

182603

P.- 6571.-

44/ OHB/ WAT.-



1948

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

182603

- 1 JUN. 1948

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 23 de febrero de 1948, con el N: 182.603.

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de KODAK, SOCIEDAD ANONIMA, entidad española, esta-
blecida en Madrid, Puerta del Sol 4, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LAS EMULSIONES FOTOGRAFICAS DE
SAL DE PLATA QUE CONTIENEN TINTES.-"

Este invento se refiere a colorantes de merocia-
nina que contienen un grupo carboxialcoholico o uno sulfu-
alcoholico en el átomo de nitrógeno del grupo auxocromóforo.

En los colorantes de merocianina el grupo auxo-
5 cromóforo consiste en un átomo de nitrógeno (contenido en
un anillo heterocíclico) enlazado por una cadena conjugada



de átomos de carbono con el átomo de oxígeno de un grupo cetónico (es decir un grupo carbonilo) que usualmente está contenido en un anillo heterocíclico. Los colorantes de merocianina que contienen un radical metilo, etilo, alilo, bencilo, β -etoxietilo, β -hidroxietilo y otros alcohólicos en el átomo de nitrógeno del grupo auxocromóforo, son ya conocidos. Hablando en términos generales, tales colorantes de merocianina conocidos son sustancias neutras con tendencia a mostrar propiedades básicas.

Se ha descubierto ahora un nuevo grupo de colorantes de merocianina que son ácidos y que se comportan de una manera diferente de la de los conocidos colorantes de merocianina cuando se tratan emulsiones fotográficas de haluro de plata que los contienen. Los nuevos colorantes, lo mismo que los conocidos colorantes de merocianina, sensibilizan las emulsiones fotográficas de haluro de plata, según se ha comprobado pero, a diferencia de los colorantes de merocianina conocidos, son esencialmente eliminados de las emulsiones al tratarlas en los reveladores alcalinos ordinarios, con el resultado de que los elementos fotográficos que comprenden las emulsiones de haluro de plata no quedan teñidos residualmente con colorante. Unos pocos de los nuevos colorantes del invento están desprovistos de acción sensibilizadora, pero estos colorantes son de utilidad como sustancias para el filtrado de la luz en elementos fotográficos.

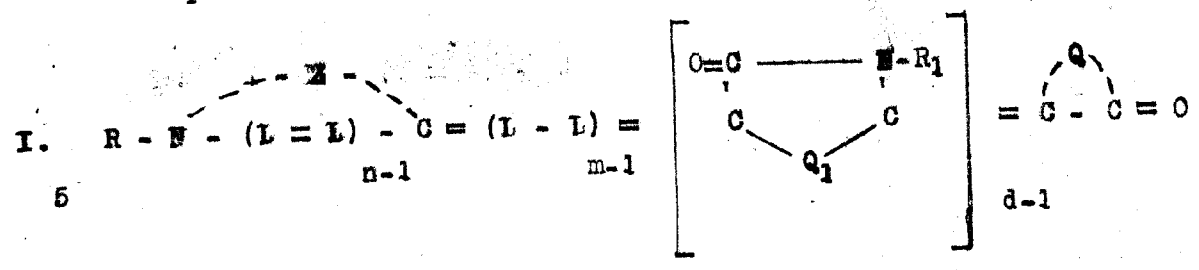
Por consiguiente, un objeto del invento es crear nuevos colorantes de merocianina. Otro objeto es crear un procedimiento para la preparación de tales colorantes.



182608

Otros objetos serán evidentes por la descripción siguiente.

Los colorantes de merocianina del invento pueden representarse por medio de la siguiente fórmula general:



en la cual R representa un miembro seleccionado del grupo con
 sistente en grupos carboxialcoñilicos y sulfoalcoñilicos (por
 ejemplo, un grupo carboximetilo, un grupo β -carboxietilo, un
 grupo α -carboxietilo, un grupo α,γ -dicarboxipropilo, un
 grupo sulfometilo, un grupo β -sulfoetilo, etc), L representa
 un grupo metínico, -n- representa un entero positivo de 1 a 2,
 -m- representa un entero positivo desde 1 hasta 4, Q_1 represen-
 ta un miembro seleccionado del grupo consistente en un átomo
 de oxígeno, un átomo de azufre y un grupo -N-R₂ donde R₂ deno-
 ta un miembro elegido del grupo consistente en un grupo alco-
 hilo (es decir, un radical alcohólico) y un grupo arilo, por
 ejemplo, metilo, etilo, n-butilo, fenilo, etc., R₁ representa
 un miembro seleccionado del grupo consistente en un grupo al-
 cohilo (es decir, un radical alcohólico) y un grupo arilo, por
 ejemplo, metilo, etilo, n-butilo, n-decilo, laurilo, β -hidro-
 xietilo, fenilo, p-dimetilaminofenilo, etc. d- representa un en-
 tero positivo de 1 a 2 y Q representa los átomos no metálicos
 necesarios para completar un núcleo heterocíclico que contie-
 ne de 5 a 6 átomos en el anillo. Ejemplos de núcleos hete-
 rocíclicos que contienen de 5 a 6 átomos en el anillo son:
 núcleos de rodanina (por ejemplo, rodanina no sustituida,
 3-etilrodanina, 3- β -hidroxietilrodanina, 3-carboximetilroda-

10

15

20

25



182603

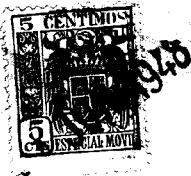
nina, 3- β -sulfoetilrodanina, 3-(1,3-dicarboxi-n-propil)rodanina, 3- α -carboxietilrodanina, 3-p-carboxifenilrodanina, 3-(3-carboxi-4-hidroxifenil)rodanina, 3-p-sulfofenilrodanina, 3-(2,5-disulfofenil)rodanina, 3-fenilrodanina, 3-p-dimetilaminofenilrodanina, etc.), núcleos de 2-tio-2,4(3,5)-oxazoldiona (por ejemplo, 3-etil-2-tio-2,4(3,5)-oxazoldiona, 3-p-sulfofenil-2-tio-2,4(3,5)-oxazoldiona, 3-carboximetil-2-tio-2,4(3,5)oxazoldiona, 3-sulfometil-2-tio-2,4(3,5)-oxazoldiona, etc.); núcleos de 2-tiohidantoína (por ejemplo, 2-tiohidantoína no sustituida, 1,3-difenil-2-tiohidantoína, 3-etil-1-fenil-2-tiohidantoína, 1-metil-2-tiohidantoína, 1-carboximetil-3-fenil-2-tiohidantoína, etc.), núcleos de 5-pirazolona (por ejemplo, 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, 3-metil-1-(2-benzotiazolil)-5-pirazolona, 3-carboxi-metil-1-fenil-5-pirazolona, 1-carboxifenil-3-metil-5-pirazolona, 3-metil-1-p-sulfofenil-5-pirazolona, 1-(4-sulfo-1-naftil)-3-metil-5-pirazolona, etc.), núcleos de 4-tiazolidona, núcleos de 2-amino-4(5)-tiazolona (por ejemplo, 2-difenilamino-4(5)tiazolona, 2-dietilamino-4(5)tiazolona, etc.), 2-alcohimercapto-4(5)tiazolona (por ejemplo, 2-metilmercapto-4(5)tiazolona, 2-etilmercapto-4(5)tiazol, etc.), núcleos de ácido barbitúrico (por ejemplo, ácido barbitúrico no sustituido, ácido 2-tio-barbitúrico, etc) y similares. Z representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico que contiene de 5 a 6 átomos de carbono en el anillo heterocíclico, por ejemplo, un núcleo de la serie del benzoxazol (por ejemplo, benzoxazol, 5-clorobenzoxazol, 5-bromobenzoxazol, 5-metilbenzoxazol, 5-etilbenzoxazol, 5-fenilbenzoxazol, 5-metoxibenzoxazol, 5-etoxibenzoxazol, 5-acetaminobenzoxazol, 6-clorobenzoxazol, 7-clorobenzoxazol, etc.), un núcleo de la serie del



182603

benzotiazol (por ejemplo, benzotiazol, 4-clorobenzotiazol, 7-clorobenzotiazol, 5-clorobenzotiazol, 4-fenilbenzotiazol, 4-metoxibenzotiazol, 4-metilbenzotiazol, 5-bromobenzotiazol, 5-acetaminobenzotiazol, 5-yodobenzotiazol, 5-dimetilamino-
5 benzotiazol, 5-metilbenzotiazol, 5-metoxibenzotiazol, 5-etoxi-
benzotiazol, 5-fenilbenzotiazol, 6-metilbenzotiazol, 6-cloro-
benzotiazol, 6-metoxibenzotiazol, 6-etoxibenzotiazol, etc.),
un núcleo de la serie del benzoselenazol (por ejemplo, benzo-
selenazol, 5-clorobenzoselenazol, etc.), un núcleo de la se-
rie del α -naftotiazol, un núcleo de la serie del β -naftotia-
zol, un núcleo de la serie del α -naftoxazol, un núcleo de la
serie del β -naftosazol, un núcleo de la serie del α -naftose-
lenazol, un núcleo de la serie del β -naftoselenazol, un núcleo
de la serie de la tiazolina, un núcleo de la serie del tiazol
simple (por ejemplo, 4-metiltiazol, 4-feniltiazol, 4-(2-tienil)
tiazol, etc.), un núcleo de la serie del selenazol simple (por
ejemplo, 4-metilselenazol, 4-fenilselenazol, etc.), un núcleo
de la serie del oxazol simple (por ejemplo, 4-metiloxazol,
4-feniltiazol, etc.), un núcleo de la serie de la quinoleína
20 (por ejemplo, quinoleína, 6-metilquinoleína, 6-metoxiquinolei-
na, etc.), un núcleo de la serie de la piridina, un núcleo de
la serie de la 3,3-dialcoholindolenina (por ejemplo, 3,3-dime-
tilindolenina, etc.), etc.

De acuerdo con el invento, se preparan colorantes
25 de merocianina que contienen un grupo sulfoalcohilo o uno car-
boxialcohilo en el átomo de nitrógeno del grupo auxocromóforo
condensando una sal cuaternaria carboxialcohílica o sulfoalco-
hílica de cicloamonio que contiene en la posición α - o en la

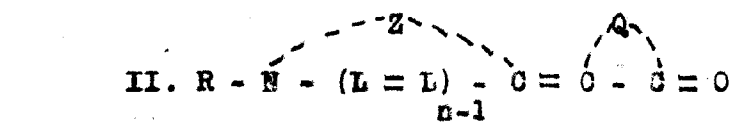


182603

5 μ -(es decir, una de las denominadas posiciones reactivas) un grupo tioéter, por ejemplo, un grupo alcohílico, un aralcohílico o uno ariltio, o un átomo de halógeno, por ejemplo, un átomo de cloro, de bromo o de yodo, con un compuesto heterocíclico que contiene de 5 a 6 átomos en el anillo heterocíclico y que posee un grupo cetometilénico (-CO-CH₂-) en el anillo heterocíclico, es decir, un compuesto heterocíclico elegido de aquellos que poseen la fórmula general siguiente:



donde Q tiene el mismo valor citado arriba. Esta condensación de colorantes de hemerocianina "simples" que contienen en el átomo de nitrógeno del grupo auxocromóforo un grupo carboxialcoholo o uno sulfocoolo, es decir, colorantes de merocianina de la fórmula general siguiente:



20 donde R, L, n, Q y Z tienen los mismos valores mencionados más arriba.

Las condensaciones se realizan ventajosamente en presencia de un agente de condensación básico, por ejemplo, una amina terciaria, tal como piridina, una trialcoholamina o una N-alcoholpiperidina. También pueden emplearse carbonatos de metal alcalino o alcoholatos de metal alcalino. Puede emplearse un medio de reacción, por ejemplo, un alcohol de bajo peso molecular, tal como alcohol etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico o isobutílico.



Los colorantes de merocianina simples que contienen un núcleo de 4-quinoleína y que contienen en el átomo de nitrógeno del grupo auxocromóforo un grupo carboxialcoholo o uno sulfocoolcoholo pueden prepararse también condensando una sal

5 cuaternaria carboxialcoholica o sulfocoolcoholica de quinoleína que no contenga sustituyente en la posición 4-, con un compuesto heterocíclico que contenga de 5 a 6 átomos en el anillo heterocíclico y que posea en el anillo heterocíclico un grupo catometilénico, en presencia de una solución alcohólica de un

10 hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido potásico. Ventajosamente se emplean alcoholes de la fórmula $C_nH_{2n+1}OH$, donde n representa un entero positivo desde 1 a 4.

