



132802

82802

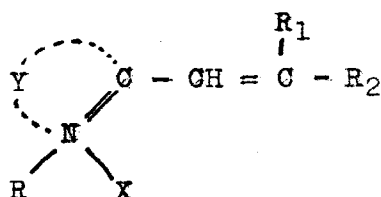
PATENTE DE INVENCION

por "Procedimiento de preparación de colorantes polimetí-  
nicos sustituidos en posición beta".

a favor de Gevaert Photo-Produsten, N. V., domiciliada en  
Amberes (Bélgica), Vieux Dieu.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido preparar carbocianinas simétricas o  
asimétricas sustituidas en posición meso, dejando reac-  
cionar productos intermedarios de la fórmula general  
siguiente:



(1)



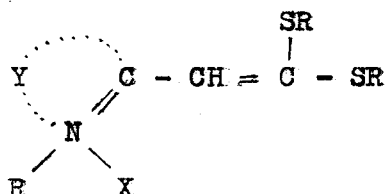
132802

en la cual:  $R_1 =$  S-alcoilo, S-alcoilo sustituido, S-fenil  
Se-alcoilo, Se-alcoilo sustituido, halógeno  
y  $R_2 =$  alcoilo

5 con sales ciclo-amónicas conteniendo un agrupamiento metilo reactivo. La formación de carbocianina resulta de la condensación de ese agrupamiento  $CH_3$  con el agrupamiento  $R_1$ .

Es igualmente conocido preparar mesothialcoilo-tri-  
metin-carbocianinas simétricas o asimétricas, dejando reac-  
cionar combinaciones de la fórmula general:

10



15

con sales ciclo-amónicas conteniendo un agrupamiento metilo reactivo.

20

La peticionaria ha encontrado que los productos intermediarios antes mencionados (1) en los cuales  $R_2$  representa un agrupamiento metilo, pueden ser empleados para la preparación de colorantes polimetílicos, simétricos o asimétricos, sustituidos en posición beta. A este fin se condensa estos productos intermediarios con una combinación que puede ser utilizada en la química de las cianinas y que contiene un agrupamiento apto para reaccionar con el agrupamiento  $CH_3$ .

25

Ese procedimiento está basado sobre el pronunciado aumento de la reactividad del grupo  $CH_3$  que resulta de la presencia, en el mismo átomo de carbono terminal, de uno de los agrupamientos siguientes:

S-alcoilo, S-arilo, S-alcoilo sustituido

30

Se-alcoilo, Se-alcoilo sustituido

O-alcoilo, O-alcoilo sustituido

182802



o de radicales obtenidos por sustitución de halógenos en posición  $R_1$ , por 2-mercapto-benzothiazol, ácido thioglicólico, indolina, etcétera.

Este aumento era tanto más sorprendente ya que no se obtiene colorante polimetínico dejando reaccionar el 2-propenilbenzoxazol (o  $R_1$  = hidrógeno) que se puede obtener según Döller (Berichte 72 (1939) 2148) con sales cuaternarias o productos intermediarios apropiados.

Productos intermediarios apropiados utilizables para la condensación son por ejemplo:

10 sulfato etilmetílico de 2-(2-metilmercapto-propenil)-benzothiazol (fórmula 1 de las hojas de fórmulas anexas)

sulfato etilmetílico de 2-(2-metilmercapto-propenil)-4-5-naftothiazol (fórmula 2)

15 sulfato metílico de 2-(2-metilmercapto-propenil)-3-4-trimetileno-benzothiazol (fórmula 3)

bromuro etílico de 2-(2-bencilmercapto-propenil)-benzothiazol (fórmula 4)

cloruro etílico de 2-(2-thio-carboxietileno-propenil)-benzothiazol (fórmula 5)

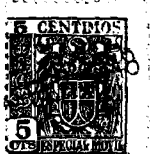
20 sulfato etilmetílico de 2-(2-selenometil-propenil)-benzothiazol (fórmula 6)

yoduro etílico de 2-(2-metoxi-propenil)-benzothiazol (fórmula 7)

25 cloruro etílico de 2-(2-fenilmercapto-propenil)-benzothiazol (fórmula 8)

Este último producto intermediario es preparado por la acción del cloruro etílico de 2-(2-cloro-propenil)-benzothiazol (fórmula 9), sobre thiofenolato de sodio ( $C_6H_5-SNa$ ) en solución alcohólica. Luego de una hora de ebu-

30



llición, el producto intermediario formado puede ser precipitado mediante éter.

