
Octrooiraad



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8120511**

⑲ **NL**

- ⑤4 **alfa-Diazoacetylderivaten van aromatische, stikstofhoudende heterocyclische verbindingen en fotogevoelig materiaal.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C07D 239/28, C07D 213/53, C07D 213/61, C07D 215/14, C07D 215/18, C07D 271/04, C07D 401/12, G03C 1/72.
- ⑦1 Aanvrager: Institut Khimicheskoi Fiziki Akademii Nauk SSSR te Moskou.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU ,
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8120511.
- ⑧6 Aanvraagnummer oorspronkelijke internationale aanvraag: PCT/SU81/00079.
- ②2 Ingediend 26 december 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 26 december 1980, 26 december 1980, 26 december 1980, 26 december 1980.
- ③3 Land van voorrang: U.S.S.R. (SU).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 3217542 , 3217543 , 3217544 , 3217545 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 november 1982.
- ⑧7 Publicatiedatum oorspronkelijke internationale aanvraag: 8 juli 1982.
- ⑧7 Publicatienummer oorspronkelijke internationale aanvraag: WO82/02258.

Deze octrooiaanvraag werd ingediend als internationale octrooiaanvraag onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s). De Nederlandse octrooiaanvraag wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvraag.

α -Diazoacetylderivaten van aromatische, stikstofhoudende heterocyclische verbindingen en fotogevoelig materiaal.

Aanvraagster noemt als uitvinders:

Nikolai Markovich Emanuel, Moskou

Viktor Georgievich Kartsev, Moskovskaya

Tamara Sergeevna Pokidova, Moskovskaya

Leonid Ivanovich Kirkovsky, Moskovskaya, USSR

24 AUG 1982

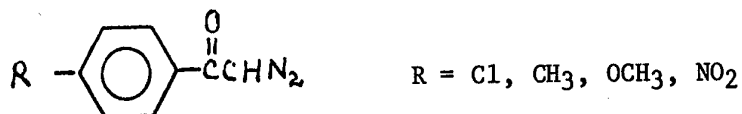
Gebied van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op nieuwe chemische verbindingen n.l. op α -diazoacetylderivaten van aromatische, stikstofhoudende heterocyclische verbindingen en op een fotogevoelig materiaal, dat op basis van deze nieuwe verbindingen is bereid.

Beschrijving van de stand der techniek.

Structurele analogen van de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding zijn diazoacetofenonen

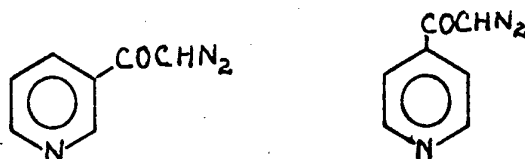
10



15

Voorts kunnen als structurele analogen van de nieuwe verbindingen van de onderhavige uitvinding β - en γ -diazoacetylpyridinen met de formules:

20



25

beschouwd worden.

De hiervoor gespecificeerde structurele analogen bezitten geen lichtgevoelige eigenschappen, hoewel sommige ervan vroeger zijn gebruikt voor het bestuderen van de chemische reactiviteit van de diazocarbonylgroep. Onder de bekende verbindingen, die fotogevoelige eigenschappen bezitten, kunnen bijvoorbeeld vermeld worden, diazotype ver-

bindingen, spiropyranen, derivaten van triarylmethaankleurstoffen (zie M.V.Alphimov, O.B.Yakusheva, "Achievements of the Scientific Photography", "Nauka" Publishing House, 1978, volume XIX, blz. 152).

Echter hebben de fotogevoelige verbindingen van de stand der techniek een aantal nadelen. Bijvoorbeelden vormen diazotypie verbindingen, die alleen gevoelig zijn voor UV-licht, een latent beeld dat de werkwijze van ammoniakontwikkeling noodzakelijk maakt. Een gekleurde vorm van spiropyranen verbleekt in verloop van tijd - de langste periode voor het half verbleken van de kleur in het donker is ongeveer 30 uren, wat het onmogelijk maakt de daarop geregistreeerde informatie gedurende een lange tijd op te slaan.

In de techniek bekend zijn sydnonderivaten, bijvoorbeeld 4-broom-3-(3-pyridyl)sydnon, toegepast in actinometers voor indicatie van röntgenstraalstraling (CSSR uitvinderscertificaat No. 172686, Cl.G 03 C 1/72, gepubliceerd 1979).

Eveneens bekend is het gebruik van een vaste oplossing van 1,3,3-trimethyl-6'-nitrospiropyran in ethylcellulose in UV-licht actinometers (E.G.Ahalkatsi c.s., "On the use of photochrome agents as actinometers", Reports of Georgian SSR Academy of Sciences, 1969, vol. 55, blz. 81-84).

Het gebruik van deze verbinding waarborgt een hoge snelheid van metingen en een goede reproduceerbaarheid. Echter dient de fotometrietijd niet meer dan 40 sec. te zijn na het beëindigen van de bestraling van de actinometer tengevolge van een aanzienlijke ontkleuringsnelheid van laatstgenoemde in het donker.

Onder stoffen, die lichtgevoelige eigenschappen tonen in polykristallijne lagen met het zichtbare beeld direct daarop ontwikkeld gedurende de belichting zonder noodzaak van een verdere ontwikkeling, zijn salicylideenanilinen (anilen) bekend om toegepast te worden als fotogevoelige polykristallijne component in materialen, die zijn aangepast voor registratie van optische informatie door middel van een laser of elke andere bron van UV-straling (zie V.A.Barachevsky, G.I.Lashkov, V.A.Tsekholsky "Phorochromism and Its Applications", "Khimija" Publishing House, 1977, blz. 35-36, 116; P.S.Lo c.s. Appl.Optics, 1974, 13, 816-865; V.A.Barachevsky, Zhurnal vsesojuznogo khimicheskogo obschestva, 1974, XIX, 4, 427).

Fotogevoelige materialen op basis van het gebruik van anilen bevatten polykristallijne lagen aangebracht op twee transparante substraten als drager (bijvoorbeeld kwartsglas) met een polykristallijne laagdikte van 1,8 tot 2,2 μm . Registratie van informatie wordt uitgevoerd door middel van een laserbundel voor het verkrijgen van een oranje

8120511

beeld tegen een gele achtergrond. De spectrale fotogevoeligheid van deze anilen wordt berekend volgens de formule:

$$H_{\lambda} = \frac{1,2 \times 10^9}{y_{AB} \cdot \epsilon_{\lambda A} \cdot \lambda_A}$$

10 waarin

H_{λ} - de belichtingsstralingsdosering noodzakelijk voor het verkrijgen van een beeld met de optische dichtheid $D_B = 0,2$ is;

y_{AB} - de kwantumopbrengst van de vorming van het gekleurde produkt is;

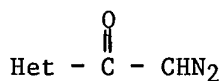
15 $\epsilon_{\lambda A}$ - de extinctiecoëfficiënt van de initiële vorm bij de golflengte van λ is;

λ_A - de golflengte van de activeringsstraling is.

Volgens de bekende gegevens is de spectrale fotogevoeligheid van salicylideenanilinen gelijk aan $H \sim 0,6 \text{ J/cm}^2$. Een wezenlijk nadeel van deze fotogevoelige materialen ligt in de omkeerbaarheid van het kleuringsproces - de langste halfwaardeperiode van de kleurverbleking in het donker is ongeveer 30 uren en de verkleuring van de gekleurde vorm wordt aanzienlijk versneld in het licht, waarbij de opslagtijd en de gebruikstijd van de geregistreeerde informatie aanzienlijk verminderd wordt.

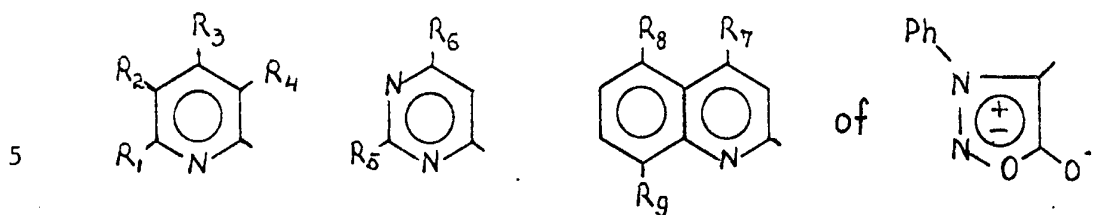
De onderhavige uitvinding is gericht op de voorziening van nieuwe verbindingen, die een fotogevoelige activiteit bezitten binnen zowel de UV- als zichtbare trajecten van het spectrum, die het mogelijk zullen maken zilverloze fotogevoelige materialen voort te brengen, die de vorming van stabiele beelden met groot contrast waarborgen. Dit oogmerk wordt bewerkstelligd door het verschaffen van α -diazocetylderivaten van aromatische stikstof bevattende heterocyclische verbindingen, die volgens de onderhavige uitvinding de volgende formule hebben:

35



40 waarin Het

8120511

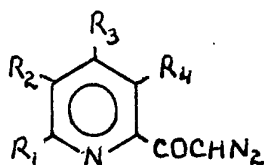


voorstelt,

waarin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 elk waterstof of een NO_2^- of COCHN_2
 10 groep zijn; R_5 en R_6 gelijk of verschillend kunnen zijn en chloor
 en groepen zoals OH , NH_2 , OCH_3 , N-piperidyl , NHNHPh , N=Ph , OPh ,
 8-mercaptochinolyl, 2-mercaptochinolyl voorstellen; R_7 , R_8 en R_9
 gelijk of verschillend kunnen zijn en elk waterstof of groepen zoals
 CH_3 of NO_2 voorstellen.

15 Deze nieuwe verbindingen volgens de onderhavige uitvinding bezit-
 ten fotogevoeligheid. Volgens de onderhavige uitvinding is het raadzaam
 α -diazooacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische
 verbindingen met de formule:

20

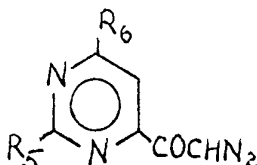


25

te gebruiken, waarin, wanneer R_3 COCHN_2 voorstelt, $R_1 = R_2 =$
 $R_4 = \text{H}$; wanneer $R_1 = R_3$ COCHN_2 voorstellen, $R_2 = R_4 = \text{H}$; of
 wanneer R_1 COCHN_2 voorstelt en R_4 NO_2 voorstelt $R_2 = R_3 =$
 H , gevoeligheid binnen de zichtbare en UV-gebieden van het spectrum
 30 wordt getoond.

Voorts is het volgens de onderhavige uitvinding raadzaam gebruik
 te maken van α -diazooacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende
 heterocyclische verbindingen met de formule:

35

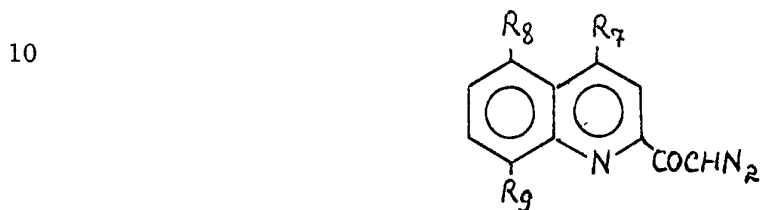


40

8120511

waarin wanneer R_5 chloor voorstelt, R_6 een chlooratoom, een groep OCH_3 , $NH-NHPh$, $N = Ph$, OPh N-piperidyl, 8-mercaptochinolyl voorstelt en wanneer $R_5 = R_6$ en een groep OH of NH_2 voorstellen, fotogevoelige eigenschappen binnen de zichtbare en UV-gebieden van het spectrum worden getoond.

