

⑧ 33-36

新型品成色剂 1H-吡唑并[5,1-C] [1,2,4]三唑的合成

李春荣 李仲杰 袁国玺

(西北大学化学系, 710069, 西安, 第一作者 34 岁, 男, 硕士)

TQ 618.97

A 摘要 从易得的原料出发, 采用合理的步骤, 合成出 2 种新型品成色剂 3-苯基-6-甲基 1H-吡唑并[5,1-C][1,2,4]三唑(Ⅱ)和 3-十五烷基-6-甲基-1H-吡唑并[5,1-C][1,2,4]三唑(Ⅳ)。试验了Ⅱ与硫酰氯的反应, 得到预期的 7-氯衍生物(7-Cl-Ⅱ)。使Ⅳ和 7-Cl-Ⅱ分别与 CD-2 反应制得相应的品染料, 通过测定吸收光谱, 表明光谱曲线接近理想吸收。

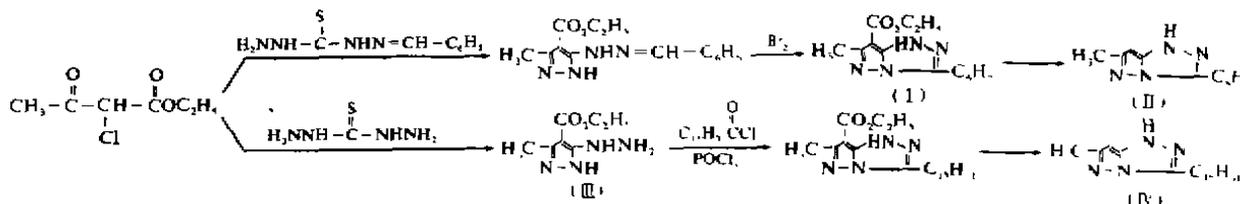
关键词 品成色剂; 1H-吡唑并[5,1-C][1,2,4]三唑; 合成; 吸收光谱

分类号 O4.2

染料, 感光材料

关于品成色剂的研究, 国外每年有几百篇专利文献发表, 国内仅刚起步。1H 吡唑并三唑类品成色剂是新开发的第五代产品, 有[1,5-b]型(日本富士, 佐藤, 1983)和[5,1-C]型(美国柯达, Bailey, 1987)两大类。它们具有彩色还原性好, 蓝色有害吸收少, 彩色真实, 偶合活性高等特点, 受到广泛关注^[1~3]。

我们用下述路线合成了 2-种[5,1-C]型品成色剂, 其优点是合成原料易得, 步骤合理, 总收率高。



Ⅱ和Ⅳ的熔点与文献 4,5 报道一致, 它们的结构还得到元素分析和波谱测定的确证。为了提高偶合活性, 试验了Ⅱ与硫酰氯的反应, 制得预期的 7-氯衍生物(7-Cl-Ⅱ)。使 7-Cl-Ⅱ(或Ⅱ)和Ⅳ分别与邻甲基对二乙氨基苯胺盐(CD-2)反应, 得到了相应的品色染料, 其紫外可见吸收光谱曲线接近彩色还原的理想吸收。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

XRC-1 型显微熔点测定仪, 温度计未校正; P-E2400 型元素自动分析仪; P-E L-17 紫外可见分光光度计(溶剂: 甲醇, AR; 溶液浓度 9.1×10^{-6} mol/L, 7-Cl-Ⅱ; 1.3×10^{-4} mol/L, Ⅳ); IR-400 型红外光谱仪(KBr 压片); AC-80 核磁共振仪(内标 TMS, 溶剂 $CDCl_3$ 或 $DMSO-d_6$)。CD-2 由化工部第一胶片厂研究所提供; 硫代卡巴胍按文献 6 自制, mp. 170~171°C; α -氯代乙酰乙酸乙酯由相应酯与硫酰氯反应制备,

· 化工部八五攻关项目资助课题
收稿日期: 1995-04-25

bp. 92~96°C/133.3×21 Pa, n_D^{20} 1.444 8^[7];其他为市售化学纯试剂。

1.2 合成

1.2.1 Ⅲ的制备 5.3 g 硫代卡巴肼分散于溶解有 4 g 干氯化氢的无水乙醇中,冰盐浴冷却至 0°C 以下,在搅拌下于 30 min 内滴加 8.3 g α -氯代乙酰乙酸乙酯的 10 mL 无水乙醇溶液。同温搅拌 1 h,室温搅拌 1.5 h,然后在 1 h 内升温至沸,再回流搅拌 2 h。冰水浴冷却,滤集析出的固体,干燥。将所得固体与 25 mL 水煮沸 15 min,过滤并用 10 mL 热水洗滤饼。母液冷却至室温。加入 7 g 无水醋酸钠,充分搅拌后放置过夜。滤集沉淀,用水和甲醇洗涤,干燥,得粗品 7.1 g (mp. ~156°C)。用甲醇重结晶,得黄色片状结晶 3.9 g (41%), mp. 175~176 °C (文献 8 为 177 °C)。

