



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94107522.2

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

[43]公开日 1996年1月10日

C07C311/08

[22]申请日 94.7.3

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 陈文启 张桂琴 张玉明 林观阳  
高扬 齐淑珍 潘洪滨

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 曹桂珍

G03C 7/32

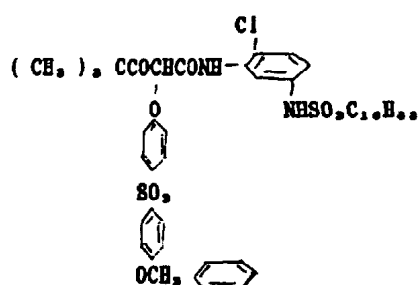
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 彩负黄二当量成色剂的合成

[57]摘要

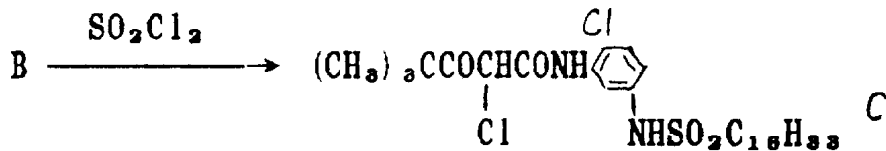
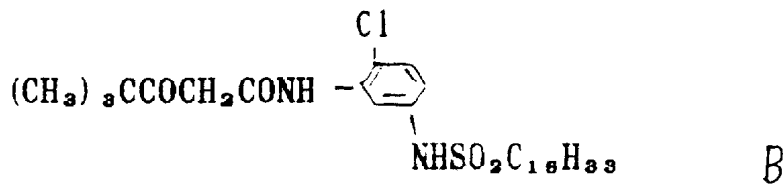
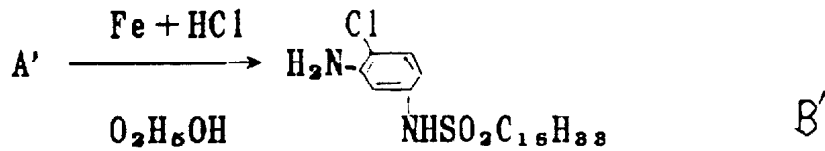
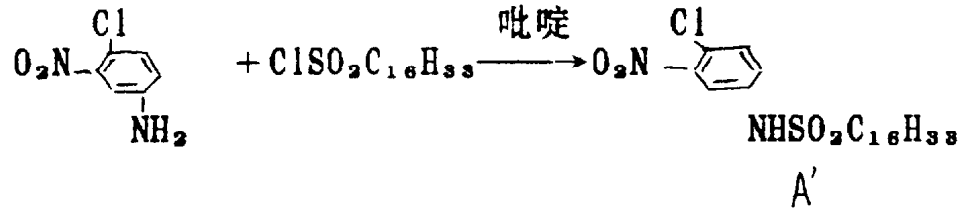
本发明属于彩负黄二当量成色剂的合成方法。

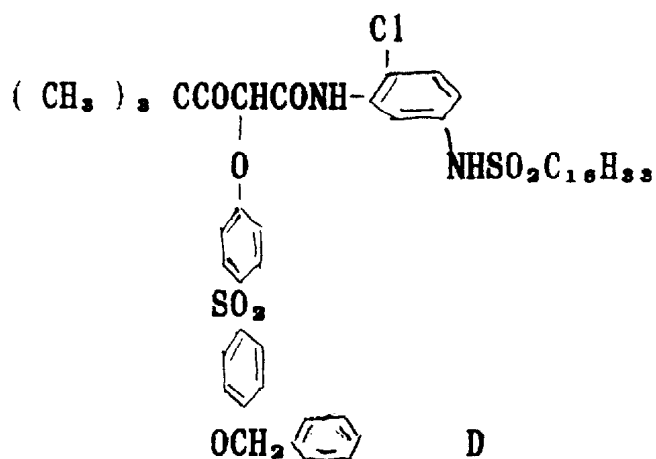
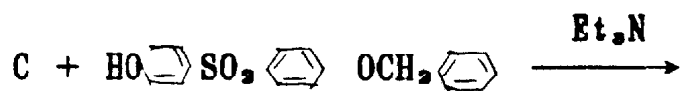
本发明选择了 3-氯-4-硝基苯胺作为原料，用 3-氯-4-硝基苯胺与十六烷基磺酰氯在吡啶中反应得到新化合物 A'，A' 在乙醇中用铁粉与盐酸还原，得到新化合物 B'，B' 再与特戊酰基乙酸乙酯在甲苯中回流得到化合物 B，将 B 在氯仿中加氯磺酸，在室温下激烈搅动溶液，析出产物，得化合物 C，将化合物 C 与 4'-羟基-4'-苯氧基二苯砜反应的产物用乙醇和乙酸乙酯混合溶剂结晶纯制，得化合物 D。D 的结构式为上式。



