



418875

Case 3-8371/MA 15244

Int. Cl. C07D, C09C

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COMPLEJO METALICO ASIMETRICO DE BISAZOMETINA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

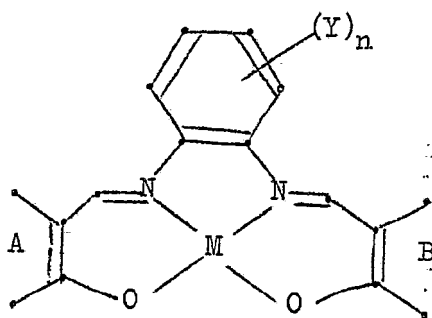
MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos compuestos de bis-azo-metina metalizados, valiosos como pigmentos, y a nuevas bis-azo-metinas utilizables en la producción de los pigmentos metalizados.

Este invento proporciona un nuevo compuesto asimétrico de la fórmula:



5.

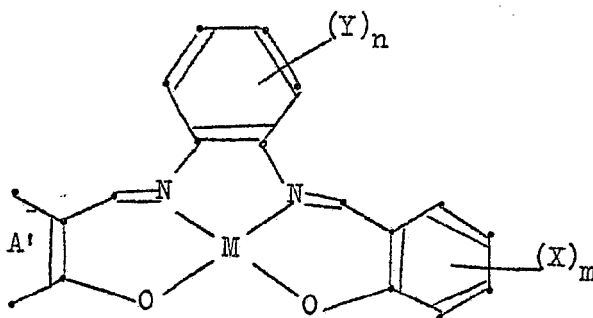


I

en la que

- n es 1, 2, 3 ó 4;
10. M es un átomo de metal de transición;
- Y es hidrógeno o un grupo hidrosolubilizante o, cuando n es 2, dos substituyentes Y pueden formar un anillo carbocíclico;
15. y los radicales
- A y B son radicales heterocíclicos desemejantes o bien
- A es un radical heterocíclico y
- B es un radical arilénico.
20. Cuando A es un radical heterocíclico y B es un radical arilénico, B constituye preferentemente un radical fenilénico o naftilénico, proporcionando así compuestos preferidos que tienen la fórmula

25.



II

30.



donde

Y, M y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

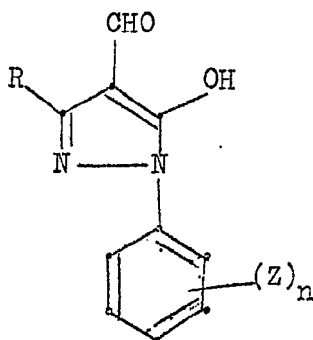
5. X es igual a Y o diferente de ella y representa hidrógeno o un grupo no hidrosolubilizante, o bien, cuando n es 2, dos sustituyentes X y/o dos sustituyentes Y pueden formar un anillo carbocíclico;

10. A^1 es el radical de un o-hidroxi-aldehído heterocíclico; y

m es un número por valor de 1 a 4.

Ejemplos de precursores o-hidroxi-aldehídicos heterocíclicos preferidos del radical A son los aldehídos pirazólonicos de la fórmula

15.



III

20.

donde

R y Z tienen el mismo significado que X o Y y

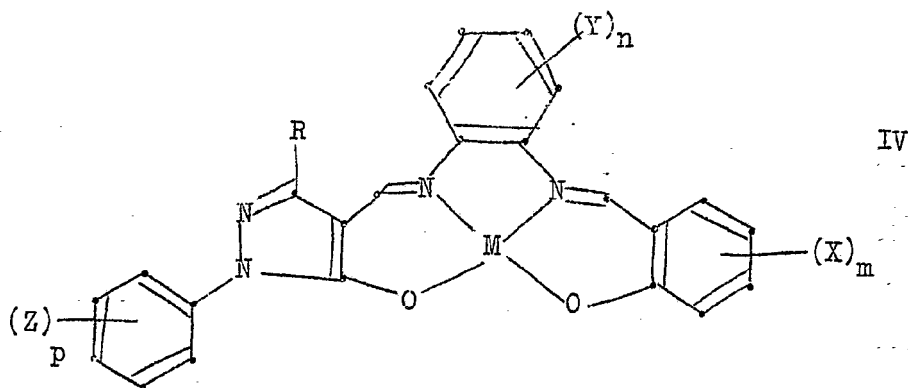
n tiene el mismo significado que se le ha atribuido antes.

25.

En consecuencia, ejemplos subgenéricos preferidos de los compuestos II son los de la fórmula:



5.



donde

10.

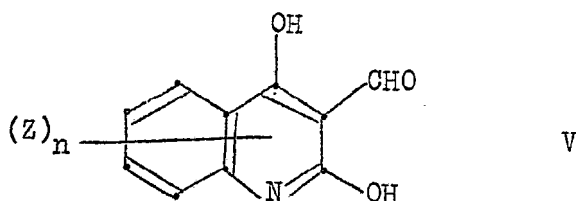
X, Y, Z, R, M, m y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes mientras que

p es un número por valor de 1 a 4.

15.

Otros ejemplos de precursores o-hidroxialdehídicos heterocíclicos del radical A que se prefieren son los aldehídos hidroxiquinolínicos de la fórmula:

20.



donde

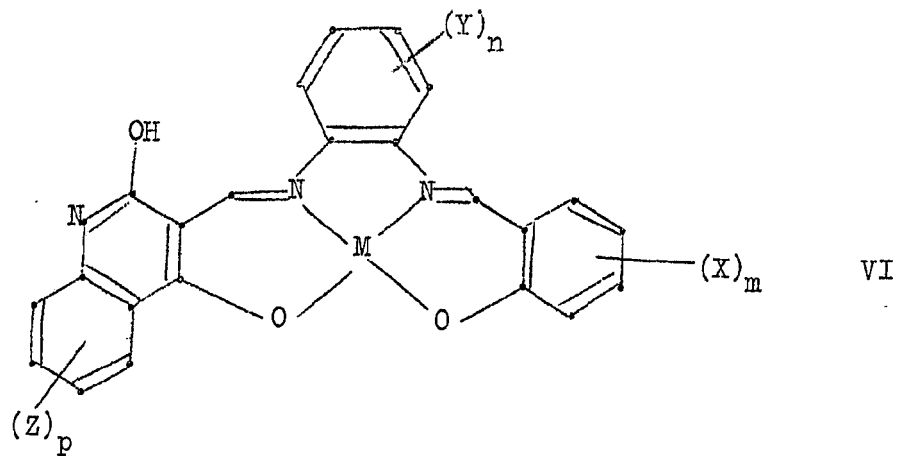
Z y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

25.

En consecuencia, otros ejemplos subgenéricos preferidos de los compuestos II son las respectivas bisazometinas de la fórmula



5.



10.

donde

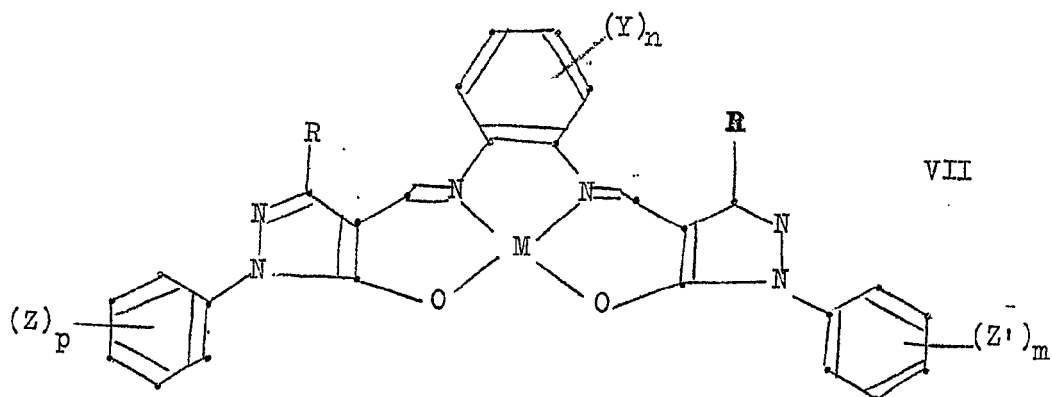
M, n, m, X, p, Y y Z tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, además de que dos grupos X adyacentes o dos grupos Y adyacentes o dos grupos Z adyacentes pueden formar un anillo arilénico fundido.