Voorts is het volgens de onderhavige uitvinding raadzaam α -diazocetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen te gebruiken met de formule:



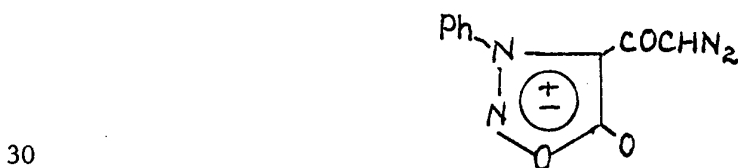
15

waarin, wanneer $R_7 = R_8 = R_9$ deze waterstofatomen voorstellen; wanneer R_9 een NO_2 -groep voorstelt $R_7 = R_8$ en waterstof voorstellen, wanneer R_8 NO_2 voorstelt $R_7 = R_9$ en waterstof voorstellen;

20 wanneer R_7 NO_2 of CH_3 voorstelt $R_8 = R_9$ en waterstof voorstellen, fotogevoeligheid zowel binnen de zichtbare als de UV-gebieden van het spectrum worden getoond.

Voorts is het volgens de onderhavige uitvinding raadzaam 3-fenyl-4-diazoacetylsydnon met de formule:

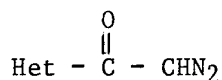
25



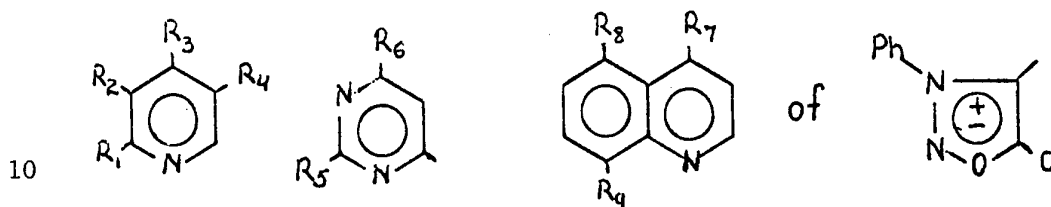
te gebruiken met fotogevoeligheid zowel in de UV- als zichtbare gebieden van het spectrum, dat een gele kleurvorm geeft in het geval van fototransformatie.

Voor het verkrijgen van een stabiel contrastbeeld volgens de onderhavige uitvinding bevat een fotogevoelig materiaal een substraat en een fotogevoelige polykristallijne laag gevormd door een α -diazocetyl-derivaat van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen met de formule:

8120511



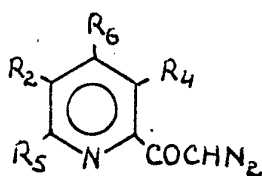
5 waarin Het



15 voorstelt, waarin R_1 , R_2 , R_3 en R_4 elk waterstof of de groepen NO_2 of COCHN_2 voorstellen, R_5 en R_6 gelijke of verschillende betekenissen kunnen hebben en chloor en de groepen OH , NH_2 , OCH_3 , N-piperidyl , NHNHPh , N=Ph , OPh , 8-mercaptochinolyl, 2-mercaptochinolyl voorstellen; R_7 , R_8 , R_9 gelijke of verschillende betekenissen kunnen hebben en waterstof of de groepen CH_3 en NO_2 voorstellen.

20 Om informatie te registreren door middel van lasers of andere stralingsbronnen en om contrastbeelden te vormen (blauwe of bruine beelden tegen een lichtgele achtergrond) wordt volgens de onderhavige uitvinding gebruik gemaakt van een fotogevoelig materiaal waarvan de polykristallijne laag gevormd is door α -diazocetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen met de formule:

25

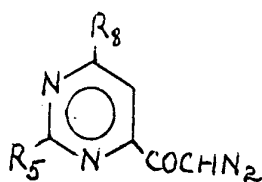


35 waarin, wanneer R_3 COCHN_2 voorstelt, $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$; wanneer $R_1 = R_3$ COCHN_2 voorstellen, $R_2 = R_4 = \text{H}$; of wanneer R_1 COCHN_2 voorstelt en R_4 NO_2 voorstelt $R_2 = R_3 = \text{H}$.

40 Om informatie te registreren door middel van lasers of elke andere stralingsbron, alsmede om het contrast en de stabiliteit van de verkregen beelden te verbeteren, wordt volgens de onderhavige uitvinding gebruik gemaakt van een fotogevoelig materiaal, waarvan de polykristallijne laag gevormd is door α -diazocetylderivaten van aromatische stikstof bevattende heterocyclische verbindingen met de formule:

8120511

5



waarbij, wanneer R_5 chloor voorstelt, R_6 chloor, de OCH_3 groep, $NH-NHPh$, $N = NPh$, POH , N -piperidyl, 8-mercaptochinolyl of 2-mercapto-

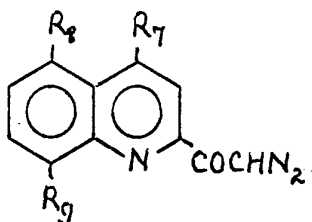
10 chinolyl voorstelt en wanneer $R_5 = R_6$ deze OH of NH_2 voorstellen.

Om optische informatie te registreren door middel van lasers, bronnen van UV-straling en zichtbare ($\lambda \sim 450$ nm) straling wordt, met het oog op het voortbrengen van stabiele contrastbeelden volgens de on-

derhavige uitvinding gebruik gemaakt van een fotogevoelig materiaal,

15 waarvan de polykristallijne laag gevormd is door α -diazooacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen met de formule:

20

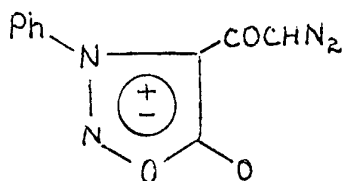


25 waarbij, wanneer $R_7 = R_8 = R_9$ deze elk een waterstofatoom voorstellen, wanneer R_9 NO_2 voorstelt $R_7 = R_9$ en waterstof voorstellen; wanneer R_7 NO_2 of CH_3 voorstelt, $R_8 = R_9$ en waterstof voorstellen.

Om actinometers voort te brengen voor indicatie van röntgenstraal-

30 straling en vergroting van het traject van de gemeten doses UV-straling, wordt gebruik gemaakt van een fotogevoelig materiaal, waarvan de polykristallijne laag gevormd wordt door 3-fenyl-4-diazoacetylsydnon met de formule:

35



40

8 1 2 0 5 1 1

De nieuwe α -diazooacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen volgens de onderhavige uitvinding maken het bij afzetting op een substraat mogelijk beelden te verkrijgen die in het donker stabiel zijn. Zoals door experimenten is aangetoond wordt
 5 geen contrastval van beelden in het donker gedurende 6 maanden waargenomen. In werking met het verkregen beeld in een verstrooid daglicht is de hoofdwaardetijd van demping van het contrast 2 tot 40 dagen afhankelijk van de structuur van de verbinding, wat het gebruik van de geregistreerde informatie gedurende een lange tijd mogelijk maakt zonder enige merkbare achteruitgang van de kwaliteit ervan. In vergelijking met
 10 de beelden voortgebracht op basis van anilen (oranje beelden tegen gele achtergrond), maken de materialen op basis van de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding het mogelijk meer contrastrijke beelden voort te brengen (helderbruine of donkerviolette beelden tegen een lichtgele
 15 achtergrond), die geschikt zijn voor het uitlezen van de informatie. De fotogevoeligheid van de materialen volgens de onderhavige uitvinding is H_{λ} 0,1 J/cm² (bij λ = 300 nm), d.w.z. 6 maal groter dan in het geval van analogen op basis van anilen.

Daarom maakt de vergelijking van de gegevens van de onderzoeken
 20 uitgevoerd met de fotogevoelige verbindingen volgens de onderhavige uitvinding met de gegevens over de bekende zilverloze fotogevoelige materialen (M.V.Alphimov, O.B.Yakusheva, "Achievements of the Scientific Photography", XIX, "Nauka" Publishing House, 1978, blz. 154) het mogelijk enkele voordelen van de verbindingen volgens de onderhavige uit-
 25 vinding te benadrukken.

I. De afwezigheid van het ontwikkelingsproces in tegenstelling tot diazotypie, blaasachtige, fotopolymerisatie, vrije radicaal, fotodeformatie, fotothermopolymerisatie en luminescentiematerialen, alsmede foto-
 30 togevoelige polymeren, materialen met fysische ontwikkeling en met chroom beklede colloïden. Alleen fotochroom en cyanotypiematerialen maken geen ontwikkeling noodzakelijk, echter:

II. Materialen met een fotogevoelige laag op basis van verbindingen volgens de onderhavige uitvinding hebben in vergelijking met fotochrome en diazotypiematerialen een fotogevoeligheid van hogere energie
 35 (tot S van $0,1 \times 10^{-2}$ J/cm² bij S van 10^2 J/cm² voor fotochrome en zelfs minder fotogevoeligheid in het geval van cyanotypiematerialen). Met betrekking tot de energetische fotogevoeligheid zijn de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding beter dan sommige blaasvormige, fotopolymerisatie, vrije radicaal, fotodeformatie, luminescerende mate-
 40 rialen, fotogevoelige polymeren, met chroom beklede colloïden, alsmede

8120511

materialen met fysische ontwikkeling; voorts:

III. De materialen op basis van de fotogevoelige materialen volgens de onderhavige uitvinding zijn beter, met betrekking tot het oplossend vermogen, dan sommige diazotypie, blaasvormige, fotopolymerisatie, fotodeformatie, fotohermopolymerisatie, luminescerende materialen, alsmede fotogevoelige polymeren en materialen met fysische ontwikkeling; voorts:

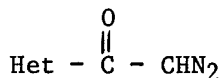
IV. In vergelijking met fotochrome materialen, die gekenmerkt worden door ontkleuring van de gekleurde vorm met de tijd, worden de beelden, voortgebracht door middel van de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding niet ontkleurd. Tenslotte:

V. De verbindingen volgens de onderhavige uitvinding zijn met betrekking tot het traject van spectrale gevoeligheid in het gebied van grote golflengte, beter dan negatieve fotogevoelige polymeren, fotodeformatie, fotothermopolymerisatie, cyanotypie en luminescerende fotogevoelige verbindingen (zie ook M.V.Alphimov, O.B.Yuakusheva, "Achievements of the Scientific Photography", XIX, "Nauka" Publishing House, Moskou, 1978, blz. 157-164).

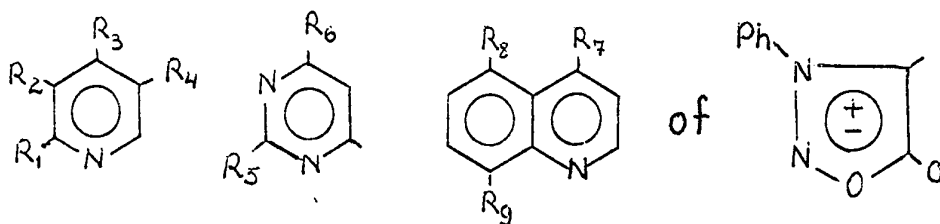
Derhalve zijn met betrekking tot het gehele traject fotografische eigenschappen de fotogevoelige verbindingen volgens de onderhavige uitvinding beter dan verschillende klassen bekende chemische, zilverloze, lichtgevoelige systemen.

De beste wijze voor de uitvoering van de uitvinding.

