

220



220559

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZOCOLORANTES METALIZABLES Y DE SUS COMPUESTOS DE METAL PESADO COMPLEJOS", a favor de J.R. GEIGY A.G., de nacionalidad suiza, residente en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la preparación de nuevos azocolorantes metalizables y de sus compuestos de metal pesado complejos, particularmente de compuestos de cromo complejos, verde azulados hasta amarillentos, a menudo muy puros. Se refiere asimismo al empleo de los mismos para la producción de tintes muy sólidos sobre textiles, de lacas o de películas, así como al material teñido sólidamente, así obtenido.

5. Se ha encontrado que se obtiene valiosos azocolorantes metalizables, si se diazota una amina aromática que con-

10.

220559



- tiene, en posición vecina al grupo amino, un sustituyente apto para la formación de complejo metálico, o para ser transpuesto en, o substituído por un grupo metalizable, y si se copula la misma con un 2-aminonaftalíncompuesto, que copula en posición 1, tal que está substituído en el grupo amino por un radical orgánico que contiene un sustituyente apto para la participación en la formación de complejo. Los colorantes, así obtenidos pueden ser transformados, ya sea sobre la fibra textil, ya sea de preferencia en substancia, eventualmente después de, o por la transformación o substitución de un sustituyente del diazocomponente en posición orto con respecto al enlace azoico, en un grupo metalizable, con medios que ceden metal, en valiosos colorantes que contienen metales pesados.
5. Como diazocomponentes para la preparación de los nuevos colorantes entran en consideración aminas aromáticas diazotadas tanto de la serie isocíclica, como de la heterocíclica, en primera línea, no obstante, los diazo-óxidos de la serie bencénica, que están convenientemente substituídos negativamente, de preferencia, por grupos nitro. Como aminas se indica por ejemplo: 5-nitro-4-metil- o -4-cloro-2-amino-1-oxibenceno, 5- o 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno, 4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno, 6-nitro-4-cloro- y 4-nitro-6-cloro-2-amino-1-oxibenceno, 4-nitro-6-acetilamino- y 6-nitro-4-acetilamino-2-amino-1-oxibenceno, 6-nitro-4-metil-, -4-butyl-terc.- o -4-amil-terc.-2-amino-1-oxibenceno; 5- o 6-nitro-4-alcohilsulfonil- o -alquenilsulfonil- y 4-nitro-6-alcohilsulfonil- o -alquenilsulfonil-2-amino-1-oxibencenos, 6-nitro-4-acil- y 4-nitro-6-acil-2-amino-1-oxibencenos, 6-nitro-2-amino-1-oxibenceno-4-sulfamidas y 4-nitro-2-amino-1-oxiben-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



220559

- ceno-6-sulfonamidas, y sus derivados orgánicamente substituídos en el grupo amida. Pero se puede utilizar, asimismo, los 4- o 5-alcohilsulfonil-, -alquenilsulfonil- y -arilsulfonil-2-amino-1-oxibencenos, así como los 4- o 5-acil, por ejemplo,
5. los 4- o 5-acetil, -propionil- o -butiril-2-amino-1-oxibencenos, el 3,4,6-tricloro-2-amino-1-oxibenceno, los ácidos 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno-5- o -6-sulfónicos, el ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibenceno-4-sulfónico, el ácido 2-amino-1-oxibenceno-4-fenilsulfon-3'-sulfónico, el ácido 2-amino-1-oxibenceno-4-sulfónico-N-etilanilida-4"-sulfónico, el ácido 4-cloro-5-nitro-2-amino-1-oxibenceno-6-sulfónico, el ácido 3,4-dicloro-5-nitro-2-amino-1-oxibenceno-6-sulfónico, o el ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibenceno-4-carboxílico, así como el ácido 4-nitro-2-amino-1-oxibenceno-6-carboxílico.
- 10.
15. Otros o-aminofenoles, u o-aminonaftoles, cuyos diazó-óxidos presentan una insuficiente energía de copulación, pueden ser acilados, asimismo antes de la diazotación en el grupo hidroxilo, por ejemplo con cloruro del ácido p-toluen-sulfónico, siendo seguidamente diazotados y copulados, después
20. de lo cual se vuelve a disociar el radical acilo en el colorante formado. Finalmente se puede, asimismo, utilizar aminas aromáticas primarias, diazotadas, que contienen, en posición orto con respecto al grupo amino, un substituyente que presenta una suficiente aptitud reaccional o movilidad en
25. el colorante formado, de modo que de preferencia bajo las condiciones de metalización puede ser convertido en el grupo hidroxilo, o ser substituído por este grupo. Entran en cuenta, ante todo, o-halogeno- y o-alcoxiaminocompuestos, por ejemplo 2-cloro- o -bromo-1-aminobenceno, 2,5-dicloro- o di-
30. bromo-1-aminobenceno, 5-alcohol- o -alquenilsulfonil-2-cloro-