15.

En el caso de los compuestos A y B, en la fórmula I, sean ambos radicales heterocíclicos, éstos son diferentes, ya sea porque A y B son únicos de por sí, y. sea porque, a pesar de tener el mismo núcleo heterocíclico, llevan substituyentes diferentes. Ejemplos de este tipo son los compuestos de la fórmula:

20.

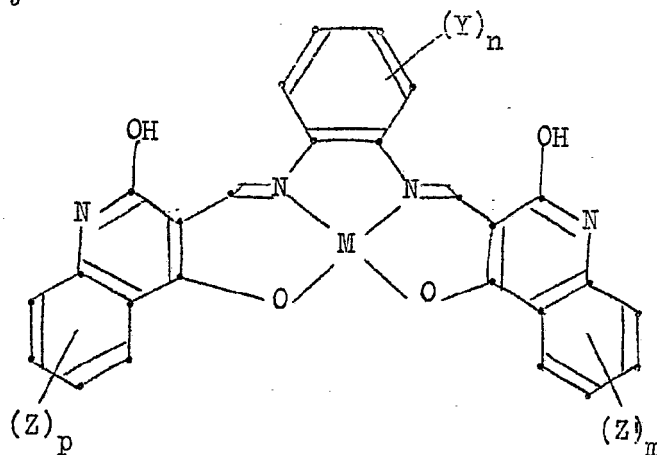
25.





y

5.



VIII.

10.

donde

M, Y, Z, \underline{m} , \underline{n} y \underline{p} tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes,

mientras que

Z¹ tiene el mismo significado que Y, pero es diferente de Z.

15.

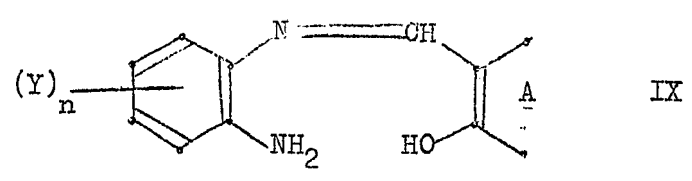
Ejemplos de átomos de metal de transición

que pueden hallarse en el compuesto de la fórmula I son los de hierro, cobalto, manganeso, cromo o vanadio, pero se usan preferentemente los de los metales del tipo M^{II} que forman cuatro complejos coordinados. Metales especialmente preferidos son el cinc, el cobre y el níquel.

20.

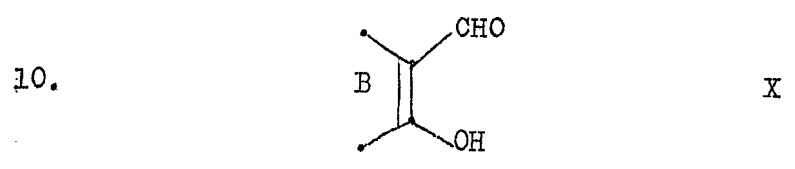
Este invento proporciona un primer procedimiento para producir un compuesto de la fórmula I que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula





donde

5. A, Y y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, con un o-hidroxialdehído heterocíclico de la fórmula:

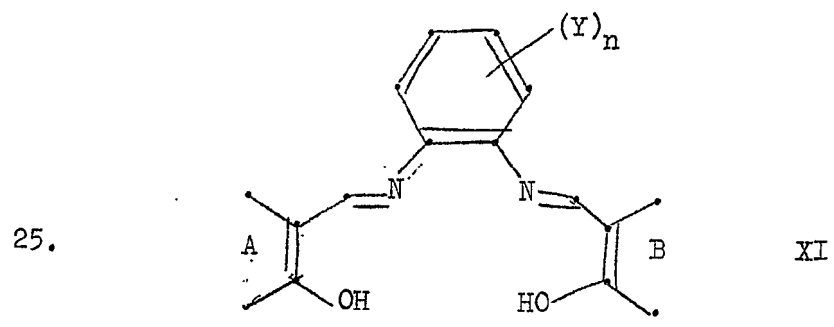


donde

15. B tiene el mismo significado que antes y se mantienen las restricciones anteriores respecto a ser A y B tipos desemejantes de radicales heterocíclicos,

y luego metalizar el producto. Ejemplos de aldehídos heterocíclicos X que pueden usarse son los compuestos

20. II y IV, que producen así compuestos del tipo

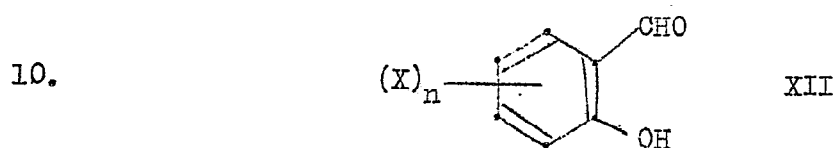




donde

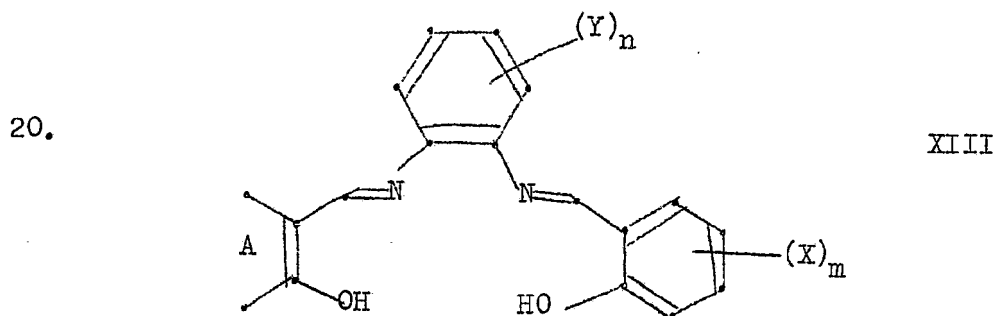
A, B, Y y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, productos que luego se metalizan.

5. En alternativa, puede usarse en el primer procedimiento de este invento un o-hidroxiaril-aldehído de la fórmula



donde

15. X y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, para producir un compuesto de la fórmula



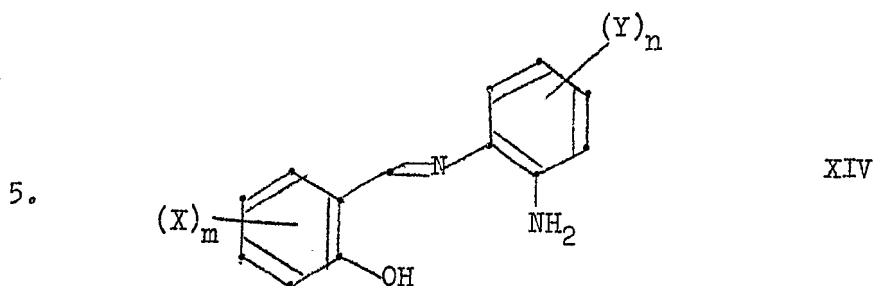
donde

25. A, m, X, Y y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, el cual luego se metaliza.

El procedimiento puede, como es lógico, modi-



efectuarse haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula:



donde

10. Y, Z, m y n tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes, con un compuesto de la fórmula X y metalizando el producto como antes.

15. Este invento incluye también las mezclas de los quelatos metálicos asimétricos de la fórmula I con los respectivos compuestos simétricos. Estas mezclas pueden producirse, por ejemplo, preparando primeramente los compuestos asimétricos tal como se ha descrito antes y mezclando luego estos con los respectivos compuestos simétricos, o bien pueden obtenerse directamente por

20. reacción de una 1,2-ariendiamina con una mezcla de 2-hidroxi-1-aldehídos.