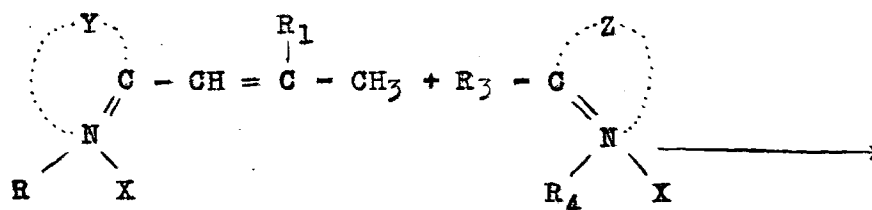
Según la constitución de las sustancias que se deja reaccionar sobre estos productos intermediarios se obtiene entonces la condensación: de carbocianinas, dicarbocianinas, tricarbocianinas, etcétera, de colorantes estirílicos, o de merodicarbocianinas.

Visto el gran número de variaciones posibles, el nuevo procedimiento permite la preparación de un muy gran número de colorantes polimetínicos, que para la mayor parte no pueden actualmente ser obtenidos de otra manera.

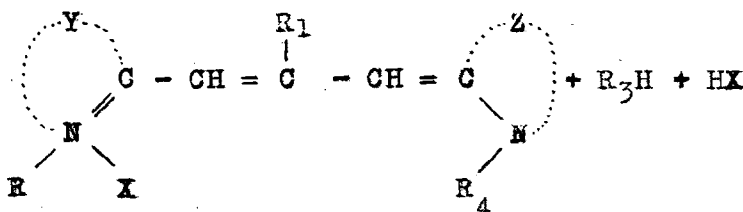
I. Preparación de carbocianinas:

La preparación de carbocianinas se hace según el esquema siguientes

15



20



en la cual: R<sub>1</sub> = S-alcoilo, S-arilo, S-alcoilo sustituido

Se-alcoilo, Se-alcoilo sustituido

25

O-alcoilo, O-alcoilo sustituido o

tambien los radicales obtenidos por sustitución de halógeno en posición R<sub>1</sub> por 2-mer, captobenzothiazol, ácido thiolicólico, indoliz, etcétera.

30

R<sub>3</sub> = S-alcoilo, S-arilo, S-alcoilo sustituido



182802

Se-alcoilo, Se-alcoilo sustituido, O-alcoilo, halógeno, etcétera.

R y R<sub>4</sub> = alcoilo, aralcoilo, arilo, carboxialcoilo, en lugar de haber sido transformados en sal cuaternaria de la manera habitual los productos que son puestos en reacción, o uno de ellos y, por tanto, el colorante, pueden contener entre el átomo de N y el átomo de C en posición para, un puente formado por un agrupamiento trimetileno sustituido o no sustituido.

R y R<sub>4</sub> pueden ser iguales o diferentes.

X = resto ácido.

Y y Z = un resto de molécula necesario para formar un núcleo heterocíclico.

Y y Z pueden ser iguales o diferentes.

Ejemplo 1:

1,8 gr de sulfato etilmetílico de 2-(2-metilmercapto-propenil)-benzothiazol de la constitución probable representada por la fórmula 1 y 1,9 gr de p-toluensulfonato etílico de 2-metilmercaptobenzothiazol son disueltos en 15 cm<sup>3</sup> de piridina. Después de la adición de 3 cm<sup>3</sup> de trietilamina, la mezcla es calentada hasta ebullición durante 2 a 3 minutos. Un tratamiento subsiguiente por una solución acuosa de perclorato de sodio provoca la separación de un colorante cuya constitución probable viene representada por la fórmula 10. Máxima absorción en alcohol etílico: 548 y 592 mμ.

Ejemplo 2:

2,05 gr de sulfato etilmetílico de 2-(2-metilmercapto-propenil)-4-5-naftothiazol y 1,9 gr de p-toluensulfonato



etílico de 2-metil-mercaptobenzothiazol, son disueltos en 15 cm<sup>3</sup> de piridina. Después de añadir 3 cm<sup>3</sup> de trietilamina, la mezcla es calentada a ebullición. Un tratamiento subsiguiente por una solución acuosa de perclorato de sodio, provoca la separación de un colorante cuya constitución probable viene representada por la fórmula II.

Máxima absorción en alcohol etílico: 557 y 608 mp.

Ejemplo 3:

De manera análoga se obtiene una carbocianina de la constitución representada por la fórmula 12, partiendo de una mezcla de 500 mg de sulfato metílico de 2-(2-metilmercapto-propenil)-3-4-trimetileno-benzothiazol, 500 mg. de p-toluensulfonato etílico de 2-metilmercaptobenzothiazol, 1 cm<sup>3</sup> de trietilamina, y 10 cm<sup>3</sup> de piridina.

Máxima absorción en alcohol etílico 592 y 549 mp.