1.2.2 Ⅳ的制备 将 2 g (1.1×10^{-2} mol) Ⅲ和 25 mL DMF 置于反应器中,搅拌溶解后滴加 2.4 g 吡啶,再在 20 min 内滴加 3.3 g 十六碳酰氯的 DMF 溶液。然后室温搅拌 1 h,沸水浴中搅拌 1 h。冷却,将反应混合物倒入 130 g 碎冰中,放置。滤集析出的固体,干燥,得粗品酰肼。用 95% 乙醇重结晶后,可得酰肼 4.5 g。

将酰肼悬浮于 40 mL 甲苯中,加热至 90~95 °C,搅拌下滴加 3.1 g 三氯氧磷的甲苯溶液(10 mL),回流反应 4 h。冷却,加入 260 g 碎冰,放置过夜。过滤分出固体,与甲苯层分出的固体合并后溶于无水乙醇中,加入 1 g 无水碳酸氢钠,搅拌回流 30 min。热滤,滤液放置结晶。滤集析出的结晶体,洗涤,干燥,得 3 g 环化产物 (mp. ~65 °C)。

将环化产物与 20 mL 浓硫酸于 90 °C 反应 2 h。冷至室温,在搅拌下倒入 100 g 碎冰中。滤集固体,充分洗涤,干燥。将固体与 25 mL N,N-二甲基苯胺于 150 °C 反应 30 min。冷却后倒入石油醚(30~60 °C)中。分出固体,用甲醇重结晶 2 次,得 Ⅳ 2.3 g (64%), mp. 115~117 °C。元素分析(C₂₀H₃₆N₃),计算值(%):C 72.29, H 10.84, N 16.87;实验值(%):C 72.38, H 11.15, N 16.68。IR (cm⁻¹):3 240, 3 180 (ω , ν_{N-H}), 3 130, 3 080 (ω , ν_{C-H}), 2 950, 2 856 (s , ν_{C-H}), 1 618, 1 555, 1 500 (s , $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$), 1 470, 1 376 (s , δ_{C-H}), 1 220 (m , $\nu_{N-N=C}$), 720 (m , $-(CH_2)_n$, $n > 4$)。

1.2.3 Ⅰ的制备 使硫代卡巴肼(4.2×10^{-2} mol)和苯甲醛(4.2×10^{-2} mol)于 50 mL 无水乙醇中搅拌回流 1 h,可得粗脎 7.2 g (85%), mp. ~156°C。在强烈搅拌下使脎分散于 100 mL 冰醋酸(含 4.1 g 无水醋酸钠)中,在室温下滴加 4.4 g (2.8×10^{-2} mol)溴的冰醋酸(20 mL)溶液,约需 10 min。再升温至 100 °C,继续反应 15 min。冷却,搅拌下倒入 100 mL 水中,放置过夜。滤集固体,水洗,干燥。用稀乙醇重结晶,得 5.0 g (73%) 黄色针状结晶体 Ⅰ, mp. 183~184 °C (文献值 175~176 °C)^[4]。

1.2.4 Ⅱ的制备 取 2 g 上述制得的 Ⅰ与 16 mL 浓硫酸在沸水浴上反应 30 min,经处理得中间产物羧酸 1.6 g (89%), mp. 184~186°C。使之与 10 mL N,N-二甲基苯胺混合,慢慢加热至 150 °C,保温反应 25 min。再在 15 min 内升温至 180 °C,随后撤去热源。冷却,搅拌下倒入 40 mL 石油醚(60~90 °C)中,放置。分出固体,用稀乙醇重结晶,得 0.93 g (70%) Ⅱ的针状结晶, mp. 216~217 °C (与文献 4 相同)。

1.2.5 Ⅱ与硫酰氯的反应^[9] 0.5 g (2.5×10^{-3} mol) Ⅱ在电磁搅拌下溶于 10 mL 冰醋酸中。于 15 °C 滴加 0.45 g (3×10^{-3} mol) 硫酰氯的冰醋酸(4 mL)溶液。同温搅拌 1 h,升温至 65 °C,再搅拌 15 min。冷却至室温,减压抽除 HCl 和 SO₂,然后倒入 80 mL 水中。放置,滤集固体,洗涤,干燥。用石油醚重结晶,得 0.26 g (44%) 7-Cl-Ⅱ, mp. 175~176 °C。元素分析(C₁₁H₉ClN₄),计算值(%):C 56.77, H 3.87, N 24.09;实验值(%):C 56.52, H 3.76, N 24.02。