De acuerdo con el invento, se preparan colorantes de merocianina de la serie carbo (es decir, colorantes de merocarbocianina), que contienen en el átomo de nitrógeno del grupo

15 auxocromóforo un grupo carboxialcoholo o sulfocoolcoholo, condensando una sal cuaternaria carboxialcoholica o sulfocoolcoholica de cicloamonio que contiene en las posiciones α - o ρ - (es decir, una de las posiciones denominadas reactivas) un grupo β -

20 arilaminovinílico con un compuesto heterocíclico que contiene de 5 a 6 átomos en el anillo heterocíclico y que posee un grupo catometilénico intracíclico, es decir un compuesto heterocíclico seleccionado de aquellos que tienen la siguiente fórmula general:

25

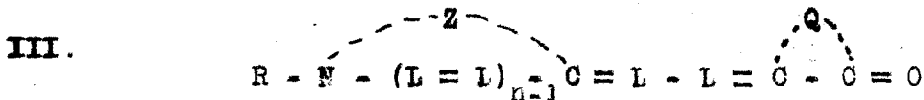


donde Q tiene el valor antes citado. El grupo β -arilaminovinílico es ventajosamente un grupo β -arilaminovinílico acila



do, por ejemplo, un grupo β -acetanilido-vinílico. Esta condensación da colorantes de merocarbocianina que contienen un grupo carboxialcohilo o sulfoalcohilo en el átomo de nitrógeno del grupo auxocromóforo, es decir, colorantes de merocianina de la siguiente fórmula general:

5



donde R, L, n, Q y Z tienen los valores indicados anteriormente.

Las condensaciones se llevan a cabo ventajosamente en presencia de un agente básico de condensación, por ejemplo, una amina terciaria, tal como una trimetilamina, trietilamina, dimetilnilina, o una N-alcoholpiperidina. Se emplea ventajosamente un medio de reacción, por ejemplo, piridina o un alcohol de bajo peso molecular, tal como alcohol etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico o isobutílico. También puede usarse como agente de condensación básico un carboxilato de metal alcalino en un anhídrido carboxílico, por ejemplo, acetato sódico en anhídrido acético.

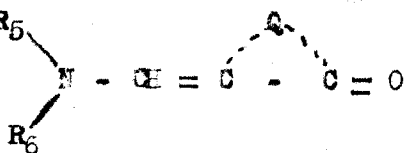
10

15

20

25

Los mencionados colorantes de merocarbocianina pueden prepararse también condensando una sal cuaternaria carboxialcohólica de cicloamonio o una sal cuaternaria sulfoalcohólica de cicloamonio que contiene en las posiciones *d*-o-*p*- (es decir, en una de las posiciones denominadas reactivas) un grupo $-CH_2R_4$ donde R_4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo, con un compuesto arilaminometilénico de la fórmula general:





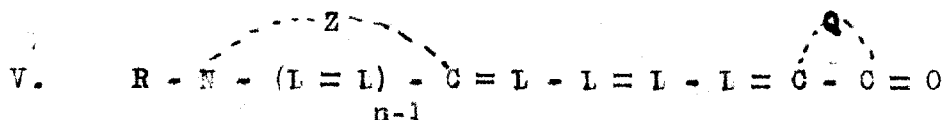
donde Q tiene el valor antes citado, R₅ representa un miembro
seleccionado del grupo consistente en un átomo de hidrógeno,
y un grupo acílico (especialmente acetilo, propionilo, o buti-
5 rilo) y R₆ representa un grupo arilo, por ejemplo, fenilo o
naftilo. Compuestos arilaminometilénicos típicos de esta
clase son: 5-anilinetileno-rodanina, 5-acetanilidometileno-
3-etilrodanina, 5-acetanilido-3-fenilrodanina, 5-acetanilido-
metileno-3-etil-3-tio-2,4(3,5)-oxazolidiona, 5-acetanilidometi-
10 leno-3-etil-1-fenil-2-tiohidantoína, 4-acetanilidometileno-3-
metil-1-fenil-5-pirazolona, 5-acetanilidometileno-2-difenila-
mino-4(5)-tiazolona, etc. Las condensaciones se realizan
ventajosamente en presencia de un agente de condensación
básico, tal como los arriba mencionados. Se emplea ventajo-
samente un medio de reacción de un alcohol de bajo peso mole-
15 cular.

Los citados colorantes de merocarbocianina que
contienen un sustituyente en la cadena dimetínica junto al
núcleo heterocíclico cetónico pueden prepararse también con-
densando una sal cuaternaria carboxialcohólica o sulfocoholi-
20 lica de cicloamonio que contiene en las posiciones α o β -
un grupo β -alcoholmercaptovinílico, con un compuesto hetero-
cíclico que contiene un grupo cetómetilénico intracíclico y
que posee de 5 a 6 átomos en el anillo. Las condensaciones
se llevan a cabo ventajosamente en presencia de un agente
25 básico de condensación, por ejemplo, una trialcohilamina, una
N-alcoholpiperidina o un carbonato de metal alcalino. Se
utiliza ventajosamente un medio de reacción consistente en un
alcohol de bajo peso molecular.



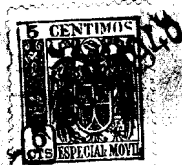
182603

De acuerdo con el invento, se preparan colorantes de merocianina de la serie dicarbo (es decir, colorantes de merodicarbocianina) que contienen un grupo carboxialcohilo o uno sulfoalcohilo en el átomo de nitrógeno del grupo auxocromóforo, condensando una sal cuaternaria carboxialcohilica o sulfoalcohilica de cicloamonio que contiene en las posiciones α - o γ -, un grupo 4-amilamino-1,3-butadienilo, con un compuesto heterocíclico que contiene de 5 a 6 átomos en el anillo heterocíclico y que posee un grupo cetometilénico en el anillo. El grupo 4-amilamino-1,3-butadienilo es ventajosamente un grupo 4-amilamino-1,5-butadienilo acilado, por ejemplo, un grupo 4-acetanilido-1,3-butadienilo. Esta condensación da colorantes de merodicarbocianina que contienen un grupo carboxialcohilo o uno sulfoalcohilo en el átomo de nitrógeno del grupo auxocromóforo, es decir, colorantes de merocianina de la fórmula general siguiente:



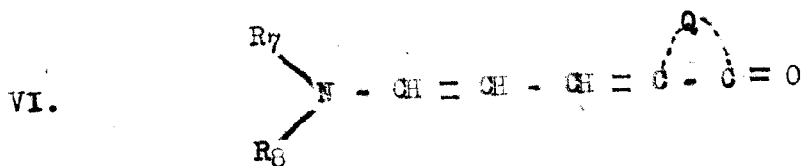
donde R, L, n, Q y Z tienen los valores antes citados.

Las condensaciones se llevan a cabo ventajosamente en presencia de un agente de condensación básico, por ejemplo, una amina terciaria, tal como trimetilamina, trietilamina, dimetilnilina, o una N-alcoholpiperidina. Se emplea ventajosamente un medio de reacción, tal como alcohol etílico, n-propílico, isopropílico, butílico normal o isobutílico. También puede usarse como agente básico de condensación un carboxilato de metal alcalino en un anhídrido carboxílico, por ejemplo, acetato sódico en anhídrido acético.



182603

Los citados colorantes de merodicarbocianina pueden prepararse también condensando una sal cuaternaria carbocianalcohólica de cicloamonio o una sal cuaternaria sulfoalcohólica de cicloamonio que contenga en las posiciones α - o γ - un grupo $-\text{CH}_2-\text{R}_4$ donde R_4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcohólico, con un compuesto arilaminoalilidénico de la fórmula general siguiente:



donde Q tiene el valor antes dado, R_7 representa un miembro seleccionado del grupo consistente en un átomo de hidrógeno y un grupo acílico (especialmente acetilo, propionilo o butirilo) y R_8 representa un grupo arílico, por ejemplo, fenilo o naftilo. Compuestos típicos de tales arilaminoalilidénicos son:

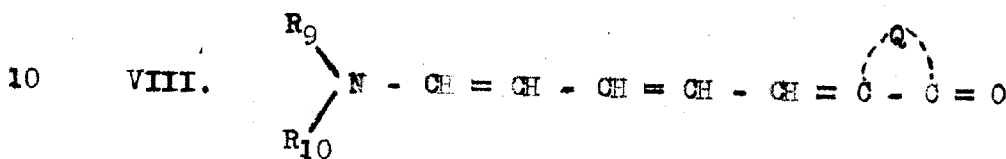
5- γ -acetanilidoalilidénrodanina, 5- γ -acetanilidoalilidén-3-etilrodanina, 5- γ -acetanilidoalilidén-3-fenilrodanina, 5- γ -acetanilidoalilidén-3-laurylrodanina, 5- γ -acetanilidoalilidén-3-etilrodenina, 5- γ -acetanilidoalilidén-2-etil-2-tio-2,4(3,5)-oxazolidona, 5- γ -acetanilidoalilidén-3-etil-1-fenil-2-tiohidantoína, 5- γ -acetanilidoalilidén-1,3-difenil-2-tiohidantoína, 5- γ -acetanilidoalilidén-2-difenil-amino-4(5)-tiazolona, 5- γ -acetanilido-2-etilfenilamino-4(5)-tiazolona, 4- γ -acetanilidoalilidén-1-(2-benzotiazolil)-3-metil-5-pirazolona, 4- γ -acetanilidoalilidén-3-metil-1-fenil-5-pirazolona, etc.

Estas condensaciones se realizan ventajosamente en presencia de un agente básico de condensación, por ejemplo, los agentes básicos de condensación antes expuestos respecto a los colorantes de merodicarbocianina.



182603

De acuerdo con el invento, se preparan colorantes de merotricarbocianina condensando una sal cuaternaria carboxi-
alcohólica de cicloamonio o una sal cuaternaria sulfoalcohóli-
ca de cicloamonio que contengan en las posiciones α - o μ -
5 (es decir en una de las posiciones denominadas reactivas) un
grupo $-CH_2-R_4$ donde R_4 representa un átomo de hidrógeno o un
grupo alcohilo, con un compuesto arilamino-2,4-pentadienili-
dénico de la siguiente fórmula general:



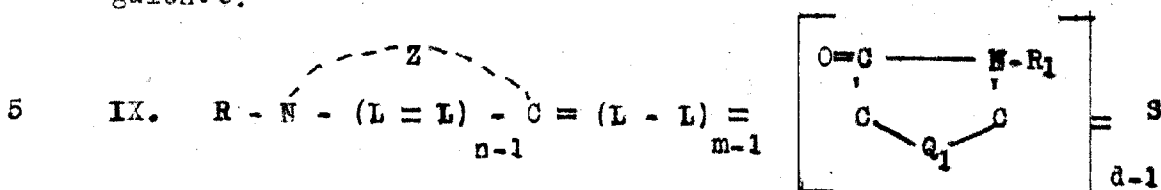
donde Q tiene el mismo valor dado arriba, R_9 representa un miem-
bro seleccionado del grupo consistente en un átomo de hidróge-
no y un grupo acílico (especialmente acetilo, propionilo o buti-
15 rilo) y R_{10} representa un grupo arílico, por ejemplo, fenilo
o naftilo. Ejemplos típicos de tales compuestos arilamino-2,
4-pentadienilidénicos son: 5-(5-acetanilido-2,4-pentadienili-
den)-3-etilrodanina, ácido 5-(5-acetanilido-2,4-pentadienili-
den)-2-tiobarbitúrico, 5-(5-acetanilido-2,4-pentadieniliden)-
20 3-etil-2-tio-2,4(3,5)-oxazolidona, 5-(5-acetanilido-2,4-penta-
dieniliden)-1,3-difenil-2-tiohidantoína, 5-(5-acetanilido-2,4-
pentadieniliden)-2-etilfenilamino-4(5)-tiazolona, 4-(5-acetani-
lido-2,4-pentadieniliden)-3-metil-1-fenil-5-pirazolona, etc..
Las condensaciones se realizan ventajosamente en presencia de
25 un agente básico de condensación, por ejemplo, los agentes
básicos de condensación antes expuestos respecto a los colo-
rantes de merodicarbocianina.

