

P.- 5924.-



Nº 45297 -

Case 10002

179108

179108

28 JUL 1947

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York. N.Y. Estados Unidos de América, por:

"UN MÉTODO DE PREPARAR AZOCOLORANTES METALIZADOS"

---

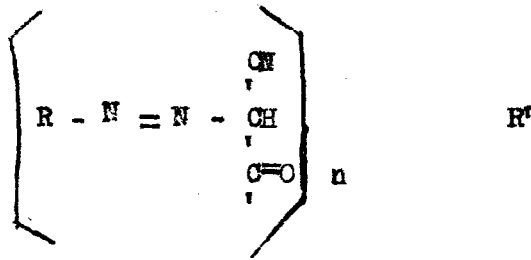
Este invento se refiere a azo colorantes metalizados.

De acuerdo con el invento se crea un método de preparar azo colorantes metalizados, que comprende hacer reaccionar uno o más compuestos metálicos con un azo colorante de la fórmula:



1947

179108



5 donde R es un residuo de una amina diazotada que puede con- tener otros grupos azo y que tiene al menos un grupo metali- zable en posición orto con respecto al grupo azo, R' es un radical ciclico de la serie aromática, aralcoholica, o hidroaromática, y -n- es 1 o 2.

10 Los colorantes metalizados del presente invento pueden contener cualquier metal adecuado capaz de formar un complejo con el colorante, pero se prefiere usar metales con un peso atomico entre 52 y 64.

15 Los azo colorantes usados en el presente invento se preparan a partir de acilacetoneitrilos representados por la formula siguiente:



20 Donde R' es un radical ciclico de la serie aromática, aralcoholica o hidroaromática y -n- es un entero del grupo compuesto de 1 y 2. Cuando -n- es 2, abra dos grupos acetoneitrilo y los azocolorantes producidos tendrán dos grupos azo. A primera vista, parece que la formula repre-  
senta colorantes que no serían suceptibles de metalización ya que el azo acetoneitrilo no parece tener grupos metaliza-  
bles en posición orto, con respecto al grupo azo. Sin em-  
25 bargo, se ha comprobado que el acilacetoneitrilo, cuando forma parte de un azo colorante, existe en equilibrio con una forma enólica tautómera, que proporciona el necesario grupo



1947

179108

hidroxilo en posición orto con respecto al grupo azo para permitir la metalización.

Los diazocompuestos útiles para la preparación de los azocolorantes a metalizar deben contener un grupo en posición orto con respecto al grupo diazo que pueda convertirse en un complejo metálico. Los grupos más comunes de este tipo son el hidroxilo y el carboxilo. Los diazocomponentes siguientes son típicos de aquéllos a partir de los cuales pueden prepararse estos azo colorantes: 2-amino-4-nitrofenol, 2-amino-5-nitrofenol, 2-amino-4-clorofenol, ácido 3-amino-4-hidroxibencenosulfónico, ácido 2-metil-4-amino-5-hidroxi-bencenosulfónico, ácido 2-nitro-4-amino-5-hidroxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-amino-5-clorobencenosulfónico, ácido 3-amino-4-hidroxi-5-nitrobencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-amino-5-nitrobencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-amino-5-sulfobenzoico, ácido-2-amino-5-sulfobenzoico, ácido antraílico, ácido 1-amino-2-hidroxi-naftaleno-4-sulfónico, ácido 1-amino-2-hidroxi-6-nitronaftaleno-4-sulfónico, ácido 2-amino-3-hidroxi-benzoico.

El diazocompuesto puede además estar substituido por grupos azo y los acilacetónitrilos del presente invento pueden emplearse también como componentes finales en poliazocolorantes.

El otro componente de los azocolorantes, a saber, los acilacetónitrilos, pueden ser acilacetónitrilos aromáticos de la serie del benceno, naftaleno y acenafteno o bifenilo. Pueden usarse también otros acetónitrilos polinucleares anulares condensados, pero su costo más elevado los hace



1947

179108

de menos interés económico.

Los acetonitrilos aromáticos pueden incluir también compuestos heterocíclicos de los cuales los pertenecientes a la serie furánica, tales como el alfa-furoil-acetonitrilo son de interés particular. Así mismo puede hacerse uso de otros acetonitrilos heterocíclicos tales como los que contienen piridina, quinoleína y anillos similares nitrogenados.

Partiendo de acilacetonitrilos aromáticos en los cuales el radical aromático no está substituido pueden producirse cierto número de colorantes valiosos. Sin embargo, el invento no queda limitado a ello en ningún sentido y, además de los arilacetonitrilos no substituidos típicos, como el benzoilacetonitrilo, el  $\alpha$ - o  $\beta$ -naftoilacetonitrilo, el 5-cianoacetilacenaftano y el 4,4'-bis-(cianoacetil)-bifenilo, pueden usarse también compuestos substituidos. Ejemplos típicos de compuestos substituidos son: p-toluilacetonitrilo, m-nitrobenzoilacetonitrilo, el m-aminobenzoilacetonitrilo, el 4-cloro-benzoilacetonitrilo, el 2,4-diclorobenzoilacetonitrilo, el 4-hidroxibenzoilacetonitrilo, el 2- y el 4-metoxibenzoilacetonitrilo, el 2,4-dimetoxibenzoilacetonitrilo, el 3,4,5-trimetoxibenzoilacetonitrilo, el 2-metoxi-3-naftoilacetonitrilo, el 3-carboxibenzoilacetonitrilo, el ácido alfa-naftoilacetonitrilo monosulfónico, y el 2-metoxi-5-sulfobenzoilacetonitrilo.

Un acetonitrilo aralcohílico típico es el fenacetilacetonitrilo y los acilacetonitrilos típicos de la serie hidroaromática son el hexahidrobenzoilacetonitrilo y 6-ciano-



179108

acetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.

Una ventaja de los colorantes usados en el presente invento es que pueden introducirse los metales comunes formadores de complejos. En general, los más importantes de estos metales tienen pesos atómicos entre 52 y 64, a saber el cromo, el manganeso, el hierro, el cobalto, el níquel, y el cobre. Los complejos de cromo son de valor particular en el tinte de la lana mientras que para teñir algodón los complejos de cobre son, en general, preferibles.