La etapa condensacional de la reacción del

25. compuesto IX con X o XII o de XIV con X puede efectuarse en solución o bien en una suspensión finamente dispersa, con buena agitación y utilizando como medio reaccional agua o un disolvente orgánico. La reacción se lleva a cabo convenientemente a temperatura elevada, de ordinario



- entre 50°C y la temperatura a la que se produce el reflujo de la mezcla, según sean los reactivos y el disolvente que se utilicen. De preferencia, se vigila la reacción para asegurarse de que procede con ritmo satisfactorio y de que el producto final no va a ser impurificado por reacciones secundarias, como el desproporcionamiento.
- 5.

- La metalización de los productos de reacción XI y XIII puede efectuarse in situ o bien puede separarse por filtración el ligando, lavarse y volverse a suspender en el mismo disolvente o en otro distinto, antes de la metalización. Esta puede realizarse utilizando una solución de cualquier sal o complejo apropiados de un metal de transición. Para cuprificar, puede usarse una solución acuosa de acetato de cobre, de sulfato de cuproamonio o de cuprotartrato sódico. En el caso de la metalización con cinc, puede usarse una solución alcohólica de acetato de cinc. Cuando la metalización se realiza utilizando níquel, resulta conveniente usar una solución de tetrahidrato de acetato de níquel en dimetilformamida.
- 10.
- 15.

- Los compuestos de la fórmula IX son nuevos y forman parte de este invento. Estos compuestos pueden producirse haciendo reaccionar conjuntamente el respectivo o-hidroxialdehído y o-arilendiamina en solución o en forma de una suspensión finamente dispersa, con agitación eficaz, en agua o un disolvente orgánico, a una temperatura de reacción inferior a 75°C (de preferencia, a la temperatura del ambiente) y por tiempo suficiente para que la reacción pueda llegar a completarse. El tiempo para que la reacción se complete varía de 30 minutos a 7 horas
- 20.
- 25.



- según la naturaleza de los reactivos y las condiciones que se empleen. Resulta particularmente conveniente efectuar la reacción en una suspensión o solución acuosa, a pH entre 6 y 9 y en presencia de un agente reductor suave (como el bisulfito sódico; por ejemplo, en la relación de 2 moles de bisulfito por 1 mol de aldehído).
5. De esta manera se facilita la reacción y se evita la contaminación del producto con productos de oxidación que tendrían efecto deletéreo sobre su brillo y otras propiedades físicas. Cuando se actúa en medio acuoso, pueden añadirse con ventaja pequeñas cantidades (es decir, menos del 3% en peso respecto al peso calculado del producto) de un surfactante aniónico, no iónico o catiónico.
- 10.

- Aunque en lugar del agua pueden emplearse como medio de reacción una diversidad de disolventes orgánicos (por ejemplo, alcoholes, cetonas, ésteres o hidrocarburos), esto es menos preferido porque en los disolventes orgánicos se puede producir desproporcionamiento/^{que}conduce a una mezcla de bis-azometina y de o-arilendiamina libre.
- 15.

- El desproporcionamiento puede producirse también al calentar una solución o suspensión de un compuesto de la fórmula XIV o IX o al secar o almacenar estos compuestos. Por tal motivo resulta particularmente ventajoso hacerlos reaccionar directamente con los compuestos de la fórmula X o XII, respectivamente, sin ningún otro tratamiento que no sea la filtración y el lavado.
- 20.
- 25.

Los compuestos de las fórmulas XI y XIII son también nuevos y forman parte del invento.

Los compuestos de la fórmula I pueden emplear-



se como pigmentos directamente después de ser obtenidos por el procedimiento de este invento, o sea después de haberlos separado, por filtración, de su mezcla reaccional y secado. En alternativa, se los puede someter antes a

5. elaboración ulterior utilizando técnicas conocidas de acondicionamiento en húmedo o en seco (como la molturación, ya sea sola, ya sea en presencia de una sal hidrosoluble u otro medio que más tarde pueda ser excluido, por ejemplo mediante lavado).

10. Por el modo económico y sencillo como se producen, combinado con sus excelentes propiedades pigmentarias, los compuestos de la fórmula I son valiosos para servir de pigmentos en una amplia variedad de medios orgánicos; por ejemplo revestimientos superficiales, tintas y polímeros, pinturas y plásticos.

15.

En consecuencia este invento proporciona también un método para teñir el material orgánico, que comprende incorporar al material orgánico una proporción inferior de un compuesto de la fórmula I.

20. Los compuestos de la fórmula I son pigmentos valiosos, de altas propiedades de solidez, y muchos de ellos, especialmente los complejos de cobre y de níquel, tienen suficiente grado de durabilidad para que se los pueda usar con eficacia en los barnices o lacas para vehículos automóviles.

25.

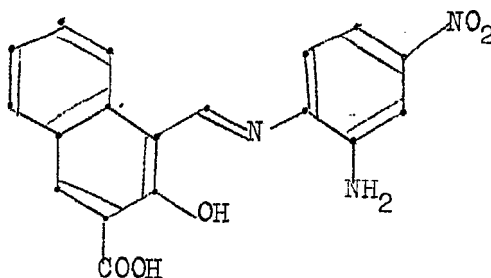
A continuación se exponen algunos ejemplos. En ellos, a menos que se haga constar otra cosa, las partes y los porcentajes se entienden en peso.



EJEMPLO 1

Se añadieron a gotas en el curso de 15 minutos 20,8 partes de 2-hidroxi-3-carboxi-1-naftaldehído, disueltas en 500 partes de etanol, a una solución de 14,7 partes de 3,4-diamino-nitrobenceno en 500 partes de etanol. Después de agitar por $1\frac{1}{2}$ horas, se filtró la suspensión fría, de color rojo brillante, se la lavo con etanol hasta limpidez de las lavazas y se la filtró por succión, lo que dio una torta de prensa que contenía 29 (85 %) de un sólido rojo, con punto de fusión de 227-237° C (descomposición) de la fórmula:

15.



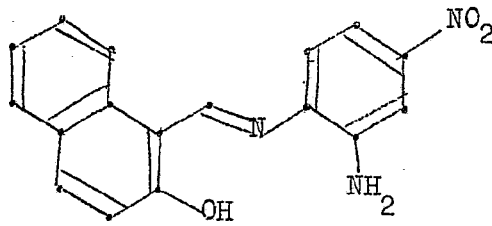
EJEMPLO 2

Se agitaron por 15 minutos en 1000 partes de agua 43 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehído, 39 partes de 3,4-diamino-nitrobenceno y 1 parte de un surfactante no iónico comercial, lo que dió una suspensión de color pardo-rojizo. Se añadieron 10 partes de hidróxido sódico disueltas en 200 partes de agua, con lo que se formó una suspensión de color pardo. Luego se agregaron 38 partes de bisulfito sódico y se calentó la suspensión en baño de vapor a 75°C por 7 horas, después de lo cual se filtró



la suspensión, de color pardoanaranjado, se la lavó con agua fría hasta que estuvo desprovista de bisulfito y se la secó. Se obtuvieron 68 partes (88%) de un sólido pardoanaranjado, con punto de fusión de 203-208°C y de la fórmula

5.



10.

