



208638

PATENTE
DE
INVENCION

208638

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES MONOAZOICOS, CONTENIENDO METALES PESADOS", a favor de la firma suiza, J.R. GEIGY.- A.G., de Basilea (Suiza).

- . -

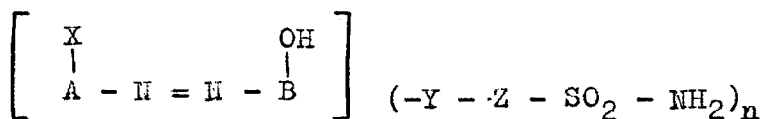
MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a la preparación de compuestos de metales pesados, complejos, de colorantes o,o'-dioxi-monoazoicos, libres de grupos de ácido sulfónico, que contienen, a lo menos, un grupo de amida del ácido sulfónico. Además, se refiere a la producción de colorantes sólidas sobre lana y fibras similares a lana, bajo condiciones no perjudiciales, con ayuda de estos colorantes conteniendo metal.

5.

Se ha encontrado que se obtiene colorantes metalizados valiosos, si se hace reaccionar compuestos que ceden metal, de metales pesados que forman complejos, con monoazocolorantes de la fórmula general

10.



En esta fórmula significan

15.

X un grupo hidroxilo que se encuentra en posición-orto

208638



con respecto al grupo azo, o un substituyente que puede transponerse en un grupo tal;

A un radical de la serie de los benzoles;

B un radical de un azocomponente que copula en posición vecina al grupo hidroxilo;

5.

Y un eslabón de puente de la fórmula CO , SO_2 , SO_2-O , o SO_2-NR con R como símbolo para un radical alquilo de bajo peso molecular;

Z un radical de la serie de los benzoles; y

10.

n un bajo número entero.

Tanto A como B y Z pueden estar aún ulteriormente substituídos, si bien no deben llevar grupos intensamente ácidos, de efecto hidrosoluble, por los cuales han de entenderse los grupos que forman sales con carbonatos alcalinos bajo desplazamiento de dióxido de carbono, particularmente el grupo de ácido sulfónico y el grupo carboxilo.

15.

El eslabón de puente Y puede estar enlazado con los radicales A y B; de preferencia, le corresponde el significado de un substituyente en anillos aromáticos.

20.

Los colorantes conteniendo metal, según el presente invento, por consiguiente, se caracterizan por la presencia de, a lo menos, un grupo de amida del ácido arilsulfónico que está ligado con el sistema cromóforo propiamente dicho, por un eslabón de puente electronegativo y por la ausencia de grupos intensamente ácidos que forman sales.

25.

Para la preparación de los colorantes monoazoicos, pueden utilizarse, como componentes diazoicos, los o-amino-oxibenzolcompuestos que son usuales en azoquímica, substituídos, por ejemplo, por halógeno, grupos alquil-, nitro-, acil- y carbalcoxi amino-, aril y alquil-sulfónilo, que no contienen grupos ácidos

301

208638



- de efecto hidrosoluble. Diazocomponentes utilizables con la agrupación $-Y-Z-SO_2-NH_2$ como substituyentes, son por ejemplo: la amida del ácido 4-oxi-3-amino-difenilsulfon- o ceton-3'-sulfónico, la amida del ácido 4-oxi-3-amino-difenilsulfon- o -ceton-4'-metil-3'-sulfónico, la amida del ácido 5-cloro- o -5-nitro-4-oxi-3-amino-difenilsulfon- o -ceton-3'-sulfónico, la (4'-sulfamido-fenil)-etil-amida del ácido 4-oxi-3-aminobenzol-1-sulfónico, o el éster 4'-metil-sulfamidofenil) del ácido 4-oxi-3-aminobenzol-1-sulfónico. Estos compuestos pueden ser preparados, por ejemplo, partiendo de 4-cloro-3-nitro-difenilsulfonas, o -cetonas, y de ésteres fenólicos del ácido 4-cloro-3-nitrobenzol-1-sulfónico, o respectivamente, de ácido 4-cloro-3-nitrobenzol-1-sulfónico-N-alquilamida, de modo que, eventualmente, primero es sulfonado, obteniéndose seguidamente los diazocomponentes deseados, por transposición del grupo de ácido sulfónico en el grupo de sulfocloruro con ayuda de pentacloruro de fósforo, o ácido clorosulfónico, substitución del átomo de cloro por el grupo amino, con amoníaco o carbonato de amonio bajo condiciones suaves, substitución del átomo de halógeno en posición-orto con respecto al grupo nitro, por el grupo hidroxilo, con álcalis fuertes en caliente y reducción del grupo nitro en grupo amino. Como diazocomponentes con un orto-substituyente transponible en el grupo hidroxilo, entran en consideración, por ejemplo, los o-alcoxicompuestos correspondientes a los o-oxiaminobenzolcompuestos enumerados. Son obtenidos a base de o-nitroclorobenzolcompuestos substituídos de modo apropiado, por reacción de alcoholi alcohólico y reducción del grupo nitro en el grupo amino.

Como componentes de copulación, resultan utilizables los usuales en la química azoica, que copulan en posición vecina a un grupo hidroxilo aromáticamente enlazado, o enólico, exento de



208638

- grupos de ácido sulfónico y grupos carboxilo, por ejemplo, fenoles, naftoles, arilamidas del ácido acilacético, 5-pirazolonas, 2,4-dioxiquinolinas, etc., que pueden llevar substituyentes usuales, no ionógenos. Azocomponentes con la agrupación $-Y-Z-SO_2-$
5. $-NH_2$ como substituyente, pueden ser obtenidos, por ejemplo, partiendo de 5-nitro-difenilsulfonas, o -cetonas, después del sulfonado sobre el correspondiente sulfocloruro y amida de ácido sulfónico, por reducción del grupo nitro en el grupo amino y acetilación del mismo con dicetano, o por diazotación del mismo
10. y transposición del grupo diazo en el grupo hidracino, según métodos usuales, y condensación con ésteres beta-cetocarboxílicos en 5-pirazolonas. Además, se puede, por ejemplo, hacer reaccionar cloruros del ácido tosiloxi-naftalin-sulfónico, convenientemente substituídos, con ácidos alquilamino-benzolsulfónicos, convertir
15. el grupo de ácido sulfónico sobre el cloruro del ácido sulfónico en el grupo sulfamida, transponiendo seguidamente el grupo tosiloxi por saponificación en el grupo hidroxilo.

