

CASE 7655/1+2

405 138



F.e. 4-4-75

Int. Cl.: C07F

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPLEJOS DE METAL PESADO DE COMPUESTOS AZOICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a complejos de metal pesado de compuestos azoicos que contienen, como radical del componente diazoico, un radical heterocíclico que presenta un puesto complejante separado del grupo azoico por uno o dos átomos y, como componente de copulación, el radical de una 2-amino-3-hidroxi- o 5-halogen-2-amino-3-hidroxi-piridina.

En concepto de puestos complejantes entran en cuenta los grupos complejantes ionizables, como, por ejemplo, los grupos de hidroxilo, carboxilo, alcoxilo o amino,

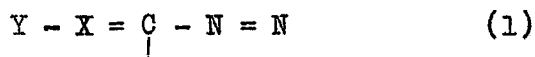
405 138



y sobre todo los puestos de coordinación no ionizables, como, por ejemplo, átomos de nitrógeno.

5. El átomo o los dos átomos que separan el grupo azoico del puesto complejante pueden ser heteroátomos ligados en el anillo o junto al anillo, como, por ejemplo, átomos de oxígeno o de azufre o, preferentemente, átomos de carbono.

10. Tienen particular importancia los complejos de metal pesado de compuestos azoicos en los que tres átomos cíclicos del componente diazoico heterocíclico forman junto con el puente azoico, en una de las formas límites posibles (mesómeras o tautómeras), un sistema de enlaces dobles conjugados, de la estructura



donde uno de los símbolos

15. X e Y significa un átomo de nitrógeno, mientras el otro significa un átomo de nitrógeno o de carbono.

20. En concepto de metales complejadores entran en cuenta, por ejemplo, el hierro, el cobalto, el cromo, el cobre y el níquel. Los complejos pueden contener por un átomo del metal complejador una o dos moléculas de un compuesto azoico respectivo (complejos 1:1 y 1:2). Pero ambas moléculas de ligando de un complejo 1:2 deben corresponder a la definición que se ha establecido antes. Cabe destacar principalmente los compuestos complejos de 1:2-cobalto, 1:2-níquel o 1:2-cromo y los de 1:1-cobre, 1:1-cromo o 1:1-níquel conformes al invento.

Los componentes diazoicos heterocíclicos son preferentemente radicales heterocíclicos pentagonales o hexa-

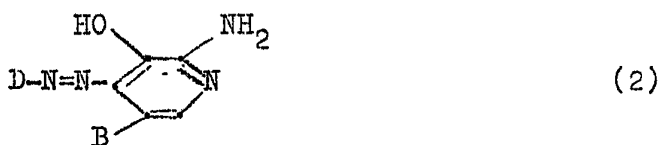
405138



- gonales. Estos radicales pueden presentar particularmente dos o más heteroátomos, sobre todo átomos de nitrógeno, como, por ejemplo, en el radical imidazólico, tiadiazólico o triazólico; o bien pueden contener un radical bencénico yuxtapuesto condensado, como, por ejemplo, en el radical quinolínico. El grupo azoico puede estar ligado al propio heterociclo o al radical yuxtapuesto desprovisto de heteroátomos. Los radicales diazoicos pueden contener otros sustituyentes más, como, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos de nitro, alquilo, alcoxilo, arilo, fenilo, acilamino, carboxilo o arilazo y en particular grupos de ácido sulfónico y radicales reactivos; pero principalmente radicales de ácido carboxílico alifáticos, ligados por medio de grupos amínicos y provistos de átomos reactivos o grupos de átomos reactivos, como, por ejemplo, el radical alfa,beta-dibromo-propionílico o alfa-bromoacrílico.

El radical del componente de copulación es de preferencia el radical de la 2-amino-3-hidroxi piridina o de la 5-cloro- o bromo-2-amino-3-hidroxi piridina.

20. Tienen interés los complejos de metal pesado de los compuestos azoicos de la fórmula



25.

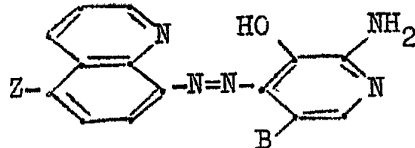
en la que

- D es un radical quinolínico ligado en la posición 8  
y  
B es cloro, bromo o hidrógeno,



y en particular los complejos de metal pesado de compuestos azoicos que correspondan a la fórmula

5.



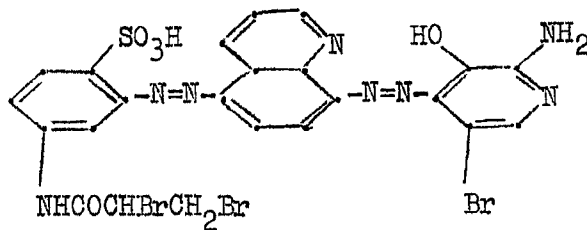
(3)

en la que

10. Z denota un átomo de halógeno (por ejemplo, un átomo de cloro), un grupo de ácido sulfónico o acilamino (como el grupo de acetilamino) o un grupo arilazoico.

15. En concepto de grupo arilazoico entra en consideración especialmente el grupo fenilazoico, que de preferencia contiene un radical reactivo, como, por ejemplo, en el compuesto disazoico de la fórmula

20.