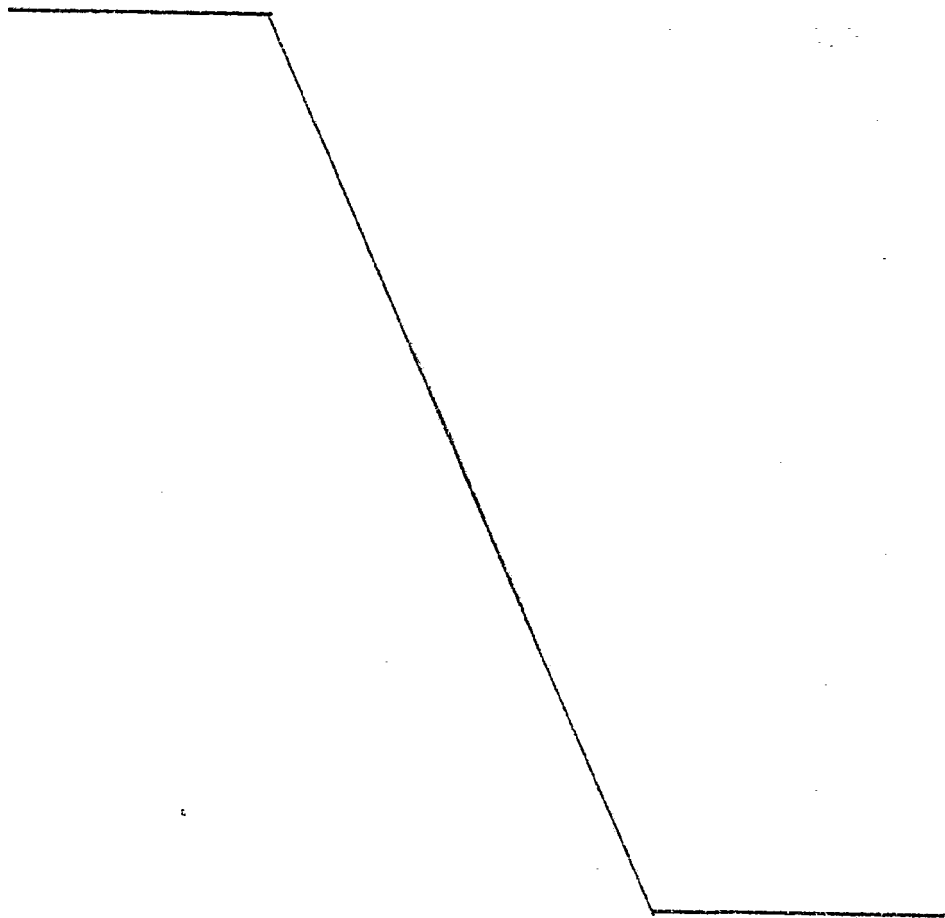




TABLA I

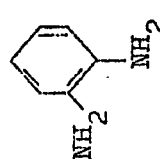
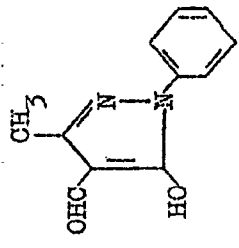
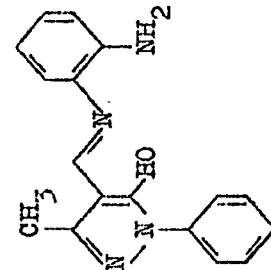
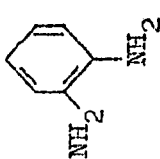
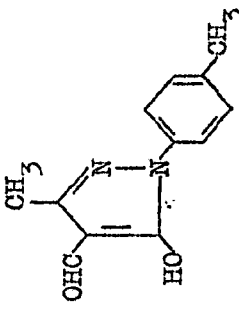
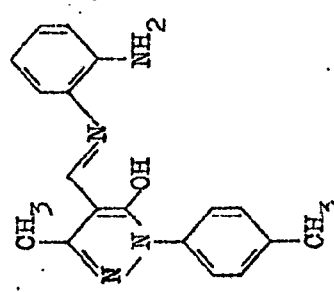
Ej.	DIAMINA	O-HIDROXI-ALDEHIDO	PRODUCTO	COLOR	PUNTO DE FUSION
3				amarillo	187
4				ida.	210



TABLA I

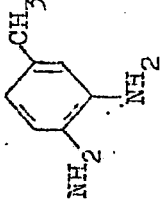
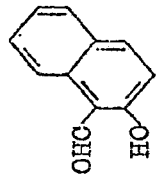
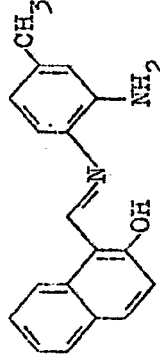
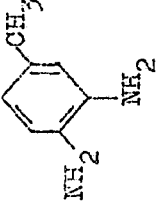
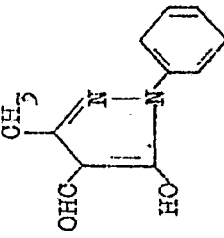
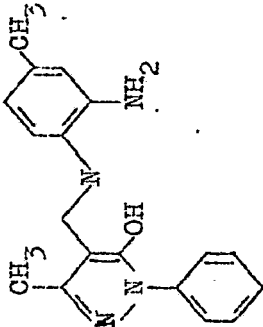
Ej.	DIAMINA	O-HIDROXI-ALDEHIDO	PRODUCTO	COLOR	P.f. p.c
5				anaranjado	84
6				amarillo	83



TABLA II

EJ.	AZOMETINA	O-HIDROXI-ALDEHIDO	PRODUCTO	COLOR	RENDI- MIEN- TO	P.f.f. °C
7				amaril- llo	80	175- 195 (desc.)
8				id.	83	140- 143



TABLA II

Ej.	AZOMETINA	O-HIDROXI-ALDEHIDO	PRODUCTO	COLOR	RENDI- MIEN- TO	P.f. °C
9				amari- llo	81	174- 176
10				amaran- jado	82	231 desc.



TABLA II

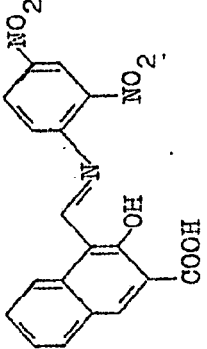
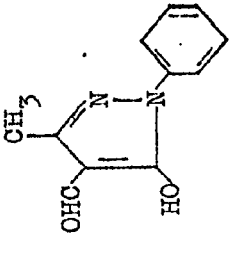
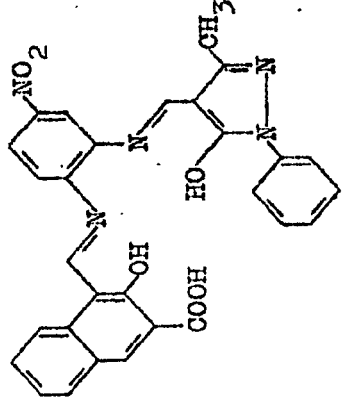
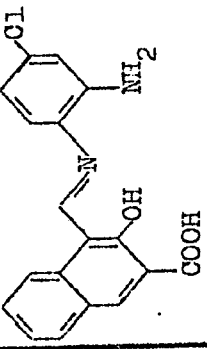
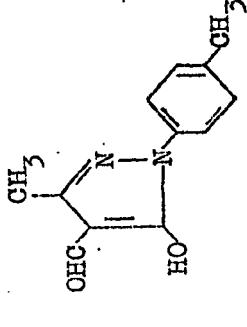
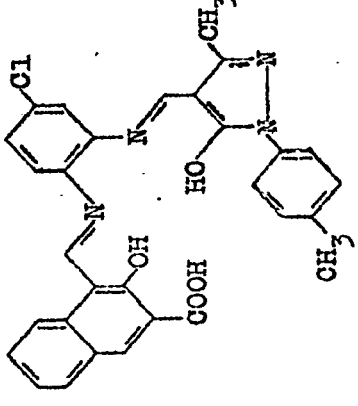
Ej.	AZOMETINA	O-HIDROXI-ALDEHIDO	PRODUCTO	COLOR	RENDI- MIEN- TO	P.f. °C
11				rojo	82.	220- 224
12				rd.	93	248 (desc.)



TABLA II

Ej.	AZOMETINA	O-HIDROXI-ALDEHIDO	PRODUCTO	COLOR	RENDI- MIEN- TO	P.f. °C
13				amarillo	73	149- 150
14				amarillo- Jado	69	260 (desc.)



