



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 37 376 T2 2007.06.06**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 473 330 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 37 376.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 018 506.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **17.07.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.11.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.02.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.06.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09B 23/00 (2006.01)**

**C09B 23/06 (2006.01)**

**C09B 23/08 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**20652796 17.07.1996 JP**

**23589396 19.08.1996 JP**

**5531597 10.03.1997 JP**

(73) Patentinhaber:

**Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-Ashigara,  
Kanagawa, JP**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &  
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Nishigaki, Junji, Minami-ashigara-shi Kanagawa,  
JP; Deguchi, Yasuaki, Minami-ashigara-shi  
Kanagawa, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Synthese einer Oxonolverbindung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren für die Synthese einer Oxonolverbindung.

**[0002]** Ein photographisches Silberhalogenidmaterial enthält üblicherweise einen Farbstoff, welcher als ein Antistrahlungsfarbstoff fungiert, sowie einen Farbstoff, der die Lichthofbildung verhindert, oder einen Filterfarbstoff, der das Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbiert. Eine Oxonolverbindung ist als ein repräsentativer photographischer Farbstoff bekannt.

**[0003]** Beispielsweise offenbaren die US Patente Nr. 3,247,127, 3,469,985, 4,078,933, die britischen Patente Nr. 506,385, 1,177,429, 1,311,884, 1,338,799, 1,433,102, 1,467,214, 1,553,516, die japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 48(1973)-85130, 49(1974)-114420, 55(1980)-161233 und 59(1984)-111640 Oxonolfarbstoffe, die einen Pyrazolonkern oder einen Barbitursäurekern aufweisen. Die japanische provisorische Patentveröffentlichung Nr. 5(1993)-197079 offenbart einen Oxonolfarbstoff mit einem Furanon- oder Thiophenskelett. US-Patent Nr. 5,283,165 offenbart einen Oxonolfarbstoff mit einem Pyrrolinonskelett. US-Patente Nr. 2,533,472, 3,379,533 und das britische Patent Nr. 1,278,621 offenbaren weitere Oxonolfarbstoffe.

**[0004]** In dem Fall, dass ein Oxonolfarbstoff als ein photographischer (Antistrahlungs-, Antilichthof- oder Filter-)Farbstoff verwendet wird, entfaltet der Farbstoff bei dem Schritt des bildweise Aussetzens eines photographischen Silberhalogenidmaterials an Licht seine Wirkung. Nach dem Aussetzungsschritt sollte der Farbstoff entfernt oder zum Zeitpunkt des Entwickelns oder Fixierens des photographischen Materials gebleicht werden. Wenn der Farbstoff nicht ausreichend entfernt oder im photographischen Material gebleicht wird, würde das Bild (insbesondere der weiße Hintergrund) mit dem verbleibenden Farbstoff gefärbt werden. Weiterhin weist ein photographisches System ein anderes Problem auf, nämlich dass der Farbstoff sich in der Entwicklerlösung akkumuliert. Ein gegenwärtiges photographisches System erfordert ein schnelles Entwicklungsverfahren. Die oben erwähnten Probleme über Farbstoffe sind in dem schnellen Entwicklungsverfahren beachtlich.

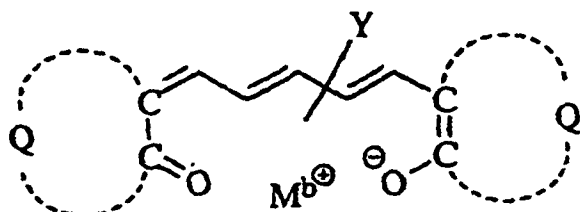
**[0005]** Für den Fall, dass ein Oxonolfarbstoff als ein Antilichthoffarbstoff verwendet wird, ist das Absorptionsspektrum der wesentliche Faktor des Farbstoffs. Es ist bekannt, dass das Absorptionsspektrum durch Anhängen einer Substituentengruppe an eine Methinkette des Farbstoffes geändert werden kann. Das europäische Patent Nr. 397435 offenbart einen Oxonolfarbstoff mit einem 5-, 6- oder 7-gliedrigen Kohlenstoffcyclus, Heterocyclus oder einer kondensierten cyclischen Gruppe an einer Methinkette des Farbstoffes. US-Patente Nr. 3,653,905 und 4,042,397 offenbaren Oxonolfarbstoffe vom Barbitursäuretyp, welche eine Methinkette aufweisen, die mit einer Alkylgruppe, Aralkylgruppe, einer Arylgruppe oder Carboxyl substituiert ist. US-Patent Nr. 3,370,950 offenbart einen Oxonolfarbstoff mit einem Pyrazolonskelett und einer Methinkette, die mit Acetyl substituiert ist. Die japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 8(1996)-50346 und 8(1996)-109334 beschreiben, dass das Verfärben des weißen Hintergrunds verhindert werden kann, indem eine Substituentengruppe in die Methinkette des Oxonolfarbstoffes eingeführt wird.

**[0006]** Die gegenwärtigen Erfinder haben die bekannten Oxonolfarbstoffe untersucht. Als Ergebnis haben die gegenwärtigen Erfinder ein Problem festgestellt, nämlich dass die bekannten Farbstoffe in einer wässrigen Lösung nicht stabil sind. Die gegenwärtigen Erfinder haben weiterhin erkannt, dass das Problem durch die Substituentengruppe, die an eine Methinkette der Farbstoffe angebracht ist, hervorgerufen wird. Ein photographisches Silberhalogenidmaterial wird üblicherweise unter Verwendung einer wässrigen Lösung eines Farbstoffes hergestellt. Das Problem der Instabilität eines Farbstoffes in einer wässrigen Lösung verursacht ein weiteres Problem in der Herstellung eines photographischen Materials.

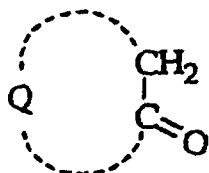
**[0007]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren für die Synthese eines ausgezeichneten Oxonolfarbstoffs zur Verfügung zu stellen.

**[0008]** Die Erfindung stellt ein Verfahren für die Synthese einer Oxonolverbindung zur Verfügung, worin eine Oxonolverbindung, dargestellt durch die folgende Formel (VI), mittels einer Reaktion einer  $\alpha$ -Ketomethylenverbindung, dargestellt durch die folgende Formel (IV), mit einer Pyridiniumverbindung, dargestellt durch die folgende Formel (V), synthetisiert wird:

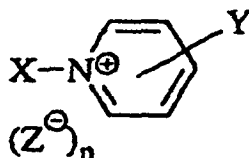
(VI)



(IV)



(V)



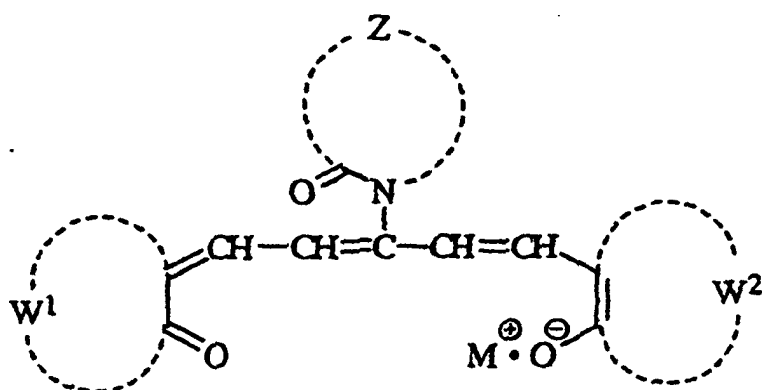
in welcher Q eine Atomgruppe ist, die einen Kohlenstoffring oder einen heterocyclischen Ring bildet; X eine heterocyclische Gruppe ist; Y eine Substituentengruppe für die Methinkette in der Formel (VI) oder für den Pyridiniumring in der Formel (V) ist; Z ein Anion ist; n eine ganze Zahl ist, die benötigt wird, um das Molekül in der Formel (V) zu neutralisieren; und  $M^p$  ein Kation ist.

**[0009]** Gemäß den Untersuchungen der gegenwärtigen Erfinder kann die Stabilität des Oxonolfarbstoffs verbessert werden, indem eine bestimmte Substituentengruppe ausschließlich an der Meso-Position der Methinkette (des zentrierten Methins) des Farbstoffes angebracht wird. Die Oxonolverbindungen sind in einer wässrigen Lösung stabil. Weiterhin haben die Verbindungen ein geeignetes Absorptionsspektrum. Außerdem können die Farbstoffe während des Entwicklungsprozesses leicht aus einem photographischen Silberhalogenidmaterial entfernt werden. Folglich können die Oxonolverbindungen in vorteilhafter Weise in einem photographischen Silberhalogenidmaterial eingesetzt werden. Die Oxonolverbindung kann vorteilhafter Weise durch das oben erwähnte Verfahren synthetisiert werden.

**[0010]** Die Oxonolverbindungen, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, werden durch eine bestimmte Substituentengruppe in der Meso-Position der Methinkette (des zentrierten Methins) charakterisiert.

**[0011]** Die erste Ausführungsform des Oxonolfarbstoffes wird durch die Formel (I) dargestellt.

(I)



**[0012]** In der Formel (I) ist Z eine Atomgruppe, die einen heterocyclischen Ring bildet. Da zwei Atome in der Formel (I) gezeigt werden, stellt Z die weiteren Atome (beinhaltend Substituentengruppen, die an diese Atome haften) und die Bindungen zwischen diesen Atomen dar. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger Ring und bevorzugter ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Das Heteroatom im Ring ist bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, und bevorzugter ist es Stickstoff oder Sauerstoff. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring von Z kondensiert sein.

**[0013]** Beispiele der heterocyclischen Ringe von Z beinhalten 2,4-Dioxyimidazolidin-3-yl, 2,4-Dioxyoxazoli-

din-3-yl, Succinimid, Phthalimid, Maleimid, 2,4,6-Piperidintrion-1-yl, 2-Pyrrolidinon-1-yl und Perhydroazecin-2,10-dion-1-yl. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt 2,4-Dioxyimidazolidin-3-yl, 2,4-Dioxyoxazolidin-3-yl, Succinimid, Phthalimid oder Maleimid und bevorzugter ist es 2,4-Dioxyimidazolidin-3-yl, 2,4-Dioxyoxazolidin-3-yl oder Maleimid. Z bildet bevorzugt einen Hydantoinring.

**[0014]** Der heterocyclische Ring von Z kann eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppen beinhalten eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Carboxymethyl, Sulfoethyl), eine Aralkylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Benzyl, Phenethyl), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy), eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenyl, 4-Sulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl, 4-Carboxyphenyl, Naphthyl), eine Aryloxygruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenoxy, Naphthoxy), ein Halogenatom (z.B. Fluor, Chlor, Brom, Iod), Carboxyl, eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z. B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl), Cyano, eine Acylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Actyl, Pivaloyl), eine Carbamoylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Carbamoyl, Methylcarbamoyl, Morpholincarbamoyl), eine substituierte Aminogruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Disulfonylamino, N-Ethyl-N'-sulfonethylamino), Sulfo und Oxo. Carboxyl und Sulfo können in der Form eines Salzes vorliegen.

**[0015]** In der Formel (I) kann jede von  $W^1$  und  $W^2$  unabhängig voneinander eine Atomgruppe sein, die einen heterocyclischen Ring bildet. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger Ring und bevorzugter ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Das Heteroatom im Ring ist bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel und bevorzugter Stickstoff oder Sauerstoff. Der Ring enthält bevorzugt mindestens ein Stickstoffatom als das Heteroatom. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ungesättigt. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) können mit dem heterocyclischen Ring kondensiert sein.  $W^1$  und  $W^2$  in der Formel (I) weisen bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.

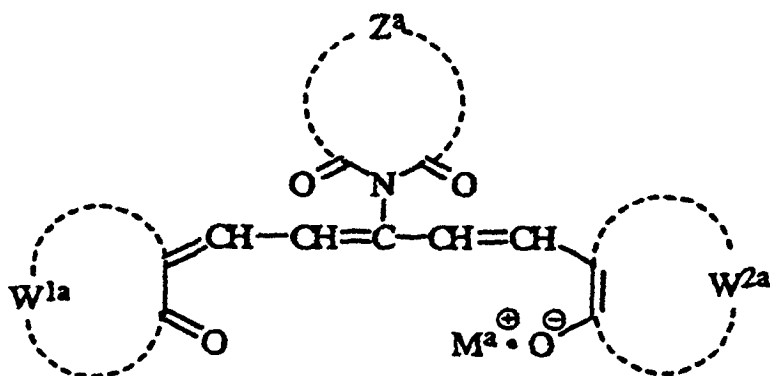
**[0016]** Beispiele der heterocyclischen Ringe von  $W^1$  und  $W^2$  beinhalten Furanon, Benzofuranon, Pyrrolinon, Pyridon, Pyrazolon, Pyrazolidindion, Isoxazolon, Imidazolon, Pyrazolopyridon, Barbitursäure, Rhodanin, Hydantoin, Thiohydantoin, Oxyindol, Diazaindanon und Coumarin. Benzofuranon, Pyridon, Pyrazolon, Pyrazolidindion, Isoxazolon, Imidazolon, Pyrazolopyridon, Barbitursäure, Oxyindol und Diazaindanon sind bevorzugt, Benzofuranon, Pyrazolon, Pyrazolidindion und Isoxazolon sind noch bevorzugter und Pyrazolon ist am meisten bevorzugt.

**[0017]** Der heterocyclische Ring von  $W^1$  und  $W^2$  kann eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppe beinhalten eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Carboxymethyl, Sulfoethyl), eine Aralkylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Benzyl, Phenethyl), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy), eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenyl, 4-Sulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl, 4-Carboxyphenyl, Naphthyl), eine Aryloxygruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenoxy, Naphthoxy), ein Halogenatom (z.B. Fluor, Chlor, Brom, Jod), Carboxyl, eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl), Cyano, eine Acylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Acetyl, Pivaloyl), eine Carbamoylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Carbamoyl, Methylcarbamoyl, Morpholincarbamoyl), eine substituierte Aminogruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Disulfonylamino, N-Ethyl-N'-Sulfoethylamino), Sulfo und Oxo. Carboxyl und Sulfo können in der Form eines Salzes vorliegen.

**[0018]** In der Formel (I) ist M ein Kation. Das Kation ist bevorzugt ein einwertiges Ion. Beispiele der Kationen beinhalten ein Proton, ein Alkalimetallion (z.B. Lithiumion, Kaliumion, Natriumion) und ein organisches Ion (z.B. Tetraalkylammoniumion, Pyridiniumion). Proton, Kaliumion, Natriumion, Triethylammoniumion und Pyridiniumion sind bevorzugt, und Proton, Kaliumion und Natriumion noch bevorzugter. Für den Fall, dass M ein Proton ist, bildet das Proton mit dem benachbarten Sauerstoffatom eine Hydroxylgruppe.

**[0019]** Die Oxonolverbindung wird bevorzugt durch die Formel (Ia) dargestellt.

(Ia)



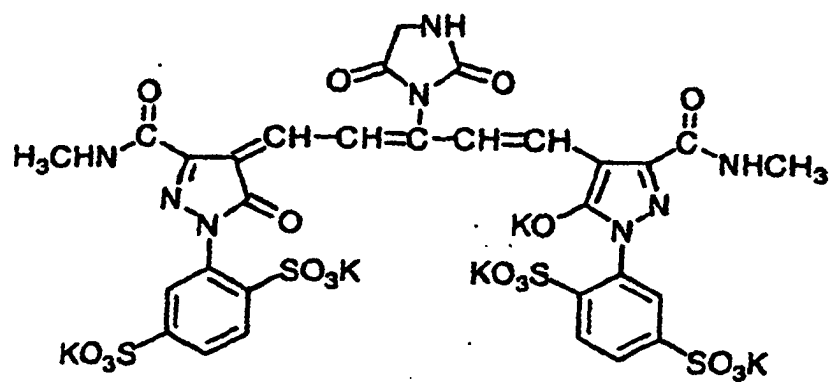
**[0020]** In der Formel (Ia) ist  $Z^a$  eine Atomgruppe, die einen heterocyclischen Ring bildet. Da drei Atome in Formel (Ia) gezeigt werden, bedeutet  $Z^a$  die anderen Atome (beinhaltend Substituentengruppen, die an diesen Atomen befestigt sind) und die Bindungen zwischen diesen Atomen. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger Ring und bevorzugter ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Das Heteroatom im Ring ist bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel und bevorzugter ist es Stickstoff oder Sauerstoff. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring von  $Z^a$  kondensiert sein. Die Substituentengruppen des heterocyclischen Ringes von  $Z^a$  sind dieselben wie diejenigen des heterocyclischen Ringes von  $Z$  in der Formel (I).

**[0021]** In der Formel (Ia) ist jede von  $W^{1a}$  und  $W^{2a}$  unabhängig voneinander eine Atomgruppe, die einen heterocyclischen Ring bildet. Die Definitionen und die Substituentengruppen von  $W^{1a}$  und  $W^{2a}$  sind dieselben wie diejenigen von  $W^1$  und  $W^2$  in der Formel (I).

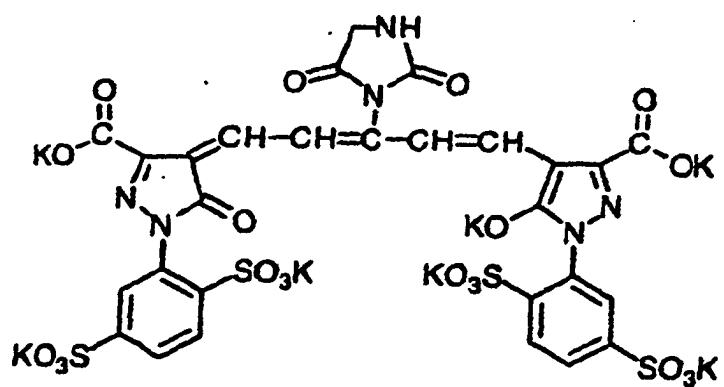
**[0022]** In der Formel (Ia) ist  $M^a$  ein Kation. Die Definitionen und die Substituentengruppen von  $M^a$  sind dieselben wie diejenigen von  $M$  in der Formel (I).

**[0023]** Beispiele der Oxonolverbindungen (der ersten bevorzugten Ausführungsform), dargestellt durch die Formel (I), sind unten gezeigt.

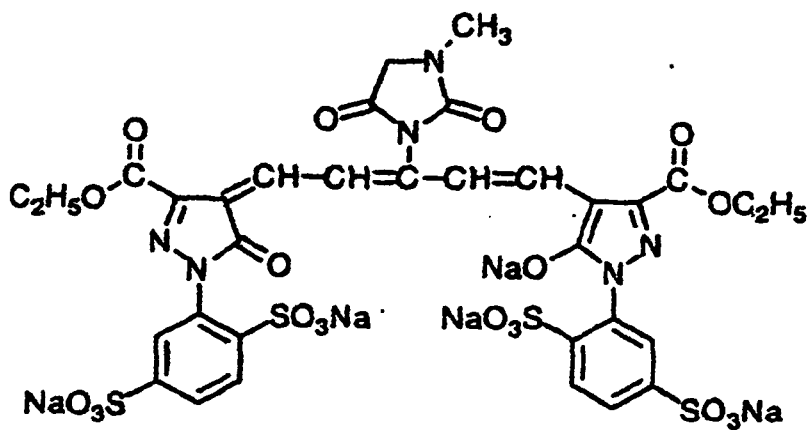
I-1



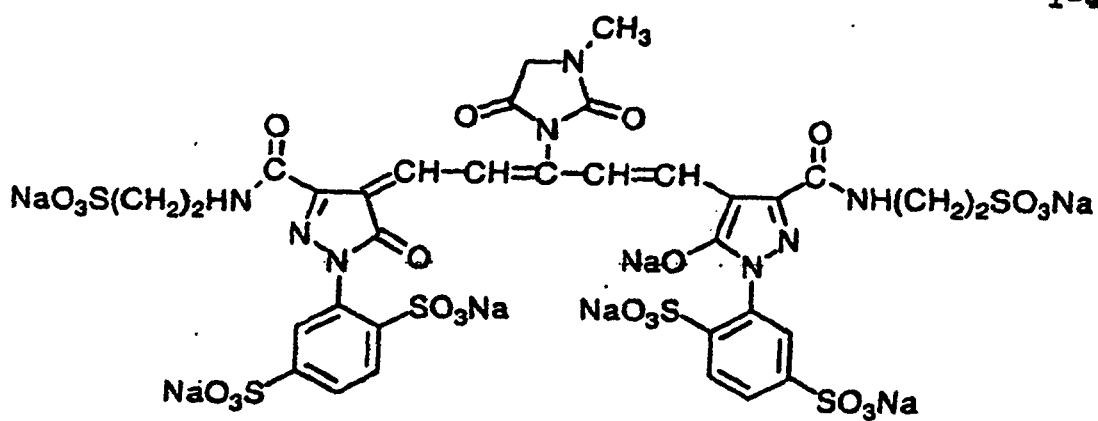
I-2



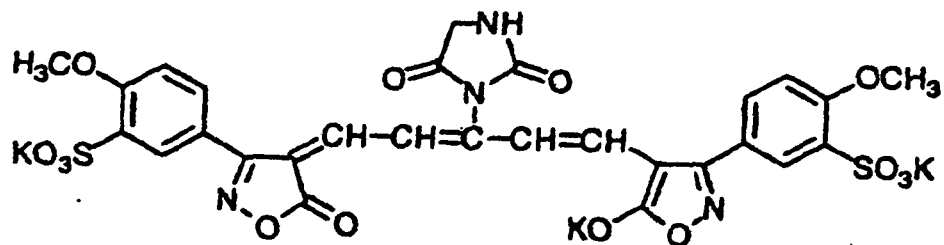
I-3

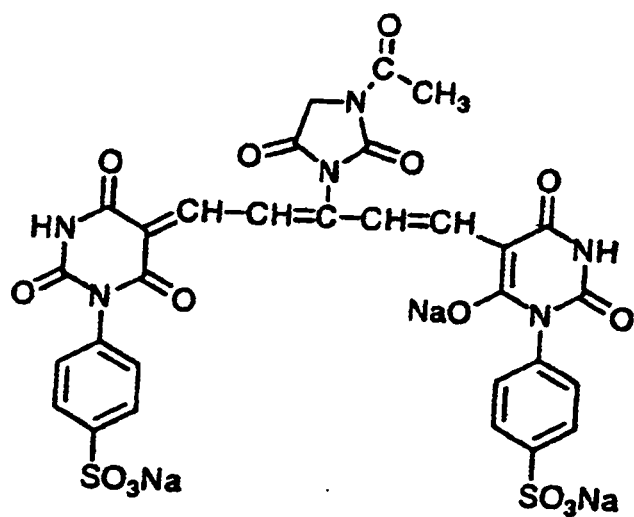
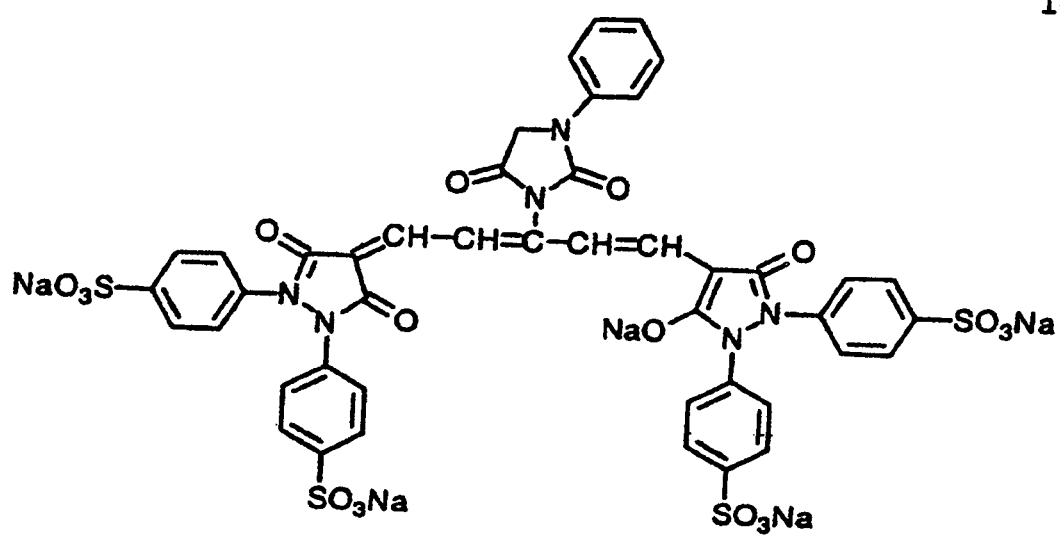
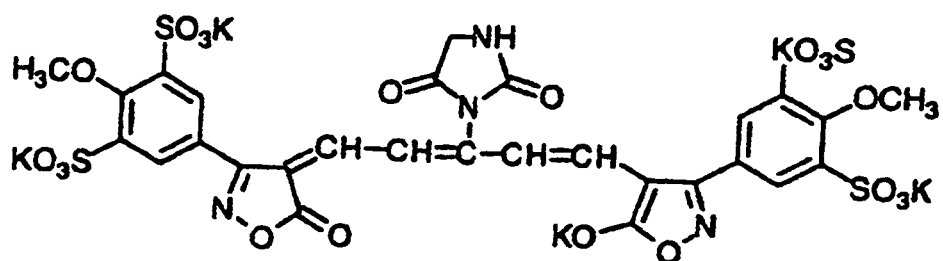


I-4



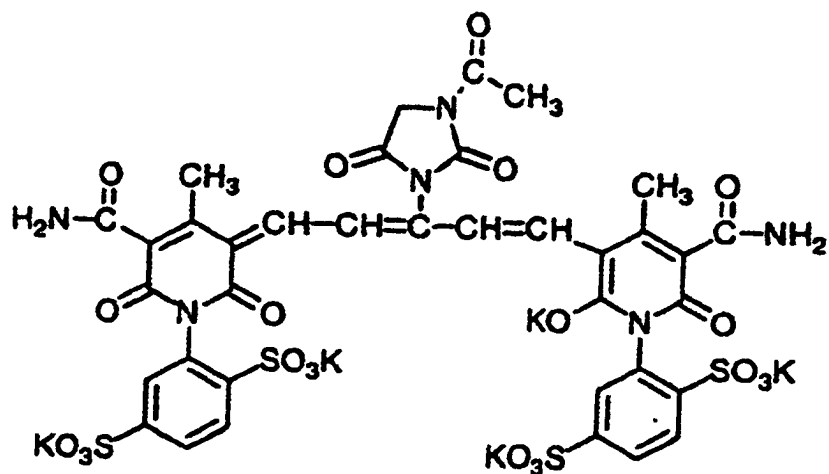
I-5



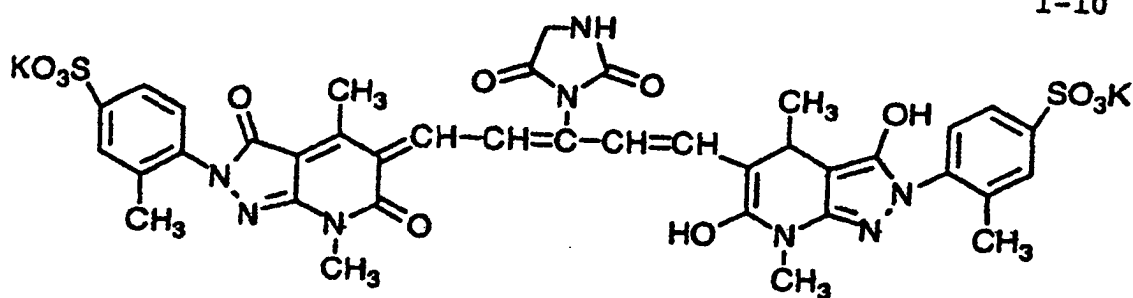




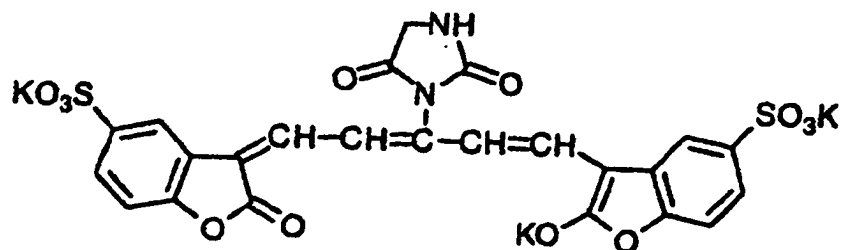
I-9



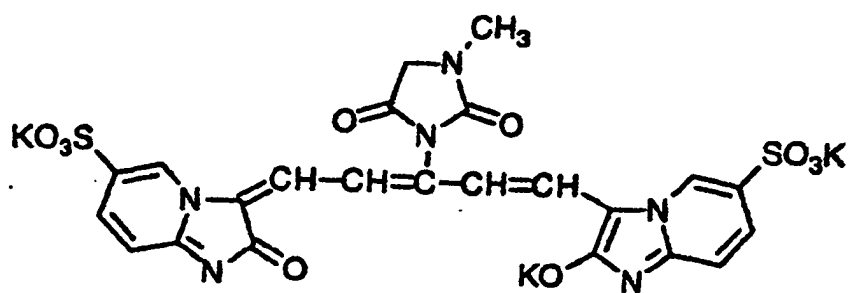
I-10



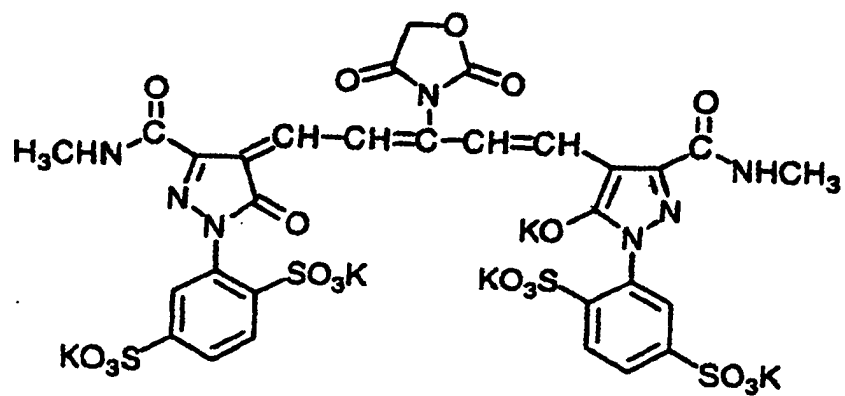
I-11



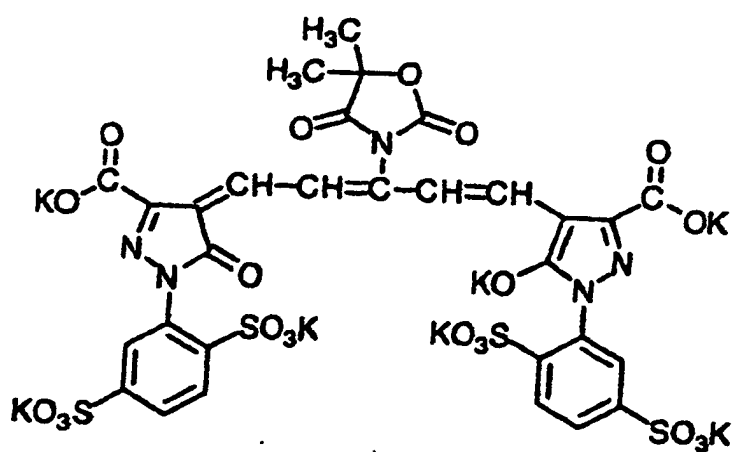
I-12



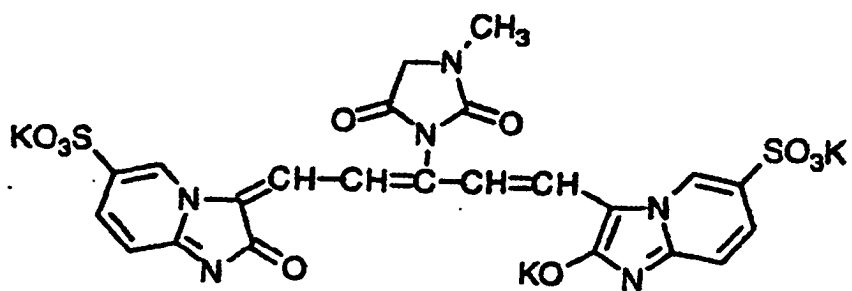
I-13



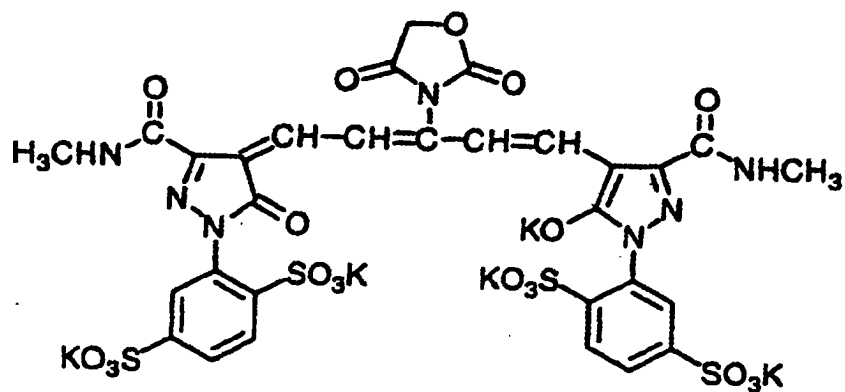
I-14



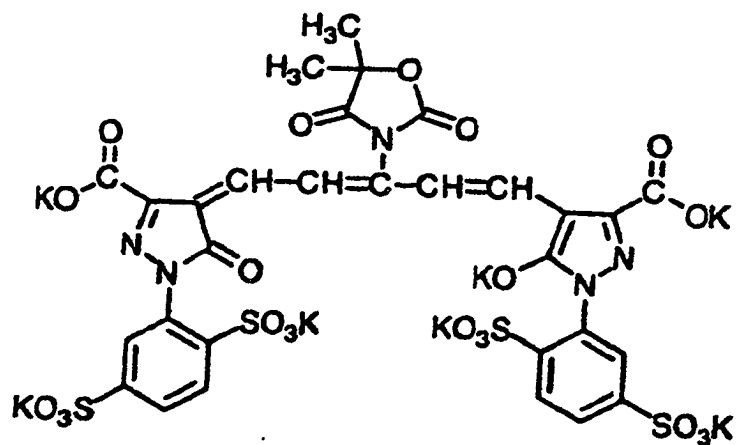
I-12



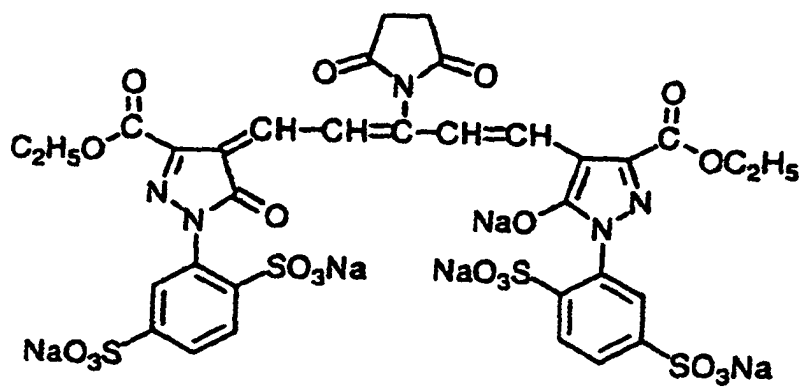
I-13



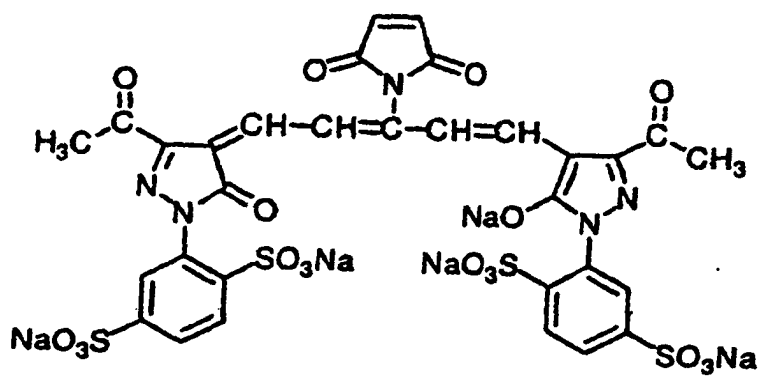
I-14



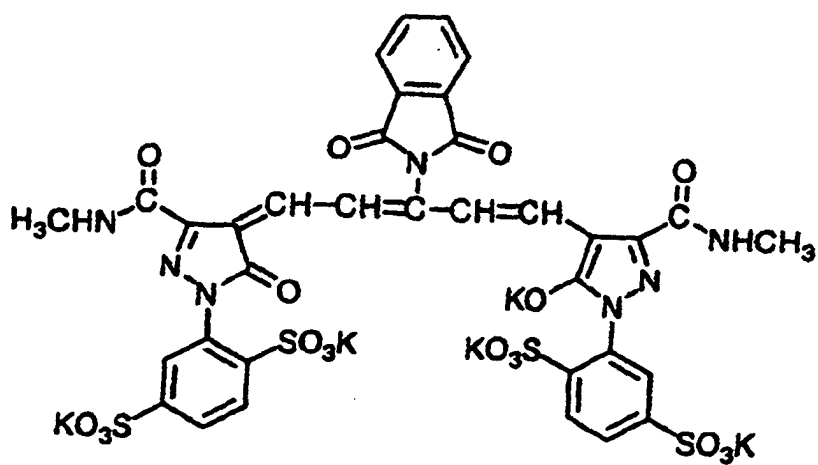
I-15



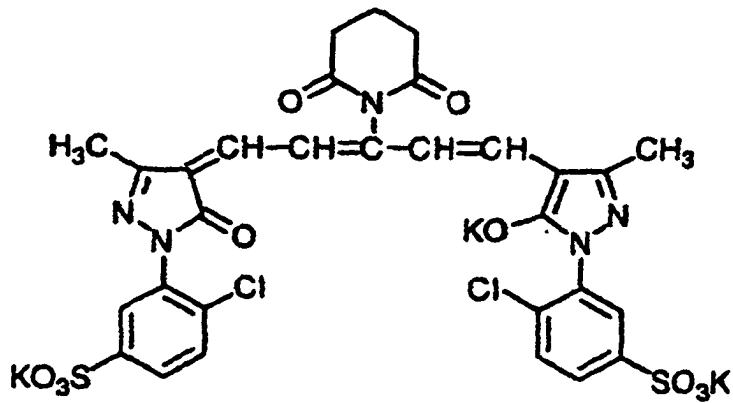
I-16



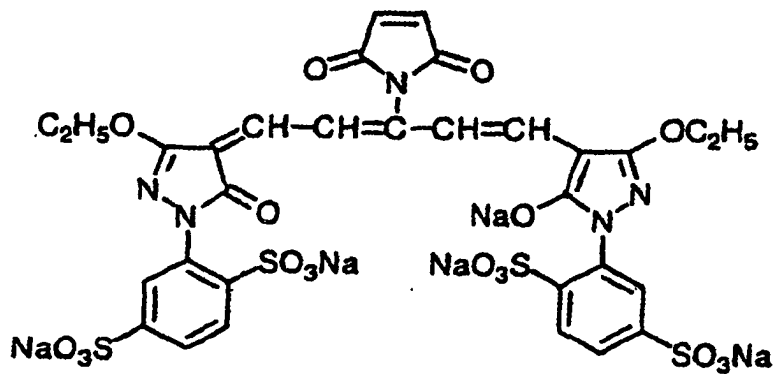
I-17



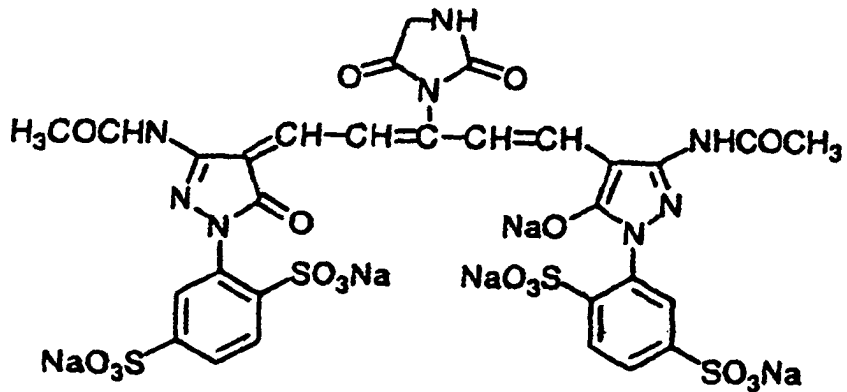
I-18



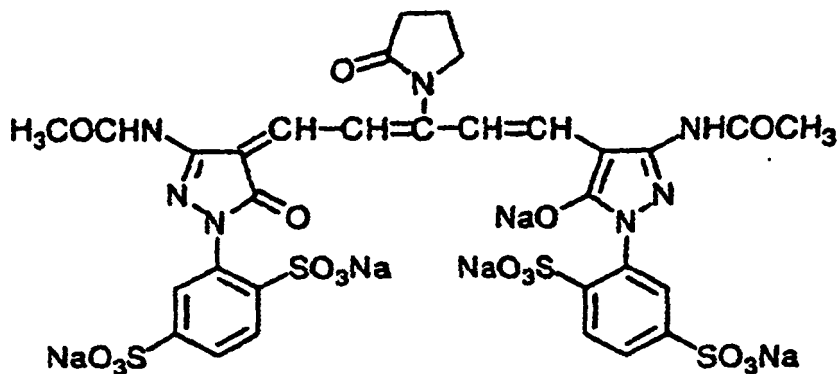
I-19



I-20

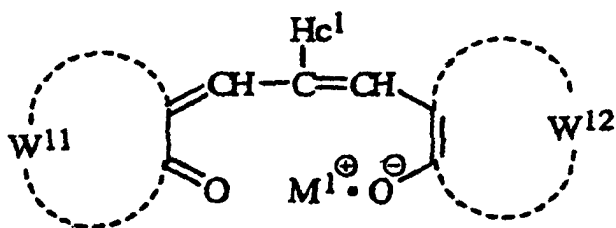


I-21

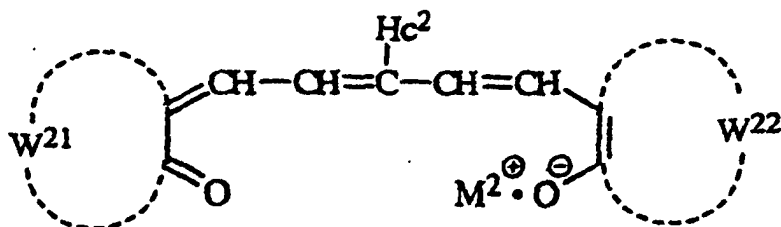


[0024] Die zweite bevorzugte Ausführungsform des Oxonolfarbstoffes wird durch die Formeln (IIa) oder (IIIa) dargestellt.

(IIa)



(IIIa)



[0025] In den Formeln (IIa) und (IIIa) ist jede von  $W^{11}$ ,  $W^{12}$ ,  $W^{21}$  und  $W^{22}$  unabhängig voneinander eine Atomgruppe, die einen heterocyclischen Ring bildet. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger Ring und bevorzugter ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Das Heteroatom im Ring ist bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel und bevorzugter ist es Stickstoff oder Sauerstoff. Der Ring hat bevorzugt mindestens ein Stickstoffatom als das Heteroatom. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ungesättigt. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring kondensiert sein.  $W^{11}$  und  $W^{12}$  in der Formel (IIa) weisen bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.  $W^{21}$  und  $W^{22}$  in der Formel (IIIa) weisen ebenfalls bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.

