

PATENTE  
DE  
INVENCION

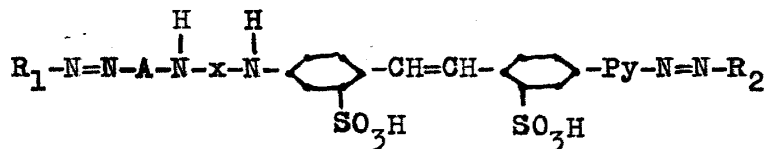
170575

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COLORANTES AZOICOS", a favor de la razón social suiza GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL, domiciliada en Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que los colorantes azoicos, no conocidos hasta la fecha, de la fórmula general



5.

en la cual significan

$R_1$  el radical de un compuesto con un grupo cetónico enolizable,

10.

A un núcleo aromático de la serie bencénica, en el cual el grupo  $-\text{N}=\text{N}-$  y el grupo  $-\overset{\text{H}}{\underset{|}{N}}-$  ocupan la posición 1:4, uno respecto al otro, y el cual posee en posición-o respecto al grupo  $-\text{N}=\text{N}-$  una agrupación atómica que es apta para suministrar compuestos metálicos complejos con la agrupación atómica  $-\text{N}=\text{N}-R_1$ , es decir, que lleva un grupo carbo-

15.

170575



xílico o hidroxílico,

- R<sub>2</sub> un radical aromático que posee en posición-o respecto al grupo -N=N- una agrupación atómica que igualmente está en condiciones para suministrar compuestos metálicos complejos
5. en combinación con la agrupación atómica -N=N-Py,
- Py el radical pirazolónico de una 1-aril-5-pirazolona, y
- x un eslabón de engarce, el cual se deriva de un compuesto heterocíclico, con a lo menos dos átomos de halógeno móviles, como cloruro de cianógeno,
10. constituyen valiosos colorantes nuevos.

- El valor de estos colorantes estriba en su propiedad de formar -con medios que ceden metales, especialmente con aquéllos que ceden cobre- valiosos complejos metalíferos que tñen mate-  
15. rias textiles, particularmente aquéllas que consisten de celulosa nativa o regenerada, o también aquéllas que contienen celulosa nativa o regenerada, en valiosas coloraciones amarillas. Los nuevos colorantes son valiosos por la razón de poseer de suyo, o respectivamente en la forma de sus sales alcalinas, una exce-  
20. afinidad para los hilados arriba definidos. Por tratamiento posterior de los hilados teñidos con medios que ceden metales, especialmente con medios que ceden cobre, resultan entonces coloraciones que se distinguen por sus excelentes propiedades de estabilidad, en particular por su notable solidez a la luz, así como también una superior resistencia al lavado. Sin embar-  
25. go, los compuestos metálicos complejos, producidos en substancia, pueden constituir, en determinados casos, también colorantes directos que producen coloraciones sobre la fibra, las cuales pueden acusar cualidades valiosas sin tratamiento alguno,  
30. especialmente una notable solidez a la luz.

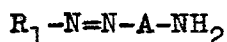
170575

20



Los colorantes de la fórmula general arriba citada, son obtenidos por medio de procedimiento dados para los productos de esta índole.

Se puede proceder, verbigracia, de modo que se copula 1 mol de un colorante aminoazoico de la fórmula general

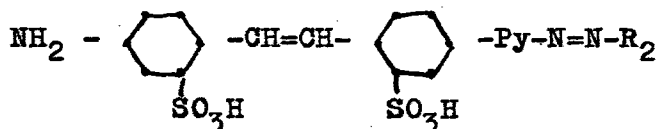


en la cual significa

A un núcleo aromático de la serie bencénica, en el cual el grupo -N=N- y el grupo -NH<sub>2</sub> quedan dispuestos en posición 1:4, uno respecto al otro, y el cual lleva en posición-o con relación al grupo -N=N-R<sub>1</sub> un grupo carboxílico, y en el que

R<sub>1</sub> simboliza el radical de una combinación con un grupo cetónico enolizable,

con 1 mol de un colorante aminoazoico de la fórmula general



en la cual

Py simboliza el radical pirazolónico de una 1-aril-5-pirazolona, y en la que significa

