



PATENTE DE INVENCION

Le. A 216.

194230

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES
DE FTALOCIANINA SOBRE LA FIBRA".

SOLICITANTES: FARBENFABRIKEN BAYER, residentes en:
Leverkusen-Bayerwerk (Alemania).

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para producir colorantes de ftalocianina sobre la fibra y consiste en aplicar sobre la fibra las 3-iminoisoindoleninas, sustituidas en posición "1", sometiéndolas a un tratamiento térmico, convenientemente en presencia de agentes de efecto reductor. Con objeto de obtener sobre la fibra ftalocianinas que contienen metales, y con tal de que las citadas 3-iminoisoindoleninas no tengan ya combinado ningún metal pesado, se agregan compuestos de metales pesados. En algunos casos puede resultar ventajoso realizar el

194230

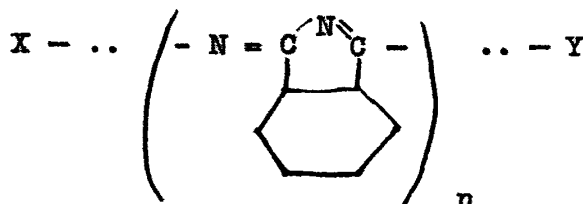


revelado del colorante en presencia de amoníaco, o de sus derivados. En lugar de conseguir la formación del colorante simplemente calentando, se puede obtener esta formación también mediante tratamiento con vapor de agua que eventualmente puede contener ácidos diluidos.

15.

Adecuadas para el presente procedimiento son las 3-iminoisoindoleninas de la siguiente fórmula general

20.



donde "n" puede representar un número entero desde 1 hasta aproximadamente 6, referenciándose con "X" hidrógeno y con "Y" -OR₁, -SH, -N_{R₂}^{R₃}. R₁ puede ocupar el lugar de un grupo alquilo y R₂ y R₃ el de hidrógeno, grupos de alquilo, arilo o cicloalquilo y R₂ + R₃ el lugar de grupos cicloalquilenos. Además, estos grupos pueden estar sustituidos.

25.

30.

En el caso de n = 4 o mayor aún, X + Y puede ocupar el lugar de un simple enlace entre el carbono presente en posición "1" y el nitrógeno, fijado en posición "3", de otro radical de iminoisoindolenina.

35.

Los compuestos antes descritos pueden contener también fijado: agua, alcohol o asimismo otras moléculas orgánicas, siendo su número en general no mayor de "n". Pueden contener además metales, tales como por ejemplo: metales alcalinos, alcalino-térreos o metales pesados. Sobre la manera de cómo los metales se encuentran combinados, no se puede actualmente hacer todavía indicación precisa alguna; es de presumir que existen varios modos de combinación.

40.

194230

- 3 -

17



Así, por ejemplo, puede estar combinado el metal directamente con el nitrógeno, o bien en otros casos también enlazado en forma compleja. También pueden presentarse los dos tipos de combinación juntos.

45. Parece que se presentan metales pesados combinados en forma compleja, particularmente en los casos en que "n" tiene valores de 4 hasta 6. Aparte de agua y de las moléculas orgánicas citadas y los metales, pueden contener combinados asimismo aniones, es decir, aquellos de los ácidos inorgánicos, como los del ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico, carbónico, y también los de ácidos orgánicos, como por ejemplo, ácido acético, fórmico, propiónico, láctico, glicólico, benzóico, etc., y de los ácidos orgánicos que contienen azufre, cuyo número, según la magnitud de la molécula y de las condiciones empleadas en su obtención, puede ser de 1 y aún más.

55. Pertenece a las iminoisindoleninas antes definidas, un número muy grande de compuestos. Por un lado pueden contener en el núcleo carbocíclico aquellos sustituyentes que de por sí no impiden la formación de ftalocianinas. Estos son, por ejemplo, grupos de alquilo, arilo o cicloalquilo, así como átomos de halógeno, grupos de ácidos sulfónicos, grupos carboxílicos, etc., o también ciclos aromáticos anillados. Pero, en el ciclo carbocíclico, uno o varios átomos de carbono pueden también estar sustituidos por hétéroátomos, como por ejemplo, nitrógeno.

60. Son compuestos adecuados, por ejemplo, las 1-amino-3-iminoisindoleninas, es decir, aquellos compuestos en los que "Y" de la fórmula general antes indicada ocupa el lugar de $-N^{\overset{-}{R}_2}$. Tales amino-iminoisindoleninas se obtienen por $-R_3$



ejemplo, si:

194230

- a) se calientan a temperaturas de unos 200° C. y en presencia de catalizadores que de por sí favorecen la formación de ftalocianina a partir de ácidos o-arilenodicarboxílicos y eventualmente en presencia también de disolventes indiferentes, los ácidos o-arilenodicarboxílicos, sus productos de sustitución nuclear o bien sus derivados funcionales, en presencia de sustancias que suministran amoníaco, tales como urea, así como en presencia, adecuadamente, de cantidades por lo menos equimoleculares de aquellos aniones que aún son estables con las temperaturas de reacción empleadas, utilizándose ventajosamente nitraciones para el caso de que se emplee como materia prima los derivados funcionales, conteniendo grupos carbonílicos de los ácidos o-arilenodicarboxílicos, o bien estos mismos ácidos.
- b) se fija sobre o-arilenodinitrilos, que pueden también contener en el ciclo aromático heteroátomos, o fijando sobre los productos de sustitución nuclear de los mismos, amoníaco o sus derivados, eventualmente en presencia de disolventes y/o de catalizadores y/o empleando presión.
- c) se tratan los compuestos complejos, de color amarillo hasta rojo, que pueden obtenerse a partir de ácidos o-arilenodicarboxílicos que pueden contener también heteroátomos en el ciclo aromático, a partir de sus productos de sustitución nuclear aptos de por sí para la formación de ftalocianina, o bien a partir de sus derivados funcionales, mediante calentamiento con sales de cobre, en presencia de sustancias que suministran amoníaco, y que contienen más de un átomo de cobre por cada radical o-arilénico, tratando dichos compuestos complejos con aquellos agentes que son
- 75.
- 80.
- 85.
- 90.
- 95.
- 100.



capaces de disolver directamente cobre monovalente o bien de transformarlo en su forma bivalente, disolviéndolo después utilizando para ello preferentemente ácido nítrico, adicionando ventajosamente durante este tratamiento, o a
105. continuación del mismos, tales aniones que forman con los nuevos productos sales difícilmente solubles. Más adelante, bajo A), se describirán más detalladamente, la obtención las propiedades, etc.

Los compuestos en los que "y" de la fórmula general antes indicada ocupa el lugar de $-OR_1$, son por ejemplo,
110. las l-alcoxi-3-iminoisindoleninas monómeras que se obtienen tratando o-arilenodinitrilos o sus productos de sustitución nuclear, capaces de por sí para la formación de ftalocianina, en alcoholes o en mezclas de éstos con otros disolventes, con
115. cantidades preferentemente equimolares de alcoholatos de metales alcalinos o con aquellos agentes que reaccionan como alcoholatos de metales alcalinos, separando ya durante la reacción, o eventualmente después de enfriar, en forma conocida los productos cristalinos. Su obtención y sus propiedades se describen bajo B).

En cambio, siendo "n" mayor que 1, vendrán en consideración también los productos que se obtienen según Linstead & Lowe (Journal of the Chemical Society, Londres, 1934, pág. 1024) partiendo de ftalonitrilo, mediante reacción con alcoholatos de metales alcalinos en solución alcalina, así como
125. los compuestos que pueden obtenerse según el procedimiento descrito más adelante bajo C), compuestos que se obtienen haciendo reaccionar sobre o-arilenonitrilos, en presencia de alcoholes, alcoholatos de metales alcalinos o aquellos
130. agentes que reaccionan como alcoholatos de metales alcalinos,

194230



- utilizando con preferencia cantidades menores que las equimolares de los alcoholatos de metales alcalinos, agregando eventualmente disolventes indiferentes y si en los compuestos de alcoxi-iminoisocindoleninas condensadas, así obtenidas,
135. que se encuentran en la solución de la reacción en forma de una sal de metal alcalino, y después de haberlas eventualmente transformado, mediante ácidos en los compuestos exentos de metales, se aíslan dichos compuestos y se separan en forma conocida, mediante adición de tales disolventes
140. que disminuyen la solubilidad de los alcoxi-compuestos, respectivamente de sus sales de metales alcalinos, o para el caso de haber utilizado disolventes indiferentes, mediante eliminación del componente fácilmente soluble.

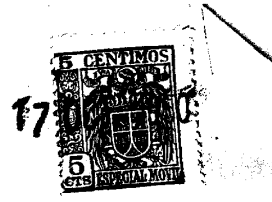
- En el caso de que contengan metales pesados, se tomarán por ejemplo, en consideración las iminoisocindoleninas condensadas que contienen metales pesados y que se obtienen sí:
- 145.

- a) se dejan actuar sobre los o-arilenodinitrilos sales de cobre en medios disolventes orgánicos y en condiciones que sean más suaves que las que sean usuales en la formación de ftalocianina y separando los productos cristalizados obtenidos.
- 150.

- b) por ejemplo, se convierten las 1-amino-3-iminoisocindoleninas obtenidas de o-arilenodinitrilo y amoníaco respectivamente sus derivados con combinaciones difícilmente solubles de metales pesados y se separan las metal-amino-iminoisocindoleninas de más elevadas moléculas y difícilmente solubles.
- 155.

- c) si por ejemplo se convierten las 1-alcoxi-3-iminoisocindoleninas condensadas obtenidas de o-arilenodinitrilos
- 160.

194230



con alcoholatos alcali-metálicos con combinaciones disolventes que contengan metales pesados convenientemente en medios disolventes orgánicos y se eliminan las combinaciones de metales pesados surgidas por adiciones de tales materias, que reduzcan su solubilidad.

165.

d) si se deja actuar ácido sulfúrico sobre ftalocianinas suspendidas en medios disolventes orgánicos y tratando las combinaciones primarias surgidas con materias básicas.

170.

e) si se deja actuar bromuro sobre ftalocianinas en presencia de alcoholes y tratando los productos adheridos de bromuro así obtenidos en calor con bases terciarias y en caso dado con amoníaco.

175.

f) si se deja actuar sobre ftalocianinas metálicas nitratos de amino-imino-isoindoleninas en presencia de medios disolventes indiferentes a elevada temperatura.

Su elaboración y sus cualidades están descritas más adelante bajo D).

180.

Pero a éstos pertenecen también las combinaciones monómeras de metales pesados obtenibles de las amino-imino-isoindoleninas con combinaciones de metales pesados citados bajo A) y las combinaciones insolubles complejas de cobre obtenidas por fusión conjuntadel ftalodinitrilo y cuprohalogenatos en presencia de urea y formamida, como a título de

185.

ejemplo están descritas en el "Fiat Final Report 1313", tomo III, páginas 342, 344, 345 y las que pueden obtenerse de procedimientos parecidos también de otros ácidos o-bicarbónicos respectivamente sus derivados funcionales. A éstos pertenecen además las combinaciones complejas conteniendo cobalto,

190.

que se obtienen si el ácido ftálico respectivamente el anhí-

194230

17



- drido de ácido ftálico o tales de productos de transformación de los mismos que estén capacitados para la formación de ftalocianina, se somete en presencia de sales de cobalto a las condiciones conducentes a la formación de ftalocianina, preferentemente a temperaturas algo más bajas a las óptimas para la formación de ftalocianina, interrumpiendo la reacción tan pronto se hayan producido considerables cantidades de un producto amarillo-marrón de conversión, pero antes de que estén formadas considerables cantidades de ftalocianina de cobalto y se elimine del producto de conversión obtenido la ftalocianina que eventualmente existiese aparte, en virtud de la peor solubilidad del último, o cuando se realice la reacción en presencia de un medio disolvente durante el tiempo necesario hasta que hayan sido eliminadas considerables cantidades del producto amarillo-marrón de conversión, a continuación de lo cual puede prepararse la mezcla con arreglo a las precisadas indicaciones. Debe citarse también una combinación de mercaptan, que es descrita como o-ciantiobenzamido y fué obtenida por Porter, Robinson & Wyler (Journal of the Chemical Society, 1941, página 602) como sulfhidrato de sosa y ftalodinitrilo. La misma combinación puede representarse también por la acción del sulfato de sosa exento de agua sobre ftalodinitrilo en metanol. En los productos obtenidos, según estos procedimientos, se trata supuestamente de 1-mercaptan-3-iminoisocindolenina, que en determinadas condiciones, por ejemplo, en presencia de amoníaco o aminos pueden ser transformados en ftalocianina.

220. Pero no es imprescindiblemente preciso utilizar como tales las citadas combinaciones de amino-iminoisocindoleninas, sino que también pueden admitirse otras combinaciones,

194230



- que en las condiciones de reacción se transformen en éstas.
- Estos son por ejemplo los productos de reacción, según Pinner ("Los imidoésteres y sus derivados", Berlín 1892), obtenibles de o-dinitrilos aromáticos en alcoholes con ácido de hidrocloreuro y respectivamente sus productos de transformación con amoníaco. Pero también los o-arileno-dinitrilos pueden servir de material de partida, siempre y cuando sean utilizados en combinación con una de las combinaciones de iminoisoindolenina arriba indicadas.
225. En las combinaciones de iminoisoindolenina, en las que X + Y figuran para una combinación simple entre el carbono figurado en primer término y el nitrógeno ligado en el tercer puesto de otro residuo de iminoisoindolenina, existe probablemente un circuito cerrado de cuatro o más moléculas de iminoisoindoleninas. A pesar de ello no se trata de ftalocianinas, sino de tales combinaciones que posean 2 átomos de hidrógeno menos que éstas y que en caso de constar de 4 moléculas de iminoisoindolenina, podrían ser designadas por tanto como de hidroftalocianinas. Este menor contenido de 2 átomos de hidrógeno trae consigo el que no puede constituirse ningún núcleo quinoideo y solo están débilmente coloreados. Según si contienen grupos solubilizadores, como por ejemplo los grupos alcoxifénicos procedentes del alcohol almacenado, serán más o menos difícilmente solubles.
230. Para poder producir de las citadas iminoisoindoleninas sobre la fibra ftalocianinas a temperaturas tales que no ataquen la fibra, en términos generales es necesario adicionar materias de acción reductora. Bajo materias de acción reductora no deberán entenderse en este caso únicamente las combinaciones generalmente usuales como medios de reducción,
- 235.
- 240.
- 245.
- 250.

1942307



- sino en general aquellas materias que pueden dar en las condiciones de reacción los dos equivalentes de hidrógeno necesarios para la formación de ftalocianina. Como tales se citan a título de ejemplo los alcoholes monovalentes, siempre
255. y cuando no se volatilicen con excesiva rapidez a las temperaturas empleadas para la fabricación de materias colorantes, lo que sucede casi siempre en los alcoholes bajos alifáticos, como metanol y etanol; convenientemente se emplearán por tanto alcoholes polivalentes, por ejemplo, glicol, glicerina,
260. manita, sorbita, pentaeritrita o también ácido fórmico u otros ácidos de acción reductora, respectivamente sus derivados funcionales, por ejemplo, formiato amónico, formamida y formamidas sustituidas. Además son adecuados los ácidos oxi- y polioxycarbónicos, por ejemplo, ácido láctico, ácido
265. vínico y sus derivados como tartrato dietílico, así como ácido sacárico, además ácidos orgánicos de sulfina, como ácido etano sulfico y también las amino-oxi-combinaciones como alcoholes de amino. Como agentes inorgánicos figuran ante todo las combinaciones de metales en las que existan
270. estas últimas en su reducido grado valórico. Los medios reductores más fuertes pueden eliminar el material ligado de un modo fácilmente elemental. Por tanto, se utilizarán éstos preferentemente solo cuando en calidad de material de
- partida existan tales combinaciones de amino-iminoisindoleninas, en las que el metal esté fuertemente ligado o cuando se empleen estas mezclas de combinaciones de metales pesados e iminoisindoleninas, de las que al fabricarse materias colorantes o de estampación se produzcan tales combinaciones tan consistentes de metal-iminoisindolenina. En éstos
275. casos son considerados como materias reductoras, por
- 280.



ejemplo, azúcar reductora, hidrosulfitos alcalinos, bisulfitos alcalinos, aldehidos, quetonas y/o sus productos adheridos de bisulfito, sulfitos solubles, hidrógeno sulfuroso, hidracina, semicarbácidos, hidroquinona, hidroxilamina, etc. Los citados medios de reducción pueden emplearse bien para sí o ventajosamente asimismo mezclados entre sí y en cantidades equivalentes a las de los productos intermedios o mejor en exceso, que puede ser también ^{de} un múltiplo.

285. Mientras que las iminoisoindoleninas utilizadas en estampado y colorantes no contengan aún metal, es para la preparación de metal-ftalocianinas aun preciso en la fibra, adicionar los correspondientes metales. Esto puede llevarse a cabo de tal modo que por ejemplo, se añaden en forma de sus sales a las disoluciones colorantes o tintes de estampación o que antes o después de aplicarse la iminoisoindolenina se aplican en forma adecuada sobre la fibra.

290. La elección de la proporcionalidad de cantidades depende en primer término de las condiciones de trabajo elegidas para el desarrollo de la materia colorante. Por lo general, basta una molécula de la combinación metálica para cuatro o seis moléculas de una iminoisoindolenina monómera. Pero si se trabaja con adherencias que contengan mucha agua, puede resultar en caso dado ventajoso, emplear menos metal.

300. Si se lleva a cabo el precedente procedimiento con tales iminoisoindoleninas, que ya tengan ligado el metal, entonces puede ser ventajoso, si contienen más de 1 átomo del metal en 4 hasta residuos de isoindolenina, aplicarlas juntamente con una correspondiente cantidad de una combinación de iminoisoindolenina exenta de metal. De esta manera, pueden aplicarse también tales combinaciones de iminoisoindolenina

305. pueden aplicarse también tales combinaciones de iminoisoindolenina

310.

- 12 - 194230

170



- dolenina sobre la fibra, que en sí sean insolubles en el medio disolvente en cuestión. En muchos casos puede sustituirse también una parte más o menos grande de la combinación de iminoisocindolenina por el correspondiente o-ari-
315. lenodinitrilo, que en las condiciones usuales para el desarrollo de las materias colorantes es utilizado juntamente con las moléculas de iminoisocindoleninas para la elaboración de las materias colorantes. Como metales interesan para el precedente procedimiento todos aquellos que sean adecuados para la preparación de ftalocianinas en sí. Estos son por ejemplo, cobre, cobalto, níquel, hierro, magnesio, zinc, estaño, plomo, aluminio, cromo, titanio, etc. Los aniones, al emplearse en forma de sus sales, tienen generalmente escasa influencia en la formación de materias colorantes. Pero para la formación de las ftalocianinas sobre la fibra se han mostrado algunos aniones, por ejemplo, los de los ácidos halógeno-hidrógenos o de los ácidos carbónicos orgánicos, como especialmente favorables. En caso de la presencia de aniones, que con las amino-iminoisocindoleninas forman sales difícilmente solubles, es conveniente adicionar a la parte para estampación la cantidad de lejía alcalina equivalente a los aniones o una mayor. Se ha mostrado que en muchos casos puede ser ventajoso, añadir para el desarrollo de la materia colorante de los productos intermedios, sobre la fibra amoníaco o sus derivados. Esto resulta ante todo para las alcoxi-iminoisocindoleninas más pobres en nitrógeno. Debido a la adición de estas sustancias se logra una mejor fijación y una mejor pureza de molido, del colorido y simultáneamente un mejor aprovechamiento de los productos intermedios. Aparte de amoníaco, interesan también aminas
- 320.
- 325.
- 330.
- 335.
- 340.

194230

17 00



- primarias y secundarias y especialmente aminas terciarias, como tri-isopropanolamina y tri-etanolamina, en las que los sustituyentes pueden ser grupos de alquil-, cicloalquil, arilo y aralquil, que entre otros puedan contener grupos de oximercaptano, carboxilo y sulfonas. También diaminas o poliaminas, alcoholes amínicos y otros pueden mostrar favorables acciones. En estos últimos puede estar ligada a la función amoníacal también una acción reductora. El desarrollo de la materia colorante sobre la fibra de los productos intermedios aplicados y las citadas adiciones se efectúa convenientemente por acción de calor. Por ejemplo, puede procederse de tal modo, que se sequen las fibras textiles húmedas estampadas o coloreadas y desarrollando luego a temperaturas de unos 100 a 120° queda la formación de materia colorante generalmente ya completa a los diez minutos. Naturalmente influye también el carácter de la materia reductora o de la mezcla de las mismas sobre la duración del desarrollo. La materia colorante se produce asimismo a bajas temperaturas bajo la influencia de la luz solar o rayos de luz artificial sobre la fibra. Basándose en los conocidos procedimientos de estampación, puede realizarse la formación de materia colorante también por la influencia de vapor directo, húmedo o seco. Los vapores ácidos, es decir, vapores que por ejemplo contienen ácido fórmico o acético, como son utilizados en el desarrollo de materias no colorantes con combinaciones diazaminos y componentes ligadores, conducen a resultados similarmente buenos.
- 345.
- 350.
- 355.
- 360.
- 365.

Se puede llevar a cabo el coloreado tanto sobre algodones, lanas y sedas, así como también sobre seda artificial o lana celulósica, fibras de poliamidos y otras fibras

370.



- sintéticas. También el papel y otras fibras vegetales pueden colorearse así, debiendo en caso dado adaptarse al procedimiento de desarrollo a la cualidad del material de fibras empleado. Para el empleo sobre la fibra interesan esencialmente tres procedimientos, es decir, la estampación, impresión y el coloreado. Al estampar puede procederse aproximadamente así que los derivados de iminoisindolenina o sus combinaciones metálicas o sus mezclas se junten bajo removido y en caso dado con sales metálicas y con amoníaco o aminas o sales de amonio juntamente con una o varias de las precitadas materias reductoras, hasta formar una masa. En otros procedimientos de estampación, especialmente en los de alcoxi-iminoisindoleninas, más pobre en nitrógeno, puede ser ventajoso disolver estos últimos, primero en un alcohol con alcoholatos alcalino-metálicos o con lejía alcalina y calentarlos débilmente y junto con otras materias básicas y con sales de amonio y/o amoníaco, aminas, etc., durante poco tiempo, dejándolos reposar a una temperatura local y mezclándolos a continuación bajo removido con las sales metálicas y las citadas substancias reductoras en una masa, por ejemplo una pasta tragacanto.
- 375.
- 380.
- 385.
- 390.

