

288989



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO DE REVELADO CROMOGENO", a favor de la  
firma suiza CIBA, SOCIETE ANONIME, residente en BALE  
(Suiza).

- . -

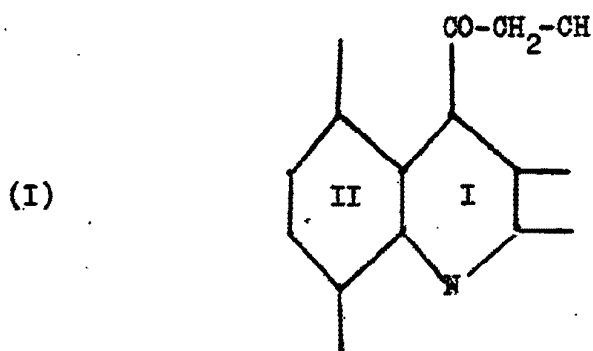
MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es una capa fotográfica  
fotosensible para el procedimiento del revelado cromógeno.  
Se caracteriza por el hecho de que contiene, como formador  
de colorante para el colorante púrpura, un compuesto quinó-  
5. línico que presenta en posición 4 de un radical quinolíni-  
co un grupo cianoacetílico y, en una por lo menos de las  
posiciones 2 y 3, otro substituyente más.



288989

Estos compuestos contienen también por lo menos un anillo quinolínico con un grupo cianoacetílico en posición 4:



5. Otro sustituyente más se halla en el anillo hexagonal nitrogenado I: puede hallarse en posición 2 o en posición 3, aunque también es posible que estas dos posiciones estén ocupadas por otros sustituyentes más. Se recomienda emplear los compuestos quinolínicos de la índole indicada que contiene en una de las posiciones mencionadas un sustituyente que dificulte la difusión. También el anillo hexagonal isocíclico II, condensado con el anillo hexagonal nitrogenado, puede llevar sustituyentes.
- 10.

Así, por ejemplo, dan resultados valiosos los compuestos quinolínicos siguientes:

15. a) Los compuestos quinolínicos ya mencionados que presentan como sustituyentes, además del grupo cianoacetílico en posición 4 y en posición 2 y/o 3 del radical quinolínico, un sustituyente dificultador de la difusión.



288989

5. b) Los compuestos quinolínicos que contienen un grupo cianoacetílico en cada una de las posiciones 2 y 4 del radical quinolínico. En este caso la posición 3 puede estar insustituida, o bien estos compuestos pueden contener también en posición 3 un sustituyente, de preferencia un sustituyente que dificulte la difusión.

10. c) Compuestos quinolínicos que contienen en posición 3 y en posición 4 del radical quinolínico un grupo cianoacetílico. También éstos pueden llevar en el anillo hexagonal nitrogenado I un sustituyente más, que se halla en posición 2.

15. En lugar de sustituyentes aislados, el anillo hexagonal isocíclico II puede contener también sistemas cíclicos yxtacondensados, por ejemplo un anillo bencénico en posición 5,6 o 7,8.

20. Cabe destacar además los compuestos quinolínicos que aparte, del grupo cianoacetílico en posición 4, contienen en posición 2 un radical hidrocarburo con 3 átomos de carbono por lo menos, pero de preferencia un radical hidrocarburo con 6 átomos de carbono por lo menos. El radical hidrocarburo puede ser, por ejemplo, un radical isorpropílico, un radical bencénico, un radical difenílico, un radical dodecílico, un radical heptadecílico o un radical octadecílico.

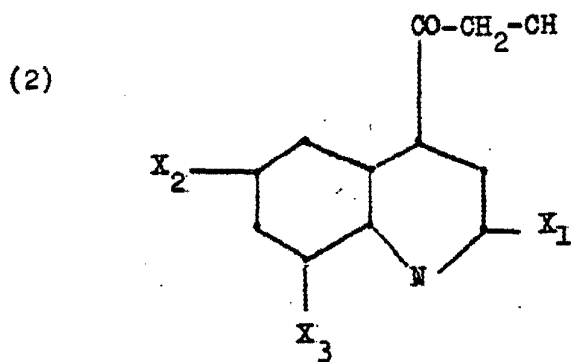
25. Como sustituyentes en el anillo II cabe mencionar los radicales bencénicos, los grupos acilamino, otros radicales quinolínicos que a su vez pueden llevar también sustituyentes, grupos alcoxi, como etoxi y metoxi grupos alquili-



288989

cos como etilo y metilo, y átomos de halógeno como cloro y bromo.

