



Case TEL 26/E/V

339 157

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

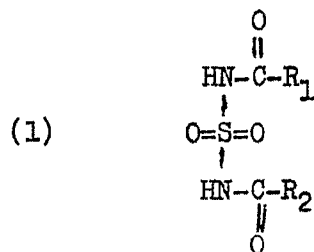
por "PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER GELATINAS", a favor de la firma suiza GIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

=.=

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de esta invención es un procedimiento para el endurecimiento de gelatinas, caracterizado por hacer reaccionar las gelatinas, en especial en forma de emulsiones fotográficas, con compuestos de la fórmula

5.





339157

en donde  $R_1$  y  $R_2$  significan, cada una, un radical apto para reacción y enlazado mediante un heteroátomo a los grupos  $-CO-$ , con compuestos que contienen átomos de hidrógenos movibles bajo formación de enlaces homopolares.

5. Los radicales  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser preferentemente iguales o también diferentes entre sí. Están enlazados en los grupos  $-CO-$  mediante un heteroátomo, es decir mediante un átomo diferente de carbono, que puede ser un miembro de anillo en anillos heterocíclicos. Como heteroátomos pueden entrar en consideración en consecuencia, por ejemplo, átomos de azufre, pero en especial átomos de oxígeno y de nitrógeno.
10. Los radicales  $R_1$  y  $R_2$  contienen, junto a este heteroátomo, la parte apta para reacción de la clase indicada, en donde son posibles enlaces de clase distinta entre aquella y el heteroátomo. Estos radicales contienen, por ejemplo, caja uno de 1 a 12, y de preferencia de 2 a 6, átomos de carbono. Por consiguiente, los radicales  $R_1$  y  $R_2$  se forman de la parte ( $R'$ ) apta para reacción y el miembro de enlace ( $X$ ) situado entre ésta y el grupo  $-CO-: -X-R'$ . Los radicales con el miembro de enlace  $X$  pueden mostrar la composición  $-O-CH_2-$ ,  $-S-CH_2-$  como forma éster, los radicales con una  $X$  de la fórmula  $-O-CO-$  como forma anhídrida, aquellos con  $X$  de la fórmula  $-NA-CH_2$  como forma de amida y por último los radicales con una  $X$  de la fórmula  $-NA-XO-$  o  $-NA-SO_2-$  como forma de imida.
15. Además,  $A$  significa un radical hidrocarburo, por ejemplo un radical alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o un radi-
- 20.
- 25.



# 339157

cal fenílico, o de preferencia un átomo de hidrógeno.

Con respecto al miembro de enlace X son ventajosos los compuestos de la fórmula:



10. en donde  $X_1$  y  $X_2$  significan cada una de ellas una agrupación atómica de las fórmulas  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-$  y  $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ , y  $R'_1$  y  $R'_2$  significan cada una de ellas un radical apto para reacción con compuestos que contienen átomos de hidrógeno móviles, bajo formación de enlaces homopolares.

15. Como partes de molécula aptas para reacción  $R'_1$  y  $R'_2$ , que deben hallarse en la condición de introducir enlaces homopolares mediante reacciones de adición o sustitución con compañeros reaccionales nucleófilos, como grupos hidroxílicos, sulfhidrúlicos, amino primarios o secundarios, o grupos metilénicos aptos para reacción, pueden entrar en consideración,

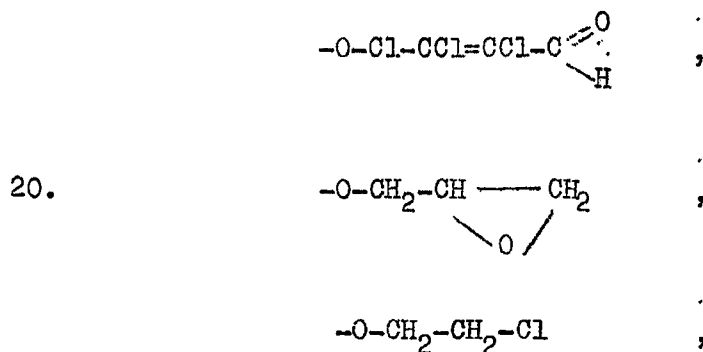
20. por ejemplo, los radicales de los tipos de compuestos siguientes:



339157

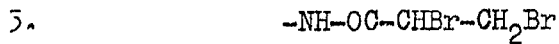
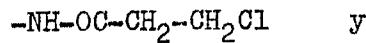
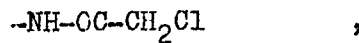
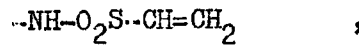
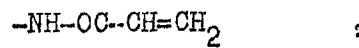
- aldehydos,
- compuestos epóxidos,
- compuestos etilenimínicos,
- compuestos halogenados N-heterocíclicos con átomo de
- 5. halógeno apto para reacción, en posición alfa al nitrógeno,
- compuestos halogenados alifáticos,
- ácidos carboxílicos alfa,beta-etilénicos insaturados,
- ácidos sulfónicos alfa,beta- o beta,gamma-etilénicos
- 10. insaturados,
- ácidos alfa- y beta-halogencarboxílicos,
- beta-hidroxisulfonatos o beta-hidroxisulfatos de
- ácidos carboxílicos alifáticos,
- haluros o anhídridos de ácidos carboxílicos,
- 15. haluros de ácidos sulfónicos.

En especial son dignos de mención los compuestos de la fórmula (2), cuyos radicales  $-X_1-R_1'$  y  $X_2-R_2'$  corresponden a una de las fórmulas



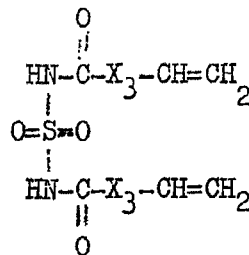


# 339 157



por ejemplo los compuestos de la fórmula

10. (3)



en donde  $-\text{X}_3-$  significa un grupo  $-\text{NH}-\text{OC}-$  o un grupo  $-\text{NH}-\text{O}_2\text{S}-$ .

15. Los compuestos de la fórmula (1) pueden prepararse haciendo reaccionar, en proporción molecular 1:2, diisocianato sulfonílico con compuestos que contienen un átomo de hidrógeno móvil enlazado en un heteroátomo y un radical apto para reacción bajo formación de enlaces homopolares con compuestos

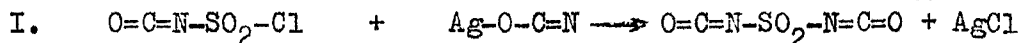


339 157

que contienen átomos de hidrógeno móviles.

El diisocianato sulfonílico aquí utilizado como materia de partida, puede prepararse de manera conocida a partir de isocianato clorosulfonílico y cianato argéntico según la ecuación reaccional.

5.



La preparación de isocianato clorosulfonílico es ya conocida.

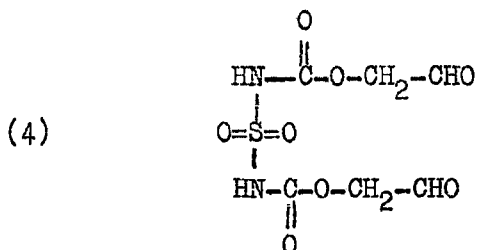
Según cada miembro de enlace en los grupos -CO- y agrupación atómica apta para reacción son de elegir los compuestos necesarios como otras materias de partida.

10.

Los compuestos de la fórmula (1), en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, cada una, un radical aldehído, pueden obtenerse, por ejemplo, al hacer reaccionar, en proporción molecular 2:1, hidroxialdehídos o aminaldehídos alifáticos o aromáticos con diisocianato sulfonílico. Así, se obtiene a partir de 2 moléculas de aldehído de glicol y 1 molécula de diisocianato sulfonílico, el compuesto de la fórmula

15.