- Como medio disolvente puede servir en muchos casos el agua, a la que pueden añadirse menores o mayores cantidades de medios disolventes orgánicos mezclados con agua y con mezclas de medios disolventes. Las estampaciones pueden realizarse naturalmente, cuando solo se trabaje en medios disolventes orgánicos, por ejemplo, en formamida, dimetilo-formamida, piridina, glicerina o glicol. Las citadas pastas de estampación son aplicadas, según los procedimientos usuales sobre las fibras y en caso dado después de un previo secado, ex-
- 395.
- 400.



194230

puestas a un tratamiento de calor o a la acción de vapores directos, neutros o ácidos. El desarrollo de las materias colorantes de ftalocianina sobre la fibra puede efectuarse también mediante intensos caudales de luz. En la mayoría de los casos muestran las estampaciones ya después del tratamiento previamente descrito el tono de color de la correspondiente ftalocianina. Pero existen pastas de estampación que en este tratamiento dan primero productos intermedios fijados sobre la fibra, que convenientemente y por un tratamiento con ácidos diluidos, como ácido fórmico, oxálico, sulfúrico, etc., pueden ser transferidos antes de la usual saponificación a la ftalocianina. Una variación del procedimiento consiste en el hecho de que el material de fibras se embebe con la disolución de sales metálicas, secándolo en caso dado y estampando después las pastas exentas de metal o viceversa.

La modalidad de trabajo responde ampliamente a las usuales para las conocidas materias colorantes de la estampación, por lo que sin más es posible, utilizar los nuevos productos intermedios juntamente con éstas, por ejemplo, en estampaciones multicolores. Algunos de los citados productos intermedios pueden usarse también mezclados con otras materias colorantes conocidas para la estampación, de modo que aparte de los coloridos verde hasta azul de las ftalocianinas puede prepararse también cualquier otro color de mezcla obtenibles de los mismos.

El contenido de las adherencias de estampación en los nuevos productos intermedios puede variarse a placer, según el fondo de color que desee obtenerse.

Otra variación del procedimiento de estampación

194230



consiste en el hecho de que no se aíslan los productos intermedios, sino que se emplean las soluciones obtenidas o mezclas de reacción de las mismas directamente para la preparación de las adherencias de estampación.

435.

Los nuevos productos intermedios poseen perfecta afinidad con la fibra, por lo que también pueden tener aplicación para el colorido en la solución o baño. A este fin se disuelven los mismos en medios disolventes adecuados, por ejemplo en alcoholes, formamida o también en agua, añadiendo

440.

a estas soluciones concentradas en caso dado las necesarias combinaciones metálicas y materias reductoras, diluyendo con agua. Con las soluciones así obtenidas puede colorearse convenientemente a temperatura local o a temperaturas solo ligeramente elevadas (hasta 50°), secando el material estrujado en

445.

caso dado antes y desarrollando la materia colorante como ya se ha descrito anteriormente a más elevadas temperaturas o en vapor director. La concentración de los productos intermedios en la solución o baño puede ser variada, según la deseada profundidad de colorido, como en el procedimiento de estampación,

450.

dentro de amplísimos límites. También los algodones tanados pueden colorearse así.

455.

Los procedimientos de impresión son ejecutados como igualmente en las soluciones más o menos concentradas, respectivamente finas suspensiones de los productos intermedios, que contienen el metal necesario y las materias reductoras así como por medios espesadores. El proceso de secado y desarrollo es igual al descrito para estampación y coloreado.

460.

Sobre las materias impresas, pueden producirse reservas, si por ejemplo, antes del desarrollo de la materia colorante se aplican encima pastas cáusticas que contengan

194230



ácidos más fuertes que el oxálico o alcalis fuertes como hidróxido alcalino o bases orgánicas fuertes como trietilamina o tripropilamina o aminas orgánicas primarias, como por ejemplo dietilentriamina, trietilenotetramina, tetrametilentriamina, etc., aparte de las adiciones usuales.

465.

Las coloraciones producidas, según el nuevo procedimiento sobre los citados materiales fibrosos se distinguen por una claridad especial, pureza de luz y molido y por destacadas purezas de humedad.

470.

La esencial significación del nuevo procedimiento para la técnica, consiste en que permite la producción de ftalocianinas de cobalto sobre una base y especialmente sobre la fibra. Hasta ahora, tenían las ftalocianinas un significado práctico solo como materias colorantes sustantivas de

475.

algodones y como materias colorantes de barnices. Hace ya mucho existía el deseo de preparar las ftalocianinas también sobre la fibra y debido a ello hacer asimismo aprovechables las excelentes cualidades de pureza de las ftalocianinas insulfatadas igualmente para fines de coloración y estampación.

480.

Todos estos ensayos han fracasado hasta ahora en el hecho de que para la formación de ftalocianinas con los componentes son precisas temperaturas demasiado elevadas. Al emplearse las combinaciones de iminoisocindoleninas ya citadas pueden elegirse en cambio las condiciones para la formación de ftalocianinas de cobalto sin dificultad alguna, de tal manera,

485.

que las fibras textiles no sufran. Para ello son adecuadas todas aquellas modificaciones que permitan el desarrollo de la materia colorante de las complejas combinaciones de cobalto- a temperaturas hasta de unos 100°.

490.

Para la preparación de la en posición 1 sustituida



194230

3-iminoisoindolenina existe una gran cantidad de procedimientos.

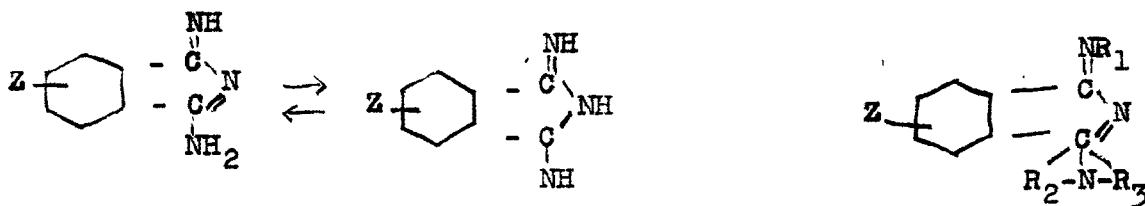
A) Las 3-iminoisoindoleninas sustituidas en posición 1 por un grupo $\begin{matrix} -R_2 \\ -N \\ -R_3 \end{matrix}$ pueden obtenerse por ejemplo, si

495. se calientan hasta unos 200° o-ácidos arilenodicarbónicos, sus productos de sustitución molecular o los derivados funcionales de los mismos en presencia de sustancias que den amoníaco, como urea, así como en presencia de cantidades convenientemente al menos equimolares de tales amiones, que

500. en las temperaturas de reacción empleadas sean aún consistentes, para lo que preferentemente se emplean nitraciones, así como para el caso de que como material de partida se empleen derivados funcionales conteniendo grupos de carbonilo de los ácidos o-arilenodicarbónicos o estos ácidos mismos,

505. en presencia de los catalizadores que en sí favorezcan la formación de ftalocianina con ácidos o-arilenodicarbónicos y en caso dado también en presencia de medios disolventes indiferentes. A los productos intermedios obtenidos, según el presente procedimiento se les adscribe la siguiente sustitución.

510. ción.



515.

- en la que Z puede reemplazar oxígeno respectivamente para unos o varios átomos halógenos, grupos de sulfoácidos, grupos de carbonilo, etc., o también para uno o varios residuos alifáticos o aromáticos, que en la cadena de ácidos carbónicos pueden contener también heteroátomos como oxígeno o azu-

520.



- fre y que además pueden ser sustituidos por grupos conteniendo heteroátomos. Pero Z puede reemplazar también ciclos aromáticos condensados. En el ciclo carbocíclico de la molécula de la isoindolenina pueden estar sustituidos uno o más átomos de carbono por heteroátomos, por ejemplo nitrógeno. R_1 , R_2 y R_3 pueden reemplazar hidrógeno, grupos de alquil-, arilo o ciclo-alquil, que además pueden ser sustituidos. Asimismo pueden reemplazar grupos sulfoácidos ligados de modo sulfo-amido o a grupos NH_2 , etc.
525. Como material de partida para el presente nuevo procedimiento interesan los ácidos o-arilenodicarbónicos adecuados para la preparación de ftalocianinas y sus productos de sustitución, así como sus derivados funcionales. Estos son, aparte del ácido ftálico, ante todo sus productos de sustitución nuclear, como por ejemplo, los ácidos cloro-ftálicos, el 4-ácido metiloftálico, el 4-ácido terciario butiloftálico, el 4-ácido fenilo-ftálico, el 3- o 4-ácido metoxi-ftálico o -etoxi-ftálico, el 4-ácido fenoxi-ftálico, así como el 4-óxido sulfo-ftálico. Además pertenecen a ello
530. los ácidos o-dicarbónicos multi-nucleares, como por ejemplo, los ácidos de naftalina-2,3-dicarbónicos y ácido de antraceno-2,3-dicarbónico y también ácidos o-dicarbónicos de sistemas cíclico-heterocíclicos, como por ejemplo el ácido de piridina-2,3-dicarbónico y el ácido de quinolina-2,3-dicarbónico, mientras que este último, que también puede emplearse en forma de sus nitratos, y el dinitrilo del ácido de tiofeno-2,3-ácido carbónico y el ácido de piromelita. Naturalmente pueden emplearse también en lugar de los citados ácidos dicarbónicos, sus derivados funcionales, como por ejemplo los
535. anhídridos, las sales de amonio, las imidas, las monoimino-
- 540.
- 545-
- 550.

194230



amidas, las mono- y diamidas incluso las ureidas, los ácidos cianocarbónicos, mientras que el grupo de ácido carbónico puede existir nuevamente en forma de los derivados funcionales que acaban de citarse y los o-dinitrilos.

555. En los casos en que se emplean como material de partida derivados funcionales conteniendo grupos de carbonilo de los ácidos dicarbónicos, los mismos ácidos dicarbónicos, es preciso para lograr la reacción, adicionar un catalizador. En este caso se utilizan los mismos catalizadores

560. que se emplean también en la preparación de las cianinas metalo-ftálicos de por ejemplo anhídrido de ácido ftálico, según el procedimiento de urea. Como especialmente adecuado se ha mostrado también aquí el ácido de molibdeno respectivamente sus sales, como por ejemplo, molibdato de amonio.

565. Si se parte de los o-arilenodinitrilos, entonces es innecesaria la adición de catalizadores.

Bajo sustancias suministradoras de amoníaco deberán entenderse aquellas que en la realización de la síntesis de ftalocianina pueden ser empleadas, según el procedimiento de urea. Estas son por ejemplo, urea, urea de guanilo o biruet. Estas sustancias se añaden en exceso. Para la ejecución de la reacción, según el presente invento, es además necesario, añadir a la mezcla de reacción tales aniones que en las condiciones utilizadas de reacción, subsistan

570. aún. Como tales se citan en primer término los aniones de ácidos inorgánicos, como los de ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido muriático, etc., pero también con los aniones de ácidos orgánicos pueden lograrse frecuentemente buenos resultados, como por ejemplo, con aquellos de

580. los sulfoácidos alifáticos y aromáticos, como con el ácido



170
194230

- metano-sulfúrico, ácido metiónico, ácido toluol-sulfónico y con los ácidos naftalino-mono- y poli-sulfónicos, como por ejemplo el ácido naftalino-1-5-disulfónico. Estos aniones deberán añadirse en mínimas cantidades equimolares, referidas a los ácidos dicarbónicos, respectivamente sus derivados funcionales. Si no se llegase a esta cantidad, entonces disminuirá en general el rendimiento. El empleo de cantidades mayores a las equimolares es naturalmente posible.
- 585.
590. En caso de que como material de partida para el presente procedimiento se utilizaran ácidos o-arilenodicarbónicos o sus derivados funcionales conteniendo grupos de carbonilo, es ventajoso emplear iones de nitrato que con las correspondientes 1-amino-3-iminoisocindoleninas den combinaciones salitrosas insolubles y consistentes a la temperatura. Si por el contrario se emplean los o-dinitrilos como
595. material de partida, entonces se obtendrá también con los demás aniones igualmente buenos resultados. Se emplean los citados aniones preferentemente en forma de sus sales de
600. amonio o también como ácidos libres, que en caso dado pueden estar ligados a la urea, siendo indiferente que los aniones sean añadidos a la mezcla de reacción ya antes o después del comienzo de la reacción. En la preparación de los nuevos productos intermedios, según el presente invento, es indiferente
605. que los componentes sean simplemente fundidos conjuntamente o que se adicione un medio soluble indiferente. En el primer caso sirve el medio abastecedor de amoníaco, que preferentemente es utilizado en exceso, como medio para diluir. En el segundo caso se emplean como medios solubles indiferentes
610. materias hidrocarbónicas de más elevada ebullición o sus

194230



- productos de sustitución, como por ejemplo solvent-nafta, nitrobenzol, di- o tricloruro-benzol, cloronaftalina, piridina o quinolina. La reacción se pone generalmente en marcha a temperaturas de unos 140° en adelante, es decir, a
615. temperaturas a las que los ácidos o-dicarbónicos adicionales comienzan a fundirse. Se puede elevar la temperatura de reacción hasta la usual en la formación de ftalocianina, según el citado procedimiento, sin que se produzcan ftalocianinas, debido a lo que la reacción está terminada al poco tiempo.
620. Por lo demás, se utilizan las mismas condiciones usuales en el precitado procedimiento de urea para la preparación de ftalocianinas.

- Los métodos empleados para el aislamiento de las amino-iminoisocindoleninas obtenidas, según el presente invento, respectivamente sus sales, son, según se trabaje con
625. o sin medios de dilución, algo diferentes. Se ha trabajado sin medios de dilución, entonces se suspende la fusión en medios solubles orgánicos, por ejemplo, en acetona, alcoholes, agua o en mezclas de los mismos y se sigue diluyendo
630. con agua. Con esto, ya se desprenden las sales de la amino-iminoisocindolenina, si para la reacción se han utilizado aniones que formen sales difícilmente solubles, como aniones de nitrato o de ácido arilo-sulfónico. Si por el contrario se hubieran empleado tales aniones que con la aminoiminoisocindolenina formen sales fácilmente solubles, entonces se desprende la amino-imino-isocindolenina preferentemente por adición de nitraciones en forma de sus nitratos o se sale mediante adición de soluciones acuosas concentradas de sal,
635. como cloruro de amonio, cloruro de sodio o soluciones de
640. fosfato de amonio.



- En el caso de que la reacción se hubiese realizado en presencia de medios disolventes, puede efectuarse el aislamiento por simple separación de la amino-iminoisocindolenina de los medios disolventes, en los cuales sean insolubles en forma de sus sales. Después pueden seguir limpiándose todavía con medios disolventes, etc. Pero los nuevos productos intermedios pueden prepararse también de modo que en los
645. o-arilenodinitrilos, que asimismo pueden contener heteroátomos en el ciclo aromático, o en los productos de sustitución nuclear de los mismos, se añade amoníaco o sus derivados en caso dado, en presencia de medios disolventes y/o catalizadores y/o con empleo de presión. Como material de partida para esta reacción son adecuados los derivados exentos de grupos de carbonilo de los precitados ácidos arilenodicarbónicos, incluso sus productos de sustitución nuclear capacitados en sí para la formación de ftalocianina, a los que también pertenecen los de ciclos condensados y los de heteroátomos en el ciclo de arilo. Como ejemplo, citaremos el
650. ftalodinitrilo, 1,2,3,5-tetracianbenzol, los éteres o-cianbenzocininos, los ftalodinitrilos alquil-sustituídos como el 4-metilo-ftalodinitrilo y el 4-dinitrilo terciario-butílico-ftálico, el 3,4-diciandifenilo, así como los ftalo-dinitrilos sustituidos por grupos de alcoxi-, fenoxi-ácido sulfónico o por halógenos. Como dinitrilos polinucleares son citados
655. la naftalina-2-3-dinitrilo y como dinitrilo heterocíclico, la dician-piridina-2-3. También el dinitrilo de ácido difenilo-maleino, que en el caso presente ha de conceptuarse como sistema aromático, permite incluirse en la reacción como material de partida.
- 660.
- 665.
670. Después de este procedimiento, no solo el amoníaco

194230



- permite añadirse a los derivados exentos de grupos carbonilos del ácido o-arilenodicarbónico, sino también sus derivados como las aminas primarias y secundarias, por ejemplo, metiloamina, etilamina, ciclohexilamina, anilina, etanoamina,
675. hidroxilamina, piperidina, dimetilamina, así como hidracina o sus productos de sustitución, como por ejemplo fenilohidracina. La adición del amoníaco respectivamente de los citados derivados del mismo a los precitados derivados funcionales con grupos exentos de carbonilo de los ácidos arilenodicarbónicos o sea esencialmente a los -o-dinitrilos, puede efectuarse de las más diversas maneras. Así basta que los citados materiales de partida sean tratados sin otras adiciones de ningún género y en ausencia de medios disolventes con amoníaco, respectivamente sus derivados a temperaturas superiores a 100°, para lo que preferentemente se utilizará un autoclave. Después de terminada la reacción se separará el exceso de amoníaco respectivamente de los derivados del mismo, eventualmente empleados. Se obtendrá el producto de conversión, es decir, la amino-imino-isocindolenina en forma técnicamente pura y podrá emplearse la misma inmediatamente o seguir limpiándola mediante una preparación con agua o medios disolventes orgánicos. Para facilitar la preparación puede ser ventajoso, realizar la reacción en presencia de medios disolventes orgánicos, por ejemplo un alcohol bajo. Si se emplea un medio disolvente de ebullición más elevada, como por ejemplo alcoholes polivalentes, entonces no es necesario efectuar la reacción del autoclave, sino que es suficiente disolver en éste los materiales de partida y llevarlos sobre o a través de la solución calentada a 100° o más de amoníaco o de los derivados del mismo en forma gaseosa. Para
- 680.
- 685.
- 690.
- 695.
- 700.

194230.17



705. el caso de que el derivado de amoníaco a adherirse ebulla a un punto ya suficientemente elevado, como por ejemplo en el caso de la monoetanolamina, entonces es suficiente disolver el material de partida en este derivado de amoníaco y calentarlo por ejemplo a temperaturas entre unos 70 y 140°. Así se logra una conversión prácticamente cuantitativa, sin que sean necesarias otras adiciones.

710. Frecuentemente puede llevarse a cabo la reacción ventajosamente en presencia de aquellos aniones, que en las temperaturas de reacción empleadas estén aun subsistentes. Estos pueden añadirse por ejemplo, en forma de sus sales de amonio, como por ejemplo nitrato de amonio, cloruro de amonio, fosfato de amonio, etc. En este caso no se obtiene la base libre respectivamente su hidrato a dihidro-alcoxi-derivado (este último se produce por adherencia de una molécula de alcohol), sino la correspondiente sal que, como anteriormente se ha descrito, puede limpiarse.

720. Si se ejecuta la reacción en presencia de un catalizador, entonces serán suficientes también temperaturas de reacción más bajas. Los catalizadores adecuados son combinaciones de metales pesados, de los que interesan sobre todo, aquellos que en sí pueden ser utilizados para la formación de ftalocianinas metálicas. Estas son por ejemplo, las sales de cobre, ante todo las del cobre bivalente y las sales de cobalto, níquel, hierro, cadmio o también metales activados, como níquel Raney, entre otros. También aquí es generalmente ventajoso realizar la reacción en presencia de un medio disolvente y especialmente en presencia de alcoholes mono- o polivalentes. Se añaden los citados catalizadores en cantidades de aproximadamente 0,1 - 50%, referido al material de

725.

730.

194230



- partida empleado, a la solución del material de partida y satura la disolución con amoníaco o sus derivados gaseosos o se hace pasar una corriente de los mismos por encima. Cuando se trate de derivados líquidos o sólidos del amoníaco, se pasan éstos a la solución. En caso dado, puede renunciarse entonces también a medios disolventes especiales, como por ejemplo en el caso de la monoetanolamina. La reacción transcurre ya mayormente a temperatura local con suficiente velocidad. Se obtiene en la reacción la base libre, que mayormente puede ser extraída por cristalización del medio disolvente y separada en forma conocida. Pero asimismo pueden aislarse en forma de sus sales, por ejemplo, mediante adición de nitraciones o por la introducción de dióxido de carbono en forma de su carbonato.
- 735.
- 740.
745. Aparte de las citadas combinaciones de metales pesados favorecen también los alcoholatos o aquellas sustancias o mezclas que reaccionen como alcoholatos, o asimismo los alcalimetalamidos, la adherencia de amoníaco o sus derivados a los mencionados derivados funcionales de los ácidos o-arilenodicarbónicos. Existe en este caso la suposición previa de que las temperaturas de reacción se mantengan tan bajas que la ftalocianinano se produzca siquiera o solo en cantidades secundarias. Los alcoholatos adecuados son los de los alcalimetales, alcalimetales terrosos y del aluminio,
- 750.
- 755.
- 760.



765. produzcan los alcoholatos durante la reacción, por ejemplo, mediante empleo de alcoholes juntamente con los citados metales o por ejemplo de alcalimetalamidos junto con un alcohol. Pero se obtiene el mismo efecto también por el empleo de los mencionados metalamidos juntamente con amoníaco líquido o amidos ácidos, como formamida, acetamida, etc. La cantidad de los alcoholatos respectivamente amidos necesaria para la ejecución de la reacción puede oscilar dentro de amplios límites. Así, por ejemplo, pueden obtenerse ya
770. buenos resultados con el 1% o menos de alcoholato, referido a derivado funcional exento de grupo carbonilo de los ácidos o-arilenodicarbónicos. Resultados igualmente favorables se obtienen frecuentemente con cantidades que alcanzan 1 molécula de alcoholato a 1 molécula del citado derivado exento
775. del grupo de carbonilos o incluso la rebasen.

Como medio disolvente interesan en primer término alcoholes bajos mono- o polivalentes, como por ejemplo, el alcohol de metilo o etilo o glicol, como ya se ha dicho, también amidos ácidos o amoníaco líquido. Los citados medios

780. disolventes pueden naturalmente emplearse asimismo adicionales juntamente con aquellos medios disolventes indiferentes, que sean mezclados con los ya citados. Como tales citaremos a título de ejemplo, benzol, toluol, tetrahidrofurano o glicol dietílico.