# 权 利 要 求 书

1. 一种彩负黄二当量成色剂的合成方法，其特征在于合成技术，反应过程如下：





A' 合成采用3-氯-4-硝基苯胺作原料;

B' 合成是将A' 在乙醇中用铁粉与盐酸还原制得;

B化合物是将B' 与特戊酰基乙酸乙酯在甲苯中回流获得;

C化合物是将B在室温下激烈搅动使析出产物;

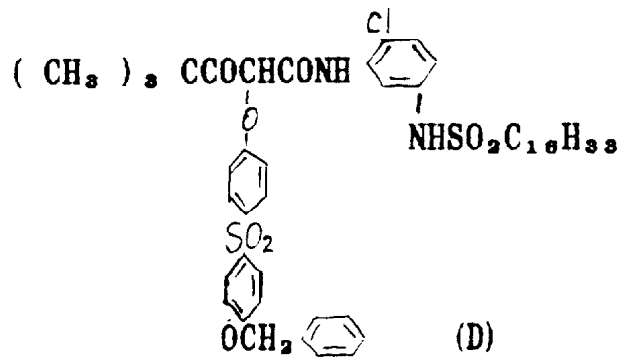
D化合物是采用乙醇和乙酸乙酯混合溶剂结晶纯制。

# 说明书

## 彩负黄二当量成色剂的合成

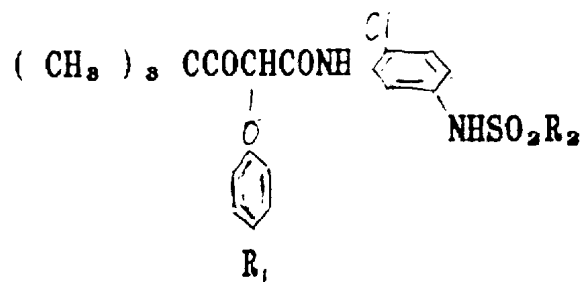
本发明属于彩负黄二当量成色剂的合成方法。

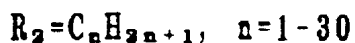
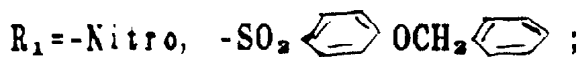
彩负黄二当量成色剂为彩色胶片上的感兰涂层的照相有机物，其结构式为：2-[4'-(4''-苄氧基苯磺基)苯氧基]-2'-氯-5'-16烷基磺酰胺基-2-特戊酰基乙酰苯胺 (2-[4'-(4''-benzyloxy-phenylsulfonyl)phenoxy]-2'-chloro-5'-hexadecyl-sulfonamido-2-pivaloylacetanilide)：



