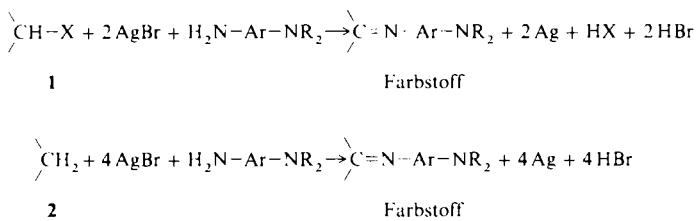


Ein neuer Zugang zu Zweiäquivalentkupplern für die Farbphotographie

Von Peter Bergthaller*

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Farbphotographische Materialien, die heute fast durchweg nach dem Fischer-Prinzip der chromogenen Kupplung (Schema 1)^[1] arbeiten, werden zunehmend mit Zweiäquivalentkupplern **1** hergestellt. Zweiäquivalentkuppler verbrauchen im Gegensatz zu den Vieräquivalentkupplern **2** pro Farbstoffmolekül nicht mehr vier, sondern nur zwei Äquivalente Silberhalogenid^[2] und sind schon deshalb wirtschaftlich interessant.



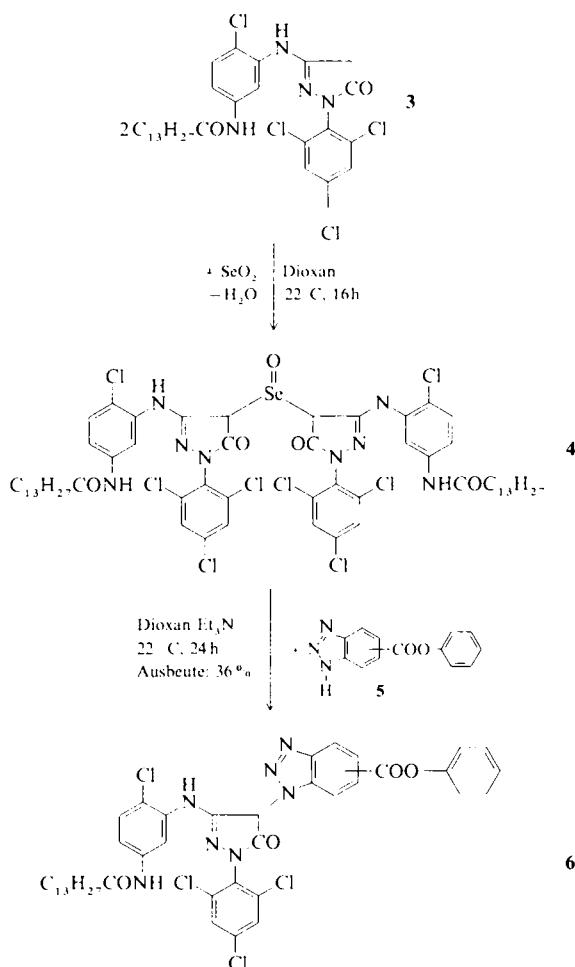
Schema 1. Chromogene Kupplung (Ar = Aryl).

Anionen von Diazolen und Triazolen, cyclischen Dicarbonsäureimiden, Hydantoinen und Phenolen sind klassische nucleophile Fluchtgruppen X[⊖]. Die Reste X erhöhen die Acidität der CH-Gruppe des Kupplers und beeinflussen die Kinetik des Kupplungsprozesses. Die abgespaltenen Fluchtgruppen HX können sich entweder photographisch inert verhalten oder in den photographischen Prozeß eingreifen. Sie können z. B. aufgrund ihrer Redox- oder Ligandeneigenschaften Entwicklungskeime desaktivieren oder neue Entwicklungskeime erzeugen. Neben der höheren Farbausbeute sind es diese photographischen Effekte^[3,4], die den Zweiäquivalentkuppler für den modernen Farbfilm unentbehrlich machen.

