



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 651 023 A5

⑤① Int. Cl.4: C 07 D 213/50  
C 07 D 239/28  
C 07 D 271/04  
G 03 C 1/52

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳① Gesuchsnummer:	5018/82	⑦③ Inhaber:	Institut Khimicheskoi Fiziki Akademii Nauk SSSR, Chernogolovka (SU)
⑳② Anmeldungsdatum:	25.12.1981	⑦② Erfinder:	Emanuel, Nikolai Markovich, Moskau (SU) Kartsev, Viktor Georgievich, Chernogolovka (SU) Pokidova, Tamara Sergeevna, Chernogolovka (SU) Kirkovsky, Leonid Ivanovich, Chernogolovka (SU)
⑳③ Priorität(en):	26.12.1980 SU 3217542 26.12.1980 SU 3217543 26.12.1980 SU 3217544 26.12.1980 SU 3217545	⑦④ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich
⑳④ Patent erteilt:	30.08.1985	⑧⑥ Internationale Anmeldung:	PCT/SU 81/00079 (Ru)
⑳⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.08.1985	⑧⑦ Internationale Veröffentlichung:	WO 82/02258 (Ru) 08.07.1982

⑤④ **Alpha-Diazoacetylderivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen und ein daraus gebildetes lichtempfindliches Material.**

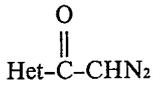
⑤⑦  $\alpha$ -Diazoacetylderivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der allgemeinen Formel (I):



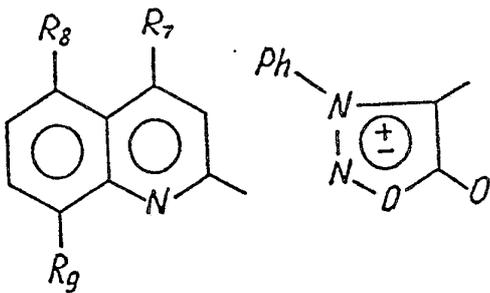
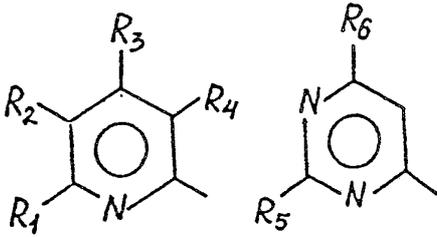
weisen lichtempfindliche Eigenschaften auf. Aus ihnen können lichtempfindliche Materialien hergestellt werden, deren polykristalline lichtempfindliche Schicht aus einem  $\alpha$ -Diazoacetylderivat der aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der Formel (I) gebildet ist.

## PATENTANSPRÜCHE

1.  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der allgemeinen Formel:

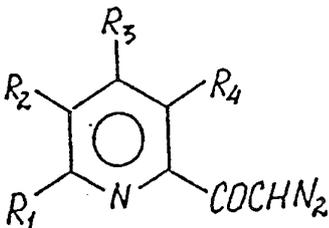


worin  
Het für die Gruppen



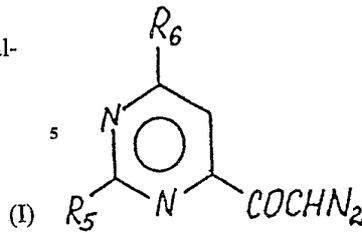
steht, in denen R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> Wasserstoff oder die Gruppen NO<sub>2</sub> oder COCHN<sub>2</sub> bedeuten; R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> gleich oder verschieden sind und für Chloratome oder die Gruppen OH, NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, N-Piperidyl, NHNHPh, N = NPh, OPh, 8-Merkaptochinolyl oder 2-Merkaptochinolyl stehen, wobei Ph Phenyl bedeutet; R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> und R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome oder die Gruppen CH<sub>3</sub> oder NO<sub>2</sub> bedeuten.

2.  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Formel:



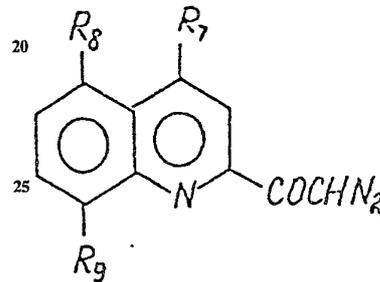
aufweisen, in der bei R<sub>3</sub> = COCHN<sub>2</sub> R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = H; bei R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = COCHN<sub>2</sub> R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = H; oder bei R<sub>1</sub> = COCHN<sub>2</sub> und R<sub>4</sub> = NO<sub>2</sub>-Gruppe R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H ist.

3.  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Formel:



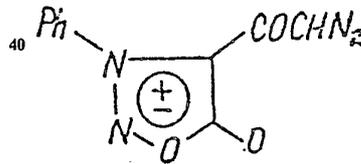
10 aufweisen, in der bei R<sub>5</sub> = Chloratom R<sub>6</sub> ein Chloratom, die OCH<sub>3</sub>-Gruppe, NH-NHPh, N = NPh, OPh, N-Piperidyl, 8-Merkaptochinolyl oder 2-Merkaptochinolyl bedeutet und bei R<sub>5</sub> = R<sub>6</sub> die Reste R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> für die OH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppe stehen.

15 4.  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Formel:



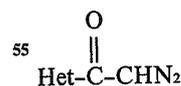
30 aufweisen, in der R<sub>7</sub> = R<sub>8</sub> = R<sub>9</sub> und für Wasserstoffatome stehen; bei R<sub>9</sub> = NO<sub>2</sub>-Gruppe R<sub>7</sub> = R<sub>8</sub> und Wasserstoffatome bedeuten; bei R<sub>8</sub> = NO<sub>2</sub>-Gruppe R<sub>7</sub> = R<sub>9</sub> und für Wasserstoffatome stehen; bei R<sub>7</sub> = NO<sub>2</sub>- oder CH<sub>3</sub>-Gruppe, R<sub>8</sub> = R<sub>9</sub> und Wasserstoffatome darstellen.

35 5.  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivat von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es die Formel:



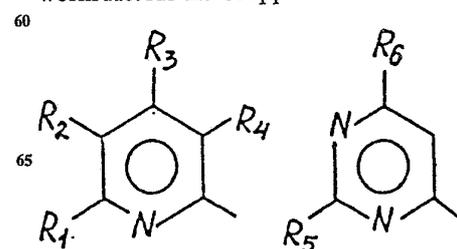
45 aufweist und 3-Phenyl-4-diazoacetylsidnon darstellt.

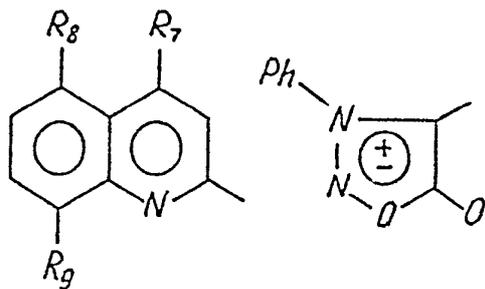
6. Lichtempfindliches Material, das aus einer Unterlage und einer lichtempfindlichen polykristallinen Schicht besteht, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtempfindliche polykristalline Schicht durch ein  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivat von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der allgemeinen Formel:



55 (I)

gebildet ist,  
worin Het für die Gruppen



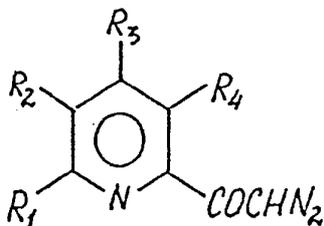


steht, in denen  $R_1, R_2, R_3, R_4$  Wasserstoff oder die Gruppen  $NO_2$  oder  $COCHN_2$  bedeuten;

$R_5$  und  $R_6$  gleich oder verschieden sind und für Chloratome oder die Gruppen  $OH, NH_2, OCH_3, N$ -Piperidyl,  $NHNHPh, N = NPh, OPh, 8$ -Merkaptochinolyl oder 2-Merkaptochinolyl stehen, wobei  $Ph$  Phenyl bedeutet;

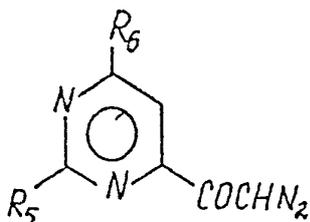
$R_7, R_8$  und  $R_9$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoffatome oder die Gruppen  $CH_3$  oder  $NO_2$  bedeuten.

7. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtempfindliche polykristalline Schicht durch  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der Formel:



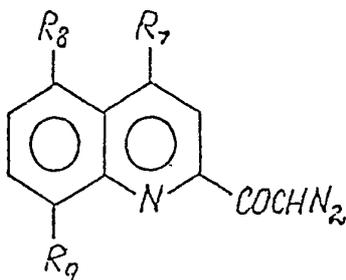
gebildet ist, in der bei  $R_3 = COCHN_2, R_1 = R_2 = R_4 = H$ ; bei  $R_1 = R_3 = COCHN_2, R_2 = R_4 = H$  oder bei  $R_1 = COCHN_2$  und  $R_4 = NO_2$ -Gruppe  $R_2 = R_3 = H$  ist.

8. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtempfindliche polykristalline Schicht durch  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der Formel:



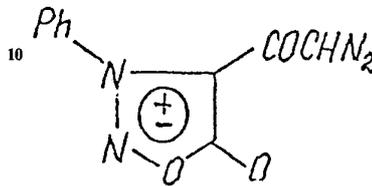
gebildet ist, in der bei  $R_5 = \text{Chloratom}, R_6$  ein Chloratom, die  $OCH_3$ -Gruppe,  $N$ -Piperidyl, 8-Merkaptochinolyl oder 2-Merkaptochinolyl bedeutet und bei  $R_5 = R_6$  die Reste  $R_5$  und  $R_6$  die  $OH$ - oder  $NH_2$ -Gruppe darstellen.

9. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtempfindliche polykristalline Schicht durch  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der Formel:



gebildet ist, in der  $R_7 = R_8 = R_9 = H$ ; bei  $R_9 = NO_2$ -Gruppe  $R_7 = R_8 = H$ ; bei  $R_8 = NO_2$ -Gruppe  $R_7 = R_9 = H$  und bei  $R_7 = NO_2$ - oder  $CH_3$ -Gruppe  $R_8 = R_9 = H$  ist.

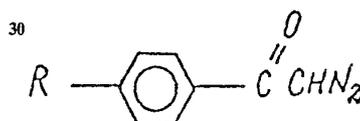
10. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtempfindliche polykristalline Schicht durch 3-Phenyl-4-diazoacetyl-derivate der Formel:



gebildet ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue chemische Verbindungen, und zwar auf  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen sowie auf ein daraus gebildetes lichtempfindliches Material.