Ejemplo 4:

1,8 g. del producto intermediario según el ejemplo 1 y 2,05 g. de yoduro etílico de 2-yodoquinoleina son disueltos en 225 cm<sup>3</sup> de alcohol anhidro llevado a ebullición. Después de añadir 3 cm<sup>3</sup> de trietilamina, la mezcla es calentada a ebullición durante 2 horas. Un tratamiento subsiguiente por una solución acuosa de perclorato de sodio provoca la separación de un colorante cuya constitución probable está representada por la fórmula 13.

Máximo de absorción en alcohol etílico 592 mp.

Ejemplo 5:

1,3 g. de bromuro etílico de 2-(2-bencilmercapto, propenil)-benzothiazol de la constitución representada por la fórmula 4 y 1,2 g. de p-toluensulfonato etílico de 2-metilmercaptobenzothiazol, son disueltos en 30 cm<sup>3</sup> de alcohol

182802



2  
5 etílico anhidro. Después de añadir 2 cm<sup>3</sup> de trietilamina, la mezcla es calentada a ebullición durante 1 minuto. Un tratamiento subsiguiente con perclorato de sodio provoca la separación de una carbocianina cuya constitución probable está representada por la fórmula 14.

Máxima absorción en alcohol etílico: 555 y 595 mμ.

Ejemplo 6:

10 1,2 g. de cloruro etílico de 2-(2-thiocarboxietileno propenil)-benzothiazol de la constitución probable representada en la fórmula 15, y 1,3 g. de p-toluensulfonato etílico de 2-metilmercaptobenzothiazol son disueltos en 30 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico calentado a ebullición. Después de añadir 2,5 cm<sup>3</sup> de trietilamina, la mezcla es calentada a ebullición durante 2 minutos. Un tratamiento subsiguiente por una solución acuosa de perclorato de sodio a 20 %, provoca después 15 de un reposo de 24 horas, la separación de un colorante cuya constitución probable representa la fórmula 15.

Máxima de absorción en alcohol etílico: 548 y 587 mμ.

Ejemplo 7:

20 1 mol de cloruro etílico de 2-(2-fenilmercaptopropenil)-benzothiazol según la fórmula 8 y 1 mol de p-toluensulfonato etílico de 2-metilmercaptobenzothiazol en solución en alcohol, dan después de añadir trietilamina, un colorante de constitución probable representada por la fórmula 16.

25 Máxima de absorción: 589 mμ.

Ejemplo 8:

30 1,3 g. de sulfato etilmetílico de 2-(2-selenmetilpropenil)-benzothiazol según la fórmula 6 y 1,27 g. de p-toluensulfonato etílico de 2-metilmercaptobenzothiazol, son disueltos en 40 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico y calentados a ebu-



11ción. Después de añadir 2 cm<sup>3</sup> de trietilamina, la mezcla es calentada ligeramente al baño-maría durante 5 minutos. Después de haber dejado reposar durante una noche, se obtiene un colorante secundario que es eliminado por filtración. Lo  
5 filtrado es calentado y tratado por una solución acuosa de yoduro de sodio. Luego de añadir un poco de hielo, se obtiene un colorante que puede ser purificado por cristalización teniendo la constitución probable representada por la fórmula 17.

10 Máxima de absorción en alcohol etílico: 550 y 589 m $\mu$ .

Ejemplo 9:

La 2-acetilmetilen-N-etil-benzothiazolina en solución en el benceno, es tratada por una cantidad equimolecular de yoduro de metilo. Se obtiene un precipitado cristalino cuya constitución probable es representada por la fórmula 7. Se disuelve en alcohol un mol de éste producto y 1  
15 mol de p-toluensulfonato etílico de 2-metilmercaptobenzothiazol. A esta solución se le añade gota a gota 1 mol de trietilamina. Luego de haber calentado a ebullición durante algunos  
20 minutos, se obtiene un colorante que es aislado bajo forma de perclorato, teniendo la constitución probable representada por la fórmula 18.

Máximo de absorción: 495 m $\mu$ .

Ejemplo 10:

25 A una solución en alcohol absoluto del producto intermediario según el ejemplo 9 y de una cantidad equimolecular de yoduro metílico de 2-5-dimetilmercaptodiazol, se añade gota a gota un mol de trietilamina. La mezcla es calentada a ebullición durante algunos minutos. Se obtiene  
30 un colorante que es aislado bajo forma de perclorato tenien

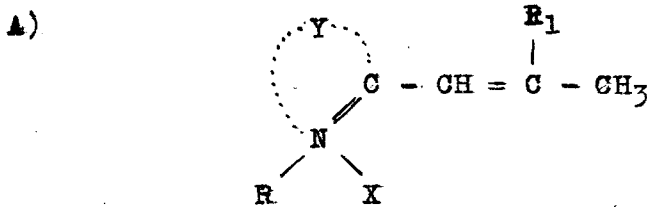


do la constitución probable representada por la fórmula 19.  
 Máximum de absorción: 484 mμ.