Die Auswahl einer optimalen Fluchtgruppe erfolgt sowohl nach photographischen Gesichtspunkten als auch unter dem Aspekt der Synthese. Voraussetzung für die Verknüpfung von Vieräquivalentkuppler und Fluchtgruppe – beide sind nucleophil – ist, daß eines der beiden Nucleophile in ein Elektrophil übergeführt werden kann. Die Einführung der Fluchtgruppe als Elektrophil ist nur bei Thiolfluchtgruppen über eine Sulfenylierung möglich. N- und O-Fluchtgruppen können nicht als Elektrophile in die Synthese eingebracht werden. Für die als Gelbkuppler eingesetzten Acylacetanilide ist das Verknüpfungsproblem durch Einführung eines Halogenatoms in die Kupplungsstelle zu lösen. α-Chlor- und α-Bromacylacetanilide tauschen das Halogenatom unter geeigneten Reaktionsbedingungen leicht gegen O- oder N-Nucleophile aus.

In den technisch genutzten Purpurkupplern aus den Klassen der Pyrazolone und der Pyrazoloazole gelingt diese Umpolung nicht mehr, die Kupplungsstelle bleibt auch nach der Einführung eines Halogenatoms ein starkes Nucleophil. Daraus läuft die Bromierung beim Anilinopyrazolon **3** zur 4,4'-Dibromverbindung weiter. Dihalogensubstituierte Pyrazolone sind aber basenempfindlich und zerfallen beim Versuch des Halogenaustausches unter Ringöffnung^[5]. Monohalogenpyrazolone erleiden beim Angriff basischer Nucleophile leicht Disproportionierung und werden erst durch Einfüh-

rung eines N-Acylrestes als Schutzgruppe schwache C-Elektrophile^[6]. In den Blaugrünkupplern aus den Klassen der Phenole und der Naphthole ist der nucleophile Austausch des reaktionstragenden aromatischen gebundenen Halogens an der Kupplungsstelle gegen einen Imidazol- oder Triazolrest überhaupt nicht mehr realisierbar.



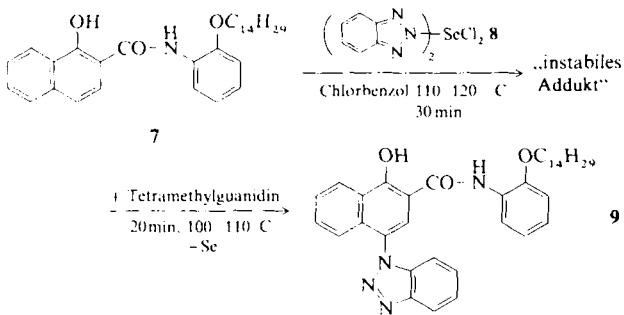
Bei unseren Versuchen, eine präparative Methode zur direkten Verknüpfung von Vieräquivalentkupplern mit Fluchtgruppen aus den Klassen der 1,2,3-Triazole, 1,2,4-Triazole oder Benzotriazole zu finden, ließen wir uns vom Prinzip der als Elektrophil einführbaren Abgangsgruppe leiten, deren Funktion in der Chemie der Gelbkuppler von Cl und Br optimal erfüllt wird. Blei(IV)-acetat ist ein klassisches Reagens für die Umpolung eines C-Nucleophils^[7], aber wegen seiner stark oxidierenden Wirkung für die Einführung von Fluchtgruppen nur begrenzt einsetzbar. Es bildet mit geeigneten Phenolen Chinolacetate, die Nucleophile bevorzugt unter Michael-Addition absfangen – und damit nicht an die Kupplungsstelle dirigieren^[8]. Phenyliodichlorid und 2-Iodosobenzoësäure^[9, 10] sind aus Stabilitätsgründen ungeeignet.

Wir fanden ein präparativ nutzbares System von umgepolten Reagentien in Selen(rv)-Verbindungen^[11]. Ein Vorläufer unserer Reaktion, der möglicherweise ein eigenes Prinzip zugrundeliegt, ist die Umsetzung von Acetophenonen mit Seleninylchlorid^[12], bei der isolierbare Diphenacylselendichloride gebildet werden, welche thermisch unter Selenextrusion zu Phenacylchloriden zerfallen^[13]. Diese Reaktion ist auf Farbkuppler nicht generell übertragbar, weil Seleninylchlorid auch direkt chlorierend wirkt. Auch die Selenbromide, z. B. Arylselenbromide, Arylselentribromide oder Diarylselendibromide sind in erster Linie Bromierungsmittel.