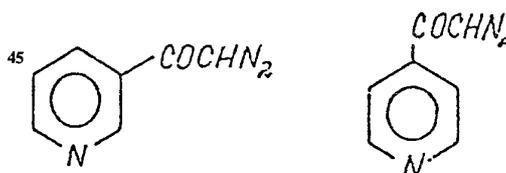
Als Strukturanaloga zu den erfindungsgemässen Verbindungen können die Diazoacetophenone der Formel:



$R = Cl, CH_3, OCH_3, NO_2$

angesehen werden.

40 Ausserdem können als Strukturanaloga zu den erfindungsgemässen neuen Verbindungen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Diazoacetylpyridine der Formel:



angesehen werden.

Die angeführten Strukturanaloga besitzen keine lichtempfindlichen Eigenschaften. Einige von ihnen wurden früher für die Untersuchung der chemischen Reaktionsfähigkeit der Diazocarbonylgruppe verwendet. Von den bekannten Stoffen, die Lichtempfindlichkeit aufweisen, seien beispielsweise genannt Diazotypieverbindungen, Spiropyrane, Derivate von Triarymethanfarbstoffen (M. W. Alfimov, O. B. Jakuschewa «Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie», Moskau, 1978, Verlag Nauka, siehe Band XIX, Seite 125, in Russisch).

Die bekannten lichtempfindlichen Verbindungen weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf. So sind beispielsweise die Diazotypieverbindungen nur gegenüber Ultraviolettlicht empfindlich und bilden ein latentes Bild, das den Prozess der Ammoniakentwicklung erfordert. Das gefärbte Bild der Spiropyrane entfärbt sich mit der Zeit; so beträgt die grösste Halbwertszeit der Entfärbung im Dunkeln etwa 30 Stunden,

was eine längere Aufbewahrung der auf ihrer Grundlage auf-  
gezeichneten Information unmöglich macht.

Bekannt sind Sidnon-Derivate, beispielsweise 4-Brom-3-  
(3-pyridyl)-sidnon, die in Aktinometern zur Indikation der  
Röntgenstrahlung verwendet werden (CSSR-Urheberschein  
172686, Klasse G03C 1/72, bekanntgemacht im Jahre 1979).

Bekannt ist die Verwendung einer festen Lösung von 1,3,3-  
Trimethyl-6'-nitro-spiropyran in Äthylcellulose in Aktinome-  
tern der UV-Strahlung (Achakazi, E. G. et al «Zur Anwen-  
dung von photochromen Stoffen als Aktinometer», Mitteil-  
ung der Akademie der Wissenschaften der Grusinischen  
SSR, 1969, Bd. 55, Seite 81-84).

Die Verwendung der genannten Verbindung gewährleistet  
eine hohe Geschwindigkeit der Messungen und gute Repro-  
duzierbarkeit. Jedoch darf die Zeit des Photometrierens nach  
der Beendigung der Belichtung des Aktinometers infolge  
bedeutender Geschwindigkeit der Dunkelentfärbung der letz-  
teren 40 Sekunden nicht übersteigen.

Unter den Stoffen, welche lichtempfindliche Eigen-  
schaften in polykristallinen Schichten zeigen, auf denen sich  
das sichtbare Bild unmittelbar im Belichtungsprozess entwick-  
elt, ohne eine anschliessende Entwicklung zu erfordern, ist  
die Verwendung von Salicylidenanilinen (Anilen) als licht-  
empfindliche polykristalline Komponente in den Materialien  
zur Aufzeichnung der optischen Information mit Hilfe eines  
Lasers oder einer anderen Quelle der UV-Strahlung bekannt  
(W. A. Bartschewskij, G. I. Laschkow, W. A. Zecholskij  
«Photochromismus und seine Anwendung», Verlag Chimija,  
Moskau 1977, Seiten 35-36, 116; P. S. do et Appl. Optics,  
1974, 13, 816-865; W. A. Bartschewskij, Zeitschrift der  
Chemischen Gesellschaft der UdSSR 1974, XIX, 4, 427).

Die lichtempfindlichen Materialien unter Verwendung  
von Anilen stellen polykristalline Schichten, matriziert durch  
zwei transparente Unterlagen (beispielsweise Quarzgläser),  
mit einer Dicke der polykristallinen Schicht von 1,8 bis  
2,2  $\mu\text{m}$ , dar. Die Aufzeichnung der Information erfolgt mit  
einem Laserstrahl und man erhält ein orangefarbenes Bild  
auf gelbem Hintergrund. Die Spektrallichtempfindlichkeit  
wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$H\lambda = \frac{1,2 \cdot 10^9}{G_{AB} \cdot \epsilon_{AA} \cdot \lambda A}$$

worin  $H\lambda$  die Belichtungsdosis der Strahlung bedeutet, die  
für die Erzeugung eines Bildes mit einer optischen Dichte  $D_B$   
 $= 0,2$  notwendig ist;  
 $G_{AB}$  die Quantenausbeute der Bildung eines gefärbten Pro-  
duktes ist;  
den Extinktionskoeffizienten der Ausgangsform bei der Wellen-  
länge darstellt;  
 $\epsilon_{AA}$  die aktivierende Strahlung bedeutet.

Nach den bekannten Angaben beträgt die Spektrallicht-  
empfindlichkeit der Salicylidenaniline  $H \sim 0,6 \text{ J/cm}^2$ . Ein  
wesentlicher Nachteil der genannten lichtempfindlichen  
Materialien ist die Umkehrbarkeit des Färbungsprozesses  
(die grösste Halbwertszeit der Entfärbung im Dunkeln  
beträgt zirka 30 Stunden), wobei die Entfärbung des Farb-  
bildes im Licht bedeutend beschleunigt wird, was die Zeit der  
Aufbewahrung und der Ausnutzung der aufgezeichneten  
Information wesentlich begrenzt.

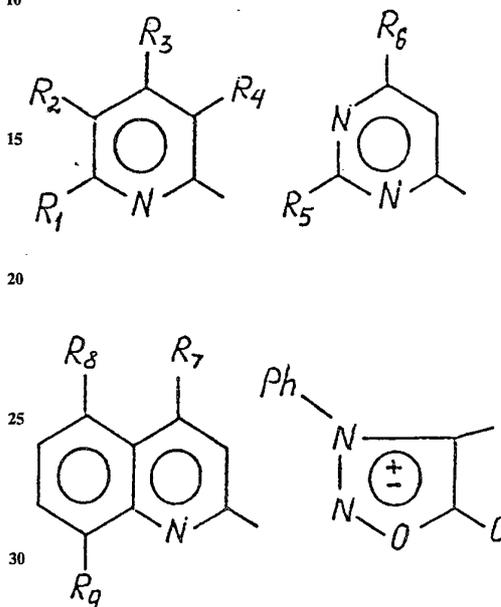
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde,  
neue sowohl im Ultraviolett- als auch im sichtbaren Spektral-  
bereich lichtempfindliche Verbindungen zu entwickeln, auf  
deren Basis es möglich wird, silberfreie lichtempfindliche  
Materialien zu entwickeln, die es gestatten, stabile kontrast-  
reiche Bilder zu erzeugen.

Die genannte Aufgabe wird gelöst durch die Entwicklung

von  $\alpha$ -Diazoacetylderivaten von aromatischen stickstoffhal-  
tigen Heterocyclen. Die erfindungsgemässen Verbindungen  
weisen die allgemeine Formel

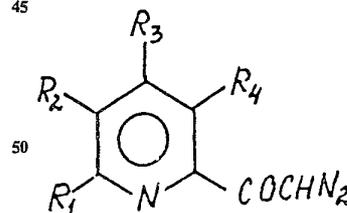


auf, worin Het für die Gruppen



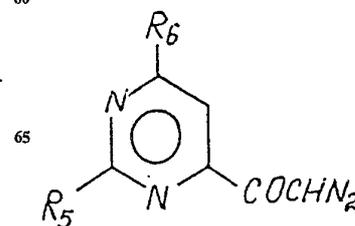
steht, in denen  $R_1, R_2, R_3, R_4$  Wasserstoff oder die Gruppen  
 $\text{NO}_2$  oder  $\text{COCHN}_2$  bedeuten;  $R_5$  und  $R_6$  gleich oder ver-  
schieden sind und für Chloratome, die Gruppen  $\text{OH}, \text{NH}_2,$   
 $\text{OCH}_3, \text{N-Piperidyl}, \text{NHNHPh}, \text{N} = \text{NPh}, \text{OPh}, 8\text{-Merkapto-}$   
 $\text{chinolyl}$  oder  $2\text{-Merkaptochinolyl}$  stehen, wobei Ph Phenyl  
bedeutet;  $R_7, R_8$  und  $R_9$  gleich oder verschieden sind und

Wasserstoffatome, die Gruppen  $\text{CH}_3$  oder  $\text{NO}_2$  bedeuten.  
Die genannten neuen Verbindungen besitzen Lichtemp-  
findlichkeit. Bevorzugt sind erfindungsgemässe  $\alpha$ -Diazoace-  
tylderivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen  
der Formel



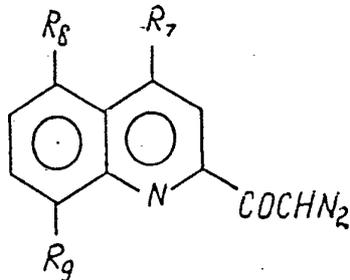
worin bei  $R_3 = \text{COHN}_2$   $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$ ; bei  $R_1 = R_3 =$   
 $\text{COCHN}_2$   $R_2 = R_4 = \text{H}$  oder bei  $R_1 = \text{COCHN}_2$  und  $R_4 = \text{NO}_2$   
 $R_2 = R_3 = \text{H}$  ist, die Empfindlichkeit im sichtbaren und  
Ultraviolettspektralbereich aufweisen.

Besonders bevorzugt sind  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivate von aro-  
matischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der Formel



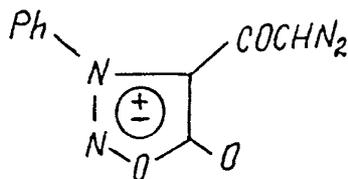
in der bei  $R_5 = \text{Chloratom}$   $R_6$  ein Chloratom, die Gruppe  $\text{OCH}_3$ , N-Piperidin, 8-Merkaptochinolyl oder 2-Merkaptochinolyl bedeutet und bei  $R_5 = R_6$  die Reste  $R_5$  und  $R_6$  die OH- oder NH-Gruppe stehen. Diese Verbindungen besitzen lichtempfindliche Eigenschaften im sichtbaren und Ultraviolett-

spektralbereich. Bevorzugt sind ebenfalls  $\alpha$ -Diazoacetylderivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der Formel



in der  $R_7 = R_8 = R_9 = \text{H}$ , bei  $R_9 = \text{NO}_2$ -Gruppe  $R_7 = R_8 = \text{H}$ , bei  $R_8 = \text{NO}_2$ -Gruppe  $R_7 = R_9 = \text{H}$ ; bei  $R_7 = \text{NO}_2$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppe  $R_8 = R_9 = \text{H}$ , die Lichtempfindlichkeit sowohl im Ultraviolett- als auch im sichtbaren Spektralbereich aufweisen.

