

CONCEDIDA

23 OCT 1976

Inv. No. 0098

PATENTE

DE

INVENCIÓN

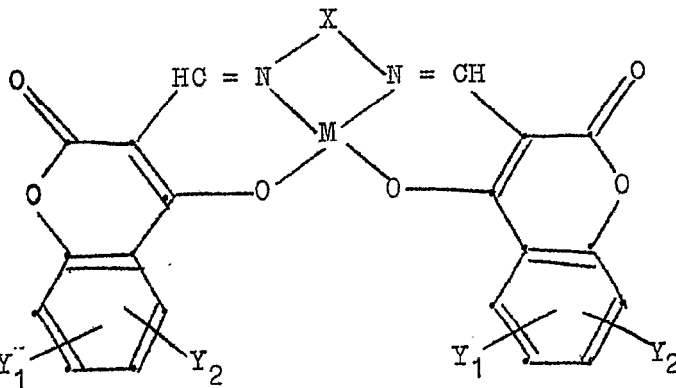
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COLORANTES COM-
PLEJOS DE BIS-AZOMETINA Y METAL", a favor de la firma sui-
za CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

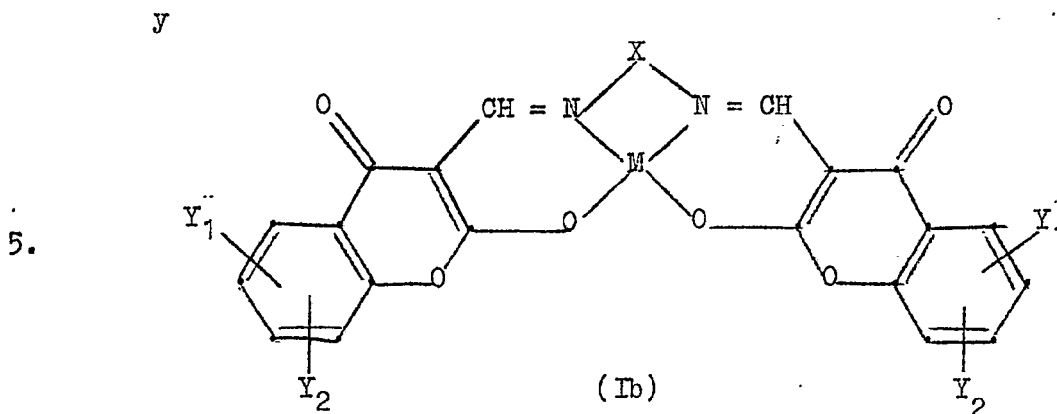
MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha descubierto que se llega a nuevos y valio-
sos colorantes complejos de bis-azometina y metal, de las
fórmulas

5.

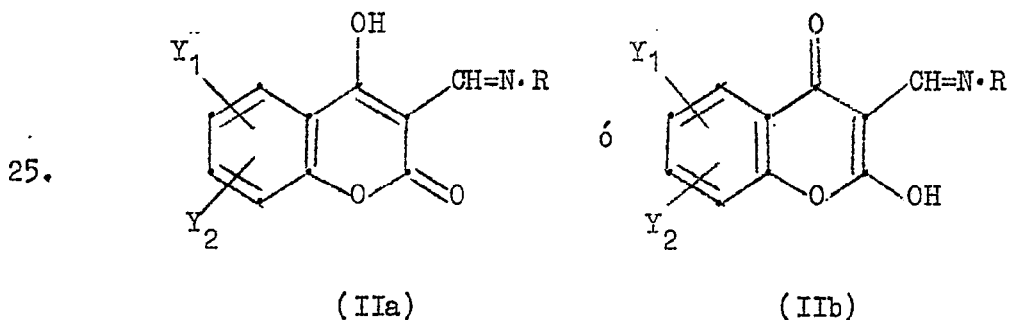


10.



donde

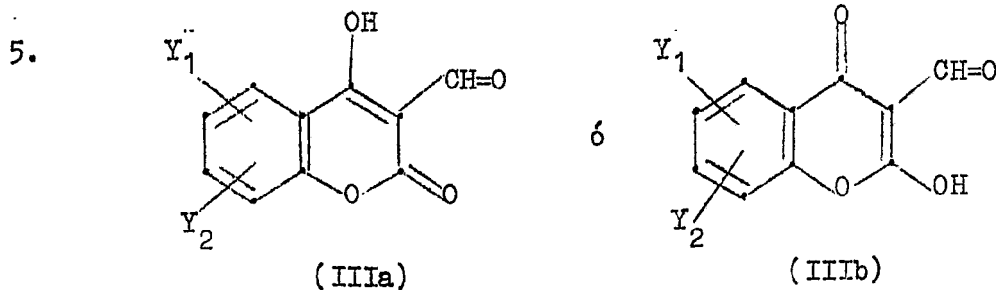
10. M significa un catión de un metal de transición divalente, un ión de zinc o un ión de cadmio,
- X significa un radical aromático isocíclico o heterocíclico al que los dos átomos de nitrógeno están unidos en posición orto o peri uno respecto a otro e
15. Y_1 e Y_2 significan hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, nitro, alcoxilo, fenoxilo o hidroxilo,
20. si se hace reaccionar un derivado de 4-hidroxycumarina, o respectivamente, como su forma tautómera, un derivado de 2-hidroxicromona (para simplificar, en el texto sólo se menciona la primera forma tautómera), de las fórmulas



donde

R significa alquilo o arilo,

o bien de las fórmulas



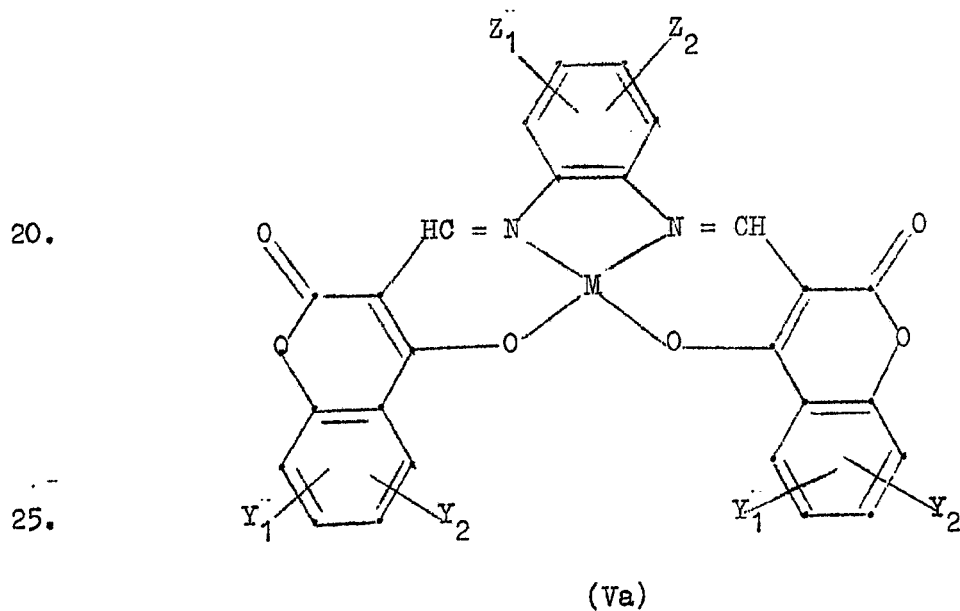
10. con una diamina de la fórmula



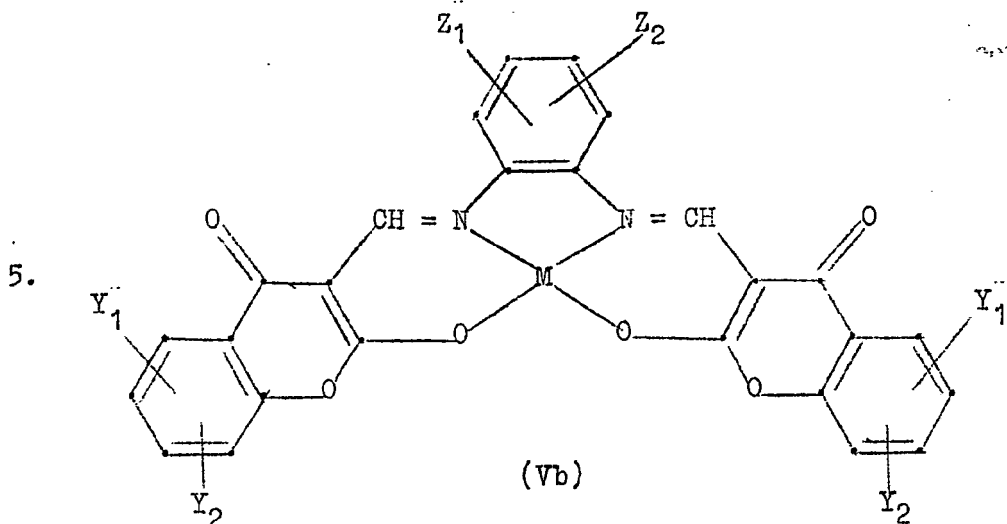
y un compuesto que ceda un catión de un metal de transición, un ión de zinc o un ión de cadmio.

Tienen interés especial los colorantes de las

15. fórmulas



y



10. donde

M significa un ión divalente de níquel, de cobre, de zinc o de cadmio,

Y_1 e Y_2 significan hidrógeno, cloro, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono y

15.

Z_1 o Z_2 significan hidrógeno, halógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono, ariloxilo, arilalquilo con 7 a 10 átomos de carbono, trifluorometilo, fenilcarbamoilo, fenilsulfamoilo, carboalcoxilo, carboxilo, alcanoilo, aroilamino o nitro o bien ambos radicales

20.

Z_1 y Z_2 forman un anillo bencénico o heterocíclico yuxtacondensado.

25.

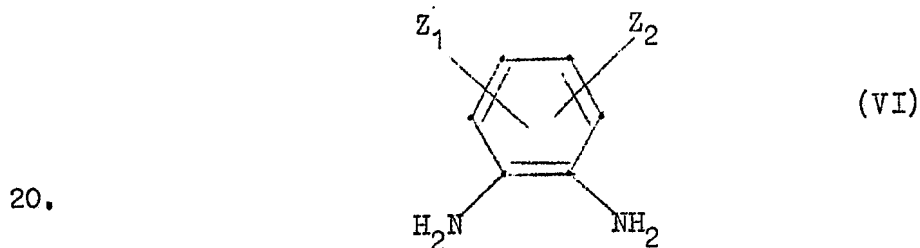
Son interesantes en particular los colorantes de las fórmulas Va y Vb en los que Y_1 e Y_2 significan hidrógeno y/o Z_1 y Z_2 significan hidrógeno, trifluorometilo o cloro, mientras M representa níquel.

En calidad de materias de partida entran en cuen

5. ta los compuestos 4-hidroxycumarínicos de las fórmulas II y III en que R significa preferentemente arilo, en particular fenilo o bien fenilo substituido por alquilo, arilo, alcoxilo o halógeno, mientras que Y_1 e Y_2 significan preferentemente hidrógeno, cloro, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o alcoxilo con 1 a 6 átomos de carbono.

10. La preparación del aldehído de la 4-hidroxycumarina de la fórmula III, aldehído que sirve de materia de partida, es de conocimiento común. La preparación de la aldimina respectiva se realiza preferentemente, o bien por reacción de la 4-hidroxycumarina con una diarilformamida, o bien con un éster de ácido ortoformico y una amina aromática. La formación de las bases Schiff se desarrolla por lo general con rendimientos muy buenos.

15. Se emplean con preferencia o-diaminas aromáticas de la fórmula IV, en particular las de la fórmula



en la que

Z_1 y Z_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

25. Como ejemplos de las diaminas que cabe emplear merecen mención :

la 1,2-fenilendiamina

la 4-cloro-1,2-fenilenciamina

la 4,5-dicloro-1,2-fenilendiamina

- la 4-metil-1,2-fenilendiamina
- la 4,5-dimetil-1,2-fenilendiamina
- la 3,5-dimetil-1,2-fenilendiamina
- la 4-metoxi-1,2-fenilendiamina
- 5. la 4,5-dimetoxi-1,2-fenilendiamina
- la 4-trifluorometil-1,2-fenilendiamina
- la 4-fenilisopropil-1,2-fenilendiamina
- la 1,2-diaminonaftalina
- la 2,3-diaminonaftalina
- 10. la 1,8-diaminonaftalina
- la 1,2-diaminoantraquinona
- la 2,3-diaminoantraquinona
- el 2-metil-5,6-diaminobencimidazol
- la 1-metil-5,6-diaminobencimidazol-2-ona
- 15. la 4-fenoxi-1,2-fenilendiamina
- la 4-metilsulfonil-1,2-fenilendiamina
- la 4-etilsulfonil-1,2-fenilendiamina
- la 4-carboxi-1,2-fenilendiamina
- la 4-metoxycarbonil-1,2-fenilendiamina
- 20. la 4-etoxycarbonil-1,2-fenilendiamina
- la 4-ciano-1,2-fenilendiamina
- la 4-acetilamino-1,2-fenilendiamina
- la 4-benzoilamino-1,2-fenilendiamina
- la 4-nitro-1,2-fenilendiamina
- 25. la 4-metoxi-5-cloro-1,2-fenilendiamina
- la 4-metil-5-cloro-1,2-fenilendiamina
- la 4-etil-1,2-fenilendiamina
- la 3,4-diaminopiridina
- la 2,3-diaminoquinoxalina

- la 5,6-diaminobencimidazol-2-ona
- la 6,7-diamino-2,3-dihidroxiquinolina y
- la 6,7-diamino-2,3-dihidroxi-ftalacina-1,4-diona.

5. Ejemplos de compuestos que ceden un ión de metal divalente son el acetato, el estearato, el cloruro, el sulfato, el nitrato y el fosfato del níquel, del cobre, del zinc y del cadmio.

10. La condensación del derivado de 3-aldehído o respectivamente 3-formil-4-hidroxi-cumarina con la diamina para formar el compuesto azometínico y su metalización se efectúan convenientemente por el método del crisol único, en un disolvente orgánico. Si se parte de un derivado de 3-formil-4-hidroxycumarina, la condensación para formar el compuesto azometínico y la metalización de éste pueden realizarse independientemente una de otra. A título de disolventes cabe mencionar: la metilcellosolve, el ácido acético glacial, la dimetilformamida, el etilenglicol y el carbitol.

20. La reacción se desarrolla a temperatura elevada, preferentemente entre 50° C y el punto de ebullición del disolvente empleado.

25. Dado que los complejos metálicos que se obtienen son difícilmente solubles en los disolventes que se han mencionado, se los puede aislar con facilidad por filtración. Las eventuales impurezas pueden eliminarse por lavado.

Los nuevos colorantes constituyen pigmentos valiosos, que en forma finamente dividida pueden usarse para la pigmentación de material orgánico macromolecular;

- por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa (como la etil -
celulosa, el acetato de celulosa y el butirato de celulo-
sa), resinas naturales o artificiales, como resinas de
polimerización o resinas de condensación (por ejemplo,
5. aminoplastos) y en particular resinas de urea o melamina
con formaldehído, resinas alquídicas fenoplastos, policar-
bonatos, poliésteres, poliamidas o poliuretanos, poliole-
finas (como el polietileno o el polipropileno, el cloruro
de polivinilo, el poliestireno, el poliacrilonitrilo y
10. los ésteres de ácido poliacrílico), goma, caseína, silico-
nas y resinas de silicona, por separado o en mezclas.

- Para ello es indiferente que dichos compuestos
macromoleculares se hallen en forma de masas plásticas, de
fusiones o de soluciones para hilar, lacas, materiales pa-
15. ra pinturas o tintas de estampar. Según la finalidad de
empleo resulta ventajoso utilizar los nuevos pigmentos
como matizadores o en forma de preparados.

- Los preparados pueden contener, además del pig-
mento puro, por ejemplo resinas naturales (como el ácido
20. abietínico o sus ésteres), etilcelulosa, acetobutirato de
celulosa, sales alcalinotérreas de ácidos grasos superiores
aminas grasas (como la estearilamina o la rosinamina),
copolimerizados de cloruro de vinilo con acetato de vini-
lo, poliacrilonitrilo o resinas politerpénicas, o bien
25. colorantes solubles en agua (por ejemplo, ácidos sulfóni-
cos de colorante o sus sales alcalinotérreas).

Los nuevos colorantes se distinguen por buena
solidez a la luz y a la intemperie.

En los ejemplos que siguen, mientras no se haga

constar otra cosa, las partes significan partes en peso. Las partes en peso se refieren a los volúmenes como el gramo al centímetro cúbico.

EJEMPLO 1

5. a. Se depositan en 100 volúmenes de etilenglicol 16,2 partes de 4-hidroxycumarina, 14,8 partes de éster trietílico de ácido ortofórmico y 9,3 partes de anilina. La suspensión agitada se pone a 150° C en solución, se calienta despacio hasta 180° C y se agita a esta temperatura durante 20 minutos. Después del enfriamiento hasta 130° C, se trata la solución con 50 volúmenes de metilcellosolve, se separa el residuo por filtración a la temperatura del ambiente y después de lavarlo con alcohol se seca en vacío a 80° C. Se obtienen 23,7 partes (89 % de la teoría) de 4-hidroxi-3-N-fenilaldiminocumarina.
- 10.
- 15.

<u>Microanálisis</u> :	%	C	H	N
Calculado		72,44	4,17	5,27
Hallado		72,30	4,10	5,30

20. b. 18,6 partes de la 4-hidroxi-3-N-fenilaldiminocumarina obtenida, 3,78 partes de o-fenilendiamina y 8,72 partes de tetrahidrato de acetato de níquel se agitan a 100° C en 600 volúmenes de metilcellosolve durante 3 horas. Se separa por filtración a 60° C el precipitado anaranjado, se le lava con alcohol y acetona y se le seca. Se obtienen 17,4 g (98 % de la teoría) de complejo de níquel analíticamente puro.
- 25.

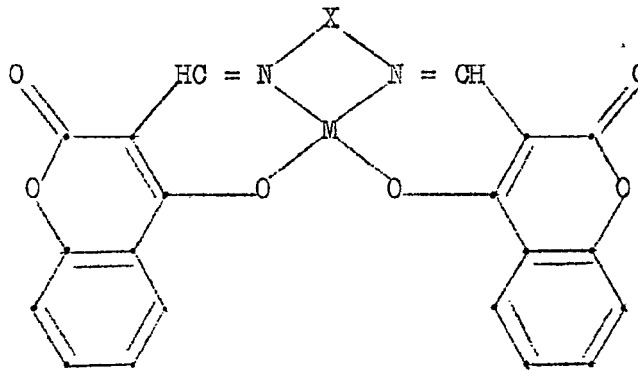
<u>Microanálisis:</u>	%	C	H	N	Ni
Calculado		61,3	2,8	5,5	11,5
Hallado		61,2	2,7	5,6	11,5

- c. Si se procede tal como se ha indicado en b de este Ejemplo 1, pero en lugar de 4-hidroxi-3-N-fenil-aldehidocumarina se emplea la 4-hidroxi-3-formilocumarina, se obtiene un complejo de Ni con la misma composición que en el Ejemplo 1 b. (Rendimiento: 90% de la teoría).

EJEMPLOS 2 a 13

Procediendo como en b del Ejemplo 1, se prepararon los complejos metálicos de la fórmula general

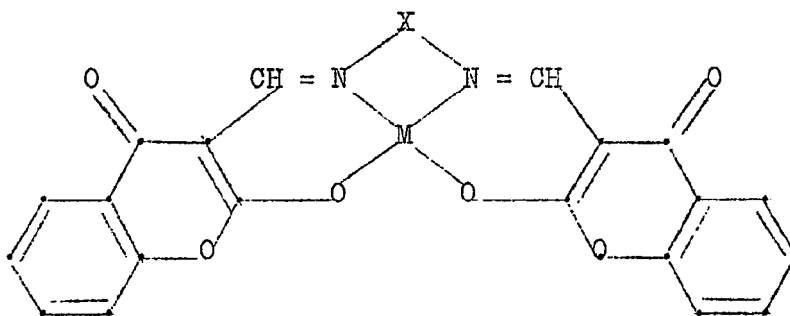
10.



15.

y

20.



25.

que se exponen en la Tabla 1 que sigue

TABLA 1

5.

10.

15.

20.

25.


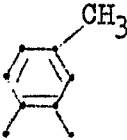
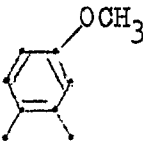
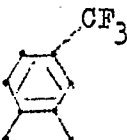
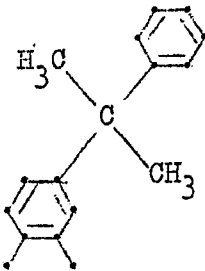
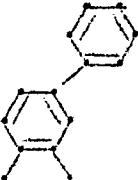
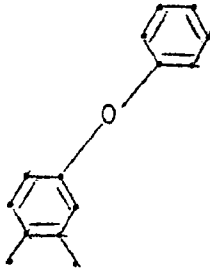
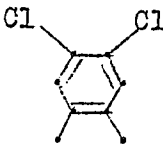
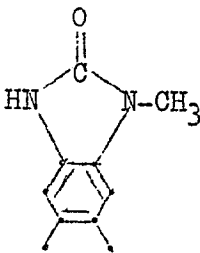
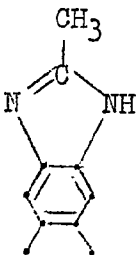
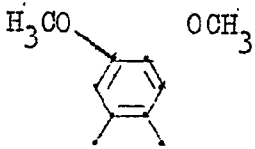
Ejemplo nº	X	M ⁺²	Rendimiento %	Matiz en cloruro de polivinilo
2		Cu	87	oliváceo
3		Ni	96	amarillo
4		Ni	68	oliváceo
5		Ni	93	amarillo
6		Ni	86	"
7	"	Cu	91	verdiamarillo
8		Ni	94	amarillo

TABLA 1 (cont.)

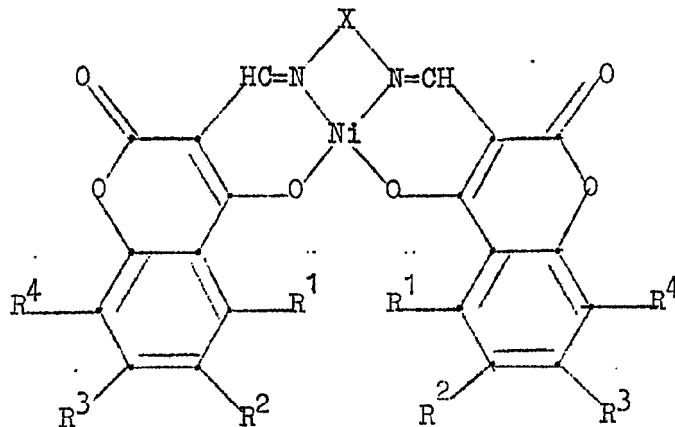
Ejemplo nº	X	M ⁺²	Rendi- miento %	Matiz de cloruro de poli- vinilo
5. 9		Ni	89	amarillo
10. 10		Ni	100	pardama- rillo
15. 11		Ni	38	anaranja- do par- dusco
20. 12		Ni	89	amarillo
25. 13		Ni	35	pardo
14	$-(CH_2)_2-$	Ni	78	amarillo

EJEMPLOS 15 a 21

Procediendo como en b del Ejemplo 1, se prepararon los complejos de níquel de la fórmula

5.

10.



que se exponen en la Tabla 2 que sigue:

TABLA 2

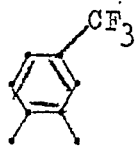


15.

20.

25.

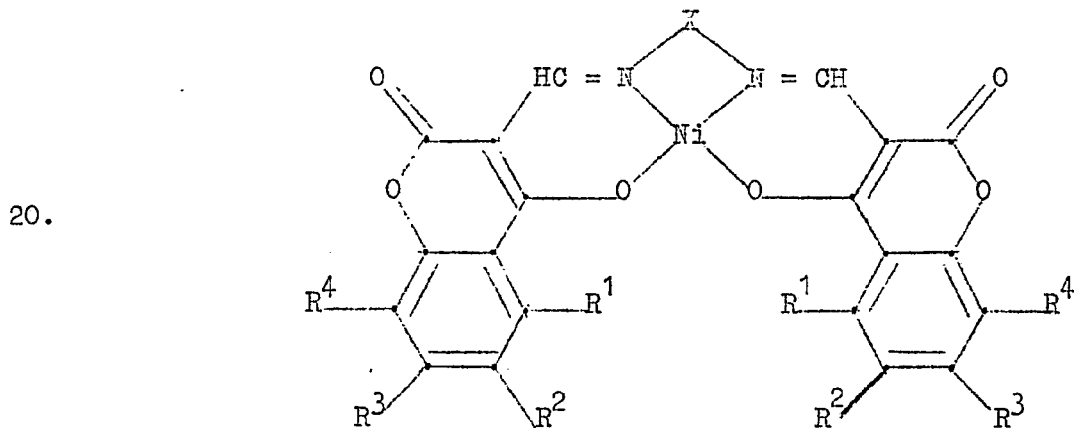
Ej. nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Rendimiento %	Matiz en cloruro de poli vinilo
15	H	H	H	H		73	amarillo
16	H	CH ₃	H	H		85	"
17	H	CH ₃	H	H		93	"
18	H	Cl	H	H		69	"

TABLA 2 (cont.)

Ej. nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Rendimiento %	Matiz de cloruro de polivinilo
5. 19	H	Cl	H	H		34	amarillo
10. 20			H	H		55	pardiamarillo
21	H	Cl	H	Cl	"	93	amarillo

EJEMPLOS 22 a 25

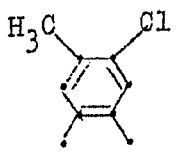
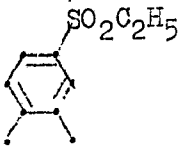
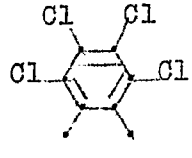
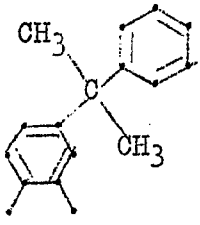
15. Procediendo como en c del Ejemplo 1, se prepararon los complejos de níquel de la fórmula



25.

que se exponen en la Tabla 3 que sigue:

TABLA 3

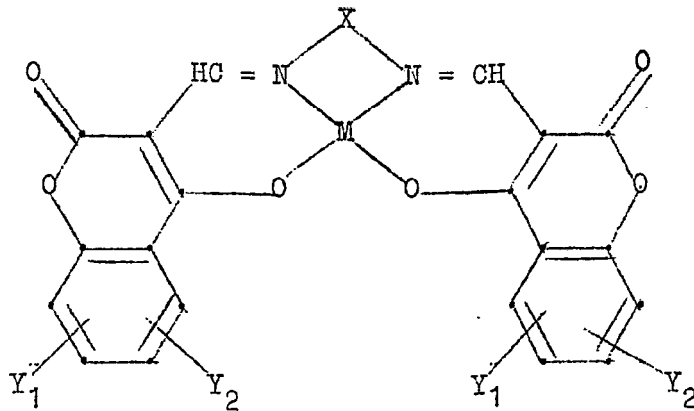
Ej. nº	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Rendimiento %	Matiz de cloruro de polivinilo
5. 22	H	H	H	H		96	amarillo
10. 23	H	CH ₃	H	H		95	"
15. 24	H	H	H	H		93	anaranjado
20. 25	H	H	H	H		81	amarillo

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 nº 10584/74 del 31 de julio de 1974.

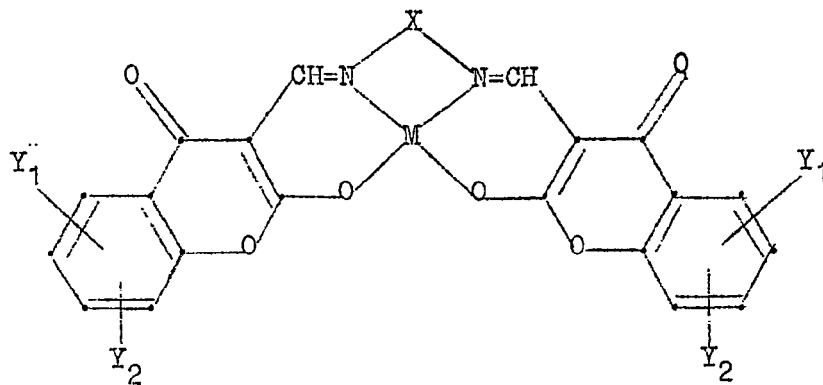
1.- Procedimiento para la preparación de colorantes complejos de bis-azometina y metal, de las fórmulas

5.



10.

y



15.

donde

20.

M significa un catión de un metal de transición divalente, un ión de zinc o un ión de cadmio,

X significa un radical aromático isocíclico o heterocíclico al que los dos átomos de nitrógeno están unidos en posición orto o peri uno respecto al otro

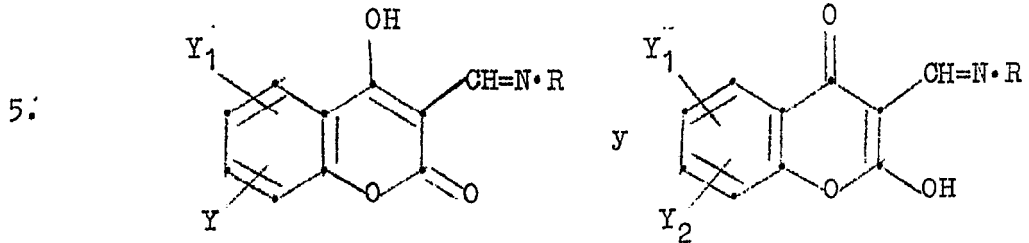
25.

e

Y_1 e Y_2 significan hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, nitro, alcoxilo, fenoxilo o hidroxilo,

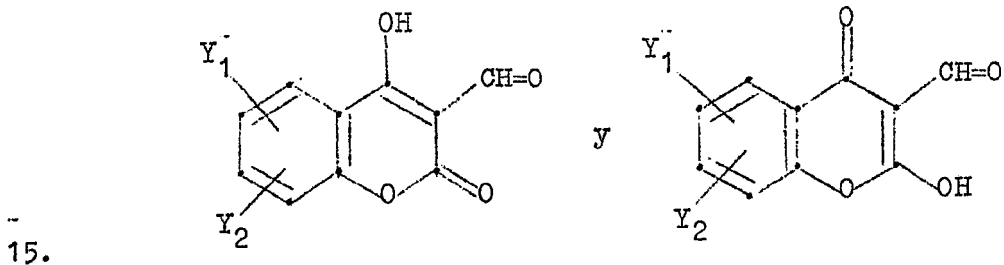
aptos para la pigmentación de material orgánico macromole-

cular, caracterizado por hacerse reaccionar un derivado de 4-hidroxycumarina de las fórmulas

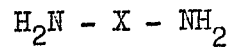


donde

R significa alquilo o arilo,
10. y, respectivamente, de las fórmulas

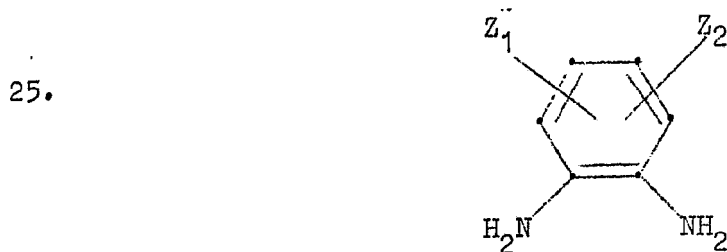


con una diamina de la fórmula



20. y un compuesto que ceda un catión de un metal de transición divalente, un ión de zinc o un ión de cadmio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de una o-diamina aromática de la fórmula



en la que