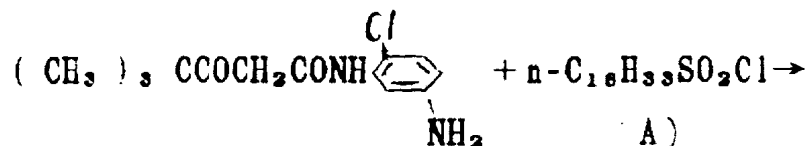
该化合物是一种具有良好性能的感光材料。

1976年U. S. Patent 3, 933. 501 给出具有上列结构式的彩负黄二当量成色剂，其结构式为：

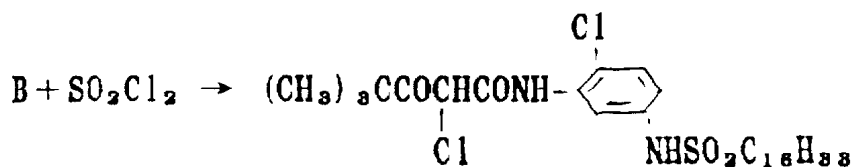




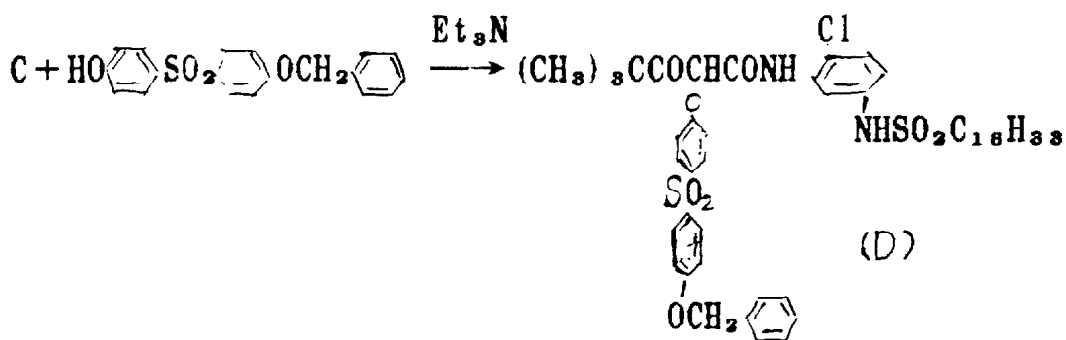
1979年U.S. Patent 4, 157, 919报道了化合物D的部分合成技术, 如:



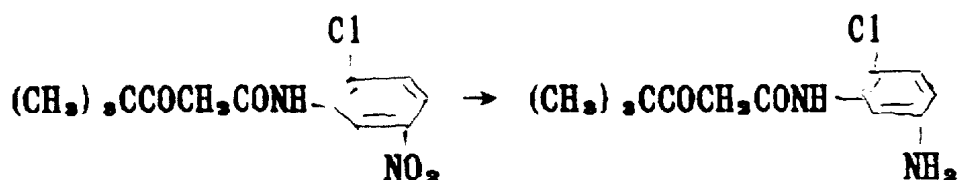
(B)



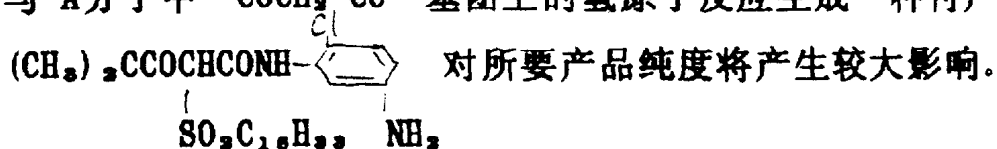
(C)



该专利没有给出化合物A的合成方法，合成化合物A下列反应是很难实现的：



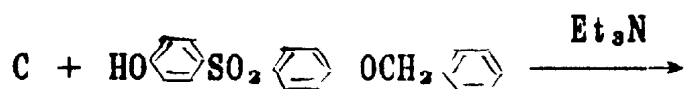
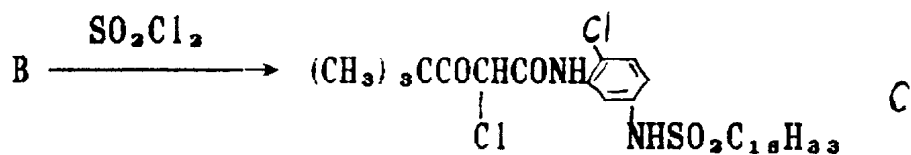
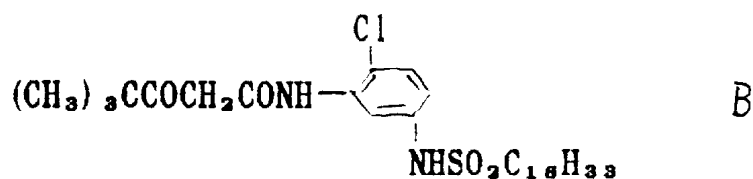
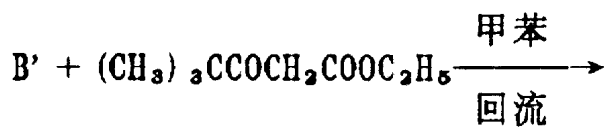
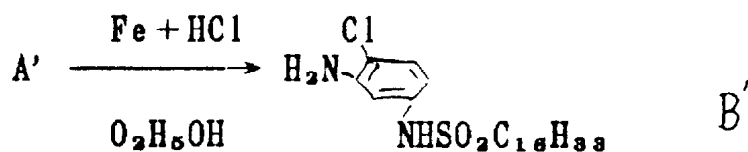
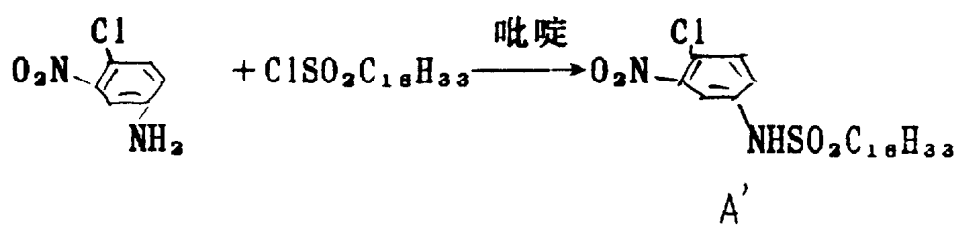
由于硝基化合物还原选择性很差，分子中的两个-CO-基很易还原，因此付产物增大，收率降低。合成化合物B时， $n\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$ 能与A分子中 $-\text{COCH}_2-\text{CO}-$ 基团上的氢原子反应生成一种付产物：

