

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
 Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Consultado el Registro de Patentes con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) ES	(10) A1	NUMERO 479848
(21)	(22)	FECHA DE PRESENTACION 24 ABR. 1979

(CASE 1-11684/12140/1+2)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
4448/78-2	25 Abril 1978	Suiza
12396/78-5	5 Diciembre 1978	Suiza

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C09B 45/06 // D06P 1/10	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS COMPLEJOS DE CROMO"

(71) SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Fabio Beffa.

(73) TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG.

(74) REPRESENTANTE

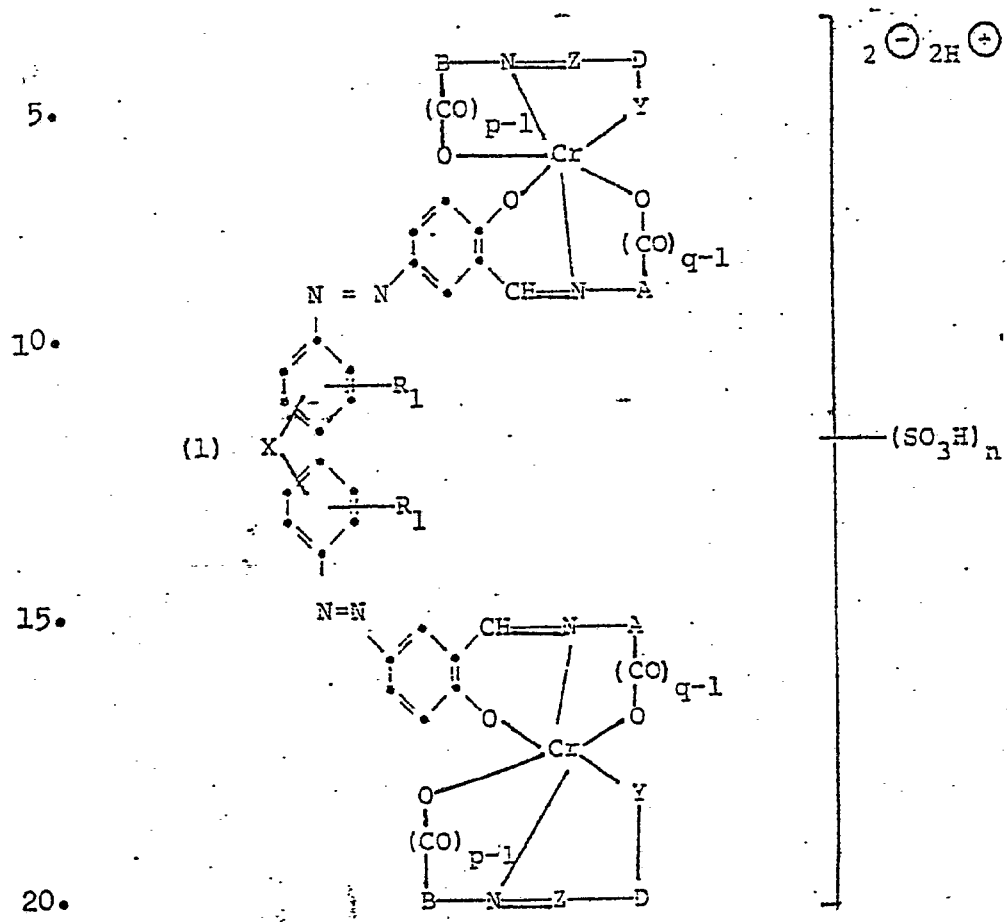
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

CADUCADO

POOR QUALITY

DESCRIPCIÓN

Este invento se refiere a compuestos complejos de cromo que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula



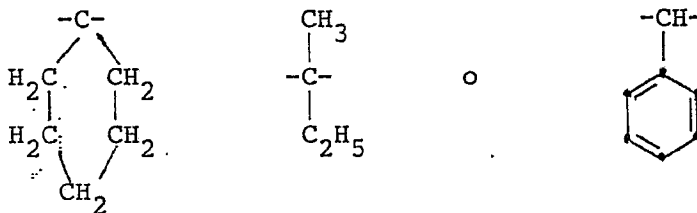
en la que

- 5.
- 25.
- X significa un enlace directo o un elemento de puente,
 - Z significa, independientemente un símbolo de otro, un átomo de nitrógeno o un grupo CH,

- p y q significan, independientemente uno de otro, 1 ó 2,
5. Y . significa, independientemente un símbolo de otro, un átomo de oxígeno o un grupo de la fórmula -NR- (donde R significa hidrógeno o alquilo de peso molecular bajo), aunque cuando Z es un grupo CH Y debe ser un átomo de oxígeno,
10. R₁ significa cada vez, independientemente un símbolo de otro, hidrógeno o un sustituyente,
- B significa cada vez, independientemente un símbolo de otro, un radical bencénico o naftalínico,
15. D significa, independientemente un símbolo de otro, el radical de un o-hidroxialdehído, cuando Z significa el grupo -CH, o el radical de un componente de copulación copulante en posición ortho respecto a Y, cuando Z significa un átomo de nitrógeno,
20. n significa un número entero por valor de 2 a 8 y preferentemente 2 a 6 y
- A significa cada vez, independientemente un símbolo de otro, un radical bencénico o naftalínico o un radical alifático o cicloalifático, eventualmente substituído, aunque
25. q debe ser 2 cuando A representa un radical alifático o cicloalifático.