[*] Dr. P. Bergthaller
Agfa-Gevaert AG FE-CH
Bayerwerk, W-5090 Leverkusen

Dagegen greift die Lewis-Säure Selendioxid ebenso wie Ditosylselendiimin^[14] hochreaktive Kuppler, z. B. das 3-Anilinopyrazolon 3, als difunktionelles Elektrophil an. Das schwerlösliche und überraschend stabile Primärprodukt 4, nach der Elementaranalyse ein Bispyrazolyselenoxid, ist seinerseits durch Basen angreifbar und addiert im aprotischen Medium die Anionen von Benzotriazolen 5. Die tiefrote Lösung der Anionen von 4 und 5 scheidet unter Bildung von Zweiäquivalentkuppler 6 (und Nebenprodukten noch unbekannter Struktur) Selen ab. Von zwei eingesetzten Kupplermolekülen wird nur eines zum gewünschten Zweiäquivalentkuppler umgesetzt. Zur Zeit ist nicht entschieden, ob die Spaltung von 4 als nucleophile Substitution unter Austritt eines Selenenat-Ions abläuft, welches seinerseits unter Freisetzung von Selen zerfallen kann, oder als echte Extrusion. Auch die direkte Substitution der Selenoxidgruppe durch das Triazolid-Ion ist nicht auszuschließen.

Versuche mit dem Blaugrünkuppler 7 aus der Klasse der 1-Naphthol-2-carbonsäureanilide führten erst mit aktiveren Selenylierungsreagentien zum Erfolg, erbrachten aber wegen der Instabilität der Zwischenstufen keine Klärung des Reaktionsablaufs: SeCl_4 kann mit *N*-Trimethylsilylbenzotriazol im Molverhältnis 1:2 beim Erhitzen in Chlorbenzol zu einem uneinheitlichen Se^{IV} -Benzotriazolid 8 umgesetzt wer-



den, das noch Lewis-Säure-Charakter aufweist und mit dem Blaugrünkuppler 7 unter anderem ein Addukt unbekannter Struktur bildet. Dieses zerfällt beim Angriff der starken Base Tetramethylguanidin unter Freisetzung des Zweiäquivalentkupplers 9.

Arbeitsvorschriften

6: Zu 6.14 g (10 mmol) 3 (handelsüblicher Purpur kuppler) in 100 mL Dioxan trägt man unter Röhren 0.6 g (5.5 mmol) SeO_2 ein und führt unter Verschluß

6 h bei 22°C. In die entstandene dunkelgrüne Suspension von 4 trägt man 2.71 g (10 mmol) 5 ein, gibt 5 mL Triethylamin zu und röhrt unter Verschluß weiter. Innerhalb 3 h geht 4 unter Rotfärbung in Lösung. Man filtriert nach 24 h von Selen ab, engt ein und verröhrt mit 25 mL Essigsäure. Nicht umgesetztes 5 wird als schwerlösliches Acetat abgesaugt. Das eingeengte und mit 15 mL Acetonitril zur Kristallisation gebrachte Filtrat wird durch Säulenchromatographie über 300 g Kieselgel aufgetrennt (Laufmittel: Toluol mit steigenden Anteilen Aceton). Aus den polaren Eluaten erhält man nach Verröhren mit Acetonitril 3.15 g 6 in grauen Kristallen ($F_p = 145-150^\circ\text{C}$). 6 ist ein Gemisch zweier im Dünnschichtchromatogramm deutlich getrennter Isomere (Laufmittel: Toluol-Ethylacetat-Propanol-Methanol 10:6:3:1; R_f -Werte: 0.30 und 0.37). IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2920, 2850 (\text{C}-\text{H}), 1745 (\text{C}=\text{O})$. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz), [D_6]Dimethylsulfoxid, TMS): $\delta = 9.73$ (2 s), 8.87 (s), 8.08-8.4 (m, 2 H), 7.69-7.82 (m), 7.1-7.53 (m), 3.85 (s), 2.1-2.3 (2 t, CH_2), 1.5-1.6 (2 t, CH_2), 1.15-1.33 (m, CH_2), 0.82 (t, CH_3), 0.9 (t, CH_3).