(4)

25. Los radicales diazoicos que forman una estructura correspondiente a la fórmula (1) no necesitan contener ninguno de los grupos complejadores usuales (como, por ejemplo, grupos de hidroxilo, carboxilo o alcoxilo), pues el átomo de metal, además de estar unido al grupo HO perteneciente



al radical del componente de copulación y situado en posición orto respecto al grupo azoico, está unido coprdinativamente al grupo azoico y al átomo de nitrógeno que está contenido en el radical diazoico heterocíclico y que presenta

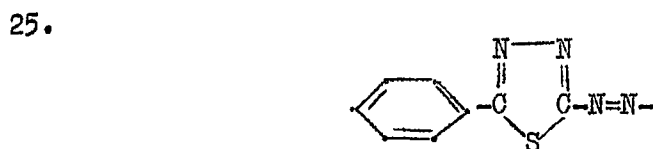
5. un solo par de electrones. De esta manera se forman, de un átomo de metal, por ejemplo con una molécula de la fórmula (3), un anillo pentagonal y un anillo hexagonal, y de un átomo de metal con dos moléculas de la fórmula (3), correspondientemente, dos anillos pentagonales y dos anillos he-

10. xagonales, estructuras que se distinguen por estabilidad especial. La carga del ión que contiene el átomo de metal depende de si existen grupos ácidos (en particular, grupos de ácido sulfónico) o grupos básicos (como, por ejemplo, grupos amínicos cuaternizados).

15. Las estructuras de la fórmula (1) en las que X significa un átomo de nitrógeno e Y significa un átomo de carbono, aparecen, por ejemplo, en los compuestos azoicos que contienen el radical del 2-aminotiazol



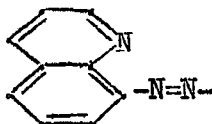
Un compuesto azoico correspondiente en el que X e Y son átomos de nitrógeno contiene, por ejemplo, el radical del 5-amino-2-fenil-1,3,4-tiadiazol





El caso de que X sea un átomo de carbono e Y sea un átomo de nitrógeno se realiza en los compuestos que presentan el radical de la 8-amino-quinolina

5.



que, en la forma límite mesómera representada antes, tiene igualmente la estructura con dos enlaces dobles conjugados correspondiente a la fórmula (1).

10.

Entre los complejos de metal pesado conformes a este invento presentan interés tanto lo que carece de grupos hidrosolubilizantes como, sobre todo, los que son solubles en agua, o sea que contienen, por ejemplo, grupos de ácido sulfónico o de ácido carboxílico. Particularmente, los compuestos pueden presentar un radical reactivo o más de un radical reactivo, que están contenidos en especial en el componente diazoico.

15.

En concepto de radicales reactivos entran en cuenta las agrupaciones capacitadas para reaccionar con los grupos hidroxílicos de la celulosa o los grupos amínicos de las poliamidas con formación de un enlace químico covalente. Tales agrupaciones están constituidas particularmente por un radical alcánico o alquilsulfónico de peso molecular bajo, substituído por un átomo disociable o un grupo disociable; por un radical alquenoílico o alquensulfónico de peso molecular bajo, eventualmente substituído por un átomo disociable o un grupo disociable; por un radical carbocíclico o heterocíclico provisto de ani -

20.

25.

405 138



- llos tetragonales, pentagonales o hexagonales y substituido por un grupo carbonílico o sulfonílico, por un átomo disociable o un grupo disociable; o por un radical triacínico o pirimidínico substituido por un átomo disociable o un
5. grupo disociable, o bien contienen tales radicales. De preferencia, el radical reactivo es un radical acílico alifático, saturado o insaturado, ligado por medio de un grupo -NH y preferentemente provisto de átomos de halógeno; en particular, el radical alfa,beta-dibromopropionílico o alfa-bromoacrílico.
- 10.

- La preparación de los compuestos complejos con --
15. formes a este invento se realiza por reacción de compuestos azoicos del tipo que se ha descrito con agentes donadores de metal, de forma que se originen complejos metálicos que por molécula de compuesto azoico contengan un átomo o medio átomo de metal en enlace complejo. Por consiguiente, la metalización se efectúa de conveniencia con los agentes donadores de metal y por lo métodos que, de acuerdo con la experiencia, proporcionan compuestos complejos de dicha
20. composición.

- La preparación de complejos 1:2 puede realizarse en un solo paso de reacción, haciendo reaccionar 1 mol de un compuesto donador de metal pesado con 2 moles de compuestos azoicos correspondientes, o bien escalonadamente.
25. En este último caso, se hacen reaccionar un compuesto azoico correspondiente, por ejemplo uno de la fórmula (3), con un agente donador de metal pesado (de preferencia, de cromo), para formar un complejo 1:1, y posteriormente se hace reaccionar éste con una cantidad equivalente de un compues-

405 138



to azoico respectivo desprovisto de metal, para formar el complejo 1:2.

5. Este modo de proceder se recomienda especialmente cuando han de prepararse complejos de 1/2-cromo con ligandos desiguales, pero que según el invento deben corresponder ambos a la definición dada al principio.

10. En lugar de hacer reaccionar, como se ha descrito antes, en la relación molar de 1:1 un compuesto complejo de 1:1-cromo con un segundo componente apropiado, también se pueden hacer reaccionar simultáneamente con un agente donador de metal, en la relación molar 1:1 y en una mezcla de disolventes, los compuestos azoicos no metalizados utilizados como materias de partida, o sea proceder a la metalización mixta.

15. La reacción con el agente donador de metal pesado se efectúa por los procedimientos usuales, en disolventes diferentes según la solubilidad de los componentes (como, por ejemplo, agua, etanol, formamida, éter glicólico, piridina, etc.), en medio débilmente ácido hasta alcalino y eventualmente a temperatura elevada.

20. La reacción se efectúa con ventaja en caliente, en sistema abierto o bajo presión, eventualmente en presencia de aditivos apropiados (como, por ejemplo, de sales de ácidos orgánicos, de bases o de otros agentes favorecedores de la complejación).

25. Se obtienen compuestos complejos muy valiosos si se emplean como agentes donadores de metal sales de cobre (II), de cobalto (II) o de níquel (II).