De acuerdo con el invento, se preparan colorantes

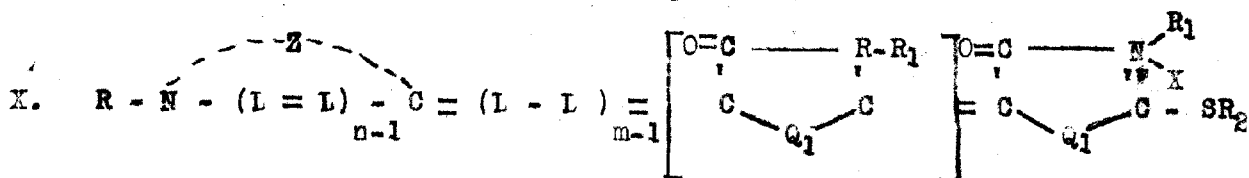


182603

de merocianina que contienen más de dos núcleos heterocíclicos tratando un colorante de merocianina de la fórmula general siguiente:



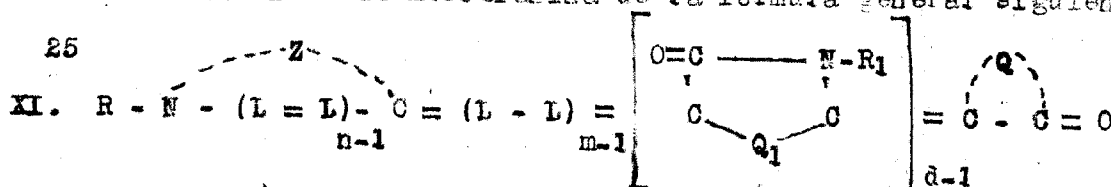
10 donde R, R₁, n, Z, m y Q₁ tienen los valores antes mencionados y d representa un entero positivo desde 2 hasta 3 con una sal alcohólica para obtener un compuesto alchilmercapto cuaternario de la fórmula general siguiente:



15 donde R, L, n, m, R₁, Q₁ y Z tienen los valores antes citados, R₂ representa un radical alcohólico (es decir, un grupo alcohólico sustituido o no sustituido), d representa un entero positivo de 1 a 2 y X representa un anión. Se condensa entonces el compuesto cuaternario con un compuesto heterocíclico

20 que contenga de 5 a 6 átomos en el anillo heterocíclico y que posea un grupo cetometilénico en el anillo heterocíclico.

Esta condensación de colorantes de merocianina complejos que contienen tres o cuatro núcleos heterocíclicos, es decir, colorantes de merocianina de la fórmula general siguiente:



donde R, L, n, m, Z, Q₁, R₁ y Q tienen los valores antes mencionados y d representa un entero positivo de 2 a 3.

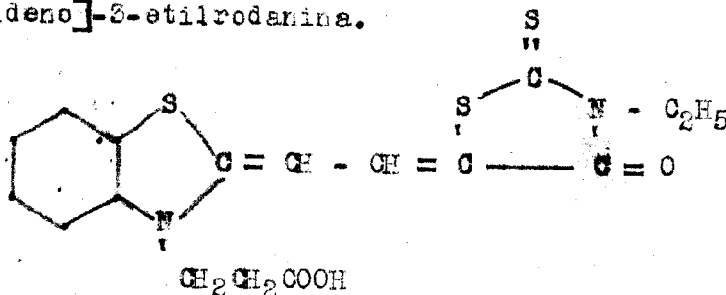


Las condensaciones de los compuestos alcoholmercapto cuaternarios con los compuestos acetometilénicos se realizan ventajosamente en presencia de un agente básico de condensación, por ejemplo, una trialcohilamina o una N-alcohilpiperidina o un carbonato de metal alcalino, usando un alcohol de bajo peso molecular como agente de reacción.

Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar más los nuevos colorantes del invento y la forma de obtenerlos.

Ejemplo 1.

10 5-[3-β-carboxietil-2(3)-benzotiazolilideno)-etilideno]-3-etilrodanina.



15 1.75 g. (1 mol.) de β-carboxietiloduro de 2-metilbenzotiazol, 1.5 g. (1 mol.) de 5-acetanilidometilen-3-etilrodanina, 1.0 g. (1 mol.) de trietilamina y 25 c.c. de alcohol etílico absoluto se sometieron juntos a reflujo durante 15 minutos. La solución de color carmesi se enfrió a la temperatura ambiente, el colorante se precipitó añadiendo 5 c.c. de

20 HCl 20% y la mezcla se enfrió a 0°C. El colorante se recogió sobre un filtro, se lavó con agua y alcohol metílico y se secó. El rendimiento en cristales de color violeta fué de 1.5 g. 76%. El colorante bruto se disolvió en 200 c.c. de alcohol

25 metílico caliente que contenía un exceso de trietilamina, se filtró y la forma ácida del colorante se precipitó del filtrado enfriando con un exceso de HCl 20%. El producto se separó por filtración, se lavó sobre el filtro con agua y



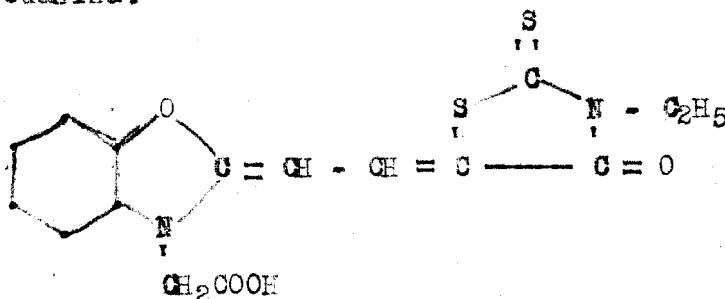
alcohol metílico y se secó. El colorante se obtuvo así como un fieltro purpúreo de cristales que fundían con descomposición a 182-184°C. El rendimiento en colorante purificado fué de 1.3 g, 66%. El colorante era un sensibilizador para una emulsión de bromocloruro de plata en gelatina a 640 m μ con máximos a 540 y 595 m μ .

Ejemplo 2.

5-[(3-carboximetil-2(5)-benzoxazolilideno)etilideno]

3-etilrodanina.

10



15

4.2 g. (1 mol.) de carboximetobromuro de 2- β -acetanilidovinilbenzoxazol, 1.6 g. (1 mol.) de 3-etilrodanina, 1.0 g. (1 mol.) de trietilamina y 25 c.c. de alcohol etílico absoluto se sometieron juntos a reflujo durante 10 minutos. La mezcla anaranjada de reacción se enfrió a la temperatura ambiente, se añadió un exceso de HCl 15% para precipitar la forma ácida del colorante y la mezcla se enfrió a 0°C. Los cristales naranja del colorante se recogieron sobre un filtro, se lavaron sobre él con agua y alcohol metílico y se secaron. El rendimiento en colorante bruto fué de 2.3 g. (61%). El colorante se purificó disolviendo la sal de trietilamina en alcohol metílico, filtrando y precipitando la forma ácida del colorante con HCl. El colorante purificado se obtuvo en forma de cristales de color bermellón que fundían con descomposi-

25

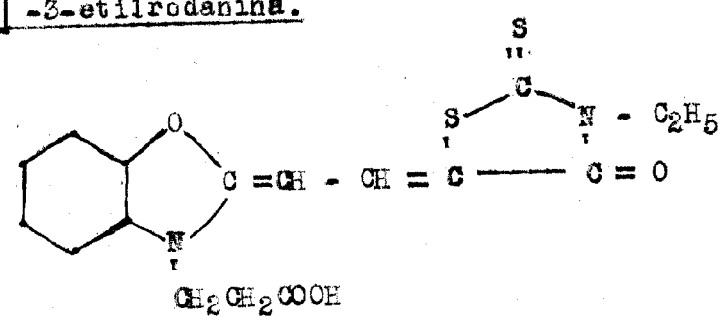


ción a 232-234°C. El rendimiento en colorante purificado fué de 1.9 g. 53%. El colorante sensibilizaba una emulsión de bromuro de plata en gelatina a 600 mμ con un máximo a 550 mμ.

5 Ejemplo 3.

5-[(3-β-carboxietil-2(3)-benzoxazolilideno)-etilideno]-3-etilrodanina.

10



15

20

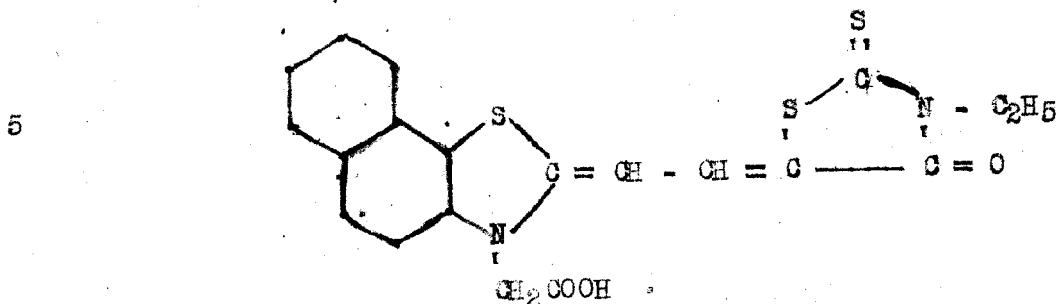
25

3.3 g. (1 mol.) de β-carboxietiloduro de 2-metilbenzoxazol, 3.1 g. (1 mol.) de 5-acetanilidometilen-3-etilrodanina, 1.00 g. (1 mol.) de trietilamina y 25 c.c. de piridina se sometieron juntos a reflujo durante 15 minutos. La mezcla anaranjada se enfrió a la temperatura ambiente, se vertió en 100 c.c. de HCl 10% para precipitar la forma ácida del colorante y se enfrió a 0°C. El colorante se separó por filtración, se lavó sobre el filtro con agua y alcohol metílico y se secó. El rendimiento en colorante bruto fué de 1.7 g. 45%. El producto se purificó disolviendo la sal de trietilamina en alcohol metílico, filtrando y precipitando la forma ácida del colorante con HCl. El rendimiento en diminutos cristales rojos fué de 1.5 g. 40%. El colorante purificado fundía con descomposición a 211-213°C. El colorante era un sensibilizador para una emulsión de bromuro de plata en gelatina a 610 mμ con un máximo a 550 mμ.



Ejemplo 4.

5-[[3-carboximetil-2(3)- α -naftotiazolilideno)-etiliden]-3-etilrodanina.



10 1.7 g. (1 mol.) de carboximetobromuro de 2-metil- α -naftotiazol, 1.5 g. (1 mol.) de 5-acetanilidometilen-3-etilrodanina, 1.0 g. (2 mols.) de trietilamina y 50 c.c. de alcohol etílico absoluto se sometieron juntos a reflujo durante 15 minutos. La solución púrpura se enfrió a la temperatura ambiente, se añadieron s.c.c. de HCl 20% y la mezcla se enfrió

15 a 0°C. Los cristales verdes de la forma ácida del colorante se recogieron sobre un filtro, se lavaron con agua y alcohol metílico y se secaron. El rendimiento en colorante bruto fué de 1.6 g, 73%. El colorante se purificó por disolución de la sal de trietilamina en alcohol metílico, filtración y precipitación de la forma ácida del colorante con HCl. El colorante

20 purificado se obtuvo en forma de cristales verdes que fundían con descomposición a 269-272°C. con ablandamiento desde 240°C. El rendimiento en material purificado fué de 1.2 g, 54%. El colorante sensibilizaba una emulsión de bromoyoduro de plata

25 en gelatina a 660 m μ con máximos a 540 y 615 m μ .



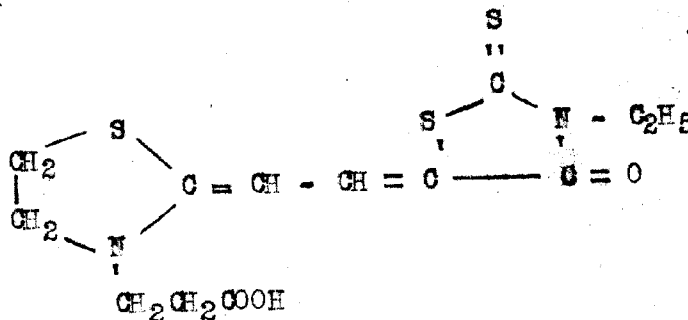
182603

Ejemplo 5.

5-[(3-β-carboxietil-2(3)-tiazolimideno)etileno]

3-etilrodanina.

5



10

3.0 g. (1 mol.) de β-carboxietiloduro de 2-metil-tiazolina, 3.1 g. (1 mol.) de 5-acetanilidometilen-3-etil-rodanina, 1.0 g. (1 mol.) de trietilamina y 25 c.c. de piridina se sometieron juntos a reflujo durante una hora. La mezcla anaranjada se enfrió a la temperatura ambiente, se vertió en 200 c.c. de HCl 10% frío y se enfrió a 0°C.

