Herstellung dieser Verbindungen schwierig ist.

Beispielsweise wurden Farbkuppler des 3-Anilino-5-pyrazolontyps nur in beschränktem Umfang eingesetzt, weil sich bei der Umsetzung eines Phenylhydrazins mit Verbindungen des Äthylacetylmalonatmonothioanilidtyps keine Pyrazolonbildung erfolgte; vgl. z.B. J. Am. Chem. Soc., Bd. 44 (1922), S. 1551 bis 1557.

Derartige Schwierigkeiten können durch Umsetzung einer Verbindung vom Typ der α -Aryloxy- β -methylthio- β -anilinoacrylsäureäthylester mit einem aromatischen Hydrazin überwunden werden. Dieses Verfahren wurde zur Herstellung der

in der US-PS 3 419 391 beschriebenen Kuppler verwendet. Diese Verfahren sind jedoch zur allgemeinen Herstellung von Zweitäquivalent-5-Pyrazolon-Purpurkupplern wenig brauchbar, und die in der US-PS speziell beschriebenen Farbkuppler haben keine praktische Verwendung gefunden.

Erst seit kurzem gibt es Veröffentlichungen über Zweitäquivalent-5-Pyrazolon-Farbkuppler, die technisch interessant sind; vgl. DE-OSen 2 536 191 und 2 703 589 sowie JA-AS 20 937/68.

In der DE-OS 2 703 589 sind 1-(Halogenphenyl)-5-oxo-2-pyrazolon-Zweitäquivalent-Purpurkuppler mit einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest in der 4-Stellung des Pyrazolonringes beschrieben. Speziell beschriebene heterocyclische Substituenten sind die Imidazolgruppe und bestimmte Derivate, die 1,2,3-Triazolgruppe und bestimmte Derivate sowie die 1,2,4-Triazolgruppe und bestimmte Derivate. Die speziell beschriebenen 1,2,4-Triazolverbindungen tragen in der 3- und 5-Stellung nur Amino- oder Carboxylgruppen oder Alkylreste. Diese Verbindungen werden durch unmittelbare Umsetzung des entsprechenden Triazols mit dem 5-Pyrazolon hergestellt.

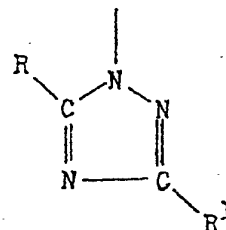
In der JA-AS 20 937/68 sind 5-Pyrazolone mit 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Resten in der 4-Stellung mit mehr als 2 Stickstoffatomen beschrieben. Unter den heterocyclischen Resten befindet sich die 3,5-Dichlor-1,2,4-triazolgruppe.

In der DE-OS 2 536 191 sind schliesslich bestimmte Zweitäquivalent-Purpurkuppler beschrieben, die durch Kondensation einer 5-Pyrazolonverbindung mit einem substituierbaren Halogenatom in der 4-Stellung mit einer stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindung hergestellt worden sind. Dieses Verfahren ist für die technische Herstellung der Farbkuppler unbefriedigend, da bei der Umsetzung verschiedene Produkte entstehen, deren Trennung Schwierigkeiten verursacht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, spezielle Zweitäquivalent-Purpurkuppler mit einem 5-Pyrazolon-Ring zu schaffen, die sich durch besonders gute Eigenschaften in farbenphotographischem Aufzeichnungsmaterial auszeichnen. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Die Erfindung betrifft Zweitäquivalent-Purpurkuppler mit einem 5-Pyrazolon-Ring sowie

- a) in der 1-Stellung eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Phenylgruppe,
- b) in der 3-Stellung eine Anilino- oder Amidgruppe, vorzugsweise eine Amidgruppe, und
- c) in der 4-Stellung eine 1,2,4-Triazolgruppe der allgemeinen Formel



in der R ein Wasserstoffatom oder einen C_{1-3} -Alkylrest und R^1 ein Chloratom oder einen C_{1-3} -Alkylrest bedeuten, wobei R und R^1 nicht gleichzeitig Alkylreste sind.

Beim erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung der beschriebenen Zweitäquivalent-Purpurkuppler führt man die folgenden Stufen aus:

a) Umsetzung eines α -Halogenacetessigsäurealkylesters mit einem entsprechenden 1,2,4-Triazol in Gegenwart einer stickstoffhaltigen organischen Base und eines organischen Lösungsmittels,

b) Umsetzung des erhaltenen α -Triazolylacetessigsäurealkylesters mit einem Phenylisothiocyanat,

c) Umsetzung des erhaltenen α -Triazolylthiomalonanilids mit einem entsprechenden halogensubstituierten Phenylhydrazin und Cyclisation des erhaltenen Hydrazons.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung (c) in Gegenwart eines Carbonsäurealkylesters als Lösungsmittel durchgeführt wird.

Die erfindungsgemässen Purpurkuppler der vorstehend beschriebenen Art weisen mindestens eine endständige Diffusionsfestigkeit verleihende aliphatische Kette auf, die an die Phenylgruppe in der 1-Stellung und/oder den Benzolkern der Anilino- oder Amidgruppe, vorzugsweise der Amidgruppe, gebunden ist.

Speziell betrifft die Erfindung Purpurkuppler der vorstehend beschriebenen Art, in denen die endständigen aliphatischen Ketten an den Benzolkern der Anilid- oder Amidgruppe, insbesondere der Benzamidgruppe in der 3-Stellung durch eine kovalente Bindung oder indirekt durch eine komplexe Bindung der nachstehend erläuterten Art gebunden sind.

Die Erfindung betrifft ferner farbenphotographisches Aufzeichnungsmaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es in mindestens einer der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten, einen erfindungsgemässen Purpurkuppler der vorstehend beschriebenen Art enthält.

Ein bevorzugtes farbenphotographisches Aufzeichnungsmaterial der vorstehend beschriebenen Art, enthält den erfindungsgemässen Purpurkuppler gelöst in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel und dispergiert in der Schicht.

Die durch mindestens ein Halogenatom substituierte Phenylgruppe in der 1-Stellung des 5-Pyrazolon-Ringes bedeutet eine Phenylgruppe, die mindestens ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom in mindestens einer der 2-, 4- und 6-Stellung trägt. Ausser dem Halogenatom oder den Halogenatomen kann die Phenylgruppe noch mindestens einen weiteren Substituenten tragen. Vorzugsweise enthält die Phenylgruppe einen oder zwei Substituenten in der 2-, 4- und 6-Stellung. Typische bekannte Substituenten sind beispielsweise die Trifluormethyl- oder Cyanogruppe, Carbonsäurealkylester-, Alkyl- oder Alkoxyreste mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Speziell bevorzugte Reste sind die Methyl- und Methoxygruppe. Die 5-Stellung der 3-Chlor-1,2,4-triazolgruppe kann ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatomen aufweisen.

Die endständigen aliphatischen Ketten, vorzugsweise endständige Alkylreste an der Phenylgruppe in der 1-Stellung oder vorzugsweise am Benzolkern der Anilinogruppe in der 3-Stellung des 5-Pyrazolon-Ringes sollen dem Molekül Diffusionsfestigkeit verleihen. Diese Reste enthalten gewöhnlich mindestens 8 und bis zu 30 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 10 bis 20 Kohlenstoffatome.