R<sub>2</sub> un radical aromático que posee en posición-o respecto al grupo -N=N- una agrupación atómica, propia para suministrar, de modo en sí conocido, en combinación con la agrupación atómica -Py-N=N-, compuestos metálicos complejos, con ayuda de un compuesto heterocíclico, a modo del cloruro de cianógeno, que a lo menos contiene dos átomos de halógeno móviles,

170575

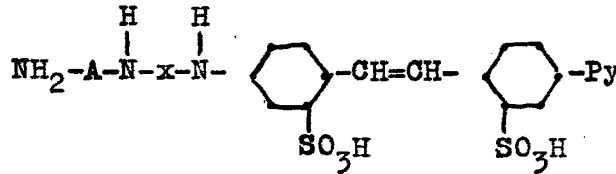
26



y, si los colorantes así obtenibles, son tratados, en caso dado, con medios que ceden metales.

Se obtienen colorantes de la misma constitución, si se copula un derivado de la pirazolona de la fórmula general

5.



en la cual

10.

x y Py tienen la significación ya indicada, y

A significa un núcleo aromático de la serie bencénica, en el cual el grupo -NH<sub>2</sub> y el grupo -NH ocupan la posición 1:4, uno respecto al otro, y el cual lleva en posición-o respecto al grupo -NH<sub>2</sub>, una agrupación

15.

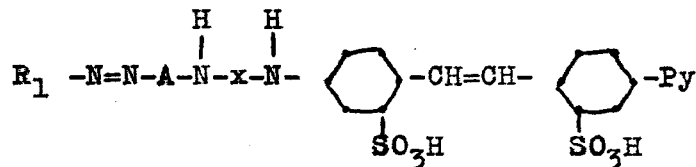
atómica, apropiada para suministrar con la agrupación atómica -N=N-R<sub>1</sub> del colorante azoico previsto, compuestos metálicos complejos,

primero con una amina aromática diazotada, que igualmente lleva en posición-o respecto al grupo diazoico tal agrupación atómica, apta para suministrar en el colorante azoico, en combinación con el grupo azoico y la agrupación pirazolónica, compuestos metálicos complejos, diazotándose acto seguido el colorante obtenido, copulándolo mediante una combinación con un grupo cetónico enolizable.

20.

25.

También se puede partir de un colorante de la fórmula general



30.



26

170575

en la cual

R<sub>1</sub>, A y Py tienen el significado ya reseñado, copulándose este colorante como en el párrafo anterior se

indica, con una amina aromática diazotada, la cual lleva en

5. posición-o respecto al grupo diazoico una agrupación atómica de esta índole, que es adecuada para suministrar en el colorante azoico formado, en combinación con el grupo azoico y la agrupación pirazolónica, compuestos metálicos complejos.

10. Como compuestos con grupos cetónicos enolizables entran en consideración, verbigracia, derivados del éster acetoacético, como arilidas del ácido acetoacético, o las pirazolonas que se obtienen por condensación de hidracinas con éster acetoacético.

Tales pirazolonas son, por ejemplo, la 3-metil-5-pirazolona y la 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y sus derivados substituídos

15. en el núcleo bencénico, verbigracia, por átomos de halógeno y grupos sulfónicos. Además, entran en consideración, las pirazolonas procedentes de otros ésteres de ácido  $\beta$ -cetocarboxílico, como por ejemplo, el éster oxalacético; u otros productos aún, como verbigracia, derivados del ácido malónico, o respectivamen-

20. te, del ácido barbitúrico, como verbigracia, el mismo ácido barbitúrico, o finalemye, otros productos todavía, como por ejemplo, la benzoilacetona o la dioxiquinolina.

Como compuestos heterocíclicos con a lo menos dos átomos de halógeno móviles, de los cuales se deriva el eslabón

25. de engarce x , entran en cuenta productos como el cloruro de cianógeno, el bromuro de cianógeno, 1-fenil-3,5-diclorotriacina, 1-metil-3,5-diclorotriacina, dicloroquinazolina, tribromo-pirimidina, etc. Una vez efectuado el engarce se pueden substituir átomos de halógeno móviles, que acaso aún existan, por
30. transformación mediante combinaciones con átomos de hidrógeno

170575



móviles, como amoniaco, aminas primarias como la monometilamina, monoetanolamina, anilina, el ácido 1-amino-4-oxibenzol-3-carboxílico, las aminas secundarias, como la monometilanilina, etc.

El compuesto diazoico a base de aminas aromáticas que poseen en posición-o respecto al grupo amínico una agrupación atómica de esta índole, que en el colorante terminado está apropiada para suministrar, en combinación con el grupo azoico y la agrupación pirazolónica, compuestos metálicos complejos, se deriva, por ejemplo, de compuestos como 1-oxi-2-aminobenzol, 1-oxi-

5.

10.

15.

20.

25.

30.

-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-clorobenzol, ácido 1-oxi-2-amino-4-nitrobenzol-6-sulfónico, ácido 1-oxi-2-amino-6-nitrobenzol-4-sulfónico, 1-oxi-2-aminobenzol-4-sulfamida, ácido 1-oxi-2-aminonaftalina-4,8-disulfónico, ácido 2-oxi-1-aminonaftalina-4-sulfónico, ácido 2-oxi-1-amino-6-nitronaftalina-4-sulfónico, ácido 1-aminobenzol-2-carboxílico, ácido 1-amino-4-clorobenzol-2-carboxílico, ácido 1-amino-4-nitrobenzol-2-carboxílico, pero especialmente de los ácidos 1-amino-4-aroilamino-benzol-2-carboxílicos, como los productos de reacción de aroilhalogenuros, como el benzoilcloruro, 4-clorobenzoilcloruro, 3-metoxibenzoilcloruro, ácido benzoilcloruro-3-sulfónico, cloruro del ácido naftoésico, etc., sobre el ácido 1-formilamino-4-aminobenzol-2-carboxílico, y saponificación posterior del grupo fórmico.

Entre los colorantes del presente invento, resultan particularmente valiosos aquéllos en los cuales el radical  $R_1$  es aquél de una 5-pirazolona, especialmente el radical de la 3-metil-5-pirazolona. Además, ha resultado en general, que los nuevos colorantes son particularmente valiosos en los casos en

170575



que las agrupaciones atómicas de los radicales A y  $R_2$ , que toman parte en la formación de los compuestos metálicos complejos, representan grupos carboxílicos. Ya ha sido reseñado el interés que ofrece el ácido 1-amino-4-aroilaminobenzol-2-carboxílico

5. como producto de partida del radical  $R_2$ .

Conforme ya se ha mencionado, los nuevos colorantes se distinguen por una evidente afinidad para la celulosa o celulosa regenerada, verbigracia, para textiles que consisten de estos materiales, o que contengan tales materiales, como las mezclas

10. de algodón y fibras artificiales de celulosa regenerada, o respectivamente, celulosa regenerada y deslustrada por pigmentos inorgánicos, o mezclas de lana y tales fibras artificiales. Los nuevos colorantes tiñen estos materiales, de preferencia, en matices amarillos hasta pardos. La solidez a la luz y resistencia

15. a la humedad de las coloraciones de los colorantes no metalizados, pueden ser aumentadas esencialmente por tratamiento posterior con sales metálicas, especialmente sales de cobre.

Pero también se puede utilizar sales de otros metales, como cobalto, níquel, hierro, o cromo. Esta metalización puede

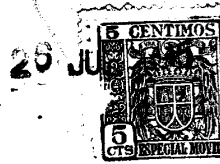
20. realizarse simultáneamente con el teñido. En algunos casos, puede ser conveniente -como ya se ha mencionado también- producir los compuestos metálicos de los colorantes como tales, y emplear los productos metalíferos, verbigracia, como colorantes sustantivos. En este caso, se puede efectuar la metalización de los

25. colorantes durante su producción, es decir, llevándose a cabo la copulación en presencia de los medios que ceden metales.

Los ejemplos siguientes, en los cuales -siempre que no se indique lo contrario- las partes significan cada vez partes en peso, dilucidan el presente invento, si bien sin limitar su

30. alcance.