De verbindingen volgens de onderhavige uitvinding zijn nieuw en tot dusverre niet in de literatuur beschreven; zoals reeds hiervoor vermeld omvatten deze fotogevoelige verbindingen α -diazooacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen met de algemene formule:



waarin Het



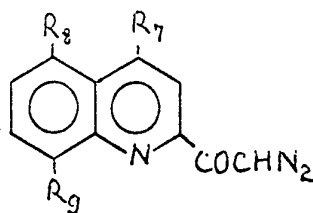
is,

8120511

waarin R_1 , R_2 , R_3 en R_4 waterstof of de groepen NO_2 , COCHN_2 voorstellen, R_5 en R_6 gelijke of verschillende betekenissen kunnen hebben en chloor of de groepen OH , NH_2 , OCH_3 , N-piperidyl, NHNHPh , N=NPh , OPh , 8-mercaptochinolyl en 2-mercaptochinolyl voorstellen; R_7 , R_8 en R_9 dezelfde of verschillende betekenissen kunnen hebben en elk waterstof of de groepen CH_3 of NO_2 voorstellen.

De verbindingen volgens de onderhavige uitvinding kunnen volgens bekende werkwijzen bereid worden, bijvoorbeeld kunnen 2-diazoacetylchinolinen met de algemene formule:

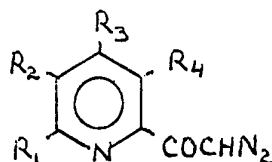
10



15

waarbij, wanneer $R_7 = R_8 = R_9$ deze waterstof voorstellen, wanneer R_9 NO_2 voorstelt, $R_7 = R_8$ en waterstof voorstellen; wanneer R_8 NO_2 voorstelt, $R_7 = R_9$ en waterstof voorstellen; wanneer R_7 NO_2 of CH_3 voorstelt, $R_8 = R_9$ en waterstof voorstellen, alsmede derivaten van 2-diazoacetylpyridine met de algemene formule:

25



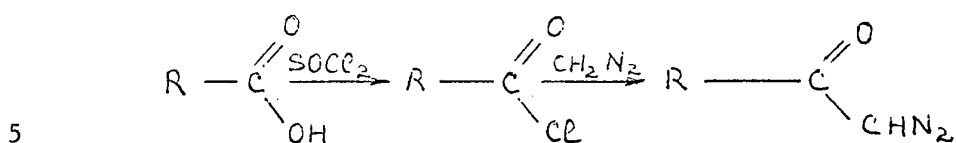
30

waarbij, wanneer R_3 COCHN_2 voorstelt, $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$; wanneer $R_1 = R_3$ en COCHN_2 voorstel, $R_2 = R_4 = \text{H}$; of wanneer R_1 COCHN_2 voorstelt en R_4 NO_2 voorstelt, $R_2 = R_3 = \text{H}$, bereid worden volgens de werkwijze voor de bereiding van α -diazoketonen zoals toegepast voor de bereiding van bijvoorbeeld α -diazacetofenonen (zie Preparation organischen Chemie I, Ver Chemic Weiheim, 1944, 359).

35

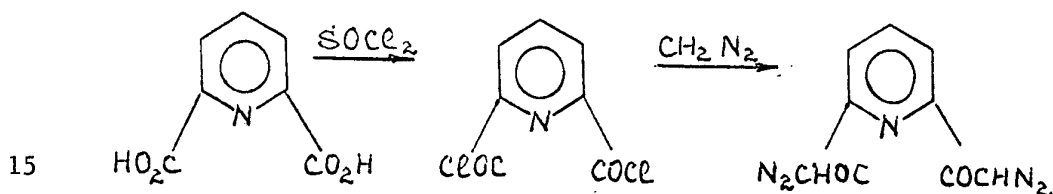
Het algemene schema van de werkwijze is als volgt:

8120511



Voor de synthese van bisdiazooacetylpyridinen en trisdiazooacetylpyridinen als uitgangsverbindingen wordt gebruik gemaakt van de over-

10 eenkomstige bis- en tris-carbonzuren, bijvoorbeeld:



De synthese van de met pyridyl gesubstitueerde carbonzuren als uitgangsprодукt wordt uitgevoerd volgens gebruikelijke methoden (zie

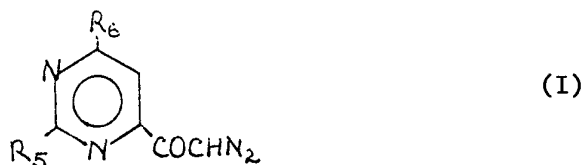
20 A.W.Sigger, S.M. Mc Elvain, J.Am.Chem.Soc., 57, 1135, (1935)).

De derivaten van 2-diazoacetylpyridine en 2-diazoacetylchinoline volgens de onderhavige uitvinding verschillen van de bekende analogen niet alleen in de structuur ervan:

In tegenstelling met de bekende derivaten van diazoacetylpyridine en

25 diazoacetofenonen, openbaren zij een nieuwe, tot dusverre onbekende eigenschap - fotogevoeligheid binnen de zichtbare en UV-trajecten van het spectrum. De verbindingen, die overeenkomen met formule (I), nl. derivaten van 6-diazoacetylpyridine met de algemene formule:

30



35

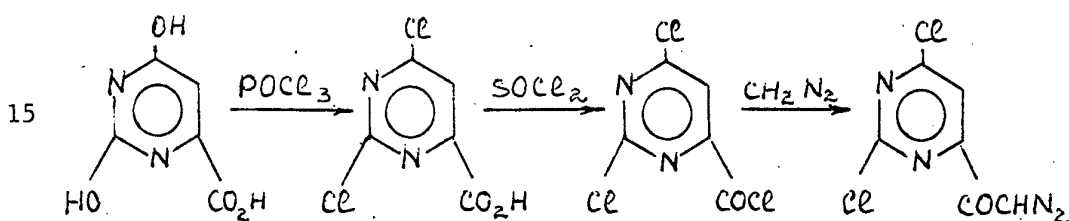
waarbij, wanneer $R_5 = Cl$, R_6 chloor, OCH_3 , N-piperidyl, 8-mercaptochinolyl of 2-mercaptochinolyl is, terwijl wanneer $R_5 = R_6$ en OH of NH_2 voorstellen, kunnen bereid worden volgens de gebruikelijke werkwijzen (zie Amerikaanse octrooischrift 4.025.515) door inwerking

40 van 2,4-dichloor-6-diazoacetylpyrimidine op nucleofiele reagentia met

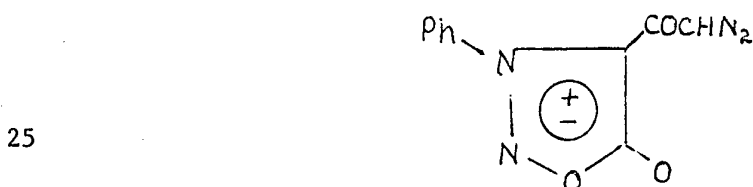
8120511

de formule R_6H , waarin R_6 een betekenis heeft, die soortgelijk is aan die hiervoor gespecificeerd, in een organisch oplosmiddelmilieu (bijvoorbeeld methanol) of zonder, waarin een 2-5 voudige overmaat van een nucleofiel reagens bij aanwezigheid van een 2-3 voudige overmaat triëthylamine (of zonder) bij een temperatuur binnen het traject van 0 tot 80°C gedurende een periode van 30 minuten tot 10 uren, afhankelijk van de bijzondere reactie, gevolgd door isolatie van het gewenste produkt volgens gebruikelijke technieken.

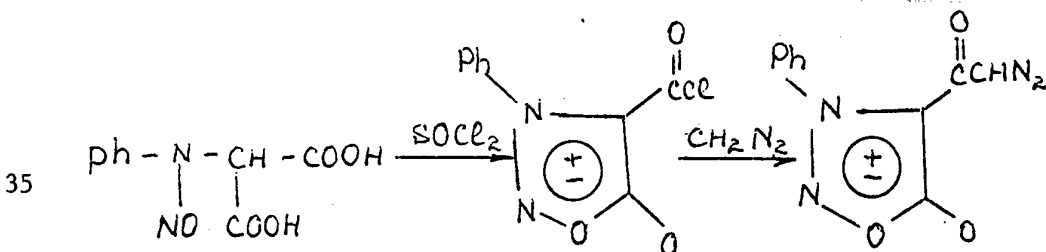
2,4-Dichloor-6-diazoacetylpyrimidine wordt bereid door uitvoering van opeenvolgende omzettingen onder toepassing van een gemakkelijk verkrijgbaar uracil-6-carbonzuur volgens het hierna vermelde reactieschema:



20 Voorts kan 3-fenyl-4-diazoacetylsydnnon met de formule:



bereid worden volgens de bekende methode voor de synthese van sydnnonen met een daarop volgende omzetting tot een diazoketon volgens de Arndt-Eystert-reactie:



Volgens de onderhavige uitvinding is het vanuit het gezichtspunt van economische eigenschappen het meest aan te bevelen de verbindingen

8120511

volgens de onderhavige uitvinding als fotogevoelige componenten te gebruiken in de materialen die geschikt zijn gemaakt voor registratie van optische informatie door middel van UV-stralingsbronnen en bronnen voor zichtbaar licht ($\lambda \leq 450$ nm).

- 5 Als substraat in de fotogevoelige materialen volgens de onderhavige uitvinding kan gebruik worden gemaakt van alle materialen, die voor deze doeleinden geschikt zijn, zoals papier, film, hout, enz.

De fotogevoelige materialen volgens de onderhavige uitvinding met een polykristallijne laag op basis van de nieuwe verbindingen van de uitvinding hebben een aantal voordelen boven de materialen van de stand der techniek:

1. De nieuwe verbindingen volgens de onderhavige uitvinding maken het mogelijk in het donker stabiele beelden voort te brengen. Zoals getoond is door experimentele gegevens wordt geen val van de contrast-
15 graad van beelden bij toepassing ermee in het donker gedurende 6 maanden waargenomen. Bij toepassing met het verkregen beeld in verstrooid daglicht is de halfwaardeperiode van verzwakking van het contrast 2 tot 40 dagen gemiddeld, hetgeen het gebruik van de geregistreeerde informatie gedurende een lange tijd mogelijk maakt zonder enige merkbare achteruitgang van de kwaliteit ervan.

2. In vergelijking met de beelden voortgebracht op basis van anilinen, (oranje beelden tegen gele achtergrond) maken de materialen op basis van de nieuwe verbindingen volgens de onderhavige uitvinding het mogelijk meer contrastrijke beelden te verkrijgen - bruine of blauwviolet-
25 lette beelden tegen een lichtgele achtergrond geschikt voor het uitlezen van informatie.

3. De fotogevoeligheid van de materialen op basis van 6-diazoacetylpyrimidinen is $H_{\lambda} = 0,2-0,4 \text{ J/cm}^2$ (bij $\lambda = 300-350$ nm), d.w.z. 1,5-2 maal groter dan bij analogen op anilbasis; de lichtgevoeligheid
30 van de materialen op basis van 2-diazoacetylchinolinen is $H_{\lambda} \sim 0,1 \text{ J/cm}^2$ (bij $\lambda = 300$ nm), d.w.z. 6 maal groter bij analogen op anilbasis, de lichtgevoeligheid van de materialen op basis van derivaten van 2-diazoacetylpyridine is $H_{\lambda} = 0,2-0,4 \text{ J/cm}^2$ (bij $\lambda = 300-350$ nm), d.w.z. 1,5-2 maal hoger dan bij analogen op anilbasis.

- 35 Opgemerkt dient te worden, dat het gebruik van fotogevoelige materialen op kwartssubstraten beschreven in de literatuur hun toepassing beperkt voor registratie van grafische informatie, bijvoorbeeld grafiekuitzetters, spectrumregistratie en dergelijke, hetgeen samenhangt met uitvoeringsongemak ermee, alsmede hun opslag.

- 40 De studie van de materialen op basis van de verbindingen volgens

8120511

de onderhavige uitvinding met het gebruik van andere substraten zoals papier, Silufol UV-254 platen heeft de toepasbaarheid van deze materialen laten zien voor de registratie van informatie door middel van lasers of andere bronnen van UV-straling, alsmede zichtbare straling.