Una ventaja del presente invento es que la metalización tiene lugar fácilmente en la forma ordinaria y que no se tropieza con problemas especiales. En general, es deseable someter a reflujo una solución acuosa del colorante con sales u otros compuestos adecuados del metal o metales a introducir. Los compuestos típicos son: hidróxido crómico, acetato crómico, formato crómico, fluoruro crómico, cloruro crómico, cloruro básico de cromo, sulfato crómico, sulfato básico de cromo, benceno-sulfonato crómico, naftaleno-disulfonatos crómicos y cromato crómico. Pueden emplearse sales correspondientes de los otros metales. Los agentes de metalización pueden usarse con o sin varios agentes para controlar el  $p^H$ , tales como ácidos, bases, amortiguadores y similares. En algunos casos es deseable introducir una pluralidad de metales y tales colorantes quedan incluidos dentro del alcance del invento.

El invento se describirá con mayor detalle en relación con los siguientes ejemplos, que constituyen ilustraciones típicas. Las partes son en peso:

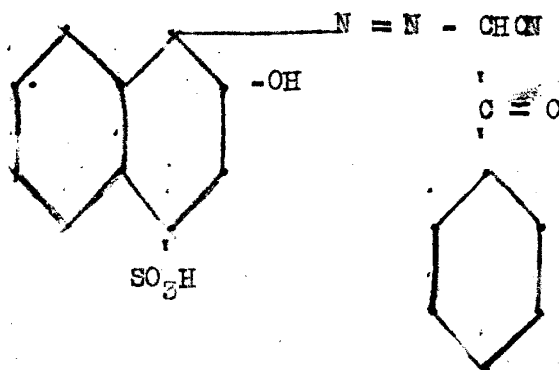


1947

179108

Ejemplo 1.

El azo colorante correspondiente a la fórmula siguiente:



5

puede obtenerse por la copulación del diazocompuesto de ácido  
 1-amino-2-hidroxi-4-naftalenosulfónico con benzilacetnitrilo  
 en solución alcalina. El colorante se metaliza sometiendo  
 a reflujo 159.6 partes de colorante con 1520 partes de agua  
 y 960 partes del acetato básico de cromo, que contienen 26 g.  
 de cromo por litro. Después de calentar a reflujo, durante  
 un corto tiempo se añaden 1560 partes de agua y 140 partes  
 de ácido sulfúrico N/5. El reflujo se continúa hasta que  
 la precipitación del complejo metálico sea completa. Luego  
 el producto se separa por filtración y se lava con agua.  
 El nuevo producto tinte la lana en un baño ácido con un bri-  
 llante tinte burdeos de propiedades generales de solidez  
 excelentes.

El azo colorante antes descrito pueden también  
 metalizarse con sales de cobalto, cobre, níquel y hierro.  
 Una mezcla de 2 partes del colorante y 2 partes de cloruro  
 de cobalto hexahidrato en 150 partes de agua se hace lige-  
 ramente ácida al papel rojo Congo y luego se amortigua con



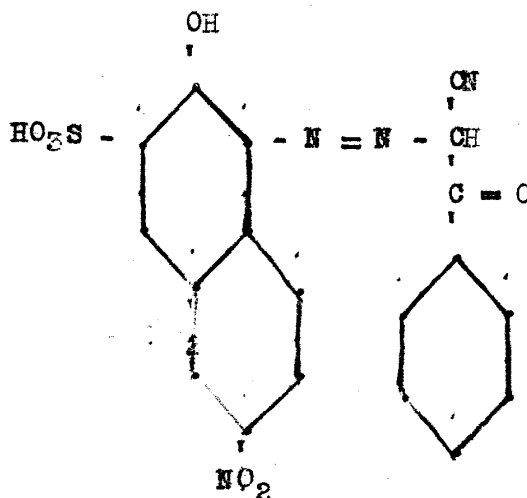
179108

50 partes de solución de acetato sódico al 20%. La mezcla resultante se calienta a ebullición suave hasta que la metalización sea completa. El producto se separa por filtración. El producto tinte la lana con un matiz rojo rosáceo de excelentes propiedades de solidez.

La metalización de este colorante con sales de níquel, cobre y hierro se lleva a cabo de acuerdo con un procedimiento similar. Usando la misma cantidad de colorante, se precisan 2.2 partes de sulfato de níquel exahidrato, 1.7 partes de acetato de cobre monohidrato y 3.3 partes de sulfato doble ferroso-amónico exahidrato. El complejo de níquel tinte la lana con un matiz rojo-amarillo de propiedades excelentes de solidez. El complejo de cobre da un matiz azulado de rojo, también de buenas propiedades de solidez, y el complejo de hierro da un matiz pardo-oliva.

EJEMPLO N° 2.

El azo colorante correspondiente a la fórmula siguiente:





1947

179108

y obtenido por la copulacion del diazo compuesto de 1-amino-2-hidroxi-4-sulfo-6-nitronaftaleno con benzilacetoneitrilo en soluci6n alcalina se metaliza en la forma siguiente. Una suspensi6n de 4.4 partes del colorante en 15 partes de acetato b6sico de cromo que contienen 52 g. de cromo por litro y 100 partes de agua se calienta a reflujo durante un corto tiempo y luego se a~aden a la soluci6n 42 partes de agua en 25 partes de 6cido sulf6rico N/1. El reflujo se continua hasta que la precipitaci6n del colorante metalizado sea completa. Luego el producto se separa por filtraci6n y se lava con agua. El producto tinte la lana con un matiz rojo brillante de buenas propiedades de solidez.

El azo colorante arriba descrito se metaliza con niquel suspendiendo dos partes del colorante y 1.3 partes de sulfato de niquel hexahidrato en 50 partes de agua, a~adiendo 6cido clorh6drico hasta que la disoluci6n sea justamente 6cida al papel rojo Congo, a~adiendo luego 20 partes de una soluci6n de acetato s6dico al 20% y sometiendo a reflujo hasta que la metalizaci6n sea completa. El producto se separa por filtraci6n. Tinte la lana con un matiz de herrumbre de propiedades de solidez a la luz en extremo buenas y propiedades generales de solidez excelentes.