- La diazotación de diazocomponentes, utilizables según el invento, tiene lugar con arreglo a métodos usuales, en solución
20. o suspensión que presenta acidez mineral con nitrito sódico, y la copulación, según el azocomponente en medio alcalino hasta ligeramente ácido, eventualmente en presencia de medios auxiliares, como bases de piridina, a cuyo efecto se determinan los componentes de modo que en el azocolorante existe, a lo menos una vez,
25. el grupo $Y-Z-SO_2-NH_2$.

- Para la formación del complejo metálico resultan apropiadas las sales de los metales pesados bi- o trivalentes del grupo del hierro, del cobre y del cromo; particularmente valiosos para finalidades tintóreas son los compuestos de cromo y de cobalto,
30. complejos. Son obtenidos, según métodos usuales, por reacción de



208638

- soluciones acuosas de las sales del cromo trivalente o del cobalto bi-, o trivalente, con o,o'-dioxiazocolorantes, utilizables conforme al invento, en solución o suspensión acuosa u orgánica, bajo tales condiciones que, por 2 moles de colorante, entra en enla ce complejo, a lo menos, un átomo de metal pesado. Para la preparación de compuestos de cromo complejos, es particularmente ventajoso el tratamiento en medios acuosos con sales alcalinas de disalicilatocromatos. Con los monoazocolorantes (F), utilizables según el invento, pueden ser preparados, asimismo, compuestos de complejo metálico mixtos del tipo F-Me-F', en los cuales F' significa cualquier colorante o,o'-dioxiazocico distinto de F, sin grupos ácidos de efecto hidrosoluble, y en el cual Me tiene la significación de Cr o de Co. En cambio, a base de o-alcoxi-o'-oxi-azocolorantes, utilizables según el invento, resulta conveniente, preparar primero los compuestos de cobre complejos, a cuyo efecto es substituído del modo conocido el grupo alcoxi, por el grupo hidroxilo. Los compuestos de cromo y de cobalto, tintó reamente más valiosos, son obtenidos a base de los mismos, según métodos conocidos, por descuprificación, por ejemplo, mediante fuertes ácidos minerales, como ácido clorhídrico, o con complejonas, como el ácido etiliden-diamin-tetracético, después de lo cual son sometidos los o,o'-dioxiazocolorantes a cromado o al cobaltado. El cromado de los o,o'-dioxiazocolorantes, puede llevarse a cabo, asimismo, sobre la lana, según métodos usuales, en baño neutro hasta ligeramente ácido, con sales del cromo hexavalente; los colorantes exentos de metal, se prestan particularmente bien para el teñido de la lana, según método de cromado en baño único.

- Los colorantes, conforme al invento, conteniendo cromo o cobalto en enlace complejo, se distinguen por su muy buena afini-



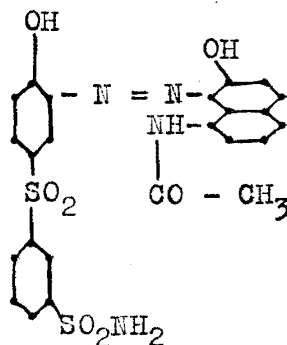
- GABR.

208638

dad para la lana y fibras similares a lana, como seda, fibras de caseína, fibras de superpoliamidas o superpoliuretanos, pudiendo ya, por esta razón, ser teñidos en baños tintóreos neutros hasta débilmente ácidos, bajo condiciones no perjudiciales para las fibras. Al efecto, en esta operación, dan coloraciones muy uniformes, según composición, amarillas, anaranjadas, rojas, pardas hasta grises, de buena solidez a la humedad y a la luz, con notable solidez a los álcalis. Los nuevos colorantes conteniendo metal se distinguen en general de los colorantes conocidos conteniendo metal, que contienen un grupo de amida del ácido sulfónico directamente en el sistema cromóforo, por su mejorada aptitud de desarrollarse en baño tintórico neutro. En casos individuales, resultan también de mejorada solidez al batanado ácido.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin limitarla. Las partes son -en tanto no se advierte otra cosa- entendidas como partes en peso, y las temperaturas están indicadas en grados centígrados. Partes en volumen están con respecto a las partes en peso, en la misma proporción que el litro al kilogramo.

EJEMPLO 1.



complejo de Cr.

32,8 partes de amida del ácido 2-amino-1-fenol-4-fenilsulfon-3'-sulfónico son disueltas en 130 partes de agua caliente con 15 partes en volumen de lejía de sosa 10-n, mezcladas con 6,9 partes de nitrito sódico (como solución al 33 por ciento) y adicionadas, a gotas, después del enfriamiento, bajo agitación a 5-10