785. Las óptimas temperaturas de reacción oscilan en el empleo de los catalizadores últimamente citados en amplios límites y dependen de la naturaleza del alcoholato o respectivamente amido metálico empleado y de los medios disolventes, o sean mezclas de los medios disolventes empleados. Al
790. trabajarse con amoníaco líquido es su temperatura de ebullición

194230

17 OCT 1963



ción generalmente ya suficiente, mientras que en otros casos es la temperatura más favorable de reacción de unos 40°. Algunas veces puede ser también ventajoso trabajar a temperaturas hasta 100° y más. Un límite superior de la temperatura de reacción existe por el hecho de que al exceder la temperatura óptima, comienza la formación de ftalocianina. A pesar de ello puede trabajarse en algunos casos en este crítico límite de temperatura, si el tiempo de reacción se mantiene tan corto que esencialmente se produzcan solo las 1-amino-3-iminoisoindoleninas, es decir, cuando la reacción se interrumpe antes de que comience la formación de materias colorantes o cuando precisamente haya acabado de iniciarse.

En caso de empleo de los precitados catalizadores es también posible emplear parte de los citados arileno-o-dinitrilos, los correspondientes dinitrilos hidratados, como por ejemplo 4-5-4-metilo-tetrahidroftalo-dinitrilo. Entonces se obtienen las correspondientes 1-amino-3-iminoisoindoleninas hidratadas. Las condiciones de reacción, etc., que habrán de mantenerse coinciden también aquí completamente con las anteriormente detalladas.

Una variación de este procedimiento en combinación con los catalizadores últimamente citados consiste en el hecho de que se convierten los o-arilenodinitrilos en los alcoholatos en ausencia de amoníaco o aminas en los correspondientes alcoxi derivados de la amino-isoindolenina como está descrito en lo siguiente, bajo 3) o 6) y convirtiendo las 1-alcoxi-3-imino-isoindoleninas así preparadas, que según la modalidad de preparación pueden ser tanto monómeras como también condensadas, después de efectuado el aislamiento o asimismo en la propia mezcla de reacción con amoníaco, o sea con



- los citados derivados del amoníaco. Si se emplea para esta conversión amoníaco, respectivamente sus derivados gaseosos, entonces se conduce ésta ventajosamente a través de la solución de las alcoxi-combinaciones a un medio disolvente orgánico, como por ejemplo benzol, acetona o un alcohol, o se disuelve el amoníaco, respectivamente los derivados del mismo en alcohol y se añaden éstos a la disolución de las alcoxi-combinaciones. Pero también pueden tomarse sales de amoníaco con sus derivados, que en forma de sus soluciones se convierten con las alcoxi-combinaciones. En algunos casos, puede ser ventajoso para acelerar la conversión, el que exista algo de agua en la disolución de reacción.
- 825.
- 830.

- Siempre que se emplean alcoxi-combinaciones para la conversión, se obtendrán naturalmente las amino-iminoisoindoleninas monómeras. Si por el contrario se toman alcoxi-imino-isoindoleninas condensadas, entonces pueden obtenerse en corto tiempo de acción amino-imino-isoindoleninas condensadas. En caso de una más prolongada acción del amoníaco o de las aminas, es desdoblado el puente de nitrógeno y adherida otra molécula más de amoníaco, de modo que por ejemplo, en el caso del producto dímero se producen 2 moléculas de amino-imino-isoindoleninas monómeras.
- 835.
- 840.

- En los casos en que como derivado para la precedente conversión se tomen aminas primarias, puede ser también sustituido por éstas el grupo de imino de la alcoxi-imino-isoindolenina.
- 845.

- El aislamiento de las amino-imino-isoindoleninas así preparadas de las disoluciones de reacción puede efectuarse, siempre que estén cristalizadas, en forma conocida por simple separación. Las partículas no cristalizadas pue-
- 850.

194230



den efectuarse bien después de comprimida la disolución, que preferentemente se realiza al vacío, o por adición de los ya citados aniones que forman sales difícilmente solubles.

- A la conversión con amoníaco son no solo asequibles las citadas alcoxi-imino-isoindoleninas, sino también las correspondientes thio-combinaciones. Así se obtienen por ejemplo según Porter, Robinson & Wyler (Journal of the Chemical Society, London, 1941, página 260) una combinación de mercaptan, que es señalada como o-cianthiobenzamido, adhiriendo al efecto sulfhidrado de sodio al ftalodinitrilo. La misma combinación pueden prepararse también por la acción de sulfito de sodio exento de agua sobre ftalodinitrilo en metanol. En los productos obtenidos según estos dos procedimientos, se trata supuestamente de l-mercaptan-3-imino-isoindolenina. Para la obtención de las correspondientes amino-imino-isoindoleninas se convierten las citadas combinaciones de mercaptan convenientemente con nitrato de amonio en presencia de un medio de disolución o suspensión y se aíslan los nitratos así obtenidos de la amino-imino-isoindolenina por simple separación.
855. bles las citadas alcoxi-imino-isoindoleninas, sino también las correspondientes thio-combinaciones. Así se obtienen por ejemplo según Porter, Robinson & Wyler (Journal of the Chemical Society, London, 1941, página 260) una combinación de mercaptan, que es señalada como o-cianthiobenzamido, adhiriendo al efecto sulfhidrado de sodio al ftalodinitrilo. La misma combinación pueden prepararse también por la acción de sulfito de sodio exento de agua sobre ftalodinitrilo en metanol. En los productos obtenidos según estos dos procedimientos, se trata supuestamente de l-mercaptan-3-imino-isoindolenina. Para la obtención de las correspondientes amino-imino-isoindoleninas se convierten las citadas combinaciones de mercaptan convenientemente con nitrato de amonio en presencia de un medio de disolución o suspensión y se aíslan los nitratos así obtenidos de la amino-imino-isoindolenina por simple separación.
- 860.
- 865.
- 870.

- En lugar de las citadas alcoxi-imino-isoindoleninas pueden emplearse también según Pinner ("Los éteres de amido y sus derivados", Berlín 1942, página 2ff) los productos de adición alcohol-ácido muriático obtenidos de o-dinitrilos aromáticos, que corresponden a las precitadas alcoxi-imino-isoindoleninas y que esencialmente solo se diferencian por el hecho de que desde la preparación contienen aun hidrocloreuro en la molécula. Debido a ésto resulta también que en la conversión de los productos obtenidos, según Pinner con amoníaco o sus derivados, que se realiza convenientemente en
- 875.
- 880.

194230



alcohol, debe cuidarse de trabajar a temperaturas posible-
mente bajas, por ejemplo de 0°, para evitar la saponifica-
ción debido al ácido muriático presente.

Para la preparación de los derivados N-sustitui-

885. dos de las amino-imino-isoindoleninas no es imprescindible-
mente necesario partir directamente de los dinitrilos o sea
de las materias de las partidas anteriormente indicadas, sino
que se pueden convertir también éstos materiales de partida
con amoníaco en la amino-imino-isoindolenina nos sustituida
890. en el nitrógeno y convertir estos productos o sean sus sales
posteriormente con los citados derivados del amoníaco como
aminas primarias y secundarias, hidracina, hidroxilamina,
alcanolamina, etc. Esta reacción sustitutiva transcurre con
desdoblamiento de amoníaco, de modo completamente normal.
895. Lo más fácilmente transcurre la reacción con aminas prima-
rias, para lo que la velocidad de conversión frecuentemente
a temperatura local es suficientemente amplia. Para ello es
siempre ventajoso realizar la conversión en un medio disol-
vente. Como tales interesan en primer término alcoholes, es-
900. pecialmente metanol o también agua y formamida. En caso de
aminas líquidas, como por ejemplo etanolaminas, anisidina,
pueden actuar también un exceso de las mismas como medio di-
solvente. Al utilizarse las aminas primarias puede susti-
tuirse una vez solo el grupo amino o también el grupo amino
905. y el grupo imino. Las circunstancias son aquí tales, que
las aminas aromáticas débilmente básicas, como anilina, se
presentan en caso de condiciones suaves de reacción solo una
vez y únicamente a temperaturas más elevadas y en caso de
mayor duración de reacción, también una segunda vez. En las
910. aminas alifáticas primarias fuertemente básicas, por el con-



trario, se realiza la sustitución del grupo de imino tan fácilmente, que por lo general no pueden aislarse solo los derivados sustituidos en un nitrógeno. Al emplearse aminas secundarias pueden conservarse naturalmente solo los derivados sustituidos en un nitrógeno. Frecuentemente se logra también sustituir a la inversa el grupo de amino respectivamente imino mediante el tratamiento con amoníaco en exceso contra un grupo amino respectivamente imino insustituído.

915. El aislamiento de las -1-amino-3-imino-isoindole-
920. ninas así preparadas puede efectuarse del modo usual.

Aparte de la síntesis directa de los sencillos materiales de partida se obtiene también, si las combinaciones complejas de color amarillo hasta rojo y conteniendo cobre, que pueden obtenerse de ácidos o-arilenodicarbonicos, que
925. también pueden contener heteroátomos en ciclo aromático, de sus productos de sustitución nuclear capacitados en sí para la formación de ftalocianina o de sus derivados funcionales por calentamiento con sales de cobre y sustancias suministradoras de amoníaco y que contengan más de 1 átomo de cobre
930. en un residuo de o-arilo, son tratadas con tales agentes que estén capacitados para disolver directamente cobre monovalente o transformar éste a la forma bivalente y disolverlo después, para lo cual preferentemente se utiliza ácido nítrico y para lo que ventajosamente durante este tratamiento o a continuación del mismo, se añaden tales aniones, que con los
935. nuevos productos obtenidos, según el presente invento, constituyan sales difícilmente solubles, mientras que éstos no se produzcan ya con el ácido empleado. Las combinaciones complejas que contengan cobre, que son obtenidas de los o-arileno-
940. dinitrilos y sales de cobre en presencia de sustancias sumi-

194230



nistradoras de amoníaco a elevada temperatura y que contienen más de 1 átomo de cobre en un residuo de o-arilo, ya son conocidas. Su preparación puede efectuarse de las más distintas maneras, obteniéndose así combinaciones que según las condiciones de reacción empleadas se diferencian tanto en el aspecto exterior, ante todo en el color, así como también en sus cualidades físicas y químicas, como por ejemplo en la solubilidad y capacidad de reacción. Así puede variar el color de amarillo a rojo hasta marrón rojizo. En medios disolventes de elevado punto de ebullición, como quinolina, pueden ser más o menos fácilmente solubles o insolubles. Pero a todos estos procedimientos es común el que de ellos pueden obtenerse por tratamiento con tales agentes que sean capaces de disolver directamente cobre monovalente o después de la transformación en la forma bivalente como tal, los precisamente descritos nuevos productos intermedios de la síntesis ftalocianina, que contienen más de 1 átomo de cobre en un residuo de o-arilo.

La preparación de tales complejos de cobre está por ejemplo descrita en el "Fiat Final Report 1313, tomo 3, páginas 342, 344, 345. Allí se obtienen como sustancias difícilmente solubles hasta insolubles del ftalodinitrilo y cloruro cúprico o bromuro cúprico, para lo que se emplea de estos últimos más de 1 volumen referido a 1 molécula de ftalodinitrilo. La mezcla de ftalodinitrilo y de las citadas sales cúpricas se calienta en presencia de urea y formamidas a temperaturas hasta de unos 18°. Pueden obtenerse del todo generalmente de o-arilenodinitrilos o sales de cobre en presencia de urea o formamida solo a temperaturas casi idénticas. Las citadas conversiones pueden ejecutarse naturalmente



- también en presencia de medios disolventes indiferentes, como por ejemplo nitrobenzol o de los clorurobenzoles. Si se emplean por el contrario medios disolventes de muy elevado punto de ebullición, como por ejemplo quinolina, entonces no es necesario añadir materias de desdoblamiento amoniacal, como urea o formamida, sino que puede añadirse luego amoníaco como gas. Aparte de los o-dinitrilos pueden utilizarse para la preparación de las combinaciones complejas insolubles de cobre, o sea material de partida también los correspondientes ácidos o-dicarbónicos, sus productos de sustitución nuclear o también los derivados funcionales de los mismos conteniendo grupos carbonilos, que en sí están capacitados para la formación de ftalocianina y que arriba han sido ya descritos como material de partida para los nuevos productos intermedios. En este caso, deben añadirse aún los catalizadores anteriormente citados. Como tales, interesan los catalizadores conocidos de la preparación de ftalocianina, según el llamado procedimiento de urea, como por ejemplo molibdato de amonio y ácido de molibdeno. Las más favorables temperaturas de reacción están comprendidas entre 140 y 220° o más. En lugar del precitado cloruro respectivamente bromuro cúprico pueden tener aplicación naturalmente otras sales de cobre, como por ejemplo nitrato de cobre o acetato de cobre. Se obtendrán en todo caso los complejos de cobre difícilmente insolubles hasta insolubles, suponiendo que se emplee más de 1 volumen de sal de cobre en 1 volumen del ácido o-arilenodicarbónico respectivamente de sus derivados funcionales empleados. De ello se deduce que tales sales de cobre, que en las condiciones utilizadas de reacción no se disuelven o solo se disuelven muy mal en el medio de reacción, no deben emplearse en lo posi-
- 975.
- 980.
- 985.
- 990.
- 995.
- 1.000.



- ble, ya que de lo contrario pudiera surgir fácilmente una carencia de tales sales cúpricas disueltas en la mezcla de reacción y pudieran producirse las correspondientes ftalocianinas. Cítase también un procedimiento para la preparación de los complejos de cobre, que permite preparar las combinaciones complejas a temperatura local o solo poco elevada. A título de ejemplo, se realiza éste de tal forma que los arilenodinitrilos se disuelven en un alcohol bajo, por ejemplo quetano e introduciendo después de añadido un exceso de cloruro cúprico (más de 1 molécula de cloruro cúprico en 1 volumen del o-dinitrilo) amoníaco gaseoso. Si en lugar de alcoholes se toman otros medios disolventes, que posean al menos una reducida capacidad disolvente para las combinaciones de cobre con el amoníaco introducido, como por ejemplo quetonas o bases terciarias, entonces será mayormente preciso elegir más elevadas temperaturas de reacción. En un caso dado, puede ser entonces también necesario emplear el amoníaco bajo presión, pero el amoníaco puede ser asimismo sustituido por sus sales. Como sales de cobre pueden tomarse entonces, aparte las sales del cobre monovalente, las de cobre bivalente o el hidróxido del cobre bivalente. Las combinaciones complejas de cobre obtenidas de las combinaciones de cobre bivalente, tienen por lo general un color gris azulado.
- 1.005. oión de los complejos de cobre, que permite preparar las combinaciones complejas a temperatura local o solo poco elevada. A título de ejemplo, se realiza éste de tal forma que los arilenodinitrilos se disuelven en un alcohol bajo, por ejemplo quetano e introduciendo después de añadido un exceso de cloruro cúprico (más de 1 molécula de cloruro cúprico en 1 volumen del o-dinitrilo) amoníaco gaseoso. Si en lugar de alcoholes se toman otros medios disolventes, que posean al menos una reducida capacidad disolvente para las combinaciones de cobre con el amoníaco introducido, como por ejemplo quetonas o bases terciarias, entonces será mayormente preciso elegir más elevadas temperaturas de reacción. En un caso dado, puede ser entonces también necesario emplear el amoníaco bajo presión, pero el amoníaco puede ser asimismo sustituido por sus sales. Como sales de cobre pueden tomarse entonces, aparte las sales del cobre monovalente, las de cobre bivalente o el hidróxido del cobre bivalente. Las combinaciones complejas de cobre obtenidas de las combinaciones de cobre bivalente, tienen por lo general un color gris azulado.
- 1.010. so de cloruro cúprico (más de 1 molécula de cloruro cúprico en 1 volumen del o-dinitrilo) amoníaco gaseoso. Si en lugar de alcoholes se toman otros medios disolventes, que posean al menos una reducida capacidad disolvente para las combinaciones de cobre con el amoníaco introducido, como por ejemplo quetonas o bases terciarias, entonces será mayormente preciso elegir más elevadas temperaturas de reacción. En un caso dado, puede ser entonces también necesario emplear el amoníaco bajo presión, pero el amoníaco puede ser asimismo sustituido por sus sales. Como sales de cobre pueden tomarse entonces, aparte las sales del cobre monovalente, las de cobre bivalente o el hidróxido del cobre bivalente. Las combinaciones complejas de cobre obtenidas de las combinaciones de cobre bivalente, tienen por lo general un color gris azulado.
1015. plo quetonas o bases terciarias, entonces será mayormente preciso elegir más elevadas temperaturas de reacción. En un caso dado, puede ser entonces también necesario emplear el amoníaco bajo presión, pero el amoníaco puede ser asimismo sustituido por sus sales. Como sales de cobre pueden tomarse entonces, aparte las sales del cobre monovalente, las de cobre bivalente o el hidróxido del cobre bivalente. Las combinaciones complejas de cobre obtenidas de las combinaciones de cobre bivalente, tienen por lo general un color gris azulado.
1020. se entonces, aparte las sales del cobre monovalente, las de cobre bivalente o el hidróxido del cobre bivalente. Las combinaciones complejas de cobre obtenidas de las combinaciones de cobre bivalente, tienen por lo general un color gris azulado.
1025. La descomposición de las combinaciones complejas de cobre se efectúa, como ya se ha dicho, con tales agentes capaces de extraer por disolución el cobre complejo y en parte muy sólidamente ligado y destruir con ello el complejo, mientras que de otra parte no deben saponificar la 1-amino-3-imino-isoindolenina que vaya produciéndose. Como más favorablemente
1030. isoindolenina que vaya produciéndose. Como más favorablemente



194230

- se han mostrado los ácidos minerales y los alcalicianidos, mientras que en el caso de los ácidos minerales y en evitación de una saponificación de los nuevos productos intermedios, se trabaja en lo posible con los ácidos exentos de agua y a temperaturas todo lo posiblemente bajas, por ejemplo convenientemente bajo refrigeración de hielo, o empleando los ácidos minerales solo en tales cantidades, que al final de la reacción no reaccione ya la mezcla como ácido mineral. La saponificación de la 1-amino-3-imino-isoindolenina será ante todo también por la presencia de tales aniones, que con la primera formen sales insolubles, evitada respectivamente disminuída. Tales aniones son por ejemplo del ácido nítrico y de los ácidos arilosulfónicos. De ello se deducen las especiales ventajas del empleo de ácido concentrado para la descomposición. Con la observancia de las precitadas condiciones puede lograrse también un ácido sulfúrico concentrado, que contenga algo de trióxido sulfúrico, o con mezclas de ácidos minerales fuertes con ácidos orgánicos exentos de agua, buenos resultados. Se ha mostrado que para el logro de una reacción normal y rápida en aquellos casos en que el ácido mismo no actúe de modo oxidante, es conveniente añadir medios de acción oxidante, como superóxido de hidrógeno, perácidos orgánicos o inorgánicos, etc. Al emplearse tales ácidos que con las propias amino-imino-isoindoleninas no formen sales insolubles, es por los motivos ya anteriormente expuestos aconsejable añadir durante la descomposición los aniones que constituyen las citadas sales difícilmente solubles, como por ejemplo las del ácido toluol-sulfónico, ácido naftalina-sulfónico o ácido naftalina-disulfónico o nitraciones. Si por el contrario se efectúa la descomposición con los alcalicia-
- 1035.
- 1040.
- 1045.
- 1050.
- 1055.
- 1060.

194230¹⁷



- nidos, entonces no es preciso añadir los citados aniones, porque las 1-amino-3-imino-isoindoleninas constituidas en la solución cianídica de reacción alcalina existen en forma de las bases libres, que en ellas son difícilmente solubles y cristalizan inmediatamente. Debido a ello son ampliamente
1065. retraídas de las influencias saponificadoras de la solución alcalina, Como cianuros adecuados figuran en primer término el cianuro potásico y el sódico, que convenientemente se emplean en forma de sus soluciones acuosas. Su cuantía debe
1070. ser al menos tal, que con los iones de cobre disueltos puedan formar las correspondientes combinaciones complejas de álcali-cobre-cianuro. El aislamiento de las así obtenidas sales difícilmente solubles de 1-amino-3-imino-isoindolenina puede efectuarse en forma conocida por simple separación. Una preferente forma de ejecución consiste por ejemplo, en que después de la descomposición de las combinaciones complejas de
1075. cobre se vuelvan las soluciones de ácido mineral sobre hielo o se diluyen bajo perfecta refrigeración con agua, mientras que las sales difícilmente solubles de las 1-amino-3-imino-
1080. isoindoleninas se desprenden en el acto. En los casos en los que en la descomposición no fueran añadidos los precitados aniones, pueden eliminarse de las soluciones acuosas las 1-amino-3-imino-isoindoleninas por adición posterior de estos aniones, en caso dado después de neutralización de los
1085. ácidos minerales. Esto puede realizarse por ejemplo de tal forma que al agua congelada a la que es llevado el ácido concentrado, se agrega la cantidad de alcali al menos equivalente para la neutralización de los ácidos, como amoníaco, legía, alcalina, carbonatos alcalinos o bicarbonatos. En caso de la
1090. descomposición con los álcali-cianuros pueden separarse fácil-

194230

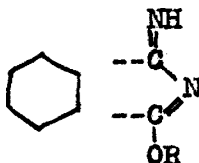


mente en forma conocida las 1-amino-3-imino-isoindoleninas cristalizadas después de la completa descomposición de los complejos.

Las 1-amino-3-imino-isoindoleninas preparadas, según el procedimiento descrito son nuevas. Son incoloras hasta de colorido amarillo y cristalizan mayormente bien. En estado cristalizado son consistentes y susceptibles de almacenarse. Sus puntos de fusión son generalmente superiores a 100°. Al intentarse fusionarlas, desdoblan mayormente ya amoníaco, o sea en el caso de las sustituidas, los correspondientes derivados de las mismas y se descomponen, quedando subsistentes fusiones amarillas.