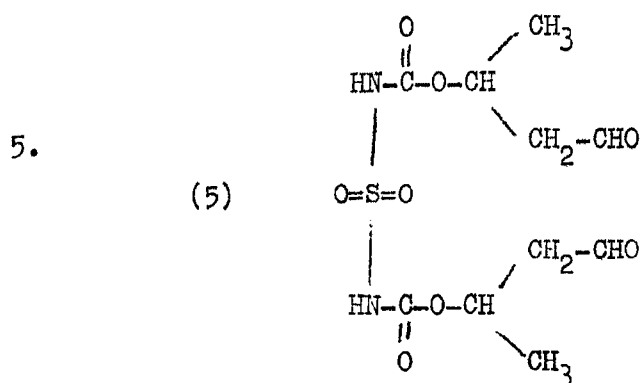
20.



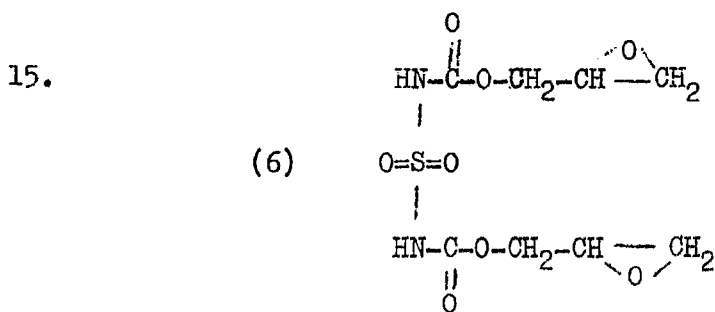


# 339157

o a partir aldol y diisocianato sulfonílico, el compuesto de la fórmula



10. Los compuestos de la fórmula (1), en la que  $R_1$  y  $R_2$  contienen cada una de ellas un radical epoxi, pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de glicidol con diisocianato sulfonílico en la proporción molecular 2:1,

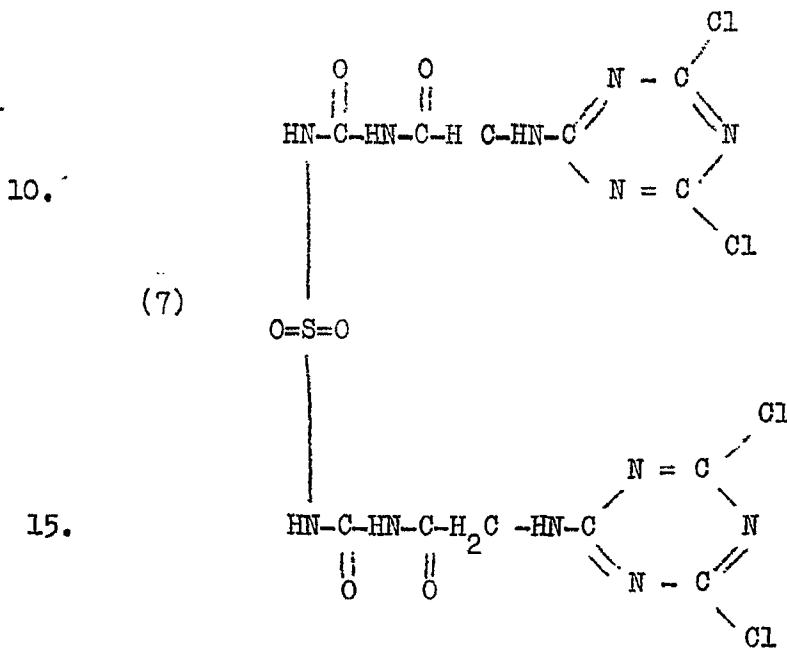




# 339157

Los compuestos de la fórmula (1), en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> contienen cada una de ellas un compuesto halogenado N-heterocíclico, pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar derivados

5. apropiados de la 2,3-dicloroquinazolina o de cloruro de triclanógeno con diisocianato sulfonílico en proporción molecular 2:1; así se obtiene, por ejemplo, el compuesto (7):

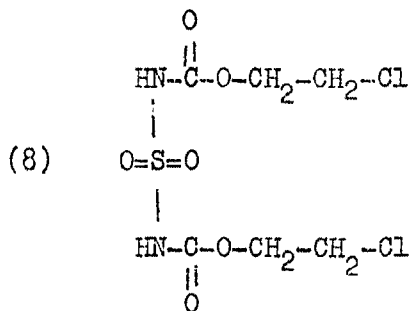


Los compuestos de la fórmula (1), en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> contienen, cada una de ellas, un compuesto halogenado alifático, pueden

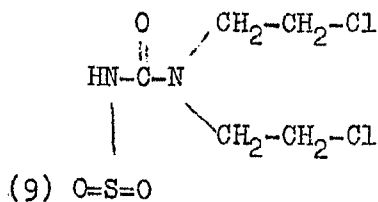
20. obtenerse, por ejemplo, a partir de dos moléculas de clorhidrina etilénica o bis-beta-cloroetilenamina y una molécula de diisocianato sulfonílico:



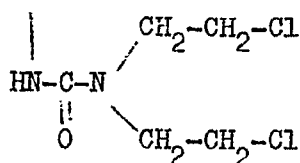
# 339 157



5.



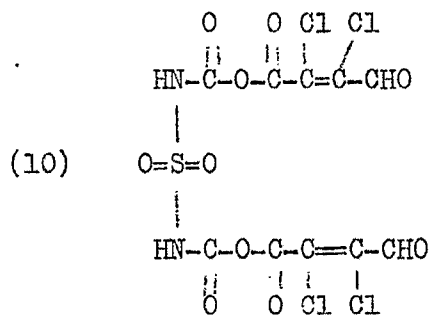
10.



15. Los compuestos de la fórmula (1), en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan radicales de ácidos carboxílicos alfa,beta-etilénicos insaturados, con hasta 4 átomos de carbono, que están enlazados en forma anhídrida, se obtienen, por ejemplo mediante reacción de 2 moléculas de ácido mucoplórico o ácido mucobromico con 1 molécula de diisocianato sulfonílico:



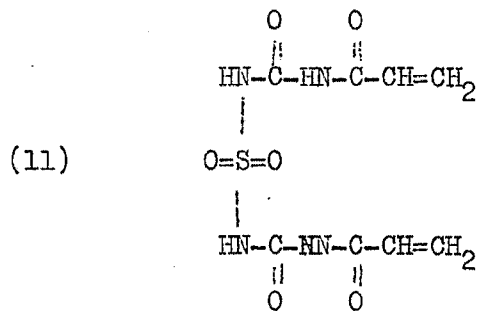
339 157



5.

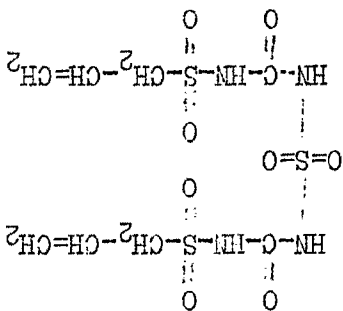
En cambio, los radicales enlazados en forma de imida de tales ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos se originan en la reacción de las amidas correspondientes de ácido carboxílico o ácido sulfónico con diisocianato sulfónico, en la proporción molecular 2:1. Así, por ejemplo,

10.



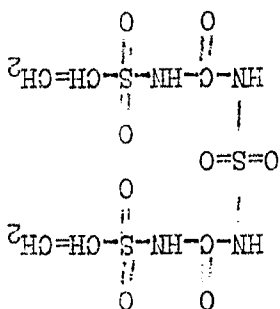
15.

15.



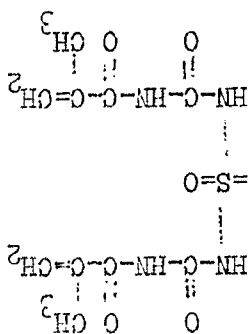
(14)

10.



(13)

5.