En calidad de agentes donadores de cobre pueden

405138



- emplearse, por ejemplo, sales que contengan el cobre en forma de catión, como, por ejemplo, el sulfato cúprico o el acetato cúprico. En muchos casos es ventajoso el empleo de compuestos de cobre, por ejemplo en forma de complejos cupro-amínicos, como los sulfatos cuprotetramínicos a base de sulfato cúprico y amoníaco, piridina o monoctanolamina; o en forma de compuestos que contengan el cobre ligado en complejo, como los compuestos cúpricos complejos de las sales alcalinas de ácidos alifáticos aminocarboxílicos, hidroxicarboxílicos o dicarboxílicos, como las de la glicocola, del ácido láctico y, sobre todo, del ácido tartárico (como el cuprotartrato sódico), de ácidos tricarboxílicos alifáticos (como el ácido cítrico) o de ácidos oxicarboxílicos aromáticos (como, por ejemplo, el ácido salicílico).
- 5.
- 10.
15. El tratamiento con el agente donador de cobre puede efectuarse por métodos ya conocidos; por ejemplo, a la temperatura del ambiente, cuando existan compuestos de partida fácilmente metalizables, o por calentamiento a temperaturas entre 50 y 120° en recipiente abierto, por ejemplo con refrigeración por reflujo, o eventualmente en recipiente cerrado, bajo presión, mientras que las condiciones de pH están determinadas por la naturaleza del procedimiento de metalización elegido; por ejemplo, una cuprificación ácida con sulfato de cobre, una cuprificación alcalina con sulfato cuprotetramínico. Si se quiere, durante la metalización pueden agregarse también disolventes, como alcohol, dimetilformamida, etc.
- 20.
- 25.

Lo mismo cabe decir para el tratamiento con los agentes donadores de níquel.

405138



Para la conversión en los complejos de metal se utiliza preferentemente como sustancia de partida un compuesto azoico homogéneo.

5. La preparación de los compuestos azoicos empleados como productos de partida se realiza por copulación de aminas heterocíclicas primarias, diazoadas, con 2-amino-3-hidroxi-piridina o 5-halogen-2-amino-3-hidroxi-piridina.

10. La diazoación de las aminas heterocíclicas se efectúa por métodos ya conocidos; por ejemplo, con ayuda de ácido clorhídrico y nitrito sódico. La copulación con 2-amino-3-hidroxi-piridina o 5-halogen-2-amino-3-hidroxi-piridina se realiza igualmente por métodos ya de sí conocidos, en medio ácido hasta alcalino.

15. Terminada la reacción de copulación, para metalizar los compuestos se los puede separar de la mezcla de copulación por filtración. De conveniencia se los emplea en forma de la torta de filtro, sin secado intermedio. En muchos casos es también posible efectuar el tratamiento con los agentes donadores de metal sin srogación intermedia,
20. directamente en la mezcla de copulación.

25. Los componentes diazoicos pueden estar ulteriormente substituídos; por ejemplo, por átomos de cloro o de bromo o grupos de nitro, ciano, alquilo inferior (de preferencia, metilo), alcoxilo inferior (de preferencia, metoxilo), alquilo inferior-sulfonilo (como metil-sulfonilo y etil-sulfonilo), ácido sulfónico, ácido carboxílico, sulfonamida y sulfonamida substituida (por ejemplo, N-alquilo inferior-sulfonamida y N-hidroxi-alquilo inferior-sulfonamida, como N-metilsulfonamida, N-N-diethylsulfonamida, N-(beta-hidroxi

405 138



- til)-sulfonamida y N,N-di-(beta-hidroxi-etil)-sulfonamida ,  
fenilazo o naftilazo sustituido o insustituídos, acilami-  
no (como formilamino, acetilamino y benzoilamino), bencen-  
sulfonamida, p-toluensulfonilamino, metansulfonilamino, car-  
bometoxiamino, carboetoxiamino, dimetilaminosulfonilamino  
5. y carboxopropoxiamino, lo mismo que grupos reactivos,

A título de ejemplos de las aminas heterocíclicas primarias utilizables para la preparación de los compuestos azoicos cabe reseñar :

10. la 2-aminopiridina,  
la 2-aminoquinolina,  
la 2-aminobenzotiazol,  
el 2-amino-6-metoxi-benzotiazol,  
el 2-amino-6-nitro-benzotiazol,  
15. el 3-amino-indazol,  
el 3-amino-6-clorindazol,  
el 3-amino-6-metoxi-indazol,  
el 7-amino-indazol,  
el 7-amino-4-nitro-indazol,  
20. el ácido 5-aminotriazol-3-carboxílico,  
el 3-amino-4-fenil-5-metilpirazol,  
el 4-amino-benzotriazol,  
el 7-amino-5-cloro-benzoimidazol,  
el 4-amino-5-cloro-benzotiazol,  
25. el 2-aminotiazol,  
el 2-amino-4-metil-tiazol,  
el 3-amino-1,2,4-triazol,  
el 5-amino-1,2,4-triazol,  
la 1-fenil-2,3-dimetil-4-amino-pirazol-5-ona,

405138



5. el 5-amino-2-fenil-1,3,4-tiadiazol,  
el 5-amino-3-fenil-1,2,4-tiadiazol,  
la 8-aminoquinolina,  
el ácido 8-aminoquinolin-5-sulfónico,  
la 5-cloro-8-aminoquinolina,  
la 5-acetilamino-8-aminoquinilina,  
la 2-metil-8-aminoquinolina,  
la 4-aminoacridina,  
el 1-aminocarbazol,
10. el 2-amino-5-nitro-tiazol,  
el 5-amino-3-piridil-1,2,4-tiadiazol,  
la 5-bromo-8-aminoquinolina,  
la 4-amino-3-metil-pirazolona-(5)  
la 5,7-dibromo-8-amino-quinolina,
15. la 8-amino-5-(4'-sulfofenilazo)-quinolina,  
la 5-(2'-sulfo-5'-alfa, beta-dibromopropionilamino-1'-  
-fenilazo)-8-aminoquinolina,  
el 2-amino-5-metiltio-1,3,4-tiadiazol,  
el 2-amino-5-feniltio-1,3,4-tiadiazol,
20. el 2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazol,  
el 2-amino-5-ciclohexiltio-1,3,4-tiadiazol,  
el 2-amino-5-metilsulfonil-1,3,4-tiadiazol,  
el 2-amino-5-metil-1,3,4-tiadiazol,  
el 2-amino-5-acetilamino-1,3,4-tiadiazol,
25. el 2-amino-5-fenilsulfonil-1,3,4-tiadiazol,  
el 2-amino-5-cloro-1,3,4-tiadiazol,  
el 2-amino-5-carbometoxietil-1,3,4-tiadiazol,  
el 3-amino-2,1-benzoisotiazol,  
el 3-amino-5-metil-2,1-benzoisotiazol,

