

Int. Cl.:

C07F

0719

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

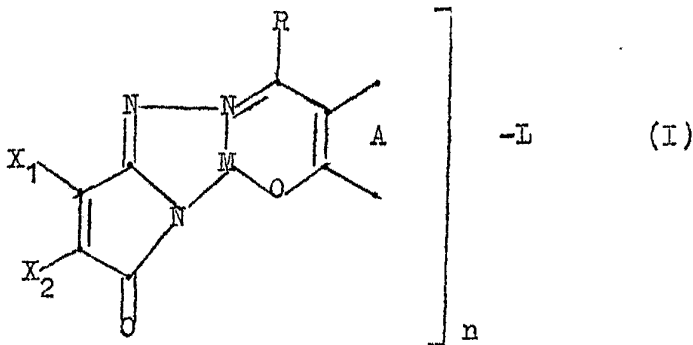
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPLEJOS METALICOS DE BIS-HIDRAZONA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos complejos metalicos de bis-hidrazonas de la fórmula

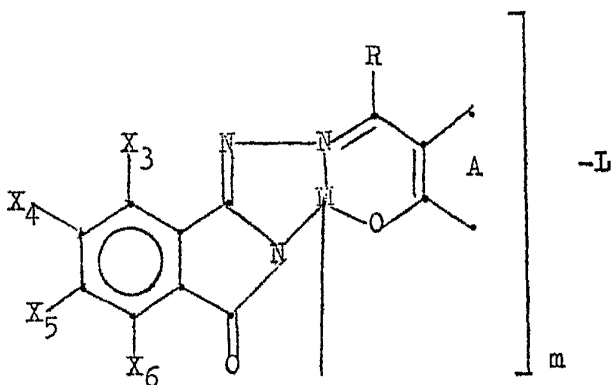
5.



10. en la que

- A significa un radical isocíclico o hetero -
cíclico,
- R significa un átomo de H, un grupo alquílico
o un radical arílico,
5. M significa un metal divalente de transición,
lo mismo que zinc o cadmio,
- X_1 y X_2 independientemente uno de otro, representan
radicales alquílicos, cicloalquílicos, aral-
quílicos o arílicos o bien, juntos, forman un
10. anillo aromático yuxtacondensado, carbocíclico
o heterocíclico,
- L significa un ligando con uno o más átomos
coordinantes de N ó S y
- n significa el número 1 a 5.
15. Se prefieren los complejos metálicos de bis-hi -
drazona de la fórmula

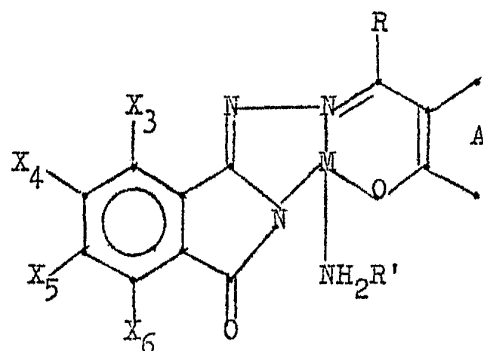
20.



en la que

25. A, L, R y M tienen el mismo significado que se les ha
atribuido antes,
- X_3 significa un átomo de H o de halógeno, un
grupo de alcoxi- ó aril-mercapto con 1 a 6
átomos de carbono, un grupo de aralcoxiilo

5. con un radical alquílico de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo de ariloxilo, un grupo de nitro, carboxilo o carbamoilo, un grupo de alquilcarbamoilo o alcanoilamino con 2 a 6 átomos de carbono o un grupo de arilcarbamoilo,
- X_4 significa un átomo de H o de halógeno;
- X_5 significa un átomo de H o de halógeno, un grupo de alcoxi- o aril-mercapto con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo de aralco-xilo con un radical alquílico de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo de ariloxilo,
10. X_6 significa un átomo de H o de halógeno, un grupo de nitro, carboxilo o carbamoilo, un grupo de alquilcarbamoilo o alcanoilamino con 2 a 6 átomos de carbono o un grupo de arilcarbamoilo y
15. m significa el número 1 a 3.
20. Tienen especial interés los compuestos de la fórmula



(III)

en la que

A, R, X₃ a X₆ y M tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y

5. R' significa un átomo de hidrógeno, un grupo OH, un radical alifático o cicloalifático, un radical aromático, preferentemente libre de grupos fuertemente atractores de electrones, un grupo de amino, alquilemino, arilamino, acilo o acilamino o un grupo de la fórmula
- 10.

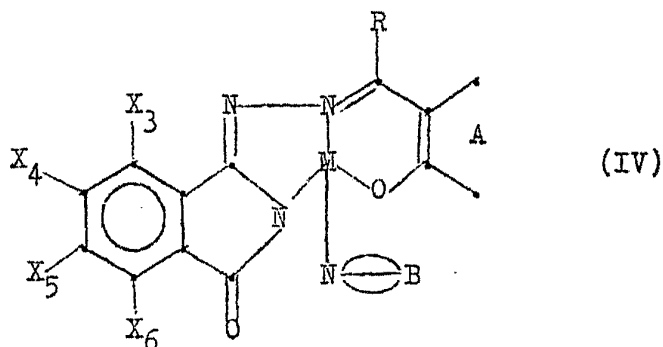


donde

15. R₂ y R₃ significan átomos de H o grupos de alquilo o arilo y
- R'' significa un átomo de H o un grupo de amino, alquilo o fenilo.

Asimismo se prefieren los complejos metálicos de la fórmula

20.



25.

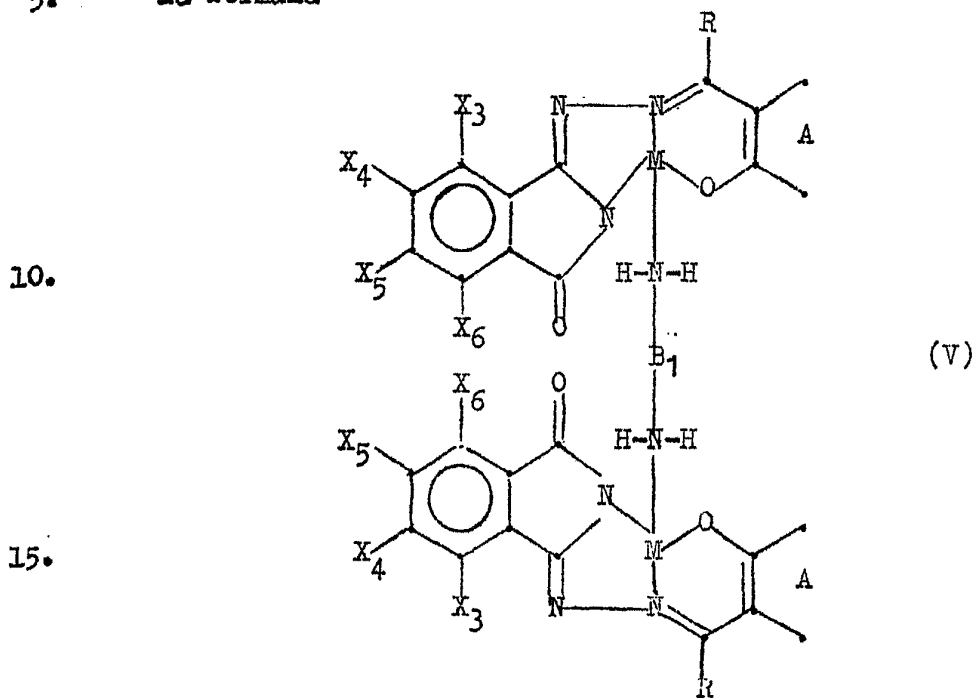
en la que

A, R, M, X₃, X₄, X₅ y X₆ tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y

B, junto con el átomo de N, forma un sistema anular heterocíclico, de preferencia un anillo piridínico.

También se prefieren los complejos metálicos de

5. la fórmula



en la que

20. A, R, M y X_3 a X_6 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes y

B_1 significa un grupo alquilénico con 2 a 10 átomos de carbono o bien un grupo arilénico.

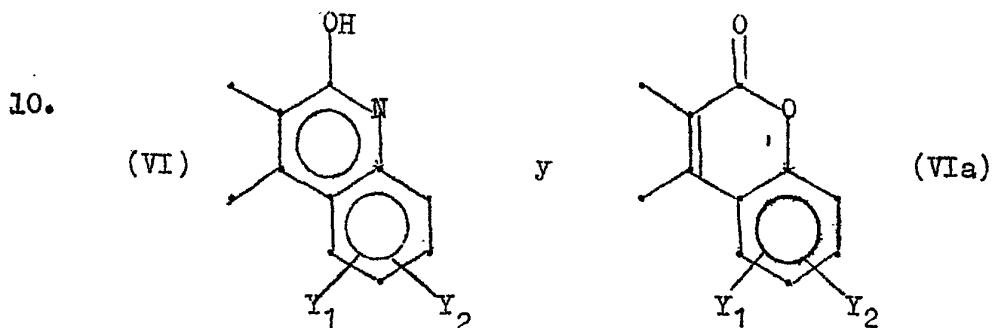
25. En los complejos metálicos de las fórmulas que se han expuesto M significa, por ejemplo, un átomo de Co^{2+} o Zn^{2+} , pero preferentemente un átomo de Cu^{2+} y en particular un átomo de Ni^{2+} .

X_4 y X_6 representan preferentemente, en las fórmulas expuestas, átomos de H o de cloro, mientras que X_3 y

X_5 representan átomos de H o de cloro o bien grupos alcoxi-
licos con 1 a 4 átomos de carbono.

5. R significa preferentemente un átomo de H, un
grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo fe-
nólico.

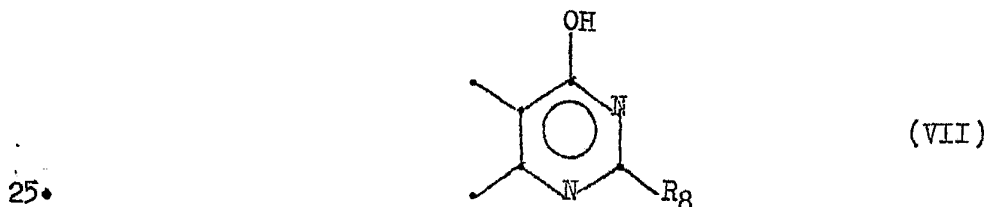
A significa preferentemente, en las fórmulas que
se han expuesto, un radical de la fórmula



15. donde

Y_1 e Y_2 significan átomos de H o de halógeno, gru-
pos alquílicos o alcoxiílicos con 1 a 4 áto-
mos de carbono o grupos nitro.

20. Igualmente se prefieren los complejos metálicos de
las fórmulas expuestas en los que A significa un radical de
la fórmula



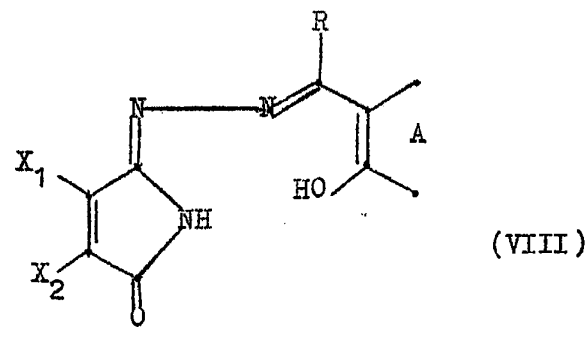
donde

R_8 significa un grupo de OH, un grupo alquílico
con 1 a 4 átomos de carbono o un radical feníli-
co, eventualmente substituído por átomos de haló-

geno o por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de carbono.

Se llega a los nuevos complejos metálicos si se trata una bis-hidrazona de la fórmula

5.

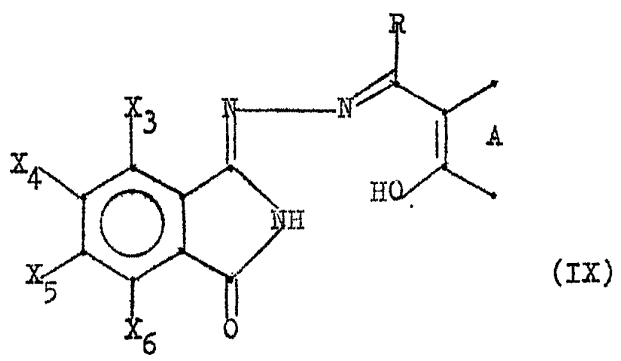


10.

en presencia de un ligando L (del significado que se ha expuesto antes) con agentes donadores de metales de transición divalentes o de zinc y cadmio.

Se parte preferentemente de una bis-hidrazona de la fórmula

15.



20.

en la que

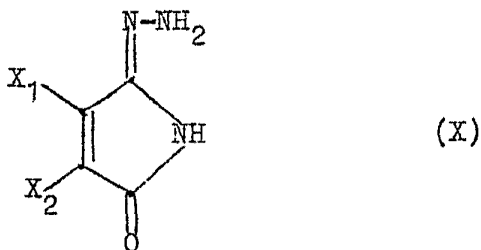
A, R y X₃ a X₆ tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes.

25.

En la fórmula (VIII), A representa preferentemente un radical de la fórmula (VI) o (VII).

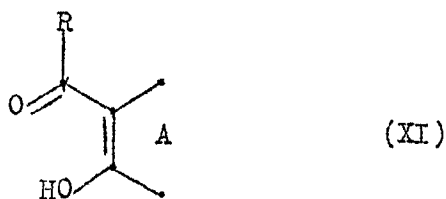
Las bis-hidrazonas de la fórmula (VIII) se obtienen:

a) por condensación de una mono-hidrazona de la fórmula



5.

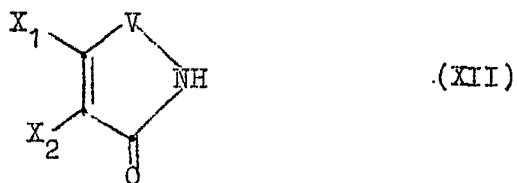
con un hidroxialdehído o una hidroxicetona de la fórmula



10.

o bien

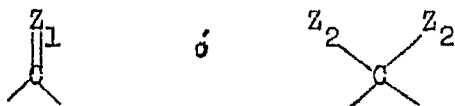
b) por condensación de un compuesto de la fórmula



15.

en la que

V significa un grupo de la fórmula



20.

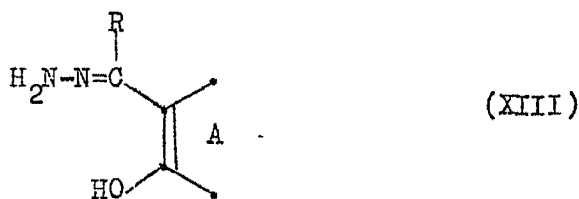
donde

Z_1 significa un grupo de imino o tio,
mientras los símbolos

Z_2 significan átomos de halógeno, grupos alcoxi-
licos (en particular, metoxílicos) o grupos
amínicos secundarios,

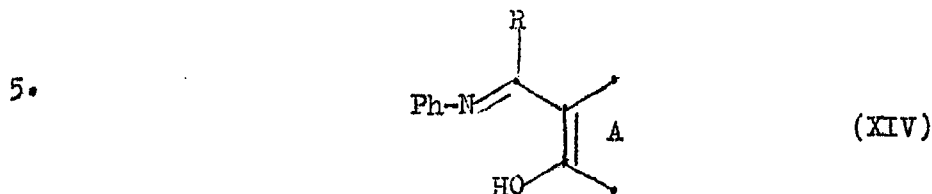
25.

con una mono-hidrazona de la fórmula



o bien

o) por condensación de una mono-hidrazona de la fórmula (X) con una azometina de la fórmula



en la que

10. Ph significa un radical fenílico, eventualmente substituído por átomos de halógeno, por grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de carbono, por grupos alcoxicarbonílicos con 2 a 6 átomos de carbono o por grupos de nitro o trifluorometilo,

15. mientras en las fórmulas (VIII), (IX) y (XI) A y R, y en las fórmulas (VIII), (X) y (XII) X_1 y X_2 , tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes.

20. Las hidrazonas de la fórmula (X) se obtienen por reacción de hidracina con un compuesto de la fórmula (XII). Como ejemplos de compuestos de la fórmula (XII) merecen mención:

- 25.
- la 3-imino-4,5-dicloro-pirrolinona
 - la 3-imino-4,5-dimetil-pirrolinona
 - la 3-imino-4,5-diethyl-pirrolinona
 - la 3-imino-4,5-diciclohexil-pirrolinona
 - la 3-imino-4,5-difenil-pirrolinona
 - la 3-imino-isoindolinona
 - la 4,5,6,7-tetracloro-3-imino-isoindolinona
 - la 5,6-dicloro-3-imino-isoindolinona

- la 4,5,7-tricloro-6-metoxi-3-imino-isoindolinona
- la 4,5,7-tricloro-6-etoxi-3-imino-isoindolinona
- la 5,7-dicloro-4,6-dimetoxi-3-imino-isoindolinona
- la 5,7-dicloro-4,6-difenoxi-3-imino-isoindolinona
- 5. la 4,5,7-tricloro-6-metilmercapto-3-imino-isoindolinona
- la 4,5,7-tricloro-6-fenilmercapto-3-imino-isoindolinona
- la 3-imino-4,5-benzo-isoindolinona
- la 4,5,6,7-tetrafenoxi-3-imino-isoindolinona
- la 5- ó 6-metil-3-imino-isoindolinona
- 10. la 5- ó 6-fenil-3-imino-isoindolinona
- la 4- ó 7-cloro-3-imino-isoindolinona
- la 5- ó 6-cloro-3-imino-isoindolinona
- la 4- ó 7-nitro-3-imino-isoindolinona
- la 5- ó 6-nitro-3-imino-isoindolinona
- 15. la 5- ó 6-metoxi-3-imino-isoindolinona
- la 5- ó 6-etoxi-3-imino-isoindolinona
- la 5- ó 6-fenoxi-3-imino-isoindolinona
- la 5- ó 6-metilmercapto-3-imino-isoindolinona
- la 5- ó 6-metilsulfonil-3-imino-isoindolinona
- la 5- ó 6-acetilamino-3-imino-isoindolinona
- 20. la 3-imino-4,7-ditia-4,5,6,7-tetrahidro-isoindolinona
- la 3-imino-4,7-diaza-isoindolinona
- la 3,3-dimetoxi-4,5,6,7-tetracloro-isoindolinona
- la 3,3-dimetoxi-4,5,6,7-tetrabromo-isoindolinona
- la 3,3,6-trimetoxi-4,5,7-tricloro-isoindolinona
- 25. la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-butoxi-isoindolinona
- la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-fenoxi-isoindolinona
- la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-(p-clorofenoxi)-isoindolinona
- la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-(o-metilfenoxi)-iso-

indolinona

la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-metilmercapto-isoindolinona,

5. la 3,3-dimetoxi-4,5,7-tricloro-6-etilmercapto-isoindolinona y

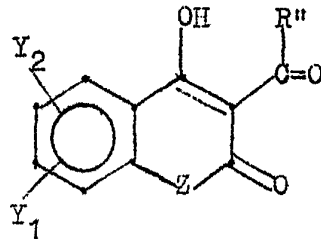
la 3,3,4,6-tetrametoxi-5,7-dicloro-isoindolinona.

En el caso de las pirrolinonas y las isoindolinonas que se han mencionado, se trata de compuestos conocidos.

10. Según el método a), se condensan las hidrazonas de la fórmula (X) con hidroxialdehídos o hidroxicetonas de la fórmula (XI).

Tienen interés particular los aldehídos y las cetonas de la fórmula

15.



(XV)

20. en la que

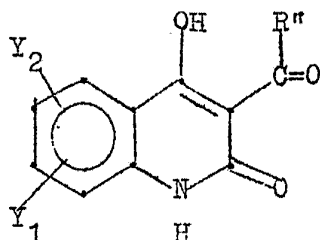
Y₁ e Y₂ tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

R'' significa un átomo de H o un grupo metílico

y

25. Z significa un grupo NH o un átomo de O;

y en particular las hidroxiquinolininas de la fórmula



(XVI)

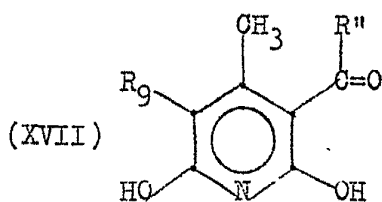
5.

en la que

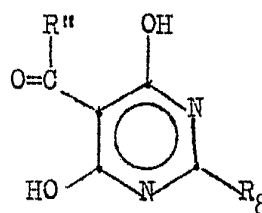
R'' , Y_1 e Y_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

10.

Igualmente tienen interés especial los aldehídos y las cetonas de las fórmulas



(XVII)



(XVIII)

15.

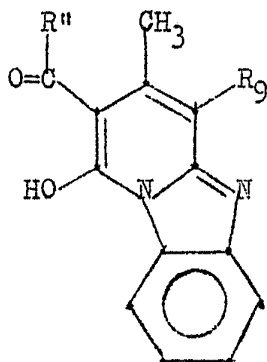
donde

R_9 significa un grupo de ciano, carboxilo o carbamoilo y

20.

R'' y R_8 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

o los aldehídos y las cetonas de la fórmula



(XIX)

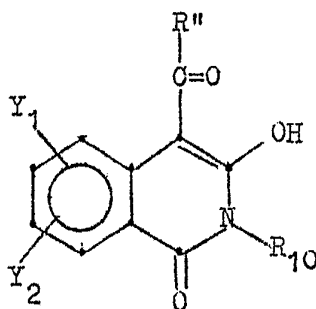
25.

en la que

R'' y R_9 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

así como los aldehídos o las cetonas de la fórmula

5.



(XX)

10.

en la que

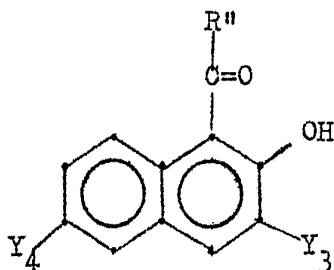
R_{10} significa un átomo de H o un grupo de alquilo o arilo y

R'' , Y_1 e Y_2 tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

15.

o los aldehídos y las cetonas de la fórmula

20.



(XXI)

en la que

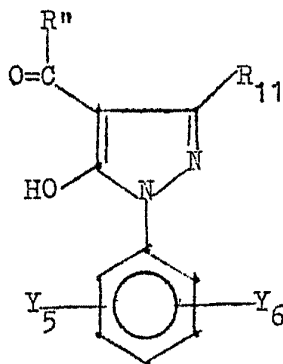
25.

Y_3 significa un átomo de H o un grupo de carboxilo, carbamoilo, fenilcarbamoilo o alooxicarbamoilo con 2 a 6 átomos de carbono,

Y_4 significa un átomo de H o de halógeno o un grupo de metoxilo, nitro o ciano;

o los pirazolonaldehídos o las pirazoloncetonas de la fórmula

5.

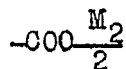


(XXII)

10.

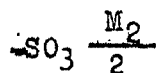
en la que

15. R_{11} significa un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo de alcoxicarbonilo con 2 a 5 átomos de carbono, un grupo de carbamoilo o un grupo de la fórmula



(donde

20. M_2 significa un átomo de Ca, Sr, Ba o Mn),
 Y_5 e Y_6 significan átomos de H o de halógeno, grupos alquílicos o alcoxílicos con 1 a 4 átomos de carbono, grupos de nitro, de acilamino, de carbamoilo o de sulfamoilo o grupos de la fórmula



25.

(donde

M_2 significa un átomo de Ca, Sr, Ba o Mn)

y

R'' tiene el mismo significado que se le ha asignado antes.

Como ejemplos cabe mencionar los aldehídos y las cetonas siguientes:

- aldehído salicílico
- 4-cloro-2-hidroxi benzaldehído
5. 5-cloro-2-hidroxi benzaldehído
- 3-nitro-2-hidroxi benzaldehído
- 5-nitro-2-hidroxi benzaldehído
- 3,5-dicloro-2-hidroxi benzaldehído
- 3,5-dibromo-2-hidroxi benzaldehído
10. 5-fenilazo-2-hidroxi benzaldehído
- 5-(2'-cloro-fenilazo)-2-hidroxi benzaldehído
- 5-(2',5'-dicloro-fenilazo)-2-hidroxi benzaldehído
- 5-(2'-metil-fenilazo)-2-hidroxi benzaldehído
- 5-(2'-metoxi-fenilazo)-2-hidroxi benzaldehído
15. 5-(2'-metoxi-4'-nitro-fenilazo)-2-hidroxi benzaldehído
- 5-(2'-metoxi-5'-carbamoil-fenilazo)-2-hidroxi benzaldehído
- 2) hidroxinaftaldehído :
- 2-hidroxinaftaldehído
- 6-bromo-2-hidroxinaftaldehído
20. 5-nitro-2-hidroxinaftaldehído
- 2-hidroxi-3-carboxi-naftaldehído
- 2-hidroxi-3-metoxi carbonil-naftaldehído
- 2-hidroxi-3-fenilcarbamoil-naftaldehído
- 2-hidroxi-3-(4'-clorofenilcarbamoil)-naftaldehído
25. 2-hidroxi-3-(4'-cloro-2'-metilfenilcarbamoil)-naftaldehído
- 2-hidroxi-3-(2',5'-dimetoxi-3'-cloro-fenilcarbamoil)-naftaldehído
- 2-hidroxi-6-bromo-3-carboxinaftaldehído

- 2-hidroxi-6-bromo-3-fenilcarbamoilnaftaldehído
- 3) Aldehídos y cetonas heterocíclicos:
- 2,6-dihidroxi-4-metil-5-ciano-3-piridinaldehído
- 2,6-dihidroxi-4-metil-5-carboxi-3-piridinaldehído
5. 2,6-dihidroxi-4-metil-5-carbampil-3-piridinaldehído
- 2,4-dihidroxi-3-quinolinaldehído
- 5-cloro-2,4-dihidroxi-3-quinolinaldehído
- 6-cloro-2,4-dihidroxi-3-quinolinaldehído
- 7-cloro-2,4-dihidroxi-3-quinolinaldehído
10. 8-cloro-2,4-dihidroxi-3-quinolinaldehído
- 6,8-dicloro-2,4-dihidroxi-3-quinolinaldehído
- 7,8-dicloro-2,4-dihidroxi-3-quinolinaldehído
- 6-metil-2,4-dihidroxi-3-quinolinaldehído
- 7-metil-2,4-dihidroxi-3-quinolinaldehído
15. 8-metil-2,4-dihidroxi-3-quinolinaldehído
- 6-cloro-8-metil-2,4-dihidroxi-3-quinolinaldehído
- 2,4-dihidroxi-3-acetil-quinolina
- 2,4-dihidroxi-3-acetil-6-metil-quinolina
- 2,4-dihidroxi-3-acetil-6-cloro-quinolina
20. 2,4-dihidroxi-3-benzoil-quinolina
- 2-metil-4,6-dihidroxi-5-pirimidinaldehído
- 2-fenil-4,6-dihidroxi-5-pirimidinaldehído
- 2,4,6-trihidroxi-5-pirimidinaldehído
- 2,4,6-trihidroxi-5-acetilpirimidina
25. 4-hidroxi-3-quinaldinaldehído
- 6-cloro-4-hidroxi-3-quinaldinaldehído
- 6-metoxi-4-hidroxi-3-quinaldinaldehído
- 3-hidroxi-isoquinolon-4-aldehídos y otros aldehídos,
- 4-hidroxioumarin-3-aldehído

1-fenil-3-metil-4-formil-pirazolona-5
1-fenil-3-carboxi-4-formil-pirazolona-5
1-fenil-3-metoxycarbonil-4-formil-pirazolona-5
1-fenil-3-etoxycarbonil-4-formil-pirazolona-5
5. 1-(2'-clorofenil)-3-metil-4-formil-pirazolona-5
1-(4'-clorofenil)-3-metil-4-formil-pirazolona-5
1-(2'-metilfenil)-3-metil-4-formil-pirazolona-5
1-(4'-metilfenil)-3-metil-4-formil-pirazolona-5
1-fenil-3-carbamoil-4-formil-pirazolona-5.

10. En lugar de los aldehídos o las cetonas pueden emplearse también sus iminas, especialmente las feniliminas de la fórmula XIV (método c), las cuales son asequibles por métodos conocidos.

15. Las mono-hidrazonas de la fórmula (XIII) necesarias para el método b) se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de las hidroxicetonas o los hidroxialdehídos respectivos con hidracina. La condensación de la hidrazona con el compuesto oxo o con la isoindolinona se efectúa convenientemente en agua o en un disolvente orgánico, a 20. temperatura elevada, preferentemente entre 50° C y el punto de ebullición del disolvente empleado. En calidad de disolventes cabe señalar, por ejemplo: agua, alcohol, ácido acético glacial, dioxano, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, butirolacetona, éter monoetílico de glicol, 25. etilenglicol, carbitol, éter monometílico de glicol, xileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, nitrobenceno o mezclas respectivas.

Dado que las azometinas obtenidas son difíciles de disolver en los disolventes citados, resulta fácil ais-

larlas por filtración. Las eventuales impurezas pueden eliminarse por lavado.

5. En ciertos casos puede renunciarse al aislamiento de la bis-azometina y efectuarse la reacción de los componentes (X) y (XI) o respectivamente (XII) y (XIII) en el mismo recipiente, en presencia del agente donador de metal y del ligando L.

10. El método c) se muestra especialmente ventajoso para la preparación de complejos metálicos de la fórmula (III) en que R' significa un radical fenílico.

15. En calidad de agentes donadores de metal cabe señalar las sales del zinc, del manganeso, del cobalto y del hierro, y preferentemente las del cobre y en particular del níquel. Se emplean con preferencia los formiatos o los acetatos de estos metales.

A título de ligando L entran en cuenta los que tienen uno o más átomos de N o S coordinantes.

20. Como ligandos provistos de N entran en cuenta preferentemente el amoníaco, las aminas primarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, lo mismo que las aminas heterocíclicas secundarias y terciarias cuyos átomos de N son componentes de uno o más anillos.

25. Tienen interés especial los ligandos de la fórmula $R'-NH_2$ o $N-B$, donde R' y B tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes.

Se pueden emplear las monoaminas o poliaminas más diversas; por ejemplo, alquilaminas con 1 a 10 átomos de carbono, dialquilaminas con 2 a 12 átomos de carbono, fenilalquilaminas cuyos radical alquílico contiene de 1

a 4 átomos de carbono, mono- o di-cicloalquilaminas con 5 ó 6 átomos de carbono en el radical cicloalquílico, aminas heterocíclicas, aromáticas y cicloalifáticas o monoaminobencenos.

5. A título de diaminas entran en cuenta preferentemente las de la fórmula $H_2N-B_2-NH_2$ en que B_2 significa un grupo alquilénico con 2 a 10 átomos de carbono, un grupo p-fenilénico o un grupo $-Ph-X-Ph$ (donde X significa un enlace directo, un átomo de O o S, un grupo metilénico o etilénico o un grupo de la fórmula $-NH_2-$, $-SO_2-$, $-CO-$ o $-N=N-$) o bien las diaminas heterocíclicas.
- 10.

- Como otros ligandos provistos de N cabe señalar la hidracina, las alquilhidracinas con 1 a 6 átomos de carbono, las arilhidracinas e hidrazonas, la hidroxilamina, las amidinas y las hidracidas; y como ligandos provistos de S preferidos, los mercaptanos.
- 15.

A título de ejemplos cabe reseñar los ligandos siguientes :

- amoníaco
20. metilamina
etilamina
etanolamina
metoxietilamina
n-propilamina
25. isopropilamina
n-butilamina
n-hexilamina
ciclohexilamina
n-octilamina

- n-decilamina
- n-propilamina
- di-(2'-aminoetil)-amina
- tri-(2'-aminoetil)-amina
- 5. etilendiamina
- 1,3-propilendiamina
- 1,4-butilendiamina
- 1,6-hexilendiamina
- bencilamina
- 10. anilina
- 4-amino-4'-dimetilaminobenceno
- 2-, 3- o 4-metilnilina
- dimetilnilinas
- cloroanilina
- 15. 2,4-, 3,4- o 2,5-dicloroanilina
- 3-trifluorometilnilina
- 2-, 3- o 4-metoxianilina
- 2-, 3- o 4-etoxianilina
- 4,4'-diamino-difenilóxido
- 20. 4,4'-diamino-difenilsulfuro
- 4,4'-diamino-difenilmetano
- 4,4'-diamino-difenilsulfona
- 4,4'-diamino-difenilcetona
- 4,4'-diamino-azobenceno
- 25. 4'-amino-4'-dimetilamino-azobenceno
- 2,2'-dimetil-4,4'-diaminoazobenceno
- 2,2'-dimetoxi-4,4'-diaminoazobenceno
- tri-(4-aminofenil)-amina
- 1,2,3-tri-(4'-aminofenoxi)-propano

- tetra-(4'-aminofenoximetil)-metano
1-(2'-amino-etilamino)-antraquinona
1-(4'-amino-fenilamino)-antraquinona
piridina
5. picolinas
luti dinas
quinolina
isoquinolina
pirrolidona
10. piperidina
piperacina
N-metil-piperacina
morfolina
2-amino-bencimidazol
15. 2-amino-benzotiazol
di etilen-di amina
tri etilen-di amin
guanidina
3-amino-benzamida
20. 3-amino-benzoanilida
3- o 4-acetilamino-anilina
3- o 4-benzoilamino-anilina
hidracina
metilhidracina
25. fenilhidracina
1,3,5-trihidracino-s-triacina
4-metilfenil-hidracina
acetaldehído-hidrazona
benzaldehído-hidrazona

- acetón-hidrazona
- acetofenon-hidrazona
- ciclohexanon-hidrazona
- hidroxilamina
- 5. formamida
- formamida
- dimetilformamida
- acetamida
- benzamida
- 10. acetohidracida
- benzohidracida
- carbocida de ácido
- decantriol.

15. Los ligandos polifuncionales pueden hacerse reaccionar optativamente con uno o con varios moles del complejo metálico de bis-hidrazona. De los ligandos polifuncionales se prefieren las diaminas. La relación molar entre el complejo metálico y la diamina se elige convenientemente de modo que cada grupo amínico esté ligado a un átomo de metal.
- 20.

La adición del ligando puede efectuarse antes de la adición del ión metálico o al mismo tiempo.

25. La reacción de las bis-hidrazonas con los ligandos y los agentes donadores de metal se realiza convenientemente entre 50 y 150°, en un disolvente orgánico (de conveniencia, en uno de los que se han mencionado antes).

Los nuevos complejos metálicos de bis-hidrazona constituyen valiosos pigmentos que en forma finamente dividida pueden emplearse para la pigmentación de material

- orgánico macromolecular; por ejemplo, de ésteres y ésteres de celulosa (como etilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa o butirato de celulosa), resinas naturales o artificiales, como resinas de polimerización o resinas de condensación (por ejemplo, aminoplastos), en particular
5. resinas de melamina-formaldehído, resinas alquídicas, fenoplastos, policarbonatos, poliolefinas (como el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el polietileno, el polipropileno, el poliacrilonitrilo y ésteres del ácido poliacrílico), poliamidas, poliuretanos o poliésteres, goma,
10. caseína, silicona y resinas de silicona, por separado o en mezclas.

Para ello es indiferente que dichos compuestos macromoleculares se hallen en forma de masas plásticas,

15. en forma de fusiones o en forma de soluciones para hilar, barnices materias para pintas o tintas para estampar. Según la finalidad de empleo resulta ventajoso utilizar los nuevos pigmentos como matizadores o en forma de preparados.

Los nuevos pigmentos se distinguen por termoe-
20. estabilidad asombrosamente buena, gran intensidad cromática y matiz puro, y con mucha frecuencia por una insolubilidad sorprendentemente alta.

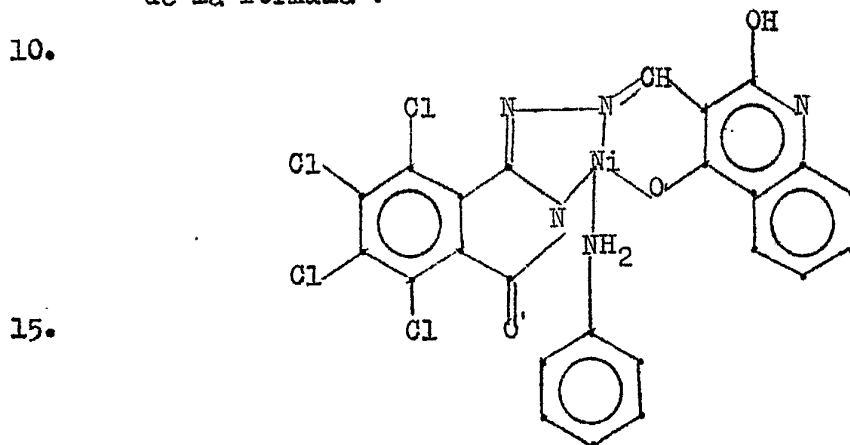
En los ejemplos que siguen, mientras no se haga constar otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

25.

EJEMPLO 1

Se agitan a 100° durante 10 minutos en 75 volú -

menes de metilcellosolve 1,32 partes de 2,4-dihidroxiquinolin-3N-fenilaldimina y 1,50 partes de 4,5,6,7-tetracloro-
 5. isoindolin-1-on-3-iliden-hidracina, se hace reaccionar con 1,25 partes de tetrahidrato de acetato de níquel y se prosigue calentando a 100° durante 4 horas. Se filtra en caliente el producto de la reacción, se le lava con alcohol y acetona y se le seca en vacío a 80°. Se obtienen 2,67 partes (86 % de la teoría) de un pigmento amarillo de la fórmula :



Microanálisis : %	C	H	N	Cl	Ni
Calculado :	46,49	2,11	11,29	22,87	9,46
20. Hallado :	45,8	2,2	11,5	22,8	9,2

EJEMPLO 2

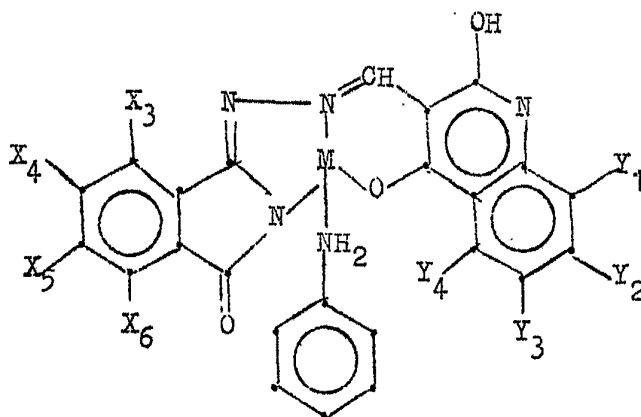
Se agitan a 100° durante 3 horas en 75 volúmenes de metilcellosolve 2,35 partes de bis-hidrazonas (por ejemplo, a partir de 2,4-dihidroxiquinolin-3-aldehído y 4,5,6,
 25. 7-tetracloro-isoindolin-1-on-3-ilidenhidracina), 0,47 volúmenes de anilina y 1,25 partes de tetrahidrato de acetato de níquel. Se filtra a 85-90° la masa espesa, se la lava con alcohol y acetona y se la seca, lo que da 2,75 partes (89 % de la teoría) del pigmento de la fórmula ex-

puesta en el ejemplo 1.

<u>Microanálisis:</u> %	C	H	N	Cl	Ni
Calculado :	46,49	2,11	11,29	22,87	9,46
Hallado :	46,5	2,1	11,4	22,7	9,5

5. Procediendo como en el Ejemplo 1 se prepararon los complejos de los Ejemplos 3 a 9, y procediendo como en el Ejemplo 2, los de los Ejemplos 10 a 13:

10.



15.

(Los símbolos tienen aquí el significado que se expone en la tabla 1).

TABLA I

<u>Ejem</u> <u>nlo</u>	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	X ₆	X ₅	X ₄	X ₃	M	Rendi- miento	Matiz en clo ruro de poli vinilo
3	H	H	H	H	Cl	OCH ₃	Cl	Cl	Ni	91 %	amarillo
4	H	H	H	H	Cl	OCH ₃	Cl	OCH ₃	Ni	87 %	"
5	H	H	H	H	Cl	OCH ₃	Cl	OCH ₃	Cu	78 %	amarillo verdoso
6	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	88 %	amarillo
7	H	H	Cl	H	Cl	OCH ₃	Cl	Cl	Ni	90 %	"
8	H	H	Cl	H	Cl	OCH ₃	Cl	OCH ₃	Ni	87 %	"
9	Cl	Cl	H	H	Cl	OCH ₃	Cl	OCH ₃	Ni	90 %	"
10	H	H	H	H	Cl	OCH ₃	Cl	Cl	Ni	88 %	"
11	H	H	H	H	Cl	OCH ₃	Cl	OCH ₃	Ni	93 %	"

TABLA 2 (cont.)

Ej. n°	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R	M	n	L	Rendimiento %	Matiz en cloruro de polivinilo	
5.	18	H	H	H	H	OCH ₃	Cl	OCH ₃	Cl	H	Ni	1	bencilamina	89	amarillo
	19	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	1	ciclohexilamina	87	"
	20	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	1	2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiridina	71	"
	21	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	1	piridina	86	"
	22	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	1	n-octilamina	87	"
10.	23	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	1	2-etanolamina	86	"
	24	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	1	NH ₃	74	"
	25	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	NH ₃	92	"
	26	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	4,4'-diaminodifenilsulfona	92	"
	27	H	H	H	H	OCH ₃	Cl	OCH ₃	Cl	H	Ni	2	"	86	"
15.	28	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	2	hexametilendiamina	96	"
	29	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	H	H	Ni	1	NH ₃	34,4	"
	30	H	H	H	H	CH ₃ O	Cl	"	Cl	H	Zn	1	"	59,3	"
	31	H	H	H	H	Cl	Cl	PhO	Cl	H	Ni	1	"	83,3	"
	32	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ni	1	"	90	"
20.	33	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	1	"	92,1	"
	34	H	H	"	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	"	79,5	amarillo anaranjado
	35	H	H	Cl	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	1	"	93,1	amarillo
	36	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	"	97	"
	37	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	CH ₃	Ni	1	"	83,3	pardiamarillo
25.	38	H	H	H	H	H	H	H	H	"	Ni	1	"	91,2	amarillo
	39	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃ O	Cl	H	Cu	1	"	81,5	amarillo verdoso

TABLA 2 (cont.)

Ej. no	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R	M	n	L	Ren- di- mien- to %	Matiz en cloruro de poli- vinilo	
5.	40	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	1	hidroxilamina	94,2	amarillo
	41	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	morfolina	85,6	"
	42	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	1	bencilamina	93,6	"
	43	H	H	H	H	Cl	Cl	PhO	Cl	H	Ni	1	"	89,6	"
	44	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	"	97,5	"
10.	45	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ni	1	"	85,1	"
	46	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	"	88,5	"
	47	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	"	77,2	"
	48	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	1	"	87,5	"
	49	H	H	Cl	H	Cl	Cl	"	Cl	H	Ni	1	"	90,9	"
15.	50	H	H	H	H	Cl	Cl	"	Cl	CH ₃	Ni	1	"	90,6	"
	51	H	H	H	H	H	H	H	H	"	Ni	1	"	92,0	"
	52	H	H	H	H	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	1	NH ₂ -CH=NH	89,3	"
	53	H	H	CH ₃	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	1	anilina	90,3	"
	54	H	H	"	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	"	92,1	"
20.	55	H	H	H	H	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	CH ₃	Ni	1	"	80,6	"
	56	H	H	H	H	H	H	H	H	"	Ni	1	"	84,6	"
	57	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	piridina	96,0	"
	58	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	1	"	96,0	"
	59	H	H	H	H	CH ₃ O	Cl	"	Cl	H	Cu	1	"	94,4	amarillo verdoso
25.	60	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	"	91,5	amarillo
	61	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	"	96,8	"
	62	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	CH ₃	Ni	1	"	90,3	pardia- amarillo
	63	H	H	H	H	H	H	H	H	"	Ni	1	"	83,3	amarillo

TABLA 2 (cont.)

Ej. n°	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R	M	n	L	Ren- di- mien- to %	Matiz en cloruro de poli- vinilo	
5.	64	H	H	H	H	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	1	2-quinolina	87,5	amarillo
	65	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	1	fenilhidracina	93,0	"
	66	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	1	benzohidracida	90,0	"
	67	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	1	decantiol	88,6	pardio o marillo
	68	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	2	etilendiamina	87,5	amarillo
10.	69	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	"	Cl	H	Ni	2	"	85,7	"
	70	H	H	"	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	"	90,1	"
	71	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	"	82,1	"
	72	H	H	Cl	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	2	"	89,7	"
	73	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	Ni	2	"	86,4	"
15.	74	H	H	H	H	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	2	propilendiamina	92,9	"
	75	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	"	86,2	"
	76	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	hexametildiamina	93,1	"
	77	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	"	93,6	"
	78	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	Ni	2	"	94,7	"
20.	79	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	2	piperacina	82,1	"
	80	H	H	H	H	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	2	"	71,4	"
	81	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	"	35,3	"
	82	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	"	94,3	"
	83	H	H	"	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	2	"	65,5	"
25.	84	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	"	78,2	"
	85	H	H	H	H	H	H	H	H	CH	Ni	2	"	90,9	"
	86	H	H	H	H	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	2	p-fenilendiami- na	98,3	"
	87	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	2	4,4'-diaminodi- fenilsulfona		

TABLA 2 (cont.)

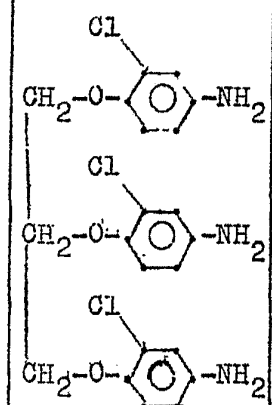
Ej. no	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R	M	n	L	Rendimiento %	Matiz en cloruro de polivinilo
5. 88	H	H	H	H	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	2	tereftaldialdehído-bis-hidrazona	96,7	amarillo
89	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	2	tereftal-bis-hidracida	100	pardiamarillo
90	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	2	2-metil-4,4'-di-aminobenceno	94,7	amarillo
10. 91	H	H	H	H	"	Cl	"	Cl	H	Ni	3		87,5	"
15. 92	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	C ₆ H ₅	Ni		etilendiamina		amarillo rojizo

TABLA 3

Ej. no	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R	M	n	L	Rendimiento %	Matiz
20. 93	Cl	Cl	Cl	Cl	fenilo	Ni	1	anilina	89	amarillo
94	Cl	Cl	OCH ₃	Cl	"	Ni	1	"	89	"
95	OCH ₃	Cl	"	Cl	"	Ni	1	"	84	"
25. 96	"	Cl	"	Cl	"	Ni	1	n-octilamina	81	"
97	Cl	Cl	Cl	Cl	p-tolilo	Ni	1	anilina	85	"
98	Cl	Cl	OCH ₃	Cl	"	Ni	1	"	85	"

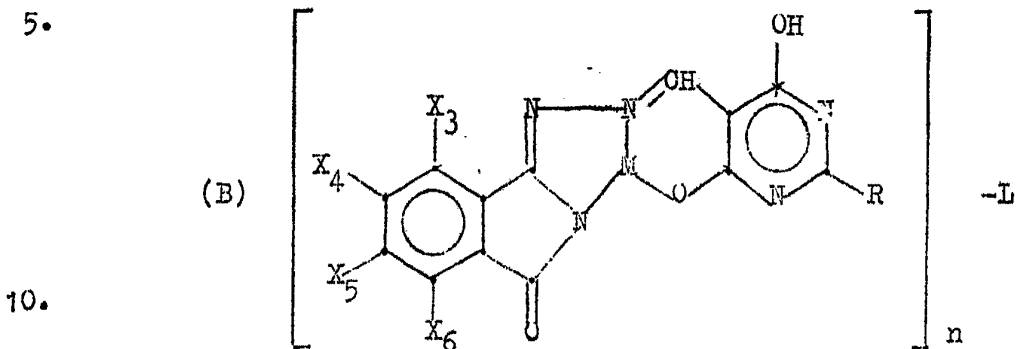
TABLA 3 (cont.)

Ej. n°	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R	M	n	L	Rendimiento %	Matiz	
5.	99	OCH ₃	Cl	OCH ₃	Cl	p-tolilo	Ni	1	n-octilamina	87	amarillo
	100	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	NH ₃	98,1	"
	101	Cl	Cl	Cl	Cl	OH	Ni	1	"	71,0	"
	102	Cl	Cl	Cl	Cl	OH	Cu	1	"	92,3	"
	103	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	OH	Ni	1	"	92,0	"
	104	"	Cl	"	Cl	OH	Cu	1	"	96,0	amarillo verdoso
	105	Cl	Cl	PhO	Cl	OH	Ni	1	"	89,3	amarillo
10.	106	Cl	Cl	Cl	Cl	Ph	Ni	1	"	95,2	"
	107	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ph	Ni	1	"	92,4	"
	108	Cl	Cl	"	Cl	p-tolilo	Ni	1	"	96,6	"
	109	Cl	Cl	"	Cl	Ph	Ni	1	bencilamina	93,9	"
	110	Cl	Cl	"	Cl	p-tolilo	Ni	1	"	85,3	"
15.	111	Cl	Cl	"	Cl	"	Ni	1	NH ₂ -CH=NH	92,4	"
	112	Cl	Cl	"	Cl	fenilo	Ni	1	piridina	93,4	"
	113	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	1	"	98,5	"
	114	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	"	Cu	1	anilina	87,5	amarillo verdoso
	115	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	1	bencilamina	97,0	amarillo anaranjado
20.	116	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	1	morfolino	98,1	amarillo
	117	Cl	Cl	Cl	Cl	OH	Ni	1	bencilamina	85,4	"
	118	Cl	Cl	Cl	Cl	OH	Ni	1	anilina	78,4	"
	119	Cl	Cl	Cl	Cl	fenilo	Ni	1	N-metilpiperacina	91,7	"
	120	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	1	N-fenilpiperacina	97,8	"
25.	121	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	1	2-aminobencimidazol	94,6	pardo
	122	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	1	hidrato de hidracina	99,5	amarillo
	123	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	1	2-aminobenzotiazol	87,6	pardiamarillo

TABLE 3 (cont.)

Ej. n ^o	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R	M	n	L	Rendimiento %	Matiz
124	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	fenilo	Ni	1	bencilamina	83,3	amarillo
125	Cl	Cl	Cl	Cl	OH	Ni	2	etilendiamina	70,9	"
5. 126	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	OH	Ni	2	"	92,3	"
127	CH ₃ O	Cl	"	Cl	OH	Ni	2	"	84,6	"
128	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	"	87,9	"
129	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	fenilo	Ni	2	"	93,1	"
130	Cl	Cl	"	Cl	p-tolilo	Ni	2	"	90,1	"
10. 131	Cl	Cl	Cl	Cl	OH	Ni	2	propilendiamina	82,5	"
132	Cl	Cl	Cl	Cl	OH	Ni	2	piperacina	93,5	"
133	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	"	96,0	"
134	Cl	Cl	Cl	Cl	fenilo	Ni	2	"	100	"
135	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	"	Ni	2	"	86,6	"
15. 136	Cl	Cl	"	Cl	p-tolilo	Ni	2	"	93,3	"
137	Cl	Cl	Cl	Cl	fenilo	Ni	2	4,4'-diaminodifenilsulfona	88,2	"
138	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	2	4,4'-diaminociclohexano	95,8	"
139	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	2	2-metil-4,4'-diaminoazobenceno	89,9	"
20. 140	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	2	1,3-difenildiaminopropano	90,1	"
141	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	"	Ni	2	piperacina		"
142	"	Cl	"	Cl	p-tolilo	Ni	2	"		"
143	"	Cl	"	Cl	fenilo	Ni	2	etilendiamina		"
144	"	Cl	"	Cl	"	Ni	2	"		"

Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 2 se obtienen los complejos metálicos de la fórmula (B), en la que los símbolos tienen el significado que se expone en la Tabla 3:



Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 2 se obtienen los complejos metálicos de la fórmula (C), en la que los símbolos tienen el significado que se expone en la Tabla 4, cuando en lugar de 2,4-dihidroxiquinolinaldehído se emplea 4-hidroxycumarin-3-aldehído:

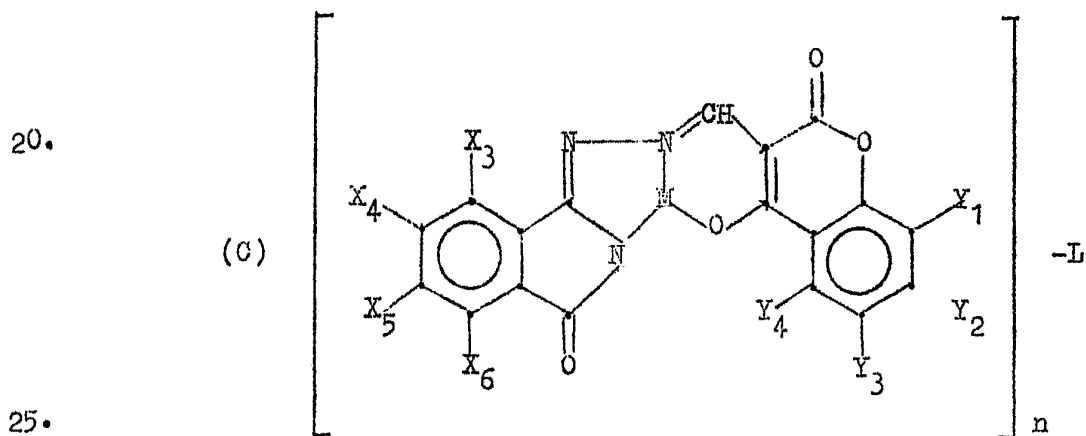


TABLA 4

Ej. nº	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	M	n	L	Rendimiento %	Matiz en cloruro de polivinilo
145	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	NH ₃	98,2	amarillo
5. 146	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	1	"	100	"
147	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	94,4	"
148	H	H	"	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	1	"	85,7	"
149	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	98,5	"
150	H	H	Cl	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	1	"	82,4	"
10. 151	H	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	85,0	"
152	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	97,6	"
153	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	1	"	87,5	"
154	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	97,1	"
155	H	H	"	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	1	"	90,6	"
156	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	bencilamina	94,1	"
15. 157	H	H	Cl	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	1	"	90,0	"
158	H	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	87,5	"
159	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	89,7	"
160	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	98,3	"
161	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	piridina	99,2	"
20. 162	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	94,5	"
163	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	93,6	"
164	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	morfolina	92,9	"
165	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	etilendiamina	94,0	"
166	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	2	"	85,7	"
25. 167	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	"	96,5	"
168	H	H	"	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	2	"	92,9	"
169	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	"	89,2	"

TABLE 4 (cont.)

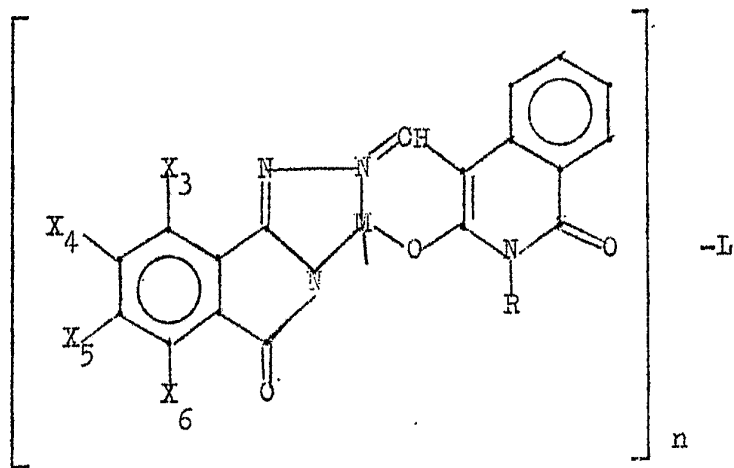
Ej. nº	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	M	n	L	Rendimiento %	Matiz en cloruro de polivinilo
170	H	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	etilendiamina	78,4	amarillo
171	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	" "	91,0	"
172	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	hexametilendiamina	86,3	"
173	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	trietilendiamina	93,0	"
174	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	piperacina	94,7	"
175	H	H	H	H	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	2	"	82,1	"
176	H	H	CH ₃	H	Cl	Cl	"	Cl	Ni	2	"	89,7	"
177	H	H	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	"	89,6	"
178	H	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	4,4'-diaminodifenilsulfona	71,5	"

15.

Procediendo tal como se ha descrito en el Ejemplo 2 se preparan los complejos metálicos de la fórmula (D), expuestos en la Tabla 5.

20.

(D)



25.

TABLA 5

Ej. nº	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R	M	n	L	Rendimiento %	Matiz de cloruro de polivinilo
5. 179	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	NH ₃	91,6	anaranjado
180	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	1	"	100	amarillo
181	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	bencilamina	94,5	anaranjado
182	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	1	"	100	"
10. 183	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	anilina	92,0	pardo
184	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	piridina	97,4	"
185	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	2	etilendiamina	96,4	anaranjado

15. Procediendo según las indicaciones del Ejemplo 2 se obtienen los complejos metálicos de la fórmula (E), en la que los símbolos tienen el significado que se expone en la Tabla 6.

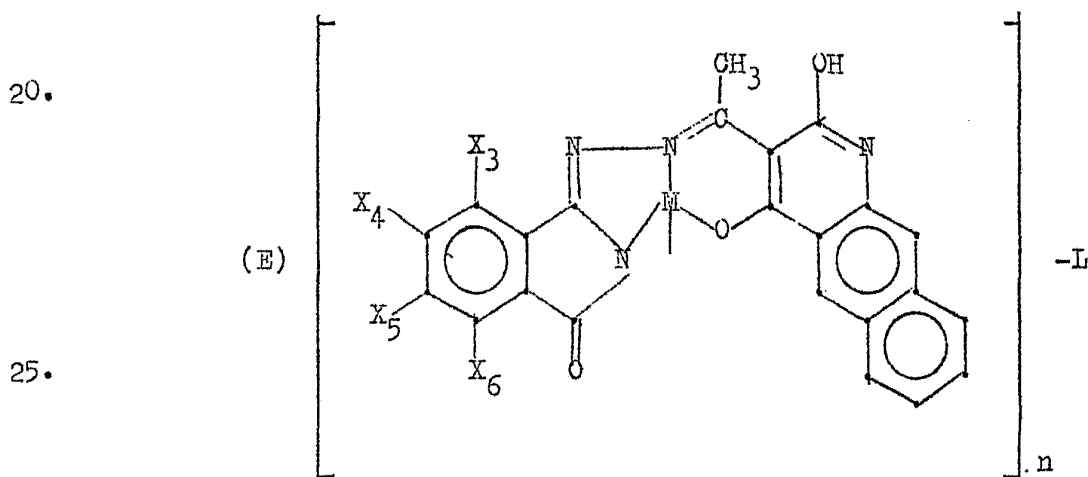


TABLA 6

Ej. n°	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	M	n	L	Rendimiento %	Matiz de cloruro de polivinilo
5. 186	H	H	H	H	Ni	1	NH ₃	78,6	amarillo
187	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	1	"	90,0	"
188	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	etilendiamina	88,0	"
189	H	H	H	H	Ni	2	"	85,7	"
190	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	2	"	87,1	"
10. 191	CH ₃ O	H	"	Cl	Ni	2	"	87,1	"
192	H	H	H	H	Ni	2	piperacina	66,7	"
193	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	2	"	54,8	"
194	CH ₃ O	Cl	"	Cl	Ni	2	"	83,9	"

15. Procediendo según las indicaciones del Ejemplo 2 se obtienen los complejos metálicos de la fórmula (F), en la que los símbolos tienen el significado que se expone en la Tabla 7.

20.

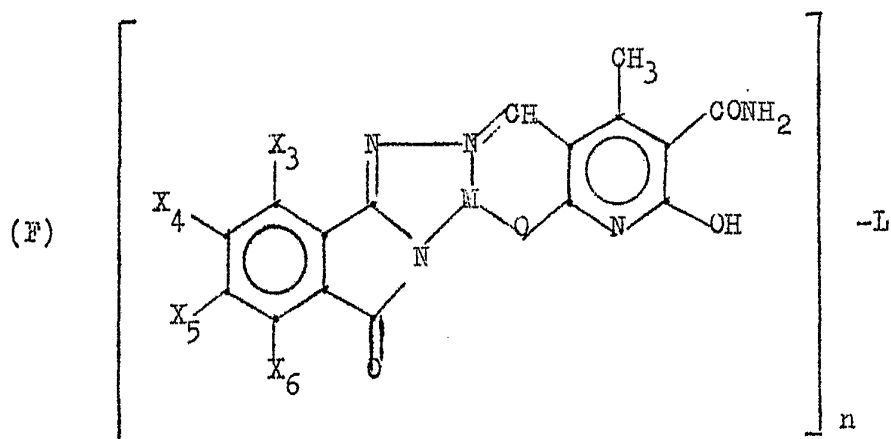


TABLA 7

Ej. n°	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	M	n	L	Rendimiento %	Matiz en cloruro de polivinilo
5. 195	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	NH ₃	88,5	amarillo
196	Cl	Cl	CH ₃	Cl	Ni	1	"	92,6	"
197	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	1	bencilamina	84,4	"
198	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	71,9	"
199	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	anilina	90,0	"
10. 200	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	1	"	86,5	"
201	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	piridina	93,5	"
202	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	etilendiamina	80,1	"
203	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Ni	2	"	85,7	"
15. 204	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	4,4'-diaminodifenilsulfona	74,0	"

Seguindo las indicaciones del Ejemplo 2 se obtienen los complejos metálicos de la fórmula (G), en la que los símbolos tienen el significado que se expone en la Tabla 8.

20.

25.

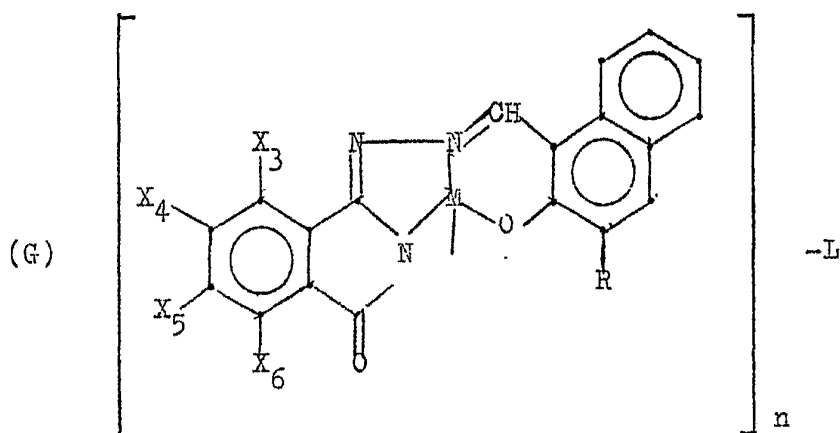


TABLA 8

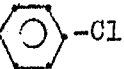
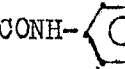
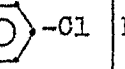
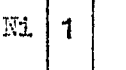
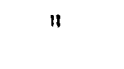
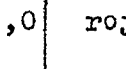
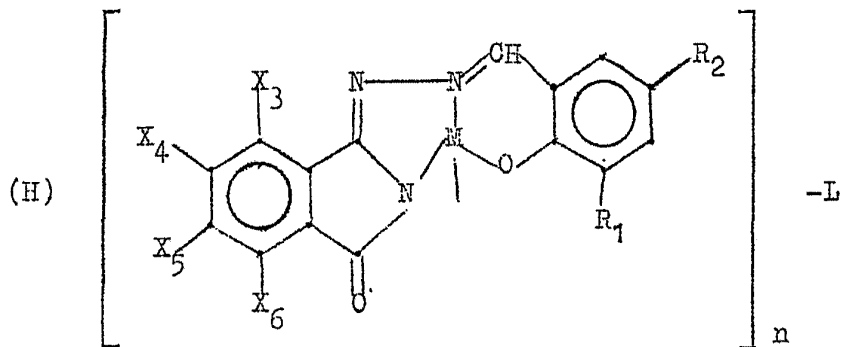
Ej. nº	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R	M	n	L	Rendimiento %	Matiz en cloruro de polivinilo	
5.	205	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	NH ₃	92,0	rojo
	206	Cl	Cl	Cl	Cl	COOH	Ni	1	"	97,5	anaranjado
	207	Cl	Cl	Cl	Cl	CONH-  -Cl	Ni	1	"	100	"
	208	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	bencilamina	88,1	"
10.	209	Cl	Cl	Cl	Cl	CONH-  -Cl	Ni	1	"	68,9	"
	210	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	anilina	95,3	pardo
	211	CH ₃ O	Cl	CH ₃ O	Cl	CONH-  -Cl	Ni	1	"	78,4	"
15.	212	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	piridina	94,6	rojo
	213	Cl	Cl	Cl	Cl	CONH-  -Cl	Ni	1	"	94,7	pardo
	214	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	morfolina	86,0	rojo
	215	Cl	Cl	Cl	Cl	CONH-  -Cl	Ni	1	"	93,1	"
20.	216	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	N-metilpiperacina	79,4	anaranjado
	217	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	1	N-fenilpiperacina	93,6	rojo
	218	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	etilendiamina	95,2	"
	219	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	H	Ni	2	"	85,2	anaranjado
25.	220	Cl	Cl	Cl	Cl	CONH-  -Cl	Ni	2	"	91,0	rojo
	221	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	2	piperacina	99,0	anaranjado
	222	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	"	95,3	rojo

TABLA 8 (cont.)

Ej. n°	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R	M	n	L	Rendimiento %	Matiz en cloruro de polivinilo
223	Cl	Cl	Cl	Cl	COOH	Ni	2	piperacina	91,4	pardo rojizo
224	Cl	Cl	Cl	Cl	H	Ni	2	4,4'-diaminodifenilsulfona	88,8	anaranjado
225	Cl	Cl	Cl	Cl	COOH	Ni	2	1,4-diaminociclohexano	70,5	pardo rojizo

10. Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 2 se obtienen los complejos metálicos de la fórmula (H), en la que los símbolos tienen el significado que se expone en la Tabla 9.

15:



20.

TABLA 9

Ej. n°	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R ₁	R ₂	M	n	L	Rendimiento %	Matiz en cloruro de polivinilo
226	Cl	Cl	Cl	Cl	H	H	Ni	1	NH ₃	98,7	anaranjado
227	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	Cl	Cl	Ni	1	"	96,3	pardo rojizo
228	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	bencilamina	92,0	anaranjado
229	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	anilina	91,7	amarillo anaranjado

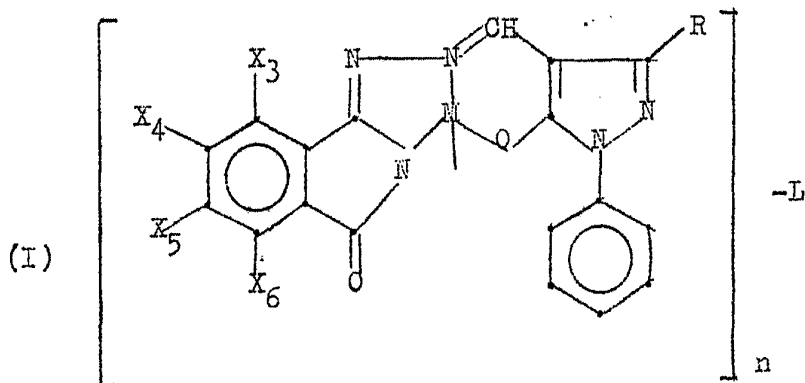
TABLA 9 (cont.)

Ej. n°	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R ₁	R ₂	M	n	I	Rendi- miento %	Matiz en cloruro de poli- vinilo
5. 230	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	piridina	100	amarillo anaran- jado
231	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	1	morfolina	95,4	anaran- jado
232	Cl	Cl	Cl	Cl	H	H	Ni	1	"	91,3	amarillo anaran- jado
233	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	etilendiamina	86,7	pardo ro- jizo
10. 234	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	"	71,4	"
235	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	piperacina	99,3	"
236	Cl	Cl	Cl	Cl	H	H	Ni	2	"	94,0	amarillo anaran- jado
237	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	2	4,4'-diaminodi- fenilsulfona	98,3	amarillo

15.

Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 2 se obtienen los complejos metálicos de la fórmula (I), en la que los símbolos tienen el significado que se expone en la Tabla 10.

20.



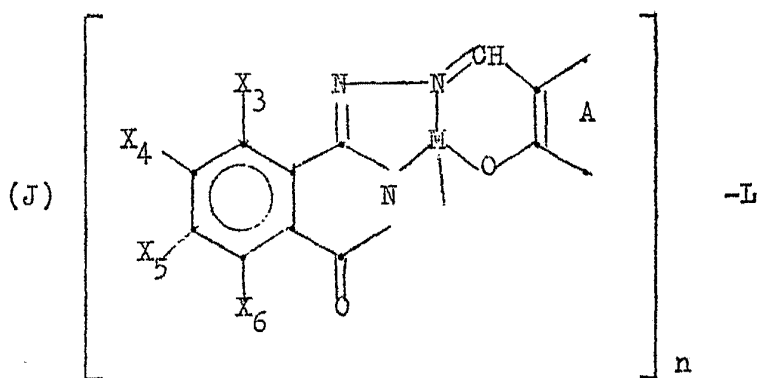
25.

TABLA 10

Ej. n°	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	R	M	n	L	Rendi- miento %	Matiz en cloruro de poli- vinilo
5. 238	Cl	Cl	Cl	Cl	CH ₃	Ni	1	NH ₃	81,9	amarillo
239	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	CONH ₂	Ni	1	"	91,3	"
240	Cl	Cl	"	Cl	"	Ni	1	bencilamina	77,8	"
241	Cl	Cl	Cl	Cl	CH ₃	Ni	1	anilina	82,8	"
242	Cl	Cl	Cl	Cl	"	Ni	2	etilendiamina	84,1	"
10. 243	Cl	Cl	CH ₃ O	Cl	CONH ₂	Ni	2	"	90,0	"

15. Siguiendo las indicaciones del Ejemplo 2 se obtienen los complejos metálicos de la fórmula (J), en la que los símbolos tienen el significado que se expone en la Tabla 11.

20.



25.

TABLA 11

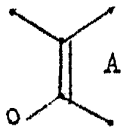
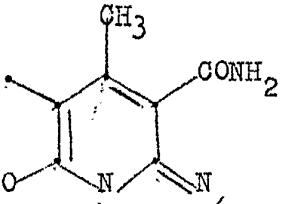
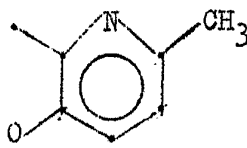
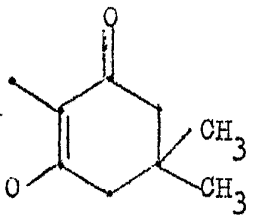
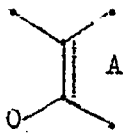
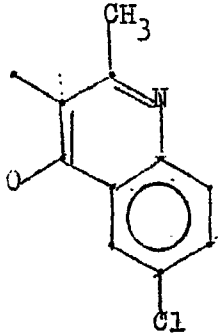
Ej. n°	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	M		n	L	Rendimiento %	Matiz en cloruro de polivinilo	
5.											
10.	244	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni		1	NH ₃	91,7	rojo
	245	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	"	1	bencilamina	84,5	anaranjado
	246	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	"	1	piridina	92,0	"
15.	247	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	"	2	etilendiamina	90,5	"
	248	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni		1	NH ₃	96,9	amarillo
	249	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	"	2	piperacina	96,0	anaranjado
20.	250	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni		1	NH ₃	54,6	amarillo
	251	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	"	1	bencilamina	71,4	"
	252	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	"	1	anilina	71,8	"
25.	253	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	"	1	piridina	88,5	"
	254	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	"	2	etilendiamina	94,6	"
	255	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	"	2	piperacina	96,0	"

TABLA 11 (cont.)

Ej. n ^o	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	M		n	L	Rendimiento %	Matiz en cloruro de polivinilo
256	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni		2	piperacina	92,5	amarillo
257	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	"	2	etilendiamina	89,8	"
258	Cl	Cl	Cl	Cl	Ni	"	1	NH ₃	93,8	"

15.

EJEMPLO 259

Se agitan a 100° en 150 volúmenes de metilcellosolve 189 partes de 2,4-dihidroquinolin-3-aldehído y 2,99 partes de 4,5,6,7-tetracloro-isocindolin-1-on-ilidén-hidracina, durante 15 minutos. Después de añadir 0,93 partes de anilina, seguido por 2,50 partes de tetrahidrato de acetato de níquel, se agita la suspensión amarilla a 100° durante 4 horas todavía. Luego se separa el producto de la reacción por filtración en caliente, se le lava bien con metilcellosolve, con alcohol y con acetona y se le seca en vacío a 80°. Se obtienen 6,0 partes (97% de la teoría) de un pigmento amarillo analíticamente puro, de la fórmula expuesta en el Ejemplo 1.

20.

25.

Para los ejemplos en los que L significa NH₃, se hace pasar durante la metalización una débil corriente

de amoníaco.

Para los ejemplos en los que $n = 2$, se empleó medio mol de diamina; y para el Ejemplo 91, un tercio de mol de triamina,

5.

EJEMPLO 260

Se trituran en una calandria de tres rodillos 2 g del pigmento preparado según el Ejemplo 1, junto con 36 g de hidróxido aluminico, 60 g de aceite de linaza de viscosidad mediana y 2 g de linoleato de cobalto. Los estampados hechos con la pasta colorante obtenida son de colorido intenso y extraordinariamente sólidos a la luz.

10.

EJEMPLO 261

Se mezclan 0,6 g del pigmento preparado según el Ejemplo 1 con 67 g de cloruro de polivinilo, 33 g de ftalato de dioctilo, 2 g de dilaurato de dibutilestano y 2 g de dióxido de titanio y con la mezcla se elabora en una calandria, durante 15 minutos y a 160° , una lámina delgada. La tintura amarilla así obtenida es de colorido intenso y sólida a la migración, al calor y a la luz.

15.

20.

EJEMPLO 262

En un molino de bolas se muelen 48 horas 10 g de dióxido de titanio y 2 g del pigmento preparado según el Ejemplo 2 con 88 g de una mezcla de 26,4 g de resina alquílica de coco, 24,0 g de resina de melaminaformaldehído (50 % de contenido de materia sólida), 8,8 g de éter monometílico de etilenglicol y 2,8 g de xileno.

25.

Si se rocía este barniz sobre una hoja de aluminio, se le seca previamente 30 minutos a la temperatura del ambiente y luego se le cuece a 120° durante 30 minu -

tos, se obtiene un barnizado amarillo que además de tener buena intensidad de colorido se distingue por muy buena resistencia al sobrelaqueado, a la luz y a la intemperie

= . =

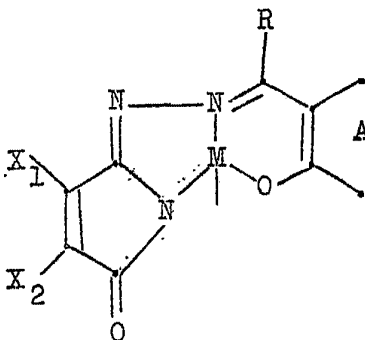
5.

N O T A

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 12101/74 del 5 de Septiembre de 1974.

10.

1. Procedimiento para la preparación de complejos metálicos de bis-hidrazona, de la fórmula



15.

en la que

20.

A significa un radical isocíclico o heterocíclico,

R significa un átomo de H, un grupo alquílico o un radical arílico,

M significa un metal divalente de transición, lo mismo que zinc o cadmio,

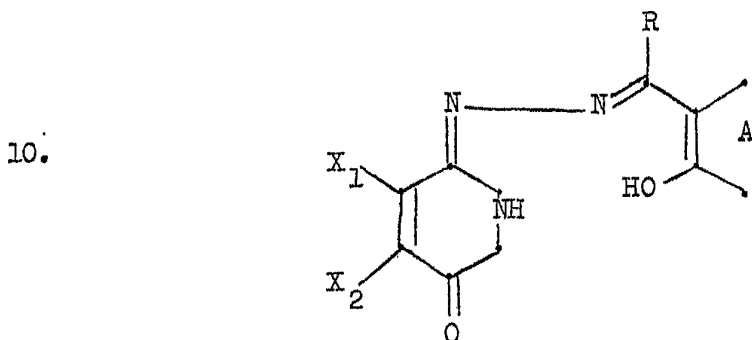
25.

X₁ y X₂ independientemente uno de otro, representan radicales alquílicos, cicloalquílicos, aralquílicos o arílicos o bien, juntos, forman

un anillo aromático yuxtacondensado, carbocíclico o heterocíclico,

L significa un ligando con uno o más átomos de N o S coordinantes y

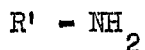
5. n significa un número por valor de 1 a 5, caracterizado porque se hace reaccionar una bis-hidrazona de la fórmula



15. con agentes donadores de metales de transición divalentes, de zinc o de cadmio, cuya realización se verifica en presencia de un ligando L provisto de uno o más átomos de O o S coordinantes incorporado a la masa reaccionante antes o al mismo tiempo que el componente portador del ión metálico, y conduciéndose la reacción preferentemente a temperatura entre 50° y 200°C en un disolvente orgánico.

20.

2. Procedimiento según las reivindicación, caracterizado porque en una forma de realización se selecciona como ligando un compuesto de la fórmula



25. en la que

R' significa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxílico, un radical alifático o ciclo-

5. alifático, un radical aromático, preferentemente libre de grupos fuertemente atractores de electrones, un grupo amínico, un grupo alquilamínico con 1 a 6 átomos de carbono, un grupo arilamínico, acílico o acilamínico o un grupo de la fórmula



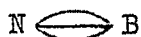
10. donde

R_2 y R_3 significan átomos de H, grupos alquílicos con 1 a 6 átomos de carbono o grupos arílicos y

R' significan un átomo de H o un grupo amínico, alquílico o fenílico.

- 15.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por seleccionar así mismo como ligando para la reacción una amina de la fórmula



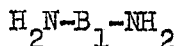
- 20.

en la que

B significa un radical que junto con el átomo de N forma un anillo heterocíclico.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por seleccionarse también como ligando para la reacción diaminas de la fórmula

- 25.



en la que

B_1 , significa un grupo alquilénico con 2 a 10 átomos de carbono o bien un radical arilénico,

5. y en especial la etilendiamina.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para la reacción se selecciona también como ligando el amoníaco, o la piperacina.

10. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por seleccionarse como agentes donadores compuestos de cobre y, en particular, de níquel.

7. Procedimiento para la preparación de complejos metálicos de bis-hidrazona.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 49 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 4 Septiembre 1975

p. a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSÉ L. MORA