15

La forma ácida del colorante fué precipitada así como sólido anaranjado pastoso. La solución acuosa se separó por decantación y el residuo se recristalizó desde 100 c.c. de alcohol etílico absoluto. El colorante bruto se obtuvo en

20

forma de cristales anaranjados con un rendimiento de 0.6 g, 18%. Después de otra recristalización a partir de alcohol metílico (185 c.c. por gramo de colorante), el producto fundía a 208-210°C. con descomposición. El rendimiento en colorante purificado fué de 0.4 g, 12%. El colorante

25

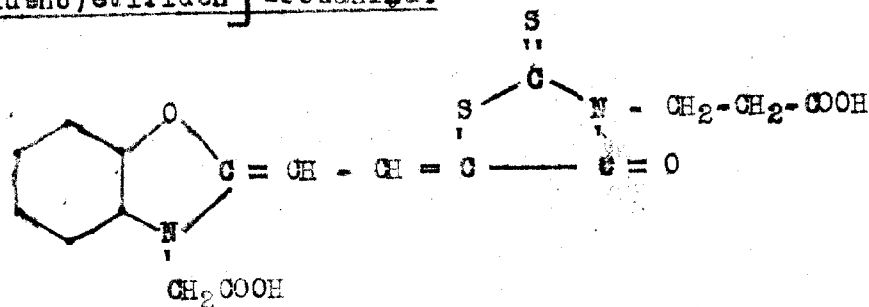
era un sensibilizador para una emulsión de bromoyoduro de plata en gelatina a 565 mμ con un máximo pronunciado a 540 mμ.



Ejemplo 6.

3-β-carboxietil-5-[(3-carboximetil-(3)-benzoxazolilideno)etiliden]-rodanina.

5



10

15

20

25

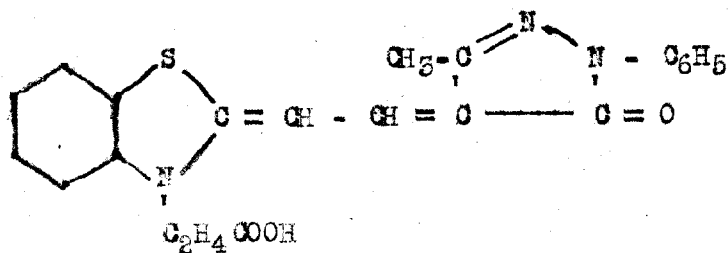
4.2 g. (1 mol.) de carboximetobromuro de 2-β-ace-
 tanilidovinilbenzoxazol, 2.05 g. (1 mol.) de 3-β-carboxietil-
 rodanina, 1.0 g. (1 mol) de trietilamina y 25 c.c. de alcohol
 etílico absoluto se sometieron a reflujo durante 15 minutos.
 La mezcla anaranjada se enfrió a la temperatura ambiente y la
 forma ácida del colorante se precipitó por adición de 5 c.c.
 de HCl 20%. Después de enfriamiento a 0°C., el colorante se
 separo por filtración, se lavó con agua y alcohol metílico y
 se secó. El rendimiento en cristales anaranjados fué de 1.0
 g, 25%. El colorante se disolvió en 200 c.c. de alcohol me-
 tílico que contenía un exceso de trietilamina, se filtró y la
 forma ácida del colorante se precipitó añadiendo HCl diluido
 en exceso. El colorante purificado se obtuvo como cristales
 anaranjados que fundían con descomposición a 226-228°C. El
 rendimiento en colorante purificado fué de 0.4 g, 10%. El
 colorante es un sensibilizador para una emulsión de bromoyu-
 duro de plata en gelatina a 600 mμ con un máximo a 550 mμ.



Ejemplo 7.

4-[3-β-carboxietil-2(3)-benzotiazolilideno)-etiliden]-3-metil-1-fenil-5-pirazolona.

5



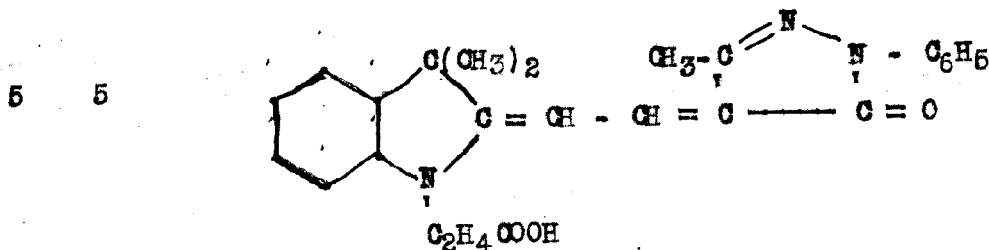
1.2 g. (1 mol.) de β-carboxietiloduro de 2-metil-
 10 benzotiazol, 1.1 g. (1 mol.) de 4-acetenilidometilen-3-metil-
 1-fenil-5-pirazolona, 0.6 g. (2 mols.) de trietilamina y 25
 c.c. de alcohol etílico absoluto se hirvieron juntos a refluo-
 jo durante 30 minutos. La mezcla rosada de reacción se en-
 frió a la temperatura ambiente, se diluyó hasta 300 c.c. con
 15 ácido acético 10% y se enfrió a 0°C. Los cristales rojos
 de colorante se recogieron sobre un filtro, se lavaron con
 agua y se secaron. El rendimiento fué de 1.3 g, 96%.
 Después de recristalización desde alcohol metílico (500 c.c.
 por gramo de colorante), el producto se obtuvo en forma de
 20 cristales rojos que fundían con descomposición a 238-240°C.
 El rendimiento en material purificado fué de 1.1 g, 82%.
 El colorante es un sensibilizador a 520 mμ para una emulsión
 de bromoyoduro de plata en gelatina.



182603

Ejemplo 8.

4-[(1-β-carboxietil-3,5-dimetil-2(1)-indolilideno)etilideno] -3-metil-1-fenil-5-pirazolona.



10 1.2 g (1 mol.) de β-carboxietiloduro de 2,3,3-tri-
 metilindolenina, 1.1 g. (1 mol.) de 4-acetanilidometilen-3-
 metil-1-fenil-5-pirazolona, 0.6 g. (2 mole.) de trietilamina
 y 25 c.c. de alcohol etílico absoluto se hirvieron juntos a
 reflujo durante 30 minutos. La mezcla de reacción se en-
 frió a la temperatura ambiente, se diluyó hasta 300 c.c. con
 15 ácido acético 10% y se enfrió a 0°C. Los cristales
 anaranjados de colorante se recogieron sobre un filtro, se
 lavaron sobre el filtro con agua y se secaron. El rendi-
 miento en colorante fué de 1.2 g, 87%. Después de recrie-
 talización desde alcohol metílico (66 c.c. por gramo de co-
 20 lorante) el producto se obtuvo en forma de agujas amarillas
 que fundían con descomposición a 156-157°C. El rendi-
 miento en colorante purificado fué de 0.75 g, 54%. El
 colorante no sensibilizó una emulsión de clorobromoduro
 de plata en gelatina.

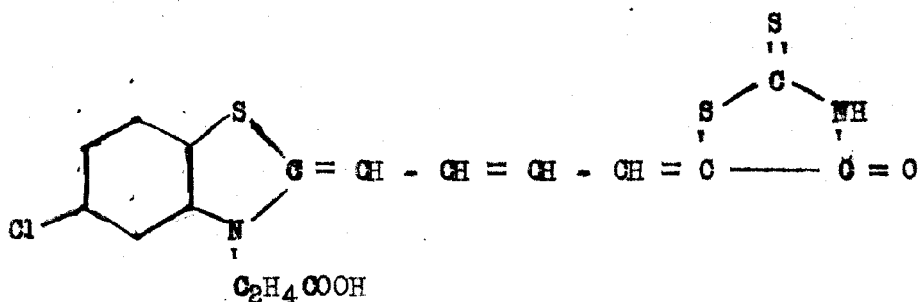


182603

Ejemplo 9.

5-[- β -carboxietil-5-cloro-2(3)-benzotiazolilideno)-1,3-butadienilideno] rodanina.

5



10

5.54 g. (1 mol.) de β -carboxietioduro de 2-(4-acetanilido-1,3-butadienilo)-5-clorobenzotiazol, 1.33 g. (1 mol.) de rodanina, 2.0 g. (2 mols.) de trietilamina y 50 c.c. de alcohol etílico absoluto, se hirvieron juntos a reflujo durante 15 minutos. Los cristales de colorante se separaron de la solución hirviente. La mezcla se enfrió a 0°C, y se diluyó hasta 300 c.c. con ácido acético 10%. El colorante se recogió sobre un filtro, se lavó sobre el filtro con alcohol metílico y se secó. El rendimiento en sólido de color azul ~~se~~
 15 ~~fué~~ de 3.0 g. 71%. Para su purificación, el colorante se
 20 ~~disolvió~~ en alcohol metílico caliente que contenía un exceso de trietilamina más allá del requerido para formar la sal del colorante. La solución caliente se filtró y el colorante se precipitó desde la solución enfriada por adición de ácido acético. El rendimiento en colorante purificado fué de 2.6
 25 g. 62%. El colorante fundió a 197-200°C. con descomposición. El colorante no tenía acción sensibilizadora sobre una emul-

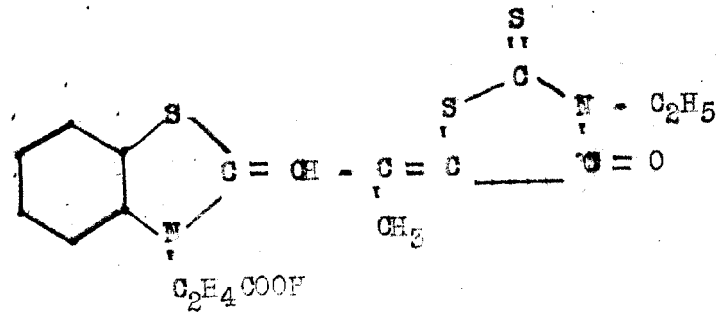


sión de bromoduro de plata en gelatina. El β -carboxi-
 etioduro de 2-(4-acetanilido-1,3-butadienilo)-5-clorobenzo-
 tiazol usado en este ejemplo se preparó como sigue: 36.35 g.
 de β -carboxietioduro de 5-cloro-2-metilbenzotiazol, 25.85 g.
 5 (1 mol.) de β -anilinoacroleinanhidrocloruro y 150 c.c. de
 anhídrido acético se hirvieron juntos a reflujo durante 15
 minutos. La solución parda se enfrió, se diluyó hasta 500
 c.c. con éter y se enfrió a 0°C. La solución etérea se de-
 cantó del precipitado pegajoso y el último se hirvió con
 10 50 c.c. de acetona. La solución en acetona se enfrió con
 agitación en un baño de hielo, después de lo cual se separa-
 ron cristales. Después de un reposo de 3 horas, el produc-
 to se recogió sobre un filtro, se lavó sobre el filtro con
 acetona y se secó. El rendimiento en cristales verdes fué
 15 de 20.4 g, 37%.

Ejemplo 10.

5-[(3- β -carboxietil-2(3)-benzotiazolilideno)iso-
 propilideno]-3-etilrodanina.

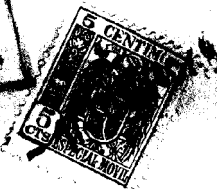
20



25

1.4 g. (1 mol.) de 3- β -carboxietil-2-tioacetyl-
 metilen-benzotiazolina y 0.93 g(1 mol.) de p-toluensulfonato
 metílico se calentaron juntos al baño de vapor durante 30
 minutos. Se añadieron 0.8 g. (1 mol.) de 3-etil rodanina,
 0.5 g. (1 mol.) de trietilamina y 25 c.c. de alcohol etílico
 absoluto y la mezcla se hirvió a reflujo durante 30 minutos.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



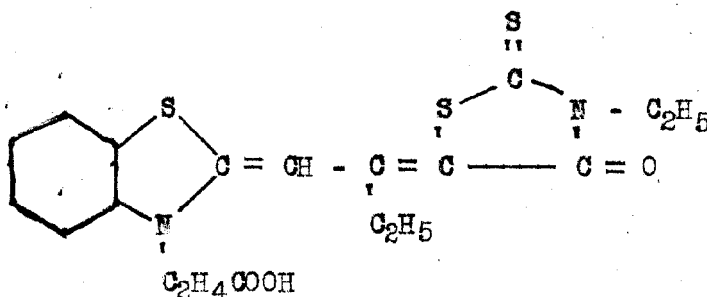
182608

La mezcla de reacción roja se enfrió a la temperatura ambiente se añadieron 10 c.c. de ácido acético glacial y la mezcla se enfrió a 0°C. El producto se recogió sobre un filtro, se lavó con alcohol metílico sobre el filtro y se secó.