Eine komplexe Bindung zwischen den Diffusionsfestigkeit verleihenden aliphatischen Ketten und dem Benzolkern der Anilinogruppe oder der Amidgruppe in der 3-Stellung des 5-Pyrazolon-Ringes bedeutet in der Regel eine zweiwertige Gruppe, beispielsweise eine Phenylengruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, eine Amino-, Alkyl-, Carbonyl- oder Sulfonylgruppe oder deren Kombinationen, beispielsweise eine Carbonylamino-, Alkylencarbonylamino-, Oxyalkylencarbonylamino- oder Phenylalkylencarbonylamino- oder eine Succinimido- oder Phthalimidogruppe, wie sie bei-

spielsweise in der GB-PS 997 550 beschrieben sind.

Die Stufe (a) des erfindungsgemässen Verfahrens ist kritisch, da sie mit 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen weder abläuft noch annehmbare Ergebnisse liefert. Bei der bevorzugten Verwendung eines entsprechenden unsubstituierten 1,2,4-Triazols oder eines in der 3-Stellung durch ein Chloratom und in der 5-Stellung durch ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest substituierten 1,2,4-Triazols verläuft jedoch die Reaktion in guter Ausbeute.

Die Bedingungen dieser Umsetzung sind gewöhnlich die normalen Bedingungen einer Säure-Base-Kondensationsreaktion, vorzugsweise der Anlagerung einer stickstoffhaltigen organischen Base des Trialkylamintyps, wie Triäthylamin, Triäthanolamin oder Diäthylanilin. Als organisches Lösungsmittel werden Aceton und Acetonitril bevorzugt.

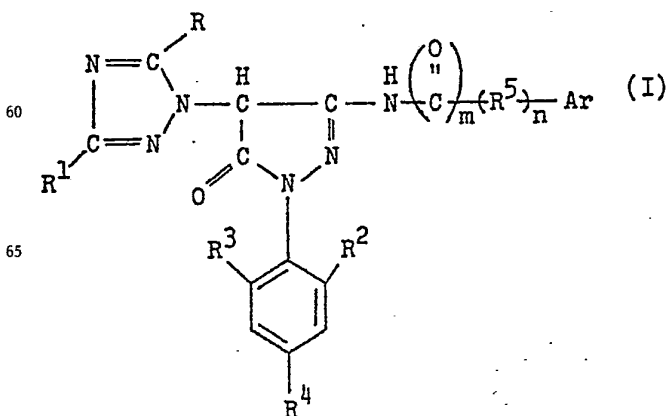
Die Stufe (b) erfolgt vorzugsweise in Gegenwart einer stickstoffhaltigen organischen Base des Trialkylamintyps oder einer anorganischen Base, wie Natriummethylat oder Natriumcarbonat, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie Dimethylformamid, Acetonitril, eines Alkohols, Aceton oder eines Äthers. In der Stufe (c), bei der das Hydrazon gebildet wird, ist die Art des verwendeten Lösungsmittels kritisch. Die Umsetzung verläuft in Gegenwart von Essigsäure oder Äthanol entweder nicht oder in sehr geringer Ausbeute. Bei Verwendung von Dioxan oder Acetonitril ist die Ausbeute unbefriedigend. Gute Ausbeuten werden erhalten, wenn die Umsetzung erfindungsgemäss in Gegenwart eines Carbonsäurealkylesters, vorzugsweise eines Esters mit einem Siedepunkt von 30 bis 150 °C, insbesondere von 50 bis 100 °C, durchgeführt wird. Spezielle Beispiele für verwendbare Carbonsäurealkylester sind Ameisensäuremethylester, Ameisensäureäthylester, Essigsäuremethylester, Essigsäureäthylester, Essigsäureisopropylester, Essigsäure-tert.-butylester, Essigsäure-n-propylester, Essigsäure-n-butylester, Essigsäureisoamylester und Propionsäureäthylester.

Die Stufe (c) führt zur Bildung eines Hydrazons und in dieser Stufe wird der 5-Pyrazolon-Ring gebildet. Zur Cyclisation muss das entstandene Produkt nicht isoliert werden. In der Regel wird nach beendeter Umsetzung in Stufe (c) eine anorganische Base, wie Natriummethylat oder Natriumcarbonat, oder eine Säure, wie Essigsäure, zugesetzt.

Im Spezialfall der Verwendung eines Phenylisothiocyanats in Stufe (b) mit einer Nitrogruppe enthält die 5-Pyrazolonverbindung in der 3-Stellung eine durch eine Nitrogruppe substituierte Anilinogruppe, die sich leicht zu einer Aminogruppe reduzieren und sodann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Umsetzung mit Säurechloriden oder Anhydriden, acylieren lässt.

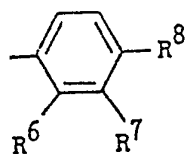
Es wurde festgestellt, dass die Wahl bestimmter Substituenten an einer 1,2,4-Triazolgruppe, die an einem Purpurkuppler des 5-Pyrazolontyps steht, für die Brauchbarkeit dieser Kuppler von entscheidender Bedeutung ist.

Bevorzugte erfindungsgemässe Zweiäquivalent-Purpurkuppler haben die allgemeine Formel I



in der R^2 ein Chlor- oder Bromatom, vorzugsweise ein Chloratom, R^3 und R^4 Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatome oder C_{1-3} -Alkyl- oder C_{1-3} -Alkoxyreste, vorzugsweise Chlor- oder Bromatome, Methoxy- oder Methylgruppen und insbesondere Chloratome oder Methylgruppen bedeuten. R^5 ist ein C_{1-4} -Alkylrest oder ein C_{1-4} -Alkylnoxidrest, wobei das Sauerstoffatom an den Rest Ar gebunden ist. m hat den Wert 0 oder 1 und n den Wert 0 oder 1, jedoch ist n nicht grösser als m. Ar ist eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, R bedeutet ein Wasserstoffatom oder einen C_{1-3} -Alkylrest und R^1 bedeutet ein Chloratom oder einen C_{1-3} -Alkylrest. R und R^1 sollen nicht gleichzeitig Alkylreste darstellen. Diese Purpurkuppler haben ausgezeichnete Eigenschaften in farbenphotographischem Aufzeichnungsmaterial, insbesondere hinsichtlich niedrigem Schleier, Reaktionsfähigkeit und Kontrast.

Vorzugsweise hat die Gruppe Ar die allgemeine Formel

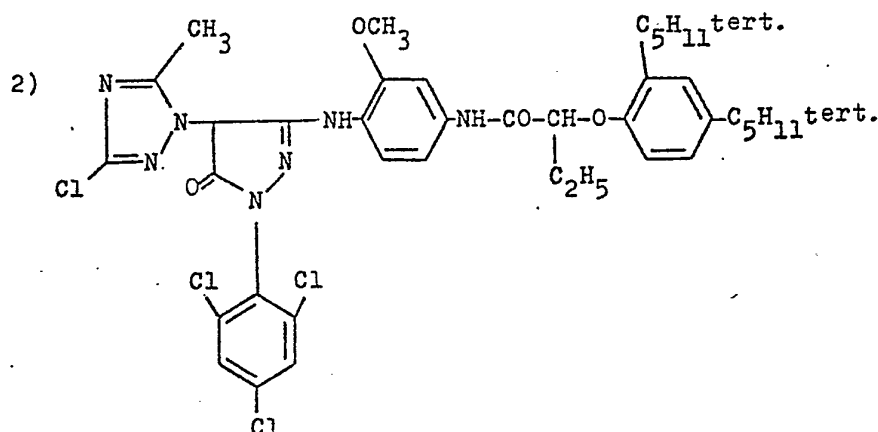
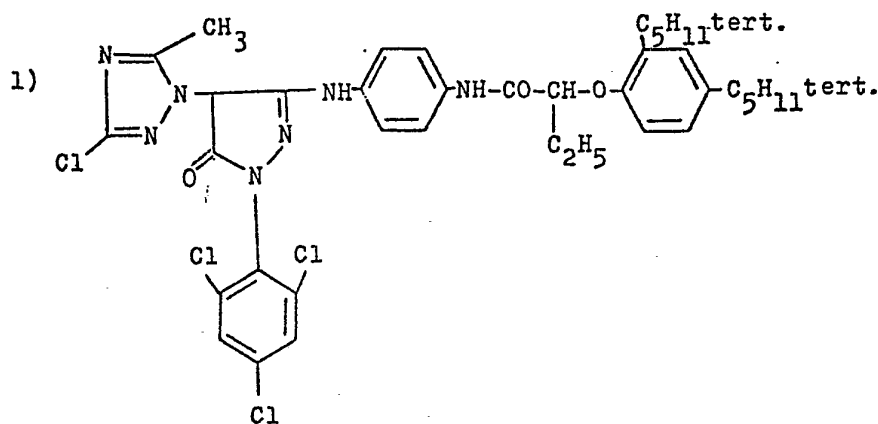