405 138



- el 3-amino-4-etil-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-4,7-dimetil-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-4-metoxi-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5-, -6- o -7-cloro-2,1-benzoisotiazol,
- 5. el 3-amino-5,7-dicloro- o dibromo-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-4-, -5-, -6- o -7-bromo-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5- o -6-ciano-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-4,6-dicloro-5-ciano-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-7-cloro-5-ciano-2,1-benzoisotiazol,
- 10. el 3-amino-5-cloro-7-ciano-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-4-metil-6-ciano-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-4-, -5-, -6- o -7-nitro-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5,7-dinitro-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5-nitro-7-cloro-2,1-benzoisotiazol,
- 15. el 3-amino-5-nitro-7-bromo-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5-(N-metil-sulfonamido)-2,1-benzoisotiazol,
- el 3-amino-5-(N,N-dimetilsulfonamido)-2,1-benzoisotiazol y
- el 3-amino-5-metilsulfoni-2,1-benzoisotiazol.

20. En calidad de componentes de copulación entran en cuenta particularmente la 2-amino-3-hidroxi-piridina y la 5-bromo o -cloro-2-amino-3-hidroxi-piridina.

25. Los complejos de metal pesado que contienen uno o más grupos reactivos pueden prepararse empleando componentes diazoicos que contengan ya grupos reactivos. Pero en muchos casos es también posible introducir posteriormente grupos reactivos en los compuestos azoicos. La introducción puede efectuarse después de la copulación o después de la metalización. Tienen particular interés los compuestos que presen



tan un radical reactivo heterocíclico hexagonal o un radical reactivo alifático de tres átomos de carbono a lo sumo, ligados por medio de un grupo amínico.

- La introducción del radical reactivo se efectúa preferentemente mediante acilación de compuestos azoicos respectivos que contienen un grupo amínico acilable o bien de componentes diazoicos correspondientes que, además del grupo amínico que se ha de diazoar, contienen todavía otro grupo amínico acilable o un grupo convertible (por ejemplo, mediante reducción o saponificación) en un grupo amínico acilable, como, por ejemplo, el grupo nitro o el grupo acetilamínico.

- Como tales cabe señalar especialmente los componentes diazoicos heterocíclicos que contienen un grupo aminocarilazoico, como, por ejemplo :

15. la 5-(3'-amino-4'-sulfofenilazo)-8-amino-quinolina,  
la 5-(4'-amino-2'-sulfofenilazo)-8-amino-quinolina o  
la 5-(4'-amino-2',5'-disulfofenilazo)-8-amino-quinolina,  
que por acilación del grupo amínico ligado al radical fenílico pueden convertirse en componentes diazoicos reactivos.

20. En calidad de compuestos azoicos en los cuales pueden introducirse radicales reactivos (ya sea después de la copulación o después de la metalización) entran en cuenta según este invento los productos de copulación de los  
25. componentes diazoicos mencionados antes con halogen-2,3-dihidroxi-piridinas. Según las sustancias de partida, se originan en ocasiones también complejos de metal pesado que contienen más de un grupo reactivo en el compuesto final.

En calidad de agentes de acilación que además del



puesto acilante contienen un radical reactivo entran en cuenta especialmente los haluros o anhídridos de ácidos orgánicos que contienen átomos o grupos de átomos fáciles de cambiar.

5. A título de agentes de acilación que contienen un radical reactivo cabe citar, por ejemplo, los siguientes:
- el cloruro de cloro- o bromo-acetilo,
  - el cloruro de beta-cloro- o beta-bromo-propionilo,
  - 10. el cloruro de alfa,beta-dicloro- o alfa-beta-dibromopropionilo,
  - el anhídrido cloromaleico
  - el sulfato de carbilo,
  - el cloruro de acrilo,
  - 15. el cloruro de beta-cloro- o beta-bromo-acrilo,
  - el cloruro de alfa-cloro- o alfa-bromo-acrilo,
  - el cloruro de alfa,beta-dicloro- o dibromo-acrilo,
  - el cloruro de tricloroacrilo,
  - el cloruro de clorocrotonilo,
  - 20. el cloruro de ácido propiólico,
  - el cloruro de ácido 3,5-dinitro-4-clorobencen-sulfónico o -carboxílico,
  - el cloruro de ácido 3-nitro-4-cloro-bencen-sulfónico o -carboxílico,
  - 25. el cloruro de ácido 2,2,3,3-tetrafluorociclobutan-1-carboxílico,
  - el cloruro de ácido beta-cloroetilsulfonil-endometilen-ciclohexancarboxílico,
  - el cloruro de ácido acrilsulfonil-endometilen-ciclohe-

405138



xan-carboxílico;

