

176218



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

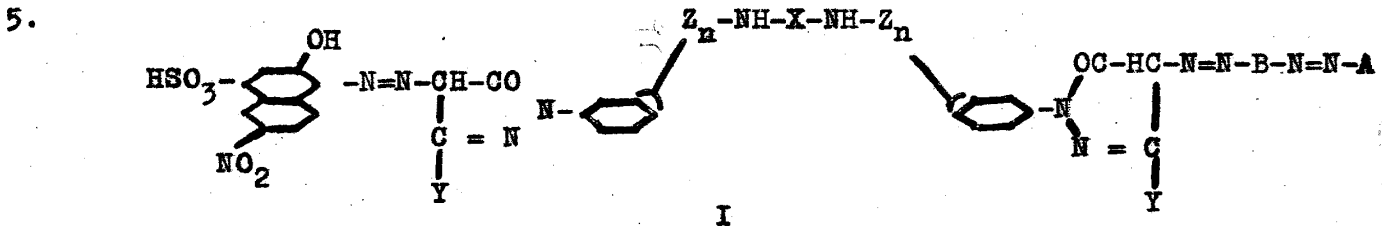
176218

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES POLIAZOI-
GOS DE LA SERIE DE LAS PIRAZOLONAS", a favor de la razón social
suiza J.R. GEIGY A.G., domiciliada en Basilea (Suiza).-

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se pueden preparar valiosos colo-
rantes poliazocicos metalizables, de la serie de las pirazolonas
de la fórmula general I



10. en la cual significan

X un grupo -CO, -CS, o un radical de cianuro,

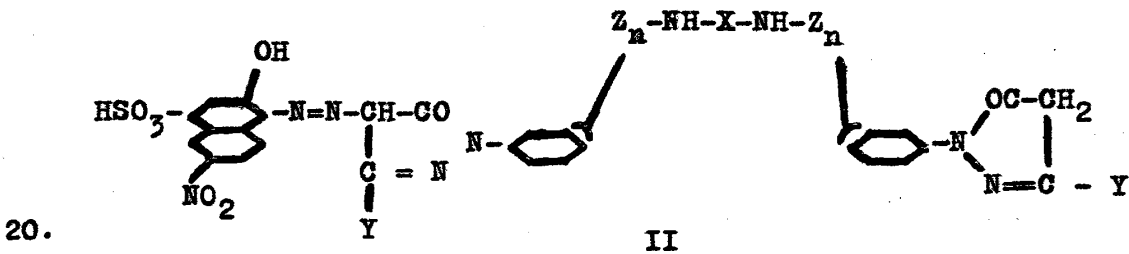
Y un grupo alquilo, un grupo fenilo, el grupo carboxilo, o
un grupo carboxilo modificado,

Z un radical bivalente de la fórmula $-C_6H_4-$, $-NH-CO-C_6H_4-$,
15. $-CH=CH-C_6H_4-$, en la cual puede estar, dado el caso, ulte-



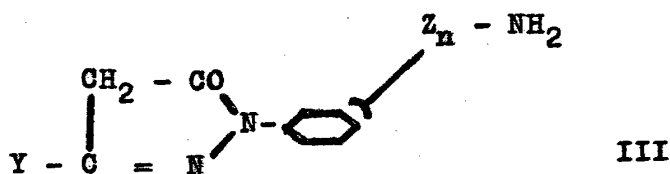
176218

- riormente substituído aún el radical $-C_6H_4-$,
- n un índice con el valor uno ó cero,
- B el radical de una diamina aromática tetrazotada polinuclear, simple o compuesta, que aún puede estar ulteriormente substituída, y
5. A un componente de copulación cualquiera, el cual asimismo puede todavía contener grupos azo, si se copula una cantidad molar de una diamina aromática polinuclear tetrazotada sucesivamente, en cualquier orden, en
10. medio débilmente ácido, neutro, o débilmente alcalino, por una parte, con una cantidad molar de un componente de copulación cualquiera que, además puede aún contener grupos azo, y con una cantidad molar de un colorante monoazoico de la fórmula general II
- 15.