in der R^6 ein Wasserstoffatom, einen C_{1-25} -Alkyl- oder C_{1-25} -Alkoxyrest darstellt und R^7 und R^8 Wasserstoffatome, C_{1-25} -Alkyl- oder C_{1-25} -Alkoxyreste oder Phenoxyalkylenami-

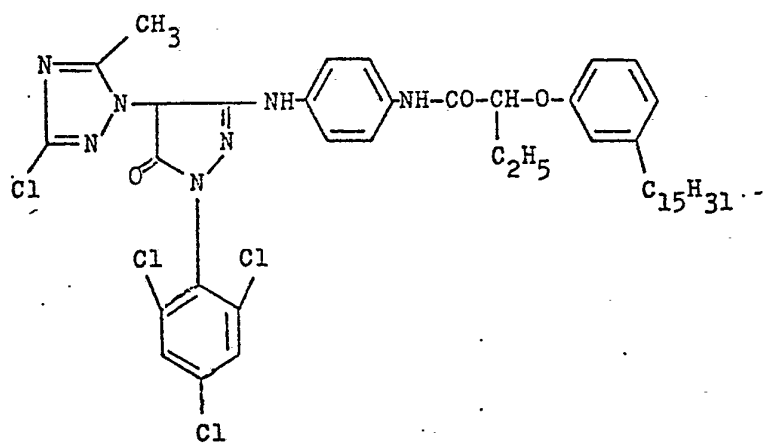
dogruppen, vorzugsweise Butyramidogruppen bedeuten, und wobei gleichzeitig nur einer der Reste R^6 und R^7 und nur einer der Reste R^7 und R^8 eine andere Bedeutung als ein Wasserstoffatom hat. Vorzugsweise bedeutet der Rest R^7 oder R^8 eine Phenoxyalkylenamidogruppe. Die Phenoxygruppe enthält vorzugsweise in der 3-Stellung einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 12 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder die 2- und 4-Stellungen sind beide durch Alkyl- oder Alkoxyreste mit mindestens drei Kohlenstoffatomen und insgesamt mindestens 9 Kohlenstoffatomen substituiert. Wenn m den Wert 0 hat, ist die Phenoxyalkylenamidogruppe vorzugsweise in der p-Stellung, wenn m den Wert 1 hat, vorzugsweise in der m-Stellung gebunden.

Versuche zur Herstellung von Zweiäquivalent-Purpurkupplern der 5-Pyrazolonreihe, die in der 4-Stellung einen unsubstituierten oder unterschiedlich substituierten 1,2,4-Triazolrest tragen, beispielsweise nur ein Chloratom in der 5-Stellung oder Methylgruppen sowohl in der 3- als auch 5-Stellung, waren erfolglos entweder auf Grund von Schwierigkeiten bei der Herstellung (beispielsweise im Falle von 3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol) oder zu schlechter Eigenschaften der erhaltenen Farbkuppler (schlechte Löslichkeit der unsubstituierten 1,2,4-Triazolverbindungen und zu hohe Reaktionsfähigkeit mit Schleierbildung im Falle von 3-Chlor-1,2,4-triazolverbindungen).

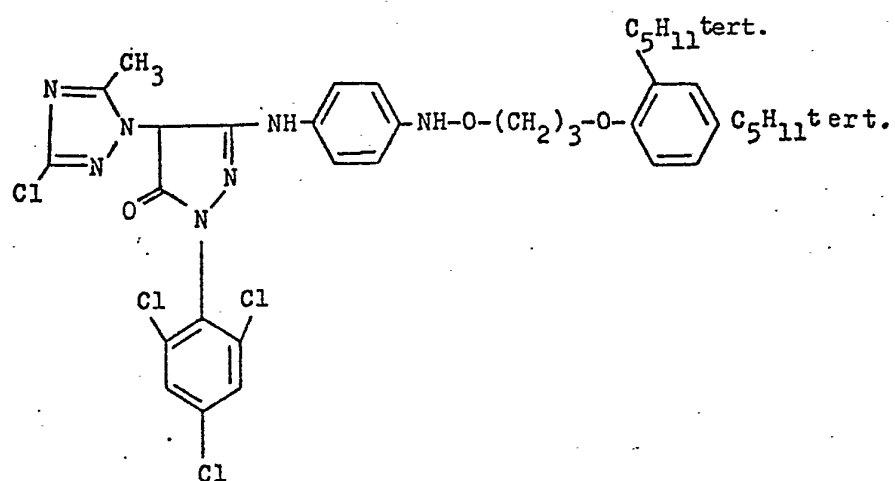
Spezielle Beispiele für erfindungsgemässe Purpurkuppler sind nachstehend aufgeführt:



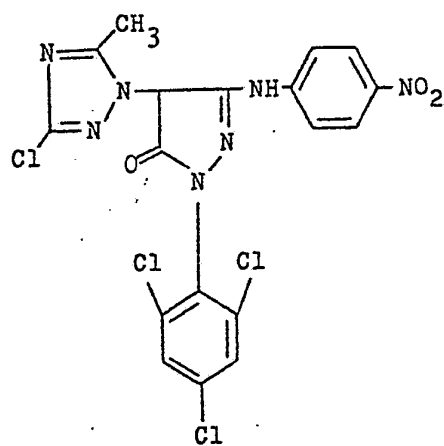
3)



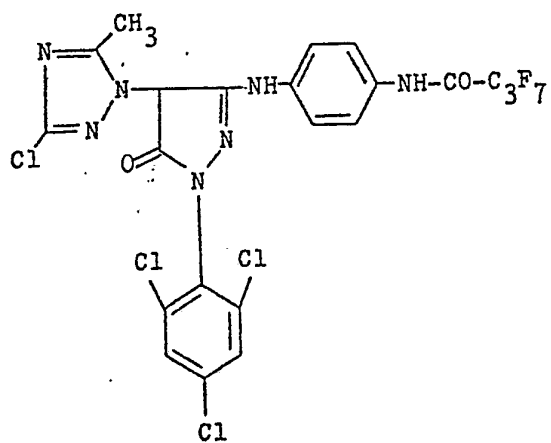
4)



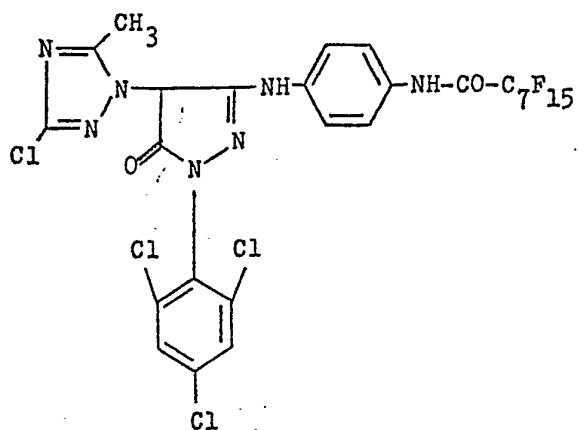
5)