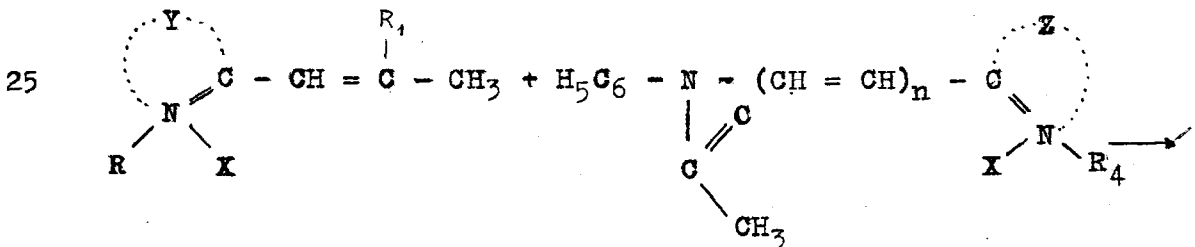
En comparación con los procedimientos en los que se emplean sales cuaternarias conteniendo un agrupamiento metil reactivo, el nuevo procedimiento permite obtener un muy mayor número de colorantes de substituyentes diversos. Además de las mesothioalcoylcarbocianinas simétricas y asimétricas, permite obtener toda una serie de trimetincarbocianinas simétricas o asimétricas llevando en posición meso agrupamientos S-aril, S-aralcoilo, Se-alcoilo, Se-aralcoilo, O-alcoilo o bien otros substituyentes similares.

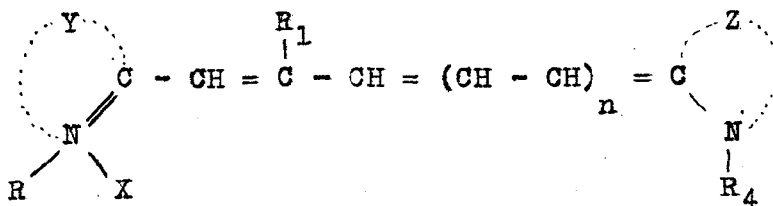
Con el nuevo procedimiento se obtiene un buen rendimiento mientras no se formen colorantes secundarios como es el caso con los procedimientos antes mencionados.

II. Preparación de dicarbocianinas, tricarbocianinas, etcétera.

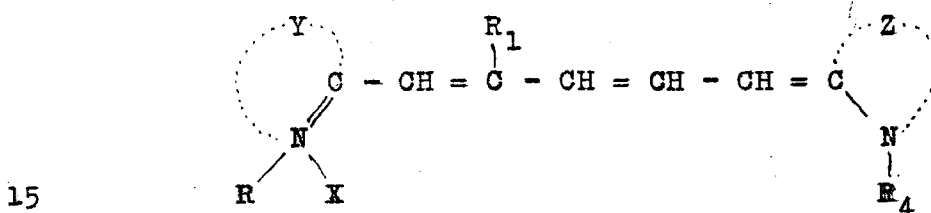
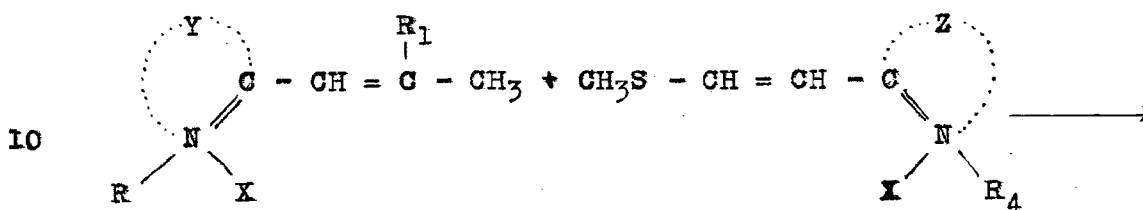


dá con un producto intermediario anilido o acetanilidovinílico, una bicarbocianina etcétera, sustituida en la cadena por R<sub>1</sub>





5 E) El mismo producto dá con un producto intermediario con-  
 teniendo un agrupamiento 2-formilmetileno o un agrupamiento  
 thio- o selenoformilmetileno alcoilado, una dicarbocianina  
 sustituida en la cadena por R<sub>1</sub>



Ejemplo 11:

1,4 g. de sulfato dimetilico de acetoanilidovinil  
 benzothiazol y 1,2 g. de sulfato etilmetilico 2-(2-metilmer-  
 capto-propenil)-benzothiazol (fórmula 1), son disueltos en  
 50 cm<sup>3</sup> de anhídrido acético calentado a ebullición. A la so-  
 lución caliente se le añaden 300 mg de acetato de sodio y  
 seguidamente se agita fuertemente durante algunos minutos.  
 El acetato de sodio es separado por filtración y al filtra-  
 do se le añade éter. El colorante así obtenido es disuelto  
 en alcohol etílico y precipitado por una solución acuosa  
 de yodura de sodio. Este colorante, todavía impuro, es di-  
 suuelto en alcohol etílico. Esta solución, que es reducida  
 a mitad por evaporación en el vacío, dá el día siguiente un



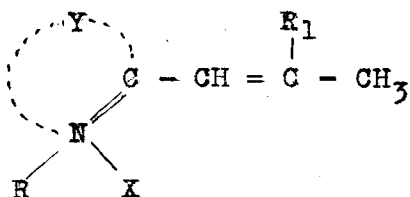
precipitado de dicarbocianina de pureza insuficiente. Tratando el nuevo filtrado de manera análoga, se obtiene finalmente un colorante puro de constitución probable según representa la fórmula 20.

5 Máximo de absorción en alcohol etílico: 698 mμ.

III. Preparación de colorantes stirílicos:

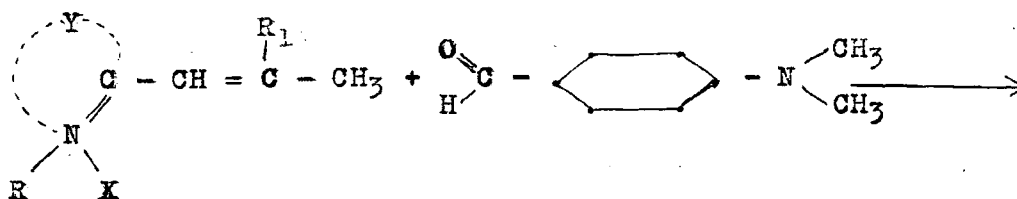
El producto intermediario

10

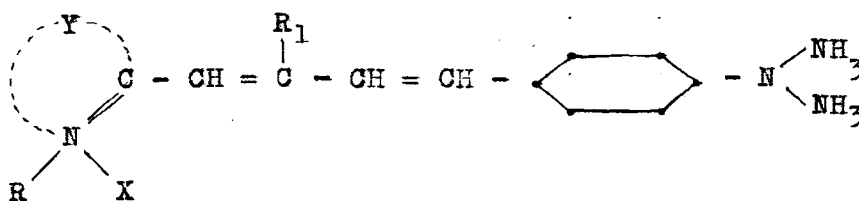


dá con los aldehidos sustituidos o no sustituidos, colorantes stirílicos en los que la cadena polimetínica lleva un sustituyente R<sub>1</sub>

15



20



Ejemplo 12:

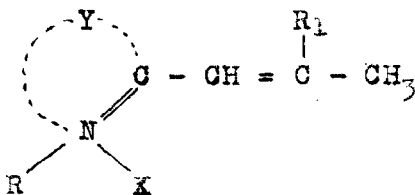
25 2.4 g. de producto intermediario según la fórmula 1 y 1 g. de p-dimetilaminobenzaldehido, son disueltos en 25 cm<sup>3</sup> de anhídrido acético y calentados a ebullición durante 10 minutos. El colorante formado es precipitado por una solución acuosa de yoduro potásico, lavado con agua y recris-



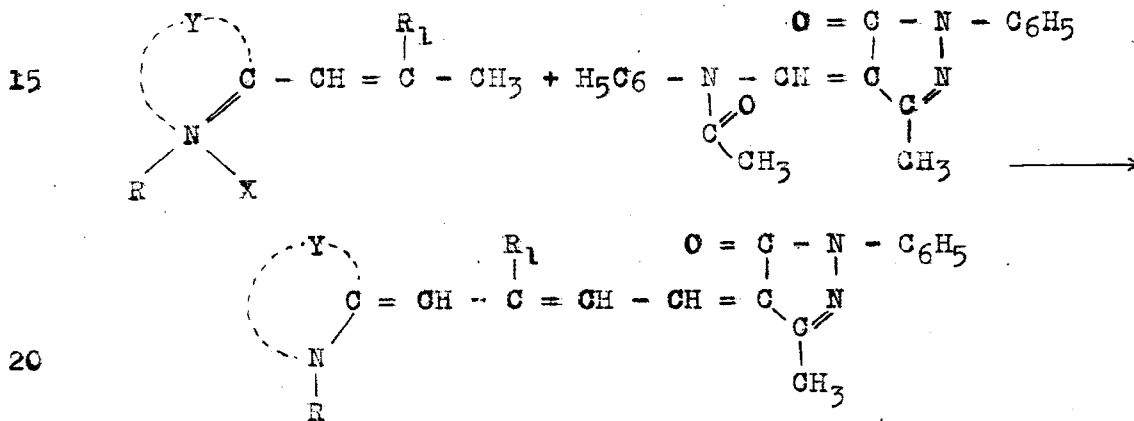
talizado varias veces en alcohol etílico. De esta manera se obtiene un colorante stirílico de la composición probable representada por la fórmula 21.