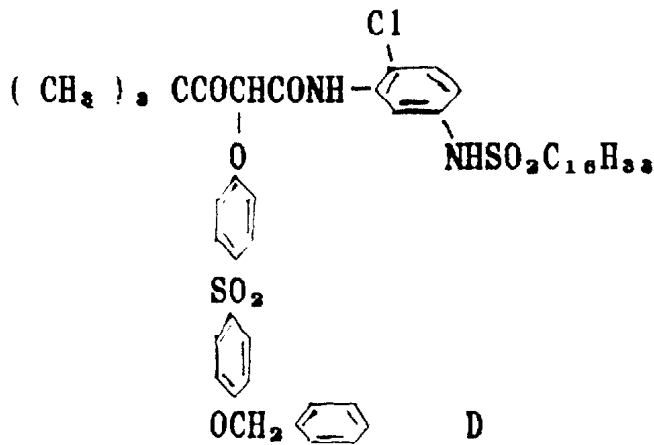


化合物C的制法是将化合物B溶在氯仿中加氯磺酸，在甲醇中冷冻析出得到，化合物D的纯制是将粗产物D溶于苯中通过硅胶柱子，用苯和乙酸乙酯混合物冲洗得到纯产物。

本发明的目的是选择了3-氯-4-硝基苯胺作为原料，用3-氯-4-硝基苯胺与十六烷基磺酰氯在吡啶中反应得到新化合物A'，A'在乙醇中用铁粉与盐酸还原，得到新化合物B'，B'再与特戊酰基乙酸乙酯在甲苯中回流得到化合物B，将B在氯仿中加氯磺酸，在室温下激烈搅动溶液，析出产物，得化合物C，将化合物C与4'-羟基-4'-苄氧基二苯砜反应的产物用乙醇和乙酸乙酯混合溶剂结晶纯制，得化合物D。

本发明合成技术方案反应过程如下：






A' 合成采用3-氯-4-硝基苯胺作原料;

B' 合成是将A' 在乙醇中用铁粉与盐酸还原制得;

B化合物是将B' 与特戊酰基乙酸乙酯在甲苯中回流获得;

C化合物是将B在室温下激烈搅动使析出产物;

D化合物是采用乙醇和乙酸乙酯混合溶剂结晶纯制。

本发明采用 A' 在乙醇中用铁粉与盐酸还原, 得到新化合物 B', 避免了 U. S. 4, 157, 919 的合成路线中CO基团被还原的缺点; 新化合物 B' 与特戊酰基乙酸乙酯在甲苯中回流得化合物B, 同样, 避免了上述 US 专利中的 A 与十六烷基磺酰氯反应生成  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCHCONH}$   的付产物。化合物C 在室温下激烈搅动溶液

析出产物, 而不必冷冻; 化合物D 采用乙醇和乙酸乙酯混合溶剂结晶纯制, 避免了通过硅胶柱子和使用苯溶剂等繁杂和使用有毒物质的纯制方法。

本发明提供的实施例如下:



实施例1:

1. 3-硝基-4-氯十六烷基磺酰苯胺 (A')



原料: 3-硝基-4-氯苯胺	32g (0.184 mol)
(M=171.54)	
十六烷基磺酰氯 (M=324.8)	60g (0.184 mol)
吡 啶	90ml
活性炭	15g

操作: 将3-硝基-4-氯苯胺与十六烷基磺酰氯混合后, 加入吡啶, 在搅拌下, 维持反应温度在30-40℃反应两小时, 反应完成后, 将棕红色溶液倒入冰水中, 析出沉淀, 过滤, 水洗, 用乙醇重结晶, 并用活性炭脱色, 过滤, 析黄白色晶性沉淀, 再过滤, 用乙醇洗, 干燥, 产物收率50-70%, mp 79-80℃