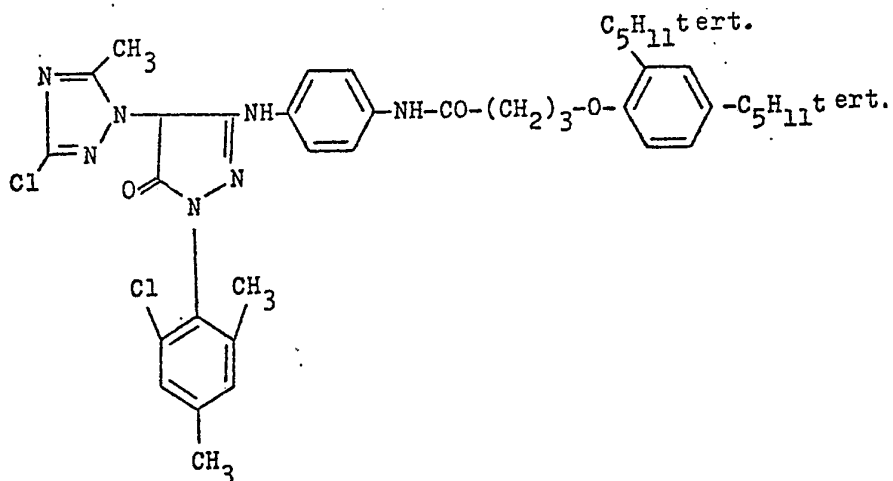
6)



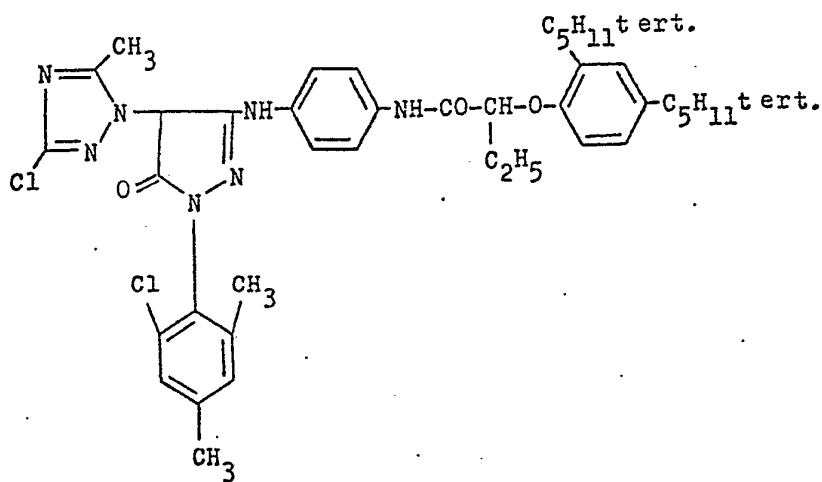
7)



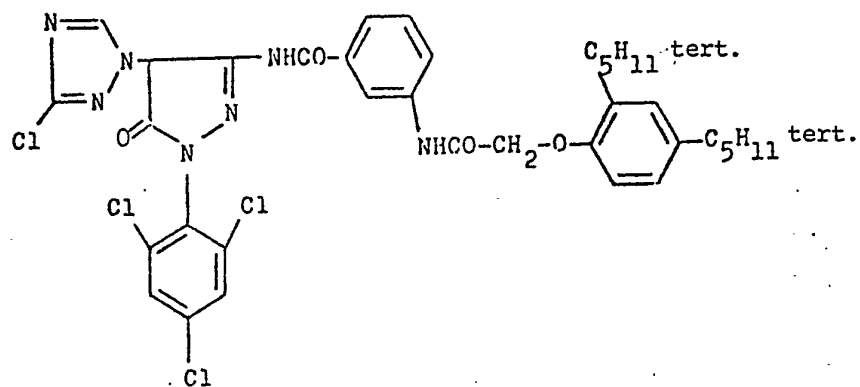
8)



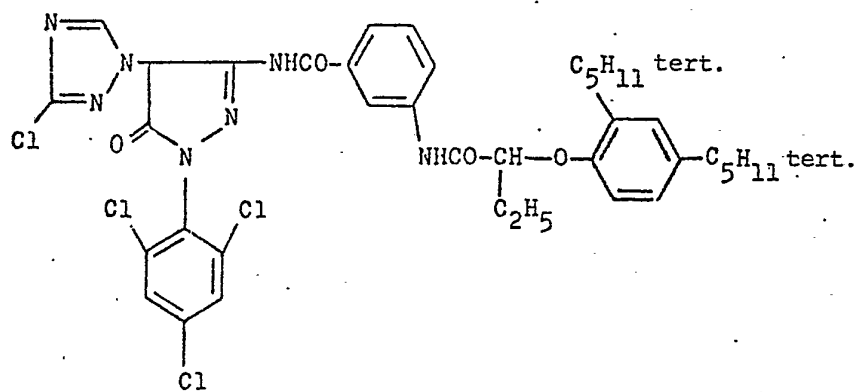
9)



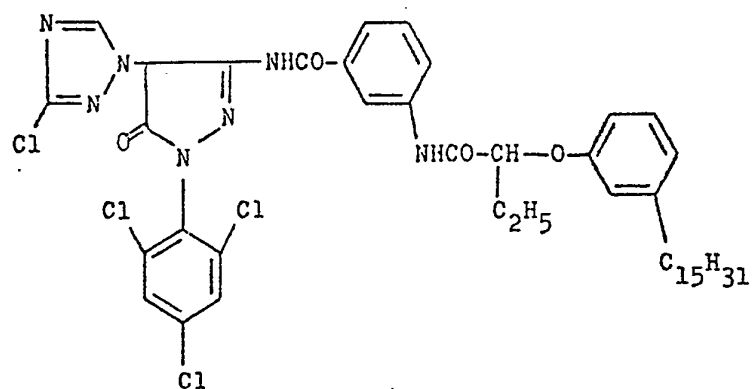
10)



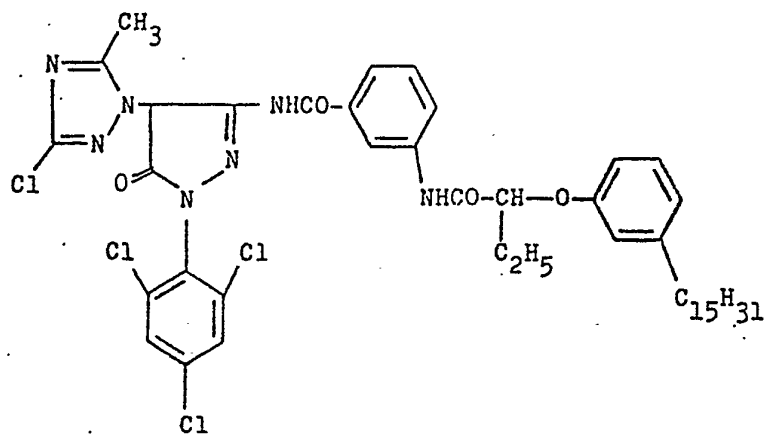
11)