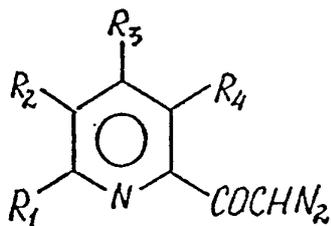
Weiter bevorzugt ist 3-Phenyl-4-diazoacetylsidnon der Formel



das Lichtempfindlichkeit sowohl im Ultraviolett- als auch im sichtbaren Spektralbereich aufweist und bei der Photoumwandlung ein gelb gefärbtes Bild erzeugt.

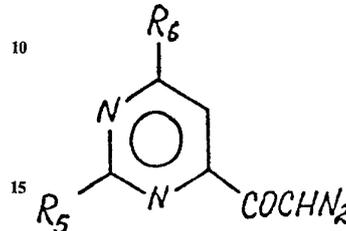
Für die Erzeugung eines stabilen kontrastreichen Bildes wurde das erfindungsgemässe lichtempfindliche Material entwickelt, das aus einer Unterlage und einer lichtempfindlichen polykristallinen Schicht besteht, die durch ein  $\alpha$ -Diazoacetylderivat von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der weiter oben angeführten Formel I gebildet ist.

Zur Aufzeichnung der Information mit Hilfe von Lasern oder einer anderen Strahlungsquelle und Erzeugung von Kontrastbildern (blaue oder braune Bilder auf schwachgelbem Hintergrund) verwendet man bevorzugt ein erfindungsgemässes lichtempfindliches Material, dessen polykristalline lichtempfindliche Schicht durch  $\alpha$ -Diazoacetylderivate der aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der Formel



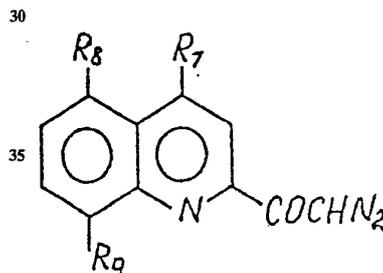
gebildet ist, in der bei  $R_3 = \text{COCHN}_2$   $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$ ; bei  $R_1 = R_3 = \text{COCHN}_2$   $R_2 = R_4 = \text{H}$  oder bei  $R_1 = \text{COCHN}_2$  und  $R_4 = \text{NO}_2$ -Gruppe  $R_2 = R_3 = \text{H}$  ist.

Zur Aufzeichnung der Information mit Hilfe von Lasern oder einer anderen Strahlungsquelle sowie zur Steigerung des Kontrastes und der Stabilität der erzeugten Bilder kann man vorzugsweise ein erfindungsgemässes lichtempfindliches Material einsetzen, dessen lichtempfindliche polykristalline Schicht durch  $\alpha$ -Diazoacetylderivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der Formel



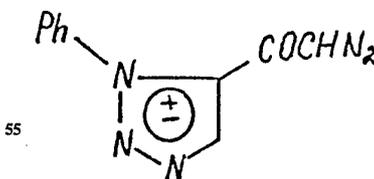
gebildet ist, in der bei  $R_5 = \text{Chloratom}$ ,  $R_6$  ein Chloratom, die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe, N-Piperidyl, 8-Merkaptochinolyl oder 2-Merkaptochinolyl bedeutet und bei  $R_5 = R_6$  die Reste  $R_5$  und  $R_6$  die OH- oder  $\text{NH}_2$ -Gruppe bedeuten.

Zur Aufzeichnung der optischen Information mit Hilfe von Lasern, von Quellen der UV-Strahlung und der sichtbaren Strahlung ( $\lambda \sim 450 \text{ nm}$ ) unter Erzeugung stabiler, kontrastreicher Bilder verwendet man vorzugsweise ein erfindungsgemässes lichtempfindliches Material, dessen lichtempfindliche polykristalline Schicht durch  $\alpha$ -Diazoacetylderivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der Formel



gebildet ist, in der  $R_7 = R_8 = R_9 = \text{H}$ ; bei  $R_9 = \text{NO}_2$ -Gruppe  $R_7 = R_8 = \text{H}$ ; bei  $R_8 = \text{NO}_2$ -Gruppe  $R_7 = R_9 = \text{H}$  und bei  $R_7 = \text{NO}_2$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppe  $R_8 = R_9 = \text{H}$  ist.

Zur Herstellung von Aktinometern zur Indikation der Röntgenstrahlung und Erweiterung des Bereiches der gemessenen Dosen der UV-Strahlung kann man bevorzugt ein lichtempfindliches Material verwenden, dessen lichtempfindliche polykristalline Schicht durch 3-Phenyl-4-diazoacetylsidnon der Formel



gebildet ist.

Die erfindungsgemässen neuen  $\alpha$ -Diazoacetylderivate von aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen gestattet es, wenn sie auf eine Unterlage aufgebracht sind, im Dunkeln stabile Bilder zu erhalten. Wie die experimentellen Daten zeigten, wird kein Abfall des Bildkontrastes im Dunkeln innerhalb von 6 Monaten beobachtet. Beim Arbeiten mit dem erhaltenen Bild im Tagesstreulicht beträgt die Halbwertszeit der Kontrastminderung 2 bis 40 Tage in Abhängigkeit von der Struktur der Verbindung, wodurch es möglich wird, die

aufgezeichnete Information längere Zeit ohne eine merkliche Senkung ihrer Qualität auszunutzen. Gegenüber den auf der Basis der Anile erhaltenen Bildern (orangefarbene Bilder auf gelbem Hintergrund) gestatten es die auf der Basis der erfindungsgemässen Verbindungen erhaltenen Materialien, kontrastreiche Bilder (leuchtend braune oder dunkelviolette Bilder auf schwachgelbem Hintergrund) zu erhalten, die zum Ablesen der Information besser geeignet sind. Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Materialien beträgt  $H\lambda \sim 0,1 \text{ J/cm}^2$  (bei  $\lambda = 300 \text{ nm}$ ), das heisst ist 6mal höher als bei den Analoga auf der Basis von Anilen.

Somit gestattet es ein Vergleich der Angaben der angestellten Untersuchungen zu den erfindungsgemässen lichtempfindlichen Verbindungen mit den Angaben zu den bekannten silberfreien lichtempfindlichen Materialien (M. W. Alfimow, O. B. Jakuschewa «Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie», XIX, Verlag Nauka, Moskau 1978, Seite 154), eine Reihe von Vorteilen der erfindungsgemässen Verbindungen zu erkennen.

I. Fehlen des Prozesses der Entwicklung im Gegensatz zu den Diazotypie-, vesikulären, Photopolymerisations-, freiradikalischen, Photoverformungs-, Photothermopolymerisations-, Lumineszenzmaterialien sowie den lichtempfindlichen Polymeren, den Materialien mit physikalischer Entwicklung und den chromierten Kolloiden. Es erfordern keine Entwicklung nur photochrome und Zyanotypiematerialien.

II. Die Materialien mit einer lichtempfindlichen Schicht auf Basis der erfindungsgemässen Verbindungen weisen gegenüber den photochromen und Diazotypiematerialien eine grössere energetische Lichtempfindlichkeit auf (bis  $5 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$  gegenüber  $10^{-2} \text{ J/cm}^2$  bei den photochromen und noch geringerer bei den Zyanotypiematerialien). In der energetischen Lichtempfindlichkeit übertreffen die erfindungsgemässen Verbindungen einige vesikuläre, Photopolymerisations-, freiradikalische, Photoverformungs-, Lumineszenzmaterialien, lichtempfindliche Polymere, chromierte Kolloide sowie Materialien mit physikalischer Entwicklung.

III. Die Materialien auf Basis der erfindungsgemässen lichtempfindlichen Verbindungen übertreffen im Auflösungsvermögen einige Diazotypie-, vesikulären, Photopolymerisations-, Photoverformungs-, Photothermopolymerisations-, Lumineszenzmaterialien sowie die lichtempfindlichen Polymere und Materialien mit physikalischer Entwicklung.

IV. Gegenüber den photochromen Materialien, für die Entfärbung des Farblichtes mit der Zeit kennzeichnend ist, entfärben sich die mit Hilfe der erfindungsgemässen Verbindungen erhaltenen Bilder nicht.

V. Die erfindungsgemässen Verbindungen übertreffen in der Spektralempfindlichkeit in dem langwelligen Bereich die negativen lichtempfindlichen Polymere, die Photoverformungs-, Photothermopolymerisations-, Zyanotypie- und Lumineszenzverbindungen (siehe auch M. V. Alfimov, O. B. Jakusheva «Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie», XIX, Verlag Nauka, Moskau 1978, Seiten 157-164).

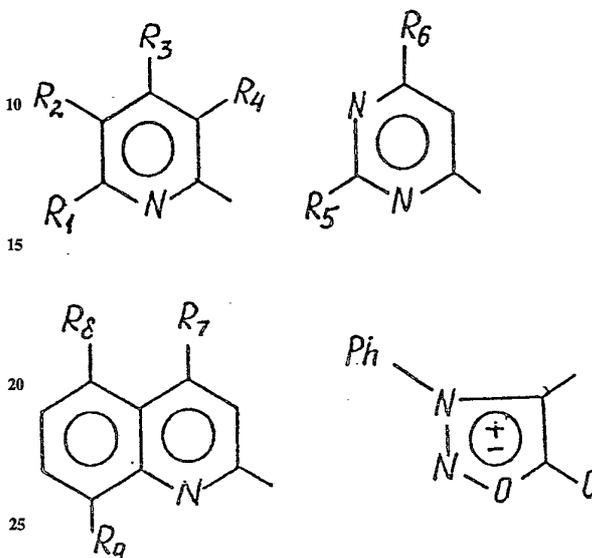
Somit übertreffen die erfindungsgemässen lichtempfindlichen Verbindungen nach dem Komplex der photographischen Kennwerte verschiedene Klassen bekannter chemischer silberfreier lichtempfindlicher Systeme.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagenen Verbindungen sind neu und in der Literatur nicht beschrieben. Wie oben hingewiesen, stellen diese Lichtempfindlichkeit aufweisenden Verbindungen  $\alpha$ -Diazoacetyl-derivate der aromatischen stickstoffhaltigen Heterocyclen der allgemeinen Formel