1.3 成色反应^[4]

1.3.1 7-Cl-Ⅱ的成色 0.5 mmol 7-Cl-Ⅱ, 0.13 g CD-2 和 5 mL 甲醇搅拌溶解均匀。依次加入 10 mL 5% Na₂CO₃ 和 0.3 g 过二硫酸钾,室温搅拌 40 min。反应混合物在搅拌下倒入 35 mL 水中,放置。抽滤,干燥,得品染料 0.14 g (93%)。UV/VIS(λ_{max}^{MeOH}) 562 nm。用 Ⅱ 反应,得类似结果。

1.3.2 Ⅳ的成色 按 1.3.1 方法以 Ⅳ 代替 7-Cl-Ⅱ,可得 Ⅳ 的品染料,UV/VIS(λ_{max}^{MeOH}) 544.2 nm。

2 结果讨论

2.1 文献 4 从硫代卡巴肼出发先制得 Ⅲ,再与苯甲醛反应,接着用溴氧化关环得到 Ⅰ,最后经水解脱羧

合成 I, 总收率为 9.2%。我们改变了文献 4 的步骤, 先让硫代卡巴肼与苯甲醛反应, 再用 α -氯代乙酰乙酸乙酯缩合环化, 苯甲醛的反应兼具保护作用。如此合成 I, 使总收率达到 38.6%, 比文献 4 方法有明显提高。我们制得的 I, 熔点与文献 4 报道不尽相同, 但由它制得的 I 与该文献值却是一致的。为了进一步确证 I 的结构, 进行了 ^1H NMR 分析, 所得数据 (包括 I 和 7-Cl-I) 列入附表中。这些数据的指认说明我们制得的产物结构是正确的。

附表 化合物 I, I 和 7-Cl-I 的 ^1H NMR 数据Tab. ^1H NMR Data of Compounds I, I and 7-Cl-I

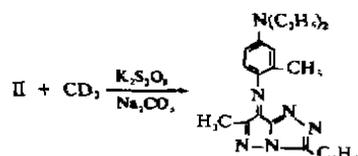
化合物	I (CDCl ₃)	I (DMSO-d ₆)	7-Cl-I (CDCl ₃)
δ	1.49(t, 3H, -COOCH ₂ -CH ₃)	2.40(s, 3H, 6-CH ₃)	2.55(s, 3H, 6-CH ₃)
	2.65(s, 3H, 6-CH ₃)	5.65(s, 1H, 7-H)	7.40~8.42(m, 5H, C ₆ H ₅ -)
	4.45(q, 2H, -COO-CH ₂ -CH ₃)	7.45~8.60(m, 5H, C ₆ H ₅ -)	
	7.50~8.65(m, 5H, -C ₆ H ₅)	12.92(s, 1H, -NH-)	

2.2 文献 4 在制得 III 后与庚酰氯反应, 最终制得 3-己基-6-甲基-1H 吡唑并[5,1-C]-S-三唑, 总收率 3.1%。我们按类似的路线合成出疏水性更好的十五烷基衍生物 (IV), 由于对关键中间体 III 的收率有明显改进 (由文献 4 的 18% 提高到 41%), 加之在各步反应中采取了不分离纯品的措施, 使 IV 的总收率达 25.2%。III 的熔点与文献 4 一致, 并得到 ^1H NMR 数据 (δ , 1.32(t, 3H, -CO₂CH₂CH₃), 2.35(s, 3H, 6-CH₃), 4.25(q, 2H, -CO₂-CH₂-CH₃), 4.67(b, 3H, -NHNH₂), 6.63(b, 1H, -NH-)] 的支持。在文献 5 中, 曾报道由相应酰肼制备 IV。熔点 111~113 °C, 比我们所得熔点稍低。我们做了 IV 的元素分析和红外光谱作为佐证。