- y sobre todo los haluros de ácido heterocíclicos y sus derivados, como los cloruros de ácido 2-clorobenzoxazol-carboxílico, los cloruros de ácido 2-clorobenzotiazol-carboxílico o
5. -sulfónico y, principalmente, los compuestos siguientes que presentan a lo menos 2 átomos de nitrógeno como heteroátomos de un heterociclo hexagonal :
- el cloruro de ácido 4,5-dicloro-1-fenilpiridazon-carboxílico o -sulfónico,
10. el cloruro de ácido 4,5-dicloropiridazon-propiónico,  
el cloruro de ácido 1,4-dicloroftalacin-carboxílico o -sulfónico,  
el cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-carboxílico o -sulfónico,
15. el cloruro de ácido 2,4-dicloroquinazolin-carboxílico o -sulfónico,  
la 2-metansulfonil-4-cloro-6-metilpirimidina,  
la tetracloropiridacina,  
la 2,4-bis-metansulfonil-6-metilpirimidina,
20. la 2,4,6-tri- o 2,4,5,6-tetracloropirimidina,  
la 2,4,6-tri- o 2,4,5,6-tetrabromopirimidina,  
la 2-metansulfonil-4,5-dicloro-6-metilpirimidina,  
el ácido 2,4-dicloropirimidin-5-sulfónico,  
la 5-nitro- o -5-ciano-2,4,6-tricloropirimidina,
25. el cloruro de ácido 2,6-bis-metansulfonilpiridina-4-carboxílico  
la 2,4-dicloro-5-clorometil-6-metilpirimidina,  
la 2,4-dibromo-5-bromometil-6-metilpirimidina,  
la 2,4-dicloro-5-clorometilpirimidina,

405138



- la 2,4-dibromo-5-bromometilpirimidina,  
la 2,5,6-tricloro-4-metilpirimidina,  
la 2,6-dicloro-4-triclorometilpirimidina o, en particular,  
la 2,4-dimetansulfonil-5-cloro-6-metilpirimidina,  
5. la 2,4,6-trimetansulfonil-1,3,5-triacina,  
la 2,4-dicloropirimidina,  
la 3,6-dicloropiridacina,  
el cloruro de ácido 3,6-dicloropiridacin-5-carboxílico,  
la 2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-4-carboetoxipirimidina,  
10. la 2,4,5-tricloropirimidina,  
el cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-6-carboxílico,  
el cloruro de ácido 2,4-dicloropirimidin-5-carboxílico,  
las amidas de ácido 2,6-dicloro- o 2,6-dibromo-pirimi-  
din-4 o 5-carboxílico o -sulfónico,  
15. el cloruro de ácido 2,6-dicloro- o 2,6-dibromopirimidin-  
-4 o 5-carboxílico o -sulfónico,  
la 2,4,5,6-tetracloropiridacina,  
la 5-bromo-2,4,6-tricloropirimidina,  
la 5-acetil-2,4,6-tricloropirimidina,  
20. la 5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina,  
el cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-6-carboxílico,  
el cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol-6-sulfónico,  
la 5-nitro-6-metil-2,4-dicloropirimidina,  
la 2,4,6-trifluoro-5-cloropirimidina,  
25. la 2,4,5,6-tetrafluoropirimidina,  
la 2,4,5-trifluoropirimidina,  
la 2,4,6 -tricloro (tribromo o trifluoro)-1,3,5,-triacina,  
y asimismo las 4,6-dicloro (dibromo o difluoro)-1,3,5-tria-  
cinas que están substituídas en la posición 2 por un radical



- arílico o alquílico (por ejemplo, un radical fenílico, metílico o etílico) o por el radical de un compuesto mercáptico alifático o aromático, ligado por medio del átomo de azufre, o de un compuesto hidroxílico alifático o aromático, ligado por medio del átomo de oxígeno; o en particular por un grupo  $\text{NH}_2$  o por el radical de un compuesto amínico alifático, heterocíclico o aromático ligado por medio del átomo de nitrógeno. Como compuestos de esta índole cuyos radicales pueden ligarse en posición 2 al núcleo triacínico por reacción con trihalogentriacinas, cabe señalar, por ejemplo, los siguientes :
5. - Compuestos mercápticos o hidroxílicos alifáticos o aromáticos, como
- 15. ticalcoholes,
  - ácido tioglicólico,
  - tiófenoles,
  - alcoxialcanoles,
  - alcohol metílico, etílico e isopropílico,
  - ácido glicólico,
  - 20. fenol,
  - cloro- o nitro-fenoles,
  - ácidos fenol-carboxílicos y -sulfónicos,
  - naftenos,
  - ácidos naftensulfónicos, etc.;
  - 25. pero en particular el amoniaco y los compuestos que contienen grupos amínicos acilables, como
  - hidroxilamina,
  - hidracina,
  - fenilhidracina,

405138



- ácidos fenilhidracinosulfónicos,  
éster monoalquílico de glicol,  
metilamina,  
etilamina,  
5. isopropilamina,  
metoxietilamina,  
metoxipropilamina,  
dimetilamina,  
dietilamina,  
10. metilfenilamina,  
etilfenilamina,  
cloroetilamina,  
etanolaminas,  
propanolaminas,  
15. bencilamina,  
ciclohexilamina,  
morfolina,  
piperidina,  
piperacina,  
20. éster de ácido aminocarbónico,  
éster etílico de ácido aminoacético,  
ácido aminoetansulfónico,  
ácido N-metilaminoetansulfónico;  
y sobre todo las aminas aromáticas, como  
25. anilina,  
N-metil-anilina,  
toluidinas,  
xilidinas,  
cloroanilinas,

405138



p- o m-aminocetanilida,  
aminofenoles,  
anisidina,  
fenetidina,

5. y en particular las anilinas que contienen grupos ácidos :

ácido sulfanílico,  
ácido metanílico,  
ácido ortanílico,  
ácido anilín-di sulfónico,

10. ácido aminobencilsulfónico,  
ácido anilino-omega-metansulfónico,  
ácidos aminobenzodicarboxílicos,  
ácidos naftilamino-mono, -di- y tri-sulfónicos,  
ácidos aminobenzoicos, como

15. el ácido 2-hidroxi-5-aminobenzoico,

y también compuestos coloreados o compuestos con carácter de colorantes, por ejemplo :

ácido 4-nitro-4'-amino-estilben-disulfónico,

20. ácido 2-nitro-4'-amino-difenilamino-4,3'-estilben-  
disulfónico,

ácido 2-nitro-4'-aminodifenilamino-4,3'-disulfónico

y en particular colorantes aminoazoicos, aminoantraquinonas o ftalocianinas que contienen todavía a lo menos un grupo amínico reactivo .

