

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA

(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 862

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 03 C 7/26

(21) PV 3370-86.y

(22) Přihlášeno 08 05 86

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 31 08 90

(75)
Autor vynálezu

ARIENT JOSEF *Dr.* ing. DrSc., PARDUBICE,
DOSTÁL JOSEF ing., TĚCHLOVICE

(54)

Zlutá dvouekvivalentová barvotvorná
složka a způsob její výroby

(57)

Řešení se týká nového typu
dvouekvivalentových složek a způ-
sobu jejich přípravy kondenzací
3-p-tosylamino-5-isopropyl-1,2,4-
thiadiazolu s chlor- nebo brom-de-
riváty odpovídajících čtyřekviva-
lentových složek.

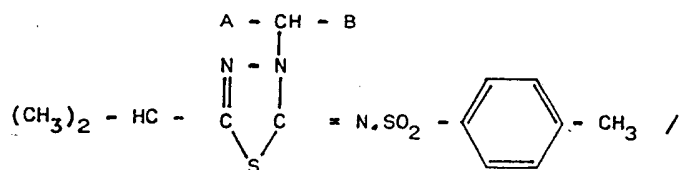
Řešení se týká nové, dvouekvivalentové složky, obsahující jako odštěpitelnou skupinu 3-p-tosylamino-5-isopropylthiadiazol a způsob její přípravy kondenzací 3-p-tosylamino-5-isopropylthiadiazolu s chlor- nebo bromderiváty odpovídající dvouekvivalentových složek.

Literatura popisuje celou řadu dvouekvivalentových složek, založených na bázi pivaloylacetanilidu, jejichž aktivní vodík je substituován nejrůznějšími radikály a skupinami, které po odštěpení v průběhu vyvolávacího procesu zlepšují některé fotografické vlastnosti barevného i černobílého obrazu, jako je citlivost, nízká zrnitost, vysoká rozlišitelnost apod. (W.T. Hanson a C.A. Horton: Journal of Optical Society of America 42, 633 až 669, 1952).

Po stránce chemické struktury jsou tyto dvouekvivalentové složky obvykle připravovány z odpovídajících čtyřekvivalentových složek, jejichž jeden, při oxidační reakci reagující skupiny, aktivní vodíkový atom je nahrazen vhodným substituentem, který zajišťuje výhody nově vzniklé složky, aniž by se tím zhoršovaly stávající vlastnosti složky výchozí. Jako vhodné substituenty jsou popisovány např. aryloxyskupiny (US - PS 3,408,194), acyloxyskupiny (US - PS 3,447,928), imidoskupiny (JA - OS 26 133/72), triazolylskupiny (JA - OS 17 438/76), 3-alkylmerkaptotriazolyl-4-skupiny (Evrop. pat. 44 297), tetrazolylskupiny (JA - OS 145 319), aminosulfonylskupiny (JA - PS 12 661/74, sulfinyloxyskupiny (JA - PS 12 660/74), benzotriazolylskupiny (JA - OS 122 335/74 a 34 232/75, různě substituované pyrrolidinové skupiny (DE 3,020,416), thiadiazolové skupiny (Evrop. pat. 25 775) a další.

Uvedené typy dvouekvivalentových složek mají celou řadu nedostatků, jako nevyhovující dispergovanost, nepostačující rozpustnost v rozpouštědlech, malou výtěžnost v barevném materiálu vznikajícího žlutého barviva apod.

Většinu těchto potíží nemají žluté dvouekvivalentové složky podle vynálezu, jejichž podstata spočívá v tom, že mají obecný vzorec



ve kterém A znamená pivaloylový nebo různě substituovaný benzoylový zbytek,
B znamená substituovaný anilidový zbytek.

Způsob výroby těchto složek podle vynálezu spočívá v tom, že se halo-
genderivát obecného vzorce $A - CH(X) - B$, ve kterém A a B mají výše uvedený
význam a X znamená atom bromu nebo chloru, kondenzuje s 3-p-tosylamino-5-iso-
propyl-1,2,4-thiadiazolem, v prostředí protického nebo aprotického rozpouštědla
za přítomnosti triethylaminu nebo ethanolátu či methanolátu sodného.

Předností dvouekvivalentových složek podle vynálezu jsou nejen jejich vynikající fotografické aplikační vlastnosti, ale i jednoduchost jejich přípravy a ekonomická výhodnost výroby, dobrá rozpustnost ve vysokovroucích i nízko-

vroucích rozpouštědlech a především stabilita dvouekvivalentových složek aplikovaných ve fotografické emulzi.

Příklad 1

29,8 g 3-p-tosylamino-5-isopropyl-1,2,4-thiadiazolu se rozpustí ve 100 ml acetonitrilu a přidá se 50 ml ethanolátu sodného, obsahujícího 2,4 g sodíku. K tomuto roztoku se přidá roztok 66 g l-pivaloyl-1-brom-2-chlor-5/ (2,5-di-terc. pentylfenoxý) butyramido/acetanilidu ve 150 ml acetonitrilu. Roztokem se míchá 2 hodiny. V průběhu reakce vypadává z roztoku bromid sodný. Po ukončení reakce se naleje roztok na směs vody a ledu a vyloučená složka se po rozpuštění ledu odsaje a promyje vodou. Po usušení se látka překrystaluje z ethanolu. Výtěžek činí 77 g, tj. 90 % teorie, t.t. 105 až 107 °C.

Příklad 2

29,8 g 3-p-tosylamino-5-isopropyl-1,2,4-thiadiazolu se rozpustí ve 100 ml acetonitrilu a ku vzniklému roztoku se přileje roztok 66 g l-pivaloyl-1-brom-2-chlor-5/ (2,5-di-terc. pentylfenoxý) butyramido/acetanilidu ve 150 ml acetonitrilu. Po přidání 20 ml triethylaminu se roztokem zamíchá a ponechá se stát, za občasného zamíchání přes noc. Roztok se potom naleje na ledovou tříšť, okyselenou konc. kyselinou chlorovodíkovou. Vyloučená pryskyřičnatá látka se rozpustí v methanolu a přesráží se nalitím na led. Bílá krystalická látka, získaná po odsátí a usušení, má t. t. 104 až 107 °C. Výtěžek činí 76 g, tj. 89 % teorie.

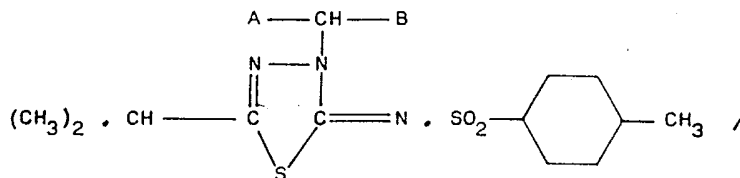
Příklad 3

29,8 g 3-p-tosylamino-5-isopropyl-1,2,4-thiadiazolu se rozpustí ve 100 ml acetonitrilu a ku vzniklému roztoku se přileje roztok 91 g p-cetoxybenzoyl-1-brom-2-chlor-5/ (2,5-di-terc. pentylfenoxý) butyramido/acetanilidu ve 150 ml acetonitrilu. K roztoku se přileje 50 ml methanolátu sodného, obsahujícího 2,4 g sodíku. Dále se postupuje jako v příkladě 1. Získá se složka o t. t. 125 až 127 °C ve výtěžku 81,6 g, tj. 80 % teorie.

Příklad 4

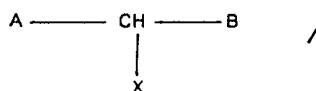
29,8 g 3-p-tosylamino-5-isopropyl-1,2,4-thiadiazolu se rozpustí ve 100 ml acetonitrilu a ku vzniklému roztoku se přileje roztok 91 g o-cetoxybenzoyl-1-brom-2-chlor-5/ (2,5-di-terc. pentylfenoxý) butyramido/acetanilidu ve 150 ml acetonitrilu. K roztoku se přileje 20 ml triethylaminu. Dále se postupuje podle příkladu 2. Získá se složka o t. t. 120 až 123 °C ve výtěžku 82 g, tj. 80 % teorie.

1. Žlutá dvouekvivalentová barvotvorná složka odštěpující funkční zbytek při chromogenním vyvolávání, vyznačená tím, že je tvořena sloučeninou obecného vzorce,

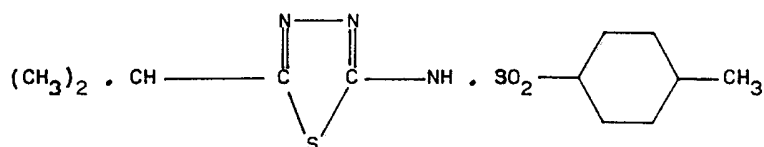


ve kterém A znamená pivaloylový nebo substituovaný benzoylový zbytek a B znamená substituovaný anilinový zbytek, přičemž 3-p-tosylimino-5-iso-propyl-1,2,4-thiadiazolylový zbytek je připojen ke skeletu základní složky v poloze 2 heterocyklu,

2. Způsob přípravy žluté dvouekvivalentové barvotvorné složky podle bodu 1, vyznačený tím, že halogenderivát složky o vzorci



kde A a B mají výše uvedený význam a X znamená bromový nebo chlorový atom, se kondensuje s 3-p-tosyl-5-isopropyl-1,2,4-thiadiazolem vzorce



v prostředí protických nebo aprotických rozpouštědel za přítomnosti triethylaminu nebo alkoholátu alkalického kovu,