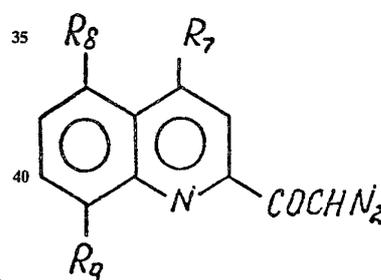


5 dar, worin Het für die Gruppen

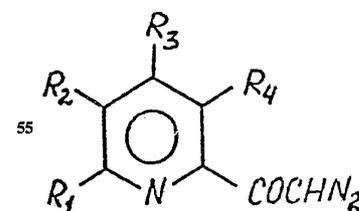


steht, in welchen die Substituenten weiter oben definiert sind.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können nach bekannten Verfahren erhalten werden. So können beispielsweise 2-Diazoacetylchinoline der allgemeinen Formel:

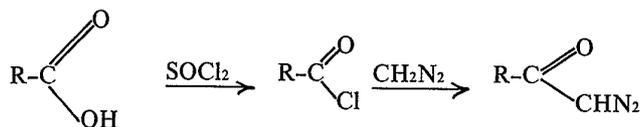


in der  $R_7 = R_8 = R_9 = \text{H}$ ; bei  $R_9 = \text{NO}_2$   $R_7 = R_8 = \text{H}$ ; bei  $R_8 = \text{NO}_2$   $R_7 = R_9 = \text{H}$ ; bei  $R_7 = \text{NO}_2$ - oder  $\text{CH}_3$ -Gruppe  $R_8 = R_9 = \text{H}$ , sowie 2-Diazoacetylpyridin-Derivate der allgemeinen Formel:

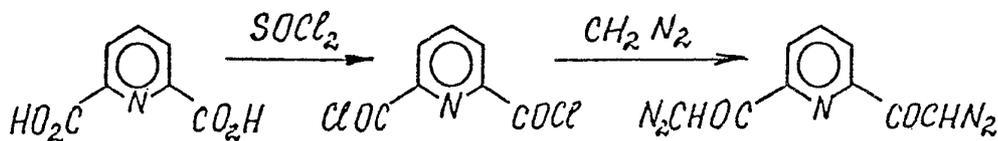


in der bei  $R_3 = \text{COCHN}_2$   $R_1 = R_2 = R_4 = \text{H}$ ; bei  $R_1 = R_3 = \text{COCHN}_2$   $R_2 = R_4 = \text{H}$ ; oder bei  $R_1 = \text{COCHN}_2$ ,  $R_4 = \text{NO}_2$ -Gruppe  $R_2 = R_3 = \text{H}$ , nach dem Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Diazoketonen erhalten werden, das beispielsweise bei der Herstellung von  $\alpha$ -Diazoacetophenonen angewandt wird (siehe Präparation der organischen Chemie I, Ver. Chemie Weinheim, 1944, 359).

Das allgemeine Schema des Verfahrens ist wie folgt:



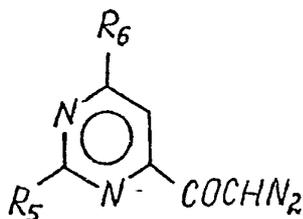
Bei der Synthese von Bisdiazaoacetylpyridinen und Trisdiazaoacetylpyridinen geht man gewöhnlich von den entsprechenden Bis- und Triskarbonsäuren aus, z.B.:



Die Synthese der als Ausgangsprodukt verwendeten pyridylsubstituierten Karbonsäuren kann nach bekannten Methoden durchgeführt (siehe A. W. Sigger, S. M. Elvain, J. Am. Chem. Soc. 57, 1135 (1935)) werden.

Die erfindungsgemässen 2-Diazoacetylpyridin-Derivate und 2-Diazoacetylchinoline unterscheiden sich von den bekannten Analoga nicht nur im Bau. Zum Unterschied von den bekannten Diazoacetylpyridin- und Diazoacetophenonderivaten weisen sie eine neue für analoge Verbindungen früher unbekannte Eigenschaft, nämlich die Lichtempfindlichkeit im sichtbaren und Ultraviolett Spektralbereich, auf.

Verbindungen, die der allgemeinen Formel (I) entsprechen, und zwar 6-Diazoacetylpyrimidin-Derivate der allgemeinen Formel



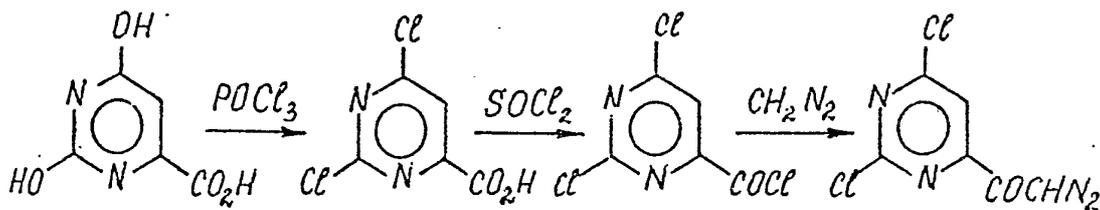
in der bei  $\text{R}_5 = \text{Cl}$ ,  $\text{R}_6$  für ein Chloratom, die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe,

N-Piperidyl, 8-Merkaptochinolyl oder 2-Merkaptochinolyl bedeutet, und bei  $\text{R}_5 = \text{R}_6$  die Reste  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  die Gruppen OH oder  $\text{NH}_2$  stehen, können ebenfalls nach bekannten Methoden (siehe US-PS 4 025 515, Klasse 260-256.4, bekanntgemacht im Jahre 1977) durch Umsetzung von 2,4-Dichlor-6-diazoacetylpyrimidin mit nukleophilen Reagenzien der allgemeinen Formel:

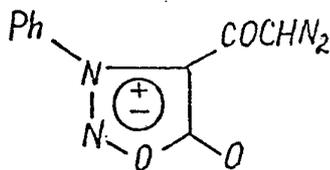
$\text{R}_6\text{H}$ ,

in der  $\text{R}_6$  obige Bedeutung hat, im Medium eines organischen Lösungsmittel (beispielsweise von Methanol) oder ohne dieses in einem 2- bis 5fachen Überschuss an dem nukleophilen Reagens in Gegenwart eines 2- bis 3fachen Überschusses an Triäthylamin (oder ohne dieses) bei einer Temperatur von 0 bis  $80^\circ\text{C}$  innerhalb von 30 Minuten bis 10 Stunden in Abhängigkeit von der Reaktion und anschließende Abtrennung des Endproduktes nach bekannten Methoden erhalten werden.

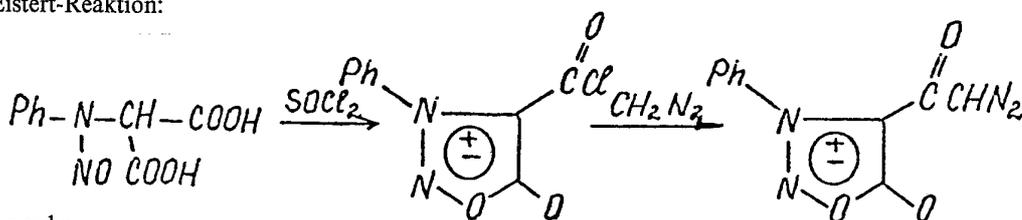
Das 2,4-Dichlor-6-diazoacetylpyrimidin kann man aus zugänglicher Orotsäure durch die stufenweise Durchführung folgender Umsetzungen erhalten:



Ferner kann das bevorzugte erfindungsgemässe 3-Phenyl-4-diazoacetylsidnon der Formel



nach dem bekannten Verfahren zur Synthese von Sidnonen unter anschließender Umwandlung in Diazoketon nach der Arndt-Eistert-Reaktion:



erhalten werden.

Es ist aus technisch-ökonomischen Gründen besonders zweckmässig, die vorgeschlagenen neuen Stoffe als lichtempfindliche Komponenten in Materialien zur Aufzeichnung optischer Information mit Hilfe von Quellen der UV-Strahlung und der sichtbaren Strahlung ( $\lambda \leq 450$  nm) zu verwenden.

Als Unterlage können in den erfindungsgemässen lichtempfindlichen Materialien beliebige für diese Zwecke gewöhnlich verwendete Materialien wie Papier, Filme, Holz usw. verwendet werden.

Die erfindungsgemässen lichtempfindlichen Materialien mit einer polykristallinen Schicht auf Basis der erfindungsgemässen neuen Verbindungen weisen eine Reihe von Vorteilen gegenüber den bekannten auf:

1. Die erfindungsgemässen neuen Verbindungen gestatten es, Bilder zu erzeugen, die im Dunkeln stabil sind. Wie die experimentellen Angaben zeigten, beobachtet man keinen Abfall des Bildkontrastes innerhalb von 6 Monaten. Beim Arbeiten mit dem erhaltenen Bild im Tagesstreulicht beträgt die Halbwertszeit der Kontrastminderung im Mittel 2 bis 40 Tage, wodurch es möglich wird, die aufgezeichnete optische Information längere Zeit ohne merkliche Senkung ihrer Qualität zu benutzen.

2. Im Vergleich mit den auf Basis von Anilen erhaltenen Bildern (orangefarbene Bilder auf gelbem Hintergrund) gestatten es die Materialien auf der Basis der erfindungsgemässen Verbindungen, kontrastreiche Bilder (braune oder blauviolette Bilder auf schwach gelbem Hintergrund) zu erhalten, die zum Ablesen der Information besser geeignet sind.

3. Die Lichtempfindlichkeit der Materialien auf der Basis der 6-Diazoacetylpyrimidine beträgt  $H\lambda = 0,2$  bis  $0,4$  J/cm<sup>2</sup> (bei  $\lambda = 300$  bis  $350$  nm), das heisst ist 1,5 bis 2mal höher als bei den Analoga auf der Basis von Anilen. Die Lichtempfindlichkeit der Materialien auf der Basis der 2-Diazoacetylchinoline beträgt  $H\lambda \sim 0,1$  J/cm<sup>2</sup> (bei  $\lambda = 300$  nm), das heisst 6mal höher als bei den Analoga auf der Basis von Anilen. Die Lichtempfindlichkeit der Materialien auf der Basis der 2-Diazoacetylpyridin-Derivate beträgt  $H\lambda = 0,2$  bis  $0,4$  J/cm<sup>2</sup> (bei  $\lambda = 300$  bis  $350$  nm), das heisst ist 1,5 bis 2mal höher als bei den Analoga auf der Basis von Anilen.

Es soll bemerkt werden, dass die Benutzung von lichtempfindlichen Materialien auf den in der Literatur beschriebenen Quarzunterlagen ihre Verwendung für die Aufzeichnung der graphischen Information, beispielsweise in den Graphogebnern die Aufzeichnung von Spektren u.a.m. begrenzt, was das Arbeiten mit diesen und die Aufbewahrung derselben erschwert.

Die Untersuchung der Materialien auf Basis der erfindungsgemässen Verbindungen unter Verwendung anderer Unterlagen, beispielsweise von Papier, der Platten Silufof UV-254, zeigten, dass diese Materialien für die Aufzeichnung der Information mit Hilfe von Lasern oder anderer Quellen der UV-Strahlung sowie der sichtbaren Strahlung geeignet sind.