220559



-1-aminobencenos, 5-acil-2-cloro-1-aminobencenos, 4- o 5-nitro-2-metoxi-1-aminobencenos, 2,5-dimetoxi-1-aminobenceno, 5-etoxi-2-metoxi-1-aminobenceno, 1-amino-2-metoxi-5-clorobenceno, así como ácidos o-alcoxi-aminobencenosulfónicos.

5. Como diazocomponentes de la serie heterocíclica entran en consideración, por ejemplo, 1-amino-2-oxi-5,4-oximetilensulfona, 1-amino-2-metoxi-5,4-oximetilensulfona, 2-amino-3-oxi-6-cloro-fenoxitina-S-dióxido, 2-amino-3-metoxi-6-cloro-fenoxitina-S-dióxido, 2-amino-3-oxi-6-metilsulfonil-fenoxitina-S-dióxido, 2-amino-3-metoxi-6-metil-sulfonil-fenoxitina-S-dióxido. Tales compuestos son obtenidos por ejemplo mediante

10. acumulación de ácidos alfa-halogenoalcohilsulfónicos, o ácidos o-halogenofenilsulfónicos en benzoquinona y disociación de haluro de hidrógeno, bajo cierre de anillo en presencia de medios que fijan ácidos, nitración, eventualmente metilación del grupo hidroxilo y reducción del grupo nitro a grupo amino.

20. Como 2-aminonaftalíncompuestos N-substituidos que copulan en posición 1, con un substituyente que participa en la formación de complejo, en el radical orgánico del grupo amino secundario, entran en consideración compuestos que contienen en una posición alfa o beta de este radical uno de los substituyentes metalizables usuales, por ejemplo un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo fenólico, un grupo amino, un grupo acilamino, un grupo sulfamida, que puede derivarse del amoníaco, o de una amina orgánica primaria, un grupo carbacilamida de ácido sulfónico, o un grupo alcohol- o arilsulfonilamida de ácido carboxílico. Como substituyentes en posición N del componente de copulación de 2-aminonaftalina entran por

25.

30. ejemplo en cuenta: el radical $-\text{CH}_2\text{COOH}-$, el radical $-\text{C}_2\text{H}_4-$

220559



- COOH- (enlazado en posición 1 o 2), un radical alcohilsulfo-
nil- o arilsulfonil-2-aminoetilo, y de preferencia, un radi-
cal fenilo, que contiene en posición 2 uno de los substitu-
yentes metalizables antes enumerados, pudiendo contener ade-
más aún substituyentes usuales en los colorantes azoicos,
5. como por ejemplo grupos alcoholilo, grupos alcoxi, grupos de
ácido sulfónico, grupos de ácido carboxílico, grupos de sul-
famida (incluso N-substituídos), grupos nitro, grupos acila-
mino, grupos alcohilsulfonilo, y halógenos. Los 2-(2'-carbo-
10. xifenilamino)-naftalincompuestos son particularmente ventajo-
sos, porque dan compuestos de cromo complejos particularmen-
te puros, y porque técnicamente son fácilmente accesibles,
por ejemplo partiendo de 2-aminonaftalina y sus derivados con
posición 1 libre, no impedida, y ácidos 2-aminobenceno-1-car-
15. boxílicos según el método de Bucherer, o a base de ácidos 2-
cloro- o 2-bromobenceno-1-carboxílicos por condensación con
disociación de haluro de hidrógeno. Componentes de copulación
favorables de este grupo preferido son, por ejemplo los si-
guientes compuestos no sulfonados: 2-(2'-carboxifenil)-amino-
20. naftalina, 2-(2'-carboxifenilamino)-6-metoxinaftalina, 2-(2'-
-carboxifenilamino)-7-metoxinaftalina, 2-(2'-carboxifenilami-
no)-8-metoxinaftalina, 2-(2'-carboxifenilamino)-5-metoxinaf-
talina, 2-(2'-carboxifenilamino)-6-bromo-naftalina, 2-(2'-
-carboxifenilamino)-6-butil-terc.-naftalina, 2-(2'-carboxife-
25. nilamino)-naftalin-5- o -6-sulfamida, o N-metilamida, 2-(2'-
-carboxi-5'-clorofenil)-aminonaftalina, 2-(2'-carboxi-4'-ace-
tilaminofenil)-aminonaftalina. Como representantes de compo-
nentes de copulación sulfonados se puede indicar los siguien-
tes: ácido 2-(2'-carboxi-fenilamino)-naftalin-5-sulfónico,
30. ácido 2-(2'-carboxi-fenilamino)-naftalin-6-sulfónico o ácido