TABLA II

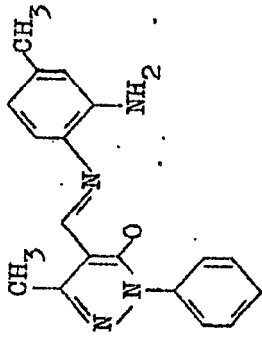
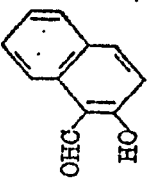
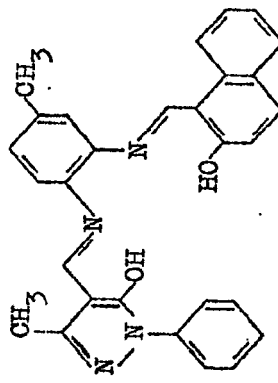
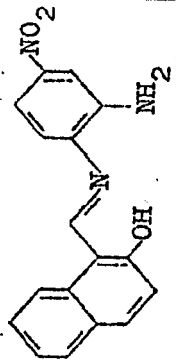
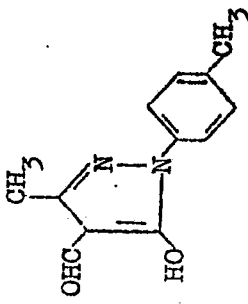
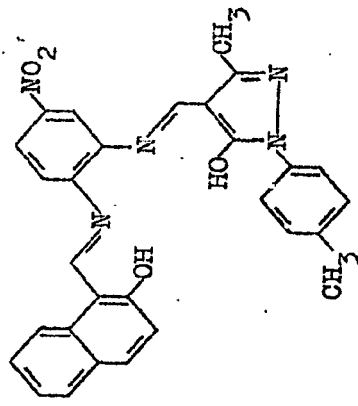
Ej.	AZOMETINA	O-HIDROXI-ALDEHIDO	PRODUCTO	COLOR	RENDI- MIEN- TO	P.f. °C
15				anaranjado	85	131- 144 (desc.)
16				pardo	48	163- 178 (desc.)



TABLA II

Ej.	AZOMETILINA	O-HIDROXI-ALDEHIDO	PRODUCTO	COLOR	RENDIMIENTO	P.f. 90
17				amarillo- jaño	90	234- 272
18				amarillo- lilo	93	239- 240



TABLA II

Ej.	AZOMETINA	O-HIDROXI-ALDEHIDO	PRODUCTO	COLOR	PUNTO DE FUSION
19				amarillo	225- 229
20				id.	212- 217

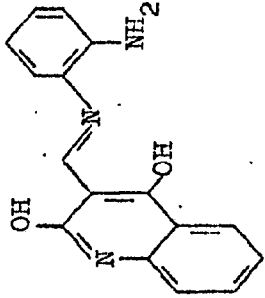
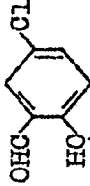
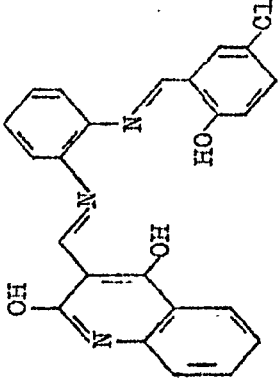
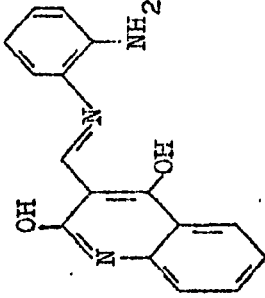
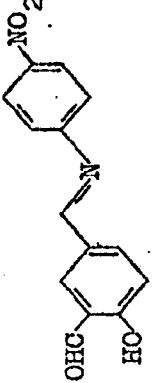
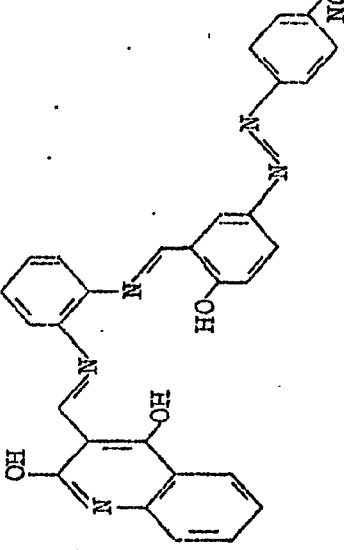


TABLA II

Ej.	AZOMETINA	O-HIDROXI-ALDEHIDO	PRODUCTO	COLOR	PUNTO DE FUSION TO	P. f. °C
21				amarillo	77	217- 222
22				pardo	49	260- 270



TABLA II

Ej.	AZOMETINA	O-HIDROXI-ALDEHIDO	PRODUCTO	COLOR	RENDI- MIENTO	P.F. °C
23				amarillo	33	265- 275. (vial- drío)
24				pardo	60	277- 229



EJEMPLO 25

5. Se agitaron en 46,5 partes de metil-Cellosolve (Celiosolve es una marca comercial) 2,3 partes del producto del ejemplo 8. Se añadió a esto 1 parte de monohidrato de acetato cúprico disuelta en 9,5 partes de dimetilformamida en ebullición y se sometió la mezcla resultante a reflujo por $6\frac{1}{2}$ horas. Luego se filtró en caliente, se lavó el sólido con metil-cellosolve y a continuación con etanol y se le secó, lo que dio 23 partes
10. (89%) de un sólido pardoamarillento, con un punto de fusión 285-288°C.

EJEMPLO 26

15. Se agitaron en 46,5 partes de metil-Cellosolve 2,4 partes del producto del Ejemplo 9. Se añadieron a esto 1,3 partes de tetrahidrato de acetato de níquel en 19 partes de metil-Cellosolve caliente y se sometió la mezcla resultante a reflujo por $6\frac{1}{2}$ horas. Se obtuvo una suspensión rojoanaranjada, que se filtró en caliente. El sólido resultante, lavado con metil-Cellosolve y a
20. continuación con etanol, dio 2,3 partes (87%) de un sólido rojoanaranjado, con punto de fusión no inferior a 300°C.

EJEMPLOS 27 a 66

25. Se metalizaron varios ligandos utilizando uno de los procedimientos descritos en los ejemplos 25 y 26.

Las estructuras y las propiedades de los productos que así se obtuvieron están resumidas en la tabla III que sigue.



TABLA III

Ej.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO	SOLIDEZ A LA LUZ
27			pardo dorado	90	Excelente
28			rojo.	57	id.



TABLA III

EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO %	SOLIDEZ A LA LUZ
29			rojoana- ranjado	95	excelen- te
30			pardo dorado	92	id



TABLA III

Ej.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO %	SOLIDEZ A LA LUZ
31			amarillo	71	buena
32			anaranjado	78	excelente



TABLA III

EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO	SOLIDEZ A LA LUZ
33			rojo anaranjado	81	excelente
34			amarillo anaranjado	80	id.



EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO %	SOLIDEZ A LA LUZ
35			amarillo	67	buena
36			pardo	82	id.