170575

de sosa al 30 %, y se agregan 3,5 partes de nitrito de sodio. Esta solución es vertida a 0-5°, en una mezcla de 20 partes de ácido clorhídrico al 30 %, e hielo. Se sigue agitando durante una hora. El cuerpo diazoico ha quedado precipitado por su

5. mayor parte. Después de terminada la copulación, es separado el colorante mediante sal, filtrado y secado. Constituye un polvo marrón rojizo, que se diluye en agua o en ácido sulfúrico concentrado, con color marrón.

10. El mismo colorante es obtenido, si se copula 35,9 partes del colorante azoico a base de ácido 4-benzoilamino-1-aminobenzol-2-carboxílico, y la pirazolona de la fórmula I, con 9,2 partes de cloruro de cianógeno a 0-5°, condensando ulteriormente con 13 partes de colorante azoico de la fórmula II, a 35-40°, revolviendo seguidamente con 9 partes de anilina, durante una

15. hora, a 90-95°. El colorante es separado luego mediante sal, filtrado y secado.

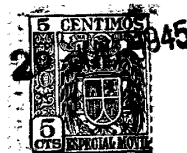
EJEMPLO 2.

Se diluyen 61,6 partes del colorante a base de 1-amino-2-oxi-4-nitrobenzol diazotado, y de la pirazolona de la fórmula

20. I del Ejemplo 1, con 10,6 partes de carbonato sódico en 250 partes de agua, vertiendo la solución obtenida a 0-5°, en una suspensión de 18,4 partes de cloruro de cianógeno en agua glacial. El ácido clorhídrico que queda en libertad es neutralizado, con una solución de 8,4 partes de bicarbonato sódico en

25. 30 partes de agua. Seguidamente se añade una solución de 26,1 partes del colorante azoico, que tenga una temperatura de 70°, de la fórmula II del Ejemplo 1, y 14 partes de lejía de sosa al 30 %, en 800 partes de agua, introduciendo a gotas a 35-40° dentro de dos horas una solución de 8,4 partes de bicarbonato

30. sódico en 30 partes de agua. Se agita aún durante 4 horas, a



# 170575

35-40°; entonces se añaden 18 partes de anilina, calentando a 95°. El colorante terminado es precipitado con sal común, filtrado y secado. La coloración posteriormente cobreada, sobre algodón, es anaranjada. Se obtiene un colorante similar, si se emplea en lugar de 1-amino-2-oxi-4-nitrobenzol 21,2 partes de 1-amino-2-oxi-3,5,6-triclorobenzol.

Colorantes que tiñen de un rojo más intenso, sob obtenidos por el empleo de 1-amino-2-oxi-3-nitro-5-clorobenzol, o de 1-amino-2-oxi-3-cloro-5-nitrobenzol.

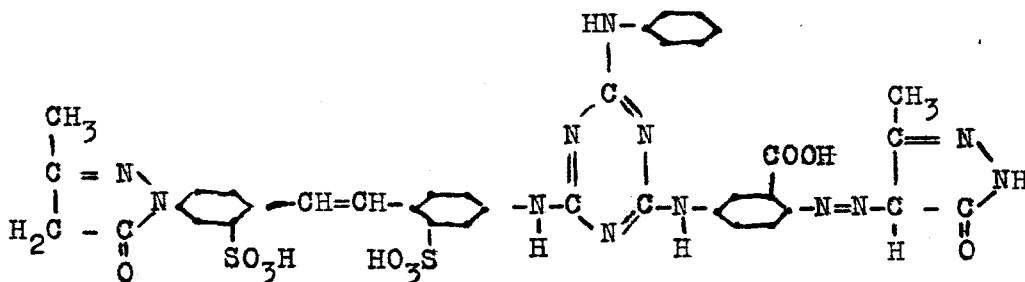
10. EJEMPLO 3.

Se condensan 67,8 partes del colorante a base de ácido 1-amino-4-bromobenzol-2-carboxílico, y de la pirazolona de la fórmula I del Ejemplo 1, según las indicaciones del Ejemplo 2, con 18,4 partes de cloruro de cianógeno a 0-5°, condensando luego este producto de condensación primario a 35-40° con 26,1 partes del colorante de la fórmula II del Ejemplo 1. Seguidamente se calienta con 18 partes de anilina, durante una hora, a 95°, separando el colorante mediante sal, filtrando y secándolo. La coloración posteriormente cobreada, sobre algodón, es un amarillo neutral.

Un colorante similar se obtiene, si se emplea, en vez del cloruro de cianógeno, 20 partes de dicloroquinazolina.

EJEMPLO 4.

47,3 partes del producto de condensación, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1, a base de la fórmula supuesta



30.



170575

5. y 15 partes de carbonato sódico, son diluidas en 600 partes de agua, y enfriadas con hielo a 0°. Se agrega una papilla diazoica preparada del modo usual, a base de 19 partes de 1-oxi-2-amino-4-nitro-6-clorobenzol, 15 partes de ácido clorhídrico al 30 %, y 3,5 partes de nitrito de sodio. Se revuelve durante unas cuantas horas, hasta la copulación completa, separando el colorante mediante sal común, filtrándolo y después se seca.

10. Se obtiene un polvo marrón, que se diluye en el agua con un color marrón rojizo; en ácido sulfúrico concentrado, con un color marrón amarillento. Sus coloraciones cobreadas posteriormente sobre algodón, son amarillo-rojizas.

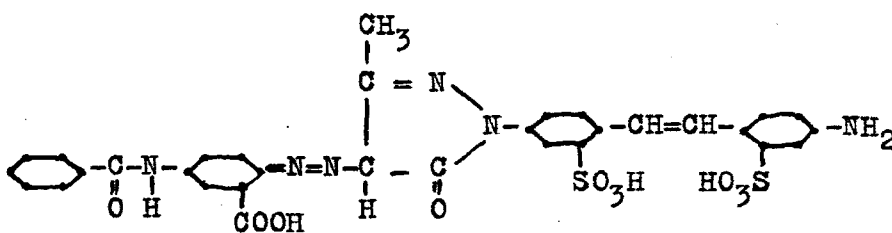
Un colorante similar es obtenido, si se emplea en lugar del 1-oxi-2-amino-4-nitro-6-clorobenzol, 10,6 partes de 1-oxi-2-amino-3,4,6-triclorobenzol.

15. Colorantes que tiñen de un rojo más intenso, son obtenidos si se emplea 7,7 partes de 1-oxi-2-amino-4-, o respectivamente, -5-nitrobenzol como componente de diazotación.

EJEMPLO 5.

35,9 partes del colorante azoico de la fórmula

20.



25.

son diluidas con 8 partes de carbonato sódico en 500 partes de agua y añadidas, a gotas, a una suspensión recién preparada de 9,2 partes de cloruro de cianógeno en agua glacial a 0-5°. Se neutraliza dentro de una hora el ácido clorhídrico que queda en libertad, con una solución de 4,2 partes de bicarbonato sódico en 20 partes de agua. Seguidamente se añade una solución de

30.

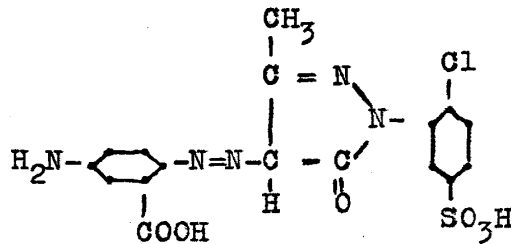
170575

22,6 partes del colorante azoico de la fórmula

26 JUL



5.



con 10,6 partes de carbonato sódico en 400 partes de agua, manteniendo la temperatura durante dos horas a 35-40°. Entonces, se añade a gotas una disolución de 4,2 partes de bicarbonato sódico, en 20 partes de agua, y se continúa agitando durante 4 horas a la misma temperatura. Después de la adición de 9 partes de anilina, se calienta una hora, a 90-95°, agregando 5 partes de carbonato de sodio en polvo y separando el colorante mediante sal común, filtrando y secándolo. Constituye un polvo marrón que se diluye en agua o en ácido sulfúrico concentrado, con un color marrón, y cuyas coloraciones posteriormente cobreadas, sobre algodón, resultan amarillo-rojizas.

EJEMPLO 6.-

20.

A una suspensión recién preparada de 18,4 partes de cloruro de cianógeno, en agua glacial, se vierte, agitando bien, a 0-5°, una disolución de 45,1 partes de 4"-aminoestilbeno-2',2"-ácido-disulfónico-4'- [3-metil-5-pirazolona] y 10,6 partes de carbonato sódico, en 250 partes de agua. El ácido clorhídrico que va quedando libre, es neutralizado en el decurso de dos horas, con una disolución de 8,4 partes de bicarbonato de sodio en 60 partes de agua. Seguidamente se añade una disolución de

25.

18,2 partes de ácido 1-amino-4-nitrobenzol-5-carboxílico en 200 partes de agua y 14 partes de lejía de sosa al 30 %. Se calienta a 40°, revolviendo durante aproximadamente dos horas, y

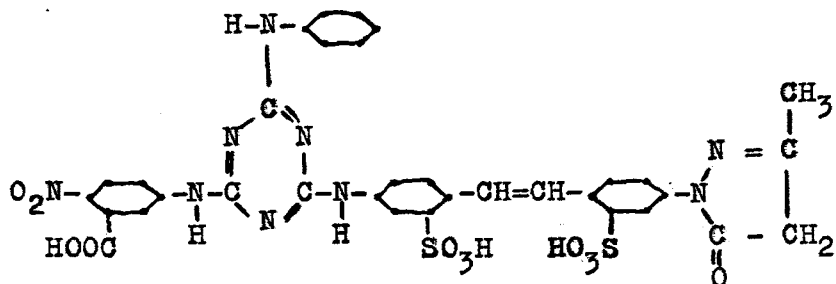
30.



170575

se añade, a gotas, una disolución de 8,4 partes de bicarbonato de sodio en 60 partes de agua. Después de haber agregado 18 partes de anilina, se calienta durante una hora, a 90-100°. El producto de condensación de la fórmula supuesta

5.



10.

es precipitado con 60 partes de ácido clorhídrico al 30 %, y filtrado. Seguidamente se diluye con 18 partes de carbonato de sodio, en 800 partes de agua, añadiendo una disolución de 36 gramos de sulfuro sódico cristalizado en 150 partes de agua; se calienta dos horas a 60-65°, y luego se acidifica con ácido clorhídrico al 30%, y se filtra. Para la purificación, el producto aminososo es diluido en 1000 partes de agua y carbonato sódico, separándose el azufre por filtración, y volviendo a aislar por acidificación con ácido clorhídrico.

15.

20.

38,5 partes de este producto son diluidas con 20 partes de carbonato sódico, en 400 partes de agua, enfriadas con hielo a 5°, y mezcladas con una disolución diazoica, preparada del modo conocido, a base de 12,8 partes de ácido 1-amino-4-benzoilaminobenzol-2-carboxílico. Se revuelve hasta la copulación completa. El colorante aminoazoico es precipitado, por adición de sal común y filtrado. Se lo diluye en 400 partes de agua caliente, agregando 3,5 partes de nitrito sódico, y se vierte el colorante en una mezcla enfriada a 10-15° de hielo, y 32 partes de ácido clorhídrico al 30 %.

25.

30.



170575

La diazotación ha quedado terminada después de dos horas. La papilla diazoica es vertida en una solución enfriada, de 5 partes de 3-metil-5-pirazolona y 20 partes de carbonato de sodio en 80 partes de agua, y se revuelve durante varias horas. Entonces el colorante precipitado es filtrado y secado. Resulta idéntico al colorante obtenido según el Ejemplo 1.

5.

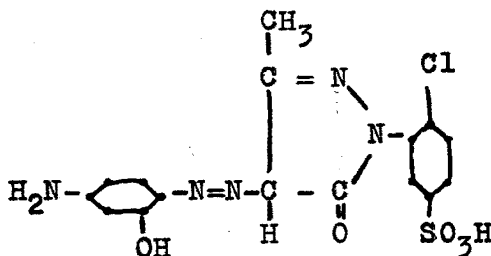
EJEMPLO 7.-

35,9 partes del colorante aminoazoico de la primera fórmula del Ejemplo 5, son diluidas con 8 partes de carbonato sódico en 500 partes de agua, e introducidas a gotas en una suspensión recién preparada de 9,2 partes de cloruro de cianógeno, en agua glacial a 0-5°. El ácido clorhídrico que va quedando en libertad es neutralizado dentro de una hora, con una disolución de 4,2 partes de bicarbonato de sodio, en 30 partes de agua. Luego se agrega una solución de 21,2 partes del colorante aminoazoico de la fórmula

10.

15.

20.



25.

30.

[preparada a base de 15,4 partes de 1-amino-2-oxi-4-nitrobenzol diazotado y 28,8 partes de 1-(2'-cloro-5'-sulfo)-fenil-3-metil-5-pirazolona y subsiguiente reducción con 36 partes de sulfuro sódico cristalizado durante dos horas a 60-65° con 5,3 partes de carbonato sódico en 400 partes de agua, manteniendo la temperatura durante dos horas a 35-40°. Entonces se introduce, a gotas, una disolución de 4,2 partes de bicarbonato sódico en 30 partes de agua, y se continúa revolviendo durante 4 horas a 40°. Después de una adición de 9 par-

170575<sup>28</sup> JUL



tes de anilina, se calienta una hora a 90-95°, agregando luego 5 partes de carbonato sódico en polvo, y se precipita el colorante con sal común, filtrando y secándolo. Constituye un polvo marrón, que se diluye en el agua con un color pardo-rojizo; en ácido sulfúrico concentrado con un color marrón-amari-  
5. llento, y cuyas coloraciones cobreadas posteriormente sobre algodón, son de un amarillo rojizo.

EJEMPLO 8.

En un baño tintóreo, que contiene 3000 partes de  
10. agua, 1,5 partes del colorante preparado según la primera parte del Ejemplo 1, así como 2 partes de carbonato sódico, se introducen, a 40-50°, 100 partes de algodón, calentando el baño dentro de media hora, a 90-95°, después de lo cual se añaden 30 partes de sulfato de sodio cristalizado y se tiñe  
15. a esta temperatura 3/4 de hora. Seguidamente se agrega al baño tintóreo una disolución neutralizada con lejía de sosa, de 2 partes de sulfato de cobre cristalizado y 2,5 partes de ácido tartárico, en 100 partes de agua, tratando el algodón durante media hora, aproximadamente a 95°. Después se enjuaga  
20. como de costumbre y se seca. El algodón queda teñido en sólida coloraciones amarillas.

Como ya se ha mencionado en la presente memoria, pueden utilizarse los colorantes objeto de esta solicitud  
25. asimismo para tejidos mixtos, como verbigracia: mezclas de lana - lana celulósica viscosa. En tales casos, se puede teñir en baño neutral, en presencia de cromato sódico, o de cromato potásico.

Como es natural, queda sobreentendido que la protec-  
30. ción que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción,

170575

JUL.

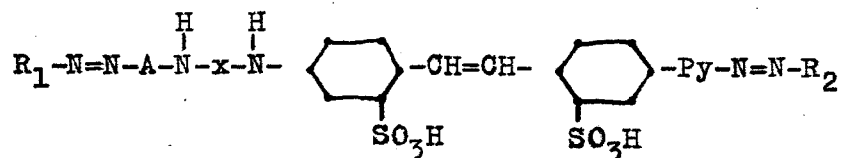


pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

NOTA

5. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente de invención suiza núm. 87.348, depositada el 16 de Noviembre de 1943, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

10. 1ª.- Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos, en el que estos colorantes azoicos son de la fórmula general



15. en la cual significan: R<sub>1</sub> el radical de una combinación con un grupo cetónico enolizable, A un núcleo aromático de la serie bencénica, en el que los grupos -N=N- y -N- ocupan la posición 1:4, uno respecto al otro, y el cual lleva en posición orto respecto al grupo -N=N- un grupo carboxílico, R<sub>2</sub> un radical aromático que posee en posición-o respecto al grupo -N=N- una agrupación atómica que es apropiada para suministrar, en combinación con la agrupación atómica -N=N-Py, compuestos metálicos complejos, Py el radical de una 1-aryl-5-pirazolona, y x un eslabón de engarce que se deriva de

20.

25.-

170575

JUL 1945

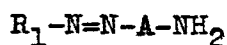


una combinación heterocíclica, con a lo menos dos átomos de halógeno móviles, como cloruro de cianógeno, caracterizado esencialmente este procedimiento porque se emplean, para la preparación de colorantes azoicos, los procedimientos dados para tales productos.

5.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se copula 1 mol de un colorante aminoazoico de la fórmula general

10.

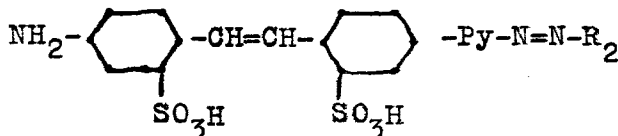


en la cual significa A un núcleo aromático de la serie benecénica, en el que los grupos -N=N- y NH<sub>2</sub> quedan dispuestos en posición 1:4, uno respecto al otro, y el cual lleva en posición-o respecto al grupo -N=N-R<sub>1</sub> un grupo carboxílico,

15.

y en la cual R<sub>1</sub> simboliza el radical de una combinación con un grupo cetónico enolizable, con un mol de un colorante aminoazoico de la fórmula general

20.



en la cual Py simboliza el radical pirazolónico de una 1-aril-5-pirazolona, y R<sub>2</sub> significa un radical aromático que posee en posición-o respecto al grupo -N=N- una agrupación atómica que es apta para suministrar, en combinación

25.

con la agrupación atómica -Py-N=N- compuestos metálicos complejos, con ayuda de una combinación heterocíclica que contiene a lo menos dos átomos de halógeno móviles, a modo del cloruro de cianógeno.

30.

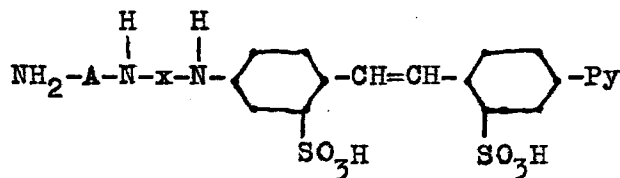
3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, carac-

170575 - 5 JU



terizado porque se copula un derivado de pirazolona de la fórmula general

5.



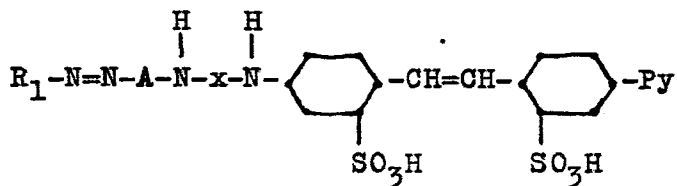
en la cual x y Py tienen la significación indicada en la reivindicación 2ª, y A significa un núcleo aromático de la serie bencénica, en el que los grupos -NH<sub>2</sub> y -NH- ocupan la posición 1:4, uno respecto al otro, y el cual lleva en posición-o respecto al grupo -NH<sub>2</sub> un grupo COOH, primero con una amina aromática diazotada que lleva en posición-o respecto al grupo diazoico una agrupación atómica de la índole que está apropiada para suministrar en el colorante azoico formado, en combinación con el grupo azoico y la agrupación pirazolónica, compuestos metálicos complejos, diazotando seguidamente el colorante obtenible y copulándolo con una combinación con un grupo cetónico enolizable.

15.

20.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se parte de un colorante de la fórmula general

25.



en la cual R<sub>1</sub>, A y Py tienen la significación indicada en la reivindicación 1ª, copulando este colorante con una amina aromática diazotada, que lleva en posición-o respecto al grupo diazoico una agrupación atómica de la índole que es apta para suministrar en el colorante azoico formado, en com-

30.

170575



binación con el grupo azoico y la agrupación pirazolónica, compuestos metálicos complejos.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 4ª, caracterizado porque los colorantes azoicos metalíferos obtenibles, son transformados, durante su formación, o en sustancia, o bien aún sobre la fibra, en sus compuestos metálicos complejos.

6ª.-Procedimiento para la preparación de nuevos colorantes azoicos.

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

Madrid, a 26 de Julio de 1945.-

GESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL.

p.a.