220559



2-(2'-carboxifenilamino)-naftalin-7-sulfónico.

5. El diazotado de los diazocomponentes que llegan a empleo según la invención tiene lugar según métodos usuales, en solución o suspensión acuosa u orgánico-acuosa que presenta acidez mineral con nitrito sódico en frío y la copulación en medio neutro, ligeramente ácido, o bien asimismo más intensamente ácido, bajo paulatina adición de medios neutralizadores de ácidos como acetato sódico, a menudo con ventaja a temperatura más alta que la usual por lo demás, por ejemplo a 40-10. -80° C, entonces convenientemente en presencia de estabilizadores para el diazocompuesto, por ejemplo en presencia de ácidos naftalinmono- o -disulfónicos, o de ácidos tetralin-sulfónicos.

15. Los colorantes según la invención son obtenidos, en general, como polvos rojos hasta violeta, a cuyo efecto los colorantes con grupos ácidos de poder hidrodisolvente, se presentan en forma de las sales alcalinas hidrosolubles con color rojo hasta violeta. La transposición en los complejos metálicos puede efectuarse según métodos usuales en solución 20. o suspensión acuosa, o según la composición, a menudo, ventajosamente en solución orgánica, por la acción de compuestos que ceden cromo trivalente o cobalto, níquel, hierro, manganeso, pudiendo utilizarse como tales las sales normales o complejas de estos metales y, eventualmente, asimismo los hidróxidos, por calentamiento en vasos abiertos bajo reflujo, o en 25. recipientes cerrados bajo presión. Los compuestos de cromo complejos resultan, al efecto, particularmente apropiados para teñir fibras de polipéptidos naturales y artificiales, gracias a sus tonos de color azul verdoso, verde hasta verde amarillento y aceituna, a menudo muy puros. Pueden ser utili- 30.



220559

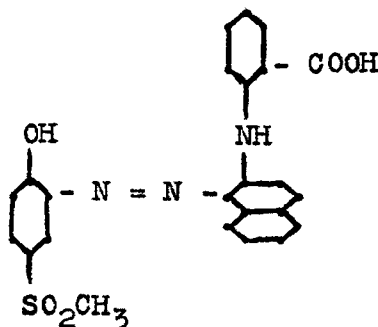
zados, además, como asimismo los compuestos metálicos complejos de los otros metales, para el teñido de ésteres celulósicos en masa y para la producción de películas teñidas.

- Además, una ventaja de los monoazocolorantes según la invención, consiste en el hecho que se los puede transponer con facilidad particular en compuestos de cromo complejos que contienen un átomo de cromo en enlace complejo por molécula de colorante. Estos se distinguen por tonos de color particularmente puros. Mientras que se puede obtener de modo relativamente fácil tales tipos partiendo de o-oxi-o'-aminoazocolorantes sulfonados ordinarios, con sales de cromo de ácidos fuertes, por cocción en solución acuosa, no pueden prepararse de esta manera colorantes análogos sin grupos de ácido sulfónico, sino con grandes dificultades, en medio acuoso y apenas en rendimiento o pureza utilizables. Contrariamente a ello se puede transponer colorantes según la invención gracias a mayor tendencia formativa y estabilidad de sus complejos metálicos que contienen un átomo de cromo en la molécula de colorante, incluso en ausencia de grupos de ácido sulfónico, en medio acuoso, por ejemplo con sales alcalinas del ácido cromosalicílico, de modo sumamente fácil en complejos metálicos de la naturaleza descrita, lo cual significa un gran progreso técnico frente a los procedimientos que operan en disolventes orgánicos.
- Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin limitarla. En tanto que no se observe otra cosa, las partes significan partes en peso y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en peso están en la misma relación con respecto a las partes en volumen, que el kilogramo al litro.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