[0026] Beispiele der heterocyclischen Ringe beinhalten Furanon, Benzofuranon, Pyrrolinon, Pyridon, Pyrazolon, Pyrazolidindion, Isoxazolon, Imidazolon, Pyrazolopyridon, Barbitursäure, Rhodanin, Hydantoin, Thiohydantoin, Oxyindol, Diazaindanon und Coumarin. Benzofuranon, Pyridon, Pyrazolon, Pyrazolidindion, Isoxazolon, Imidazolon, Pyrazolopyridon, Barbitursäure, Oxyindol und Diazaindanon sind bevorzugt, Benzofuranon, Pyrazolon, Pyrazolidindion und Isoxazolon sind noch bevorzugter.

[0027] Der heterocyclische Ring kann eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppen beinhalten eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Carboxymethyl, Sulfoethyl), eine Aralkylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Benzyl, Phenethyl), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy), eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenyl, 4-Sulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl, 4-Carboxyphenyl, Naphthyl), eine Aryloxygruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenoxy, Naphthoxy), ein Halogenatom (z.B. Fluor, Chlor, Brom, Jod), Carboxyl, eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl), Cyano, eine Acylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Acetyl, Pivaloyl), eine Carbamoylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Carbamoyl, Methylcarbamoyl, Morpholinocarbamoyl), eine substituierte Aminogruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Disulfonylamino, N-Ethyl-N'-Sulfoethylamino), Sulfo und Oxo. Carboxyl und Sulfo können in der Form eines Salzes sein.

[0028] In den Formeln (IIa) und (IIIa) ist jedes von  $M^1$  und  $M^2$  unabhängig voneinander ein Kation. Das Kation ist bevorzugt ein einwertiges Ion. Beispiele der Kationen beinhalten ein Proton, ein Alkalimetallion (z.B. Lithiumion, Kaliumion, Natriumion) und ein organisches Ion (z.B. Tetraalkylammoniumion, Pyridiniumion). Proton, Kaliumion, Natriumion, Triethylammoniumion und Pyridiniumion sind bevorzugt, und Proton, Kaliumion und Natriumion sind nach bevorzugter. In dem Falle, dass  $M^1$  oder  $M^2$  ein Proton ist, bildet das Proton mit dem benachbarten Sauerstoffatom eine Hydroxylgruppe.

[0029] In den Formeln (IIa) und (IIIa) ist jedes von  $Hc^1$  und  $Hc^2$  unabhängig voneinander eine ungesättigte heterocyclische Gruppe. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger Ring, bevorzugter ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Das Heteroatom im Ring ist bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel, bevorzugter ist es Stickstoff oder Sauerstoff. Der Ring hat bevorzugt mindestens ein Stickstoffatom als das Heteroatom. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring kondensiert sein.

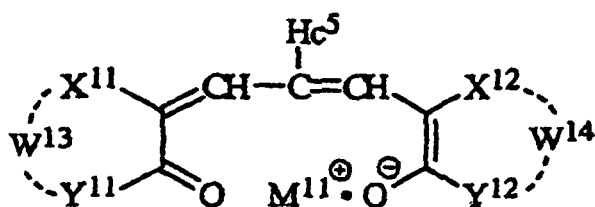
[0030] Beispiele der ungesättigten heterocyclischen Gruppen beinhalten Pyridyl, Chinolyl, Pyridazinyl, Pyri-

midinyl, Pyrazyl, Pyrrolyl, Indolyl, Pyrazolyl, Isoxazolyl, Indazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Furanyl und Thienyl. Die ungesättigte heterocyclische Gruppe ist bevorzugt 4-Pyridyl, 2-Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl oder Furanyl, und bevorzugter ist sie 4-Pyridyl, 2-Pyridyl oder Furanyl.

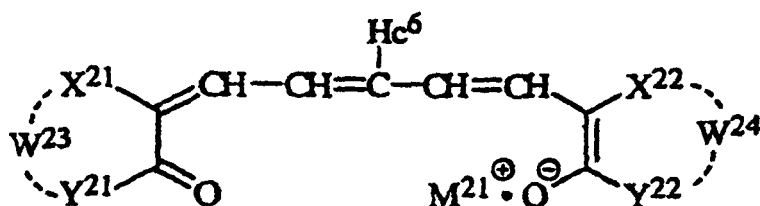
**[0031]** Die ungesättigte heterocyclische Gruppe kann eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppen beinhalten eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Carboxymethyl, Sulfoethyl), eine Aralkylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Benzyl, Phenethyl), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy), eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenyl, 4-Sulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl, 4-Carboxyphenyl, Naphthyl), eine Aryloxygruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenoxy, Naphthoxy), ein Halogenatom (z.B. Fluor, Chlor, Brom, Jod), Carboxyl, eine Alkoxycarbonylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl), Cyano, eine Acylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Acetyl, Pivaloyl), eine Carbamoylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Carbamoyl, Methylcarbamoyl, Morpholincarbamoyl), eine substituierte Aminogruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Disulfonylamino, N-Ethyl-N'-sulfoethylamino), Sulfo und Oxo. Carboxyl und Sulfo können in der Form eines Salzes sein.

**[0032]** Die Oxonolverbindung wird bevorzugt durch die folgenden Formeln (IIA) oder (IIIA) repräsentiert.

(IIA)



(IIIA)



**[0033]** In den Formeln (IIA) und (IIIA) ist jede von  $X^{11}$ ,  $X^{12}$ ,  $X^{21}$  und  $X^{22}$  unabhängig voneinander  $-CR^{11}=\$ ,  $-CO-$  oder  $-NR^{12}-$ .

**[0034]** In den Formeln (IIA) und (IIIA) ist jede von  $Y^{11}$ ,  $Y^{12}$ ,  $Y^{21}$  und  $Y^{22}$  unabhängig voneinander  $-NR^{13}-$ ,  $-N-$  oder  $-O-$ .

**[0035]** Jedes von  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  ist unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Carboxymethyl, Sulfoethyl), eine Aralkylgruppe mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Benzyl, Phenethyl), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy), eine Arylgruppe mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenyl, 4-Sulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl, 4-Carboxyphenyl, Naphthyl), eine Alkoxycarbonylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl), eine Acylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen (z.B. Acetyl, Pivaloyl), eine Carbamoylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (z.B. Carbamoyl, Methylcarbamoyl, Morpholincarbamoyl), eine Sulfamoylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (z.B. Methylsulfamoyl), eine substituierte Aminogruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Disulfoethylamino, N-Ethyl-N'-sulfoethylamino), Carboxyl oder ein Salz davon.

**[0036]** In den Formeln (IIA) und (IIIA) ist jede von  $W^{13}$ ,  $W^{14}$ ,  $W^{23}$  und  $W^{24}$  unabhängig voneinander eine Atomgruppe, die einen heterocyclischen Ring bildet. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger Ring und bevorzugter ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Da vier Atome in den Formeln (IIA) und (IIIA) gezeigt werden, bedeutet jede von  $W^{13}$ ,  $W^{14}$ ,  $W^{23}$  und  $W^{24}$  die anderen Atome (beinhaltend Substituentengruppen, die an diesen Atomen befestigt sind) und die Bindungen zwischen den Atomen. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring kondensiert sein.  $W^{13}$  und  $W^{14}$  in der Formel (IIA) weisen bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.  $W^{23}$  und  $W^{24}$  in der Formel (IIIA) weisen ebenso bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.

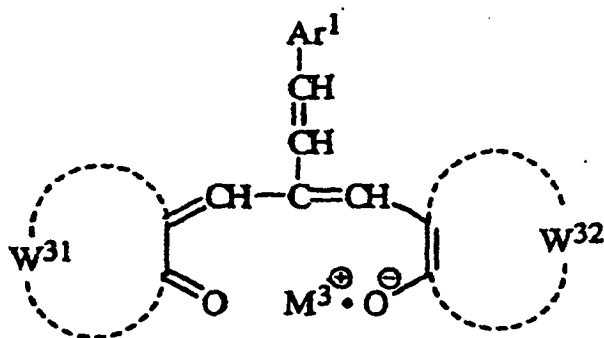
[0037] Der heterocyclische Ring kann eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppen sind dieselben wie für  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$ .

[0038] In den Formeln (IIA) und (IIIA) ist jedes von  $M^{11}$  und  $M^{21}$  unabhängig voneinander ein Kation. Die Definitionen und Beispiele von  $M^{11}$  und  $M^{21}$  sind dieselben wie die von  $M^1$  und  $M^2$  in den Formeln (IIA) und (IIIA).

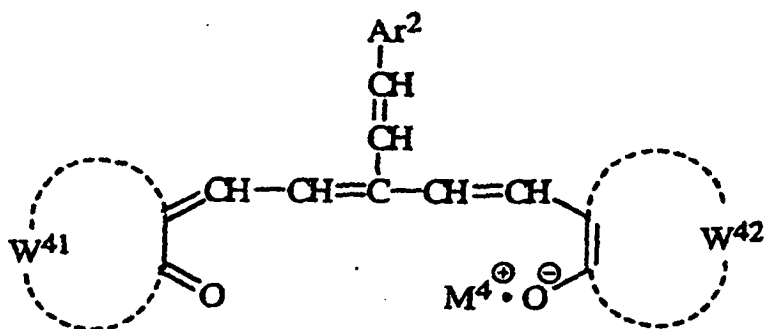
[0039] In den Formeln (IIA) und (IIIA) ist jedes von  $Hc^5$  und  $Hc^6$  unabhängig voneinander eine ungesättigte, heterocyclische Gruppe. Die Definitionen und die Substituentengruppen von  $Hc^5$  und  $Hc^6$  sind dieselben wie für  $Hc^1$  und  $Hc^2$  in den Formeln (IIA) und (IIIA).

[0040] Die dritte bevorzugte Ausführungsform des Oxonolfarbstoffes wird durch die Formeln (IIb) oder (IIIb) dargestellt.

(IIb)



(IIIb)



[0041] In den Formeln (IIb) und (IIIb) ist jede von  $W^{31}$ ,  $W^{32}$ ,  $W^{41}$  und  $W^{42}$  unabhängig voneinander eine Atomgruppe, die einen heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger Ring und bevorzugter ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Das Heteroatom im Ring ist bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel und bevorzugter ist es Stickstoff oder Sauerstoff. Der Ring hat bevorzugt mindestens ein Stickstoffatom als das Heteroatom. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ungesättigt. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring kondensiert sein.  $W^{31}$  und  $W^{32}$  in der Formel (IIb) weisen bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.  $W^{41}$  und  $W^{42}$  in der Formel (IIIb) weisen ebenfalls bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.

[0042] Beispiele der heterocyclischen Ringe beinhalten Furanon, Benzofuranon, Pyrrolinon, Pyridon, Pyrazolon, Pyrazolidindion, Isoxazolon, Imidazolon, Pyrazolopyridon, Barbitursäure, Rhodanin, Hydantoin, Thiohydantoin, Oxyindol, Diazaindanon und Coumarin. Benzofuranon, Pyridon, Pyrazolon, Pyrazolidindion, Isoxazolon, Imidazolon, Pyrazolopyridon, Barbitursäure, Oxyindol und Diazaindanon sind bevorzugt, Benzofuranon, Pyrazolon, Pyrazolidindion und Isoxazolon sind noch bevorzugter.

[0043] Der heterocyclische Ring kann eine Substituentengruppe tragen. Beispiele der Substituentengruppen sind dieselben wie für die Substituentengruppen von  $W^{11}$ ,  $W^{12}$ ,  $W^{21}$  und  $W^{22}$  in den Formeln (IIa) und (IIIa).

[0044] In den Formeln (IIb) und (IIIb) ist jedes von  $M^3$  und  $M^4$  unabhängig voneinander ein Kation. Das Kation ist bevorzugt ein einwertiges Ion. Beispiele der Kationen beinhalten ein Proton, ein Alkalimetallion (z.B. Lithiumion, Kaliumion, Natriumion) und ein organisches Ion (z.B. Tetraalkylammonium, Pyridiniumion). Proton, Kaliumion, Natriumion, Triethylammoniumion und Pyridiniumion sind bevorzugt und Proton, Kaliumion und Natri-



umion sind bevorzugter. In dem Fall, dass  $M^1$  oder  $M^2$  ein Proton ist, bildet das Proton mit dem benachbarten Sauerstoff eine Hydroxylgruppe.

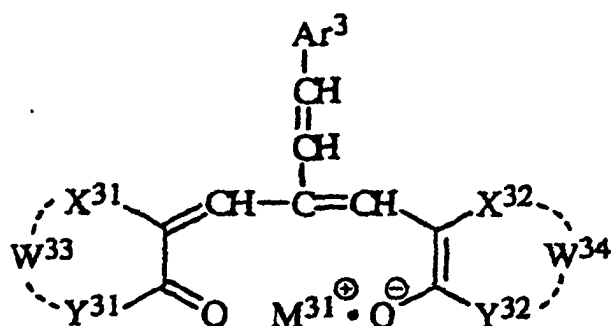
[0045] In den Formeln (IIb) und (IIIb) ist jede von  $Ar^1$  und  $Ar^2$  unabhängig voneinander eine aromatische Gruppe. Die aromatische Gruppe bedeutet eine Arylgruppe und eine substituierte Arylgruppe. Die aromatische Gruppe hat bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatome und bevorzugter 6 bis 15 Kohlenstoffatome. Beispiele der Arylgruppe beinhalten Phenyl und Naphthyl. Phenyl ist besonders bevorzugt.

[0046] Beispiele der Substituentengruppe für die substituierten Arylgruppen beinhalten eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Carboxymethyl, Sulfoethyl), eine Aralkylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen (z. B. Benzyl, Phenethyl), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy) eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenyl, 4-Sulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl, 4-Carboxyphenyl, Naphthyl), eine Aryloxygruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenoxy, Naphthoxy), ein Halogenatom (z.B. Fluor, Chlor, Brom, Iod), Carboxyl, eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl), Cyano, eine Acylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Acetyl, Pivaloyl), eine Carbamoylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z. B. Carbamoyl, Methylcarbamoyl, Morpholincarbamoyl), eine substituierte Aminogruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Disulfonylamino, N-Ethyl-N'-sulfoethylamino), Sulfo und Oxo. Carboxyl und Sulfo können in der Form eines Salzes vorliegen.

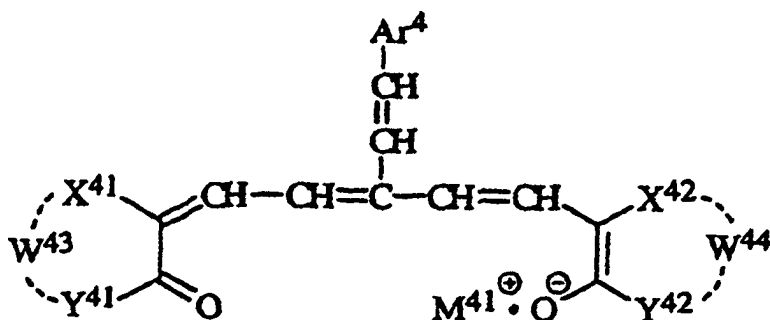
[0047] Beispiele der substituierten Arylgruppen beinhalten 4-(substituiertes Amino)-substituiertes Phenyl (z.B. 4-Dimethylaminophenyl, 4-Diethylaminophenyl, 4-Disulfoethylaminophenyl, 4-(N-ethyl-N'-sulfoethylamino)phenyl), 4-Halogen-substituiertes Phenyl (z.B. 4-Chlorphenyl, 4-Fluorphenyl), 4-Alkyl-substituiertes Phenyl (z.B. 4-Methylphenyl) und 2-Alkyl-substituiertes-4-(substituiertes Amino)-substituiertes Phenyl (z.B. 2-Methyl-4-sulfoethylaminophenyl). 4-(substituiertes Amino)-substituiertes Phenyl und 2-Alkyl-substituiertes-4-(substituiertes Amino)-substituiertes Phenyl sind bevorzugt.

[0048] Die Oxonolverbindung wird bevorzugt durch die Formeln (IIB) oder (IIIB) dargestellt.

(IIB)



(IIIB)



[0049] In den Formeln (IIB) und (IIIB) ist jede von  $X^{31}$ ,  $X^{32}$ ,  $X^{41}$  und  $X^{42}$  unabhängig voneinander  $-CR^{11}=\$ ,  $-CO-$  oder  $-NR^{12}-$ .

[0050] In den Formeln (IIB) und (IIIB) ist jede von  $Y^{31}$ ,  $Y^{32}$ ,  $Y^{41}$  und  $Y^{42}$  unabhängig voneinander  $-NR^{13}-$ ,  $-N=$  oder  $-O-$ .

[0051] Die Definitionen und Beispiele von  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  sind die dieselben wie für  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  in den

Formeln (IIA) und (IIIA).

[0052] In den Formeln (IIB) und (IIIB) ist jede von  $W^{33}$ ,  $W^{34}$ ,  $W^{43}$  und  $W^{44}$  unabhängig voneinander eine Atomgruppe, die einen heterocyclischen Ring bildet. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger Ring und bevorzugter ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Da vier Atome in den Formeln (IIB) und (IIIB) gezeigt werden, stellt jede von  $W^{33}$ ,  $W^{34}$ ,  $W^{43}$  und  $W^{44}$  die anderen Atome (beinhaltend die Substituentengruppen, die an diesen Atomen befestigt sind) und die Bindungen zwischen den Atomen dar. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring kondensiert sein.  $W^{33}$  und  $W^{34}$  in der Formel (IIB) weisen bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.  $W^{43}$  und  $W^{44}$  in der Formel (IIB) weisen ebenfalls bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.

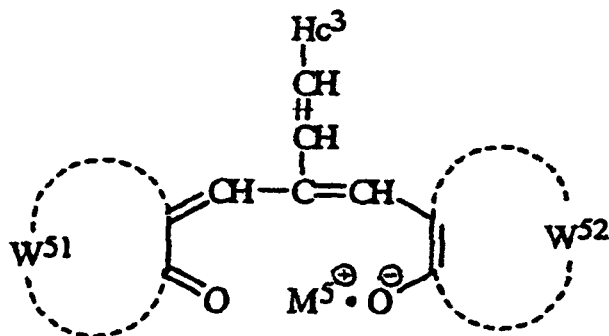
[0053] Der heterocyclische Ring kann eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppen sind dieselben wie für  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$ .

[0054] In den Formeln (IIB) und (IIIB) ist jedes von  $M^{31}$  und  $M^{41}$  unabhängig voneinander ein Kation. Die Definitionen und Beispiele von  $M^{31}$  und  $M^{41}$  sind dieselben wie für  $M^3$  und  $M^4$  in den Formeln (IIB) und (IIIB).

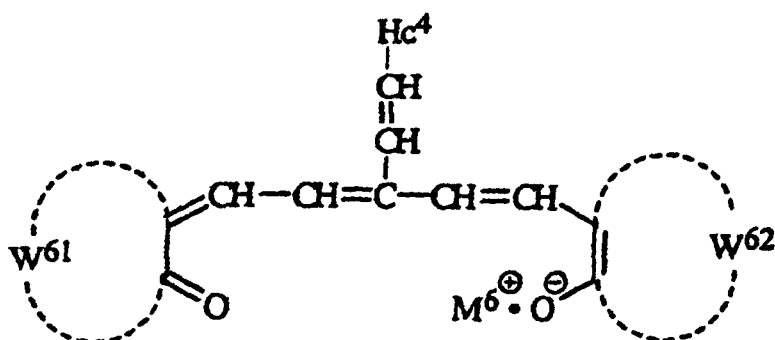
[0055] Wie in den Formeln (IIB) und (IIIB) ist jede von  $Ar^3$  und  $Ar^4$  unabhängig voneinander eine aromatische Gruppe. Die Definitionen und die Substituentengruppen von  $Ar^3$  und  $Ar^4$  sind dieselben wie für  $Ar^1$  und  $Ar^2$  in den Formeln (IIB) und (IIIB).

[0056] Die vierte bevorzugte Ausführungsform des Oxonolfarbstoffes wird durch die Formeln (IIc) oder (IIIc) dargestellt.

(IIc)



(IIIc)



[0057] In den Formeln (IIc) und (IIIc) ist jede von  $W^{51}$ ,  $W^{52}$ ,  $W^{61}$  und  $W^{62}$  unabhängig von einander eine Atomgruppe, die einen heterocyclischen Ring bildet. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger Ring und bevorzugter ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Das Heteroatom im Ring ist bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel und bevorzugter ist es Stickstoff oder Sauerstoff. Der Ring hat bevorzugt mindestens ein Stickstoffatom als das Heteroatom. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ungesättigt. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring kondensiert sein.  $W^{51}$  und  $W^{52}$  in der Formel (IIc) weisen bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.  $W^{61}$  und  $W^{62}$  in der Formel (IIIc) weisen ebenfalls bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.

[0058] Beispiele der heterocyclischen Ringe beinhalten Furanon, Benzofuranon, Pyrrolinon, Pyridon, Pyrazo-

Ion, Pyrazolidindion, Isoxazon, Imidazon, Pyrazolopyridon, Barbitursäure, Rhodanin, Hydantoin, Thiohydantoin, Oxyindol, Diazaindanon und Coumarin. Benzofuranon, Pyridon, Pyrazolon, Pyrazolidindion, Isoxazon, Imidazon, Pyrazolopyridon, Barbitursäure, Oxyindol und Diazaindanon sind bevorzugt, Benzofuranon, Pyrazolon, Pyrazolidindion und Isoxazon sind noch bevorzugter.

[0059] Der heterocyclische Ring kann eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppen sind dieselben wie für die Substituentengruppen von  $W^{11}$ ,  $W^{12}$ ,  $W^{21}$  und  $W^{22}$  in den Formeln (IIa) und (IIIa).

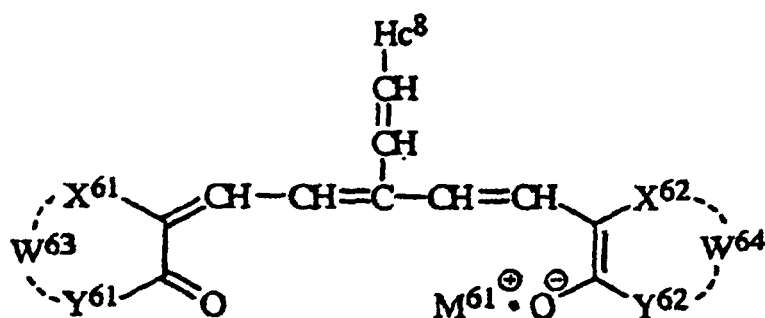
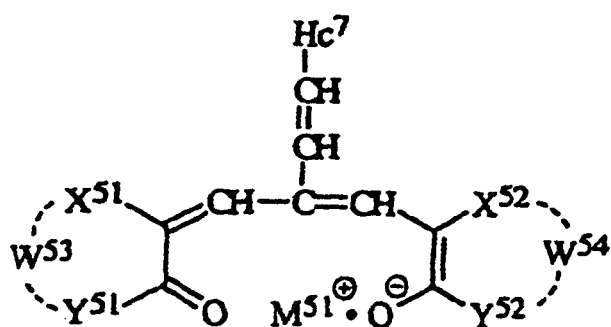
[0060] In den Formeln (IIc) und (IIIc) ist jedes von  $M^5$  und  $M^6$  unabhängig voneinander ein Kation. Das Kation ist bevorzugt ein einwertiges Ion. Beispiele der Kationen beinhalten ein Proton, ein Alkalimetallion (z.B. Lithiumion, Kaliumion, Natriumion) und ein organisches Ion (z.B. Tetraalkylammoniumion, Pyridiniumion). Proton, Kaliumion, Natriumion, Triethylammoniumion und Pyridiniumion sind bevorzugt und Proton, Kaliumion und Natriumion sind noch bevorzugter. In dem Fall, dass  $M^1$  oder  $M^2$  ein Proton ist, bildet das Proton mit dem benachbarten Sauerstoffatom eine Hydroxylgruppe.

[0061] In den Formeln (IIc) und (IIIc) ist jedes von  $Hc^3$  und  $Hc^4$  unabhängig voneinander eine ungesättigte heterocyclische Gruppe. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger Ring und bevorzugter ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Das Heteroatom im Ring ist bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel und bevorzugter ist es Stickstoff oder Sauerstoff. Der Ring weist bevorzugt mindestens ein Stickstoffatom als das Heteroatom auf. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring kondensiert sein.

[0062] Beispiele der ungesättigten heterocyclischen Gruppen beinhalten Pyridyl, Chinolyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazyl, Pyrrolyl, Indolyl, Pyrazolyl, Isoxazolyl, Indazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Furanyl und Thienyl. Die ungesättigte heterocyclische Gruppe ist bevorzugt 4-Pyridyl, 2-Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl oder Furanyl, und bevorzugter ist es 4-Pyridyl, 2-Pyridyl oder Furanyl, und am bevorzugtesten ist es Furanyl.

[0063] Die ungesättigte heterocyclische Gruppe kann eine Substituentengruppe tragen. Beispiele der Substituentengruppen sind dieselben wie für die Substituentengruppen für  $Hc^1$  und  $Hc^2$  in den Formeln (IIa) und (IIIa).

[0064] Die Oxonolverbindung ist bevorzugt durch die Formel (IIC) oder (IIIC) dargestellt.



**[0065]** In den Formeln (IIC) und (IIIC) ist jede von  $X^{51}$ ,  $X^{52}$ ,  $X^{61}$  und  $X^{62}$  unabhängig voneinander  $-CR^{11}=$ ,  $-CO-$  oder  $-NR^{12}-$ .

**[0066]** In den Formeln (IIC) und (IIIC) ist jede von  $Y^{51}$ ,  $Y^{52}$ ,  $Y^{61}$  und  $Y^{62}$  unabhängig voneinander  $-NR^{13}-$ ,  $-N=$  oder  $-O-$ .

**[0067]** Die Definitionen und Beispiele von  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  sind dieselben wie für  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  in den Formeln (IIA) und (IIIA).

**[0068]** In den Formeln (IIC) und (IIIC) ist jede von  $W^{53}$ ,  $W^{54}$ ,  $W^{63}$  und  $W^{64}$  unabhängig voneinander eine Atomgruppe, die einen heterocyclischen Ring bildet. Der heterocyclische Ring ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger Ring und bevorzugter ein 5- oder 6-gliedriger Ring. Da vier Atome in den Formeln (IIC) und (IIIC) gezeigt werden, stellt jede von  $W^{53}$ ,  $W^{54}$ ,  $W^{63}$  und  $W^{64}$  die anderen Atome (beinhaltend Substituentengruppen, die an diesen Atomen befestigt sind) und die Bindungen zwischen diesen Atomen dar. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring kondensiert sein.  $W^{53}$  und  $W^{54}$  in der Formel (IIC) weisen bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.  $W^{63}$  und  $W^{64}$  in der Formel (IIIC) weisen ebenfalls bevorzugt eine identische chemische Struktur auf.

**[0069]** Der heterocyclische Ring kann bevorzugt eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppen sind dieselben wie für  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$ .

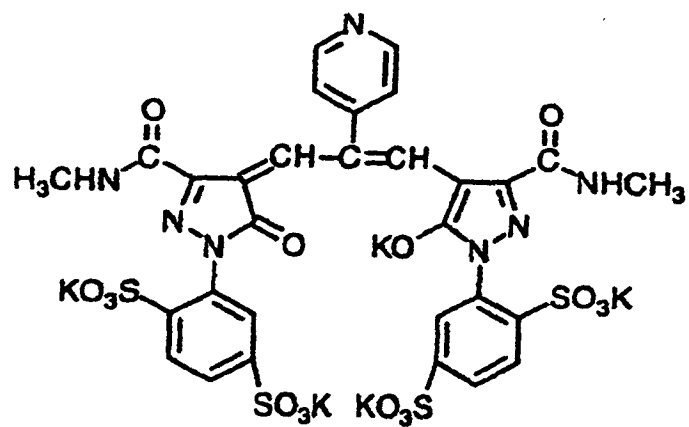
**[0070]** In den Formeln (IIC) und (IIIC) ist jedes von  $M^{51}$  und  $M^{61}$  unabhängig voneinander ein Kation. Die Definitionen und Beispiele von  $M^{51}$  und  $M^{61}$  sind dieselben wie für  $M^5$  und  $M^6$  in den Formeln (IIc) und (IIIc).

**[0071]** In den Formeln (IIC) und (IIIC) ist jede von  $Hc^7$  und  $Hc^8$  unabhängig voneinander eine ungesättigte, heterocyclische Gruppe. Die Definitionen und die Substituentengruppen von  $Hc^7$  und  $Hc^8$  sind dieselben wie für  $Hc^3$  und  $Hc^4$  in den Formeln (IIc) und (IIIc).

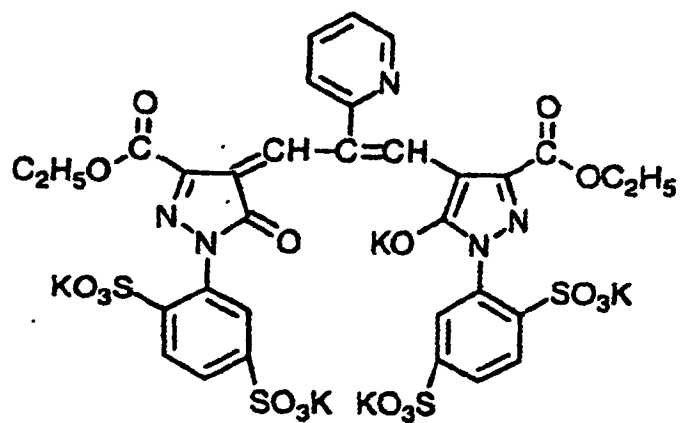
**[0072]** Im Hinblick auf die Substituentengruppe in der Meso-Position sind die erste Ausführungsform (Verbindungen dargestellt durch die Formeln von a oder A) und die zweite Ausführungsform (Verbindungen dargestellt durch die Formeln b oder B) bevorzugt gegenüber der dritten Ausführungsform (Verbindungen dargestellt durch die Formeln c oder C), und die erste Ausführung ist besonders bevorzugt. Im Hinblick auf die Länge der Methinkette sind die Verbindungen, dargestellt durch die Formeln von III, bevorzugt zu den Verbindungen, dargestellt durch die Formeln II.

**[0073]** Beispiele der Oxonolverbindungen (der zweiten, dritten und vierten Ausführungsformen), dargestellt durch die Formeln (IIa), (IIb), (IIc), (IIIa), (IIIb) und (IIIc) sind unten gezeigt.

