



1947

180373

-3 NOV. 1947

180373

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCIÓN

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de KODAK LIMITED, entidad británica, establecida  
en Kodak House, Kingsway, Londres, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR COLORANTES DE MERCIANINA".-

Este invento se refiere a emulsiones fotograficas  
de sales de plata, que contienen colorantes, y a procedimien-  
tos de producir tales colorantes.

Se conoce ya la adición, a emulsiones de sales de  
5 plata, especialmente a emulsiones de gelatina y halogenuro de  
plata, de colorantes de metino y polimetino para modificar las

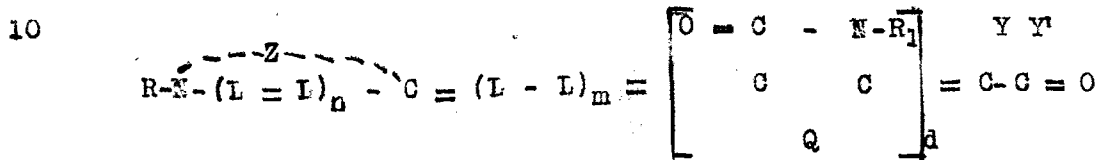


1947

180373

propiedades ópticas de tales emulsiones y, especialmente, para conferirles, o para ayudar a conferirles, una sensibilidad a la luz en una banda del espectro fuera de aquélla en la que las emulsiones poseen una sensibilidad inherente.

Entre los colorantes que se han añadido a las emulsiones fotograficas de sales de plata para conseguir dicha finalidad, se encuentran los llamados colorantes de merocianina que tienen la formula general:



donde

R representa un grupo alcoholico (substituido o no substituido) o un grupo arilico (substituido o no substituido)

R' representa un grupo alcoholico (substituido o no substituido) o un grupo arilico (substituido o no substituido)

L representa un grupo metilico (substituido o no substituido)

n representa 0 o 1.

m representa 0, 1 o 2

d representa 0, 1 o 2

Q representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre o el grupo N-R''

(representando R'' un grupo alcoholico, substituido o no substituido, o un grupo arilico, substituido o no substituido)



1947

180373

Z representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico con 5 o 6 átomos en el anillo, y

Y e Y' representan substituyentes monovalentes tales que el grupo terminal  $C=O$  sea de carácter cetónico y puedan juntos representar los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico con 5 átomos en el anillo.

Los solicitantes han descubierto ahora nuevos colorantes de merocianina que difieren de los conocidos en que contienen un grupo sulfo alcohólico y/o uno carboxi alcohólico ] en la porción extrema de la molécula que posee el grupo carbonilo cetónico. Estos colorantes son ácidos y, en las emulsiones fotográficas de sales de plata, se comportan en algunos casos de un modo distinto a las conocidas merocianinas que, hablando en términos generales, pueden ser consideradas como sustancias neutras con tendencia a mostrar propiedades básicas. Algunos de los nuevos colorantes de merocianina sensibilizan las emulsiones fotográficas de halogenuro de plata menos intensamente (a igual concentración) que los colorantes de merocianina conocidos. Sin embargo, en muchos casos puede obtenerse una sensibilización de intensidad comparable a la de los colorantes de merocianina, aumentando la concentración de dicho colorante ácido de merocianina en la emulsión fotográfica de halogenuro de plata. Estos nuevos colorantes difieren de los conocidos colorantes de merocianina por el hecho de que los nuevos dejan menos mancha cuando los materiales sensibi-



180373

lizados que los contienen se someten a tratamiento.

Las figuras de los dibujos anejos muestran las fórmulas estructurales de algunos de los compuestos a los cuales se hace referencia en lo que sigue.

Los nuevos colorantes de merocianina pueden ser representados por la fórmula general que se muestra en la figura 1, donde:

R, R', L, n, m, d, Q y Z tienen los significados dados anteriormente y donde Z' representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico con 5 átomos en el anillo y un grupo sulfo alcohílico y/o uno carboxi alcohílico.

A modo de ejemplo, R, R' y R'' pueden ser metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, alilo,  $\beta$ -etoxietilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -acetoxietilo, carboximetilo,  $\beta$ -feniletilo, grupos bencilo o fenilo, y pueden ser los mismos o diferentes; Z puede ser un núcleo de la serie del benzotiazol, un núcleo de la serie del benzoxazol, un núcleo de la serie del benceselenazol, un núcleo de la serie del  $\alpha$ -naftatiazol, un núcleo de la serie del  $\beta$ -naftatiazol, un núcleo de la serie del  $\alpha$ -naftoxazol, un núcleo de la serie del  $\beta$ -naftoxazol, un núcleo de la serie del  $\alpha$ -naftaselenazol, un núcleo de la serie del  $\beta$ -naftaselenazol, un núcleo de la serie de la tiazolina, un núcleo de la serie de los tiazoles simples (por ejemplo, 4-metiltiazol, 4-(2'-tienil)tiazol o 4-feniltiazol), un núcleo de la serie de los selenazoles simples (verbigracia, 4-metilselenazol o 4-fenilselenazol), un núcleo de la serie de los oxazoles simples (por ejemplo, 4-metiloxazol o 4-fenil-



V. 1947

180373

oxazol), un núcleo de la serie de la quinolina, un núcleo de la serie de la piridina o un núcleo de la serie de la 3:5-di-alcoholindolenina; Z' puede ser un núcleo de rodanina, un núcleo de 2-tio-2:4-oxazolidona, un núcleo de 2-tiohidantoína o un núcleo de 5-pirazolona. El grupo de ácido sulfónico o de ácido carboxílico en el núcleo, representado por Z', esta unido a un sustituyente alcoholico en dicho núcleo, estando dicho sustituyente unido, por ejemplo, a un átomo de nitrógeno en dicho núcleo.

De acuerdo con una característica del invento, se crea una emulsión fotografica de sal de plata, especialmente una emulsión de gelatina y halogenuro de plata, cuyas propiedades ópticas han sido modificadas por la incorporación en ella de un colorante de merocianina de la fórmula general mostrada en la figura 1, en la cual los diversos símbolos poseen el significado dado en lo que antecede.

De acuerdo con otra característica del invento, el procedimiento de preparar un colorante simple de merocianina de la fórmula general mostrada en la figura 1, es decir, en la cual *m*- y *d*- significan cada uno de ellos O, consiste en condensar una sal cicloamónica cuaternaria que en las posiciones  $\alpha$  o  $\gamma$  con respecto al átomo de nitrógeno cuaternario (es decir, una de las llamadas posiciones reactivas) contiene un grupo de tioéter, por ejemplo un grupo tialcoholico, un tioaralcoholico o uno tioarílico o un átomo halogeno, verbigracia, un átomo de cloro, de bromo o de yodo, con un compuesto heterociclico que contiene 5 átomos en el anillo y que posee un grupo reactivo de metileno adyacente a un grupo



1947

180373

carbónico cetonico en el anillo, y que contiene un grupo sulfalcohílico y/o uno carboxialcohílico. Esta condensación da colorantes simples de merocianina de la fórmula general representada en la figura 2, en la cual R, L, n, Z y Z' tienen los significados anteriormente dados.

Las condensaciones se llevan a cabo ventajosamente en presencia de un agente de condensación básico (es decir, un agente que combina los ácidos) por ejemplo, una amina terciaria, tal como piridina, una trialcohilamina o una N-alcohilpiperidina. También pueden emplearse los carbonatos de los metales alcalinos o los alcoholatos de los metales alcalinos. Puede utilizarse un agente de reacción, por ejemplo, un alcohol de peso molecular inferior, verbigracia alcohol étilico n-propílico, isopropílico, n-butílico, o isobutílico. El calor acelera la reacción.

Los colorantes simples de merocianina de la fórmula general representada en la figura 2 pueden obtenerse asimismo condensando una sal cuaternaria de quinolina que no contenga un sustituyente en la posición 4, con un compuesto heterocíclico que posea en el anillo heterocíclico un grupo reactivo de metileno adyacente a un grupo carbonilo cetonico con 5 átomos en el anillo y que contenga un grupo sulfalcohílico y/o uno carboxialcohílico, en presencia de una solución alcohólica de un hidróxido de un metal alcalino, por ejemplo, hidróxido potásico. Ventajosamente se emplean los alcoholes de la fórmula general  $C_n H_{2n+1} OH$ , en la cual n representa un entero positivo desde 1 a 4.



1947

180373

Según otra característica del invento, el procedimiento de preparar un colorante de merocianina de la fórmula general representada en la figura 1, en la cual -m- denota l y -d- representa O (es decir, una merocarbocianina) consiste en condensar una sal cicloamónica cuaternaria que contenga en las posiciones  $\alpha$  o  $\gamma$  con respecto al átomo de nitrógeno cuaternario (es decir, una de las llamadas posiciones reactivas) un grupo  $\beta$ -arilaminovinílico, con un compuesto heterocíclico con 5 átomos en el anillo y que contenga un grupo de metileno reactivo junto a un grupo carbonilo cetonico en el anillo y que posea un grupo sulfoalcohílico o/y uno carboxialcohílico. Ventajosamente, el grupo  $\beta$ -arilaminovinílico es un grupo  $\beta$ -arilaminovinílico acilado, verbigracia, un grupo  $\beta$ -acetanilidovinílico. Esta condensación proporciona colorantes de merocarbocianina de la fórmula general representada en la figura 2, en la cual R, L, n, Z y Z' poseen los significados mencionados anteriormente. Preferiblemente, las condensaciones se llevan a cabo en presencia de un agente básico de condensación, por ejemplo, una amina terciaria, tal como una trimetilamina, trietilamina, dimetilalanina o una N-alcoholpiperidina. Ventajosamente se hace uso de un medio de reacción, verbigracia, piridina, o un alcohol de bajo peso molecular, tal como un alcohol etílico, n-propílico, iso-propílico, n-butílico o iso-butílico. Como agente básico de condensación puede emplearse también un carboxilato de un metal alcalino en un anhídrido carboxílico, por ejemplo, acetato sódico en anhídrido acético. El calor acelera las condensaciones.



V. 1947

180373

De acuerdo con otra característica del invento,  
el procedimiento de preparar un colorante de merocianina  
de la fórmula general representada en la figura 3 consiste  
en condensar una sal cicloamónica cuaternaria que contenga,  
5 en las posiciones  $\alpha$  o  $\gamma$  con respecto al átomo de nitrógeno  
cuaternario, un grupo  $-\text{CH}_2-\text{R}_4$  en el cual  $\text{R}_4$  representa hidró-  
geno, un grupo alcoholico, un grupo alcoxilico o un grupo  
ariloxilico, con un ortoéster de un ácido carboxílico, por  
ejemplo, ortoformato etílico, ortoacetato etílico u ortopro-  
10 pionato etílico, y un compuesto heterocíclico con 5 átomos  
en el anillo y que contenga un grupo de metileno reactivo  
adyacente a un grupo carbonilo cetonico en el anillo y que  
posea un grupo sulfoalcohílico y/o uno carboxialcohílico.  
Ventajosamente, las condensaciones se realizan en presencia  
15 de un agente básico de condensación, tal como los menciona-  
dos anteriormente. Con preferencia se hace uso de un medio  
de reacción consistente en un alcohol de bajo peso molecular.