B) La preparación de imino-isoindoleninas, que en posición 1 llevan un grupo $-OR_1-$ y en las cuales es $n - 1$, puede efectuarse a título de ejemplo de tal modo que los o-arilodinitrilos o sus productos de sustitución nuclear en sí capacitados para la formación de ftalocianina se tratan en alcoholes o en mezclas de éstos con otros medios disolventes en cantidades preferentemente equimolares de alcoholatos alcali-metálicos o tales agentes, que reaccionen como tales y seprando en forma conocida los productos cristalinicos desprendidos ya durante la reacción o en caso dado, después de la refrigeración.

Se puede atribuir a las nuevas combinaciones de constitución de la 1-amino-3-imino-isoindolenina:



Las mismas pueden contener aun 1 molécula de alcohol adherida



a la doble ligazón del ciclo heterocíclico.

- Para la preparación de las 1-amino-3-imino-isoindoleninas según el presente procedimiento interesa como material de partida en primer término el ftalodinitrilo y en segundo término también los -dinitrilos polinucleares, como naftalina-2-3-dinitrilo y -o-dinitrilos heterocíclicos, como piridina-2-3-dinitrilo, así como sus productos de sustitución nuclear, como 4-metilo-ftalodinitrilo, 4-butilo-ftalodinitrilo terciario, 3-4-diciandifenilo, así como los ftalodinitrilos sustituidos por grupos alcoxi-fenoxi-sulfoácidos y 1,2,4,5-tetracianbenzol, es decir, tales productos de sustitución nuclear de los -o-arilenodinitrilos, que en sí están capacitados para la formación de ftalocianina. Según, haya sido de los citados materiales de partido el elegido, se obtendrán después los correspondientes derivados polinucleares o también sustituidos de la alcoxi-imino-isoindolenina.
- 1125.
- 1130.
- 1135.

- Los adecuados alcoholatos alcali-metálicos son por ejemplo los del sodio, potasa, litio, pudiendo constar el componente de alcohol de alcoholes monovalentes como alcohol de metilo, etilo, isopropilo y butilo o también de alcoholes más elevados. Con igual éxito pueden ser empleados también los alcoholatos de alcoholes polivalentes, como por ejemplo de glicoles o de la glicerina. En lugar de los alcoholatos alcali-metálicos pueden tomarse naturalmente también aquellos agentes de acción igual a la de los citados alcoholatos. Como ejemplo citaremos una solución de amido sódico en un alcohol monovalente bajo. También las soluciones de los hidróxidos alcalinos en alcoholes interesan para la realización de la presente reacción. No es absolutamente necesario introducir
- 1140.
- 1145.
- 1150.

194230

17



los alcoholatos previamente formados en la mezcla de reacción, sino que también puede añadirse el metal alcalino, como tal en la solución alcohólica del o-arilenodinitrilo.

- Las alcoxi-imino-isoindoleninas monómeras que se producen en la conversión muestran inclinación, como más abajo se detalla, a condensarse consigo mismo bajo eliminación de alcohol. A esto puede oponerse una acción contraria, cuidando de que suficientes cantidades de activos alcoxi-grupos estén en contra. De ello se deduce que la cantidad de los precitados alcoholatos, respectivamente de los agentes utilizados en su lugar empleada para la realización de la conversión, no sea demasiado escasa. Por lo general no debe emplearse menos de 1/2 molécula del alcoholato respectivamente de los agentes utilizados en su lugar, referido al o-arilenodinitrilo. Convenientemente se tomará 1 volumen o también más del alcoholato.
- 1155.
- 1160.
- 1165.

- Puede hacerse la conversión también en presencia de otro medio disolvente. Como tales, citaremos como ejemplo, benzol, toluol o asimismo hidrocarburos alifáticos, tetrahidrofurano, dioxano, amoníaco líquido. Entonces es de especial ventaja trabajar con las precitadas cantidades mayores de alcoholatos. Como medio disolvente especialmente valioso para la realización de la presente reacción se ha mostrado el amoníaco líquido, que se emplea en combinación con los alcoholatos alcali-metálicos, que ofrece la ventaja de que la reacción transcurre en ella con muy elevada rapidez y en buen rendimiento da lugar a productos de reacción muy puros y bien aislables. Los nuevos productos intermedios monómeros son materias extraordinariamente capaces de reaccionar, en las que tanto el grupo alcoxi, como también el grupo imino son muy movibles. Así
- 1170.
- 1175.
- 1180.



194230

por ejemplo, deja el grupo alcoxi sustituirse fácilmente por un grupo amino.

1185. Las combinaciones mono-alcoxi-monómeras primaria- mente producidas desprenden por regla general, al tratarse de las de alcoholes monovalentes bajos, otra molécula de alcohol y se adhieren en el aislamiento como tales combinaciones dialcoxi. El segundo grupo alcoxi pasa así supuestamente bien a la posición -1 bajo formación de acetatos o también a la posición -3. El oxígeno del alcohol pasa al átomo colindante de nitrógeno.

1190. Los nuevos productos preparados, según el presente procedimiento son valiosos productos intermedios para la síntesis químico-orgánica.

1195. C) Las alcoxi-iminoisocindoleninas, es decir, aquellas iminoisocindoleninas que en posición-1 están sustituidas por un grupo OR_1 y en las que n de la fórmula general anteriormente indicada es mayor que 1, pueden obtenerse de manera sencilla en forma pura de la disolución de reacción, que por ejemplo en la acción de alcoholatos alcali-metálicos sobre o-arilo-dinitrilos se obtienen en alcoholatos, si las combinaciones alcoxi-iminoisocindoleninas que en la disolución reactiva existen disueltas como sales alcali-metálicas, después de haberlas trasladado en caso dado con ácidos a las combinaciones exentas de metales, por adición de tales medios disolventes que disminuyan la solubilidad de las alcoxi-combinaciones respectivamente de sus sales alcali-metálicas o para el caso, de que en su preparación se adicionen medios disolventes indiferentes, eliminándolas por separación de los componentes bien solubles y apartándolas en forma conocida.

1205. 1210. La preparación de las alcoxi-imino-isocindoleninas

194230

17 OCT



condensadas puede realizarse con arreglo a procedimientos parecidos a los mismos, pero que están descritos para la preparación de alcoxi-combinaciones monómeras, es decir, dejando actuar sobre los o-arilodinitrilos o sus productos de

1215. sustitución nuclear capacitados en sí para la formación de ftalocianina en alcoholes o en mezclas de éstos con otros medios de disolución, alcoholatos alcali-metálicos o tales agentes que reaccionen como alcoholatos alcali-metálicos. También se ha mostrado que mayormente se obtienen alcoxi-combinaciones o solo condensadas, si se observa una o varias de las condiciones a continuación descritas.

1220. 1) Empleo de los alcoholatos alcali-metálicos en cantidades inferiores a las moleculares, para lo que frecuentemente basta ya 1/10 de mol. del alcoholato alcali-metálico en 1 mol. de arilenodinitrilo.

1225. 2) Calentamiento a temperaturas más elevadas, debiendo en efecto evitarse el empleo de temperaturas demasiado altas, ya que entonces puede producirse una descomposición parcial y con ello disminución del rendimiento o también la formación de la ftalocianina.

1230. 3) El trabajo en medios disolventes indiferentes o en mezclas de los mismos con alcoholes. Como medios disolventes indiferentes, pueden interesar materias hidrocarbónicas, como benzol, toluol, dicano, así como cloroformo, piridina, dimetilformamida, tetrahidrofurano, entre otros.

1235. 4) Empleo de alcoholes más elevadamente moleculares. La modalidad de trabajo más favorable para el aislamiento depende en primer término de la composición de la solución de reacción y también del carácter de los componentes de alcohol empleados. Si se ha trabajado sin adición de un
- 1240.



- medio disolvente indiferente, basta frecuentemente añadir un medio disolvente en el que las alcoxi-combinaciones condensadas no sean solubles, para lo que convenientemente se comprime al vacío la solución alcohólica del producto de reacción. Como medios reductores de la solubilidad de las alcoxi-combinaciones citaremos por ejemplo, hidrocarburos como ligroina. Pero también pueden, siempre y cuando existan en la solución de reacción solo alcoholes o medios disolventes mezclables con agua, eliminar las alcoxi-combinaciones por adición de agua o soluciones acuosas de sal como soluciones de cloruro de sodio o de acetato de sodio y separándolas en forma conocida. Naturalmente puede introducirse también la solución alcohólica de las alcoxi-combinaciones en caso dado comprimidas en los medios citados respectivamente soluciones de sal. Con este modo de trabajos se obtienen las sales alcali-metálicas de las alcoxi-combinaciones.
- 1245.
- 1250.
- 1255.

- Si por el contrario desean aislarse las alcoxi-combinaciones exentas de alcalis metálicos, entonces deberá procederse convenientemente de tal modo, que se trate la solución de reacción con ácidos como por ejemplo di-óxido de carbono, ácido fórmico, ácido acético o también ácido muriático y separando las sales alcali-metálicas eliminadas de éstos ácidos juntamente con las partículas producidas de las alcoxi-combinaciones en forma conocida. De las soluciones incoloras hasta como máximo débilmente coloreadas así obtenidas pueden conseguirse de igual forma las alcoxi-combinaciones exentas de alcalis metálicos aún aisladas.
- 1260.
- 1265.

- En los casos, en que la solución de reacción contiene ya desde la preparación medios disolventes indiferentes, puede efectuarse el aislamiento de tal modo que se separa
- 1270.

194230



- el componente solubilizador siempre y cuando no sea muy difícilmente volátil, inyectando a través gases inertes, eliminándose así las combinaciones de sodio en forma de cuerpos profundamente amarillos. De la lejía madre pueden
1275. obtenerse, por fluidificación con ligroina u otros hidrocarbonos, en caso dado otros partícipes. Mayormente será ventajoso realizar el aislamiento a temperaturas posiblemente bajas, ante todo en aquellos casos, en los que como componente de alcohol se han empleado alcoholes polivalentes, ya que entonces desaparece mayormente la cuantía principal del producto.
- 1280.

- Las alcoxi-imino-isoindoleninas condensadas adheridas de la forma precedentemente descrita son combinaciones de color amarillo claro hasta incoloras, en parte cristalizadas y en parte amorfas, que se disuelven en muchos medios disolventes, por ejemplo, piridina o alcoholes. Su solubilidad depende ampliamente del grado de condensación y del hecho de que aún contengan alcohol adherido. Las más elevadamente moleculares son por lo general más difícilmente solubles, mientras que los productos adherentes de alcohol son por lo general más fácilmente solubles a igual graduación de condensación. Al tratarse de cristalizar los productos adherentes de alcohol, se desdoblará mayormente ya alcohol, mientras que las más difícilmente solubles, es decir, las combinaciones más pobres en grupos alcoxi se eliminan. Los productos de condensación pueden existir en forma de cadena, que es producida por 2 hasta unas 6 moléculas de la alcoxi-imino-isoindolenina monómera, o en caso dado también como ciclo, no existiendo entonces ya naturalmente más grupos alcoxi, mientras que los grupos alcoxi procedentes del alcohol adherido
- 1285.
- 1290.
- 1295.
- 1300.



194230

pueden estar aún presentes.

- En el calentamiento seco no se obtienen productos fuertes de fusión o descomposición, sino que contrariamente se reunen paulatinamente las alcoxi-combinaciones condensadas a temperaturas superiores a 100° con formación de productos verdes hasta azules. Con hidróxidos alcalinos se transforman fácilmente en las sales alcali-metálicas de color profundamente amarillo. Con hidrosulfito de sodio y lejía alcalina dan las soluciones de las combinaciones condensadas de alcoxi-iminoisoindolenina en agua de piridina unas leuco-combinaciones azules.
- 1305.
- 1310.

Según el grado de condensación de las presentes alcoxi-combinaciones se obtienen sales alcalinas de diferente coloración y con hidrosulfito leuco-combinaciones azules hasta un azul violeta.

1315.

La preparación de las iminoisoindoleninas condensadas que contengan metales pesados puede efectuarse por ejemplo de tal modo que sobre los o-arilodinitrilos dejan actuarse sales de cobre en medios disolventes orgánicos en condiciones más suaves que las usuales en la formación de ftalocianina y separando los productos obtenidos.

1320.

Como material de partida para este procedimiento interesan los derivados exentos de grupos de carbonilos de los ácidos o-arilendicarbónicos en sí capacitados para la formación de ftalocianina, así como sus productos de sustitución nuclear en sí capacitados para la formación de ftalocianina, a los que también pertenecen los de ciclo condensado y aquellos con heteroátomos en el ciclo arílico. Como ejemplo citaremos el ftalodinitrilo, 1,2,4,5-tetracianbenzol, los éteres o-cianbenciminos, los ftalodinitrilos de alcalis

1325.

1330.

194230¹⁷ OCT



sustituídos, como el 4-metilo-ftalodinitrilo y el 4-butilo-ftalodinitrilo terciario, el 3,4-diciandifenilo, así como los ftalodinitrilos sustituídos por grupos alcoxí, fenoxi, y sulfoácidos y por halógenos. Como dinitrilo poli-nucleares 1335. se citarán el dinitrilo-2,3-naftalínico y como dinitrilo heterocíclico, la 2,3-dicianpiridina.

Como sal de cobre interesan tanto las del cobre monovalente como los halogenatos y rodenatos, así como también las de cobre bivalente, como el nitrato, acetato, formiato, etc. Medios disolventes adecuados, en los que puede 1340. llevarse a cabo la reacción, son tanto los hidrocarburos aromáticos y sus productos de sustitución, como por ejemplo, naftalina, nitrobenzol, o-diclorobenzol, así como también bases terciarias, como por ejemplo, piridina. Estos medios 1345. disolventes pueden emplearse por sí solos o mezclados entre sí.

La reacción se realiza convenientemente en tales condiciones, en que no se produzcan en lo posible mayores cantidades de ftalocianina. Esto se logra de una parte por 1350. la aleación de la sal de cobre y medio de disolución y de otra parte por la observancia de temperaturas inferiores a las usuales para la formación de ftalocianina. El nitrato de cobre por ejemplo muestra poca inclinación a la formación de ftalocianina en las condiciones indicadas de reacción.

En su consecuencia, pueden observarse al trabajar con nitrato de cobre temperaturas de reacción algo más elevadas, sin que se produzca ftalocianina, mientras que en las otras sales es mayormente ventajoso, trabajar a temperaturas algo más bajas. La temperatura óptima para conversiones en bases 1355. aromáticas está comprendida entre 60 y 80° en otros medios 1360.

194 230



disolventes entre 80 y 140°.

1365. La composición de las poli-isoindoleninas conteniendo cobre obtenidas según el presente procedimiento oscila según la proporción empleada de sal de cobre y o-arilodinitrilo. La proporción molecular a emplear de sal de cobre y dinitrilo puede oscilar entre 1 : 1 hasta 1 : 6. Preferentemente se toma 1 mol. de sal de cobre, para 2 - 3 moléculas de dinitrilo.

1370. Los métodos a emplear para el aislamiento se rijan por el hecho de que los productos así obtenidos existen disueltos en la mezcla de reacción o si ya están eliminados de éstas. En el primer caso, es decir, al existir la solución, se desprenden las poli-isoindoleninas por adición de tales agentes, que reduzcan su solubilidad en los medios disolventes, como por ejemplo, por agua o soluciones muriáticas, por ejemplo soluciones acuosas de cloruro de sodio o acetato de sodio o por ligroina.

1375. En el caso de que hayan sido ya eliminados durante la reacción, serán separados según los métodos usuales.

1380. Las relaciones de solubilidad en la mezcla de reacción varían con la naturaleza de la sal de cobre empleada y del medio disolvente. Así, por ejemplo, los productos obtenidos con ayuda de nitrato de cobre o acetato de cobre son difícilmente solubles. Los productos obtenidos con ayuda de sales cúpricas monovalentes son contrariamente fácilmente solubles, tanto en piridina, como también en nitrobenzol. Por tratamiento posterior de las poli-isoindoleninas conteniendo cobre así obtenidas con ácidos pueden transformarse también las difícilmente solubles en formas más fácilmente solubles. Este tratamiento de ácidos se realizará más ventajosamente en medios

1385.

1390.



194230

- disolventes orgánicos mezclables con agua, suspendiéndolos por ejemplo en acetona, alcoholes o piridina y tratándolos con precaución con ácido muriático. Así se obtiene en el caso de productos conteniendo nitrato, combinaciones que efectivamente son en acetona difícilmente solubles, pero en metanol fácilmente solubles. De los valores del análisis cuantitativo elemental se desprende, que los productos obtenidos según este procedimiento contienen, según su modo de preparación en 1 átomo de cobre por regla general de 4 - 6
1395. residuos de imino-isoindolenina y 1 - 2 residuos negativos por ejemplo iones de hidróxilo o residuos ácidos y en caso dado también 1 o varias moléculas de un alcohol o agua, si han sido tratados con estos últimos medios.

- Las pol-isoindoleninas conteniendo metal pueden obtenerse no solo por síntesis de o-arilodinitrilos, sino también de otros productos intermedios de la síntesis de ftalocianina. Así por ejemplo, pueden obtenerse las poli-isoindoleninas conteniendo metales, si por ejemplo las 1-amino-3-imino-isoindoleninas obtenibles de o-arilenodinitrilos y amoníaco respectivamente de sus derivados se transforman con combinaciones solubles de metales pesados y separando las metal-amino-imino-isoindoleninas de más elevadas moléculas difícilmente solubles.
- 1405.
- 1410.

- Como materiales de partida interesan las 1-amino-3-imino-isoindoleninas monómeras y también condensadas descritas bajo 1). La transformación se realiza preferentemente en presencia de medios disolventes orgánicos, como por ejemplo en alcoholes o piridina. Según las condiciones de reacción empleadas y según la naturaleza del metal empleado se obtienen combinaciones complejas con variable contenido de
- 1415.
- 1420.



194230

- metal. Si los medios disolventes adicionados contienen agua o alcohol, pueden adherirse también éstos a las combinaciones complejas. Si se transforma por ejemplo, 1 molécula de una 1-amino-3-imino-isoindolenina en 1 molécula de cloruro de cobre a temperatura local, entonces se obtiene una combinación bien cristalizada, que contiene 1 molécula de cloruro de cobre en 1 molécula de la 1-amino-3-imino-isoindolenina monómera. Correspondientemente pueden prepararse también tales combinaciones, que contengan 2,3,4,5 o 6 moléculas de
1425. 1-amino-3-iminoisoindolenina en 1 molécula de sal de metales pesados. Las adecuadas sales de metales pesados son por ejemplo las del cobalto, níquel, cobre, cromo, hierro, plomo, etc. Si por el contrario se efectúa la transformación a temperaturas más elevadas, por ejemplo de 70 - 120°, entonces
1430. reaccionan las distintas moléculas de la 1-amino-3-iminoisoindolenina dentro de la combinación metálica compleja entre sí con desdoblamiento de amoníaco, produciéndose así productos de condensación más elevadamente moleculares, que son parecidos a los que son obtenido en la transformación de
1435. 1-amino-3-iminoisoindoleninas condensadas con sales metálicas en frío. La condensación puede progresar tanto, que de 4 respectivamente 6 moléculas de 1-amino-3-iminoisoindoleninas con desdoblamiento de 4 respectivamente 6 moléculas de amoníaco respectivamente en caso de las 1-amino-3-iminoisoindoleninas N-sustituídas de la correspondiente amina se produzcan posibles ciclos cerrados con 1 átomo de metal. Si la transformación de las 1-amino-3-iminoisoindoleninas con los metales constitutivos de complejos se efectúa a temperaturas aún más elevadas, por ejemplo hasta 150°, entonces se producen
1440. aparte de las precitadas combinaciones mayores o menores can-
- 1445.
- 1450.



- tidades del correspondiente metalftalocianina, si no están en contra cantidades relativamente grandes de sales metálicas, por ejemplo 1 molécula o más, referido a 1 molécula de 1-amino-3-iminoisoindolenina. En el último caso se obtienen
1455. combinaciones metálicas difícilmente solubles hasta insolubles. Teniendo en consideración las posibilidades de combinación con los diferentes materiales de partida y sales de metales pesados, así como las posibles variaciones en las relaciones moleculares y temperaturas puede prepararse así
1460. un gran número de las variadísimas combinaciones metálicas bien caracterizadas de las 1-amino-3-iminoisoindoleninas. Las nuevas combinaciones metálicas complejas están múltiplemente bien cristalizadas y muestran los más variados colores, como verde, violeta, amarillo, gris o rojo o pueden ser también incoloras. Son solubles en ácido sulfúrico concentrado. Con ácido nítrico concentrado y siempre y cuando que debido a elevadas temperaturas de preparación no haya tenido
1465. lugar la formación de ciclos o una amplia condensación de las distintas moléculas de 1-amino-3-iminoisoindoleninas entre sí, vuelve a recuperarse después de la fluidificación
1470. las 1-amino-3-iminoisoindoleninas en forma de sus nitratos. En medios disolventes orgánicos son las combinaciones metálicas que contienen aniones mayormente insolubles, pero en alcoholes polivalentes y amidos ácidos, por ejemplo, dimetilofor-
1475. mada, son las obtenidas a baja temperatura frecuentemente bien solubles.

Aparte de las 1-amino-3-iminoisoindoleninas precedentemente citadas se obtienen poli-iminoisoindoleninas conteniendo metales pesados también cuando por ejemplo, las

1480. 1-alcoxi-3-iminoisoindoleninas condensadas obtenibles de los

194230

17



o-arilenodinitrilos con alcoholatos alcali-metálicos, se transforman con combinaciones solubles de metales pesados convenientemente en medios disolventes orgánicos y eliminan las combinaciones producidas de metales pesados con adición de aquellas materias, que disminuyan su solubilidad. La transformación puede ser realizada con los 1-alcoxi-3-imino-iscindoleninas condensadas descritas bajo 6) y también con los productos obtenidos según indicaciones de Linstead and Lowe (journal of the Chemical Society, London, 1934). Como medios disolventes, en los que la transformación se ejecuta preferentemente, cítanse por ejemplo, alcoholes, dioxano, dimetilformamida y piridina.