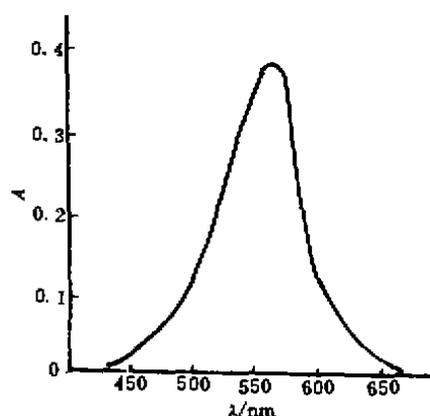
2.3 这类新型品成色剂的偶合位置是吡唑并三唑

环的 7-位。在 7-位引入好的离去基 (如卤素, -CN, -SR 等) 可改善偶合活性。最常见的是以 NBS, NCS, Br₂ 或 SO₂Cl₂ 为卤化剂进行卤化反应以引入卤素。据此, 我们考查了 I 与硫酰氯的反应, 在前述条件下, 氯化的主要产物是预期的 7-Cl-I。这是一个未见报道的化合物, 其结构已为元素分析和 ^1H NMR 数据 (见实验部分和附表) 证实。同时要指出的是在氯化反应中我们还分离出一个熔点为 174 °C 的化合物, 其元素分析 (%) 数据 (C 49.80, H 2.94, N 20.34) 表明为二氯化产物, 说明用硫酰氯作氯化剂反应的选择性较差。

2.4 I 或 7-Cl-I 和 IV 分别与 CD-2 按下述反应可生成相应的品染料 (以 I 为例):



测定了该染料的紫外可见吸收光谱 (见附图), 可以看出 $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 为 560 nm, 半宽 69.3 nm, 吸收区间 495~640 nm, 整个谱带比较对称光滑。与富士型成色剂 ($\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOAc}}$, 527 nm, 半宽 68.6 nm, 吸收区间 425~600 nm) 相比, 峰形十分相似。只是由于 I 的 3-位是苯基取代, 谱带有明显的红移。IV 由于 3-位是烷基, λ_{max} 比较接近。它们均无吡唑啉-5-酮型品成色剂 (属于 2-4 代) 的蓝色有害吸收, 经进一步修饰可望获得比



附图 I 的品染料的吸收光谱

Fig. Absorption Spectra of Azomethine Dye of I

较理想的品成色剂。

参 考 文 献

- 1 Nobuo F. Recent advances in magenta coupler technologies. J. Soc. photogr. Sci. Tech. JP., 1992, 55(3): 192~198
- 2 Tadahisa S, Toshio k, Nobuo F. A novel heterocyclic magenta dye-forming coupler for color photographic use: synthesis of 1*H*-pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazole. J. Synth. Org. Chem. JP., 1991, 49(6): 541~553
- 3 孙立成, 杨锦宗. 二当量品成色剂的最新进展. 感光材料, 1989(1): 8~13
- 4 Bailey J. Synthesis of 1*H*-pyrazolo[3,2-*C*]-s-triazoles and derived azamethine dyes. J. Chem. Soc. perkin I, 1977, 18: 2 047~2 052
- 5 Leistner J, Fanghaenel E, Grossmann N. Preparation of 1*H*-pyrazolo[5,1-*C*][1,2,4]triazoles. Ger. (east), 263. 060, 1988-12-21
- 6 Audrieth L F, Scott E S, Kippur P S. The preparation and properties of thiocarbonylhydrazide. J. Org. Chem., 1954, 19: 733~741
- 7 Rabjohn N. Org. Syn., IV. New York: John Wiley & Sons INC., 1963. 592
- 8 Ishikawa H, Nakagawa S, Miyagi K, et al. 5-Hydrazinopyrazole-4-carboxylates. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 61 18, 717, 1986-01-27
- 9 Bailey J, Middlesex H, Knott E B, et al. Silver halide emulsion containing 1*H*-pyrazolo[3,2-*c*]-s-triazole color couplers. U.S. Pat., 3,725,067, 1973-04-03

责任编辑 杨丙雨

A Novel Magenta Coupler: Synthesis of 1*H*-Pyrazolo[5,1-*C*][1,2,4] Triazole

Li Chunrong Li Zhongjie Yuan Guoxi

(Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract 3-Phenyl-6-methyl-1*H*-pyrazolo[5,1-*C*][1,2,4]triazole (I) and 3-pentadecyl-6-methyl-1*H*-pyrazolo[5,1-*C*][1,2,4]triazole (IV) as a new type of magenta coupler have been synthesized through a simply reasonable process from easily obtained raw material. 7-Chloro-derivate of I has been prepared by the reaction of I with SO₂Cl₂. The spectral cure of magenta dye obtained by the reaction of the 7-Cl-I (or I) and IV with CD-2 is close to ideal absorption of color photographic system.

Key words magenta coupler; 1*H*-pyrazolo[5,1-*C*][1,2,4]triazole; synthesis; Absorption spectra