25. La introducción del substituyente que se halla en la posición 2 del radical triacínico puede efectuarse también después de la condensación con la diamina de partida o después de la reacción según este invento para formar el compuesto azoico.

405138



- Además de los grupos introducidos por acilación, cabe reseñar todavía como radicales fibroreactivos, por ejemplo, el grupo de vinilsulfonamida, el grupo de beta-sulfato-etilsulfonamida, el grupo de beta-tiosulfato-etilsulfonamida, el grupo de beta-tiosulfatopropionilamida, el grupo de beta-tiosulfatoetilsulfonilamida y el grupo de sulfo-N, beta-sulfatoetilamida, que se introducen en el componente diazoico de otro modo, por ejemplo mediante formación de éster o de tio-éster.
- 5.
10. En calidad de compuestos que contienen un radical fibroreactivo no introducido por acilación y en los que por lo tanto el radical fibroreactivo no está preferentemente ligado por medio de un grupo anínico, sino directamente al radical bencénico, cabe citar especialmente los ésteres sulfónicos de las sulfonas siguientes :
15. 1-amino-2-nitroxi-5-(beta-hidroxi-etil)-fenilsulfona,  
1-aminobenceno-3- o 4-beta-hidroxi-etilsulfona,  
1-amino-2-metil-benceno-5-beta-hidroxi-etilsulfona,  
1-amino-4-(beta-hidroxi-etilsulfonilpropionilaminometil)-  
20. -benceno,  
1-amino-4-(beta-hidroxi-etilsulfonilamino)-benceno  
y asimismo los compuestos reactivos obtenibles según Einhorn pasando por los respectivos nitrololes, como, por ejemplo :
- 1-amino-4-cloroacetilamino-metilbenceno o  
25. ácido 1-amino-3-cloroacetilamino-metilbenceno-6-sulfónico.
- La condensación con los haluros o anhídridos de ácido o con los compuestos halogenados heterocíclicos se efectúa convenientemente en presencia de agentes aceptores de ácido (como, por ejemplo, el carbonato sódico o el hidróxido sódico).

405 138



co) y en condiciones tales que en el producto final quede todavía un enlace insaturado o un átomo de halógeno cambiabile; es decir, por ejemplo, en disolventes orgánicos o a temperaturas relativamente bajas en medio acuoso.

5. Los compuestos azoicos metalizados, en particular con cobre, cobalto o níquel, asequibles por el procedimiento aquí expuesto y sus variantes son nuevos; sirven para teñir y estampar las más diversas materias, pero principalmente para teñir materiales de origen animal, como la seda, el cuero y en especial la lana, lo mismo que para teñir y estampar fibras sintéticas de superpoliamidas o superpoliuretanos, fibras de poliacrilonitrilo, etc.

10. Los complejos con uno o más grupos de ácido sulfónico sirven particularmente como colorantes para la lana, la soda, el cuero y en especial las poliamidas. Los complejos provistos de grupos sulfonamídicos son utilizables como colorantes de laca. Cuando los complejos que presentan un grupo fibroreactivo contienen dos o más grupos de ácido sulfónico, se los puede utilizar, según es costumbre, como colorantes reactivos; cuando los grupos de ácido sulfónico faltan por completo, se tienen colorantes de dispersión reactivos.

15. Los complejos de metal pesado conformes a este invento que contienen una carga catiónica son utilizables especialmente como colorantes para las fibras de poliacrilonitrilo.

20. Los nuevos colorantes pueden emplearse para teñir fibras nitrogenadas, como la lana, por ejemplo en baño de ácido acético hasta neutro, eventualmente (o sea cuando se emplean colorantes sólo limitadamente solubles en agua) con

405138



adición de dispersantes apropiados. Sobre todo cuando se emplean complejos de buena solubilidad en agua, o sea que contienen dos o más grupos sulfónicos en el compuesto azoico, se tiñe convenientemente con adición de los agentes auxiliares que son corrientes en tintorería.

- 5.
- Por otra parte, pueden teñirse de manera ventajosa con los colorantes preparados por el procedimiento aquí expuesto las fibras nitrogenadas, y en particular la lana, si, de conveniencia actuando en continuo (por ejemplo, en el fular), se aplica a las fibras una preparación acuosa que contenga un colorante para lana y un coadyuvante que pueda formar con el agua y los eventuales aditivos un sistema de dos fases líquidas con laguna de mezcla, sistema en que la proporción cuantitativa entre el agua, provista de los eventuales aditivos, y el coadyuvante se halle dentro de la laguna de mezcla o en sus cercanías, la laguna de mezcla existe ya con un contenido relativamente pequeño de coadyuvantes y en un gran sector de la laguna de mezcla la fase más rica en coadyuvante constituya una parte predominante, y si luego se somete a un tratamiento térmico el material al que se ha aplicado la preparación acuosa.
- 10.
- 15.
- 20.

Las tinturas y los estampados que se obtienen con los nuevos colorantes se distinguen normalmente por la uniformidad, la resistencia a los ácidos y a los álcalis, la buena solidez a la luz y la buena solidez al frote; por lo general, apenas cambian de aspecto a la luz artificial y muestran en parte matices muy interesantes y valiosos.

Se obtienen matices sumamente puros con los nuevos colorantes al teñir géneros de polianida, en particular al

25.