Valiosos copuladores de color son por ejemplo los compuestos de la fórmula



5. donde

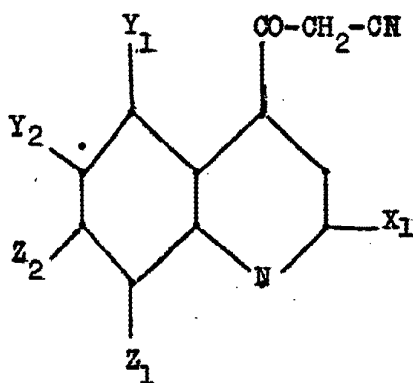
$X_1$  representa un sustituyente dificultador de la difusión, de preferencia un radical hidrocarburo con 6 átomos de carbono por lo menos, y  $X_2$  y  $X_3$  pueden ser iguales o diferentes y significan átomos de hidrógeno, átomos de halógeno, grupos de alquilo inferior o grupos de alcoxi inferior.

Son además valiosos copuladores de color los compuestos de la fórmula



288989

(3)



En esta fórmula (3),

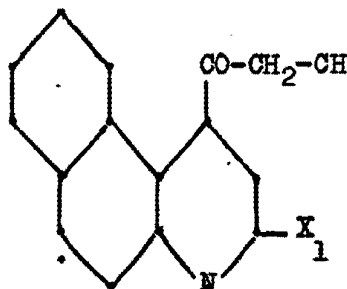
$X_1$  significa un sustituyente dificultador de la difusión, de preferencia un radical hidrocarburo con 6 átomos de carbono, por lo menos, y

5. uno de los dos pares de sustituyentes  $Y_1$ ,  $Y_2$  y  $Z_1$ ,  $Z_2$ , significa átomos de hidrógeno, mientras el otro par representa el complemento de un anillo bencénico yuxtapuesto.

Se originan aquí los dos sistemas cíclicos de

10. las fórmulas

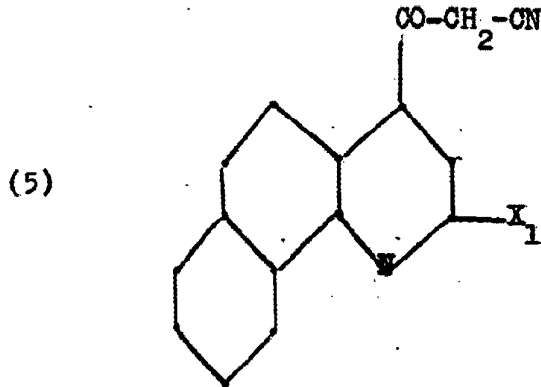
(4)





288989

y



- Las 4-cianoacetilquinolinas utilizables, según este invento no son conocidas. Se obtienen ventajosamente por reacción de ésteres de ácido quinolin-4-carboxílico con acetonitrilo en presencia de metales alcalinos o con compuestos de la misma acción que éstos, como los alcoholatos alcalinos o la amida sódica. Los ésteres de ácido quinolin-4-carboxílico requeridos aquí como materiales de partida puede prepararse según métodos conocidos, por ejemplo mediante reacción de una isatina con una metilcetona y esterificación consecutiva del ácido quinolin-4-carboxílico obtenido. En las 4-cianoacetilquinolinas obtenibles por el método que se ha mencionado, pueden introducirse todavía, eventualmente, otros sustituyentes más, por ejemplo, estos compuestos pueden nitrarse y luego reducirse y acilarse en el grupo amínico.
- 5.
- 10.
- 15.

Según el invento, los compuestos quinolínicos de la composición indicada al principio se emplean como forma-



12  
288989

- dores de colorante para los colorantes purpúreos en las capas fotográficas fotosensibles. Los compuestos quinolínicos que contienen en posición 4 del radical quinolínicó un grupo cianoacetílico y en posición 2 y /o 3 otro sustituyente más son asquibles con relativa facilidad. Muchos de los colorantes purpúreos que en el revelado cromógeno se forman con estos compuestos quinolínicos poseen propiedades de absorción muy favorables, por cuanto retienen considerablemente la luz verde y no muestran absorción apreciable en la parte azul y roja del espectro. Mediante la elección apropiada de los sustituyentes, puede por lo demás influirse en la tonalidad.
- 5.
- 10.