208638 BR



- en una solución de 35 partes de ácido clorhídrico concentrado en 200 partes de agua. En esta operación, se va segregando el diazonio compuesto que presenta color amarillo de limo, como precipitado cristalino fino. Por adición de bicarbonato sódico es graduado a reacción neutra al congo, y se vierte la dispersión del diazonio compuesto a 0-3° en una solución de 21,1 partes de 1-acetilamino-7-oxinaftalina en 210 partes de lejía de sosa, 0,5-n y 150 partes en volumen de solución de carbonato sódico al 10 por ciento. Después de terminada la formación de colorante, se precipita éste por adición de sal común, el cual es separado por filtración, dispersado en 800 partes de agua, calentando después de la adición de 200 partes de una solución de cromosalicilato de amonio (correspondiente a 7,6 partes de Cr_2O_3) durante 20 horas bajo reflujo a ebullición, en cuya operación se va segregando el complejo de cromo como sustancia resinosa. Se deja enfriar, se separa el colorante de complejo de cromo que se ha convertido por solidificación en una masa quebradiza y se seca el mismo. El polvo azul oscuro que se ha obtenido así, resulta, después de mezclado con fosfato trisódico, bien soluble en agua. El nuevo colorante tiñe la lana en baño neutro, o ligeramente ácido en tonos grises de eminente solidez a luz, lavado y batanado. Colorantes con un matiz algo más verdoso y que, por lo demás, presentan propiedades similares, son obtenidos, al substituir las 21,1 partes de 1-acetilamino-7-oxinaftalina, por 22,8 partes de 1-carbometoxiamino-7-oxinaftalina, o por 27,4 partes de éster metoxietílico del ácido 7-oxinaftil-(1)-carbámico.

La amida del ácido 2-amino-1-fenol-4-fenilsulfon-3'-sulfónico puede prepararse del modo siguiente.

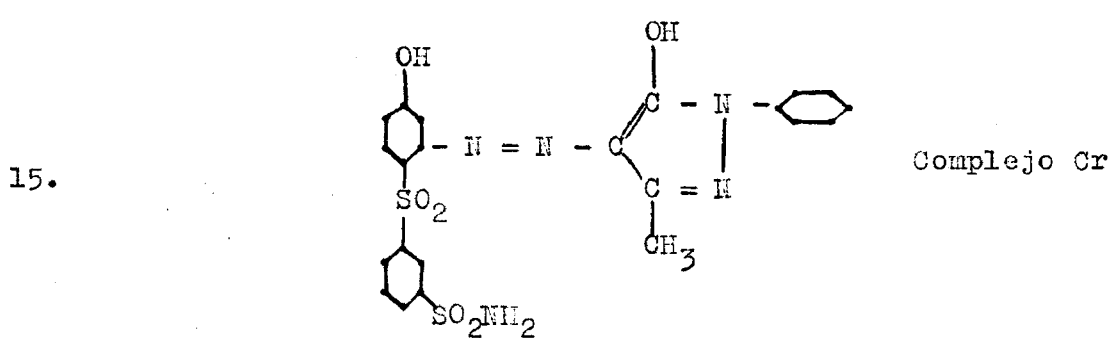
30. Se convierte ácido 4-cloro-3-nitro-1,1'-difenilsulfon-



208638

- 5. -3'-sulfónico, por calentamiento con pentacloruro de fósforo, en cloruro de ácido 4-cloro-3-nitro-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico, y seguidamente por transposición con amoníaco gaseoso seco en benzol, en la amida del ácido 4-cloro-3-nitro-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico y, seguidamente, por transposición con amoníaco gaseoso seco en benzol, en la amida del ácido 4-cloro-3-nitro-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico. Por calentamiento con lejía de sosa diluída se substituye el átomo de cloro por el grupo hidroxilo, transponiendo por subsiguiente reducción con sulfuro sódico el grupo nitro en el grupo amino.
- 10.

EJEMPLO 2.



- 20. 32,8 partes de amida del ácido 2-amino-1-fenol-4-fenilsulfon-3'-sulfónico son diazotadas como en el ejemplo 1 y neutralizadas con bicarbonato sódico, siendo vertidas a 0-5° sobre una solución de 13,4 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona y 20 partes de carbonato sódico en 200 partes de agua. Después de terminada la formación de colorante se precipita con sal y se separa el colorante segregado por filtración. Seguidamente se suspende el mismo en 1.000 partes de agua, se adiciona 200 partes de una solución de cromosalicilato de amonio (correspondiente a 7,6 partes de Cr₂O₃) y se calienta durante 24 horas a ebullición bajo reflujo, y se precipita el colorante de complejo de cromo, formado por adición de sal común, se filtra después del enfriamiento y se seca. El polvo pardorrojizo así obtenido tiñe la
- 25.
- 30.



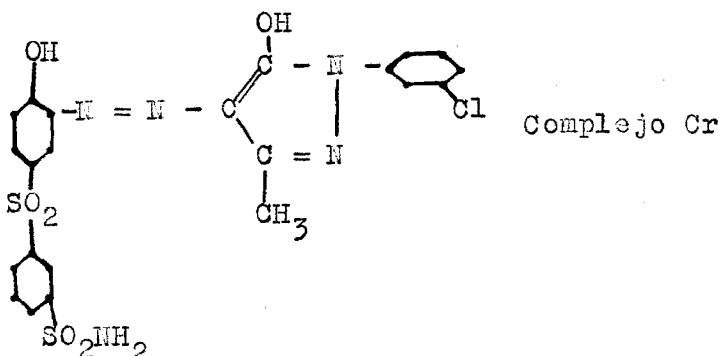
208638

- GABA

lana en baño neutro o ligeramente ácido en tonos anaranjados muy sólidos al lavado, batanado y al agua de mar, de eminente solidez a la luz.

EJEMPLO 3.

5.



10.

15.

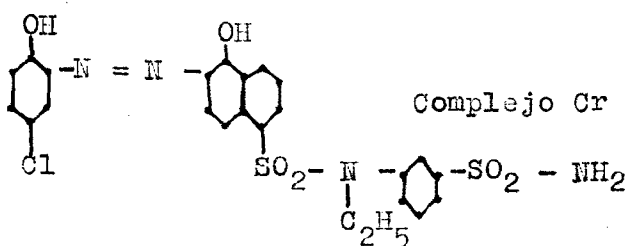
20.

25.

32,8 partes de amida de ácido 2-amino-1-fenol-4-fenilsulfon-3'-sulfónico son diazotadas como en el ejemplo 1 y copuladas con arreglo al ejemplo 2 con 21,9 partes de 1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona. El colorante, aislado por precipitación mediante sal común y separado por filtración, es dispersado en 800 partes de agua y calentado durante 3 horas a 80-90°, después de la adición de 60 partes de solución de acetato de cobalto (correspondiente a 3,54 partes de Co). Seguidamente se alcaliniza por adición de carbonato sódico, y se calienta aún 2 horas más a 80-90°, se mezcla con 700 partes de solución de sal común saturada y se separa por filtración el colorante, conteniendo cobalto, precipitado, aún caliente, y se seca. Así se obtiene un polvo pardo amarillento que tiñe la lana en baño neutro o ligeramente ácido en tonos de un amarillo anaranjado de eminente solidez a la luz y muy buena solidez al lavado y al batanado.

EJEMPLO 4.

30.



208638



- 14,4 partes de 4-cloro-2-amino-1-fenol son disueltas en 17 partes de ácido clorhídrico concentrado y 100 partes de agua caliente y diazotadas después del enfriamiento bajo adición de hielo a 0-3° con una solución de nitrito sódico 5-n. Seguidamente se neutraliza el diazonio compuesto con bicarbonato sódico y se copula a 0-3° con una solución de 42,8 partes de 3'-sulfamido-N-etil-N-fenilamida del ácido 1-naftol-5-sulfónico y 8,4 partes de hidróxido sódico en 400 partes de agua. Una vez terminada la formación de colorante se precipita éste por adición de sal común, dispersándolo en 650 partes de agua, se adiciona 7 partes de sulfonato sódico del éster butílico de ácido ricinólico y 110 partes de una solución de cromosalicilato de amonio (correspondiente a 4,2 partes de Cr₂O₃) y se calienta a ebullición bajo reflujo durante 20 horas. En esta operación se va formando una emulsión oleaginosa, de la cual, al enfriar, se va precipitando el colorante conteniendo cromo, en forma de una masa quebradiza, coherente, en el fondo de recipiente. Se filtra y seca y se mezcla con fosfato trisódico. El polvo de color violeta, así obtenido, tiñe la lana en baño que presenta ligera acidez acética, en tonos de un violeta de muy buena solidez a luz, lavado y batanado
- La 3'-sulfamido-N-etil-N-fenilamida del ácido 1-naftol-5-sulfónico, puede ser preparada del modo siguiente:
- Acido 1-naftol-5-sulfónico es esterificado con ayuda de sulfocloruro de toluol en agua, a temperatura elevada y reacción alcalina, y transpuesto después de riguroso secado con pentacloruro de fósforo, en una suspensión de oxiclорuro de fósforo, en cloruro del ácido 1-tosilnaftol-5-sulfónico. El cloruro del ácido sulfónico es condensado, en piridina, con ácido N-etilanilin-3-sulfónico, en N-etil-N-fenilamida del ácido 1-tosilnaftol-5-sulfón 3'-sulfónico, el grupo de ácido sulfónico es convertido con a yuda de pentacloruro de fósforo en el correspondiente

208638

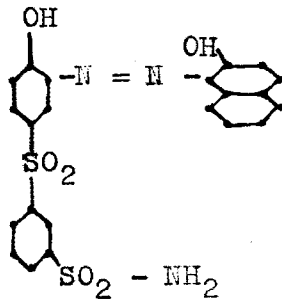
- 6AB



cloruro del ácido sulfónico, siendo condensado con gas amoniacal en clorobenzol y, seguidamente, es saponificado el radical tosilo, por calentamiento al punto de ebullición, con lejía de sosa diluída.

5.

EJEMPLO 5.



Complejo de Co

10.

32,8 partes de amida del ácido 2-amino-1-fenol-4-fenilsulfon-3'-sulfónico son diazotadas como en el ejemplo 1, y vertidas después de neutralización con bicarbonato sódico a 2-5° en una solución de 15,1 partes de 2-oxinaftalina, 11 partes en volumen de lejía de sosa 10-n, y 12 partes de sosa anhidra en 500 partes de agua. La formación de colorante queda terminada al cabo de aproximadamente 4 horas. Se calienta a 40° y se precipita el colorante por adición de sal común, se separa el mismo por filtración, se le suspende en 700 partes de agua a 80°, se adiciona 60 partes de solución de acetato de cobalto (correspondiente a 3,54 partes de Co), se calienta durante 3 horas a 80°, se alcaliniza por adición de carbonato sódico y se calienta aún durante 3 horas más a 80°. Seguidamente se adiciona sal común, hasta que se va precipitando el colorante conteniendo cobalto, después de lo cual se filtra y se seca. El nuevo colorante, un polvo de un rojo vinoso oscuro, tiñe la lana de baño neutro o ligeramente ácido en tonos rojos azulados de eminente solidez a la luz y muy buena solidez al lavado y al batanado.

15.

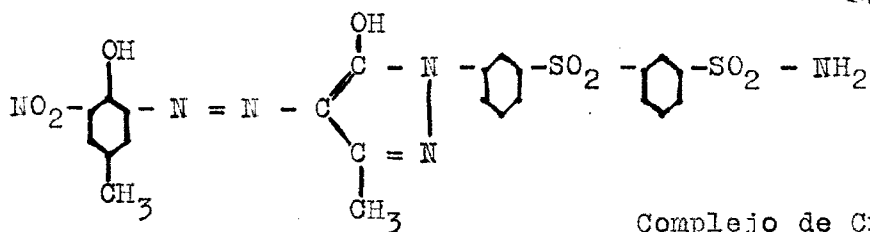
20.

25.

30.

EJEMPLO 6.

208638-649



5. 16,8 partes de 6-nitro-4-metil-2-amino-1-fenol son disueltas en caliente en 150 partes de agua con 18 partes de ácido clorhídrico concentrado y diazotadas a 2-5° por adición de 6,9 partes de nitrito sódico (como solución al 33 por ciento) y hielo, y neutralizadas con bicarbonado sódico. 41,3 partes de 1-(3"-sulfamido-3'-fenil-sulfonyl-fenil)-3-metil-5-pirazolona son calentadas en 500 partes de agua, que contiene disueltas 22 partes de carbonato sódico, a 60°, enfriadas a 3° y mezcladas con el diazoniocompuesto neutralizado a la temperatura del hielo. Se mantiene a 0-5°, hasta que haya quedado terminada la formación de colorante, seguidamente se calienta a 65°, se adiciona 800 partes de solución de sal común, saturada, se separa por filtración, aún en caliente, el colorante segregado, lavándolo con solución de sal común. Seguidamente se dispersa el colorante monoazoico en 750 partes de agua caliente, se adiciona 200 partes de una solución de cromosalicilato de amonio (correspondiente a 7,6 partes de Cr₂O₃), y se calienta durante 24 horas, a ebullición, en el refrigerante de reflujo, se deja enfriar, y se separa por filtración el colorante segregado que contiene cromo, y se seca. De este modo se obtiene un polvo rojo pardusco que tiñe la lana en baño neutro o ligeramente ácido en claros tonos rojos de muy buena solidez al lavado, batanado, agua de mar y a la luz.

Si se substituye en el ejemplo de arriba el 6-nitro-4-metil-2-amino-1-fenol por 14,4 partes de 4-cloro-2-amino-1-fenol, o 17,3 partes de 4,6-dicloro-2-amino-1-fenol, procediendo por lo demás de la misma manera como se describe en el ejemplo 6,



208638

se obtiene colorantes conteniendo cromo que tienen en tonos de un rojo mucho más amarillento, de propiedades de solidez, por lo demás similares.

La 1-(3"-sulfamido-3'-fenilsulfonil-fenil)-3-metil-5-

5. -pirazolona puede ser preparada de la siguiente manera:

Se condensa cloruro del ácido 1-nitrobenzol-3-sulfónico según Fridel-Crafts con benzol, en 3-nitro-1,1'-difenilsulfona.

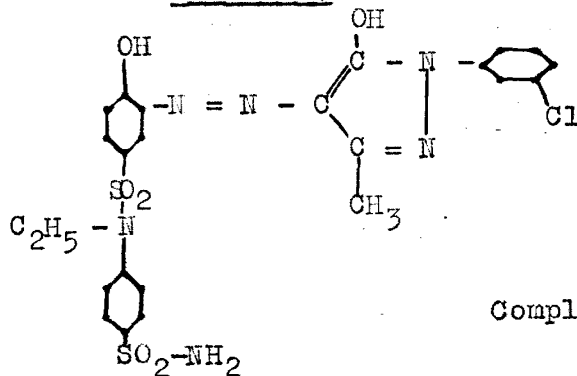
Por sulfonación con ácido sulfúrico fumante al 26 por ciento, se obtiene el ácido 3-nitro-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico que

10. es transpuesto seguidamente por calentamiento con pentacloruro de fósforo en cloruro del ácido 3-nitro-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico y, seguidamente, por tratamiento con gas amoniacal en benzol, en la amida del ácido 3-nitro-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico.

15. Luego es reducido el grupo nitro según Béchamp, y transpuesta la amida del ácido 3-amino-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico por diazotación y reducción del diazoniocompuesto con sulfito sódico, según métodos usuales, en la amida del ácido 3-hidracino-1,1'-difenilsulfon-3'-sulfónico. Este hidracinocompuesto es condensado, finalmente, con éster acetoacético.

20. Este hidracinocompuesto es condensado, finalmente, con éster acetoacético.

EJEMPLO 7.



25.

37,1 partes de 4'-sulfamido-N-etil-N-fenilamida del ácido 2-amino-1-fenol-4-sulfónico son disueltas en 200 partes de agua con 20 partes en volumen de lejía de sosa 10-n, mezcladas con una solución de nitrito sódico al 33 por ciento (correspon-

30.

208638



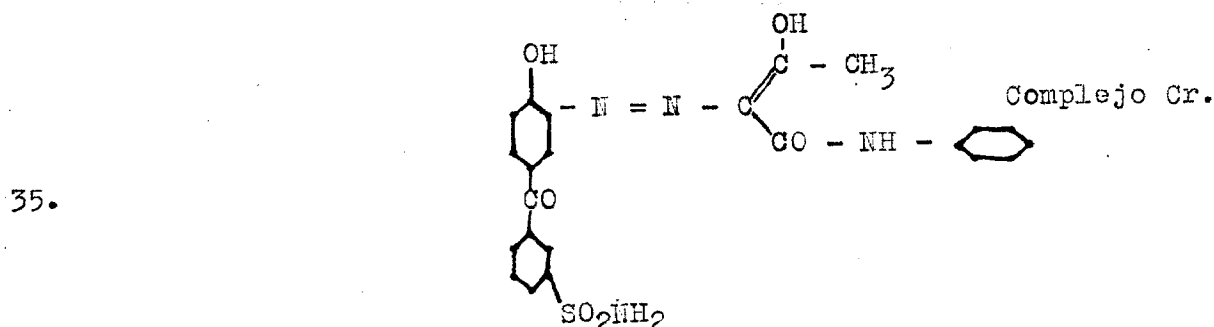
CABR

5. diente a 6,9 partes de NaNO_2), e incorporadas a gotas a $5-10^\circ$ en una solución de 40 partes de ácido clorhídrico concentrado en 100 partes de agua. Seguidamente se neutraliza con bicarbonato sódico, se añade aún 3 partes de bicarbonato sódico y se adicio
10. na a éllo una solución glacial de 21,9 partes de 1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona, 12 partes en volumen de lejía de sosa 10-n en 300 partes de agua. Después de terminada la formación de colorante, éste es separado por filtración y cromado, como se indica en el ejemplo 1. Se obtiene un polvo pardo rojizo que tiñe la lana en baño neutro o ligeramente ácido, en tonos anaranjados muy sólidos a la luz, lavado y al batanado.

La 4'-sulfamidó-N-etil-N-fenilamida del ácido 2-amino-1-fenol-4-sulfónico, puede prepararse del modo siguiente.

20. N-etil-N-fenilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzol-4-sulfon-4'-sulfónico (obtenido por condensación de ácido N-etil-anilin-4-sulfónico con cloruro del ácido 1-cloro-2-nitrobenzol-4-sulfónico) es convertido por calentamiento con pentacloruro de fósforo en cloruro ^{de} 4'-sulfo-N-etil-N-fenil-amida del ácido 1-cloro-2nitrobenzol-4-sulfónico. Este es convertido luego, por
25. transposición, con gas amoniacal seco en benzol, en la 4'-sulfamido-N-etil-N-fenilamida del ácido 1-cloro-2-nitrobenzol-4-sulfónico. Por calentamiento con lejía de sosa diluída se substituye el átomo de cloro por el grupo hidroxilo y el grupo nitro es transpuesto en el grupo amino por subsiguiente reducción con sul
30. furo sódico.

EJEMPLO 8.



208638



- 29,2 partes de amida del ácido 2-amino-1-fenol-4-fenilce-
ton-3'-sulfónico son disueltas en 500 partes de agua con 20 par-
tes en volumen de lejía de sosa 10-n, mezcladas con 20 partes
en volumen de solución de nitrito sódico 5-n y vertidas lenta-
mente a gotas a 5-10° en una solución de 40 partes de ácido clor-
hídrico concentrado y 100 partes de agua. A continuación se
neutraliza la suspensión amarilla del diazoniocompuesto con bi-
carbonato sódico, se adiciona aún 3 partes de bicarbonato sódico,
añadiendo una solución fría de 18,7 partes de anilida acetoacé-
tica, 13 partes en volumen de lejía de sosa 10-n en 300 partes
de agua. Al cabo de aproximadamente tres horas, ha quedado ter-
minada la formación de colorante. El colorante es precipitado
por adición de sal común y separado por filtración. Seguidamente
es suspendido en 500 partes de agua y se calienta a ebullición
durante 10 horas después de la adición de 110 partes de una so-
lución de cromosalicilato de amonio (correspondiente a 4,2 par-
tes de Cr_2O_3), se adiciona 500 partes en volumen de solución de
sal común saturada, se calienta aún durante 2 horas a ebullición,
se deja enfriar, se separa por filtración el colorante segregado,
conteniendo cromo, y se seca. El colorante secado presenta el
aspecto de un polvo pardo amarillento que, después de mezclado
con carbonato sódico, se disuelve bien en agua caliente y que
tiñe la lana en baño neutro o ligeramente ácido, en tonos de un
amarillo dorado de muy buena solidez al batanado y agua de mar.
5.
10.
15.
20.
25.
30.
- La 2-amino-1-fenol-4-fenilceton-3'-sulfamida puede ser
preparada del siguiente modo.
- El ácido 1-cloro-2-nitrobenzol-fenilceton-3'-sulfónico,
obtenido por sulfonado de 1-cloro-2-nitrobenzol-4-fenilcetona es
convertido por calentamiento con pentacloruro de fósforo en el
cloruro del ácido 1-cloro-2-nitrobenzol-4-fenilceton-3'-sulfónico.

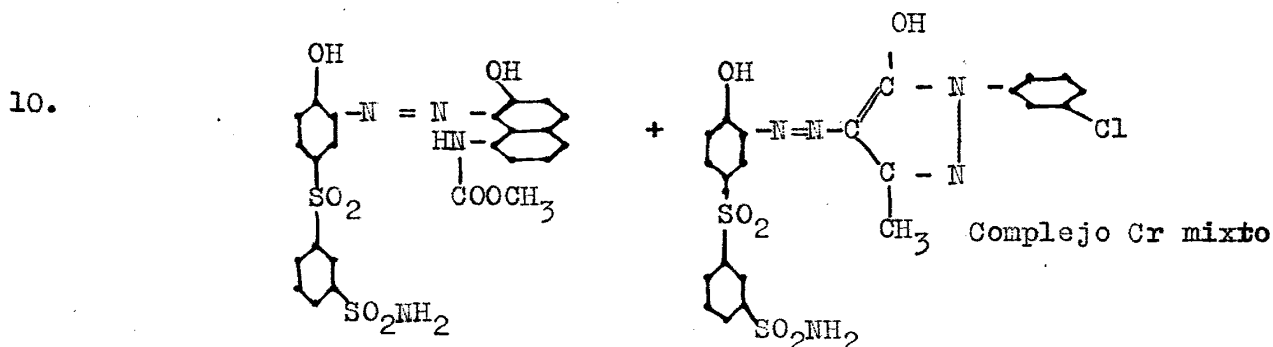
208638

6A



Este seguidamente es transformado, por transposición con amoníaco en benzol, en la 1-cloro-2-nitrobenzol-4-fenilceton-3'-sulfamida. Por calentamiento con lejía de sosa diluída el átomo de cloro es substituído por el grupo hidroxilo, siendo transpuesto, el grupo nitro, por subsiguiente reducci3n con sulfuro s3dico en el grupo amino.

EJEMPLO 9.



15. 13,1 partes de 2-aminofenol-4-fenilsulfon-3'-sulfamida son diazotadas conforme a las indicaciones del ejemplo 1. La suspensi3n 3cida del diazonio compuesto es vertida a 0-3° en una dispersi3n de 5,86 partes de carbometoxiaminonaftol-(1,7) y 4,22 partes de 1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona en 600 partes de agua. Seguidamente se adiciona hielo y 14 partes de amoníaco al 25 por ciento y se agita, a 0-3°, hasta que queda terminada la copulaci3n. Luego se precipita la mezcla de los monoazocolorantes por adici3n de sal com3n y se separa por filtraci3n. Seguidamente se dispersa en 500 partes de agua, se adiciona 50 partes de una soluci3n de cromosalicilato de amonio (correspondiente a 1,9 partes de Cr₂O₃) y se calienta durante 16 horas a ebullici3n. Al enfriarse, se precipita el complejo mixto en el fondo del recipiente en forma de una masa grumosa que es separada por filtraci3n y secada. Se obtiene un polvo negro pardusco que tñe la lana en baño neutro en tonos de un pardo inten-
- 20.
- 25.
- 30.

208638

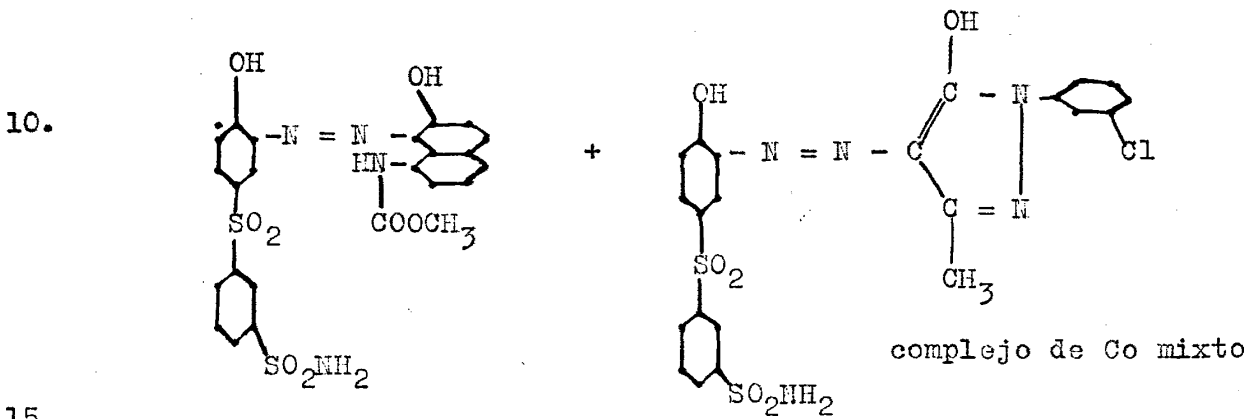
6AB



so de muy buena solidez a la luz, lavado y al batanado.

Se llega a colorantes de propiedades similares, si se substituye la 2-amino-1-fenol-4-fenilsulfon-3'-sulfamida por 13,1 partes de 2-amino-1-fenol-4-fenilceton-3'-sulfamida, o la 1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona por 3,53 partes de 1-fenil-3-metil-5-pirazolona.

EJEMPLO 10



Se dispersa la mezcla de monoazocolorantes descrita en el ejemplo 9, en 600 partes de agua, se adiciona 2,7 partes de carbonato sódico, se calienta a 80° y se añade 27 partes de una solución de acetato de cobalto (correspondiente a 1,6 partes de Co) y se calienta durante 5 horas a 80-90°. Seguidamente se deja enfriar y se separa por filtración el colorante segregado y se seca. El polvo pardo oscuro, así obtenido, tiñe la lana en baño neutro, o ligeramente ácido, en tonos pardos amarillentos de muy buena solidez a lavado, batanado y luz.

EJEMPLO 11.

Se disuelve una parte del colorante según el ejemplo 5 en 4.000 partes de agua, se adiciona 10 partes de sulfato sódico, se introduce a 50° 100 partes de lana, se calienta en el transcurso de 45 minutos a ebullición y se mantiene durante 1 1/2 horas en el punto de ebullición, bajo buenas pasadas de la lana,

30.

208638



se enjuaga y se seca. La lana, teñida de este modo, en tonos rojos azulados, resulta áltamente sólida al batanado, álcali rresistente y sólida al agua de mar y a la luz.

C u a d r o

	Diazocomponente	Componente de copulación	Metal	Color del complejo metálico sobre la lana.
1)	2-amino-1-fenol-4-fenilsulfon-3'-sulfamida	1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona	Cr	anaranjado
2)	"	3,4-dimetil-1-fenol 1-fenil-3-carboxiamido-5-pirazolona 2-naftol	Cr	pardo rojizo
3)	"	1-fenil-3-carboxi-5-pirazolona 2-naftol	Cr	rojo
4)	"	2-naftol	Cr	violeta
5)	"	1-(3'-clorofenil)-3-carboxílico amido-5-pirazolona	Cr	rojo
6)	6-nitro-2-amino-fenol-4-fenilsulfon-3'-sulfamida	1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona	Cr	anaranjado pardo
7)	"	2-naftol	Cr	negro
8)	"	carbometoxiamino-naftol-(1,7)	Cr	gris
9)	2-aminofenol-4-metilsulfona	3'-sulfamido-etilamida del ácido 1-naftol-5-sulfónico	Cr	violeta-rojizo
10)	4-nitro-2-aminofenol	"	Cr	violeta-rojizo gris
11)	2-aminofenol-4-sulfetilamido-4'-sulfamida	acetilaminonaftol-(1,7)	Cr	gris
12)	"	carbometoxiaminonaftol-(1,7)	Cr	gris
13)	"	"	Co	gris que tira al violeta
14)	2-aminofenol-4-fenilacetona-3'-sulfamida	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Cr	anaranjado
15)	"	"	Co	anaranjado amarillento

208638

6 ABR



	Diazocomponente	Componente de copulación	Metal	Color del complejo metálico sobre la lana.
16)	2-aminofenol-4-fenilceton-3'-sulfamida	1-(3'-clorofenil)-3-metil-5-pirazolona	Cr	anaranjado
17)	"	2-naftol	Cr	violeta
18)	"	"	Co	rojo que tira a violeta
19)	6-nitro-2-aminofenol-4-fenilceton-3'-sulfamida	3,4-dimetil-1-fenol	Cr	pardo
20)	2-amino-1-fenol-4-fenilsulfon-3'-sulfamida	2,4-dioxi-quinolina	Cr	rojo
21)	2-amino-1-fenol-3'-sulfamida (4'-metilfenil)-sulfona	1-fenil-3-metil-5-pirazolona	Cr	anaranjado
22)	2-amino-1-fenol-4-(4'-metilfenil)-ceton-3'-sulfamida	2-naftol	Co	rojo azulado

La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse, empleando los medios manuales o mecánicos, las temperaturas, proporciones y tiempos más convenientes para cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reiv indicaciones.



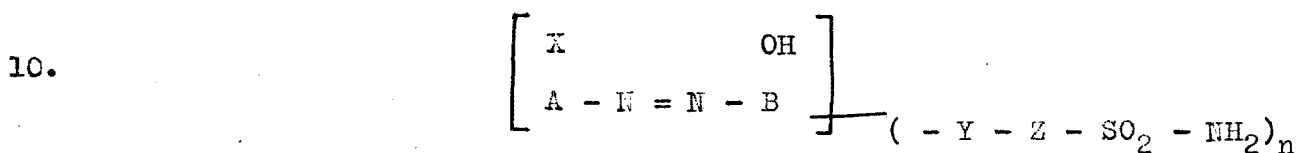
- 6 AB

N O T A

208638

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la demanda suiza nº 78.599, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos conteniendo metales pesados, caracterizado porque se trata, según métodos conocidos, un monoazocolorante de la fórmula general



en la cual significan

A un radical de la serie de los bencoles;

B un radical, que copula en posición vecina al grupo hidroxilo, de un azocomponente;

15.

X un grupo hidroxilo que se encuentra en posición-orto con respecto al grupo azo, o un substituyente que puede convertirse en tal grupo hidroxilo;

Y un eslabón de puente de la fórmula CO, SO₂, SO₂-O, o SO₂-NR, con R como símbolo para un radical alquilo de bajo peso molecular;

20.

Z un radical de la serie de los bencoles; y

n un número entero bajo,

cuyo monoazocolorante no contiene grupos ácidos que forman sales, eventualmente en mezcla equimolecular con un colorante o,o'-dioxi

25.

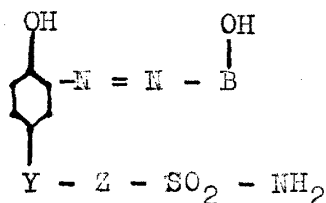
208638

6A



azoico, distinto del mismo, sin substituyentes ácidos que surten efecto hidrosoluble, con medios que ceden cromo, o cobalto, bajo tales condiciones que, a lo menos 1 átomo de metal por dos moléculas de colorante es ligado en enlace complejo.

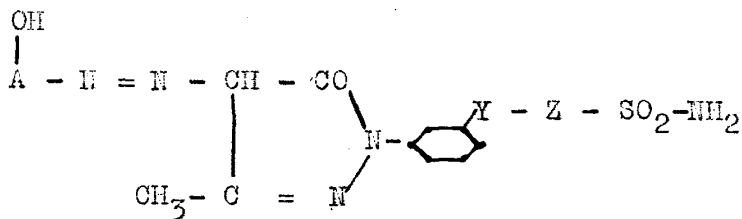
- 5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan monoazocolorantes de la fórmula general



10.

en la cual B, Y y Z tienen el significado arriba indicado.

- 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan monoazocolorantes de la fórmula general

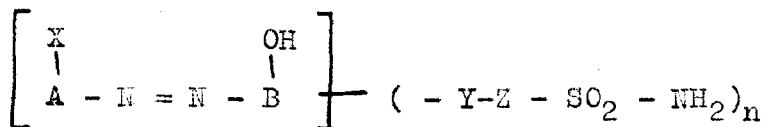


15.

en la cual A, Y y Z tienen el significado arriba indicado.

- 4ª.- Procedimiento para la preparación de monoazocolorantes conteniendo cromo, sobre la fibra, caracterizado porque se trata monoazocolorantes de la fórmula general

20.



25.

en la cual significan

- A un radical de la serie de los benzoles;
- B el radical que copula en posición vecina al grupo hidroxilo, de un azocomponente;
- X un grupo hidroxilo, que se encuentra en posición-orto con respecto al grupo azo, un substituyente transponible en un

30.

208638

645



tal grupo hidroxilo.

Y un eslabón de puente de la fórmula CO , SO_2 , SO_2-O , o SO_2-NR , con R como símbolo para un radical alquilo de bajo peso molecular;

6. Z un radical de la serie de los benzoles; y

n un número entero, bajo;

que no contiene grupos ácidos que forman sales, sobre la lana con sales del cromo hexavalente.

10. 5ª.- Procedimiento para teñir la lana y fibras similares a lanam caracterizado porque se utiliza, al efecto, los colorantes conteniendo metal pesado, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en baños tintóreos neutros, hasta ligeramente ácidos.

6ª.- Procedimiento para la preparación de colorantes monoazoicos, conteniendo metales pesados.

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

Madrid, a 6 de abril de 1953.-

J. R. GEOGY.- A.G.

p.a.

JAIME SERN

D. D.