El mismo colorante puede tambi6n metalizarse con cobalto seg6n un procedimiento similar, pero usando 2.2 partes del colorante y 1.3 partes de cloruro de cobalto exahidrato. Este nuevo producto tinte la lana con un matiz rojo-amarillo brillante, de excelentes propiedades de solidez





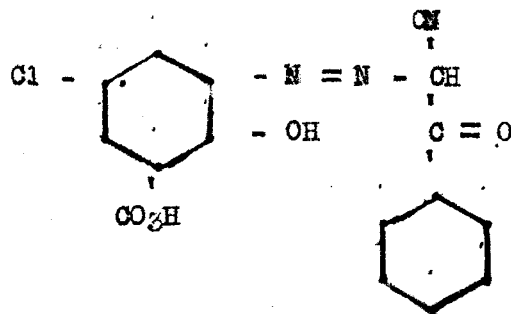
179108

5 y a la solución resultante se le añade 50 partes de solución de acetato sódico al 20 %. La solución se calienta a ebullición suave durante unas 4 horas y el producto se aísla por saturación con sal. La cantidad de sal metálica precisa en cada caso es de 2.2 partes de sulfato de níquel exahidrato, 1.7 partes de acetato de cobre monohidrato, y 3.5 partes de sulfato amónico-ferroso exahidrato. El complejo de níquel tinte la lana con un matiz naranja brillante y el complejo de cobre con un matiz pardo amarillo.

10 Ambos son de buenas propiedades de solidez. El complejo de hierro da un matiz canela cuando se tinte lana.

EJEMPLO nº 4.

El azo colorante correspondiente a la fórmula siguiente



20 y obtenida por copulación del diazo compuesto de ácido 2-hidroxi-3-amino-5-clorobenceno sulfónico con benzilacetnitrilo en solución alcalina, se metaliza calentando a reflujo una suspensión de 7.6 g. del colorante con 100 partes de agua y 24 partes de solución de acetato básico de cromo que contiene

25 52 g. de cromo por litro. Después de calentar a reflujo durante un corto tiempo, se añaden 43 partes de agua y 33 partes de ácido sulfúrico normal. El calentamiento a reflu-

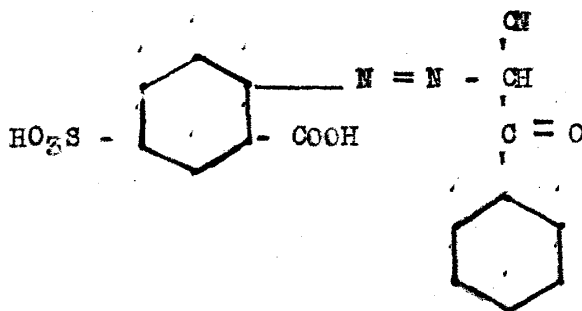


179108

jo se continúa entonces hasta que la precipitación del colorante sea completa. El colorante metalizado, así obtenido, se separa por filtración se lava con agua y se seca a 60°. El producto tinte la lana con un atractivo matiz rojo de buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO Nº 5.-

El azo colorante correspondiente a la fórmula siguiente:



y obtenido por copulación del diazo compuesto de ácido 2-amino-5-sulfobenzoico con benzoilacetonitrilo en solución alcalina, se metaliza en la forma siguiente: Una suspensión de 4.2 partes del colorante en 25 partes de agua y 12 partes de solución de acetato básico de cromo que contiene 52 g. de cromo por litro se calienta a reflujo durante un corto tiempo y a la solución resultante se le añaden 10 partes de agua y 5 partes de ácido sulfúrico normal. La mezcla de reacción se calienta luego a reflujo durante unas 24 horas. Las sales de cromo en exceso se eliminan por adición de cenizas de sosa y filtración y el producto se aísla luego del filtrado por adición de sal. El producto tinte la lana con un brillante matiz amarillo-verdoso de buenas propiedades de solidez.

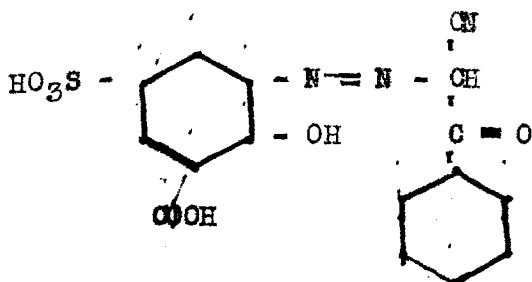


1947

179108

Ejemplo nº 6.

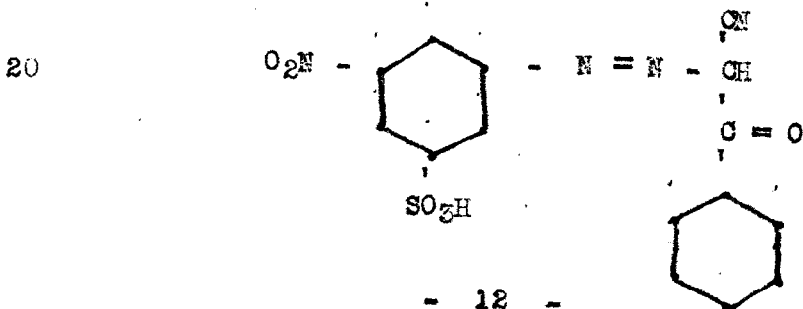
El azo colorante correspondiente a la fórmula siguiente:



5 y que puede obtenerse por: copulación del diazocompuesto de ácido 2-hidroxí-3-amino-5-sulfobenzoico con benzoilacetonitrilo en solución alcalina se metaliza en la forma siguiente. Una solución de 5.2 partes del colorante en 50 partes de agua y 15 partes de solución de acetato básico de cromo que contiene 10 52 g. de cromo por litro se calienta a reflujo durante un corto tiempo y luego se le añaden dos partes de agua y 35 partes de ácido sulfúrico normal. La metalización se completa calentando a reflujo durante varias horas. El producto se 15 aísla por evaporación hasta un volumen más pequeño y enfriando. Tíñe la lana con un atractivo matiz amarillo de buenas propiedades generales de solidez.

EJEMPLO Nº 7.