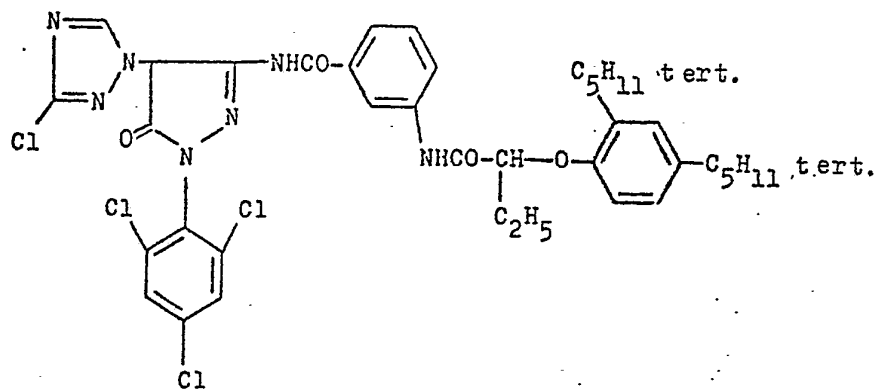
12)



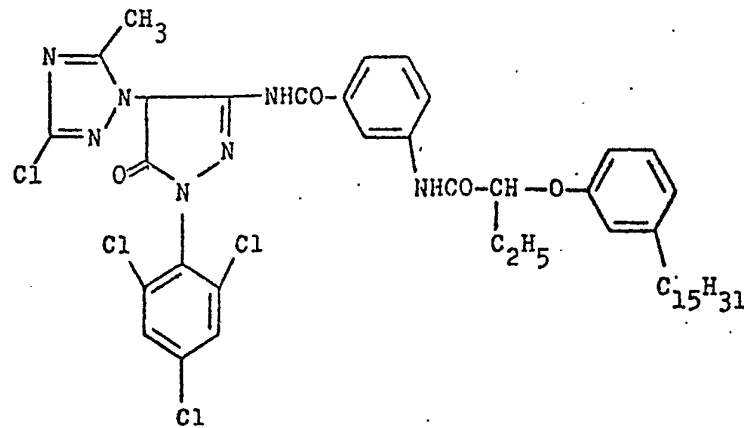
13)



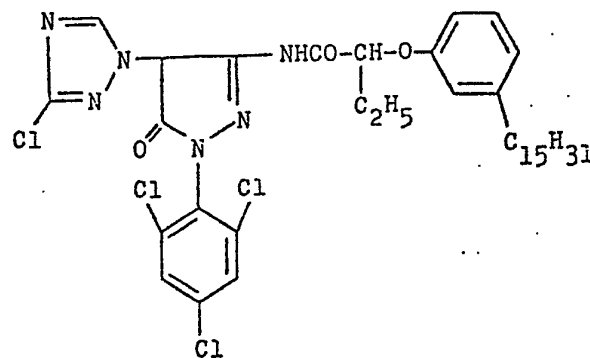
14)



15)



16)



Die erfindungsgemässen Purpurkuppel der Erfindung können zusammen mit den verschiedensten Silberhalogenid-emulsionen für die Farbenphotographie verwendet werden. Beispielsweise können sie mit Silberbromid-, Silberchlorid- oder Silberjodid-Emulsionen oder mit Emulsionen verwendet werden, die ein Gemisch von Silberhalogeniden enthalten, wie Emulsionen mit einem Gemisch von Silberbromid und Silberjodid oder Silberchlorid und Silberbromid. Die Purpurkuppel können auch zusammen mit den Emulsionen verwendet werden, die in den US-PSen 2 592 243 und 2 698 794 beschrieben sind. Diese Purpurkuppel können mit Emulsionen verwendet werden, die ein Bild auf der Oberfläche oder im Innern der Silberhalogenidkörner bilden, wie sie beispielsweise in der US-PS 2 592 250 beschrieben sind.

Bei Verwendung der erfindungsgemässen Purpurkuppel in photographischem Aufzeichnungsmaterial vor ihrer Belichtung und Entwicklung können diese unmittelbar den Emulsionen vor dem Beschichten auf den Träger oder einer dazu benachbarten Schicht einverleibt werden.

Die Emulsionen können auch chemisch entweder durch Zusatz von Schwefelverbindungen sensibilisiert werden, wie dies beispielsweise in den US-PSen 1 574 944, 1 623 469 und 2 410 689 beschrieben ist, oder durch Zusatz von Edelmetallsalzen, wie Ruthenium-, Rhodium-, Iridium-, Palladium- oder Platinsalzen. Die Emulsionen können auch durch Zusatz von Goldsalzen chemisch sensibilisiert werden, wie dies in der US-PS 2 399 083 beschrieben ist. Ferner können sie mit Goldsalzen stabilisiert werden, wie dies in den US-PSen 2 597 856 und 2 587 915 beschrieben ist.

Die Emulsionen können ferner spektralsensibilisiert werden mit Carbocyaninfarbstoffen, beispielsweise den in der US-PS 2 503 776 beschriebenen Art.

Die Emulsionen können organische Stabilisatoren und Antischleiermittel des cyclischen Amintyps, Iminoazole, wie Mercaptobenzimidazol, Triazole, beispielsweise der in der US-PS 2 444 608 beschriebenen Art, Azaindene, beispiels-

weise der in den US-PSen 2 444 605, 2 444 606, 2 444 609, 2 450 397, 2 713 541, 2 716 062, 2 735 769, 2 743 181, 2 756 147 und 2 772 164 sowie von E.J. Birr, Z. Wiss. Phot., 472 (1952), beschriebenen Art, Tetrazole, wie 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol, Thiazole und Benzothiazole, wie 1-Methylbenzothiazol und quartäre Benzothiazolsalze, wie sie beispielsweise in der US-PS 2 131 038 beschrieben sind, Mercaptobenzthiazole, wie 1-Methylmercaptobenzthiazol, Oxazole, Thiosemicarbazide, Pyrimidine, Jodoniumderivate, Benzolsulfinsäuren sowie als anorganische Stabilisatoren Zink- oder Cadmiumsalze der beispielsweise in der US-PS 2 839 405 beschriebenen Art enthalten.

Die Emulsionen können ferner übliche Weichmacher enthalten, wie Glycerin. Die Emulsionen können mit üblichen Härtern für Gelatine gehärtet werden, beispielsweise Aldehyden, wie Formaldehyd, Glyoxal, Succindialdehyd, Glutaraldehyd oder Resorcylaldehyd, halogensubstituierten aliphatischen Carbonsäuren, wie Mucochlorsäure und Muco-bromsäure (vgl. US-PS 2 080 019) oder deren Gemischen (vgl. US-PS 2 591 542).

Die Emulsionen können mit einem üblichen Beschichtungshilfsmittel, wie Saponin, aufgebracht werden. Als Träger kommen die üblichen Materialien in Frage, beispielsweise aus Cellulosetriacetat, Polyester, Papier und mit Polyäthylen beschichtetes Papier. Zur Herstellung der Silberhalogeniddispersionen, die zur Herstellung der Silberhalogenidemulsionen verwendet werden, können als Dispergiermittel Gelatine oder andere wasserpermeable Mittel verwendet werden, beispielsweise kolloidales Albumin, Cellulosederivate oder Kunstharze des Polyvinyltyps. Derartige Materialien sind in den US-PSen 2 286 215, 2 328 808, 2 322 085, 2 527 872, 2 541 474, 2 563 791, 2 768 154, 2 808 331 und 2 852 382 beschrieben. Gegebenenfalls kann zum Dispergieren des Silberhalogenids ein Gemisch von zwei oder mehr dieser Kolloide eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Purpurkuppel sind entweder

allein oder in Kombination mit Vieräquivalent-Farbkupplern besonders brauchbar in farbenphotographischem Aufzeichnungsmaterial des Negativtyps unter Verwendung der Maskentechnik (einschliesslich Maskenkuppler zusätzlich zu den Hauptkupplern), wie dies beispielsweise in den US-PSen 2 428 054, 2 808 329, 2 860 975 und 2 852 370 beschrieben ist, sowie bei Doppelschichten, wie dies beispielsweise in der GB-PS 818 687 beschrieben ist.