Durch die hier angestellten Versuche wurde bewiesen, dass es aus technisch-ökonomischen Gründen besonders zweckmässig ist, das erfindungsgemässe 3-Phenyl-4-diazoacetyl-sidonon als lichtempfindliche Komponente in Aktinometern der UV-Strahlung zu verwenden, die von grossem praktischem Interesse für die Abstimmung optischer Geräte, Fokussierung der Strahlung verschiedener Quellen, Bestimmung der räumlichen Verteilung der Strahlungsintensität der Laser sowie für andere Fälle der Visualisierung der UV-Strahlung sind.

Ein wesentlicher Vorteil der Aktinometer auf Basis des erfindungsgemässen lichtempfindlichen 3-Phenyl-4-diazo-

acetylsidonons ist die niedrige Geschwindigkeit des Prozesses der Entfärbung, wodurch es möglich wird, die Zeitdauer des Photometriens zu vergrössern (mindestens 6 Monate bei der Aufbewahrung im Dunkeln).

5 Ausserdem ist ein wichtiger Vorteil der Ausnutzung der lichtempfindlichen Eigenschaften des 3-Phenyl-4-diazoacetylsidonons in Aktinometern der breitere Bereich der gemessenen Dosen der UV-Strahlung (von  $1 \cdot 10^{-1}$  bis  $20$  J/cm<sup>2</sup>). Dabei gestattet es der erfindungsgemässe Stoff, wesentlich 10 grössere Dosen der UV-Strahlung zu registrieren, was das Aktinometer auf der Basis des bekannten Spyropyrans nicht gewährleistet.

Die Bestimmung der Integrallichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Stoffe wurde nach der folgenden 15 Methode durchgeführt:

a) Erzeugung einer lichtempfindlichen Schicht  
Die lichtempfindlichen Schichten erhielt man durch Aufbringen einer Lösung des jeweiligen Diazoketons in Chloroform auf Barytpapier unter anschliessendem Eindampfen des 20 Lösungsmittels.

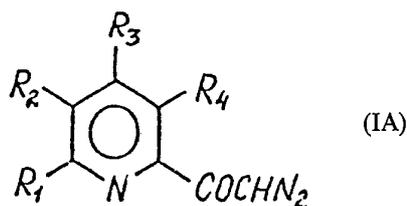
b) Belichtung der lichtempfindlichen Schicht  
Die Belichtung der lichtempfindlichen Schichten erfolgte 25 mit totalem Strom der Quarzquecksilberlampe, deren Integralleistung in der Belichtungs ebene  $1,3 \cdot 10^{-2}$  W/cm<sup>2</sup> betrug. Die Abschwächung des Lichtstroms wurde mit elektrischem Sektorenverschluss vorgenommen, dessen Durchlässigkeitsfaktoren eine geometrische Reihe mit dem Modul  $\frac{1}{2}$  bilden. 30 Im Ergebnis erhält man eine Serie von sieben Bereichen.

c) Messung der optischen Dichte der einzelnen Bereiche  
Die Messung der optischen Dichte der einzelnen Bereiche erfolgte auf sowjetischen Densitometern und dem Densitometer RD-519 (Firma Macbeth, England) unter Verwendung 35 entsprechender Farbfilter bei der Messung gefärbter Proben. Die Angaben zum Effekt der Einwirkung verschiedener Strahlendosen auf die lichtempfindlichen Schichten analysierte man nach den charakteristischen Kurven (Abhängigkeit von D von  $\log H$ , worin H die Belichtungsstrahlendosis in J/cm<sup>2</sup> bedeutet, die dem Produkt aus der Lichtstromleistung E und der jeweiligen Belichtungszeit  $\tau$  bedeutet). Da in keinem der Fälle die optischen Dichten des Bildes  $D = 1$  40 erreicht wurden, benutzte man für die Abschätzung der Lichtempfindlichkeit das Kriterium  $D = 0,2$  (über dem Schleier). Die Angaben zur Integrallichtempfindlichkeit sind in den Tabellen 1-3 angeführt.

Die Bestimmung der Spektralempfindlichkeit wurde auf 50 dem Spektrosensitometer FCP-9 mit Quarzoptik und Quarzquecksilberlampe als UV-Strahlungsquelle durchgeführt. Die optischen Dichten der erhaltenen Bilder wurden halbquantitativ durch Vergleich mit den bekannten Dichten der Bilder der Bereiche, erhalten bei der Integralsensitometrie, bewertet. 55 Jedoch unterscheiden sich die Intensitäten der einzelnen Linien in dem Spektrum der Quarzquecksilberlampe, weshalb die Angaben zu den Dichten der Bilder auf die Einzelstrahlungsleistung der Linie reduziert wurden (die Angaben über die Spektralverteilung der Energie wurden früher mit Hilfe eines Thermoelementes erhalten). Die Kurve der Spektrallichtempfindlichkeit entspricht qualitativ dem Absorptionsspektrum. Die Angaben zur Spektralempfindlichkeit sind in der Tabelle angeführt.

Das Auflösungsvermögen der Schichten auf der Basis der 65 erfindungsgemässen Diazocarbonylverbindungen wurde auf einem Resolvometer bestimmt unter anschliessender Untersuchung der erhaltenen Bilder unter dem Mikroskop. Für alle untersuchten Materialien betrug  $R > 900$  mm<sup>-1</sup>.

Tabelle 1  
Lichtempfindlichkeit und physikalisch-chemische Kennwerte der  
2-Diazoacetylpyridin-Derivate

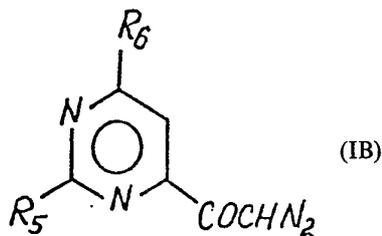


Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Lichtempfindlichkeit S <sub>0,2</sub> (m <sup>2</sup> /J)
1.	H	H	H	H	0,14 ± 0,01 × 10 <sup>-5</sup>
2.	COCHN <sub>2</sub>	H	H	H	1,3 ± 0,1 × 10 <sup>-5</sup>
3.	H	H	COCHN <sub>2</sub>	H	1,0 ± 0,1 × 10 <sup>-5</sup>
4.	COCHN <sub>2</sub>	H	COCHN <sub>2</sub>	H	1,4 ± 0,1 × 10 <sup>-5</sup>
5.	COCHN <sub>2</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	1,2 ± 0,1 × 10 <sup>-5</sup>

Das Auflösungsvermögen aller erfindungsgemässen Verbindungen beträgt > 900 Linien/mm. In der IR-Spektren der Verbindungen 1 beobachtet man intensive Absorptions-

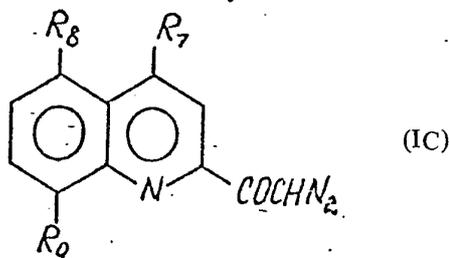
20 banden der N = N-Gruppen bei  $\nu$  2100 cm<sup>-1</sup> sowie Absorptionsbanden der C = O- und C = N-Gruppen bei 1580-1640 cm<sup>-1</sup>.

Tabelle 2  
Photo- und physikalisch-chemische Kennwerte der 6-Diazoacetylpyrimidine



Nr.	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Schmp. °C	Gef. %	Ber. %	Lichtempfindlichkeit S <sub>0,2</sub> (m <sup>2</sup> /J)	
1.	Cl	Cl	145	25,65	25,81	0,5 × 10 <sup>-5</sup>	70
2.	Cl	OCH <sub>3</sub>	138-140	26,18	26,35	0,25 × 10 <sup>-5</sup>	75
3.	Cl	N-Pyp	102-104	26,20	26,37	0,2 × 10 <sup>-5</sup>	65
4.	Cl	NHNHPh	152-154	29,01	29,12	0,4 × 10 <sup>-5</sup>	64
5.	Cl	N=NPh	116-117	29,14	29,32	0,15 × 10 <sup>-5</sup>	70
6.	Cl	OPh	146	20,18	20,40	0,3 × 10 <sup>-5</sup>	50
7.	Cl	NHPh	160	25,38	25,59	0,25 × 10 <sup>-5</sup>	56
8.	Cl	8-Merkaptochinotyl	156-158	21,11	21,24	0,3 × 10 <sup>-5</sup>	82
9.	Cl	2-Merkaptochinotyl	Zers. 150	21,09	21,24	0,35 × 10 <sup>-5</sup>	87
10.	OH	OH	Zers. 185	30,97	31,11	0,5 × 10 <sup>-5</sup>	56
11.	H <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Zers. 195	46,89	47,19	0,25 × 10 <sup>-5</sup>	67

Tabelle 3  
Photokennwerte der 2-Diazoacetylchinoline



Nr.	R <sub>9</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>7</sub>	Lichtempfindlichkeit S <sub>0,2</sub> (m <sup>2</sup> /J)
1.	H	H	H	2,1 ± 0,2 × 10 <sup>-5</sup>
2.	NO <sub>2</sub>	H	H	1,9 ± 0,2 × 10 <sup>-5</sup>
3.	H	NO <sub>2</sub>	H	1,8 ± 0,2 × 10 <sup>-5</sup>
4.	H	H	NO <sub>2</sub>	1,5 ± 0,15 × 10 <sup>-5</sup>
5.	H	H	CH <sub>3</sub>	2,2 ± 0,2 × 10 <sup>-5</sup>

Ein Vergleich der Angaben der zu den erfindungsgemässen lichtempfindlichen Materialien auf Basis der erfindungsgemässen Verbindungen angestellten Untersuchungen mit den Angaben zu den bekannten silberfreien lichtempfindlichen Materialien (M. W. Alfimow, O. B. Jakuschewa «Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie», XIX, Verlag Nauka, Moskau 1978, Seite 154) lässt eine Reihe von Vorteilen der erfindungsgemässen Materialien erkennen (siehe Tabelle 1 und 2).

I. Fehlen des Prozesses der Entwicklung im Gegensatz zu den Diazotypie-, vesikulären, Photopolymerisations-, freiradikalischen, Photoverformungs-, Photothermopolymerisations-, Lumineszenzmaterialien sowie den lichtempfindlichen Polymeren, den Materialien mit physikalischer Entwicklung und den chromierten Kolloiden. Es erfordern keine Entwicklung nur photochrome und Zyanotypiematerialien.