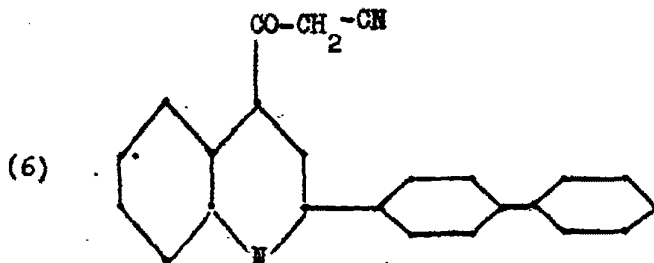
- La incorporación de los compuestos quinolínicos a la capa fotosensible y la preparación de las imágenes fotográficas en color pueden efectuarse de manera corriente, ya de sí conocida. Los compuestos quinolínicos son solubles en agua en forma de sales, en particular en forma de sales alcalinas, y pueden añadirse al revelador cromógeno o a la emulsión antes de la colada.
- 15.

- En tanto no se indique otra cosa, en las recetas de preparación A. a Q, y los ejemplos que siguen las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.
- 20.

A. 2-Difenil-4-cianoacetilquinolina.



288989



Se disuelven 26 g de 4-acetil-para-difenilo en 300 cc de etanol y se añaden a una solución de 20 g de isatina en 70 cc de agua y 20 g de hidrato potásico. Se agita durante 10 horas a 90°, C, se acidifica con ácido acético, se enfría, se separa por aspiración y se lava con metanol. Rendimiento: 41 g; punto de fusión. 294° C.

5. 41 g del ácido obtenido se hierven con 400 cc de metanol y 35 cc de ácido sulfúrico al 96% durante 12 horas y se vierten sobre hielo, se ajusta con carbonato potásico a pH 10, se separa por aspiración, se lava con mucha agua, se seca y se recristaliza del benceno.

Rendimiento: 31 g; punto de fusión: 151° C.

10. Se hierven durante una hora 150 cc de benceno seco, 20,5 g de éster metílico del ácido difenililquinolin-4-carboxílico y metilato sódico a base de 1,8 g de sodio, se añaden poco a poco 10 cc de acetonitrilo y se hierve durante 10 horas. Luego se enfría hasta temperatura ambiente, se separa por filtración y se lava con benceno y éter.

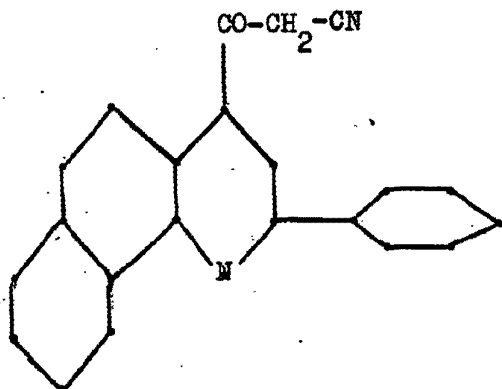
Rendimiento: 18 g

20.

B. 2-fenil-4-cianoacetil-7,8-benzoquinolina.



288989

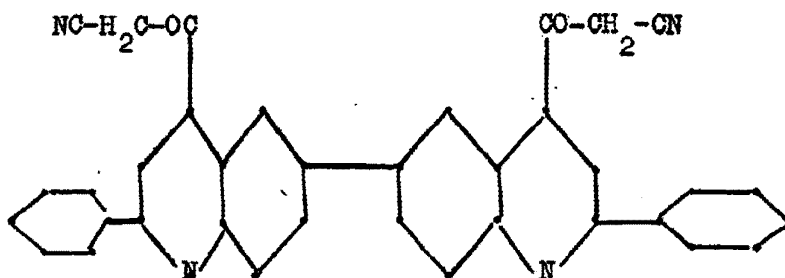


(7)

Según las indicaciones de A, se esterifica ácido 2-fenil-7,8-benzoquinolin-4-carboxílico con metanol (punto de fusión del éster: 172° C). 20 g del éster obtenido se hacen reaccionar, procediendo también tal como se ha descrito en A, en benceno seco con etilato sódico a base de 2,5 g de sodio y con 15 cc de acetonitrilo.

5.

C. Bis-[2-fenil-4-cianoacetilquinolilo-(6)]

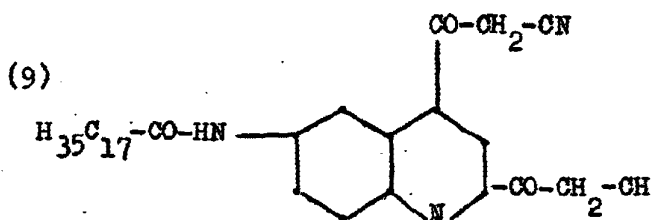




288989

Partiendo de los correspondientes ésteres dimetílicos de ácido dicarboxílico se procede como está indicado en A.

D. 7-esteroilamino-2,4-di(cianoacetil-)quinolina.



5. Se calientan hasta 100° C 20 g de ácido quinolin-2,4-dicarboxílico con 60 cc de ácido sulfúrico concentrado, y a dicha temperatura se introducen lentamente 20 g de nitrato potásico. Durante dos horas más se mantiene la temperatura de 80 a 100° C, y luego se vierte sobre hielo y se añade la sosa cáustica necesaria para que la solución quede casi completamente neutra. Se enfría durante 12 horas con hielo, se separa por aspiración, se lava con agua helada y se seca. Rendimiento 23 g; punto de fusión: 223° C.
10. 250 g de compuesto nitro obtenido se reducen con 2 litros de agua, 20 cc de ácido clorhídrico concentrado y 120 g de hierro. Rendimiento: 200 g de producto bruto.
15. 200 g de la amina bruta se hierven con 700 cc de metanol y 162 g de ácido sulfúrico durante 12 horas. Luego se vierte sobre hielo, se neutraliza con carbonato póptico y se separa por aspiración. Después de lavar con agua y de secar,



288989

se recristaliza de una mezcla de benceno/bencina 1:1 con adición de carbón activo.

Rendimiento. 115 g; punto de fusión: 127° C.

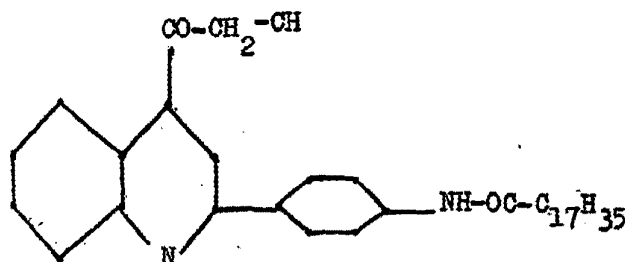
5. 35,5 g de la amina se disuelven en 300 cc de piridina y se mezclan a temperatura de ebullición con 80 cc de cloruro de ácido esteárico. Se calienta durante 10 minutos todavía a temperatura de ebullición, se vierte sobre una mezcla de 3 kg de hielo y 500 cc de ácido clorhídrico, se separa por aspiración y se lava con agua y con 300 cc de metanol,
10. Se recristaliza del metanol y luego dos veces del éster de petróleo.

Rendimiento: 45 g; punto de fusión: 131° C.

15. El éster metílico de ácido 7-estearoilaminoquinolin-2,4-di(carboxílico) obtenido se transforma en el compuesto dicianoacetílico, procedimiento según se indica en A, con etilato sódico y acetonitrilo.

E. 2-p-estearoilaminofenil-4-cianoacetilquinolina.

(10)



20. Se esterifica con metanol ácido 2-(4-aminofenil)-cinconínico (punto de fusión del éster metílico: 122° C).



223089

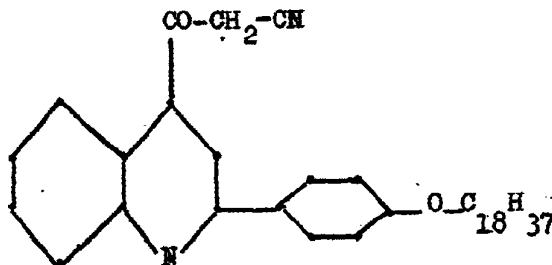
32 g del éster se disuelven en 200 cc de piridina y, a temperatura de ebullición, se añaden 42 cc de cloruro de ácido esteárico. Se hierve 10 minutos más, se vierte luego sobre una mezcla de 1 kg de hielo y 300 cc de ácido clorhídrico concentrado y se separa por aspiración. El residuo se mezcla por agitación con etanol diluido, se separa por aspiración, se lava con agua y se recrystaliza del benceno. Rendimiento 40 g g; punto de fusión: 135° C.

5. La transformación con etilato sódico y acetónitrilo se efectúa como en A.

10.

F. 2-p-octadeciloxifenil-4-cianoacetilquinolina.

(11)



15. Se transforman 68 g de para-oxiacetofenona en la sal sódica y se calienta ésta con 167 g de bromuro octadecílico, durante 4 horas a 200° C y durante 1 hora a 250°. Después de recrystalizar de alcohol y de éter de petróleo, se obtiene un producto con punto de fusión de 71° C.



12

288989

5. Se disuelven 16,2 g de isatina con 30 cc de agua y 25 g de hidróxido potásico, se añaden 55 cc de alcohol, y con agitación, se agrega una solución de 38 g de para-octadeciloxi-acetofenona. Se agita durante 12 horas en baño de agua hirviente, se mezcla con 700 cc de metanol, se acidifica con ácido acético, se enfría, se separa por aspiración, se lava con metanol y se recristaliza de ácido acético glacial. Punto de fusión: 166° C. Rendimiento: 38 g.

10. 185 g del ácido carboxílico obtenido, 1000 cc de metanol absoluto, 185 cc de ácido sulfúrico al 96% y 1000 cc de benceno se agitan durante 12 horas en el baño de agua hirviente. Luego se añaden 1000 cc de metanol, se enfría, se separa por succión, se calienta el residuo con 4 litros de metanol, se añaden 300 cc de amoníaco, se agita durante un rato, se enfría, se separa por aspiración, se lava con metanol y se recristaliza de benceno.

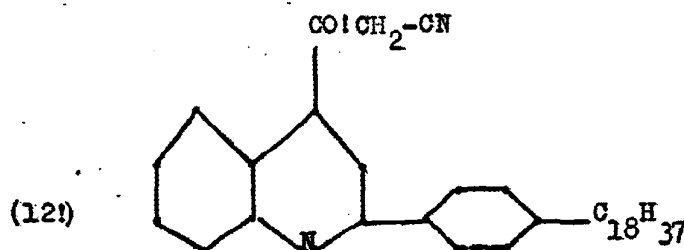
15.

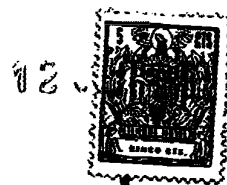
Punto de fusión: 97° C. Rendimiento: 140 g:

La transformación con etilato sódico y acetonitrilo se efectúa procediendo según se indica en A.

20.

G. 2-octadecilfenil-4-cianoacetilquinolina.





288989

Con cloruro de ácido esteárico y en presencia de cloruro de aluminio, se transforma benceno en esteraroilbenceno y éste se reduce a octadecilbenceno. Este último se condensa con cloruro de acetilo para formar p-octadecilacetofenona.

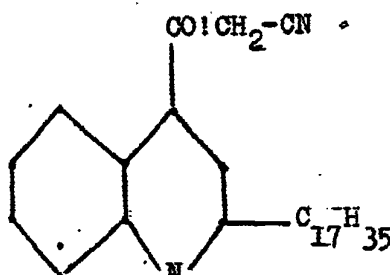
5. Punto de fusión: 46° C.

A partir de ésta y de isatina se prepara luego de manera conocida el ácido 2-octadecilfenilquinolin-4-carboxílico (punto de fusión: 152° C), el éster metílico de este ácido (punto de fusión: 55° C) y, procedimiento según se indica en A, el compuesto cianoetilico.

10.

H. 2-heptadecil-4-cianoacetilquinolina.

(13)



De manera conocida, por ebullición de éster etílico del ácido estearoilacético con ácido sulfúrico se prepara metil-heptadecilcetona (punto de fusión: 39 a 40° C), se condensa ésta con isatina para formar ácido 2-hexadecilquinolin-4-carboxílico (punto de fusión: 125°), y se esterifica el ácido con metanol (punto de fusión del éster: 67°).

15.

14 g del éster se hierven durante una hora con 100 cc de benceno y etilato sódico a base de 3 g de sodio, se mezclan con 10 cc de acetonitrilo, se hierven 12 horas y se separan en

20.



12

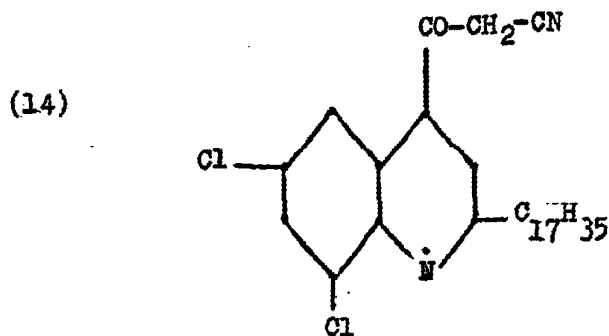
288989

caliente por aspiración. Se evapora el filtrado hasta sequedad y se cristaliza el residuo en acetona:

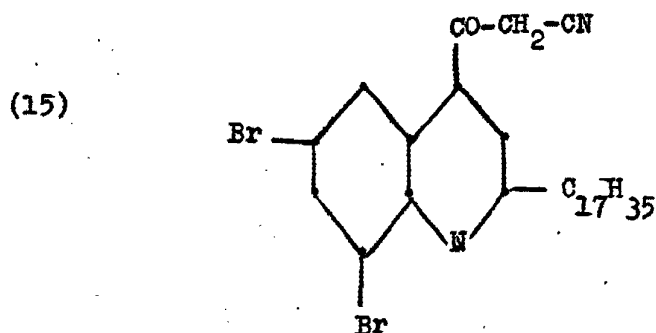
Rendimiento. 11 g.

De manera análoga pueden prepararse los compuestos quinolínicos de las fórmulas (14) hasta (17).

I. 2-heptadecil-4-cianoacetil-6,8-dicloroquinolina.



K. 2-heptadecil-4-cianoacetil-6,8-dibromoquinolina.

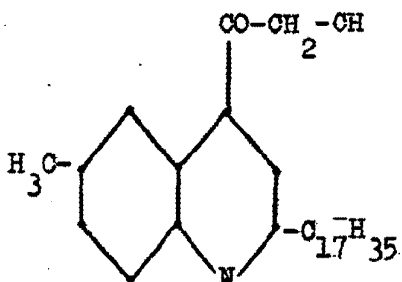




288989

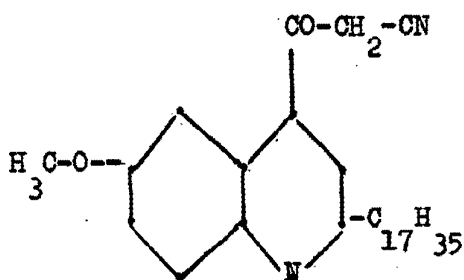
L. 2-heptadecil-4-cianoacetil-6-metilquinolina.

(16)



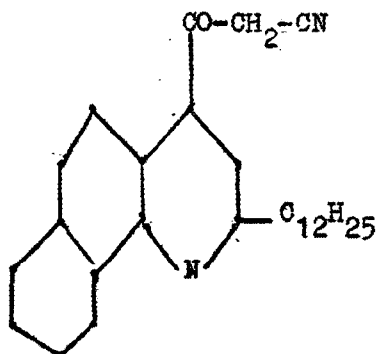
M. 2-heptadecil-4-cianoacetil-6-metoxiquinolina.

(17)



N. 2-heptadecil-4-cianoacetil-6-metoxi-quinolina.

(18)





12

288989

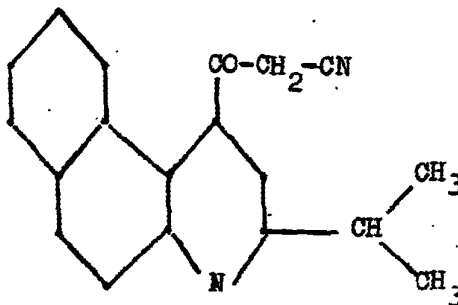
Se disuelven 26,7 g de naftisatina en 180 cc de agua y 60 g de hidróxido potásico y se mezclan con 39 g de metil-lauril-cetona disueltos en 500 cc de isopropanol. Se hierve durante 48 horas, se precipita con hielo y ácido clorhídrico, se separa por aspiración y se lava con metanol. Después de recrystalizar por tres veces de benceno, el rendimiento es de unos 21 g. Punto de fusión: 133 a 134° C.

10. 17 g de este ácido carboxílico se hierven durante 12 horas en 100 cc de benceno, 800 cc de metanol y 20 cc de ácido sulfúrico al 96%. Después de la elaboración corriente y de recrystalización en éter de petróleo, se obtiene el éster con punto de fusión de 60° C.

15. 4,1 g de éster se disuelven en 80 cc de benceno y 15 cc de acetonitrilo y, a temperatura de ebullición, se mezclan, poco a poco y agitando, con 1 g de potasio. Después de 5 horas de ebullición se evapora el benceno, se recoge el residuo en éter, se le lava con éter y le se recrystaliza en benceno. Rendimiento: 3,1 g.

0. 2-isopropil-4-cianoacetil-,56-benzoquinolina.

(19)



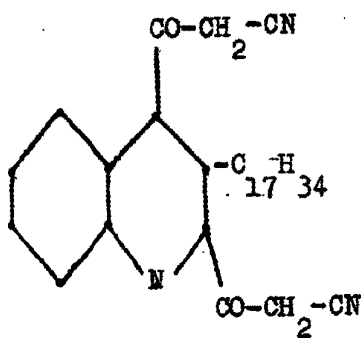


288989

Se esterifica con metanol, de manera conocida, ácido 2-isopropil-4-naftaloquinolínico, y el éster se mezcla en presencia de etilato sódico con acetonitrilo, procediendo según el método descrito en A.

5. P. 2-4-di-(cianoacetil)-3-heptadecilquinolina.

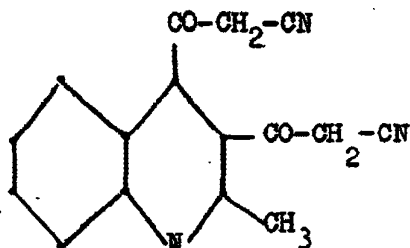
(20)



El ácido 3-heptadecilquinolin-2,4-dicarboxílico que se obtiene por reacción de isatina con ácido octadecilpirúvico se esterifica con metanol, y el éster se transforma con sodio y acetonitrilo en el compuesto di-cianoetilico.

10. Q. 2-metil-3,4-di-(cianoacetil)-quinolina.

(21)



12 J



3989

5. Por reacción de éster aceto-acético con isatinato potásico en solución de hidróxido potásico, se obtiene el ácido 2-metil-quinolin-3,4-dicarboxílico. A partir de éste se prepara de manera corriente, por ebullición en metanol y ácido sulfúrico, el diéster. Por reacción del diéster con acetonitrilo y potasio, procediendo según se indica en N, se obtiene la 2-metil-3,4-di-(cianoacetil)-quinolina.

E J E M P L O 1.

10. A 1000 cc de una emulsión de haluro de plata se añade una solución que contiene disueltos en 200 cc de agua y 100 cc de metanol, 10 g de uno de los compuestos de las fórmulas (6) hasta (21) en forma de su sal potásica. Se cuele la emulsión sobre un soporte de capas, y después de la exposición se revela con un revelador cromógeno, por ejemplo 1-amino-4-dimetilaminobenceno, se blanquea y se fija. Se obtiene una
15. imagen de color purpúrea.

- Según el copulador que se elige, se obtienen tonos purpúreos de diferentes máximos de absorción. Así, por ejemplo, la 2-heptadecil-4-cianoacetil-6,8-dicloroquinolina de la fórmula (14) da un máximo de absorción de onda relativamente larga, y la 2-heptadecil-4-cianoacetilquinolina de la fórmula (13) un máximo de absorción de onda corta.
- 20.

E J E M P L O 2.

25. A 1000 cc de una emulsión de haluro de plata, sensibilizada para la luz roja, se añade una solución de 12 g de



288989

6. 1-oxi-2-naftil-oftadecilamino-4-sulfonato sódico en 300 cc de agua y se cuele sobre un soporte de capas, Sobre este soporte de capas se cuele una emulsión de haluro de plata sensibilizada ortocromáticamente, que contiene por kg 10 g de la 2-heptadecil-4-cianoacetil-quinolina descrita en H. Sobre esta capa se cuele una capa de filtro amarilla y encima de ella una emulsión de haluro de plata que contiene por kg 15 g del ácido estearoilacetilamino-isoftálico. El material de 3 capas así
10. obtenido puede emplearse de manera corriente para la preparación de imágenes fotográficas policromas, en las que se origina en la capa más baja la imagen azul, en la capa mediana la imagen purpúrea y en la capa más alta la imangen amarilla.

EJEMPLO 3.

15. 5 g de 2-isopropil-4-cianoacetil-5,6-benzoquinolina de la fórmula (19) se disuelven en
- 1000 g de metanol, con adición de
- 10 cc de una solución acuosa de hidróxido sódico al 10%, y la mezcla se añade a un revelador de la composición siguiente:
20. 1000 cc de agua
- 2 g de sulfito sódico anhidro
- 0,5 g de bromuro potásico
- 75 g de carbonato sódico anhidro.
- 4,5 g de 1-N-oxietil-N-etilamino-4-aminobenceno.
25. En este revelador se baña durante 10 minutos una capa expuesta de haluro de plata sobre un soporte; luego se lava durante 15 minutos y a continuación se blanquea y



288989

fija en el baño que se describe a continuación:

- 1000 cc de agua
- 8 g de carbonato sódico anhidro
- 5. 15 g de ácido tetracético de etilendiamina
- 30 g de ferricianuro potásico
- 10 g de bromuro potásico
- 200 g de tiosulfato sódico, cristalizado.
- 10. Se obtiene una imagen purpúrea, formada por el producto de oxidación del revelador y el formador de colorante añadido al revelador.

! = - = !



288989

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza de la demanda núm. 7213/62 del 14 de Junio de 1.962.

5.                   1.    Procedimiento de revelado cromógeno, caracterizado por el hecho de que la capa fotográfica fotosensible contiene, como formador de colorante para el colorante púrpura, un compuesto quinolínico que presenta en posición 4 de un radical quinolínico un grupo cianoacetílico y, en una por lo menos de las posiciones 2 y 3, otro sustituyente más.
- 10.
2.    Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la capa fotográfica contiene un compuesto quinolínico que presenta en posición 2 y/o 3, del radical quinolínico un sustituyente que dificulta de difusión.
- 15.
3.    Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la capa fotográfica, contiene un compuesto quinolínico que en cada una de las posiciones 2 y 4 del radical quinolínico contiene un grupo cianoacetílico.
- 20.
4.    Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

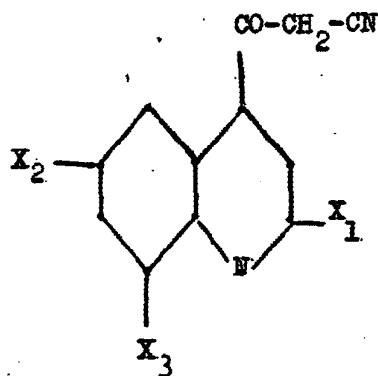


12.  
**288989**

terizado por el hecho de que la capa fotográfica contiene un compuesto quinolínico que en cada una de las posiciones 3 y 4 del radical quinolínico contiene un grupo cianoacetílico.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la capa fotográfica contiene un compuesto quinolínico que presenta en posición 2 un radical hidrocarburo, con 3 átomos de carbono, por lo menos, y en posición 4, un grupo cianoacetilo.

10. 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que la capa fotográfica contiene un compuesto quinolínico que corresponde a la fórmula



donde

15.  $X_1$  significa un sustituyente dificultador de la difusión, de preferencia un radical hidrocarburo con 6 átomos de carbono por lo menos, y

$X_2$  y  $X_3$  significan átomos de hidrógeno, átomos de

12 JUN

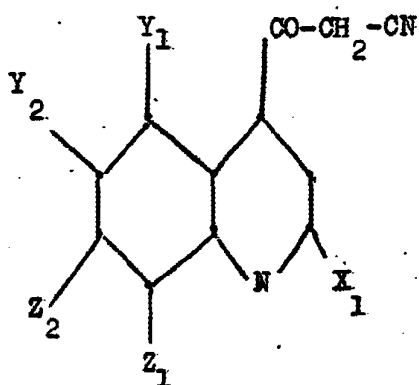


288989

halógeno, grupos de alquilo inferior o grupos de alcoxi inferior.

7. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que la capa fotográfica contiene un compuesto quinolínic de la fórmula

5.



donde

$X_1$  significa un sustituyente dificultador de la difusión, de preferencia un radical hidrocarburo con 6 átomos de carbono por lo menos, y uno de los dos pares de sustituyentes  $Y_1$ ,  $Y_2$  y  $Z_1$ ,  $Z_2$  significa átomos de hidrógeno, mientras el otro par representa el complemento de un anillo bencénico yuxtacondensado.

10=

8. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que como copulador de color para la formación de tonos purpúreos se emplea un compuesto

15.

288989



quinolínico que presenta en posición 4 de un radical quino-  
línico un grupo cianoacetilo y en una por lo menos de las po-  
siciones 2 y 3 otro substituyente más.

5. 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracte-  
rizado por el hecho de que el revelador fotográfico contiene  
el copulador de color.

10. 10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracte-  
rizado por el hecho de que la capa de haluro de plata foto-  
sensible contiene el copulador de color.

10. 11. Procedimiento de revelado cromógeno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria  
descriptiva, que consta de veinticinco hojas, foliadas y  
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 de Junio de 1.963.

CIBA, S.A.

p.a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

R.P.