El azocolorante correspondiente a la fórmula siguiente:





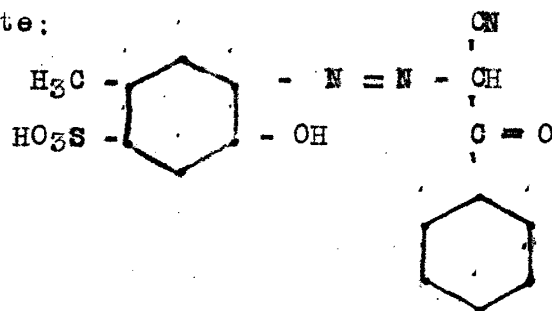
1947

179108

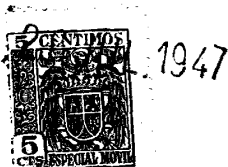
5 y que puede obtenerse por copulación del diazocompuesto de ácido 2-hidroxi-3-amino-5-nitrobenzenosulfónico con benzoil-acetonitrilo en solución débilmente alcalina se metaliza en la forma siguiente. Una solución de 5.2 partes del colorante en 50 partes de agua y 15 partes de solución de acetato básico de cromo que contiene 52 g. de cromo por litro se calienta a reflujo durante un corto tiempo y luego se le añaden dos partes de agua y 35 partes de ácido sulfúrico N/1. El reflujo se continúa hasta que la precipitación del colorante metalizado sea completa. El producto se separa luego por filtración, se lava con agua y se seca a 60°. El nuevo producto tiene la lana con un brillante matiz naranja amarillento muy atractivo y que, en general, tiene buenas propiedades de solidez.

15 EJEMPLO N° 8.

El azo colorante correspondiente a la fórmula siguiente:



20 y preparado por condensación de ácido 2-metil-4-amino-5-hidro-sibenceno sulfónico con benzoilacetonitrilo en solución alcalina se metaliza según el siguiente procedimiento. Una solución de 7.9 partes de la sal sódica del colorante en 76 partes de agua y 24 partes de solución de acetato básico de cromo que  
 25 contiene 52 g. de cromo por litro se calienta a reflujo duran-



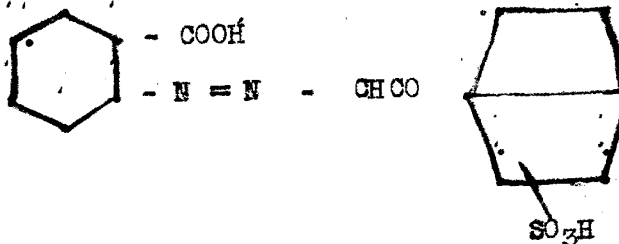
179108

te un corto tiempo y luego se le añade 35 partes de agua y 50 partes de ácido sulfúrico normal. La mezcla se calienta a reflujo hasta que la precipitación del colorante es completa y el producto metalizado se separa luego por filtración y se lava con agua. Este nuevo colorante metalizado tiñe la lana con un matiz rojo de buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO N° 9.-

El diazo colorante correspondiente a la fórmula siguiente:

10



y que puede obtenerse por copulación de diazo de ácido antra-nílico con sulfo-1-naftoilacetónitrilo en solución débilmente alcalina se metaliza en la forma siguiente:

15

Una solución de 6 partes del colorante en 50 partes de agua y 30 partes de una solución de acetato básico de cromo que contiene 26 partes de cromo por litro se calienta a reflujo durante un corto periodo de tiempo y luego se le añaden 40 partes de ácido sulfúrico normal y 30 partes de agua.

20

El reflujo se continúa durante varias horas y el producto se separa luego por filtración. Este nuevo producto tiñe la lana con un brillante matiz amarillo-verdoso.



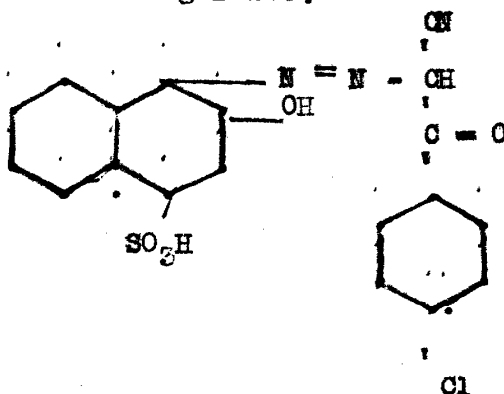
1947

179108

EJEMPLO N° 10.

Una suspensión de 2.4 partes del colorante correspondiente a la fórmula siguiente:

5



10

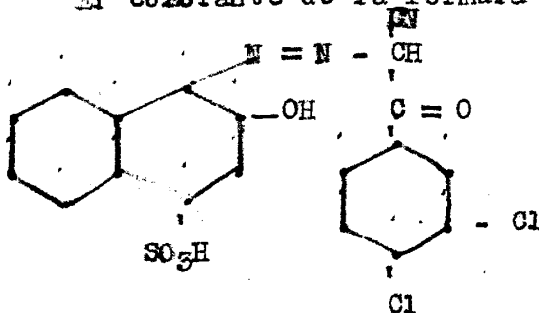
obtenido por copulación de 4-clorobenzoilacetonitrilo con el diazo compuesto del ácido 1-amino-2-hidroxi-4-naftaleno sulfónico en solución alcalina, en 20 partes de agua y 8 partes de acetato básico de cromo N/1 se calienta a reflujo hasta que se obtiene una solución clara. A la solución de reflujo se le añaden 17.5 partes de ácido sulfúrico N/1 y el reflujo se continúa luego durante varias horas. El colorante metalizado precipitado se separa por filtración y se lava con

15

EJEMPLO N° 11.

El colorante de la fórmula siguiente:

20





1947

179108

que puede obtenerse por copulación del diazo compuesto de ácido 1-amino-2-hidroxi-4-naftalenosulfónico con 3,4-diclorobenzoiacetónitrilo en solución alcalina se metaliza en la forma siguiente. Una suspensión de 3 partes del colorante en 50 partes de agua y 7.2 partes de acetato básico de cromo N/1 se calienta a reflujo hasta que se obtiene una disolución completa. A la solución se le añaden 35 partes de agua y 10 partes de ácido sulfúrico N/1. El reflujo se continúa luego durante varias horas. El complejo metálico que precipita con buen rendimiento se separa por filtración y se seca a 60°. Tíñe la lana, en un baño ácido, con un matiz burdeos azulado de excelentes propiedades de solidez.

El 3,4-diclorobenzoiacetónitrilo usado en el ejemplo anterior se prepara por reacción de 21 partes de 3,4-diclorobenzato metílico con 10.5 partes de acetónitrilo y 11.4 partes de metilato sódico a 80-100°. Cuando la reacción está terminada, el producto se aísla por adición de agua, filtración, y acidificación del filtrado. Tiene un punto de fusión de 105-107°. El 3,4-diclorobenzato metílico se obtiene por esterificación de 57.3 partes de ácido 3,4-diclorobenzoico con 115 partes de alcohol metílico y 1.7 partes de ácido sulfúrico. El producto se aísla en la forma usual y funde a 45-47°.