实施例2:

1. 3-硝基-4-氯十六烷基磺酰苯胺 (B')

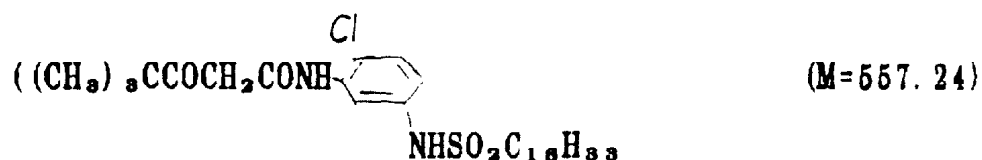


原料: 3-硝基-4-氯十六烷基磺酰苯胺	(M=461.06)
	45g (0.10 mol)
乙 醇	450ml
铁 粉 (M=55.84)	22.5g (0.40mol)
盐 酸	140ml

操作: 将上列前三种原料加入1立升三口瓶中混合, 在搅拦下加热至 70℃左右, 滴加稀盐酸, 温度80℃反应1小时, 过滤, 冷却后析出灰白色结晶物, 过滤, 干燥, 产物收率83-97%, mp 104-106℃。

实施例3:

3. 2-氯-5-十六烷基磺酰胺基特戊酰基乙酰苯胺 (B)



原料: 特戊酰基乙酸乙酯·((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

(M=172.13) 34g (0.20 mol)

3-氨基-4-氯十六烷基磺酰苯胺 (M=431.07)

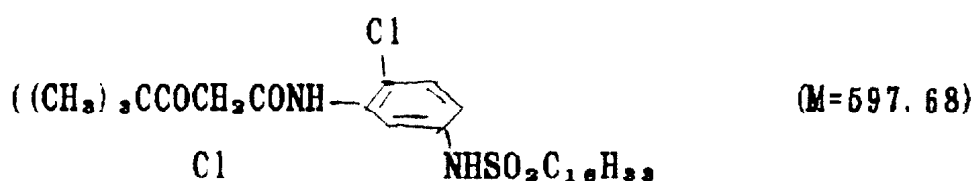
48g (0.11 mol)

甲苯 450ml

操作：将上列三种物质加入1立升三口瓶中，在氮气保护下，加热回流，将甲苯蒸出，剩下棕色溶液，加乙腈(或汽油)重结晶，干燥产物收率60-70% mp 85-86℃。

实施例4:

4. 2-氯-5-十六烷基磺酰胺基氯化特戊酰基乙酰苯胺 (C)



原料：2-氯-5-十六烷基磺酰胺基特戊酰基乙酰苯胺

(M=557.24) 22.0g (0.04mol)

SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M=34.96) (d=1.675g/cm<sup>3</sup>) 纯度95% 3.32ml  
(0.04mol)

氯仿 90ml

甲醇 60ml

在一个干燥过的单口烧瓶中，加入2-氯-5-十六烷基磺酰胺基特戊酰基乙酰苯胺，然后再加入氯仿(70ml)溶解，溶液呈深棕色。在搅拦下常温滴加磺酰氯和氯仿(20ml)混合溶液，在半小时内滴完后，继续搅拌应反1小时。减压抽除氯仿，得棕色粘稠状物。加甲醇溶解，过滤，用甲醇洗，减压干燥，得次白色产物。产物收率在80-90%，mp 50-52℃(文献49-50℃)。

实施例5:

5. 成色剂(GC-4007) (M=894.5) (D)

原料: 2-氯-5-十六烷基磺酰胺基氯化特戊酰基乙酰苯胺  
10g (0.017mol)

4-羟基-4'-苄氧基二苯砒 (M=340.4)  
5.78g (0.017 mol)

三乙胺 (M=101.19) 5.16g (0.051 mol)

乙腈 200ml

浓盐酸 45ml

乙醇 60ml

乙酸乙酯 60ml

操作: 将2-氯-5-十六烷基磺酰胺基氯化特戊酰基乙酰苯胺放在干燥三口瓶中, 加入乙腈溶解, 再将4, 4'-羟基苄氧基二苯基亚砒和三乙胺加乙腈溶解, 倒入三口瓶中混合, 排出空气, 然后放在水浴上回流3小时。待溶液冷却后倒入含45ml浓盐酸的500g冰水(蒸馏水制)中。析出黄色油状固体物, 待冰块熔化后, 把固体物滤出, 干燥后用乙醇和乙酸乙酯混合液重结晶, 过滤, 干燥得产物, 收率40-50%, mp 89-91°C。