- 5 El rendimiento de cristales verdes fué de 1.8 g, 88%. El colorante se purificó disolviéndolo en 200 c.c. de alcohol metílico caliente que contenía 2 c.c. de trietilamina, filtrando la solución y precipitando el colorante por adición de cinco c.c. de ácido acético glacial. El colorante purificado fundía con descomposición a 219-221°C. El rendimiento en material purificado fué de 1.5 g, 74%. El colorante sensibilizaba una emulsión de bromuro de plata en gelatina desde 500 a 620 m μ con un máximo a 540 m μ .
- 10

Ejemplo 11.

- 15 5-[3- β -carboxietil-2(3)-benzotiazolilideno]- α -etiletilideno]-3-etilrodanina.



- 1.45 g. (1 mol.) de 3- β -carboxietil-2-tiopropionilmetilbenzotiazolina y 0.9 g. (1 mol.) de p-toluensulfonato de metilo se calentaron sobre el baño de vapor durante una hora. El producto sólido rojo se lavó por decantación con 25 c.c. de éter, se añadieron 0.8 g. (1 mol.) de 3-etilrodanina, 0.5 g. (1 mol.) de trietanilamina y 25 c.c. de alcohol
- 25

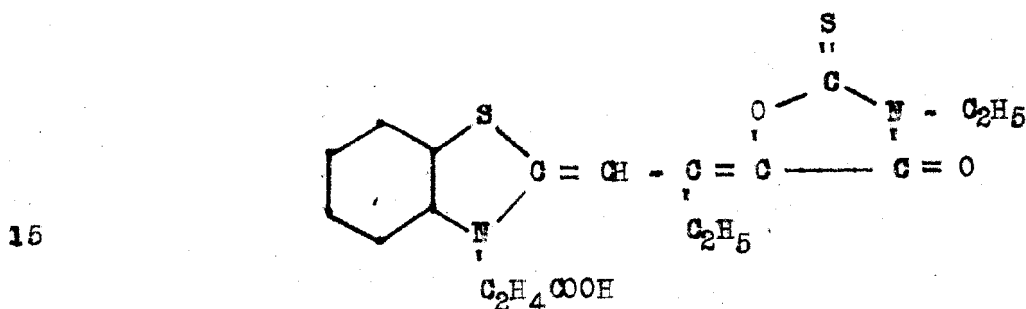


182603

5 etílico absoluto y la mezcla se hirvió a reflujo durante 15 minutos. El producto se aisló y purificó en la misma forma que en el ejemplo 10. El rendimiento en cristales rojos impuros fué de 1.4, 67%. El producto purificado fundía a 229-230°C. con descomposición. El rendimiento en material purificado fué de 1.3 g, 62%. El colorante es un sensibilizador en una emulsión de bromoioduro de plata en gelatina desde 500 a 620 m μ .

Ejemplo 12.

10 5-[3- β -carboxietil-2(3)-benzotiazolideno)- α -etiletilideno]-3-etil-2-tio-2,4(3,5)-oxazoldiona.



1.45 g. (1 mol.) de 3- β -carboxietil-2-tiopropionilmetilenbenzotiazolina y 0.9 g. (1 mol.) de p-toluensulfonato metílico se calentaron sobre el baño de vapor durante una hora. El producto sólido rojo se lavó por decantación con 25 c.c. de éter. Se añadieron 0.73 g. (1 mol.) de 3-etil-2-tio-2,4(3,5)oxazoldiona, 0.5 g. (1 mol.) de trietilamina y 25 c.c. de alcohol etílico absoluto y la mezcla se hirvió a reflujo durante 19 minutos. El producto se aisló y purificó en la misma forma que en el ejemplo 10. El rendimiento en cristales impuros de color rosa fué de 0.9 g. 44%. El producto purificado fundía con descomposición a 226-227°C.

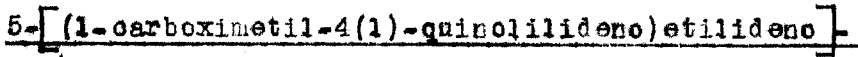


El rendimiento en material purificado fué de 0.6 g, 29%.

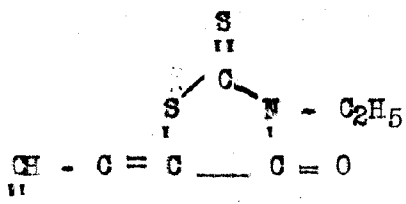
El colorante es un sensibilizador para una emulsión de bromo-
yoduro de plata en gelatina desde 500 a 570 mμ.

Ejemplo 13.

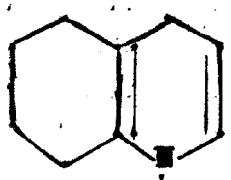
5



3-etilrodanina.



10



CH₂COOH

15

20

25

2.6 g. (1 mol.) de carboximetobromuro de lepidina,
 3.1 g. (1 mol.) de 5-acetanilidometilen-3-etilrodanina, 2.0 g.
 (2 mols.) de trietilamina y 25 c.c. de alcohol etílico absolu
 to se hirvieron juntos a reflujo durante una hora. La mezcla
 se enfrió a la temperatura ambiente, se añadieron 10 c.c. de
 ácido acético glacial y se enfrió a 0°C. El colorante se
 recogió sobre un filtro, se lavó con alcohol metílico y agua
 sobre el filtro y se secó. El rendimiento en cristales de
 color azul mate fué de 2.4 g, 65%. Para su purificación
 el colorante se disolvió en 50 c.c. de alcohol metílico ca-
 liente que contenían 1 c.c. de trietilamina, se filtró y se
 precipitó añadiendo 5 c.c. de ácido acético glacial. El
 rendimiento en material purificado fué de 2.0 g, 54%. El
 colorante purificado fundía a 195-197°C. con descomposición.



182603

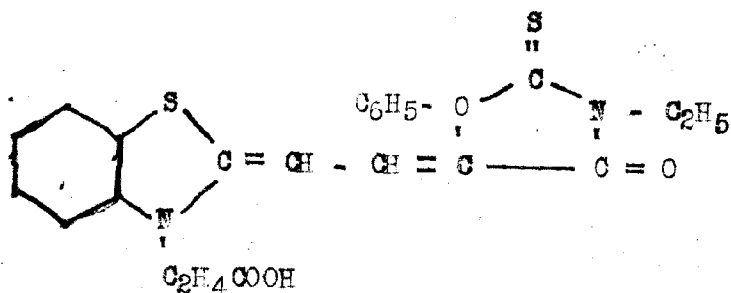
El colorante es un sensibilizador desde 540 a 670 m μ con un máximo a 650 m μ en una emulsión de bromoyoduro de plata en gelatina.

Ejemplo 14.

5

5-[3- β -carboximetil-2(3)-benzotiazolilideno)-stilideno]-3-etil-1-fenil-2-tiohidantoína.

10



15

20

25

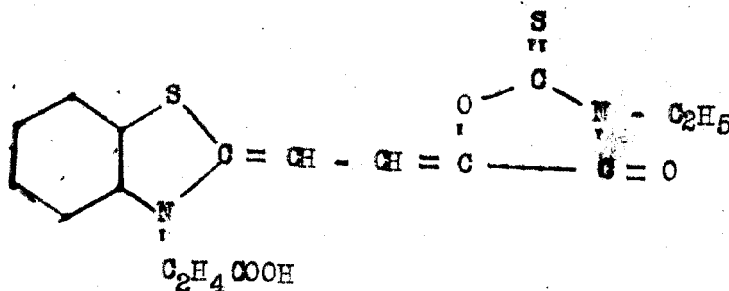
3.5 g. (1 mol) de β -carboxietioduro de 2-metilbenzotiazol, 3.65 g. (1 mol.) de 5-acetanilidometilen-3-etil-1-fenil-2-tiohidantoína, y 2.0 g. (2 mols.) de trietilamina y 25 c.c. de alcohol etílico absoluto se hirvieron juntos a reflujo durante una hora. El colorante se aisló en la misma forma que en el ejemplo 13. El rendimiento en cristales verdes de colorante bruto fué de 3.4 g, 76%. El colorante se recristalizó desde ácido acético glacial (52 c.c. por gramo). El rendimiento en colorante purificado fué de 2.4 g, 53%. El colorante puro fundía a 221-223°C. con descomposición. El colorante es un sensibilizador a 560 m μ con un máximo a 520 m μ en una emulsión de clorobromoyoduro de plata en gelatina.



182603

Ejemplo 15.

5-[(3-β-carboxietil-2(5)-benzotiazolilideno)-
etiliden]-3-etil-2-tio-2,4(3,5)-oxazolidona.



10

3.5 g. (1 mol.) de β-carboxietioduro de 2-metil-benzotiazol, 2.9 g. (1 mol.) de 5-acetanilidometilen-3-etil-2-tio-2,4(3,5)-oxazolidona, 2.0 g. (2 mols.) de trietilamina y 25 c.c. de alcohol etílico absoluto se hirvieron juntos a reflajo durante una hora. La mezcla se diluyó con 300 c.c. de ácido acético 10% y se enfrió a 0°C. El producto se recogió sobre un filtro, se lavó con alcohol y agua sobre el filtro y se secó. El rendimiento en cristales rojos fué de 3.7 g. 98%. El colorante se cristalizó desde ácido acético glacial (50 c.c. por gramo). El rendimiento en material purificado fué de 2.0 g. 53%. El colorante puro fundía a 226-227°C. con descomposición. El colorante es un sensibilizador desde 500 a 650 mμ con un máximo a 550 mμ en una emulsión de bromoyoduro de plata en gelatina.

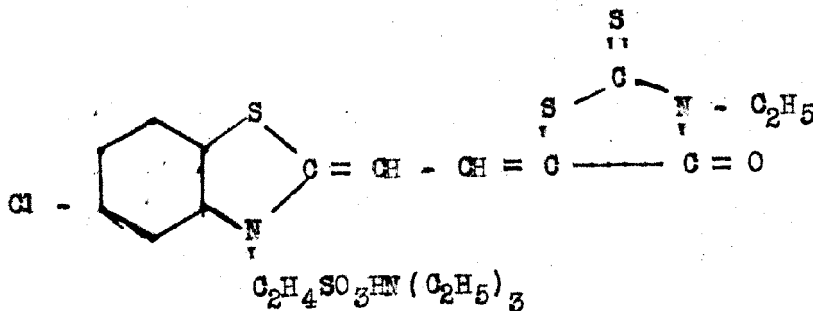
20



182603

Ejemplo 16.

Sal de trietilamina de 5-[(5-cloro-3-β-sulfoetil-2(3)-benzotiazolilideno)-etilideno]-3-etilrodanina.



1.86 g. (1 mol.) de β-sulfoetilbromuro de 5-cloro-2-metilbenzotiazol, 1.5 g. (1 mol.) de 5-acetanilidometileno-3-etilrodanina, 1.0 g. (2 mols.) de trietilamina y 15 c.c. de alcohol etílico absoluto se hirvieron juntos a reflujo durante 15 minutos. La mezcla de reacción se enfrió, se diluyó con 150 c.c. de éter y se enfrió a 0°C. El colorante se recogió sobre un filtro, se lavó con alcohol etílico absoluto y se secó. El rendimiento en cristales rojos con reflejo dorado fué de 0.5 g, 18%. Después de recristalización desde alcohol metílico (70 c.c. por gramo), el producto fundía con descomposición a 267-269°C. El rendimiento en material purificado fué de 0.3 g, 11%. El colorante es un sensibilizador en una emulsión de bromóyoduro de plata en gelatina desde 500 a 630 mμ con máximos a 540 y 580 mμ.

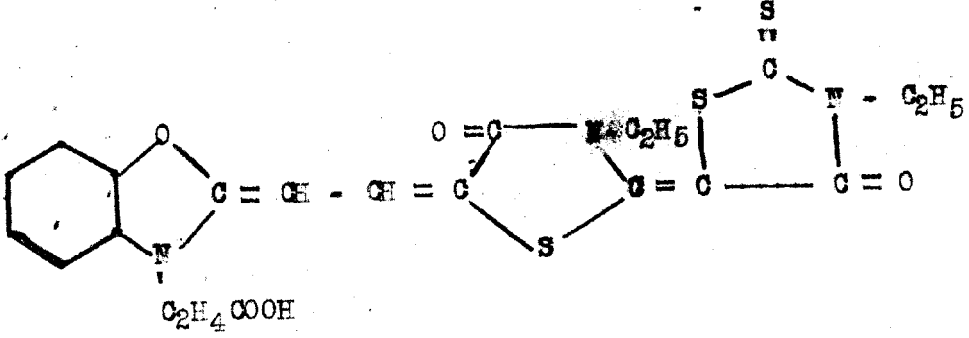


182603

Ejemplo 17.

5-[3-β-carboxietil-2(3)-benzoxazolilideno)-etilideno]-3-etil-5-(3-etil-4-oxo-2-tiono-5-tiazolidilideno)-4-tiazolidona.

5



10

15

20

25

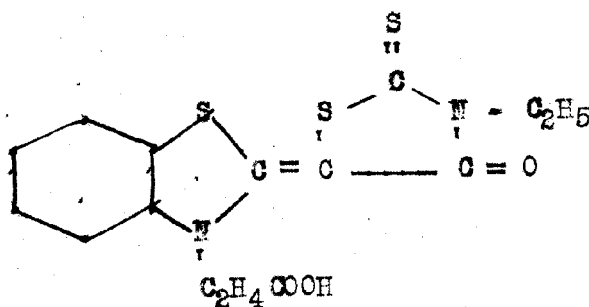
1.0 g. (1 mol.) de 5-[3-β-carboxietil-2(3)-benzoxazolilideno) etilideno]-3-etilredanina y 1.0 g. (1 mol. más exceso) p-toluensulfonato de metilo se calentaron juntos en un baño de aceite a 140°C. durante 20 minutos. El producto líquido rojo se enfrió, se lavó por decantación con 50 c.c. de éter y el residuo se disolvió en 25 c.c. de piridina. Se añadieron 0.43 g. (1 mol.) de 3-etil-redanina y 1.0 g. (2 mols. más exceso) de trietilamina a la solución de piridina y la mezcla se hirvió a reflujo durante 5 minutos. La mezcla púrpura de reacción se enfrió a la temperatura ambiente, se vertió en 500 c.c. de ácido acético 10% y se enfrió a 0°C. El colorante se recogió sobre un filtro, se lavó sobre el filtro con alcohol metílico y se secó. El rendimiento en cristales azules fué de 0.8 g, 60%. El colorante se recriсталizó desde ácido acético glacial (190 c.c. por gramo) El colorante purificado se obtuvo en forma de cristales de color verde oscuro que fundían a 292-294°C. con descomposición. El rendimiento en colorante purificado fué de 0.5 g, 37%. El colorante es un sensibilizador desde 510 a 660 mμ con un

máximo a 610 m μ en una emulsión de bromoyoduro de plata en gelatina.

Ejemplo 18.

5-(3- β -carboxietil-2(3)-benzotiazolilideno)-3-

5 etilrodanina.



10

11.35 g. (1 mol.) de 2-fenilmercaptobenzotiazol y 10.0 g. (1 mol.) de ácido β -yodopropionico se calentaron juntos en un tubo de ensayo sobre un mechero de gas durante 3 minutos. El producto viscoso pardo oscuro se enfrió a la temperatura ambiente. Se añadieron 7.5 g. (1 mol.) de 3-etilrodanina, 9.35 g. (9 mols.) de trietilamina y 25 c.c. de alcohol etílico absoluto y la mezcla se hirvió con agitación durante 5 minutos. La mezcla de reacción se enfrió, se vertió en 300 c.c. de ácido acético 10% y se enfrió a 0°C. El precipitado pardo pegajoso se agitó con dos porciones de 300 c.c. de agua fría y finalmente se hirvió con 100 c.c. de alcohol metílico. La solución alcohólica se enfrió a 0°C., el colorante se separó por filtración y se lavó sobre el filtro con alcohol metílico. El rendimiento en cristales pardos fué de 3.7 g, 22%. El colorante se purificó por disolución en 150 c.c. de alcohol metílico más 3 c.c. de trietilamina, filtrando la solución y precipitando el producto

20

25



1943

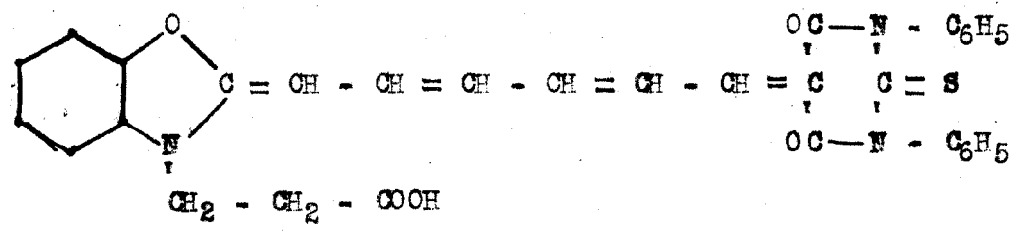
182603

por adición de ácido acético glacial en exceso. El rendimiento en cristales de color pardo que fundían a 254-256°C. con descomposición fué de 3.0 g. 18%. El colorante es un sensibilizador a 500 mμ con un máximo a 470 mμ en una emulsión de clorobromuro de plata en gelatina.

Ejemplo 19.

Ácido 5-[(3-β-carboxietil-2(3)-benzoxazolilideno)-2,4-hexadienilideno]-1,3-difenil-2-tioarbitúrico.

10



15

4.9 g. (1 mol.) de ácido 5-(5-acetanilido-2,4-pentadienilideno)-1,3-difenil-2-tioarbitúrico, 3.3 g. (1 mol.) de β-carboxietiloduro de 2-metilbezoxazol, 50 c.c de alcohol etílico absoluto y 2 g. (2 mols.) de trietilamina, se hirvieron con reflujo durante 30 minutos. La mezcla de reacción se enfrió y acidificó con ácido clorhídrico diluido (3%), después de lo cual el colorante precipitó. El colorante se separó por filtración, se lavó con agua, y alcohol metílico y se secó. Rendimiento 18%. El colorante se suspendió en alcohol metílico caliente y se añadió trietilamina suficiente para producir una solución del colorante como su sal de trietilamina. La solución de la sal de trietilamina se filtró y luego se acidificó con ácido

20

25



182603

clorhídrico diluido, con lo cual precipitó el colorante. El colorante se recogió de nuevo en alcohol metílico y trietilamina y se precipitó de nuevo por acidificación de la solución. El colorante se lavó con alcohol metílico y se obtuvo en rendimiento de 7% como cristales oscuros, casi negros, que fundían a 180-182°C. con descomposición. El colorante carecía de acción sensibilizadora sobre una emulsión de haluro de plata en gelatina.

Ejemplo 20.

10 Ácido 5-[(3-β-carboxietil-2(3)-benzoxazolilideno)-1,3-butadienilideno]-1,3-dietilbarbitúrico.

3.35 g. (1 mol.) de ácido 5- μ -acetanilidoalilideno-1,3-dietil-barbitúrico, 3.3 g. (1 mol.) de β -carboxietioduro de 2-metilbenzoxazol, 25 c.c. de alcohol etílico absoluto y 2 g. (2 mols.) de trietilamina se hirvieron juntos a reflujo durante 15 minutos. La mezcla de reacción se enfrió y acidificó con ácido acético 10%, con lo cual precipitó el colorante. El colorante se separó por filtración, se lavó con alcohol metílico y se secó. Rendimiento 12%.

20 El colorante se suspendió en alcohol metílico caliente y se añadió trietilamina suficiente para producir una solución del colorante como su sal de trietilamina. La solución de la sal de trietilamina se filtró y luego se acidificó con ácido acético 10%, con lo cual precipitó el colorante.

25 El colorante se recogió de nuevo en alcohol metílico y trietilamina y se precipitó otra vez por acidificación de la solución. El colorante se lavó con alcohol metílico y se



182603

obtuvo en un rendimiento de 8,5 en formas de diminutos cristales rojos oscuros, que fundían a 267-269°C. con descomposición. El colorante carecía de acción sensibilizadora sobre una emulsión fotográfica de haluro de plata.

5 En la preparación de emulsiones fotográficas de haluro de plata que contienen los colorantes ácidos de merocianina, sólo es necesario dispersar los colorantes en las emulsiones. De ordinario, esto se realiza ventajosamente formando una sal soluble en agua del colorante ácido de merocianina y disolviendo la sal soluble en agua, metanol o
10 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
15 hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido de sodio o de potasio, o hidróxido de amonio, o una amina, por ejemplo, metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, trimetilamina, trietilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, piridina, N-metilpiperidina, n-propilamina, isopropilamina,
20 butilamina, β -etoxietilamina, etc. y recogiendo la sal que se forma en un disolvente adecuado, por ejemplo, agua, metanol, etanol, o una mezcla de agua y metanol, una mezcla de agua y etanol, etc.

La sensibilización por medio de los nuevos colorantes ácidos de merocianina está destinada primordialmente a las
25 emulsiones ordinariamente empleadas de haluro de plata en gelatina, a revelar, por ejemplo, emulsiones de revelado de cloruro de plata en gelatina, clorobromuro de plata en gelatina.



182603

clorobromoyoduro de plata en gelatina, bromuro de plata en gelatina y bromoyoduro de plata en gelatina. Los colorantes ácidos o sus sales se añaden ventajosamente a las emulsiones lavadas y acabadas y, desde luego, deben distribuirse uniformemente a través de toda la emulsión.

La concentración de estos compuestos en la emulsión puede variar ampliamente, por ejemplo, desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 mg. por litro de emulsión fluible. La concentración del colorante variará de acuerdo con el tipo de material fotosensible y de acuerdo con los efectos deseados. La concentración conveniente y más económica para cualquier emulsión dada será evidente para los técnicos al hacer los ensayos ordinarios y las observaciones usadas habitualmente en la técnica de la preparación de emulsiones. Para preparar una emulsión de haluro de plata en gelatina sensibilizada con uno de los nuevos colorantes, el siguiente procedimiento es satisfactorio: una cantidad del colorante en forma de sal se disuelve en agua, alcohol metílico, alcohol etílico, una mezcla de alcohol metílico y agua o una mezcla de alcohol etílico y agua, y un volumen de la solución que contiene de 5 a 100 mg. de colorante se añade lentamente a unos 1000 c.c. de una emulsión de haluro de plata en gelatina, con agitación. La agitación se continúa hasta que el colorante esté uniformemente dispersado. Con el más poderoso de los nuevos colorantes sensibilizadores, de 10 a 50 mg. de colorante por 1000 c.c. de emulsión bastan para producir el máximo efecto sensibilizador con las emulsiones ordinarias de haluro de plata en gelatina. La anterior exposi-



182603

JUN. 1943

ción es sólo ilustrativa y no ha de tomarse como limitadora del invento en ningún sentido, ya que será evidente que los nuevos colorantes pueden ser incorporados por otros métodos en muchas de las emulsiones fotográficas ordinariamente empleadas en la técnica, tales, como, por ejemplo, bañando una placa o película, sobre las cuales se ha aplicado una emulsión, en una solución del colorante (o su forma de sal) en un disolvente apropiado, aunque tal método de ordinario no ha de preferirse. Las reivindicaciones de la emulsión pretenden cubrir cualquier combinación de estos nuevos colorantes con una emulsión fotográfica de haluro de plata, mediante la cual los colorantes ejercen un efecto sensibilizador sobre la emulsión.

En los procedimientos de preparar colorantes, que arriba se han descrito, las sales carboxialcohólica o sulfoalcohólica de cicloamonio pueden emplearse en sus formas en las cuales el grupo carboxilo o sulfo está en forma de una sal metálica o amónica. Realmente, en los ejemplos anteriores, en que las condensaciones se llevan a cabo en presencia de un agente básico de condensación, el agente básico de condensación se consume parcialmente en la formación de una sal de grupo carboxilo o sulfo. Por esta razón, se emplean una proporción molecular del agente básico de condensación por cada proporción molecular de sal carboxialcohólica o sulfoalcohólica de cicloamonio más una proporción molecular de agente básico de condensación para cada grupo carboxilo o sulfo presente.

