

Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

О П И С А Н И Е  
ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 23.06.78 (21) 2632738/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.12.80. Бюллетень № 45

Дата опубликования описания 09.12.80

(11) 785309

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

C 07 D 251/68  
C 07 D 401/14  
G 03 C 1/10

(53) УДК 547.491.8.  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

А. Б. Шапиро, Г. Е. Самойлова, Р. Б. Журин, В. И. Сускина,  
Э. Г. Розанцев, А. А. Усвятцов, И. И. Левкоев, Э. В. Климзо,  
М. М. Костина, М. А. Чижова и А. Г. Вакар

(71) Заявитель

(54) ПРОИЗВОДНЫЕ П, П' -БИТРИАЗИНИЛАМИНОСТИЛЬБЕН-О, О' -  
-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ АКТИВАТОРОВ  
СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ  
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

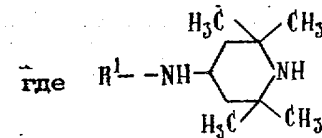
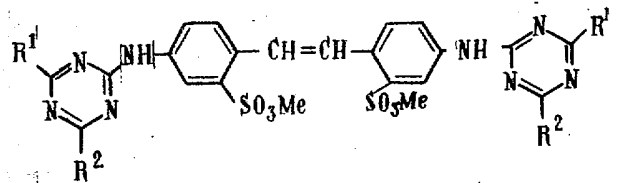
Изобретение относится к синтезу новых производных п, п'-бистриазиниламино-стильбен-о, о'-дисульфокислоты, которые могут найти применение в качестве активаторов спектральной сенсibilизации галогенсеребряных светочувствительных слоев.

Известны близкие по строению соединения аналогичного назначения - производные п, п'-бистриазиниламино-стильбен-о, о'-дисульфокислоты, среди которых наиболее широкое применение получили соли п, п', -бис-(4,6-дифеноксид-1,3,5-триазинил-2-амино)-стильбен-о, о'-дисульфокислоты [1].

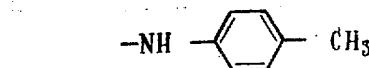
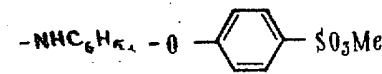
Недостатком известных соединений является снижение их активирующей способности в фотографических эмульсиях, содержащих значительный избыток свободного бромидов (рВг < 3,5).

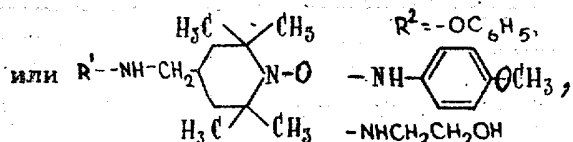
Целью изобретения является расширение арсенала и повышение эффективности активаторов спектральной сенсibilизации к инфракрасной части спектра преимущественно для фотографических эмульсий с низким значением рВг.

Предлагаются новые производные п, п'-бистриазиниламино-стильбен-о, о'-дисульфокислоты общей формулы



где R1 = -OC6H5, -N(CH2CH2OH)2,





Me-Na, K, Zl.

Указанные выше соединения получают известным методом путем взаимодействия цианурхлорида (ЦХ) сначала с солью п,п'-диаминотильбен-о,о'-дисульфокислоты, затем с фенолом, ароматическим первичным амином, моно- или диэтаноломином и, наконец, с 2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидином или 2,2,6,6-тетраметил-1-окси-4-аминометилпиперидином [2].

Соединения представляют собой свет-15 ло-желтые высокоплавкие вещества, растворимые в воде, плохо растворимые в органических растворителях.

Пример 1. Получение динатриевой соли п,п'-бис-[4-фенокси-6-(2', 2', 6', 6'-тетраметилпиперидил-4-амино)-1,3,5-триазинил-2-амино]-стильбен-о,о'-дисульфокислоты (соединение II).

Стадия А. К 3,7 г (0,02 моль) ЦХ приливают 80 мл ацетона и 80 мл воды при 0-5°C и при интенсивном перемешивании прикапывают в течение 30 мин раствор динатриевой соли п,п'-диаминотильбен-о,о'-дисульфокислоты (Na<sub>2</sub> ДДС), приготовленный из 3,7 г (0,01 моль) п,п'-диаминотильбена-о,о'-дисульфокислоты (ДДС), в 15 мл 10%-ного раствора кальцинированной соды и 30 мл воды. Выделяющийся при реакции HCl нейтрализуют 8 мл 10%-ного раствора соды, поддерживая pH 5-6. Затем выдерживают 30 мин при 0-5°C. По окончании делают пробу на аминосоединение (проба должна быть отрицательной).

Стадия Б. К реакционной массе добавляют 2 г (0,02 моль) фенола в 30 мл воды и выдерживают при 40°C 4,5 ч. Выделившийся HCl нейтрализуют 6 мл 10%-ного раствора соды, поддерживая pH среды в пределах 6-7.

Стадия В. К реакционной массе прибавляют 3,2 г 2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидина (АП) в 3 мл этанола. Через несколько минут реакционная масса мутнеет и выпадает липкий осадок, затрудняющий перемешивание. Выдерживают реакционную смесь при 70°C без перемешивания 10 ч. pH среды при этом уменьшается от 9 до 7. В конце выдержки вносят при перемешивании 5 мл 10%-ного раствора соды. Осадок отфильтровывают, растворяют при кипении в смеси этанола с 10%-ным раствором соды (1:1), фильтруют от примесей и отгоняют этанол. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат. Получают светло-желтый порошок, растворимый в воде. Выход 5,6 г (53%); T<sub>пл</sub> 300°C (с разл.).

Найдено, %: C 56,67, H 5,81;  
N 15,55, S 6,027.

Вычислено, %: C 56,54, H 5,67,  
N 15,70, S 6,05.

Пример 2. Получение дилитиевой соли п,п'-бис-4-ди-β-оксиэтиламино-6-(2', 2', 6', 6'-тетраметилпиперидил-4-амино)-1,3,5-триазинил-2-амино-стильбен-о,о'-дисульфокислоты (соединение III).

Стадия А. В условиях примера 1 проводят реакцию 2,65 г ЦХ и 2,65 г ДДС.

Стадия Б. К полученному раствору прибавляют раствор 1,5 г диэтанолamina в 10 мл воды, повышает температуру до 40°C и выдерживают при этой температуре 4 ч. Выделяющийся HCl нейтрализуют 2 мл 10%-ного раствора соды, поддерживая pH среды в пределах 6-7.

Стадия В. После этого вносят 2,2 мл АП в 20 мл этанола, повышают температуру до 70°C и после выдержки в течение 2 ч при этой температуре заменяют обратный холодильник на нисходящий, повышают температуру до 90-95°C, отгоняют ацетон и спирт и выдерживают реакционную смесь при этой температуре еще 5 ч.

В конце выдержки вносят 3 мл 10%-ного раствора гидроокиси лития (до pH 9). Выпавший осадок отфильтровывают, сушат, растворяют в смеси 30 мл этанола и 30 мл 5%-ного раствора соды, фильтруют и отгоняют этанол в вакууме. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой и сушат при 120°C до постоянного веса. Получают 2 г соединения II (23%).

Найдено, %: C 49,82; H 6,23;  
N 18,02; S 5,98.

Вычислено, %: C 50,61; H 6,10;  
N 18,00; S 5,90.

Пример 3. Получение тетракалиевой соли п,п'-бис-[4-(п-сульфофениламино)-6-(2', 2', 6', 6'-тетраметилпиперидил-4-амино)-1,3,5-триазинил-2-амино]-стильбен-о,о'-дисульфокислоты (соединение IV).

Получают, как соединение II, исходя из 2,65 г ЦХ 2,65 г ДДС и 2,45 г сульфаниловой кислоты (стадии А и Б).

Стадия В. К раствору добавляют 2,5 г АП в 20 мл этанола, выдерживают смесь 16 ч при 90-95°C, подщелачивают 10%-ным раствором поташа до pH 8 и фильтруют. Получают 120 мл светло-желтого раствора, к которому приливают 120 мл насыщенного водного раствора ацетата калия. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат при 50°C, обрабатывают 3 раза по 150 мл кипящего этанола, снова фильтруют и сушат при 100°C до постоянного веса. Получают 5,6 г (46,5%) соединения т.пл. 280°C (с разл.).

Найдено, %: N 14,00; S 9,24.

Вычислено, %: N 13,80; S 9,01.

Пример 4. Получение динатриевой соли п,п'-бис-[4-фенокси-6-(2', 2', 6', 6'-тетраметилпиперидил-1-

-оксил-4-аминометил)-1,3,5-триазинил-2-амино]-стильбен-о,о'-дисульфокислоты (соединение V).

Это соединение получают в условиях примера 1 из 3,7 г ЦХ, 3,7 г ДДС, 2 г фенола и 3,4 г 2,2,6,6-тетраметил-4-аминометилпиперидин-1-оксила. Получают 5,2 г (49,5%) соединения в виде светло-желтого порошка, т.пл. 290°C (с разл.), растворимого в воде.

Найдено, %: С 54,32; Н 5,17;  
N 14,59, S 5,57.

$C_{52}H_{60}N_{12}Na_2O_{10}S_2$ .  
Вычислено, %: С 54,51; Н 5,33,  
N 14,80, S 5,70.

Аналогично получают динатриевые соли:

п,п'-Бис-[4-анилино-6-(2',2',6',6'-тетраметилпиперидил-4'-амино)-1,3,6-триазинил-2-амино]-стильбен-о,о'-дисульфокислоты (соединение VI.) Выход 5,3 г (50%), т.пл. 320°C (с разл.)

Найдено, %: С 56,27; Н 5,57.

$C_{50}H_{60}N_{14}Na_2O_6S_2$  М.В. 1062.  
Вычислено, %: С 56,49; Н 5,64.

п,п'-Бис-[4-(п-толиламино)-6-(2',2',6',6'-тетраметилпиперидил-4'-амино)-1,3,5-триазинил-2-амино]-стильбен-о,о'-дисульфокислоты (соединение VII). Выход 4 г (36%) т.пл. 310°C (с разл.)

Найдено, %: N 17,76; S 5,65.

$C_{52}H_{64}N_{14}Na_2O_6S_2$  М.В. 1090.  
Вычислено, %: N 17,98; S 5,87.

п,п'-Бис-[4-оксиэтиламино-6-(2',2',6',6'-тетраметилпиперидил-1'-оксил-4'-аминометил)-1,3,5-триазинил-2-амино]-стильбен-о,о'-дисульфокислоты (соединение VIII). Выход 5 г (50%). т.пл. 315°C.

Найдено, %: С 49,8; Н 5,77.

$C_{44}H_{62}N_{14}Na_2O_{10}S_2$  М.В. 1056.

Вычислено, %: С 50,0; Н 5,87.

п,п'-Бис-[4-п-анизиламино-6-(2',2',6',6'-тетраметилпиперидил-1-оксил-4'-аминометил)-1,3,5-триазинил-2-амино]-стильбен-о,о'-дисульфокислоты (соединение IX). Выход 4,7% (40%) т.пл. 320°C (с разл.)

Найдено, %: S 5,20; N 16,42.

$C_{54}H_{66}N_{14}Na_2O_{10}S_2$  М.В. 1180.

Вычислено, %: S 5,42; N 16,61.

Пример 5. (по авт.свид. № 272813). В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (рВг 2,3; рН 7,5) последовательно вводят стабилизатор-5-метил-7-окси-1,3,4-триазаиндолицин (0,3 г/л), восстановитель-пирокатехин (0,075 г/л), водно-спиртовой раствор активатора-соединения 1 (0,75 г/л) и спиртовой раствор спектрального сенсibilизатора -3,3'-диэтил-11-метилтиатриуарбоцианиниодид (краситль А; 610 м/м AgHal). Сенсibilизированную эмульсию выдерживаю в течение 15 мин при 38°C наносят на подслоированные стекла. Полученные фотографические слои сушат и подвергают сенситометрическим испытаниям. Фотографические показатели полученной эмульсии приведены в таблице.

35

рВг эмульсии  $\approx 2,3$ 

2850°K

Номер примера	Краситель	Активатор	рН эмульсии	S <sub>0,85</sub>		γ <sup>8</sup>		D <sub>0</sub> <sup>8</sup>
				Общ.	Кр.	Общ.	Кр.	
5 (прототип)	3,3'-Диэтил-11-метил-тиатрикарбоцианиниодид	I	7,5	100	40	2,53	2,30	0,05
6 (прототип)		I	8,5	180	80	2,65	2,72	0,06
7		II	7,5	220	130	2,78	2,70	0,06
8		II	8,5	270	170	2,82	2,85	0,06
9		III	7,5	140	60	2,70	2,70	0,08
10		III	8,5	260	150	2,57	2,60	0,08
11		IV	7,5	160	95	2,53	2,55	0,08
12		IV	8,5	230	140	2,70	2,76	0,07
13 (прототип)	3,3'-Диэтил-10,12-триметилтиатрикарбоцианиниодид		7,5	80	45	2,60	2,50	0,06

Продолжение таблицы

Номер примера	Краситель	Активатор	рН эмульсии	S <sub>0,85</sub>		γ <sup>в</sup>		D <sub>0</sub> <sup>в</sup>
				Общ.	Кр.	Общ.	Кр.	
14 (прототип)		I	8,5	75	40	2,55	2,45	0,06
15		II	7,5	120	80	2,72	2,70	0,06
16		II	8,5	280	190	2,63	2,68	0,08
17		V	7,5	90	60	2,15	2,08	0,07
18		V	8,5	160	90	2,25	2,28	0,08
19		VI	8,5	230	130	2,65	2,50	0,07
20		VII	8,5	270	180	2,58	2,55	0,09
21		VIII	8,5	150	80	2,30	2,28	0,08
22		IX	8,5	170	90	2,25	2,20	0,08

Примечание. рВг эмульсии -2,3, Концентрация красителей  $6 \cdot 10^{-6}$  м/м AgHal, активаторов 0,75 г/л эмульсии.

Пример 6. В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (при том же значении рВг, но при рН 8,6) вводят добавки аналогично примеру 5. Фотографические показатели эмульсии приведены в таблице. 35

Пример 7. В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (рВг 2,3; рН 7,7) вводят добавки аналогично примеру 5, но в качестве активатора используют соединение II (в концентрации 0,75 г/л эмульсии). Фотографические показатели эмульсии приведены в таблице. 40

Пример 8. В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию вводят добавки аналогично примеру 7, но доводят рН эмульсии до 8,3 (см. таблицу). 45

Пример 9. В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (рВг 2,3; рН 7,5) вводят добавки аналогично примеру 5, но в качестве активатора используют соединение III (в концентрации 0,75 г/л эмульсии) (см. таблицу). 50

Пример 10. В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию вводят добавки аналогично примеру 9, но доводят рН эмульсии до 8,5 (см. таблицу). 55

Пример 11. В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (рВг 2,3; рН 7,4) вводят добавки ана- 60

логично примеру 5, но в качестве активатора используют соединение IV (в концентрации 0,75 г/л эмульсии) (см. таблицу).

Пример 12. В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (при том же значении рВг, но при рН 8,5) вводят добавки аналогично примеру 11 (см. таблицу).

Пример 13. В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (рВг 2,3, рН 7,5), вводят добавки аналогично примеру 5, но в качестве спектрального сенсibilизатора используют 3,3'-диэтил-10,12-триметилэнтрикарбоцианинйодид ( $6 \cdot 10^{-6}$  м/м AgHal) (см. таблицу).

Пример 14. В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию вводят добавки аналогично примеру 13, но рН эмульсии доводят до 8,5 (см. таблицу).

Пример 15. В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (рВг 2,3; рН 7,5) вводят добавки аналогично примеру 13, но в качестве активатора используют соединение II (в концентрации 0,75 г/л эмульсии) (см. таблицу).

Пример 16. В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию при том же значении рВг, но при рН 8,5, вводят добавки аналогично примеру 15 (см. таблицу). 65

**Пример 17.** В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (рВг 2,3; рН 7,5) вводят добавки аналогично примеру 13, но в качестве активатора используют соединение V (в концентрации 0,75 г/л эмульсии) (см. таблицу).

**Пример 18.** В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию вводят добавки аналогично примеру 17, но рН эмульсии доводят до 8,5 (см. таблицу).

**Пример 19.** В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (рВг 2,3; рН 8,5) вводят добавки аналогично примеру 15, но в качестве активатора используют соединение VI (в концентрации 0,75 г/л эмульсии) (см. таблицу).

**Пример 20.** В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (рВг 2,3; рН 8,5) вводят добавки аналогично примеру 13, но в качестве активатора используют соединение VII (в концентрации 0,75 г/л эмульсии) (см. таблицу).

**Пример 21.** В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (рВг 2,3; рН 8,5) вводят добавки аналогично примеру 13, но в качестве активатора используют соединение VIII (в концентрации 0,75 г/л эмульсии) (см. таблицу).

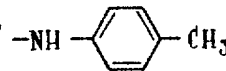
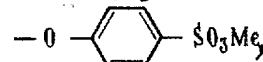
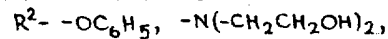
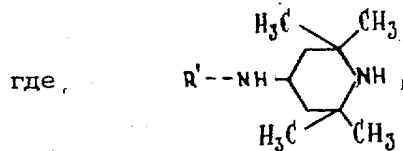
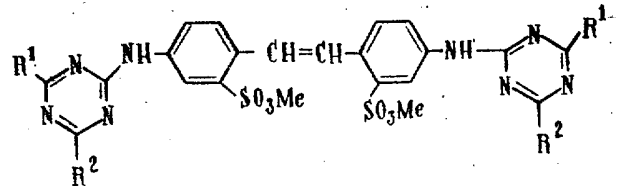
**Пример 22.** В расплавленную аммиачную бромидсеребряную эмульсию (рВг 2,3; рН 8,5) вводят добавки аналогично примеру 13, но в качестве активатора используют соединение IX (в концентрации 0,75 г/л эмульсии) (см. таблицу).

Данные, приведенные в таблице, получают по следующей методике: экспонирование проводят на сенситометре ФСР-41 при цветовой температуре источника света 2850°К, без фильтра и за красным светофильтром КС-14. Проявляют слои в метолгидрохиноновом проявителе УП-2 8 мин при 20°С. Определяют следующие фотографические характеристики фотослоев: величины общей и дополнительной (за фильтром КС-14) светочувствительностей  $S = \frac{10}{H}$  (где H — освещенность, люкс·сек) по точке с плотностью почернения  $D=0,85 + D_0$ ; плотность вуали ( $D_0$ ) и коэффициент контрастности ( $\gamma$ ).

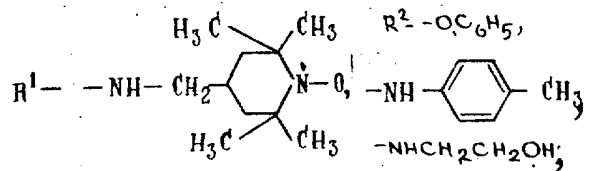
Как следует из данных таблицы, предлагаемые соединения в качестве активаторов сенсibilизирующего действия инфрахроматических красителей в 2-4-раза более эффективны по сравнению с известными активаторами. Особенно заметны преимущества новых соединений в эмульсиях с рН  $\approx 8,5$ .

#### Формула изобретения

Производные п,п'-бистриазиниламино-стильбен-о,о'-дисульфокислоты общей формулы



или



Me-Na, K, Li,

в качестве активаторов спектральной сенсibilизации галогенсеребряных светочувствительных слоев.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 272813, кл. С 03 С 1/28, опублик. 1970.

2. Патент США № 2762801, кл. 260-249.6, опублик. 1966.

Редактор В. Бородкина      Составитель В. Назина  
Заказ 8754/25      Техред М. Петко      Корректор Н. Бабинец  
Тираж 495      Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4