405138

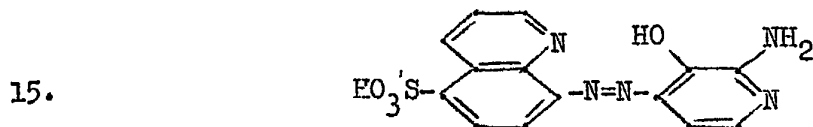


teñir material de nylon 6,6.

En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados. Entre partes en peso y volúmenes existe la misma relación que entre el grano y el  $\text{cm}^3$ .

Ejemplo 1

10. Se diazoan indirectamente de manera conocida 22,4 partes de ácido 8-aminoquinolin-5-sulfónico y a continuación se copulan con 11 partes de 2-amino-3-hidroxipiridina. El colorante monocazoico resultante, de la constitución



se precipita de la mezcla de copulación por adición de cloruro sódico, se aísla por filtración y se seca en vacío.

20. 6,9 partes del colorante obtenido se disuelven con 200 partes de agua a  $80^\circ$ , en reacción neutra. Después de añadir una solución en 50 partes de agua de 5 partes de pentahidrato de sulfato de cobre y 5 partes de acetato sódico cristalizado, se prosigue agitando a  $80^\circ$  por 30 minutos todavía. El colorante de partida, al principio de color rojo violado, aparece ahora en forma de solución límpida del complejo de cobre 1:1, azul, y es segregado por adición de cloruro sódico, aislado por filtración y secado.

25. En baño débilmente ácido, las fibras de poliamida

405138



se tñen con tonos azules rojizos puros, de buenas propiedades de solidez.

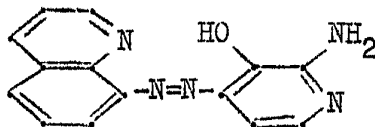
5. Si procediendo de la misma manera se emplean, en lugar del sulfato de cobre, 6 partes de heptahidrato de sulfato de níquel o 3 partes de heptahidrato de sulfato de cobalto II, se origina el respectivo complejo de níquel o de cobalto, con el cual pueden teñirse las fibras de polianida, en baño débilmente ácido, con tonos azules verdosos puros.

10. 6,9 partes del colorante mencionado antes se agitan en 200 partes de agua a 80° junto con 20 volúmenes de una solución 1-normal de hidróxido sódico. Después de añadir 30 volúmenes de una solución de disalicilato-cromato sódico III, con un contenido de 3% en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se mantiene la mezcla reaccional hirviendo y en agitación hasta que ya no es demostrable el colorante de partida. El complejo de cromo 1:2 originado, fácilmente soluble en agua, se obtiene evaporando la solución; este complejo tiñe las fibras de polianida, en baño débilmente ácido, con tonos azules sólidos.

Ejemplo 2

20. Se diazoan de manera conocida 14,4 partes de 8-anilinoquinolina y a continuación se copulan en solución alcalina con 11 partes de 2-amino-3-hidroxipiridina. El colorante noazoico completamente precipitado de la constitución

25.





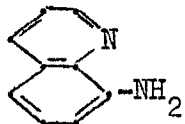
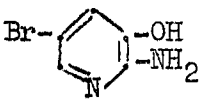
# 405138

se aísla por filtración, se lava con agua, y se seca en vacío.

- 26,5 partes del colorante obtenido se agitan con 200 partes de ácido acético glacial. Después de añadir 13 partes de tetrahidrato de acetato de cobalto II, se calienta la mezcla reaccional a 70-80° y, a esta temperatura, se prosigue la agitación hasta la metalización completa, con lo cual se produce un viraje de color del rojo violado al azul violado. Después de evaporar el disolvente en vacío y de moler el residuo, aparece en forma de polvo de color bronceado metálico, fácilmente soluble en agua con matiz azul puro, el complejo de cobalto 1:2 del colorante anterior.

- En las dos primeras columnas de la tabla que sigue se reseñan componentes diazoicos y componentes de copulación de los que pueden obtenerse según el ejemplo anterior compuestos azoicos que, por reacción con los metales indicados en la tercera columna, forman complejos que dan sobre la poliamida tinturas con el matiz que se indica en la última columna.

20.

Nº	I	II	III	IV
1			cobre	violado-azul
2	"	"	níquel	azul-violado
3	"	"	cobalto	azul

25.





405138

	Nº	I	II	III	IV
5.	14			cobre	burdeos
	15	"	"	níquel	violado-rojo
10.	16			cobre	verdiazul
	17	"	"	níquel	verdiazul
15.	18	"	"	cobalto	verde
	19			cobre	violado-rojo
20.	20	"	"	níquel	azul
	21	"	"	cobalto	azul-violado
	22			cobre	violado
25.	23	"	"	níquel	violado-rojo



# 405138

	Nº	I	II	III	IV
5.	24			cobalto	azul
	25			cobre	azul
10.	26	"	"	níquel	verdiazul
15.	27			cobre	azul
	28	"	"	níquel	verdiazul
	29	"	"	cobalto	azul-verde
20.	30			cobre	azul
	31	"	"	níquel	"
25.	32	"	"	cobalto	verdiazul
	33	"	"	romo	azul



405138

5.

10.

15.

20.

25.

Nº	I	II	III	IV
34			cobre	violado
35	"	"	níquel	violado-rojo
36	"	"	cobalto	"
37			cobre	violado
38	"	"	níquel	"
39	"	"	cobalto	"
40		"	cobre	azul
41	"	"	níquel	"
42	"	"	cobalto	verdiazul
43		"	cobre	azul
44	"	"	níquel	azul-violado
45	"	"	cobalto	verdiazul

405 138



Prescripción para teñir tejidos de lana

- En un baño tintóreo constituido por 3000 partes de agua, 5 partes de ácido acético al 40%, 10 partes de sulfato sódico, 2 partes del producto de adición de óxido de etileno cuya preparación se describe más abajo y 1 parte del complejo de cobalto 1:2 mencionado en el párrafo cuarto del Ejemplo 1, se introducen, a temperatura de 50 a 60°, 100 partes de tejido de lana. Se calienta el baño hasta ebullición en el curso de media hora y, a esta temperatura, se tiñe durante una hora mas. Después de aclarar y secar, resulta una tintura verdiazul uniforme.