II. Die Materialien mit einer lichtempfindlichen Schicht auf der Basis der erfindungsgemässen Verbindungen weisen gegenüber den photochromen und Diazotypiematerialien eine grössere energetische Lichtempfindlichkeit auf (bis  $5 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$  gegenüber  $10^{-2} \text{ J/cm}^2$  bei den photochromen und noch geringerer bei den Zyanotypiematerialien). In der energetischen Lichtempfindlichkeit übertreffen die erfindungsgemässen Verbindungen einige vesikuläre, Photopolymerisations-, freiradikalische, Photoverformungs-, Lumi-

neszenzmaterialien, lichtempfindliche Polymere, chromierte Kolloide sowie Materialien mit physikalischer Entwicklung.

III. Die Materialien auf der Basis der erfindungsgemässen lichtempfindlichen Verbindungen übertreffen im Auflösungsvermögen einige Diazotypie-, vesikuläre, Photopolymerisations-, Photoverformungs-, Photothermopolymerisations-, Lumineszenzmaterialien sowie die lichtempfindlichen Polymere und Materialien mit physikalischer Entwicklung.

IV. Gegenüber den photochromen Materialien, für die Entfärbung des Farbbildes mit der Zeit kennzeichnend ist, entfärben sich die mit Hilfe der erfindungsgemässen Verbindungen erhaltenen Bilder nicht.

V. Die erfindungsgemässen Verbindungen übertreffen in der Spektralempfindlichkeit in dem langwelligen Bereich die negativen lichtempfindlichen Polymere, die lichtempfindlichen Photoverformungs-, Photothermopolymerisations-, Zyanotypie- und Lumineszenzverbindungen (siehe auch M. W. Alfimow, O. B. Jakuschewa «Fortschritte der wissenschaftlichen Photographie», XIX, Verlag Nauka, Moskau 1978, Seiten 157–164).

Somit übertreffen die erfindungsgemässen lichtempfindlichen Verbindungen nach dem Komplex der photographischen Kennwerte verschiedene Klassen bekannter chemischer silberfreier lichtempfindlicher Systeme.

Tabelle 4

## Photographische Kennwerte der lichtempfindlichen Verbindungen

Lfd. Nr.	Lichtempfindliche Stoffe	Entwicklung	Bereich der Spektralempfindlichkeit	Beständigkeit des Farbbildes	Registrierungstyp
1	2	3	4	5	6
1.	2-Diazoacetylchinoline (erfindungsgemäss)	keine	300–450	+	Amplitudentyp
2.	2-Diazoacetylpyridine (erfindungsgemäss)	keine	300–450	+	Amplitudentyp
3.	2-Diazoacetylpyrimidine (erfindungsgemäss)	keine	300–450	+	Amplitudentyp
4.	3-Phenyl-4-diazoacetylsidnon (erfindungsgemäss)	keine	300–450	+	Amplitudentyp
5.	Diazotypiestoffe	Behandlung mit Ammoniak	300–500	+	Amplitudentyp
6.	Vesikuläre Stoffe	durch Wärme	300–500	+	Phasentyp
7.	Photochrome Stoffe	keine	250–700	–	Amplitudentyp, Phasentyp
8.	Lichtempfindliche Polymere	Wäsche in entsprechender Lösung	250–400	+	Relief-Phasen-Typ
9.	Photopolymerisationsstoffe	Wäsche in entsprechender Lösung	280–700	+	Relief-Phasen-Typ
10.	Freiradikalische Stoffe	optische	300–500	+	Amplitudentyp
11.	Chromierte Kolloide	Wäsche in Wasser	250–580	+	Relief-Phasen-Typ
12.	Photoverformungsstoffe	durch Wärme	250–400	+	Relief-Phasen-Typ
13.	Photothermopolymerisationsstoffe	durch Wärme	220–260	+	Relief-Phasen-Typ
14.	Cyanotypiestoffe	keine	280–400	+	Amplitudentyp
15.	Lumineszenzstoffe	optische	250–380	–	Amplitudentyp

Zum besseren Verstehen der vorliegenden Erfindung werden folgende Beispiele für die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen angeführt.

#### Beispiel 1

2-Diazoacetylchinolin ( $R_7 = R_8 = R_9 = H$ ).

Einer ätherischen Lösung von Diazomethan, erhalten durch alkalische Zersetzung von 12 g Nitrosomethylharnstoff unter intensivem Rühren und Abkühlen auf eine Temperatur von  $-15^\circ\text{C}$ , tropft man innerhalb von 20 Minuten eine ätherische Lösung von 4,5 g (0,024 Mol) Chinaldinsäurechlorid zu. Nach der Beendigung des Zutropfens rührt man das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten ohne Kühlung, indem man die Temperatur auf  $0^\circ\text{C}$  bringt. Den Äther dampft man ein und kristallisiert den kristallinen Niederschlag aus Hexan um. Die Ausbeute an 2-Diazoacetylchinolin beträgt 3,2 g (76%), der Schmelzpunkt  $73-74^\circ\text{C}$ .

Analyse für  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ .

Gef. %: C 67,18; H 3,46.

Ber. %: C 67,01; H 3,55.

$R_f = 0,64$  (Benzol/Äthylacetat-System, 9:1), Silufol UV-254.

#### Beispiel 2

4-Methyl-2-diazoacetylchinolin ( $R_8 = R_9 = H$ ,  $R_7 = \text{CH}_3$ ).

Diese Verbindung erhält man unter den Bedingungen, die den in Beispiel 1 beschriebenen analog sind. Die Ausbeute beträgt 72%, der Schmelzpunkt  $68^\circ\text{C}$ .

Analyse für  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ .

Gef. %: C 68,11; H 4,37.

Ber. %: C 68,25; H 4,27.

$R_f = 0,72$  (Benzol/Äthylacetat-System, 9:1), Silufol UV-254.

#### Beispiel 3

4-Nitro-2-diazoacetylchinolin ( $R_8 = R_9 = H$ ,  $R_7 = \text{NO}_2$ ).

Eine Lösung von 2,37 g (10 Mol) 4-Nitrochinaldinsäurechlorid in 40 ml absolutem Äther tropft man innerhalb von 20 Minuten einer auf eine Temperatur von  $-15^\circ\text{C}$  abgekühlten ätherischen Lösung von Diazomethan, erhalten aus 20 g Nitrosomethylharnstoff unter kräftigem Rühren zu. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von  $-35^\circ$  bis  $-40^\circ\text{C}$  ab und hält bei dieser Temperatur 1 Stunde lang. Der ausgefallene kristalline Niederschlag wird filtriert und aus Hexan umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 1,59 g (66%), der Schmelzpunkt ist  $105^\circ\text{C}$ .

Analyse für  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ .

Gef. %: C 54,40; H 2,51.

Ber. %: C 54,55; H 2,48.

$R_f = 0,53$  (Benzol/Äthylacetat-System, 6:1), Silufol UV-254.

#### Beispiel 4

5-Nitro-2-diazoacetylchinolin ( $R_7 = R_9 = H$ ,  $R_8 = \text{NO}_2$ ).

Diese Verbindung erhält man unter den Bedingungen, die den in Beispiel 3 beschriebenen analog sind, aus 5-Nitrochinaldinsäurechlorid und Diazomethan. Die Ausbeute beträgt 70%, der Schmelzpunkt  $133-134^\circ\text{C}$ .

Analyse für  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ .

Gef. %: C 54,38; H 2,44.

Ber. %: C 54,38; H 2,44.

Ber. %: C 54,55; H 2,48.

$R_f = 0,55$  (Benzol/Äthylacetat-System, 6:1), Silufol UV-254.

#### Beispiel 5

8-Nitro-2-diazoacetylchinolin ( $R_9 = \text{NO}_2$ ,  $R_7 = R_8 = H$ ).

Diese Verbindung erhält man unter den Bedingungen, die den in Beispiel 3 beschriebenen analog sind, aus 8-Nitrochinaldinsäurechlorid und Diazomethan. Die Ausbeute beträgt 58%, der Schmelzpunkt ist  $155-157^\circ\text{C}$  (Zersetzung).

Analyse für  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ .

Gef. %: C 54,42; H 2,47.

Ber. %: C 54,55; H 2,48.

$R_f = 0,52$  (Benzol/Äthylacetat-System, 6:1), Silufol UV-254.

#### Beispiel 6

2-Diazoacetylpyridin ( $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ ).

Stufe 1: Herstellung von  $\alpha$ -Pikolinsäurechlorid 20 g  $\alpha$ -Pikolinsäure kocht man mit 38 g Thionylchlorid in Gegenwart von 0,5 ml Dimethylformamid innerhalb von 10 Stunden. Das überschüssige Thionyl wird abdestilliert. Der Rückstand wird zweimal jeweils mit 40 ml Hexan extrahiert. Das Hexan dampft man ein und destilliert den Rückstand, indem man die Fraktion vom Siedepunkt  $76-82^\circ\text{C}$  (10 Torr) sammelt. Die Ausbeute an Säurechlorid beträgt 15,7 g (69%).

Stufe 2: Herstellung von 2-Diazoacetylpyridin

Einer ätherischen Lösung von Diazomethan, erhalten aus 27 g Nitrosomethylharnstoff, tropft man unter sorgfältigem Verrühren und Abkühlen auf eine Temperatur von  $-15^\circ\text{C}$  eine Lösung von 7,1 g (0,05 Mol)  $\alpha$ -Pikolinsäurechlorid in 40 ml absolutem Äther innerhalb von 30 Minuten zu. Es wird eine weitere Stunde gerührt, indem man die Temperatur auf  $0^\circ\text{C}$  bringt. Man dampft den Äther ein und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Hexan um. Die Ausbeute an 2-Diazoacetylpyridin beträgt 5,2 g (71%), der Schmelzpunkt ist  $50^\circ\text{C}$ .

Analyse für  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ .

Gef. %: C 48,82; H 2,70.

Ber. %: C 48,98; H 2,72.

$R_f = 0,51$  (Benzol/Äthylacetat-System, 9:1), Silufol UV-254.

#### Beispiel 7

2,6-Bisdiazoacetylpyridin ( $R_1 = \text{COCHN}_2$ ,  $R_2 = R_3 = R_4 = H$ ).

Stufe 1: Das 2,6-Pyridindikarbonsäuredichlorid erhält man unter den in Beispiel 6 beschriebenen analogen Bedingungen aus 8 g 2,6-Pyridinkarbonsäuredichlorid und einer ätherischen Lösung von Diazomethan, erhalten aus 40 g Nitrosomethylharnstoff. Der ausgefallene Niederschlag wird filtriert und aus Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 7,9 g (94%), die Zersetzungstemperatur ist  $150^\circ\text{C}$ .

Analyse für  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_2$ .

Gef. %: C 50,12; H 2,24.

Ber. %: C 50,23; H 2,32.

$R_f = 0,46$  (Benzol/Äthylacetat-System, 1:1), Silufol UV-254.

#### Beispiel 8

2,4-Bisdiazoacetylpyridin ( $R_1 = R_2 = R_4 = H$ ;  $R_3 = \text{COCHN}_2$ ).