(12)

339157

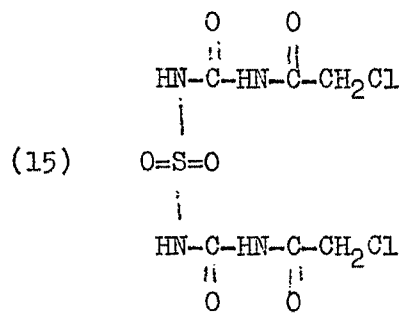


339157

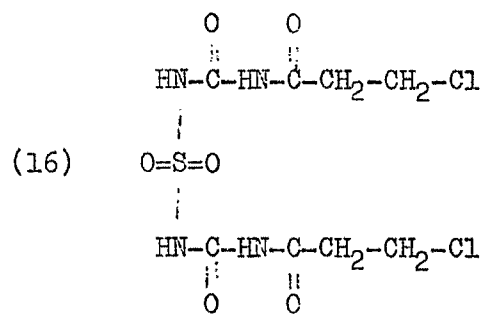


Los compuestos de la fórmula (1), en la que  $R_1$  y  $R_2$  contienen radicales de amida de ácido alfa- o beta-halogen-carboxílico, en donde halógeno representa, por ejemplo, cloro o bromo, se reducen en forma totalmente análoga; así, por ejemplo

5.



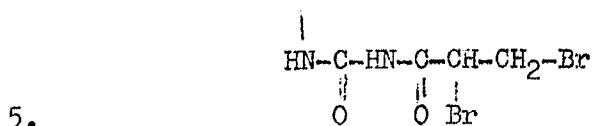
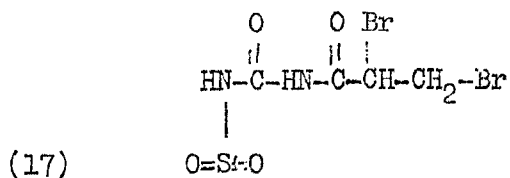
10.



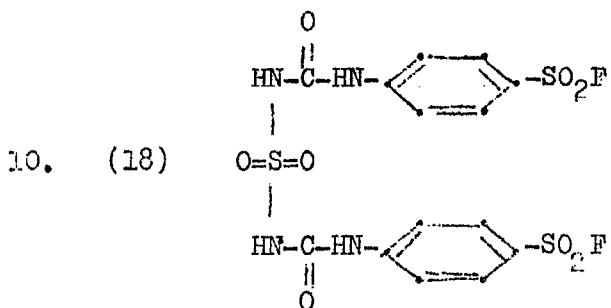
15.



# 339157



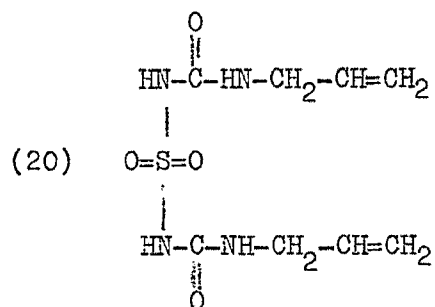
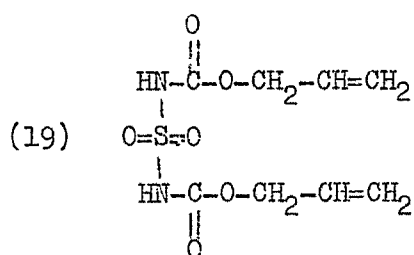
Finalmente, es preparable de manera análoga, por ejemplo:



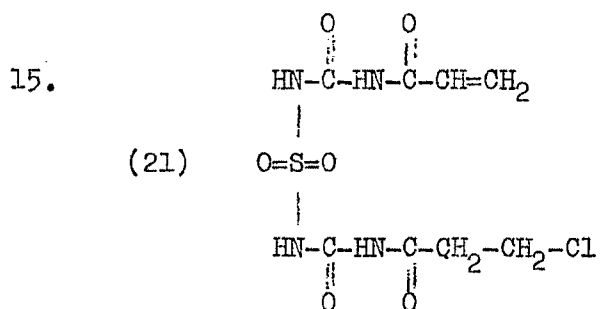
15. Los compuestos de la fórmula (1), en donde  $R_1$  y  $R_2$  contienen cada una de ellas una agrupación vinílica o acetilénica, pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de alcohol alílico o alilamina con diisocianato sulfonílico en la proporción molecular 2:1,



339157

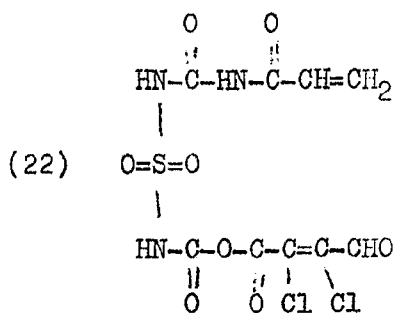


Mediante reacción de dos fases de diisocianato sulfonílico con dos compuestos diferentes, aptos para reacción, se alcanzan compuestos asimétricos de la fórmula (1), por ejemplo los siguientes:





339157



5.

El diisocianato sulfonílico es muy apto para reacción. Muchas de las reacciones requeridas para la preparación de los compuestos de la fórmula (1) pueden realizarse en caliente. Corrientemente las reacciones pueden efectuarse bajo las condiciones usuales de por sí conocidas para la reacción de isocianatos, por ejemplo en presencia de disolvente inerte y bajo exclusión de humedad.

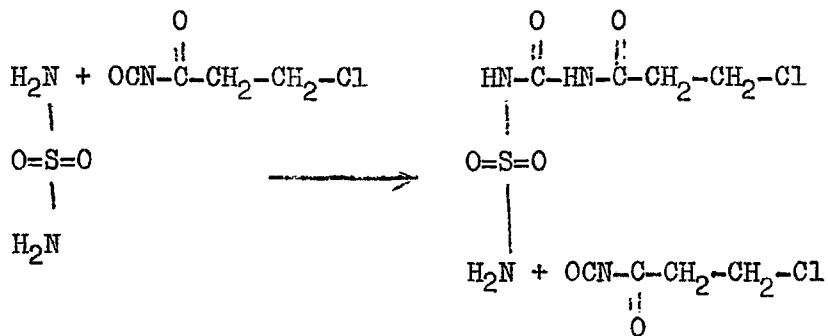
Los compuestos de la fórmula (1) son, sin embargo, asimismo accesibles mediante otras formas. Así, se ha hallado que la sulfamida ( $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ ) puede hacerse reaccionar con isocianatos acíclicos en proporción molecular 1:2, en una o dos fases reaccionables, bajo otras condiciones análogas, como las arriba descritas para el diisocianato sulfonílico. Según ello, se obtiene, por ejemplo, el compuesto de la fórmula (16) asimismo como sigue:

20.

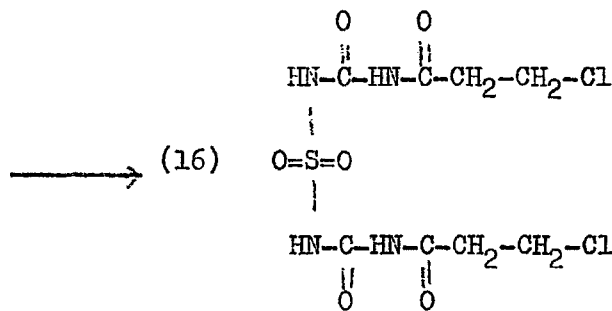


339157

II



5.

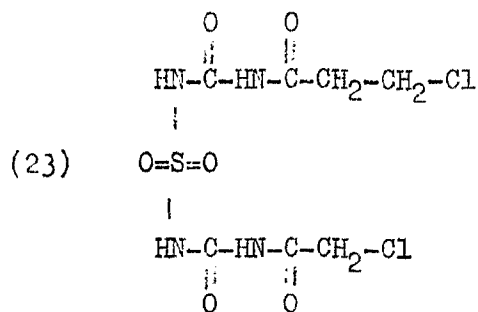


10.