TABLA III

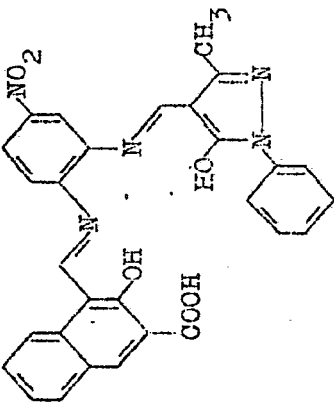
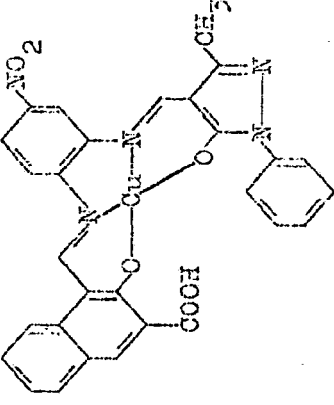
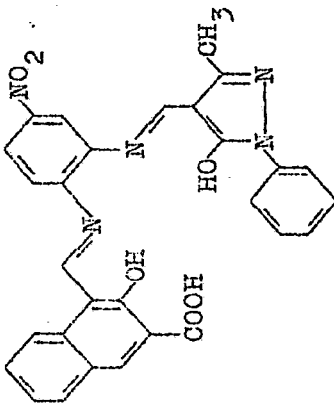
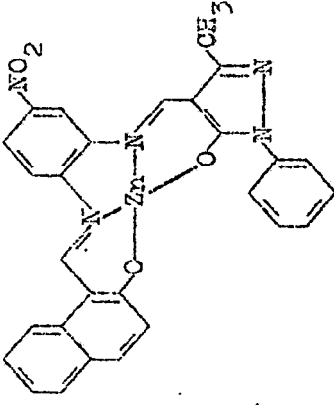
EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO %	SOLIDEZ A LA LUZ
37			amarillo dorado	84	Excelente
38			amarillo anaranjado	78	buena



TABLA III

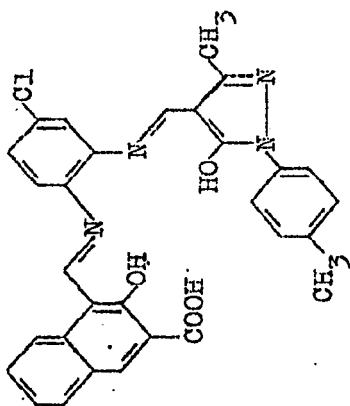
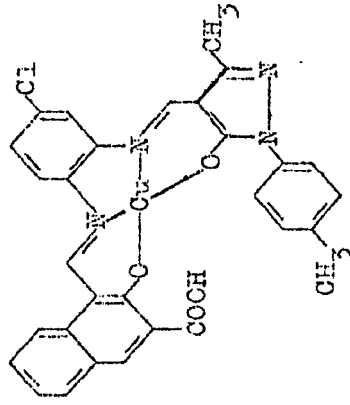
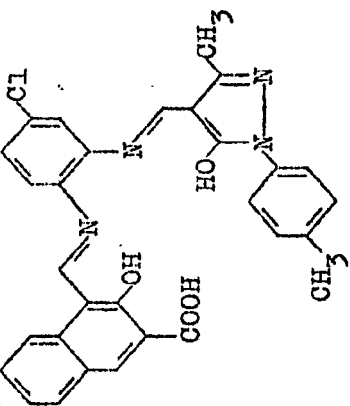
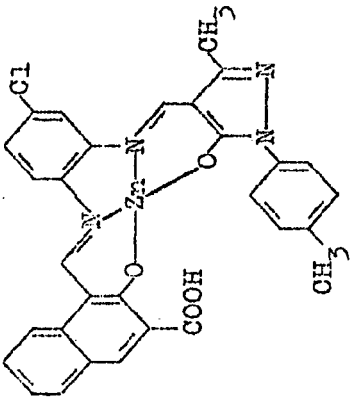
EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO %	SOLIDEZ A LA LUZ
39			amarillo dorado	82	excelente
40			amarillo	75	buena





TABLA III

EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDI- MIENTO %	SOLIDEZ A LA LUZ
41			anaran- jado	88	Excelen- te
42			amarillo	79	id.



TABLE III

EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO %	SOLIDEZ A LA LUZ
43			amarillo	63	buena
44			pardo dorado	88	excelente



TABLA III

EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO %	SOLIDEZ A LA LUZ
45			anaranjado 77	77	excelente
46			amarillo anaranjado	84	id.



TABLA III

EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO	SOLIDEZ A LA LUZ
47			amarillo	73	buena
48			id.	95	excelente



TABLA III

EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO	SOLIDEZ A LA LUZ
49			amarillo	93	excelente
50			amarillo	92	buena

TABLA III

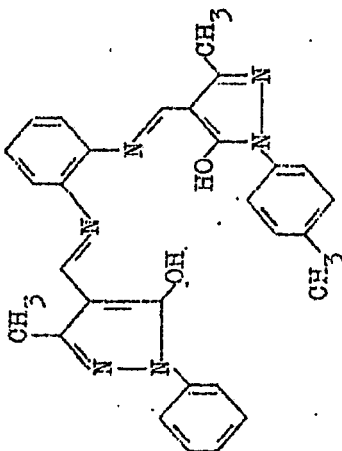
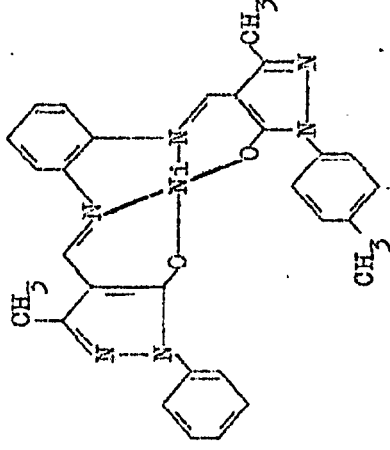
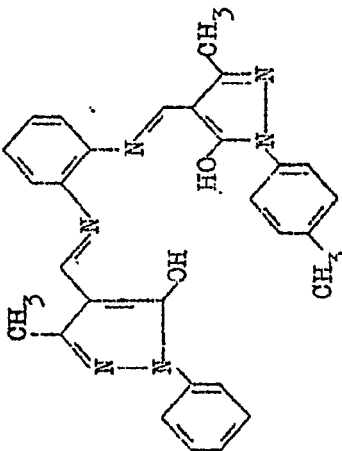
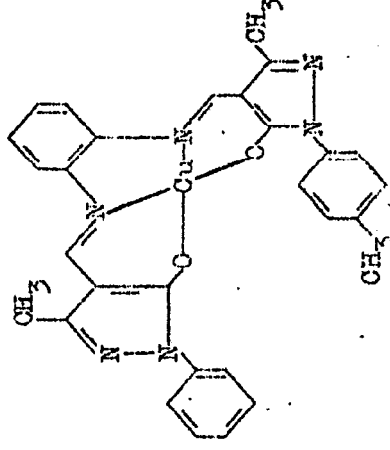
EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO	SOLIDEZ A LA LUZ
51			amarillo	98	excelente
52			10.	98	10.





TABLA III

EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO %	SOLIDEZ A LA LUZ
53			amarillo	99	bueno
54			pardo amarillento	90	excelente



TABLA III.

No.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO %	SOLIDEZ A LA LUZ
57			amarillo	96	excelente
58			id.	96	id.



TABLA III

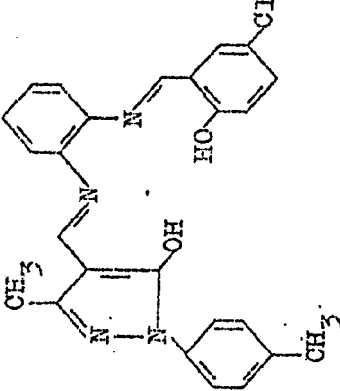
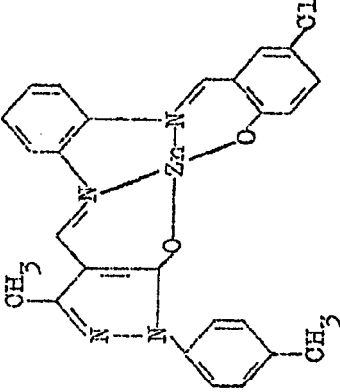
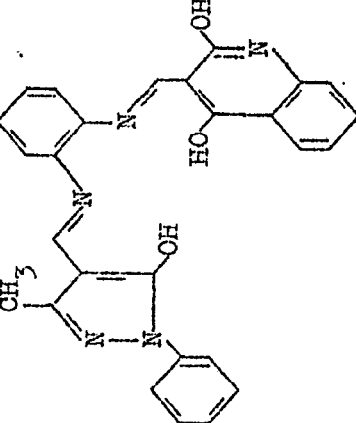
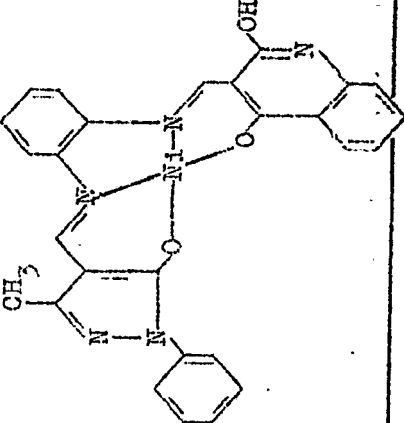
EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO %	SOLIDEZ A LA LUZ
59			amarillo	91	bueno
60			id.	78	excelente