5 Wij hebben enkele experimenten uitgevoerd, die bewijzen dat het meest veelbelovende, met betrekking tot technische en economische parameters, het gebruik is van 3-fenyl-4-diazoacetylsydnon volgens de onderhavige uitvinding als een fotogevoelige component in actinometers van UV-straling, die van groot praktisch belang zijn voor de instelling
10 van optische instrumenten, het scherp stellen van straling van verschillende bronnen, bepaling van de ruimteverdeling van intensiteit van laserstraling, alsmede voor andere gevallen van zichtbaarmaking van de UV-straling.

Een wezenlijk voordeel van de actinometers op basis van de fotoge-
15 voelige verbinding 3-fenyl-4-diazoacetylsydnon volgens de onderhavige uitvinding is een geringe snelheid van ontkleuringsproces, wat een uitbreiding van de fotometrieperiode mogelijk maakt (niet korter dan 6 maanden in het geval van opslag in het donker).

Voorts is een belangrijk voordeel van het gebruik van de fotoge-
20 voelige eigenschappen van 3-fenyl-4-diazoacetylsydnon in actinometers een ruimer traject van gemeten doses UV-straling: van $1,10^{-1}$ tot 20 J/cm^2 . De verbinding volgens de onderhavige uitvinding maakt het mogelijk hogere doses UV-straling te registreren, wat onmogelijk is voor de actinometers volgens de stand der techniek op basis van een bekende
25 verbinding - spiropyran.

De bepaling van een integrale fotogevoeligheid van de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding wordt volgens de volgende methode uitgevoerd:

a) samenstelling van een fotogevoelige laag.

30 Fotogevoelige lagen worden voortgebracht door een oplossing van een overeenkomstig diazoketon in chloroform aan te brengen op een met bariet behandeld papier, gevolgd door verdamping van het oplosmiddel.

b) belichting van de fotogevoelige laag.

De belichting van fotogevoelige lagen wordt uitgevoerd tot een
35 volledige lichtstroom uit een lamp met een integraal stralingsvermogen in het belichtingsvlak van $1,3 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$. Verzwakking van de lichtstroom wordt uitgevoerd door middel van een gesegmenteerde elektrische sluiters met transmissiecoëfficiënten, die een reeks van een geometrische progressie vormt met de modulus $1/2$. Als resultaat wordt
40 een stel van zeven velden verkregen.

8120511

c) meting van de optische dichtheid van afzonderlijke velden.

Deze wordt uitgevoerd onder toepassing van in de Sovjet Unie ver-
vaardigde densitometers en een densitometer RD-519 (verkrijgbaar bij
een Britse firma "MacBeth") met geschikte lichtfilters bij de meting
5 van gekleurde monsters. De gegevens over het effect van verschillende
stralingsdoseringen op fotogevoelige lagen worden geanalyseerd door ka-
rakteristieke krommen (D tegen $\log H$, waarbij H een belichtingsdosering
van straling is, J/cm^2 , gelijk aan het produkt van de stroom E met de
overeenkomstige belichtingstijd τ). Aangezien in geen van de gevallen
10 optische dichtheden bereikt worden van het beeld $D = 1$, wordt voor de
evaluatie van de fotogevoeligheid gebruik gemaakt van het criterium
 $D = 0,2$ (boven de sluier). De gegevens over de integrale fotogevoelig-
heid worden in de tabellen 1 tot 3 hierna gegeven.

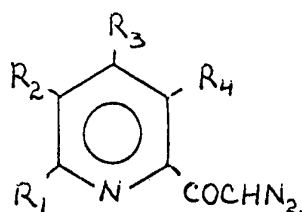
De bepaling van de spectrale gevoeligheid wordt uitgevoerd onder
15 toepassing van een spectrosensitometer FSR-9 met kwartsoptieken en een
kwik-kwartslamp als bron van UV-straling. Optische dichtheden van de
verkregen beelden zijn semi-kwantitatief geëvalueerd door vergelijking
met bekende dichtheid van beelden van de velden voortgebracht bij inte-
grale sensitometrie. Echter verschillen intensiteiten van afzonderlijke
20 lijnen in het spectrum van de kwiklamp van elkaar, waarom de gegevens
over dichtheden van de beelden zijn gereduceerd tot een eenheidsvermo-
gen van de lijnstraling (de gegevens over spectrale energieverdeling
waren eerder verkregen door middel van een thermocel). De kromme van
spectrale fotogevoeligheid komt kwalitatief overeen met het absorptie-
25 spectrum. De gegevens over de spectrale gevoeligheid worden in de tabel
hierna gegeven.

Het oplossend vermogen van lagen op basis van de diazocarbonylver-
bindingen volgens de onderhavige uitvinding is bepaald op een oplossend
vermogenmeter, gevolgd door het onderzoek van de verkregen beelden door
30 middel van een microscoop. Voor alle bestudeerde materialen geldt
 $R > 900 \text{ mm}^{-1}$.

8120511

Tabel 1

Fotogevoeligheid en fysisch-chemische eigenschappen van
2-diazoacetylpyridinederivaten.



(I)

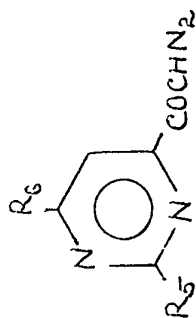
No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Fotogevoeligheid S _{0,2} (m ² /J)
1	H	H	H	H	0,14 $\pm$ 0,01x10 ⁻⁵
2	COCH N ₂	H	H	H	1,3 $\pm$ 0,1x10 ⁻⁵
3	H	H	COCHN ₂	H	1,0 $\pm$ 0,1x10 ⁻⁵
4	COCHN ₂	H	COCHN ₂	H	1,4 $\pm$ 0,1x10 ⁻⁵
5	COCHN ₂	H	H	NO ₂	1,2 $\pm$ 0,1x10 ⁻⁵

Het oplossend vermogen van alle verbindingen van de onderhavige uitvinding ligt boven 900 lijnen/mm. In IR-spectra van verbindingen I worden intensieve absorptiebanden waargenomen van N N groepen bij ν 2100 cm⁻¹, alsmede absorptiebanden van C=O en C=N groepen bij 1580-1640 cm⁻¹.

De vergelijking van de gegevens van de onderzoeken van de fotogevoelige materialen volgens de onderhavige uitvinding op basis van de nieuwe verbindingen met de gegevens over bekende zilverloze fotogevoelige materialen (zie M.V.Alphimov, O.B.Yakusheva, "Achievements of the Scientific Photography", XIX, "Nauka" Publishing House, Moskou, 1978, blz. 154) maakt het mogelijk een aantal voordelen van de materialen volgens de onderhavige uitvinding te specificeren (zie de tabellen 1 en 2).

Tabel 2

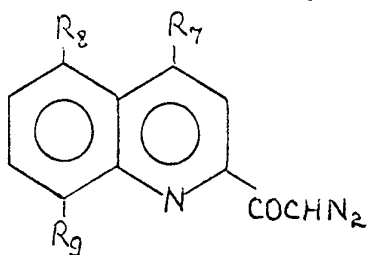
Foto- en fysisch-chemische eigenschappen van 6-diazoacetylpyrimidinen



No.	R ₅	R ₆	Smeltpunt °C	Gevonden % N	Berekend % N	Fotogevoeligheid S _{0,2} (m ² /J)	Rendement %
1	Cl	Cl	145	25,65	25,81	0,5x10 ⁻⁵	70
2	Cl	OCH ₃	138-140	26,18	26,35	0,25x10 ⁻⁵	75
3	Cl	N-pyp.	102-104	26,20	26,37	0,2x10 ⁻⁵	65
4	Cl	NHNHPh	152-154	29,01	29,12	0,4x10 ⁻⁵	64
5	Cl	N=NPh	116-117	29,14	29,32	0,15x10 ⁻⁵	70
6	Cl	OPh	146	20,18	20,40	0,3x10 ⁻⁵	50
7	Cl	NHPh	160	25,38	25,59	0,25x10 ⁻⁵	56
8	Cl	8-mercaptop- chinolyl	156-158 (ontl.)	21,11	21,24	0,3x10 ⁻⁵	82
9	Cl	2-mercaptop- chinolyl	150 (ontl.)	21,09	21,24	0,35x10 ⁻⁵	87
10	OH	OH	185 (ontl.)	30,97	31,11	0,5x10 ⁻⁶	56
11	H ₂	NH ₂	195 (ontl.)	46,89	47,19	0,25x10 ⁻⁶	67

Tabel 3

Foto-eigenschappen van 2-diazoacetylchinolinen



No.	R ₉	R ₈	R ₇	Fotogevoeligheid
				S _{0,2} (m ² /J)
1	H	H	H	2,1 _{-0,2} +0,2x10 ⁻⁵
2	NO ₂	H	H	1,9 _{-0,2} +0,2x10 ⁻⁵
3	H	NO ₂	H	1,8 _{-0,2} +0,2x10 ⁻⁵
4	H	H	NO ₂	1,5 _{-0,15} +0,15x10 ⁻⁵
5	H	H	CH ₃	2,2 _{-0,2} +0,2x10 ⁻⁵

8120511

I. De afwezigheid van het ontwikkelingsproces in tegenstelling tot diazotypie, blaasvormige, fotopolymerisatie, vrije radicaal, fotodeformatie, fotothermopolymerisatie, luminescerende materialen, alsmede fotogevoelige polymeren, materialen met fysische ontwikkeling en met
 5 chroom beklede colloïden. Slechts fotochrome en cyanotypie materialen vereisen geen ontwikkeling, echter:

II. Materialen met een fotogevoelige laag op basis van verbindingen volgens de onderhavige uitvinding, in vergelijking met fotochrome en cyanotypie materialen hebben een fotogevoeligheid van hogere energie
 10 (tot $5 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2$ bij S of 10^2 J/cm^2 voor fotochrome en nog minder voor cyanotypie materialen). Met betrekking tot de energetische fotogevoeligheid zijn de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding beter dan bepaalde blaasvormige, fotopolymerisatie, vrije radicaal, fotodeformatie, luminescerende materialen, fotogevoelige polymeren, met
 15 chroom beklede colloïden, alsmede materialen met fysische ontwikkeling; voorts:

III. De materialen op basis van de fotogevoelige materialen volgens de onderhavige uitvinding zijn beter, met betrekking tot het oplossend vermogen, dan bepaalde diazotypie, blaasvormige, fotopolymerisatie, fotodeformatie, fotothermopolymerisatie, luminescentiematerialen, alsmede fotogevoelige polymeren en materialen met fysische ontwikkeling; voorts:

IV. In vergelijking met fotochrome materialen, die gekenmerkt door ontkleuring van de gekleurde vorm met de tijd, worden de beelden voort-
 25 gebracht door middel van de verbindingen volgens de onderhavige uitvinding niet ontkleurd; tenslotte:

V. De verbindingen volgens de onderhavige uitvinding zijn met betrekking tot het traject van spectrale gevoeligheid binnen het gebied van lange golven, beter dan negatieve fotogevoelige polymeren, fotode-
 30 formatie, fotothermopolymerisatie, cyanotypie en luminescerende fotogevoelige verbindingen (zie ook M.V.Alphimov, O.B.Yakusheva, opt.cit., blz. 157-164).

Derhalve zijn met betrekking tot het gehele traject van fotografische eigenschappen, de fotogevoelige materialen volgens de onderhavi-
 35 ge uitvinding beter dan verschillende klassen bekende chemische, zilverloze, fotogevoelige systemen.

