

333980.785

British Applications
11560/63 & 38636/65



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de KODAK S.A., entidad española, establecida en
Irún 15, Madrid, por:

"UN METODO DE REVELAR UNA CAPA EXPOSTA DE EMULSION
FOTOGRAFICA DE HALOGENUROS DE PLATA"

Este invento se refiere a agentes de revelado de
halogenuro de plata fotográfico y a reveladores preparados
con ellos.

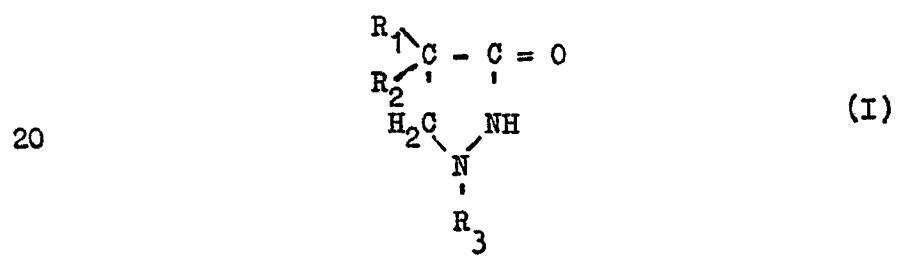
5 Diversas 3-pirazolidonas son conocidas, o han si-
do propuestas, para su utilización solas o, con hidroquino-
na como agentes reveladores para imágenes latentes en capas
de emulsión fotográfica de halogenuro de plata. Un proble-
ma asociado con algunas de las 3-pirazolidonas conocidas
consiste en que éstas no son completamente estables en so-
10 lución alcalin acuosa, particularmente a temperaturas ele-



vadas, de manera que "concentrados de revelador" que las contienen poseen un tiempo de almacenamiento inadecuado en los trópicos. El término "concentrado de revelador" es utilizado aquí con la significación de una solución acuosa que es diluida con agua para proporcionar una solución reveladora de concentración de trabajo. Otras 3-pirazolidonas conocidas son satisfactoriamente estables en solución, pero su solubilidad y/o actividad reveladora no son suficientemente grandes para permitir su utilización en concentrados reveladores, o al menos en concentrados que tienen un grado de concentración útilmente alto.

Se han preparado ahora nuevas 3-pirazolidonas que permiten la formación de concentrados de revelador más estables que tienen excelentes características de revelado.

De acuerdo con el presente invento, se crea una 3-pirazolidona de fórmula general:



en la que R₁ es un grupo hidroxialcohilo, R₂ es un grupo hidroxialcohilo, alcohol inferior, o alcohol inferior sustituido y R₃ es un grupo arilo. Grupos preferidos para R₁ y R₂ son los grupos hidroximetilo e hidroxietilo, y R₃ puede ser por ejemplo un grupo fenilo que puede estar sustituido por ejemplo por grupos metilo, cloro, amino, metilamino, acetilamino, metoxi y metilsulfonamidoetilo.

3-pirazolidonas preferidas creadas por este inven-



to son los compuestos 1 a 3 abajo enumerados.

<u>Compuesto nº</u>	<u>Estructura</u>	
1	4,4-dihidroximetil-1-fenilpirazolid-3-ona	
2	4,4-dihidroximetil-1-p-tolilpirazolid-3-ona	
5	3	4-hidroximetil-4-metil-1-fenil-pirazolid-3-ona

Los compuestos de fórmula I son preparados preferiblemente formando un éster de los ácidos di- o tri-hidroximetilacético o dihidroximetilpropiónico o un ácido hidroximetil di(acetoxialcohol)acético, formando la correspondiente arilhidrazida, y ciclizando la última, por retirada de los elementos de agua, para dar el compuesto deseado. Se prefiere formar el éster en presencia de un exceso del alcohol y un catalizador ácido tal como cloruro de hidrógeno o ácido sulfúrico concentrado. Se prefiere producir la arilhidrazida haciendo reaccionar el éster con la correspondiente arilhidrazina en presencia de una base fuerte, preferiblemente un alcóxido de sodio. Métodos preferidos para ciclizar la arilhidrazida comprenden calentarla en un disolvente inerte, por ejemplo xileno, en presencia de ácido p-toluenosulfónico anhídrido o calentándolo en ácido polifosfórico.

Un método alternativo por el que se pueden preparar compuestos de fórmula I en que R_1 y R_2 son hidroxialcohol, comprende hacer reaccionar primeramente bajo reflujo un halogenuro de acetoximetil-di-(acetoxialcohol)acetilo con una arilhidrazina, que puede estar sustituida (por ejemplo en la posición -4), para formar una 1-aril-2- $\sqrt{2}$ -acetoximetil-2, 2-di(acetoxialcohol)acet/hidrazida que es tratada con amoníaco para formar la correspondiente 1-aril-2- $\sqrt{2}$ -hidroximetil-2, 2-di(hidroxialcohol)acet/hidrazida que



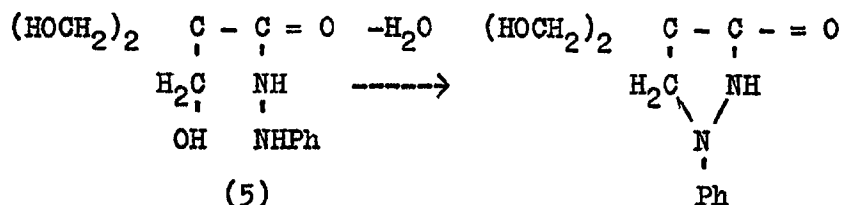
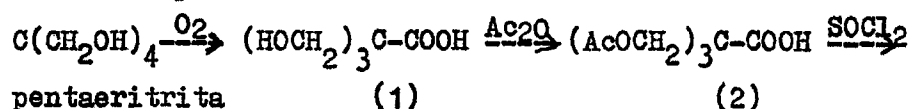
es tratada entonces para cerrar el anillo por eliminación de un grupo hidroxilo desde el grupo hidroximetilo y un átomo de hidrógeno desde el grupo arilhidrazino.

Una 3-pirazolidona de fórmula I puede ser utilizada en unión con hidroquinona y al estabilizador de alcali y sulfito necesario para producir concentrados de revelador que son diluidos con agua hasta aproximadamente 10 veces para producir soluciones reveladoras de concentración de trabajo. Estos concentrados altamente concentrados tienen buena estabilidad y así se conservan bien en climas calientes.

Un compuesto de fórmula I puede ser incorporado en una capa de emulsión fotográfica de halogenuro de plata para producir un material sensible que puede ser revelado después de exposición por tratamiento con una solución alcalina acuosa.

El invento es ilustrado por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: El compuesto 1 fué sintetizado utilizando la siguiente serie de reacciones. Los compuestos intermedios son numerados por conveniencia de referencia.

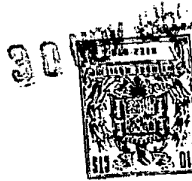


Estas reacciones se llevaron a cabo como sigue:

30 NOV



- i) La pentaeritrita fué oxidada catalíticamente a ácido tri-(hidroximetil)acético compuesto intermedio 1. (Heyns y otros Chem-Ber 1.956, 89, 1.560).
- 5 ii) El compuesto intermedio 1 fué acetilado utilizando anhídrido acético para dar ácido tri-(acetoximetil)acético -compuesto intermedio 2 (Heyns y otros, Chem-Ber, 1.956, 89, 1650).
- 10 iii) El compuesto intermedio 2 fué convertido en cloruro de tri-(acetoximetil) acetilo -compuesto intermedio 3, por el método de Heyns y otros (Chem-Ber, 1956, 89, 1650).
- 15 iv) El compuesto intermedio 3 (27 g) fué disuelto en benceno anhidro (200 ml) y se añadió una solución de fenilhidrazina destilada (19,7 g) en un volúmen igual de benceno. La mezcla fué hervida bajo reflujo y agitada durante 30 minutos y después enfriada. Se recogieron 23,3 g de cristales de 1-fenil-2-tri-(acetoximetil)acethidrazida (producto intermedio 4). Este producto intermedio, cuando fué purificado por recristalización a partir de agua, fundía a 132-133°C.
- 20 v) El producto intermedio 4 (23,3 g) fué disuelto en una solución saturada de amoníaco en metanol (850)ml) y la solución fué mantenida a la temperatura ambiente durante 24 horas. El disolvente fué separado por destilación bajo presión reducida (aproximadamente 20 mm de mercurio) y el residuo sólido fué recristalizado a partir de isopropanol para proporcionar 10,5 g (es decir un rendimiento del 68% de 1-fenil-2-tri-(hidroximetil)acethidrazida, producto intermedio 5. Este producto intermedio formó cristales incoloros, p. de f. 184-185°C, a partir de agua que contenía 1% de etanol.
- 25
- 30 vi) El ácido p-toluenosulfónico monohidratado (0,6 g) fué



disuelto en xileno secado con sodio (300 ml). El xileno (50 ml) fué separado por destilación para deshidratar el ácido p-toluenosulfónico. El producto intermedio 5 (7,3 g) secado en vacío fué suspendido en xileno secado con sodio (50 ml) y fué añadido a la anterior solución. El xileno (50 ml) fué separado por destilación y la mezcla de reacción fué calentada bajo reflujo durante 1 hora. El producto, compuesto 1, fué obtenido en la forma de cristales de color blanquecino (6,8 g) al enfriar la solución. La purificación de este material por recristalización a partir de metanol dió cristales que fundian a 170-173°C.

Ejemplo 2: La 4,4-dihidroximetil-1p-tolilpirazolid-3-ona, compuesto 2, fué preparada como sigue.

El cloruro de tri-(acetoximetil)acetilo (11,8 g)-producto intermedio 3 del ejemplo 1) fué disuelto en 50 ml de éter anhidro y se añadió gota a gota una solución de p-tolil-hidrazina (10 g) en benceno anhidro (100 ml). La mezcla fué hervida bajo reflujo, con agitación, durante 30 minutos. El producto, 1-p-tolil-2-tri-(acetoximetil)acet hidrazida (8,1 g, 51% de rendimiento) fué recristalizado a partir de etanol-agua para dar agujas incoloras de p. de f. 166-167°C. 7,0 g de este producto fueron disueltos en 250 ml de una solución saturada de amoniaco en metanol, y la solución resultante fué dejada reposar a la temperatura ambiente durante 18 horas. El disolvente fué separado por destilación a una presión de 15 mm de mercurio y el residuo sólido fué recristalizado a partir de metanol. Los cristales (3,2 g, 64% de rendimiento) fueron recristalizados a partir de metanol-agua para dar agujas blancas de 1-p-tolil-2-tri(hidroximetil)acethidrazida con un punto de



fusión de 196°C.

La hidrazida secada (3,0 g) fué suspendida en xileno anhidro (50 ml) y se añadió ácido p-toluenosulfónico (100 ml) disuelto en xileno anhidro (75 ml). La mezcla fué puesta entonces en reflujo durante 1 hora bajo un colector Dean y Stark. Al enfriar la mezcla se separó por cristalización un producto sólido, y éste fue recristalizado a partir de etanol-agua dando cristales de color blanquecino del compuesto 2 con un punto de fusión de 140-141°C.

Ejemplo 3: 2,2-dihidroxi metilpropionato de metilo. El ácido 2,2-dihidroxi metilpropiónico (536) g fue disuelto en metanol (5 litros) fué disuelto en metanol y la solución fué calentada bajo reflujo durante 6 horas. Durante este tiempo se hizo burbujear cloruro de hidrógeno anhidro dentro de la solución a través de un tubo de entrada de gas que llegaba hasta el fondo del recipiente de reacción. El metanol en exceso fué separado bajo presión reducida y el producto bruto resultante destiló bajo vacío para dar el éster puro (465 g, 78,5%, p. de eb. 124-125°C)/0,5 mm de Hg) (encontrado C, 48,9; H, 8,2; el $C_6H_{12}O_4$ requiere C, 48,7; H 8,1%):

1-(2',2' -dihidroxi metilpropionil)-2-fenilhidrazida. El 2,2-dihidroxi metilpropionato de metilo (20,2 g) disuelto en etanol (50 cm³) fué añadido a una solución de sodio (2,8 g) en etanol anhidro (50 cm³) y a ésta solución se añadió fenilhidrazina (13,7 cm³, 95%). Después de calentar bajo condiciones de reflujo durante 10 horas el disolvente en exceso fué retirado bajo presión reducida para dejar un residuo pegajoso. Este último fué disuelto en agua (50 cm³) y la solución fué acidificada con ácido clorhídrico 2N para



dar un precipitado de la hidrazida requerida que fué reco-
gido. El filtrado acuoso fué evaporado hasta sequedad y
el residuo fué extraído varias veces con acetona caliente.
La hidrazida previamente recogida fué disuelta en los ex-
tractos en acetona caliente combinados y la solución fué
5 filtrada. La solución transparente caliente resultante fué
diluida con benceno hasta la primera aparición de crista-
les, y después de enfriar, el producto (24 g, 79%) fué re-
cogido en forma de placas incoloras de p. de f. 138-140°C
10 (para análisis, una muestra fué recristalizada a partir
de acetona para dar placas de p. de f. 144°C) (encontra-
do: C, 59,5; H, 7,5; N, 12,1; el $C_{11}H_{16}N_2O_3$ requiere C, 59,0
H, 7,2; N, 12,5%).

4-hidroximetil-4-metil-1-fenilpirazolid-3-ona (com-
15 puesto 3). El ácido p-toluenosulfónico (3,0 g) fué suspen-
dido en xileno anhidro (3 litros) y la mezcla de reacción
agitada fué hervida durante 1 hora bajo un colector de
Dean y Stark para separar el agua. El baño de aceite fué
retirado entonces y la solución fué enfriada a 110°C. Se
20 añadió 1-(2',2'-dihidroximetilpropionil)-2-fenilhidrazida
(30 g) y la mezcla de reacción agitada fué nuevamente ca-
lentada bajo suave reflujo (temperatura del baño 180°C).
Después de 1 hora a esta temperatura se habían recogido
aproximadamente 2 cm³ de agua. El disolvente fué separado
25 bajo presión reducida y el sólido resultante fué disuelto
en acetona (200 cm³) y la solución fué filtrada. Después
de concentración de esta solución hasta 50 cm³, se añadió
benceno (100 cm³) y la solución fué nuevamente concentrada
hasta un volúmen de 100 cm³. Desde la solución enfriada,
30 el producto (20 g) fué recogido y recristalizado a partir



de benceno en forma de un sólido incoloro de p. de f. 114-116°C.

Ejemplo 4: Se preparó 1-(2,2-dihidroximetilpropionil)-2-fenilhidrazina tal como se describe en el ejemplo 3. Se mezclaron 22,6 g de este compuesto con ácido polifosfórico obtenido añadiendo en porciones 30 g de pentóxido de fósforo a 30 g de ácido fosfórico al 88%. Se añadió cuidadosamente agua (50 cm³) a la mezcla enfriada. El material orgánico fué extraído con acetato de etilo y la solución fué hecha pasar a través de una columna de alúmina (700 g, actividad III). La 4-hidroximetil-4-metil-1-fenilpirazolid-3-ona, compuesto 3, fué eluida de la columna con una mezcla de acetato de etilo (90%) y metanol (10%). La fracción pura de eluato contenía una cantidad de compuesto 3 que era el 21% del rendimiento teórico. La cantidad en las fracciones restantes no fué determinada. Una muestra recristalizada del producto tenía un p. de f. de 119 a 12°C y no disminuía el p. de f. de una muestra auténtica.

Ejemplo 5: Se preparó 4-hidroximetil-4-metil-1-fenil-pirazolid-3-ona (compuesto 3) como sigue:

El ácido 2,2-dihidroximetilpropiónico (4,5 g preparado de acuerdo con el método de R. Riemschneider y otros (Monatshefte für Chemie, 1957, 88, 1.099-1104) fué disuelto en piridina seca (15 g) y se añadió una solución de anhídrido acético (34,3 g) en piridina seca (11,2 g) a una velocidad apropiada para mantener la temperatura entre 22 y 25°C. La mezcla fué agitada a la temperatura ambiente durante 14 horas después de lo cual el disolvente fué separado por evaporación bajo alto vacío con la temperatura por debajo de 90°C. El aceite resultante fué enfriado para efec-



tuar la recristalización. El producto bruto fué recristalizado a partir de tetracloruro de carbono para dar cristales incoloros de ácido 2,2-diacetoximetilpropiónico (2,4 g, 33%, p. de f. 71-73°C).

5 Este ácido (10,0 g) fué disuelto en cloruro de tionilo (100 g) y la solución fué puesta en reflujo durante 20 minutos. El cloruro de tionilo en exceso fué separado por destilación bajo presión reducida para dar un producto bruto el cual por destilación dió un líquido incoloro (8,5 g 78%, p. de eb. 84°C/0,05 mm Hg) el cloruro del ácido 2,2-diacetoximetilpropiónico.

10 La fenilhidrazina (7,8 g) fué disuelta en benceno anhidro (100 g) y se añadió lentamente con agitación una solución del cloruro de ácido 2,2-diacetoximetilpropionico (8,5 g) de benceno / (30 g). La mezcla fué puesta en reflujo durante 40 minutos y fué dejada reposar a la temperatura ambiente durante 16 horas. El precipitado fué recogido y el producto fué obtenido a partir del precipitado por extracción con éter anhidro. El disolvente fué separado, para dar un producto bruto que fué recristalizado a 15 partir de éter. El sólido incoloro obtenido (10 g 90,5% p. de f. 87-88°C) era 1- $\sqrt{2}$,2-diacetoximetil propionil-2-fenilhidrazida.

20 Esta hidrazida (5,0 g) fué disuelta en una solución saturada de amoniaco en metanol (500 ml) y la solución de la hidrazida fué mantenida a la temperatura ambiente durante 16 horas. Después de separar el disolvente, el líquido amarillo resultante fué dejado cristalizar y el sólido obtenido dió cristales incoloros a partir de acetona 25 (1,5 g 41%, p. de f. 143-145°C) de 1- $\sqrt{2}$,2-dihidroximetil

30



propionil/2-fenilhidrazida. (encontrado: C, 59,5; H, 7,4; N, 12,6. El $C_{11}H_{16}N_2O_3$ requiere C, 59,0; H, 7,2; N, 12,5%).

Después de secar, esta hidrazida (3,5 g) fué suspendida en xileno anhidro (500 ml) a lo que se añadió también ácido p-toluenosulfónico (350 mg). La mezcla fué puesta en reflujo durante 1-1/2 horas bajo un colector de Dean y Stark para separar el agua. El disolvente fué separado por destilación bajo presión reducida y el aceite resultante fué disuelto en acetato de etilo (100 ml) y fué hecho pasar a través de una columna de alúmina. Al hacer pasar 200 ml más de acetato de etilo, se obtuvo una fracción de 104 g. El producto, compuesto 3, fué recristalizado a partir de éter en forma de un sólido incoloro, (p. de f. 85-87°C).

Ejemplo 6: Se preparó una solución reveladora fotográfica que tenía la composición:

Sulfito de sodio (anhidro)	72	g
Hidroquinona	9	"
Carbonato de sodio (anhidro)	50	"
Bromuro de potasio	4	"
4-hidroximetil-4-metil-1-fenilpirazolid-3-ona	0,7	"
Aguas hasta	1	litro

Este revelador era enérgico y daba imágenes de alto contraste similares a las obtenidas con una solución análoga que contenía metil en lugar del compuesto de fórmula I.

Ejemplo 7: Se preparó un concentrado de revelador que tenía la siguiente composición:



Agua	650	ml
Sulfito de potasio	340	g
Hidróxido de potasio	70	"
Acido bórico	22	"
5 Hidroquinona	65	"
4-hidroximetil-4-metil-1-fenilpirazolid-3-ona	8	"
Bromuro de potasio	36	"
Metilbenzotriazol	0,4	"
Agua hasta	1	litro

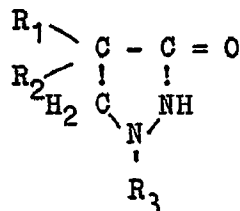
10 Este concentrado fué diluido con 9 partes de agua para dar un revelador enérgico apropiado para tratar una variedad de materiales fotográficos incluyendo películas de rayos X.

15

N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Un método de revelar una capa expuesta de emulsión fotográfica de halogenuro de plata, que comprende tratar la emulsión con una 3-pirazolidona de la fórmula general:



I

30



en la que R_1 es un grupo hidroxialcohilo, R_2 es un grupo hidroxialcohilo, alcoholo inferior o alcoholo inferior sustituido, y R_3 es un grupo arilo, en un medio alcalino acuoso.

5 2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el grupo R_3 es un grupo fenilo o fenilo sustituido.

 3.- Un método según la reivindicación 1, en el que la 3-pirazolidona es uno de los compuestos 4,4-dihidroxi-
ximetil-1-fenilpirazolid-3-ona; 4,4-dihidroxi-
10 4,4-dihidroxi-1-p-tolilpirazolid-3-ona y 4-hidroxi-
 4-metil-1-fenil-pirazo-
 lid-3-ona.

 4.- Un método según cualquiera de las reivindi-
caciones precedentes, en el que la 3-pirazolidona se in-
cluye en una solución reveladora alcalina acuosa que se
15 aplica a la capa de emulsión.

 5.- Un método de preparar una composición reve-
ladora fotográfica de halogenuro de plata, en el que se u-
tiliza una 3-pirazolidona de la fórmula general I de la
reivindicación 1 para proporcionar parte o todo el agente
20 revelador.

 6.- Un método según la reivindicación 5, en el
que la 3-pirazolidona es como se ha definido en las rei-
vindicaciones 2 ó 3.

 7.- Un método según cualquiera de las reivindica-
25 ciones 1 a 3, en el que la 3-pirazolidona se incorpora en
la capa de emulsión durante la fabricación, y el revelado
de la capa se lleva a cabo tratando esta última con una so-
lución alcalina acuosa.

 8.- Un método de revelar una capa expuesta de
30 emulsión fotográfica de halogenuro de plata.



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

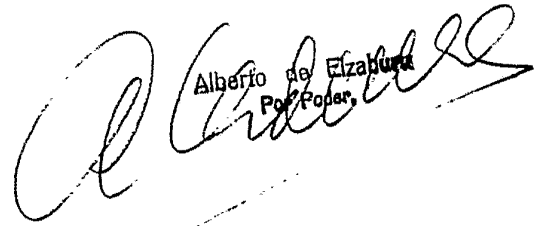
Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

30 NOV. 1966

P.A.


Alberto de Elizaburu
Por Poder.