- en la cual X, Y, Z y n tienen el significado arriba indicado.
- Asimismo se obtienen los mismos colorantes poliazóicos metalizables, si se copula la diamina aromática tetrazotada en medio
25. débilmente ácido, neutro, o débilmente alcalino, sucesivamente en cualquier orden, por una parte, con una cantidad molar de un componente de copulación cualquiera, que asimismo pueden aún contener grupos azo, por la otra, con una cantidad molar de una dipirazolona preparada a base de dos moléculas de un derivado de la 1-fenil-5-
30. -pirazolona de la fórmula general III

170210



5. en la cual Y, Z y n tienen el significado arriba indicado, mediante condensación con fosgeno, tiofosgeno o haluro de cianógeno, haciéndose reaccionar con el azocolorante obtenido de este modo, una cantidad molar del compuesto diazoico nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico.

10. En tanto que el componente de copulación A dé una solubilidad suficiente, se pueden producir los nuevos colorantes asimismo, a base de una mezcla de ambos colorantes aminoazoicos; los cuales se obtienen, por un lado, de compuesto diazoico nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico, y por el otro, de una diamina aromática tetrazotada, copulada,

15. sucesivamente en cualquier orden, con la cantidad molar del componente de copulación cualquiera A, y sendos derivados de una 1-fenil-5-pirazolona de la fórmula general III, si se asocian dos moléculas de colorante aminoazoico con fosgeno, tiofosgeno, o haluro de cianógeno, según métodos conocidos.

20. Los radicales bivalentes Z, o respectivamente, los grupos imino, pueden estar enlazados -como se da a entender en las fórmulas- en la posición 3', o de preferencia, en posición 4' del radical -1-fenilo del derivado de la pirazolona. También en los radicales fenilo $-\text{C}_6\text{H}_4-$ de los eslabones de puente Z,

25. pueden estar los sustituyentes en posición-1,3, pero de preferencia en posición-1,4.

30. En los productos de condensación secundarios, de dos moléculas de colorante aminoazoico y una molécula de haluro de cianógeno, conviene substituir el tercer átomo de halógeno, según métodos usuales, por una amina aromática, vg. por anilina.



176218

- Las diaminas aromáticas polinucleares, sencillas o compuestas, adecuadas para el procedimiento, por ejemplo, son: los 4,4'-diaminocompuestos del difenilo, del difenilmetano, del difenilsulfuro, de la difenilamina, de la difenilsulfona, de la difenilcetona, de la difenilurea, del estilbena, además los 4-amino-benzoiderivados del 1,3- y 1,4-diaminobenzol, o de los diaminocompuestos, arriba enumerados, u otros más. Las referidas diaminas pueden llevar, desde luego, en los anillos aromáticos, todavía otros substituyentes más, vg., grupos alquilo, -halógeno, -hidroxilo, -alcoxi, -acilamino, -carboxi, -ácidosulfónicos, etc.

- Los componentes de copulación A propios (en la Fórmula I), son, vg., los enoles aptos para la copulación, los hidroxil-, amino-, hidroxiaminocompuestos aromáticos, aptos para la copulación, entre los cuales se denomina como tipos, entre otros: las 5-pirazolonas, el 1,3-diaminobenzol, el ácido 2-aminonaftalina-3-carboxílico, el ácido 2-oxibenzoico, el ácido 2-oxi-naftalina-6-sulfónico, el ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, el ácido 2-amino-8-oxinaftalina-6-sulfónico, el ácido 1-amino-8-oxinaftalina-2,4-disulfónico. Naturalmente se entienden asimismo por hidroxiaminocompuestos aromáticos aptos para la copulación, los derivados modificados en el nitrógeno, como vg., los ácidos 2-benzoil-amino-, 2-fenilamino-, 2-(3'-carboxifenil)-amino-, 2-(4'-oxi-3'-carboxifenil)-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, etc. Asimismo entran en consideración, azocompuestos aptos para la copulación, como por ejemplo, el colorante monoazoico de la amida de ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico diazotado, y 1,3-dioxibenzol, o los colorantes monoazoicos de ácidos 2-aminobenzoicos, o ácidos 5-amino-2-oxibenzoicos, diazotados y copulados en medio ácido,