Según otra característica del invento, el proce-  
dimiento de preparar un colorante de merocianina de la fórmu-  
20 la general representada en la figura 1, que no posea un substi-  
tuyente en la cadena dimetínica junto al núcleo heterocícli-  
co que contiene el grupo carbonilo cetonico, consiste en con-  
densar una sal cicloamónica cuaternaria que tenga, en las  
posiciones  $\alpha$  o  $\gamma$  con respecto al átomo de nitrógeno cuaterna-  
rio, un grupo  $\beta$ -alcohol-(o aril)- $\beta$ -alcohol-mercaptovinílico,  
25 con un compuesto heterocíclico que posea 5 átomos en el ani-  
llo y que contenga un grupo metilénico reactivo adyacente a  
un grupo carbonilo cetonico en el anillo y que posea un grupo



947

180373

sulfoalcohólico y/o uno carboxialcohílico. Ventajosamente las condensaciones se llevan a cabo en presencia de un agente básico de condensación, verbigracia, una trialcohilamina, una N-alcohilpiperidina o un carbonato de un metal alcalino.

5 Con preferencia se hace uso de un medio de reacción consistente en un alcohol de bajo peso molecular.

Según otra característica del presente invento, el procedimiento de preparar un colorante de merocianina de la fórmula general representada en la figura 1, donde -m-

10 denota 2 (es decir, una merodicarbocianina) consiste en condensar una sal cicloamónica cuaternaria que contenga, en las posiciones  $\alpha$  y  $\gamma$ , un grupo 4-amilamino-1:3-butadienílico, con un compuesto heterocíclico que posea 5 átomos en el anillo y que tenga un grupo de metileno reactivo adyacente a

15 un grupo carbonilo cetónico en el anillo heterocíclico y que posea un grupo sulfoalcohólico y/o uno carboxialcohílico. El grupo 4-amilamino-1:3-butadienílico es, ventajosamente, un grupo 4-amilamino-1:3-butadienílico acilado, por ejemplo, un grupo 4-acetabido-1:3-butadienílico. Esta condensación da colorantes de merodicarbocianina de la fórmula general representada en la figura 4 en la cual R, E, n, Z y Z' tienen los significados expuestos anteriormente.

20

Las condensaciones para dar colorantes de merodicarbocianina se llevan a cabo ventajosamente en presencia de un agente básico de condensación, por ejemplo, una amina terciaria, tal como trimetilamina, trietilamina, dimetilamiliña

25 o una N-alcohilpiperidina. Se hace uso ventajosamente de un medio de reacción, tal como alcohol etílico, n-propílico,



1947

180373

iso-propílico, *N*-butílico o iso-butílico. Como agente básico de condensación puede usarse también un carboxilato de un metal alcalino en un anhídrido carboxílico, por ejemplo, acetato sódico en anhídrido acético.

5 De acuerdo con otra característica del invento, el procedimiento de preparar un colorante de merocianina de la fórmula general representada en la figura 1, en la cual -d- significa 1 o 2, consiste en tratar un colorante de merocianina de la fórmula general representada en la  
10 figura 5, donde R, L, n, m, q, R' y Z tienen los mismos significados mencionados anteriormente y -d- representa 1 o 2, con una sal alcohólica para obtener un compuesto alcohilmercaptano cuaternario de la fórmula general que se muestra en la figura 6, donde R, L, n, m, q, R', R'' y Z tienen  
15 los significados que se dieron anteriormente, e es 0 o 1 y X representa un anión, y condensar luego este compuesto alcohilmercaptano cuaternario con un compuesto heterocíclico que contenga 5 átomos en el anillo y que posea en el anillo un grupo metilénico reactivo adyacente a un grupo carbonilo  
20 cetónico y que tenga un grupo sulfoalcohílico y/o uno carboxialcohílico. Esta condensación da un colorante complejo de merocianina de la fórmula general representada en la figura 1, donde -d- es 1 o 2.

25 Estas condensaciones que dan colorantes complejos de merocianina se llevan a cabo con ventaja en presente de un agente básico de condensación, por ejemplo, una trialcohilamina, piridina o una *N*-alcohil-piperidina o un carbonato de un metal alcalino, haciendo uso de un alcohol de bajo peso molecular como medio de reacción.

4 MALA REPRODUCCION  
POR EFECTO DEL ORIGINAL



V. 1947

180373

5 Los colorantes que son especialmente valiosos para la sensibilización de emulsiones fotográficas de halogenuro de plata son los representados por la fórmula general mostrada en la figura 1, donde Z' representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo de rodanina o un núcleo de 2-tio-2:4-oxazolidiona unido al átomo de nitrógeno del cual, adyacente al grupo carbonilo cetónico, hay un grupo sulfoalcohílico y/o uno carboxialcohílico.

10 Los ejemplos siguientes muestran cómo pueden prepararse los nuevos colorantes de merocianina de nuestro invento, pero éste no ha de quedar limitado a tales ejemplos que son dados meramente a título ilustrativo.

EJEMPLO 1.

3-carboximetil-5-(3-etil-2-benzotiazolilideno)-rodanina (figura 7)

15 3.5 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2-etilmercapto-benzotiazol, 1.9 grs. (1 mol) de 2-carboximetilrodanina, 15 c.c. de alcohol metílico y 2.02 grs (2 moles) de trietilamina, se mezclaron entre si y se dejaron reposar a la temperatura ambiente durante 40 horas. Después de acidificación con ácido acético, el colorante se separó y se recogió sobre un filtro, se lavó y se secó. Se purificó disolviendo en una mezcla de alcohol etílico y trietilamina, y se volvió a precipitar acidificando con ácido acético. Se obtuvo en forma de cristales amarillos.

25 Empleando etoyoduro de 2-etilmercaptobenceselenazol, puede prepararse de un modo similar la 3-carboximetil-5-(3-etil-2-benceselenazolilideno)rodanina.



1947

180373

EJEMPLO 2.

5-(3-etil-2-benzotiazolilideno)-3- $\beta$ -sulfoetil-rodanina  
(figura 8).

1.75 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2-etilmercapto-  
5 benzotiazol, 1.2 grs. (1 mol) de 3- $\beta$ -sulfoetilrodanina, 20 c.c.  
de alcohol etílico acuoso al 50% y 1 gr. (2 moles) de trieti-  
lamina se calentaron con reflujo durante 15 minutos. El colo-  
rante se separó al enfriar bruscamente y se recogió sobre un  
filtro, se lavó con agua, alcohol metílico y se secó. Des-  
10 pués de nueva cristalización desde alcohol metílico acuoso  
al 50%, se obtuvo en forma de cristales amarillos.

EJEMPLO 3.

5-(1-n-butil-4-quinolilideno)-3-carboximetil-rodanina  
(figura 9).

15 6.2 grs (2 moles) de n-butyoduro de quinoleína,  
1.9 grs. (1 mol) de 3-carboximetilrodanina, 2 grs. (2 moles)  
de hidróxido potásico y 50 c.c. de alcohol etílico absoluto,  
se mezclaron entre sí y se sometieron a reflujo durante 20  
minutos. Después de enfriamiento brusco y acidificación  
20 de la mezcla con ácido clorhídrico, el colorante se separó.  
Se purificó disolviendo en una mezcla de trietilamina y al-  
cohol etílico y se volvió a precipitar acidificando la solu-  
ción con ácido acético. Se obtuvo como cristales de un  
color rojo profundo de punto de fusión 262°C. a 264°C. con  
25 descomposición.



1947

EJEMPLO 4.

180373

3-(1:3-dicarboxi)-n-propil-5-[3-etil-2-benzotiazolilideno  
(etilideno)]rodanina (figura 10).

2.25 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilido-  
5 vinilbenzotiazol, 1.3 grs. (1 mol) de 3-(1:3-dicarboxi-n-pro-  
pil)rodanina, 35 c.c. de alcohol etílico absoluto y 1.5 grs.  
(2 moles) de trietilamina se calentaron juntos con reflujo  
durante 20 minutos. Después de enfriamiento rápido y aci-  
dificación de la reacción con ácido clorhídrico, el coloran-  
10 te se separó. Se purificó disolviendo en una mezcla de al-  
cohol etílico y trietilamina, y volviendo a precipitar por  
acidificación con ácido acético. Se obtuvo en forma de  
cristales verdes con punto de fusión de 213°C. a 215°C.

EJEMPLO 5.

15 3-carboximetil-5-[1-etil-2-quinolilideno)-etilideno] roda-  
nina (figura 11):

2.2 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilido-  
vinilquinolina, 0.95 grs. (1 mol) de 3-carboximetilrodanina,  
25 c.c. de alcohol etílico absoluto y 1 gr. (2 moles) de  
20 trietilamina se mezclaron entre sí y se sometieron a reflujo  
durante 20 minutos. El colorante se separó al enfriar y  
añadir 3 c.c. de ácido acético glacial. El colorante bruto  
se purificó por disolución en una mezcla de alcohol etílico  
y trietilamina y volviendo a precipitar por adición de ácido  
25 acético. Se obtuvo en forma de cristales de color purpura  
con punto de fusión de 286°C. a 288°C. con descomposición.



1947

EJEMPLO 6.

180373

3-carboximetil-5-[(3-metil-2-tiazolilideno)etilideno]-2-tio-2:4-oxazolidiona (figura 12).

3.5 grs. (1 mol) de metoyoduro de 2- $\beta$ -anilino-  
5 niltiazol, 1.75 grs. (1 mol) de 3-carboximetil-2-tio-2:4-  
oxazolidiona, 25 c.c. de alcohol etílico absoluto y 2.02 grs.  
(1 mol) de trietilamina se mezclaron entre sí y se sometieron  
a reflujo durante 20 minutos. El colorante se separó de la  
mezcla de reacción al entriar y acidificar con ácido clorhi-  
10 drico. Se purificó por disolución en una mezcla de alcohol  
etílico y trietilamina, y volviendo a precipitar por adición  
de ácido acético. Se obtuvo en forma de agujas de color  
naranja con punto de fusión de 256°C. a 257°C. con descompo-  
sición

15 EJEMPLO 7.

3- $\beta$ -carboximetil-5-[(3-etil-2(3)-benzosazolilideno)-etilideno]  
rodanina (figura 13)

2.2 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilido-  
20 vinilbenzosazol, 1 gr. (1 mol) de 3- $\beta$ -carboxietilrodanina,  
25 c.c. de alcohol etílico absoluto y 1 gr. (1 mol) de trie-  
tilamina, se sometieron a reflujo durante 20 minutos. La  
mezcla fría de reacción se acidificó con ácido clorhídrico  
y luego se enfrió rápidamente. El colorante se separó y  
se recogió sobre un filtro, se lavó y se secó. Se purificó  
25 disolviendo en una mezcla de alcohol etílico y trietilamina  
y filtrando. El colorante se separó al añadir ácido clorhi-  
drico para acidificar la solución y enfriando luego. Se ob-



1947

180373

tuvo en forma de cristales naranja rojizos con punto de fusión 258 a 270°C.

EJEMPLO 8.

3- $\alpha$ -carboxietil-5-[(3-etil-2-benzotiazolilideno)-etilideno]rodanina (figura 14).

5  
2.2 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilido-  
vinilbenzotiazol, 1 gr. (1 mol) de 3- $\alpha$ -carboxietilrodanina,  
35 c.c. de alcohol etílico absoluto y 1 gr. (2 moles) de  
trietilamina, se mezclaron entre sí y se sometieron a reflu-  
10 jo durante 30 minutos. La mezcla de reacción se acidificó  
luego con ácido acético y se enfrió. El colorante bruto  
lavado se purificó por recristalización desde alcohol etílico  
más trietilamina. El colorante se separó al acidificar  
la solución con ácido acético y enfriar. Se obtuvo en for-  
15 ma de cristales rojo azulados de punto de fusión de 286°C a  
288°C, con descomposición.

EJEMPLO 9.

3-carboximetil-5-[(3-etil-2-benzotiazolilideno)-etilideno]rodanina (figura 15).

20 2.25 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2- -acetanilido-  
vinilbenzotiazol, 1.1 gr (1 mol) de 3-carboximetilrodanina,  
25 c.c. de alcohol etílico absoluto y 1.01 gr (1 mol) de  
trietilamina, se mezclaron entre sí y se sometieron a reflu-  
jo durante 30 minutos. Después de acidificar la solución  
25 con ácido acético, el colorante se separó al enfriar. El  
colorante bruto lavado se purificó por disolución en piridina



1947

180373

caliente y precipitación por adición de alcohol metílico más ácido acético. El colorante obtenido tenía un punto de fusión de 298°C, con descomposición.

EJEMPLO 10.

5 3-carboxietil-5-[(3-etil-2-benzoxazolilideno)etilideno]  
rodanina (figura 16).

2.2 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinilbenzosazol, 1.1 grs. (1 mol) de 3-carboximetilrodanina, 25 c.c. de alcohol etílico absoluto y 1.01 grs. (1 mol) de trietilamina se mezclaron entre sí y se sometieron a reflujo durante 30 minutos. Después de enfriar, la mezcla se acidificó por adición de 4 c.c. de ácido acético glacial y el colorante se separó. El colorante bruto lavado se purificó disolviendo en alcohol etílico con adición de trietilamina, filtrando en caliente y acidificando luego con ácido acético glacial y enfriando. Se obtuvo como placas de color escarlata, punto de fusión 207°C. con descomposición.

EJEMPLO 11.

20 5-[(3-etil-2-benzoxazolilideno)etilideno]-3- $\beta$ -sulfoetil  
rodanina (figura 17).

1.2 grs. (1 mol) de 3- $\beta$ -sulfoetilrodanina, 2.15 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinilbenzosazol, 20 c.c. de alcohol etílico absoluto y 2 grs. (2 moles) de trietilamina, se calentaron con reflujo durante 15 minutos. El colorante se separó al enfriar. Se recogió entonces sobre un filtro, se lavó con agua con alcohol metílico y se secó. El colorante bruto se purificó mediante dos recristalizaciones desde alcohol metílico.



1947

180373

EJEMPLO 12.

5-[(3-etil-2-benzosazolilideno)etilideno]-3-sulfometil-2-tio-2:4-oxazoldiona (figura 18).

2.15 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinilbenzosazol, 1.05 grs. (1 mol) de 3-sulfometil-2-tio-2:4-oxazoldiona, 25 c.c. de alcohol etílico absoluto y 1 gr. (2 moles) de trietilamina, se sometieron juntos a reflujo durante 15 minutos. El colorante que se separó al enfriar se lavó con agua y con alcohol metílico y se secó. Después de dos recristalizaciones desde alcohol metílico en exceso al 50%, se obtuvo en forma de cristales amarillos.

EJEMPLO 13.

5-[(3-metil-2-tiazolinilideno)isopropilideno]-3- $\beta$ -sulfotirodamina (figura 19).

4.9 grs. (1 mol) de metoyoduro de 2-metiltiazolina, 4.8 grs. (1 mol) de 3- $\beta$ -sulfotirodamina, 50 c.c. de alcohol etílico absoluto, 6.5 grs. (1 mol + 100% de exceso) de ortoacetato etílico y 2 grs. (1 mol) de trietilamina, se calentaron con reflujo durante 6 horas. El colorante se separó al enfriar. Después de lavar con agua y secar, se purificó por recristalización desde agua y se obtuvo en forma de cristales amarillo-naranja.

EJEMPLO 13a.

5-[(3-etil-2-benzosazolilideno)etilideno]-3- $\beta$ -sulfoetil-2-tio-2:4-oxazoldiona (figura 20).

Este colorante se preparó como ha quedado ilustrado por el ejemplo 12, empleando 1.1 grs. (1 mol) de 3-sulfoetil-2-tio-2:4 (3:5)-oxazoldiona en lugar de los 1.05



1947 180373

grs. de 5-sulfometil-2-tio-2;4-oxazoldiona. Los cristales amarillos tenían un punto de fusión superior a 200°C.

EJEMPLO 14.

5 5-[3-etil-2-benzotiazolilideno)isopropilideno]-β-β-sulfoetil-2-tio-2;4-oxazoldiona (figura 21).

2.1 grs. (1 mol) de eto-p-toluensulfonato de 2-(2-metilmercaptopropenil)-benzotiazol, 1.1 grs. (1 mol) de 2-β-sulfoetil-2-tio-2;4-oxazoldiona, 15 c.c. de alcohol etílico, 10 c.c. de agua y 1 gr. (2 moles) de trietilamina se sometieron juntos a reflujo durante 20 minutos. El colorante que se separó al enfriar se filtró, se lavó con alcohol metílico y se secó. Se purificó mediante dos recristalizaciones desde alcohol metílico acuoso al 50% y tenía un punto de fusión de 286°C. a 288°C. con descomposición.

15

EJEMPLO 15.

5 5-[3-etil-2-benzotiazolilideno)isopropilideno]-3-β-sulfoetilrodanina (figura 22).

1.2 grs. (1 mol) de 2-etil-2-tioacetilmetilbenzotiazolina y 1 gr. (1 mol) de metil-p-toluensulfonato se calentaron juntos sobre un baño de vapor durante 30 minutos. La masa fundida de producto intermedio de mercaptano así formada se disolvió en 20 c.c. de alcohol etílico absoluto. A esta solución se le añadieron 1.2 grs. (1 mol) de 2-β-sulfoetilrodanina y 1 gr. (2 moles) de trietilamina y el todo se sometió a reflujo durante 15 minutos. El colorante se separó al enfriar. Se recogió sobre un filtro, se lavó con agua y alcohol metílico y se secó. Se purificó median-

25



347

180373

te dos recristalizaciones desde alcohol metílico.

EJEMPLO 15a.

1-carboximetil-5-[(3-etil-2-benzoxazolilideno)-etilideno]-3-fenil-2-tiohidantoína (figura 23).

5                   1.7 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinilbenzoxazol, 1.0 gr. (1 mol) de 1-carboximetil-3-fenil-2-fenil-2-tiohidantoína y 10 c.c. de piridina se mezclaron entre sí y se calentaron con reflujo durante 30 minutos. La mezcla fría de reacción se acidificó con la adición de  
10                   ácido acético diluido. El colorante se separó en forma de masa viscosa. Se solidificó al agitar con éter. El colorante se purificó luego por extracción con diversas porciones sucesivas de éter.

EJEMPLO 15b.

15                   3-carboximetil-5-[(3-metil-2-tiazolinilideno)isopropilideno]-rodanina (figura 24).

                  4.04 grs. (2 moles) de trietilamina se añadieron a una mezcla de 4.85 grs. (1 mol) de metoyoduro de 2-metil-tiazolina, 3.6 grs. (1 mol) de 3-carboximetilrodanina, 6.5  
20                   grs. (2 moles) de ortoacetato etílico y 40 c.c. alcohol etílico. La mezcla resultante de la reacción se sometió a reflujo durante 2 1/2 horas. La mezcla de reacción enfriada se trató con un exceso de ácido acético. El colorante que se separó se recogió sobre un filtro y se lavó con alcohol  
25                   etílico y agua. El colorante se purificó por disolución en una mezcla de alcohol metílico y trietilamina (1 mol) y nueva precipitación por acidificación de la solución con



1947

180373

ácido acético. Esta reprecipitación se repitió. El colorante se obtuvo en forma de cristales rojo mate con reflejo verde, y fundía a 272°C. a 273°C., con descomposición.

EJEMPLO 16.

5 3-carboximetil-5-[(3-etil-2-benzotiazolilideno)-isopropilideno]-2-tio-2:4-oxazolidiona (figura 25).

2.35 grs. (1 mol) de 2-tioacetilmetilen-3-etil-benzotiazolina y 1.86 grs. (1 mol) de metil-p-toluenosulfonato se calentaron juntos sobre un baño de vapor durante una hora. La masa fundida se disolvió en 25 c.c. de alcohol etílico absoluto y se añadieron 1.75 gr. (1 mol) de 3-carboximetil-2-tio-2:4-oxazolidiona y 2.02 grs. (2 moles) de trietilamina, y el todo se sometió a reflujo durante 30 minutos. El colorante se separó al enfriar y acidificar. Se purificó por disolución en una mezcla de alcohol etílico y trietilamina y por nueva precipitación por adición de ácido acético. Se obtuvo como agujas rojizas de punto de fusión 158°C. a 160°C., con descomposición.

EJEMPLO 17.

20 3-carboximetil-5-[(3-etil-2-benzosazolilideno)-2-butanilideno]rodanina (figura 26).

2.3 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2-(4-acetamidido-1,3-butadienil)-benzosazol, 0.95 grs. (1 mol) de 3-carboximetil-rodanina, 25 c.c. de alcohol etílico absoluto y 1 gr. (2 moles) de trietilamina, se sometieron juntos a reflujo durante 15 minutos. Después de enfriamiento y acidificación con ácido acético, el colorante se separó de



V. 1947

180373

la mezcla de reacción al enfriar. Se purificó por diso-  
lución en una mezcla de alcohol y trietilamina en exceso,  
filtrando y volviendo a precipitar el colorante por acidi-  
ficación con ácido acético. El colorante se obtuvo en  
5 forma de cristales azules, de punto de fusión 223°C. a  
225°C., con descomposición.

E J E M P L O 18.

5-[(3-etil-2-benzotiazolilideno)-2-butetilideno]-3-sulfo-  
etilrodanina (figura 27).

10 2.4 grs. (1 mol) de etoyoduro de 2-(4-acetani-  
lido-1,3-butadienil)-benzotiazol, 1.2 grs. (1 mol) de  
— 5- $\beta$ -sulfoetil-rodanina, 20 c.c. de alcohol etílico abso-  
luto y 1 gr. (2 moles) de trietilamina se sometieron a  
reflujo juntos durante 15 minutos. El colorante que se  
15 separó se recogió sobre un filtro, se lavó con agua y con  
alcohol metílico y se secó. Se purificó mediante dos  
recristalizaciones desde alcohol metílico, con punto de  
fusión 295°C a 300°C., con descomposición.

E J E M P L O 19.

20 2-(3-carboximetil-4,2-tiona-5-tiazolilideno)-3-etil-5-  
[(3-etil-2-benzoxazolilideno)-etilideno] 4-tiazolidona  
(figura 28).

25 2.6 grs. (1 mol) de eto-p-toluensulfonato de  
5-[(3-etil-2-benzoxazolilideno)-etilideno]-2-metilmercap-  
to-4-tiazolona, 0.95 grs. (1 mol) de 3-carboximetilroda-  
nina, 50 c.c. de alcohol etílico absoluto y 1 gr. (2 moles)  
de trietilamina, se sometieron juntos a reflujo durante



1947

180373

20 minutos. El colorante se separó de la mezcla de reacción al acidificar con ácido acético y enfriar. El colorante se purificó por disolución en alcohol etílico más trietilamina y volviendo a precipitar por adición de ácido acético. Se obtuvo en forma de cristales rojizos, de punto de fusión superior a 200°C.

EJEMPLO 20.

2-etil-5-[5-etil-2-benzoxazolilideno)etilideno]-2-(4-oxo-2-β-sulfoetil-2-tiona-5-tiazolidilideno)-4-tiazolidona  
(figura 29).

2.6 grs. (1 mol) de eto-p-toluensulfonato de 5-[5-etil-2-benzoxazolilideno)etilideno]-2-mercaptotio-4-tiazolona, 1.2 grs. (1 mol) de 2-β-sulfoetilrodanina y 25 c.c. de piridina se sometieron a reflujo durante 5 minutos. El colorante se separó al enfriar y se purificó mediante recristalización desde alcohol etílico al 50%. Se obtuvo en forma de cristales verdosos con punto de fusión superior a 200°C.

En forma similar a la ilustrada por los anteriores ejemplos pueden prepararse colorantes que contienen 4-metiltiazol, 4-feniltiazol, α - ó β-naftatiazol, bence-selenazol, 4-metilselenazol, 4-fenilselenazol, α o β-nafta-selenazol, 4-metiloxazol, 4-feniloxazol, α ó β-naftoxazol, y núcleos (2- o 4-) de indolenina y piridina. Así, en los ejemplos 1 y 2 el etoyoduro de 2-etil-mercaptobenzotiazol puede ser substituido por una cantidad molecularmente equivalente de etoyoduro de 5-cloro-2-etilmercaptobenzotiazol, o de β-etoxietobromuro de 2-fenil-mercaptobenzotiazol

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1947

180373

o de etoyoduro de 2-yodoquinoleina, o de etoyoduro de 2-fenilmercaptopyridina.

5 En los ejemplos 4, 8 y 9 el etoyoduro de 2-( $\beta$ -acetanilidovinil)benzotiazol puede ser substituido por una cantidad molecularmente equivalente de etoyoduro de 2-( $\beta$ -acetanilidovinil)-clorobenzotiazol, etoyoduro de 2-( $\beta$ -acetanilidovinil)-5-fenilbenzosazol o de etoyoduro de 2-( $\beta$ -acetanilidovinil)benzeselenazol, o de etoyoduro de 2-( $\beta$ -acetanilidobenzosazol).

10 En los ejemplos 19 y 20, el eto-p-toluensulfonato de 5-[ (3-etil-2-benzoxazolilideno)etilideno ] -2-metilmercapto-4-tiazolona y el etoyoduro de 5-[ (3-etil-2-benzotiazolilideno)etilideno ] -2-metilmercapto-4-tiazolona pueden ser substituidos por una cantidad molecularmente equivalente de la  
15 sal cuaternaria formada por adición de metil-p-toluensulfonato a cualquiera de los siguientes colorantes de merocianina en la forma descrita en la patente británica no 489.525.  
3-etil-5-(3-etil-2-benzoxazolilideno)rodanina, 3-etil-5-(1-etil-2-quinolilideno)rodanina, 3-etil-5-(3-etil-2-benzotiazolilideno)rodanina, 5-(3-etil-2-benzotiazolilideno)-1:3-difenil-2-tiohidantoína, 3-etil-5-(1-etil-2- $\beta$ -naftoxazolilideno)rodanina, 5-[ (3-etil-2-benzoxazolilideno)etilideno ] -3-fenilrodanina, 5-[ (3-etil-2-benzoxazolilideno)etilideno ] -1:3-difenil-2-tiohidantoína, 5-[ (3- $\beta$ -carbetoxietil-2-benzotiazolilideno)etilideno ] -3-carbetoximetilrodanina, 5-[ (3-etil-2-benzotiazolilideno)etilideno ] -3-metilrodanina,  
20 3-etil-5-[ (1-etil-2- $\beta$ -naftatiazolilideno)etilideno ] rodanina, 5-[ (5-cloro-3-etil-2-benzotiazolilideno)isopropilideno ] - 3-etil-rodanina, 5-(3-etil-2-benzotiazolilideno)-2-etil-2-(3-etil-4-oxo-2-tiono-5-tiazolilideno-



1947

180373

- 4-tiazolidona, 5-[ (Z-etil-2-benzoxazolilideno)etilideno ] -1:2-difenil-2-(Z-etil-2-tiono-4-oxo-5-tiazolidilideno-4-imidazolidona y Z-etil-5-[ (Z-etil-2-benzotiazolilideno)isopropilideno ] -2-(Z-etil-4-oxo-2-tiono-5-tiazolidilideno)-4-oxazolidona. Vease también la solicitud norteamericana de Leslie G.S.
- 5 Brooker, nº 216.002, presentada el 27 de enero de 1940. Etoyoduro de 2-( $\beta$ -acetanilidovinil)benzotiazol se condensó con 1-(p-sulfofenil)-5-pirazolona para dar 3-carboxi-4-[ (Z-etil-2-benzotiazolilideno)etilideno ] -1-(p-sulfofenil)-5-pirazolona (cristales de color rojo obscuro con punto de fusión 251°C-252°C con descomposición). El eto-p-toluen-
- 10 sulfonato de 2-(2-metilmercaptopropenil)-benzotiazol se condensa con 3-carboxi-1-fenil-5-pirazolona para dar 3-carboxi-4-[ (Z-etil-2-benzotiazolilideno)isopropilideno ] -1-fenil-5-pirazolona (cristales de color naranja con punto de fusión 217°C-218°C con descomposición). En el ejemplo 5, el etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinil quinoleína puede ser reemplazado por una cantidad molecularmente equivalente de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinil-4-feniltiazol, o de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinil-4-fenilselenazol, o de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinil-4-metiltiazol, o de etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinil-4-feniloxazol, o de eto-p-toluensulfonato de 2- $\beta$ -acetanilidovinil- $\beta$ -naftatiazol, o de eto-p-toluensulfonato de 2- $\beta$ -acetanilidovinil- $\alpha$ -naftatiazol. En los ejemplos 7 y 11, el etoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinilbenzoxazol
- 15 puede ser reemplazado por una cantidad molecularmente equivalente de etoyoduro de 2- $\beta$ -propionanilidovinilbenzotiazol, o de benzobromuro de 2- $\beta$ -acetanilidovinilquinoleína, o de  $\beta$ -hidroxietobromuro de 2- $\beta$ -acetanilidovinilbenzotiazol, o de
- 20
- 25



47

180373

feniyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinilbenzotiazol, o de metoyoduro de 2- $\beta$ -acetanilidovinil-3;3-dimetilindolenina. En el ejemplo 17, el etoyoduro de 2-(4-acetanilido-1;3-butadienil)benzosazol puede ser reemplazado por una cantidad molecularmente equivalente de etoyoduro de 2-(4-acetanilido-1;3-butadienil)benzotiacol, o de etoyoduro de 2-(4-acetanilido-1;3-butadienil)benzoselenazol, o de etoyoduro de 2-(4-acetanilido-1;3-butadienil)-4-feniltiazol, o de etoyoduro de 4-(4-acetanilido-1;3-butadienil)quinoleina. En los ejemplos 14, 15 y 16, el eto-p-toluensulfonato de 2-(2-metilmercaptopropenil)benzotiazol (preparado a partir de 3-etil-2-tio-acetilmetilen-benzotiazolina y metil-p-toluensulfonato) puede ser reemplazado por una cantidad molecularmente equivalente de meto-p-toluensulfonato de 2-(2-metilmercaptopropenil)benzoselenazol o de eto-p-toluensulfonato de 2-(2-metilmercaptopropenil)- $\beta$ -naftatiazol, o de eto-p-toluensulfonato de 2-(2-metil-mercapto-2-ciclopropilvinil)benzotiazol (véase la solicitud de patente norteamericana n<sup>o</sup> 515.978, presentada el 26 de diciembre de 1943, en la cual las sulfocetonas, tales como la 2-ciclopropil-tioformilmetilen-3-etilbenzotiazolina, se preparan condensando eto-p-toluensulfonato de 2-metilbenzotiazol con cloruro de ciclopropano de ácido carboxílico, en presencia de piridina y en frío, seguido por tratamiento de la cetona resultante con oxiclорuro fosforoso, continuado por tratamiento del compuesto  $\beta$ -clorovinílico resultante con sulfacetamida, y tratando la sulfocetona resultante sobre un baño de vapor durante 30 minutos con metil-p-toluensulfonato, o de etoyoduro de 2-(2-metilmercaptopropenil)quinoleina (véase la solicitud norteamericana de Grafton H. Keyes, n<sup>o</sup> 478.007,



180373

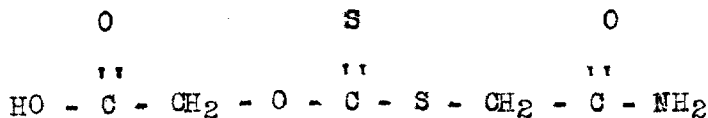
presentada el 4 de marzo de 1943, en la cual las sulfocetona-  
nas, tales como la 1-etil-2-tioacetilmetilen-1:2-dihidroqui-  
noleina, se preparan condensando eto-p-toluensulfonato de  
quinaldina con disulfoacetato metilico, en presencia de tri-  
5 tilamina y la sulfocetona se calienta con una sal alcoholica,  
tal como el p-toluensulfonato metilico).

Se condensó 3-carboximetil-1-fenil-5-pirazolona  
con etoyoduro de 2-(β-acetanilidovinil)-benzoxazol, de acuer-  
do con el procedimiento expuesto en el ejemplo 11, para obte-  
10 ner 4-[(2-etil-2-benzoxazolilideno)etilideno]-3-carboximetil-  
1-fenil-5-pirazolona amarilla, y con metoyoduro de 2-(β-aceta-  
nilidovinil)-3:3-dimetilindolenina para obtener 4-[(1:3:3-  
trimetilindolilideno)etilideno]-3-carboximetil-1-fenil-5-  
pirazolona amarillo naranja.

15 EJEMPLO 21.

3-sulfometil-2-tio-2:1-oxazolidiona (figura 20).

6.1 grs. (2 moles) de hidroxido potásico se disol-  
vieron en 20 c.c. de agua y la solución se enfrió a la tempe-  
20 ratura ambiente. Se añadieron 11.1 grs. (2 moles) de ácido  
aminometano sulfónico y 10.5 grs. (1 mol) de ácido acetamido-  
carbottionico



25 y la mezcla quedó durante la noche a la temperatura ambiente.  
Luego se acidificó con ácido sulfurico, se calentó una hora



1947

180373

sobre un baño de vapor y luego se enfrió. El producto se separó y fue recogido sobre un filtro y se secó.

EJEMPLO 22.

3-carboximetil-2-tio-2;4-oxazolidiona (figura 31).

5                   1.5 grs. (1 mol) de glicina se disolvieron en una  
mezcla de 28 c.c. de hidroxido sódico al 40% y 50 c.c. de  
10                   agua y la mezcla se enfrió. A esto se añadieron 40.8 grs.  
(1 mol) de ácido acetamido carbottion glicólico y la mezcla  
se dejó reposar durante la noche. Luego se calentó sobre  
un baño de vapor durante una hora. Entonces se acidificó  
con ácido sulfúrico y se calentó otras dos horas sobre un  
baño de vapor. El producto se separó en forma de aceite  
que no se solidificó al enfriar.

EJEMPLO 23.

15                   3- $\alpha$ -carboxietilrodanina (figura 32).

                  17.8 grs. (1 mol) de di-alanina se disolvieron en  
una mezcla de 26 c.c. de hidroxido sódico al 40% y 56 c.c.  
de agua. La solución se enfrió y se añadieron 15.2 grs. de  
bisulfuro de carbono con agitación que se continuó durante  
20                   3 horas. A esto se le añadió entonces una solución de 18.9  
grs. de ácido cloroacético que había sido neutralizada con  
carbonato sódico. La agitación se continuó durante otras  
3 horas. La mezcla se acidificó luego al papel rojo Congo  
y se dejó durante la noche. No se separó ningún producto  
25                   y así, la mezcla se calentó sobre un baño de vapor durante  
1 1/2 horas. El producto se separó en forma de aceite que



1947

180373

solidificó al enfriarse. Se recogió sobre un filtro, se lavó con agua y se secó.

E J E M P L O 24.

2- $\beta$ -carboxietilrodanina (figura 33).

5                    17.8 grs. (1 mol) de  $\beta$ -alanina se disolvieron en una mezcla de 28 c.c. de hidróxido sódico 40% y 50 c.c. de agua. La solución se enfrió y se añadieron 15.2 grs. de bisulfuro de carbono con agitación que se continuó durante cuatro horas. A esto se añadió entonces una solución de  
10 18.9 grs. de ácido cloroacético en agua que se había neutralizado con carbonato sódico. La agitación fué continuada durante unas tres horas y la mezcla se dejó reposar durante la noche. Después de acidificación con ácido sulfúrico  
15 diluido, la mezcla se calentó dos horas sobre un baño de vapor. El producto se separó en forma de aceite que se solidificó al enfriar. Se recogió sobre un filtro y se secó.

E J E M P L O-25.

3-(1:3-dicarboxi-n-propil)rodanina (figura 34).

20                    33.1 grs. (1 mol) de hidrocloreto de ácido glutámico se disolvieron en 112 c.c. de hidróxido sódico acuoso al 20% y la solución se enfrió. Se añadieron 15.2 grs. (1 mol) de bisulfuro de carbono con agitación que se continuó durante unas cuatro horas. A esto se le añadió una solución acuosa de 19.9 grs. de ácido cloroacético que había  
25 sido neutralizada con carbonato sódico. La agitación se continuó durante tres horas, y luego la mezcla se dejó reposar



1947

180373

durante la noche. La mezcla se acidificó con ácido sulfúrico diluido, se calentó sobre un baño de vapor durante dos horas, y luego se enfrió. El producto que se separó se recogió y se secó.

5 EJEMPLO 26.

5-carboximetilrodanina (figura 25).

45 grs. (1 mol) de glicina se disolvieron en una mezcla de 160 c.c. de agua y 84 c.c. de solución acuosa de hidróxido sódico al 40%. El todo se enfrió en un baño de agua y hielo y se añadieron lentamente, con agitación, 45.6 grs. (1 mol) de bisulfuro de carbono. La mezcla se agitó luego en frío durante unas cuatro horas. A esto se le añadió una solución compuesta de 56.4 grs. (1 mol) de ácido clorhídrico, 100 c.c. de agua y suficiente carbonato sódico para dar una solución neutra. El todo se agitó durante otras tres horas y luego se dejó reposar durante la noche. Luego la mezcla se acidificó con ácido sulfúrico diluido y se calentó durante dos horas sobre un baño de vapor. El producto se separó entonces al enfriar rápidamente y se filtró y secó. Se recristalizó desde agua.

EJEMPLO 27.

3- $\beta$ -sulfetilrodanina (figura 26).

26 grs. (2 moles) de NCH (85%) disueltos en 100 c.c. de agua se colocaron en un frasco de tres bocas, de 500 c.c. y se enfriaron a 20°C. A esto se añadieron luego 25 grs. (1 mol) de taurina y 15.2 grs. (1 mol) de bisulfuro de



1947

180373

carbono. La mezcla se agitó luego mecánicamente durante dos horas. 18.8 gra. (1 mol) de ácido cloroacético se disolvieron en 100 c.c. de agua y se neutralizaron con carbonato sódico. La solución neutra se añadió a la citada mezcla de reacción y el todo se agitó durante otro periodo de dos horas y luego se dejó reposar a la temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se acidificó luego fuertemente por adición de ácido sulfúrico concentrado. Después de reposar 24 horas a unos 0°C. el producto sólido que se había separado se recogió sobre un filtro, se lavó con alcohol metílico y se secó.

E J E M P L O - 28.

1-carboximetil-3-fenil-2-tiohidantoína (figura 27)

9.9 gra. (1 mol) de éster dietílico del ácido iminodiacético (que ha sido descrito por Curtius y Hoffman en J. prakt.Chem. 96 202 (1917) se mezclaron junto con 7.1 gra. (1 mol) de isotiocianato fenílico. Se desarrolló calor. La mezcla solidificó al reposar durante la noche a la temperatura ambiente. Para asegurar una reacción completa, la mezcla se calentó en un baño de aceite a 100-105°C. durante dos horas. La 1-carboximetil-3-fenil-2-tiohidantoína así formada se purificó por recristalización desde alcohol etílico y se obtuvo en forma de agujas incoloras de punto de fusión 125-127°C. El rendimiento fué de 11.8 gra., 81% del teórico. 2.8 gra. de este material se hidrolizaron por tratamiento con hidroxido sódico al 10%, calentando justamente un tiempo lo bastante prolongado para dar



1947

180373

una solución completa. La mezcla enfriada se acidificó luego con ácido clorhídrico, se enfrió, se recogió sobre un filtro, se lavó con agua y se secó. El rendimiento fué de 2.5 grs., 100% del teórico, obtenido en forma de  
5 cristales incoloros de punto de fusión 192-193°C.

En la preparación de emulsiones fotográficas de haluro de plata que contienen los colorantes ácidos de merocianina, solamente es preciso dispersar los colorantes en las emulsiones. Ordinariamente, esto se hace con ventaja formando una sal soluble en agua del colorante ácido de merocianina y disolviéndola en agua, metanol o etanol, o en una mezcla de agua y metanol y etanol, y dispersando la solución resultante en la emulsión. Las sales se forman ventajosamente añadiendo al colorante ácido de merocianina, humedecido con un poco de agua, metanol o etanol, un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico o potásico, o hidróxido amónico, o una amina, por ejemplo, metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, trimetilamina, trietilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, piridina, N-metilpiperidina, m-propilamina, isopropilamina, butilamina,  $\beta$ -etoxietilamina, etc., y recogiendo la sal que se forma en un disolvente adecuado, por ejemplo, agua, metanol, etanol, una mezcla de agua y metanol, una mezcla de agua y etanol, etc.

25 La sensibilización por medio de nuestros nuevos colorantes ácidos de merocianina, se dirige primordialmente a las emulsiones revelables de haluro de plata y gelatina, ordinariamente empleadas, por ejemplo, de gelatina-cloruro



1947

180373

de plata, -clorobromuro, -clorobromoyoduro, - bromuro y -  
- bromoyoduro. Los colorantes ácidos o sus sales se añaden  
preferiblemente a las emulsiones lavadas y terminadas y,  
evidentemente, deben ser uniformemente distribuidos a tra-  
vés de toda la masa de la emulsión.

5

La concentración de estos compuestos en la emul-  
sión puede variar ampliamente, por ejemplo, desde aproxima-  
damente 5 a aproximadamente 100 mgrs. por litro de emulsión  
fluible. La concentración del colorante variará de acuer-  
do con el tipo de material fotosensible y según el efecto  
deseado. La concentración adecuada y más económica para

10

cualquier emulsión dada sera evidente para los tecnicos, al  
efectuar los ensayos y observaciones que ordinariamente se  
emplean en el arte de la preparación de emulsiones. Para  
preparar una emulsión de gelatina y halogenuro de plata sen-

15

sibilizada con uno de nuestros nuevos colorantes, es satis-  
factorio el siguiente proceso: Una cantidad del colorante  
en forma salina se disuelve en agua, alcohol metílico, al-  
cohol etílico, una mezcla de alcohol metílico y agua o una  
mezcla de alcohol etílico y agua, y un volumen de la solu-  
ción, conteniendo de 5 a 100mgrs. de colorante, se añade  
lentamente a unos 1000 c.c. de una emulsión de gelatina y  
haluro de plata con agitación. La agitación se continua  
hasta que el colorante esté uniformemente dispersado. Con

20

el mas poderoso de nuestros nuevos colorantes de sensibili-  
zación, 10 a 50 mgrs. de colorante por 1000 c.c. de emulsión,  
bastan para producir el máximo efecto sensibilizador con las  
emulsiones ordinarias de gelatina y haluro de plata. Los

25



1947

180373

datos que anteceden son solamente ilustrativos y no han de entenderse en el sentido de limitar nuestro invento en modo alguno, ya que será evidente que nuestros nuevos colorantes pueden ser incorporados mediante otros métodos en muchas de las emulsiones fotográficas ordinariamente empleadas en la técnica tales como, por ejemplo, bañando una placa o película sobre la cual se ha revestido una emulsión, en una solución del colorante (o su sal) en un disolvente apropiado, aunque tal método no será preferido habitualmente. Las reivindicaciones por la emulsión intentan cubrir cualquier combinación de estos nuevos colorantes con una emulsión fotográfica de haluro de plata con lo cual los colorantes ejercen un efecto sensibilizador sobre la emulsión.

La tabla siguiente muestra la sensibilidad que los colorantes de los anteriores ejemplos confieren a ciertas emulsiones fotográficas de gelatina y haluro de plata:

Ejemplo.	Emulsión (velocidad media)	Sensibilidad conferida	
		maxima	m magnitud
1	clorobromoyoduro	470	510
3	bromoyoduro	550	580
4	"	540 y 590	620
5	"	540 y 610	650
6	clorobromoyoduro	500	620
7	bromoyoduro	550	590
8	"	560 a 600	620
9	"	540	640
10	"	560	610
11	"	560	610
12	clorobromoyoduro	520	560
13	"	540	570
14	bromoyoduro	560	610
15	"	520 a 600	640
16	"	550	600
17	"	650	620
18	"	690	720
19	"	620	660
2	clorobromuro	470	520
20	bromoyoduro	600	680
15a	clorobromuro	520	570
12a	bromoyoduro	520	570
15b	"	540	580



1947 180373

En los procedimientos para preparar los colorantes arriba descritos, el compuesto heterocíclico que contiene el grupo cetometilénico y que posee 5 átomos en el anillo heterocíclico y que tienen al menos uno de los grupos sulfoalcohilico o carboxílico, puede ser empleado en su forma de sal metálica o de sal amónica. Realmente, en los ejemplos anteriores en que las condensaciones se llevan a cabo en presencia de un agente básico de condensación, este agente se consume parcialmente en forma de sal metálica o amónica del compuesto heterocíclico que contiene el grupo cetometilénico. Por esta razón se emplea una proporción molecular del agente básico de condensación por cada proporción molecular del compuesto cetometilénico más una proporción molecular del agente básico de condensación por cada grupo carboxi o sulfo presente.

Los colorantes que aquí se han descrito son también útiles en la preparación de filtros ópticos de aplicación para fines fotográficos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 16 de julio de 1945, bajo el número 605.473, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial y a los derivados de los Decretos de Moratoria del 7 de febrero y 4 de julio de 1947.



1947

180373

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de invención en España, por VEINTI años, son los siguientes:

5                    1º.- Mejoras introducidas en las emulsiones  
fotográficas de sal de plata, especialmente en las emulsio-  
nes de gelatina y haluro de plata, cuyas propiedades ópticas  
han sido modificadas por la incorporación a las mismas de  
un colorante de merocianina de la fórmula general represen-  
10                    tada en la figura 1 de los dibujos, en la cual los diversos  
símbolos tienen los significados que anteriormente han sido  
dados.

                  2º.- Mejoras introducidas en las emulsiones  
fotográficas de sal de plata, especialmente en las emulsio-  
15                    nes de gelatina y haluro de plata, según se reivindican en  
el punto 1º, caracterizadas porque el colorante de merocia-  
nina es uno con la fórmula general representada en la figu-  
ra 1, en la cual Z' representa los átomos no metálicos nece-  
sarios para completar un núcleo de rodanina o un núcleo de  
20                    2-tio-2:4-oxazolidiona unido al átomo de nitrógeno del cual  
adyacente al grupo carbonilo cetónico hay un grupo alcohol



180373

que contiene como substituyente en el mismo el grupo de ácido sulfónico o de ácido carboxílico.

5 3a.- El procedimiento de preparar un colorante simple de merocianina de la fórmula general representada en la figura 1 de los dibujos adjuntos, donde m y d representan cada una de ellas 0 y los otros símbolos tienen los significados dados anteriormente (es decir, de la fórmula general representada en la figura 2, donde R, L, n, Z, y Z' tienen los significados anteriormente indicados) que consiste en  
10 condensar una sal ciclosonica cuaternaria que contiene en las posiciones  $\alpha$ - o  $\gamma$ - con el átomo de nitrógeno cuaternario (es decir, una de las denominadas posiciones reactivas), un grupo sulfoeter, o un átomo de halogeno, por ejemplo, un átomo de cloro, de bromo o de yodo, con un compuesto heterocíclico que contiene 5 átomos en el anillo y que posee un  
15 grupo metilénico reactivo adyacente a un grupo carbonilo cetónico en el anillo y que tiene un grupo sulfoalcohílico y/o uno carboxialcohílico.

20 4a.- El procedimiento de preparar un colorante de merocianina de la fórmula general representada en la figura 2, donde R, L, n, Z y Z' tienen los significados anteriormente dados, que comprende condensar una sal de quino- leina cuaternaria que no contiene substituyente en la posición 4, con un compuesto heterocíclico que contiene en el  
25 anillo heterocíclico un grupo metilénico reactivo adyacente a un grupo carbonilo cetónico que posee 5 átomos en el anillo y que contiene un grupo sulfoalcohílico y/o uno carboxialcohílico, en presencia de una solución alcohólica de un



1947

180373

hidroxido de un metal alcalino, por ejemplo, hidroxido potásico.

59.- El procedimiento según se reivindica en el punto 4, en el cual el alcohol usado es uno de la fórmula general  $C_nH_{2n+1}$ , en la cual  $n$  representa un entero positivo de 1 a 4.

60.- El procedimiento de preparar un colorante de merocianina de la fórmula general representada en la figura 1, donde  $m$  representa 1 y  $d$  significa 0 y los demás símbolos tienen los significados citados anteriormente (es decir, de la fórmula general representada en la figura 3 donde  $R$ ,  $L$ ,  $n$ ,  $Z$  y  $Z'$  tienen los significados anteriormente dados) que consiste en condensar una sal cicloamónica cuaternaria que contiene en las posiciones  $\alpha$  o  $\gamma$  con el átomo cuaternario de nitrógeno (es decir, una de las denominadas posiciones reactivas) un grupo  $\beta$ -arilaminovinílico, con un compuesto heterocíclico que posee 5 átomos en el anillo y que tiene un grupo metileno reactivo adyacente a un grupo carbonilo cetónico en el anillo y que contiene un grupo sulfocarbónico y/o uno carboxialcohílico.

70.- El procedimiento según se reivindica en el punto 6, en el cual el grupo  $\beta$ -arilamino es un grupo  $\beta$ -arilaminovinílico acilado.

80.- El procedimiento de preparar un colorante de merocianina de la fórmula general representada en la figura 2, en la cual los diversos símbolos poseen los significados anteriormente dados, que consiste en condensar una sal cicloamónica cuaternaria que posee, en las posiciones  $\alpha$  o  $\gamma$

MALA REPRODUCCION  
Efecto del Original



1947

180373

con el átomo de nitrógeno cuaternario, un grupo  $-CH_2-R_4$  en el cual  $R_4$  representa hidrógeno, un grupo alcohol, un grupo alcoxilo o un grupo ariloxilo, con un orto-éster de un ácido carboxílico, por ejemplo, ortoformato etílico, ortoacetato etílico u ortopropionato etílico, y un compuesto heterocíclico que posee 5 átomos en el anillo y que contiene un grupo metileno reactivo adyacente a un grupo carbonilo cetónico en el anillo y que tiene un grupo sulfoalcohílico y/o uno carboxialcohílico.

9e.- El procedimiento de preparar un colorante de merocianina de la fórmula general representada en la figura 1 y que tiene un substituyente en la cadena dimetínica adyacente al núcleo heterocíclico que posee el grupo carbonilo cetónico, que consiste en condensar una sal cicloamónica cuaternaria que tiene, en la posición  $\alpha$  - o  $\gamma$  - con respecto al átomo de nitrógeno cuaternario, un grupo  $\beta$  -alcohol (o aril)- $\beta$  -alcohol-mercaptovinílico, con un compuesto heterocíclico que posee 5 átomos en el anillo y que contiene un grupo metileno reactivo adyacente a un grupo carbonilo cetónico en el anillo y que posee un grupo sulfoalcohílico y/o uno carboxialcohílico.

10e.- El procedimiento de preparar un colorante de merocianina de la fórmula general representada en la figura 1, donde  $m$  denota 2 y los demás símbolos poseen los significados anteriormente indicados (es decir, un colorante de merocianina de la fórmula general representada en la figura 4, donde  $R$ ,  $L$ ,  $n$ ,  $Z$  y  $Z'$  tienen los significados anteriormente dados, que consiste en condensar una sal cuaternaria cicloamo-



1947 180373

U  
nica que contiene, en las posiciones  $\alpha$  o  $\gamma$ -, un grupo  
4-amilamino-1:3-butadienilico, con un compuesto heterocicli-  
co que contiene 5 átomos en el anillo y que posee un grupo  
metileno reactivo adyacente a un grupo carbonilo cetónico  
5 en el anillo heterociclico y que tiene un grupo sulfoalcoholi-  
lico y/o uno carboxialcoholico.

11.- El procedimiento según se reivindica en  
el punto 9, caracterizado porque el grupo 4-amilamino-1:3-  
butadienilo es un grupo 4-amilamino-1:3-butadienilo acilado,  
10 por ejemplo, un grupo 4-acetanilido-1:3-butadienilo.

12.- El procedimiento de preparar un colorante  
de merocianina de la fórmula general que se muestra en la  
figura 1, donde d representa 1 o 2 y los otros símbolos tie-  
nen los significados anteriormente dados que consiste en tra-  
15 tar un colorante de merocianina de la fórmula general repre-  
sentada en la figura 5, donde R, L, n, m, Q, R' y Z tienen  
los significados anteriormente indicados y d representa 1 o  
2 con una sal alcoholica para obtener un compuesto alcohol-  
mercapto cuaternario de la fórmula general representada en  
20 la figura 6, donde R, L, n, m, Q, R', R'' y Z poseen los  
significados anteriormente dados, e es 0 o 1 y X representa  
un anión, y condensar luego este compuesto alcoholmercapto  
cuaternario con un compuesto heterociclico que contiene 5  
átomos en el anillo y que posee en el anillo un grupo meti-  
25 leno reactivo adyacente a un grupo carbonilo cetónico y que  
tiene un grupo sulfoalcoholico y/o uno carboxialcoholico.

13.- El procedimiento según se reivindica en  
cualquiera de los puntos 6 a 12 caracterizado porque se em-  
plea un agente básico de condensación.



1947

180373

14º.- El procedimiento según se reivindica en el punto 13º, caracterizado porque el agente básico de condensación es una amina terciaria.

5 15º.- El procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 6º a 14º, caracterizado porque la resacción se lleva a cabo en un medio alcoholico.

16º.- Un procedimiento de preparar colorantes de merocianina.

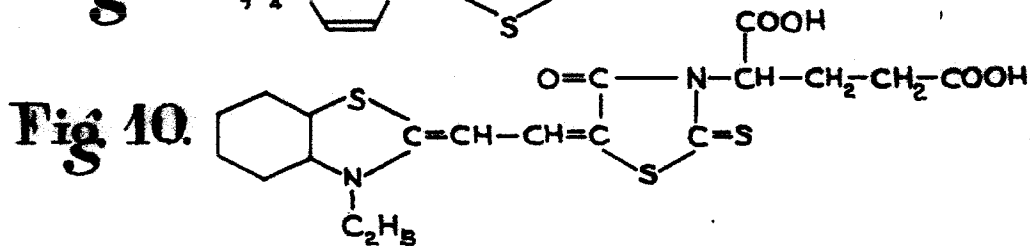
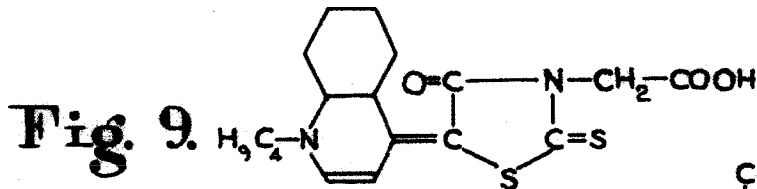
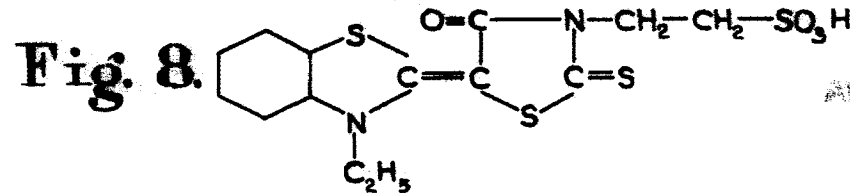
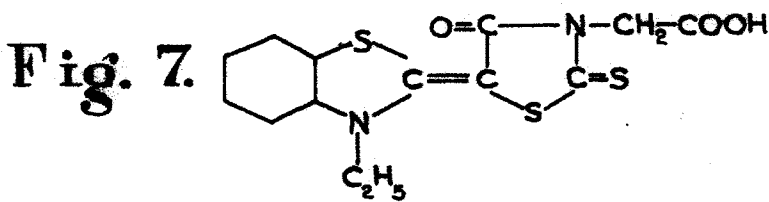
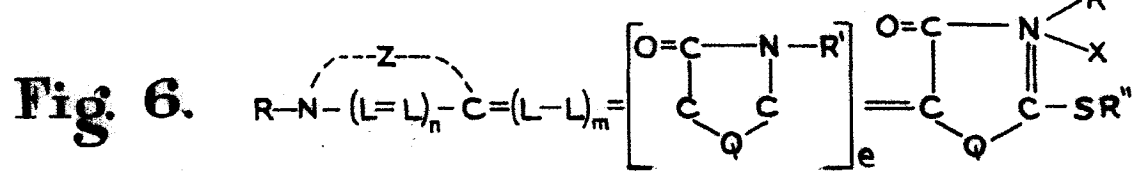
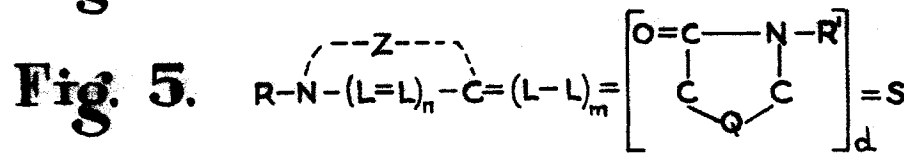
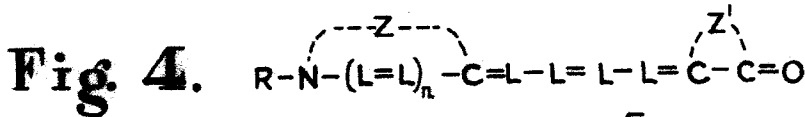
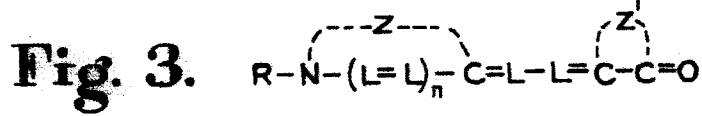
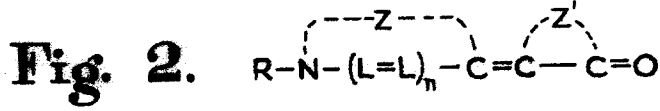
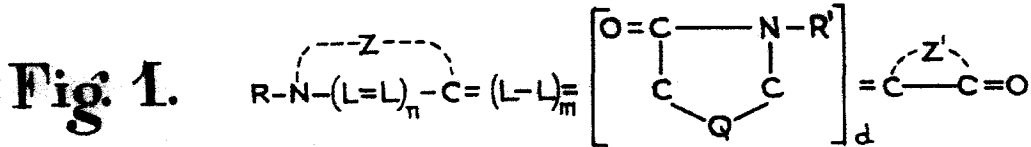
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañen y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarente hojas escritas por una sola cara.

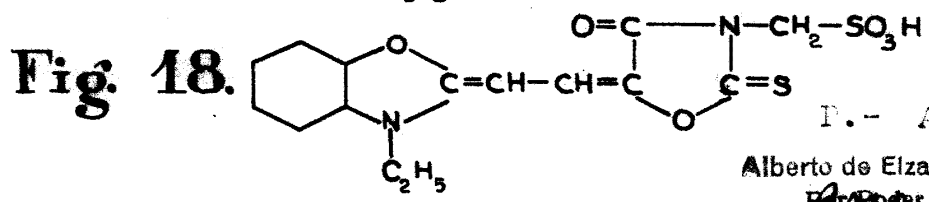
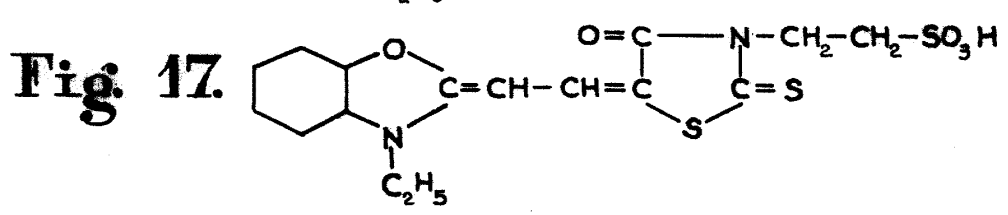
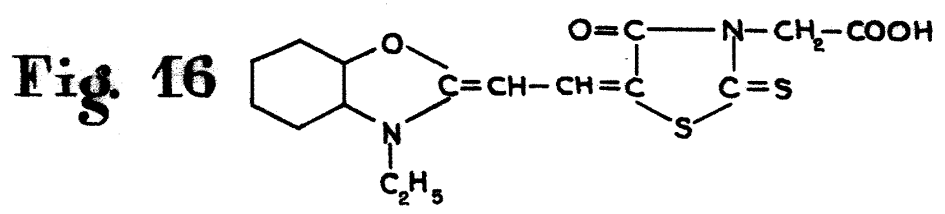
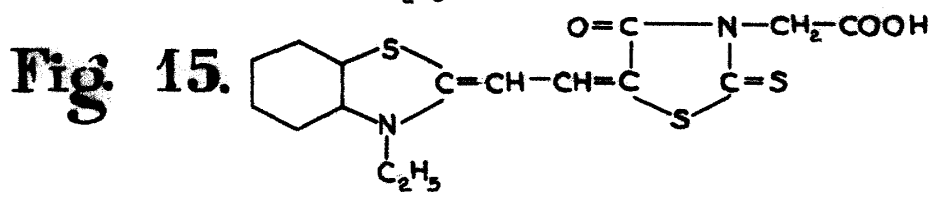
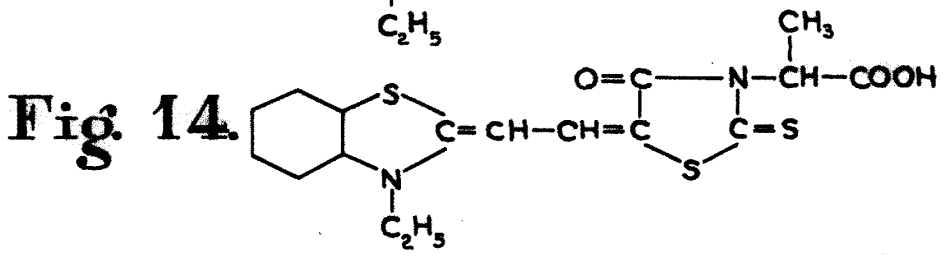
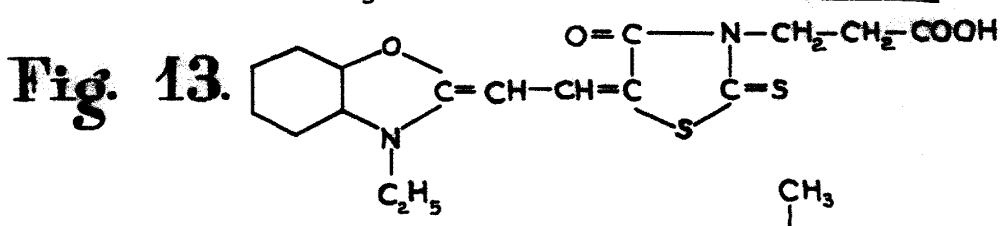
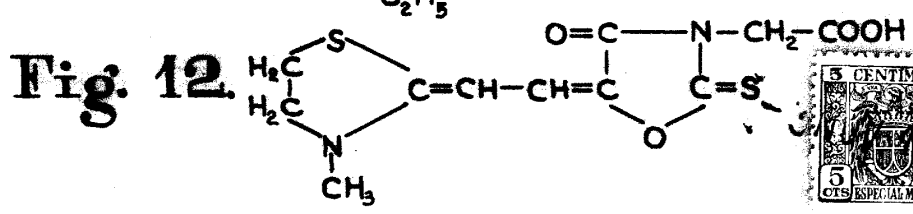
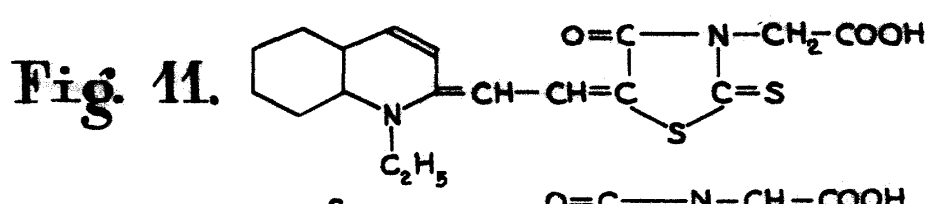
Madrid - 3 NOV. 1947

P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder

MINISTERIO DE INTERIOR  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

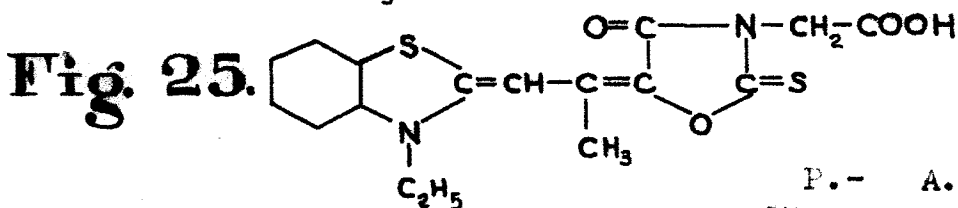
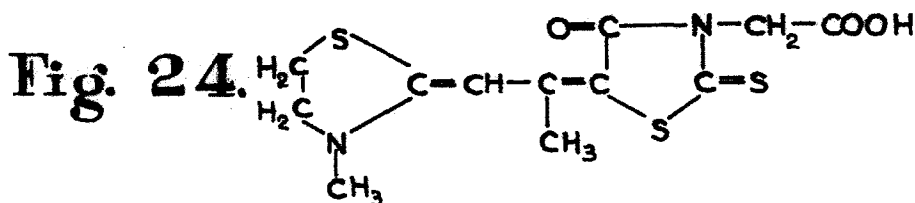
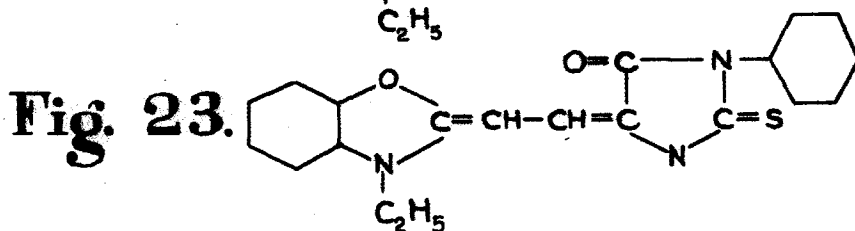
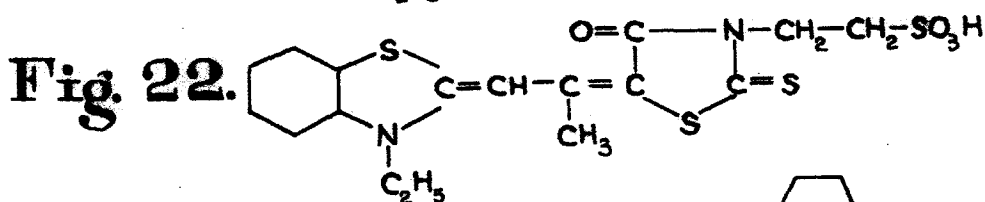
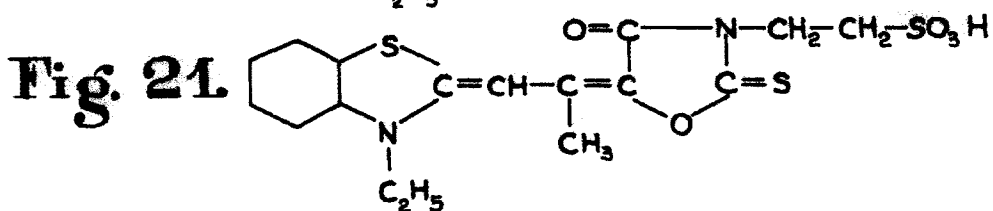
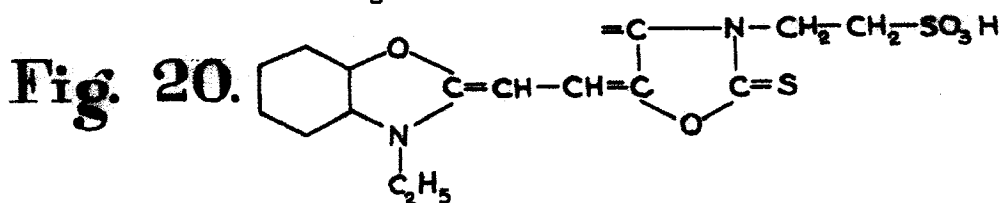
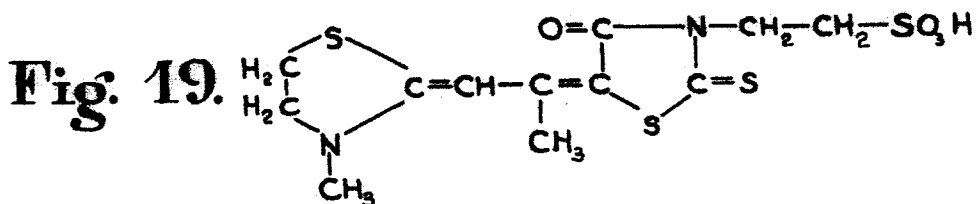


P. - A. -  
 Alberto de Elizaburu  
 and Peter  
*[Signature]*



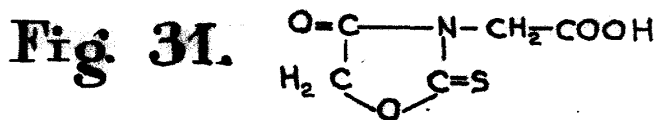
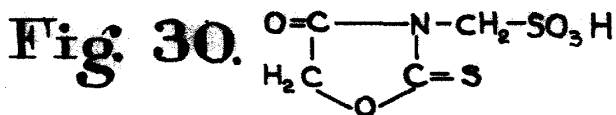
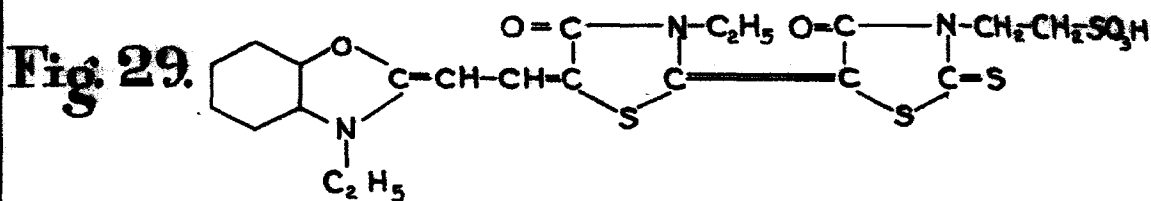
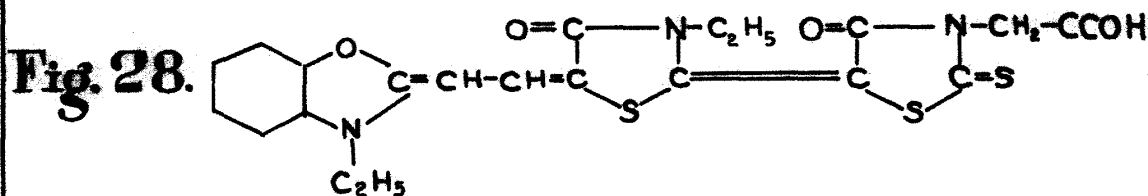
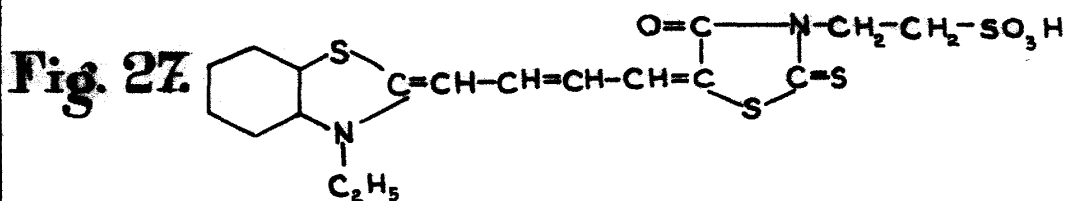
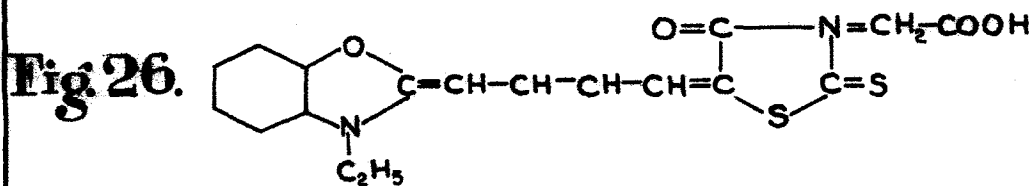
P. - A. -

Alberto de Elzaburu  
F. P. P. P.



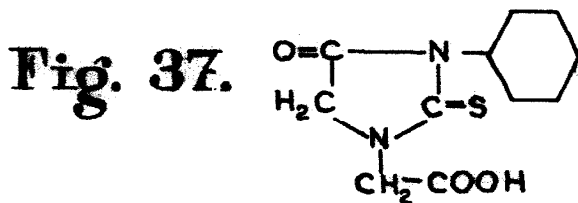
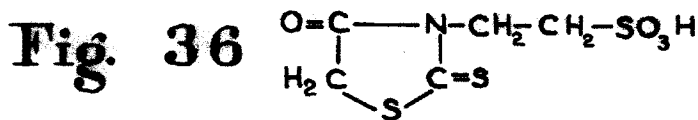
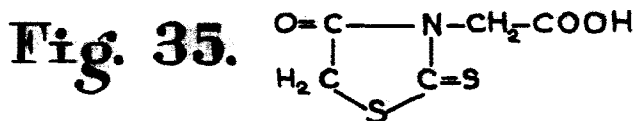
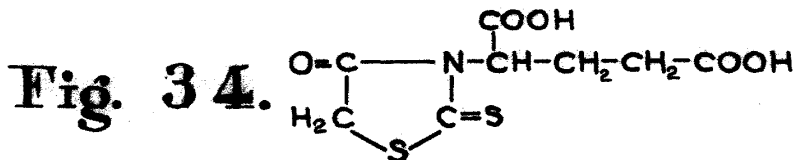
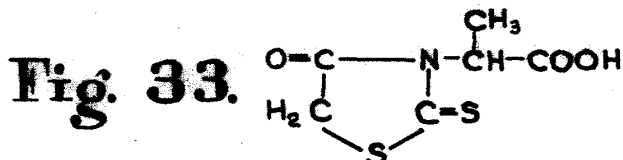
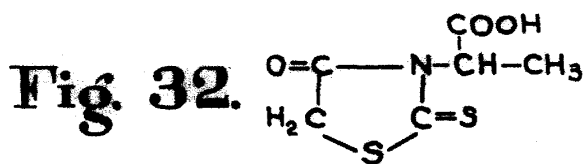
P.- A.-  
Alberto de Elizaburu

*[Handwritten signature]*



F.- A.-

Alberto de Elzaburu  
Por Poder



P.- A.-

Alberto de Elizaburu  
Por Poder