Como sales de metales pesados interesan aquellos metales pesados, que en sí están capacitados para la formación de ftalocianinas. Estos son por ejemplo, el cobre, níquel, cobalto, plomo, estaño, hierro y cromo, mientras que los metales monovalentes, como por ejemplo cobre monovalente, muestran inclinación a formar durante la transformación a temperaturas más elevadas menores o mayores cantidades de ftalocianinas. Los aniones de las sales de metales pesados ejercen una influencia en la transformación. Esencial es solo que las sales de metales pesados son al menos algo solubles en los medios disolventes o mezclas de medios disolventes empleados, por lo que puede llevarse a cabo la transformación de iones. Según la solubilidad de la sal de metales pesados empleada se precisará un menor o mayor tiempo, hasta que la transformación está completamente terminada. Así, por ejemplo está la transformación parcialmente ya terminada al cabo de pocos segundos, mientras que en otros casos puede ser necesario remover hasta 24 o más horas. En lugar de aislar



1515. primero las alcoxi-iminoisoindoleninas, pueden transformarse las mismas naturalmente también en sus soluciones de reacción como se adhieren en su preparación. Para poder disolver más fácilmente las alcoxi-combinaciones aisladas, puede añadirse una solución alcohólica de un alcoholato metálico.

1520. Las combinaciones producidas de metales pesados son eliminadas de sus disoluciones con adición de tales materias, que reduzcan su solubilidad. Como tales interesan de una parte hidrocarburos alifáticos o éter y en el caso de que la transformación se hubiese realizado en un medio disolvente mezclable con agua, como en alcoholes, dioxano, dimetilformamida o piridina, también disoluciones de agua o sal.

1525. Las combinaciones de metales pesados así obtenidas son sustancias mayormente amorfas, casi incoloras hasta marrón rojizo, que son solubles en muchos medios orgánicos disolventes. En alcoholes, formamida, etc., son las mismas por el contrario más difícilmente solubles. Mediante ácidos pueden ser fácilmente hidrolizados hasta el correspondiente imido de ácido dicarbónico. Las combinaciones de metales pe-

1530. sados, por el contrario, que se han obtenido en presencia de materias básicas como amoníaco o piperidina de las alcoxi-combinaciones, son por el contrario más resistentes a los ácidos. Si se disuelven por ejemplo en ácido sulfúrico concentrado, entonces se transforman generalmente ya a temperaturas locales en ftalocianinas. En ácido fórmico frío se disuelven con color rojo, que al calentarse pasa por violeta a azul, desprendiéndose finalmente ftalocianinas.

1540. También se obtienen poli-iminoisoindoleninas conteniendo cobalto, si se somete el ácido ftálico respectivamente el anhídrido de ácido ftálico o tales derivados funciona-

194 230¹⁷



- les de los mismos, que estén capacitados para la formación de ftalocianinas, en presencia de sales de cobalto a las condiciones imperantes para la formación de ftalocianina e interrumpe la reacción, tan pronto como se hayan producido considerables cantidades de un producto amarillo-marrón de transformación, pero antes de que se hayan producido considerables cantidades de ftalocianina de cobalto. Preferentemente se trabaja a temperaturas algo más bajas que las óptimas para la formación de ftalocianina. Como mejores han resultado las temperaturas de 160 - 170°. En muchos casos no puede impedirse sin embargo, que se produzcan también aparte determinadas cantidades de ftalocianina de cobalto. En éstos, puede separarse la nueva combinación compleja de cobalto de la ftalocianina de cobalto a base de su mejor solubilidad. Caso de que la transformación se efectúe en presencia de medios disolventes, se elimina la nueva combinación compleja de cobalto de la mezcla de reacción en forma cristalizada y puede ser aislada por filtración.
- 1545.
- 1550.
- 1555.

- El aislamiento de las nuevas combinaciones complejas de cobalto de las mezclas de reacción y su purificación pueden realizarse por ejemplo de tal modo, que se trata el producto bruto en presencia de alcoholes como metanol y alcalis fuertes como lejía sódica. En este caso se disuelven las nuevas combinaciones complejas de cobalto con color marrón rojizo, mientras que la ftalocianina de cobalto eventualmente existente queda sin disolver.
- 1560.
- 1565.

- Los complejos de hidróxido pueden ser eliminados de esta solución bien por tratamiento con agua o por adición de ácidos débiles, como ácido sacárico. Otra posibilidad consiste en que se trata el producto bruto en presencia de alco-
- 1570.

194230⁷ OCT



holes, como metanol, con ácidos fuertes, como ácido sulfúrico o ácido muriático, disolviéndose así las nuevas combinaciones complejas de cobalto y pudiendo ser separados después de la solución por adición de agua.

1575. Las combinaciones complejas de cobalto así obtenidas contienen aparte de cobalto también grupos hidróxilos o aniones, procediendo estos últimos de la sal de cobalto empleada. Por tratamiento con medios alcalinos pueden sustituirse los aniones por grupos hidróxilos, mientras que a la

1580. inversa por tratamientos con ácidos concentrados penetran los aminos de éstos en el complejo y sustituyen a los primitivamente existentes. Como característica para las nuevas combinaciones complejas de cobalto, citaremos los valores analíticos para el complejo hidróxilo:

1585. Co = 6,55 %
 N = 18,85 %

Un complejo conteniendo cloro ha acusado los siguientes valores analíticos:

 CO = 6,5 %
1590. N = 8,6 %

Las nuevas poli-iminoisoindoleninas condensadas estables que contienen metales pesados no solo pueden obtenerse de materiales simples de partida, como ácidos -o-arilenodicarbónicos, amino-iminoisoindoleninas y alcoxi-iminoisoindoleninas, sino

1595. también dejando actuar ácido nítrico fuerte sobre ftalocianinas, suspendidas en medios disolventes orgánicos y tratando las combinaciones primarias producidas con materias básicas.

Para la realización de esta reacción son adecuadas ftalocianinas tanto metálicas como exentas de metales, como por ejemplo, ftalocianina de cobre. cobalto, níquel y hierro, siendo

1600.

194230



1605. en este caso completamente indiferente el procedimiento por el que se hubieran obtenido las ftalocianinas, que también pueden ser sustituidas. Como medios orgánicos de suspensión interesan tanto los hidrocarburos alifáticos o aromáticos o sus productos de sustitución, como toluol, nitrobenzol, así como alcoholes y ácidos orgánicos, como ácido acético. También las mezclas de los mismos entre sí o estos medios disolventes juntamente con bases terciarias, como por ejemplo, piridina, pueden ser empleadas.

1610. El ácido nítrico empleado debe ser posiblemente concentrado. Así transcurrirá la reacción por ejemplo, con un ácido tal, que tenga un peso específico de 1,5, especialmente bien. La cuantía del ácido nítrico a emplear oscila dentro de amplios límites y así interesan ya cantidades muy

1615. inferiores a las de ftalocianinas, así como cantidades que suponen un múltiplo de las de materia colorante. La acción del ácido nítrico parece discurrir en distintos escalones. Así puede observarse, que al emplearse poco ácido nítrico se produce en las ftalocianinas, en las que el metal puede

1620. surgir en la molécula en distintos grados de valoración, como por ejemplo en la ftalocianina de cobalto, la ftalocianina con el mayor grado de valoración del metal. En la sucesiva acción del ácido nítrico se obtienen luego productos parecidos a los descritos en el Fiat Final Report 1313, volumen III,

1625. página 343, y que ahora pueden obtenerse en forma pura, al emplearse el nitrobenzol como medio de suspensión.

Estos productos profundamente azules-violeta obtenidos en la primitiva fábrica de I.G. en Ludwigshafen por acción de ácido nítrico fluidificado sobre ftalocianinas en suspensión ácido sulfúrico acuosa no son resistentes y forman en

1630.



194230

presencia de agua o también ya bajo influencia del vapor de agua contenido en la atmósfera al cabo de poco tiempo aun sin adición de otras sustancias y sin que sea necesaria una elevación de temperatura, ftalocianina de retorno.

1635. Si el tratamiento de las ftalocianinas se ejecuta con mayores cantidades de ácido nítrico, entonces se obtendrán tales combinaciones, que por un tratamiento posterior con materias básicas, como amoníaco o aniones, pueden ser transformados en los poli-iminoisocindoleninas estables, amarillas hasta amarillo-marrones, mayormente cristalizadas que contienen metales.

1640. Una forma de ejecución preferida de la reacción consiste en que se suspenden las ftalocianinas en los medios citados y añadiendo paulatinamente el ácido nítrico, que convenientemente ha sido fluidificado con uno de los medios citados de suspensión, cuidándose por medio de refrigeración de que la temperatura de reacción no aumente excesivamente. El sucesivo proceder se rige después por los medios de suspensión que sean empleados, respectivamente por el volumen de

1645. las cantidades de ácido nítrico empleadas. Si se trabaja en medios como ácido acético o toluol con cantidades no demasiado grandes de ácido nítrico, entonces se obtienen combinaciones coloreadas cristalizadas, que después de la separación con bases, por ejemplo, amoníaco o con aminas, se tratan convenientemente en hidrocarburos aromáticos. Por el tratamiento

1650. con bases se disuelven las citadas combinaciones cristalizadas primitivamente producidas. Se aíslan de tal modo que por adición de materias hidrocarbónicas alifáticas o éteres se eliminan o separan^o por el hecho de que preferentemente se destila al vacío el hidrocarburo aromático.
- 1655.
- 1660.

194230



Si por el contrario se lleva a cabo la reacción con mayores cantidades de ácido nítrico en presencia de alcoholes, entonces los productos de reacción entran ya durante la reacción en disolución, de la que pueden aislarse por 1665. removido con mezclas de hielo y sal común. Por el subsiguiente tratamiento con disoluciones acuosas de amoníaco u otras bases se obtienen las poli-iminoisoindoleninas estables que contienen metales.

Las nuevas poli-iminoisoindoleninas amarillas hasta 1670. ta amarillo-marrones son solubles en la mayoría de medios orgánicos disolventes, a excepción de hidrocarburos alifáticos y éteres. En alcoholes son aquellas por lo general difícilmente solubles.

Por tratamiento con lejía alcalina pueden transformarse en muchos casos en una forma, que en alcoholes sea más 1675. fácilmente soluble. En el caso de las combinaciones de cobalto dá lugar el tratamiento con lejía alcalina a productos solubles en agua.

El análisis de un producto obtenido de ftalocianina 1680. de cobalto con ácido nítrico en nitrobenzol, que ha sido preparado con metanol, da los siguientes valores:

1685.	C	-	49,5 %
	H	-	3,7 %
	N	-	17,0 %
	O	-	16,6 %
	Co	-	7,1 %

Otra variación más del procedimiento consiste en que deja 1690. actuarse sobre la ftalocianina bromuro en presencia de alcohol y se tratan los productos adherentes de bromuro primariamente producidos con bases. Como material de partida son



194230

1695. adecuadas las ftalocianinas exentos de metales o de contenido metálico, como por ejemplo ftalocianina de cobre, cobalto, níquel y hierro, y que pueden estar preparadas, según cualquier procedimiento conocido (que también pueden estar sustituidas). Como medios disolventes se emplean preferentemente alcoholes bajos, como metanol, que en caso dado pueden emplearse en mezcla con bases orgánicas, como piridina.

1700. El bromuro se emplea en forma elemental y preferentemente en exceso, trabajándose convenientemente con aproximadamente el quintuplo de la cantidad en peso de bromuro, referido a la ftalocianina utilizada.

1705. La intervención activa del bromuro puede realizarse a temperatura local o también a temperaturas ligeramente elevadas, disolviéndose en este caso lamateria colorante casi completamente. Los productos adherentes de bromuro obtenidos de esta forma son productos cristalizados, amarillo-marrones, relativamente inconsistentes.

1710. Para estabilizar estas combinaciones, puede tratarse lamezcla de reacción, sin aislar los productos adherentes de bromuro, con menores cantidades de bases terciarias, preferentemente piridina, a temperaturas más elevadas, que pueden aumentarse hasta la temperatura de ebullición de la mezcla, de medios disolventes. Asi se producen combinaciones difícilmente solubles, amarillo-marrones, cristalizadas, que
1715. contienen aproximadamente 30% de bromuro.

1720. El bromuro está tanto en las combinaciones inestables primeramente citadas, como también en las estabilizadas por el tratamiento de piridina y calor, aún ligeramente ligado y puede ser separado con medios alcalinos como amoníaco. Este proceso muestra que el bromuro no actúa sustitutivamente en

194230



las condiciones de reacción observadas, sino que solo es adherido.

- El desdoblamiento del bromuro de las citadas combinaciones de fuerte contenido de bromuro se efectúa del modo más sencillo por tratamiento con amoníaco. En este caso puede procederse de tal forma que se suspendan los productos difícilmente solubles en medios orgánicos líquidos, por ejemplo, en hidrocarburos como benzol, toluol o en nitrobenzol o en bases terciarias y añadiendo bien gas amoniacal o el amoníaco de otra manera, por ejemplo, como disolución.
- 1725.
- 1730.

- Las combinaciones suspendidas de bromuro entran en disolución con el tratamiento de amoníaco y pueden ser eliminadas de la misma por adición de tales medios que reduzcan su solubilidad, como por ejemplo hidrocarburos alifáticos o éter, en forma de combinaciones casi exentas de halógeno, amarillos cristalizados.
- 1735.

- Si se tratan los productos de reacción exentos de bromuro con hiperidina en piridina, se obtendrán productos difícilmente solubles en el alcohol, amarillos, cristalizados, que en ácido sulfúrico concentrado forman ya sin adición de medios de reducción la materia colorante.
- 1740.

- Los productos obtenidos por el tratamiento con bases son consistentes y ante todo más fácilmente solubles en muchos medios disolventes, que los de contenido de bromuro, por lo que a los primeros se les da en la práctica, es decir, ante todo para colorear y estampar sobre fibras, una mayor significación.
- 1745.

- Un producto cristalizado obtenido de ftalocianina de cobre, y por tratamiento con amoníaco libre de halógeno y de color verde-amarillo hasta naranja, ha mostrado el siguiente
- 1750.



194230

análisis:

	<u>Hallado:</u>	<u>Calculado para:</u>
		$C_{33}H_{00}N_8O_2Cu$
1755-	C - 63,2 %	C - 63,0 %
	H - 3,7 %	H - 3,2 %
	O - 5,0 %	O - 5,1 %
	N - 17,8 %	N - 17,8 %
	Cu - 9,5 %	Cu - 10,1 %

1760. Las fórmulas de sumas establecidas a base del análisis elemental para las nuevas combinaciones muestran que se diferencian de las ftalocianinas empleadas como material de partida por un mayor contenido de dos átomos de oxígeno y que supuestamente contienen alcoxi-grupos respectivamente alcoholes.

1765. Otra variación más del procedimiento para la preparación de poli-iminoisocindoleninas conteniendo metales duros consiste en que sobre ftalocianinas metálicas dejan actuarse nitratos de amino-iminoisocindoleninas en presencia de medios disolventes indiferentes a temperaturas más elevadas.

1770. Como material de partida pueden emplearse las conocidas ftalocianinas metálicas, que también pueden ser sustituidas y las obtenidas según cualquier procedimiento conocido. Como tales, citaremos especialmente la ftalocianina de cobalto. Los nitratos de amino-iminoisocindoleninas necesarios para la realización del procedimiento, según el presente invento, pueden ser obtenidos por ejemplo según el procedimiento descrito bajo A). (Solicitud de patente Le A 482).

1775. Se lleva a cabo la reacción a temperaturas entre 160 y 250°. Por lo general se tomará para obtener de la ftalocianina poli-imino-isocindoleninas que contengan metales pesados con 5 respectivamente 6 residuos de iminoisocindoleni-



nas, 1 mol. respectivamente 2 mol. de la iminoisoindolenina a 1 vol. de ftalocianina, para lo que algunas veces puede ser ventajoso añadir además algo de nitrato de amonio. Como medios disolventes indiferentes interesan todos aquellos,

1785. cuyos puntos de ebullición sean a ser posible superiores a la temperatura de reacción empleada, como por ejemplo nitrobenzol, triclorobenzol, naftalina, quinolina, acetamido, hidrosulfoamida, benzofenona. Pero la reacción puede efectuarse también en presencia de urea.

1790. Para el aislamiento de las poli-iminoisoindoleninas de contenido metálico así preparadas puede separarse en forma conocida la parte que ya se haya eliminado durante o después de la terminación de la reacción. Aquella consta de tales poli-iminoisoindoleninas de contenido metálico que su-

1795. puestamente contengan residuos de nitrato o nitrito ligados en forma de sal. Una parte de las poli-iminoisoindoleninas de contenido metálico permanece disuelta en el medio disolvente empleado, en forma de base libre y puede ser eliminada después de comprimir la disolución por adición de ligroina o 1800. también ser obtenida por vaporación de la disolución para el secado, lo que ventajosamente se realiza al vacío.

Las poli-iminoisoindoleninas de contenido metálico obtenidas según este procedimiento son mayormente combinaciones bien cristalizadas, que frente a las acciones químicas y físicas se comportan de manera similar que las obtenidas según el modo de trabajo anteriormente descrito y según la cantidad del nitrato de amino-iminoisoindolenina empleada, contienen 5 respectivamente 6 residuos de iminoisoindolenina. Por lo general se adhieren en forma de cristales marrones has-

1810. ta amarillos, que se disuelven en metanol y lejía con color



amarillo rojizo. Después de la adición de medios de reducción se transforman en el calentamiento nuevamente en las correspondientes ftalocianinas.

- Las poli-iminoisoindoleninas estables de contenido metálico, como se obtienen según el procedimiento anteriormente descrito, constan de imino-isoindoleninas condensadas, pudiendo llevar cada resto aislado de iminoisoindolenina un alcoxi-amino- u oxigrupo. La cifra de residuos de iminoisoindolenina, de los cuales se forman, está comprendida mayormente entre 4 y 6, pudiendo encontrarse entre ellos tanto los de cadena abierta, como también los que sean de cadena cerrada. Apesar del aspecto exterior tan diferente y su distinto comportamiento frente a los medios disolventes e influencias químicas, pertenecen todos éstos productos al mismo grupo, o sea las poli-iminoisoindoleninas. Al tener en cuenta, que según el tratamiento previo pueden estar adheridas más o menos moléculas de agua o alcohol -probablemente en la doble ligazón del ciclo heterocíclico de cada residuo de isoindolenina- y que por ejemplo el grupo de aminos y en caso dado también el grupo de iminos están capacitados para la formación de sal y que el metal puede estar ligado en los más variados puntos y de las más diferentes formas en la molécula, a lo que aún han de añadirse las variantes requeridas por la naturaleza del metal en cada caso ligado, quedan explicadas debido a ello las diferencias producidas en las distintas combinaciones, tanto en el aspecto exterior, como también en su solubilidad y en sus demás cualidades físicas, como por ejemplo, en el color.

Sobre el modo y manera de estar ligado el metal en las nuevas combinaciones, no han podido hallarse aun puntos

194230



1845. exactos de orientación. En general deberá tener la ligazón compleja un papel importante, lo que por ejemplo se demuestra también en el hecho de que metales coordinadamente cuatrivalentes forman preferentemente combinaciones de 4 residuos de iminoisoindoleninas, como por ejemplo el cobre y metales coordinadamente exavalentes preferentemente tales con 6 residuos de iminoisoindoleninas, como por ejemplo el cobalto. A todas estas combinaciones es común el que mayormente ya en condiciones muy suaves y ventajosamente en presencia de una materia reductora se transformen en las correspondientes ftalocianinas.
- 1850.

EJEMPLOS PARA ESTAMPACION
Y COLORACION.

EJEMPLO 1 -

1855. En una disolución de 10 partes en peso de sodio en 237 partes en peso de metanol son mezclados por removido y después de refrigeración a temperatura local 50 partes en peso de ftalodinitrilo muy finamente pulverizado. La temperatura asciende paulatinamente a 35 - 40° y cae después nuevamente. El producto de partida pasa lentamente con color débilmente amarillo a disolverse, y aun antes del comienzo de la disolución total se separa una precipitación cristalina de la metoxi-3-iminoisoindolenina. Se sigue removiendo durante 3 horas a temperatura local, refrigerando a -10°, absorbiendo, lavando con metanol algo frío al 50% hasta que la lejía madre amarillenta esté separada de los cristales casi incoloros y secando a temperatura local al vacío a través de cloruro de calcio.
- 1860.
- 1865.
1870. 26,7 partes en peso de la metoxi-iminoisoindolenina monómera así preparada, que aun contenga adherida 1 molécula



- la de metanol, son calentadas con 149 partes en peso de isopropilalcohol o con 151 partes en peso de metanol, 24 partes en peso de disolución de etilato de sodio (6 partes en peso de sodio en 74,3 partes en peso de metanol) y 100 partes
1875. partes en peso de disolución de formiato de amonio (8,26 partes en peso de formiato de amonio en 91,74 partes en peso de agua) durante aproximadamente 1/2 hora a 50°, después refrigeradas a temperatura local y mezcladas íntimamente por removido con 6,4 partes en peso de acetato de cobre básico y 640 partes en
1880. peso de una pasta tragacanto, que esté preparada con 60 partes en peso de tartrato de dietilo, 14,4 partes en peso de tragacanto, 36 partes en peso de glicol y 529,6 partes en peso de agua. Con esta pasta se estampa algodón en rama y la materia estampada es secada durante aproximadamente 1 hora a
1885. temperaturas de 100 hasta 120°. Por cocción con ácido fórmico acuoso fluidificado (30 partes en peso en 1000 partes en peso de agua) y la sucesiva jabonación en cocción se desarrolla totalmente la estampación. Después del secado se obtienen estampaciones claras, de fondo verdoso azul.
1890. EJEMPLO 2 -
- 70 partes en peso de agua, 26,7 partes en peso de una metoxi-iminoisindolenina monómera, que aun tenga adherida 1 molécula de metanol (preparado según la prescripción indicada en el ejemplo 1) y 100 partes en peso de disolución
1895. acuosa de acetato de piperidina (11,7 partes en peso de piperidina y 8,3 partes en peso de ácido acético y glacial en 80 partes en peso de agua) se calientan durante un cuarto de hora a 50°, enfriando a temperatura local y mezclando íntimamente con 150 partes en peso de una disolución básica de
1900. acetato de cobre (4,27 partes en peso de acetato básico de

170
194230



cobre en 95,73 partes en peso de agua) y 640 partes en peso de la pasta tragacanto empleada en el ejemplo 1. Si se estampa esta pasta sobre algodón y tratando como descrito en el ejemplo 1, se obtendrán estampaciones claras de fondo verdoso azul.

1905.

EJEMPLO 3 -

Se prepara según el ejemplo 1, una pasta de estampación de:

1910.