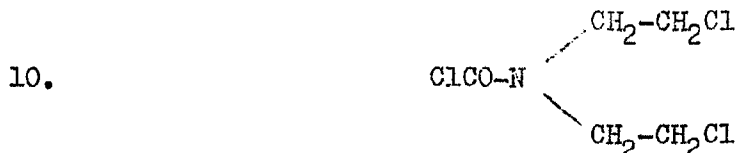
15. Los isocianatos acílicos aquí utilizados como materias de partida pueden prepararse a partir de amidas de ácido y cloruro oxalílico. Asimismo, otros isocianatos preparables, por ejemplo, de manera conocida, se hacen reaccionar de esta forma con sulfamida, por ejemplo isocianato alílico, con lo que se obtiene el compuesto de la fórmula (20). Además, pueden obtenerse asimismo compuestos asimétricos, como el compuesto de la fórmula



339157



Finalmente, puede llevarse a reacción, según métodos de por sí conocidos, asimismo el éster de ácido clorocarbónico o cloruro de ácido carbámico con sulfamida, como por ejemplo



15. Por otra parte, son asimismo apropiados los ésteres de ácido carbámico, como por ejemplo el éster del ácido sulfonil-biscarbámico, con alcoholes alifáticos inferiores para la reacción con radicales  $R_1$  y  $R_2$  conteniendo grupos amino.

Los compuestos de la fórmula (1) son apropiados según la elección de los radicales orgánicos  $R_1$  y  $R_2$  para enlazar entre sí dos compañeros reaccionales iguales o dife-



339 157

- rentes, bajo formación de enlaces homopolares. Asimismo, por la elección correspondiente de radicales  $R_1$  y  $R_2$  iguales o diferentes, respecto a los compañeros reaccionales homopolares a enlazar entre si, pueden constituirse aquellos radicales
5.  $R_1$  y  $R_2$ , que solo se hacen reaccionar bajo condiciones reaccionales totalmente determinadas y deseadas. Asi pues, se puede conducir, por ejemplo compuestos de la fórmula (1) que contienen en los radicales  $R_1$  y  $R_2$  grupos aldehido, a enlazar en forma de acetal con monoalcoholes o polialcoholes.
10. Los compuestos iguales pueden dar, por ejemplo con compuestos conteniendo grupos amino, azometinas y compuestos de metilol. En especial son apropiados los compuestos de las fórmulas (4), (5) y (II), para reticular en forma de por sí conocida compuestos polímeros conteniendo grupos amino o hidroxilo.
15. De manera similar, los compuestos de la fórmula (6) conducen, por ejemplo, a biséteres, bisaminas y los de la fórmula (7) a compuestos amino heterocíclicos. Asimismo, en estos casos, es posible como antes una reticulación de compuestos polímeros con grupos hidroxílicos o amino.
20. En forma totalmente análoga reaccionan los compuestos de las fórmulas (6) a (18) con compañeros reaccionales, que contienen grupos hidroxílicos, sulfhídricos y amino.
- Muchos de los compuestos de la fórmula (1), como por ejemplo los de las fórmulas (6), (11), (12), (13), (14),
25. (19) y (20), son apropiados para producir compuestos políme-

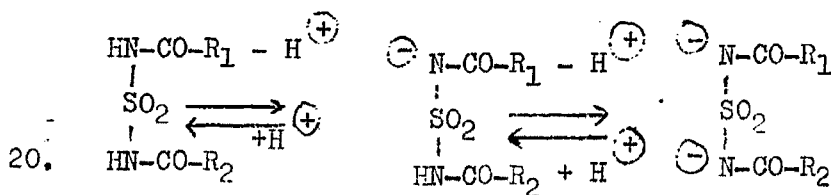


339157

ros. Asi, por ejemplo, mediante polimerización con ellos mismos, asi como con otros compuestos etilénicos insaturados o mediante reacción con derivados bifuncionales, con grupos hidroxílicos, sulfhidrúlicos o amínicos.

- 5. La introducción de la estructura sulfonil-dicarbonamida de la fórmula (1) en compuestos orgánicos presta a éstos la posibilidad de ir en solución, por adición por ejemplo de álcalis, en una zona de pH definida, en medio acuoso mediante formación de sal. Como álcalis pueden entrar en consideración, por ejemplo, los hidróxidos y los carbonatos de metales alcalinos, alcalinotérreos o amoníaco. Asimismo pueden utilizarse aminas orgánicas con, por ejemplo, radicales alifáticos inferiores. De los compuestos de la fórmula (1) es posible el desdoblamiento de 2 protones. Se efectua
- 10. generalmente en 2 fases:
- 15.

III



El primer protón se desdobla según la ecuación III generalmente a un pH de 6,5 y el segundo a un pH de 9,

La ventaja especial de la presencia de esta agru-



339157

pación sulfonil-dicarbonamida en moléculas orgánicas, consiste en que los compuestos, en disolventes orgánicos, se preparan en forma muy pura y en caso necesario también pueden purificarse de nuevo mediante cristalización, y la agrupación

5. citada de compuestos de la fórmula (1), terminando a menudo dentro de la solubilidad del agua en la zona de pH 6,5 a 12, preferentemente de 6,5 a 9,5.

10. Los compuestos de la fórmula (1) se utilizan igualmente como endurecedores para gelatinas, en especial en capas de gelatina fotográficas.

15. La reacción de la gelatina con los compuestos de la fórmula (1) se realiza en general fácilmente y de manera usual. Se puede reunir, por ejemplo, una solución acuosa del agente endurecedor a temperatura ligeramente elevada, por ejemplo de hasta unos 60°C, con gelatina y los materiales fotográficos, eventualmente haluro de plata y/o otro para la producción de imágenes fotográficas, que contienen gelatina sobre un soporte, se vierten en forma usual para constituir una capa y eventualmente se secan. La capa puede
20. dejarse luego a temperatura elevada, durante un tiempo deseado, por ejemplo hasta 24 horas, o a temperatura ambiente. Aquí se genera el endurecimiento en la masa creciente, el punto de fusión de la gelatina se eleva esencialmente, por ejemplo de 10 a 50°. Según la temperatura, duración de la
25. acción, constitución y dosis del agente de endurecimiento,

339157



puede ser más fuerte o más débil el endurecimiento obtenido mediante reacción de los compuestos de la fórmula (1) con la gelatina. La dosis del agente endurecedor, calculada sobre la dosis de la gelatina seca, asciende convenientemente de

5. 0,5 a 5%. El endurecimiento de la gelatina se basa a menudo en una reticulación considerable. Por ello estos compuestos son en general bastante solubles en agua, aunque no posean grupos fuertemente solubles en agua, por ejemplo grupos de ácido sulfónico o de ácido carboxílico libres, que puedan
10. utilizarse sin reglas especiales como endurecedores. Pueden llevarse junto con las gelatinas en forma de soluciones acuosas. Mediante el endurecimiento de la gelatina según el presente procedimiento, ni son perjudiciales a las propiedades fotográficas de las capas sensibles a la luz, ni a la
15. disposición reaccional de los copuladores de color o colorantes. Asimismo, no se altera prácticamente el vapor de pH y la viscosidad de la gelatina mediante el presente endurecimiento.

- Como ventaja de este endurecedor para gelatinas
20. fotográficas es de tener en cuenta la posibilidad de aplicación de soluciones acuosas de endurecedor en zonas de pH de 6 a 7,5.

- De especial ventaja es asimismo la posibilidad, mediante tipos de compuestos determinados de la fórmula (1), de
25. incorporar un endurecedor de gelatina de la emulsión, que

339 157

desarrolla primero al agitar con el baño revelador alcalino, casi instantáneamente, su actividad de endurecimiento. Esta propiedad especial se presta por la estructura sulfonil-dicarbonamida, por ejemplo del compuesto de la fórmula (14). Si

5. este compuesto se disuelve en un valor de pH de 6,5 en agua, mediante adición correspondiente de álcalis, y esta solución se adiciona a una emulsión de haluro de plata de igual valor de pH en forma similar, no aparece tras el vertido, secado y reposo, ninguna subida señalable del punto de fusión. Sin
10. embargo, si se trata una tal fundición en un baño de revelado alcalino, por ejemplo a un pH de 9,2 o mayor, se presenta al instante endurecimiento de la capa de emulsión.

