

170211

Z un eslabón del grupo de radicales, enlazados en posición-  
-1,4, de la serie de los benzoles, y un eslabón del grupo  
de radicales, enlazados en posición-4,4', de la serie de  
los difenilos,

5. en medio débilmente ácido, neutro, o débilmente alcalino.

Los nuevos colorantes constituyen un polvo de un color  
que oscila entre el marrón rojizo y un color oscuro. Pueden  
ser transformados, por tratamiento con medios que cedan meta-  
les, en substancia o sobre la fibra, según los métodos usuales,

10. en compuestos metálicos complejos. Los compuestos de cobre  
complejos son particularmente valiosos, por su excelente soli-  
dez a la acción de la luz. El tratamiento con cobre puede efec-  
tuarse del modo conocido, vg., con sulfato de cobre en baño  
neutro o débilmente acético, o bien en presencia de tartratos  
15. alcalinos en baño débilmente alcalino. De este modo se obtienen  
coloraciones resistentes a la luz y a los álcalis, así como  
también, frecuentemente, de sorprendente buena solidez a la  
humedad, de un color rojo anaranjado o rojo.

Los colorantes monoazoicos de la serie de las 1-(4'-  
20. -aminofenil)-3-metil-5-pirazolonureas, son particularmente  
valiosos debido a su fácil accesibilidad y su poder mejor de  
fijación sobre fibras celulósicas. Por otra parte, se distin-  
guen los colorantes monoazoicos de 1-fenil-(4'-fenil-4"-amino)-  
-3-metil-5-pirazolonureas, especialmente por su buena solidez  
25. al agua de las coloraciones sobre fibras celulósicas tratadas  
con sales de cobre.

En comparación con los colorantes disazoicos conocidos,  
a base de los mismos derivados de la pirazolona, resulta buena  
la afinidad para la fibra celulósica, lo cual es sorprendente,  
30. ya que, como se sabe, por lo demás, la pérdida del sistema



conjugado de un grupo azo hace corrientemente que un disazocolorante se convierta en un colorante monoazoico, de una afinidad, para la fibra celulósica, esencialmente más reducida.

- Se llega a obtener asimismo los mismos valiosos colorantes monoazoicos metalizables, si se condensan colorantes monoazoicos de ácido 1-diazo-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico y un derivado de la 1-(4'-aminofenil)-5-pirazolona, o respectivamente, un derivado de la 1-fenil-(4'-fenil-4"-amino)-5-pirazolona, con otra molécula más de tal derivado de la 1-(4'-aminofenil)-5-pirazolona, o respectivamente, derivado de la 1-fenil-(4'-fenil-4"-amino)-5-pirazolona, según métodos conocidos con fosgeno, tiofosgeno, o sulfuro de carbono, hasta la desaparición de los grupos amino primarios.

- Para mayor claridad de la invención, a continuación se indican unos Ejemplos de realización, aunque sin limitar a los mismos la finalidad de la invención en cuestión. Las partes que se indican, en tanto no se haga observación aparte, son partes en peso, y las temperaturas centígrados.

EJEMPLO 1.

20. 29,5 partes de ácido 1-diazo-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico, son copuladas con 40,4 partes de la urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, y transformadas, en presencia de sosa excesiva, en colorantes monoazoicos. Después de agitar durante varias horas bajo refrigeración, mediante
25. hielo, desaparece el compuesto diazoico. Se aísla el colorante con sal común. El colorante, una vez secado, constituye un polvo oscuro, que se disuelve en agua con un color rojo; en ácido sulfúrico concentrado, con un color naranja, y que tiñe fibras celulósicas en matices de un color naranja parduzco.
30. Por tratamiento posterior con cobre, va cambiando el color hacia



el rojo, quedando considerablemente mejorada la solidez a la humedad y a la luz de la coloración.

5. Asimismo se obtiene el mismo colorante, si se copulan 29,5 partes de ácido 1-diazo-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico con 18,9 partes de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona en disolución alcalina de sosa, y condensando el colorante amino-monoazoico obtenido con 18,9 partes de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona en disolución alcalina de sosa con fosgeno, hasta que ya no se pueden apreciar grupos amino libres. El colorante posee las mismas propiedades que el descrito anteriormente.

10. La urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, mencionada en el Ejemplo arriba descrito, puede ser preparada según método conocido, condensando 37,8 partes de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona en disolución alcalina de sosa con fosgeno, hasta que no se aprecien grupos amino libres. La urea es un polvo incoloro.

EJEMPLO 2.

20. 29,5 partes de ácido 1-diazo-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico son copuladas con 42 partes de tiourea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, en presencia de un exceso de sosa, transformándose en colorante monoazoico. Después de una agitación de varias horas, bajo enfriamiento mediante hielo, desaparece el compuesto diazoico. Se aísla el colorante con sal común. El colorante, una vez secado, constituye un polvo oscuro, que se disuelve en agua con un rojo anaranjado, y en ácido sulfúrico con un color naranja, y que tiñe fibras celulósicas en matices de un marrón anaranjado. Por tratamiento posterior con sulfato de cobre, varía el color hacia el rojo, mejorándose considerablemente la soli-
- 25.
- 30.



2

110211  
dez a la humedad y a la luz.

5. Se llega a la tiourea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, si se tratan 37,8 partes de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona en solución alcalina de sosa con tiofosgeno, hasta que no queden grupos apreciables de amino libres, o si se condensa la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona con sulfuro de carbono en presencia de un poco de peróxido de hidrógeno, hasta que ya no se comprueben grupos amino libres.

10. La preparación de la 1-(4'-aminofenil)-5-pirazolona, se dilucida, vg., a base del siguiente Ejemplo: Se condensan 19,2 partes de éster etílico de ácido benzoilacético en alcohol hirviendo, con 15,3 partes de p-nitrofenilhidracina, obteniéndose la 1-(4'-nitro-fenil)-3-fenil-5-pirazolona, con buen rendimiento, en agujas amarillas, del punto de fusión 201-202°.

15. Por reducción mediante hierro, se llega a la correspondiente 1-(4'-aminofenil)-3-fenil-5-pirazolona, la cual es aislada en forma del clorhidrato cristalino incoloro.

20. Si se ponen otros ésteres acilacéticos, ó p-nitrofenilhidracinas substituídas, en cantidades equivalentes en reacción mútua, se obtienen las correspondientes 1-(4'-nitrofenil)-5-pirazolonas, o respectivamente, 1-(4'-aminofenil)-5-pirazolonas, las cuales resultan muy similares en sus propiedades a aquéllas de la 1-(4'-aminofenil)-3-fenil-5-pirazolona descrita anteriormente.

25. EJEMPLO 3.

30. 29,5 partes de ácido 1-diazo-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico son copuladas, en presencia de un exceso de carbonato sódico, con la solución acuosa de 55,6 partes de urea de la 1-fenil-(4'-fenil-4"-amino)-3-metil-5-pirazolona, bajo enfriamiento con hielo. Después de una agitación de varias horas, a 0-10°, desaparece el compuesto diazoico. Se aísla el colorante con sal común. El colorante, una vez seco, constituye



un polvo oscuro, que se disuelve en agua con un color rojo; en ácido sulfúrico conc. con un color naranja, y que tiñe fibras celulósicas en matices de un marrón anaranjado. Por tratamiento de las coloraciones con sales de cobre, según métodos usuales, se obtiene un rojo anaranjado y se mejoran notablemente la solidez a la humedad y la solidez a la acción de la luz.

5. Se obtiene la urea de la 1-fenil-(4'-fenil-4"-amino)-3-metil-5-pirazolona, por introducción de fosgeno en una solución de 53 partes de la aminopirazolona mencionada, en 500 partes de agua, en presencia de un exceso de sosa, a temperatura interior (ambiente), hasta que ya no se comprueben grupos amino libres.

10. La correspondiente tiourea es obtenida bajo las mismas condiciones, por introducción de tiofisgeno hasta la desaparición de los grupos amino primarios. La disolución alcalina de sosa de la 1-fenil-(4'-fenil-4"-amino)-3-metil-5-pirazolona, puede asimismo ser condensada, según método conocido, con sulfuro de carbono y peróxido de hidrógeno, transformándola en tiourea.

15. El colorante monoazoico, preparado bajo las condiciones arriba descritas, a base de 29,5 partes de ácido 1-diazo-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico y de 57,2 partes de la tiourea de la 1-fenil-(4'-fenil-4"-amino)-3-metil-5-pirazolona, resulta muy similar en las propiedades señaladas para el colorante arriba descrito.

20. El colorante monoazoico, preparado bajo las condiciones arriba descritas, a base de 29,5 partes de ácido 1-diazo-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico y de 57,2 partes de la tiourea de la 1-fenil-(4'-fenil-4"-amino)-3-metil-5-pirazolona, resulta muy similar en las propiedades señaladas para el colorante arriba descrito.

25. El colorante monoazoico, preparado bajo las condiciones arriba descritas, a base de 29,5 partes de ácido 1-diazo-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico y de 57,2 partes de la tiourea de la 1-fenil-(4'-fenil-4"-amino)-3-metil-5-pirazolona, resulta muy similar en las propiedades señaladas para el colorante arriba descrito.



260  
C u a d r o

Nº	Compuesto diazoico	Dipirazolona según la Fórmula I	Matiz de la coloración cobreada sobre fibras celulósicas.
1	Acido 1-diazo-6-nitro-2-oxi-naf-talina-4-sulfónico	Urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-fenil-5-pirazolona	rojo
2	"	urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-etil-5-pirazolona	"
3	"	urea de la 1-(4'-amino-2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona	"
4	"	urea de la 1-(4'-amino-2'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona	"
5	"	tiourea de la 1-(4'-amino-2'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona	"
6	"	urea de la 1-(4'-amino-3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona	"
7	"	urea de la 1-(4'-amino-2'-metoxifenil)-3-metil-5-pirazolona	"
8	"	urea de la 1-(4'-amino-2'-bromofenil)-3-metil-5-pirazolona	"
9	"	urea de la 1-fenil-(4'-fenil-3'-2"-dimetil-4"-amino)-3-metil-5-pirazolona	"
10	"	tiourea de la 1-(4'-amino-3'-metilfenil)-3-metil-5-pirazolona	"
11	"	tiourea de la 1-(4'-amino-2'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona	"
12	"	tiourea de la 1-(4'-aminofenil)-3-fenil-5-pirazolona	"
13	"	tiourea de la 1-fenil-(4'-fenil-4"-amino)-3-metil-5-pirazolona	"



Como es natural, queda sobreentendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

5.

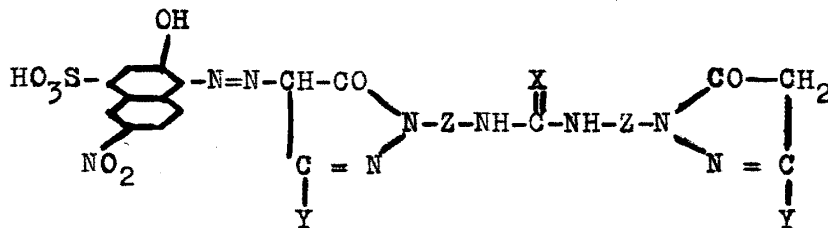
N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

10.

1ª.-Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos metalizables de la serie de las pirazolonas, de la Fórmula general I

15.



I

en la cual significan

20.

X un átomo -O, ó -S,

Y un grupo metilo, -etilo, ó -fenilo, y

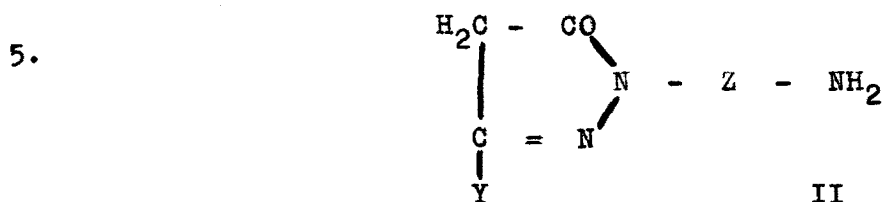
Z un eslabón del grupo de radicales de la serie de los benzoles, enlazados en posición-1,4, ó un eslabón del grupo de radicales de la serie de difenilos, enlazados en posición-4,4',

25.



170211

caracterizado porque se hace reaccionar, con un producto de condensación a base de fosgeno o tiofosgeno y dos moléculas de un derivado de la 5-pirazolona de la fórmula general



10. en la cual Y y Z tienen el significado arriba indicado, una cantidad molar de ácido 1-diazo-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico.

15. 2ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos metalizables de la serie de las pirazolonas, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se condensa, con ayuda de fosgeno o tiofosgeno, una cantidad molar de un colorante monoazoico de ácido 1-diazo-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico, y un derivado de la 5-pirazolona según la reivindicación 1ª, con una cantidad molar de un derivado de la 5-pirazolona de esta índole, según la reivindicación 1ª, hasta desaparición de los grupos amino primarios.

20. 3ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos metalizables de la serie de las pirazolonas.

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

Madrid, a 26 de Diciembre de 1946.-

J.R. GEIGY A.G.

p.a.