9: Man hält 1.92 g (10 mmol) *N*-Trimethylsilylbenzotriazol und 1.1 g (5 mmol) SeCl_4 in 20 mL trockenem Chlorbenzol bis zur Auflösung des Selenetetrachlorids unter Rückfluß, gibt zu der braunen Lösung unter Röhren 4.71 g (10 mmol) 7 (hergestellt durch Verschmelzen von 1-Naphthol-2-carbonsäurephenylester mit 2-Aminophenyltetradecylether bei 140°C) und hält die zunächst purpurfarbene, dann braune Suspension weitere 30 min auf 115-120°C. Man gibt 1.6 mL 1,1,3,3-Tetramethylguanidin zu, nimmt nach dem Erkalten in 200 mL Ethylacetat auf, filtriert von 0.25 g grauem Selen ab, wäscht mit 100 mL Wasser und 2 mL 35proz. Salzsäure und engt nach Trocknung im Wasserstrahlvakuum ein. Durch säulenchromatographische Auf trennung des Eindampfrückstandes (70 g Kieselgel, Laufmittel Cyclohexan mit steigenden Anteilen Toluol) erhält man aus den polaren Eluaten nach Eindampfen und Verröhren mit Cyclohexan 0.2 g 9 ($F_p = 110-112^\circ\text{C}$, aus Cyclohexan). IR (KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3440 (\text{N}-\text{H}), 2920, 2850 (\text{C}-\text{H}), 1645 (\text{C}=\text{O}), 1550, 760, 742 (\text{C}=\text{C})$. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 14.06$ (s, OH), 8.79 (s, NH), 8.6-8.66 (d, CH), 8.38-8.45 (d, CH), 8.2-8.26 (d, CH), 6.86-7.71 (m, CH), 4.0 (t, CH_2), 1.84 (m, CH_2), 1.0-1.24 (m, CH_2), 0.9 (t, CH_3).

Eingegangen am 21. Mai,
veränderte Fassung am 12. Juli 1991 [Z 4635]

- [1] R. Fischer, H. Siegrist, *Photogr. Korresp.* 18 (1914) 208; *Chem. Abstr.* 8 (1914) 1710.
- [2] J. Fleckenstein in T. James (Hrsg.): *The Theory of the Photographic Process*, 4. Aufl., Macmillan, New York 1977, S. 355.
- [3] C. R. Barr, J. R. Thirtle, P. W. Vittum *Photogr. Sci. Eng.* 13 (1969) 74, 214; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 101 608c.
- [4] E. Ranz, *Chem. Labor. Beitr.* 30 (1979) 229.
- [5] K. Kirsche, G. Lutze, E. Schmitz, *J. Prakt. Chem.* 326 (1984) 367.
- [6] K. Nakamura, S. Ichijima, N. Furutachi, Y. Kosuge, DE-A 2703589 (28. Januar 1977), Fuji Photo Film; *Chem. Abstr.* 87 (1977) P169 258x.
- [7] E. Zbiral, *Synthesis* 1972, 285.
- [8] F. Langer, F. Wessely, *Monatsh. Chem.* 88 (1957) 298.
- [9] O. Neilands, G. Vanags, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 141 (1961) 872; *Chem. Abstr.* 56 (1962) 12715d.
- [10] T. Kappe, G. Korbuly, W. Stadlbauer, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3857.
- [11] P. Bergthaller, DE-B40 404 722 (18. Dezember 1990), Bayer AG.
- [12] R. E. Nelson, R. N. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 52 (1930) 1588.
- [13] J. P. Schaefer, F. Sonnenburg, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 1128.
- [14] K. B. Sharpless, T. Hori, L. K. Truesdale, C. O. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 269.

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, W-6940 Weinheim, 1991

Printed in the Federal Republic of Germany

Telefon (06201) 602-0, Telex 465316 vchwh d, Telefax (06201) 602328, E-Mail Z16@DHDURZ2 in Farn Bitnet

Geschäftsführer: Hans-Dirk Köhler, Dr. Karlheinz Kipfer

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. Peter Göltz

Anzeigenteil: Rainer J. Roth

Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editor and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.