8120511

8120511

Tabel 4

Fotografische eigenschappen van fotogevoelige verbindingen

No.	Fotogevoelige verbinding	Ontwikkeling	Traject van spec- trale gevoeligheid	Stabiliteit van gekleurde vorm	Registratietype
1	2	3	4	5	6
1	2-Diazoacetylchinolinen (volgens de uitvinding)	geen	300-450	+	amplitude
2	2-Diazoacetylpyridinen (volgens de uitvinding)	geen	300-450	+	amplitude
3	2-Diazoacetylpyrimidinen (volgens de uitvinding)	geen	300-450	+	amplitude
4	3-Fenyl-4-diazoacetylsydnnon (volgens de uitvinding)	geen	300-450	+	dito
5	Diazotypie	ammoniak- behandeling	300-500	+	dito
6	Blaasvormig	thermisch	300-500	+	fase
7	Fotochrome verbindingen	geen	250-700	-	amplitude, fase
8	Fotogevoelige polymeren	wassing in ge- schikte oplossing	250-400	+	reliëffase
9	Fotopolymerisatie	dito	280-700	+	dito
10	Vrije radicaal	optisch	300-500	+	amplitude

Tabel 4 (vervolg)

No.	Fotogevoelige verbinding	Ontwikkeling	Traject van spec- trale gevoeligheid	Stabiliteit van gekleurde vorm	Registratietype
1	2	3	4	5	6
11	Met chroom behandelde colloïden	water- wassing	250-580	3	relieffase
12	Fotodeformatie	thermisch	250-400	+	dito
13	Fotopolymersatieverbindingen	thermisch	220-260	+	dito
14	Cyanotypie	geen	280-400	+	amplitude
15	Luminescerend	optisch	250-380	-	dito

Voor een beter begrip van de onderhavige uitvinding worden hierna enkele specifieke voorbeelden bij wijze van toelichting gegeven.

Voorbeeld 1

2-Diazoacetylchinoline ($R_7 = R_8 = R_9 = H$)

- 5 Aan een etherische oplossing van diazomethaan bereid door alkali-
sche ontleding van 12 g nitrosomethylureum onder krachtig roeren en
koelen op een temperatuur van $-15^{\circ}C$, wordt druppelsgewijze gedurende 20
minuten een etherische oplossing toegevoegd van 4,5 g (0,024 mol) chi-
naldinezuurchlooranhydride. Na voltooiing van de druppelsgewijze toe-
10 voeging wordt het reactiemengsel nog 30 minuten zonder koelen geroerd
om de temperatuur op $0^{\circ}C$ te brengen. Ether wordt verdampt en het kris-
tallijne residu wordt uit hexaan herkristalliseerd. De opbrengst van
2-diazoacetylchinoline is 3,2 g (76%). Smeltpunt $73-74^{\circ}C$.

Gevonden, %: C 67,18, H 3,46. $C_{11}H_7N_3O$.

- 15 Berekend, %: C 67,01, H 3,55. $R_f = 0,64$
(systeem benzeen-ethylacetaat 9:1), Silufol UV-254.

Voorbeeld 2

4-Methyl-2-diazoacetylchinoline ($R_8 = R_9 = H$, $R_7 = CH_3$)

- Deze verbinding wordt onder soortgelijke omstandigheden zoals be-
20 schreven in het voorafgaande voorbeeld 1 bereid. Het rendement is (72%).
Smeltpunt $68^{\circ}C$.

Gevonden, %: C 68,11, H 4,37. $C_{12}H_9N_3O$.

Berekend, %: C 68,25, H 4,27. $R_f = 0,72$
(systeem benzeen-ethylacetaat 9:1), Silufol UV-254.

25 Voorbeeld 3

4-Nitro-2-diazoacetylchinoline

($R_8 = R_9 = H$, $R_7 = NO_2$)

- Deze verbinding wordt als volgt bereid. Een oplossing van 2,37 g
(10 mmol) 4-nitrochinaldinezuurchlooranhydride in 40 ml absolute ether
30 wordt gedurende 20 minuten druppelsgewijze toegevoegd aan een ethe-
rische oplossing van diazomethaan, die op een temperatuur van $-15^{\circ}C$ is
gekoeld en bereid is uit 20 g nitrosomethylureum onder krachtig roeren.
Daarna wordt het reactiemengsel op een temperatuur van -35 tot $40^{\circ}C$ ge-
koeld en 1 uur op deze temperatuur gehandhaafd. Het verkregen kristal-
35 lijne residu wordt gefiltreerd en uit hexaan herkristalliseerd.

De opbrengst is 1,59 g (66%). Smeltpunt is $105^{\circ}C$.

Gevonden, %: C 54,40, H 2,51. $C_{11}H_6N_4O_3$.

Berekend, %: C 54,55, H 2,48. $R_f = 0,58$
(systeem benzeen-ethylacetaat 6:1), Silufol UV-254.

40 Voorbeeld 4

8120511

5-Nitro-2-diazoacetylchinoline

(R₇ = R₉ = H, R₈ = NO₂)

Deze verbinding wordt onder soortgelijke omstandigheden zoals hiervoor beschreven in voorbeeld 3 bereid uit 5-nitrochinaldinezuur-
 5 chlooranhydride en diazomethaan. Het rendement is (70%). Smeltpunt is 133-134°C.

Gevonden, %: C 54,38, H 2,44. C₁₁H₆N₄O₃.Berekend, %: C 54,55, H 2,48. R_f = 0,55

(systeem benzeen-ethylacetaat 6:1), Silufol UV-254.

10 Voorbeeld 5

8-Nitro-2-diazoacetylchinoline

(R₉ = NO₂, R₇ = R₈ = H)

Deze verbinding wordt onder soortgelijke omstandigheden zoals die beschreven in voorbeeld 3 bereid uit 8-nitrochinaldinezuur-
 15 dride en diazomethaan. Het rendement is 58%. Smeltpunt 155-157°C (met ontleding).

Gevonden, %: C 54,42, H 2,47. C₁₁H₆N₄O₃.Berekend, %: C 54,55, H 2,48. R_f = 0,52

(systeem benzeen-ethylacetaat 6:1), Silufol UV-254.

20 Voorbeeld 6

2-Diazoacetylpyridine

(R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = H)Trap 1. Bereiding van α-picolinezuurchloranhydride

20 g α-picolinezuur worden onder reflux met 38 g thionylchloride
 25 bij aanwezigheid van 0,5 ml dimethylformamide gedurende 10 uren verhit. De overmaat thionylchloride wordt afgedestilleerd. Het residu wordt tweemaal met hoeveelheden van 40 ml hexaan geëxtraheerd. Hexaan wordt verdampt en het residu wordt gedestilleerd, waarbij de fractie verzameld wordt met het kookpunt 76-82°C (10 mm Hg). De opbrengst aan chloor-
 30 anhydride is 15,7 g (69%).

Trap 2. Bereiding van 2-diazoacetylpyridine

Aan een etherische oplossing van diazomethaan, bereid uit 27 g nitrosomethylureum onder krachtig roeren en koelen op een temperatuur van -15°C, wordt druppelsgewijze de oplossing van 7,1 g (0,05 mol) α-pico-
 35 linezuurchlooranhydride in 40 ml absolute ether gedurende 30 minuten toegevoegd. De roerbehandeling wordt nog 1 uur voortgezet om de reactietemperatuur op 0°C te brengen. De ether wordt verdampt en het residu wordt tweemaal uit hexaan herkristalliseerd. De opbrengst van 2-diazoacetylpyridine is 5,2 g (71%). Smeltpunt 50°C.

40 Gevonden, %: C 48,82, H 2,70. C₇H₅N₃O.

8120511

Berekend, %: C 48,98, H 2,72. $R_f = 0,51$

(systeem benzeen-ethylacetaat 9:1), Silufol UV-254.

Voorbeeld 7

2,6-Bisdiazoacetylpyridine

- 5 ($R_1 = \text{COCHN}_2$, $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$)

Trap 1. 2,6-Pyridinedicarbonzuurdichlooranhydride wordt bereid onder omstandigheden, die soortgelijk zijn aan die in voorbeeld 6 hier-
voor beschreven. Het rendement is 75%.

- 10 Trap 2. 2,6-Bisdiazoacetylpyridine wordt bereid onder omstandighe-
den, die soortgelijk zijn aan die in voorbeeld 6 beschreven uit 8 g
2,6-pyridinedicarbonzuurchlooranhydride en een etherische oplossing van
diazomethaan bereid uit 40 g nitrosomethylureum. Het verkregen kristal-
lijne neerslag wordt afgefiltreerd en uit methanol herkristalliseerd.
De opbrengst is 7,9 g (94%). Ontledingstemperatuur 150°C.

- 15 Gevonden, %: C 50,12, H 2,24. $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_2$.

Berekend, %: C 50,23, H 2,32. $R_f = 0,46$

(systeem benzeen-ethylacetaat 1:1), Silufol UV-254.

Voorbeeld 8

2,4-Bisdiazoacetylpyridine

- 20 ($R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$, $R_3 = \text{COCHN}_2$)

De trappen 1 en 2 worden uitgevoerd onder omstandigheden, die
soortgelijk zijn aan die hiervoor in de voorbeelden 6 en 7 beschreven.
Het rendement van 2,4-diazoacetylpyridine is 82%. Smeltpunt is 155°C
(ontl.).

- 25 Gevonden, %: C 50,08, H 2,18. $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_2$.

Berekend, %: C 50,23, H 2,32. $R_f = 0,33$

(systeem benzeen-ethylacetaat 1:1), Silufol UV-254.

Voorbeeld 9

2,4,6-Trisdiazoacetylpyridine

- 30 ($R_1 = R_3 = \text{COCHN}_2$, $R_2 = R_4 = \text{H}$)

- De trappen 1 en 2 worden uitgevoerd onder omstandigheden, die
soortgelijk zijn aan die beschreven in de voorbeelden 6 en 7. Diazome-
thaan wordt bereid op basis van berekening voor trischlooranhydride.
Het rendement van 2,4,6-trisdiazoacetylpyridine is 95%. Ontledingstem-
35 peratuur is 160-165°C.

Gevonden, %: C 46,48, H 1,91. $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_7$.

Berekend, %: C 46,64, H 1,77. $R_f = 0,24$

(systeem benzeen-ethylacetaat 1:1), Silufol UV-254.

Voorbeeld 10

- 40 2,6-Bisdiazoacetyl-3-nitropyridine

8120511

($R_3 = \text{COCHN}_2$, $R_4 = \text{NO}_2$, $R_2 = R_3 = \text{H}$)

Trap 1. Bereiding van 3-nitro-2,6-pyridinecarbonzuur.

83 g kaliumpermanganaat worden in 1,4 l water opgelost na verwarming en 17,6 g 3-nitro-2,6-lutidine worden toegevoegd. Het mengsel wordt 2 uren gekookt, het residu wordt gefiltreerd en de moederloog wordt tot 150 ml ingedampt, met geconcentreerd zoutzuur aangezuurd tot een pH van 1-2, gekoeld en het verkregen kristallijne neerslag van oranje kleur wordt afgefiltreerd en gedroogd, waarbij 14 g (48%) verkregen wordt.

10 Trap 2.

3-Nitro-2,6-pyridinecarbonzuurdichlooranhydride wordt bereid onder omstandigheden, die soortgelijk zijn aan die beschreven bij trap 1 van voorbeeld 7. Het rendement is 56%.

Trap 3.

15 2,6-Bisazoacetyl-3-nitropyridine wordt bereid onder omstandigheden, die soortgelijk zijn aan die beschreven bij trap 2 van voorbeeld 6. Het produkt wordt uit ether herkristalliseerd. Het rendement is 58%. Smeltpunt is 108°C.