Ausser den Hauptkupplern und Maskenkupplern können andere zusätzliche Kuppler verwendet werden, beispielsweise die in den US-PSen 2 689 793, 2 742 832, 2 998 314 und 3 227 554 beschriebenen Kuppler.

Für die erfindungsgemässen Purpurkuppler können die üblichen Entwicklungsbäder verwendet werden. Diese enthalten z.B. eine Entwicklersubstanz des p-Phenylendiamintyps, Kaliumbromid als Entwicklungsverzögerer, ein Antioxidationsmittel, wie Natriumsulfit, sowie eine Base, wie ein Alkalimetallhydroxid oder -carbonat. Sie können ferner ein Benzimidazol oder dessen Derivat, ein Benzothiazol oder dessen Derivat, beispielsweise ein Mercaptoderivat, als Antischleiermittel, sowie

einen Komplexbildner für Calciumionen, wie ein Alkaliphosphat oder eine Alkylendiaminoessigsäure, wie Äthylen-diamintetraessigsäure, enthalten. Typische p-Phenylendiamin-Entwickler sind beispielsweise in den US-PSen 2 193 015, 2 656 273 und 2 875 049 sowie in C.E. Kenneth Mees und T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 3. Auflage, 1966, Tabelle 13.4, Seiten 294 bis 295, beschrieben.

Beispiele für verwendbare Entwicklersubstanzen, die zur Entwicklung des farbenphotographischen Aufzeichnungsmaterials verwendet werden können, das die erfindungsgemässen Purpurkuppler enthält, sind die Sulfit, Hydrochloride und Sulfate von

a) N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin;

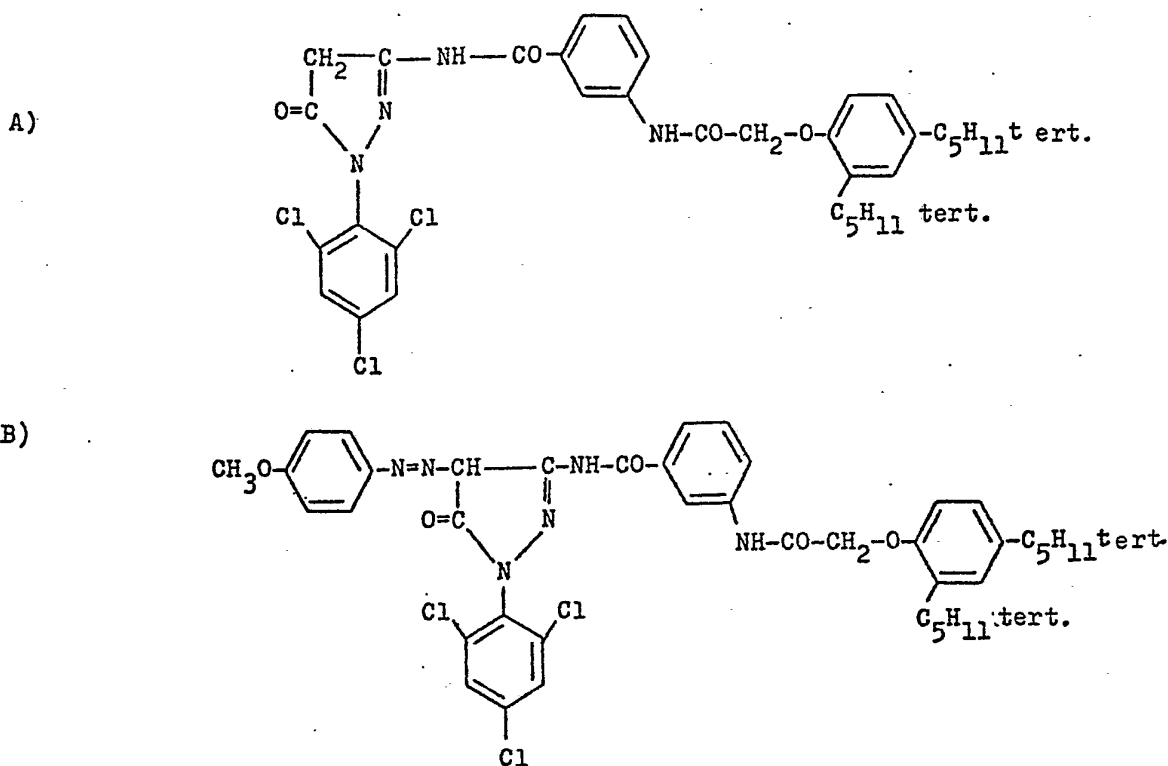
15 b) N-Äthyl-N-β-methansulfonamidoäthyl-3-methyl-4-amino-anilin;

c) N-Äthyl-N-hydroxyäthyl-2-methyl-p-phenylendiamin;

d) N-Äthyl-N-hydroxyäthyl-p-phenylendiamin und

e) N,N-Diäthyl-2-methyl-p-phenylendiamin.

20 Folgende bekannte Purpurkuppler werden mit den Purpurkupplern der Erfindung verglichen:



Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele 1 bis 9

Herstellung des Farbkupplers Nr. 1

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-[4-(α-2,4-di-tert.-amylphenoxy)-butyramido]-anilino-4-(3-chlor-5-methyl-1,2,4-triazolyl)-5-pyrazolon

a) Herstellung von α-(3-Chlor-5-methyl-1,2,4-triazolyl)-acetessigsäureäthylester (Zwischenprodukt A)

39,5 g α-Chloracetessigsäureäthylester, 600 ml wasserfreies Aceton, 28,2 g 3-Chlor-5-methyl-1,2,4-triazol und 84 ml Triäthylamin werden 30 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Triäthylamin-hydrochlorid abfiltriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft und der braune ölige Rückstand mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit 1prozentiger Salzsäure

unter Schütteln auf einen pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt und danach von der wässrigen Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Kp. 135 bis 136 °C/1,5 Torr. Ausbeute 41,5 g.

b) Herstellung von α-(3-Chlor-5-methyl-1,2,4-triazolyl)-malonsäureäthylester-monothio-4-nitroanilid (Zwischenprodukt B)

53,4 g Zwischenprodukt A, 400 ml wasserfreies Dimethylformamid, 39,2 g p-Nitrophenylisothiocyanat und 30,2 g Triäthylamin werden 16 Stunden auf 60 °C erwärmt. Sodann wird die erhaltene tiefrot-orange gefärbte Lösung in 1200 ml eiskalte 2prozentige wässrige Natriumcarbonatlösung eingerührt. Nach etwa 1 Stunde wird die trübe Lösung filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach mehrstündigem Stehen wird die klare Lösung dekantiert und das

erhaltene tieforange gefärbte viskose Öl aus wasserhaltigem Methanol umkristallisiert. Es werden gelbe Kristalle vom F. 136 bis 138 °C erhalten.

c) Herstellung von 1-(2,3,6-Trichlorphenyl)-3-(4-nitroanilino)-4-(3-chlor-5-methyl-1,2,4-triazolyl)-5-pyrazolon (Zwischenprodukt C)