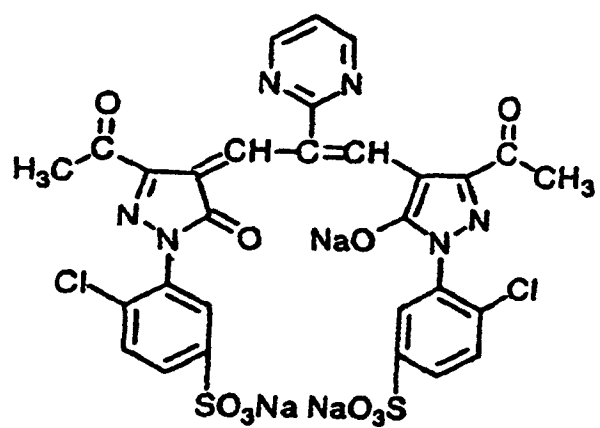
IIa-1



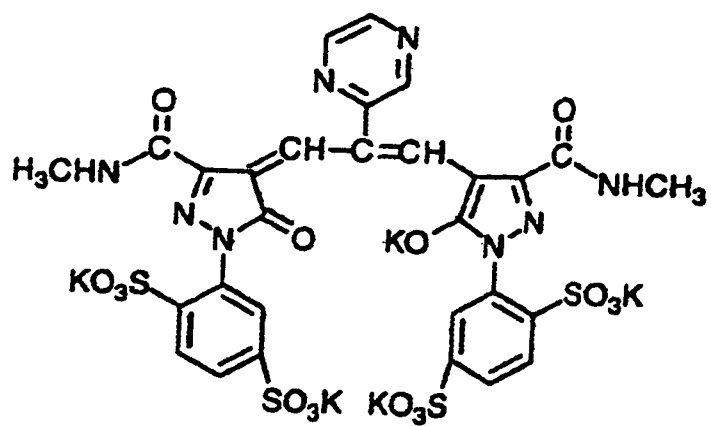
IIa-2



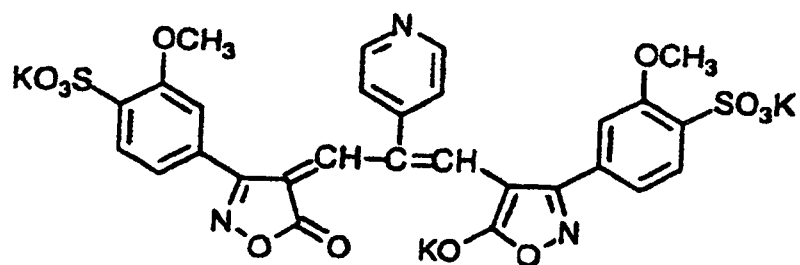
IIa-3



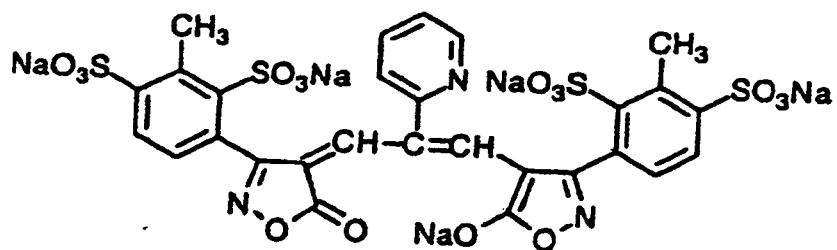
IIa-4



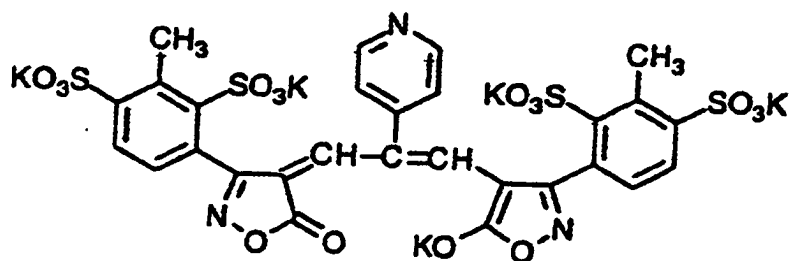
IIa-5



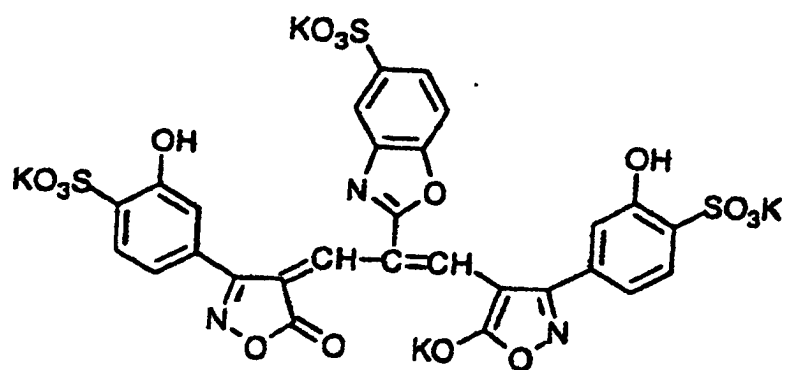
IIa-6



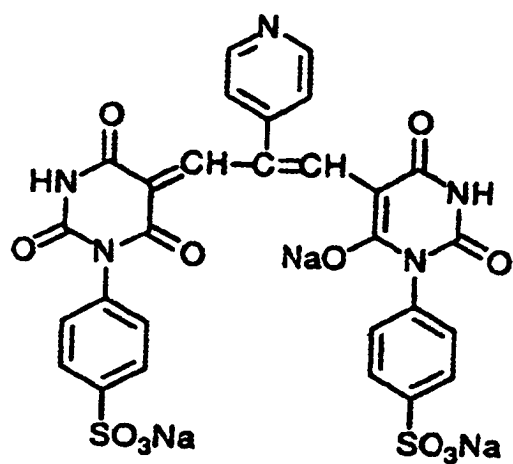
IIa-7



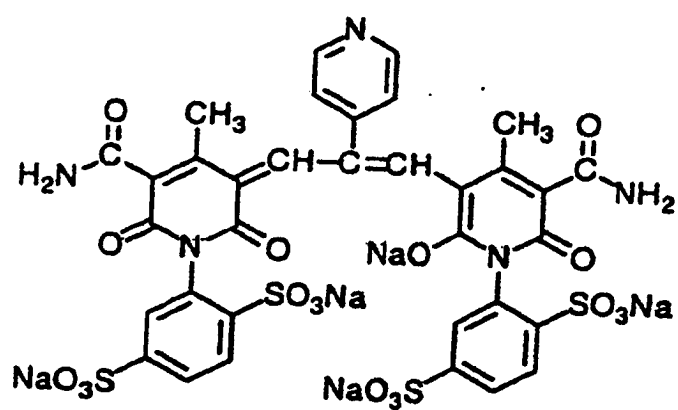
IIa-8



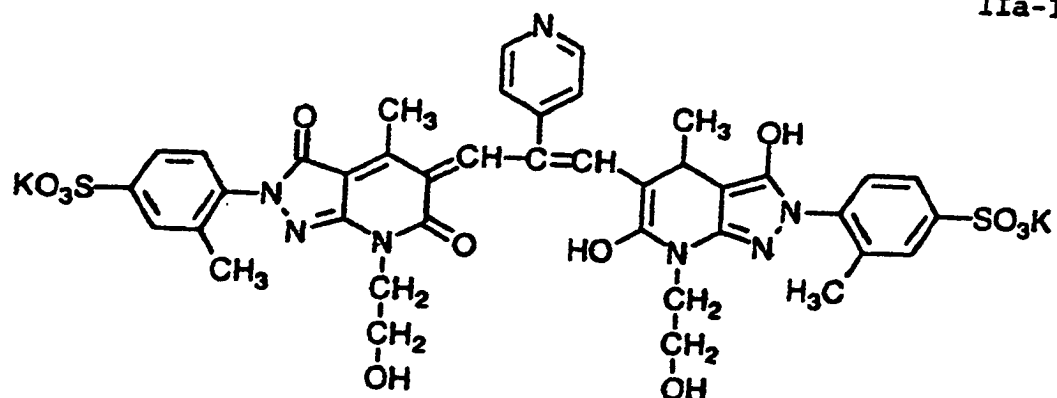
IIa-9



IIa-10

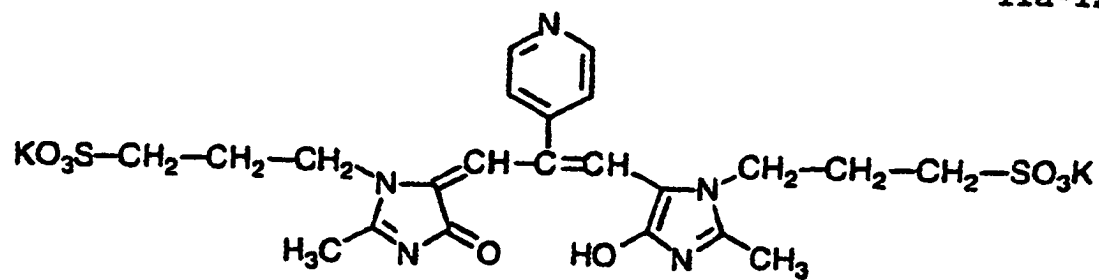


IIa-11

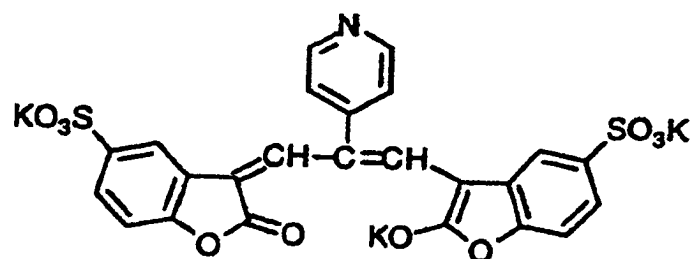




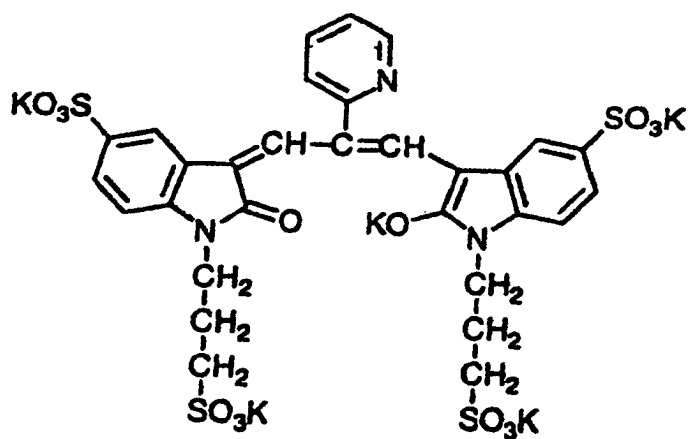
IIa-12



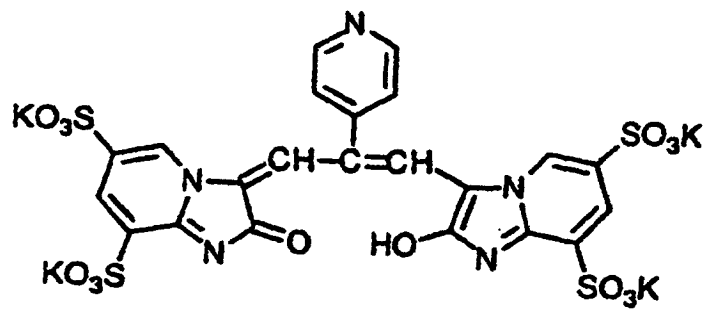
IIa-13



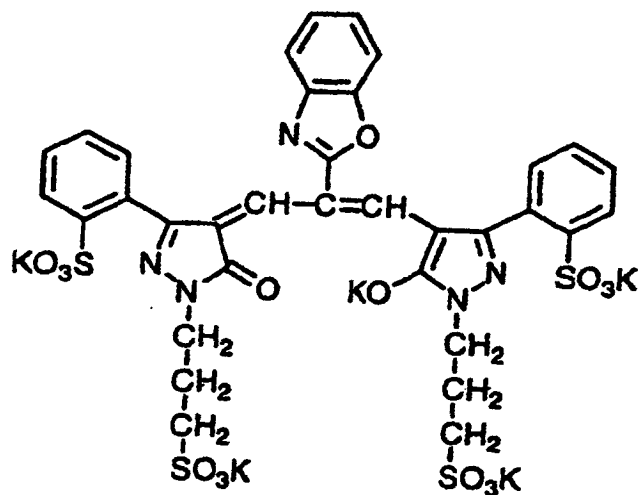
IIa-14



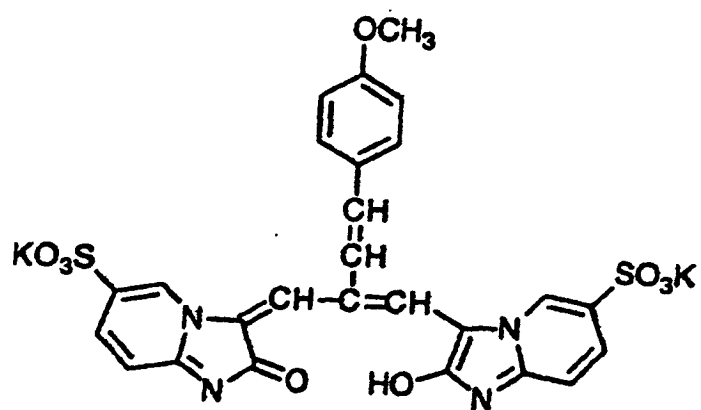
IIa-15



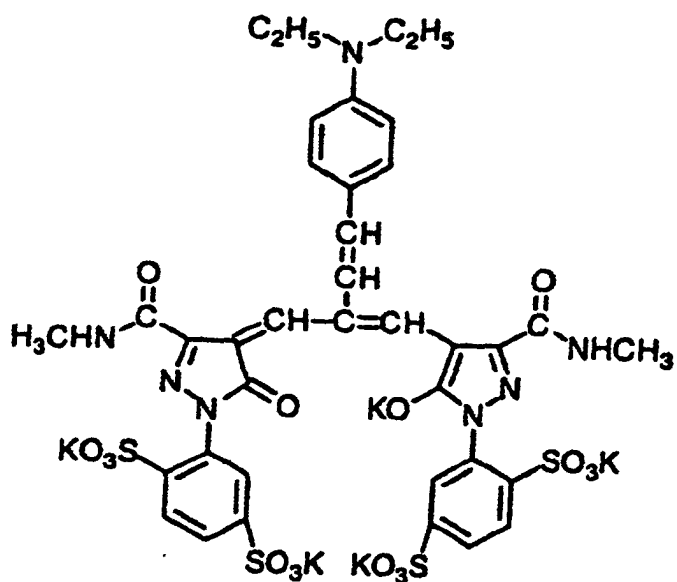
IIa-16



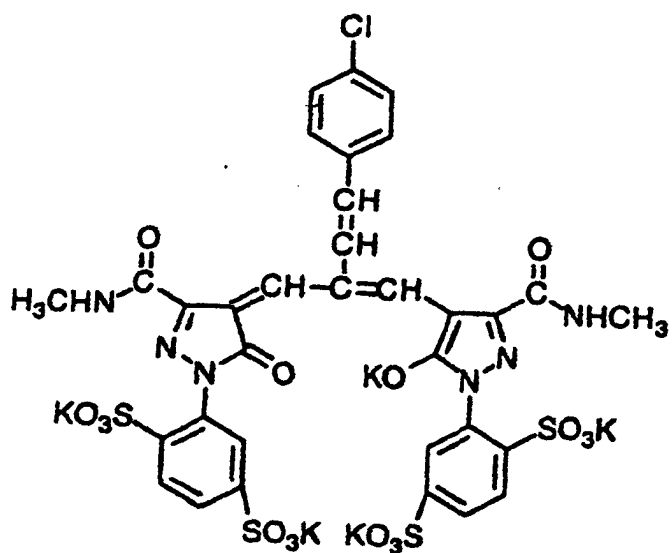
IIb-1



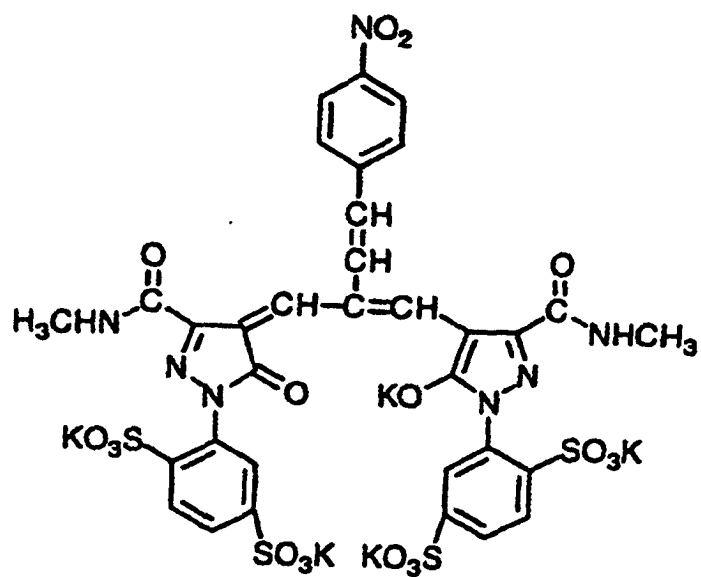
IIb-2



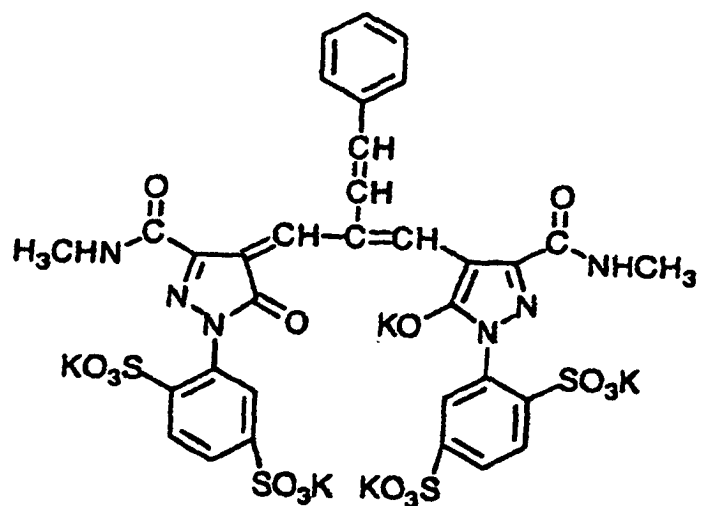
IIb-3



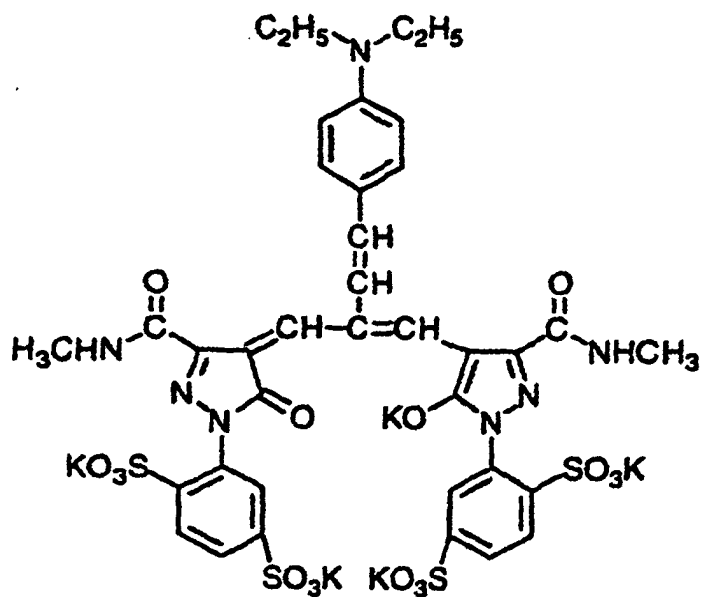
IIb-4



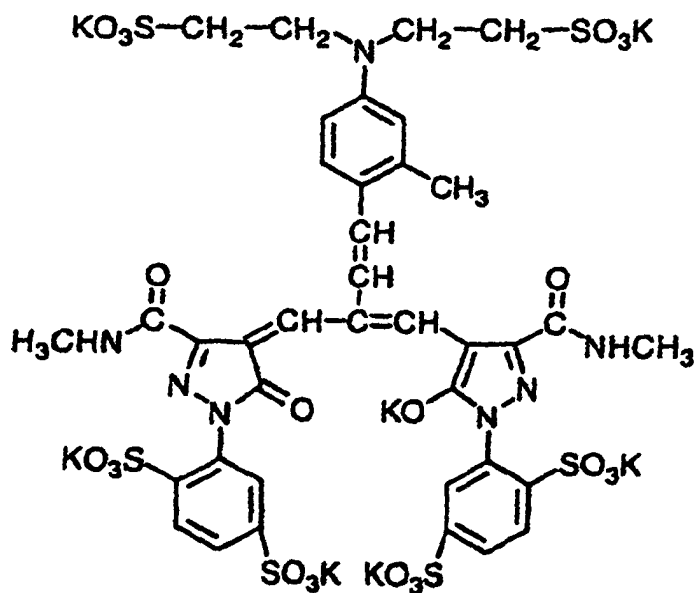
IIb-5



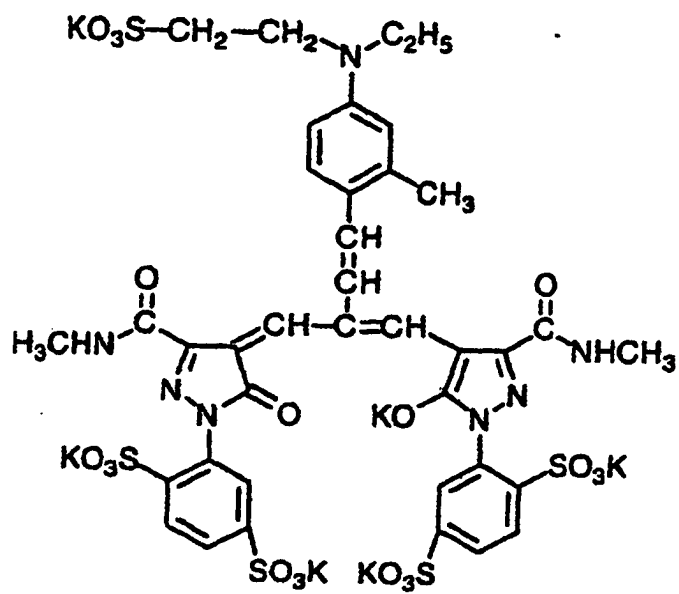
IIb-6



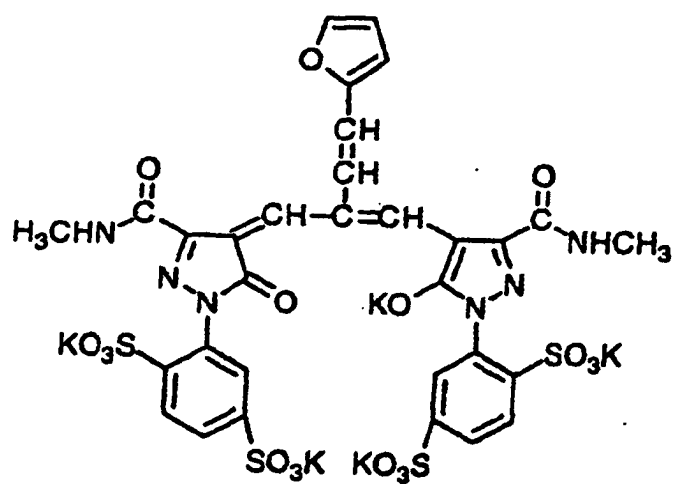
IIb-7



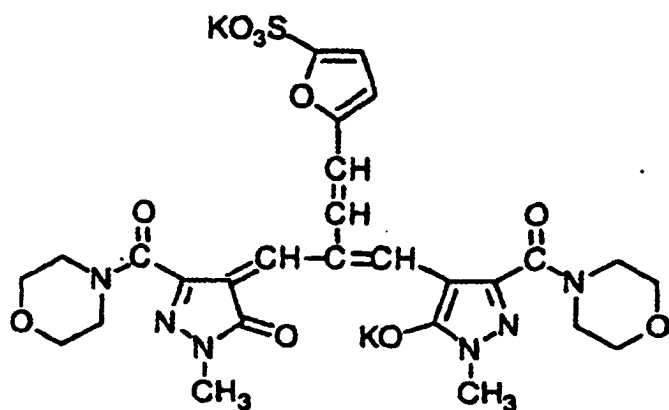
IIb-8



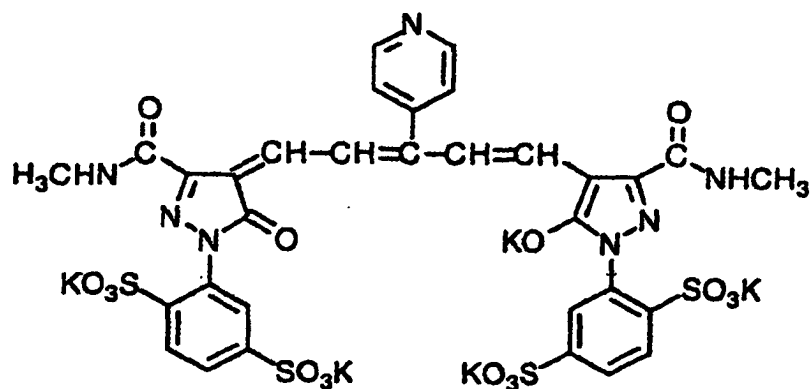
IIc-1



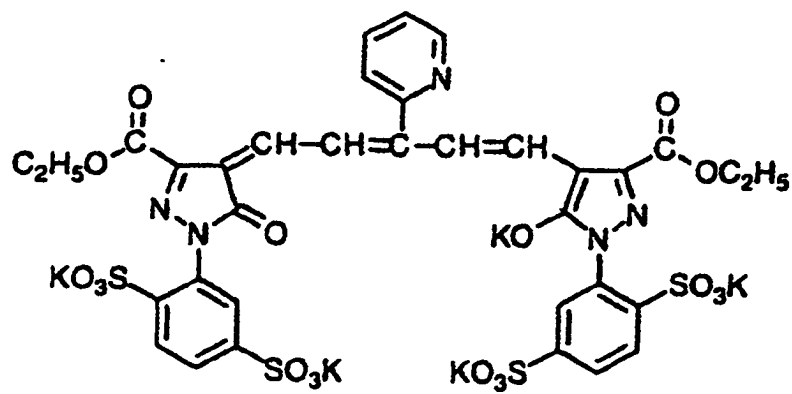
IIc-2



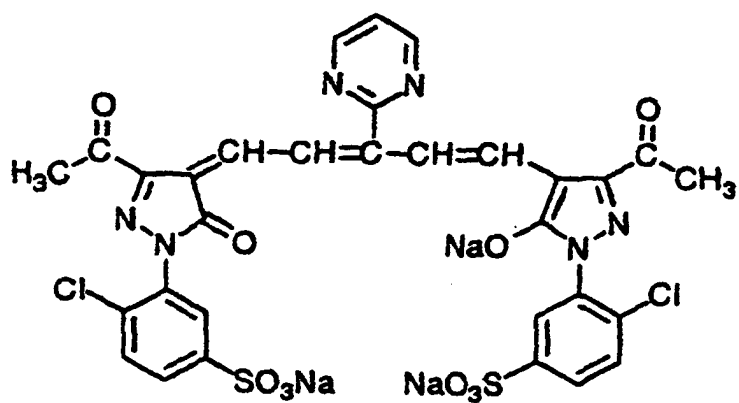
IIIa-1



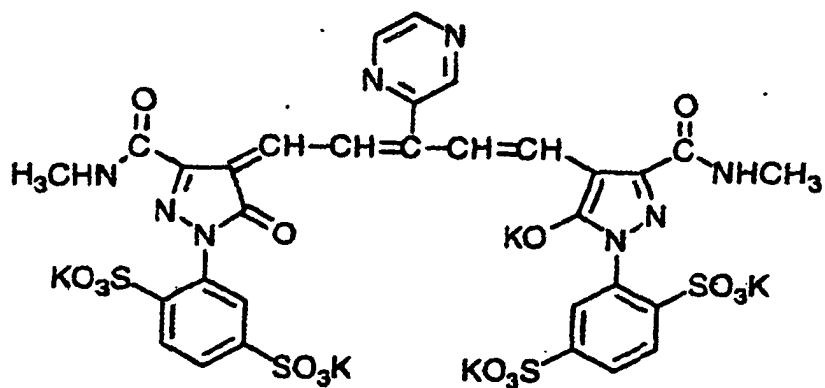
IIIa-2



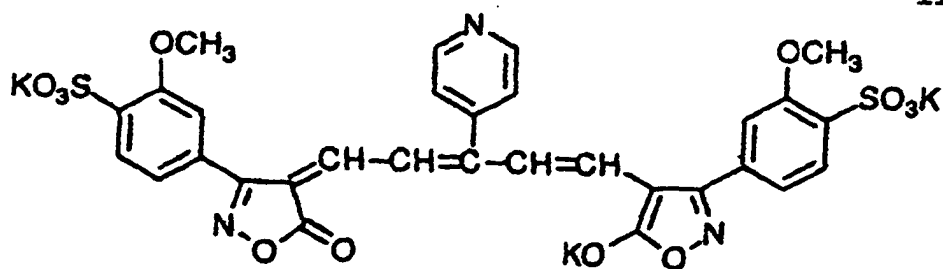
IIIa-3



IIIa-4

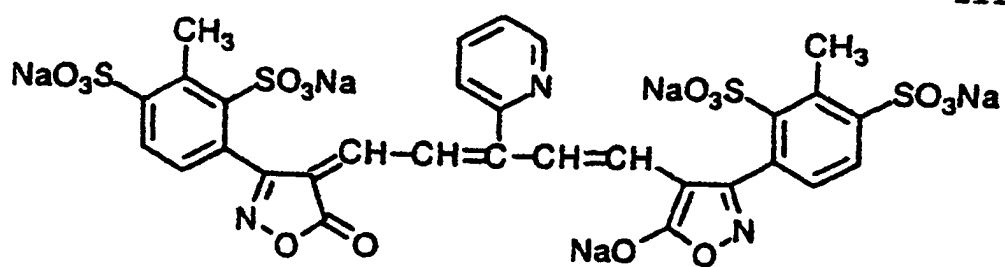


IIIa-5

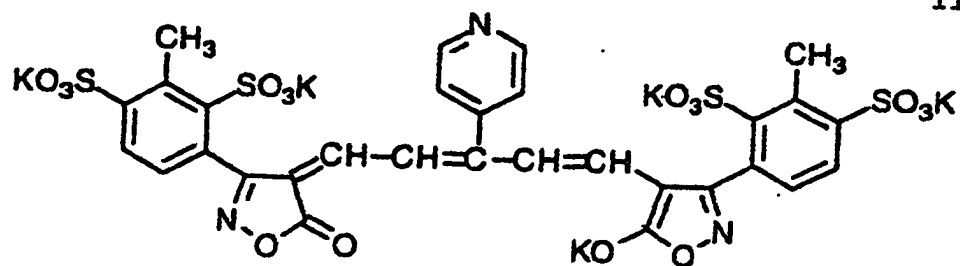




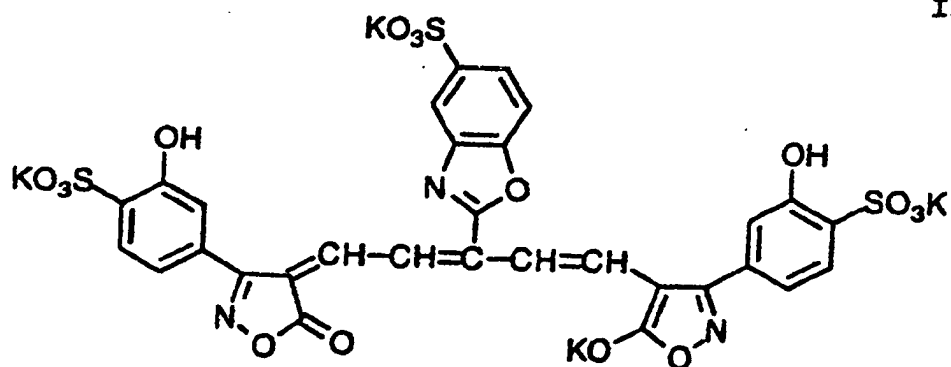
IIIa-6



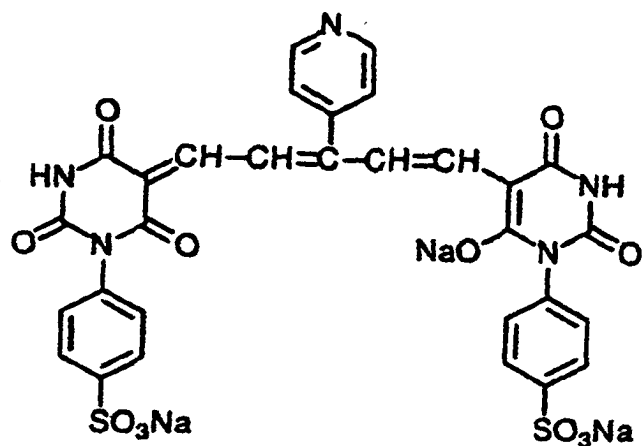
IIIa-7



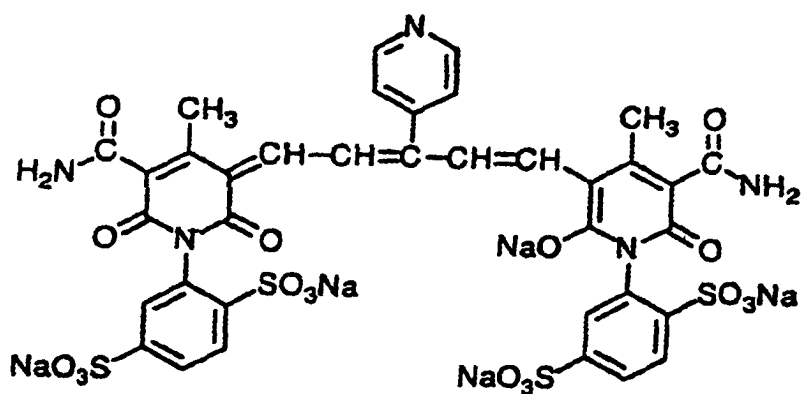
IIIa-8



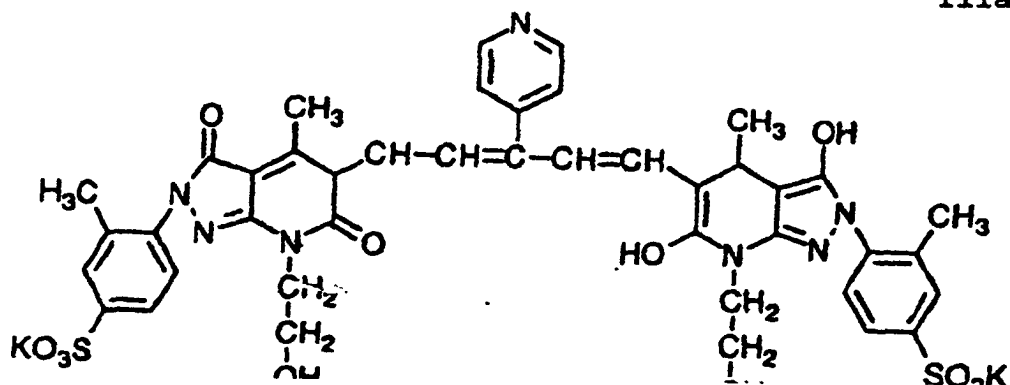
IIIa-9



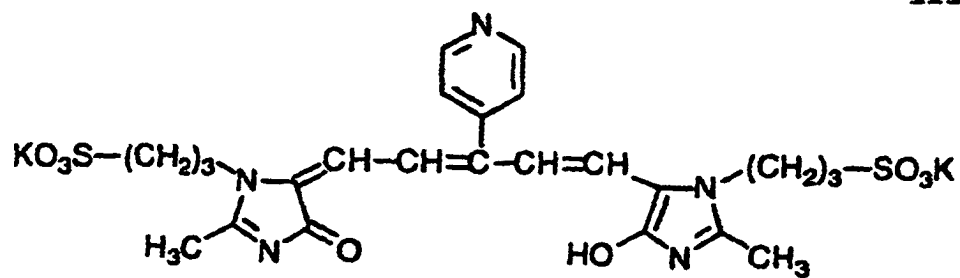
IIIa-10



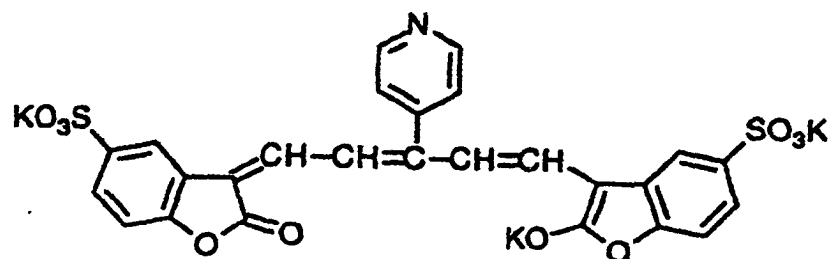
IIIa-11



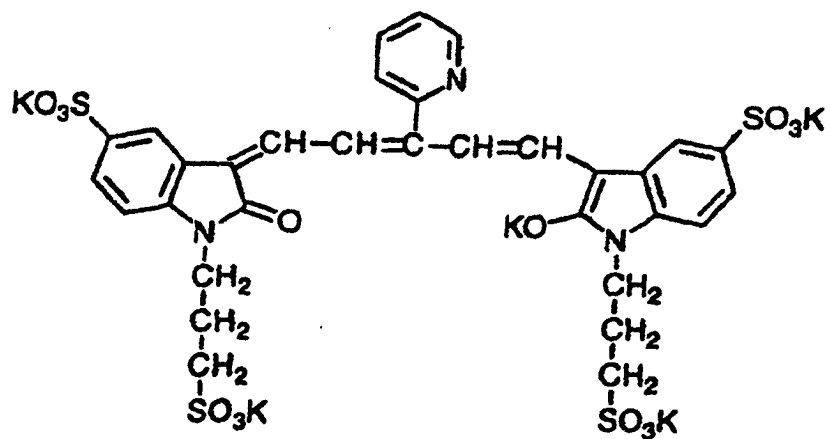
IIIa-12



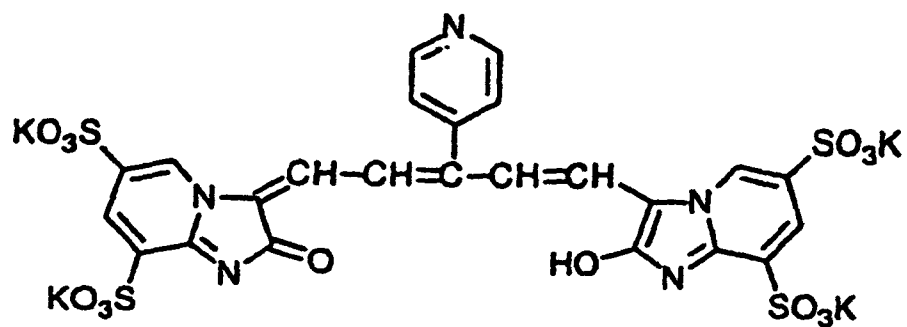
IIIa-13



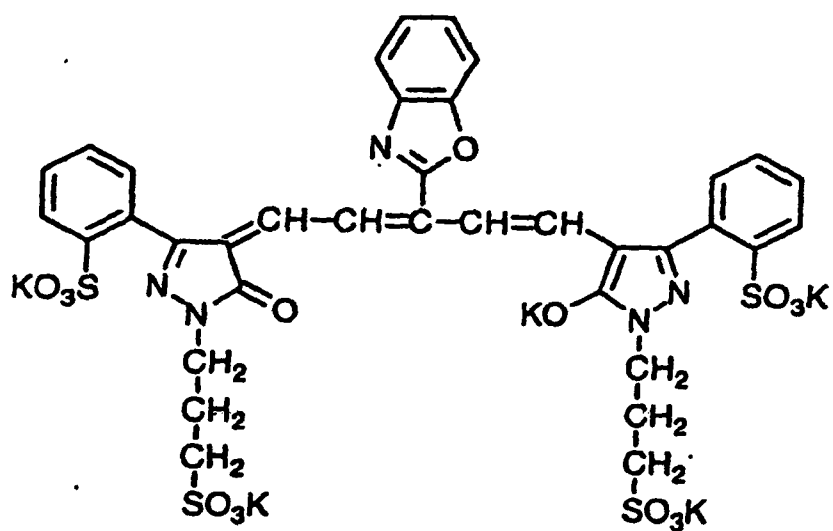
IIIa-14



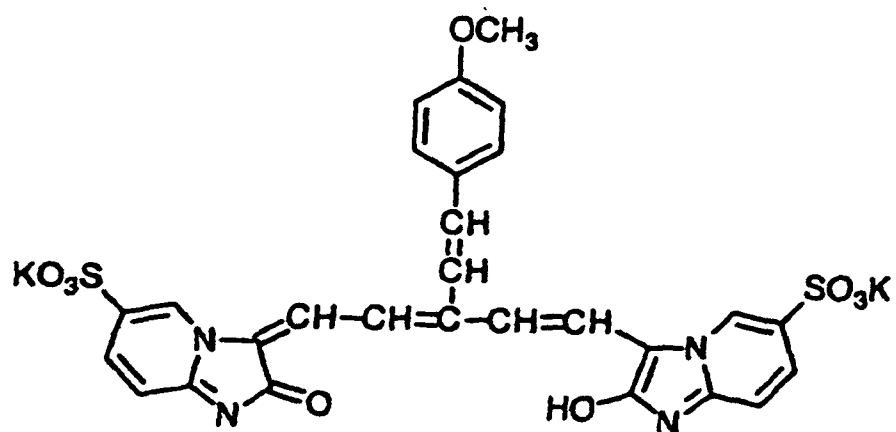
IIIa-15



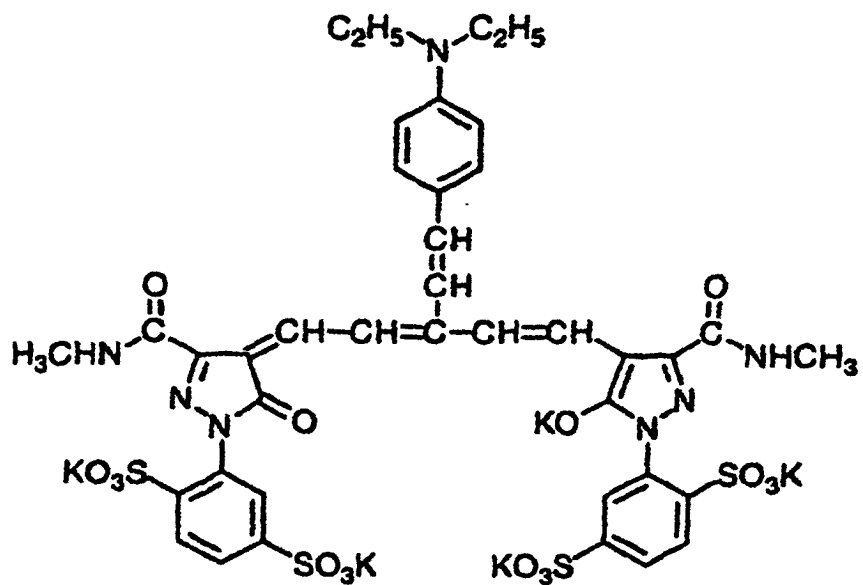
IIIa-16



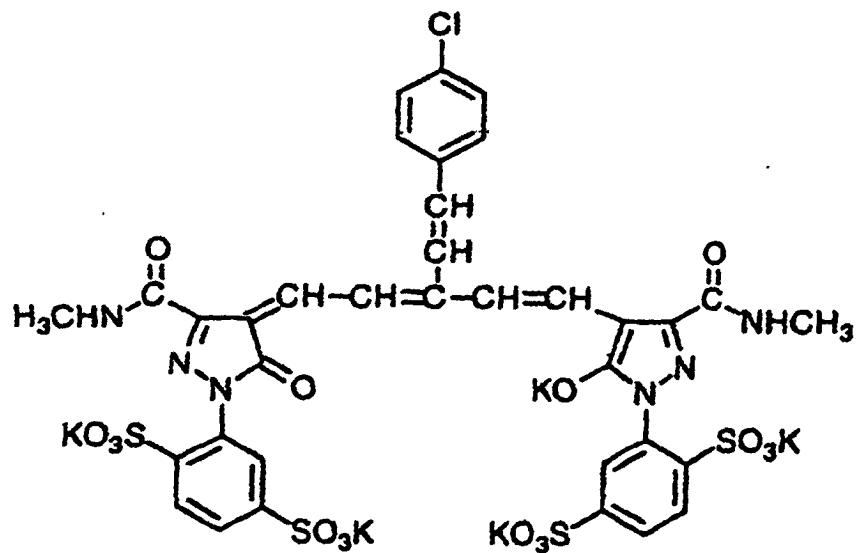
IIIb-1



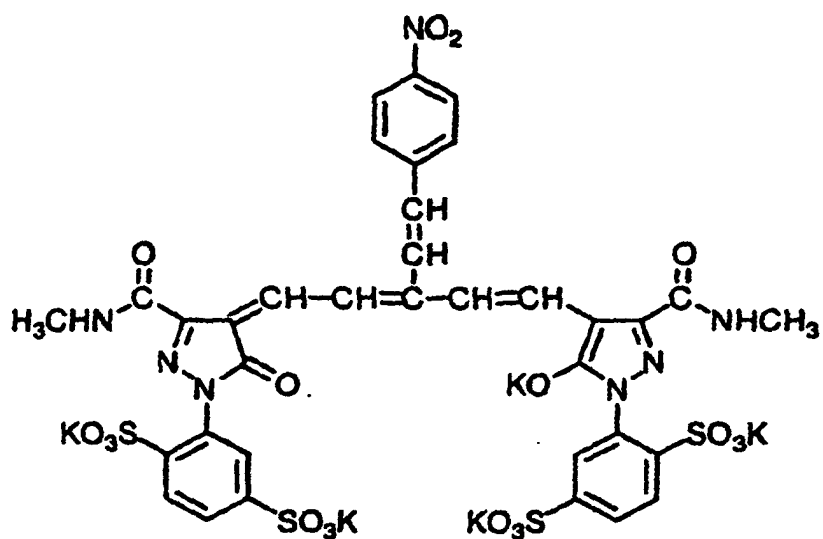
IIIb-2



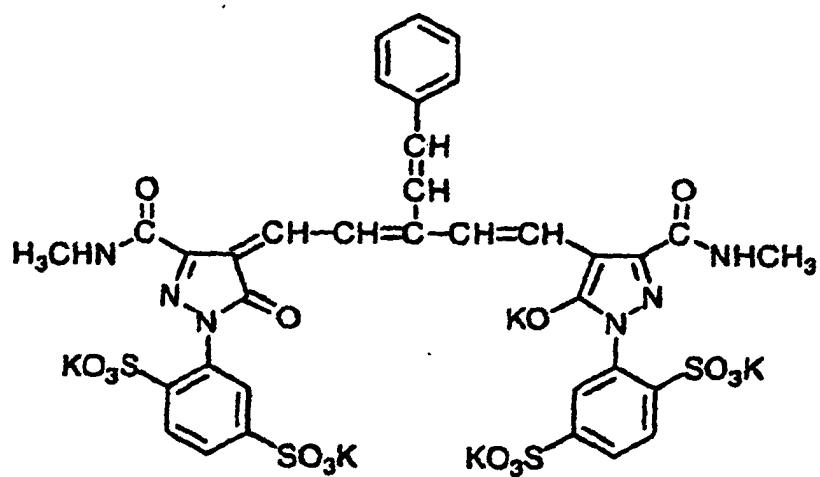
IIIb-3



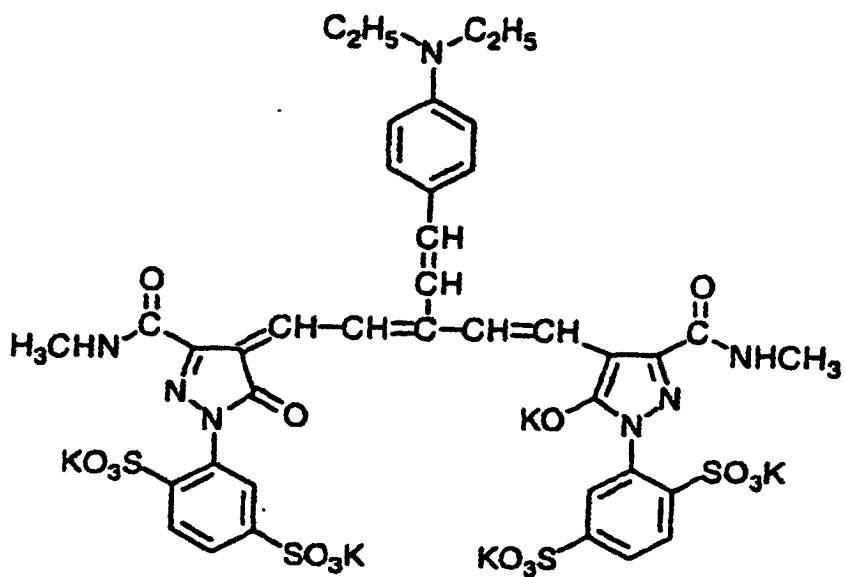
IIIb-4



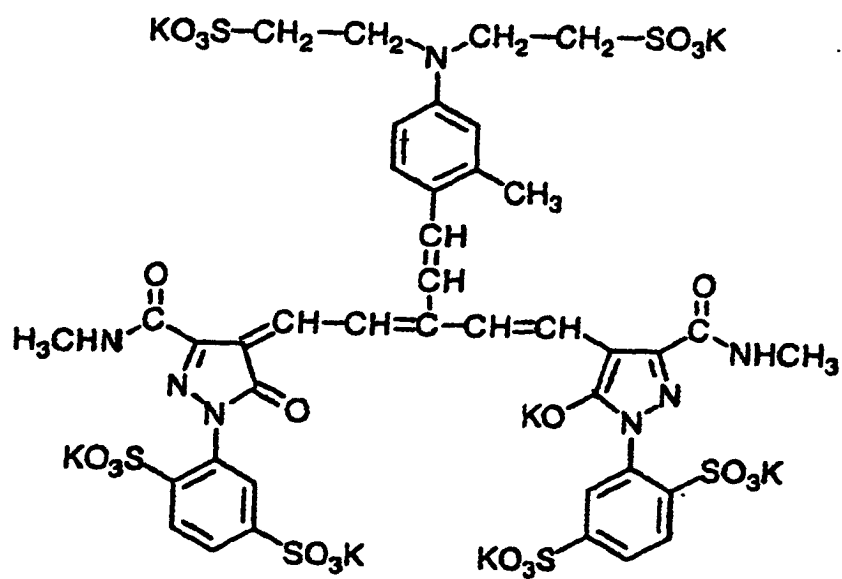
IIIb-5



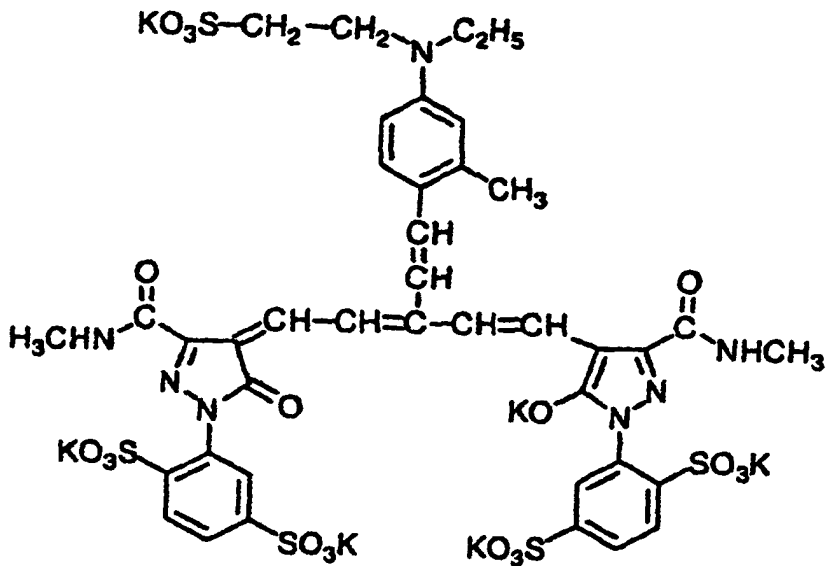
IIIb-6



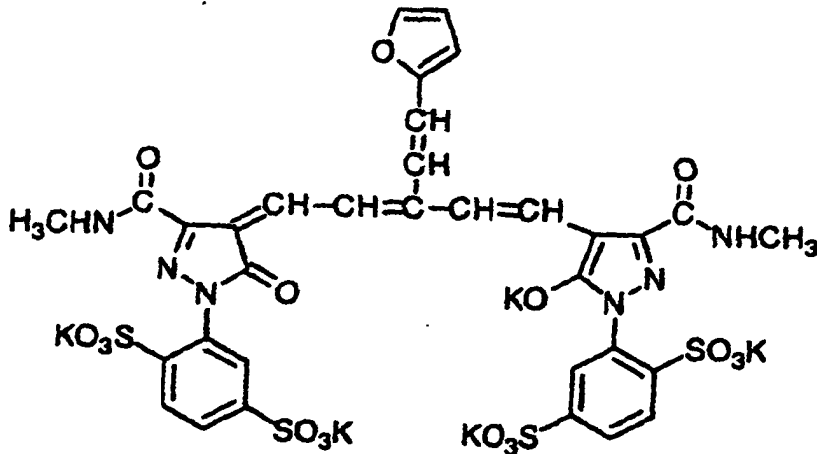
IIIb-7



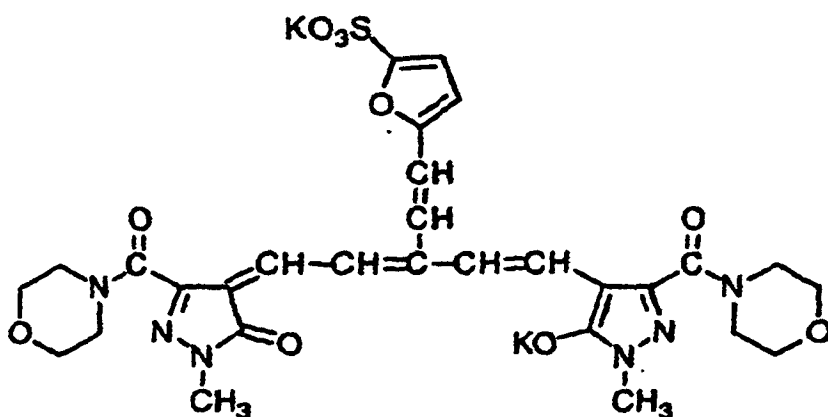
IIIb-8



IIIc-1



IIIc-2



[0074] Die Oxonolverbindungen können durch ein bekanntes Verfahren synthetisiert werden, welches in F. M. Hamer, Heterocyclic Compounds – Cyanine dyes and Related Compounds (John Wiley and Sons, New York, 1964), Seiten 244 bis 247 und 463 bis 482, beschrieben ist. Beispielsweise kann eine Oxonolverbindung mittels einer Reaktion einer Methinquelle (z.B. Oxoester, Acetale, Amidine oder quarternäre Pyridiniumsalze) mit einem sauren Kern, der eine aktive Methylengruppe enthält, synthetisiert werden. Die Menge der Methinquelle ist bevorzugt im Bereich von 20 bis 200 Mol-% des sauren Kerns, bevorzugter im Bereich von 30 bis 100 Mol-% und am bevorzugtesten im Bereich von 40 bis 60 Mol-%.