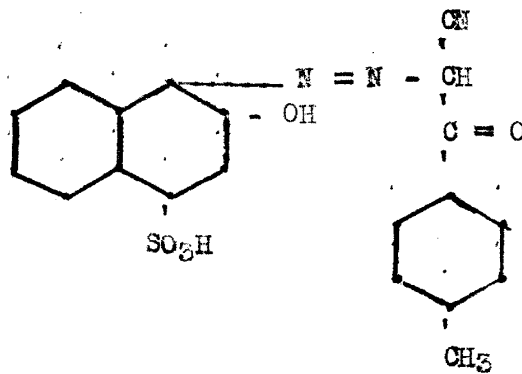
Ejemplo nº 12.-

El azo colorante de la fórmula siguiente:



1947

179108



5

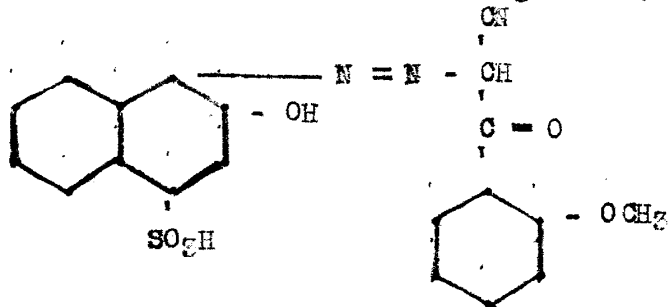
obtenido por copulación del diazo compuesto de ácido 1-amino-2-hidroxi-naftaleno-4-sulfónico con 4-metilbenzoylacetonitrilo en solución alcalina, se metaliza en la forma siguiente.

4.1 partes del colorante se calientan a reflujo con 112 partes de agua y 12.5 partes de una solución de acetato básico de cromo que contiene 52 partes de cromo por litro, hasta que se obtiene una solución clara y luego se añaden 42 partes de agua y 23 partes de ácido sulfúrico normal. El reflujo se continua durante varias horas y el complejo metálico precipitado se separa por filtración y se lava con agua. El producto tinte la lana con un brillante matiz burdeos de solidez excelente a la luz, al lavado y al batanado.

15

EJEMPLO No 13.

El colorante de la formula siguiente:



20

preparado por copulación del diazo compuesto de ácido 1-amino-2-hidroxi-4-naftaleno sulfónico con 2-metoxi-benzoylacetonitrilo en solución alcalina, se metaliza por calentamiento a reflujo.

25



1947

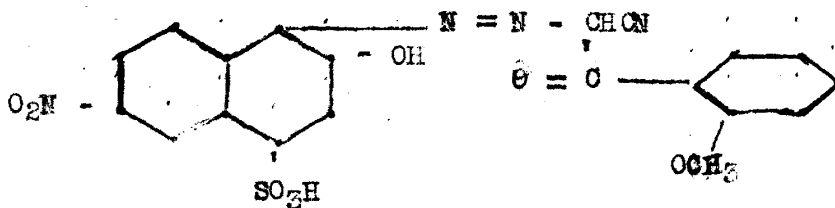
179100

jo de 11.5 partes del colorante con 105 partes de agua y 30 partes de una solución de acetato de cromo básico, que contiene 52 gramos de cromo por litro. Después de calentar a reflujo durante un corto tiempo, se añaden 47 partes de agua y 35 partes de ácido sulfúrico normal. El reflujo se continúa hasta que la precipitación del complejo metálico sea completo y luego se separa por filtración y se lava con agua. El producto tinte la lana en un baño ácido con un brillante tinte burdeos amarillento, de excelente solidez a la luz, al lavado y al bañanado.

El 2-metoxibenzoilacetonitrilo usado en el ejemplo anterior se prepara por reacción de 33.2 partes de 2-metoxibenzoato metílico con 11.4 partes de metilato sódico y 10.3 partes de acetonitrilo. La reacción se lleva a cabo calentando durante varias horas a 80-100°, y el producto se aísla por disolución de la mezcla de reacción en agua y acidificación con ácido mineral. El punto de fusión del producto purificado es de 87°.

EJEMPLO Nº 14.

El azo colorante correspondiente a la fórmula siguiente:



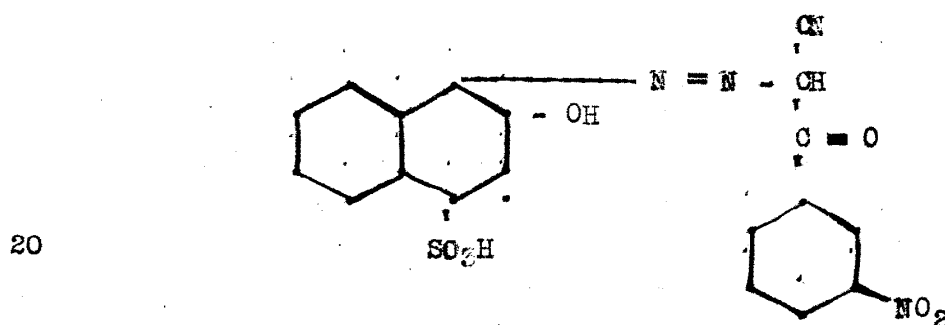


179108

y obtenido por copulación del diazocompuesto de ácido 1-amino-2-hidroxi-6-nitro-4-naftalenosulfónico con 2-metoxibenzoilacet  
tonitrilo en solución alcalina se metaliza en la forma siguien  
te. Una mezcla de 4.8 partes del colorante en 40 partes de  
5 agua y 11.2 partes de una solución de acetato básico de cromo  
que contiene 58.2 partes de cromo por litro, se calienta a  
reflujo durante un corto tiempo y luego se le añade 50 partes  
de agua y 7 partes de ácido sulfúrico N/5. El reflujo se  
continúa entonces hasta que la precipitación del producto sea  
10 completa. El colorante metalizado se separa por filtración,  
se lava con agua y se seca. El rendimiento es excelente.  
El producto tinte la lana con un tinte rojo brillante en ex  
tremo atractivo, de propiedades generales de solidez muy bue  
nas.