23 g Zwischenprodukt B, 19 g 2,4,6-Trichlorphenylhydrazin und 70 ml Äthylacetat werden 18 Stunden auf einem Dampfbad erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 50 °C werden 300 ml Methanol und 6,5 g Natriummethoxid zugegeben, und die erhaltene rotbraun gefärbte Lösung wird 10 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Sodann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand mit 30 ml Wasser und 100 ml Diäthyläther durchgeschüttelt. Die Ätherlösung wird abgetrennt und die wässrige Lösung nochmals mit Diäthyläther extrahiert und sodann mit Salzsäure angesäuert. Der ausgefällte Feststoff wird auf einem Büchner-Trichter abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert. Es werden 28,4 g gelbe Kristalle vom F. 183 °C (Zers.) erhalten.

d) Herstellung von 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-(4-aminoanilino)-4-(3-chlor-5-methyl-1,2,4-triazolyl)-pyrazolon (Zwischenprodukt D)

23,4 g Zwischenprodukt C werden mit 180 ml Äthanol, 70 ml Essigsäure und 20 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wird unter Rückfluss erhitzt und vorsichtig mit 25 g Eisenfeile in kleinen Anteilen versetzt und sodann eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die noch heisse Lösung mit einem Büchner-Trichter filtriert. Das Filtrat wird mit 300 ml Wasser verdünnt und mit Äthylacetat extrahiert. Der Äthylacetatextrakt wird unter vermindertem Druck eingedampft. Das erhaltene braune viskose Öl wird aus einem Gemisch von Acetonitril und Äthanol umkristallisiert. Es werden 18,2 g weisslich graue Kristalle erhalten, die sich bei 190 °C zersetzen.

e) Herstellung des Farbkupplers

9,7 g Zwischenprodukt D werden in 300 ml Acetonitril suspendiert. Sodann werden rasch 6,8 g α -(2,4-Di-tert.-amylphenoxy)-butyrylchlorid zugegeben. Die Suspension wird 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt und sodann 24 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Die ausgefällten weissen Kristalle werden auf einem Büchner-Trichter abfiltriert, mit reinem Acetonitril gewaschen und getrocknet. Ausbeute 11,4 g.

Die vorstehend aufgeführten Kuppler Nr. 2 bis 9 werden in ähnlicher Weise aus den entsprechenden Zwischenprodukten hergestellt. Die Schmelzpunkte und Analysenwerte der Kupplung sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I

Farb- kuppler Nr.	F., °C	gefunden				berechnet			
		C%	H%	N%	Cl%	C%	H%	N%	Cl%
1	220–222	57,70	5,48	12,48	18,08	57,95	5,50	12,44	18,00
2	159–163	56,84	5,48	11,85	17,38	57,29	5,55	11,99	17,34
3	108–112	60,34	6,15	11,33	16,49	60,21	6,23	11,43	16,54
4	157–159	57,86	5,52	12,38	17,95	57,95	5,50	12,45	18,01
5	183 dec	42,03	2,18	19,08	27,44	41,97	2,15	19,03	27,53
6	223–225	38,73	1,79	14,42	20,68	38,79	1,78	14,39	20,82
7	224–226	35,57	1,40	11,21	16,08	35,44	1,37	11,12	16,09
8	152–155	63,90	6,63	12,95	9,41	64,33	6,61	13,13	9,50
9	160–165	64,06	6,62	13,01	9,55	64,33	6,61	13,13	9,50

Beispiel 10

Eine orthochromatisch sensibilisierte Silberbromid-Silberjodid-Negativemulsion wird mit Zweiäquivalent-Purpurkuppler Nr. 3 in einer Menge von 83,13 mMol/Mol Ag versetzt. Die fertige Emulsion wird sodann auf einen Cellulosetriacetatträger in einem Silberflächenauftrag von 1,1 g/m² aufgetragen.

Die gleiche Emulsion wird mit dem Vieräquivalent-Purpurkuppler A in einer Menge von 41,56 mMol/Mol Ag versetzt. Die fertige Emulsion wird in gleicher Weise auf einen Cellulosetriacetatträger mit einem Flächenauftrag von 2,2 g/m² aufgetragen.

Die erhaltenen sensitometrischen Proben werden dann einer beschleunigten Inkubation während 10 Tagen bei 38 °C und 75% relativer Luftfeuchtigkeit unterzogen. Am Ende dieser Inkubation werden die Proben mit einem Sensitometer mit 0,30 log it-Stufenkeil bei einer Farbtemperatur von 5500° K zusammen mit entsprechenden, bei Raumbedingungen inkubierten Proben belichtet. Sämtliche Proben werden sodann gleichzeitig in einem Standardentwicklerbad für Farbnegativfilme entwickelt und schliesslich mit einem automatischen Densitometer ausgemessen. Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

Farbkuppler	D _{max} Raumbedingungen	D _{max} 10 Tage, 38 °C, 75% rel. F.
3	1,35	1,31
A	1,47	0,92

Beispiel 11

Zwei Doppelschicht-Filme werden folgendermassen hergestellt.

Film 1 (Erfindung)

Eine Silberbromid-Silberjodid-Negativemulsion mittlerer Empfindlichkeit, die orthochromatisch sensibilisiert ist, wird mit dem Zweiäquivalent-Purpurkuppler Nr. 4 in einer Menge von 68,6 mMol/Mol Ag und mit dem Maskenkuppler B in einer Menge von 12,4 mMol/Mol Ag versetzt. Die erhaltene Emulsion wird auf einen Cellulosetriacetatträger in einem Flächenauftrag von 1,4 g Silber/m² aufgebracht.

Eine orthochromatisch sensibilisierte Silberbromid-Silberjodid-Negativemulsion hoher Empfindlichkeit wird mit dem Zweiäquivalent-Purpurkuppler 4 in einer Menge von 5,41 mMol/Mol Ag sowie mit dem Purpurmaskenkuppler B in einer Menge von 1,67 mMol/Mol Ag versetzt. Diese hochempfindliche Emulsion wird sodann auf die Schicht mittlerer Empfindlichkeit in einem Flächenauftrag von 1,4 g Silber/m² aufgetragen.

Schliesslich wird über die zweite Schicht eine Gelatineschutzschicht aufgetragen.

Film 2 (Vergleich)

Ähnlich wie für Film 1 wird eine orthochromatisch sensibilisierte Silberbromid-Silberjodid-Negativemulsion mittlerer Empfindlichkeit mit dem Vieräquivalent-Purpurkuppler A in einer Menge von 34,3 mMol/Mol Ag und mit dem Purpurmaskenkuppler in einer Menge von 6,2 mMol/Mol Ag versetzt. Die erhaltene Emulsion wird sodann auf einen Cellulosetriacetatträger in einem Flächenauftrag von 2,2 g Silber/m² aufgetragen.

Eine orthochromatisch sensibilisierte Silberbromid-Silberjodid-Negativemulsion hoher Empfindlichkeit wird mit dem Vieräquivalent-Purpurkuppler A in einer Menge von 1,67 mMol/Mol Ag und mit dem Purpurmaskenkuppler B in einer Menge von 1,67 mMol/Mol Ag versetzt. Diese Emulsion wird sodann auf die Schicht mittlerer Empfindlichkeit in einem Flächenauftrag von 1,4 g Silber/m² aufgetragen. Schliesslich wird eine Gelatineschutzschicht über die zweite Schicht aufgebracht.

Eine Probe der beiden Filme wird sodann mit einem Sensitometer mit einem 0,30 log it-Stufenkeil bei einer Farbtemperatur von 5500 °K belichtet und mit einem Standardentwickler für Farbnegativfilme entwickelt. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 wiedergegeben. Die gestrichelte Linie entspricht Film 1, die durchgezogene Linie Film 2.