30,6 partes en peso de metoxi-iminoisindolenina monómera, que aun tendrá adherida 1 molécula de metanol [preparada según la descripción dada en el ejemplo 1),

146 partes en peso de alcohol de isopropilo o

148 partes en peso de metanol

195.

24 partes en peso de disolución de acetato de sodio (6 partes en peso de formiato de amonio en 91,74 partes en peso de agua) y 100 partes en peso de disolución de carbonato de amonio (6,4 partes en peso de carbonato de amonio en 93,6 partes en peso de agua),

1920.

6,4 partes en peso de acetato básico de cobre y
640 partes en peso de la pasta tragacanto empleada en el ejemplo 1.

El algodón estampado con esta pasta da en la sucesiva preparación, según el ejemplo 1, estampaciones sólidas, claras, de fondo verdoso azul.

1925.

EJEMPLO 4 -

60 partes de peso de agua,

100 partes de peso de disolución de formiato de amonio (8,26 partes en peso de formiato de amonio en 91,74 partes en peso de agua) y

1930.



35 partes en peso de una 1-oxietiloamino-3-oxietilamino-iminoisoindolenina se calientan aproximadamente durante media hora a 50°. Después de enfriadas a temperatura local, se remueven con

1935.

150 partes en peso de disolución básica de acetato de cobre (4,27 partes en peso de 95,73 partes en peso de agua) y

640 partes en peso de la pasta de tragacanto empleada en el ejemplo 1.

1940.

Según el ejemplo 1 se obtienen estampaciones sólidas de fondo verdoso azul. La preparación de la 1-oxietiloamino-3-oxietiloamino-iminoisoindolenina, puede efectuarse de la siguiente manera:

1945.

30 partes en peso de ftalodinitrilo son disueltas a más de 110° en

32 partes en peso de monoctanolamino y mantenidas en esta temperatura.

1950.

La mezcla de reacción rígida es molida y lavada con etanol. Se obtiene en rendimiento cuantitativo 1-oxietiloamino-3-oxietilo-iminoisoindolenina.

EJEMPLO 5 -

1955.

35 partes en peso de 1-oxietiloamino-3-oxietiloamino-iminoisoindolenina (preparadas según la prescripción dada en el ejemplo 4),

143 partes en peso de alcohol de isopropilo o

145 partes en peso de metanol

24 partes en peso de disolución de etilato de sodio (6 partes en peso de sodio en 74,3 partes en peso de metanol) y

1960.

100 partes en peso de disolución de formiato de amonio



(8,26 partes en peso de formiato de amonio, en 91,74 partes en peso de agua) se calientan durante aproximadamente mediahora a 50°, enfriadas a temperatura local y mezcladas en:

1965. 6,4 partes en peso de acetato básico de cobre y
640 partes en peso de la pasta de tragacanto empleada en el ejemplo 1.

Según el ejemplo 1 se obtienen con la pasta de estampación así preparada estampaciones sólidas, de fondo verdoso azul.

1970.

EJEMPLO 6 -

A una mezcla de:

160 partes en peso de alcohol de isopropilo,
22,2 partes en peso de metoxi-iminoisindolenina dímera y
1975. 24 partes en peso de disolución de metilo de sodio (6 partes en peso de sodio en 74,3 partes en peso de metanol), se añaden

100 partes en peso de disolución de formiato de amonio (8,26 partes en peso de formiato de amonio en 91,74 partes en peso de agua) o

1980.

100 partes en peso de disolución de carbonato de amonio (3,2 partes de carbonato de amonio en 95,8 partes en peso de agua) calentadas durante aproximadamente un cuarto de hora a 50° y añadiendo a continuación a temperatura local con 4,27 partes en peso de acetato básico de cobre y removiendo con

1985.

640 partes en peso de la pasta de tragacanto empleada en el ejemplo 1.

Las estampaciones claras y sólidas sobre algodón preparadas con ayuda de esta pasta con arreglo al ejemplo 1,

1990.

17 OCT.



muestran una tonalidad de fondo verdoso azul. Si la pasta se elabora, en lugar de con acetato de cobre con 5,5, partes en peso de cloruro de níquel cristalizado, se obtienen estampaciones más cubiertas y más verdosas.

1995. La metoxi-iminoisocindolenina dímera puede prepararse de la siguiente manera:

En una disolución de 23 partes en peso de sodio en 101 partes en peso de metanol, que es fluidificada con 562 partes en peso de benzol, se introducen a 30° y bajo refrigeración 128 partes en peso de ftalodinitrilo. Se sustituye después de corto tiempo una disolución profundamente amarilla, de la que por paulatina aclaración de la disolución comienzan a desprenderse después de una a dos horas de removido grandes cristales brillantes fulgurantes. Después

2000. de 24 horas de removido son absorbidos los cristales, desprendidos y lavados con benzol y ligroina.

La transmisión de la sal sódica débilmente amarilla del derivado dimolecular dímero de isocindolenina a la combinación exenta de metales puede realizarse por neutralización de la disolución de la sal sódica en acetona con ácido acético glacial, de lo que se obtendrán agujas casi incoloras del punto de ebullición de 141°.

2010. EJEMPLO 7 -

a) A una mezcla de:

- 2015. 202 partes en peso de dimetil-formamida y
- 28,8 partes en peso de ftalodinitrilo dejan gotearse lentamente a 30°
- 25.5 partes en peso de disolución de metilo sódico (6 partes en peso de sodio en 743 partes en peso de alcohol metílico. Se remueve aproximadamente durante
- 2020.



un cuarto de hora a 30° C hasta que la intensidad del colorido amarillo no aumente más, dejando afluir a continuación de 10 hasta 20° lentamente

2025. 9,55 partes en peso de piperidina y reposar durante algunas horas (unas 12 horas). De la disolución producida (266 partes en peso) pueden emplearse partes alícuotas para la preparación de las pastas de estampación.

b) En:

2030. 27,6 partes en peso de la disolución preparada según a) se remueven:

0,7 partes en peso de acetato de cobre básico tamizado y añadiendo después

2035. 12,9 partes en peso de alcohol de isopropilo. La disolución marrón oscuro obtenida es añadida bajo fuerte removido a una mezcla de

40 partes en peso de pasta de tragacanto al 5% y
16 partes en peso de glicol.

2040. Con ayuda de esta pasta de estampación se obtienen en un proceso de estampación, según el ejemplo 1, estampaciones claras sólidas de ftalocianina de cobre.

Es ventajoso añadir a la pasta de estampación:

2045. 10 partes en peso de tartrato de dietilo. Aparte del tartrato dietílico se han acreditado también las adiciones de etanolaminas, tri-isopropanolamina, diexetilo-n-butylamina, glicolformiato, cloralhidrato, fosfato de amonio, entre otros varios.

EJEMPLO 8 -

2050. Se trabaja como relatado bajo 7 b), pero sustituyendo el acetato básico de cobre por 0,945 partes en peso



de acetato de níquel. Las estampaciones así obtenidas sobre algodón son algo más cubiertas y verdes que las de acetato básico de cobre.

EJEMPLO 9 -

2055. A una disolución de:

20,2 partes en peso de 1-amino-3-iminoisoindolenina en

235 partes en peso de agua, se añaden

100 partes en peso de una disolución de bromuro de cobre (6,85 partes en peso de bromuro de cobre cristalizado en 93,15 partes de agua) y

2060.

5 partes en peso de tri-etanolamina. La mezcla deberá ser removida lentamente con

640 partes en peso de la mezcla tragacanto citada en el ejemplo 1 y se estampa algodón con la pasta, secando

2065.

a 60° y desarrollando durante 10 minutos una vaporación neutra o ácida. Se obtendrán estampaciones claras azules.

La 1-amino-3-iminoisoindolenina puede ser obtenida de la siguiente manera:

2070.

128 partes en peso de ftalodinitrilo serán regadas con una disolución de metilato sódico preparada con:

3 partes en peso de sodio, y

128 partes en peso de metanol exento de agua.

2075.

Se removerá vivamente bajo refrigeraciones, pero dejando elevarse la temperatura al final de la reacción transcurrida en pocos minutos a 50° o también hasta la ebullición de la mezcla. Tan pronto estén disueltas las últimas partes de ftalodinitrilo, se reduce la temperatura a menos de 50°, llevando bajo removido amoníaco gaseoso sobre la disolución. Después de algún tiempo comenzará la 1-amino-3-

2080.

17 OCT 1950

194230



2085. iminoisoindolenina a separarse como masa densa de cristal. Seguirá removiéndose aún durante varias horas, fluidifican- do con 128 partes en peso de acetona, saturando después con amoníaco, reduciendo la temperatura a 0°, eliminando por ab- sorción, lavando con acetona, hasta que el producto sea in- coloro y seque.

EJEMPLO 10 -

Se prepara una pasta de estampación de:

- 70 partes en peso de agua,
- 2090. 150 partes en peso de disolución básica de acetato de cobre (4,27 partes en peso en 95,73 partes en peso de agua)
- 31 partes en peso del acetato de 1-amino-3-iminoisoindolenina
- 2095. 100 partes en peso de disolución de formiato de amonio (8,26 partes en peso en 91,74 partes en peso de agua) y
- 640 partes en peso de la pasta de tragacanto utilizada en el ejemplo 1.

2100. Con ayuda de esta pasta se obtienen, según el pro- ceso de estampación descrito en el ejemplo 1, estampaciones claras de ftalocianinas de cobre. El acetato de 1-amino-3- iminoisoindolenina puede ser preparado de la siguiente ma- nera: Se disuelve amino-iminoisoindolenina (preparada según la descripción dada en el ejemplo 9) en lo menos posible de metanol y añadiendo por gotas la cantidad equivalente de áci- do acético. El acetato de la amino-iminoisoindolenina es eli- minado en su mayor parte en el acto, y en el que ha quedado en disolución es obtenido por compresión de la disolución.

2105. EJEMPLO 11 -

2110. 5 partes en peso de 1-amino-3-iminoisoindolenina (prepa-



rada según la descripción citada en el ejemplo 9) son disueltas por moderado calentamiento en:

17 partes en peso de glicol y
0,57 partes en peso de acetato de cobre cristalizado son disueltas por calentamiento en

2115.

3.00 partes en peso de glicol y mezcladas en frío y bajo removido a la disolución de isoindoleninas.

A ello, se añaden:

19,43 partes en peso de formamida y

2120.

5,00 partes en peso de tri-etanolamina

La disolución así obtenida es adicionada bajo removido a 50,00 partes en peso de pasta de tragacanto (65:1000) y estampada sobre algodón, seda artificial viscosa, lana o seda de acetato. Después del habitual secado a 60° es desarrollada y fijada la ftaloocianina de cobre sobre la fibra por calentamiento de aproximadamente un cuarto de hora a 100 - 120° C. lo que también puede lograrse por una vaporación continua, neutra y ácida de 5 a 10 minutos. Así se obtiene después del usual tratamiento posterior vistosas estampaciones claras, azules de sobresalientes cualidades de pureza.

2125.

2130.

En lugar del acetato de cobre pueden emplearse asimismo:

0,40 partes en peso de cloruro de cobre (cristalizado)

2135.

0,59 partes en peso de sulfato de cobre (cristalizado)

0,56 partes en peso de nitrato de cobre (cristalizado)

a las correspondientes cantidades de cualquier otra combinación de cobre, como cobre de glicol o cobre de acetilacetato.

EJEMPLO 12 -

2140.

5.00 partes en peso de 1-amino-3-iminoisoindolenina (pre-

17 OCT



parada según la prescripción dada en el ejemplo 9)

0,68 partes en peso de cloruro de níquel (cristalizado)

19,32 partes en peso de glicol

20,00 partes en peso de formamida

2145.

5,00 partes en peso de tri-etanolamina son mezcladas bajo removido con

50,00 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000) y estampadas sobre algodón, seda viscosa, lana o seda de acetato y producida y fijada la ftalocianina de níquel, como está indicado en el ejemplo 11 sobre la fibra.

2150.

Se obtienen según el usual tratamiento posterior vistosas estampaciones claras de fondo verde azul y de buenas cualidades de pureza.

2155.

EJEMPLO 13 -

5,00 partes en peso de 1-amino-3-imino-5-respectivamente 6-fenilo-isoindolenina,

0,30 partes en peso de acetato de cobre (cristalizado)

23,50 partes en peso de glicol

2160.

16,20 partes en peso de formamida

5,00 partes en peso de tri-etanolamina, son adicionadas bajo removido a

50,00 partes de pasta de tragacanto (65 : 1000) y estampadas sobre algodón, seda viscosa, lana o seda de acetato y fijado el tetrafenilo-cobre-ftalocianina, como indicado en el ejemplo 11, sobre la fibra.

2165.

Se obtienen, según el usual tratamiento posterior vistosas estampaciones claras, verdes, de excelentes cualidades de pureza. La preparación de la 1-amino-3-imino-5 respectivamente 6-fenilo-isoindolenina puede efectuarse de la siguiente

2170.



194230

manera: en

- 1130 partes en peso de formamida se mezclan a 0° y bajo enfriamiento con una mezcla refrigerante de hielo y sal común y bajo removido con
2175. 80 partes en peso de amida sódico en porciones.
A la disolución clara se añaden después poco a poco:
204 partes en peso de 3,4-diacianodifenilo. Después se eleva la temperatura lentamente a 50°. Al cabo de unas seis horas se refrigera, absorbiendo la fenilo-amino-iminoisoindolenina producida en rendimiento casi cuantitativo, lavándola con algo de formamida y secándola.
- 2180.

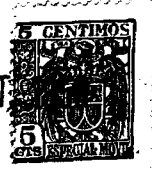
EJEMPLO 14 -

En:

2185. 400 partes en peso de piridina se disuelven
14,5 partes en peso de amino-imino-isoindolenina (preparada según la prescripción dada en el ejemplo 3) a 60°. A la solución enfriada hasta 40° se mezcla bajo removido una disolución preparada a 80° y enfriada hasta 40° de
2190. 10 partes en peso de cloruro de cobre en
300 partes en peso de piridina. De la disolución se separa un precipitado rojo marrón. Después de un removido durante la noche a temperatura local se absorbe y lava con piridina y éter.
2195. 0,90 partes en peso de la combinación de cobre -amino-imino-isoindolenina, que contiene 1 átomo de cobre en 1 molécula de amino-imino-isoindolenina,
4,58 partes en peso de amino-imino-isoindolenina,
2200. 20,00 partes en peso de glicol

17 OCT

194 230



- 19,52 partes en peso de formamida
- 5,00 partes en peso de tri-etanolamina se añaden bajo removido a
- 50,00 partes en peso de pasta tragacanto (65:1000) y se estampan sobre algodón, seda viscosa, lana o seda de acetato y produciendo y fijando la ftalocianina cúprica, como indicado en el ejemplo 11, sobre la fibra.

2205.

Por el tratamiento usual posterior se obtienen vistosas estampaciones claras, azules, de excelentes cualidades de pureza.

2210.

EJEMPLO 15 -

- 8,7 partes en peso de amino imino isoindolenina (preparadas según la prescripción dada en el ejemplo 9) son disueltas en frío en

86, partes en peso de metanol y una disolución de

2215.

- 5,1 partes en peso de cloruro de cobre (cristalizado) añadidas bajo removido a

40 partes en peso de metanol a temperatura local. Se separa un precipitado violeta-gris cristalino que es absorbido y lavado con metanol y éter.

2220.

- 1,31 partes en peso de la combinación de cobre-amino-imino-isoindolenina así preparada, que contiene 1 átomo de cobre en 2 moléculas de amino-imino-isoindolenina

4.17 partes en peso de amino-imino-isoindolenina

20.00 partes en peso de glicol

2225.

- 19,52 partes en peso de formamida

5,00 partes en peso de tri-etanolamina se añaden bajo removido a

50,00 partes en peso de tragacanto (65 : 1000) y estampan sobre algodón, seda viscosa, lana o seda de acetato y la ftalocianina de cobre, como indicado en el ejem-

2230.

194 230

17 OCT.



plo 11, producida y fijada sobre la fibra. Según el usual tratamiento posterior se obtienen vistosas estampaciones claras, azules de excelentes cualidades de pureza.

2235. EJEMPLO 16 -

Una mezcla de:

19,4 partes en peso de amino-imino-isoindolenina (preparada según prescripción dada en el ejemplo 9),

3,44 partes en peso de cloruro de cobre (cristalizado)

2240. 180,00 partes en peso de piridina

es removida durante ocho horas a temperatura local, absorbidas las agujitas violeta, grises y lavado posteriormente con piridina, acetona y éter.

2245. 2,14 partes en peso de la combinación de cobre-amino-imino-isoindolenina que contiene 1 átomo de cobre en 4 moléculas de amino-imino-isoindolenina.

3,40 partes en peso de amino-imino-isoindolenina

20,00 partes en peso de glicol

18,68 partes en peso de formamida

2250. 5,00 partes en peso de tri-etanolamina se añaden, bajo removido a

50,00 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000) y estampan sobre algodón, seda viscosa, lana o seda de acetato y la ftalocianina de cobre, como indicado en el ejemplo 11, fijada sobre la fibra.

2255.

Con arreglo al usual tratamiento posterior se obtienen vistosas estampaciones claras y azules de excelentes cualidades de pureza.

EJEMPLO 17 -

2260. 19,4 partes en peso de amino-imino-isoindolenina (pre-



parada, según la prescripción dada en el ejemplo 3),
3,4 partes en peso de cloruro de cobre (cristalizado) se
mezclan bajo removido a 100° durante una hora a
180,00 partes en peso de piridina, produciéndose así una
2265. disolución amarillo-marrón, después se sigue remo-
viendo durante otros 45 minutos a 117°.

La disolución se decolora, el amoníaco se elimina
y unas agujas de color gris se desprenden. Se filtra en calien-
te y lava con piridina y éter.

2270. 2,00 partes en peso de la combinación de cobre-amino-
imino-isoindolenina así obtenida, que contiene
aproximadamente 1 átomo de cobre en 6 moléculas
de amino-imino-isoindolenina y

30,00 partes en peso de glicol son molidas y mezcladas
2275. bajo removido a

50,00 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000).

A ello se añaden:

5,00 partes en peso de tartrato de dietilo o

5,00 partes en peso de disolución de rodanilo amónico, y

2280. 13,00 partes en peso de agua.

La pasta de estampación conteniendo 2% de amino-
imino-isoindolenina es estampada sobre algodón. El artículo
estampado es previamente secado en la forma usual y la ftalo-
cianina de cobre producida por vaporación durante unos cinco
2285. minutos.

El artículo muestra después del usual enjuagado y
jabonado claros coloridos azules con buenas cualidades de pu-
reza.

También sobre seda artificial viscosa se obtienen
2290. estampaciones igualmente vistosas y claras.



194 230

EJEMPLO 18 -

Se prepara una pasta de estampación de:

- 100,00 partes en peso de sal del producto de acción de
unas 4 moléculas de óxido de etileno en 1 molécula
2295. de tri-etanolamina con el éster de ácido leuco-
sulfúrico de la dibromo-antantrona,
50,00 partes en peso de urea,
50,00 partes en peso de tiodiglicol
20,00 partes en peso de fenol 1 : 1 (10 partes en peso
2300. de fenol y 10 partes en peso de agua)
220,00 partes en peso de agua
500,00 partes en peso de pasta fuerte de tragacanto
25,00 partes en peso de rodanilo amónico 1 : 1 (12,5
partes en peso de rodanilo amónico y 12,5 partes
2305. en peso de agua)
25,00 partes en peso de disolución de clorato de sodio
(8,3 partes en peso de clorato de sodio y 16,7
partes en peso de agua)
10,00 partes en peso de amoníaco ácido vanadino 1 : 100
2310. (1 parte en peso de amoníaco ácido vanadino y 99
partes en peso de agua)
1.000,00 partes en peso.

y se estampa al lado de una de las pastas de ftalocianina
descritas en los ejemplos 26 a 29.

- 2315. Después del secado, de la vaporación húmeda y de un
tratamiento posterior de uno a dos minutos con nitrito ácido
sulfúrico (1 gr. de nitrito sódico y 5 c/m³. de ácido sulfú-
rico) 1 litro de agua y el subsiguiente jabonado, se obtienen
claras estampaciones de ftalocianina de cobre al lado de las
2320. muestras de color naranja.



17 00

194230

EJEMPLO 19 -

Unamezcla de:

- 147,00 partes en peso de ftalimida
180,00 partes en peso de urea
2325. 0,3 partes en peso de molibdato de amonio y
500,00 partes en peso de nitrobenzol es removida duran-
te una hora y media a 160 - 170°.
A esta mezcla se añaden:
110,00 partes en peso de cloruro de cobre y calientan
2330. durante una hora y media a 170 - 180°. Primero se
desprende un precipitado amarillo cristalino, que
pronto se vuelve marrón-rojizo.
Después se añaden:
450,00 partes en peso de formamida y remueve durante ^{una y} me-
2335. dia hora a 160°.
Se obtiene un precipitado cristalino naranja-
rojo, que es absorbido aun caliente, se lava con nitrobenzol
y formamida, vuelve a lavarse en frío con etanol y se seca.
0,47 partes en peso de la combinación de cobre así pre-
2340. parada,
4,73 partes en peso de amino-imino-isoindolenina (pre-
parada según la prescripción dada en el ejemplo 3),
20,00 partes en peso de glicol
19,80 partes en peso de formamida
2345. 5,00 partes en peso de tri-etanolamina se mezclan bajo
removido a
50,00 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000)
y estampan sobre algodón, seda viscosa, lana o seda de ace-
tato y fijada la ftalocianina de cobre, como indicado en el
2350. ejemplo 11, sobre la fibra. Una vez desarrollado con vapor

194230



neutro, se trata convenientemente con ácido fórmico. Después del usual tratamiento posterior se obtienen claras impresiones de excelentes cualidades de pureza.

2355. En lugar de la citada combinación de cobre pueden tomarse unas 0,50 partes en peso de los productos de reacción de ftalodinitrilo, halogenatos de cobre, formamida y urea descritos en el Fiat Final Report, Vol. III, 1313, páginas 344 y 342, y así se obtienen los mismos resultados.

EJEMPLO 20 -

2360. 4,00 partes en peso de amino-imino-isoindolenina (preparada según la prescripción dada en el ejemplo 9) se disuelven en:

50,00 partes en peso de glicol y añadido a ello

0,6 partes en peso de clorato de cobre cristalizado y

2365. 50,00 partes en peso de formamida de dimetilo y mezclándose la disolución bajo removido con

500,00 partes en peso de agua.