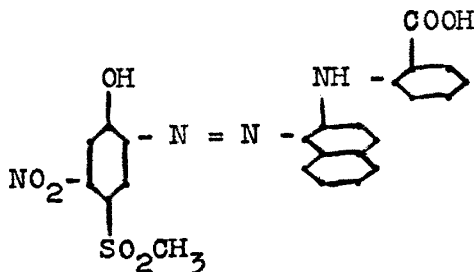
220559

EJEMPLO 1.



5. 18.7 partes de 2-amino-1-oxibenceno-4-metilsulfona son diazotadas en 150 partes de ácido acético glacial y 17 partes de ácido clorhídrico concentrado, con 6.9 partes de nitrato sódico. La solución amarilla del diazo-óxido es vertida en una suspensión de 27.6 partes de 2-(2'-carboxifenil)-nftilamina en 100 partes de ácido acético glacial. Se agita a 40-50° hasta que todo el diazo-óxido haya desaparecido, se diluye con agua, se filtra el colorante segregado y se lo lava con agua caliente. El ácido de color es, después del secado, un polvo rojo que es transformado por mezclado con sosa en la sal sódica fácilmente soluble en agua. La lana es teñida, según el procedimiento al metacromo, en tonos verdes amarillentos puros.

15. EJEMPLO 2.



Compuesto de cromo complejo

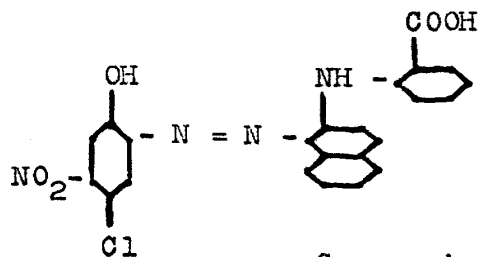
23.2 partes de 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno-4-metilsulfona son disueltas en 100 partes de agua con 10 partes en

220559



5. volumen de lejía de sosa 10n, mezcladas con 6.9 partes de nitrato sódico, siendo adicionadas a gotas, a la temperatura de 0°, a una solución de 31 partes de ácido 2-naftalinsulfónico en 200 partes de agua. La suspensión del diazo-óxido amarillo es incorporada en una suspensión de 27.6 partes de 2-(2'-carboxifenil)-naftilamina en 200 partes de ácido acético glacial, y agitada a 70-80° hasta la terminación de la formación de colorante. El colorante es filtrado y lavado, primero con ácido acético, seguidamente con agua caliente. El ácido de color aún húmedo es disuelto en 600 partes de agua con 20 partes en volumen de lejía de sosa 10n y hervido bajo enfriamiento de reflujo con 270 partes de una solución de cromosalicilato de amonio (correspondiente a 6.24 partes de cromo), hasta que haya desaparecido el colorante de partida. El colorante verde que contiene cromo es precipitado por completo mediante adición de cloruro sódico y filtrado. Después del secado, es un polvo verde oscuro que es soluble en agua caliente y que tiñe la lana, de baño acético, en puros tonos verdes de muy buenas solidez.
- 10.
- 15.
20. Se obtiene un colorante similar, si se utiliza 31.2 partes de 2-(2'-carboxi-5'-clorofenil)-naftilamina, en vez de 27.6 partes de 2-(2'-carboxifenil)-naftilamina.

E J E M P L O 3.



Compuesto de cromo complejo

18.9 partes de 5-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxibenceno

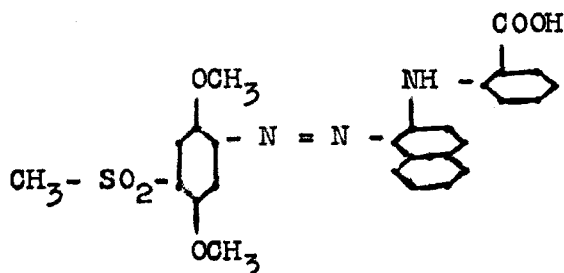


220559

son diazotadas del modo indicado en el ejemplo 1 y copuladas con 27.6 partes de 2-(2'-carboxifenil)-naftilamina. El colorante así obtenido, es suspendido en 300 partes de éter monometílico de etilenglicol y calentado a ebullición bajo enfriamiento

- 5. de reflujo con 32 partes de acetato de cromo (correspondiente a 9.2 partes de Cr_2O_3), hasta que haya quedado terminada la metalización. Se diluye con agua y se filtra el complejo de cromo segregado. Es, después del secado, un polvo verde que después de mezclado con sustancias de reacción alcalina resulta soluble en agua caliente y que tiñe la lana de baño ligeramente ácido en tonos verdes.