176218

- y ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, o azocolorantes de cantidades molares de diazocompuestos aromáticos y dipirazolonas, los cuales están preparados a base de aminoderivados de 1-fenil-5-pirazolonas de la fórmula general III, por condensación con fosgeno, tiofosgeno, o haluro de cianógeno. El componente de copulación cualquiera A, puede asimismo ser, particularmente, un colorante monoazoico del diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxi-naftalina-4-sulfónico y una de tales pirazolonas.
5. 10. Según resulta de lo que acabamos de exponer -todo lo cual es solamente a título de indicación de camino- el nuevo procedimiento es muy variado: suministrando colorantes de tono anaranjado, rojo, rojo Burdeos, marrón y violeta parduzco, los cuales, de ordinario, poseen buena afinidad para la fibra celulósica. Por tratamiento con medios que ceden metales, pueden ser transformados, según métodos conocidos, en los compuestos metálicos complejos. Son especialmente valiosos los compuestos de cobre complejos, debido a su muy buena solidez a la acción de la luz. El tratamiento con cobre se puede realizar, como es sabido, vg.: con sulfato de cobre en baño neutro, o débilmente acético, o en presencia de tartratos alcalinos en baño ligeramente alcalino. Los colorantes, con frecuencia, pueden ser asimismo transformados en substancia, según procedimientos conocidos, en medio ácido, neutro, o alcalino, con los compuestos de cobre usuales, en los compuestos de complejo cúprico. Por el tratamiento de las coloraciones con sales de cobre, se mejora frecuentemente, aparte de la solidez a la luz, también la resistencia a los álcalis y a la humedad. Por un tratamiento ulterior de las coloraciones que contienen cobre, con otras sales de metales que forman complejos, vg.,
15. 20. 25. 30.



176218

por tratamiento posterior con sales crómicas, muchas veces se puede mejorar aún la solidez a la humedad.

Los siguientes Ejemplos reproducen unas cuantas formas de ejecución del procedimiento, aunque sin limitarlo de modo alguno. Donde no se hace observación aparte, cuando se indica "partes" son "partes en peso", y las temperaturas centígrados.

EJEMPLO 1.

5. 24,2 partes de 4,4'-diaminodifenilurea son tetrazotadas en disolución clorhídrica, con 13,8 partes de nitrito sódico, copulándose el compuesto tetrazoico, amortiguado a reacción débilmente ácida al congo, en medio bicarbonatado, con 139,8 partes de colorante monoazoico, obtenido por copulación unilateral de ácido 1-amino-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico diazotado con la urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona. Para completar la copulación, se adiciona luego, a gotas, una solución acuosa de sosa, a temperatura ordinaria de ambiente, hasta que la solución de copulación acusa una marcada indicación alcalina brillante. Después de terminada la copulación, se precipita el colorante mediante sal, filtrándolo y secándolo. Constituye un polvo oscuro, que se disuelve en el agua con un color rojo, y en ácido sulfúrico concentrado con un color naranja, y que tiñe fibras celulósicas en matices rojo-parduzcos, que se transforman, por tratamiento ulterior con sales de cobre, en un rojo de buena solidez a la humedad y a la luz.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Se obtienen colorantes de propiedades similares, si se emplea, en lugar de la 4,4'-diaminodifenilurea, las diaminas 4,4'-diaminodifenilo, 4,4'-diamino-difenilmetano, 4,4'-diaminodifenil-sulfona, 4,4'-diamino-difenilsulfuro, 4,4'-diaminodifenilamina, ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disul-

30.



176218 2

fónico, 1-(3'- 6 4'-aminobenzoilamino)-4-aminobenzol, etc.

EJEMPLO 2.

5. 52 partes de urea de éster etílico de ácido 1-(4'-aminofenil)-5-pirazolona-3-carboxílico, son unidas en solución de sosa alcalina con el producto intermedio, preparado del compuesto tetrazoico de 18,4 partes de bencidina y 13,8 partes de ácido salicílico, al producto de copulación unilatera. Cuando ya no se aprecia ningún diazo de producto intermedio bencidina-ácido salicílico, se sigue copulando en el mismo medio de sosa alcalino, con 29,5 partes de ácido 1-diazo-6-nitro-2-oxi-naftalina-4-sulfónico. El nuevo colorante trisazoico es precipitado mediante sal, aislado y secado. Constituye un polvo oscuro, que se disuelve en agua con un color marrón-rojizo, y en ácido sulfúrico concentrado con un rojo intenso, y que tiñe fibras celulósicas procedentes del baño neutro de sal de Glauber, en matices rojo-parduzcos. Por tratamiento posterior con sulfato de cobre, se origina un tono amaranjado, que acuse muy buenas solideces totales.