Die Stufen 1 und 2 werden unter den den in Beispiel 6 und 7 beschriebenen analogen Bedingungen durchgeführt. Die Ausbeute an 2,4-Bisdiazoacetylpyridin beträgt 82%, der Schmelzpunkt ist  $155^\circ\text{C}$  (Zersetzung).

Analyse für  $C_9H_5N_5O_2$ .

Gef. %: C 50,08; H 2,18.

Ber. %: C 50,23; H 2,32.

$R_f = 0,33$  (Benzol/Äthylacetat-System, 1:1), Silufol UV-254.

#### Beispiel 9

2,4,6-Trisdiazoacetylpyridin ( $R_1 = R_3 = COCHN_2$ ,  $R_2 = R_4 = H$ ).

Die Stufen 1 und 2 werden unter den den in Beispiel 6 und 7 beschriebenen analogen Bedingungen durchgeführt. Das Diazomethan erhält man bei der Verwendung von Tris-Säurechlorid. Die Ausbeute an 2,4,6-Trisdiazoacetylpyridin beträgt 95%, die Zersetzungstemperatur beträgt 160–165°C.

Analyse für  $C_{11}H_6O_3N_7$ .

Gef. %: C 46,48; H 1,91.

Ber. %: C 46,64; H 1,77.

$R_f = 0,24$  (Benzol/Äthylacetat-System, 1:1), Silufol UV-254.

#### Beispiel 10

2,6-Bisdiazoacetyl-3-nitropyridin ( $R = COCHN_2$ ,  $R_2 = R_3 = H$ ).

Stufe 1: Herstellung von 3-Nitro-2,6-pyridincarbonsäure 83 g Kaliumpermanganat löst man in 1,4 Liter Wasser unter Erhitzen auf und gibt 17,6 g 3-Nitro-2,6-lutidin zu. Das Gemisch kocht man 2 Stunden, filtriert den Niederschlag, dampft die Mutterlauge auf 150 ml ein, säuert mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 bis 2 an, kühlt ab, filtriert den ausgefallenen orangefarbenen kristallinen Niederschlag und trocknet. Die Ausbeute beträgt 14 g (48%).

Stufe 2: Man erhält 3-Nitro-2,6-pyridincarbonsäurechlorid unter den den in der Stufe 1 des Beispiels 7 genannten analogen Bedingungen. Die Ausbeute beträgt 56%.

Stufe 3: Man erhält 2,6-Bisdiazoacetyl-3-nitropyridin unter den den in der Stufe 2 des Beispiels 6 beschriebenen analogen Bedingungen. Es wird aus Äther umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 58%, der Schmelzpunkt ist 108°C.

Analyse für  $C_9H_4N_6O_4$ .

Gef. %: C 41,42; H 1,48.

Ber. %: C 41,54.

$R_f = 0,75$  (Benzol/Äthylacetat-System, 3:1), Silufol UV-254.

#### Beispiel 11

2,4-Dichlor-6-diazoacetylpyrimidin ( $R_5 = R_6 = Cl$ ).

15,6 g (0,1 Mol) Orotsäure erhitzt man mit 37 g (0,22 Mol) Phosphor (Y)-oxychlorid bei einer Temperatur von 107°C innerhalb von 10 Stunden, destilliert das Phosphor (Y)-oxychlorid ab, gibt 48 g Thionylchlorid und einige Tropfen Dimethylformamid zu. Man erhitzt das Reaktionsgemisch innerhalb von 48 Stunden, destilliert das überschüssige Thionylchlorid ab und destilliert den Rückstand im Vakuum, indem man die Fraktion vom Siedepunkt 75–90°C/1 Torr sammelt. Die Ausbeute an 2,4-Dichlor-6-pyrimidincarbonsäurechlorid beträgt 7,7 g (43,6%), der Schmelzpunkt beträgt 28–30°C.

Einer über der Lösung von Kaliumhydroxyd getrockneten ätherischen Lösung von Diazomethan (250 ml), erhalten bei Zersetzung von 25 g N-Nitrozomethylharnstoff durch die Einwirkung von 140 ml 40%iger wässriger Lösung von Ätzkali, tropft man unter kräftigem Rühren und Abkühlen der Reaktionsmasse auf eine Temperatur von (–10) bis (–15°C) eine Lösung von 7,7 g 2,4-Dichlor-6-pyrimidin-carbonsäure in 30 ml absolutem Äther innerhalb von 20 Minuten zu. Der

gebildete Niederschlag wird filtriert, mit Äther gewaschen und auf dem Filter getrocknet.

Die Ausbeute an 2,4-Dichlor-6-diazoacetylpyrimidin beträgt 5,5 g (70%), der Schmelzpunkt ist 145°C (Zersetzung).

5 Analyse für  $C_6H_2N_4OCl_2$ .

Gef. %: C 33,04; H 0,95.

Ber. %: C 33,21; H 0,95.

#### Beispiel 11a

2,4-Dioxy-6-diazoacetylpyrimidin.

Einer Suspension von 1,08 g (6 mMol) feinverriebenem 2,4-Dichlor-6-diazoacetylpyrimidin in 20 ml Wasser gibt man 3 g (30 mMol) Triäthylamin zu und kocht bis zur vollständigen Auflösung des Niederschlages. Die Lösung dampft man auf 5 ml ein, filtriert den nach der Abkühlung ausgefallenen Niederschlag, wäscht zweimal mit kaltem Wasser (je 1 ml) und kristallisiert aus Wasser um. Die Ausbeute beträgt 20 500 ml (56%), die Zersetzungstemperatur ist 185°C.

Analyse für  $C_6H_5N_4O_3$ .

Gef. %: C 39,62; H 2,70.

25 Ber. %: C 39,79; H 2,78.

#### Beispiel 12

2,4-Diamino-6-diazoacetylpyrimidin ( $R_1 = R_2 = NH_2$ ).

1,08 g (5 mMol) 2,4-Dichlor-6-diazoacetylpyrimidin vermischt man mit 40 ml absolutem Äthanol, erhitzt bis zum Sieden und leitet in die siedene Äthanollösung innerhalb von 2 Stunden einen intensiven Ammoniakstrom ein. Nach der Abkühlung des Reaktionsgemisches filtriert man den ausgefallenen Niederschlag, wäscht zweimal mit Äthanol, trocknet und kristallisiert aus Tetrahydrofuran um. Die Ausbeute an 2,4-Diamino-6-diazoacetylpyrimidin beträgt 0,55 g (67%), die Zersetzungstemperatur ist 195°C.

Analyse für  $C_6H_6N_6O$ .

40 Gef. %: C 40,32; H 3,30; N 47,28.

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

#### Beispiel 13

45 2-Chlor-4-methoxy-6-diazoacetylpyrimidin ( $R_5 = Cl$ ,  $R_6 = OCH_3$ ).

Einer Lösung von 1,08 g Natriummethylat in 20 ml Methanol gibt man unter kräftigem Rühren 1,08 g (5 mMol) 2,4-Dichlor-6-diazoacetylpyrimidin bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 0 bis 5°C zu. Nach 4 Stunden filtriert man den flockigen Niederschlag, wäscht mit Methanol, trocknet auf dem Filter und kristallisiert aus Benzol um. Die Ausbeute an 2-Chlor-4-methoxy-6-diazoacetylpyrimidin beträgt 0,33 g (75%), der Schmelzpunkt ist 138–140°C.

55 Analyse für  $C_7H_5N_4O_2Cl$ .

Gef. %: C 39,67; H 2,29.

Ber. %: C 39,53; H 2,35.

#### Beispiel 14

2-Chlor-4-(N-piperidyl)-6-diazoacetylpyrimidin ( $R_5 = Cl$ ;  $R_6 = N$ -Piperidyl).

Einer Lösung von 0,8 ml (5facher Überschuss) Piperidin in 65 20 ml absolutem Äthanol gibt man 760 mg (3,5 mMol) 2,4-Dichlor-6-diazoacetylpyrimidin zu, verrührt innig bei Zimmertemperatur innerhalb von 6 Stunden. Das Reaktionsgemisch kühlt man auf eine Temperatur von 0°C ab, filtriert

den gelblichen Niederschlag, wäscht mit kaltem Äthanol und trocknet. Die Ausbeute an 2-Chlor-4-(N-piperidyl)-6-diazoacetylpyrimidin beträgt 600 mg (65%), der Schmelzpunkt beträgt 102–104°C.

Analyse für  $C_{11}H_{12}N_5OCl$ .

Gef. %: C 49,84; H 4,56.

Ber. %: C 49,72; H 4,52.

#### Beispiel 15

2-Chlor-4-phenylhydrazo-6-diazoacetylpyrimidin ( $R_5 = Cl$ ;  $R_6 = NHNHPh$ ).

Einer Lösung von 648 mg (6 mMol) Phenylhydrazin und 0,5 ml Triäthylamin in 10 ml Methanol gibt man 651 mg (3 mMol) 2,4-Dichlor-6-diazoacetylpyrimidin (erhalten analog zu Beispiel 1) zu. Das Gemisch verrührt man bei Zimmertemperatur innerhalb von 3 Stunden. Den ausgefallenen leuchtend gelben Niederschlag filtriert man, wäscht mit kaltem Methanol und trocknet. Die Ausbeute an 2-Chlor-4-phenylhydrazo-6-diazoacetylpyrimidin beträgt 550 mg (64%), der

Schmelzpunkt ist 152–154°C.

Analyse für  $C_{12}H_9N_6OCl$ .

Gef. %: C 50,14; H 3,08.

Ber. %: C 50,0; H 3,13.

#### Beispiel 16

2-Chlor-4-phenylazo-6-diazoacetylpyrimidin ( $R_5 = Cl$ ,  $R_6 = -N = N - Ph$ ).

280 mg (1 mMol) 2-Chlor-4-phenylhydrazo-6-diazoacetylpyrimidin, erhalten im Beispiel 15, kocht man in 10 ml Benzol in Gegenwart von aktiviertem pulverförmigem Mangandioxyd innerhalb von 6 Stunden mit einem Dien-Stark-Aufsatz (indem man das sich ausscheidende Wasser abdestilliert). Die heisse benzolische Lösung wird durch Filtrieren von dem Mangandioxydniederschlag abgetrennt. Die Lösung dampft man ein und kristallisiert den leuchtend orangefarbenen Niederschlag aus Benzol um. Die Ausbeute beträgt 196 mg (70%), der Schmelzpunkt beträgt 116–117°C.

Analyse für  $C_{12}H_7N_6OCl$ .

Gef. %: C 50,4;

Ber. %: C 50,3.