Die Umsetzung des α -Triazolyl-thiomalonanilids mit dem Phenylhydrazin ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Bei diesem Verfahren wird ein α -Triazolylthiomalonanilid mit einem im Benzolring halogensubstituierten Phenylhydrazin umgesetzt. Andere Substituenten, beispielsweise Alkyl- oder Alkoxyreste oder ein ankondensierter Benzolring unter Bildung einer Naphthylgruppe, können am Benzolring ausser dem Halogenatom vorhanden sein. Bevorzugt sind o-Halogensubstituenten, beispielsweise 2-, 2,4- und 2,4,6-halogensubstituierte Phenylhydrazine. Weitere Substituenten ausser den Halogenatomen sind C₁₋₃-Alkylreste, insbesondere Methylgruppen, die vorzugsweise in der o- und p-Stellung stehen.

Das Verfahren zur Herstellung der durch eine Benzamidgruppe substituierten 5-Pyrazolon-Farbkuppler der Erfindung verläuft folgendermassen:

- 1) Umsetzung eines α -Halogen- α -carbalkoxyacetamids mit einem 1,2,4-Triazol in Gegenwart einer Base;
- 2) Umsetzung des erhaltenen α -Triazolyl- α -carbalkoxyacetamids mit Phosphorpentasulfid;
- 3) Umsetzung des erhaltenen α -Triazolyl- α -carbalkoxythioacetamids mit einem substituierten Hydrazin und
- 4) Cyclisation des erhaltenen Hydrazons mit einem Natriumalkoholat.

Dieses Verfahren wird nachstehend erläutert.

Beispiel 12

Herstellung des Farbkupplers Nr. 10

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-[3- α -(2,4-di-tert.-amylphenoxy)-acetamido-benzamido]-4-(3-chlor-1,2,4-triazolyl)-5-pyrazolon

a) Herstellung von α -Brom- α -carbäthoxyacetamid (Zwischenprodukt A)

Eine Lösung von 150 g (1,144 Mol) α -Carbäthoxyacetamid in 1800 ml Methylenchlorid wird tropfenweise und unter Rühren bei 20 bis 30 °C mit einer Lösung von 182,7 g (1,144 Mol) Brom in 200 ml Methylenchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und sodann unter kräftigem Rühren mit 500 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und sodann unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird in 200 ml Äthylacetat gelöst. Die Lösung wird in 1000 ml Heptan eingegossen. Die entstandene Fällung wird abfiltriert. Es werden 175 g eines grauen Feststoffs vom F. 56 bis 58 °C erhalten.

b) Herstellung von α -(3-Chlor-1,2,4-triazolyl)- α -carbäthoxyacetamid (Zwischenprodukt B)

Eine kalte Lösung von 80 g Zwischenprodukt A und 44 g 3(5)-Chlor-1,2,4-triazol in 750 ml Aceton wird mit 33,5 g pulverisiertem Natriumhydroxid versetzt. Das Gemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, sodann mit Salzsäure neutralisiert und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Es werden 54 g weisse Kristalle vom F. 108 bis 110 °C erhalten.

c) Herstellung von α -(3-Chlor-1,2,4-triazolyl)- α -carbäthoxythioacetamid (Zwischenprodukt C)

Eine Lösung von 46 g (0,2 Mol) Zwischenprodukt B in 300 ml wasserfreiem Dioxan wird mit 11,1 g (0,05 Mol) Phosphorpentasulfid versetzt. Das Gemisch wird 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingedampft. Der ölige Rückstand wird ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt.

d) Herstellung von 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-amino-4-(3-chlor-1,2,4-triazolyl)-5-pyrazolon (Zwischenprodukt D)

Das Zwischenprodukt B wird mit 53 g (0,25 Mol) 2,4,6-Trichlorphenylhydrazin und 150 ml Äthylacetat versetzt und 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit einer Lösung von 21,1 g (0,4 Mol) Natriummethoxid in 400 ml reinem Methanol versetzt. Die Lösung wird 15 Minuten unter Rückfluss erhitzt und sodann in 2000 ml kaltes Wasser eingerührt. Der pH-Wert der Lösung wird mit verdünnter Salzsäure auf etwa 8 eingestellt. Die entstandene feste Fällung wird auf einem Filter abgesaugt und mit

Wasser gewaschen. Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure gegen Lackmus angesäuert. Die entstandene feste Fällung wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und mit siedendem Acetonitril digeriert. Es werden 42,5 g Produkt vom F. 235 °C erhalten.

e) Herstellung von 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-(3-nitrobenzamido)-4-(3-chlor-1,2,4-triazolyl)-5-pyrazolon (Zwischenprodukt E)

37,1 g (0,098 Mol) Zwischenprodukt D, 500 ml Acetonitril und 27,2 g (0,147 Mol) m-Nitrobenzoylchlorid werden 90 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Sodann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abfiltriert und der Rückstand mit 300 ml kalter 3prozentiger Natronlauge verrührt. Die erhaltene trübe Lösung wird filtriert und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit siedendem Acetonitril digeriert. Das Produkt wird als hellgelbbrauner Feststoff vom F. 245 °C (Zers.) erhalten.

f) Herstellung von 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-(3-aminobenzamido)-4-(3-chlor-1,2,4-triazolyl)-5-pyrazolon (Zwischenprodukt F)

26,4 g Zwischenprodukt E werden in 250 ml Äthylenglykoldimethyläther gelöst und in Gegenwart von Raney-Nickel bei 50 °C mit Wasserstoff bei einem Druck von 20 at hydriert. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der feste Rückstand wird mit siedendem Äthanol extrahiert und filtriert. Es werden 18 g eines weissen Feststoffs vom F. 252 °C erhalten.

Herstellung des Farbkupplers

5 g (0,01 Mol) Zwischenprodukt F, 50 ml Acetonitril und

3 g α -(2,4-Di-tert.-amylphenoxy)-acetylchlorid werden 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Sodann wird die Lösung in kaltes Wasser gegossen. Die entstandene weisse Fällung wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus einem Gemisch von Äthylacetat und Acetonitril umkristallisiert; F. 215 °C.

Beispiel 13

Herstellung des Farbkupplers Nr. 16

1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-[α -(m-pentadecylphenoxy)-butyramido]-4-(3-chlor-1,2,4-triazolyl)-5-pyrazolon

10 g Zwischenprodukt D, 125 ml Acetonitril und 16,1 g α -(m-Pentadecylphenoxy)-butyrylchlorid werden 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in 100 ml Äthylacetat gelöst. Die Lösung wird 10 Minuten mit kalter 10prozentiger Natronlauge kräftig verrührt. Nach Neutralisation mit Salzsäure wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird aus einem 1:1-Gemisch von Äthylacetat und Acetonitril umkristallisiert. Es werden 18,2 g eines weissen Feststoffs vom F. 201 bis 203 °C erhalten.

Nach dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren werden sämtliche Benzamid-Farbkuppler der vorstehend angegebenen Formeln hergestellt.

Ein Vergleich dieser Farbkuppler mit Farbkupplern mit 3,5-Dialkyl- oder 3,5-Dichlor-Substitution an der 1,2,4-Triazolgruppe zeigen eine erhebliche Verbesserung. Die dialkyl- und dichlorsubstituierten Farbkuppler zeigen entweder hohe Schleierwerte, zu starke Reaktionsfähigkeit und/oder unerwünschten Kontrast. Die Farbkuppler der Erfindung, insbesondere die 3-Chlor-1,2,4-triazolverbindungen mit oder ohne Substitution in der 5-Stellung haben in dieser Hinsicht hervorragende Eigenschaften.