20. El mismo colorante puede, asimismo, constituirse mediante copulación del producto intermedio ácido 6-nitro-1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico diazotado \longrightarrow dipirazolonurea con el producto intermedio de bencidina tetrazotada con la cantidad molar de ácido salicílico. Si se substituye la urea del éster etílico del ácido 1-(4'-aminofenil)-5-pirazolona-3-carboxílico, por las ureas de 1-(3'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-(4"-aminobenzoil-4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, 1-fenil-(4'-fenil-4"-amino)-3-metil-5-pirazolona, ácido 1-fenil-(4'-estiril-4"-amino)-3-metil-5-pirazolona-3',2"-disulfónico, se obtienen colorantes con propiedades similares.

30.



976218

EJEMPLO 3.

28,4 partes de ácido 1-amino-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico son diazotadas y copuladas con 64,2 partes de la urea de la 1-(4"-amino-benzoil-4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona para formar el producto intermedio monoazoico unilateral. Una vez terminada la copulación, se sigue copulando en solución de sosa alcalina con el producto intermedio, obtenido por copulación de un compuesto de tetrazonio de 24,4 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxi-difenilo con 37,5 partes de ácido 2-(4'-oxi-3'-carboxifenil)-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico. El nuevo colorante trisazoico, una vez secado, representa un polvo oscuro, que se disuelve en agua con un color violeta, en ácido sulfúrico concentrado con un color violeta grisáceo, y que tiñe algodón y fibras de celulosa regenerada del baño neutro de sal de Glauber, en matices de un color violeta-parduzco, cuya solidez a la humedad y a la luz es mejorada considerablemente por el tratamiento posterior con sales de cobre. Si se emplea en lugar del ácido 2-(4'-oxi-3'-carboxifenil)-amino-5-oxi-naftalina-7-sulfónico, el ácido 2-benzoilamino-, 2-fenilamino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, o los colorantes monoazoicos, obtenidos por copulación ácida de ácido 2-amino-benzoico, o ácido 5-amino-2-oxibenzoico diazotados con ácido 2-amino-5-oxinaftalina-7-sulfónico, se obtienen colorantes similares.

25. EJEMPLO 4.

18,4 partes de bencidina son tetrazotadas en solución clorhídrica, con 13,8 partes de nitrito sódico, y copuladas en solución acética con una disolución acuosa, ácida al tornasol, de 31 partes del colorante monoazoico ácido 2-amino-1-oxibenzol-4-sulfónico —> resorcina. Después de varias ho-

476218



- ras queda terminada la formación del producto intermedio.
5. Luego se mezcla con una solución neutra de 21,9 partes de ácido 1-(4'-aminofenil)-5-pirazolona-3-carboxílico, adicionando seguidamente, a gotas, poco a poco, 10 partes de bicarbonato sódico en 200 partes de agua. Después de terminada la copulación, es aislado el nuevo colorante trisazoico, acogiéndose nuevamente en agua, puesto con sosa a alcalinización marcadamente brillante, y condensado con fosgeno y el colorante aminoazoico, obtenido a base de 29,5 partes de ácido 1-diazo-
10. -6-nitro-2-cxinaftalina-4-sulfónico y 21,9 partes de ácido 1-(4'-aminofenil)-5-pirazolona-3-carboxílico, hasta que ya no se aprecian grupos amino libres. El colorante dipirazolonureico asimétrico que se ha formado, es precipitado con sal, aislado y secado. Constituye un polvo oscuro, que se disuelve en agua con un color rojo-parduzco, y en ácido sulfúrico concentrado con un color rojo-violáceo, y tiñe fibras celulósicas en matices de un rojo-parduzco. Por tratamiento posterior con sales de cobre, se mejoran notablemente las solideces a la humedad y a la luz.
15. Si se copula el producto intermedio bencidina → (resorcina ← ácido o-aminofenolsulfónico), con el colorante monoazoico, obtenido a base de ácido nitrodiazoico y la urea del ácido 1-(4'-aminofenil)-5-pirazolona-3-carboxílico, se llega a obtener el mismo colorante.
20. EJEMPLO 5.
25. 28 partes de 4,4'-dioxi-3,3'-diaminodifenilsulfona, son tetrazotadas en disolución clorhídrica, con 13,8 partes de nitrito sódico. El tetrazocompuesto, amortiguado con sosa hasta la desaparición de la reacción ácida al congo, es copulado en medio de sosa alcalina, con 139,8 partes de colorante
- 30.



4,0218

monoazoico de diazocompuesto nitrado de ácido 1-amino-2-oxi-naftalina-4-sulfónico y urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona. Seguidamente se agita durante unas cuantas horas, a temperatura ambiente. Después de terminada la copulación, el colorante es precipitado con sal común, filtrado y secado. Constituye un polvo oscuro, que se disuelve en agua con color marrón, en ácido sulfúrico concentrado con color naranja, y que tinte fibras celulósicas en matices marrones, convirtiéndose por tratamiento posterior con sales de cobre, en un rojo anaranjado, de muy buena solidez a la luz y a la humedad.

Se obtienen colorantes de propiedades similares, si se emplea, en lugar de la 4,4'-dioxi-3,3'-diaminodifenilsulfona, una cantidad correspondiente de la 4,4'-dioxi-3,3'-diaminodifenilacetona, ó de 4,4'-diamino-3,3'-dioxidifenilo.

EJEMPLO 6.

18,4 partes de bencidina son tetrazotadas en disolución clorhídrica, con 13,8 partes de nitrito sódico, y copuladas en solución bicarbonatada con 69,9 partes del colorante monoazoico, obtenido por copulación unilateral de ácido 1-amino-6-nitro-2-oxinaftalina-4-sulfónico diazotado, con la urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, para formar el producto intermedio. Una vez terminada la copulación, se adicionan 73,4 partes de colorante monoazoico, obtenido por copulación unilateral de ácido 2-amino-1-oxinaftalina-4,8-disulfónico diazotado con la urea de la 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona, completando la copulación por adición, a gotas, de una disolución de sosa, hasta que se presente la reacción alcalina marcadamente brillante. El colorante es precipitado con sal común, filtrado y secado. Constituye un polvo

170218



oscuro, que se disuelve en agua con un color rojo-parduzco, y en ácido sulfúrico concentrado con un color naranja, y que tinte fibras celulósicas en matices de un rojo-parduzco, que se transforman, por tratamiento ulterior con sales de cobre, en un rojo de buena solidez a la humedad y a la luz.

C u a d r o

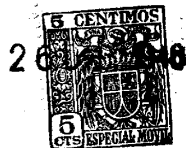
10.	Nº	Colorante monoazoico de diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico y dipirazolona siguiente según Fórmula II	diamina aromática	A = cualquier componente de copulación	Matiz de la coloración cobreada sobre fibras celulósicas
15.	1	Urea de 1-(3'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona	4,4'-diaminodifenilo	Acido 2-oxibenzoico	anaranjado
	2	urea de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona	ácido 4,4'-diaminodifenil-3,3'-dicarboxílico	ácido nitrodiazoico (+) urea de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona	rojo
	3	" " "	ácido 4,4'-diaminodifenil-urea-3,3'-dicarboxílico	" "	"
20.	4	" " "	4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo	" "	"
	5	urea de 1-(4'-aminofenil)-3-fenil-5-pirazolona	ácido 4,4'-diaminodifenil-3,3'-dioxiacético	" "	"
25.	6	tiourea de 1-(4'-aminofenil)-3-fenil-5-pirazolona	4,4'-diaminodifenilo	ácido nitrodiazoico (+) tiourea de 1-(4'-aminofenil)-3-metil-5-pirazolona	"
30.	(+) <u>Acido nitrodiazoico</u>	= diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalona-4-sulfónico; véase columna 2.			



948

170218

Nº	Colorante monoazoi- co de diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinafta- lina-4-sulfónico y dipirazolona siguien- te según Fórmula II	diamina aromática	A = cualquier componente de copula- ción	Matiz de la coloración cobreada sobre fibras celulósicas
7	urea de la amida del ácido 1-(4'-aminofe- nil)-5-pirazolona-3- -carboxílico	ácido 1-(4'-ami- nobenzoil-amino) -4-aminobenzol- -3-carboxílico	3-metil-5-pira- zolona	anaranjado
8	" "	"	1-(p'-sulfofe- nil)-3-metil- -5-pirazolona	"
9	urea de ácido 1-(4"- -aminobenzoil-4'- aminofenil)-5-pirazo- lona-3-carboxílico	"	3-metil-5-pira- zolona	"
10	urea de 1-fenil-(4'- -fenil-4"-amino)-3- -metil-5-pirazolona	"	1-(p'-sulfofe- nil)-3-metil- -5-pirazolona	"
11	urea de ácido 1-fe- nil-(4'-estiril-4"- -amino)-3-metil-5- -pirazolona-3',2"- -disulfónico	ácido 1-(3'-ami- nobenzoil-amino) -4-aminobenzol- -3-carboxílico	ácido nitrodia- zoico → urea de ácido 1-fe- nil-(4'-esti- ril-4"-amino)- -3-metil-5-pira- zolona-3'-2"-di- sulfónico	rojo
12	urea de éster etí- lico del ácido 1- -(4'-aminofenil)- -5-pirazolona-3- -carboxílico	4,4'-diamino-2, 2',5,5'-tetrae- toxidifenil-urea	ácido nitrodia- zoico → urea de éster etílico del ácido 1-(4'- -aminofenil)-5- -pirazolona-3- -carboxílico	"
13	" "	4,4'-diamino-2, 2',5,5'-tetrae- toxidifenil-urea	"	"
14	urea de 1-(4'-amino- fenil)-3-metil-5-pi- razolona	4,4'-diaminodife- nilo	ácido 2-oxinafta- lina-6-sulfó- nico	rojo par- duzco
15	" "	"	ácido 2-(3'-car- boxifenil)-ami- no-5-oxinaftali- na-7-sulfónico	violeta parduzco



170218

Nº	Colorante monoazoi- co de diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinafta- lina-4-sulfónico y dipirazolona siguien- te según Fórmula II	diamina aromática	A = cualquier componente de copula- ción	Matiz de la colo- ración cobreada sobre fi- bras ce- lulási- cas.
16	producto de condensa- ción: cloruro de cianógeno + 2 moles de 1-(4'-aminofenil)-3- -metil-5-pirazolona + 1 mol de anilina	4,4'-diaminodi- fenilo	ácido nitrodiazoico → producto de con- densación: cloruro de cianógeno + 2 mo- les de 1-(4'-amino- fenil)-3-metil-5- -pirazolona + 1 mol de anilina	rojo
17	urea de 1-(4'-amino- fenil)-3-metil-5-pi- razolona	ácido 4,4'-dia- minodifenil-3'- -sulfónico	ácido nitrodiazoico → urea de 1- -(4'-aminofenil)- -3-metil-5-pirazo- lona	"
18	"	ácido 4,4'-dia- minodifenil-3, 3'-disulfónico	"	"
19	"	ácido 4,4'-dia- minodifenil-urea -3,3'-disulfónico	"	"
20	"	ácido 1-(3'-ami- nobenzoil-amino) -4-aminobenzol- -3-sulfónico	"	"
21	"	ácido 1-(4'-ami- nobenzoil-amino) -4-aminobenzol- -3-sulfónico	"	"
22	urea de 1-(4'-amino- fenil)-5-pirazolona- -3-carboxílico	4,4'-diaminodi- fenilo	amida de ácido 2- -amino-1-oxibenzol- -4-sulfónico → 1,3-dioxibenzol	rojo parduz- co
23	urea de 1-(4'-amino- fenil)-3-metil-5- -pirazolona	"	ácido 2-aminonafta- lina-3-carboxílico	"
24	urea de ácido 1-(4'- -aminobenzoil-3'- -aminofenil)-5-pira- zolona-3-carboxílico	ácido 1-(4'-ami- nobenzoil-amino)- -4-aminobenzol- -3-carboxílico	anilida acetoacé- tica	"

176218



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 basadas en la solución lograda por el invento.

5.

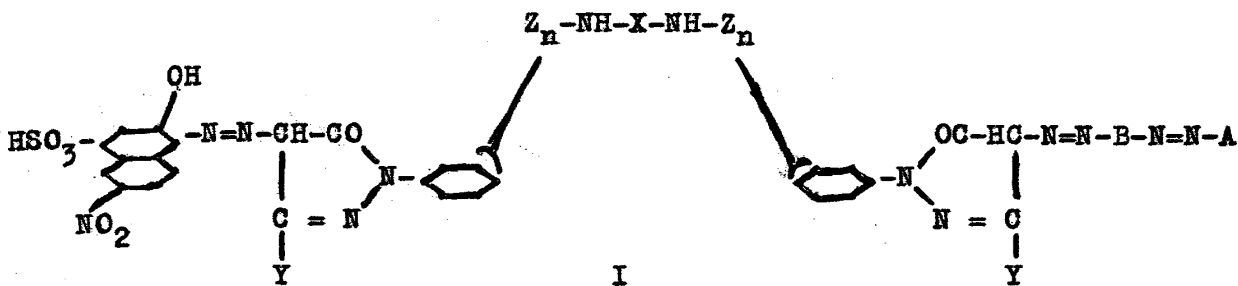
NOTA

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente N° 7815, depositada en Suiza en fecha 27 de Diciembre de 1945, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

10.

1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazocicos de la serie de las pirazolonas, de la fórmula general I

15.



20.

en la cual significan

X un grupo -CO, -CS, o un radical de cianuro,

Y un grupo alquilo, un grupo fenilo, el grupo carboxilo, o un grupo carboxilo modificado,

Z un radical bivalente de la fórmula -C₆H₄-, -NH-CO-C₆H₄-, -CH=CH-C₆H₄-, en la cual el radical -C₆H₄- puede eventual-

25.



176218

mente estar, ulteriormente aún, substituído,

- n un índice con el valor uno ó cero,
 - B el radical de una diamina aromática tetrazotada polinuclear, sencilla o compuesta, que puede estar aún ulteriormente substituído, y
5. A un componente de copulación cualquiera, el cual puede además contener aún grupos azo,

10. caracterizado porque se hace reaccionar un diaminocompuesto aromático polinuclear tetrazotado cualquiera, sucesivamente en cualquier orden, por una parte, con un colorante monoazoico de una cantidad molar del diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico y un producto de condensación de dos moléculas de un derivado de la 1-fenil-5-pirazolona, el cual contiene enlazados un grupo amino primario, aromáticamente enlazado, en posición-3' ó
15. -4' del radical 1-fenilo, directamente o sobre eslabones de puente del grupo de los radicales $-C_6H_4-$, $-NH-CO-C_6H_4-$, ó $CH=CH-C_6H_4$, en el cual el grupo $-C_6H_4-$ eventualmente puede aún estar substituído, y fosgeno, tiofosgeno, o haluro de cianógeno, y, por otra parte, con otro componente de copulación cualquiera, el cual puede además, contener aún grupos azo.
- 20.

- 2^a.- Procedimiento para la preparación de colorantes poli-azoicos de la serie de las pirazolonas, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se hace reaccionar un diaminocompuesto aromático polinuclear tetrazotado cualquiera, sucesivamente en cualquier
25. orden, con una cantidad molar de un componente de copulación cualquiera, el cual además puede contener aún grupos azo, y con un producto de condensación de dos moléculas de un derivado de la 1-fenil-5-pirazolona que contiene enlazado un grupo amino primario, aromáticamente engarzado, en posición-3' ó -4' del radical 1-fenilo
30. directamente, o sobre eslabones de puente del grupo de los radica-

76218²⁶



les $-C_6H_4-$, $-NH-CO-C_6H_4-$, ó $-CH=CH-C_6H_4-$, en el cual el grupo $-C_6H_4-$ puede aún estar, eventualmente, substituído, y fosgeno, tiosfosgeno, o haluro de cianógeno, y que se copula el colorante poliazoico así obtenido, aún con una cantidad molar del diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico.

5.

3ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazoicos de la serie de las pirazolonas, caracterizado porque se condensa la mezcla de los dos colorantes aminoazoicos que se obtienen, por una parte, a base de diazocompuesto nitrado del ácido 1-amino-2-oxinaftalina-4-sulfónico, y por la otra parte, de una diamina aromática polinuclear tetrazotada, un componente de copulación cualquiera que, asimismo, puede contener grupos azo, y sendas cantidades molares de un derivado de la 1-fenil-5-pirazolona, conteniendo un grupo amino primario, aromáticamente engarzado, en posición-3' ó -4' del radical 1-fenilo, directamente o sobre un eslabón de puente del grupo de los radicales $-C_6H_4-$, $-NH-CO-C_6H_4-$, ó $-CH=CH-C_6H_4-$, en el cual el grupo $-C_6H_4-$ aún puede estar substituído, con fosgeno, tiosfosgeno, o haluro de cianógeno, hasta la desaparición de los grupos amino primarios.

10.

15.

20.

4ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes poliazoicos de la serie de las pirazolonas.

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

25.

Madrid, a 26 de Diciembre de 1946.-

J.R. GEIGY A.G.

p.a. JAIME ICERN
p. p. *[Signature]*