IV. Preparación de merodicarbocianinas:

5 El producto intermediario



10 dá con un derivado de un núcleo eterocíclico conteniendo un agrupamiento anilidometileno, o un agrupamiento formilmetileno así como también un agrupamiento metileno reactivo, una merodicarbocianina:



Ejemplo 13:

1 mol de producto intermediario según la fórmula 1 y 1 mol de 4-anilidometileno-N-fenil-3-metil-5-pirazolón, disueltos en anhídrido acético, dan después de añadir acetato de sodio, una merodicarbocianina de la constitución probable representada por la fórmula 22.

Máximo de absorción en alcohol etílico: 600 mμ.

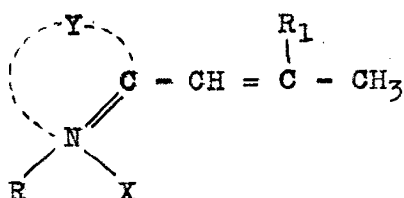


La mayor parte de estos colorantes pueden ser utilizados, entre otros, como sensibilizadores fotográficos.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

1.º.- Procedimiento de preparación de colorantes polimetínicos sustituidos en posición beta, sean simétricos o asimétricos, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar un producto intermediario llevando un agrupamiento  $\text{CH}_3$ , de la fórmula general siguiente:



en la cual:  $\text{R}_1$  = S-alcoilo, S-aril, S-alcoilo sustituido, Se-alcoilo, Se-alcoilo sustituido, O-alcoilo, O-alcoilo sustituido, o tambien los radicales obtenidos por sustitución de halógeno en posición  $\text{R}_1$  por 2-mercaptobenzothiazol, ácido thoglicólico, indolina, etcétera.

Y = Un resto de molécula necesaria para formar un núcleo heterocíclico.

R = alcoilo, aralcoilo, aril, carboxialcoilo, en lugar de haber sido transformados en sal

182802



cuaternaria de la menbra habitual, el producto intermediario, y por tanto, pudiendo contener el colorante, entre el átomo N y el átomo C en posición para, un puente formado por un agrupamiento trimetileno sustituido o no sustituido.

X = resto ácido

con sales cuaternarias heterocíclicas, de productos intermedios o de aldehidos, pudiendo ser utilizados en la química de las cianinas y llevando un agrupamiento atómico apto para reaccionar con el agrupamiento  $\text{CH}_2$ .

29.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COLORANTES POLIMETINICOS SUSTITUIDOS EN PASICION BETA.

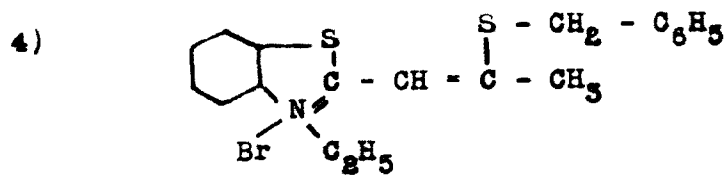
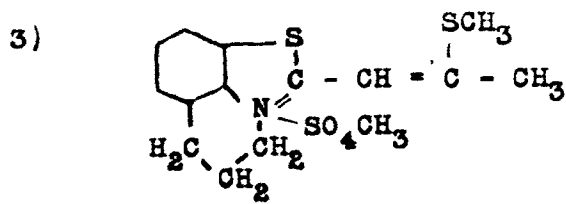
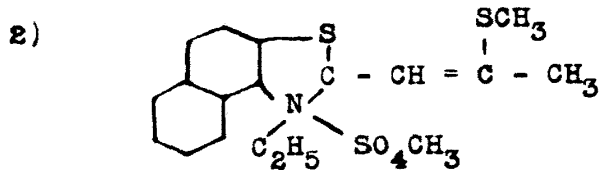
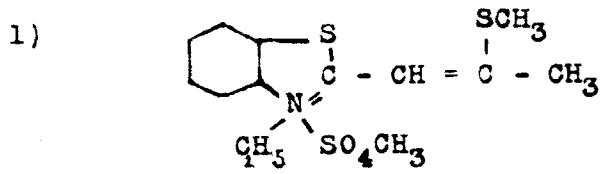
Y todo cuanto afecte a la esencialidad de lo descrito en la presente memoria y representado en las láminas de fórmulas anexes, constando aquella de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 21 febrero 1948.