Gevonden, %: C 41,42, H 1,48. $\text{C}_9\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_4$.

20 Berekend, %: C 41,54 $R_f = 0,75$

(systeem benzeen-ethylacetaat 3:1), Silufol UV-254.

Voorbeeld 11

2,4-Dichloor-6-diazoacetylpyrimidine

($R_5 = R_6 = \text{Cl}$)

25 15,6 g (0,1 mol) uracil-6-carbonzuur worden met 37 g (0,22 mol) fosforoxychloride bij een temperatuur van 107°C gedurende 10 uren verhit, fosforoxychloride wordt afgedestilleerd, 48 g thionylchloride en enkele druppels dimethylformamide worden toegevoegd. Het reactiemengsel wordt 2 dagen verhit, de overmaat thionylchloride wordt afgedestilleerd
30 en het residu wordt in vacuum gedestilleerd voor het verzamelen van de fractie met de kooktemperatuur van 75-90°C/1 mm Hg. De opbrengst aan 2,5-dichloor-6-pyrimidinecarbonzuurchlooranhydride is 7,7 g (43,6%). Smeltpunt is 28-30°C.

Aan de etherische oplossing van diazomethaan (250 ml), gedroogd boven de oplossing van kaliumhydroxide en bereid onder ontleding van 25 g N-nitrosomethylureum door reactie met 140 ml van een 40%'s oplossing van kaliumhydroxide (caustic potash) in water onder krachtig roeren en koelen van de reactiemassa op een temperatuur van -10 tot -15°C, waarna druppelsgewijze een oplossing van 7,7 g 2,4-dichloor-6-pyrimidinecarbonzuurchlooranhydride in 30 ml absolute ether gedurende 20 minuten

8120511

wordt toegevoegd. Het gevormde neerslag wordt gefiltreerd, met ether gewassen en op het filter gedroogd. De opbrengst van 2,4-dichloor-6-diazoacetylpyrimidine is 5,5 g (70%). Smeltpunt is 145°C. (ontleding).
Gevonden, %: C 33,04, H 0,95. $C_6H_2N_4OCl_2$.

- 5 Berekend, %: C 33,21, H 0,95.

Voorbeeld 11a

2,4-Dihydroxy-6-diazoacetylpyrimidine

- Aan een suspensie van 1,08 g (6 mmol) fijn verdeeld 2,4-dichloor-6-diazoacetylpyridine in 20 ml water worden 3 g (30 mmol) triëthylamine
10 toegevoegd en er wordt onder reflux verhit tot volledige oplossing van het residu. De oplossing wordt tot 5 ml ingedampt en het na koeling gevormde neerslag wordt afgefiltreerd, twee maal met koud water gewassen (met porties van 1 ml) en uit water herkristalliseerd. De opbrengst is 500 ml (56%). De ontledingstemperatuur is 185°C.

- 15 Gevonden, %: C 39,62, H 2,78. $C_6H_5N_4O_3$.

Berekend, %: C 39,79, H 2,78.

Voorbeeld 12

2,4-Diamino-6-diazoacetylpyrimidine

($R_1 = R_2 = NH_2$)

- 20 1,08 g (5 mmol) 2,4-dichloor-6-diazoacetylpyrimidine worden met 40 ml absolute ethanol gemengd, onder reflux verhit en in de kokende ethanolische oplossing gedurende 2 uren wordt een intensieve stroom ammoniak geleid. Na koeling van het reactiemengsel wordt het gevormde neerslag afgefiltreerd, twee maal met ethanol gewassen, gedroogd en uit tetrahydrofuran herkristalliseerd. De opbrengst van 2,4-diamino-6-diazoacetylpyrimidine is 0,55 g (67%). Ontledingstemperatuur is 195°C.

Gevonden, %: C 40,32, H 3,30. N 47,28. $C_6H_6N_6O$.

Berekend, %: C 40,45, H 3,40, N 47,17.

Voorbeeld 13

- 30 2-Chloor-4-methoxy-6-diazoacetylpyrimidine

($R_5 = Cl$, $R_6 = OCH_3$)

- Aan een oplossing van 1,08 g natriummethanolaat in 20 ml methanol worden onder krachtig roeren 1,08 g (5 mmol) 2,4-dichloor-6-diazoacetylpyrimidine bij een temperatuur van het reactiemengsel gehandhaafd bin-
35 nen het traject van 0 tot 5°C, toegevoegd. Na 4 uren wordt het losse residu gefiltreerd, met methanol gewassen, op het filter gedroogd en uit benzeen herkristalliseerd. De opbrengst van 2-chloor-4-methoxy-6-diazoacetylpyrimidine is 0,33 g (75%). Smeltpunt is 138-140°C.

Gevonden, %: C 39,67, H 2,29, N 47,28. $C_7H_5N_4O_2Cl$.

- 40 Berekend, %: C 39,63, H 2,35.

8120511

Voorbeeld 14

2-Chloor-4-(N-piperidyl)-6-diazoacetylpyrimidine

(R₅ = Cl, R₆ = N-piperidyl)

Aan een oplossing van 0,8 ml (5-voudige overmaat) piperidine in 20
 5 ml abs.ethanol worden 760 mg (3,6 mmol) 2,4-dichloor-6-diazoacetylpyri-
 midine toegevoegd, en wordt grondig met elkaar bij kamertemperatuur ge-
 durende 6 uren gemengd, het reactiemengsel wordt op 0°C gekoeld, het
 geelachtige residu wordt afgefiltreerd, met koude ethanol gewassen en
 gedroogd. De opbrengst van 2-chloor-4-(N-piperidyl)-6-diazoacetylpyri-
 10 midine is 600 mg (65%). Smeltpunt is 102-104°C.

Gevonden, %: C 49,84, H 4,56. C₁₁H₁₂N₅OCl.

Berekend, %: C 49,72, H 4,52.

Voorbeeld 15

2-Chloor-4-fenylhydrazine-6-diazoacetylpyrimidine

15 (R₅ = Cl, R₆ = NHNHPh)

Aan een oplossing van 648 mg (6 mmol) fenylhydrazine en 0,5 ml
 triëthylamine in 10 ml methanol worden 651 mg (3 mmol) 2,4-dichloor-6-
 diazoacetylpyrimidine (bereid zoals beschreven in voorbeeld 1) toege-
 voegd. Het mengsel wordt gedurende 3 uren bij kamertemperatuur geroerd.
 20 Het verkregen heldergele residu wordt afgefiltreerd, met koude methanol
 gewassen en gedroogd. De opbrengst van 2-chloor-4-fenylhydrazino-6-dia-
 zoacetylpyrimidine is 550 mg (64%). Smeltpunt is 152-154°C.

Gevonden, %: C 50,14, H 3,08. C₁₂H₉N₆OCl.

Berekend, %: C 50,0, H 3,13.

25 Voorbeeld 16

2-Chloor-4-fenylazo-6-diazoacetylpyrimidine

(R₅ = Cl, R₆ = -N=N-Ph)

280 mg (1 mmol) 2-chloor-4-fenylhydrazo-6-diazoacetylpyrimidine,
 bereid zoals in voorbeeld 15 hiervoor, worden in 10 ml benzeen bij aan-
 30 wezigheid van geactiveerd, poederachtig mangaandioxide gedurende 6 uren
 met een Dean-Stark val gekookt (om ontwijkend water af te destilleren).
 Een warme benzeenoplossing wordt door filtratie afgescheiden van het
 residu van mangaandioxide. De oplossing wordt ingedampt en een helder
 oranje neerslag wordt uit benzeen herkristalliseerd. De opbrengst is
 35 196 mg (70%). Smeltpunt is 116-117°C.

Gevonden, %: C 50,4, C₁₂H₇N₆OCl.

Berekend, %: C 50,3.

Voorbeeld 17

3-Fenyl-4-diazoacetylpyridon

40 2,24 g (0,01 mol) N-fenyl-N-nitroso-N-aminomalonzuur en 10 ml

8120511

thionylchloride worden 20 uren op een temperatuur van 50°C verwarmd, de overmaat thionylchloride wordt afgedestilleerd en het residu wordt met 20 ml ether geëxtraheerd. De etherische oplossing wordt druppelsgewijze gedurende 30 minuten onder roeren toegevoegd aan een etherische oplossing van diazomethaan, die op -10°C is gekoeld en bereid is door alkalische ontleding van 10 g nitrosomethylureum. Het reactiemengsel wordt op een temperatuur van -30°C gekoeld en het verkregen residu wordt afgefiltreerd en gedroogd en vervolgens uit benzeen gekristalliseerd. De opbrengst van 3-fenyl-4-diazoacetylhydron is 1,2 g (52%). Smeltpunt is 183-184°C (ontl.). $R_f = 0,57$ (systeem benzeen-ethylacetaat, 3:1), Silufol UV-254.

Gevonden, %: C 52,31, H 2,50. $C_{10}H_6N_4O_3$.

Berekend, %: C 52,17, H 2,61.

Voorbeeld 18

Een polykristallijne laag van 2-diazoacetylchinoline met een dikte van 1,5-2,0 μm wordt gevormd tussen twee kwartsplaten door gieten uit een oplossing. Registratie van een beeld op het verkregen materiaal wordt uitgevoerd door middel van een bundel van een optische kwantumgenerator (Cd-He OQG). $\lambda = 325$ nm; $E = 0,01$ J, $\tau = 15$ sec., $D = 0,38$. Het aldus verkregen beeld heeft een donkerbruine kleur tegen een lichtgele achtergrond. Het beeld is bij opslag in het donker stabiel - geen vermindering van optische dichtheid gedurende 6 maanden wordt waargenomen. Na bewaren van het beeld in verstrooid daglicht is de halfwaardeperiode van de contrastval 2 dagen.

Voorbeeld 19

Onder omstandigheden, soortgelijk aan die gespecificeerd in voorbeeld 18 hiervoor, wordt een fotogevoelig materiaal bereid uit 5-nitro-2-diazoacetylchinoline en registratie van een beeld wordt uitgevoerd door middel van een volle stroom uit een kwiklamp $E = 1,3 \times 10^{-2}$ W/cm², $\tau = 40$ sec., $D = 0,34$). Een bruin beeld tegen een lichtgele achtergrond wordt verkregen. Het beeld is stabiel bij bewaren in het donker - geen vermindering van contrast wordt gedurende 6 maanden waargenomen. Bij bewaren van het beeld in verstrooid daglicht is de halfwaardeperiode van de contrastvermindering 5 dagen.

Voorbeeld 20

Op een met bariet behandeld papier wordt een polykristallijne laag afgezet van 8-nitro-2-diazoacetylchinoline in een concentratie van 1,6 mg/cm². Door een moederplaat wordt een belichting uitgevoerd door middel van een volle stroom uit een kwiklamp ($E = 1,3 \times 10^{-2}$ W/cm², $\tau = 20$ sec., $D = 0,31$). De beeldkleur en stabiliteit zijn soortgelijk

8120511

aan die vermeld in het voorafgaande voorbeeld 19.

Voorbeeld 21

Op een plaat van Silufol-UV-254 wordt een polykristallijne laag van 4-methyl-2-diazoacetylchinoline afgezet in een concentratie van 2,0 mg/cm². Registratie van het beeld wordt uitgevoerd onder omstandigheden, die soortgelijk zijn aan die beschreven in voorbeeld 19 ($\lambda = 325$ nm; $E = 0,01$ W/cm², $\tau = 50$ sec., $D = 0,30$). Een bruin beeld wordt aldus verkregen, dat in het donker houdbaar is (na 6 maanden bewaren wordt geen vermindering van contrast waargenomen). In het geval van het bewaren van het beeld in verstrooid daglicht is de halfwaardeperiode van de contrastachteruitgang 4 dagen.