#### Beispiel 17

3-Phenyl-4-diazoacetylsidnon 2,24 g (0,01 Mol) N-Phenyl-N-nitroso-N-aminomalonsäure und 10 ml Thionylchlorid erwärmt man innerhalb von 20 Stunden bei einer Temperatur von 50°C, destilliert das überschüssige Thionylchlorid ab und extrahiert den Rückstand mit 20 ml Äther. Die ätherische Lösung tropft man innerhalb von 30 Minuten unter Rühren einer auf eine Temperatur von -10°C abgekühlten ätherischen Lösung von Diazomethan, erhalten durch alkalische Zersetzung von 10 mg N-Nitrosomethylharnstoff, zu. Das Reaktionsgemisch kühlt man auf eine Temperatur von -30°C ab, filtriert und trocknet den ausgefallenen Niederschlag. Man kristallisiert aus Benzol um. Die Ausbeute an 3-Phenyl-4-diazoacetylsidnon beträgt 1,2 g (52%), der Schmelzpunkt ist 183–184°C (Zersetzung).  $R_f = 0,57$  (Benzol/Äthylacetat-System, 3:1), Silufol UV-254.

Analyse für  $C_{10}H_6N_4O_3$ .

Gef. %: C 52,31; H 2,50.

Ber. %: C 52,17; H 2,61.

#### Beispiel 18

Zwischen zwei parallelen Quarzplatten bringt man aus der Lösung eine polykristalline Schicht von 2-Diazoacetylchinolin von 1,5 bis 2,0  $\mu m$  Dicke auf. Die Aufzeichnung des Bildes auf dem erhaltenen Material erfolgt mit einem Strahl des Lasers (Cd-He-Laser).  $\lambda = 325$  nm;  $E = 0,01$  J;  $\tau = 15$  s;  $D = 0,38$ .

Die erhaltenen Bilder weisen eine dunkelbraune Farbe auf schwach gelbem Hintergrund auf. Das Bild ist bei der Aufbewahrung im Dunkeln beständig (es wurde innerhalb von 6 Monaten kein Abfall der optischen Dichte beobachtet). Bei der Aufbewahrung des Bildes im Tagesstreulicht beträgt die Halbwertszeit des Kontrastabfalls 2 Tage.

#### Beispiel 19

Unter den in Beispiel 18 beschriebenen analogen Bedingungen bereitet man ein lichtempfindliches Material auf der Basis von 5-Nitro-2-diazoacetylchinolin und führt die Aufzeichnung des Bildes mit dem Totalstrom der Strahlung der Quarzquecksilberlampe ( $E = 1,3 \cdot 10^{-2}$  W/cm<sup>2</sup>,  $\tau = 40$  s,  $D = 0,34$ ) durch. Man erhält Bilder von brauner Farbe auf schwachgelbem Hintergrund. Das Bild ist bei der Aufbewahrung im Dunkeln beständig (es wurde kein Abfall des Kontrastes innerhalb von 6 Monaten beobachtet). Bei der Aufbewahrung im Tagesstreulicht beträgt die Halbwertszeit des Kontrastabfalls 5 Tage.

#### Beispiel 20

Man bringt auf Barytpapier eine polykristalline Schicht von 8-Nitro-2-diazoacetylchinolin bei einer Konzentration von 1,6 mg/cm<sup>2</sup> auf. Durch eine Schablone nimmt man die Belichtung mit dem Totalstrom der Quarzquecksilberlampe ( $E = 1,3 \cdot 10^{-2}$  W/cm<sup>2</sup>;  $\tau = 20$  s;  $D = 0,31$ ) vor. Die Beständigkeit und die Farbe des Bildes sind den im Beispiel 19 genannten analog.

#### Beispiel 21

Auf eine Platte von Silufol UV-254 bringt man eine polykristalline Schicht von 4-Methyl-2-diazoacetylchinolin bei einer Konzentration von 2,0 mg/cm<sup>2</sup> auf. Die Aufzeichnung des Bildes erfolgt unter den im Beispiel 19 genannten analogen Bedingungen ( $\lambda = 325$  nm;  $E = 0,01$  W/cm<sup>2</sup>;  $\tau = 50$  s;  $D = 0,30$ ). Man erhält ein Bild von brauner Farbe, das im Dunkeln beständig ist (es wurde innerhalb von 6 Monaten kein Abfall des Kontrastes beobachtet). Bei der Aufbewahrung des Bildes im Tagesstreulicht beträgt die Halbwertszeit des Kontrastabfalls 4 Tage.

#### Beispiel 22

Auf Barytpapier bringt man eine lichtempfindliche Schicht auf, welche 2-Diazoacetylchinolin in einer Konzentration von 3,5 mg/cm<sup>2</sup> enthält. Die Belichtung wird durch ein Negativ mit einer Quarzquecksilberlampe mit einem Satz von Filtern (Gelbglas-10 von 6 mm Dicke und Blauglas-15 von 3 mm Dicke) bei  $\lambda = 404$  bis 436 nm, einer Integralstrahlungsleistung  $E = 4,2 \cdot 10^{-3}$  W/cm<sup>2</sup> vorgenommen. Die Belichtungszeit beträgt 10 Minuten. Man erhält ein Bild von dunkelvioletter Farbe mit einer optischen Dichte  $D = 0,45$ . Die Beständigkeit und die Farbe des Bildes sind den im Beispiel 18 genannten analog.

#### Beispiel 23

Zwischen zwei Quarzplatten bringt man eine 1,5 bis 2,5  $\mu m$  dicke polykristalline Schicht von 2,4-Bis-diazoacetylpyridin auf. Die Aufzeichnung des Bildes auf dem erhaltenen Material wird mit dem Strahl des Cd-He-Lasers ( $\lambda = 325$  nm;  $E = 0,01$  W/cm<sup>2</sup>;  $\tau = 10$  s;  $D = 0,34$ ) vorgenommen.

Man erhält Bilder von brauner Farbe auf schwachgelbem

Hintergrund. Das Bild ist bei der Aufbewahrung im Dunkeln beständig (es wurde kein Abfall der optischen Dichte innerhalb von 6 Monaten beobachtet). Bei der Aufbewahrung des Bildes im Tagesstreulicht beträgt die Halbwertszeit des Kontrastabfalls 5 Tage.

#### Beispiel 24

Unter den im Beispiel 23 genannten analogen Bedingungen bereitet man ein lichtempfindliches Material auf der Basis von 2,4,6-Trisdiazoacetylpyridin und führt die Aufzeichnung des Bildes mit dem Totalstrom der Strahlung der Quarzquecksilberlampe ( $E = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm}^2$ ;  $\tau = 30 \text{ s}$ ;  $D = 0,28$ ) durch.

Man erhält ein Bild von stahlblauer Farbe auf schwachgelbem Hintergrund. Das Bild ist bei der Aufbewahrung im Dunkeln beständig (es wurde kein Kontrastabfall innerhalb von 6 Monaten beobachtet). Bei der Aufbewahrung des Bildes im Tagesstreulicht beträgt die Halbwertszeit des Kontrastabfalls 2 Tage.

#### Beispiel 25

Auf Barytpapier bringt man eine polykristalline Schicht von 2,4,6-Tris-diazoacetylpyridin bei einer Konzentration von  $1 \text{ mg/cm}^2$  auf. Durch eine Schablone wird Belichtung mit dem Totallichtstrom der Quarzquecksilberlampe ( $E = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm}^2$ ;  $\tau = 5 \text{ s}$ ;  $D = 0,36$ ) vorgenommen. Die Beständigkeit und die Farbe des Bildes sind den im Beispiel 24 genannten analog.

#### Beispiel 26

Auf eine Platte von Silufol UV-254 bringt man eine polykristalline Schicht von 2,6-Bis-diazoacetyl-3-nitropyridin bei einer Konzentration von  $2,5 \text{ mg/cm}^2$  auf. Die Aufzeichnung des Bildes erfolgt unter den im Beispiel 23 genannten analogen Bedingungen ( $E = 0,01 \text{ W/cm}^2$ ;  $\tau = 5 \text{ s}$ ;  $D = 0,36$ ).

Man erhält ein Bild von brauner Farbe, das im Dunkeln beständig ist (es wurde innerhalb von 6 Monaten Kontrastabfall beobachtet). Bei der Aufbewahrung im Tagesstreulicht beträgt die Halbwertszeit des Kontrastabfalls 10 Tage.

#### Beispiel 27

Zwischen zwei Quarzplatten bringt man eine 2,0 bis 2,7  $\mu\text{m}$  dicke polykristalline Schicht von 2,4-Dichlor-6-diazoacetyl-

pyrimidin auf. Die Aufzeichnung des Bildes auf dem erhaltenen Material führt man mit dem Strahl des Cd-He-Lasers ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ ;  $E = 0,01 \text{ W/cm}^2$ ;  $\tau = 15 \text{ s}$ ;  $D = 0,29$ ) durch. Man erhält Bilder von leuchtend brauner Farbe auf schwach gelbem Hintergrund. Das Bild ist bei der Aufbewahrung im Dunkeln beständig (es wurde kein Kontrastabfall innerhalb von 6 Monaten beobachtet). Bei der Aufbewahrung des Bildes im Tagesstreulicht beträgt die Halbwertszeit des Kontrastabfalls 25 Tage.

#### Beispiel 28

Auf Barytpapier bringt man durch Begießen eine lichtempfindliche Schicht auf, die 3-Phenyl-diazoacetylsidnon in Chloroform bei einer Konzentration von  $0,95 \text{ mg/cm}^2$  enthält. Die aufgebrauchte Schicht wird getrocknet. Die erhaltene Probe verwendet man als Aktinometer für die Messung der Dosis der UV-Strahlung von  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (Quarzquecksilberlampe mit einem Satz von Lichtfiltern: weisses Ultraviolettglas -10 + Ultraviolettglas -2 + Ultraviolettglas -4). Die Messung der Dosis wurde mit einem Ferrioxalaktinometer nach bekannter Methode vorgenommen (siehe beispielsweise J. Kavert u.a. Photochemie, Verlag Mir, Moskau 1968, Seiten 625-627).

Die Messung der optischen Dichte der belichteten Schicht wurde mit dem Densitometer R-519 (der Firma Macbeth, England) unter Verwendung eines blauen Lichtfilters vorgenommen. Nach den Messergebnissen wurde eine Eichgerade der Abhängigkeit von  $D$  von  $\log H$  konstruiert, die man für weitere Messungen benutzt. Die nach 24 Stunden, nach 1, 3 und 6 Monaten vorgenommenen Kontrollmessungen zeigten übereinstimmende Resultate in den Grenzen des Versuchsfehlers.

#### Gewerbliche Verwertbarkeit

Die in der vorliegenden Erfindung vorgeschlagenen Verbindungen der oben genannten allgemeinen Formel (I) weisen lichtempfindliche Eigenschaften auf und können für die Herstellung von Materialien für silberfreie Photographie, von Stoffen für die Registrierung der Information und in allen anderen Fällen der Verwendung lichtempfindlicher Stoffe, wie photochemische Verfahren zur Registrierung der Information, Lichtpausen, Mikrofilmaufnahme, verwendet werden.