Como elemento de puente X entran en consideración sobre todo los puentes de metileno, eventualmente substituídos con alquilo de peso molecular bajo, como $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,

5.



o bien elementos de puente de la fórmula $-\text{O}-$, $-\text{S}-$,

10.

$-\text{NR}'-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-$, $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}=\text{CH}-$, donde R' significa hidrógeno o alquilo de peso molecular bajo.

15.

Como radical R₁ entran en cuenta, además del hidrógeno, sobre todo el grupo de sulfo y el de carboxilo, halógeno, en particular cloro, y asimismo alquilo y alcoxilo de peso molecular bajo.

20.

El concepto de "peso molecular bajo" se aplica aquí a radicales con 5 átomos de carbono a lo sumo.

25.

Los radicales B pueden llevar uno o más grupos de sulfo y estar además substituídos ulteriormente, por ejemplo con alquilo de peso molecular bajo, alcoxilo, alquilsulfonilo, sulfonamido, N-alquil- o N,N-dialquil-sulfonamido de peso molecular bajo, cloro, bromo, nitro, ciano, arilazo (en particular, fenilazo, sulfofenilazo o sulfonaftilazo) y arilazoarilenazo (como sulfofenilazofenilenazo o sulfonaftilazofenilenazo).

El radical -D-Y- se deriva sobre todo de los componentes de copulación siguientes: fenoles, naftenos, naftilaminas, pirazolonas, pirazoliminas, piridonas y asimismo amidas (en particular, anilidas) de ácido acetoacético, lo mismo que de derivados de ácido barbitúrico y de oxiquinolinas.

5.

Los radicales A tienen uno de los significados que se han indicado para el símbolo B o bien se derivan de aminoácidos alifáticos o cicloalifáticos. En el último caso q debe ser igual a 2 y A es preferentemente cada vez un radical alquilénico o alquenilénico, eventualmente substituído, o un radical cicloalquilénico. Cuando A es un radical alquilénico, éste tiene preferentemente de 1 a 11 átomos de C y

10.

como substituyentes entran en cuenta el grupo de hidroxilo, metilmercapto, metilsulfonilo o sulfo, radicales arílicos, en particular fenilo o fenilo substituído (como por ejemplo hidroxifenilo o bien fenilo substituído con alquilo o alcoxilo de peso molecular bajo), o por último radicales heterocíclicos (como

15.

imidazolilo o indolilo). Cuando A es un radical alquenilénico, se trata por ejemplo del radical vinilénico o del radical fenilvinilénico. En calidad de radical cicloalquilénico entra en cuenta sobre todo el grupo ciclohexilénico.

20.

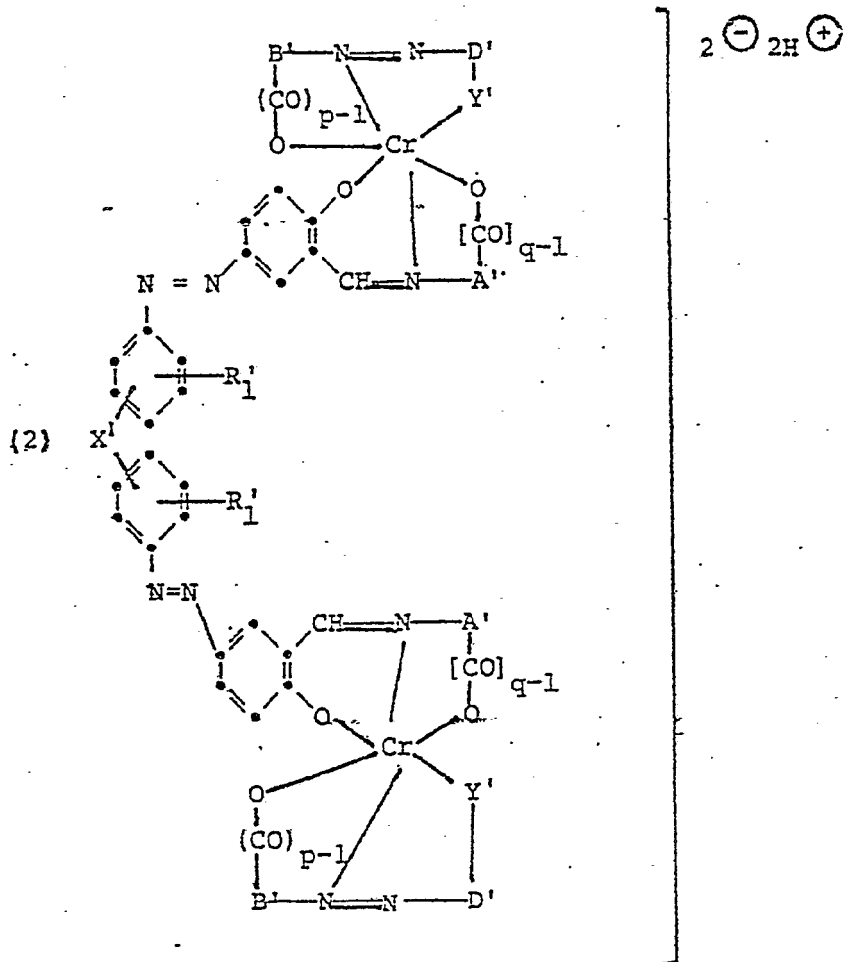
25.