15 EJEMPLO Nº 15.

El azo colorante de la formula siguiente:



que puede obtenerse por copulación del diazo compuesto de  
ácido 1-amino-2-hidroxi-4-naftalenosulfónico con 3-nitroben  
zoylacetoneitrilo en solución alcalina, se metaliza calentand  
do 3.4 partes del colorante a reflujo con 28 partes de agua  
25 y 9 partes de una solución de acetato básico de cromo que con  
tiene 52 gramos de cromo por litro. Después de calentar a  
reflujo durante un corto tiempo, se añaden 6 partes de agua



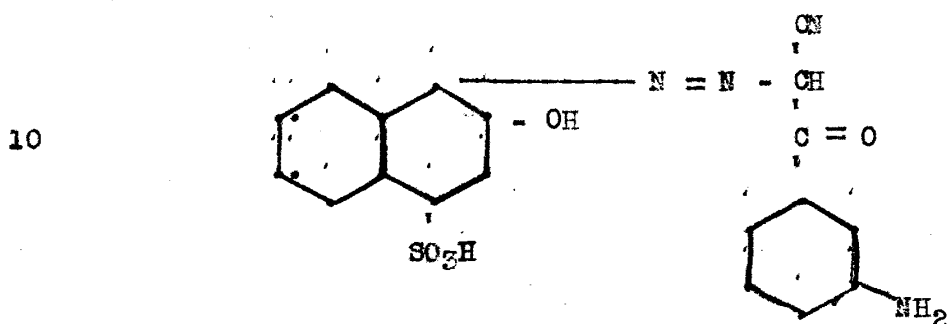
1947

179108

y 26.2 partes de ácido sulfúrico normal, y el reflujo se continúa luego durante unas 20 horas. La adición de sal a la mezcla de reacción precipita el colorante con buen rendimiento. El producto tinte la lana con un agradable tinte violeta de buenas propiedades de solidez.

EJEMPLO Nº 16.

El colorante de la fórmula siguiente:



15 obtenido por copulación del diazocompuesto de ácido 1-amino-2-hidroxi-4-naftalenosulfónico con 3-aminobenzoilacetonitrilo en solución alcalina se metaliza en la forma siguiente. 2.7 partes del colorante se calientan a reflujo con 58 partes de agua y 8 partes de una solución de acetato de cromo básico que contiene 52 g. de cromo por litro. Después de calentar a reflujo durante un corto tiempo, se añaden 17 partes de

20 agua y 17 partes de ácido sulfúrico normal. Luego se continúa el reflujo hasta que la precipitación del complejo metálico sea completa. El producto se separa por filtración. El producto tinte la lana en un baño ácido con un matiz pardoviolado de muy buena solidez a la luz, al lavado y al batana-

25 do.

El 3-aminobenzoilacetonitrilo empleado en el ejemplo anterior se prepara por reducción catalítica de 3-nitro-



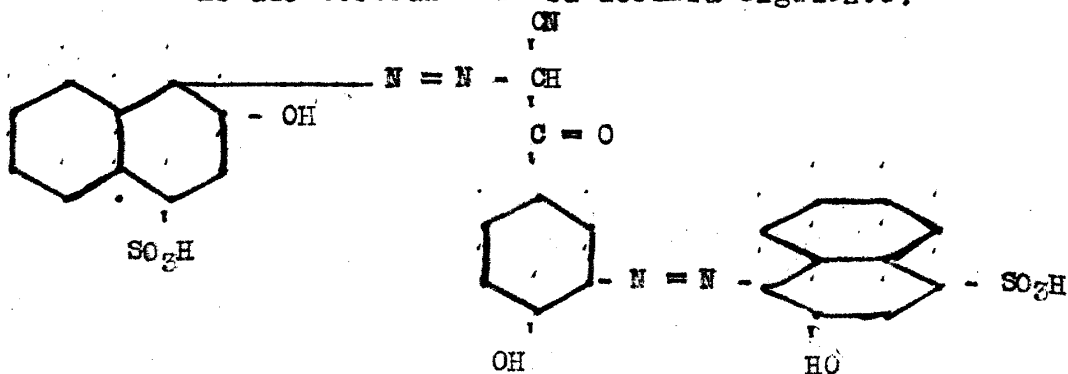
UL. 1947

179108

benzoilacetonitrilo. La cantidad calculada de hidrógeno se absorbe rápidamente si 9.5 partes de 3-nitrobenzoilacetonitrilo, 32 partes de alcohol y 0.5 partes de níquel de Raney se calientan en un autoclave bajo una presión de hidrógeno de 450 kgs. El producto se separa del autoclave por lavado con una cantidad adicional de alcohol y se añade agua a la papilla alcohólica para precipitar el producto por completo. Después de purificación por solución en ácido clorhídrico diluido y nueva precipitación con bicarbonato sódico, el producto funde a 87-95°.

EJEMPLO N° 17.

El azo colorante de la fórmula siguiente:



15

20

25

obtenido por copulación del diazo compuesto de ácido 1-amino-2-hidroxí-4-naftaleno sulfónico con 4-hidroxí-benzoilacetonitrilo, se metaliza sometiendo a reflujo 1.2 partes del colorante con 32.5 partes de agua y 7.5 partes de solución de acetato básico de cromo que contiene 52 partes de cromo por litro, durante un corto tiempo y añadiendo luego tres partes de ácido sulfúrico normal y continuando el reflujo hasta que la precipitación sea completa. El colorante precipitado se separa por filtración. El producto tinte la lana en baño ácido con un matiz pardo rojizo.

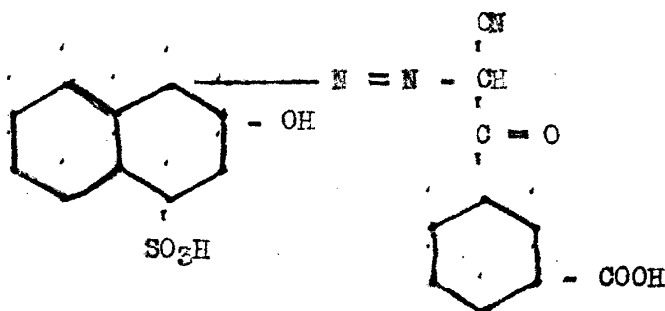


179108

El 4-hidroxibenzoilacetonitrilo usado en el ejemplo anterior se prepara a partir de 4-hidroxicloroacetofenona por reacción con cianuro sódico de acuerdo con los procedimientos familiares a los técnicos.