Voorbeeld 22

Op een met bariet behandeld papier wordt een fotogevoelige laag aangebracht, die 2-diazoacetylchinoline bevat in een concentratie van 3,5 mg/cm². De belichting wordt uitgevoerd door een negatief door middel van een lamp met een stel lichtfilters: geel glas - 10 (6 mm) en blauw glas - 15 (3 mm) bij $\lambda = 404-436$ nm, de integrale bestralingsenergie per $E = 4,2 \times 10^{-3}$ W/cm². De belichtingstijd is 10 min. Er worden donkerviolette beelden verkregen met een optische dichtheid van $D = 0,45$. Stabiliteit en kleur van de beelden zijn soortgelijk aan die beschreven in voorbeeld 18 hiervoor.

Voorbeeld 23

Een polykristallijne laag van 2,4-bis-diazoacetylpyridine met een dikte van 1,5-2,5 μ m wordt gevormd tussen twee kwartsplaten door uit een oplossing te gieten. De registratie van het beeld wordt uitgevoerd op het aldus behandelde materiaal door middel van een bundel van een Cd-He laser ($\lambda = 325$ nm; $E = 0,01$ W/cm², $\tau = 10$ sec., $D = 0,34$).

De verkregen beelden zijn van een bruine kleur tegen een lichtgele achtergrond. Het beeld is houdbaar bij bewaren in het donker - geen achteruitgang van contrast wordt na 6 maanden waargenomen. Na bewaren van het beeld bij verstrooid daglicht is de halfwaardeperiode van de contrastachteruitgang 5 dagen.

Voorbeeld 24

Onder omstandigheden soortgelijk aan die gespecificeerd in voorbeeld 23 hiervoor wordt een fotogevoelig materiaal bereid op basis van 2,4,6-trisdiazoacetylpyridine en de registratie van een beeld wordt uitgevoerd door middel van een volle stroom uit een kwikdamplampstraling ($E = 1,3 \times 10^{-2}$ W/cm², $\tau = 30$ sec., $D = 0,28$).

Een staalachtig kleurbeeld tegen een lichtgele achtergrond wordt verkregen. Het beeld is houdbaar bij bewaren in het donker - geen con-

8120511

trastachteruitgang werd gedurende 6 maanden waargenomen. Na bewaren in verstrooid daglicht is de halfwaardeperiode van de contrastachteruitgang van het beeld twee dagen.

Voorbeeld 25

- 5 Op een met bariet behandeld papier wordt een polykristallijne laag van 2,4,6-trisdiazoacetylpyridine aangebracht in een concentratie van 1,3 mg/cm². De belichting wordt uitgevoerd door een moederplaat door middel van een volle stroom uit een kwiklamp ($E = 1,3 \times 10^{-2}$ W/cm², $\tau = 30$ sec., $D = 0,25$). De stabiliteit en kleur van het beeld zijn
10 soortgelijk aan de waarden aangegeven bij voorbeeld 24.

Voorbeeld 26

- Op een Silufol UV-254 plaat wordt een polykristallijne laag van 2,6-bis-diazoacetyl-3-nitropyridine aangebracht in een concentratie van 2,5 mg/cm². Registratie van een beeld wordt onder omstandigheden soort-
15 gelijk aan die gespecificeerd in voorbeeld 23 uitgevoerd ($E = 0,01$ W/cm², $\tau = 5$ sec., $D = 0,36$).

- Een bruin beeld wordt aldus verkregen, dat in het donker houdbaar is (geen contrastachteruitgang wordt waargenomen na 6 maanden bewaren). Bij bewaren van het beeld in verstrooid daglicht is de halfwaardeperiode
20 de van de contrastachteruitgang 3 dagen.

Voorbeeld 27

- Een polykristallijne laag van 2,4-dichloor-6-diazoacetylpyrimidine met een dikte van 2,0-2,7 μ m wordt uit een oplossing tussen twee kwartsp^laten aangebracht. Registratie van een beeld op het aldus bereide ma-
25 teriaal wordt uitgevoerd door middel van een bundel uit een Cd-He laser ($\lambda = 325$ nm; $E = 0,01$ W/cm², $\tau = 15$ sec., $D = 0,29$). De verkregen beelden hebben een helderbruine kleur tegen een lichtgele achtergrond. De beelden zijn in het donker houdbaar - geen contrastachteruitgang wordt na opslag gedurende 6 maanden waargenomen. Bij opslag in verstrooid
30 daglicht is de halfwaardeperiode van de contrastachteruitgang van het beeld 25 dagen.

Voorbeeld 28

- Op een met bariet behandeld papier wordt een fotogevoelige laag, die 3-fenyl-4-diazoacetylsydnon in chloroform bevat, aangebracht door
35 in een concentratie van 0,95 mg/cm² te gieten, waarna wordt gedroogd. Het aldus bereid monster wordt gebruikt als een actinometer voor de meting van de dosering UV-straling bij $\lambda = 365$ nm (een lamp met een stel lichtfilters: - 10 + UV glas - 2 + UV glas - 4). De meting van de dosis wordt uitgevoerd door middel van een ferrioxalaactinometer volgens
40 een bekende methode (zie J.Cavert c.s., Photochemistry, MIR Publishing

8120511

House, Moskou, 1968, blz. 625-627).

De meting van de optische dichtheid van de belichte laag wordt uitgevoerd door middel van een densitometer R-519 (MacBeth Co., Great Britain) met toepassing van een blauw lichtfilter. Een rechte ijklijn
5 wordt uitgezet van de meetresultaten volgens het verband D tegen $\log H$, welke grafiek voor verdere metingen gebruikt wordt. Controlemetingen genomen na 1 dag, 1, 3 en 6 maanden hebben overeenstemmende resultaten laten zien binnen het traject van de experimentele fase.

Industriële toepasbaarheid

10 De verbindingen met de voorafgaande algemene formule (I) volgens de onderhavige uitvinding manifesteren fotogevoelige eigenschappen en kunnen gebruikt worden voor de vervaardiging van materialen voor de zilverloze fotografie, stoffen voor informatieregistratie en voor alle
andere toepassingen van fotogevoelige verbindingen: fotochemische pro-
15 cessen van informatieregistratie, lichtreproductie, microfilmen.

C O N C L U S I E S

1. α -Diazoacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende hetero-
cyclische verbindingen met de algemene formule:

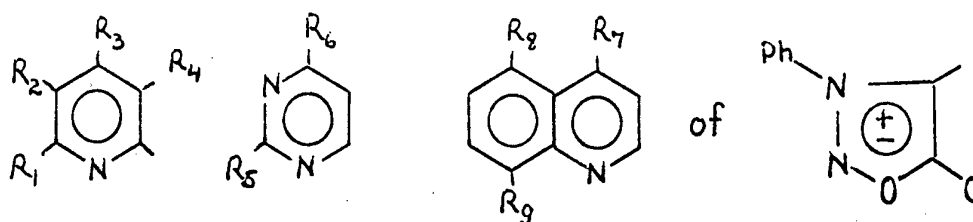
5



waarin Het

10

15

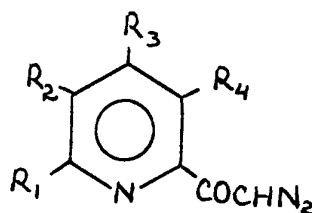


voorstelt,

waarin R_1 , R_2 , R_3 en R_4 waterstof of NO_2 - of COCHN_2 -groepen
voorstellen, R_5 en R_6 gelijk of verschillend kunnen zijn en elk
20 chloor, OH, NH_2 , OCH_3 , N-piperidyl, NHNHPh , N=Ph , OPh , 8-mercapto-
chinolyl of 2-mercaptochinolyl voorstellen en R_7 , R_8 en R_9 gelijk
of verschillend kunnen zijn en elk waterstof of CH_3 of NO_2 groepen
voorstellen.

2. α -Diazoacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende hetero-
25 cyclische verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat zij
overeenkomen met de formule:

30

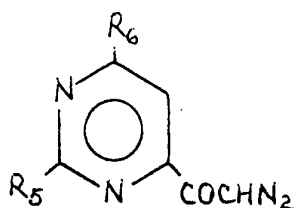


35 waarbij wanneer R_3 COCHN_2 voorstelt $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$; wanneer
 $R_1 = R_3$ COCHN_2 voorstellen $R_2 = R_4 = \text{H}$ of wanneer R_1
 COCHN_2 en R_4 NO_2 voorstellen $R_2 = R_3 = \text{H}$.

3. α -Diazoacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende hetero-
cyclische verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat zij
40 overeenkomen met de formule:

8120511

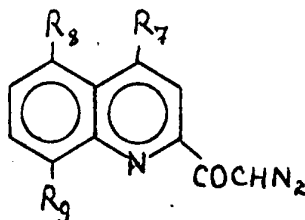
5



waarbij wanneer R_5 een chlooratoom voorstelt R_6 een chlooratoom of een OCH_3 , $NH-NHPh$, $N = NPh$, OPh , N -piperidyl, 8-mercaptochinolyl of 2-mercaptochinolylgroep voorstelt en wanneer $R_5 = R_6$ deze een OH of NH_2 groep voorstellen.

4. α -Diazoacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat zij overeenkomen met de formule:

15



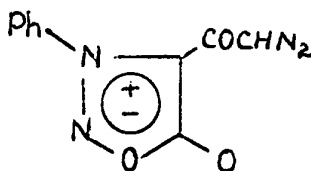
20

waarbij wanneer $R_7 = R_8 = R_9$ deze waterstofatoom voorstellen, wanneer $R_9 NO_2$ is, $R_7 = R_8$ en waterstof voorstellen, wanneer $R_8 NO_2$ is $R_7 = R_9$ waterstof voorstellen en wanneer $R_7 NO_2$ of CH_3 is $R_8 = R_9$ en waterstof voorstellen.

25

5. α -Diazoacetyl derivaat van aromatisch stikstofhoudende heterocyclische verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat dit derivaat de formule:

30



35

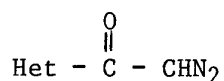
heeft en 3-fenyl-4-diazoacetylsydnon is.

6. Fotogevoelig materiaal, dat een substraat en een fotogevoelige polykristallijne laag bevat, met het kenmerk, dat de fotogevoelige polykristallijne laag gevormd wordt door een α -diazoacetyl derivaat van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen met de alge-

40

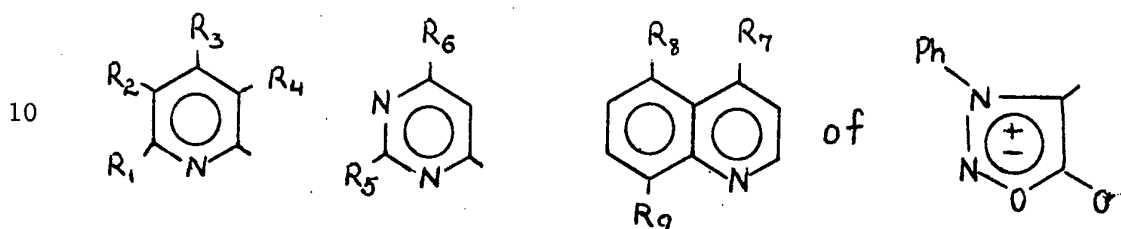
8120511

mene formule:



5

waarin Het

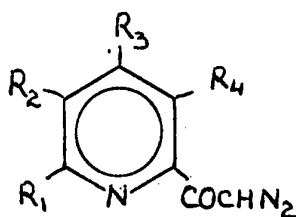


voorstelt,

- 15 waarin R_1 , R_2 , R_3 en R_4 elk waterstof of de groepen NO_2 of COCHN_2 voorstellen, R_5 en R_6 gelijk of verschillend kunnen zijn en elk chloor of de groepen OH , NH_2 , OCH_3 , N-piperidyl, NHNHPh , N=Ph , OPh , 8-mercaptochinolyl of 2-mercaptochinolyl voorstellen en R_7 , R_8 en R_9 gelijk of verschillend kunnen zijn en elk waterstof
- 20 of de groepen CH_3 of NO_2 voorstellen.

7. Fotogevoelig materiaal volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de fotogevoelige polykristallijne laag gevormd wordt door een α -diazooacetylderivaat van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen met de formule:

25



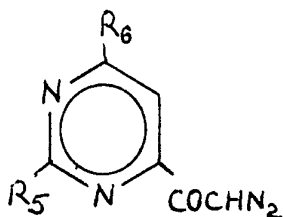
30

- waarbij wanneer R_3 COCHN_2 voorstelt $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$; wanneer $R_1 = R_3$ COCHN_2 voorstellen $R_2 = R_4 = \text{H}$ of wanneer R_1
- 35 COCHN_2 en R_4 NO_2 voorstellen $R_2 = R_3 = \text{H}$.

8. Fotogevoelig materiaal volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de fotogevoelige polykristallijne laag gevormd wordt door α -diazooacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen met de formule:

8120511

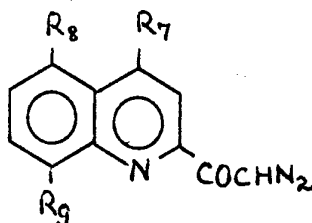
5



waarbij wanneer R_5 chloor voorstelt R_6 chloor of een OCH_3 , N-pi-peridyl, 8-mercaptochinolyl of 2-mercaptochinolylgroep is en wanneer
 10 $R_5 = R_6$ beide een OH of NH_2 groep voorstellen.

9. Fotogevoelig materiaal volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de fotogevoelige polykristallijne laag gevormd wordt door α -diazoacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen met de formule:

15

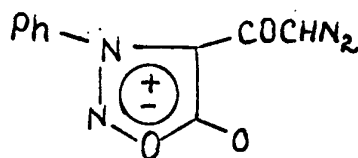


20

waarbij wanneer $R_7 = R_8 = R_9$ deze waterstof voorstellen, wanneer R_9 NO_2 voorstelt $R_7 = R_8$ en waterstof voorstellen, wanneer R_8 NO_2 voorstelt $R_7 = R_9$ en waterstof voorstellen en wanneer R_7
 25 NO_2 of CH_3 voorstelt $R_8 = R_9$ en waterstof voorstellen.

10. Fotogevoelig materiaal volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de fotogevoelige polykristallijne laag gevormd wordt door 3-fenyl-4-diazoacetylsydnon met de formule:

30



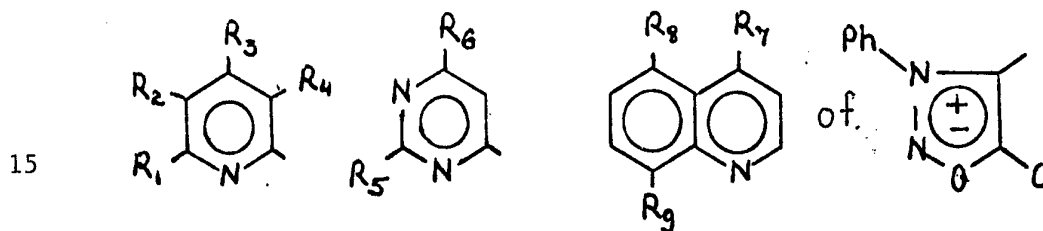
35

Conclusies veranderd volgens de Internationale octrooiaanvraag
PCT/SU 81/0079

1. α -Diazoacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende hetero-
5 cyclische verbindingen met de algemene formule:

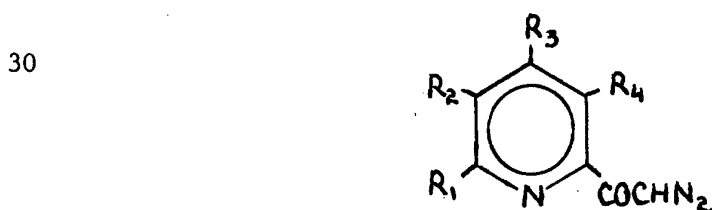


10 waarin Het



voorstelt,

- waarin R_1 , R_2 , R_3 en R_4 waterstof of NO_2 of COCHN_2 groepen
20 voorstellen, R_5 en R_6 gelijk of verschillend kunnen zijn en elk
chloor of OH, NH_2 , OCH_3 , N-piperidyl, NHNHPh , N=NPh , OPh , 8-mercap-
tochinolyl of 2-mercaptochinolyl voorstellen en R_7 , R_8 en R_9 ge-
lijk of verschillend kunnen zijn en elk waterstof of CH_3 en NO_2
groepen voorstellen.
25 2. α -Diazoacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende hetero-
cyclische verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat zij
overeenkomen met de formule:



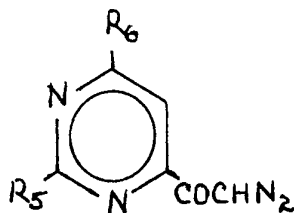
- 35 waarbij wanneer R_3 COCHN_2 voorstelt $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$; wanneer
 $R_1 = R_3$ COCHN_2 voorstellen $R_2 = R_4 = \text{H}$ of wanneer R_1
 COCHN_2 en $R_4\text{NO}_2$ voorstellen $R_2 = R_3 = \text{H}$.

3. α -Diazoacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende hetero-
cyclische verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat zij
40 overeenkomen met de formule:

8120511

3/

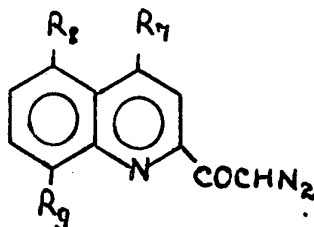
5



waarbij wanneer R_5 chloor voorstelt R_6 chloor of een OCH_3 ,
 NH-NHPh, N = NPh, OPh, N-piperidyl, 8-mercaptochinolyl of 2-mercapto-
 10 chinolylgroep voorstellen en wanneer $R_5 = R_6$ deze een OH of NH_2
 groep voorstellen.

4. α -Diazoacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende hetero-
 cyclische verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat zij
 overeenkomen met de formule:

15

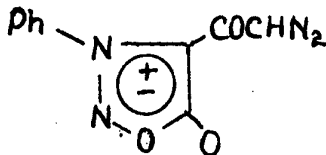


20

waarbij wanneer $R_7 = R_8 = R_9$ deze elk waterstof voorstellen, wan-
 neer $R_9 NO_2$ voorstelt $R_7 = R_8$ en waterstof voorstellen, wanneer
 $R_8 NO_2$ voorstelt $R_7 = R_9$ en waterstof voorstellen en wanneer
 25 $R_7 NO_2$ of CH_3 voorstelt $R_8 = R_9$ en waterstof voorstellen.

5. α -Diazoacetyl derivaat van aromatische stikstofhoudende hetero-
 cyclische verbindingen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat dit de
 formule:

30



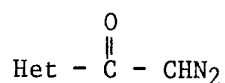
35

heeft en 3-fenyl-4-diazoacetylsydnon is.

6. Fotogevoelig materiaal, dat een substraat en een fotogevoelige
 polykristallijne laag bevat, met het kenmerk, dat de fotogevoelige po-
 lykristallijne laag gevormd wordt door een α -diazoacetyl derivaat van
 40 aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen met de alge-

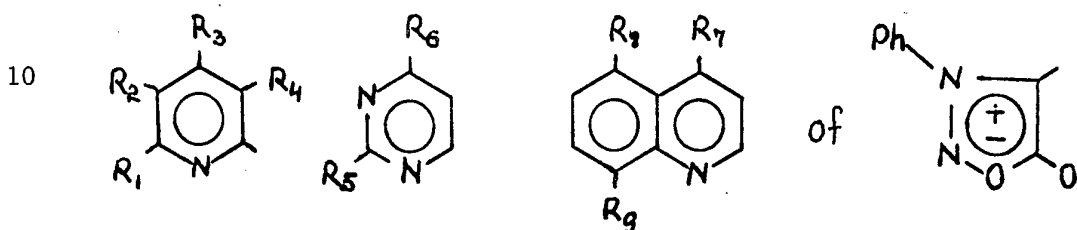
8120511

mene formule:



5

waarin Het



15

voorstelt,

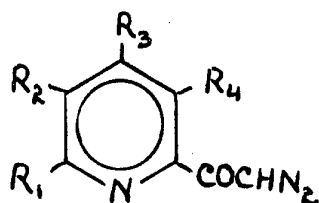
waarin R_1 , R_2 , R_3 en R_4 elk waterstof of NO_2 of COCHN_2 groepen voorstellen, R_5 en R_6 gelijk of verschillend kunnen zijn en elk chloor of de groepen OH , NH_2 , OCH_3 , N-piperidyl , NHNHPh , N=NPh , OPh , 8-mercaptochinolyl of 2-mercaptochinolyl voorstellen en R_7 , R_8 en R_9 gelijk of verschillend kunnen zijn en elk waterstof of CH_3 of NO_2 groepen voorstellen.

20

7. Fotogevoelig materiaal volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de fotogevoelige polykristallijne laag gevormd wordt door α -diazoacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen met de formule:

25

30



waarbij wanneer R_3 COCHN_2 is $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$; wanneer $R_1 = R_3$ COCHN_2 voorstellen $R_2 = R_4 = \text{H}$ of wanneer R_1 COCHN_2 voorstelt en R_4 NO_2 voorstelt $R_2 = R_3 = \text{H}$.

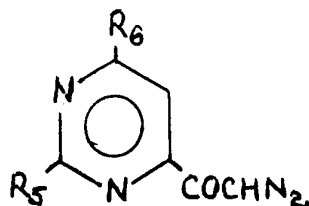
35

8. Fotogevoelig materiaal volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de fotogevoelige polykristallijne laag gevormd wordt door α -diazoacetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische verbindingen met de formule:

40

8120511

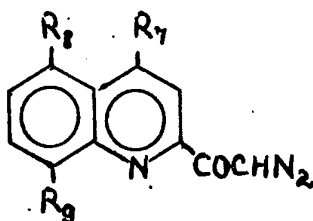
5



waarbij wanneer R_5 chloor voorstelt R_6 chloor of een OCH_3 , N-pi-
peridyl, 8-mercaptochinolyl of 2-mercaptochinolylgroep voorstelt en
10 wanneer $R_5 = R_6$ deze een OH of NH_2 groep voorstellen.

9. Fotogevoelig materiaal volgens conclusie 6, met het kenmerk,
dat de fotogevoelige polykristallijne laag gevormd wordt door α -diazo-
acetylderivaten van aromatische stikstofhoudende heterocyclische ver-
bindingen met de formule:

15

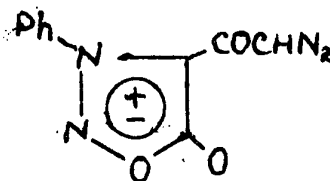


20

waarbij wanneer $R_7 = R_8 = R_9$ deze waterstof voorstellen, wanneer
 $R_9 NO_2$ voorstelt $R_7 = R_8$ en waterstof voorstellen en wanneer
 $R_8 NO_2$ voorstelt $R_7 = R_9$ en waterstof voorstellen.

25 10. Fotogevoelig materiaal volgens conclusie 6, met het kenmerk,
dat de fotogevoelige polykristallijne laag gevormd wordt door 3-fenyl-
4-diazoacetylsydnon met de formule:

30



35