[0075] Die Reaktion für die Synthese einer Oxonolverbindung erfordert eine Base. Eine organische Base ist

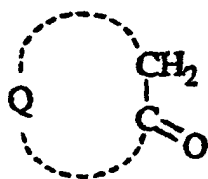


gegenüber einer anorganischen Base bevorzugt. Eine organische Base mit schwacher Nucleophilie ist besonders bevorzugt. Beispiele der organischen Basen beinhalten Triethylamin, 1,8-Diazabicycloundecen und Kalium-*t*-butoxid. Die Menge der Base ist bevorzugt im Bereich des 1 bis 20-fachen, basierend auf der Menge des sauren Kerns, bevorzugter im Bereich des 1 bis 10-fachen und am bevorzugtesten im Bereich des 1 bis 6-fachen.

**[0076]** Die Synthesereaktion wird in einem inaktiven Lösungsmittel durchgeführt. Beispiele der Lösungsmittel beinhalten Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Ethylacetat, Sulfolan, Tetrahydrofuran und Toluol. Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sind bevorzugt und Dimethylformamid ist am meisten bevorzugt. Die Reaktionstemperatur ist bevorzugt im Bereich von  $-20$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ , bevorzugter im Bereich von  $0$  bis  $120^{\circ}\text{C}$  und am bevorzugtesten im Bereich von  $0$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ .

**[0077]** Eine Oxonolverbindung, dargestellt durch die Formel (VI), kann vorteilhafter Weise mittels einer Reaktion einer  $\alpha$ -Ketomethylenverbindung, dargestellt durch die Formel (IV), mit einer Pyridiniumverbindung, dargestellt durch die Formel (V), synthetisiert werden.

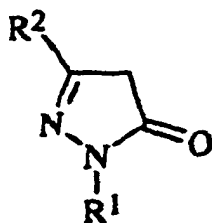
(IV)



**[0078]** In der Formel (IV) ist Q eine Atomgruppe, die einen Kohlenstoffring oder einen heterocyclischen Ring bildet.

**[0079]** Die  $\alpha$ -Ketomethylenverbindung, dargestellt durch die Formel (IV), wird in F. M. Hamer, Heterocyclic Compounds-Cyanine dyes and Related Compounds (John Wiley and Sons, New York, 1964), Seiten 469 bis 494 und 595 bis 604, beschrieben. Beispiele der  $\alpha$ -Ketomethylenverbindungen beinhalten 2-Pyrazolin-5-on, Barbitursäure, 2-Thiobarbitursäure, Pyrazolidin-3,5-dion, 2-Pyridon, 2,6-Dihydroxypyridin, Pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-3,6-dion, 2-Isoxazolin-5-on, Indan-1,3-dion, Rhodanin und Hydantonin. Eine bevorzugte  $\alpha$ -Ketomethylenverbindung ist ein 2-Pyrazolin-5-on, dargestellt durch die Formel (IVa).

(IVa)



**[0080]** In der Formel (IVa) ist  $R^1$  eine Arylgruppe oder eine Alkylgruppe.

**[0081]** In der Formel (IVa) ist  $R^2$   $-\text{COOR}^3$ ,  $-\text{CONR}^3\text{R}^4$ ,  $-\text{COR}^5$ ,  $-\text{NR}^3\text{R}^4$ ,  $-\text{NR}^3\text{CONR}^3\text{R}^4$ ,  $-\text{OR}^3$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}^5$ ,  $-\text{NR}^3\text{COR}^5$ ,  $-\text{NR}^3\text{SO}_2\text{R}^5$ , eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder Cyano. Jedes von  $R^3$  und  $R^4$  ist unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe.  $R^3$  und  $R^4$  können kombiniert werden, um einen 5- oder 6-gliedrigen Ring zu bilden.  $R^5$  ist eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe. Das 2-Pyrazolin-5-on, dargestellt durch die Formel (IVa), weist bevorzugt mindestens eine Sulfo- oder Carboxylgruppe als Substituentengruppe im Molekül auf.

**[0082]** Die Alkylgruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele der Alkylgruppen beinhalten Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, Isopropyl, *n*-Hexyl und *n*-Octadecyl. Die Alkylgruppe kann eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppen beinhalten Hydroxyl, Carboxyl, Sulfo, Cyano, Nitro, ein Halogenatom (F, Cl, Br, I), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, *n*-Butoxy, *n*-Dodecyloxy), eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl) eine Aryloxycarbonylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenoxycarbonyl), eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenyl, Naphthyl, 2-Sulfophenyl, 2,4-Disulfophenyl), Amino und eine substituierte Aminogruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Diocetylamino, Phenylamino).

[0083] Die Arylgruppe hat bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele der Arylgruppen beinhalten Phenyl und Naphthyl. Die Arylgruppe kann eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppen beinhalten eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z. B. Methyl, Ethyl, t-Butyl, t-Amyl, n-Butyl) und die oben erwähnten Substituentengruppen der Alkylgruppe.

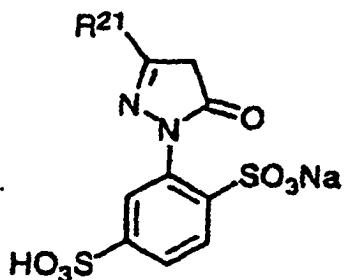
[0084] Beispiele der 5- oder 6-gliedrigen Ringe, die von R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gebildet werden, beinhalten einen Pyrrolidinring, einen Piperidinring und einen Morpholinring.

[0085] In der Formel (IVa) ist R<sup>1</sup> bevorzugt eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe. Die Arylgruppe oder die Aralkylgruppe weist bevorzugt mindestens zwei Sulfogruppen auf. Beispiele der Disulfoaryl- oder Disulfoaralkylgruppen beinhalten 2,4-Disulfophenyl, 2,4-Disulfobenzyl, 2,5-Disulfophenyl, 3,5-Disulfophenyl, 2,4-Disulfo-6-methylphenyl, 5,7-Disulfo-2-naphthyl, 3,6-Disulfo-1-naphthyl und 6,8-Disulfo-2-naphthyl. R<sup>1</sup> ist am bevorzugtesten eine Arylgruppe mit mindestens zwei Sulfogruppen.

[0086] In der Formel (IVa) ist R<sup>2</sup> bevorzugt -COOR<sup>3</sup>, -CONR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, -COR<sup>5</sup>, oder Cyano.

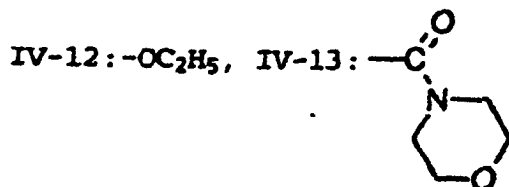
[0087] Die  $\alpha$ -Ketomethylenverbindung (eine aktive Methylenverbindung), dargestellt durch die Formel (IV), kann durch ein bekanntes Verfahren synthetisiert werden, das in F. M. Hamer, Heterocyclic Compounds – Cyanine dyes and Related Compounds (John Wiley and Sons, New York, 1964), Seiten 469 bis 494 und 595 bis 604, beschrieben wird.

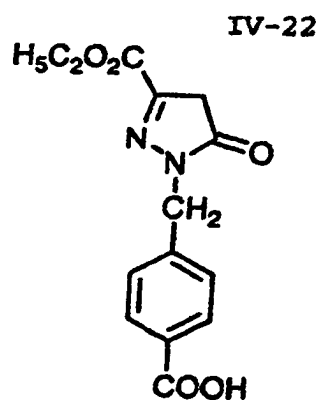
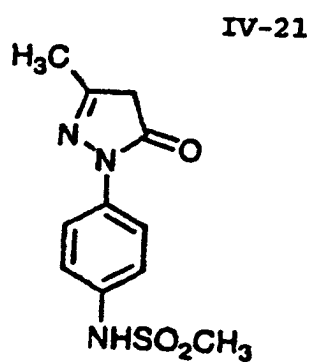
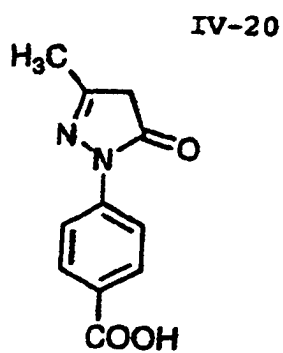
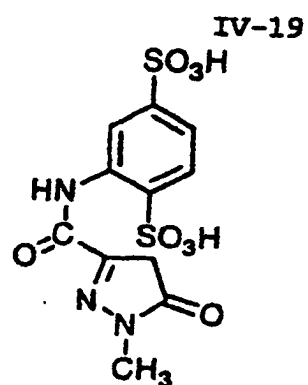
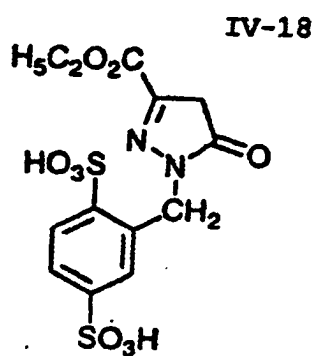
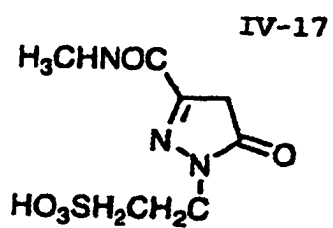
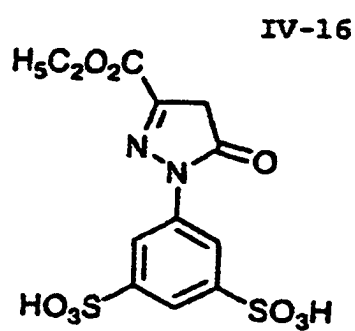
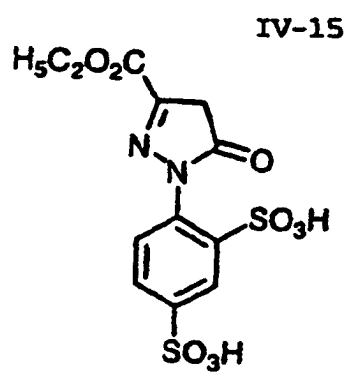
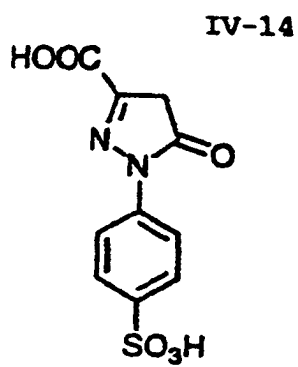
[0088] Beispiele der  $\alpha$ -Ketomethylenverbindungen, dargestellt durch die Formel (IV), sind unten gezeigt.

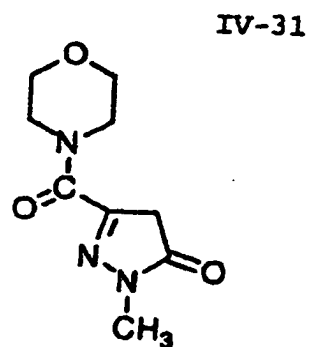
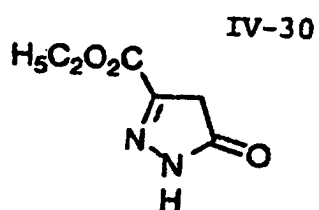
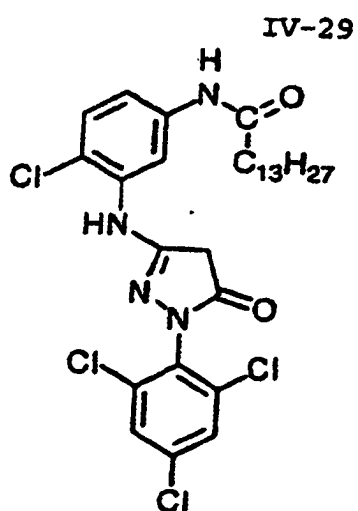
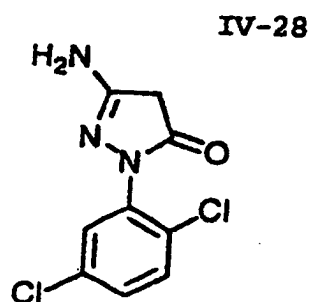
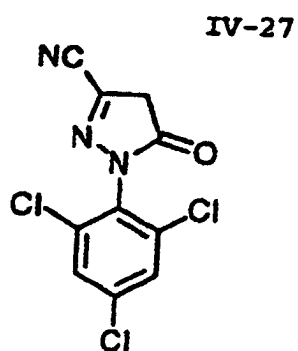
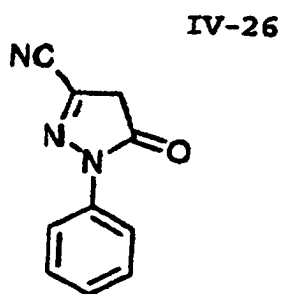
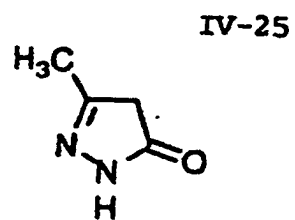
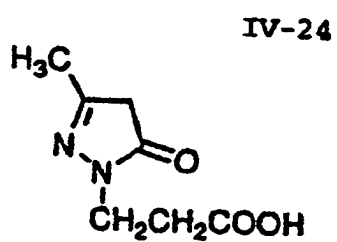
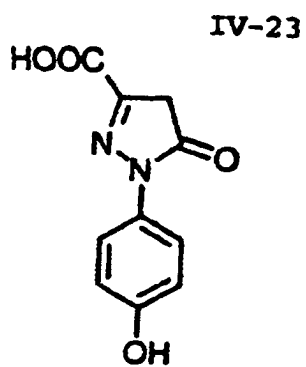


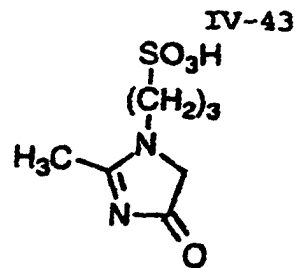
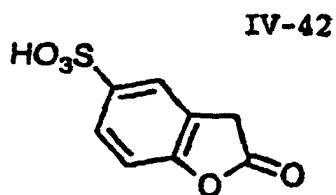
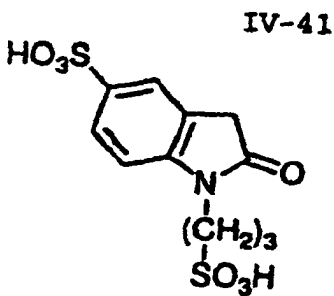
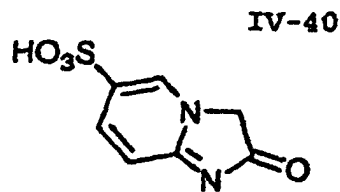
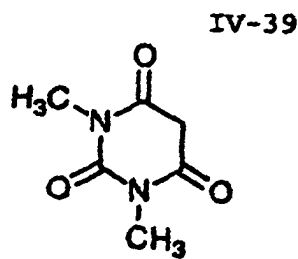
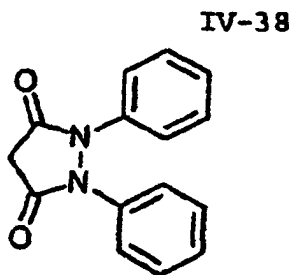
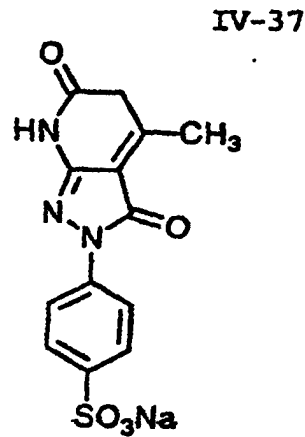
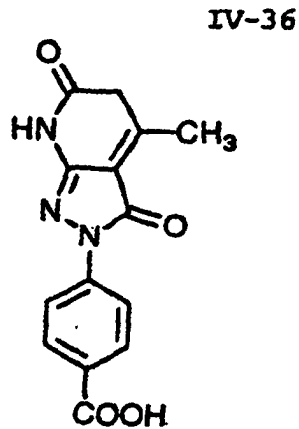
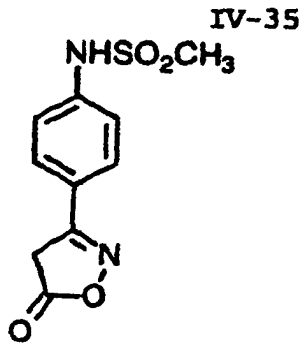
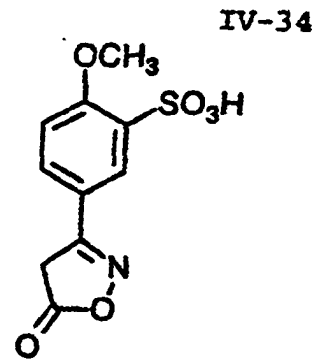
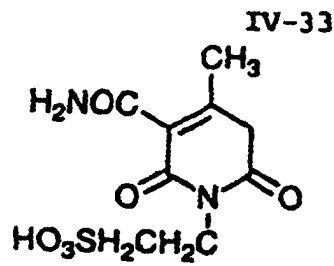
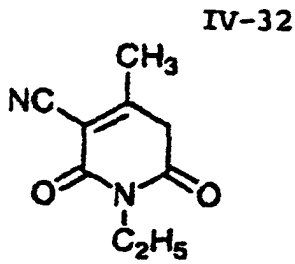
(R<sup>21</sup>)

IV-1: -CH<sub>3</sub>, IV-2: -CN, IV-3: -COOH,  
 IV-4: -CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, IV-5: -CONHCH<sub>3</sub>,  
 IV-6: -CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, IV-7: -CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H,  
 IV-8: -CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, IV-9: -COCH<sub>3</sub>,  
 IV-10: -NHCOCH<sub>3</sub>, IV-11: -NH<sub>2</sub>,



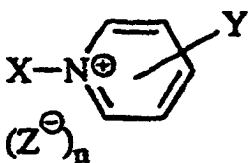






[0089] Die oben erwähnte  $\alpha$ -Ketomethylenverbindung, dargestellt durch die Formel (IV), wird mit einer Pyridiniumverbindung, dargestellt durch die Formel (V), umgesetzt. Das Verfahren wird durch das spezielle Pyridiniumsalz, dargestellt durch die Formel (V), charakterisiert, in welchem das Pyridinium mit einer gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Gruppe in der 1-Position substituiert ist.

(V)



[0090] In der Formel (n ist X eine heterocyclische Gruppe. Die heterocyclische Gruppe ist bevorzugt ein 4- bis 7-gliedriger heterocyclischer Ring und bevorzugter ist es ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring. Das

Heteroatom in der heterocyclischen Gruppe ist bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor und bevorzugter ist es Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring von X kondensiert sein.

[0091] X ist bevorzugt eine heterocyclische Gruppe, dargestellt durch die Formel (Xa).

(Xa)



[0092] In der Formel (Xa) ist W eine Atomgruppe, die einen heterocyclischen Ring bildet. Da zwei Atome in der Formel (Xa) gezeigt werden, bedeutet W die anderen Atome (beinhaltend Substituentengruppen, die an diesen Atomen befestigt sind) und die Bindungen zwischen diesen Atomen.

[0093] Beispiele der heterocyclischen Gruppen von X beinhalten Oxazol-2-yl, Oxazolin-2-yl, Thiazol-2-yl, Thiazolin-2-yl, Benzoxazolin-2-yl, Benzothiazol-2-yl, 2-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Chinolyl, 2-Pyrimidyl, 2-Triazolyl und Uracil-2-yl. Benzoxazolin-2-yl, Benzothiazol-2-yl, 2-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Chinolyl, 2-Pyrimidyl und 2-Triazolyl sind bevorzugt und Benzoxazolin-2-yl, Benzothiazol-2-yl und 2-Triazolyl sind noch bevorzugter.

[0094] Die heterocyclische Gruppe kann eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppen beinhalten Hydroxyl, Carboxyl, Sulfo, Cyano, Nitro, ein Halogenatom (F, Cl, Br, I), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, n-Dodecyloxy) eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl), eine Aryloxy-carbonylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenoxycarbonyl), eine Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenyl, Naphthyl, 2-Sulfophenyl, 2,4-Disulfophenyl), Amino und eine substituierte Aminogruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dioctylamino, Phenylamino).

[0095] In der Formel (V) ist Y eine Substituentengruppe für den Pyridiniumring. Y ist bevorzugt eine Aminogruppe, eine Sulfonaminogruppe, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe oder eine heterocyclische Gruppe.

[0096] Die Amidogruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele der Amidogruppen beinhalten Acetamido, Benzamido, o-Sulfobenzamido und Furylamido.

[0097] Die Sulfonamidogruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele der Sulfoamidogruppe beinhalten Methansulfonamido und p-Toluolsulfonamido.

[0098] Die Alkylgruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele der Alkylgruppen beinhalten Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Isopropyl, n-Hexyl und n-Octadecyl.

[0099] Die Arylgruppe hat bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele der Arylgruppen beinhalten Phenyl und Naphthyl.

[0100] Die Alkoxygruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele der Alkoxygruppen beinhalten Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, n-Butoxy und n-Dodecyloxy.

[0101] Die Aryloxygruppe hat bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele der Aryloxygruppen beinhalten Phenoxy und Naphthoxy.

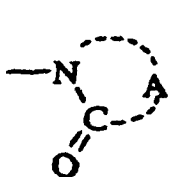
[0102] Die Alkylthiogruppe hat bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele der Alkylthiogruppen beinhalten Methylthio und Ethylthio.

[0103] Die Arylthiogruppen haben bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele der Arylthiogruppen beinhalten Phenylthio und Naphthylthio.

[0104] Die heterocyclischen Gruppe hat bevorzugt einen 4- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring und bevorzugter einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring. Das Heteroatom in der heterocyclischen Gruppe ist bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphor und bevorzugter ist es Stickstoff, Sauerstoff oder

Schwefel. Ein weiterer heterocyclischer Ring, ein aliphatischer Ring oder ein aromatischer Ring (bevorzugt ein weiterer heterocyclischer Ring oder ein aromatischer Ring) kann mit dem heterocyclischen Ring kondensiert sein.

**[0105]** In der Formel (V) ist Y bevorzugt eine heterocyclische Gruppe und bevorzugter ist es 4-Pyridyl oder eine heterocyclische Gruppe, dargestellt durch die Formel (Ya).



(Ya)

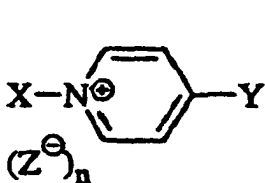
**[0106]** In der Formel (Ya) ist A eine Atomgruppe, die einen cyclischen Amidring bildet. Da zwei Atome in der Formel (Ya) gezeigt werden, bedeutet A die anderen Atome (beinhaltend Substituentengruppen, die an diesen Atomen befestigt sind) und die Bindungen zwischen den Atomen.

**[0107]** Beispiele der heterocyclischen Gruppen von Y beinhalten 2-Pyrrolidon-1-yl, 2,4-Dioxyimidazolidin-3-yl, 2,4-Dioxyoxazolidin-3-yl, 2,5-Dioxypyrazolin-1-yl, Succinimido, Phthalimido, Maleimido, 2,4,6-Piperidin-1-yl und Perhydroazecin-2,10-dion-1-yl. Y ist bevorzugt 2-Pyrrolidon-1-yl, 2,4-Dioxyimidazolidin-3-yl, 2,4-Dioxyoxazolidin-3-yl, Succinimido, Phthalimido und Maleimido und noch bevorzugter ist es 2-Pyrrolidon-1-yl, 2,4-Dioxyimidazolidin-3-yl, 2,4-Dioxyoxazolidin-3-yl und Succinimido.

**[0108]** Die heterocyclische Gruppe kann eine Substituentengruppe haben. Beispiele der Substituentengruppen beinhalten eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Carboxymethyl, Sulfoethyl), eine Aralkylgruppe mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Benzyl, Phenethyl), eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy, Ethoxy), eine Arylgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenyl, 4-Sulfophenyl, 2,5-Disulfophenyl, 4-Carboxyphenyl, Naphthyl), eine Aryloxygruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Phenoxy, Naphthoxy), ein Halogenatom (z.B. Fluor, Chlor, Brom, Iod), Carboxyl, eine Alkoxycarbonylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl), Cyano, eine Acylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Acetyl, Pivaloyl), eine Carbamoylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (z.B. Carbamoyl, Methylcarbamoyl, Morpholincarbamoyl), eine substituierte Aminogruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Disulfonylamino, N-Ethyl-N'-sulfoethylamino), Sulfo und Oxo. Carboxyl und Sulfo können in der Form eines Salzes vorliegen.

**[0109]** In der Formel (V) ist Z ein Anion und n ist eine ganze Zahl, die zur Neutralisierung des Moleküls erforderlich ist. In dem Fall, dass ein internes Salz gebildet wird, ist  $n = 0$ . Verschiedene organische oder anorganische Anionen können als Z verwendet werden. Beispiele der Anionen beinhalten Halogenidionen (Fluoridion, Chloridion, Bromidion, Iodidion), ein substituiertes Arylsulfonation (z.B. p-Toluolsulfonation, p-Chlorbenzolsulfonation), ein Aryldisulfonation (z.B. 1,3-Benzoldisulfonation, 1,5-Naphthalindisulfonation, 2,6-Naphthalindisulfonation) und ein Alkylsulfation (z.B. Methylsulfation). Z ist bevorzugt ein Chloridion, Bromidion oder p-Toluolsulfonation und bevorzugter ist es ein Chloridion oder p-Toluolsulfonation.

**[0110]** Die Pyridiniumverbindung wird bevorzugt durch die Formel (Va) dargestellt.



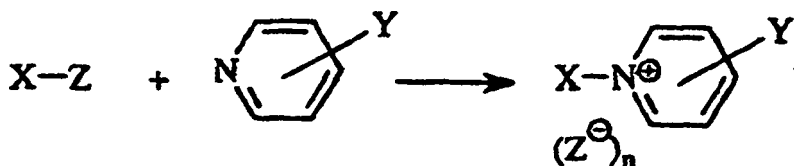
(Va)

**[0111]** In der Formel (Va) ist X eine heterocyclische Gruppe, Y ist eine Substituentengruppe für den Pyridiniumring, Z ist ein Anion und n ist eine ganze Zahl, die zur Neutralisierung des Moleküls erforderlich ist. Die Definitionen und Substituentengruppen von X, Y und Z sind dieselben wie für X, Y und Z in der Formel (V).

**[0112]** Nach der Synthese einer Oxonolverbindung unter Verwendung der durch die Formel (Va) dargestellten Pyridiniumverbindung wird Y in der Formel (Va) an die Meso-Position der Methinkette in der synthetisierten Oxonolverbindung angebracht.

[0113] In der Synthese der Oxonolverbindung, dargestellt durch die Formeln (I), (IIIa), (IIIb) oder (IIIc), ist Y in der Formel (Va) die heterocyclische Gruppe, die durch Z in der Formel (I) gebildet wird, sowie durch Hc<sup>2</sup> in der Formel (IIIa), -CH=CH-Ar<sup>2</sup> in der Formel (IIIb) oder -CH=CH-Hc<sup>4</sup> in der Formel (IIIc).

[0114] Die Pyridiniumverbindung, dargestellt durch die Formel (V), kann gemäß dem folgenden Reaktionsschema synthetisiert werden.



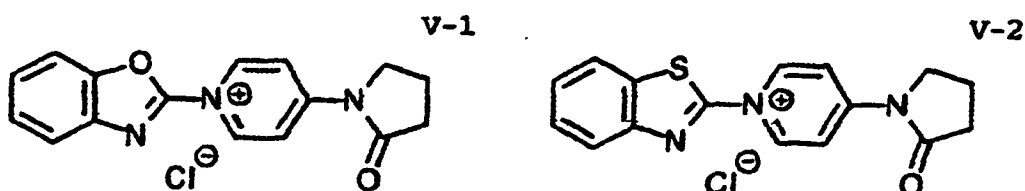
[0115] In dem Reaktionsschema ist X eine heterocyclische Gruppe, Y ist eine Substituentengruppe für den Pyridiniumring, Z ist ein Anion und n ist eine ganze Zahl, die zur Neutralisierung des Moleküls erforderlich ist. Die Definitionen und Substituentengruppen von X, Y und Z sind dieselben wie für X, Y und Z in der Formel (V).

[0116] Die Reaktion kann in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Beispiele der Lösungsmittel beinhalten einen Alkohol (z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol), ein Amid (z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Acetamid, N-Methylpyrrolidon), ein Nitril (z.B. Acetonitril, n-Butyronitril), einen Ether (z.B. Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Tetrahydrofuran), Dimethylsulfoxid, Sulfolan, einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (z.B. Toluol, Xylol, Benzol), einen gesättigten Kohlenwasserstoff (z.B. Hexan, Octan), ein Keton (z.B. Aceton, Methylethylketon) und einen Ester (z.B. Ethylacetat, Methylacetat und Ethylpropionat).

[0117] Die Menge des Quarternär-Mittels (X-Z) ist bevorzugt dieselbe wie die des mit Y substituierten Pyridins oder im Molüberschuss davon. Die Menge ist bevorzugt im Bereich derselben Molmenge bis zur 10-fachen Molmenge und am bevorzugtesten im Bereich derselben Molmenge bis zur 5-fachen Molmenge.

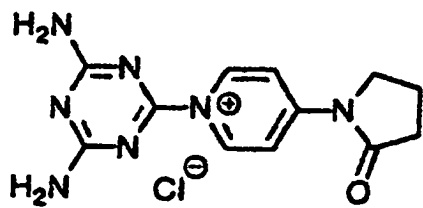
[0118] Die Reaktionstemperatur für die Synthese der Pyridiniumverbindung, dargestellt durch die Formel (V), ist bevorzugt im Bereich von 0 bis 250°C, bevorzugter im Bereich von 10 bis 200°C und am bevorzugtesten im Bereich von 50 bis 180°C.

[0119] Beispiele der Pyridiniumverbindungen, dargestellt durch die Formel (V), sind unten gezeigt.

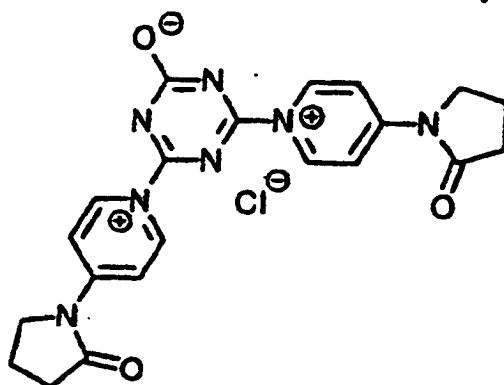




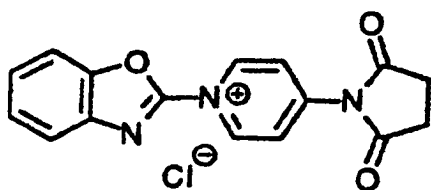
V-3



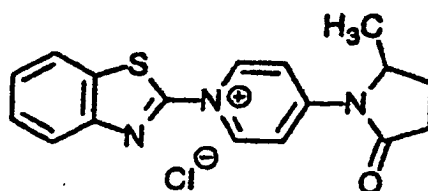
V-4



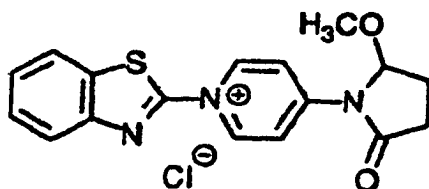
V-5



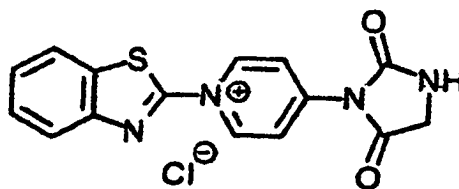
V-6



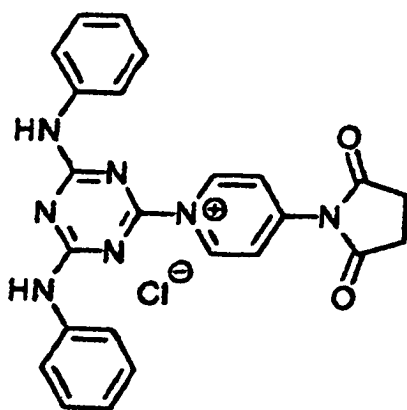
V-7



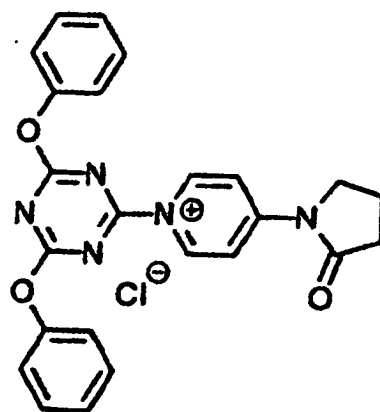
V-8



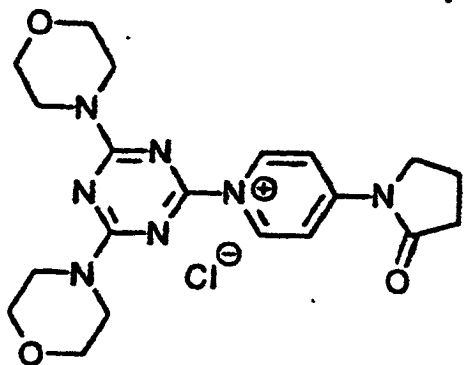
V-9



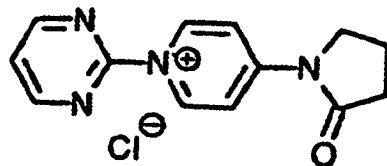
V-10



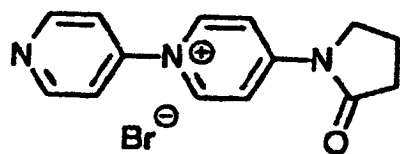
V-11



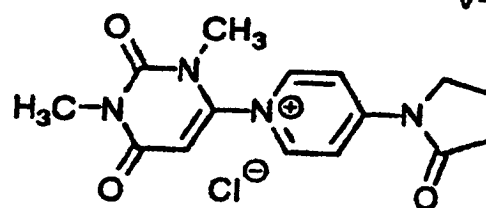
V-12



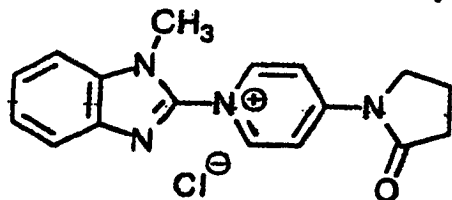
V-13



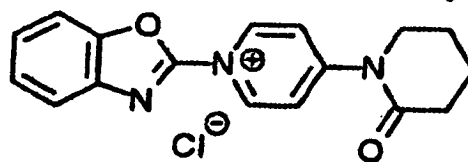
V-14



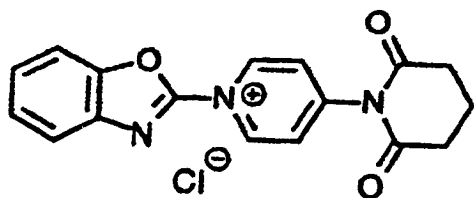
V-15



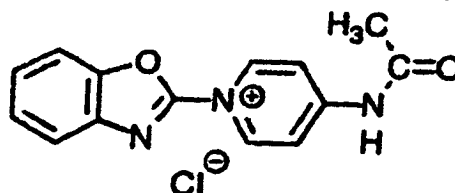
V-16



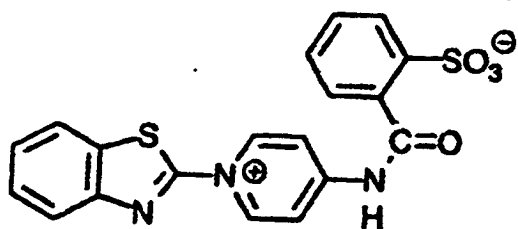
V-17



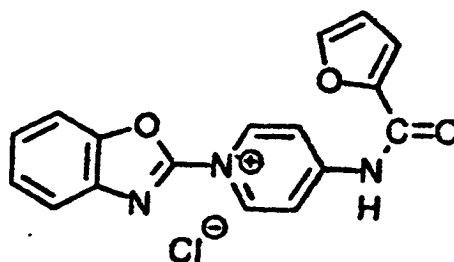
V-18

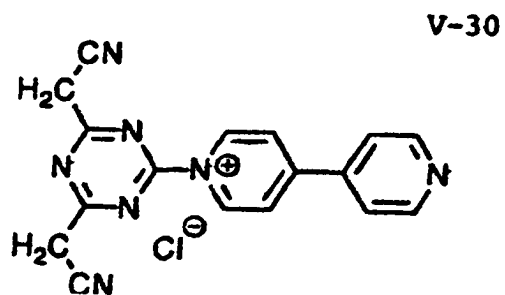
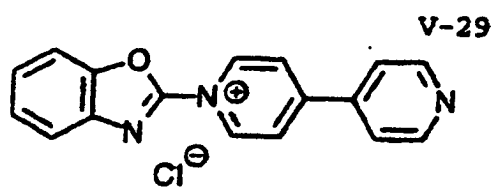
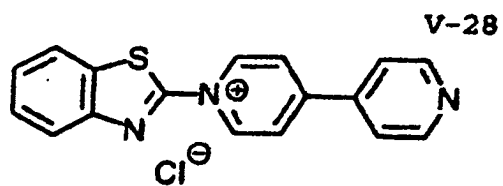
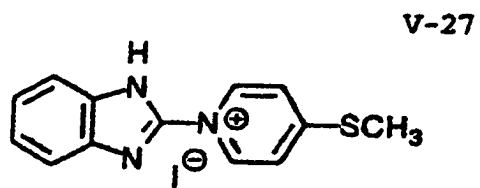
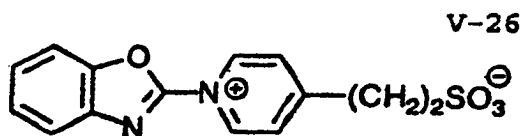
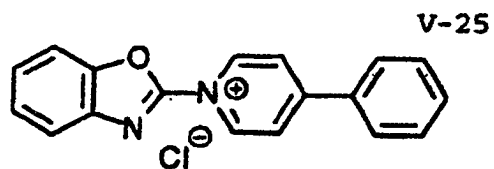
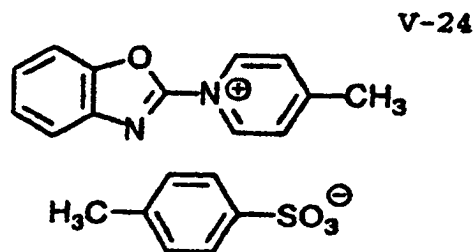
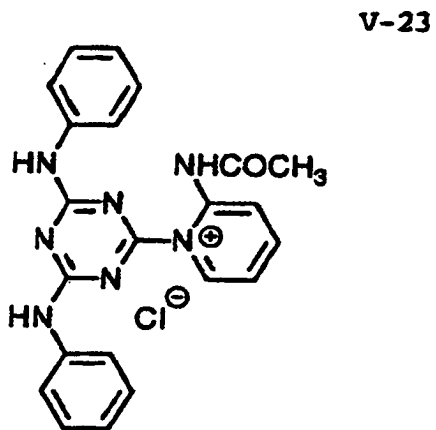
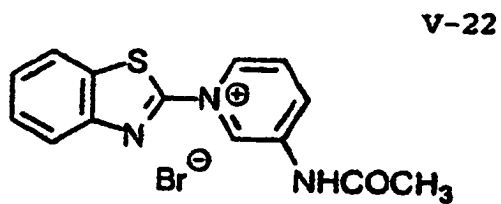
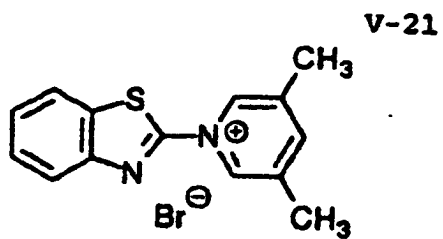


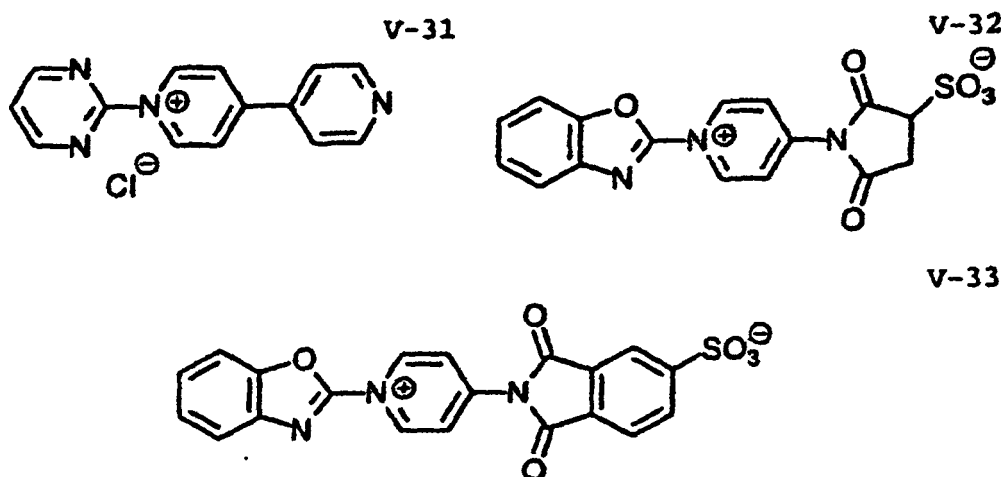
V-19



V-20

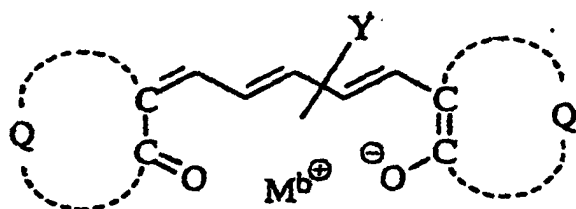






[0120] Die  $\alpha$ -Ketomethylverbindung, dargestellt durch die Formel (IV), wird mit der oben erwähnten Pyridiniumverbindung, dargestellt durch die Formel (V), umgesetzt, um die Oxonolverbindung, dargestellt durch die Formel (VI), zu bilden.

(VI)



[0121] In der Formel (VI) ist Q eine Atomgruppe, die einen Kohlenstoffring oder einen heterocyclischen Ring bildet, Y ist eine Substituentengruppe für die Methinkette und  $M^b$  ist ein Kation. Die Methinkette in der Formel (VI) ist nicht nur vom Trans-Typ, sondern auch vom Cis-Typ. Der Trans-Typ und der Cis-Typ sind die Tautomere in der Methinkette.

[0122] Die Definitionen und die Substituentengruppen von Q und Y sind dieselben wie für Q und Y in den Formeln (IV) und (V).

[0123] Das Kation von  $M^b$  ist bevorzugt ein einwertiges Ion. Beispiele der Kationen beinhalten ein Proton, ein Alkalimetallion (z.B. Lithiumion, Kaliumion, Natriumion) und ein organisches Ion (z.B. Tetraalkylammoniumion, Pyridiniumion). Proton, Kaliumion, Natriumion, Trimethylammonium, Triethylammoniumion und Pyridiniumion sind bevorzugt, Proton, Kaliumion, Natriumion und Triethylammoniumion sind noch bevorzugter und Proton und Kaliumion sind am bevorzugtesten. Für den Fall, dass  $M^b$  ein Proton ist, bildet das Proton mit dem benachbarten Sauerstoffatom eine Hydroxylgruppe.

[0124] Die Reaktion der  $\alpha$ -Ketomethylenverbindung mit der Pyridiniumverbindung kann in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Beispiele der Lösungsmittel beinhalten einen Alkohol (z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol), ein Amid (z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Acetamid, N-Methylpyrrolidon), ein Nitril (z.B. Acetonitril, n-Butyronitril), einen Ether (z.B. Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Tetrahydrofuran), Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Wasser, und eine Mischung daraus. Für den Fall, dass eine Mischung aus einem organischen Lösungsmittel und Wasser verwendet wird, ist das molare Verhältnis des organischen Lösungsmittels zu Wasser bevorzugt im Bereich von 1 bis 100. Ein aprotisches, polares Lösungsmittel (z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Acetonitril, Dimethylsulfoxid) wird bevorzugt zur Synthese einer Pentamethinoxonolverbindung verwendet.

[0125] Die Reaktionstemperatur ist bevorzugt im Bereich von  $0^\circ\text{C}$  bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels, bevorzugter im Bereich von 0 bis  $10^\circ\text{C}$  und am bevorzugtesten im Bereich von 10 bis  $80^\circ\text{C}$ .

[0126] Das molare Verhältnis der  $\alpha$ -Ketomethylenverbindung, dargestellt durch die Formel (IV), zu der Pyridiniumverbindung, dargestellt durch die Formel (V), liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 3,0 und ist bevorzugter ungefähr 2.

**[0127]** Die Reaktion zur Synthese einer Oxonolverbindung erfordert eine Base. Eine organische Base ist gegenüber einer anorganischen Base bevorzugt. Eine organische Base mit schwacher Nukleophilie ist besonders bevorzugt. Beispiele der organischen Basen beinhalten Triethylamin, 1,8-Diazabicycloundecen und Kalium-*t*-butoxid. Die Menge der Base ist bevorzugt im Bereich von derselben oder einem Überschuss an Molen der Pyridiniumverbindung, dargestellt durch die Formel (V), bevorzugter im Bereich von dem 1,5- bis 20-fachen eines Mols, basierend auf der Menge der Pyridiniumverbindung und am bevorzugtesten im Bereich des 1,5- bis 10-fachen.

**[0128]** Die Oxonolverbindung, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird, kann als ein Farbstoff in einem photographischen Silberhalogenidmaterial verwendet werden, um die Schärfe und die Farbauflösung des photographischen Materials zu verbessern. Genauer gesagt kann die erfindungsgemäße Oxonolverbindung als ein Filterfarbstoff, ein Antistrahlungsfarbstoff oder als Antilichthoffarbstoff in einem photographischen Silberhalogenidmaterial verwendet werden.

**[0129]** Die Oxonolverbindung, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt wird, wird zu einer Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer nicht-lichtempfindlichen Schicht (z.B. einer Schutzschicht, einer Zwischenschicht, einer Antilichthofschicht, einer rückwärtigen Schicht, einer Ultraviolett-absorbierenden Schicht, einer Schicht, die das Ausbluten der Farbe verhindert) eines photographischen Silberhalogenidmaterials zugegeben. Die Verbindung kann zu zwei oder mehreren Schichten zugefügt werden. Die Verbindung wird bevorzugt zu einer nicht-lichtempfindlichen Schicht statt zur Silberhalogenidemulsionsschicht gegeben. Ein Farbstoff wird in einer Schicht in der Form einer molekularen Dispersion dispergiert, oder feste Teilchen eines Farbstoffes werden in einer Schicht dispergiert. Die molekulare Dispersion ist bevorzugt. Die molekulare Dispersion bedeutet, dass ein Farbstoff so gleichmäßig in einer Schicht dispergiert ist, dass Teilchen des Farbstoffes nicht mit einem Transmission-Elektronenmikroskop (TEM) bei einer Vergrößerung von 100.000 beobachtet werden kann.

**[0130]** Die molekulare Dispersion der Oxonolverbindung in einer Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer nicht-lichtempfindlichen Schicht kann erhalten werden, indem die Verbindung in einem Lösungsmittel gelöst wird und die daraus erhaltene Lösung zu einer Beschichtungslösung der Schicht zugegeben wird. Beispiele der Lösungsmittel beinhalten Wasser, Methanol, Ethanol, Propanol, Methylcellosolve, ein halogenierter Alkohol (beschrieben in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 48(1973)-9715 und US-Patent No. 3,756,830), Aceton, N,N-Dimethylformamid, Pyridin und einer Mischung daraus. Wasser, Methanol und eine Mischung aus Wasser und Methanol sind besonders bevorzugt.

**[0131]** Die Menge der Oxonolverbindung in einem lichtempfindlichen Silberhalogenidmaterial wird bevorzugt so eingestellt, dass die optische Dichte im Bereich von 0,05 bis 3,0 liegt. Die Menge liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 1000 mg/m<sup>2</sup> des photographischen Silberhalogenidmaterials, bevorzugter im Bereich von 1 bis 500 mg und am bevorzugtesten im Bereich von 5 bis 200 mg.

**[0132]** Die Oxonolverbindungen können in verschiedenen farbigen oder schwarz-weiß photographischen Silberhalogenidmaterialien verwendet werden.

**[0133]** Die photographischen Materialien beinhalten ein farbpositives, lichtempfindliches Material, ein Farbpapier aus lichtempfindlichem Material, ein farbnegatives, lichtempfindliches Material, ein farbumdrehendes, lichtempfindliches Material (beinhaltend einen Kuppler vom Emulsionstyp und einen Kuppler vom Entwicklertyp), ein direkt positives, photographisches Silberhalogenidmaterial, ein photographisches Material für eine Druckplatte (z.B. ein Lith-Film, ein Lith-dupe-Film), ein lichtempfindliches Material für ein Display aus Kathodenstrahlröhren, ein lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial für Röntgenstrahlen (insbesondere ein direktes oder indirektes photographisches Bildschirmmaterial), ein lichtempfindliches Material für ein Silbersalz-Diffusionstransferverfahren, ein lichtempfindliches Material für ein Farbstoff-Diffusionstransferverfahren, ein lichtempfindliches Material für ein Ausbleichungsverfahren von Silberfarbstoffen und ein lichtempfindliches Material zur Wärmeentwicklung.

**[0134]** Die in dem photographischen Material verwendeten Silberhalogenide beinhalten Silberbromid, Silberiodbromid, Silberiodchlorid, Silberchlorbromid und Silberchlorid. Silber mit hohem Chloridgehalt ist bevorzugt. Die japanische provisorische Patentveröffentlichung Nr. 2(1990)-42 beschreibt ein lichtempfindliches Material und ein Verfahren zu Silber mit hohem Chlorgehalt. Die japanische provisorische Patentveröffentlichung Nr. 63(1988)-264743 beschreibt ein lichtempfindliches Material und ein Verfahren für Silberchlorbromid.

**[0135]** Die Körner aus Silberhalogenid können in der Form eines regulären Kristalls (beispielsweise kubisch,

tetradecahedral, rhomboedrisch-dodecahedral) oder eines irregulären Kristalls (beispielsweise sphärisch, tabular) sein. Die Silberhalogenidkörner können ebenso in der Form eines komplexen Kristalls sein. Weiterhin umfassen die Silberhalogenide eine Mischung aus verschiedenen Kristallen.

**[0136]** Das Silberhalogenidkorn kann aus verschiedenen internen und externen Phasen gebildet sein. Das Korn kann ebenfalls aus einer einheitlichen Phase bestehen. Ein latentes Bild aus Silberhalogenid kann hauptsächlich auf der Oberfläche des Kornes gebildet werden (z.B. Körner in einer negativen Silberhalogenid-Emulsion) oder im Innern des Kornes (z.B. Körner in einer internen Silberhalogenidemulsion vom Latent-Bildtyp). Ein vorbenebeltes Silberhalogenidkorn (z.B. Körner in einer direkten positiven Silberhalogenid-Emulsion) kann auch verwendet werden.

**[0137]** Eine Silberhalogenid-Emulsion kann gemäß einem bekannten Verfahren, welches in P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographiques* (Paul Montel, 1967), G. F. Duffin, *Photographie Emulsion Chemistry* (The Focal Press, 1966), oder V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographie Emulsions* (The Focal Press, 1964) beschrieben wird, dargestellt werden.

**[0138]** Ein Silberhalogenidlösungsmittel kann auf der Stufe der Silberhalogenidkornbildung verwendet werden, um das Kornwachstum zu kontrollieren. Beispiele der Silberhalogenidlösungsmittel beinhalten Ammoniak, Kaliumthiocyanat, Ammoniumthiocyanat, eine Thioetherverbindung (beschrieben in den US Patenten Nr. 3,271,157, 3,574,628, 3,704,130, 4,297,439 und 4,276,374), eine Thionverbindung (beschrieben in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 53(1978)-82408, 53(1978)-144319 und 55(1980)-77737) und eine Aminverbindung (beschrieben in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 54(1979)-100717).

**[0139]** Die Bildung des Silberhalogenidkornes oder das physikalische Reifen kann in der Gegenwart eines Cadmiumsalzes, eines Zinksalzes, eines Thalliumsalzes, eines Iridiumsalzes oder eines Komplexsalzes daraus, eines Rhodiumsalzes oder eines Komplexsalzes daraus, oder eines Eisensalzes oder eines Komplexsalzes daraus, durchgeführt werden.

**[0140]** Eine Silberhalogenid-Emulsion vom internen Latent-Bildtyp ist in den US-Patenten Nr. 2,592,250, 3,206,313, 3,447,927, 3,761,276 und 3,935,014 beschrieben. Emulsionen vom internen, Latent-Bildtyp beinhalten eine Silberhalogenid-Emulsion vom Umwandlungstyp, eine Silberhalogenid-Emulsion vom Kern/Schattentyp und eine Silberhalogenid-Emulsion, gedopt mit einem Heterometallatom.

**[0141]** Eine Silberhalogenid-Emulsion wird für gewöhnlich einer chemischen Sensibilisierung unterworfen. Die chemische Sensibilisierung wird in H. Frieser, *Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden* (Akademische Verlagsgesellschaft, 1968), Seiten 675 bis 734, beschrieben.

**[0142]** Die chemische Sensibilisierung wird in eine Chalkogensensibilisierung (Schwefel, Selen, Tellur), eine reduktive Sensibilisierung und eine Edelmetallsensibilisierung klassifiziert. Die Schwefelsensibilisierung wird unter Verwendung von aktiver Gelatine oder einer Schwefelverbindung, die gegenüber Silber reaktiv ist (z.B. einem Thiosulfatsalz, Thiourea, einer Mercaptoverbindung, Rhodanat) als Sensibilisator durchgeführt. Die reduktive Sensibilisierung wird unter Verwendung einer reduzierenden Substanz (z.B. einem Zinn(II)salz, einem Amin, einem Hydrazinderivat, einer Formamidinsulfinsäure, einer Silanverbindung) als Sensibilisator durchgeführt. Die Edelmetallsensibilisierung wird unter Verwendung einer Edelmetallverbindung (z.B. Komplexsalze von Gold oder ein Metall aus der VIII-Gruppe im Periodensystem, wie Pt, Ir, Pd) als Sensibilisator durchgeführt.

**[0143]** Ein photographisches Silberhalogenidmaterial kann verschiedene Verbindungen als das Anti-beschlagsmittel oder als Stabilisator zur Verhinderung von Beschlagung oder zur Stabilisierung der photographischen Funktion bei der Herstellung, Lagerung oder Verarbeitung des Materials enthalten. Die Verbindungen beinhalten eine heterocyclische Verbindung, eine heterocyclische Mercaptoverbindung, eine Thioketonverbindung (z.B. Oxazolinthion), eine Benzolthiosulfonsäure, eine Benzolsulfinsäure und eine Acetylenverbindung (beschrieben in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 62(1987)-87957). Beispiele der heterocyclischen Verbindungen beinhalten Thiazol (z.B. ein Benzolthiazoliumsalz und ein ringöffnendes Derivat davon), Nitroindazole, Triazole, Benzotriazole, Benzimidazole (insbesondere nitrosubstituierte oder halogenierte Derivate) und Azaindene (wie Tetrazaindene, insbesondere 4-hydroxysubstituierte (1,3,3a,7)Tetrazaindene). Die Benzothiazoliumsalze sind in den US-Patenten 3,954,478 und 4,942,721 und in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 59(1984)-191032 beschrieben. Die ringöffnenden Derivate der Benzothiazoliumsalze sind in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 59(1984)-26731 beschrieben. Beispiele der heterocyclischen Mercaptoverbindungen beinhalten Mercaptothiazole, Mercapto-

benzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptotetrazole (insbesondere 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol) und Mercaptopyrimidine. Eine wasserlösliche Gruppe wie Carboxyl oder Sulfo kann an den heterocyclischen Mercaptoverbindungen befestigt sein.

**[0144]** Ein photographisches Silberhalogenidmaterial kann einen Farbkuppler (Cyankuppler, Magentakuppler, Gelbkuppler) enthalten.

**[0145]** Der Farbkuppler kann durch eine oxidative Kupplungsreaktion mit einem aromatischen, primären Aminenentwickler (z.B. einem Phenylendiaminderivat, einem Aminophenolderivat) bei einem Farbentwicklungsverfahren gefärbt werden.

**[0146]** Beispiele der Magentakuppler beinhalten einen 5-Pyrazolonkuppler, einen Pyrazolobenzimidazolkuppler, einen Cyanoacetylcoumaronkuppler und einen ringöffnenden Acylacetonitrilkuppler. Beispiele der Gelbkuppler beinhalten einen Acylacetamidkuppler (z.B. Benzoylacetanilide, Pivaloylacetanilide). Beispiele der Cyankuppler beinhalten einen Naphtholkuppler und einen Phenolkuppler. Der Farbkuppler ist bevorzugt eine nichtdfundierende Verbindung mit einer beschwerenden, hydrophoben Gruppe im Molekül. Die Kuppler beinhalten zwei äquivalente Kuppler und vier äquivalente Kuppler (äquivalent zu Silberhalogenid).

**[0147]** Ein photographisches Silberhalogenidmaterial kann ebenfalls einen gefärbten Kuppler oder einen einen Entwicklungshemmer entlassenden (DIR) Kuppler enthalten. Der gefärbte Kuppler wird zur Korrektur der Farbe in einem Bild verwendet. Der DIR-Kuppler kann einen Entwicklungshemmer beim Entwicklungsverfahren freisetzen. Ein photographisches Silberhalogenidmaterial kann weiterhin eine nichtfärbende DIR-Kupplerverbindung enthalten, die ein farbloses Produkt mittels einer Kupplungsreaktion bildet, welches weiter einen Entwicklungshemmer freisetzt.

**[0148]** Ein photographisches Silberhalogenidmaterial kann weiterhin eine Verbindung mit einer Funktion zur Erhöhung der Sensibilität enthalten, oder zur Vergrößerung des Kontrastes oder zur Beschleunigung der Entwicklung. Beispiele dieser Additive mit dieser Funktion beinhalten ein Polyalkylenoxid und ein Derivat davon (z.B. Ether, Ester, Amin), eine Thioetherverbindung, eine Thiomorpholinverbindung, ein quarternäres Ammoniumsalz, ein Urethanderivat, ein Harnstoffderivat, ein Indazolderivat und 3-Pyrazolidon.

**[0149]** Ein photographisches Silberhalogenidmaterial kann weiterhin einen anderen Farbstoff als die erfindungsgemäße Oxonolverbindung enthalten. Beispiele der photographischen Farbstoffe beinhalten Oxonolfarbstoffe mit einem Pyrazolonkern oder einem Barbitursäurekern (beschrieben in den britischen Patenten Nr. 506,385, 1,177,429; 1,322,884, 1,338,799, 1,385,371, 1,433,102, 1,467,214, 1,553,516, den US-Patenten Nr. 3,247,127, 3,469,985, 4,078,933, den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 48(1973)-85130, 49(1974)-114420, 52(1977)-117123, 55(1980)-161233, 59(1984)-111640 und den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 39(1964)-22069, 43(1968)-13168, 62(1987)-273527), andere Oxonolfarbstoffe (beschrieben in den US-Patenten Nr. 2,533,472, 3,379,533, dem britischen Patent Nr. 1,278621 und den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 1(1989)-134447, 1(1989)-183652), Azofarbstoffen (beschrieben in den britischen Patenten Nr. 575,691, 599,623, 680,631, 786,907, 907,125, 1,045,609, dem US-Patent Nr. 4,255,326 und der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 59(1984)-211043), Azomethininfarbstoffe (beschrieben in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 50(1975)-100116, 54(1979)-118247 und den britischen Patenten Nr. 750,031, 2,014,598), Antrachinonfarbstoffe (beschrieben in US-Patent Nr. 2,865,752), Arylidinfarbstoffe (beschrieben in den US-Patenten Nr. 2,522,009, 2,538,008, 2,688,541, den britischen Patenten Nr. 584,609, 1,210,252, den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 50(1975)-40625, 51(1976)-3623, 51(1976)-10927, 54(1979)-118247 und den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 48(1973)-3286, 59(1984)-37303), Styrylfarbstoffe (beschrieben in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 28(1954)-3082, 44(1969)-16594, 59(1984)-28898), Triarylmethanfarbstoffe (beschrieben in den britischen Patenten Nr. 446,583, 1,335,422 und den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 59(1984)-228250), Merocyaninfarbstoffe (beschrieben in den britischen Patenten Nr. 1,075,653, 1,153,341, 1,284,730, 1,475,228, 1,542,807) und Cyaninfarbstoffe (beschrieben in den US-Patenten Nr. 2,843,486, 3,294,539 und der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 1(1989)-291247).

**[0150]** Ein Verzögerer kann verwendet werden, um den Farbstoff an der Diffusion zu hindern. Der Verzögerer ist für gewöhnlich ein hydrophiles Polymer mit einer Elektronenladung entgegengesetzt zu dem dissoziierten, anionischen Farbstoff. Der Verzögerer und der Farbstoff sind in derselben Schicht enthalten und der Verzögerer hat die Funktion, den Farbstoff in der Schicht mittels einer Interaktion zwischen dem Verzögerer und dem Farbstoffmolekül zu lokalisieren. Ein Verfahren zur Verwendung des Verzögerers ist in den US-Patenten Nr.

2,548,564, 3,625,694 und 4,124,386 beschrieben.

**[0151]** Eine photographische Schicht kann mit festen Teilchen eines wasserunlöslichen Farbstoffes gefärbt sein. Die wasserunlöslichen Farbstoffe sind in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 55(1980)-155350, 55(1980)-155351, 56(1981)-12639, 63(1988)-27838, 63(1988)-197943 und dem europäischen Patent Nr. 15601 beschrieben.

**[0152]** Eine photographische Schicht kann ebenso mit Metallsalzpartikeln gefärbt sein, auf welchen ein Farbstoff adsorbiert ist. Die Metallsalzpartikel sind in den US-Patenten Nr. 2,719,088, 2,496,841, 2,496,843 und der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 60(1985)-45237 beschrieben.

**[0153]** Ein photographisches Silberhalogenid kann ein oberflächenaktives Mittel enthalten. Das oberflächenaktive Mittel hat verschiedene Funktionen als Beschichtungshilfe, als ein antistatisches Mittel, als ein Slipping-Mittel, als ein emulgierendes oder dispergierendes Mittel, als ein anti-adhesives Mittel und als ein die Photographie verbesserndes Mittel (z.B. ein Entwicklungsbeschleuniger, ein Gradienthärter, ein Sensibilisator).

**[0154]** Die weiteren photographischen Zusatzstoffe beinhalten einen Entfärbungshemmer, einen anorganischen oder organischen Härter, einen Hemmer der Farbvernebelung, einen Ultraviolett-Absorber, einen Verzögerer, einen Plastifizierer, ein Latexpolymer und ein Mattierungsmittel. Die photographischen Zusatzstoffe sind ausführlich in Research Disclosure, Band 176 (1978, XI), D-17643 beschrieben.

**[0155]** Ein photographisches Silberhalogenidmaterial enthält gewöhnlich ein hydrophiles Polymer als ein Schutzkolloid. Gelatine ist ein repräsentatives hydrophiles Schutzkolloid.

**[0156]** Beispiele für die Träger für die photographischen Materialien beinhalten ein Barytapapier, ein mit Harz beschichtetes Papier, ein synthetisches Papier, einen Cellulosetriacetatfilm, einen Polyethylenterephthalatfilm, weitere Plastikfilme und eine Glasplatte.

**[0157]** Ein photographisches Silberhalogenidmaterial wird gemäß einem konventionellen Verfahren bildweise Licht ausgesetzt. Beispiele von bekannten Lichtquellen beinhalten natürliches Licht (Sonnenlicht), eine Wolfram-Lampe, eine Fluoreszenz-Lampe, eine Quecksilber-Lampe, eine Xenon-Bogen-Lampe, eine Kohlenstoff-Bogen-Lampe, eine Xenon-Blitz-Lampe und eine Kathodenstrahlröhre. Die Belichtungszeit einer konventionellen Kamera ist für gewöhnlich im Bereich von  $10^{-3}$  bis 1 Sekunde. Die Belichtungszeit kann kürzer als  $10^{-4}$  s (z.B.  $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  s bei Belichtung unter Verwendung einer Xenon-Blitzlampe oder einer Kathodenstrahlröhre) oder länger als 1 s sein. Falls nötig kann das Spektrum des Lichtes mit Hilfe eines Farbfilters angepasst werden. Die Belichtung kann unter Verwendung eines Laserstrahls durchgeführt werden. Ein photographisches Material kann ebenfalls Licht ausgesetzt werden, welches aus Phosphor emittiert wird, der mit Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen,  $\gamma$ -Strahlen oder  $\alpha$ -Strahlen angeregt wurde.

**[0158]** Ein photographisches Silberhalogenidmaterial kann gemäß einer konventionellen Verarbeitungsmethode unter Verwendung einer konventionellen Verarbeitungslösung verarbeitet werden. Die Verarbeitungsmethode und die Verarbeitungslösung sind in Research Disclosure, Band 176, Seiten 28 bis 30 (RD-17643) beschrieben. Das photographische Material wird verarbeitet, um ein Silberbild (Schwarz-und-Weiß photographisches Verfahren) oder ein Farbbild (farbphotographisches Verfahren) zu bilden. Die Verarbeitungstemperatur liegt für gewöhnlich im Bereich von 18 bis  $50^{\circ}\text{C}$ . Jedoch kann das photographische Material auch bei einer Temperatur niedriger als  $18^{\circ}\text{C}$  oder höher als  $50^{\circ}\text{C}$  verarbeitet werden.

**[0159]** Die Oxonolverbindung, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt wird, kann als ein Farbstoff, der in einem photographischen Material von neuem Format enthalten ist, verwendet werden, wobei das Material eine magnetische Aufzeichnungsschicht hat.

**[0160]** Ein dünner Film aus Polyester (z.B. Polyester aus Polyethylen mit aromatischem Dicarboxylat) wird bevorzugt als ein Träger des photographischen Materials mit einer magnetischen Aufzeichnungsschicht verwendet. Der dünne Film wird bevorzugt einer thermischen Vorbehandlung unterworfen. Die Dicke des Trägers ist bevorzugt im Bereich von 50 bis  $300\ \mu\text{m}$ , bevorzugter im Bereich von 50 bis  $200\ \mu\text{m}$  und noch bevorzugter im Bereich von 80 bis  $115\ \mu\text{m}$ , und am meisten bevorzugt im Bereich von 85 bis  $105\ \mu\text{m}$ . Die thermische (Temperatur) Behandlung wird bevorzugt bei einer Temperatur von  $40^{\circ}\text{C}$  bis zur Glasübergangstemperatur des Polyesters des Trägers für 1 bis 1500 Stunden durchgeführt. Der Polyesterträger wird in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 6(1994)-35118 und 6(1994)-17528 beschrieben.



**[0161]** Der thermisch behandelte Polyesterträger kann weiter einer ultravioletten Bestrahlung (beschrieben in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 43(1968)-2603, 43(1968)-2604, 45(1970)-3828) unterworfen werden, einer Corona-Entladungsbehandlung (beschrieben in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 48(1973)-5043 und der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 51(1976)-131576) oder einer Glühentladungsbehandlung (beschrieben in den japanischen Patentveröffentlichungen Nr. 35(1960)-7578, 46(1971)-43480), um die Oberfläche hydrophil zu machen. Der Träger kann einer Grundierungsbehandlung (beschrieben im US-Patent Nr. 2,761,791) unterworfen werden. Starke magnetische Teilchen (beschrieben in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 59(1984)-23505, 4(1992)-195726, 6(1994)-59357) können auf eine Grundierungsschicht (beschrieben im US-Patent Nr. 2,761,791) eines photographischen Materials beschichtet werden.

**[0162]** Die magnetische Aufzeichnungsschicht kann in der Form eines Streifens (wie in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 4(1992)-124642, 4(1992)-124645 beschrieben), vorliegen. Eine Silberhalogenid-Emulsion (beschrieben in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 3(1991)-41436, 3(1991)-41437, 4(1992)-166932) kann beschichtet werden, nachdem das photographische Material einer antistatischen Behandlung (beschrieben in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 4(1992)-62543) unterworfen wurde.

**[0163]** Das photographische Material mit einer magnetischen Schicht kann gemäß eines Produktionsmanagements (beschrieben in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 4(1992)-86817) hergestellt werden. Die Verfahrensdaten können aufgezeichnet werden (wie in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 6(1994)-87146 beschrieben). Das photographische Material kann in Filme mit einer Breite enger als die gewöhnliche 135-er Größe vor oder nach der Produktion geschnitten werden (wie in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 4(1992)-125560 beschrieben). Der Film wird anschließend perforiert, um zwei Löcher pro Bildformat zu bilden, welches kleiner als das gewöhnliche Bildformat ist.

**[0164]** Der fertige Film wird in einer kartuscheartigen Vorrichtung (beschrieben in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 4(1992)-157459), in einer Kartusche (beschrieben in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 5(1993)-210202 und US-Patenten Nr. 4,834,306, 4,834,366, 5,226,613, und 4,846,418) oder in einer Filmpatrone (beschrieben im US-Patent Nr. 4,221,479) platziert.

**[0165]** Die Zunge des Films wird bevorzugt in der Filmkartusche oder der Patrone aufbewahrt, um Licht auszuschließen (wie in den US-Patenten Nr. 4,848,693 und 5,317,355 beschrieben). Ein Schließmechanismus kann an der Kartusche angebracht werden (wie im US-Patent Nr. 5,347,334 beschrieben). Ein Display für die Benutzerbedingungen kann ebenfalls an der Kartusche angebracht werden (wie im US-Patent Nr. 5,347,334 beschrieben). Weiterhin weist die Kartusche bevorzugt einen Mechanismus auf, um die doppelte Exposition zu verhindern. Ein Film wird an die Kartusche bevorzugt so angebracht, dass nur der Film in die Kartusche eingeführt wird (wie in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 6(1994)-85128 beschrieben).

**[0166]** Die Filmkartusche wird in einer Kamera, einer Entwicklungsmaschine oder einer Labormaschine verwendet.

**[0167]** Die Kamera hat bevorzugt einen Mechanismus, der die oben erwähnten Funktionen der Filmkartusche oder -patrone verwendet. Beispielsweise offenbaren die japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 6(1994)-8886 und 6(1994)-99908 eine Kamera mit einem leichten Einlegemechanismus für einen Film. Die japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 6(1994)-57398 und 6(1994)-101135 offenbaren eine Kamera mit einer automatischen Filmaufwicklung. Die japanische provisorische Patentveröffentlichung Nr. 6(1994)-205690 offenbart eine Kamera mit einem Mechanismus, welcher einen Film während der Verwendung des Filmes ersetzen kann. Die japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 5(1993)-295690 und 5(1993)-283382 offenbaren eine Kamera mit einem Mechanismus, um Expositions-Informationen auf eine magnetische Aufzeichnungsschicht aufzuzeichnen. Die japanische provisorische Patentveröffentlichung Nr. 6(1996)-101194 offenbart eine Kamera mit einem Mechanismus, der die doppelte Exposition verhindert. Die japanische provisorische Patentveröffentlichung Nr. 5(1993)-150577 offenbart ein Display für die Benutzungsbedingungen.

**[0168]** Nach der Belichtung können die Filme in einer automatischen Entwicklungsmaschine (beschrieben in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 6(1994)-222514 und 6(1994)-222545) entwickelt werden. Die aufgezeichnete magnetische Information kann vor oder nach der Entwicklung verwendet werden (wie in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 6(1994)-95265 und 4(1992)-123054 beschrieben). Das Aspektverhältnis kann vor oder nach der Entwicklung bestimmt werden

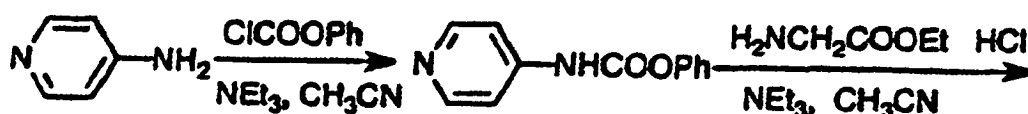
(wie in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 5(1993)-19364 beschrieben).

[0169] Eine Splice-Behandlung kann verwendet werden, wenn ein Film mit bewegten Bildern verarbeitet wird (wie in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 5(1993)-119461 beschrieben). Eine An- oder Enthaftungsbehandlung kann mit oder nach dem Entwicklungsverfahren durchgeführt werden (wie in der japanischen provisorischen Patentveröffentlichung Nr. 6(1994)-148805 beschrieben). Nach der Verarbeitung kann die Filminformation in einen Druck mittels eines Rückseiten- oder Vorderseitendrucks für ein Farbpapier konvertiert werden (wie in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 2(1990)-184835, 4(1992)-186335, 6(1994)-79968 beschrieben). Der Ausdruck kann den Kunden mit einem Indexausdruck und einer Kartusche für die Wiederverwendung ausgehändigt werden (wie in den japanischen provisorischen Patentveröffentlichungen Nr. 5(1993)-11353 und 5(1993)-232594 beschrieben).

### Beispiel 1

#### (1) Synthese der Methinquelle 1

[0170] Die Methinquelle 1 wurde gemäß des folgenden Reaktionsschemas synthetisiert.

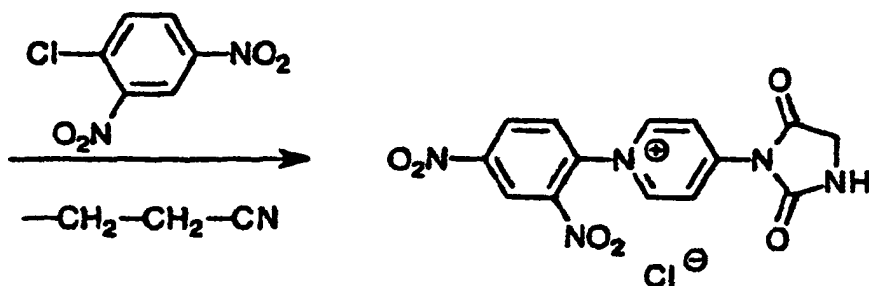


Verbindung a



Verbindung b

Verbindung c



Methinquelle 1

#### (1-1) Synthese der Verbindung a

[0171] 37,4 g (0,4 mol) Aminopyridin wurden in 400 ml Acetonitril suspendiert. Der Suspension wurden 56 ml (0,4 mol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde mit Eis gekühlt und 50,2 ml (0,4 mol) Phenylchlorformat wurden schrittweise (5 Schritte) zugefügt. Nach der Zugabe wurde die Mischung bei Raumtemperatur für 5 Minuten gerührt. Die Reaktionslösung wurde in 700 ml Wasser gegossen. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung a zu erhalten.

Menge: 74,6 g

Ausbeute: 87%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 8,42 (d, 2H), 7,10–7,60 (m, 7H)

#### (1-2) Synthese der Verbindung b

[0172] Zu 200 ml Acetonitril wurden 21,4 g (0,1 mol) der Verbindung a, 14,0 g (0,1 mol) des Chloridsalzes von

Glycinethylester und 14 ml (0,1 mol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde für 2 Stunden unter Erhitzen refluxiert. Das Acetonitril wurde unter reduziertem Druck abdestilliert. Die organische Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert und kondensiert, um ein Öl, das die Verbindung b enthält, zu erhalten. Das Öl wurde nicht aufgereinigt und in der nächsten Stufe verwendet.

Masse (Posi): 224 (M + H)<sup>+</sup>

### Synthese der Verbindung c

**[0173]** Das Öl, welches die Verbindung b enthielt, wurde bei 150°C für 1 Stunde erhitzt, um einen Feststoff auszufällen. Nachdem das Öl auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurden dem Öl 50 ml Aceton zugefügt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Aceton bis zu nadelähnlichen Kristallen der Verbindung c gewaschen.

Menge: 10,4 g

Ausbeute: 50% (berechnet aus der Verbindung a)

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 8,72 (d, 2H), 8,50 (s, 1H), 7,58 (d, 2H), 4,10 (s, 2H)

Masse (Posi): 178 (M + H)<sup>+</sup>

### (1-3) Synthese der Methinquelle 1

**[0174]** 1,8 g (10 mmol) der Verbindung c und 4,0 g (20 mmol) 2,4-Dinitrochlorbenzol wurden in 6 ml n-Butyronitril gelöst. Die Lösung wurde bei 135°C für 6 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 20 ml Aceton zugefügt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, um die Methinquelle 1 zu erhalten.

Menge: 3,0 g

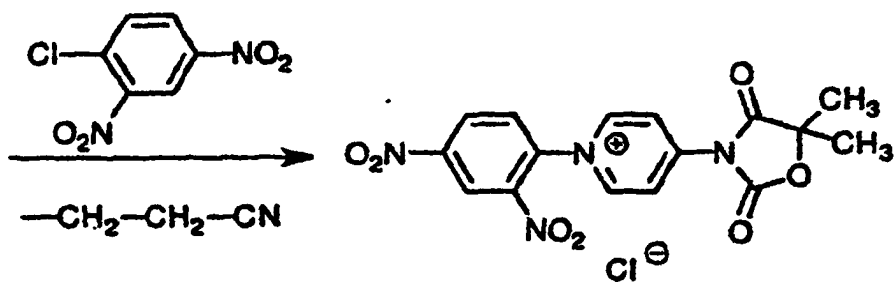
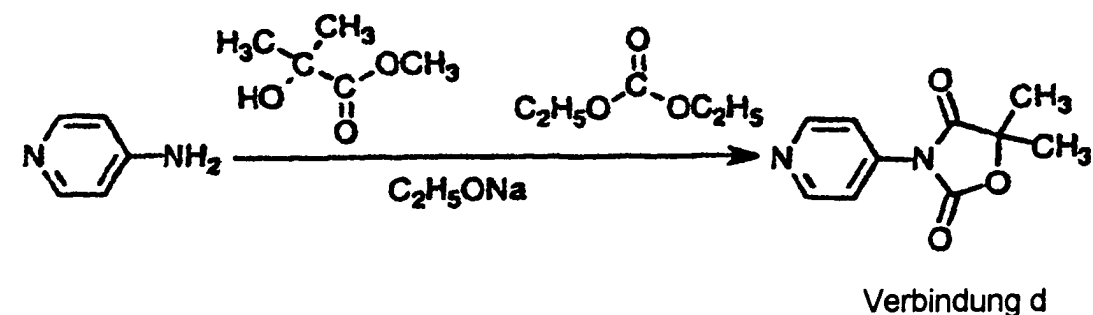
Ausbeute: 79%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 9,38 (d, 2H), 9,19 (s, 1H), 9,10 (d, 1H), 8,97 (dd, 1H), 8,69 (d, 2H), 8,47 (d, 1H), 4,20 (s, 2H)

Masse (Posi): 344 (M - Cl)<sup>+</sup>

### (2) Synthese der Methinquelle 2

**[0175]** Die Methinquelle 2 wurde gemäß der folgenden Reaktionsformel synthetisiert:



### (2-1) Synthese der Verbindung d

**[0176]** 9,4 g (0,1 mol) 4-Aminopyridin und 11,8 g (0,1 mol) Methyl-2-hydroxy-2-methylpropanoat wurden mit

36 ml Diethylcarbonat gemischt. Eine katalytische Menge von Natriumethylat wurde der Mischung zugefügt. Die Mischung wurde für 6 Stunden unter Erhitzen refluxiert, um den Alkohol abzudestillieren. Die Kristalle, die in der Reaktionsmischung ausfielen, wurden abfiltriert und in einer Mischung aus Hexan und Ethylacetat umkristallisiert, um die Verbindung d zu erhalten.

Menge: 12,8 g

Ausbeute: 62%

Masse (Posi): 207 (M + H)<sup>+</sup>

### (2-2) Synthese der Methinquelle 2

[0177] In 6 ml n-Butyronitril wurden 2,06 g (10 mmol) der Verbindung d und 4,0 g (20 mmol) 2,4-Dinitrochlorbenzol gelöst. Die Lösung wurde bei 135°C für 12 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 20 ml Aceton zugefügt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, um die Methinquelle 2 zu erhalten.

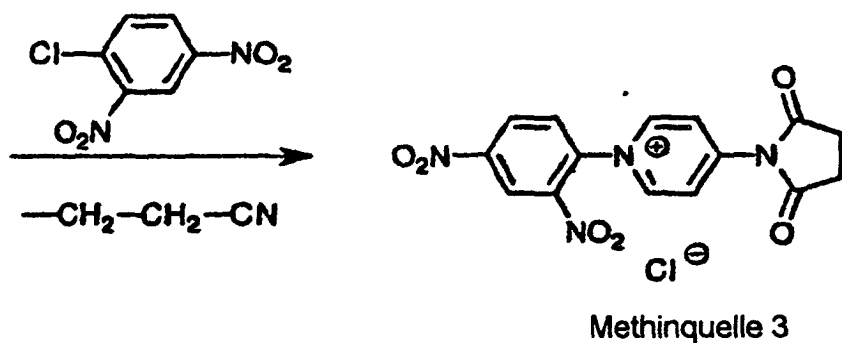
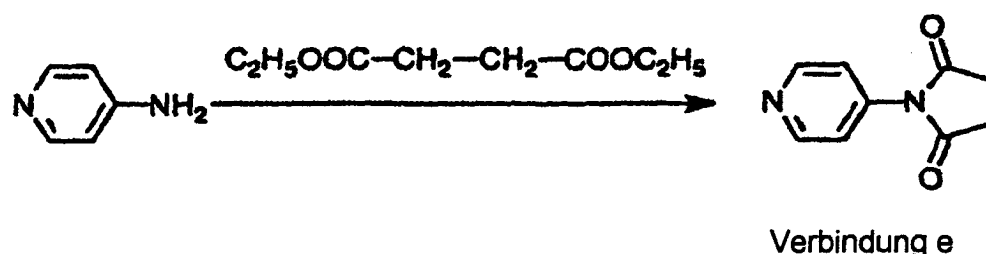
Menge: 2,8 g

Ausbeute: 68%

Masse (Posi): 373 (M - Cl)<sup>+</sup>

### (3) Synthese der Methinquelle 3

[0178] Die Methinquelle 3 wurde gemäß dem folgenden Reaktionsschema synthetisiert.



### (3-1) Synthese der Verbindung e

[0179] 9,4 g (0,1 mol) 4-Aminopyridin und 17,4 g (0,1 mol) Diethylsuccinat wurden in n-Butyronitril gelöst. Eine katalytische Menge p-Toluolsulfonsäure wurde der Lösung zugefügt. Die Mischung wurde für 4 Stunden unter Erhitzen refluxiert, um den Alkohol abzudestillieren. Kristalle, die aus der Reaktionsmischung ausfielen, wurden abfiltriert und mit einer Mischung aus Hexan und Ethylacetat umkristallisiert, um die Verbindung e zu erhalten.

Menge: 14,1 g

Ausbeute: 80%

Masse (Posi): 177 (M + H)<sup>+</sup>

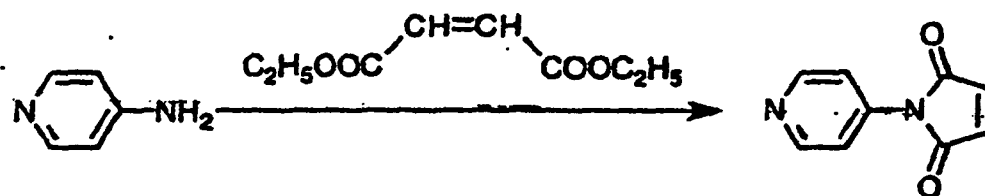
### (3-2) Synthese der Methinquelle 3

[0180] 1,76 g (10 mmol) der Verbindung e und 4,0 g (20 mmol) 2,4-Dinitrochlorbenzol wurden in 6 ml n-Butyronitril gelöst. Die Lösung wurde bei 115°C für 6 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. 20 ml Aceton wurden der Lösung zugesetzt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, um die Methinquelle 3 zu erhalten.

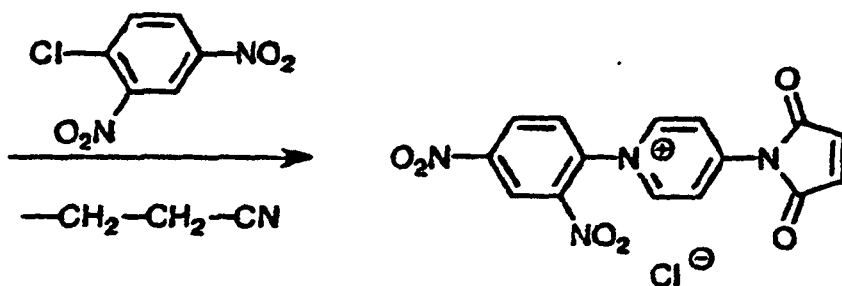
Menge: 3,4 g  
 Ausbeute: 91%  
 Masse (Posi): 309 (M - Cl)<sup>+</sup>

## (4) Synthese der Methinquelle 4

[0181] Die Methinquelle 4 wurde gemäß dem folgenden Reaktionsschema synthetisiert.



Verbindung f



Methinquelle 4

## (4-1) Synthese der Verbindung f

[0182] 9,4 g (0,1 mol) 4-Aminopyridin und 16,0 g (0,1 mol) Diethylmaleat wurden in n-Butyronitril gelöst. Eine katalytische Menge p-Toluolsulfonsäure wurde der Lösung zugefügt. Die Mischung wurde für 4 Stunden unter Erhitzen refluxiert, um den Alkohol abdestillieren. Kristalle, die aus der Reaktionsmischung ausfielen, wurden abfiltriert und mit einer Mischung aus Hexan und Ethylacetat umkristallisiert, um die Verbindung f zu erhalten.

Menge: 13,6 g  
 Ausbeute: 78%  
 Masse (Posi): 175 (M + H)<sup>+</sup>

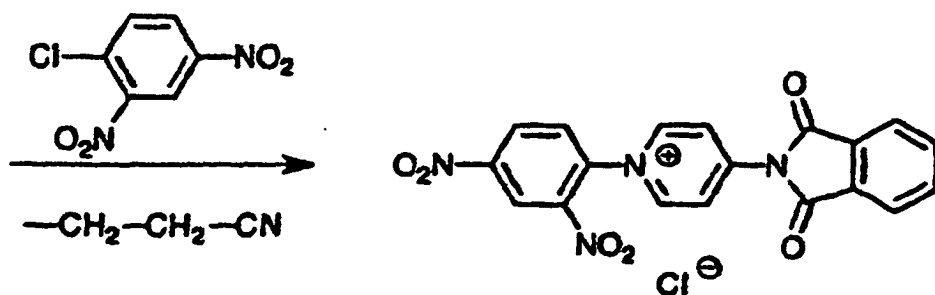
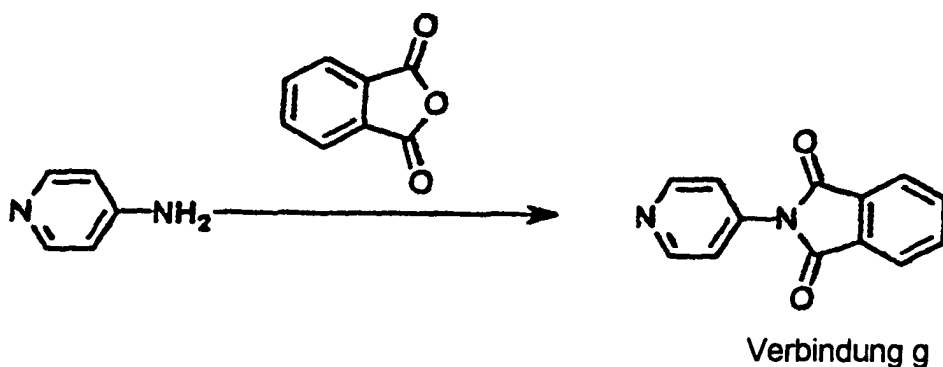
## (4-2) Synthese der Methinquelle 4

[0183] 1,74 g (10 mmol) der Verbindung f und 4,0 g (20 mmol) 2,4-Dinitrochlorbenzol wurden in 6 ml n-Butyronitril gelöst. Die Lösung wurde bei 115°C für 6 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 20 ml Aceton zugefügt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, um die Methinquelle 4 zu erhalten.

Menge: 3,3 g  
 Ausbeute: 88%  
 Masse (Posi): 341 (M - Cl)<sup>+</sup>

## (5) Synthese der Methinquelle 5

[0184] Die Methinquelle 5 wurde gemäß dem folgenden Reaktionsschema synthetisiert.



## (5-1) Synthese der Verbindung g

**[0185]** 9,4 g (0,1 mol) 4-Aminopyridin und 14,8 g (0,1 mol) Phthalsäureanhydrid wurden in 10 ml Dimethylacetamid gelöst. Zu der Lösung wurden 1,90 g (10 mmol) p-Toluolsulfonsäure zugefügt. Die Mischung wurde unter Erhitzen für 8 Stunden refluxiert. Kristalle, die aus der Reaktionsmischung ausfielen, wurden abfiltriert und mit einer Mischung aus Hexan und Methylacetat umkristallisiert, um die Verbindung g zu erhalten.

Menge: 12,5 g

Ausbeute: 56%

Masse (Posi): 225 (M + H)<sup>+</sup>

## (5-2) Synthese der Methinquelle 5

**[0186]** 2,24 g (10 mmol) der Verbindung g und 4,0 g (20 mmol) 2,4-Dinitrochlorbenzol wurden in 6 ml n-Butyronitril gelöst. Die Lösung wurde bei 115°C für 6 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 20 ml Aceton zugefügt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, um die Methinquelle 5 zu erhalten.

Menge: 3,8 g

Ausbeute: 89%

Masse (Posi): 391 (M - Cl)<sup>+</sup>

## (6) Synthese der Verbindung I-1

**[0187]** 4,0 g (10 mmol) des Mononatriumsalzes von 1-(2,4-Disulfophenyl)-3-methylcarbamoylpyrazolon und 1,9 g (5 mmol) der Methinquelle 1 wurden in 40 ml Dimethylformamid dispergiert. 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin wurden zu der Dispersion zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 3 Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 100 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung I-1 auszufällen. Die ausgefallenen Kristalle wurden in 50 ml Methanol gelöst. 20 ml einer Methanollösung, enthaltend 8 g Kaliumacetat, wurden der Lösung zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung I-1 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 20 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 80 ml Methanol zugefügt. Nachdem unlösliches Material abfiltriert worden war, wurde eine kleine Menge an Aceton dem Filtrat zugefügt, um die Verbindung I-1 mit hoher Reinheit auszufällen.

Menge: 1,8 g

Ausbeute: 33%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 689 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 140.000

(7) Synthese der Verbindung I-2

**[0188]** 3,9 g (10 mmol) des Mononatriumsalzes von 1-(2,4-Disulfophenyl)-3-carboxypyrazolon und 1,9 g (5 mmol) der Methinquelle 1 wurden in 100 ml Dimethylsulfoxid und 10 ml Wasser dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 50 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung I-2 auszufällen. Die ausgefällten Kristalle wurden in 50 ml Methanol gelöst. Der Lösung wurden 20 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 8 g Kaliumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung I-2 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 20 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 80 ml Methanol zugefügt, um die Verbindung I-2 auszufällen.

Menge: 1,2 g

Ausbeute: 21%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 685 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 120.000

(8) Synthese der Verbindung I-3

**[0189]** 4,1 g (10 mmol) des Natriumsalzes von 1-(2,4-Disulfophenyl)-3-ethoxycarbonylpyrazolon und 2,0 g (5 mmol) 1-(2,4-Dinitrophenyl)-4-(1-methyl-2,4-dioxyimidazolidin-3-yl)pyridiniumchlorid wurden in 40 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 500 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung I-3 auszufällen. Die ausgefällten Kristalle wurden in 50 ml Methanol gelöst. Der Lösung wurden 20 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 8 g Natriumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung I-3 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 20 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 80 ml Methanol zugefügt, um die Verbindung I-3 auszufällen.

Menge: 2,7 g

Ausbeute: 25%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 692 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 120.000

(9) Synthese der Verbindung I-5

**[0190]** 2,9 g (10 mmol) des Natriumsalzes von 3-(4-Methoxy-3-sulfophenyl)isoxazolon und 1,9 g (5 mmol) der Methinquelle 1 wurden in 10 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 2,8 ml (20 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde bei 70°C für 2 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in Aceton gegossen. Der Überstand wurde entfernt und der ölige Rückstand in Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 10 ml einer Methanollösung, enthaltend 8 g Kaliumacetat, zugefügt, um rohe Kristalle der Verbindung I-5 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden abfiltriert und erneut mit Wasser und Methanol ausgefällt, um die Verbindung I-5 zu erhalten.

Menge: 3,7 g

Ausbeute: 45%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 640 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 120.000

(10) Synthese der Verbindung I-6

**[0191]** In der Synthese I-5 wurde das Natriumsalz von 3-(4-Methoxy-3-sulfophenyl)isoxazolon mit dem Natriumsalz von 3-(4-Methoxy-3-disulfophenyl)isoxazolon ersetzt, und die Methinquelle 1 wurde mit 1-(2,4-Dinitrophenyl)-4-(1-methyl-2,4-dioxyimidazolidin-3-yl)pyridiniumchlorid ersetzt. Die Reaktionen wurden in der gleichen Weise wie in der Synthese der Verbindung I-5 durchgeführt. Als Ergebnis wurde die Verbindung I-6 erhalten.

Menge: 5,1 g

Ausbeute: 48%

Schmelzpunkt: > 300°C  
 Absorptionsmaximum in Lösung: 640 nm (Wasser)  
 Molarer Extinktionskoeffizient: 115.000

## (11) Synthese der Verbindung I-7

**[0192]** In der Synthese I-5 wurde das Natriumsalz von 3-(4-Methoxy-3-sulfophenyl)isoxazolone mit dem Natriumsalz von 2,3-bis(4-Sulfophenyl)pyrazolidindion ersetzt, die Methinquelle 1 wurde mit 1-(2,4-Dinitrophenyl)-4-(1-phenyl-2,4-dioxyimidazolidin-3-yl)pyridiniumchlorid ersetzt und das Kaliumacetat wurde durch Natriumacetat ersetzt. Die Reaktionen wurden in der gleichen Weise wie in der Synthese der Verbindung I-5 durchgeführt. Als Ergebnis wurde die Verbindung I-7 erhalten.

Menge: 6,0 g  
 Ausbeute: 51%  
 Schmelzpunkt: > 300°C.  
 Absorptionsmaximum in Lösung: 635 nm (Wasser)  
 Molarer Extinktionskoeffizient: 125.000

## (12) Synthese der Verbindung I-8

**[0193]** 3,0 g (10 mmol) 1-(4-Sulfophenyl)barbitursäure und 2,1 g (5 mmol) 1-(2,4-Dinitrophenyl)-4-(1-acetyl-2,4-dioxyimidazolidin-3-yl)pyridiniumchlorid wurden in 10 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 2,8 ml (20 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde bei 70°C für eine Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in Aceton gegossen. Der Überstand wurde entfernt und der ölige Rückstand in Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 10 ml einer Methanollösung, enthaltend 8,0 g Natriumacetat, zugefügt, um rohe Kristalle der Verbindung I-8 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden abfiltriert und erneut mit Wasser und Methanol ausgefällt, um die Verbindung I-8 zu erhalten.

Menge: 4,6 g  
 Ausbeute: 55%  
 Schmelzpunkt: > 300°C  
 Absorptionsmaximum in Lösung: 632 nm (Wasser)  
 Molarer Extinktionskoeffizient: 180.000

## (13) Synthese der Verbindung I-11

**[0194]** 2,2 g (10 mmol) 4-Sulfobenzofuranon wurden in 20 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung, die mit Eis gekühlt wurde, wurden 5 ml 1,8-Diazabicycloundecen zugefügt. Die Mischung wurde für 30 Minuten bis zu einer inneren Temperatur von 60°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 Stunde gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Mischung wurde eine Methanollösung, enthaltend 3,9 g Kaliumacetat, zugefügt, um rohe Kristalle der Verbindung I-11 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden abfiltriert und erneut mit Wasser und Methanol ausgefällt, um die Verbindung I-11 zu erhalten.

Menge: 1,3 g  
 Ausbeute: 19%  
 Schmelzpunkt: > 300°C  
 Absorptionsmaximum in Lösung: 695 nm (Wasser)  
 Molarer Extinktionskoeffizient: 110.000

## (14) Synthese der Verbindung I-14

**[0195]** 3,9 g (10 mmol) des Natriumsalzes von 1-(2,4-Disulfophenyl)-3-carboxypyrazolon und 2,0 g (5 mmol) der Methinquelle 2 wurden in 100 ml Dimethylsulfoxid und 100 ml Wasser dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt und in 50 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung I-14 auszufällen. Die erhaltenen Kristalle wurden in 50 ml Methanol dispergiert. Zu der Lösung wurden 20 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 8 g Kaliumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung I-14 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 20 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 80 ml Methanol zugefügt, um die Verbindung I-14 auszufällen.

Menge: 2,4 g  
 Ausbeute: 20%  
 Schmelzpunkt: > 300°C



Absorptionsmaximum in Lösung: 687 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 125.000

#### (15) Synthese der Verbindung I-15

**[0196]** 4,1 g (10 mmol) des Natriumsalzes von 1-(2,4-Disulfophenyl)-3-ethoxycarbonylpyrazolon und 1,7 g (5 mmol) der Methinquelle 3 wurden in 40 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt und in 100 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung I-15 auszufällen. Die erhaltenen Kristalle wurden in 50 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 20 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 8 g Natriumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung I-15 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 20 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 80 ml Methanol zugefügt, um die Verbindung I-15 auszufällen.

Menge: 2,3 g

Ausbeute: 22%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 686 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 120.000

#### (16) Synthese der Verbindung I-16

**[0197]** 4,0 g (10 mmol) des Natriumsalzes von 1-(2,4-Disulfophenyl)-3-acetylpyrazolon und 1,9 g (5 mmol) der Methinquelle 4 wurden in 20 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 6 Stunden gerührt. Aceton wurde der Reaktionsmischung zugefügt, um rohe Kristalle der Verbindung I-16 auszufällen. Die Kristalle wurden in einer Mischung aus Methanol und Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 20 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 10,0 g Natriumacetat, zugefügt, um die Verbindung I-16 auszufällen.

Menge: 3,1 g

Ausbeute: 31%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 682 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 140.000

#### (17) Synthese der Verbindung I-17

**[0198]** 4,0 g (10 mmol) des Mononatriumsalzes von 1-(2,4-Disulfophenyl)-3-methylcarbamoylpyrazolon und 2,2 g (5 mmol) der Methinquelle 5 wurden in 40 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 3 Tage gerührt und in 100 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung I-17 auszufällen. Die erhaltenen Kristalle wurden in 50 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 20 ml einer Methanollösung, enthaltend 8 g Kaliumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung I-17 auszufällen. Die Kristalle wurden in 20 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 80 ml Methanol und 40 ml Isopropanol zugefügt. Nachdem unlösliches Material abfiltriert worden war, wurde eine kleine Menge Aceton dem Filtrat zugefügt, um die Verbindung I-17 mit hoher Reinheit auszufällen.

Menge: 3,8 g

Ausbeute: 33%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 689 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 115.000

#### Beispiel 2

##### Herstellung eines reflektierenden Trägers

**[0199]** 15 Gew.-% Titandioxid wurden zu einem Polyethylen mit niedriger Dichte zugefügt. Zu der Mischung wurden 3 Gew.-% (basierend auf der Menge an Titandioxid) Zinkstearat zugefügt. Die resultierende Mischung und Ultramarin (DV-1, Daiichi Chemical Industry Co., Ltd.) wurden in einem Bumbury's Mischer geknetet. Die Mischung wurde in Pellets geformt, um ein "master batch" zu erhalten. Die Titandioxidteilchen hatten eine Grö-

ße im Bereich von 0,15 bis 0,35 µm, was mit einem Elektronenmikroskop beobachtet wurde. Die Teilchen wurden mit einem hydratisiertem Aluminiumoxid beschichtet. Die Beschichtungsmenge (umgewandelt in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) des hydratisierten Aluminiumoxids betrug 0,75 Gew.-%, basierend auf der Menge an Titandioxid.

**[0200]** Ein Basispapier mit einem Basisgewicht von 170 g/m<sup>2</sup> wurde einer Corona-Entladungsbehandlung von 10 kVA unterworfen. Die Polyethylenpellets wurden bei 320°C geschmolzen und auf das Basispapier mit einer Multischichten-Extrudationsbeschichtungsdüse extrudiert, um eine Polyethylenlaminatschicht mit einer Dicke von 30 µm zu bilden. Die Oberfläche der Polyethylenschicht wurde einer Glühentladungsbehandlung unterworfen.

#### Bildung der photographischen Schichten

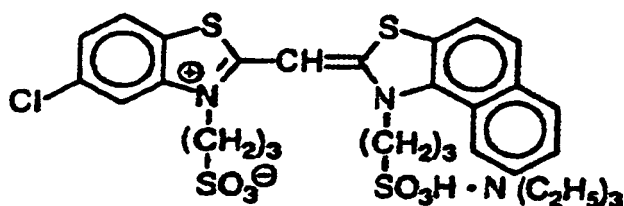
**[0201]** Verschiedene photographische Schichten wurden auf den reflektierenden Träger beschichtet, um ein Farbpapier mit einer Multischichtstruktur herzustellen. Die Beschichtungslösungen wurden wie folgt dargestellt.

#### Herstellung der Beschichtungslösung für die erste Schicht

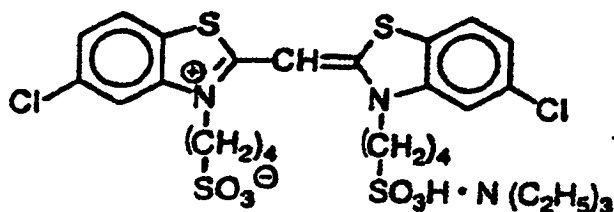
**[0202]** In 25 g Solve-1 (Lösungsmittel), 25 g Solve-2 (Lösungsmittel) und 180 ml Ethylacetat wurden 153 g E × Y (gelber Kuppler), 15,0 g Cpd-1 (Farbbildstabilisator), 7,5 Cpd-2 (Farbbildstabilisator) und 16,0 g Cpd-3 (Farbbildstabilisator) gelöst. Die Lösung wurde emulgiert und in 60 ml einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumdodecylbenzolsulfonat und 1000 ml einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Gelatine, enthaltend Zitronensäure in einer Menge von 10 Gew.-%, dispergiert, um eine Dispersion A herzustellen.

**[0203]** Unabhängig davon wurde eine Silberchlorbromidemulsion A hergestellt, indem eine Emulsion A mit großen Teilchen und eine Emulsion A mit kleinen Teilchen gemischt wurde. Die Emulsion A mit großen Teilchen enthielt kubische Körner mit einer mittleren Korngröße von 0,88 µm. Der Verteilungskoeffizient der Korngröße betrug 0,08. Die Emulsion A mit kleiner Teilchengröße wies eine mittlere Korngröße von 0,70 µm auf. Der Verteilungskoeffizient der Korngröße betrug 0,10. Das molare (Silber-)Verhältnis der großen Emulsion zu der kleinen Emulsion war 3 : 7. Jede der kleinen und großen Emulsionen enthielt Silberbromid von 0,3 Mol-%, welches auf der Oberfläche der Körner lokalisiert war. Jeder der blau-sensibilisierenden Farbstoffe A, B und C (unten gezeigt) wurden zu der Emulsion mit großen Teilchen in einer Menge von  $1,4 \times 10^{-4}$  mol, basierend auf 1 mol Silber, und zu der Emulsion A mit kleinen Teilchen in einer Menge von  $1,7 \times 10^{-4}$  mol zugefügt.

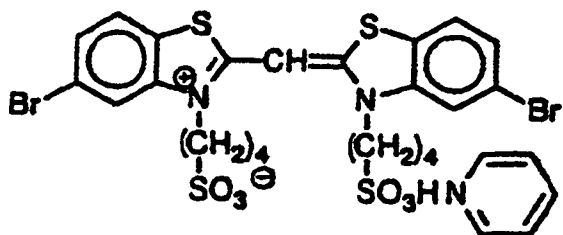
#### Sensibilisierender Farbstoff A



#### Sensibilisierender Farbstoff B



## Sensibilisierender Farbstoff C



[0204] Zu der Dispersion A wurde die Silberchlorbromidemulsion A zugemischt. Die Beschichtungslösung für die erste Schicht wurde unter Verwendung dieser Mischung hergestellt. Die Zusammensetzung dieser Beschichtungslösung wird unten gezeigt.

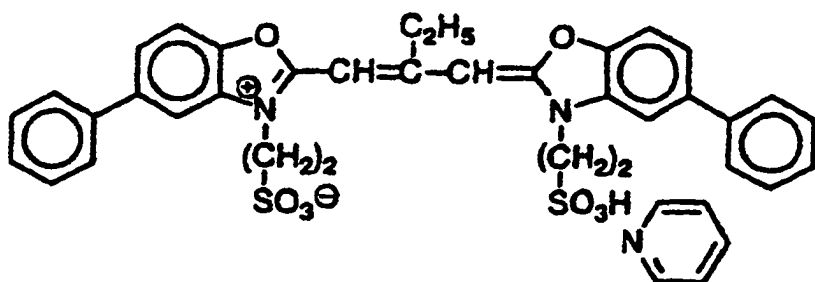
Herstellung der Beschichtungslösungen für die zweite bis siebte Schicht

[0205] Beschichtungslösungen für die zweite bis siebte Schicht wurden in einer ähnlichen Weise zu der Herstellung der Beschichtungslösung wie für die erste Schicht hergestellt.

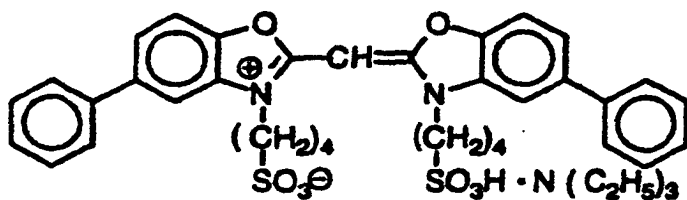
[0206] Die Beschichtungslösungen wurden auf den Träger aufgetragen, um ein photographisches Silberhalogenidmaterial (Farbpapier) mit einer beschichteten Struktur wie unten beschrieben, herzustellen. Zu jeder der Schichten wurden 25,0 mg/m<sup>2</sup> Cpd-14 (Antiseptikum) und 50,0 mg/m<sup>2</sup> Cpd-15 (Antiseptikum) zugefügt.

[0207] In der grün-empfindlichen Emulsionsschicht (dritte Schicht) wurde der folgende empfindliche sensibilisierende Farbstoff D zu einer Emulsion mit großer Teilchengröße in einer Menge von  $3,0 \times 10^{-4}$  mol, basierend auf 1 mol Silber, und zu einer Emulsion mit kleiner Teilchengröße in einer Menge von  $3,6 \times 10^{-4}$  mol zugegeben. Weiterhin wurde der folgende empfindliche sensibilisierende Farbstoff E zu der Emulsion mit großer Teilchengröße in einer Menge von  $4,0 \times 10^{-5}$  mol und zu der Emulsion mit kleiner Teilchengröße in einer Menge von  $7,0 \times 10^{-5}$  mol zugegeben. Weiterhin wurde der folgende empfindliche sensibilisierende Farbstoff F zu der Emulsion mit großer Teilchengröße in einer Menge von  $2,0 \times 10^{-4}$  mol und zu der Emulsion mit kleiner Teilchengröße in einer Menge von  $2,8 \times 10^{-4}$  mol zugegeben.

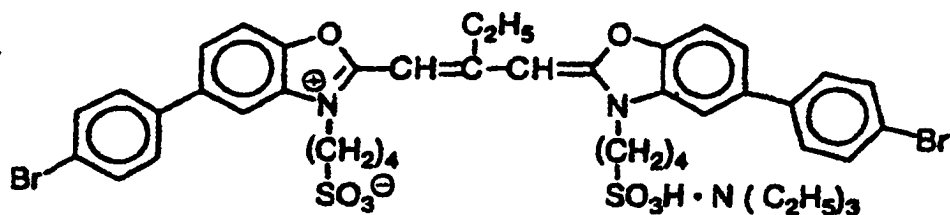
## Sensibilisierender Farbstoff D



## Sensibilisierender Farbstoff E

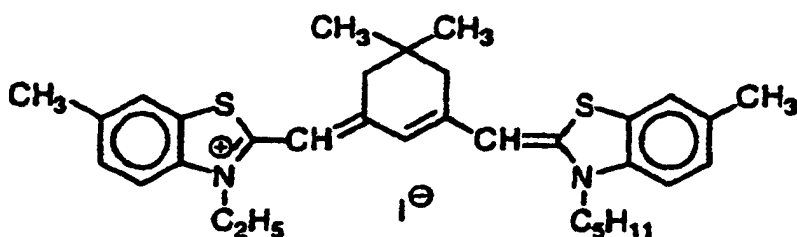


## Sensibilisierender Farbstoff F

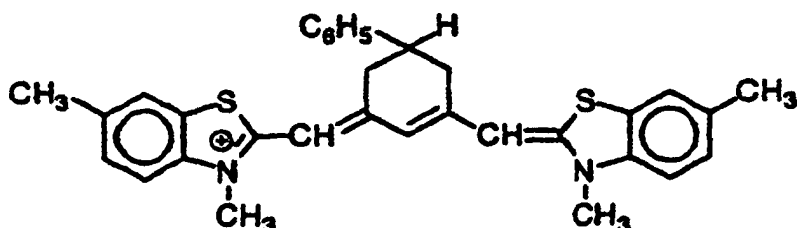


[0208] In der rot-empfindlichen Emulsionsschicht (fünfte Schicht) wurde der folgende empfindliche sensibilisierende Farbstoff G zu einer Emulsion mit großer Teilchengröße in einer Menge von  $5,0 \times 10^{-5}$  mol, basierend auf 1 mol Silber, und zu einer Emulsion mit kleiner Teilchengröße in einer Menge von  $6,0 \times 10^{-5}$  mol zugegeben. Weiterhin wurde der folgende empfindliche sensibilisierende Farbstoff H zu der Emulsion mit großer Teilchengröße in einer Menge von  $5,0 \times 10^{-5}$  mol und zu der Emulsion mit kleiner Teilchengröße in einer Menge von  $6,0 \times 10^{-5}$  mol zugegeben.

## Sensibilisierender Farbstoff G

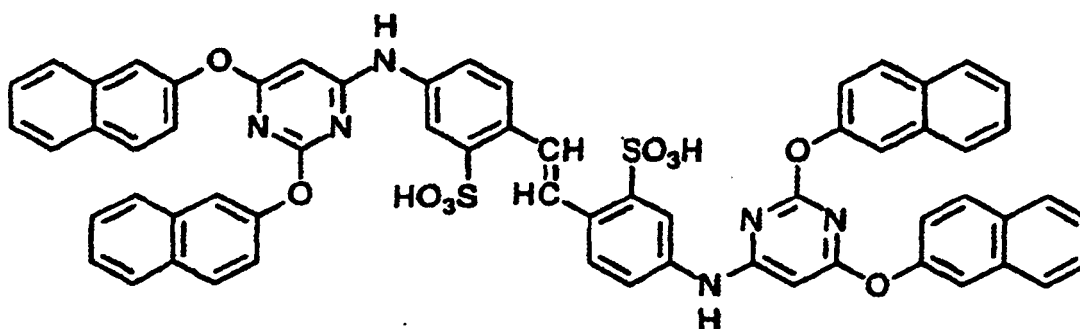


## Sensibilisierender Farbstoff H



[0209] Die folgende Verbindung wurde zu jeder der Schichten in einer Menge von  $2,6 \times 10^{-3}$  mol, basierend auf 1 mol Silberhalogenid, zugegeben.

## Verbindung



[0210] Weiter wurde 1-(5-Methylureidophenyl)-5-mercaptotetrazol der blau-empfindlichen Emulsionsschicht in einer Menge von  $8,5 \times 10^{-5}$  mol, basierend auf 1 mol Silber, der grün-empfindlichen Emulsionsschicht in einer Menge von  $9,0 \times 10^{-4}$  mol und der rot-empfindlichen Emulsionsschicht in einer Menge von  $2,5 \times 10^{-4}$  zugegeben.

[0211] Weiterhin wurde 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetrazainden der blau-empfindlichen Emulsionsschicht

in einer Menge von  $1 \times 10^{-5}$  mol, basierend auf 1 mol Silber, und der grün-empfindlichen Emulsionsschicht in einer Menge von  $2 \times 10^{-4}$  mol zugegeben.

## Geschichtete Struktur

**[0212]** Die Zusammensetzungen der Schichten sind unten gezeigt. Die Zahlen bedeuten die Beschichtungsmengen ( $\text{g/m}^2$ ), mit der Ausnahme, dass die Zahlen der Silberhalogenidemulsionen die Beschichtungsmengen an Silber bedeuten.

## Unterlage

**[0213]** Papier, das mit Polyethylen laminiert wurde und eine Polyethylenschicht auf der Emulsionsseite aufweist, welches ein weißes Pigment ( $\text{TiO}_2$ ) und einen blauen Farbstoff (Ultramarin) enthält.

## Erste Schicht (blau-empfindliche Emulsionsschicht)

Blau-empfindliche Silberchlorbromidemulsion	0,27
Gelatine	1,36
E × Y (gelber Kuppler)	0,79
Cpd-1 (Farbbildstabilisator)	0,08
Cpd-2 (Farbbildstabilisator)	0,04
Cpd-3 (Farbbildstabilisator)	0,08
Cpd-5 (Farbbildstabilisator)	0,04
Solv-1 (Lösungsmittel)	0,13
Solv-2 (Lösungsmittel)	0,13

## Zweite Schicht (Schicht zur Verhinderung des Ausblutens)

Gelatine	1,00
Cpd-16 (Ausblutungshemmer)	0,08
Solv-1 (Lösungsmittel)	0,10
Solv-2 (Lösungsmittel)	0,15
Solv-3 (Lösungsmittel)	0,25
Solv-8 (Lösungsmittel)	0,03

## Dritte Schicht (grün-empfindliche Emulsionsschicht)

Silberchlorbromidemulsion B-1	0,13
Gelatine	1,45
E × M (Magentakuppler)	0,16
UV-2 (Ultraviolett-Absorber)	0,16
Cpd-2 (Farbbildstabilisator)	0,03
Cpd-5 (Farbbildstabilisator)	0,10
Cpd-6 (Farbbildstabilisator)	0,01
Cpd-17 (Farbbildstabilisator)	0,01
Cpd-8 (Farbbildstabilisator)	0,08
Cpd-19 (Farbbildstabilisator)	0,02
Solv-3 (Lösungsmittel)	0,13
Solv-8 (Lösungsmittel)	0,39
Solv-9 (Lösungsmittel)	0,26

## Vierte Schicht (Schicht zur Verhinderung des Ausblutens)

Gelatine	0,70
Cpd-16 (Ausblutungshemmer)	0,06
Solv-1 (Lösungsmittel)	0,07
Solv-2 (Lösungsmittel)	0,11
Solv-3 (Lösungsmittel)	0,18
Solv-7 (Lösungsmittel)	0,02

## Fünfte Schicht (rot-empfindliche Emulsionsschicht)

Silberchlorbromidemulsion C-1	0,18
Gelatine	0,85
E × C (Cyankuppler)	0,33
UV-4 (Ultraviolett-Absorber)	0,18
Cpd-1 (Farbbildstabilisator)	0,33
Cpd-6 (Farbbildstabilisator)	0,01
Cpd-8 (Farbbildstabilisator)	0,01
Cpd-18 (Farbbildstabilisator)	0,02
Cpd-19 (Farbbildstabilisator)	0,01
Solv-1 (Lösungsmittel)	0,01
Solv-6 (Lösungsmittel)	0,22

## Sechste Schicht (Ultraviolett-absorbierende Schicht)

Gelatine	0,60
UV-3 (Ultraviolett-Absorber)	0,39
Cpd-5 (Farbbildstabilisator)	0,01
Cpd-17 (Farbbildstabilisator)	0,05
Solv-10 (Lösungsmittel)	0,05

## Siebte Schicht (Schutzschicht)

Gelatine	1,0
Acryl-denaturiertes Polyvinylalkohol-Copolymer (Denaturier-Verhältnis: 17%)	1,0
Fluides Paraffin	0,02
Cpd-13 (oberflächenaktives Mittel)	0,01

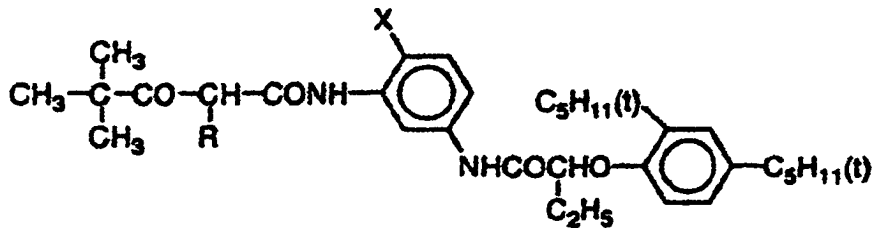
**[0214]** Die Silberchlorbromidemulsionen B-1 und C-1 werden im folgenden beschrieben.

**[0215]** Die Emulsion B-1 umfasste eine Emulsion mit großer Teilchengröße und eine mit kleiner Teilchengröße. Die Emulsion mit großer Teilchengröße enthielt kubische Körner mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,55 µm. Der Verteilungskoeffizient der Korngröße betrug 0,08. Eine Emulsion mit kleiner Teilchengröße hatte eine mittlere Korngröße von 0,39 µm. Der Verteilungskoeffizient der Korngröße betrug 0,06. Das molare (Silber-)Verhältnis der großen Emulsion zu der kleinen Emulsion betrug 1 : 3. Jede der großen und kleinen Emulsionen enthielt 0,8 Mol-% Silberbromid, welches auf der Oberfläche der Körner, im Wesentlichen bestehend aus Silberchlorid, lokalisiert war. Weiterhin wurden 0,1 mg (pro 1 mol Silber) Kaliumhexachloridat (IV) und 1 mg (pro 1 mol Silber) Kaliumhexacyanoferrat (II) der internen Phase und der auf den Körnern lokalisierten Silberbromidphase zugefügt.

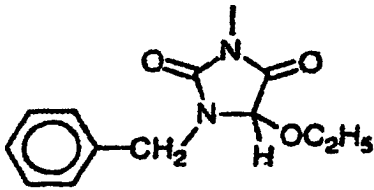
**[0216]** Die Emulsion C-1 umfasste ebenfalls eine Emulsion mit großer Teilchengröße und eine Emulsion mit kleiner Teilchengröße. Die Emulsion mit großer Teilchengröße enthielt kubische Körner mit einer mittleren Korngröße von 0,50 µm. Der Verteilungskoeffizient der Korngröße betrug 0,09. Eine Emulsionen mit kleiner Teilchengröße hatte eine mittlere Korngröße von 0,41 µm. Der Verteilungskoeffizient der Korngröße betrug 0,11. Das molare (Silber-)Verhältnis der großen Emulsion zu der kleinen Emulsion betrug 1 : 4. Jede der großen und kleinen Emulsionen enthielt 0,8 Mol-% Silberbromid, welches auf der Oberfläche der Körner, im Wesentlichen bestehend aus Silberchlorid, lokalisiert war. Weiterhin wurden 0,1 mg (pro 1 mol Silber) Kaliumhexachloridat (IV) und 1 mg (pro 1 mol Silber) Kaliumhexacyanoferrat (II) der internen Phase und der auf den Körnern lokalisierten Silberbromidphase zugefügt.

**[0217]** Die Additive für die Schichten werden im folgenden gezeigt.

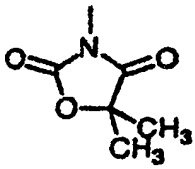
E × Y (gelber Kuppler)



[0218] Eine Mischung (molares Verhältnis = 1 : 1) aus R =

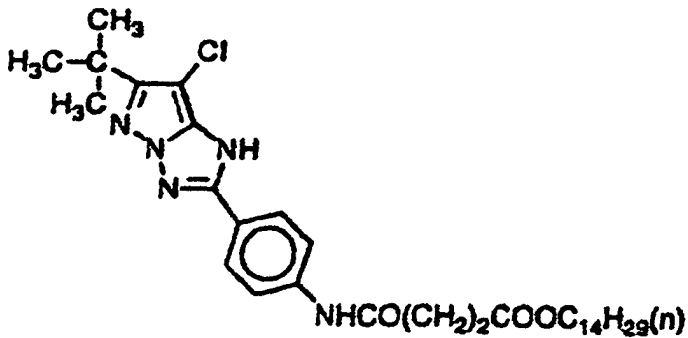
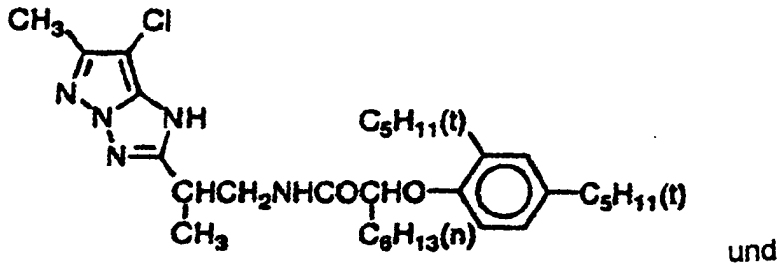


X = CL und R =



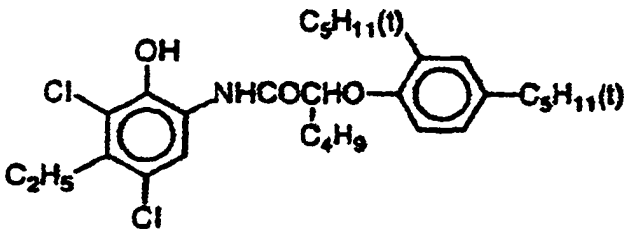
E × M (Magentakuppler)

[0219] Eine Mischung (molares Verhältnis = 25 : 75) von

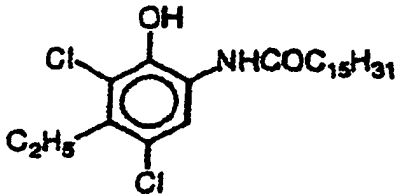


E × C (Cyankuppler)

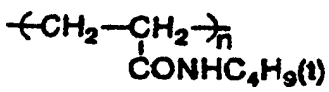
[0220] Eine Mischung (molares Verhältnis = 3 : 7) von



und

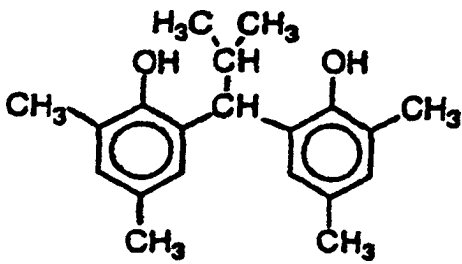


Cpd-1 (Farbstabilisator)

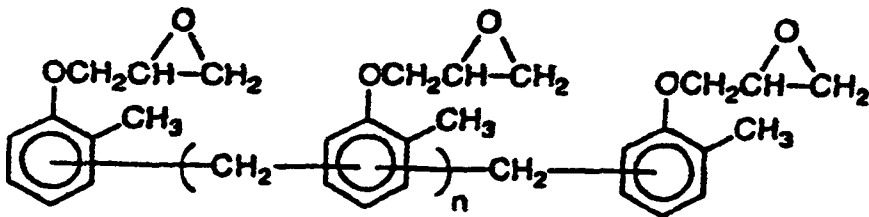


mittleres Molekulargewicht: 60.000

Cpd-2 (Farbbildstabilisator)

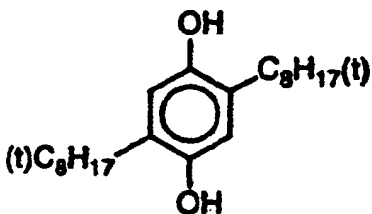


Cpd-3 (Farbbildstabilisator)



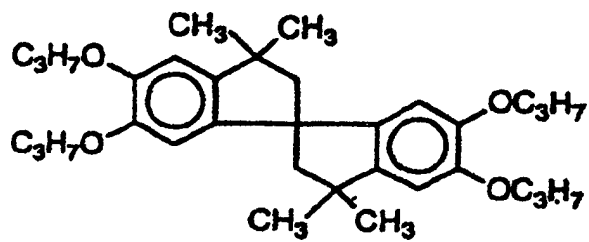
n = 7 : 8 (im Mittel)

Cpd-4 (Ausblutungshemmer)

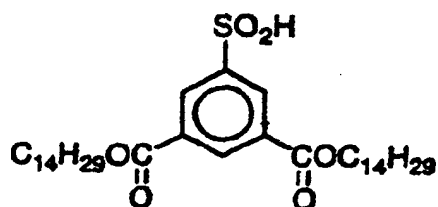




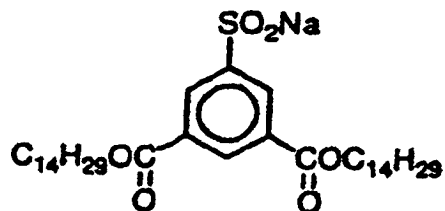
Cpd-5 (Farbbildstabilisator)



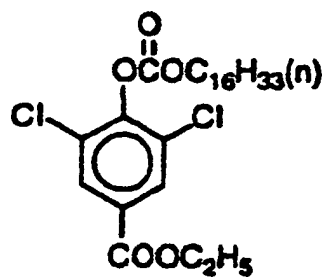
Cpd-6



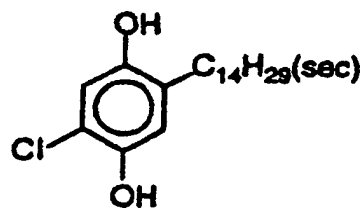
Cpd-7



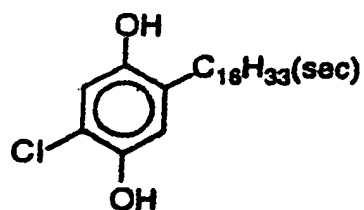
Cpd-8 (Farbbildstabilisator)



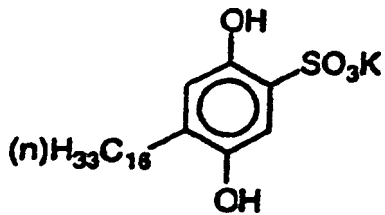
Cpd-9 (Farbbildstabilisator)



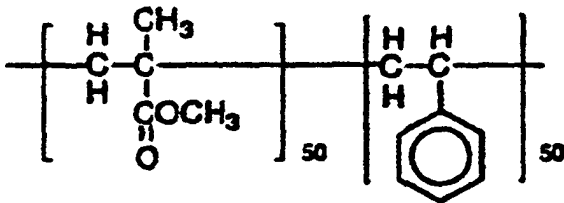
Cpd-10 (Farbbildstabilisator)



Cpd-11

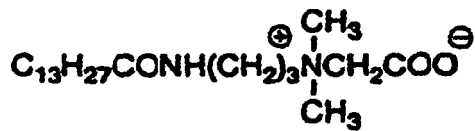


Cpd-12

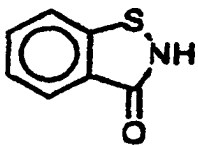


mittleres Molekulargewicht: 60.000

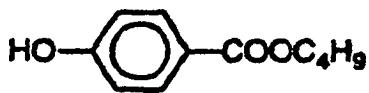
Cpd-13



Cpd-14 (Antiseptikum)

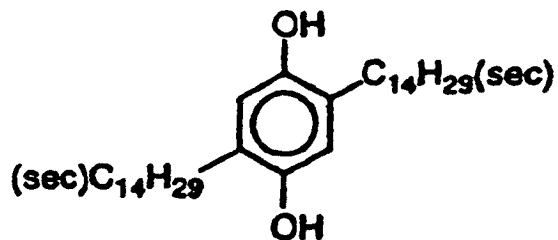
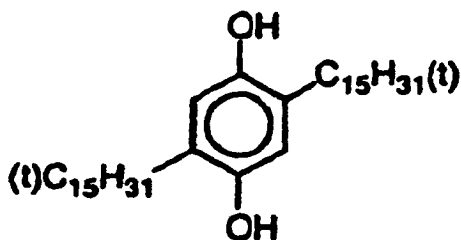


Cpd-15 (Antiseptikum)

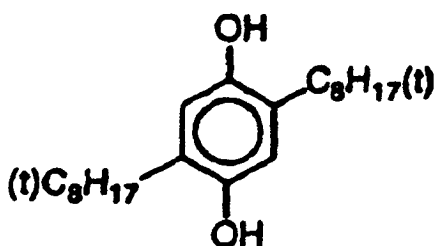


Cpd-16 (Ausblutungshemmer)

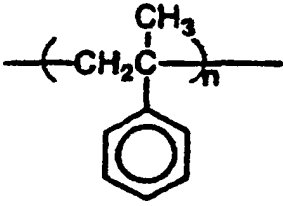
[0221] Eine Mischung (molares Verhältnis = 1 : 1 : 1) von



und

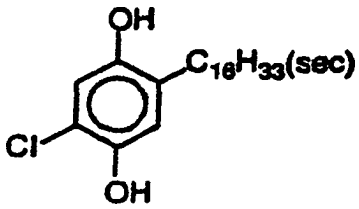


Cpd-17 (Farbbildstabilisator)

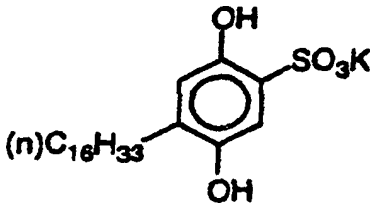


Zahlenmittleres Molekulargewicht: 600

Cpd-18 (Farbbildstabilisator)

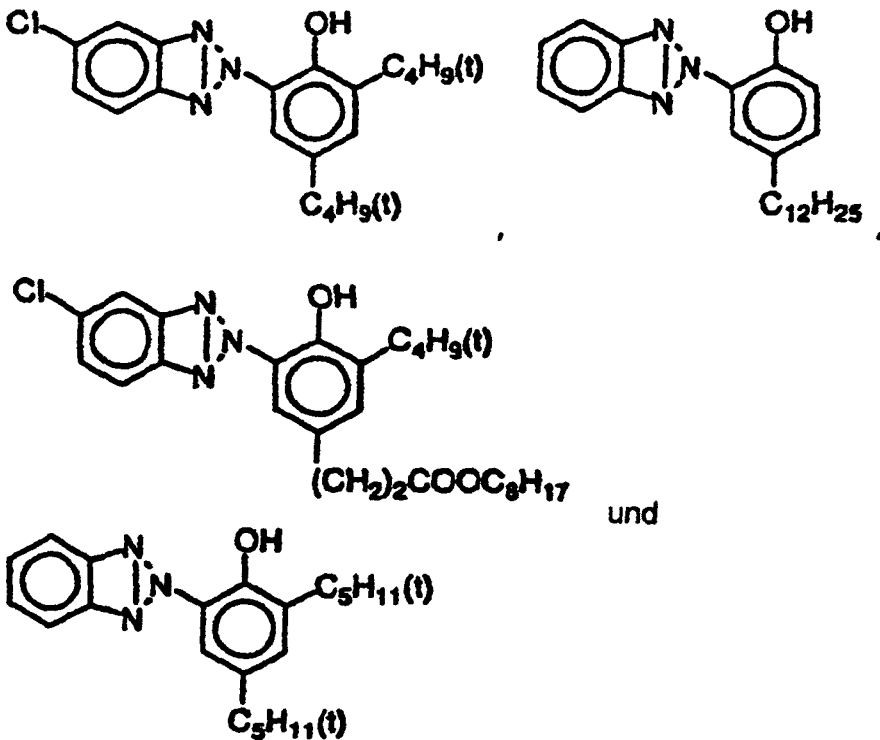


Cpd-19 (Farbbildstabilisator)



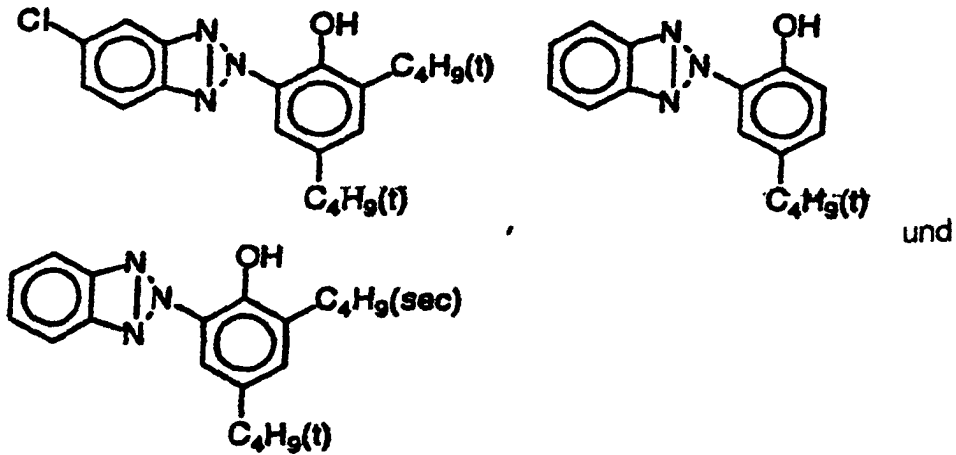
UV-1 (Ultraviolettabsorber)

[0222] Eine Mischung (Gewichtsverhältnis = 10 : 5 : 1 : 5) von



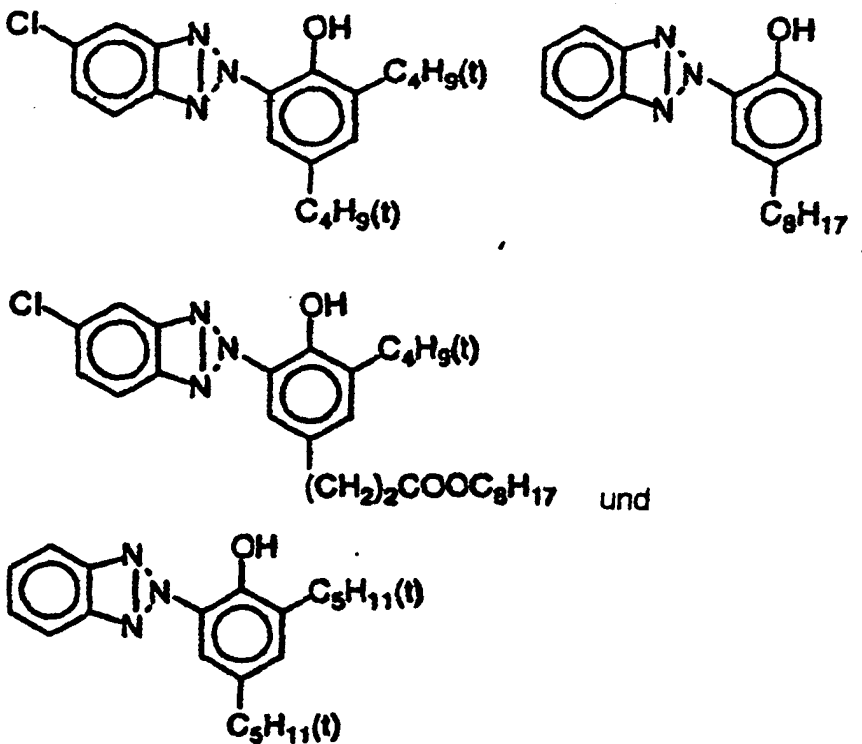
## UV-2 (Ultraviolettabsorber)

[0223] Eine Mischung (Gewichtsverhältnis = 1 : 2 : 2) von



## UV-3 (Ultraviolettabsorber)

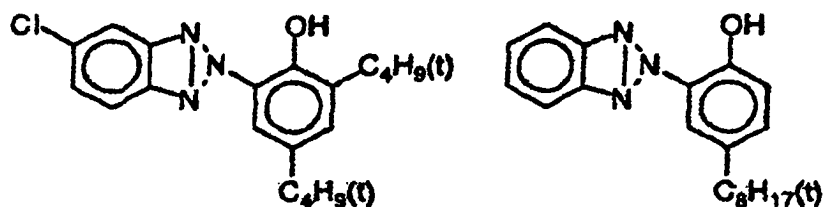
[0224] Eine Mischung (Gewichtsverhältnis = 1 : 3 : 1 : 3) von



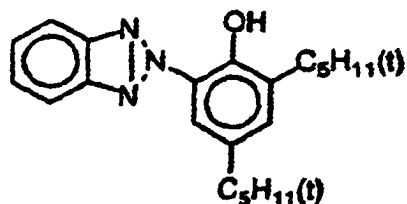
## UV-4 (Ultraviolettabsorber)

[0225] Eine Mischung (Gewichtsverhältnis = 2 : 3 : 4) von





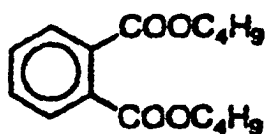
und



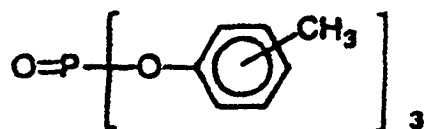
Solv-1 (Lösungsmittel)



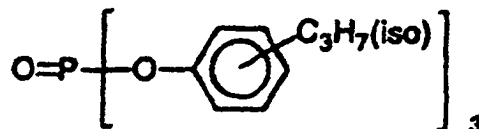
Solv-2 (Lösungsmittel)



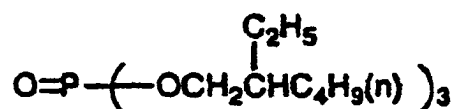
Solv-3 (Lösungsmittel)



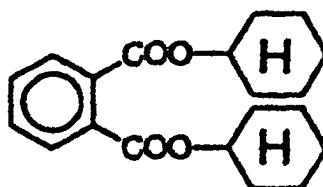
Solv-4 (Lösungsmittel)



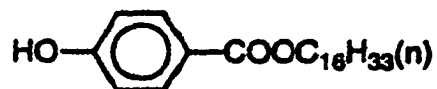
Solv-5 (Lösungsmittel)



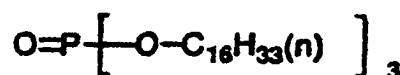
Solv-6 (Lösungsmittel)



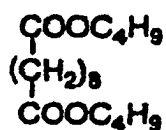
Solv-7 (Lösungsmittel)



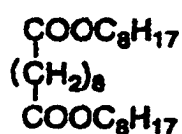
Solv-8 (Lösungsmittel)



Solv-9 (Lösungsmittel)

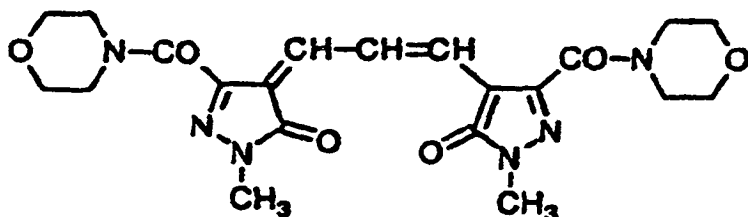


Solv-10 (Lösungsmittel)

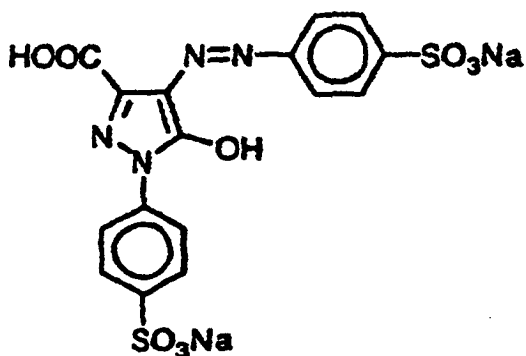


[0226] Die folgenden Antistrahlungsfarbstoffe C und D wurden den zweiten und vierten Schichten zugefügt. Der Farbstoff C wurde zu jeder der zweiten und vierten Schichten in einer Menge von 10 g/m<sup>2</sup> zugefügt. Der Farbstoff D wurde zu jeder der zweiten und vierten Schichten in einer Menge von 4 mg/m<sup>2</sup> zugefügt.

Farbstoff C



Farbstoff D



[0227] Ein photographisches Silberhalogenidmaterial (Farbpapier) 100 wurde, wie im folgenden beschrieben, hergestellt.

[0228] Als nächstes wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten Farbstoffe zu der sechsten Schicht in einer Menge von 40 mg/m<sup>2</sup> zugefügt, um photographische Silberhalogenidmaterialien (Farbpapiere) 101 bis 110 herzustellen.

#### Bewertung der Sensibilität und minimalen Dichte

[0229] Die photographischen Materialien wurden für 1 Sekunde Licht durch einen optischen Keil und blauen, grünen und roten Filtern ausgesetzt, um die Sensibilität zu bewerten. Nachdem die photographischen Materialien einem Farbentwicklungsverfahren unterworfen worden waren (Bedingungen und Entwicklerlösungen sind unten gezeigt), wurden die Reflexionsdichten von Gelb, Magenta und Cyan in dem verarbeiteten Papier gemessen, um eine charakteristische Kurve zu erhalten. Die photographische Sensibilität wurde aus der minimalen Dichte ( $D_{min}$ ) auf der charakteristischen Kurve und der Aussetzung zur Bildung der Dichte von 1,0 bestimmt.

#### Bewertung der Schärfe

[0230] Ein rechteckiges Muster wurde auf eine Glasplatte mittels Verdampfung gedruckt. Das Muster hatte eine Dichtedifferenz von 0,5, in welcher die räumliche Frequenz geändert worden war. Das Muster wurde auf jedem der Farbpapiere platziert und die Papiere wurden durch einen roten Filter Licht ausgesetzt. Die Dichte des erhaltenen rechteckigen Bildes wurde exakt mittels eines Mikrodensitometers gemessen. Die räumliche Frequenz für die Dichte von 0,5 (CTF) wurde als ein Index der Schärfe bestimmt. Die Schärfe verbessert sich mit einer Zunahme des CTF-Wertes.

#### Bestimmung der Stabilität

[0231] Die (nicht ausgesetzten) Farbpapiere wurden bei 0°C oder 40°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% für vier Wochen aufbewahrt, um die Stabilität zu bewerten (Änderung der photographischen Sensibilität und Abnahme der Schärfe). Die aufbewahrten Farbpapiere wurden Licht ausgesetzt und in derselben Weise wie oben beschrieben entwickelt.

[0232] Die Änderung in der photographischen Sensibilität wurden als die Differenz ( $\Delta S = S^2 - S^1$ ) zwischen der Sensibilität des Farbpapieres, das bei 0°C ( $S^1$ ) aufbewahrt wurde, und der Sensibilität des Farbpapieres, das bei 40°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% ( $S^2$ ) aufbewahrt wurde, bewertet. Die Stabilität des

photographischen Materials wird bevorzugt mit einer Abnahme des Wertes von  $\Delta S$  verbessert. Die Schärfe wurde in der gleichen Weise wie oben beschrieben bewertet unter Verwendung des Farbpapieres, das bei 40°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% aufbewahrt wurde.

[0233] Die Entwicklungsbedingungen und Entwicklerlösungen sind unten beschrieben.

<b>Verfahren</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Zeit</b>
Farbentwicklung	45°C	30 s
Bleichfixierung	40°C	15 s
Spülen (1)	35 – 40°C	4,2 s
Spülen (2)	35 – 40°C	2,6 s
Spülen (3)	35 – 40°C	2,6 s
Spülen (4)	35 – 40°C	2,6 s
Spülen (5)	35 – 40°C	4,2 s
Trocknen	80°C	13 s

<b>Farbentwicklungslösung</b>	
Wasser	700 ml
Natriumtriisopropyl-naphthalin( $\beta$ )-sulfonat	0,1 g
Ethylendiamintetraessigsäure	3,0 g
Dinatrium-1,2-dihydroxybenzol-4,6-disulfonat	0,5 g
Triethanolamin	12,0 g
Kaliumchlorid	15,8 g
Kaliumbromid	0,04 g
Kaliumcarbonat	27,0 g
Natriumsulfit	0,1 g
Dinatriumsalz von N,N-bis(sulfonatethyl)hydroxylamin	10,0 g
Sulfatsalz von N-Ethyl-N-( $\beta$ -methansulfonamidoethyl)-3-methyl-4-aminoanilin	7,0 g
ein Aufheller	5,0 g
Wasser (zum Ergänzen auf)	1000 ml
pH (25°C)	10,35

<b>Bleichungsfixierungslösung</b>	
Wasser	800 ml
wässrige Lösung von Ammoniumthiosulfat (750 g pro Liter)	120 ml
Ammoniumsulfit	30 g
Ammoniumsalz von Eisen(III)ethylendiamintetraacetat	0,11 mol
Ethylendiamintetraessigsäure	0,01 mol
3-Carboxyphenylsulfinsäure	0,1 mol
Maleinsäure	0,1 mol
pH (bei 25°C mit Salpetersäure und Ammoniakwasser eingestellt)	6,5

<b>Spüllösung</b>	
Ionen-ausgetauschtes Wasser (Calcium oder Magnesiumgehalt: nicht mehr als 3 ppm)	



[0234] Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Probe Nr.	Farbstoff in sechster Schicht	nicht-gelagertes Papier		gelagertes Papier	
		Schärfe CTF	Dmin Cyan	Stabilität $\Delta S$ , Cyan	Schärfe CTF
101	Vergl. 1	15,5	0,09	0,35	10,5
102	Vergl. 2	14,0	0,09	0,20	12,5
103	Vergl. 3	12,5	0,09	0,03	12,0
104	Vergl. 4	13,0	0,10	0,03	12,5
105	Vergl. 4*	14,0	0,14	0,05	13,5
106	I-1	16,0	0,08	0,01	16,0
107	I-2	16,0	0,07	0,02	15,5
108	I-3	16,5	0,08	0,02	16,0
109	I-14	16,0	0,08	0,01	15,5
110	I-15	16,0	0,08	0,02	15,5

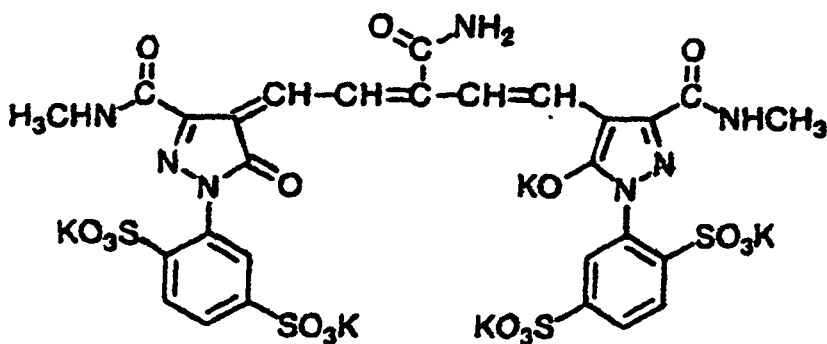
(Bemerkung)

Menge von Vergleichsverbindung 4\*: 60 mg/m<sup>2</sup>

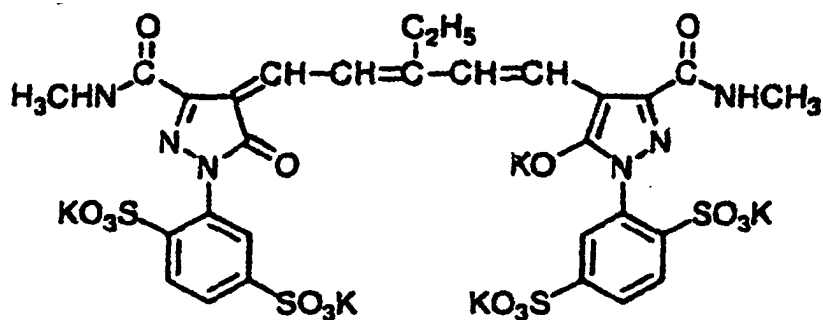
(Menge der anderen: 40 mg/m<sup>2</sup>)

Stabilität: Änderung der photographischen Sensibilität

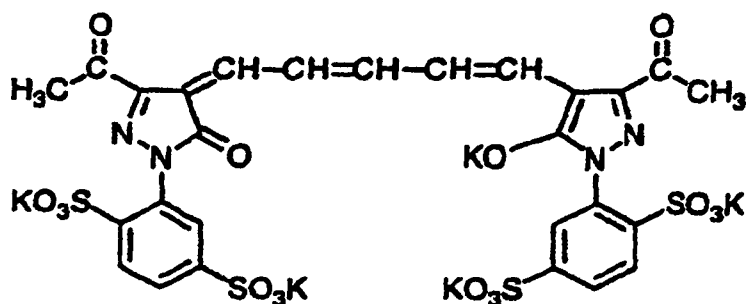
Vergleichsverbindung 1



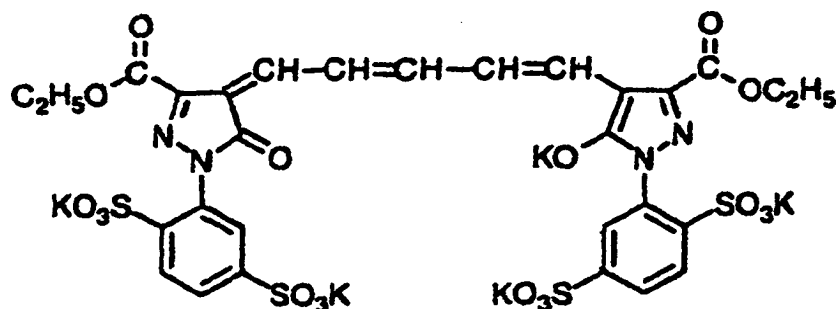
## Vergleichsverbindung 2



## Vergleichsverbindung 3



## Vergleichsverbindung 4



[0235] Wie aus den in Tabelle 1 gezeigten Ergebnissen ersichtlich ist, verbessert sich die Schärfe der Farbpapiere, in welchen die erfindungsgemäßen Oxonolfarbstoffe verwendet werden. Weiterhin kann ein Bild mit hoher Schärfe erhalten werden, auch wenn die Farbpapiere unter harten Bedingungen gelagert wurden.

[0236] Andererseits bildet das Vergleichsfarbpapier (101) unmittelbar nach der Herstellung ein Bild mit hoher Schärfe, aber die Schärfe und die Sensibilität nehmen ab, wenn das Farbpapier unter harten Bedingungen gelagert wurde. Die anderen Vergleichsfarbpapiere (102–104) weisen ein Problem mit der Schärfe auf. Wo die Menge an Farbstoff in Vergleichspapier (105) erhöht wurde, verbesserte sich die Schärfe, aber der weiße Hintergrund war fleckig (zeigte einen hohen Dmin-Wert), da (die große Menge an) Farbstoff beim Entwicklungsprozess nicht ausreichend entfernt wird.

[0237] Es ist aus den oben erwähnten Ergebnissen ersichtlich, dass mit den photographischen Silberhalogenidmaterialien der vorliegenden Erfindung ein klares Bild mit hoher Schärfe und wenig Hintergrundflecken gebildet werden kann. Weiterhin nehmen die Sensibilität und die Schärfe nicht ab, selbst wenn die photographischen Silberhalogenidmaterialien unter harten Bedingungen gelagert wurden.

## Beispiel 3

## (31) Synthese der Methinquelle 11

[0238] 78,1 g (0,5 mol) 4,4'-Bipyridyl und 106,4 g (0,525 mol) 2,4-Dinitrochlorbenzol wurden in 400 ml Butyronitril gelöst. Die Lösung wurde für 73 Stunden unter Erhitzen refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf

Raumtemperatur abgekühlt. 400 ml Aceton und 20 ml Methanol wurden der Lösung zugefügt. Nachdem schwarze, unlösliche Materialien aus der Lösung entfernt worden waren, wurde die Lösung unter reduziertem Druck konzentriert. Der erhaltene ölige Rückstand wurde in Methanol gelöst. Die Lösung wurde abgekühlt, um Kristalle der Methinquelle 11 auszufällen.

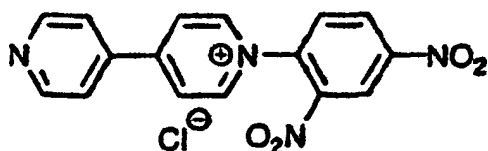
Menge: 62,3 g

Ausbeute: 35%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,67 (d, 1H), 9,15 (d, 1H), 9,04 (d, 2H), 8,95 (dd, 1H), 8,91 (d, 2H), 8,27 (d, 2H), 8,15 (d, 2H)

Masse (Posi): m/e = 323 (M - Cl)<sup>+</sup>, 681 (2M - Cl)<sup>+</sup>

Methinquelle 11



(32) Synthese der Methinquelle 12

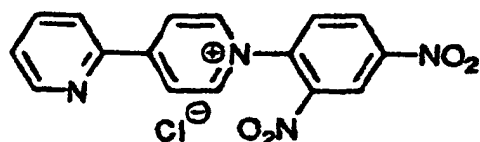
**[0239]** 5,0 g (32 mmol) 2,4'-Bipyridyl und 6,5 g (32 mmol) 2,4-Dinitrochlorbenzol wurden in 35 ml Butyronitril gelöst. Die Lösung wurde für 20 Stunden bei 100°C refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Nachdem Aceton der Lösung zugefügt worden war, wurde die ausgefallene Methinquelle 12 abfiltriert.

Menge: 9,4 g

Ausbeute: 82%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,55 (d, 2H), 9,17 (d, 1H), 9,13 (d, 2H), 9,02 (dd, 1H), 8,95 (d, 1H), 8,95 (d, 1H), 8,67 (d, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,21 (t, 1H), 7,78 (dd, 1H)

Methinquelle 12



(33) Synthese der Methinquelle 13

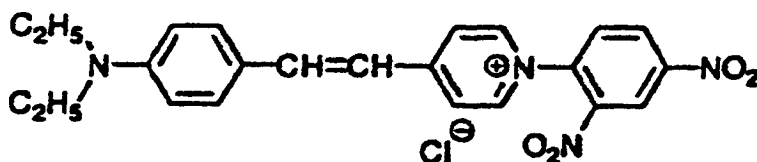
**[0240]** 2,9 g (10 mmol) N-(2,4-Dinitrophenyl)-4-methylpyridiniumchlorid und 1,8 g (10 mmol) 4-(N,N-Dimethylamino)benzaldehyd wurden in 20 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wurde unter Erhitzen für 40 min refluxiert. Die Reaktionslösung wurde unter reduziertem Druck konzentriert. Die erhaltenen rohen Kristalle wurden mit Aceton gewaschen, um die Methinquelle 13 zu erhalten.

Menge: 4,3 g

Ausbeute: 95%

Masse (Posi): m/e = 419 (M - Cl)<sup>+</sup>

Methinquelle 13



(34) Synthese der Methinquelle 14

**[0241]** 3,5 g (11 mmol) des Dinatriumsalzes von N-(2,4-Dinitrophenyl)-4-methylpyridiniumchlorid und 1,8 g (10 mmol) 4-(N,N-Disulfoethylamino)-2-benzaldehyd wurden in 400 ml Methanol dispergiert. Die Dispersion wurde für 4 Stunden unter Erhitzen refluxiert. Nachdem unlösliche Materialien aus der Reaktionslösung entfernt worden waren, wurde die Lösung unter reduziertem Druck konzentriert. Die erhaltenen rohen Kristalle

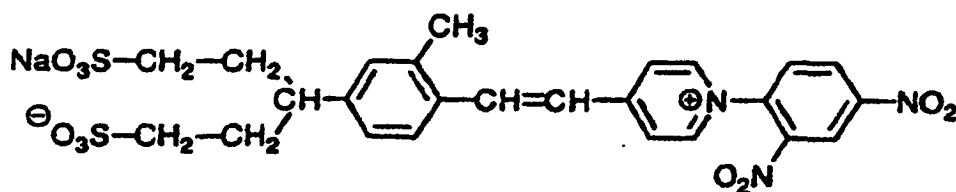
wurden mit Aceton gewaschen, um die Methinquelle 14 zu erhalten.

Menge: 3,8 g

Ausbeute: 62%

Masse (Nega):  $m/e = 519 (M - Na)^-$

Methinquelle 14



(35) Synthese der Methinquelle 15

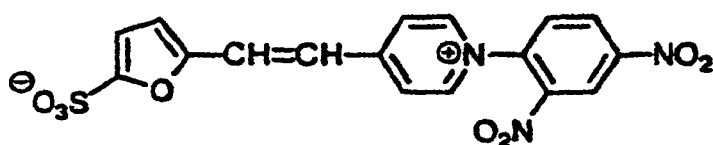
**[0242]** In 10 ml Essigsäure und 1 ml Essigsäureanhydrid wurden 3,0 g (10 mmol) N-(2,4-dinitrophenyl)-4-methylpyridiniumchlorid und 2,0 g (10 mmol) Natrium-5-formyl-2-furansulfonat gelöst. Die Lösung wurde für 2 Stunden unter Erhitzen refluxiert, um rohe Kristalle der Methinquelle 15 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden mit Methanol und Aceton umkristallisiert, um die Methinquelle 15 zu erhalten.

Menge: 0,9 g

Ausbeute: 22%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,25 (d, 2H), 9,12 (d, 1H), 8,95 (dd, 1H), 8,50 (d, 2H), 8,42 (d, 1H), 8,17 (d, 1H), 7,31 (d, 1H), 7,00 (d, 1H), 6,65 (d, 1H)

Methinquelle 15



(36) Synthese der Methinquelle 16

**[0243]** In 10 ml Essigsäure und 1 ml Essigsäureanhydrid wurden 3,0 g (10 mmol) N-(2,4-dinitrophenyl)-4-methylpyridiniumchlorid und 1,5 g (15 mmol) Furaldehyd gelöst. Die Lösung wurde für 2 Stunden unter Erhitzen refluxiert. Ethylacetat und Hexan wurden der Reaktionslösung zugefügt. Nachdem der Überstand entfernt worden war, wurde der Rest mit 400 ml Chloroform extrahiert und mit Natriumsulfonat getrocknet. Der Rest wurde weiter unter reduziertem Druck aufkonzentriert. Der erhaltene ölige Rückstand wurde mit Aceton und Ethanol kristallisiert, um die Methinquelle 16 zu erhalten.

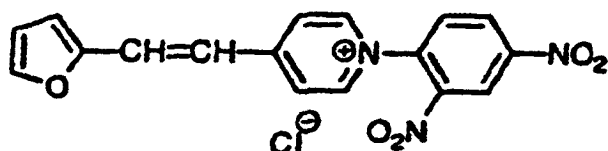
Menge: 0,6 g

Ausbeute: 16%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,17 (d, 2H), 9,13 (d, 1H), 8,97 (dd, 1H), 8,46 (d, 2H), 8,41 (d, 1H), 8,14 (d, 1H), 8,04 (bs, 1H), 7,33 (d, 1H), 7,08 (d, 1H), 6,78 (dd, 1H)

Masse (Posi):  $m/e = 338 (M - Cl)^+$

Methinquelle 16



(37) Synthese der Verbindung IIIa-1

**[0244]** 20,0 g (50 mmol) des Mononatriumsalzes von 1-(2,4-Disulfophenyl)-3-methylcarbamoylpyrazolon und 8,9 g (25 mmol) der Methinquelle 11 wurden in 75 ml Dimethylformamid dispergiert. 28 ml (200 mmol) Triethylamin wurden der Dispersion zugefügt. Die Mischung wurde bei 70°C für 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in 500 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raum-

temperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung IIIa-1 auszufällen. In 200 ml Methanol wurden 36 g der erhaltenen Kristalle aufgelöst. Zu der Lösung wurden 100 ml einer Methanollösung, enthaltend 15 g Kaliumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um die rohen Kristalle der Verbindung IIIa-1 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 100 ml Wasser gelöst. Der Lösung wurden 400 ml Methanol zugefügt, um die Verbindung IIIa-1 zu kristallisieren.

Menge: 10,7 g

Ausbeute: 39%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 674 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 140.000

#### (38) Synthese der Verbindung IIIa-2

**[0245]** 20,7 g (50 mmol) des Mononatriumsalzes von 1-(2,4-Disulfophenyl)-3-ethoxycarbonylpyrazolon und 8,9 g (25 mmol) der Methinquelle 12 wurden in 75 ml Dimethylformamid dispergiert. 28 ml (200 mmol) Triethylamin wurden der Dispersion zugefügt. Die Mischung wurde bei 70°C für 30 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in 500 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung IIIa-2 auszufällen. In 200 ml Methanol wurden 30 g der erhaltenen Kristalle aufgelöst. Zu der Lösung wurden 100 ml einer Methanollösung, enthaltend 15 g Kaliumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung IIIa-2 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 100 ml Wasser gelöst. Der Lösung wurden 400 ml Methanol zugefügt, um die Verbindung IIIa-2 zu kristallisieren.

Menge: 11,8 g

Ausbeute: 42%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 667 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 120.000

#### (39) Synthese der Verbindung IIIa-5

**[0246]** 2,9 g (10 mmol) des Natriumsalzes von 3-(4-Methoxy-3-sulfophenyl)isoxazolone und 1,4 g (4 mmol) der Methinquelle 11 wurden in 10 ml Dimethylformamid gelöst. 2,8 ml (20 mmol) Triethylamin wurden der Lösung zugefügt. Die Mischung wurde bei 70°C für 2 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in Aceton gegossen. Nachdem der Überstand entfernt worden war, wurde der ölige Rückstand in Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 10 ml einer Methanollösung, enthaltend 1,0 g Kaliumacetat, zugefügt, um rohe Kristalle der Verbindung IIIa-5 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden abfiltriert und erneut mit Wasser und Methanol ausgefällt, um die Verbindung IIIa-5 zu erhalten.

Menge: 1,3 g

Ausbeute: 41%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 630 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 120.000

#### (40) Synthese der Verbindung IIIa-6

**[0247]** In der Synthese der Verbindung IIIa-5 wurde das Natriumsalz von 3-(4-Methoxy-3-sulfophenyl)isoxazolone mit dem Natriumsalz von 3-(4-Methoxy-3,5-disulfophenyl)isoxazolone ersetzt und die Methinquelle 11 wurde mit der Methinquelle 12 ersetzt. Die Reaktionen wurden in der gleichen Weise wie in der Synthese der Verbindung IIIa-5 durchgeführt. Als Ergebnis wurde die Verbindung IIIa-6 erhalten.

Menge: 2,0 g

Ausbeute: 48%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 630 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 115.000

#### (41) Synthese der Verbindung IIIa-9

**[0248]** 3,0 g (10 mmol) 1-(4-Sulfophenyl)barbitursäure und 1,4 g (4 mmol) der Methinquelle 11 wurden in 10 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 2,8 ml (20 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde bei 70°C für 1 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in

Aceton gegossen. Nachdem der Überstand entfernt worden war, wurde der ölige Rückstand in Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 10 ml einer Methanollösung, enthaltend 1,0 g Natriumacetat, zugefügt, um rohe Kristalle der Verbindung IIIa-9 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden abfiltriert und erneut mit Wasser und Methanol ausgefällt, um die Verbindung IIIa-9 zu erhalten.

Menge: 2,0 g

Ausbeute: 67%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 612 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 180.000

#### (42) Synthese der Verbindung IIIa-14

**[0249]** 4,1 g (10 mmol) des Kaliumsalzes von 1-(4-Sulfopropyl-5-sulfoxyindol) und 1,8 g (5 mmol) der Methinquelle 12 wurden in 15 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 4,5 ml (30 mmol) 1,8-Diazabicycloundecen zugefügt. Die Mischung wurde bei 70°C für 10 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, um rohe Kristalle der Verbindung IIIa-14 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden mit Aceton gewaschen und in 20 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurde eine Methanollösung, enthaltend 1,0 g Kaliumacetat, zugefügt, um die Verbindung IIIa-14 zu erhalten.

Menge: 0,42 g

Ausbeute: 12%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 681 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 120.000

#### (43) Synthese der Verbindung IIIc-2

**[0250]** 4,2 g (20 mmol) 1-Methyl-3-morpholinocarbonylpyrazolon und 4,2 g (10 mmol) der Methinquelle 15 wurden in 20 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 4,2 ml (30 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde bei 0°C für 6 Stunden gerührt und in Aceton gegossen. Nachdem der Überstand entfernt worden war, wurde der ölige Rückstand in Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 10 ml einer Methanollösung, enthaltend 1,0 g Kaliumacetat, zugefügt, um rohe Kristalle der Verbindung IIIc-2 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden abfiltriert und erneut mit Wasser und Methanol ausgefällt, um die Verbindung IIIc-2 zu erhalten.

Menge: 1,1 g

Ausbeute: 15%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 668 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 130.000

#### (44) Synthese der Verbindung IIIb-2

**[0251]** 4,0 g (10 mmol) des Mononatriumsalzes von 1-(2,4-Disulfophenyl)-3-methylcarbamoylpyrazolon und 2,3 g (5 mmol) der Methinquelle 13 wurden in 10 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 4,2 ml (30 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde bei 0°C für 6 Stunden gerührt und in Aceton gegossen. Nachdem der Überstand entfernt worden war, wurde der ölige Rückstand in Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 20 ml einer Methanollösung, enthaltend 3,0 g Kaliumacetat, zugefügt, um rohe Kristalle der Verbindung IIIb-2 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden abfiltriert und erneut mit Wasser und Methanol ausgefällt, um die Verbindung IIIb-2 zu erhalten.

Menge: 1,1 g

Ausbeute: 15%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 659 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 140.000

#### (45) Synthese der Verbindung IIIb-7

**[0252]** 4,0 g (10 mmol) des Mononatriumsalzes von 1-(2,4-Disulfophenyl)-3-methylcarbamoylpyrazolon und 3,0 g (5 mmol) der Methinquelle 14 wurden in 10 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 4,2 ml (30 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde bei 0°C für 6 Stunden gerührt. Methanol wurde der Mischung zugefügt, um rohe Kristalle der Verbindung IIIb-7 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in Methanol und Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 20 ml einer wässrigen Lösung, enthaltend 10,0 g Kaliumacetat, zu-

gefügt, um die Verbindung IIIb-7 auszufällen.  
 Menge: 2,5 g  
 Ausbeute: 35%  
 Schmelzpunkt: > 300°C  
 Absorptionsmaximum in Lösung: 658 nm (Wasser)  
 Molarer Extinktionskoeffizient: 140.000

## Beispiel 4

[0253] Photographische Silberhalogenidmaterialien 206 bis 210 wurden hergestellt und in derselben Weise wie in Beispiel 2 bewertet, mit der Ausnahme, dass die Farbstoffe aus Tabelle 2 verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. In Tabelle 2 werden die Ergebnisse der Proben Nr. 101 bis 105 erneut dargestellt.

Tabelle 2

Probe Nr.	Farbstoff in sechster Schicht	nicht-gelagertes Papier		gelagertes Papier	
		Schärfe CTF	Dmin Cyan	Stabilität $\Delta S$ , Cyan	Schärfe CTF
101	Vergl. 1	15,5	0,09	0,35	10,5
102	Vergl. 2	14,0	0,09	0,20	12,5
103	Vergl. 3	12,5	0,09	0,03	12,0
104	Vergl. 4	13,0	0,10	0,03	12,5
105	Vergl. 4*	14,0	0,14	0,05	13,5
206	IIIa-1	15,0	0,09	0,03	15,5
207	IIIa-2	16,0	0,09	0,02	15,5
208	IIIa-5	15,5	0,09	0,03	15,0
209	IIIc-1	15,0	0,09	0,03	15,0
210	IIIb-7	14,5	0,09	0,02	14,5

(Bemerkung)

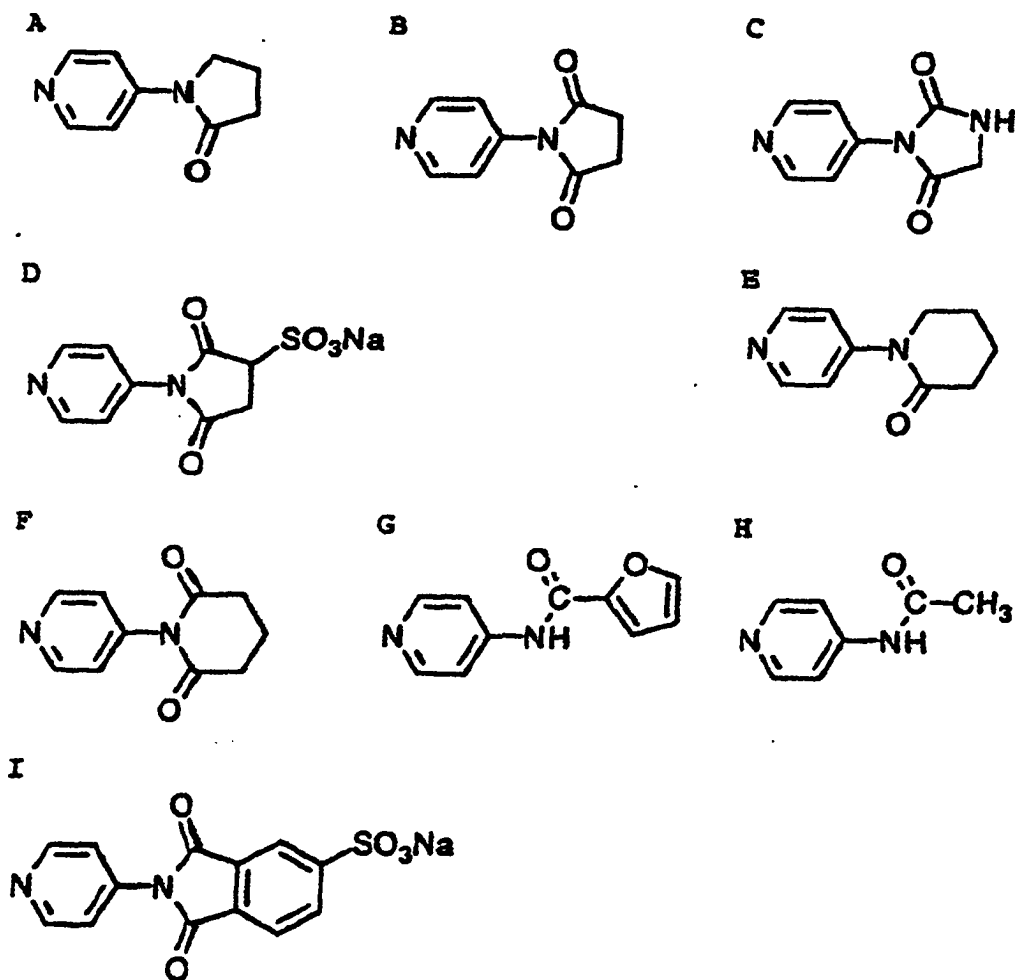
Menge von Vergleichsverbindung 4\*: 60 mg/m<sup>2</sup>  
 (Menge der anderen: 40 mg/m<sup>2</sup>)  
 Stabilität: Änderung der photographischen Sensibilität

[0254] Es ist aus den Ergebnissen, die in Tabelle 2 gezeigt werden, ersichtlich, dass die photographischen Silberhalogenidmaterialien der vorliegenden Erfindung ein klares Bild mit hoher Schärfe und wenig Hintergrundflecken bilden können. Weiterhin nimmt die Sensibilität und die Schärfe nicht ab, selbst wenn die photographischen Silberhalogenidmaterialien unter harten Bedingungen gelagert wurden.

## Beispiel 5

## (51) Synthese von Pyridinderivaten

[0255] Die folgenden Pyridinderivate A bis I wurden synthetisiert.



## (51-1) Synthese der Verbindung A

**[0256]** 9,4 g (0,1 mol) 4-Aminopyridin wurden in 100 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 27,6 g (0,2 mol) Kaliumcarbonat zugefügt. Zu der mit Eis gekühlten Mischung wurden 14,1 g (0,1 mol) 4-Chlorbutyratchlorid zugefügt. Die Mischung wurde für 15 Minuten gerührt, während mit Eis gekühlt wurde. Nachdem das Verschwinden der Ausgangsmaterialien bestätigt wurde, wurde die Reaktionsmischung auf 120°C erwärmt und für 1 Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 300 ml Eiswasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wurde unter reduziertem Druck aufkonzentriert, um rohe Kristalle zu erhalten. Die rohen Kristalle wurden mit Hexan und Ethylacetat umkristallisiert, um die Verbindung A zu erhalten.

Menge: 11,1 g

Ausbeute: 69%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 8,50 (d, 2H), 7,70 (d, 2H), 3,80 (t, 2H), 2,55 (t, 2H), 2,10 (m, 2H)

## (51-2) Synthese der Verbindung B

**[0257]** 94 g (1,0 mol) 4-Aminopyridin wurden in 250 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 100,1 g (1,0 mol) Succinsäureanhydrid zugefügt. Die Mischung wurde bei 130°C für 1 Stunde gerührt. Zu der Mischung wurden 94,4 ml (1,0 mol) Essigsäureanhydrid und 8,2 g (0,1 mol) Natriumacetat zugefügt. Die Mischung wurde bei 130°C für 1 Stunde gerührt und in 2,5 l Eiswasser gegossen. Ausgefällene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung B zu erhalten.

Menge: 117,4 g

Ausbeute: 67%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 8,70 (d, 2H), 7,40 (d, 2H), 2,80 (s, 4H)

## (51-3) Synthese der Verbindung C

**[0258]** 37,4 g (0,4 mol) 4-Aminopyridin wurden in 400 ml Acetonitril suspendiert. Zu der Suspension wurden 56 ml (0,4 mol) Triethylamin zugefügt. Zu der mit Eis gekühlten Mischung wurden schrittweise (5 Schritte) 50,2



ml Phenylchloroformat zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 5 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 700 ml Wasser gegossen. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert.

**[0259]** 21,4 g (0,1 mol) der Kristalle, 14,0 g (0,1 mol) des Hydrochlorids des Ethylesters von Glycin und 14 ml (0,1 mol) Triethylamin wurden zu 200 ml Acetonitril zugefügt. Die Mischung wurde für 2 Stunden unter Erhitzen refluxiert. Nachdem Acetonitril unter reduziertem Druck mittels Verdampfung entfernt worden war, wurde die Mischung mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde aufkonzentriert, um ein Öl zu erhalten.

**[0260]** Das Öl wurde für 1 Stunde bei 150°C erwärmt, um einen Feststoff auszufällen. Das Öl wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. 50 ml Aceton wurden dem Öl zugefügt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Aceton gewaschen, um nadelartige Kristalle der Verbindung C zu erhalten.

Menge: 10,4 g

Ausbeute: 59%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 8,70 (d, 2H), 8,50 (s, 1H), 7,58 (d, 2H), 4,10 (s, 2H)

#### (51-4) Synthese der Verbindung D

**[0261]** 9,4 g (0,1 mol) 4-Aminopyridin wurden in 100 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 24,0 g (0,12 mol) Natrium-3-sulfonsäureanhydrid zugefügt. Die Mischung wurde bei 150°C für 24 Stunden gerührt. Nachdem das Lösungsmittel mittels Verdampfung entfernt worden war, wurde die Mischung mit Methanol und Aceton kristallisiert, um die Verbindung D zu erhalten.

Menge: 1,0 g

Ausbeute: 36%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 8,70 (d, 2H), 7,35 (d, 2H), 3,90 (m, 1H), 3,70–3,60 (m, 2H)

#### (51-5) Synthese der Verbindung E

**[0262]** 9,4 g (0,1 mol) 4-Aminopyridin wurden in 100 ml Dimethylformamid gelöst. Zu der Lösung wurden 27,6 g (0,2 mol) Kaliumcarbonat zugefügt. Zu der mit Eis gekühlten Mischung wurden 20,0 g (0,1 mol) 5-Bromvalerylchlorid zugefügt. Die Mischung wurde für 15 Minuten gerührt, während sie mit Eis gekühlt wurde. Nachdem das Verschwinden der Ausgangsmaterialien bestätigt worden war, wurde die Reaktionsmischung auf 120°C erwärmt und für 1 Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 300 ml Eiswasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wurde unter reduziertem Druck konzentriert, um die Verbindung E zu erhalten.

Menge: 11,9 g

Ausbeute: 68%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 8,50 (d, 2H), 7,40 (d, 2H), 3,70 (t, 1H), 2,45 (t, 2H), 1,95–1,70 (m, 4H)

#### (51-6) Synthese der Verbindung F

**[0263]** 9,4 g (0,1 mol) 4-Aminopyridin und 14,0 g (0,12 mol) Diglykolsäureanhydrid wurden in 100 ml Dimethylformamid gelöst. Die Lösung wurde bei 120°C für 5 Stunden erwärmt. Zu der Lösung wurden 9,5 ml (0,1 mol) Essigsäureanhydrid und 0,82 g (0,01 mol) Natriumacetat zugefügt. Die Mischung wurde bei 120°C für 1 Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 300 ml Eiswasser gegossen. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung F zu erhalten.

Menge: 4,6 g

Ausbeute: 24%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 8,70 (d, 2H), 7,35 (d, 2H), 4,55 (s, 4H)

#### (51-7) Synthese der Verbindung G

**[0264]** 7,2 g (76 mmol) 4-Aminopyridin wurden in 100 ml Acetonitril gelöst. Zu der Lösung wurden 10,6 ml (76 mmol) Triethylamin zugefügt. Zu der mit Eis gekühlten Mischung wurden 10,0 g (76 mmol) 2-Furoylchlorid zugefügt. Die Mischung wurde für 2 Stunden gerührt, während mit Eis gekühlt wurde, und wurde weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Eiswasser gegossen. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung G zu erhalten.

Menge: 14,0 g

Ausbeute: 98%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 11,15 (s, 1H), 8,58 (d, 2H), 8,08 (d, 2H), 8,03 (d, 1H), 7,63 (d, 1H), 6,77 (dd, 1H)

## (51-8) Synthese der Verbindung H

**[0265]** 9,4 g (0,1 mol) 4-Aminopyridin wurden zu 19 ml (0,2 mol) Essigsäureanhydrid zugefügt. Die Mischung wurde bei 50°C für 30 Minuten gerührt. Zu der Reaktionsmischung wurden 50 ml Hexan und 50 ml Ethylacetat zugefügt. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert und mit Isopropanol umkristallisiert, um die Verbindung H zu erhalten.

Menge: 13,0 g

Ausbeute: 95%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 10,30 (s, 1H), 8,40 (d, 2H), 7,50 (d, 2H), 2,07 (s, 3H)

## (51-9) Synthese der Verbindung I

**[0266]** 4,7 g (50 mmol) 4-Aminopyridin und 12,0 g (53 mmol) 4-Sulfophthalsäureanhydrid wurden in 50 ml Dimethylformamid gelöst. Die Mischung wurde bei 110°C für 1 Stunde gerührt und bei 170°C für 4 Stunden weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Reaktionsmischung wurden 200 ml Aceton zugefügt. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung I zu erhalten.

Menge: 9,8 g

Ausbeute: 64%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,00 (d, 2H), 8,35–8,00 (m, 5H)

## (52) Synthese der Pyridiniumsalze

**[0267]** Pyridiniumsalze wurden wie folgt synthetisiert.

## (52-1) Synthese der Verbindung (V-1)

**[0268]** 8,1 g (50 mmol) der Verbindung A und 8,0 g (52 mmol) 2-Chlorbenzoxazol wurden in 40 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde für 3 Stunden unter Erhitzen refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-1 zu erhalten.

Menge: 15,5 g

Ausbeute: 98%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,60 (d, 2H), 8,145 (d, 2H), 8,03 (d, 2H), 7,65 (m, 2H), 4,10 (t, 2H), 2,75 (t, 2H), 2,20 (m, 2H)

Masse (Posi): 280 (M – Cl)<sup>+</sup>

## (52-2) Synthese der Verbindung (V-2)

**[0269]** 6,4 g (40 mmol) der Verbindung A und 8,5 g (50 mmol) 2-Chlorbenzodiazol wurden in 40 ml Dimethylacetamid gelöst. Die Lösung wurde bei 140°C für 2 Stunden erwärmt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-2 zu erhalten.

Menge: 12,5 g

Ausbeute: 94%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,57 (d, 2H), 8,45–8,35 (m, 3H), 8,20 (d, 1H), 7,80–7,60 (m, 2H), 4,10 (t, 2H), 2,75 (t, 2H), 2,20 (m, 2H)

Masse (Posi): 296 (M – Cl)<sup>+</sup>

## (52-3) Synthese der Verbindung (V-3)

**[0270]** 0,5 g (3 mmol) der Verbindung A und 1,8 g (12 mmol) 2-Chlor-4,6-diaminotriazin wurden in 20 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Die Lösung wurde bei 145°C für 20 Minuten erwärmt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 50 ml Aceton zugefügt. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-3 zu erhalten.

Menge: 0,9 g

Ausbeute: 97%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,50 (d, 2H), 8,40 (d, 2H), 7,60 (bs, 4H), 4,10 (t, 2H), 2,75 (t, 2H), 2,20 (m, 2H)

Masse (Posi): 272 (M – Cl)<sup>+</sup>

## (52-4) Synthese der Verbindung (V-4)

**[0271]** 1,62 g (10 mmol) der Verbindung A und 0,92 g (5 mmol) Cyanuratchlorid wurden in 20 ml Dimethylformamid gelöst. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wurden 0,5 ml Wasser zugefügt. Zu der Mischung wurden 50 ml Aceton zugefügt. Ausgefällene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-4 zu erhalten.

Menge: 1,5 g

Ausbeute: 66%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,92 (d, 2H), 8,35 (d, 2H), 4,10 (t, 2H), 2,75 (t, 2H), 2,20 (m, 2H)

Masse (Posi): 418 (M – Cl)<sup>+</sup>

## (52-5) Synthese der Verbindung (V-5)

**[0272]** 3,5 g (20 mmol) der Verbindung B wurden zu 3,1 g (20 mmol) 2-Chlorbenzoxazol zugefügt. Die Mischung wurde bei 100°C für 1 Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Mischung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefällte Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-5 zu erhalten.

Menge: 6,5 g

Ausbeute: 99%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,94 (d, 2H), 8,55 (d, 2H), 8,03 (d, 2H), 7,65 (m, 2H), 2,95 (s, 4H)

Masse (Posi): 294 (M – Cl)<sup>+</sup>

## (52-6) Synthese der Verbindung (V-8)

**[0273]** 1,7 g (10 mmol) der Verbindung C und 1,7 g (10 mmol) 2-Chlorbenzodiazol wurden in 10 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde für 3 Stunden unter Erhitzen refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefällene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-8 zu erhalten.

Menge: 2,7 g

Ausbeute: 80%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,45 (d, 2H), 9,20 (bs, 1H), 8,45–8,35 (m, 3H), 8,20 (d, 1H), 7,80–7,60 (m, 2H), 4,20 (s, 4H)

Masse (Posi): 311 (M – Cl)<sup>+</sup>

## (52-7) Synthese der Verbindung (V-9)

**[0274]** 0,5 g (3 mmol) der Verbindung B und 3,6 g (12 mmol) 2-Chlor-4,6-dianilintriazin wurden in 20 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Die Lösung wurde für 20 Minuten bei 145°C erwärmt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 50 ml Aceton zugefügt. Ausgefällene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-9 zu erhalten.

Menge: 1,6 g

Ausbeute: 93%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,50 (d, 2H), 8,40 (d, 2H), 7,00–6,50 (m, 10H), 2,95 (s, 4H)

Masse (Posi): 437 (M – Cl)<sup>+</sup>

## (52-8) Synthese der Verbindung (V-10)

**[0275]** 1,6 g (10 mmol) der Verbindung A und 9,0 g (30 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenoxytriazin wurden in 50 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Die Lösung wurde für 20 Minuten bei 145°C erwärmt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefällene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-10 zu erhalten.

Menge: 1,6 g

Ausbeute: 93%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$ : 9,50 (d, 2H), 8,40 (d, 2H), 7,00–6,50 (m, 10H), 4,10 (t, 2H), 2,75 (t, 2H), 2,20 (m, 2H)

Masse (Posi): 426 (M – Cl)<sup>+</sup>

## (52-9) Synthese der Verbindung (V-11)

**[0276]** 1,6 g (10 mmol) der Verbindung A und 5,8 g (20 mmol) 2-Chlor-4,6-morpholintriazin wurden in 70 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Die Lösung wurde bei 135°C für 1,5 Stunden erwärmt. Die Reaktionslösung wurde auf

Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 200 ml Ethylacetat zugefügt. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-11 zu erhalten.

Menge: 3,8 g

Ausbeute: 85%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 9,85 (d, 2H), 8,25 (d, 2H), 4,10 (t, 2H), 3,93 (m, 8H), 3,83 (m, 8H), 2,75 (t, 2H), 2,20 (m, 2H)

Masse (Posi): 412 (M – Cl)<sup>+</sup>

(52-10) Synthese der Verbindung (V-12)

**[0277]** 1,6 g (10 mmol) der Verbindung A und 1,7 g (15 mmol) 2-Chloropyrimidin wurden in 10 ml Dimethylacetamid gelöst. Die Lösung wurde bei 160°C für 6 Stunden erwärmt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-12 zu erhalten.

Menge: 1,5 g

Ausbeute: 54%

Masse (Posi) 241 (M – Cl)<sup>+</sup>

(52-11) Synthese der Verbindung (V-13)

**[0278]** 1,6 g (10 mmol) der Verbindung A und 3,9 g (20 mmol) des Hydrochlorids von 4-Brompyrimidin wurden in 10 ml Dimethylacetamid gelöst. Zu der Lösung wurden 2,8 ml (20 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde bei 160°C für 6 Stunden erwärmt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-13 zu erhalten.

Menge: 1,6 g

Ausbeute: 50%

Masse (Posi): 240 (M – Br)<sup>+</sup>

(52-12) Synthese der Verbindung (V-16)

**[0279]** 2,1 g (12 mmol) der Verbindung E und 2,8 g (18 mmol) 2-Chlorbenzoxazol wurden in 40 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde unter Erhitzen für 3 Stunden refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-16 zu erhalten.

Menge: 3,4 g

Ausbeute: 87%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 9,55 (d, 2H), 8,45 (d, 2H), 8,03 (d, 2H), 7,65 (m, 2H), 4,00 (t, 2H), 2,75 (t, 2H), 2,10–1,80 (m, 4H)

Masse (Posi): 294 (M – Cl)<sup>+</sup>

(52-13) Synthese der Verbindung (V-17)

**[0280]** 3,8 g (20 mmol) der Verbindung F und 3,8 g (25 mmol) 2-Chlorbenzoxazol wurden in 40 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde unter Erhitzen für 3 Stunden refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-17 zu erhalten.

Menge: 6,5 g

Ausbeute: 94%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 10,05 (d, 2H), 8,95 (d, 2H), 8,05 (d, 2H), 7,65 (m, 2H), 4,60 (s, 4H)

Masse (Posi): 310 (M – Cl)<sup>+</sup>

(52-14) Synthese der Verbindung (V-18)

**[0281]** 1,3 g (10 mmol) der Verbindung H und 2,0 g (13 mmol) 2-Chlorbenzoxazol wurden in 10 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde unter Erhitzen für 1,5 Stunden refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-18 zu erhalten.

Menge: 2,5 g

Ausbeute: 86%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 12,60 (s, 1H), 9,55 (d, 2H), 8,30 (d, 2H), 8,00 (d, 2H), 7,55 (m, 2H), 2,70 (s, 3H)  
Masse (Posi): 254 (M – Cl)<sup>+</sup>

## (52-15) Synthese der Verbindung (V-19)

**[0282]** 9,4 g (0,1 mol) 4-Aminopyridin wurden in 50 ml Dimethylacetamid gelöst. Zu der Lösung wurden 15 ml (0,1 mol) 1,8-Diazabicycloundecen und 20,0 g (0,11 mol) o-Sulfobenzoesäureanhydrid zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 4 Stunden gerührt und weiter für 2 Stunden bei 110°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 200 ml Aceton zugefügt. Ausgefällene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-19 zu erhalten.

Menge: 26,0 g

Ausbeute: 66%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 12,60 (s, 1H), 9,52 (d, 2H), 8,28 (d, 2H), 7,95 (dt, 2H), 7,88 (d, 1H), 7,68–7,50 (m, 5H)

## (52-16) Synthese der Verbindung (V-20)

**[0283]** 0,88 g (4,7 mmol) der Verbindung G und 0,8 g (5 mmol) 2-Chlorbenzoxazol wurden in 10 ml Toluol und 10 ml Dimethylacetamid gelöst. Die Lösung wurde bei 120°C für 4 Stunden refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefällene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-20 zu erhalten.

Menge: 1,3 g

Ausbeute: 81%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 12,60 (s, 1H), 9,55 (d, 2H), 8,30 (d, 2H), 8,15 (d, 1H), 8,00 (d, 2H), 7,70 (d, 1H), 7,55 (m, 2H), 6,85 (dd, 1H)

Masse (Posi): 306 (M – Cl)<sup>+</sup>

## (52-17) Synthese der Verbindung (V-29)

**[0284]** 1,6 g (10 mmol) 4,4'-Bipyridyl und 2,0 g (13 mmol) 2-Chlorbenzoxazol wurden in 10 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde unter Erhitzen für 3 Stunden refluxiert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefällene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-29 zu erhalten.

Menge: 3,0 g

Ausbeute: 97%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 9,68 (d, 2H), 8,95 (d, 2H), 8,30 (d, 2H), 8,15 (d, 2H), 8,00 (d, 2H), 7,55 (m, 2H)

Masse (Posi): 274 (M – Cl)<sup>+</sup>

## (52-18) Synthese der Verbindung (V-32)

**[0285]** 2,5 g (10 mmol) der Verbindung D und 2,0 g (13 mmol) 2-Chlorbenzoxazol wurden in 10 ml Dimethylacetamid gelöst. Die Lösung wurde bei 120°C für 3 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefällene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-32 zu erhalten.

Menge: 2,5 g

Ausbeute: 86%

H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 9,55 (d, 2H), 8,35 (d, 2H), 8,00 (d, 2H), 7,55 (m, 2H), 3,90 (m, 1H), 3,70–3,60 (m, 2H)

## (52-19) Synthese der Verbindung (V-33)

**[0286]** 3,0 g (10 mmol) der Verbindung I und 1,8 g (12 mmol) 2-Chlorbenzoxazol wurden in 10 ml Dimethylacetamid gelöst. Zu der Lösung wurden 1,5 ml (10 mmol) 1,8-Diazabicycloundecen zugefügt. Die Mischung wurde bei 120°C für 2 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der Lösung wurden 100 ml Aceton zugefügt. Ausgefällte Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung V-33 zu erhalten.

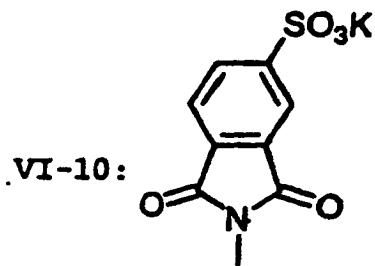
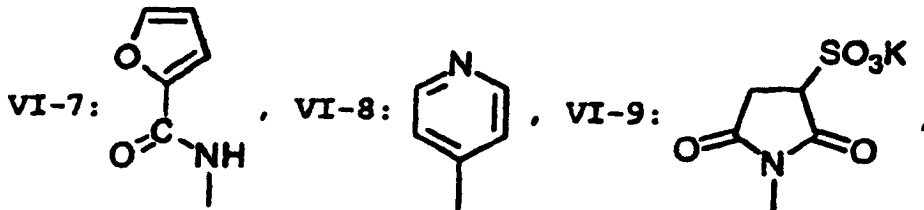
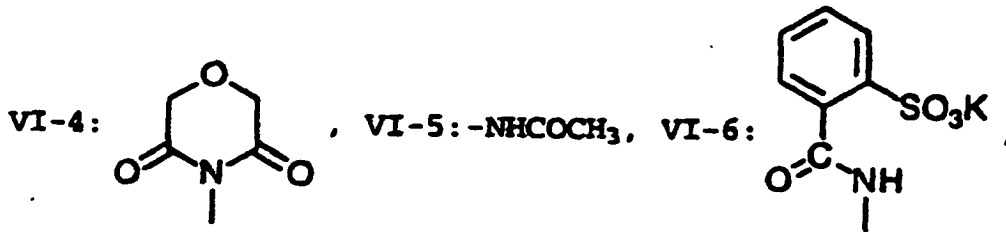
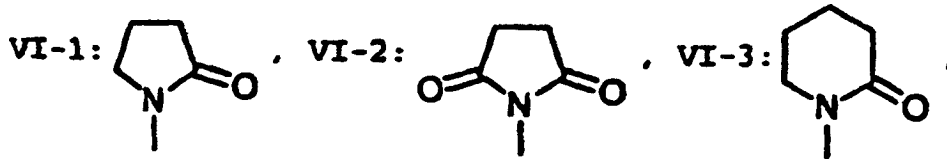
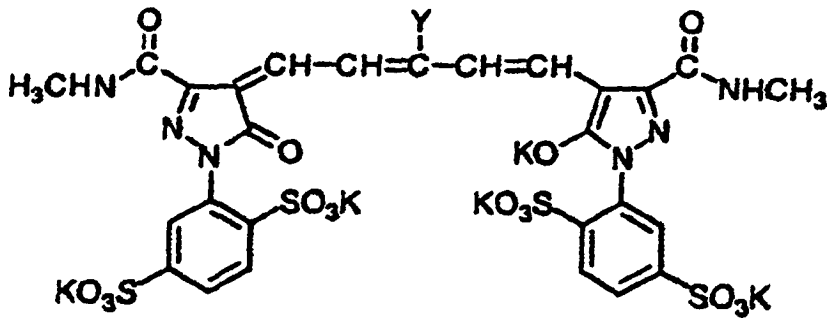
Menge: 1,8 g

Ausbeute: 43%

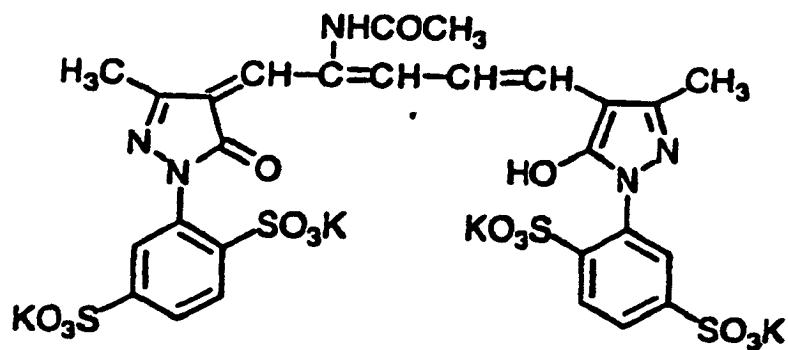
H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 9,89 (d, 2H), 8,87 (d, 2H), 8,30–7,90 (m, 5H), 7,70–7,55 (m, 2H)

## (53) Synthese der Oxonolverbindungen

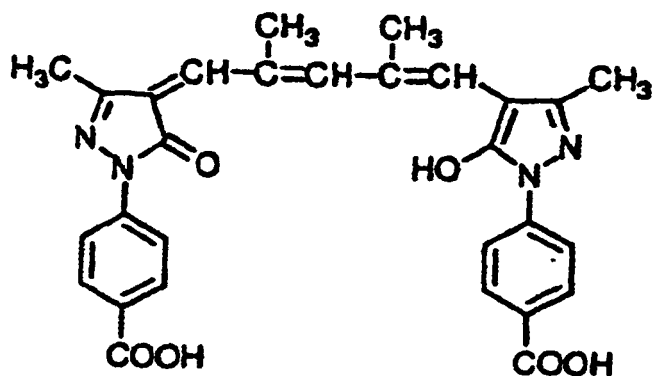
[0287] Die folgenden Oxonolverbindungen VI-1 bis VI-16 wurden synthetisiert.



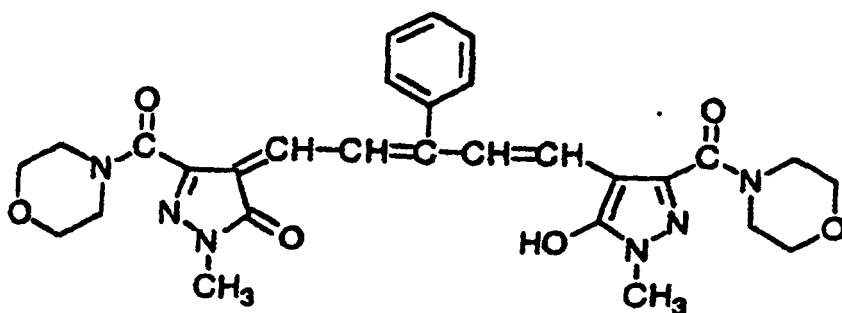
VI-11



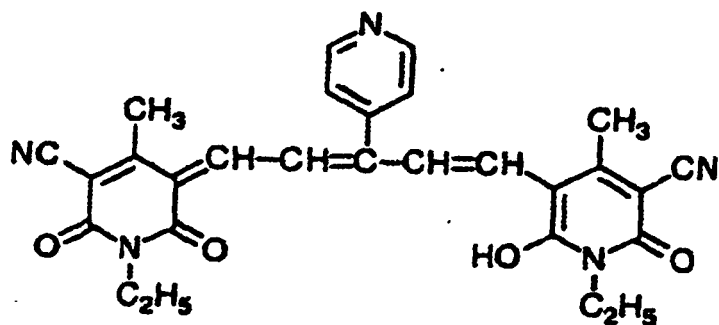
VI-12



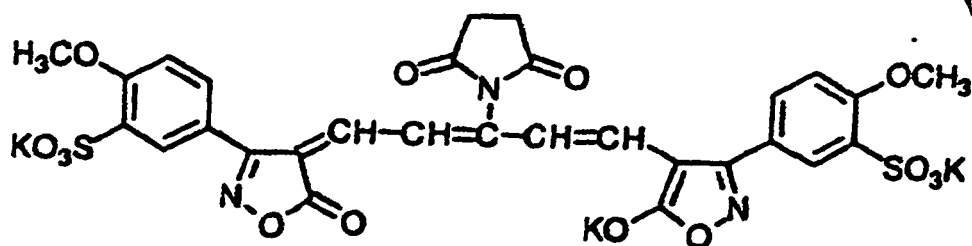
VI-13



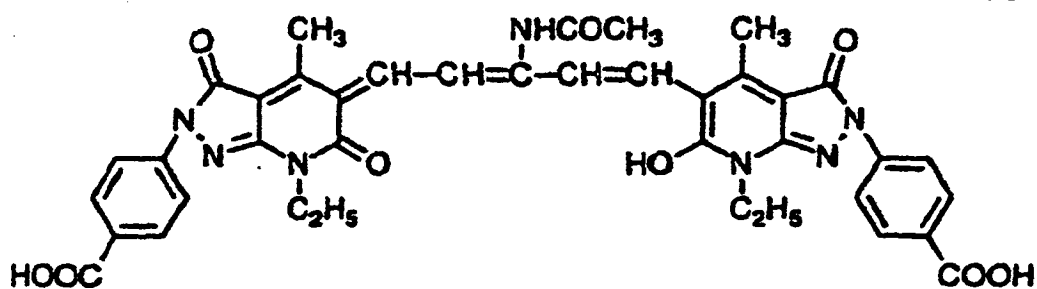
VI-14



VI-15



VI-16



(53-1a) Synthese der Verbindung VI-1

[0288] 12,6 g (31,6 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 50 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Disper-

sion wurden 11,2 ml (80 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 5,0 g (15,8 mmol) der Verbindung V-1 zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 3 Stunden gerührt und in 200 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung VI-1 auszufällen. Die erhaltenen Kristalle wurden in 50 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 20 ml einer Methanollösung, enthaltend 11,6 g (0,12 mol) Kaliumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung VI-1 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 20 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 80 ml Methanol zugegeben, um erneut auszufällen und die Verbindung VI-1 zu erhalten.

Menge: 14,0 g

Ausbeute: 81%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 680 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 140.000

#### (53-1b) Synthese der Verbindung VI-1

**[0289]** 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 40 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 3,4 g (10 mmol) der Verbindung V-2 zugefügt. Die Mischung wurde bei 40°C für 1 Stunde gerührt und in 200 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung VI-1 auszufällen. Die erhaltenen Kristalle wurden in 30 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 10 ml einer Methanollösung, enthaltend 7,4 g (75 mmol) Kaliumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung VI-1 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 50 ml Wasser gelöst. Unlösliche Materialien wurden abfiltriert. Zu der Lösung wurden 80 ml Methanol zugegeben, um erneut auszufällen und die Verbindung VI-1 zu erhalten.

Menge: 8,1 g

Ausbeute: 75%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 680 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 140.000

#### (53-1c) Synthese der Verbindung VI-1

**[0290]** 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 4,5 g (10 mmol) der Verbindung V-4 zugefügt. Die Mischung wurde bei 60°C für 1 Stunde gerührt und in 200 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung VI-1 auszufällen. Die erhaltenen Kristalle wurden in 30 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 10 ml einer Methanollösung, enthaltend 7,4 g (75 mmol) Kaliumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung VI-1 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 50 ml Wasser gelöst. Unlösliche Materialien wurden abfiltriert. Zu der Lösung wurden 80 ml Methanol zugegeben, um erneut auszufällen und die Verbindung VI-1 zu erhalten.

Menge: 7,3 g

Ausbeute: 67%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 680 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 140.000

#### (53-1d) Synthese der Verbindung VI-1

**[0291]** Die Verbindung V-1 wurde in der gleichen Weise wie im Verfahren von 53-1c synthetisiert, mit der Ausnahme, dass die Verbindung V-10 anstelle von V-4 verwendet wurde. Die Ausbeute betrug 65%.

#### (53-1e) Synthese der Verbindung VI-1

**[0292]** Die Verbindung VI-1 wurde in der gleichen Weise wie im Verfahren von 53-1a synthetisiert, mit der Ausnahme, dass die Verbindung V-11 anstelle von V-1 verwendet wurde. Die Ausbeute betrug 70%.



## (53-1f) Synthese der Verbindung VI-1

[0293] Die Verbindung VI-1 wurde in der gleichen Weise wie im Verfahren von 53-1a synthetisiert, mit der Ausnahme, dass die Verbindung V-12 anstelle von V-1 verwendet wurde. Die Ausbeute betrug 72%.

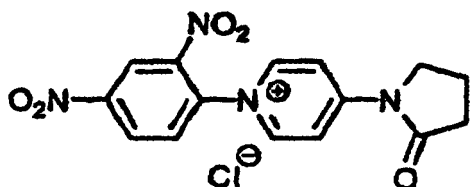
## (53-1g) Synthese der Verbindung VI-1

[0294] Die Verbindung VI-1 wurde in der gleichen Weise wie im Verfahren von 53-1a synthetisiert, mit der Ausnahme, dass die Verbindung V-15 anstelle von V-1 verwendet wurde. Die Ausbeute betrug 74%.

## (53-1h) (fehlgeschlagene) Synthese der Verbindung VI-1

[0295] 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylsulfoxid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 3,6 g (10 mmol) der folgenden Verbindung J zugefügt. Die Mischung wurde bei 60°C für 1 Stunde gerührt. Die Reaktionslösung war jedoch nicht gefärbt, was bedeutet, dass die Farbstoffbildungsreaktion nicht stattgefunden hat.

J



[0296] Wie aus den oben gezeigten Ergebnissen ersichtlich ist, kann das erfindungsgemäße Verfahren eine Oxonolverbindung in hoher Ausbeute aus einem Pyridiniumsalz synthetisieren, selbst wenn die Oxonolverbindung nicht aus dem Pyridiniumsalz gemäß einem konventionellen Verfahren hergestellt werden konnte.

## (53-2a) Synthese der Verbindung VI-2

[0297] 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 3,3 g (10 mmol) der Verbindung V-5 zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt und in 200 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung IV-2 auszufällen. Die erhaltenen Kristalle wurden in 50 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 20 ml einer Methanollösung, enthaltend 7,4 g (75 mmol) Kaliumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung VI-2 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 50 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 80 ml Methanol zugegeben, um erneut auszufällen um die Verbindung VI-2 zu erhalten.

Menge: 8,1 g

Ausbeute: 73%

Schmelzpunkt: &gt; 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 689 nm (Wasser)

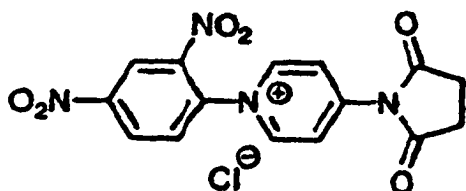
Molarer Extinktionskoeffizient: 140.000

## (53-2b) (Vergleichs-)Synthese der Verbindung VI-2.

[0298] 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 3,8 g (10 mmol) der folgenden Verbindung K zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 2 Stunden gerührt und für weitere 45 Minuten bei 75°C. Die Reaktionslösung wurde in 200 ml Aceton gegossen. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um das Triethylaminsalz der Verbindung VI-2 auszufällen. Die erhaltenen Kristalle wurden in 50 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 10 ml einer Methanollösung, enthaltend 7,4 g Kaliumacetat, zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt, um rohe Kristalle der Verbindung VI-2 auszufällen. Die rohen Kristalle wurden in 50 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 80 ml Methanol zugegeben, um erneut auszufällen um die Verbindung VI-2 zu erhalten.

Menge: 2,4 g

Ausbeute: 22%

**K**

[0299] Wie aus den oben gezeigten Ergebnissen ersichtlich ist, kann das erfindungsgemäße Verfahren eine Oxonolverbindung in hoher Ausbeute synthetisieren, da die Farbbildungsreaktion unter moderaten Bedingungen stattfindet. Andererseits synthetisiert das konventionelle Verfahren die Oxonolverbindung mit niedriger Ausbeute, da die Wirksamkeit der Farbstoffbildungsreaktion niedriger ist und da die Reaktion eine hohe Temperatur erfordert, welche eine Zersetzung der gebildeten Verbindung verursacht.

## (53-3a) Synthese der Verbindung VI-3

[0300] 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 3,3 g (10 mmol) der Verbindung V-16 zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 3 Stunden gerührt. Die Mischung wurde weiterhin in derselben Weise wie im Verfahren von 53-2a behandelt, um die Verbindung VI-3 zu erhalten.

Menge: 8,8 g

Ausbeute: 80%

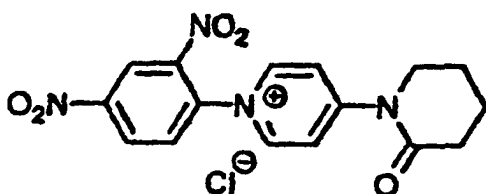
Schmelzpunkt: &gt; 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 681 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 140.000

## (53-3b) (fehlgeschlagene) Synthese der Verbindung VI-3

[0301] 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 3,8 g (10 mmol) der folgenden Verbindung L zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 2 Stunden gerührt. Jedoch war die Reaktionsmischung kaum gefärbt, welches bedeutet, dass die Farbstoffbindungsreaktion kaum voranschritt. Daher wurde die Verbindung VI-3 nicht isoliert.

**L**

## (53-4) Synthese der Verbindung VI-4

[0302] 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 3,5 g (10 mmol) der Verbindung V-17 zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 2 Stunden gerührt. Die Mischung wurde weiterhin in derselben Weise wie im Verfahren von 53-2a behandelt, um die Verbindung VI-4 zu erhalten.

Menge: 8,4 g

Ausbeute: 75%

Schmelzpunkt: &gt; 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 689 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 135.000

## (53-5) Synthese der Verbindung VI-5

[0303] 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung her-

zustellen. Zu der Lösung wurden 2,9 g (10 mmol) der Verbindung V-18 zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 2 Stunden gerührt. Die Mischung wurde weiterhin in derselben Weise wie im Verfahren von 53-2a behandelt, um die Verbindung VI-5 zu erhalten.

Menge: 7,5 g

Ausbeute: 71%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 670 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 135.000

#### (53-6) Synthese der Verbindung VI-6

**[0304]** 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 7,0 ml (50 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 4,0 g (10 mmol) der Verbindung V-19 zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 2 Stunden gerührt. Die Mischung wurde weiterhin in derselben Weise wie im Verfahren von 53-2a behandelt, um die Verbindung VI-6 zu erhalten.

Menge: 8,7 g

Ausbeute: 70%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 669 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 135.000

#### (53-7) Synthese der Verbindung VI-7

**[0305]** 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 3,4 g (10 mmol) der Verbindung V-20 zugefügt. Die Mischung wurde bei 40°C für 3 Stunden gerührt. Die Mischung wurde weiterhin in derselben Weise wie im Verfahren von 53-2a behandelt, um die Verbindung VI-7 zu erhalten.

Menge: 8,5 g

Ausbeute: 76%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 673 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 135.000

#### (53-8) Synthese der Verbindung VI-8

**[0306]** 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 3,2 g (10 mmol) der Verbindung V-28 zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 4 Stunden gerührt. Die Mischung wurde weiterhin in derselben Weise wie im Verfahren von 53-2a behandelt, um die Verbindung VI-8 zu erhalten.

Menge: 8,6 g

Ausbeute: 80%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 667 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 145.000

#### (53-9) Synthese der Verbindung VI-9

**[0307]** 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 4,3 g (10 mmol) der Verbindung V-32 zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 4 Stunden gerührt. Die Mischung wurde weiterhin in derselben Weise wie im Verfahren von 53-2a behandelt, um die Verbindung VI-9 zu erhalten.

Menge: 8,2 g

Ausbeute: 80%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 689 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 125.000

## (53-10) Synthese der Verbindung VI-10

**[0308]** 8,0 g (20 mmol) der Verbindung IV-5 wurden in 80 ml Dimethylformamid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 4,2 g (10 mmol) der Verbindung V-33 zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 3 Stunden gerührt. Die Mischung wurde weiterhin in derselben Weise wie im Verfahren von 53-2a behandelt, um die Verbindung VI-10 zu erhalten.

Menge: 9,4 g

Ausbeute: 74%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 692 nm (Wasser)

Molarer Extinktionskoeffizient: 125.000

## (53-14) Synthese der Verbindung VI-14

**[0309]** 3,6 g (20 mmol) der Verbindung IV-32 wurden in 50 ml Ethanol gelöst. Zu der Lösung wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Zu der Mischung wurden 3,3 g (10 mmol) der Verbindung V-28 zugefügt. Die Mischung wurde bei 40°C für 1 Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 200 ml Eiswasser gegossen. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung VI-14 zu erhalten.

Menge: 3,8 g

Ausbeute: 77%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 729 nm (DMF)

Molarer Extinktionskoeffizient: 135.000

## (53-15) Synthese der Verbindung VI-15

**[0310]** 5,4 g (20 mmol) der Verbindung IV-34 wurden in 40 ml Dimethylsulfoxid dispergiert. Zu der Dispersion wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Mischung wurde gerührt, um eine einheitliche Lösung herzustellen. Zu der Lösung wurden 4,7 g (10 mmol) der Verbindung V-9 zugefügt. Die Mischung wurde bei 50°C für 2 Stunden gerührt. Die Mischung wurde weiter in derselben Weise wie im Verfahren von 53-1c behandelt, um die Verbindung VI-15 zu erhalten.

Menge: 4,9 g

Ausbeute: 60%

Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 640 nm (DMF)

Molarer Extinktionskoeffizient: 140.000

## (53-16) Synthese der Verbindung VI-16

**[0311]** 5,7 g (20 mmol) der Verbindung IV-36 wurden in 50 ml Ethanol gelöst. Zu der Lösung wurden 5,6 ml (40 mmol) Triethylamin zugefügt. Zu der Mischung wurden 2,9 g (10 mmol) der Verbindung V-18 zugefügt. Die Mischung wurde bei 40°C für 3 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 200 ml Eiswasser gegossen. Ausgefallene Kristalle wurden abfiltriert, um die Verbindung VI-16 zu erhalten.

Menge: 5,4 g

Ausbeute: 78%

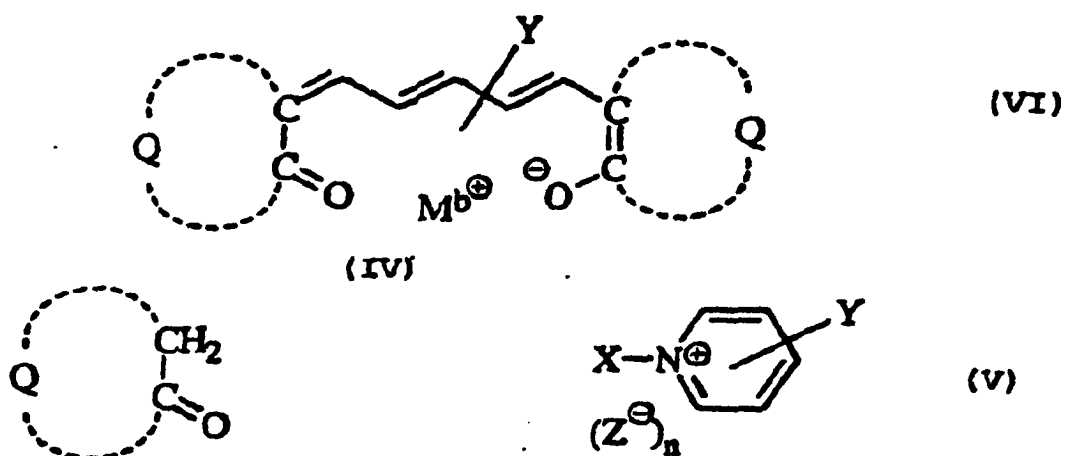
Schmelzpunkt: > 300°C

Absorptionsmaximum in Lösung: 775 nm (DMF)

Molarer Extinktionskoeffizient: 130.000

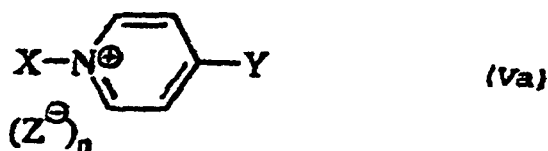
### Patentansprüche

1. Ein Verfahren für die Synthese einer Oxonolverbindung, worin eine Oxonolverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (VI), mittels einer Reaktion einer  $\alpha$ -Ketomethylen-Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (IV), mit einer Pyridinium-Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (V), synthetisiert wird:



in welchen Q eine Atomgruppe ist, die einen Kohlenstoffring oder einen heterocyclischen Ring bildet; X eine heterocyclische Gruppe ist; Y eine Substituentengruppe für die Methingruppe in der Formel (VI) oder für den Pyridiniumring in der Formel (V) ist; Z ein Anion ist; n eine ganze Zahl ist, die erforderlich für die Neutralisierung des Moleküls in der Formel (V) ist; und  $M^b$  eine Kation ist.

2. Das Verfahren für die Synthese einer Oxonolverbindung wie in Anspruch 1 beansprucht, worin die Pyridinium-Verbindung durch die folgende Formel (Va) dargestellt ist:



in welcher X eine heterocyclische Gruppe ist; Y eine Substituentengruppe für den Pyridiniumring ist; und n eine ganze Zahl ist, die erforderlich ist für die Neutralisierung des Moleküls.

3. Das Verfahren für die Synthese einer Oxonolverbindung wie in Anspruch 1 beansprucht, worin Y eine Amidogruppe, eine Sulfonamidogruppe, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe oder eine heterocyclische Gruppe ist.

4. Das Verfahren für die Synthese einer Oxonolverbindung wie in Anspruch 3 beansprucht, worin Y eine heterocyclische Gruppe, dargestellt durch die allgemeine Formel (Ya), ist:



in welcher A eine Atomgruppe ist, die einen cyclischen Amidring bildet.

5. Das Verfahren für die Synthese einer Oxonolverbindung wie in Anspruch 3 beansprucht, worin Y 4-Pyridyl ist.

6. Das Verfahren für die Synthese einer Oxonolverbindung wie in Anspruch 1 beansprucht, worin X eine heterocyclische Gruppe, dargestellt durch die folgende Formel (Xa), ist:



in welcher W eine Atomgruppe ist, die einen heterocyclischen Ring bildet.

7. Das Verfahren für die Synthese einer Oxonolverbindung wie in Anspruch 1 beansprucht, worin X Oxazol-2-yl, Oxazolin-2-yl, Thiazol-2-yl, Thiazolin-2-yl, Benzoxazolin-2-yl, Benzothiazolin-2-yl, 2-Pyridyl, 4-Pyridyl, 2-Chinoly, 2-Pyrimidyl, 2-Triazolyl oder Uracil-2-yl ist.

8. Das Verfahren für die Synthese einer Oxonolverbindung wie in Anspruch 1 beansprucht, worin Y eine heterocyclische Gruppe ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen