



CLARKE, MOEDY & CO

MEMORIA DESCRIPTIVA

para

solicitar una PATENTE de INVENCION por VEINTE años en ESPAÑA, por PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS COLORANTES AZOICOS CONTENIENDO METALES", a favor de la razón social suiza "Sociedad para la Industria Química en Basilea", domiciliada en Basilea (Suiza).

====oo00oo====

Los ácidos 4-amino-4'-nitrostilbeno respectivamente los 4-amino-4'nitrobencil-3,3'-disulfónicos se dejan transponer en nuevos derivados de pirazolona por diazota-

5 ción, reducción del grupo diazoico al grupo hidracino y condensación con compuestos  $\beta$ -carbonílicos. Para ello es posible reducir al propio tiempo con la reducción del grupo diazoico o después de ella, el grupo nitro que se halla en la posición 4' a un grupo amino-, azo-o azoxi. En derivados de pirazolona tales que poseen un grupo amino 4'- fijo, puede, 10 además, ser fácilmente sustituido el grupo amino 4'- fijo por radicales de acilo o por radicales semejables, como se obtienen por mezcla del grupo amino con halogenuros de amidinas cíclicas, como el cloruro cianúrico.

Ahora bien, se ha descubierto que los colorantes 15 azoicos que se obtienen dejando accionar compuestos diazoicos o-carboxilados u o-hidroxilados sobre los derivados de pirazolona antes mencionados, pueden ser transformados en productos muy valiosos, cuando son tratados en sustancia o sobre la fibra con medios que ceden metales, que ceden 20 metales que forman compuestos complejos como cobre, cromo, níquel, hierro o compuestos de cobalto. De éste modo se obtienen nuevos colorantes azoicos conteniendo metales, que se distinguen por la gran resistencia a la luz de sus tintes y por su excelente afinidad a la fibra vegetal, como algodón, lino, ramio, así como a fibras de celulosa regenerada, como sedas artificiales, por ejemplo seda artificial de viscosa o seda artificial de óxido de cobre amoniacal.



CLARKE, MODET Y C<sup>o</sup>

Entre los compuestos diazoicos o-hidroxilados 30 u o-carboxilados que entran en consideración para la obtención de las materias de partida según éste invento, pueden

ser citados de una manera general los que derivan de o-amino-  
fenoles, respectivamente de o-aminonaftoles o de los ácidos  
o-aminocarboxílicos de la serie de los benzoles o de las naf-  
talinas, como por ejemplo:

35 1-oxi-2-aminobenzol, 1-oxi-2-amino-4-clorobenzol, 1-oxi-2-  
amino-4-nitrobenzol, 1-oxi-2-amino-5-nitrobenzol, 1-oxi-2-  
amino-4,6-dinitrobenzol, 1-oxi-2-amino-5-nitro-6-clorobenzol,  
1-oxi-2-amino-4-metilbenzol, 1-oxi-2-amino-4-nitro-6-cloro-  
40 benzol, ácido 1-oxi-2-amino-4-nitrobenzol-6-sulfónico, el  
ácido 1-oxi-2-amino-6-nitrobenzol-4-sulfónico, la 1-oxi-2-  
aminobenzol-4-sulfamida, el ácido 1-oxi-2-aminonaftalina-  
4.8-disulfónico, el ácido 2-oxi-1-aminonaftalina-4-sulfóni-  
co, el ácido 2-oxi-1-amino-6-nitronaftalina-4-sulfónico, el  
45 ácido 1-aminobenzol-2-carboxílico, el ácido 1-amino-4-cloro-  
benzol-2-carboxílico, el ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-car-  
boxílico, el ácido 1-amino-4-benzoilamino-2-carboxílico, el  
ácido 4-amino-3-carboxil-azobenzol-4'-sulfónico, el ácido  
aminosulfobenzóico,  $\text{NH}_2$ : 1,  $\text{COOH}$ : 2,  $\text{SO}_3\text{H}$ :', el ácido amino-  
naftalina-3-carboxílico, etc.



50

CLARKE, MODET Y CIA

Entre los ésteres de los ácidos  $\beta$ -carbonilcarbo-  
xílicos que se necesitan para la obtención de las 1-aril-5-  
pirazolonas que pueden ser empleadas para la preparación de  
los colorantes de partida, se mencionan: los ésteres del áci-  
do formilacético, además los ésteres de ácidos  $\beta$ -quetocar-  
boxílicos, como éster etílico del ácido acetilacético, éster  
55 etílico del ácido oxalacético, éster etílico del ácido ben-  
zoilacético, éster etílico del ácido tereftaloildiacético,  
etc.



y practicar después la transformación del grupo nitro o la del grupo amino. Se pueden tratar cuidadosamente por ejemplo, 85 las nitrohidracinas 1 y 2 con medios de acción reductora, como glucosa, con lo que el derivado de nitropirazolona es transpuesto en el derivado azo- o azoxi correspondiente, o bien transformar por reducción más enérgica las nitrohidracinas 1 y 2 en aminohidracinas 3 y 4, o también condensar 90 las aminohidracinas 3 y 4 con compuestos de halogenuros que transforman el grupo  $-NH_2$  en un grupo  $NHC-\underset{\text{a}}{b}$  en el cual a puede ocupar el lugar por ejemplo del átomo de oxígeno de un derivado acilado o el átomo de nitrógeno de una amidina, y b el de un radical orgánico de la serie alifática, aromática, 95 cicloalifática, heterocíclica, aralifática, etc. Como es sabido, la introducción de tales radicales en productos intermedios y colorantes provoca un aumento de su afinidad a la fibra vegetal. La introducción de éstos radicales puede tener lugar por acilado, por ejemplo por tratamiento con 100 cloruro de benzoílo, cloruro de ácido fenilacético, cloruro del ácido cinámico, cloruro del ácido succínico, cloruro del ácido butírico, cloruro del ácido hexahidrobenczoico, cloruro del ácido furancarbofílico, éter de bencimino, por tratamiento con fosgeno o tiofosgeno, por tratamiento con productos heterocíclicos del género de los halogenuros de 105 amidinas, tales como el cloruro del ácido cianúrico, el bromuro del ácido cianúrico, la tribrompirimidina, la 2.6-diclor-4-metilpiridina, la diclorquinazolina, etc.

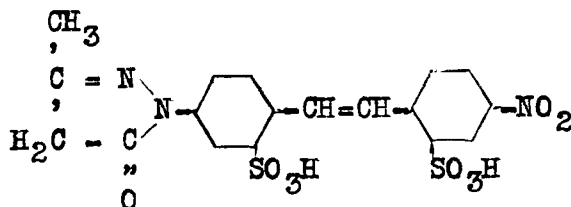
Se obtienen productos especialmente valiosos cuando la condensación es llevada a cabo de modo que el radical b esté 110 constituido tal que contenga un cromóforo azoico o que sea



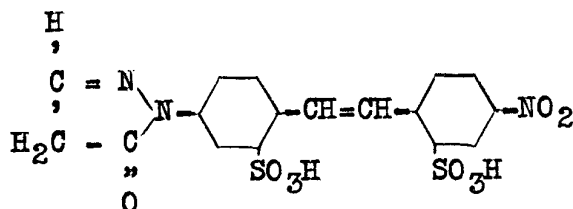
CLARKE, MODET Y CIA

capaz de copular también con compuestos diazóticos en colorantes azoicos. Tales derivados de pirazolona son por ejemplo:

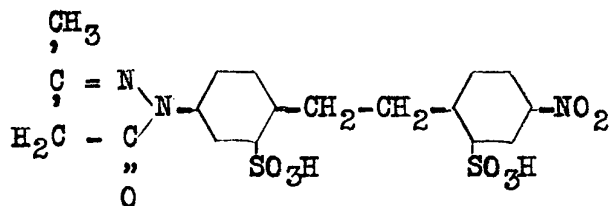
115 1)



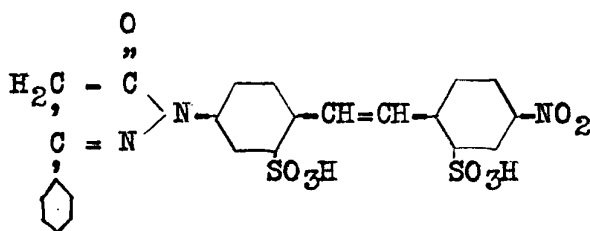
120 2)



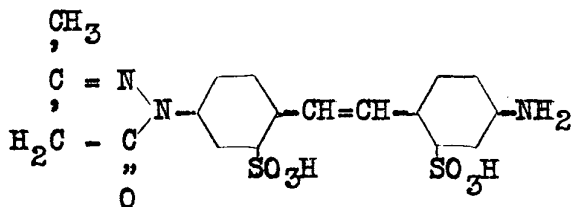
125 3)



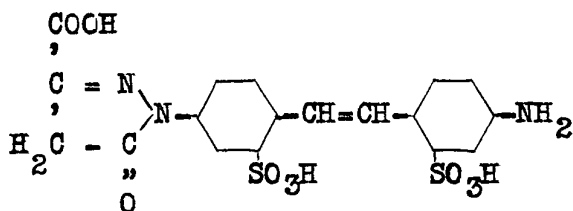
130 4)



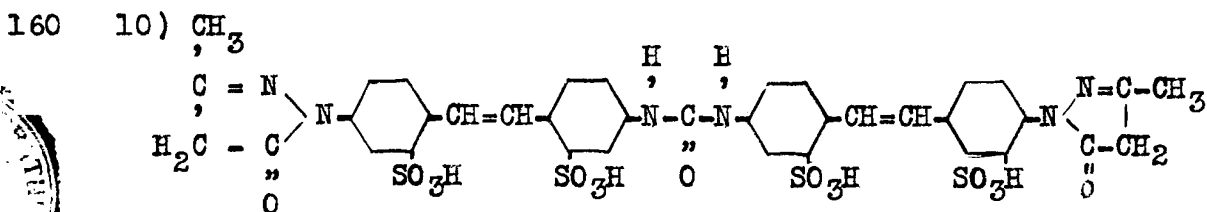
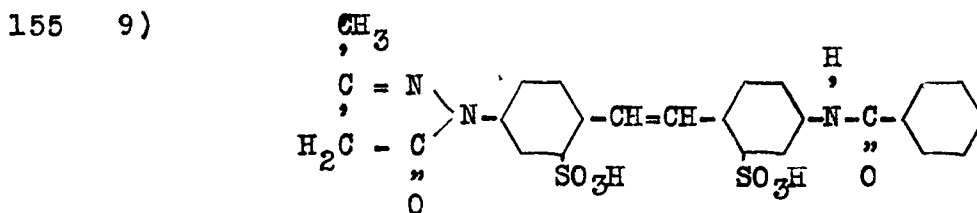
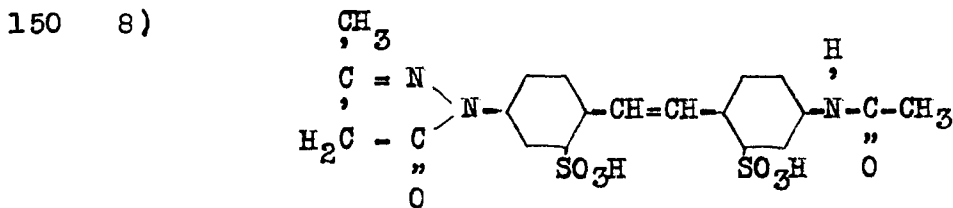
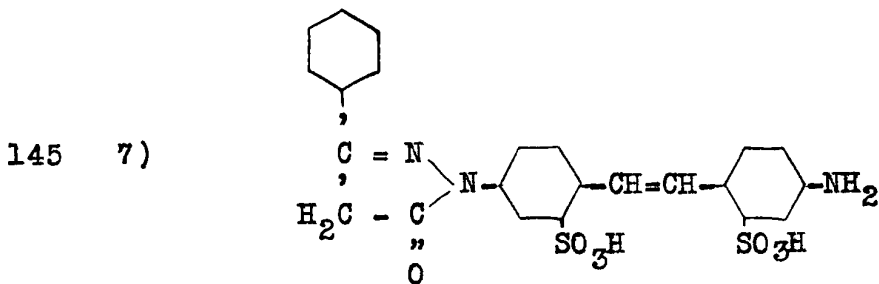
135 5)



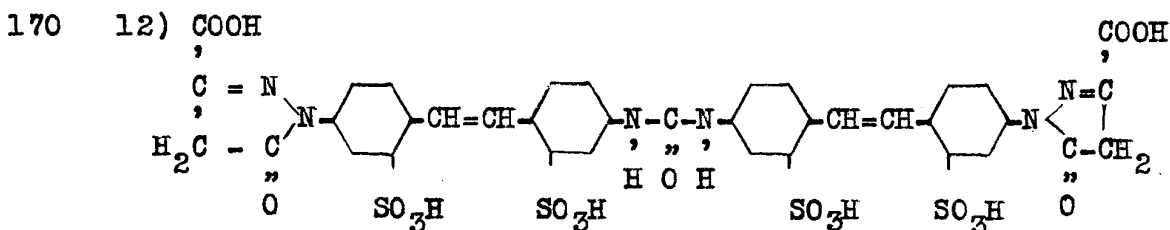
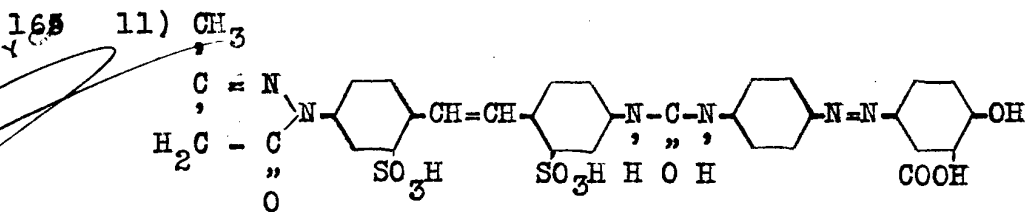
140 6)



CLARKE, MODEY & CO.

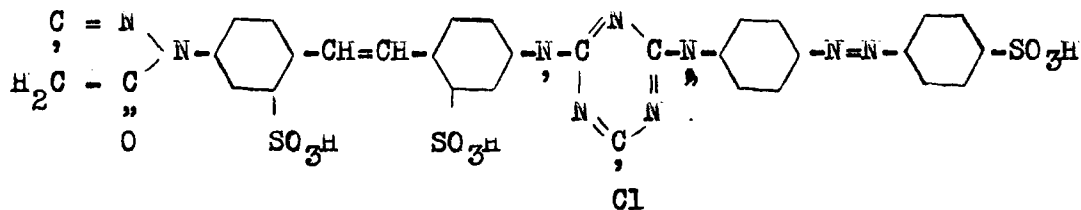


CLARKE, MOEY & CO

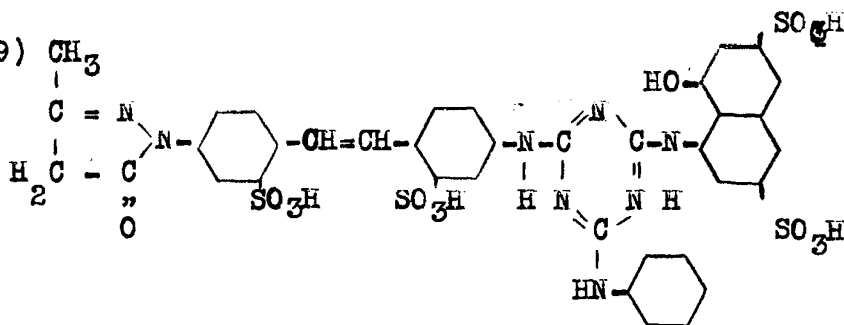




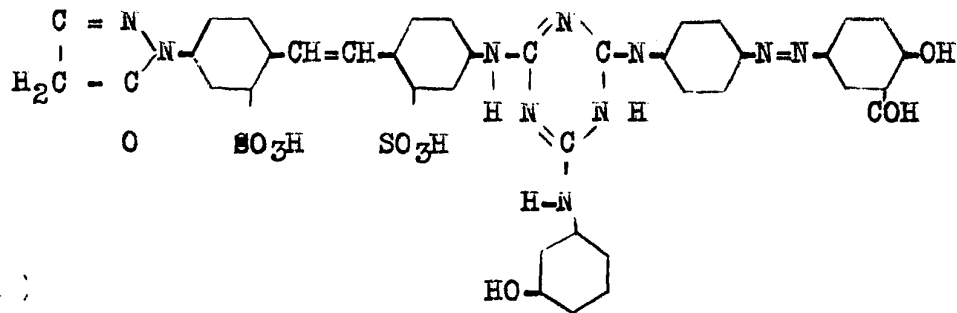
200 18) CH<sub>3</sub>



205 19) CH<sub>3</sub>

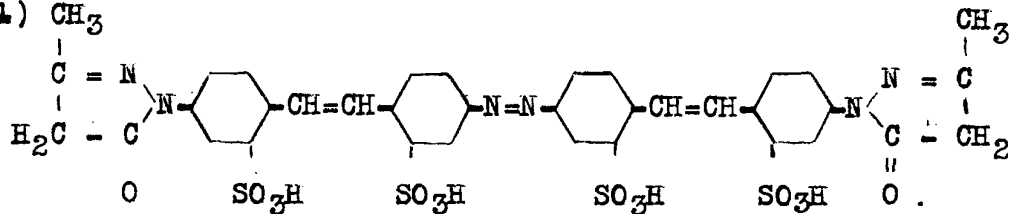


210 20) CH<sub>3</sub>



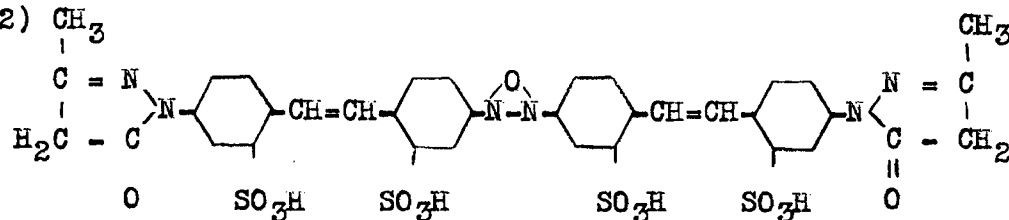
CLARKE MODEL & CO. 215

21) CH<sub>3</sub>

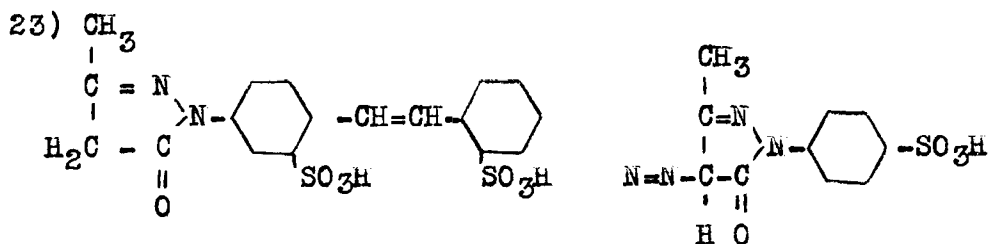


220

22) CH<sub>3</sub>



225



230

En éste caso se hace constar que el radical arilo de los anteriores derivados de pirazolona, puede pertenecer tanto a la serie de los etilbenos como también a la de los dibencilos.

235

La Unión de los componentes diazoicos con componentes azóicos de la naturaleza antes indicada tiene lugar, como de costumbre, en derivados de pirazolonas, preferentemente en un medio débilmente ácido, neutro o poco alcalino. Cuando como componentes azóicos se han elegido los que co-

240

rresponden a las fórmulas anteriores 1 - 7, pueden practicarse en los colorantes azóicos y en caso dado también en los compuestos metálicos correspondientes las transformaciones que conducen a productos que corresponden a los componentes azoicos de las fórmulas 8 - 23.

245

Según se puede desprender además de las fórmulas anteriores de los componentes de copulación, puede tener lugar, al lado del colorante azóico de pirazolona aún otra formación de colorante azóico, por ejemplo con un radical de los derivados de aminofenol -respectivamente de amino-oxinaftalina (véase por ejemplo la fórmula 13 o 20). En éste caso es posible obtener de una manera terminante con relación a los componentes de diazotado, colorantes mixtos, pues, a parte de las distintas energías de copulación de los componentes de diazotado, también son diferentes las energías de copulación de los diversos radicales de los

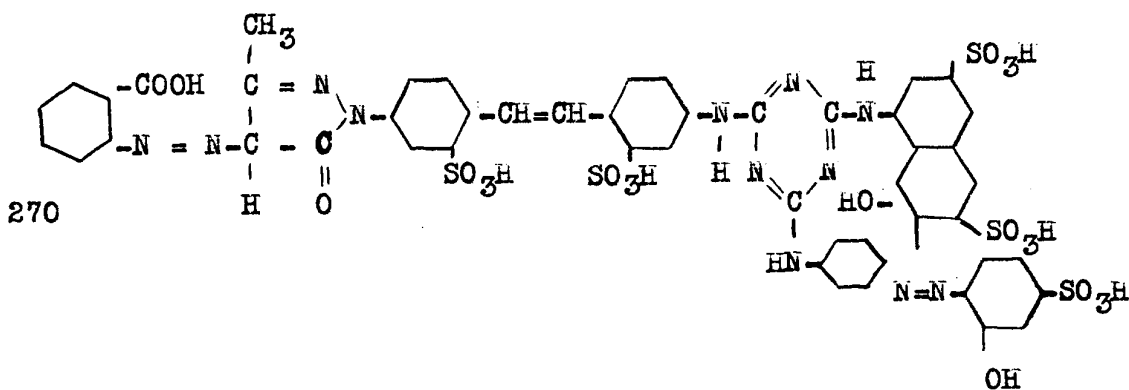
250

255



CLARKE, MOUET Y C.º

componentes de copulación. Así resulta que se copulan de un modo general más fácilmente los ácidos o-aminocarboxílicos diazotados que los compuestos o-aminooxidiazotados, y las pirazolonas más fácilmente que los radicales de ácido 1-oxi-  
 260 naftalin-3-sulfónico. De éste modo, por unión de 1 Mol de ácido 1-aminobenzol-2-carboxílico diazotado en un medio de ácido acético sobre 1 mol. del compuesto de la fórmula 19, y después por mezcla sucesiva del colorante monoazóico en un medio, ésta vez alcalino, con 1 mol. de ácido 1-oxi-2-  
 265 aminobenzol-4-sulfónico diazotado, se obtiene un colorante de la fórmula:



Tales colorantes mixtos (por cierto, metalizados) también pueden ser obtenidos sin dificultad por el empleo de compo-  
 275 nentes de diazotado que sólo en la metalización se trans-  
 forman en derivados azóicos o-oxi respectivamente o-carbo-  
 xiazóicos. La transformación de los colorantes azóicos en  
 compuestos metálicos por regla general puede ser efectuada  
 por tratamiento de los colorantes terminados con sales,  
 280 hidróxidos y óxidos de los metales indicados en el preám-  
 bulo de ésta memoria descriptiva, como sulfato de cobre,  
 cloruro de cobre, hidróxido de cobre, óxido de cobre amo-  
 niacal, tetraminosulfato de cobre, los derivados del tetra-  
 minosulfato de cobre en los cuales los radicales amoniaca-  
 285 les son sustituidos por radicales de bases orgánicas como



CLARKE, MODET Y C.ª

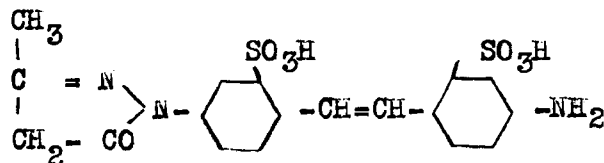
metilamina o piridina, cloruro de cromo, sulfato de cromo, fluoruro de cromo, formiato de cromo, acetato de cromo, hidróxido de cromo, cromito sódico, glicerocromito sódico, cloruro de níquel, sulfato de níquel, cloruro de cobalto, cloruro de manganeso, etc. La metalización sobre la fibra puede tener lugar prácticamente en sustancia por tratamiento respectivamente calentamiento de las soluciones de colorantes mezcladas con dichas sales, o de suspensiones en una vasija abierta o bajo presión. También pueden conseguirse los mismos colorantes metálicos cuando a la metalización se someten colorantes tales que si bien son obtenidos con ayuda de las 1-aril-5-pirazolonas cuyo componente de diazotado no contenía ningún grupo -OH e -COOH fijo en posición -6, sino un sustituyente tal que durante la metalización es transformado en un grupo -COOH, como un átomo de cloro, o de bromo o un grupo -OCH<sub>3</sub> (cuyos sustituyentes son transformados, durante la metalización en grupos -OH), o un grupo COO-alquilo, cuyo grupo luego es saponificado a un grupo -COOH. La metalización también puede operarse simultáneamente con la copulación de los colorantes azóicos; éste método de trabajo se recomienda especialmente en el caso cuando hayan de obtenerse compuestos de cobre.



CLARKE, MODELL & CO

E J E M P L O 1.

13,7 partes de ácido 1-aminobenzol-2-carboxílico se diazotan como de costumbre y se copulan en medio acético con 45.1 partes de la 3-metil-5-pirazolona de la fórmula:



315 se aísla el colorante y se disuelve en 1000 partes de agua y carbonato de sodio en exceso, tratándolo luego a 40-50° con fosgeno. Terminada la fosgenización, es decir, después de la desaparición del grupo amido libre, el colorante es aislado y secado. Representa un polvo amarillo que tiñe el  
320 algodón en sólidos tonos amarillos.

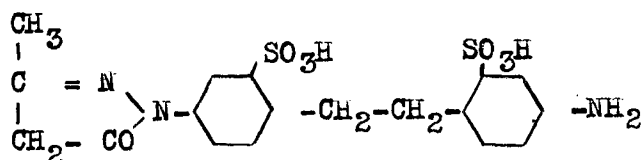
El colorante así obtenido es introducido en 3000 partes de agua caliente mezclándolo con una solución amoniacal de óxido de cobre correspondiente a 35 partes de sulfato de cobre cristalizado. Se remueve aproximadamente duran-  
325 te una hora a 60-70°, se escurre el colorante metálico y se seca cuidadosamente. El colorante que contienen cobre, representa, en estado seco un polvo pardo que tiñe fibras vegetales o sedas artificiales de celulosa regenerada en sólidos tonos amarillos.

330 La transposición del colorante en el complejo de cobre también puede tener lugar en medios ácidos por tratamiento con sales de cobre, por ejemplo sulfato de cobre.

Cuando se copula el compuesto diazótico de 13.7 partes de ácido 1-amino-benzol-2-carboxílico con 45,3 partes de la 3-metil-5-pirazolona de la fórmula:



335



CLARKE, MODET & Co

340 y se trata el colorante, según se ha indicado, con fosgeno transponiéndole en el compuesto de cobre complejo, se obtiene un colorante de cobre que en estado seco, representa un polvo amarillo-pardo que tiñe el algodón en sólidos tonos amarillos, cuyos tonos y propiedades son parecidos a los del producto de estilbena.

345

Cuando se introducen en unas 3000 partes de agua caliente 59.9 partes del colorante del párrafo 1 del ejemplo, y se las trata durante 1 hora a 70-80° en 200 partes de agua con una solución de 30 partes de sulfato de níquel cristalizado en presencia de acetato de sodio, se obtiene el compuesto complejo de níquel. El colorante de níquel representa, en estado seco, un polvo parduzco que tiñe el algodón en sólidos tonos amarillos con alguna tendencia a color naranja.

350

El mismo resultado en los matices de los colores se consigue cuando el colorante no metalizado es teñido en primer lugar a modo de los colorantes de fijación directa, cuprificando ulteriormente del modo conocido, o tratando ulteriormente con sales de níquel. Por tratamiento de una tintura de ésta clase, obtenida de una sal alcalina del colorante, con sales férricas se consigue un tinte amarillo sucio, con sales de cobalto un tinte amarillo, con sales crómicas un tinte amarillo con alguna tendencia a verde y con sales de manganeso un tinte amarillo.

355

360

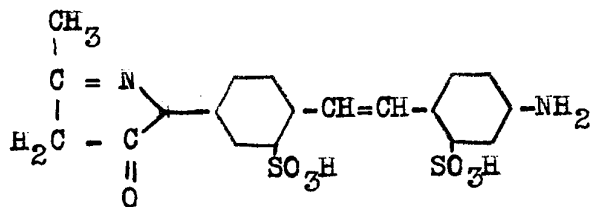


365

E J E M P L O 2.

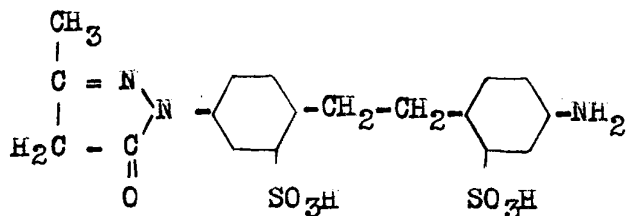
45 partes de la 3-metil-5-pirazolona de la fórmula:

CLARKE, MODET Y Cia



370

o de la fórmula:



375 se disuelven en 500 partes de agua conteniendo 11 partes de carbonato sódico, y por introducción de fosgeno a una temperatura de 40-50° se le transforma en la urea correspondiente. Después de haber desaparecido el grupo amido libre, la urea es aislada.

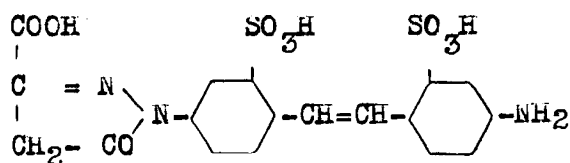
380 46,2 partes de la urea así obtenida se disuelven en agua, y para la formación de la sal cáustica en la cantidad necesaria de carbonato sódico se mezclan con 13.6 partes de acetato sódico, copulando, como de costumbre, con una solución del compuesto diazoico de 13.7 partes de ácido 1-

385 aminobenzol-2-carbonílico en presencia de 25 partes de acetato de cobre. Después de haber sido eliminado el compuesto diazóico, se alcaliniza con amoníaco, se calienta debilmente y se filtra, después de haber añadido sal común. El colorante que contiene cobre, manifiesta el mismo comporta-

390 miento como en el caso con el mismo colorante del ejemplo anterior. La sustitución del fosgeno por tiofosgeno conduce a un resultado parecido. Lo mismo ocurre por la sustitución del ácido 1-aminobenzol-2-carbonílico por el ácido 1-amino-4-clorobenzol-2-carbonílico, o el ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-carbonílico, el ácido 1-amino-4-metilbenzol-2-carbonílico, el ácido 1-amino-4-etoxibenzol-2-carbonílico.

Quando para la obtención de los colorantes que contienen metal como producto de partida se emplea la 3-carboxi-5-pirazolona de la fórmula:

400

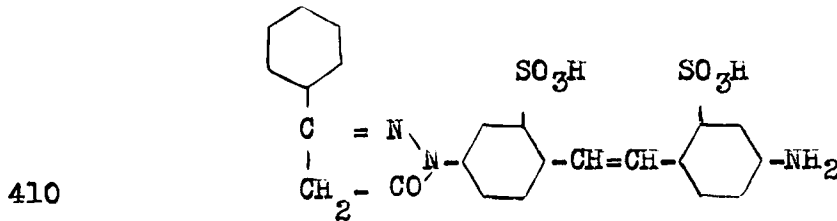


que puede ser obtenida por condensación de la hidracina correspondiente con éster aceto oxálico respectivamente su



395  
CLARKE, MODET Y C<sup>o</sup>

405 compuesto sódico y saponificación del grupo de los ésteres del ácido carbonílico, o bien la 3-fenil-5-pirazolona de la fórmula:



(obtenida del éster acetobenzóilico), se obtienen colorantes con propiedades valiosas parecidas.

Colorantes muy parecidos se consiguen cuando el grupo CO del radical de la urea es sustituido por un radical heterocíclico parecido a la amidina. Tal producto puede ser obtenido por ejemplo cuando se añaden en agua 90,2 partes de la 3-metil-5-pirazolona del primer párrafo de éste ejemplo a una suspensión acuosa finamente repartida de 18,4 partes de cloruro cianúrico, cuidando, por adición de solución de carbonato sódico, que la masa de reacción quede precisamente neutra, cuando haya terminado el consumo de sosa, se habrá formado el producto de condensación secundario de 2 mol. de la pirazolona y 1 mol. de cloruro cianúrico. En caso dado se puede entonces transportar éste producto secundario en un producto de condensación terciario por saturación del último átomo de cloro del anillo del cianuro por tratamiento, del modo conocido, con 9,3 partes de anilina. Ahora bien, cuando se une la sal sódica de 53,3 partes de éste producto de condensación con el compuesto diazótico de 13.7 partes de ácido 1-aminobenzol-2-carbonílico, se obtiene un colorante cuyos compuestos metálicos se comportan de manera parecida a los compuestos metálicos del colorante

415

420

425

430



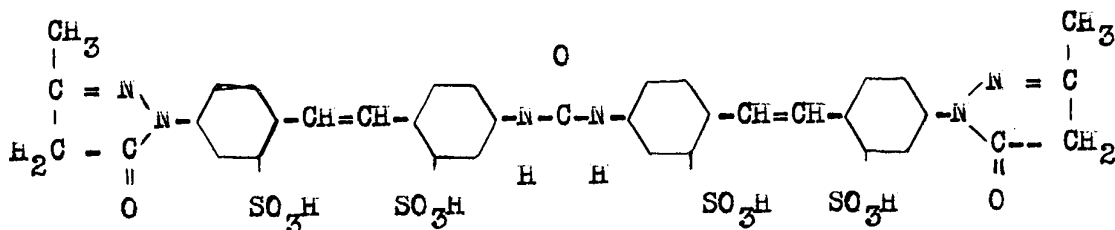
CLARKE MODET Y Co

435 azoico del ejemplo 1, tiñendo por ejemplo los compuestos de  
 cobre el algodón de un color amarillo muy resistente a la  
 luz. Cuando en la obtención de éstos colorantes, o en la  
 preparación de los productos de condensación de las amino-  
 440 arilpirazolonas con el cloruro cianúrico que sirven para la  
 preparación de éstos colorantes, las 18,4 partes de cloruro  
 cianúrico son sustituidas por 11.5 partes de 2.6-diclor-4-  
 metilpirimidina o 19,9 partes de diclorquinazolina o 21.4  
 partes de fenilclortriacina, se obtienen colorantes con pro-  
 piedades parecidas.

E J E M P L O 3.



Se disuelven 92.8 partes de la 3-metil-5-pirazo-  
 445 lona de la fórmula:



450 en forma de la sal sódica neutra, en la cantidad necesaria  
 de carbonato sódico y agua y, después de haber añadido 13.6  
 partes de acetato sódico cristalizado, se copula con el com-  
 puesto diazoico de 13.7 partes de ácido 1-aminobenzol-2-  
 carbonílico. Después de algún tiempo, se introducen en la  
 455 suspensión del colorante monoazoico 11.6 partes de carbonato  
 sódico. El colorante monoazoico pasa a solución. Después  
 se sigue copulándolo con una solución diazoica, preparada  
 como de costumbre, de 18.9 partes de ácido 1-oxi-2-aminoben-  
 zol-4-sulfónico. El colorante es aislado, separándolo por  
 460 salificación, escurrido y secado. Representa en estado seco



CLARKE, MODÉ Y CIA

un polvo pardo oscuro, que tiñe el algodón, etc. en tonos pardo-amarillos.

El colorante así obtenido es introducido en la cantidad de agua caliente necesaria. Se calienta a 60-70° y añade una solución de óxido de cobre amoniacal que corresponde a 50 partes de sulfato de cobre. El compuesto de cobre complejo del colorante se precipita. Se remueve aún durante 1 hora aproximadamente; se deja enfriar, y se escurre el colorante conteniendo cobre en caso dado después de la separación completa por salificación. Este último, en estado seco, representa un polvo pardo que se disuelve en agua con color pardo-amarillo y que tiñe el algodón y la seda artificial de celulosa regenerada en tonos amarillo-pardos muy resistentes a la luz.

Por tratamiento del colorante de la fórmula anterior con otros medios que rinden metales en lugar de cobre, por ejemplo con sales de manganeso, hierro, cobalto, níquel, cromo, etc., se obtienen los correspondientes complejos metálicos que tiñen la fibra vegetal en colores pardo-amarillos parecidos.

No obstante, los complejos de metal también pueden ser producidos sobre la fibra por tratamiento suplementario, según se ha explicado en el ejemplo 1.

Cuando en éste ejemplo el ácido 1-aminobenzol-2-carbonílico es reemplazado por ácidos de antranil sustituidos, por ejemplo el ácido 1-amino-4-cloro-benzol-2-carbonílico, o ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-carbonílico, y el o-aminofenol por sus productos de sustitución como el 4-



480  
CLARKE, MODER... Co

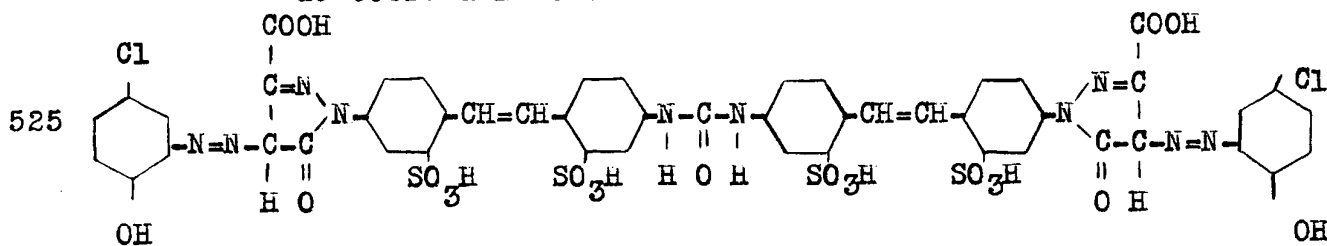
clor-2-amino-1-oxibenzol-4- respectivamente el -5-nitro-2-  
490 amino-1-oxibenzol o un compuesto amino o-hidroxilado de la  
serie de los benzoles o de las naftalinas, indicados especí-  
ficamente en la introducción, se obtienen colorantes que  
también se dejan transformar en compuestos metálicos respec-  
tivamente de cobre complejos, según las instrucciones ya in-  
495 dicadas. Con éste motivo se puede añadir lo siguiente: Mien-  
tras que la sustitución del ácido 1-aminobenzol-2-carboníli-  
co por los mencionados productos sustitutivos del ácido 1-ami-  
no-2-carbonílico influye en grado menor en el matiz del co-  
lorante obtenido, por elección apropiada de los compuestos  
500 o-oxidiazocicos pueden ser conseguidas variaciones notables  
en las tonalidades de los tintes, pudiéndose obtener, por  
ejemplo, productos que tiñen en color naranja a amarillo-  
pardos y rojizos. Así por ejemplo, el compuesto de cobre de  
la combinación de 1 mol. del derivado de la urea de la pira-  
505 zolona del primer párrafo de éste ejemplo con 1 mol. de áci-  
do diazotado de 1-aminobenzol-2-carbonílico y 1 mol. de 5-  
nitro-2-amino-1-oxibenzol, tiñe en tonos amarillo-pardo; la  
sustitución del derivado del 5-nitro-2-amino-1-oxi-benzol  
por ácido diazotado 1-amino-2-oxinaftalin-4-sulfónico, con-  
duce a un compuesto de cobre que tiñe en pardo rojizo,

515 Cuando en dicho ejemplo la 3-metil-5-pirazolona  
es sustituida por el ácido 5-pirazolona-3-carbonílico, se  
obtienen colorantes análogos que, especialmente en forma  
de sus compuestos de cobre, tiñen la fibra vegetal en tonos  
extremadamente resistentes a la luz. Además, es parecido  
el comportamiento de los derivados de las otras 1-arilo-  
pirazolonas, indicadas en el ejemplo 2.



CLARKE, MODET Y CO  
510

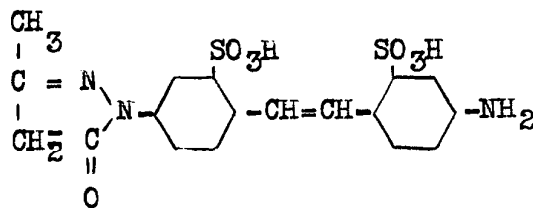
Cuando en la obtención de colorantes de los derivados de pirazolonas de urea del presente ejemplo, el ácido 520 1-aminobenzol-2-carbonílico también es sustituido por un o-aminofenol, se producen colorantes que contienen metales, que tiñen en tono más oscuro. Así resulta que el derivado de cobre del colorante de la fórmula:



tiñe el algodón en color rojo pardo.

E J E M P L O 4.

530 Se disuelven en unas 1000 partes de agua 59.9 partes del colorante de ácido diazotado 1-aminobenzol-2-carbonílico y de la 3-metil-5-pirazolona de la fórmula:



540 en forma de la sal sódica neutra. Se añaden lentamente a 52, bajo removido continuo, 16 partes de cloruro benzóilico, neutralizando con carbonato de sodio el ácido que queda libre. Terminada la condensación, se separa el colorante como de costumbre.

545 Este último es puesto en suspensión en agua y transformado en el complejo de cobre por tratamiento con medios que ceden cobre, por ejemplo según se indica en el ejemplo 1. El colorante que contiene cobre representa en



CLARIFICADORA  
S.A. DE INDIA

estado seco un polvo amarillo-pardo que tiñe fibras vegetales en tonos amarillos. También puede ser obtenido sobre la fibra. Cuando el colorante obtenible según el párrafo 1 de éste ejemplo, es tratado con otros medios que ceden metales, en lugar de los que ceden cobre, por ejemplo con sales de níquel de cobalto, de manganeso, de cromo o hierro, se obtienen los complejos de metal correspondientes, que tiñen la fibra en matices amarillos respectivamente en matices más o menos parduzcos.

555 Para la obtención de productos iguales, también puede procederse en el sentido de que la 5-pirazolona, que ha de servir de producto de partida, es tratada primero con el medio de acidulación, uniendo después la pirazolona acidulada con el compuesto diazoico y transponiéndola en el complejo metálico, o bien, tratando el complejo metálico del colorante obtenido verbigracia según el párrafo 1 de éste ejemplo, con el medio de acidulación.

560 Como medios de acidulación pueden ser empleados en éste sentido los anhídridos, los halogenuros ácidos de ácidos carbonílicos y ácidos sulfónicos, como por ejemplo el ácido acético, el ácido butírico, el ácido benzoico substituído, como el ácido p-nitrobenzoico, el ácido cianico, el ácido benzoldicarbonílico, como, entre otros, ácido tereftálico, ácido hexahidrobenczoico, ácido oxálico, ácido fenilacético, ácido furancarbonílico, ácidos benzolsulfónicos, ácidos benzolsulfónicos substituídos como ácido p-toluolsulfónico y otros más.

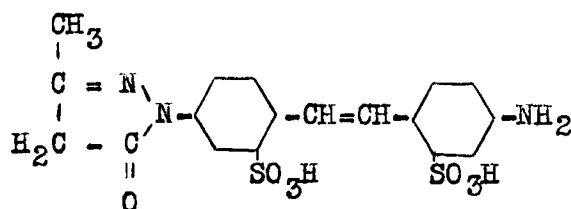


CLARKE, MODET Y Cia

E J E M P L O 5.

\*\*\*\*\*

Se disuelven en unas 300 partes de agua 59.9. partes del colorante de ácido 1-aminobenzol-2-carbonílico y de la 3-metil-5-pirazolona de la fórmula:



580 en forma de la sal sódica neutra. La solución es introducida a 0-5° en una suspensión acuosa de 18.4 partes de cloruro cianúrico. Una vez terminada la condensación, se añade a la mezcla una solución del compuesto de sodio de 25.7 partes del ácido 4-amino-4'-oxiazobenzol-3'-carbonílico en unas 585 100 partes de agua. La mezcla es calentada a 50-55° y se neutraliza el ácido que queda libre con bicarbonato. Terminada la condensación, se precipita el producto de reacción por salificación y después se le filtra. Este colorante puede ser transpuesto como tal, en un compuesto metálico; el compuesto de cobre por ejemplo tiñe el algodón o seda artificial de viscosa en sólido color amarillo.



590 También se puede hacer reaccionar además el tercer átomo de cloro del anillo de cianuro. Para éste fin, el colorante no metalizado, recientemente escurrido se disuelve en unas 800 partes de agua, y para saturar el átomo de cloro que queda en el radical del cianuro, la solución es cocida durante una hora aproximadamente, con 9.3 partes de anilina. La anilina sobrante es expulsada por vapor de agua, se separa la solución de colorante filtrada por salificación, se escurre y se seca. El colorante obtenido tiñe el algodón en vivos tonos amarillos.

CLARKE, MODY & CO

Este colorante, es introducido en unas 3000 partes de agua caliente, siendo mezclado el conjunto con una solución de óxido de cobre amoniacal correspondiente a 50 partes de sulfato de cobre cristalizado. Se calienta a 60 - 70°, removiendo a ésta temperatura durante una hora aproximadamente. El complejo de cobre difícilmente soluble, se precipita y se le escurre después del enfriamiento, eventualmente después de haber sido separado por completo por salificación.

En estado seco, el colorante que contiene cobre, representa un polvo parduzco que tiñe el algodón, la seda artificial de celulosa regenerada, etc. en sólidos y puros colores amarillos de resistencia a la luz notable. El colorante análogo, en el cual tan sólo el grupo  $-CH=CH-$  es sustituido por un grupo  $-CH_2-CH_2-$ , es de efectos parecidos. En cambio, cuando el colorante del párrafo 1 de éste ejemplo es introducido en unas 3000 partes de agua y tratado durante 1 hora a 70 - 80° con una solución de 30 partes de sulfato de níquel cristalizado en 200 partes de agua en presencia de acetato de sodio, se obtiene el compuesto complejo de níquel. El colorante que contiene níquel representa, en estado seco, un polvo parduzco que tiñe el algodón en sólidos colores amarillos.

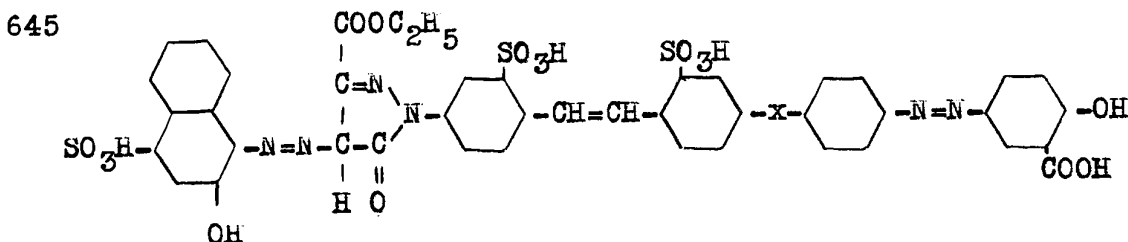
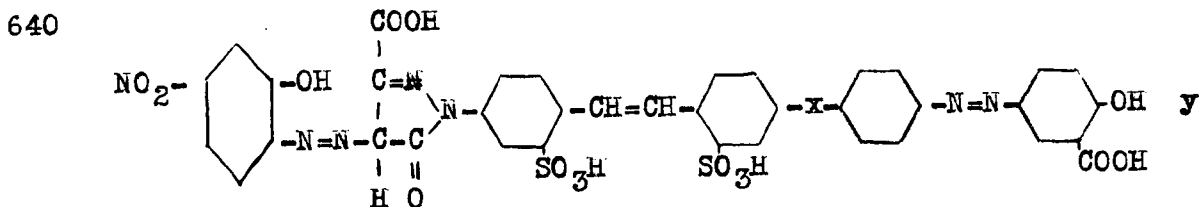


CLARKE, MODET Y CIA  
625

Los mismos tonos de colores se obtienen cuando el colorante no metalizado por de pronto es teñido a modo de colorantes directos y tratado después, del modo conocido, con más cobre o con sales de níquel. Por tratamiento de tal coloración con sales de hierro obtenidas con una sal alcalina del colorante, se obtiene un tinte amarillo sucio, con

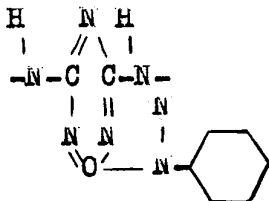
sales de cobalto un tinte amarillo, con sales de cromo un tinte amarillo algo verdoso, y con sales de manganeso un tinte amarillo. Estas sales metálicas complejas, pueden ser obtenidas en substancia según los métodos conocidos.

635 Sustituyendo en la preparación de éstos colorantes el ácido 1-aminobenzol-2-carbonílico por o-aminofenoles u o-aminonaftoles, se obtienen compuestos de cobre que tienen en pardos. Este es el caso por ejemplo con los colorantes de la fórmula general:

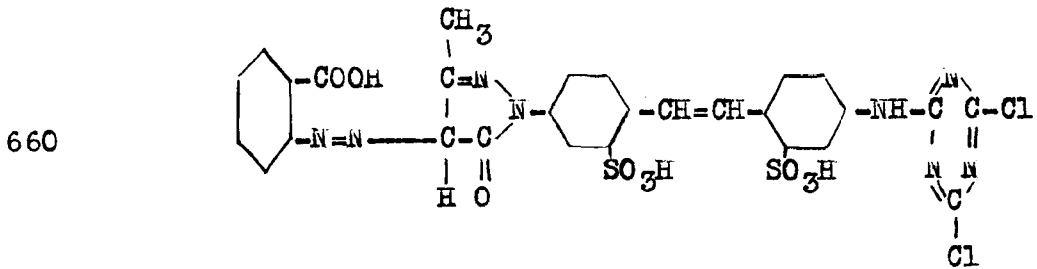


CLARKE, MOORE & CO

650 en la cual x está en lugar, por ejemplo de:  $\begin{matrix} -N-C-N- \\ | \quad || \quad | \\ H \quad O \quad H \end{matrix}$  y



655 Cuando finalmente se condensa en la primera fase de éste ejemplo el producto de condensación primario de la fórmula:

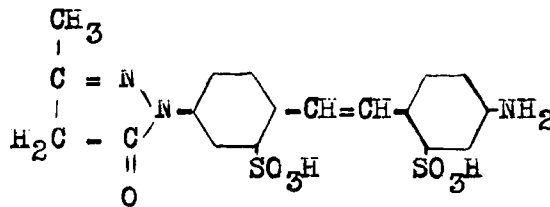


con 2 equivalentes de ácido 4-amino-4'-oxiazobenzol-3'-car-  
 bonílico, y se trata el producto de condensación con medios  
 que ceden metales, se obtienen nuevamente colorantes que  
 665 contienen metales que tiñen en amarillo.

E J E M P L O 6.



El producto de condensación primario obtenido, se-  
 gún el párrafo 1 del ejemplo anterior, de 1 equivalente del  
 colorante de ácido 1-aminobenzol-2-carbonílico diazotado y  
 670 la 1-aryl-5-pirazolona de la fórmula:



675 y un equivalente de cloruro cianúrico se condensan de modo  
 análogo con 27.7 partes de ácido 4-amino-azobenzol-4'-sul-  
 fonílico y 9.3 partes de anilina, o 10.7 partes de monome-  
 tilanilina o p-toluidina. Se obtiene un colorante amarillo  
 que tiñe el algodón en colores sólidos y que puede ser  
 680 transpuesto, del modo ya descrito, en un complejo de cobre.  
 La sustitución del ácido 4-aminoazobenzol-4'-sulfónico por  
 el colorante azóico de ácido 2-aminonaftalin-4.8-disulfóni-  
 co diazotado y m-toluidina, y la diazotación seguida y la  
 unión con una molécula suplementaria de m-toluidina, condu-

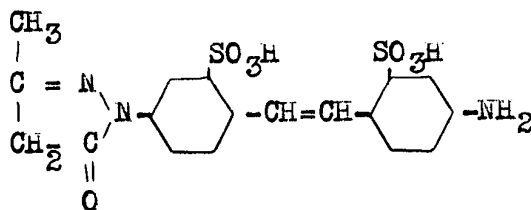
685 ce, después de la transposición en el complejo de cobre a un colorante más pardo.

E J E M P L O 7.

\*\*\*\*\*

Se disuelven en 500 partes de agua 45.1 partes de la 3-metil-5-pirazolona de la fórmula:

690



695 con la cantidad correspondiente de carbonato sódico necesaria para la preparación de la sal disódica. A ésta solución se añade otra de 23.9 partes de ácido 2-amino-5-oxinaftalín-7-sulfónico (como sal sódica). La mezcla es calentada a 40 - 50°, y por introducción de fosgeno es transpuesta en la urea mixta.

700

En 300 partes de agua se disuelven 71.6 partes de la urea así obtenida, en forma de su sal sódica. A ésta solución se añaden 13.6 partes de acetato sódico y se copula con la solución de diazótico preparada a partir de 13.7 partes de ácido 1-aminobenzol-2-carbonílico. Luego se añade una solución acuosa de 11 partes de carbonato sódico así como la solución diazoica de 13.7 partes adicionales de ácido 1-aminobenzol-2-carbonílico. Terminada la copulación, se separa el colorante por salificación, se escurre y se seca. El colorante representa un polvo pardo-amarillo que

710

tiñe el algodón en tonos pardo-amarillos. Ahora bien, cuando éste colorante, según las indicaciones del ejemplo 1, es transpuesto en un compuesto de cobre o de níquel, se obtienen colorantes que sobre algodón producen tintes pardo-



CLARKE MODEL 5

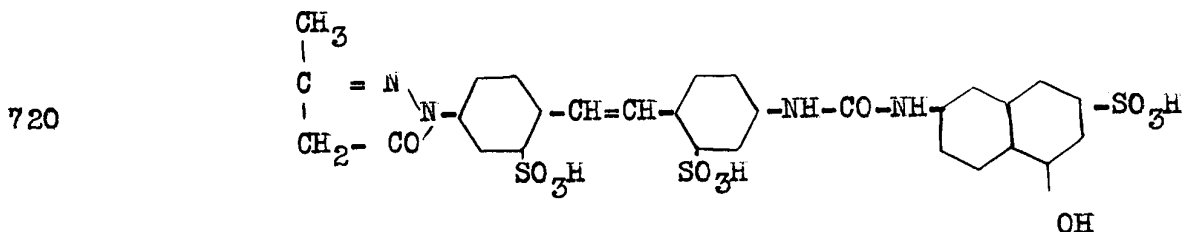
amarillos de propiedades notables de resistencia a la luz.

715

E J E M P L O 8.

\*\*\*\*\*

Se disuelven en unas 300 partes de agua bajo forma de sal sódica 71.6 partes de la urea mixta obtenida según el párrafo 1 del ejemplo 7, de la fórmula:



y después de añadir acetato de sodio se une con el compuesto diazoico de 13.7 partes de ácido 1-aminobenzol-2-carbo-  
 725 azóico, se añade una solución acuosa de 11 partes de carbonato de sodio y después, lentamente, la solución diazónica de 18.9 partes de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico. Terminada la copulación con el colorante diazoico, éste se aísla como de costumbre. Cuando, según indicación en el ejemplo 1, se le trata con medios que ceden metales, por ejemplo cobre o sales de níquel, se obtienen colorantes que contienen metales, que tiñen la fibra vegetal en sólidos tonos pardo-amarillos (compuesto de cobre), respectivamente en tonos pardo-naranja (compuestos de níquel).

735

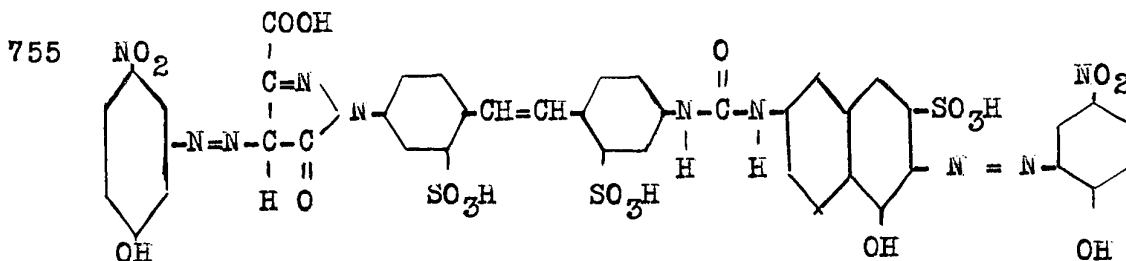
Cuando, según el párrafo 1 de éste ejemplo, la 3-metil-5-pirazolona de la serie de los etilbenos, empleada como producto de partida es sustituida por 3-arilpirazolonas correspondientes, o 3-carboxipirazolonas, o por correspondientes 5-pirazolonas de la serie dibencílica, o bien  
 740 cuando el ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico que ade-



730

CLARKE, MODET & CO

más se emplea para la preparación de la urea, es sustituido por otros aminonaftoles, como por ejemplo, el ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, o el ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3.6-disulfónico, puede ser obtenido un gran número de colorantes sucesivos teniendo en cuenta los compuestos diazoicos sustituidos o-carboxilados respectivamente o-hidroxilados de la serie de los benzoles y de las naftalinas ya especificados en la introducción y en los ejemplos, que por tratamiento con medios que ceden metales, por ejemplo con medios que ceden cobre, según se indica en el ejemplo 1, pueden ser transformados en colorantes que contienen metales, muy valiosos, que tiñen fibras textiles en diferentes matices pardos. Colorantes pardos son p. ej. los compuestos de cobre de colorantes azoicos como:



760 La posibilidad de obtener diversos y numerosos colorantes es ampliada aún por el hecho de que, según el orden de sucesión de los diversos componentes diazoicos empleados con materias de partida invariadas, se obtienen colorantes respectivamente compuestos metálicos que, aunque, por lo que respecta el tinte se comportan de una manera parecida, no obstante, presentan diferencias marcadas.

765



CLARKE, MODET Y Co

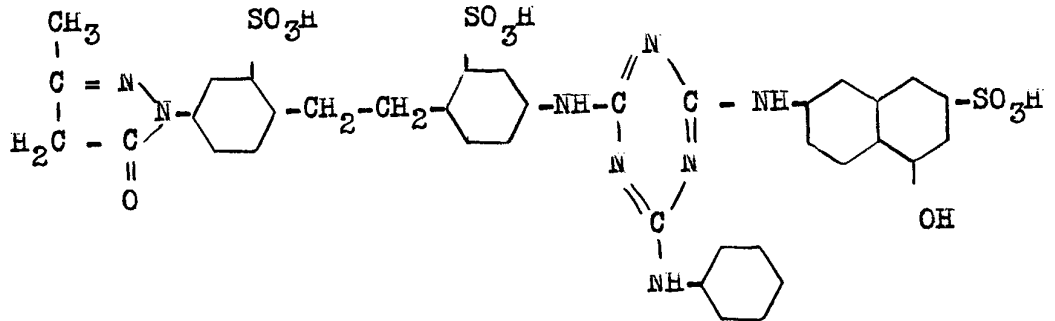
E J E M P L O 9.

\*\*\*\*\*

Se condensan del modo conocido en forma de la sal neutra de sodio, 45.1 partes de la 3-metil-5-pirazolona



o de la fórmula:



800

se disuelven en 200 partes de agua bajo adición de la cantidad de carbonato de sodio necesaria para la formación de la sal neutra de sodio. Después, ésta solución es mezclada con el compuesto diazoico de 13.7 partes de ácido 1-amino-

805 benzol-2-carbonílico, bajo adición de una solución de 25 partes de sulfato de cobre en amoníaco diluído. De éste modo se forma el compuesto de cobre del colorante diazoico que, aislado del modo conocido, tiñe el algodón en sólidos tonos pardos. Cuando en la obtención del producto interme-

810 dio para éste colorante, según el párrafo 1 de éste ejemplo, las 23.9 partes del ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico son sustituidas por igual cantidad de ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico, se obtiene un colorante conteniendo cobre parecido; mientras que la sustitución del ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico por 31.9 partes de ácido

1-amino-8-oxinaftalin-3.6-disulfónico, conduce a un producto conteniendo cobre que tiñe notablemente más consistente y más rojo.



815  
 CLARKE, MODET Y C<sup>o</sup>

Pueden ser obtenidos compuestos metálicos comple-

820 jos que tiñen en amarillo, cuando para la obtención del producto intermedio el ácido 2-amino-5-oxinaftalin-7-sulfónico

es sustituido por 1-amino-3-oxibenzol, 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(3'-aminofenil)-3-carboxi-5-pirazolona, p-amino ácido acetacético anilida etc.

825

E J E M P L O 10.

\*\*\*\*\*

Se disuelven en forma neutra 42.9 partes del producto de condensación terciario del párrafo 1 del ejemplo 9, y se mezclan con la solución diazoica de 6.9 partes de ácido 1-aminobenzol-2-carbonílico, mezclada con acetato de sodio. Se remueve hasta que haya desaparecido el compuesto diazoico, luego se alcaliniza y se mezcla con el compuesto diazoico de 9.4 partes de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-sulfónico. Cuando haya desaparecido también el compuesto diazoico del ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-sulfónico, se filtra, se introduce el colorante separado por filtración en 1000 partes de agua, se mezcla con 20 partes de acetato de cobre y calienta durante algún tiempo a 80°. El compuesto de cobre separado por filtración, produce sobre algodón tonos pardo-amarillos.

830

835

840

Cuando se unen 42.9 partes del producto de condensación del párrafo 1 de éste ejemplo, con el compuesto diazoico de 22.3 partes de ácido 2-amino-4-cloro-1-oxibenzol-6-sulfónico y se transforma el colorante así obtenido en su compuesto de cobre, se obtiene también un colorante pardo con tendencia a amarillo.

845

Otros colorantes pardos se consiguen, cuando se unen 1 mol. del producto de condensación terciario antes indicado, en orden de sucesión diverso con una mol. de un ácido de 1-aminobenzol-2-carbonílico diazotado, una mol.



CLARKE, MODET & Co.

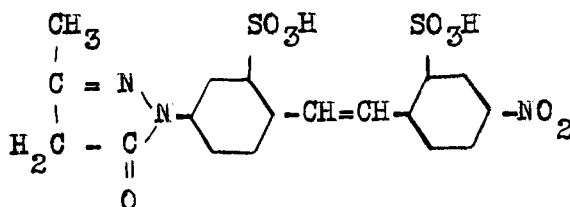
850 de un compuesto o-oxidiazoico, como por ejemplo, 1-oxi-2-amino-4-nitrofenol, o con 1 mol. de un colorante aminoazoico diazotado, como por ejemplo, el colorante azoico diazotado de 1 mol. de ácido 1-aminonaftalin-3.6-disulfónico y 1 mol. de toluidina.

855 También en éste caso se obtienen colorantes metalizados muy parecidos cuando, en la preparación del producto de condensación que sirve de componente de copulación, se sustituyen las 18.4 partes de cloruro cianúrico por 15.0 partes de 2.6-diclor-4-metilpirimidina, 19.9 partes de di-  
860 clorquinazolina o 21.4 partes de fenildiclortriacina.

E J E M P L O 11.

Se disuelven en 300 partes de agua y 11 partes de carbonato sódico 48.1 partes de la 3-metil-5-pirazolona de la fórmula:

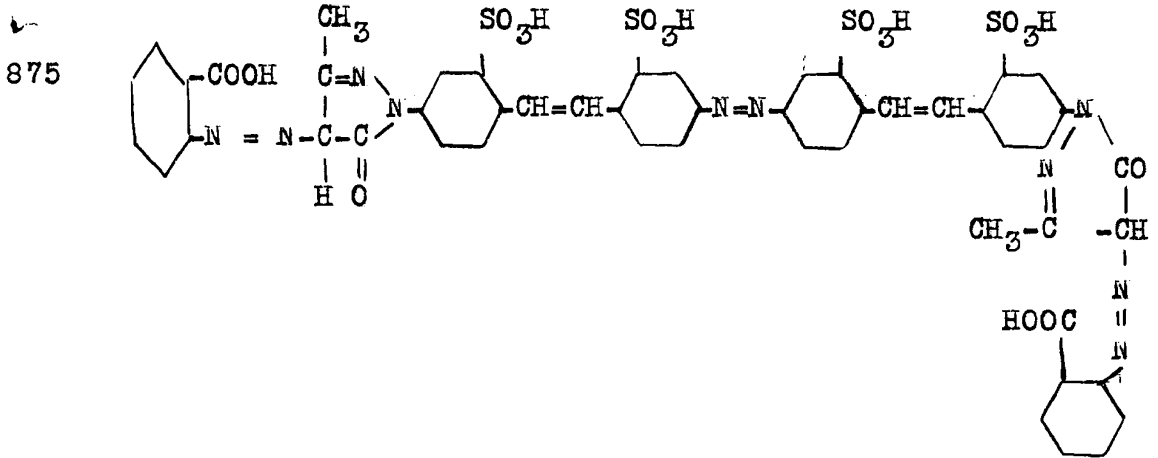
865



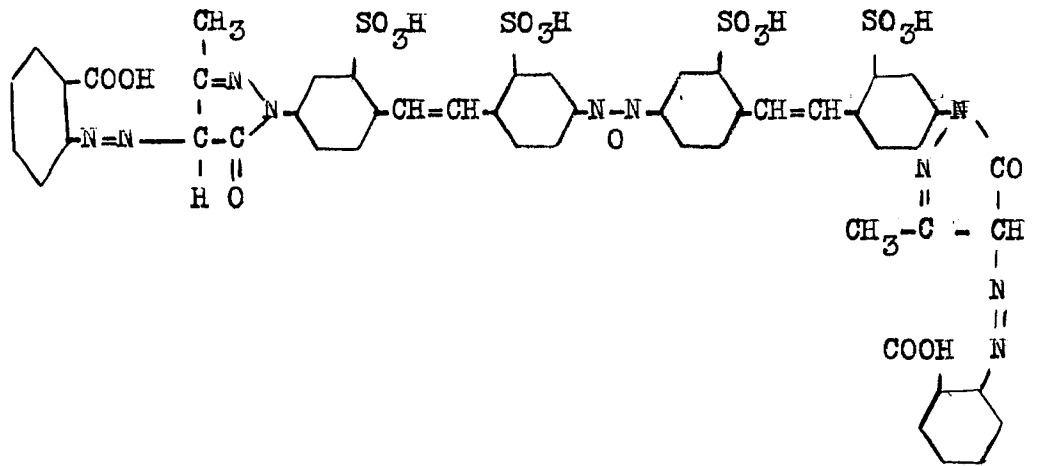
y se copulan con el compuesto diazoico obtenido de manera conocida a partir de 13.7 partes de ácido anthranílico. El colorante es aislado y reducido en suspensión acuosa a 50 - 60° con una solución de 21 partes de glucosa y 25 partes de lejía de sosa cáustica de 36° Bé. El colorante rojo-pardo, que probablemente contiene el grupo -azoxi o -azo, de la fórmula:



870



880 o de la fórmula:



885

es aislado. Cuando éste colorante es transpuesto, según se indica en el ejemplo 1, por medios que ceden cobre, en el compuesto de cobre complejo, se obtiene un producto que tiñe la fibra vegetal en tonos naranja. También pueden ser producidos sobre la fibra la laca de cobre y lacas de otros metales como níquel, cobalto, cromo, etc.