TABLA III

EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO	SOLIDEZ A LA LUZ
61			amarillo	88	excelente
62			id.	69	bueno

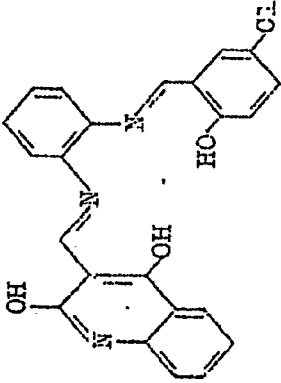
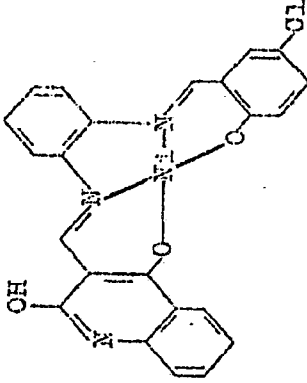
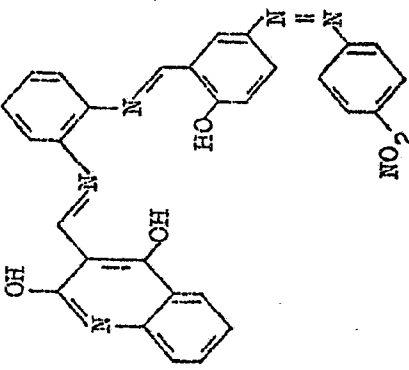
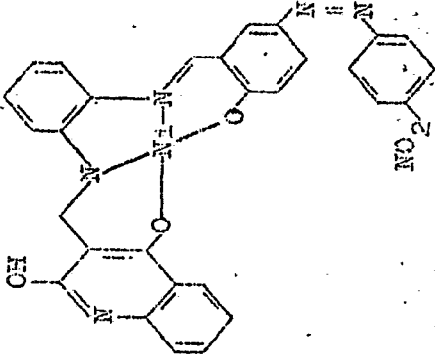


TABLA III.

EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO	SOLIDEZ A LA LUZ
63			amarillo	94	excelente
64			aranjado	82	100



TABLA III

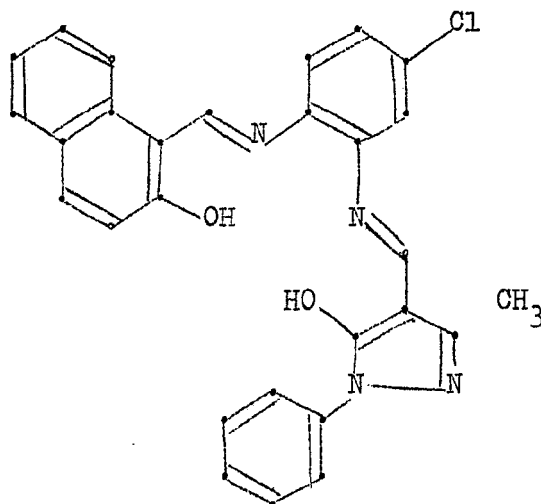
EJ.	LIGANDO	PRODUCTO	COLOR DE LACA	RENDIMIENTO	SOLIDEZ A LA LUZ
65			amarillo	56	excelente
66			pardo	37	id.



EJEMPLO 67

5. Se añadieron 8,6 partes de 2-hidroxi-1-naftaldehído, disueltas en 80 partes de etanol, a 7,13 partes de 3,4-diamino-clorobenceno disueltas en 80 partes de etanol y se agitó la mezcla por 1 hora. Se agregó una solución de 10,1 partes de 1-fenil-3-metil-4-formilpirazol-5-ona en 80 partes de etanol, lo que dió una suspensión de color amarillo anaranjado, la cual se sometió a reflujo por 4 horas, se filtró en calientes, se lavó con etanol y se secó. Resultaron 19,2 partes (80%) de un sólido amarillo anaranjado, con punto de fusión de 175-195°C (descomposición) y de la fórmula

15.



20.

EJEMPLO 68

25. Se mezclaron con una suspensión de 4,2 partes de 1-fenil-3-metil-4-formilpirazol-5-ona 5,8 partes de N-(2-hidroxi-1-naftiliden)-2-amino-4-metil-anilina (preparada por un método semejante al utilizado en el

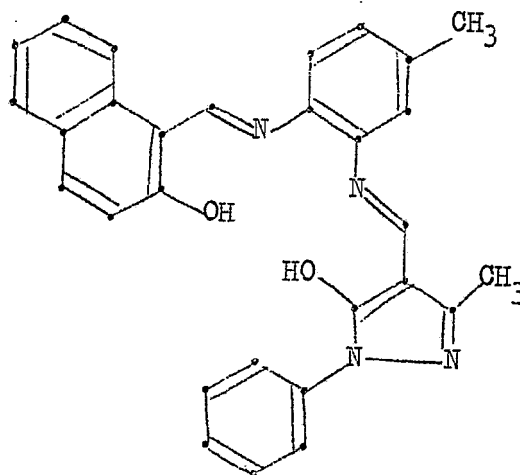


Ejemplo 1), empastadas en etanol, y se sometió la mezcla a reflujo por 4 horas. Luego se la filtro en caliente, se lavó el sólido con etanol y se le secó. Resultaron 8,0 partes (83%) de un sólido amarillo, con punto de fusión de 140-143°C y de la fórmula

5.

10.

20.



EJEMPLO 69

Se agitaron durante 15 minutos en 89 partes de etanol 5,05 partes de 1-fenil-3-metil-4-formil-pirazol-5-ona, 5,03 partes de aldehído 5-bromo-salicílico y 2,7 partes de o-fenilendiamina y luego se sometió la mezcla a reflujo y agitación durante siete horas. Se filtró la suspensión amarilla resultante, se lavó el sólido con etanol y se le secó. Se obtuvieron así 8,6 partes de un sólido amarillo, con punto de fusión de 201-204°C.

25.

30.

3,8 partes del producto anterior se calentaron en reflujo en 72 partes de metil-celiosolve. Se añadieron 1,6 partes de monohidrato de acetato cúprico disuel-



- tas en 24 partes de dimetilformamida caliente y la suspensión resultante, de color verde obscuro, se sometió a reflujo por 6 horas y luego se dejó enfriar. Se separó por filtración el sólido, se lavó éste con metil-cellosolve y a continuación con etanol y se le secó. Se obtuvieron así 3,1 partes de un sólido pardo, con punto de fusión no inferior a 300°C.
- 5.

EJEMPLO 70

- Se mezclaron 5 partes del producto del Ejemplo 32 con 5 partes del compuesto simétrico respectivo, o sea N,N'-bis-(2-hidroxi-1-naftiliden)-2,4-diaminotolueno-níquel II, lo que dió un polvo de color pardoranjado y con punto de fusión no inferior a 300°C.
- 10.

EJEMPLO 71

- Se agitaron en 19 partes de metil-cellosolve 2,5 partes de N,N'-bis-(2-hidroxi-1-naftiliden)-1,2-diaminobenceno y 1,78 partes del producto del Ejemplo 8 y se calentó la suspensión. Se suspendieron por otra parte 2,74 partes de tetrahidrato de acetato de níquel en 10 partes de metil-cellosolve caliente y se añadió esta suspensión a la anterior. La suspensión resultante, de color pardoranjado, se sometió a reflujo por 4 horas y luego se separó por filtración el sólido, se le lavó con metil-cellosolve y luego con etanol y se le secó. Se obtuvieron así 4,6 partes de un sólido rojoranjado, con punto de fusión no inferior a 300°C.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 72

- Se molieron en molino de bolas 60 partes del producto del Ejemplo 25 con 138 partes de "Epok U9193"



- (que es una solución en butanol normal de una resina de formaldehído/melamina butilada y no modificada) y 452 partes de xileno. Se añadieron gradualmente 350 partes de "Epok D2103" (que es una solución de una resina hidroxí-acrílica en una mezcla 1:1 de xileno y butanol normal) y se prosiguió la molturación con bolas. La mezcla resultante presentó una relación de pigmento a aglomerante de 1:5; esta relación se ajustó a 1:10 añadiendo más solución de resina y se diluyó la pintura hasta la viscosidad necesaria para rociarla. Con ella se rociaron unos paneles de aluminio que luego se guardaron en estufa a 120°C durante 30 minutos. Las películas de pintura resultantes presentaron excelente solidez a la luz, al calor y a los ácidos; por ejemplo, la salpicadura de los paneles con ácido clorhídrico 0,1 N no dejó decoloración ninguna después del secado, y el mantenimiento de los paneles en estufa a 180°C por 30 minutos no tuvo prácticamente ningún efecto perceptible sobre el color. Los paneles revestidos resultantes aparecieron de un color amarillo transparente muy atractivo y pudieron ser rociados encima, por ejemplo con una pintura blanca del mismo tipo, sin que el color amarillo se escurriera en ella y echara a perder así el nuevo acabado blanco.
5. Cuando el maculador (con una relación de pigmento a aglomerante de 1:5) cuya preparación se ha descrito antes se combinó con una pasta apropiada de aluminio finamente pulverizado, para obtener una relación de pigmento a aluminio de 75:25, y se volvió a diluir la mezcla hasta una viscosidad adecuada para la rociadura
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



se obtuvieron revestimientos metálicos de un amarillo verdoso muy atractivo y que presentaron también excelentes propiedades de solidez.

5. De la misma manera, reemplazando el producto del Ejemplo 25 por los productos de cualquiera de los Ejemplos 26 a 69 pudieron obtenerse películas de pintura con matices que variaban del amarillo al rojo. Todos, sin embargo, se caracterizaron por presentar las mismas propiedades excelentes de solidez.

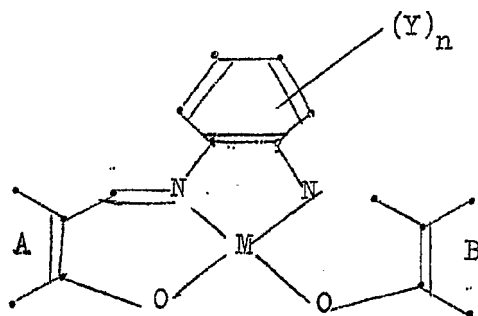
= .. =

N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente inglesa nº 43451/72 depositada el 20 de Septiembre de 1972 y completada el 30 de Agosto 1973.

15. 1. Un procedimiento para la preparación de un complejo metálico asimétrico de bisazometina de la fórmula

20.

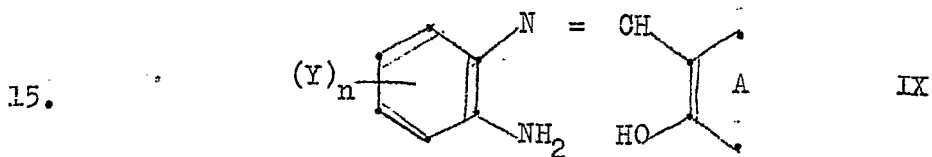


I



en la que

- \underline{n} es 1, 2, 3 ó 4;
 - M es un átomo de metal de transición;
 - Y es hidrógeno o un grupo no hidrosolubilizante
5. o bien, cuando \underline{n} es 2, dos substituyentes Y pueden formar un anillo carbocíclico; y
- A y B son radicales heterocíclicos desemejantes o bien
- A es un radical heterocíclico y
10. B es un radical arilénico, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula



donde

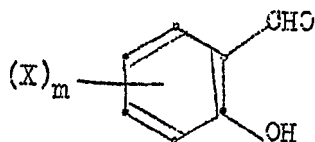
- A, Y y \underline{n} tienen la misma definición antes indicada,
20. con un o-hidroxi-aldehído heterocíclico de la fórmula:



25. donde

- B tiene el mismo significado antes indicado, con un o-hidroxi-araldehído de la fórmula:





XII

5. donde

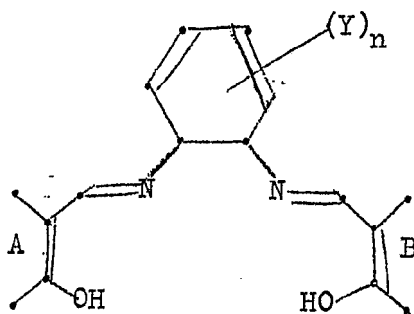
\underline{m} es un número por valor de 1 a 4;

X es igual a Y o diferente de ella y representa hidrógeno o un grupo no hidrosolubilizante o bien, cuando \underline{n} es 2, dos sustituyentes X y/o dos sustituyentes Y pueden formar un anillo carbocíclico;

10.

para obtener un producto de reacción de la fórmula:

15.



XI

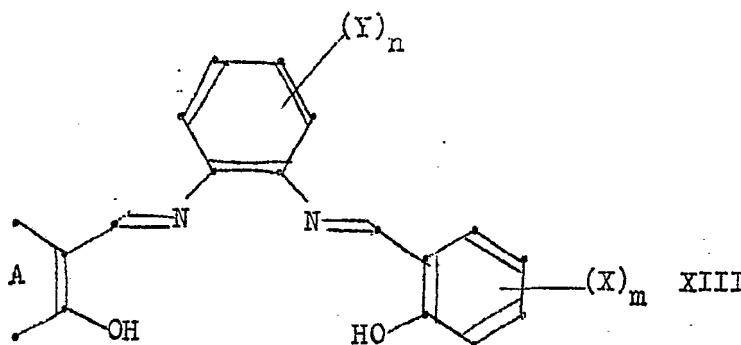
20.

y metalizarse luego el compuesto XI

2. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto de la fórmula XI tiene la fórmula



5.



donde

10.

A, Y, n, X y m tienen la misma definición que en la reivindicación 1.

15.

3. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que la etapa de reacción de condensación entre el compuesto IX y X o XII se efectúa en solución o en una suspensión finamente dispersa, con buena agitación.

20.

4. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que se vigila la reacción de condensación para asegurarse de que se desarrolla con ritmo satisfactorio y de que el producto final no se impurifica a causa de reacciones secundarias.

25.

5. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la metalización del compuesto XI o XIII se efectúa in situ o en que el compuesto XI o XIII es separado por filtración, lavado y vuelto a suspender en el mismo disolvente o en otro distinto, antes de la metalización.



5. 6. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por utilizarse, para efectuar la metalización, una solución acuosa de acetato de cobre, sulfato cuproamónico o de cuprotartrato sódico.
7. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por usarse, para efectuar la metalización, una solución alcohólica de acetato de cinc.
10. 8. Un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por usarse, para efectuar la metalización, una solución de tetrahidrato de acetato de níquel en dimetilformamida.
15. 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de la fórmula .IX que se define en la reivindicación 1, resulta, en una primera fase, de la reacción del respectivo o-hidroxi-aldehído y la respectiva o-arilen-diamina.
20. 10. Un procedimiento como se define en la reivindicación 9, caracterizado por efectuarse la reacción a temperatura inferior a 75°C.
25. 11. Un procedimiento como se define en las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado por efectuarse la reacción en una suspensión o solución acuosa, con índice de pH entre 6 y 9 y en presencia de un agente reductor suave.
12. Un procedimiento para la preparación de un



complejo metálico asimétrico de bisazometina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 56 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 19 Septiembre 1973

p. a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO