

Case TEL 6/E



295477

295477

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA IMAGEN
CROMATICA FOTOGRAFICA CON AYUDA DE COPULADORES DE COLOR",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente
en BASILEA (Suiza).

= . . =

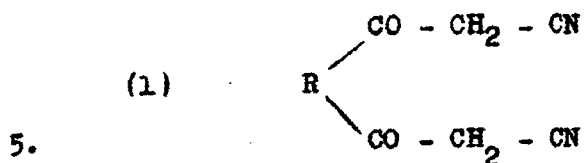
MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Objeto de este invento son nuevos compuestos
de tiofeno cuyo anillo tiofénico presenta como substituyentes
dos grupos cianoacetilo, así como un procedimiento para
la preparación de estos compuestos de tiofeno. Objeto del
invento es además el empleo de los nuevos compuestos de
tiofeno como formadores de materia colorante para los colorantes
de púrpura, en particular en las capas fotográficas fotosensibles
para el procedimiento del revelado cromógeno.

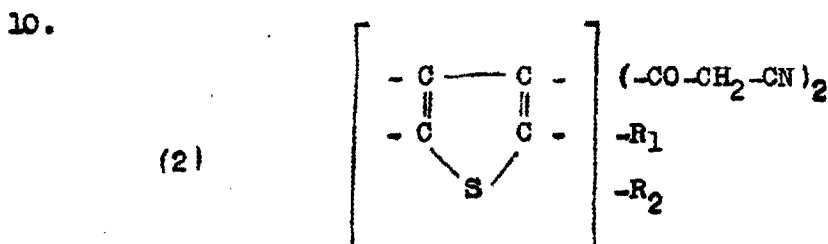


295477

Los compuestos de tiofeno corresponden a la fórmula



donde R significa un radical tiofénico, que de conveniencia contiene todavía otros substituyentes. Los compuestos de tiofeno utilizables según el invento pueden transcribirse también por medio de la fórmula general



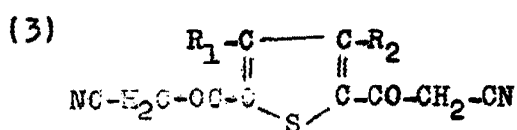
15. donde R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes entre sí y significan átomos de hidrógeno o, de preferencia, substituyentes, al paso que R_1 y R_2 contiguas pueden formar también, juntos, otro sistema cíclico más, condensado con el anillo tiofénico.

20. Los grupos cianoacetilo pueden estar ligados al anillo tiofénico en cualquier posición, por ejemplo en



295477

posición 2,4 o, de preferencia, 2,5, de modo que se originan compuestos de tiofeno de la fórmula

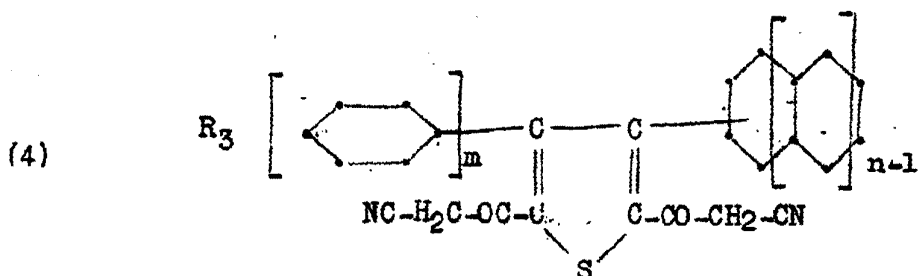


5. donde R_1 y R_2 tienen el significado ya expuesto.

Por lo general resultan sumamente valiosos los compuestos tiofénicos en los que uno por lo menos de los substituyentes R_1 y R_2 es un radical inhibidor de la difusión, por ejemplo un radical bencénico, difenílico, terfenílico, alquilarílico o naftalínico, o un radical alifático más elevado, como un grupo acilamino con 10 átomos

10. de carbono por lo menos. En la fórmula (3) R_1 y R_2 pueden ser, por ejemplo, radicales aromáticos, eventualmente substituídos ulteriormente por grupos alquilo, radicales que

15. juntos contienen por lo menos 12 átomos de carbono. Esto atañe, entre otros, a los compuestos tiofénicos de la fórmula



donde

R_3 significa un radical alquilo de peso molecular elevado, con 8 átomos de carbono a lo menos por ejemplo, o un radical bencénico y

m y n significan cada uno un número entero por valor de 2 a lo sumo.

Los compuestos tiofénicos de la fórmula (1) se preparan ventajosamente por reacción de los diésteres de ácido dicarboxílico correspondientes con nitrilo de ácido acético en presencia de agentes de condensación como alquilatos alcalinos, amida sódica o metales alcalinos. Sumamente ventajosa resulta en estas reacciones la adición de hidruros de metales alcalinotérreos. La preparación de ciertos ácidos tiofendicarboxílicos correspondientes, de la fórmula





295477

- donde R tiene el significado señalado al principio, es conocida. Por ejemplo, pueden obtenerse, ácidos tiofen-dicarboxílicos por reacción de 1,2-dicetonas, cuyos átomos ceto-carbónicos pueden también ser miembros de un
5. anillo, con ésteres de ácido tioglicólico. De esta manera preparan Hinsberg (Berichte, 43, 901, 45, 2414) y Saka (Berichte, 58, 1783) el ácido tiofen-2,5-dicarboxílico y sus derivados a partir de diacetilo, bencilo, fenantrenquinona y acenafteno. Otros derivados del ácido tiofen-2,5-dicar-
10. boxílico los preparan dichos autores a partir de éster de ácido oxálico y éster de ácido benzoartárico, por reacción con éster de ácido tioglicólico. El ácido tiofen-2,5-dicarboxílico puede prepararse también por el procedimiento de la patente francesa 1.308.392 (Caso 4710/E), ha-
15. ciendo reaccionar en medio acuoso, de preferencia sin segregaciones intermedias, sales alcalinas o alcalinotérreas del ácido alfa, alfa'-dicloroadípico con sulfuros alcalinos, transformando las sales formadas de ácido tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico en ácido dicarboxílico libre, tratando
20. el ácido tetrahidrotiofen-2,5-dicarboxílico en medio ácido con cloro molecular y disociando del producto de cloruración originado, igualmente en medio ácido, cloruro de hidrógeno.
25. Como se desprende de la exposición anterior, como materiales de partida para la preparación de los compuestos de la fórmula (1), o respectivamente de los ácidos



295477

tiofendicarboxílicos, se eligen con ventaja las dicetonas que llevan por lo menos un radical dificultador de la difusión, por ejemplo un radical alquilo superior o una serie de radicales bencénicos, Las dicetonas de este tipo

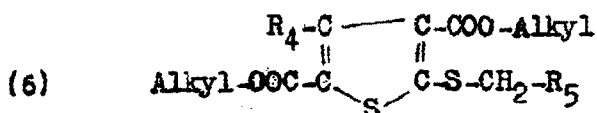
5. son por ejemplo compuestos de bencilo que están substituídos en un núcleo bencénico por un radical alquilo superior, por ejemplo un grupo estearilo-(n-octadecilo). Cabe mencionar aquí además la dodecil-difenilil-fenil-dicetona, la dodecil-difenilil-metil-dicetona, la dodecilfenil-metil-dicetona, la dodecilfenil-naftil-dicetona, la terfenilil-fenil-dicetona y la difenilil-difenilil-dicetona.
10. Estas dicetonas superiores, que ^{no}son conocidas, se preparan ventajosamente a partir de las correspondientes benzoinas, por oxidación con dióxido de selenio. Otras dicetonas aptas para la preparación de di-ciano-acetiltiofenos son los 4,4'-bis-(dialquilamino)-bencilos. Tales cuerpos están descritos, por ejemplo, en "Organic Syntheses", volumen 41, 1961.
- 15.

Otro procedimiento para obtener los ácidos

20. tiofendicarboxílicos lo da a conocer W. Töpfl (Disertación en la Escuela Técnica Superior de Stuttgart, 1961). Hace reaccionar cetenmercaptales con ésteres de ácido acético halogenado, para formar ácidos tiofendicarboxílicos substituídos, y obtiene entre otros los compuestos de la fórmula
25. mula



295477

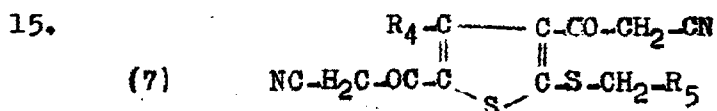


donde

R_4 significa un grupo amino y

5. R_5 significa un átomo de hidrógeno o uno de los grupos $-COOCH_3-CN$, $-COOH$ y $-COOC_2H_5$.

El grupo amino R_4 permite la introducción de otros sustituyentes más, para lo cual, asimismo, entran de preferencia en consideración los que dificultan la difusión o aumentan la solubilidad en agua, o sea por ejemplo los radicales de ácidos grasos superiores o del ácido dodecilsuccínico. Se obtienen entonces, a partir de los ésteres de la fórmula (6), los di-cianoacetil-tiofenos de la fórmula



donde R_4 significa un grupo amino, para mayor conveniencia substituído con ulterioridad, y

20. R_5 significa uno de los grupos indicados antes.



295477

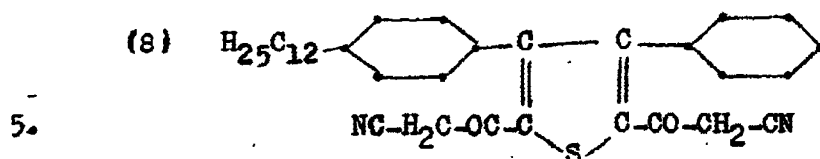
- De acuerdo con el invento, los compuestos de tiofeno provistos de grupos cianoacetilo pueden emplearse como formadores de materia colorante para los colorantes de púrpura en las capas fotográficas fotosensibles. Son de buena asequibilidad, y los colorantes de púrpura que de ellos se forman en el revelado cromógeno poseen muy favorables propiedades de absorción, por cuanto retienen ampliamente la luz verde y no presentan en la parte azul y roja del espectro absorción que merezca la pena. Además de eso, dichos formadores de materia colorante se distinguen por muy buen poder de copulación y, siempre que se los agregue, como copuladores resistentes a la difusión, a la emulsión de haluro de plata antes de la colada, influyen muy poco en la sensibilidad de las capas fotográficas preparadas con ellos. Poseen además la ventajosa propiedad de que, allí donde no se produce copulación, tampoco ocasionan ningún teñimiento de los lugares blancos de la imagen. En forma de sus compuestos alcalinos, son solubles en el agua.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- En los ejemplos de preparación y empleo que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.



295477

EJEMPLO 1

2,5-dicianoacetil-3-fenil-4-p-dodecilfeniltiofeno



a) Dodecilbenceno

10. Con refrigeración por reflujo y agitación, se calientan durante 4 horas a 140° 606 g de lauroilbenceno (preparado de manera conocida a partir de benceno y cloruro de lauroilo con cloruro de aluminio) con 140 g de hidrato de hidrazina y 420 g de hidróxido potásico en 800 cc de dietilenglicol; luego se aparta el refrigerador y se prosigue el calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 220°. Se vuelve a establecer el refrigerador y se mantiene durante 20 horas dicha temperatura; se vierte en agua enfriada con hielo, se separa por succión y se lava con agua. El residuo secado es destilado en vacío a 2 mm. Temperatura de destilación: 150°. Rendimiento: unos 490 g.

b) Fenacetil-dodecilbenceno

20. Se disuelven 470 g de dodecilbenceno con 300 g de cloruro de fenacetoilo en 500 cc de sulfuro de carbono



295477

- y se mezcla con 300 g de cloruro de aluminio. Se acaba de la manera ordinaria y se destila el fenacetil-dodecilbenceno en vacío de 2 a 3 mm. Temperatura de destilación: 240 a 250°; punto de fusión después de recristalizar de éter de petróleo: 60°; rendimiento: unos 410 g.
- 5.

c) Fenil-dodecilfenil-dicetona

- Se hierven durante 18 horas, con agitación, 329 g de fenacetildodecilbenceno, 250 g de bióxido de selenio y 400 cc de benceno; luego se separa del selenio por succión y se destila el benceno. El residuo es destilado en vacío de 2 a 3 mm. Temperatura de destilación: unos 250°; rendimiento: unos 290 g.
- 10.

d) Acido 3-fenil-4-dodecilfenil-tiofen-2,5-dicarboxílico

- Se agitan a temperatura ambiente durante 72 horas 270 g de fenil-dodecilfenildicetona, 155 g de éster dietílico de ácido tiodiglicólico, 800 cc de benceno y 1300 cc de metanol que contienen 116 g de sodio. Luego se mezcla con 3 litros de agua y se destila el benceno. La solución que queda se mezcla con ácido clorhídrico, se separa por succión el precipitado originado, se seca el residuo y se extrae con bencina. Rendimiento después de recristalización a partir de alcohol: unos 266 g; punto de fusión: 230 a 235°.
- 20.



295477

e) Ester de ácido 3-fenil-4-dodecilfenil-tiofen-2,5-di-
carboxílico

5. Se hierven durante 12 horas, con paso de ácido clorhídrico gaseoso, 266 g del compuesto d) en 1700 cc de metanol. Luego se vierte sobre hielo, se separa por succión, se lava con agua, se malaxa el residuo con 1 litro de solución de carbonato sódico al 5%, se separa por succión y se lava con agua. Después del secado, se cristaliza a partir del alcohol. Punto de fusión: 94°; rendimiento: unos 240 g.
- 10.

f) 2,5-dicianoacetil-3-fenil-4-p-dodecilfeniltiofeno

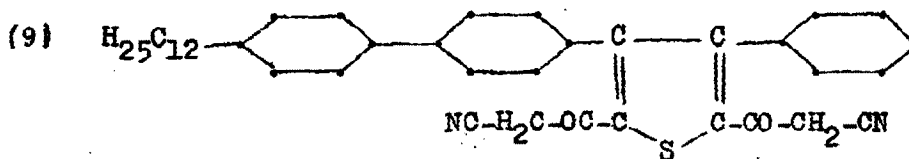
15. Se disuelven 10 g del compuesto e) en 150 cc de benceno y, después de añadir 5 g de metilato sódico seco y 6 cc de acetonitrilo, se hierve durante 24 horas en el refrigerador de reflujo. Se evapora en vacío el benceno y se extrae el residuo durante 24 horas con acetona. Queda el compuesto sódico del 2,5-dicianoacetil-3-fenil-4-p-dodecilfeniltiofeno, utilizable éste como copulador de púrpura para el procedimiento del revelado cromógeno.



295477

E J E M P L O 2

2,5-dicianoacetil-3-fenil-4-p-dodecildifenililtiofeno



5.

a) Lauroidifenilo

Se prepara de manera conocida por condensación de difenilo con cloruro de lauroilo en presencia de cloruro de aluminio. Punto de fusión: 99 a 100°; temperatura de destilación con unos 5 mm de vacío: 250 a 270°.

10.

b) Dodecildifenilo

El dodecildifenilo se prepara a partir de lauroidifenilo de acuerdo con las indicaciones del Ejemplo 1, a). Punto de fusión: 60°; temperatura de destilación con vacío de 2 a 3 mm: 200 a 220°.

15.

c) Fenacetildodecildifenilo

Se disuelven 165 g de dodecildifenilo en 300 cc de sulfuro de carbono y se condensan con 80 g de clo-



295477

- ruro de fenacetilo en presencia de 125 g de cloruro de aluminio. Se precipita con agua, para lo cual es más conveniente dejar que la temperatura suba hasta que destile el sulfuro de carbono; se añaden 100 cc de ácido clorhídrico y hielo, se separa por succión y se lava con agua. Después del secado, se recristaliza dos veces a partir de benceno.
5. Rendimiento: unos 140 g; punto de fusión: 120°.

d) Dodecildifenilil-fenil-dicetona

- Se hierven durante 18 horas, con agitación,
10. 80 g de fenacetil-dodecildifenilo en 200 cc de benceno con 54 g de bióxido de selenio. Se separa del selenio por succión en calientes, se extrae el benceno y se destila el residuo en vacío de unos 2 mm. Temperatura de destilación: 310 a 320°. Se recristaliza dos veces el destilado a partir
15. de éter de petróleo con adición de carbón activado. Punto de fusión: 64°; rendimiento: unos 58 g.

e) Acido 3-fenil-4-dodecildifenilil-tiofen-2,5-dicarboxílico

- Se agitan a temperatura ambiente durante 48
20. horas 165 g del compuesto d), 500 cc de benceno, 77,5 g de éster dietílico de ácido tioglicólico y 700 cc de metanol que contienen 30 g de sodio. Luego se mezcla con 3 litros de agua y se destila el benceno. Queda una solu-



295477
ción límpida, de la que se precipita el producto con ácido clorhídrico. Se separa por succión y se lava con agua. El residuo es recrystalizado por dos veces a partir de alcohol. Rendimiento: unos 152 g.

5. f) Ester dimetílico del ácido 3-fenil-4-dodecildifenililtiofen-2,5-dicarboxílico

Se esterifica de acuerdo con las indicaciones del Ejemplo 1, e). Punto de fusión: 101°.

g) 2,5-dicianoacetil-3-fenil-4-p-dodecildifenililtiofeno

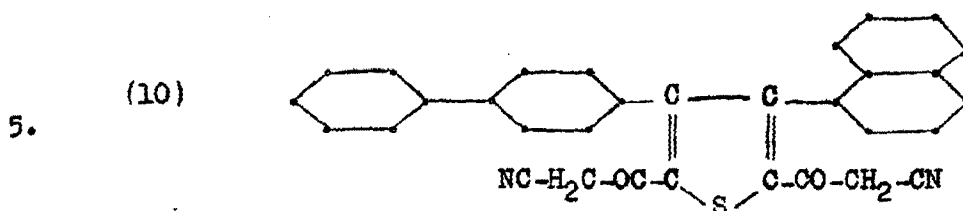
10. 6 g del compuesto f) se disuelven en 100 cc de benceno seco, se mezclan con 4 g de butilato sódico terciario seco y 5 cc de acetonitrilo y se hierven en reflujo durante 24 horas. Se destila el benceno y se extrae el residuo con acetona durante 24 horas. Queda el compuesto sódico del 2,5-dicianoacetil-3-fenil-4-p-dodecildifenililtiofeno. Este compuesto es apto como copulador de púrpura para el procedimiento del revelado cromógeno
- 15.



295477

EJEMPLO 3

2,5-dicianoacetil-3-alfa-naftil-4-p-difenililtiofeno



a) Alfa-naftacetil-difenilo

Se disuelven en 200 cc de sulfuro de carbono
85 g de cloruro de naftacetilo y 68 de difenilo y se in-
10. corporan 85 g de cloruro de aluminio. Se hierve durante
15 minutos y se extrae agua de tal modo que, a consecuencia
del calor liberado por la reacción, se destile el sul-
furo de carbono. Se agregan hielo y ácido clorhídrico y se
separa por succión, se lava con agua, se seca y se recris-
15. taliza a partir de 2500 cc de xileno. Rendimiento: unos 45
g. Punto de fusión: 200 a 205.

b) Difenilil-alfa-naftil-dicetona

40 g del compuesto a), 150 cc de xileno y 33
g de bióxido de selenio se hierven durante 18 horas con



295477

- agitación y luego se separan del selenio por succión en caliente. Se extrae el xileno en vacío y se destila el residuo con vacío de 2 a 3 mm. Temperatura de destilación: más de 400°. Se cristaliza el destilado a partir de benceno con adición de carbón. Rendimiento: unos 33 g; punto de fusión: 200 a 205°.
- 5.

c) Acido 3-alfa-naftil-4-difenil-tiofen-2,5-dicarboxílico

- Se agitan durante 48 horas a temperatura ambiente 29 g del compuesto b), 150 cc de benceno, 17,5 g de éster dietílico de ácido tiodiglicólico y 100 cc de metanol que contienen 7,8 g de sodio. Se diluye con 2 litros de agua y se destila el benceno. Se filtra la solución que queda y se la acidifica con ácido clorhídrico. Se separa por succión, se lava con agua y se seca. Rendimiento: unos 25 g; punto de fusión: unos 300°, con descomposición.
- 10.
- 15.

d) Ester dimetílico del ácido 3-alfa-naftil-4-difenil-tiofen-2,5-dicarboxílico

- 30 g del compuesto c) se hierven durante 24 horas en 500 cc de metanol, con paso de ácido clorhídrico gaseoso, se vierten sobre agua enfriada con hielo y se separan por succión. Se lava el residuo con agua, se le malla con 200 cc de solución de bicarbonato sódico al 5 %, se filtra y se lava con agua.
- 20.



295477

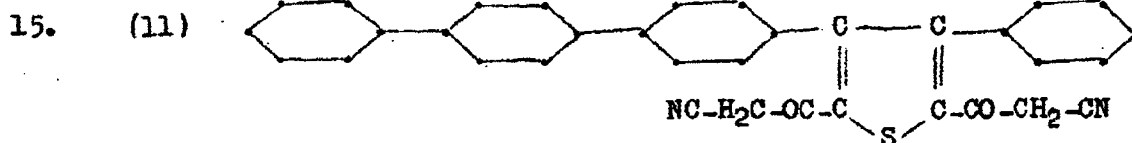
se aspira y se lava con agua. Luego se recristaliza a partir de ácido acético glacial con adición de carbón activado. Rendimiento: unos 25 g; punto de fusión: 185°.

e) 2,5-dicianoacetil-3-alfa-naftil-4-p-difeniltiofeno

5. Se disuelven 8 g del compuesto d) en 100 cc de dioxano seco y, después de añadir 4 g de metilato sódico seco y 5 cc de acetonitrilo, se hierve durante 24 horas. Se destila el dioxano en vacío y se extrae el residuo 24 horas con acetona. Queda el compuesto sódico del 2,5-dicianoacetil-3-
10. alfa-naftil-4-p-difeniltiofeno. Se le puede emplear como copulador de púrpura para el procedimiento del revelado cromógeno.

E J E M P L O 4

2,5-dicianoacetil-3-fenil-4-p-terfeniltiofeno



a) Fenacetilterfenilo

20. 115 g de terfenilo, 77,5 g de cloruro de fenace-



295477

tilo y 200 cc de sulfuro de carbono se mezclan con 100 g de cloruro de aluminio y se hierven durante 15 minutos. Se vierte en agua enfriada con hielo se agregan 100 cc de ácido clorhídrico, se separa por succión y se lava con agua.

5. El residuo se malaxa dos veces con 1 litro cada vez de metanol, se separa por succión, se seca y se recrystaliza a partir de 1,5 litros de dimetilformamida. Rendimiento: unos 110 g; punto de fusión: unos 250°.

b) Terfenilil-fenil-dicetona

10. Se hierven durante 18 horas, con agitación, 87 g de fenacetil-terfenilo, 400 g de mesitileno y 34 g de bióxido de selenio. Se separa del selenio por succión en caliente y se enfría en filtrado. La dicetona segregada es recrystalizada a partir de benceno. Rendimiento: unos 58 g; punto de fusión: 192°.
- 15.

c) Acido 3-fenil-4-terfenilil-tiofen-2,5-dicarboxílico

- Se agitan durante 48 horas, a temperatura ambiente, 14,3 g del compuesto b), 300 cc de benceno, 10,6 de éster dietílico de ácido tioglicólico y 100 de metanol que contienen 4 g de sodio. Luego se mezcla con 1 litro de agua y se destila el benceno. Se filtra el residuo de la destilación y se le acidifica con ácido clorhídrico. Después de separar por succión, lavar y secar, se disuelve el producto en unos
- 20.



295477

cc de piridina, se le mezcla con 100 cc de metanol, se succiona en caliente, se enfría, se vuelve a succionar y se lava con metanol. Rendimiento: unos 9 g; punto de fusión: más de 300°.

5. d) Ester dimetílico de ácido 3-fenil-4-terfenilil-tiofen-2,5-dicarboxílico

10. Se hierven durante 12 horas, con paso de ácido clorhídrico gaseoso, 15 g del compuesto c) en 300 cc de metanol. Se vierte sobre hielo, se separa por succión, se lava con agua, se malaxa el residuo con 200 cc de solución de bicarbonato sódico al 5%, se succiona de nuevo, se lava con agua y se seca. Se recristaliza a partir de ácido acético glacial. Rendimiento: unos 14 g; punto de fusión: 185°.

e) 2,5-dicianoacetil-3-fenil-4-p-terfenililtiofeno

15. Se hierven durante 36 horas, agitando, 10 g del compuesto e) en 150 cc de benceno puro con 5 g de metilato sódico pulverizado, cuidadosamente desecado, y 6 cc de acetonitrilo. Se evapora el benceno, se pulveriza el residuo y se extrae éste con acetona durante 24 horas. Queda el compuesto sódico del 2,5-dicianoetil-3-fenil-4-p-terfenilil-tiofeno,
20. utilizable como copulador de púrpura para el procedimiento del revolado cromógeno.



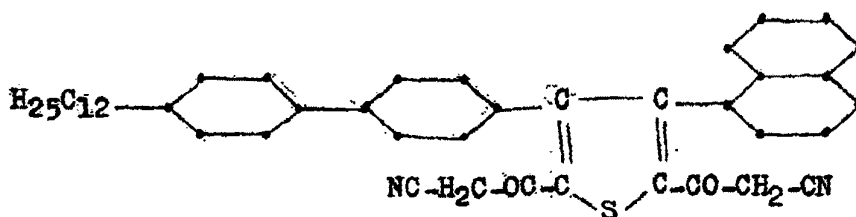
295477

EJEMPLO 5

2,5-dicianoacetil-3-alfa-naftil-4-p-dodecildifenililtio-
feno

5.

(12)



a) Dodecildifenilo

10.

Se prepara de acuerdo con el ejemplo 2, a) y b).

b) Alfa-naftacetil-dodecildifenilo

15.

A una solución de 90,8 g de cloruro de naftace-
tilo y 150 g de dodecildifenilo en 250 cc de sulfuro de car-
bono se incorporan 100 g de cloruro de aluminio y se hierve
durante 15 minutos la solución reaccional. Se vierte en agua,
de modo que al mismo tiempo se destile el sulfuro de carbono,
se añaden hielo y 100 cc de ácido clorhídrico, se separa por
succión, se lava con agua, se seca y se recristaliza dos ve-
ces a partir del benceno con adición de carbón activado. Ren-
dimiento: unos 104 g; punto de fusión: 150°.

20.



295477

c) Dodecildifenilil-alfa-naftil-dicetona

Se hierven durante 15 horas 55 g del compuesto b), 40 g de bióxido de selenio y 150 cc de xileno. Luego se separa del selenio por succión en caliente y se evapora el benceno. El residuo es recristalizado por dos veces a partir de bencina y carbón. Rendimiento: unos 45 g; punto de fusión: 88°.

d) Acido 3-alfa-naftil-4-dodecildifenilil-tiofen-2,5-dicarboxílico

10. Se agitan a temperatura ambiente durante 72 horas 10,9 g del compuesto c), 50 cc de benceno, 4,6 g de éster etílico del ácido tiodiglicólico y 50 cc de metanol que contienen 1,5 g de sodio. Luego se mezcla con 100 cc de agua y se evapora el benceno. Se filtra la solución que queda, se le acidifica con ácido clorhídrico, se separa por succión y se lava con agua. Se seca el residuo y se cristaliza a partir de isopropanol. Rendimiento unos 8 g.

e) Ester dimetílico de ácido 3-alfa-naftil-4-dodecildifenilil-tiofen-2,4-dicarboxílico

20. Se hierven durante 14 horas, con paso de ácido clorhídrico gaseoso, 20 g del compuesto d) en una mezcla de 100 cc de benceno y 200 cc de metanol. Se vierte sobre hielo, se separa por succión, se lava con agua, se malaxa el residuo con



= 22 =

295477

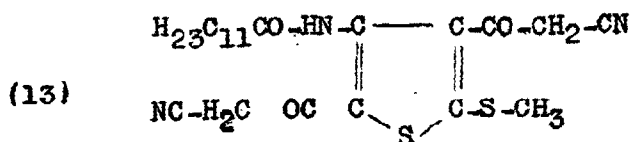
100 cc de bicarbonato sódico al 5%, se calienta a 50°, se vuelve a succionar, se lava con agua, se seca y se recristaliza dos veces a partir de bencina. Rendimiento: unos 15 g; punto de fusión: 103°.

5. f) 2,5-dicianoacetil-3-alfa-naftil-4-p-dodecildifenililtio-
feno

Se calientan a temperatura de ebullición, durante 24 horas y agitando, 8 g del compuesto e), 100 cc de benceno, 6 cc de acetonitrilo y 4 g de etilato sódico seco. Luego se evapora el benceno en vacío y se extrae el residuo 24 horas con acetona. Queda el compuesto sódico del 2,5-dicianoacetil-3-alfa-naftil-4-p-dodecildifenililtiofeno, que puede emplearse como copulador de púrpura en el procedimiento del revelado cromógeno.

15. E J E M P L O 6

2-metilmercapto-3,5-dicianoacetil-4-lauroilaminotiofeno



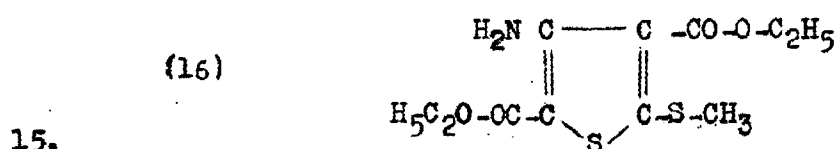


295477

En una solución preparada según la formulación

5. a) se instilan 83 cc de sulfato de dietilo (0,875 moles) (temperatura no superior a 20°) y luego se agita una hora a temperatura ambiente, se diluye hasta 2 litros con agua y se acidifica con ácido sulfúrico concentrado. Se separa por succión la papilla cristalina originada, se la lava con ácido clorhídrico diluído, se la seca en vacío sobre KOH y se recristaliza a partir de metanol. Cristalitos casi incoloros; punto de fusión: unos 145° (descomposición) (teñimiento ya a partir de 80°); rendimiento: unos 142 g.
- 10.

c) Ester dietílico de ácido 2-metilmercapto-4-amino-tiofen-3,5-dicarboxílico



20. Se disuelven 0,9 g de sodio (0,04 moles) en 25 cc de metanol, se añaden 3,5 g del compuesto b) (0,02 moles) y se sacude hasta que todo se ha disuelto con limpidez. Luego se agregan 4,4 cc de éster etílico de ácido bromoacético (0,04 moles). La solución se calienta por sí sola. Al cabo de 15 minutos se destilan 15 cc de metanol, se mezcla el residuo con 50 cc de agua, se succiona y se lava con agua; a



295477

benceno y se mezclan con 2,5 g de metilato sódico seco y 3 g de acetonitrilo. Se hierve con agitación durante 24 horas. Se destila el benceno en vacío y se extrae el residuo 24 horas con acetona. Queda el compuesto sódico del 2-metil-mercapto-3,5-dicianoacetil-4-lauroilaminotiofeno.

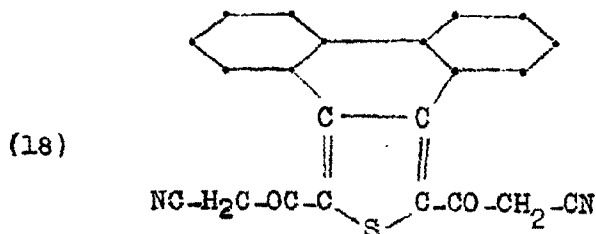
5.

Este puede emplearse como copulador de púrpura en el procedimiento del revelado cromógeno.

E J E M P L O 7

2,5-dicianoacetil-3,4-fenantren-(9',10')-tiofeno

10.



15.

Se hierven durante 12 horas, con paso de ácido clorhídrico gaseoso, 10 g de ácido 3,4-fenantren-(9',10')-tiofen-2,5-dicarboxílico (para la preparación, véase Berichte, volumen 43, pág. 901) con 100 cc de metanol. Se vierte



295477

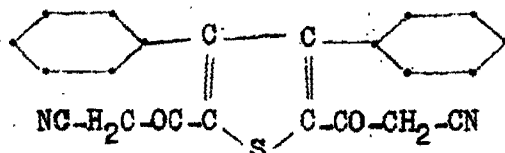
sobre 300 g de hielo, se separa por succión y se lava con agua. Se malaxa el residuo con 100 cc de solución de bicarbonato sódico al 5%, se calienta hasta 60°, se succiona y se lava con agua. Después del secado, el residuo es recristalizado con adición de carbón activo a partir de metanol y una vez mas a partir de benceno. Punto de fusión: 176°; rendimiento: unos 8 g.

- 5.
10. 6 g del éster dimetílico de ácido 3,4-fenantren-(9',10')-tiofen-2,5-dicarboxílico así obtenido se disuelven en 100 cc de benceno y, después de añadir 2 g de metilato sódico seco y 5 cc de acetonitrilo, se hierven durante 24 horas. Se evapora el benceno y se extrae el residuo 24 horas con acetona. Queda el compuesto sódico del 2,5-dicianoacetil-3,4-fenantren-(9',10')-tiofeno, utilizable como copulador de púrpura en el procedimiento del revelado cromógeno.
- 15.

E J E M P L O 8

2,5-dicianoacetil-3,4-difeniltiofeno

20. (19)





295477

Se esterifican con etanol, de la manera ordinaria, 10 g de ácido 3,4-difeniltiofen-2,5-dicarboxílico (para la preparación, véase Berichte 43, pag. 901). Punto de fusión del éster dietílico: 141°.

5. 6 g del éster se disuelven en 300 cc de benceno y, después de añadir 2 g de metilato sódico seco y 5 cc de acetonitrilo, se hierven durante 24 horas. Se evapora el benceno y se extrae el residuo 24 horas con acetona. Queda el compuesto sódico del 2,5-dicianoacetil-3,4-difeniltiofeno, que puede emplearse como copulador de púrpura en el procedimiento del revelado cromógeno.
- 10.

E J E M P L O 9

Una capa de haluro de plata impresionada se revela en un revelador de la composición siguiente:

- | | | |
|-----|----------------------------------------------------------------------|---------|
| 15. | N,N-dietil-p-fenilendiamina • H ₂ SO ₄ | 3 g |
| | carbonato sódico anhidro | 75 g |
| | sulfito sódico | 1 g |
| | bromuro sódico | 1 g |
| | compuesto tiofénico de la fórmula (19)
(descrito en el ejemplo 8) | 5 g |
| 20. | agua hasta completar | 1000 cc |

Después del revelado se enjuaga, se blanquea y se fija. Se obtiene una imagen de colorante rojoazulada.



295477

EJEMPLO 10

5. A 1 kg de una emulsión de haluro de plata sensibilizada para la luz roja se añade una solución de 12 g de sal sódica de ácido 1-óxido-2-naftoil-octadecilamin-4-sulfónico en 300 cc de agua y se vierte sobre un soporte para capas. Sobre este soporte para capas se cuele una emulsión de haluro de plata sensibilizada ortocromáticamente que contiene, por kg, 10 g del 2,5-dicianoacetil-3-fenil-4-p-dodecildifenilil-tiofeno de la fórmula (9), descrito en el ejemplo 2. Sobre esta capa se cuele una capa filtrante amarilla y encima una emulsión de haluro de plata que contiene por kilogramo 15 g de ácido estearoilacetilaminoisoftálico. El material de tres capas así obtenido puede emplearse de manera corriente para la preparación de imágenes fotográficas policromas, con lo que se origina en la capa más baja la imagen azul, en la capa mediana la imagen púrpura y en la capa más alta la imagen amarilla.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 11

20. Se disuelven a 40°, en 300 cc de agua, 10 g del 2,5-dicianoacetil-3-fenil-4-p-dodecildifeniltiofeno de la fórmula (8), obtenible según el ejemplo 1, con adición de 5 cc de solución acuosa de hidróxido sódico al 40% y se mezcla



295477

- la solución con 1 kg de emulsión de haluro de plata. Provis-
ta con los aditivos de colada habituales, se cuela la emul-
sión sobre un soporte de capas y luego se la seca. Se expone
la capa bajo un original y se la revela con un revelador de
5. la composición siguiente:

	N,N-dietyl-p-fenilendiamina	3 g
	carbonato sódico anhidro	75 g
	sulfito sódico	1 g
	bromuro sódico	1 g
10.	agua hasta completar	1000 cc

A continuación se blanquea y fija la plata de la manera co-
nocida. Se obtiene una imagen cromática purpúrea.

- De la misma forma pueden prepararse emulsiones
de haluro de plata e imágenes cromáticas purpúreas, que tam-
15. bien pueden ser imágenes parciales en un material de varias
capas, empleando uno de los compuestos de las fórmulas (10),
(11), (12), (13) y (18).



295477

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas 647/63 del 19 de Enero de 1963 y de 20 de Diciembre de 1963, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la preparación de una imagen cromática fotográfica con ayuda de copuladores de color, caracterizado por emplearse como copulador de color, para producir tonos púrpúreos, un compuesto de tiofeno cuyo anillo tiofénico presenta como substituyentes dos grupos cianoacético.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el revelador fotográfico contiene el copulador de color.

15.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la capa fotosensible de haluro de plata contiene el copulador de color.

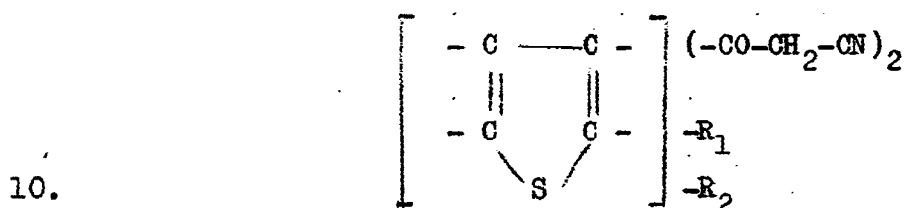
Procedimiento según la reivindicación 1, carac-



295477

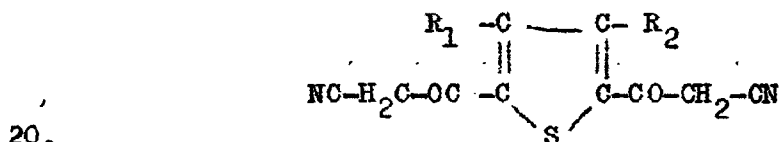
terizado porque los compuestos de tiofeno contienen en el anillo tiofénico como substituyentes dos grupos cianoacetilo.

5. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque los compuestos de tiofeno corresponden a la fórmula



donde R_1 y R_2 significan átomos de hidrógeno o substituyentes, pudiendo también R_1 y R_2 , juntos, formar otro sistema cíclico, condensando con el anillo tiofénico.

15. 6. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque los compuestos de tiofeno, corresponden a la fórmula



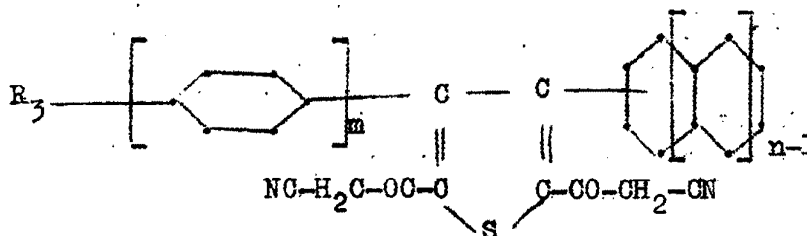


295477

donde R_1 y R_2 tienen el significado ya expuesto.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque los compuestos de tiofeno corresponden a la fórmula

5.



10.

donde R_3 significa un radical alquilo de peso molecular elevado con 6 átomos de carbono por lo menos y m y n significan cada una un número entero por valor de 2 a lo sumo.

15.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por contener, la capa fotográfica fotosensible, como formador de materia colorante para el colorante púrpura, un compuesto de tiofeno cuyo anillo tiofénico presenta como substituyentes dos grupos cianoaceto.

20.

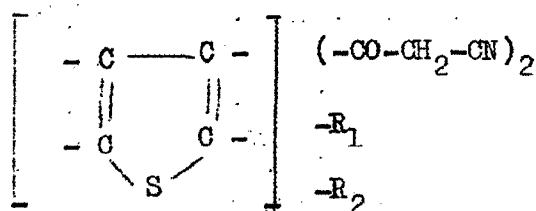
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por contener la capa fotográfica un compuesto cianoacetiltiofénico con substituyentes inhibidores de la difusión.



295477

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado por contener la capa fotográfica un compuesto cianoacetiltiofénico que corresponde a la fórmula

5.



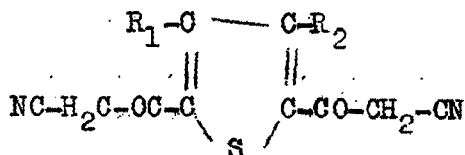
donde

10.

R_1 y R_2 significan átomos de hidrógeno o sustituyentes, pudiendo también R_1 y R_2 , juntos, formar otro sistema cíclico, condensado con el anillo tiofénico.

15.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por contener la capa fotográfica un compuesto de cianoacetiltiofeno que corresponde a la fórmula



20.

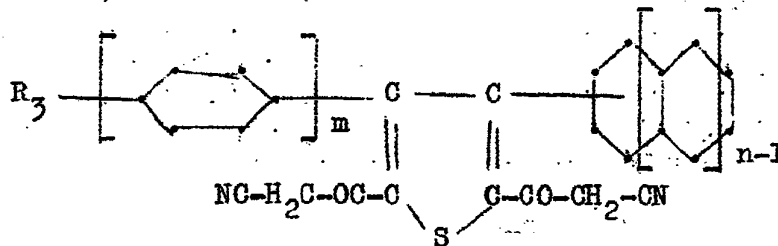
donde R_1 y R_2 tienen el significado ya expuesto.



295477

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por contener la capa fotográfica un compuesto de cianoacetiltiofeno que corresponde a la fórmula

5.



donde

10.

R_3 significa un radical alquilo de peso molecular elevado o un radical bencénico y

m y n significan cada una un número entero por valor de 2 a lo sumo.

15.

13. Procedimiento para la preparación de una imagen cromática fotográfica con ayuda de copuladores de color.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 18 Enero 1964

CIBA, S.A.

p.a.

JAMÉ ISEEN EFALLAS
P.R.