EJEMPLO 4.



Compuesto de cromo complejo

- 15. 22.9 partes de 2,5-dimetoxi-1-amino-4-metilsulfona son disueltas en 150 partes de agua con 29 partes de ácido clorhídrico concentrado y diazotadas a 0-5° con 20.7 partes de solución de nitrito sódico al 33%. Se vierte la solución de diazonio amarilla en una solución de 27.6 partes de 2-(2'-carboxifenil)-naftilamina en 200 partes de monometiléter de etilenglicol, se mezcla con 28 partes de acetato sódico cristalizado y
- 20. se agita hasta que la formación de colorante haya quedado terminada. El colorante es filtrado y calentado a 150° después de secado, en 400 partes de formamida con 32 partes de acetato de cromo (correspondientes a 9.2 partes de Cr_2O_3), hasta que el colorante de partida haya desaparecido. La mezcla de cromado

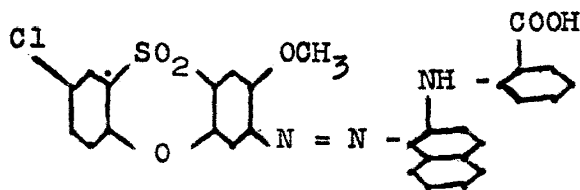


220559

aún caliente es vertida sobre 1000 partes de solución de cloruro sódico saturada y el colorante segregado es filtrado. Después de mezclado con sustancias de reacción alcalina es soluble en agua caliente y tiñe la lana, de baño ligeramente ácido, en tonos de un verde que tira al azul.

5.

E J E M P L O 5.

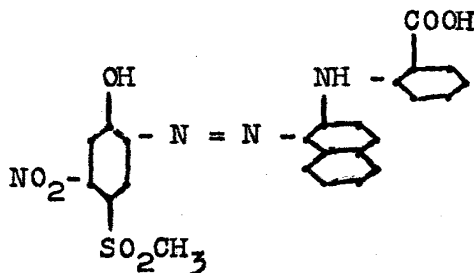


Compuesto de cromo complejo

31.2 partes de 2-amino-3-metoxi-6-cloro-fenortina-S-dióxido son diazotadas según las indicaciones del ejemplo 4, copuladas con 27.6 partes de 2-(2'-carboxifenil)-naftilamina y metalizadas en formamida con acetato de cromo. El colorante que contiene cromo es aisladovirtiéndolo en solución de sal común, y aislado por filtración. Tiñe la lana, de baño débilmente ácido, en tonos verdes que tiran al azul.

10.

E J E M P L O 6.



Compuesto de cobalto complejo

15.

23.2 partes de 5-nitro-2-amino-1-oxibenceno-4-metilsulfona son diazotadas según las indicaciones del ejemplo 2 y copuladas con 27.6 partes de 2-(2'-carboxifenil)-naftilamina. El ácido de color aislado, es disuelto en 500 partes de agua caliente con 10 partes en volumen de lejía de sosa 10n, y calen-

220559

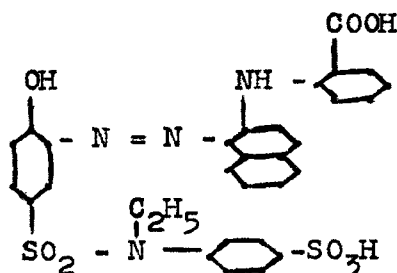


tado a 85-90° durante 3 horas con 120 partes de una solución de acetato de cobalto (correspondiente a 7.1 partes de cobalto).

El complejo de cobalto es precipitado completamente por adición de sal común y filtrado. Después de mezclado con sustancias de

5. reacción alcalina es soluble en agua caliente y tiñe la lana, de baño ligeramente ácido, en tonos de verde aceituna.

E J E M P L O 7.



Compuesto de cromo complejo

10. 37.2 partes de ácido 2-amino-1-oxibenceno-4-sulfetila- nilida-4'-sulfónico son diazotadas según las indicaciones del ejemplo 2 y copuladas a 40-50° con 27.6 partes de 2-(2'-carbo- xifenil)-naftilamina. El colorante es aislado por adición de solución de sal común. Es disuelto en 750 partes de agua y ca- lentado a ebullición bajo enfriamiento de reflujo con 300 par- tes de una solución de sulfato de cromo (correspondiente a 11.5
15. partes de Cr_2O_3), hasta que haya desaparecido el colorante de partida. El colorante que contiene cromo es precipitado por adición de sal común. Después de secado es un polvo verde que tiñe la lana, de baño intensamente sulfúrico, en tonos verdes.

20. Según las indicaciones del ejemplo anterior pueden prepa- rarse, asimismo, los siguientes colorantes.

220559



T A B L A

Nº	Diazocomponente	Azocomponente	Metal	Tono de color sobre lana
1	4-nitro-2-amino-1-oxibenceno	2-(2'-carboxifenil)-naftilamina	Cr	Verde
2	4,6-dinitro-2-amino-1-oxibenceno	id.	Cr	Verde que tira a amarillo
3	2-amino-1-oxibenceno-4-fenilsulfon-3'-sulfamida	id.	Cr	Verde
4	5-nitro-2-amino-1-oxibenceno-4-metilsulfona	2-(2'-carboxi-4'-acetilaminofenil)-naftilamina	-	Posteriormente cromado, verde
5	5-nitro-2-amino-1-oxibenceno	2-(2'-acetilamino-4'-metilsulfonilfenil)-naftilamina	Cr	Verde grisáceo
6	id.	2-(2'-amino-4'-metil-sulfonilfenil)-naftilamina	Cr	Verde grisáceo
7	5-nitro-2-amino-1-oxibenceno	ácido 2-(2'-carboxifenil)-naftilamin-6-sulfónico	Cr	Verde
8	5-nitro-4-cloro-2-amino-1-oxibenceno	2-(beta-aminotil)-naftilamina	Cr	Verde que tira a azul
9	id.	2-(carboximetil)-naftilamina	Cr	id.
10	ácido 6-nitro-2-amino-1-oxibenceno-4-sulfónico	2-(2'-carboxifenil)-naftilamina	Cr	Verde
11	ácido 2-amino-1-oxibenceno-4-sulfónico-(3-cloranilida)	id.	Cr	Verde
12	2-amino-3-metoxi-6-metilsulfonil-fenoxitina-S-dióxido	id.	Cr	Verde que tira a azul
13	1-amino-2-metoxi-5,4-oximetilensulfona	2-(2'-carboxifenil)-naftilamina	Cr	Verde que tira a azul

220559



La invención, en su esencialidad puede ser desarrollada en otras formas 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, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

5.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza n° 2938 del 5 de Marzo de 1954.

10.

1. Procedimiento para la preparación de azocolorantes metalizables y de sus compuestos de metal pesado complejos, caracterizado porque se diazota una amina aromática que contiene en posición vecina al grupo amino un sustituyente apto para la formación de complejos de metal, o un sustituyente que se puede transformar en un grupo metalizable o se puede substituir por éste, y porque se copula con un 2-amino-naftalíncompuesto que copula en posición 1, de tal naturaleza que está substituído en el grupo amino por un radical orgánico, que contiene un sustituyente apropiado para la participación en la formación de complejo, después de lo cual el azocolorante obtenido, eventualmente bajo generación del segundo grupo metalizable, necesario, es tratado, de preferencia en substancia, o bien sobre la fibra, con medios que ceden metal.

15.

20.

25.

220559



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se copula con un 2-fenilaminonaftalíncompuesto que copula en posición 1 y que contiene un grupo carboxilo en el anillo bencénico, en posición orto con respecto al grupo amino.

5.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los diazocompuestos son diazo-óxidos negativamente substituídos y, de preferencia nitrados, de la serie de los bencenos.

10.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se metaliza los azocolorantes con medios que ceden cromo.

5. Procedimiento para la preparación de azocolorantes metalizables y de sus compuestos de metal pesado complejos,

15.

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

Barcelona, para Madrid, a 4 de Marzo de 1955.

J.R. GEIGY A.G.

P.a.

JAIME ISERN

P. P.

tr: jpt
o/mp.