- Es especialmente valiosa la obtención de las propiedades humectantes de este agente de endurecimiento acuoso soluble
15. en solución acuosa, que, a pesar de la existencia de los grupos aptos para reacción, permanece durante un período suficientemente largo. Asimismo, tras adición de estas soluciones de endurecedor a las emulsiones recién fundidas, no se presenta en el término de un tiempo útil, por ejemplo de 4 a 6 horas,
20. ninguna subida de viscosidad intolerable a causa de la incipiente humectación. No obstante, se obtienen en presencia de coloides solubles en agua, al secar las emulsiones vertidas, capas delgadas de una a algunas micras de espesor dentro de muy corto tiempo, por ejemplo de 12 a 18 horas, a pesar de
25. las concentraciones comparablemente pequeñas y la notable elevación del punto de fusión. Esto significa empero que



339 157

la capacidad de reacción de este gelatina-endurecedor, se produce primero en el momento de la formación de la película del coloide acuoso soluble.

Por la posibilidad de preparar compuestos de la fórmula (1) con dos radicales  $R_1$  y  $R_2$  de reacción con gelatinas diferentes, según el procedimiento arriba indicado, es asimismo posible, por ejemplo, elegir aquellos radicales  $R_1$  y  $R_2$  que, bajo condiciones reaccionales claramente diferentes pueden reaccionar con las gelatinas.

10. Asi, puede conducirse a reacción, por ejemplo, el compuesto de la fórmula (21) por su parte con el radical  $R_1$  ya a un valor medio de pH, por ejemplo de 6 a 7,5, mientras que el radical  $R_2$  reacciona primero a un valor de pH elevado, por ejemplo por encima de 9, espontáneamente con la gelatina.
15. De esta forma, pueden obtenerse los derivados de manera diferente de la gelatina.

En las recetas de preparación siguientes y en los Ejemplos, las partes significan partes en peso y los porcentajes tantos por ciento sobre el peso. Las partes en peso corresponden a las partes en volumen como el gramo al mililitro.

20.



# 339 157

## Recetas de preparación

- A. Una solución de 148 partes de diisocianato sulfonílico en 500 partes de éter dietílico se reúnen, a  $-5^{\circ}$  a  $0^{\circ}\text{C}$ , lentamente, con una solución de 338 partes de ácido mucoclórico de la fórmula  $\text{HCO}-\text{CCl}-\text{CCl}-\text{COOH}$  en 100 partes de éter dietílico. Luego se destila el éter y se machaca el residuo con bencina. Tras eliminación de la bencina se obtiene un polvo incoloro, que funde de  $120$  a  $112^{\circ}\text{C}$  bajo descomposición, es soluble en aproximadamente el 2% en muchos disolventes orgánicos, por ejemplo en alcohol y en agua. El rendimiento en producto de reacción de la fórmula (10) asciende cerca del 100%. Una prueba recristalizada en agua bajo acción de carbón activo, funde a  $124^{\circ}\text{C}$ .

Análisis:  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_4$

15.                   Calculado: C 24,71   H 0,83   N 5,76   S 6,60   Cl 29,18  
                      Hallado : C 24,6    H 1,1    N 5,9    S 6,6    Cl 29,5 .

- B. 71 partes de amida de ácido acrílico se diluyen en 2000 partes en volumen de éter dietílico absoluto. A esta suspensión se adiciona, a gotas, a  $-5^{\circ}\text{C}$  y bajo agitación, una solución de 74 partes de diisocianato sulfonílico en 500 partes en volumen de éter dietílico absoluto y se agita a temperatura ambiente durante 12 horas. El polvo incoloro suspendido en éter se succiona luego y se seca en vacío a  $40^{\circ}\text{C}$ . Se obtiene en rendimiento prácticamente cuantitativo



339 157

el compuesto de la fórmula (11).

- Se descompone el producto de 181 a 183°C, se disuelve a aproximadamente el 5% en agua, fácilmente con álcalis acuosos, con lo que el vapor de pH puede descender hasta aproximadamente 6,5, sin que se origine una precipitación, difícilmente en acetona y etanol, y ligeramente en dimetilformamida. Puede purificarse al disolver 250 partes de él, a 55°C, en 300 partes en volumen de metilformamida; cuando es necesario, se filtra de las escasas impurezas, se
5. adicionan 500 partes en volumen de etanol, se enfría indirectamente con una mezcla de hielo y sal común, se succiona, se lava el residuo sobre el filtro con 200 partes en volumen de etanol y luego con 200 partes en volumen de éter dietílico y se le seca en vacío. Se obtienen unas 200 partes del producto
10. puro en forma de cristales blancos, con punto de descomposición indeterminado de 186°C.
- 15.

Análisis:

Calculado: C 33,1 H 3,47 N 19,3 S 11,05

Hallado : C 33,3 H 3,6 N 19,4 S 11,1

20. El compuesto de la fórmula (11) se puede polimerizar, por ejemplo, como sigue:

Se calienta la solución de 3 g del compuesto de la fórmula (11) en 10 cc de dimetilformamida durante 10 minutos, en baño maría hirviente, transformándose luego en una gela-



339 157

- tina. Mediante machacado con metanol se obtiene un polvo blanco, que se succiona, se lava con metanol y se seca a 30°C en vacio. Es insoluble en disolventes orgánicos y en agua, pero se espncha en ahua a un pH de 9. La solubilidad puede
5. elevarse mediante copolimerización, por ejemplo con acrilonitrilo: para ello se disuelven 2,9 gramos del compuesto de la fórmula (11) en 10 cc de una mezcla de 10 cc de dimetilformamida y 2,2 gramos de acrilonitrilo, y se calienta durante 10 minutos en baño maría hirviente. Se transforma la solución en un aceite altamente viscoso, de color amarillo claro, que precipita con 80 cc de metanol, se succiona y se lava con metanol. Tras el secado en vacio a 30°C, 0,05 g del producto disueltos en 2 cc de agua, a un pH de 9, dan una solución clara. Se eleva la dosis del acrilonitrilo a 4 gramos en
10. iguales condiciones, y se elabora el producto como antes, obteniéndose luego, a partir de 0,05 g de substancia y 2 cc de agua, ya a un pH de 6,5, una solución clara. Estos polímeros son espesantes valiosos.
- 15.
- C. 9,24 partes de amida del ácido alfa,beta-dibromopropiónico, que puede prepararse en forma conocida a partir de cloruro del ácido dibromopropiónico y amoníaco, se suspenden en 150 partes en volumen de éter dietílico absoluto. En esta solución se pueden adicionar a gotas, desde -5° a 0°C, 3 partes de diisocianato sulfónilico disuelto en 20 partes en volumen de éter dietílico absoluto. Tras corto tiempo se origina
- 20.
- 25.

339157

- una solución clara, que se enturbia después de unas 3 horas, tras lo cual se inicia el precipitado de cristales. Se agita durante 4 días a temperatura ambiente, se succiona y se lava con éter dietílico. Se obtienen unas 9,5 partes del compuesto de la fórmula (17), en forma de cristales incoloros, de punto de descomposición de 176°C. Tras la recristalización en metanol, asciende el punto de descomposición de 182 a 183°C.

Análisis:

- Calculado: C 15,75 H 1,65 N 9,19 S 5,26 Br 52,41  
10. Hallado : C 16,1 H 1,8 N 9,2 S 5,6 Br 52,1 .

- D. Se disuelven 4 partes de diisocianato sulfonílico en 50 partes en volumen de éter dietílico absoluto y se adiciona, a gotas y a 0°C, una solución de 4 partes de glicidol en 50 partes en volumen de éter dietílico absoluto. Transcurridos unos 15 minutos, precipita el compuesto de la fórmula (6) como polvo incoloro. Se agita todavía durante 2 horas a temperatura ambiente, se succiona y se lava con éter. El rendimiento asciende a unas 6,5 partes y el punto de fusión a 138°C. Del filtrado se obtiene, tras destilación del éter, otras 1,3 partes de substancia. El producto es insoluble en éter y acetona, y difícilmente soluble en etanol.

Análisis:

- Calculado: C 32,43 H 4,08 N 9,46 S 10,82  
Hallado : C 32,5 H 4,02 N 9,6 S 11,1 .



339 157

E. 18,6 partes de amida del ácido vinilsulfónico de la fórmula  $H_2C=CH-SO_2-NH_2$ , se disuelven en 200 partes en volumen de éter dietílico absoluto. A esta solución se adicionan, a gotas, 7,4 partes de diisocianato sulfonílico en 50 partes en volumen de éter dietílico absoluto. Se agita durante 48 horas a temperatura ambiente, se succiona y se lava con éter. Tras recristalización en metanol se obtiene el compuesto de la fórmula (13) en forma de cristales incoloros, de punto de descomposición  $150^{\circ}C$ .

10. Análisis: Calculado: C 19,8 H 2,8 N 15,48 S 26,5  
Hallado: C 19,5 H 3,1 N 15,6 S 26,2

F. 18,7 partes de cloroetanol se disuelven en 50 partes en volumen de éter dietílico absoluto. A esta solución se adiciona, a gotas y a  $0^{\circ}-5^{\circ}C$ , una solución de 17,2 partes de diisocianato sulfonílico en 50 partes en volumen de éter dietílico absoluto. Tras corto tiempo precipitan cristales blancos. Se agita de nuevo durante 24 horas a temperatura ambiente, se succiona y se lava con éter. Los cristales obtenidos, unas 23 partes, son fácilmente solubles en muchos disolventes orgánicos; sin embargo, difícilmente solubles en éter e insolubles en bencina. El compuesto corresponde a la fórmula (8). Puede recristalizarse en agua, en la que se disuelve bastante bien; punto de fusión, de  $225$  a  $228^{\circ}C$ .



339157

Análisis:

Calculado: C 23, 31 H 3,26 N 9,06 Cl 22,94 S 10,37

Hallado : C 23,5 H 3,3 N 9,1 Cl 23,4 S 10,6

- G. Se suspenden 17 partes de amida del ácido metacrílico
5. en 300 partes en volumen de éter dietílico absoluto y se adiciona, a gotas y a  $-5^{\circ}\text{C}$ , la solución de 14,8 partes de diisocianato sulfonílico en 50 partes en volumen de éter dietílico absoluto y se agita durante 12 horas a temperatura ambiente. Se obtiene, en rendimiento cuantitativo, el compuesto de la fórmula (12) en forma de un polvo incoloro. Se
10. seca durante una hora en vacío y a  $70^{\circ}\text{C}$ . El producto funde a  $195^{\circ}\text{C}$ , bajo descomposición.

Análisis:

Calculado: C 37,73 H 4,43 N 17,60 S 10,01

15. Hallado : C 38,0 H 4,7 N 17,5 S 9,9

- H. En 100 partes en volumen de éter dietílico absoluto se suspenden 9,35 partes de cloroacetamida y se deja circular, a una temperatura entre  $0^{\circ}$  y  $5^{\circ}\text{C}$ , una solución de 7,4 partes de diisocianato sulfonílico en 50 partes en volumen de éter
20. dietílico absoluto. Se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, se succiona y se obtienen unas 9,5 partes de cristal incoloro de la fórmula (15), de punto de fusión  $100^{\circ}$  a  $130^{\circ}\text{C}$ .

Ello se mezcla en un mortero con 100 partes en volumen de ácido clorhídrico n, se succiona y se lava con 200 partes



339157

- de agua; punto de fusión, 180°C (descomposición). Para purificar se disuelve la substancia en 150 partes de agua, a un pH de 7, se filtra, se trata con 20 partes en volumen de ácido clorhídrico n, se lava con agua, luego se seca en vacío a 40°C, con lo que se eleva el punto de descomposición a 183°C; el rendimiento asciende luego a unas 7,5 partes.
- 5.

Análisis:

Calculado: C 21,50 H 2,41 N 16,72 S 9,57 Cl 10,86  
Hallado : C 21,4 H 2,7 N 16,8 S 10,0 Cl 10,9 .

10. I. 7,2 partes de amida del ácido beta-cloropropiónico se disuelven en 100 partes en volumen de éter dietílico absoluto. Se adiciona, a gotas y a 0°-5°C, una solución de 4,9 partes de diisocianato sulfónico en 50 partes en volumen de éter dietílico absoluto. Se agita todavía durante 24 horas a temperatura ambiente, se succionan los cristales originados y el compuesto así obtenido de la fórmula (16) se lava; 177°C bajo descomposición.
- 15.

(Análisis: (sin purificación ulterior)

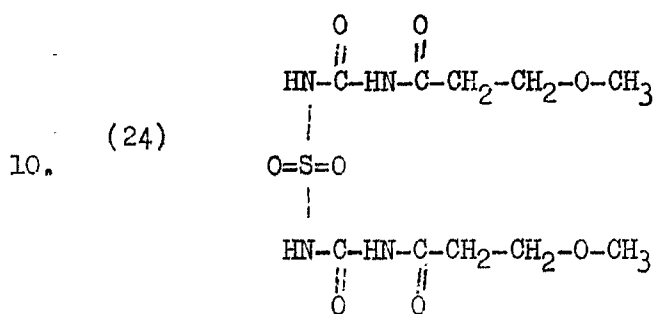
Calculado: C 26,46 H 3,33 N 15,43 S 8,89 Cl 19,52  
20. Hallado: C 26,8 H 3,2 N 15,0 S 8,5 Cl 19,1

Los átomos de cloro de este compuesto son muy aptos para reacción y fácilmente intercambiables frente a otros substituyentes. Por ejemplo, se agitan, a temperatura ambiente y



339157

durante 2 horas, 4 gramos de la sustancia de la fórmula (16) con 30 cc de metanol y 19 cc de solución al 0,5% de metilato sódico, se succiona y se lava con metanol. El residuo se disuelve en 50 cc de agua, se regula a un pH de 2 con ácido clorhídrico, se succiona, se lava con agua y se seca en vacío a 40°C. El compuesto se descompone entre 155 y 158°C, y corresponde a la fórmula:



Análisis:

15. Calculado: C 33,90 H 5,08 N 15,95 S 9,15  
Hallado : C 33,70 H 4,80 N 15,90 S 9,06 %

De manera similar puede efectuarse un intercambio frente a los grupos amino o grupos sulfhidrilo.

K. 11,4 partes de alilamina se disuelven en 100 partes en volumen de éter dietílico absoluto. A esta solución se adiciona, a gotas y a -10°C, una solución de 14,8 partes de diisocianato sulfonílico en 150 partes en volumen de éter



339157

dietílico. El producto reaccional se separa en el acto como un polvo incoloro. Se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, se succiona y se lava con éter. Luego se recristaliza en metanol el compuesto de la fórmula (20).

5. Análisis:

Calculado: C 36,63 H 5,38 N 21,36 S 12,22

Hallado : C 36,7 H 5,5 N 21,6 S 12,3

- D. 14,8 partes de diisocianato sulfonílico se disuelven en 170 partes en volumen de éter dietílico absoluto. La solución se enfría a  $-10^{\circ}\text{C}$  y luego se adiciona a gotas a esta temperatura, en el término de una hora, una solución de 7,1 partes de acrilamida en 100 partes en volumen de acetonitrilo absoluto. Se agita durante 12 horas a la temperatura ambiente y se obtiene una solución clara. A ello se adicionan 10,8 partes de amida del ácido beta-cloropropiónico, finamente pulverizada. Tras corto tiempo se separan cristales bastante blancos. Se agita durante 24 horas, se succiona, se lava con éter y se obtienen unas 27 partes del compuesto de la fórmula (21). El producto se hierve con 100 partes en volumen de acetonitrilo, se succiona luego y se lava con 200 partes en volumen de acetonitrilo. Tras recristalizado en 600 partes en volumen de acetonitrilo, el rendimiento asciende todavía a unas 21 partes y el punto de descomposición de  $177$  a  $180^{\circ}\text{C}$ .



339 157

Análisis:

Calculado: C 29,41 H 3,39 N 17,15 S 9,81 Cl 10,85

Hallado : C 29,6 H 3,4 N 17,1 S 10,0 Cl 10,8

- M. 7,4 partes de diisocianato sulfonílico se disuelven en 85 partes en volumen de éter dietílico absoluto. A esta solución se adiciona a gotas, a  $-10^{\circ}\text{C}$ , una solución de 3,55 partes de acrilamida en 75 partes en volumen de acetonitrilo. Se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y se obtiene una solución clara. En esta solución se introducen 8,4 partes de ácido mucoclórico pulverizado finamente. Tras unas 4 horas, se separa por cristalización el compuesto de la fórmula (22). Se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, se succiona y se lava con éter, con lo que se obtienen otras 16,8 partes de este compuesto, que es muy fácilmente soluble en metanol y acetona, fácilmente soluble en acetonitrilo y muy difícilmente soluble en agua. Para la purificación se disuelve la substancia en metanol caliente acuoso, se adiciona agua hasta el inicio de la cristalización, se enfría, se succiona, se lava con agua y se seca a  $40^{\circ}\text{C}$  en vacío.

20. Análisis:

Calculado: C 25,55 H 1,88 N 11,17 Cl 18,85 S 8,52

Hallado : C 25,3 H 1,8 N 11,0 Cl 18,7 S 8,3



339 157

- N. 4,8 partes de sulfamida ( $H_2N-SO_2-NH_2$ ) se disuelven en 50 partes en volumen de acetonitrilo absoluto y a ello se adiciona una solución de 14,7 partes de isocianato beta-cloropropiónílico ( $ClCH_2-CH_2-CO-NCO$ ) en 100 partes en volumen de acetonitrilo absoluto. Se hierve la mezcla con refrigeración por reflujo durante 2 horas. Tras corto tiempo precipitan cristales blancos. Después de enfriado, se succiona el compuesto así obtenido de la fórmula (16) y se lava con acetonitrilo y éter. Se obtienen unas 16,7 partes de sustancia, con punto de descomposición de  $175^{\circ}C$ .
- 5.
- 10.

Análisis:

Calculado: C 26,46 H 3,33 N 15,43 S 8,83 Cl 19,52  
Hallado : C 26,8 H 3,5 N 15,4 S 8,8 Cl 19,9 .

- Mediante desdoblamiento de ácido clorhídrico del compuesto de la fórmula (16) se alcanza el compuesto de la fórmula (11).
- 15.

- 12 g de la fórmula (16) se disuelven en 120 cc de trietilamina absoluta y se agita a temperatura ambiente. Tras unos 5 minutos precipitan cristales. Se agita durante 12 horas, se succiona del clorhidrato de trietilamina precipitado y se lava con un poco de acetona. El agua madre de acetona se destila en vacío a  $25^{\circ}C$  de temperatura de baño, se machaca el residuo con 30 cc de agua, se regula a ácido congo con ácido clorhídrico y se succiona. Se lava con un poco de agua
- 20.



339157

helada y se seca en vacío a 25°C. Tras recristalización en metanol se obtiene un punto de descomposición de unos 186°C.

Análisis:

Calculado: C 33,10 H 3,47 N 19,30 S 11,05  
5. Hallado : C 33,0 H 3,3 N 19,2 S 11,0 .

El producto es idéntico al producto del Ejemplo 2, fórmula (11).

10. O. 6 partes de aldehído de glicol se suspenden en 50 partes en volumen de éter absoluto y se trata a -10°C con 7,4 partes de diisocianato sulfonílico, disuelto en 50 partes en volumen de éter absoluto. Se agita durante 24 horas, se succiona y se lava con éter. Se obtienen unas 13,4 partes del compuesto de la fórmula (4) en forma de cristales incoloros, que funden, bajo descomposición, de 118 a 121°C.

15. Análisis:

Calculado: C 26,87 H 3,01 N 10,45 S 11,96  
Hallado: C 27,1 H 3,3 N 10,2 S 11,7 .

20. P. 13,4 partes de diacetal de aminoacetaldehído se disuelven en 50 partes en volumen de éter absoluto y se tratan, a -10°C, con 7,4 partes de diisocianato sulfonílico, disueltas en 50 partes en volumen de éter absoluto. Se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y se decanta el éter en vacío a 25°C de temperatura de baño. Se machaca el residuo con



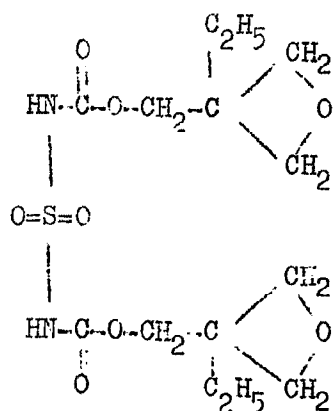


# 339157

con 25 partes en volumen de éter absoluto. El primer producto en forma de miel de la fórmula (5), que cristaliza tras corto tiempo en cristales incoloros, que se descomponen a 103°C.

5. R. 23,2 partes de 3-hidroximetil-3-etil-1-oxaciclobutano se disuelven en 120 partes en volumen de éter absoluto; a ello se adicionan a gotas, a -10°C, 14,7 partes de diisocianato sulfonílico disuelto en 50 partes en volumen de éter absoluto. Se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, se succiona el compuesto de la fórmula

10. (26)



15.

y se lavan los cristales blancos con éter, los cuales descomponen a 139°C.

Análisis:

Calculado: C 44,21 H 6,32 N 7,56 S 8,42

Hallado : C 44,5 H 6,3 N 7,1 S 8,4 .



339 157

- S. 9 partes de clorhidrato de bis-(2-cloroetil)-amina se suspenden en 50 partes en volumen de éter absoluto y a ello se adicionan, a 0°C y en forma de gotas, 3,7 partes de diisocianato sulfonílico, disuelto en 50 partes en volumen de éter absoluto. Se agita durante la noche a temperatura ambiente, se succionan los cristales y se lava con éter. El residuo se machaca con 50 partes en volumen de agua, se succiona y se lava tres veces con 50 partes en volumen de agua cada vez. Se seca a 30°C en vacío. El compuesto, obtenido en forma cristalizada, de la fórmula (9) descompone a 108°C.

Análisis:

Calculado: Cl 35,14

Hallado: Cl 34,9

15. T. En una solución de 6,9 partes de alcohol alílico en 100 partes en volumen de éter absoluto se introduce a gotas, a -10°C, una solución de 14,8 partes de diisocianato sulfonílico en 100 partes en volumen de éter absoluto. Se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y luego se destila el éter. El compuesto obtenido como residuo, de la fórmula (19), recristaliza en la mezcla de alcohol-agua 1:3. Punto de descomposición: 131°C.

Análisis:

Calculado: C 36,36 H 4,58 N 10,60 S 12,13

25. Hallado : C 36,2 H 4,7 N 10,5 S 12,3

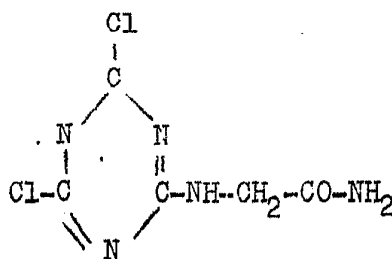


# 339157

- U. 18,4 partes de cloruro de triclorógeno se disuelven en 200 partes en volumen de acetona absoluta y se enfría a  $-10^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura se adicionan 21,2 partes de carbonato sódico exento de agua y
5. 7,8 partes de amino-acetamida, de modo que el valor de pH se halle entre 6 y 7. Después que todo ello ha sido introducido, se elimina el baño de refrigeración y se agita durante 2 horas, con lo que la temperatura se eleva a  $0^{\circ}\text{C}$ . Se filtra y el filtrado
10. se concentra a  $20^{\circ}\text{C}$  de temperatura de baño, en vacío, hasta sequedad. 11 partes del producto se recrystalizan en 200 partes en volumen de acetonitrilo y 1 parte de carbón, y se seca en vacío a  $40^{\circ}\text{C}$ .
15. Rendimiento: 10 partes, punto de fusión  $194^{\circ}\text{C}$ , bajo descomposición.

(27)

20.





339157

Análisis:

Calculado: C 27,05	Hallado: C 27,3
H 2,27	H 2,3
N 31,54	N 31,5
Cl 31,39	Cl 31,5

5.

3 partes de este producto se adicionan a gotas en 150 partes en volumen de acetonitrilo absoluto disuelto a 30-40°C, enfriado a -10°C, y bajo agitación en una solución de

10.

1 parte de diisocianato sulfonílico, disuelto en 20 partes en volumen de acetonitrilo. Se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y se decantan a 30°C de temperatura de baño, en vacío, 75 partes en volumen de acetonitrilo. El agua madre se enfría en hielo y se succiona. Permanece un residuo de 0,4 partes que se rechaza.

15.

El filtrado se concentra en vacío hasta sequedad, a 30°C de temperatura de baño y el residuo se seca en vacío a 40°C.

20.

Rendimiento: 2,7 partes del producto de la fórmula (7); punto de fusión, 158°C, bajo descomposición.

Análisis: Calculado: C 24,30	Hallado: C 24,0
H 1,70	H 2,2
N 28,29	N 28,3
Cl 23,95	Cl 23,7

25.



339 157

EJEMPLO

- A partir de uno de los compuestos de las fórmulas (4), (5), (6), (8), (9), (10), (11), (13), (15), (16), (17), (21), (22), (26), y el disolvente indicado en la Tabla, se prepara una solución al 10%. La solución de endurecedor se adiciona, a 40°C, en dosis de 0,2 a 2 cc para 20 cc de una solución acuosa al 10%, asquible en el mercado, para la gelatina apropiada para fines fotográficos, que está diluida con 10 cc de agua; se vierte la mezcla a continuación sobre un trozo de película de 18 cm x 24 cm, se deja solidificar durante 15 minutos y se seca, durante 24 horas, a 38°C y bajo circulación de aire, a la humedad normal del aire. Luego se deja reposar la película. Los puntos de fusión se determinan en los trozos de película humedecidos en agua corriente, mediante lento calentado hasta sobrenadado de la capa de gelatina. En una serie de ensayos realizados de este modo se obtuvieron los resultados que se indican en la siguiente tabla.



# 339157

5.	Endu rece dor Fór- mula Nº	disuelto en	Canti- dad en cc en so- lu- cion	Punto de fu- sion des- pués de 24 horas de al- mace- namien- to en °C	Punto de fu- sion des- pués de 48 horas de al- mace- namien- to en °C	Punto de fu- sion des- pués de 8 dias de al- mace- namien- to en °C	Punto de fusion después de 18 dias de almacena- miento en °C
10.	(6)	1 g en 4	0,25	38		48	>95
		cc de dime	0,50	38		48	>95
		tilformamí	1,00	42		87	>95
		da	2,00	45		92	>95
15.	(10)	1 g en cc	0,2	90			
		de etanol	0,4	>95			
			0,6	>95			
			0,8	>95			
15.	(11)	1 g en 9	0,2	43	>95		
		cc de agua	0,4	>95	>95		
		a pH de	0,6	>95	>95		
		6,5 - 7	0,8	>95	>95		
20.	(13)	1 g en 9	0,2	39		41	
		cc de agua	0,4	39		52	
		a pH de 6,5	0,6	39		91	
		- 7	0,8	41		>95	
20.	(15)	1 g en 9	0,2	73 <sup>+</sup> )			
		cc de agua	0,4	86			
		a pH de	0,6	>95			
		6,5 - 7	0,8	>95			
25.	(16)	0,5 g en	0,2	>95 <sup>+</sup> )			
		4,5 cc de	0,4	>95			
		dimetilfor-	0,6	>95			
		mamida	0,8	>95			
25.	(17)	1 g en 9	0,2	57			
		cc de agua	0,4	85			
		a pH de	0,6	95			
		6,5 - 7	0,8	95			



# 339157

Endu rece dor Fór- mula Nº	disuelto en	Canti- dad en cc en so- lu- ción	Punto de fu- sión des- pués de 24 horas de al- mace- namien- to en °C	Punto de fu- sión des- pués de 48 horas de al- mace- namien- to en °C	Punto de fu- sión des- pués de 8 días de al- mace- namien- to en °C	Punto de fu- sión des- pués de 18 días de almacena- miento en °C
5.	(21)	1 g en 9 cc de agua a pH de 6,5 - 7	0,2 0,4 0,6 0,8	89 <sup>+</sup> 91 92 94		44 46 80 91
10.	(22)	1 g en 9 cc de agua a pH de 6,7 - 7	0,2 0,4 0,6 0,8	54 85 95 95	60 89 95 95	
	(8)	1 g en 9 cc de di- metilfor- mamida	0,2 0,4 0,6 0,8	73 <sup>+</sup> 73 74 75		
15.	(5)	1 g en 9 cc de agua a pH de 6,5	0,2 0,4 0,6 0,8	61 <sup>+</sup> 82 94 95		
	(8)	1 g en 9 cc de H <sub>2</sub> O a pH de 8	0,2 0,4 0,6 0,8	42 53 80 89		
20.	(9)	1 g en 9 cc de di- metilfor- mamida	0,2 0,4 0,6 0,8	44 <sup>+</sup> 55 78 83		





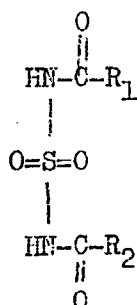
# 339 157

## REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 5282/66 del 12 de Abril de 1966 y 2723/67 del 23 de Febrero de 1967, existiendo unidad de invención

1. Procedimiento para endurecer gelatinas, caracterizado porque la gelatina, especialmente en forma de emulsiones fotográficas, se hace reaccionar con compuesto de la fórmula

5.



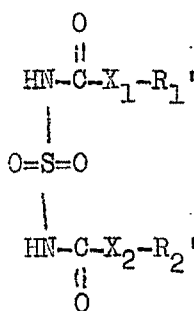
10. en donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  significan, cada una de ellas, un radical apto para reacción enlazado mediante un heteroátomo, de preferencia un átomo de oxígeno o de nitrógeno, al grupo  $-\text{CO}-$  con compuestos de enlaces homopolares.



339 157

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar la gelatina con compuestos de la fórmula

5.



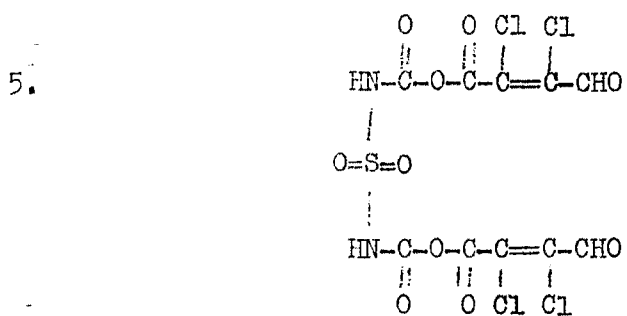
10. en donde  $X_1$  y  $X_2$  significan, cada una de ellas, una agrupación atómica de las fórmulas  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-$  y  $-\text{NH}-\text{SO}_2-$  y  $\text{R}_1'$  y  $\text{R}_2'$  significan, cada una de ellas, un radical apto para reacción con compuestos que contienen átomos de hidrógeno móviles bajo formación de enlace homopolares.
- 15.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la gelatina se hace reaccionar con compuestos según la reivindicación 2, cuyos radicales  $\text{X}_1-\text{R}_1'$  y  $\text{X}_2-\text{R}_2'$  corresponden a una de las fórmulas

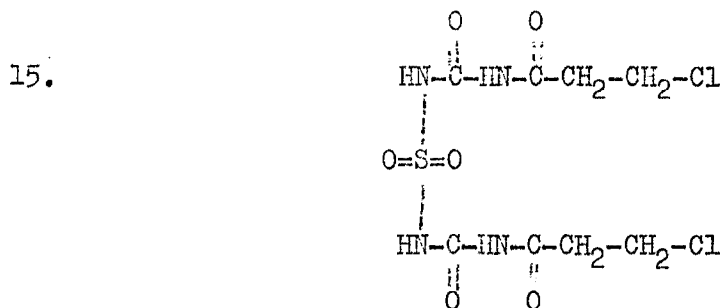
339157



5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la gelatina se hace reaccionar con el compuesto de la fórmula



10. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar la gelatina con el compuesto de la fórmula





339157

7. Procedimiento para endurecer gelatina:

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 48 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 de Abril de 1967

p.a.

**JAIMÉ ISERN**

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