5 EJEMPLO Nº 18.

El azo colorante de la fórmula siguiente:



10 obtenido por copulación del diazo compuesto de ácido 1-amino-  
2-hidroxi-4-naftaleno sulfónico con 3-carboxibenzoilacetonitrilo en solución alcalina, se metaliza por calentamiento a  
reflujo de 4.5 partes del colorante con 50 partes de agua y  
12 partes de solución de acetato básico de cromo que contiene  
15 52 gramos de cromo por litro. Después de calentar a reflujo durante un corto tiempo, la acidez se eleva por la adición de 27 partes de agua y 15 partes de ácido sulfúrico normal. El reflujo se continúa durante unas horas y el producto se aísla por adición de sal. Tiñe la lana en baño ácido  
20 con un atractivo tinte violeta de buena solidez a la luz, al lavado y al batanado.

El 3-carboxibenzoilacetonitrilo empleado en el ejemplo anterior se prepara por la reacción de 9.7 partes de ixoftalato dimetílico con 5.7 partes de metilato sódico y 5.3 partes de acetonitrilo. La reacción se lleva a cabo



1947

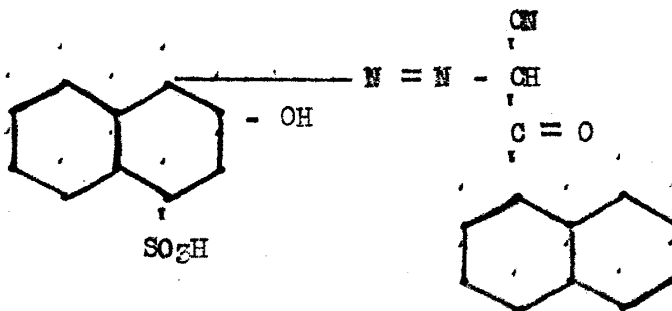
179108

calentando a 80-100° durante varias horas. La mezcla de  
reacción se enfría, se añade agua, y la solución resultante  
se filtra. La acidificación del filtrado da un precipitado  
de color canela que, después de purificación por disolución  
5 en bicarbonato sódico y nueva precipitación con ácido clor-  
hidrico, funde con descomposición a 170-175°. Este produc-  
to es 3-carboxibenzoilacetonitrilo.

EJEMPLO N° 19.

El azo colorante de la formula siguiente:

10



15

20

obtenido por copulación del diazo compuesto de ácido 1-amino-  
2-hidroxi-4-naftalenosulfónico con  $\alpha$ -naftoilacetonitrilo en  
solución alcalina, se metaliza por calentamiento a reflujo  
de 4.5 partes del colorante, durante un corto tiempo, con 100  
partes de agua y 15 partes de solución de acetato básico de  
cromo que contiene 52 gramos de cromo por litro y rebajando  
luego el p<sup>H</sup> por adición de 24 partes de ácido sulfúrico nor-  
mal. El calentamiento a reflujo se continúa hasta que la  
precipitación del complejo metálico sea completa, y el pro-  
ducto se separa luego por filtración. El producto tiene la  
lana en un baño ácido con un brillante matiz burdeos de ex-  
celentes propiedades generales de solidez.



1947

17910<sup>o</sup>

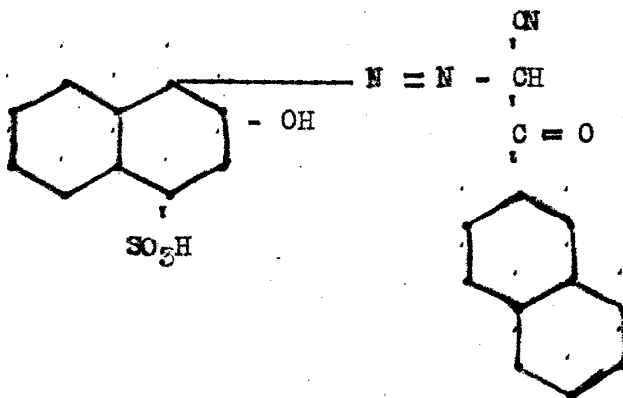
El  $\alpha$ -naftoilacetonitrilo empleado en el ejemplo anterior se prepara por la reacción de 71.9 partes de  $\alpha$ -naftoato metílico con 22 partes de metilato sódico y 19.8 partes de acetonitrilo. La reacción se lleva a cabo por calentamiento durante varias horas a 95-100°. Durante este tiempo una pequeña mezcla de reacción seguida por la adición de agua y ácido mineral da un producto de buenos rendimientos. Se purifica por lavado con solución de bicarbonato sódico. Después de recristalización desde alcohol etílico, el producto funde a 96-97°.

EJEMPLO Nº 20.-

5.3 partes del colorante azo de la fórmula siguiente:

te:

15



que puede obtenerse por copulación de ácido 1-amino-2-hidroxi-4-naftaleno sulfónico diazotado con  $\beta$ -naftoilacetonitrilo en solución alcalina, se metalizan por calentamiento a reflujo con 50 partes de agua y 12 partes de una solución de acetato básico de cromo que contiene 52 gramos de cromo por litro. El reflujo se continúa durante un corto tiempo y luego el  $p^H$  se rebaja por la adición de 23 partes de agua y 15 partes de ácido sulfúrico normal. El reflujo se continúa hasta que la



1947

179102

precipitación del colorante sea completa, la mezcla de reacción se enfría, y el complejo metálico se separa por filtración y se lava con agua. Tíne la lana con un tinte burdeos azul de buen valor cromático y de excelentes propiedades generales de solidez.

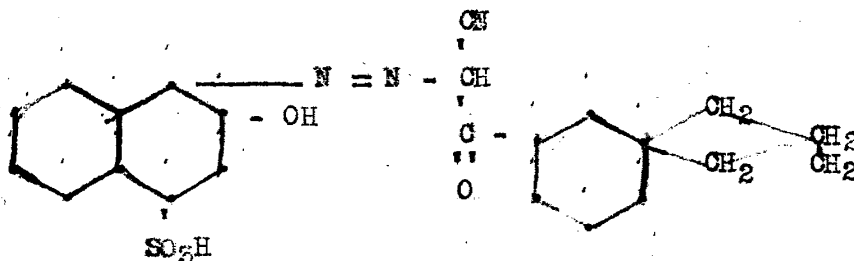
5

EJEMPLO Nº 21.

2,8 partes del azo colorante de la fórmula siguiente:

te:

10



obtenido por copulación del diazo compuesto de ácido 1-amino-2-hidroxi-4-naftaleno sulfónico con 6-cianoacetato-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno en solución alcalina, se calientan a reflujo durante un corto tiempo con 25 partes de agua y 7 partes de solución de acetato básico de cromo que contiene 52 gramos de cromo por litro. El p<sup>H</sup> se rebaja luego por la adición de 10 partes de agua y 8 partes de ácido sulfúrico normal. El reflujo se continúa hasta que la separación del producto sea completa. Se separa luego por filtración y se lava con agua. El producto tíne la lana con un matiz burdeos azul de excelentes propiedades generales de solidez.

15

20

El 6-dianoacetato-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno usado en el ejemplo anterior se prepara por reacción de 6-cloroacetato-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno con cianuro sódico de acuerdo con los procedimientos ordinarios.

25

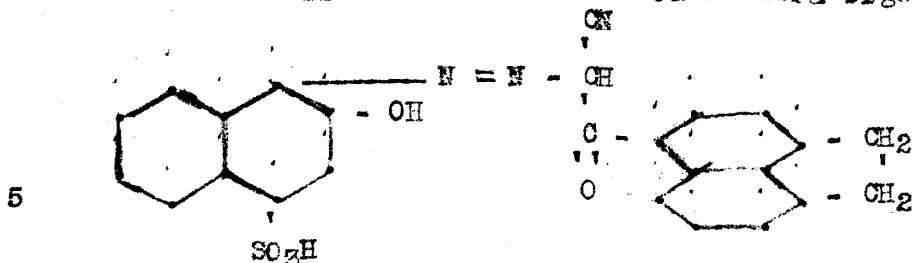


1947

179108

EJEMPLO Nº 22.

El azo colorante de la fórmula siguiente:



obtenido por copulación del diazo compuesto de ácido 1-amino-2-hidroxi-4-naftalenosulfónico con 5-cianoacetilacenafteno en solución alcalina, se metaliza en la forma siguiente. Una

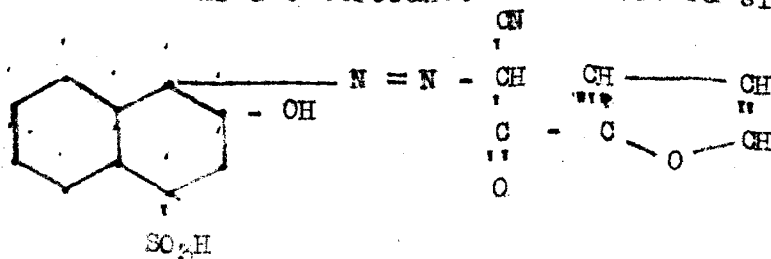
10 suspensión de 4 partes del colorante en 50 partes de agua y 8.5 partes de una solución de acetato básico de cromo que contiene 52 g. de cromo por litro se calienta a reflujo durante

un corto tiempo y luego el  $p^H$  se rebaja por la adición de 26.5 partes de agua y 15 partes de ácido sulfúrico normal.

15 El reflujo se continúa hasta que la precipitación del complejo metálico sea completa y luego se separa por filtración y se lava con agua. El producto tiñe la lana con un tinte obscuro burdeos azul de propiedades generales de solidez excelentes.

20 EJEMPLO Nº 23.

El azo colorante de la fórmula siguiente:





JUL 1947

179108

obtenido por copulación del diazo compuesto de ácido 1-amino-2-hidroxi-4-naftalenosulfónico con  $\alpha$ -furoil-acetonitrilo en solución alcalina se metaliza en la forma siguiente.

5 Una suspensión de 5 partes del colorante en 50 partes de agua y 18 partes de solución de acetato básico de cromo que contiene 52 gramos de cromo por litro se calienta a reflujo durante una hora aproximadamente y el  $p^H$  se rebaja luego por la adición de 50 partes de ácido sulfúrico normal. El reflujo se continua durante varias horas y durante este tiempo el complejo metálico se separa como precipitado cristalino. Luego se separa por filtración y se lava con agua. El producto tinte la lana con un agradable matiz rojizo de violeta de buenas propiedades de solidez.

15 El  $\alpha$ -furoilacetonitrilo empleado en el ejemplo anterior se obtiene por reacción de 12.6 partes de  $\alpha$ -furoato metílico con 5.7 partes de metilato sódico y 5.3 partes de acetonitrilo a 80-100°. El producto se aisla por adición de agua a la mezcla de reacción enfriada, filtración y acidificación del filtrado. El precipitado así obtenido se purifica por lavado con solución de bicarbonato sódico. El producto funde a 79.5-80.5°.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 16 de septiembre de 1942, bajo el número 458566, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- N O T A -

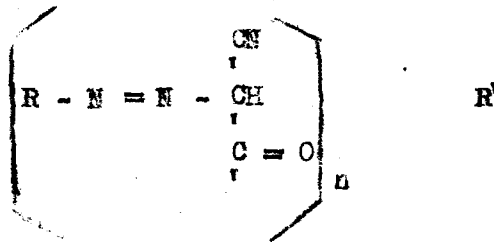


U.L. 1947

179108

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un método de preparar azocolorantes metalizados, caracterizado por hacer reaccionar uno o mas compuestos metálicos con un azocolorante de la fórmula



donde R es el residuo de una amina diazotada con, al menos, un grupo metalizable en posición orto con respecto al azo grupo, R' es un radical ciclico de la serie aromática, aralcohólica o hidroaromática, y n es 1 o 2.

2º.- Un método según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque se usa un compuesto de un metal que tiene un peso atómico entre 52 y 64.

3º.- Un método según se reivindica en los puntos 1º o 2º, caracterizado porque se usan sales de los metales.

4º.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado porque R en el azo colorante contiene un grupo hidroxilo o carboxilo en posición orto con respecto al grupo azo.

5º.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado porque R en el azocolorante es un radical de la serie bencénica o naftalénica.



79108

6º.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 5º, caracterizado porque R en el azo-colorante contiene otros azo grupos.

5 7º.- Un método de preparar azocolorantes metalizados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas por una sola cara.

10

Madrid 8 JUL 1947

P.A.  
Alberto de Eizaburu