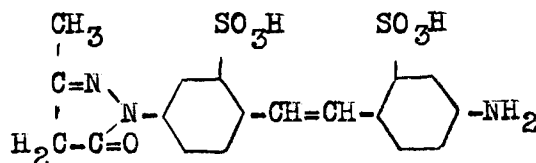
890

E J E M P L O 12.

Se diazotan del modo conocido 13,7 partes de ácido anthranílico y se copulan con una solución que contiene

895

45 partes de la pirazolona de la fórmula:



y la cantidad correspondiente de carbonato de sodio. El colorante azoico de pirazolona es aislado y diazotado nuevamente y copulado con 29,4 partes del colorante monoazoico de 1 mol. de ácido 1-oxi-2-aminobenzol-4-sulfónico y 1 mol. de resorcina en presencia de 20 partes de hidróxido de sodio y 50 partes de carbonato de sodio. Después del calentamiento, el colorante azoico es separado por salificación, filtrado y transformado en el compuesto de cobre correspondiente, con ayuda de una solución de 70 partes de sulfato de cobre cristalizado, mezclada con amoníaco en exceso. Después de un secado cuidadoso, el compuesto de cobre representa un polvo pardo que tiñe el algodón en tonos pardos resistentes a la luz.

E J E M P L O 13.

\*\*\*\*\*

6 partes de ácido 1-amino-4-(4'-amino-fenilamino)-antraquinonsulfónico se disuelven en un poco de agua bajo forma de su sal de sodio y se condensan en el frío con 1,8 partes de cloruro cianúrico. El segundo halogenuro del producto de monocondensación del cloruro cianúrico se condensa a 40 - 50° con 4.5 partes de la pirazolona del ejemplo 3. Terminada la condensación, se escurre el producto azul, se lo disuelve en frío bajo adición de un poco de lejía y sosa y se copula con el compuesto diazoico de 1.4 partes de ácido anthranílico. Se aísla el colorante y se le transforma, del modo conocido, con una solución amoniacaal de cobre en un compuesto de cobre complejo. Después de secado cuidadosamente, representa un polvo verde que tiñe el algodón en tonos verdes sólidos.



CLARKE, MODET & CO.

E J E M P L O 14.

\*\*\*\*\*

Se prepara un baño de teñido con 2 % del colorante del segundo párrafo del ejemplo 1 y 2 % de carbonato de sodio, se introduce el algodón a 60° y se aumenta a 90°. Al  
930 cabo de 1/4 de hora se añade un 30 % de sulfato de sodio y se mantiene aún durante 1/2 hora la temperatura a 90°. El algodón es teñido en tonos amarillos, resistentes a la luz.

E J E M P L O 15.

\*\*\*\*\*

Se tiñe como de costumbre cuando se trata de rayón de celulosa regenerada, la rayón viscosa o la rayón cupro amoniacal, con 2 % del colorante del segundo párrafo del ejemplo 1.  
935

Las nitro- y aminohidracinas, mencionadas en la introducción de la presente memoria descriptiva, pueden ser  
940 obtenidas de la manera siguiente:-

a) Preparación de una nitrohidracina:

Se amasan en un poco de agua 40 partes de ácido 4-amino-4'-nitrostilbeno-2.2'-disulfónico, se añaden 45  
945 partes de ácido clorhídrico (D = 1.15), y se diazota lentamente con 70 partes de una solución al 10 % de nitrito de sodio. Terminada la diazotación, se añaden a 0-5° 64 partes de ácido clorhídrico (D = 1.15) y 72 partes de una solución al 60 % de cloruro de estaño. Cuando el grupo diazoico está completamente reducido, se precipita con cloruro de  
950 sodio y se filtra. El producto sólido se remueve con un poco de agua, se hace débilmente ácido con papel congo y se condensa con 15 partes de éter-sal acetilacético. Una vez



UNION  
CLASIFICACIÓN DE MODELOS Y CO

terminada la condensación, se calienta lentamente la mezcla  
955 añadiendo 22 partes de carbonato de sodio y unas 100 partes  
de agua hasta que todo haya quedado disuelto. Se filtra y se  
acidula el filtrado con ácido clorhídrico diluído. El pro-  
ducto obtenido representa un polvo amarillo, soluble en una  
solución diluída de carbonato de sodio en naranja-amarillo,  
960 y en los álcalis cáusticos en naranja a pardo.

b) Preparación de una aminohidracina:

Se diazotan 40 partes de ácido 4-amino-4'-nitros-  
tilbeno-2.2'-disulfónico con 45 partes de ácido clorhídrico  
(D = 1.15) y 70 partes de una solución al 10 % de nitrito de  
965 sodio. Se añade lentamente la papilla del compuesto diazoico  
en una mezcla fría de 30 partes de una solución al 40 % de  
bisulfito de sodio, 14 partes de una solución de hidróxido  
de sodio a 36° Bé, y 2 partes de carbonato de sodio. Se con-  
tinúa removiendo durante la noche, poniendo luego la mezcla  
970 débilmente ácida al congo con ácido clorhídrico diluído. La  
solución es introducida a 80-90° durante 2-3 horas, en una  
mezcla de 60 partes de virutas de hierro, 20 partes de ácido  
acético y 300 partes de agua. Terminada la introducción, se  
remueve todavía durante 1 hora a dicha temperatura, se preci-  
975 pita todo el hierro con carbonato de sodio, se filtra la so-  
lución alcalina en caliente y se calienta el filtrato a ebu-  
llición durante unas 3 horas, removiendo y añadiendo 100  
partes de ácido clorhídrico (D = 1.15). El ácido 4-hidraci-  
na-4'-aminostilbeno-2.2'-disulfónico se precipita, se le  
980 puede filtrar después de enfriado o emplear directamente la  
suspensión de ésta hidracina para la condensación en pira-  
zolona.

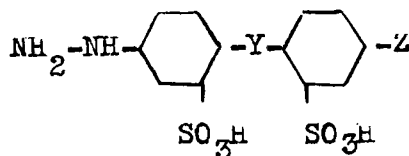


CLARKE, MODET & CO.

N O T A

Es objeto de ésta patente de invención que se so-  
985 licita "Procedimiento para la obtención de nuevos colorantes  
azóicos conteniendo metales", que se caracteriza y define por  
las reivindicaciones siguientes, que constituyen su novedad  
y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación  
exclusiva:-

990 1).- Procedimiento para la obtención de colorantes  
azóicos conteniendo metales, caracterizado en que los colo-  
rantes azoicos que se obtienen dejando accionar compuestos  
diazóicos o-hidroxilados u o-carboxilados sobre 1-arilo-5-  
995 pirazolonas tales que a su vez pueden ser obtenidas por con-  
densación de ésteres de ácidos  $\beta$  -carbonilcarbónicos con hi-  
dracinas de la fórmula general:



en la cual Y representa un grupo -CH=CH- o un grupo  
1000 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, y Z un grupo nitro o un grupo que es obtenible  
por transformación de un grupo nitro tal como un grupo amino-  
azo- o azoxi, o un grupo amino sustituido por radicales de  
ácidos orgánicos o radicales de compuestos que pueden ser  
comparados con ácidos orgánicos, son tratados con medios  
1005 que ceden metales que rinden metales que forman compuestos  
complejos.

2).- Un modo de ejecución de procedimiento según  
la reivindicación 1ª, caracterizado en que se metalizan co-



VI  
CLARKE, MOORE & CO.  
PATENT ATTORNEYS

lorantes tales para cuya preparación se han empleado compues-  
1010 tos diazoicos que en lugar del grupo o-fijo carboxílico o  
hidroxílico contenían un substituyente o-fijo que en la me-  
talización es transpuesto en un grupo carboxílico o hidroxí-  
lico.

3).- Un modo de ejecución de procedimiento según  
1015 la reivindicación 1ª, caracterizado en que la metalización  
de los colorantes tienen lugar simultáneamente con su copu-  
lación.

4).- Un modo de ejecución del procedimiento según  
las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la transfor-  
1020 mación del grupo nitro respectivamente amino tiene lugar des-  
pués de realizada la metalización.

5).- Procedimiento para la obtención de nuevos co-  
lorantes azoicos conteniendo metales, con arreglo a la pre-  
sente memoria descriptiva y reivindicaciones anteriores.

====oo00oo====



CLAYTON MODESTO  
1908

*[Handwritten signature]*