En la disolución obtenida se coloran

2370. 100,00 partes en peso de algodón bajo movimiento durante aproximadamente un cuarto de hora a 40 - 50°, se estrujan, se secan previamente a la intemperie y

desarrolla la ftalocianina de cobre por calentamiento a unos 120°. El desarrollo puede realizarse también en húmedo inmediatamente después de la coloración. Se obtienen vistosas

2375. coloraciones de excelentes cualidades de pureza. En lugar de algodón puede colorearse en el citado baño de coloración también seda viscosa, seda de acetato, lana y asimismo papel.

EJEMPLO 21 -

2380. 50,00 partes en peso de amino-imino-isoindolenina (preparada según la prescripción citada en el ejemplo

194230

17 00



9) se disuelven por moderado calentamiento con

150,00 partes en peso de glicol y mezclados bajo removido en una disolución de

5,70 partes en peso de acetato de cobre en

2385. 50,00 partes en peso de glicol.

A esta mezcla se añaden:

50,00 partes en peso de tri-etanolamina

144,30 partes en peso de formamida

50,00 partes en peso de tartrato de di-etilo y se adicionan a continuación con una mezcla de

2390.

16,00 partes en peso de sodio cáustico en

484,00 partes en peso de agua.

En esta disolución se apila algodón, seda viscosa, seda de cobre o lana y desarrolla después del usual secado previo por calentamiento a 100 - 120° por vaporación neutra o ácida en Nather Platt la ftalocianina. Después del usual enjuagado y jabonado se obtienen coloraciones claras con excelentes cualidades de pureza.

2395.

Para lograr sobre los artículos apilados una reserva de blanco, se estampa ésta antes del previo secado con una pasta que se compone de:

2400.

150 partes en peso de una pasta acuosa de bióxido de titanio al 50%,

150 partes en peso de ácido oxálico,

2405.

150 partes en peso de agua y

550 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000).

Después de la estampación se seca y se desarrolla la materia colorante.

EJEMPLO 22 -

2410.

50 partes en peso de 1-amino-3-imino-isoindolenina (pre-



parada, según la prescripción dada en el ejemplo 9)
se amasan con

200 partes en peso de glicol y a continuación se mezclan
bajo removido con

2415. 50 partes en peso de disolución de cloruro de cobre (118,6
partes en peso de cloruro de cobre cristalizado en 1000
partes en peso de disolución acuosa) y a continuación
150 partes en peso de formamida y
50 partes en peso de tri-isopropanolamina.

2420. La mezcla es adicionada bajo removido a otra mezcla de
300 partes en peso de pasta de tragacanto (65: 1000)
30 partes en peso de bicarbonato amónico y
100 partes en peso de disolución saturada de carbonato de
amonio y completada con

2425. 70 partes en peso de agua hasta
1000 partes en peso.

Con esta pasta se obtienen, según la prescripción de
estampación dada en el ejemplo 11, estampaciones claras, azu-
les con destacadas cualidades de pureza.

2430. EJEMPLO 23 -

50 partes en peso de 1-amino-3-amino-isoindolenina (prepa-
rada según la prescripción dada en el ejemplo 9) son
amasadas con

200 partes en peso de glicol. A continuación se añaden
bajo removido

*2435. 50 partes en peso de disolución de cloruro de cobre (118,6
partes en peso de cloruro de cobre cristalizado en 1000
partes en peso de disolución acuosa,
150 partes en peso de formamida y

2440. 50 partes en peso de tri-isopropanolamina.



375 partes en peso de una pasta de tragacanto (65 : 1000) que contengan 25 partes en peso de acetato de amonio.

Luego se añaden:

2505.

30,2 partes en peso de lejía de natron (al 45.75%) y se completa con

130 partes en peso de agua, hasta completar
1000 partes en peso.

Con esta pasta se obtienen según la prescripción dada en el ejemplo 11 sobre crespones mates viscosos, estampaciones claras y azules con destacadas cualidades de pureza.

2510.

La composición de la mezcla de medios disolventes arriba empleada es la siguiente:

- 4 partes en peso de formamida
- 5 partes en peso de tio-diglicol
- 2,5 partes en peso de diglicol
- 7 partes en peso de tri-isopropanolamina
- 5 partes en peso de formilo-metilo-anilina
- 5 partes en peso de alcohol isobutilo

2515.

EJEMPLO 27 -

2520.

70 partes en peso de 1-amino-3-imino-isoindolenina (preparada según la prescripción dada en el ejemplo 9)
300 partes en peso de lamezcla de medios disolventes abajo descrita

70 partes en peso de una disolución de cloruro de cobre (118,6 partes en peso de cloruro de cobre cristalizado en 1000 partes en peso de disolución acuosa) se mezclan bien y añaden bajo removido con:

2525.

375 partes en peso de una pasta de tragacanto (65 : 1000) añadiéndose a ello:

2530.

25 partes en peso de acetato amónico y completándola con

194230



130 partes en peso de agua, hasta
1000 partes en peso.

Con esta pasta se obtienen, según la prescripción dada en el ejemplo 11 sobre crespones brillantes viscosos, estampaciones claras y azules de destacadas cualidades de pureza.

2535.

La composición de la mezcla de medios disolventes arriba empleada es la siguiente:

2540.

- 4 partes en peso de formamida
- 5 partes en peso de tio-diglicol
- 2,5 partes en peso de diglicol
- 7 partes en peso de tri-isopropanolamina
- 5 partes en peso de formilo-metilo-anilina
- 5 partes en peso de exahidrofenilo-etilo-acetamida.

2545.

EJEMPLO 28 -

70 partes en peso de 1-amino-3-imino-isoindolenina (preparada según la prescripción dada en el ejemplo 9),
200 partes en peso de la mezcla de medios disolventes descrita en el ejemplo 27 y

2550.

70 partes en peso de una disolución de cloruro de cobre (118,6 partes en peso de cloruro de cobre cristalizado en 1000 partes en peso de disolución acuosa), se mezclan bien y añaden bajo removido a
375 partes en peso de una pasta de tragacanto (65 : 1000)

2555.

A ello se añaden:

25 partes en peso de acetato de amonio, completadas con
260 partes en peso de agua, hasta llegar a
1000 partes en peso.

2560.

Con esta pasta se obtienen, según la prescripción descrita en el ejemplo 11 y sobre lana estampaciones claras



azules con destacadas cualidades de pureza.

EJEMPLO 29 -

2565. 55 partes en peso de 1-amino-3-imino-isoindolenina (preparada según la prescripción dada en el ejemplo 9).
275 partes en peso de la mezcla de medios disolventes descrita en el ejemplo 27,
50 partes en peso de una disolución de cloruro de cobre (118,6 partes en peso de cloruro de cobre cristalizado en 1000 partes en peso de una disolución acuosa) se mezclan bien y añaden bajo removido a
2570. 560 partes en peso de una pasta de tragacanto (65 : 1000)
Después se añaden:
25 partes en peso de acetato de amonio y
46 partes en peso de lejía de natrón al 30%.
2575. Con esta pasta se obtienen, según la prescripción dada en el ejemplo 11 sobre seda de cobre, estampaciones claras y azules con destacadas cualidades de pureza.
En los ejemplos 26 - 29 puede ser sustituido el diglicol por glicol o glicerina. En lugar de tri-isopropanolamina puede tomarse en caso dado también tri-etanolamina y en lugar del exa-acetato-hidrofenoilamido al dimetiloformamido o el toluolsulfonamido. Si se emplean en lugar del acetato amónico 30 partes en peso de amonio ácido láctico, entonces se obtienen colores algo más débiles, pero muy puros,
2585. iguales y bien estampados.

EJEMPLO 30 -

- 50 partes en peso de 1-amino-3-imino-isoindolenina se mezclan bajo removido con
50 partes en peso de tiodiglicol
2590. 40 partes en peso de formamida y



- 30 partes en peso de carbonato amónico hasta que se haya producido una pasta densa, añadiéndose después
2595. 50 partes en peso de tri-etanolamina o tri-isopropanolamina y una mezcla de
- 50 partes en peso de una disolución de cloruro de cobre (118,5 partes en peso de cloruro de cobre cristalizado en 1000 partes en peso de disolución acuosa) y
2600. 200 partes en peso de amoníaco concentrado, agregando agua hasta
- 900 partes en peso y calentando todo lentamente hasta que se inicie la disolución y adicionando a continuación
2605. 100 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000).
Con esta disolución se embeben fibras vegetales.
Esta disolución puede ser utilizada también para estampaciones de reserva. Una reserva de blanco se obtiene por ejemplo, si a los géneros apilados se les estampa antes de la vaporación mezclas de ácido natrón-tragacanto y ácido oxálico.
2610. Después del secado y la vaporación usual y el tratamiento con ácidos orgánicos se obtienen coloraciones fuertes de ftalocianina.
2615. EJEMPLO 31 -
- 10 partes en peso de 1-amino-3-imino-isoindolenina (preparada según la prescripción dada en el ejemplo 9).
- 50 partes en peso de tio-diglicol
- 40 partes en peso de formamida
2620. 50 partes en peso de tri-etanolamina

194230



10 partes en peso de una disolución de cloruro de cobre (118,6 partes de peso de cloruro de cobre cristalizado) en 1.000 partes en peso de disolución acuosa).

2625.

10 partes en peso de amoníaco concentrado y
5 partes en peso de acetato amónico son mezcladas entre sí, con agua elevadas a 800 partes en peso y removidas con

200 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000).

2630.

Si se embeben con esta disolución fibras vegetales, se obtendrán coloraciones claras, azules en tonalidades claras, si se procede como en el ejemplo 30.

EJEMPLO 32 -

2635.

82 partes en peso de 5-respectivamente 6-fenilo-1-amino-3-imino-isoindolenina (preparada según la prescripción dada en el ejemplo 48) son mezcladas con
100 partes en peso de dimetiloformamida
100 partes en peso de formamida
100 partes en peso de tio-diglicol

2640.

50 partes en peso de tri-etanolamina o tri-isopropanolamina y

50 partes en peso de una disolución de cloruro de cobre (118,6 partes en peso de cloruro de cobre cristalizado en 1000 partes en peso de solución acuosa) y añadidas bajo removido a una mezcla de

2645.

393 partes en peso de pasta tragacanto (65 : 1000) y
25 partes en peso de acetato amónico. La pasta de estampación da en la estampación de artículo sobre la fibra vegetal unas estampaciones luminosas verdes del tetra-

2650.

fenilo-ftalocianina de cobre.



Si en la pasta de estampación se sustituye el cloruro de cobre por la cantidad equivalente de cloruro de níquel, se obtendrán estampaciones algo más cubiertas, pero extraordinariamente fuertes de tetra-fenilo-ftalocianina de níquel.

2655.

EJEMPLO 33 -

5,1 partes en peso de 4-respectivamente 7-aza-1-amino-3-iminoisoindolenina (preparada según el ejemplo 45), se mezclan íntimamente con

2660.

25 partes en peso de una mezcla de disolución compuesta de:

- 4 partes en peso de formamida
- 5 partes en peso de tio-diglicol
- 2,5 partes en peso de diglicol

2665.

- 7 partes en peso de tri-isopropanolamina
- 5 partes en peso de exahidrofeniloetiloacetamida y
- 5 partes en peso de formilo-etilo-anilina,
- 5 partes en peso de disolución de cloruro de cobre (118,6 partes en peso de cloruro de cobre cristalizado en 1000 partes en peso de disolución acuosa) y

2670.

- 3 partes en peso de bisulfito de benzaldehído y añadidas bajo removido en
- 37,5 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000) que contienen

2675.

- 7 partes en peso de una disolución de amonio ácido láctico en agua (= 3 partes en peso de ácido láctico 100% neutralizado con amoníaco).

La pasta de estampación es completada de agua hasta 100 partes en peso.

2680.

Si se estampa por ejemplo algodón con esta pasta, se



obtendrá después del usual secado, vaporado y tratamiento posterior con ácido fórmico caliente fluidificado (20/1000 agua) un azul claro de fondo rojizo de muy buenas cualidades de pureza.

2685. Para la preparación de la pasta de estampación puede emplearse también ventajosamente el lactato de la 4-respectivamente 7-aza-1-amino-3-imino-isoindolenina, que por sustitución de la base disuelta con lejía de natrón en metanol con ácido láctico, que convenientemente es fluidificado con dioxano, puede ser fácilmente obtenida en mezcla con algo de sodio ácido láctico.
- 2690.

EJEMPLO 34 -

Si se sustituye en los ejemplos 22-32 la 1-amino-3-imino-isoindolenina respectivamente el correspondiente derivado de fenilo por

2695. 1) 5-respectivamente 6-metilo-1-amino-3-iminoisoindolenina, que puede ser preparada según el ejemplo 55,
- 2) 5-respectivamente 6-butilo terciario-1-amino-3-imino-isoindolenina, que puede ser preparada, según ejemplo 49,
2700. 3) 4,5-dicloro-1-amino-3-iminoisoindolenina, que puede ser preparada según el ejemplo 50,
- 4) 1-amino-3-imino-isoindolenina-5-respectivamente 6-fenilo-sulfona, que puede ser preparado según ejemplo 51,
- 5) 5-respectivamente 6-metoxi-1-amino-3-iminoisoindolenina, que puede ser preparado según el ejemplo 55,
2705. 6) 5-respectivamente 6-etoxi-1-amino-3-imino-isoindolenina, que puede ser preparada según el ejemplo 55,
- 7) 5-respectivamente 6-fenoxi-1-amino-3-imino-isoindolenina, que puede ser preparada, según el ejemplo 46,
2710. 8) 4,5 respectivamente 6,7-benzo-1-amino-3-imino-isoindole-



nina, que puede ser preparada según el ejemplo 54,

9) 5,6-difenilo-1-amino-3-imino-isoindolenina, que puede ser preparada según el ejemplo 47,

entonces se obtienen estampaciones claras, azules de fondo verde, verdes de fondo azulado-verdoso hasta verdes de fondo amarillo.

EJEMPLO 35 -

Se calientan:

2720. 50 partes en peso de ftalodinitrilo en una disolución de 2 partes en peso de sodio metálico en

2725. 157,8 partes en peso de alcohol etílico absoluto durante 20 minutos hasta la ebullición, introduciendo después del enfriamiento en la disolución durante 10 minutos amoníaco. Después de que el color de disolución profundamente amarillo haya desaparecido, se fluidifica con

2730. 250 partes en peso de una mezcla de medios disolventes, compuesta de

4 partes en peso de formamida

5 partes en peso de tio-diglicol

2,5 partes en peso de diglicol-éter

5 partes en peso de tri-isopropanolamina y

5 partes en peso de formilo-metilo-anilina

Después se mezcla bajo removido con

2735. 50 partes en peso de disolución de cloruro de cobre (118,6 partes en peso de cloruro de cobre cristalizado en 1000 partes en peso de disolución acuosa) y se mezcla con

400 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000)

25 partes en peso de acetato amónico y

65,2 partes en peso de agua

2740. 1000 partes en peso



Si se estampan con esta pasta materias de fibras vegetales, se obtendrán después del vaporado ácido o neutro y de la usual preparación posterior con ácido fórmico fluidificado (30/1000) y subsiguiente jabonado estampaciones claras de ftalocianina de cobre.

2745.

EJEMPLO 36 -

Para la preparación de estampaciones multicolores se prepara un color de estampación con

2750.

80 partes en peso de una mezcla de 1-2',3',-oxinaftoila-
mina, 2-metoxibenzol y de la sal sódica de la combina-
ción di-azo-amina de 1-amino-2,5-diclorobenzol diazoa-
do y 1-metilaminobenzol-2-ácido carbónico-4-ácido sul-
fúrico

2755.

50 partes en peso de éter monoetílico de glicol
120 partes en peso de dietilo-amino-etanol
500 partes en peso de pasta fuerte de tragacanto y
250 partes en peso de agua
1000 partes en peso.

2760.

Si se estampa esta pasta al lado de una de las pas-
tas de ftalocianina de cobre descritas en los ejemplos 26 a
29 en tiradas de máquina o película, se obtendrán después
del vaporado ácido o neutro y el usual tratamiento posterior,
unas muestras bicolors.

EJEMPLO 37 -

2765.

Se prepara una pasta de estampación con:

30 partes en peso de la materia colorante de 1-amino-5-
benzoiloamino-antraquinones y cloruro oxálico en nitro-
benzol,

345 partes en peso de agua

2770.

70 partes en peso de almidón de trigo



- 150 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000)
- 70 partes en peso de goma British en polvo
- 132 partes en peso de glicerina
- 120 partes en peso de potasa y
- 2775. 80 partes en peso de formaldehido de sodio-siloxilato
- 3 partes en peso de ácido de antraflavina

Si se estampa esta pasta al lado de una de las pastas de ftalocianina de cobre descritas en los ejemplos 26 a 29 en tirada de máquina o película, se obtendrán después del secado, vaporado humedo, tratamiento posterior en una disolución moderada de bicromato de calcio y ácido acético (2 partes en peso de bicromato de calcio y 5 partes en peso de ácido acético al 30% en 1000 partes de peso) y el subsiguiente jabonado las estampaciones azules de la ftalocianina de cobre

- 2780. al lado de las muestras amarillas de la precitada materia colorante. En forma correspondiente pueden prepararse también muestras de más de dos colores. Así, pueden estamparse por ejemplo 1-amino-3-imino-isoindoleninas al lado de 5-respectivamente 6-fenilo-1-amino--3-iminoisoindoleninas con sales de cobre al lado de sales de níquel y varias materias colorantes para el desarrollo de estampaciones o estamparse materias colorantes de antrasol.
- 2785.
- 2790.

EJEMPLO 38 -

Se preparará unapasta de estampación de cada uno de los grupos

- 2795. a) 50 partes en peso de 1-amino-3-imino-isoindolenina
- 170 partes en peso de glicol,
- 150 partes en peso de formamida
- 50 partes en peso de tri-isopropanolamina
- 2800. 50 partes en peso de disolución de cloruro de cobre

194 230



(118,6 partes en peso de cloruro de cobre cristalizado en 1000 partes en peso de disolución acuosa)

450 partes en peso de pasta de tragacanto y

80 partes en peso de agua

2805. 1000 partes en peso

b) 60 partes en peso de una mezcla de 3,3'-dimetilo-4-4'-diaceto-acetilo-amina-difenil- y la sal sódica de la combinación de diazoamina de 1-amino-2-metoxi-5-clo robenzol diazoado y sarcosina.

2810. 30 partes en peso de éter de diglicol

50 partes en peso de tri-isopropanolamina

410 partes en peso de agua y

450 partes en peso de pasta de tragacanto

1000 partes en peso

2815. Si se mezclan 75 a 25 partes en peso de la pasta de estampación a) con 25 a 70 partes en peso de la pasta de estampación b), se obtendrán después de la estampación, secado, evaporado ácido y de la usual preparación posterior, tonos de color claros verdes de fondo azulado hasta amarillo.

2820. EJEMPLO 39 -

Se prepara una pasta de estampación con

23,2 partes en peso de un producto de desprendimiento obtenido con bromo y alcohol metílico de ftalocianina de cobre y tratado posteriormente con amoníaco

2825. 50 partes en peso de dimetilo-formamida

13,3 partes en peso de disolución de metilato de sodio(6/100)

250 partes en peso de una mezcla de medios disolventes, compuesta de:

4 partes en peso de formamida

2830. 5 partes en peso de tio-diglicol



2,5 partes en peso de éter de diglicol
5 partes en peso de tri-isopropanolamina, además
400 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000) y
263,5 partes en peso de metanol.

2835.

Después del estampado, secado, evaporado ácido o neutro o calentamiento a más de 100° y del usual tratamiento posterior se obtendrán coloraciones claras de ftalocianina de cobre, que por una adición de 30 partes en peso de 1-amino-3-imino-isoindolenina pueden ser reforzadas en la pasta de estampación.

2840.

La preparación del producto de desprendimiento puede efectuarse de la siguiente manera:

10 partes en peso de ftalocianina de cobre finamente pulverizada se llevan a una disolución de

2845.

170 partes en peso de metanol y

30 partes en peso de bromo y se remueve durante tanto tiempo a temperatura local, hasta que la materia colorante, excepto un pequeño resto, se haya disuelto.

2850.

Se filtra la parte de materia colorante no disuelta y añaden al filtrado 10 partes en peso de piridina y calienta nuevamente durante unos quince minutos para ebullición. Así se obtienen cristales amarillo-marrones, que después del enfriamiento son absorbidos. La torta aspirada es lavada con metanol y después con éter y secada y luego amasada con 22 partes en peso de benzol, introduciéndose a temperatura local gas de amoníaco. Después se elimina por filtración de las sales inorgánicas y se obtienen luego de una cuidadosa adición de éter, cristales exentos de halógeno de color amarillo naranja.

2855.

EJEMPLO 40 -

2860.

Se prepara una pasta de estampación de:



- 50,4 partes en peso de un producto de desprendimiento obtenido con ácido nítrico de ftalocianina de cobalto
- 100 partes en peso de dimetilo-formamida
- 100 partes en peso de tio-diglicol
2865. 100 partes en peso de éter de diglicol
- 53,2 partes en peso de disolución de metilo sódico (6/100) o de la cantidad equivalente de lejía sódica concentrada
- 400 partes en peso de pasta de tragacanto y
- 196,4 partes en peso de agua
2870. 1000 partes en peso.

Después del estampado de por ejemplo algodón o seda de cobre, del secado, evaporado neutro o ácido o calentamiento a más de 100°, del usual tratamiento posterior con ácido fórmico fluidificado caliente (30 grs./litro) y subsiguiente jabonado se obtienen estampaciones fuertes de ftalocianina de cobalto.

2875.

El producto de desprendimiento de ftalocianina de cobre puede ser obtenido de la siguiente forma:

- 22,8 partes en peso de ftalocianina de cobalto se añaden a
- 140 partes en peso de nitrobenzol.
2880. Después del enfriamiento a 10 a 15°, se agregan por goteo:

56 partes en peso de ácido nítrico de peso específico 1,4, dejando subir la temperatura hasta unos 20°. La mezcla adopta primero un aspecto marrón negro y al ser removida a temperatura local va haciéndose paulatinamente más clara. Hacia el final de la reacción se observarán con el microscopio unas agujas uniformes amarillas y una prueba se disolverá en metanol con adición de lejía, no ya en color verde azulado, sino en color marrón amarillo. Una vez lograda esta fase, se mezcla la masa inhomogénea con unas 320 partes en peso de metanol y absorbe en

2885.

2890.

194230

17 OCT.



la aspiración. La torta es lavada bien con metanol y finalmente cubierta varias veces con acetona y éter. Rendimiento 27 partes en peso.

EJEMPLO 41 -

2895. 20 partes en peso de poli-amino-iscindolenina conteniendo cobalto son disueltas con
- 86 partes en peso de una mezcla de medios disolventes compuesta de:
- 2,5 partes en peso de glicerina
2900. 3,5 partes en peso de tio-diglicol
- 4,0 partes en peso de éter de diglicol y
- 10,0 partes en peso de dimetiloformamida y con
- 6 partes en peso de lejía sódica al 30%, después fluidificados con
2905. 185 partes en peso de una mezcla de medios disolventes compuesta de:
- 6,5 partes en peso de formamida
- 5,0 partes en peso de dimetiloformamida
- 2,0 partes en peso de toluolsulfonamido y
2910. 5,0 partes en peso de tri-etanolamina, mezclados con
- 25 partes en peso de bisulfito de aldehído de butilo y mezclados bajo removido con
- 400 partes en peso de pasta de tragacanto y en
- 278 partes en peso de agua.
2915. 1000 partes en peso.

Las pastas de estampación desarrollan después de la estampación y secado sobre algodón y seda de cobre durante el evaporado ácido y neutro, tratamiento posterior con ácido fórmico acuoso caliente fluidificado (30 grs./litro) y jabonado en cocción, coloraciones fuertes de ftalocianina de cobalto.

2920.

194230¹⁷ OCT. 1953



2925. En lugar del bisulfito de aldehído de butilo pueden emplearse también bisulfito de benzaldehído, bisulfito de acetona y otros más. El ácido fórmico puede ser sustituido por otros ácidos, por ejemplo, ácido muriático. La preparación de la poli-iminoisoindolenina conteniendo cobalto puede efectuarse de la siguiente forma:

Una mezcla de

2930. 5,8 partes en peso de 1-amino-3-iminoisoindolenina,
4,16 partes en peso de nitrato de 1-amino-3-iminoisoindolenina, y
1,6 partes en peso de cloruro de cobalto exento de agua en
19,2 partes en peso de nitrobenzoles calentada bajo removido de 4 a 5 horas a 180°.

2935. Después del enfriamiento se fluidifica con metanol; los cristales menos amarillos del producto intermedio de ftalocianina de cobalto son absorbidos, lavados con metanol y agua y secados. Se obtienen 6,7 partes en peso de un producto intermedio de ftalocianina de cobalto.

2940. La cantidad del producto intermedio de ftalocianina de cobalto puede aumentarse también en 30 - 50 partes en peso, para lo que entonces se aumenta también correspondientemente la cantidad de lejía sódica.

EJEMPLO 42 -

2945. Estampaciones azules de fondo rojo se obtienen si en el ejemplo 33 y en lugar de la 4-respectivamente 7-azo-1-amino-3-iminoisoindolenina se emplean las cantidades equivalentes de 4,5,6,7-tetrahidro-5 respectivamente 6-metilo-1-amino-3-iminoisoindolenina (preparada según el ejemplo 52).

2950. En lugar de la 1-amino-3-iminoisoindolenina pueden emplearse también las cantidades equivalentes de los derivados

17 OCT



194230

sustituídos en el grupo de aminos, especialmente las bases de Schiff obtenidas con acetaldehído o las combinaciones de diazoamidos producidas con anilinas diazoadas.

2955. Si se emplean en los ejemplos 22-32, en lugar de las bases libres, sus sales, por ejemplo carbonatos o derivados de ácido carbónico, los acetatos, formiatos, metoxiacetatos, glicolatos, lactatos, cloruros, bromuros, en caso dado en combinación con lejía sódica (por ejemplo como tartratos u oxalatos) entonces se obtendrán estampaciones especialmente vistosas.

EJEMPLO 43 -

2965. 6 partes en peso del producto de reacción, que ha sido obtenido del clorhidrato obtenido a su vez del imino-éter, según el ejemplo 53 por tratamiento con amoníaco alcohólico y después de consumido éste último, se mezclan bajo removido con:

2970. 25 partes en peso de una mezcla de 4 partes en peso de formamida, 5 partes en peso de tio-diglicol, 2,5 partes en peso de diglicol, 5 partes en peso de tri-isopropanolamina y 5 partes en peso de formilometil-anilina y añadidas a una mezcla de

5 partes en peso de una disolución de cloruro de cobre (118,6 partes en peso de cloruro de cobre cristalizado en 1000 partes en peso de agua)

2975. 37,5 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000)

2,5 partes en peso de acetato amónico y

24 partes en peso de agua

100 partes en peso y empleadas para la estampación de algodón o fibras artificiales.

2980. Después del usual secado y evaporado se obtienen



estampaciones claras y azules de ftalocianina de cobre.

EJEMPLO 44 -

25 partes en peso de una combinación de poli-iminoiso-indolenina conteniendo cobalto son molidas en un molino de bolas durante varias horas juntamente con

2985. 175 partes en peso de etilenoglicol, y

50 partes en peso de lejía de natrón (32,5%) hasta que los cristales no sean ya apreciables a través del microscopio y la masa se haya transformado en una pasta homogénea.

2990. Después se prepara una pasta de estampación de:

20 partes en peso de la pasta precedentemente descrita,

18 partes en peso de glicol

4 partes en peso de lejía de natrón (32,5%) que juntamente es calentada débilmente, añadiéndose luego bajo removido

2995.

50 partes en peso de pasta de tragacanto (65 : 1000) y mezclándola con

10 partes en peso de sulfato de hidracina,

15 partes en peso de lejía de natrón (32,5%).

3000. La pasta para estampación así preparada es estampada sobre algodón. Mediante una corta evaporación es fijada y desarrollada la materia colorante azul. A continuación se jabona y en caso dado tratada posteriormente con un medio débil de oxidación. De esta forma se obtiene una estampación muy clara azul. Su pureza de molido, lavado, prueba de cocción con sosa, son perfectas y su pureza de luz es excelente.

3005.

La preparación de la combinación poli-iminoisoindolenina puede efectuarse de la siguiente manera:

300 partes en peso de ftaloácido anhídrido

3010. 360 partes en peso de urea

194 230

17 OCT.



72 partes en peso de cloruro de cobalto, exento de agua

0,6 partes en peso de molibdato de amonio

700 partes en peso de nitrobenzol,

se calientan paulatinamente a 170° en un émbolo de triple

3015. cuello dotado de batidor. Durante el curso del calentamiento se producirá primero una disolución azul, que al cabo de una duración aproximada de media hora, pasa a verde. Poco después se separarán algunos cristales azules aislados de la ftalocianina de cobalto, mientras que la fusión admite un color oliva.

3020. Después de un calentamiento de 4 horas a 170° cristaliza un cuerpo marrón amarillo. Al mantenerse la temperatura en total durante 10 horas a 170°, entonces habrá llegado a ser la mezcla de reacción hacia el final bastante densa. Ahora se enfría a 25°, fluidificando con 700 partes en peso de metanol y

3025. aplicando la masa parda cristalina sobre el aspirador. La torta es lavada repetidamente en metanol, después cocida con ácido mineral fluidificado, nuevamente absorbida y secada después del lavado neutro.

150 partes en peso del producto bruto así obtenido son

3030. mezcladas en 800 partes de volumen de metanol. A unos 5 a 10° se añade paulatinamente por goteo una disolución de 45 partes en peso de lejía de natrón 30° Bé. en 100 partes de vol. de metanol. Así pasan los cristales marrón amarillos a disolución con color marrón rojo, mientras que la parte azul, compuesta

3035. de ftalocianina de cobalto, queda sin disolver. Tan pronto quedan solo sin disolver los cristales azules, se filtra y elimina la substancia pura del filtrado, por ejemplo, por adición de 75 vol. de ácido acético glacial. Después de la absorción y lavado con agua se obtendrán cristales amarillos hasta marrones,

3040. que son secados a 100°.



EJEMPLOS PARA LA PREPARACION DE LOS NUEVOS
 PRODUCTOS INTERMEDIOS.

EJEMPLO 45 -

En una fusión de

3045. 300 partes en peso de urea es añadida a 140° y bajo remo-
vido una mezcla de
210 partes en peso de piridina-2,3-de nitrato ácido dicar-
bónico
188 partes en peso de nitrato amónico y
3050. 3,6 partes en peso de amonio-molibdeno-ácido durante una
hora.

Después se eleva lentamente la temperatura a 170-180°
y remueve unas 6 horas a esta temperatura. Primero se produci-
rá una disolución amarilla, de la que ya en el curso de la
3055. reacción y en proporción creciente se separan agujas crista-
linas de color gris. Una vez terminada la reacción deja en-
friarse a 100° y se mezcla bajo removido con agua fría. El
nitrato eliminado por cristalización de la 4-respectivamente
7-azo-1-amino-3-imino-isoindolenina es absorbido, lavando con
3060. agua fría y acetona y secado. Rendimiento 190 partes en peso
del nitrato.

Para transformación en la base libre son añadidas:

- 100 partes en peso del nitrato en
2000 partes en peso de agua de 0° y disueltos por adición de
3065. 145 partes en peso de lejía de natrón al 17,9%, mantenién-
dose la temperatura por enfriamiento a 0°. Después de un cuar-
to de hora es absorbida, lavada con poca agua, acetona y éter
y secada a la intemperie o al vacío.

Rendimiento: 63 partes en peso. La base libre se funde a
3070. 205-209° con descomposición.



1700

EJEMPLO 45 -

194230

En una fusión de:

- 12,0 partes en peso de urea,
14,4 partes en peso de nitrato de amonio, y
3075. 0,3 partes en peso de hidrato de amonio, se añaden a 110°
25,0 partes en peso de 4-fenoxi-ftaloácido y remueven duran-
te 1 hora por cada una a 175-180°, hasta que los pris-
mas largos y delgados primitivamente constituidos se
hayan convertido en cristales cortos y recios, al tiem-
3080. po que aun se añaden paulatinamente una mezcla de:
12,0 partes en peso de urea y
12,4 partes en peso de nitrato de amonio.

La fusión algo enfriada es fluidificada con metanol
y agua, el nitrato separado de la 5-respectivamente 6-fenoxi-
3085. 1-amino-3-iminoisocindolenina, absorbido y lavado con metanol
y agua.

Por cocción con acetona se separa el mono-iminofta-
locianido acaso aun existente.

La base libre es obtenida del nitrato, introducién-
3090. dola en una disolución de metilato sódico en acetona, disol-
viéndose así la base, Por adición de agua es eliminada la diso-
lución.

La 5-respectivamente 6-fenoxi-1-amino-3-iminoisocindo-
lenina se funde a 99° y es en metanol muy fácilmente soluble
y en contraposición a la mayoría de amino-imino-isocindolenina
también soluble en acetona.
3095.

En ácido acético fluidificado se disuelve con color
débilmente amarillo. El nitrato amónico y ácido acético lo eli-
minan en forma de su nitrato difícilmente soluble en agujas in-
3100. coloras reunidas en haces de su disolución en acetona.

17 OCT.



EJEMPLO 47 -

194230

En una fusión de:

- 5 partes en peso de urea,
- 6 partes en peso de nitrato amónico, y

3105. 0,1 partes en peso de molibdato amónico se introducen a 110°
11,6 partes en peso de 4-5-difenilo-anhídrido-ftaloácido y
calentando cada una a 140 y 155 -160° y de 14-15 horas a 175-
180°, hasta que las agujas largas y delegadas primeramente
3110. constituidas se hayan transformado en cristales cortos y re-
cios. La fusión algo enfriada es fluidificada en metanol, el
nitrato de la 5,6-difenilo-1-amino-3-iminoisoindolenina absor-
bido y lavado con metanol y agua. Del nitrato se obtiene mejor
la base libre, tratando ésta con una disolución de metilato
sódico en dioxano.

3115. EJEMPLO 48 -

- 50 partes en peso de sodio se disuelven en
- 320 partes en peso de alcohol etílico exento de agua, di-
suelta la masa rígida después de la refrigeración en
- 1130 partes en peso de formamida, introducida a 50° en

3120. 204 partes en peso de 3,4-diciano-difenilo y removida a 50°
hasta que al cabo de pocas horas esté disuelto el dinitrilo.
La mezcla de reacción se endurece pronto hasta hacerse una
pasta cristalina. Se deja enfriar y reposar durante varias
horas a temperatura local. El producto eliminado es separado
3125. por absorción y la parte que haya quedado en la disolución
eliminada con agua. De ambas partes se obtienen por recrista-
lización de una mezcla de acetona-agua (aproximadamente 1 : 10)
en muy buena pureza, rendimiento el monohidrato de la 1-amino-
3-imino-5-respectivamente 6-fenilo-isoindolenina.
3130.



194230

EJEMPLO 49 -

- 46 partes en peso de sodio se disuelven en
800 partes en peso de etanol, añadiéndose a ello después del enfriamiento
3135. 300 partes en peso de n-butilamino y mezclándose a ésta disolución
- 128 partes en peso de ftalodinitrilo.

Bajo removido se calienta a 90°. Después de unas 4 horas comienza ya a esta temperatura a desprenderse la butilamino-imino-isoindolenina. Lo más fácilmente deja aislarse el producto como nitrato, mezclando bajo removido la mezcla de reacción en ácido nítrico frío fluidificado.

3140.

EJEMPLO 50 -

- En 150 partes en peso de formamida se introducen a 0° bajo refrigeración y removido 12,2 partes en peso de amido sódico. A la disolución clara se añaden luego 30 partes en peso de 4,5-dicloro-ftalo-nitrilo en porciones. Después de una lenta elevación de la temperatura a 40° y 12 horas de movido a esta temperatura se enfría y absorbe, lava con acetona y éter y seca. El rendimiento es de 27 partes en peso de 4,5-dicloro-1-amino-3-iminoisoindolenina, que se descompone a unos 265° con desdoblamiento de amoníaco.
- 3145.
- 3150.

EJEMPLO 51 -

- 60 partes en peso de formamida
3155. 3,5 partes en peso de amido sódico
- 107 partes en peso de 3,4-dicianodifenilosulfona, son convertidos, como se ha descrito en el ejemplo 39. Se obtienen 9 partes en peso de la 1-amino-5-iminoisoindolenina-5-o-6-fenilosulfona, que a unos 215° se disuelve con desdoblamiento de amoníaco.
- 3160.

194 230

17 OCT 1944



EJEMPLO 52 -

- En 320 partes en peso de formamida se introducen a 0° bajo enfriamiento con una mezcla refrigeradora de hielo-sal común y bajo removido
3165. 32 partes en peso de amido sódico triturado en porciones.
- A la disolución clara se añaden:
- 53 partes en peso de 4-4,5-4-metilo-tetrahidroftalodinitrilo en porciones.
3170. Después de elevarse la temperatura a temperatura local, separándose de la disolución primero amarilla y después rojo-violeta en proporción creciente cristales incoloros. Después de unas 12 horas de removido es absorbida la amino-imino-metilo-isoindolenina tetrahidratada y lavada con acetona y éter.
3175. Se descompone a unos 150° con desdoblamiento de amoníaco. La nueva sustancia se transforma con sales metálicas, como sales de cobre, níquel y cobalto, en presencia de medios reductores, como glicol o formamida, ya a temperaturas alrededor de 100° bajo deshidratación en el correspondiente tetrametilo-octahidro-metal-ftalocianina, formándose así entre los átomos carbono, en los que el heterociclo está suprimido, una nueva ligazón doble y el hidrógeno que va liberándose es empleado para la formación de las leuco-combinaciones rojo-azules. La nueva ftalocianina se disuelve azul en ácido sulfúrico concentrado.
3180. Con calentamiento moderado se vuelve la disolución azul de color marrón, formándose bajo sucesiva deshidratación tetrametilo-ftalocianina cúprica.
3185. Con calentamiento moderado se vuelve la disolución azul de color marrón, formándose bajo sucesiva deshidratación tetrametilo-ftalocianina cúprica.

Si por el contrario se calienta la amino-iminometilo-isoindolenina deshidratada durante largo tiempo en nitrobenzol

3190. y en presencia de sales de cobre, entonces se producirá inme-



diatamente tetra-metilo-ftalocianina cúprica.

EJEMPLO -53 -

3195. 64 partes en peso de ftalodinitrilo se disuelven a 10° en 2000 partes en peso de benzol exento de agua y se añaden a 23 partes en peso de alcohol absoluto. Después se transmite durante 48 horas hidrocioruro secado a 5 - 10° y el precipitado cristalino separado, absorbido, lavado con benzol seco y secado al vacío.

Rendimiento 63 partes en peso.

3200. 40 partes en peso del iminoéter obtenido son introducidas a 0° en una disolución de:

50 partes en peso de amoníaco en

400 partes en peso de metanol y el metanol evaporado al vacío.

3205. Quedarán 44 partes en peso de un residuo, que a 0° es disuelto en 200 partes en peso de ácido nítrico al 80%. Al verter la disolución sobre hielo desmenuzado se separa el nitrato de la 1-amino-3-iminoisoindolenina, que es absorbido, lavado con agua y secado a la intemperie.

3210. Si en lugar de ftalodinitrilo se emplea la cantidad equivalente de 3-4-dicianodifenilo, entonces se obtiene el nitrato de la 1-amino-3-imino-5 respectivamente 6-fenilo-isoindolenina.

EJEMPLO 54 -

3215. En una disolución fluidificada con

182,5 partes en peso de benzol de

1,15 partes en peso de sodio en

40,4 partes en peso de alcohol de metilo, se incorporan

35,6 partes en peso de 1,2-diciano-naftalina y mueve hasta

3220. que esta última se haya disuelto con color amarillo.

117 00



194230

Después se añaden:

3225. 20,4 partes en peso de amoníaco al 100%, disuelto en metanol y removiendo hasta que una prueba extraída no dé ya en disolución acuosa metiloalcohólica ninguna leuco-combinación azul. El precipitado eliminado con buen rendimiento (70% de la teoría) es absorbido y lavado con benzol y ligroina y secado al vacío. El producto bruto puede ser obtenido por compresión de su disolución metilo-alcohólica en pequeños cristales recios, que bajo coloración verde se descomponen a 204-208°.

3230. ANALISIS: informado C = 73,9 %, H = 4,61 %, N = 21,52 %
hallado C = 73,78 %, H = 4,35 %, N = 21,21%, O = 0,77%
(contiene aproximadamente 10,9% C₁₂H₉N₃ CH₃OH)

3235. La 1-amino-3-imino-4,5-benzo-isoindolenina es metanol frío difícilmente soluble, en lejía metilo-alcohólica de natrón se disuelve con color débilmente amarillo, pero se desprende nuevamente a la adición de agua debido a la hidrólisis de la sal sódica. En acetona es difícilmente soluble, en piridina fría relativamente difícil. En ácido acético fluidificado es soluble con color amarillo y se desprende con la adición de nitrato

3240. de amonio como nitrato difícilmente soluble en agujas amarillas. En ácido muriático fluidificado es primero soluble con color amarillo, pero se desprende rápidamente de nuevo como hidrociorato amarillo, que durante la cocción se transforma en agujas incoloras.

3245. EJEMPLO 55 -

En una disolución fluidificada con:

67,5 partes en peso de benzol de

0,69 partes en peso de sodio en

12,1 partes en peso de metanol se introducen a 20°

3250. 18,96 partes en peso de 4-metoxi-ftalodinitrilo y remueve

194 230

17 OCT.



20°,

7,1 partes en peso de 4-metiloftalodinitrilo y removiendo a 20° hasta que la disolución no adquiriera un color más intensamente amarillo.

3285.

Después se añaden

1,28 partes en peso de amoníaco al 100%, disuelto en metanol y sigue removiéndose hasta que una prueba con lejía de natrón fluidificado e hidrosulfito de sodio no dé ya ninguna leuco-combinación de sal.

3290.

La 5-respectivamente 6-metilo-1-amino-3-iminoiso indolenina eliminada por cristalización es absorbida y lavada con henzol y ligroina. Se obtienen prismas largos, recios incoloros, que a 170° adoptan un color azul verdoso, a 181-182°, se rezuman y a 189-190° se descomponen bajo coloración azul.

3295.

Las partes de la base aun disueltas en el primitivo líquido de reacción dejan desprenderse con ácido fórmico como formiato, que por disolución en agua y desprendimiento con acetona pueden ser purificado.

3300.

- NOTA -

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que los procedimientos anteriormente descritos son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 25 de Agosto de 1949, bajo el N° 22.140/49, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del invento y por lo que

3310.

1700
194230



se solicita Patente de Invención por veinte años en España:
"Procedimiento para la obtención de colorantes de ftalocianina sobre la fibra"; caracterizándose por lo siguiente:

3315. 1^º - Procedimiento para la obtención de colorantes de ftalocianina sobre la fibra, caracterizándose porque se aplican sobre la fibra las 3-iminoisoindoleninas, sustituidas en posición "1", sometiéndolas a un tratamiento térmico, convenientemente en presencia de sustancias de efecto reductor.
3320. 2^º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^ª, caracterizado porque se trabaja en presencia de metales pesados, aptos para la formación de ftalocianinas, pudiendo estos metales pesados estar combinados con dichas 3-iminoisoindoleninas, o bien adicionarse en forma de compuestos de metales pesados.
3325. 3^º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^ª o 2^ª, caracterizándose porque se consigue la formación del colorante sobre la fibra, mediante tratamiento con vapor.
3330. 4^º - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1^ª a 3^ª, caracterizándose porque las sustancias citadas se aplican en forma de una pasta, estampándola sobre el material fibroso.
3335. 5^º - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque las sustancias citadas se aplican en forma de una pasta, estampándola sobre el material fibroso.
- 6^º - PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES DE FTALOCIANINA SOBRE LA FIBRA; tal y como queda subs-

- 113 -

170



194230

tancialmente descrito en la presente memoria, que consta de ciento trece hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 12 de Agosto de 1950.

FARBENFABRIKEN BAYER,

Per Poder de J. GÓMEZ ACEBO