La preparación del producto de adición de etileno puede efectuarse así:

- Se tratan con 1 parte de sodio finamente dividido 100 partes de oleilamina técnica y se calienta a 140°, después de lo cual se introduce óxido de etileno a temperatura de 135 a 140°. En cuanto al óxido de etileno es absorbido con rapidez, se rebaja la temperatura de la reacción hasta 120-125° y se prosigue la introducción del óxido de etileno hasta que se han absorbido 113 partes de éste. El producto de reacción así obtenido es soluble en agua prácticamente con limpidez.

Prescripción para teñir poliamida.-

- En un baño tintóreo constituido por 3.000 partes de agua, 5 partes de ácido acético al 40%, 10 partes de sulfato sódico y 1 parte del complejo de cobre mencionado en el ejemplo 1, se introducen, a temperatura de 50 a 60°, 100 partes de tejido de nylon 6,6. En el curso de media hora se calienta el baño hasta ebullición y a esta temperatura se



tiñe durante una hora más. Después de aclarar y secar, resulta una tintura uniforme de color azul puro.

Prescripción para teñir hilo de punto de lana.-

5. En un baño tintóreo constituido por 3.000 partes de agua, 5 partes de sulfato amónico y 1 parte del complejo de níquel que se ha descrito en el Ejemplo 31 de la tabla se introducen 100 partes de hilo de punto de lana. En el curso de media hora se calienta el baño hasta ebullición y se tiñe a esta temperatura durante una hora más. A continuación se aclara y se seca. Se obtiene una tintura uniforme de color azul puro.
- 10.

Prescripción para teñir tejido de poliacrilonitrilo.-

15. En una autoclave para teñir se prepara un baño tintóreo a base de 2.000 partes de agua, 3 partes de ácido acético al 40%, 1 parte de acetato sódico, 10 partes de sulfato sódico y 1 parte del complejo de cobalto 1:2 que se ha descrito en el ejemplo 2. A temperatura de 50°, se introducen en el baño 100 partes de un tejido de hebra de Orlon 42. Después de cerrar el aparato, se calienta durante 30 minutos a 120° y se tiñe durante una hora a esta temperatura. Con el acabado usual, se obtiene una tintura azul profunda, de muy buenas propiedades de solidez.
- 20.

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza número 11035/71 del 27 de julio de 1971.

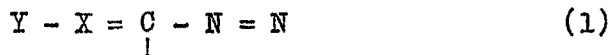
1.- Procedimiento para preparar complejos de

405138



metal pesado de compuestos azoicos que contienen, como radical del componente diazoico, un radical heterocíclico que presenta un puesto formador de complejo separado del grupo azoico por uno o dos átomos y, como radical del componente de copulación, el radical de una 2-amino-3-hidroxi-piridina o de una 5-halogen-2-amino-3-hidroxipiridina, caracterizado por hacerse reaccionar los compuestos azoicos respectivos con agentes donadores de metal pesado y, eventualmente, acilación.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de materias de partida, compuestos azoicos en los que tres átomos cíclicos del radical de un componente diazoico heterocíclico forman con el puente azoico, en una de las formas limitantes posibles (mesómeras o tautómeras), un sistema de la estructura



en la que uno de los símbolos

X e Y significa un átomo de nitrógeno, mientras el otro significa un átomo de nitrógeno o de carbono,

20. y que contienen, en calidad de radical de un componente de copulación, el radical de una 2-amino-3-hidroxi-piridina o de una 5-halogen-2-amino-3-hidroxipiridina.

25. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse compuestos azoicos en los que el radical del componente diazoico es un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse compuestos azoicos en los que el



405138

radical heterocíclico contiene dos átomos de nitrógeno.

5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse compuestos azoicos en los que el radical heterocíclico contiene un radical bencénico yuxtapuesto.

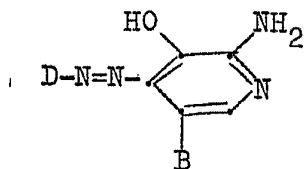
5.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse compuestos azoicos en los que el radical del componente de copulación es el radical de la 2-amino-3-hidroxi-piridina o de la 5-cloro- o -bromo-2-amino-3-hidroxipiridina.

10.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, 5 y 6, caracterizado por emplearse compuestos azoicos que corresponden a la fórmula

15.



en la que

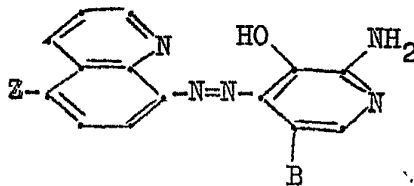
D es un radical quinolinico ligado en la posición 8 y

20.

B es cloro, bromo o hidrógeno.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 7, caracterizado por emplearse compuestos azoicos que corresponden a la fórmula

25.





405138

en la que

Z es un átomo de halógeno, un grupo de ácido sulfónico, un grupo acilamínico o un grupo arilazoico y

5. B es cloro, bromo o hidrógeno.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse agentes donadores de cromo, cobalto, cobre o níquel.

10. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por hacerse reaccionar compuestos azoicos con agentes donadores de metal pesado, de tal manera que se originen complejos de metal pesado que por un átomo del metal formador de complejo contengan una o dos moléculas de un compuesto azoico.

15. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por emplearse compuestos azoicos que contienen un radical reactivo o por introducirse mediante acilación radicales reactivos en los complejos metálicos acabados.

20. 12.- Procedimiento para preparar complejos de metal pesado de compuestos azoicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

25. Madrid, a 26 de julio de 1972.

p.a. JAIME ISERN

p.p.

  
Firmado: JOSE F. NIETO

MLA.