Los compuestos que contienen un grupo cetometilénico



182603

intracíclico y un grupo carboxialcohilo o sulfoalcohilo, por ejemplo, 3- β -carboxietilrodanina, que se emplean aquí al practicar el invento, se describen en la solicitud norteamericana de Leslie G. S. Brooker y Frank L. White, nº 605.472, presentada el 16 de julio de 1945, y en la solicitud norteamericana de Leslie G. S. Brooker y Grafton H. Keyes, nº 605.473, presentada en 16 de julio de 1945. El 2-metil-4-fenilbenzotiazol y sus sales cuaternarias se describen en la solicitud norteamericana de Gertrude Van Zandt y Leslie G. S. Brooker, nº 709.414, presentada el 13 de noviembre de 1946. El 2-metil-5-fenilbenzotiazol y sus sales cuaternarias se describen en la solicitud norteamericana de Gertrude Van Zandt y Leslie G. S. Brooker, nº 711.816, presentada el 22 de noviembre de 1946.

Las sales cuaternarias sulfoalcohilícas de cicloamónio pueden prepararse, por ejemplo, calentando una base nitrógenada heterocíclica que contiene un grupo metilo reactivo (es decir, un grupo metilo en la posición α - o β -) con un ácido halógenoalcanosulfónico, por ejemplo, ácido 2-bromoetanosulfónico, ácido 2-cloroetanosulfónico, bromuro de p-sulfobencilo, etc. Al preparar estas sales cuaternarias es esencial calentar a temperaturas más bien elevadas y en el caso de los ácidos halógenoetanosulfónicos, calentar durante un corto tiempo, por ejemplo, de 5 a 10 minutos. Se emplean ventajosamente temperaturas de 160 a 220°C. Con haluros de p-sulfobencilo puede hacerse uso de tiempos de calentamiento mucho más largos, y se hace uso de ellos con ventaja. La preparación de compuestos típicos de estas

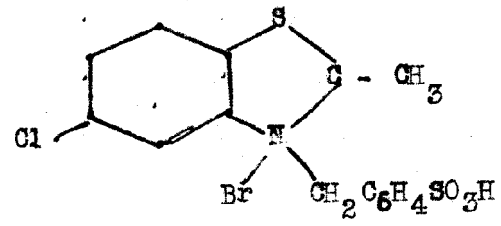


sales cuaternarias sulfocalcónicas de cicloamonio queda todavía ilustrada por los ejemplos siguientes:

Ejemplo 21.

p-sulfobencil bromuro de 5-cloro-2-metilbenzotiazol.

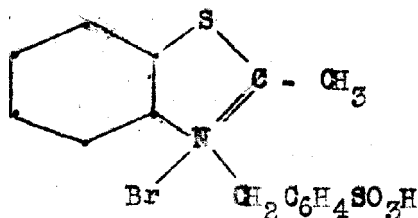
5



18.4 g. (1 mol.) de 5-cloro-2-metilbenzotiazol y
 25.1 g. (1 mol.) de p-sulfobencilbromuro se calentaron jun-
 10 tos a 160°C. en un baño de aceite durante 12 horas. El
 producto pardo viscoso se agitó con 50 c.c. de acetona hasta
 que se volvió cristalino, se enfrió a 0°C. y se filtró.
 El producto se lavó sobre el filtro con acetona y se secó al
 15 vacío sobre cloruro de calcio. El rendimiento en sólido
 gris higroscópico fué de 9.1 g. 31%. El p-sulfobencil-
 bromuro empleado arriba puede prepararse como sigue. 86.0 g.
 (1 mol.) de ácido p-toluenosulfónico y 400 g. de bromoformo
 se calentaron a 140°C. en un baño de aceite. La mezcla
 20 se agitó mecánicamente mientras se añadían a gotas 80 g. (1
 mol.) de bromo durante un período de 30 minutos. La mez-
 cla se calentó y agitó 30 minutos más, durante los cuales
 el color del bromo desapareció. La mezcla se enfrió a
 0°C., el producto se recogió sobre un filtro, se lavó sobre
 25 el filtro con 15 c.c. de bromoformo y se secó al vacío sobre
 hidróxido potásico en barritas. El rendimiento en producto
 sólido gris higroscópico fué de 53.3 g. 42%.

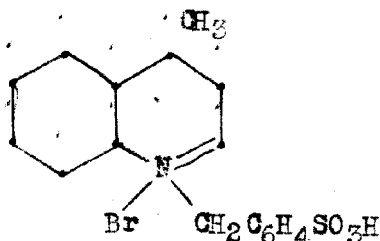


182603

Ejemplo 22.p-sulfobencilbromuro de 2-metilbenzotiazol.

Este se preparó como en el ejemplo 21, a partir de 16.4 g. (1 mol.) de 2-metilbenzotiazol y 27.6 g. (1 mol.) de p-sulfobencilbromuro. El rendimiento en cristales parduzcos fué de 4.8 g. 11%.

10

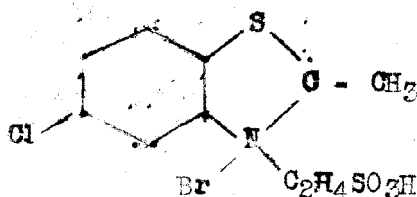
Ejemplo 23.p-sulfobencilbromuro de lepidina.

15

Este se preparó como en el ejemplo 21, a partir de 14.3 g. (1 mol.) de lepidina y 25.1 g. (1 mol.) de p-sulfobencilbromuro. El rendimiento en cristales amarillos fué de 6.6 g. 17%.

Ejemplo 24.

20

 β -sulfoetilbromuro de 5-cloro-2-metilbenzotiazol.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1943

182603

18.35 g. (1 mol.) de 5-cloro-2-metilbenzotiazol
y 18.9 g. (1 mol.) de ácido 2-bromoetanosulfónico se calen-
taron sobre una llama hasta que la temperatura de la fusión
llegó a 220°C. La temperatura se matuvo entre 200 y 220°C.
5 durante 5 minutos, la mezcla se enfrió, se trituró bajo ace-
tona y se enfrió a 0°C. El producto se recogió sobre un
filtro, se lavó sobre el filtro con acetona y se secó.
El rendimiento en cristales de color rosa fué de 25.6 g.,
69%. El ácido 2-bromoetanosulfónico empleado arriba puede
10 prepararse como sigue. 110 g. (1 mol.) de 2-bromoetano-
sulfonato de sodio finamente pulverizado, 200 g. (1 mol. más
10% de exceso) de una solución al 10% de cloruro de hidróge-
no seco en alcohol etílico absoluto y 1000 c.c. de alcohol
etílico absoluto se agitaron mecánicamente durante una hora
15 a la temperatura ambiente. El cloruro de sodio precipita-
do se separó por filtración, se lavó sobre el filtro con
alcohol etílico absoluto y el filtrado y las lavaduras se
concentraron en la medida de lo posible sobre el baño de
vapor usando la trompa de agua. La mezcla se diluyó con
20 500 c.c. de benceno seco y se concentró de nuevo bajo pre-
sión reducida. El residuo se destiló lentamente bajo un
vacío lo más elevado posible. El producto era un aceite
pesado que solidificó en forma de cristales incoloros al
enfriar. El producto hervía a 160 a 162°C. a 2 mm. de
25 presión. El rendimiento en producto bruto fué de 89.8 g
91% y de 65.0 g, 66%, después de una destilación.

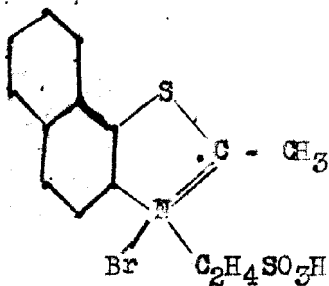


10148

182603

Ejemplo 25.

β -sulfoetilbromuro de 2-metil- α -naftotiazol.

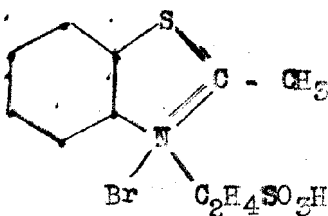


Este se preparó como en el ejemplo 21 a partir de 19.9 g. (1 mol.) de 2-metil- α -naftotiazol y 18.9 g. (1 mol.) de ácido 2-bromoetano sulfónico. El rendimiento en cristales pardos fué de 30.7 g. 79%.

10

Ejemplo 26.

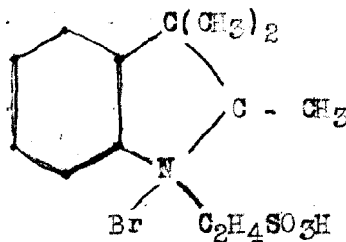
β -sulfoetilbromuro de 2-metilbenzotiazol



Este se preparó como en el ejemplo 21, a partir de 14.9 g. (1 mol.) de 2-metilbenzotiazol y 18.9 g. (1 mol.) de ácido 2-bromoetanosulfónico. El rendimiento en cristales grises fué de 6.6 g. 20%.

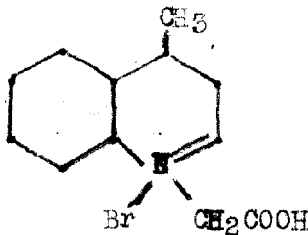


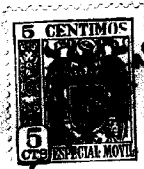
182603

Ejemplo 27. β -sulfocetilbromuro de 2,3,3-trimetilindolenina.

10 Este se preparó como en el ejemplo 21 a partir de 15.9 g. (1 mol.) de 2,3,3-trimetilindolenina y 18.0 g. (1 mol.) de ácido 2-bromocetano sulfónico. El rendimiento en cristales rosa fué de 16.6 g. 48%.

15 Las sales cuaternarias carboxialcohílicas de cicloamonio pueden prepararse por los métodos descritos en la técnica anterior y también por hidrólisis de los correspondientes compuestos carbalcoxialcohílicos. El ejemplo siguiente ilustra todavía la preparación de las sales cuaternarias carboxialcohílicas de cicloamonio por hidrólisis de las correspondientes sales cuaternarias carbalcoxialcohílicas de cicloamonio.

Ejemplo 28.Carboximetobromuro de lepidina.



182608

20.0 g. (1 mol.) de carbetoimetobromuro de lepidina y 100 c.c. de ácido bromhídrico 48% se hirvieron juntos a reflujo durante 30 minutos. La mezcla se concentró casi a sequedad bajo presión reducida y el producto pardo pegajoso se disolvió en 100 c.c. de alcohol etílico absoluto. La solución se enfrió a 0°C., el producto se recogió sobre un filtro y se lavó sobre el filtro con alcohol. El rendimiento en cristales de color canela fue de 13.7 g. 75%.

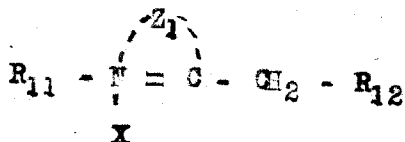
10 Las sales cuaternarias cabalcoialcohólicas de cicloamonio pueden prepararse por métodos conocidos.

Los bromuros sulfoalcohólicos de cicloamonio arriba expuestos pueden convertirse en los yoduros correspondientes añadiendo a una solución caliente en alcohol metílico del bromuro sulfoalcohólico de cicloamonio una solución acuosa concentrada de yoduro de potasio. La conversión en los percloratos pueda realizarse análogamente añadiendo a una solución caliente del bromuro sulfoalcohólico de cicloamonio en alcohol metílico una solución acuosa concentrada de perclorato sódico. Los cloruros sulfoalcohólicos de cicloamonio pueden prepararse a partir de los bromuros sulfoalcohólicos de cicloamonio agitando los bromuros con una suspensión hirviente de cloruro de plata en alcohol metílico, separando por filtración las sales de plata y aislando el cloruro sulfoalcohólico de cicloamonio de la solución en alcohol metílico. Los acetatos y tiocianatos sulfoalcohólicos de cicloamonio pueden prepararse de modo similar usando acetato de plata o tiocianato de plata.

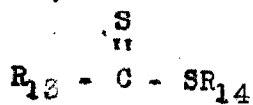


182603

Las tiocetonas que se emplean aquí pueden prepararse condensando una sal cuaternaria carboxialcohólica de cicloamonio seleccionada de las representadas por la fórmula general siguiente:



donde R_{11} representa un grupo carboxialcohólico, por ejemplo, carboximetilo, β -carboxietilo, α -carboxietilo, γ -carboxi-propilo, α, γ -dicarboxipropilo, etc., X representa un anión, por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro, perclorato, acetato, propionato, tiocianato, etc., R_{12} representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y Z_1 representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico especialmente uno de la serie del benzotiazol, de la serie del benzoselenazol, o de la serie del α -naftotiazol, con un éster de un ácido ditiocarboxílico, especialmente un éster que contenga de 3 a 14 átomos de carbono, es decir, un éster seleccionado de los representados por la siguiente fórmula general:



donde R_{13} representa un radical de hidrocarburo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, ciclohexilo, fenilo, etc., y R_{14} representa un radical alcohólico que contiene de 1 a 7 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, bencilo, etc.



182603

Ventajosamente, las condensaciones se realizan en presencia de un agente básico de condensación. Como agentes básicos de condensación se emplean ventajosamente aminas orgánicas terciarias, por ejemplo, trialcohilaminas (verbigracia, trietilamina, N-metilpiperidina, N-etilpiperidina, dimetilaminas, tri-n-butilamina, trietanolamina, tri-isocamilina, etc.). Ventajosamente, las condensaciones se llevan a cabo en piridina que contenga una trialcohilamina. Como ésteres de los ácidos ditiocarboxílicos son ejemplos el ditioacetato metílico, ditioacetato etílico, ditiopropionato etílico, ditiopropionato metílico, ditioacetato butílico, ditiobenzoato metílico, ditiobenzoato etílico, ditiobenzoato bencílico, ditiociclohexanocarboxilato metílico, etc. Como sales cuaternarias carboxialcohilicas de cicloamonio las siguientes se emplean ventajosamente:

5 β -carboxietioduro de 2-metilbenzotiazol, β -carboxietioduro de 2,4-dimetilbenzotiazol, β -carboxietioduro de 2,5-dimetilbenzotiazol, β -carboxietioduro de 2,6-dimetilbenzotiazol, carboximetobromuro de 4-cloro-2-metilbenzotiazol,

10 carboximetobromuro de 5-cloro-2-metilbenzotiazol, β -carboxietioduro de 6-cloro-2-metilbenzotiazol, β -carboxietocloruro de 4-metoxi-2-metil-benzotiazol, β -carboxietioduro de 5-metoxi-2-metilbenzotiazol, α -carboxietobromuro de 6-metoxi-2-metilbenzotiazol, carboximetobromuro de 2-metilbenzoselenazol,

15 β -carboxietioduro de 5-cloro-2-metilbenzoselenazol, carboximetobromuro de 2-metil- α -naftotiazol, β -carboxietioduro de 2-metil- α -naftotiazol, β -carboxietioduro de 2-etilbenzotiazol, etc.

20

25

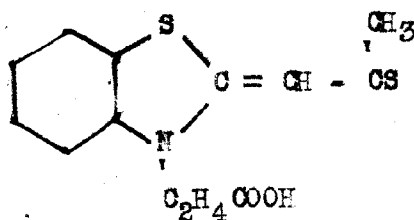


182608

La preparación de ticcetonas típicas de este tipo queda todavía ilustrada en los siguientes ejemplos:

Ejemplo 29.

3-β-carboxietil-2-tioacetilmetilbenzotiazolina.



17.5 g. (1 mol.) de β-carboxietiloduro de 2-metilbenzotiazol, 5.3 g. (1 mol.) de metilditioacetato, 5.0 g. (1 mol.) de trietilamina y 50 c.c. de piridina se hirvieron juntos a reflujo durante 30 minutos. La mezcla de reacción se volvió de color rojo y se separó mucho sólido de la solución hirviente. La mezcla se enfrió a la temperatura ambiente, se vertió en 600 c.c. de ácido acético 10% y se enfrió a 0°C. con agitación. El producto sólido se recogió sobre un filtro y se lavó sobre él con agua. El producto bruto se extrajo con 300 c.c. de alcohol metílico caliente. Se obtuvo un residuo insoluble de cristales rojos que pesaban 5.0 g. que se identificó como luego se detalla. La solución alcohólica se enfrió a 0°C., los cristales se recogieron sobre un filtro, se lavaron sobre el filtro con alcohol y se secaron. El rendimiento en cristales rojos fué de 4.4 g, 31%. Después de recristalización desde alcohol etílico absoluto (160 c.c. por gramo) el producto se obtuvo como cristales rojos que fundían a 194-196°C. con descomposición. El rendimiento en ma-

10

15

20



182603

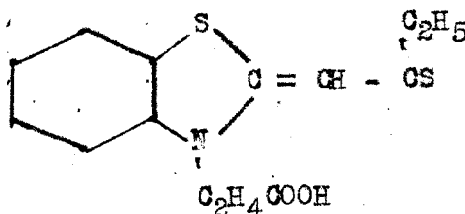
terial purificado fué de 24%. La tiocetona es un sensibilizador desde 470 a 510 m μ para una emulsión de clorobromoyoduro de plata en gelatina.

Ejemplo 30.

5

3- β -carboxietil-2-tiopropionilmetileno-benzotiazolina.

10



15

17.5 g. (1 mol.) de β -carboxietiloduro de 2-metilbenzotiazol, 6.0 g. (1 mol) de metilditiopropionato, 5.6 g. (1 mol) de trietilamina y 80 c.c. de piridina, se hirvieron juntos a reflujo durante 30 minutos. El producto se separó de un subproducto insoluble en la misma forma que en el ejemplo anterior. El rendimiento en cristales rojo brillantes fué de 4.8 g. 33%. Después de recristalización desde alcohol etílico absoluto (30 c.c. por gramo) el producto fundía con descomposición a 194-195°C. El rendimiento en material purificado fué de 3.0 g. 26%. La tiocetona es un sensibilizador para una emulsión de bromoyoduro de plata en gelatina a 500 m μ .

20

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 24 de febrero de 1947, bajo el número 730.565, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

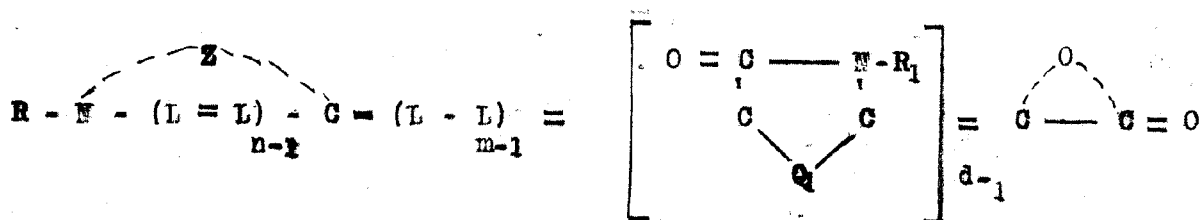


182603

- 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 VEINTE años, son los siguientes:

- 5 19.- Mejoras introducidas en las emulsiones fotográficas de sal de plata, especialmente en las emulsiones de gelatina y haluro de plata, caracterizadas porque las propiedades ópticas de estas emulsiones han sido modificadas por la incorporación a las mismas de un colorante de merocianina
- 10 representado por la fórmula general siguiente:



15 en la cual R representa un grupo carboxialcohilo o un grupo sulfoalcohilo, L representa un grupo metino, -n- tiene el valor 1 o 2, -m- representa un entero positivo desde 1 hasta 4, Q₁ representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre o un grupo -N-R₂ donde R₂ representa un grupo alcohilo o un grupo arilo, R₁ representa un grupo alcohilo o un grupo arilo, -d- tiene el valor 1 o 2, Q representa los átomos no metálicos

20



182603

necesarios para completar un núcleo heterocíclico que contenga 5 o 6 átomos en el anillo heterocíclico, y Z representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico que contenga 5 o 6 átomos de carbono en el anillo heterocíclico.

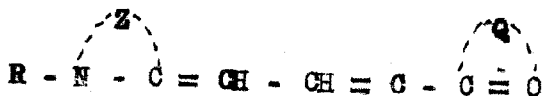
5

2º.- Mejoras introducidas en las emulsiones fotográficas de sal de plata según se reivindican en el punto 1º, según las cuales R representa un grupo carboxialcohilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono y L representa un grupo CH.

10

3º.- Mejoras introducidas en las emulsiones fotográficas de sal de plata según se reivindican en los puntos 1 o 2, según las cuales el colorante de merocianina incorporado en la emulsión está representado por la fórmula general siguiente:

15



donde R representa un grupo carboxialcohilo que contiene 1, 2 o 3 átomos de carbono, Q representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico que contiene cinco átomos en el anillo heterocíclico, y Z representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico que contiene cinco átomos en el anillo heterocíclico.

20

4º.- Mejoras introducidas en las emulsiones fotográficas de sal de plata según se reivindican en el punto 3º, según las cuales Q representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo de rodanina y Z representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo de benzoxazol.

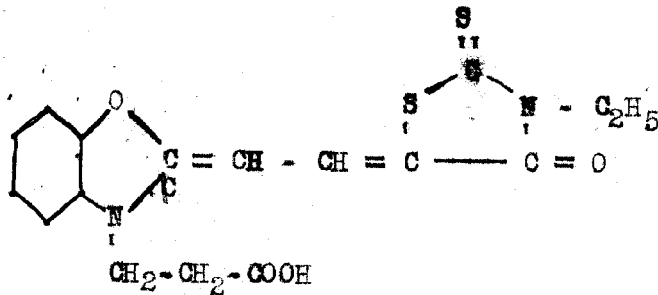
25



182603

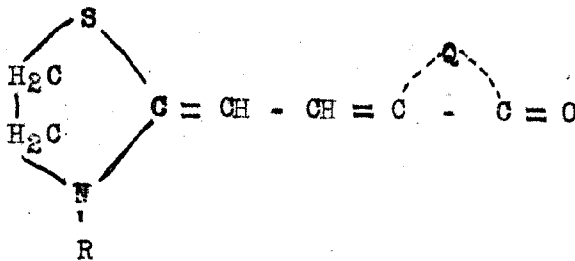
52.- Mejoras introducidas en las emulsiones fotográficas de sal de plata según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores, en las cuales el colorante de merocianina incorporado en la emulsión está representado por la fórmula siguiente:

5



62.- Mejoras introducidas en las emulsiones fotográficas de sal de plata según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores, según las cuales los colorantes de merocianina incorporados en las emulsiones están representados por la fórmula general siguiente:

15



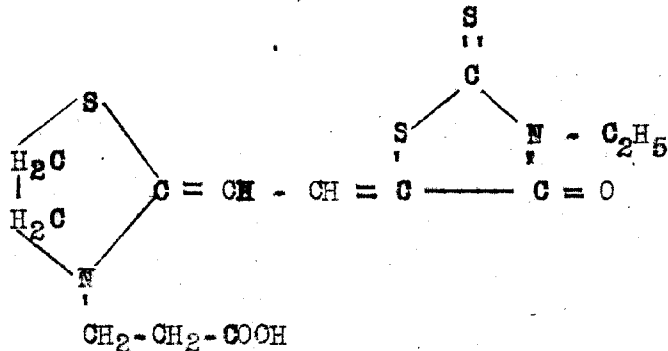
donde R representa un grupo carboxialcoholo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono y Q representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico de la serie de la rodanina.

25

72.- Mejoras introducidas en las emulsiones fotográficas de sal de plata según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores, según las cuales el colorante de

merocianina incorporado en las emulsiones está representado por la fórmula siguiente:

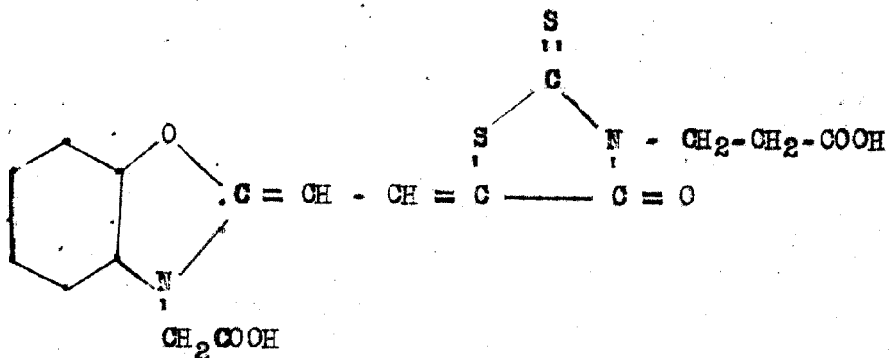
5



10

8º.- Mejoras introducidas en las emulsiones fotográficas de sal de plata según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores, según las cuales el colorante de merocianina incorporado en las emulsiones está representado por la fórmula siguiente:

15



20

9º.- Las mejoras arriba descritas introducidas en las emulsiones fotográficas sensibilizadas.

10º.- Mejoras introducidas en las emulsiones fotográficas de sal de plata que contienen tintes.

25

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

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

Madrid, 1.3 OCT. 1946

Alberto de Elizaburu

Por Poder