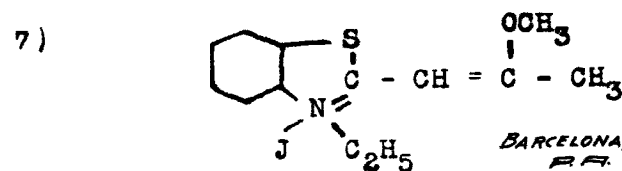
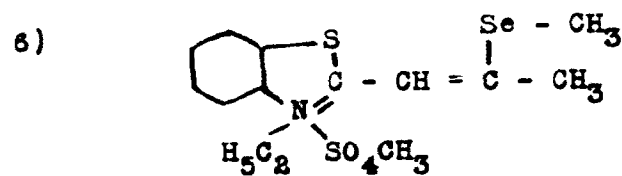
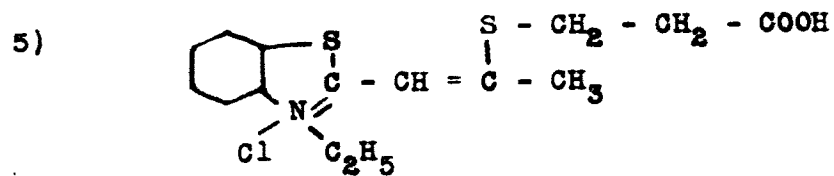
GEVAERT PHOTO-PRODUCTEN, N. V.

p/a

*J. Sugrañes Ferrer*



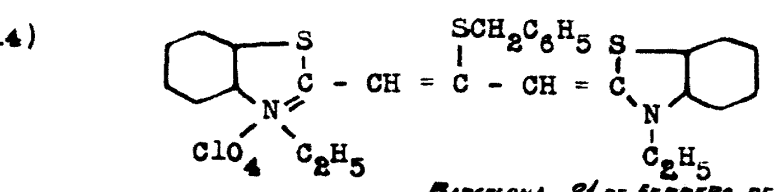
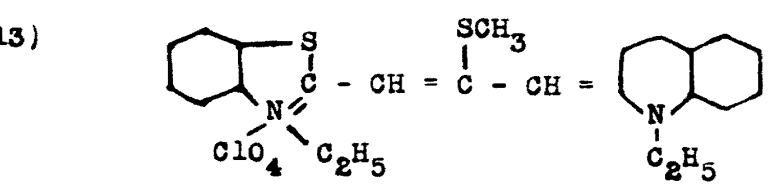
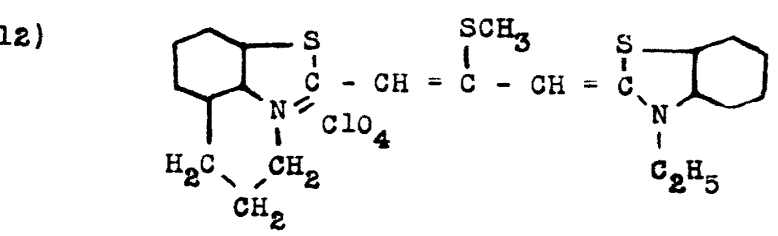
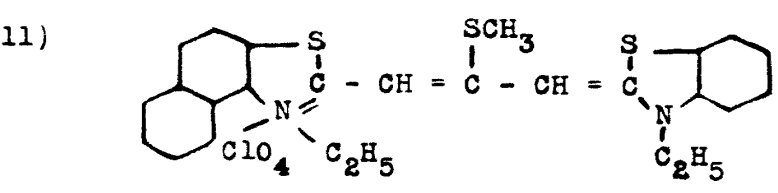
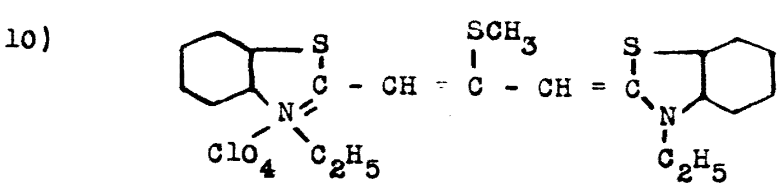
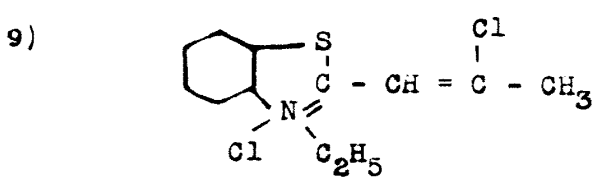
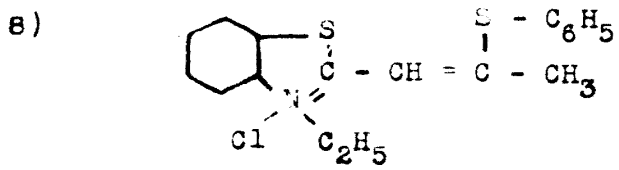
2802



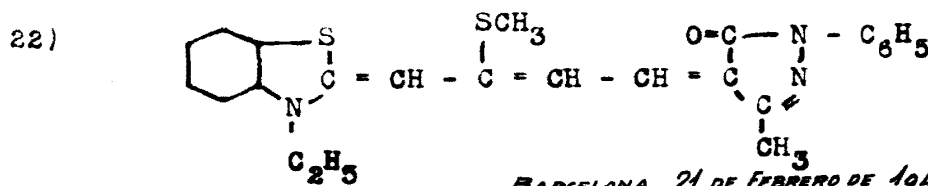
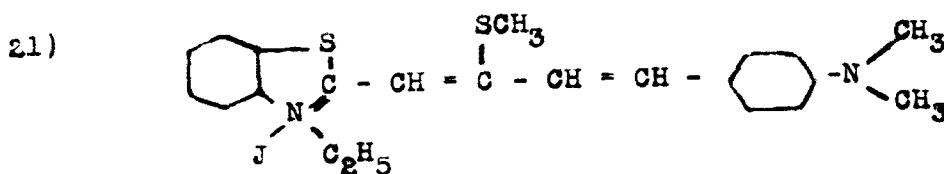
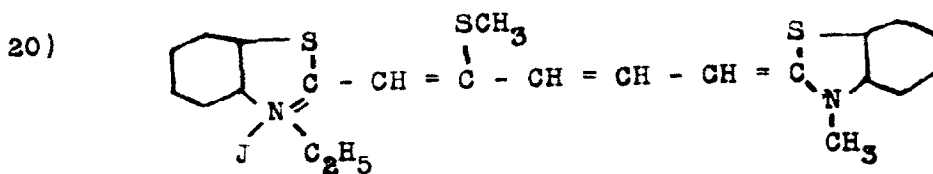
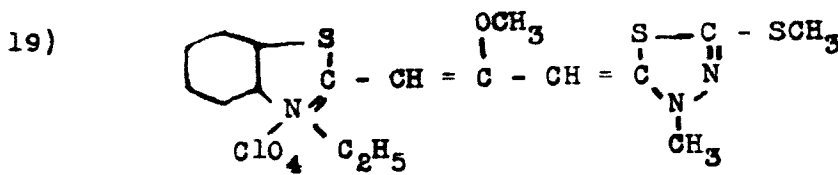
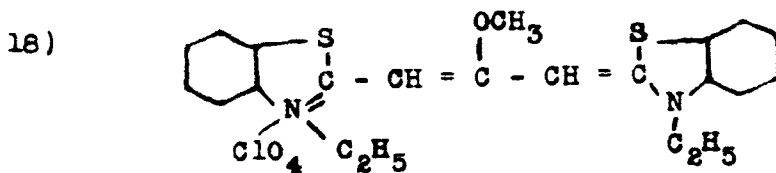
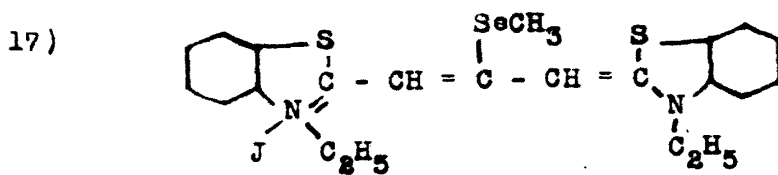
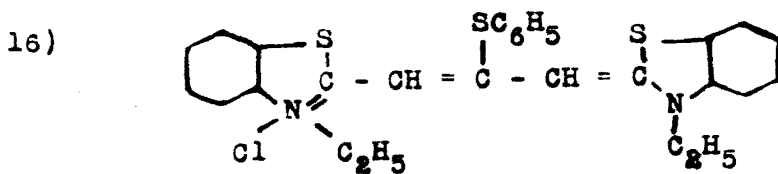
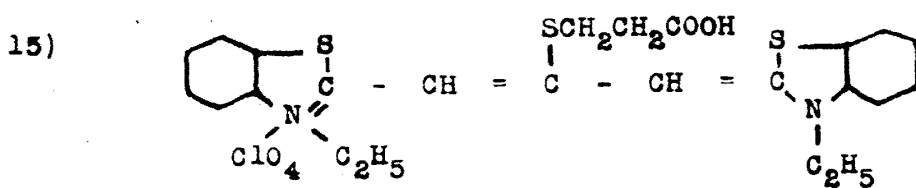
BARCELONA, 21 DE FEBRERO DE 1948

P.A.

*J. Lugo*



BARCELONA, 21 DE FEBRERO DE 1948  
 P. A. *[Signature]*



BARCELONA, 21 DE FEBRERO DE 1948.

*[Handwritten signature]*