Tienen interés particular los α - y β -aminoácidos; es decir, A es de preferencia un radical metilénico o etilénico, eventualmente substituído.

Aminoácidos apropiados están descritos por ejemplo en Greenstein y Winitz, "Chemistry of Amino Acids", Wiley (1961).

5. Esta solicitud atañe especialmente a los compuestos de la fórmula (1) en los que Y es un átomo de oxígeno o el grupo NH, y sobre todo a los complejos de cromo que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula

10.



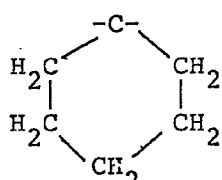
15.

{2}

20.

25.

en la que

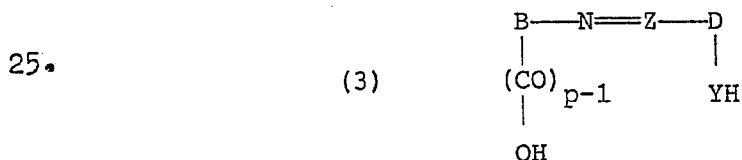
5. X' significa un enlace directo o un puente de la fórmula $-\text{CH}_2-$, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, 
10. Y' significa, independientemente de uno a otro caso, un átomo de oxígeno o el grupo $-\text{NH}$,
- R'₁ significa, independientemente de uno a otro caso, hidrógeno, el grupo sulfo, cloro, metilo o metoxilo,
15. p significa 1 ó 2,
q significa 1 ó 2,
20. B' significa cada vez, independientemente de uno a otro caso, un radical fenílico o naftílico, eventualmente substituído con grupos de sulfo, arilazo, alquilo o alcoxilo, cloro, bromo, nitro o ciano, y
25. D' significa, independientemente de uno a otro caso, un radical fenílico, eventualmente substituído con hidroxilo, alquilo o alcoxilo, un radical naftílico, eventualmente substituído con cloro, acilamino o sulfo, el radical de una 1-aril-3-metilpirazol-5-ona o el radical de una anilida de ácido acetoacético, eventualmente subs-

tituída en el núcleo anilídico con sulfo, nitro, cloro, bromo, alquilo o alcoxilo, además de que

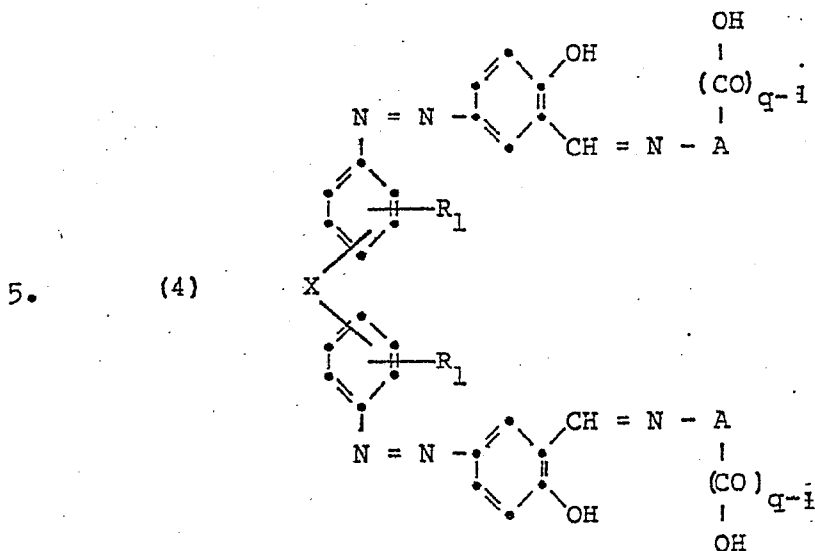
5. A' tiene, en el caso de que q sea igual a 1, cada vez uno de los significados que se han indicado para B'; o, en el caso de que q sea igual a 2, cada vez significa un grupo alquilénico, eventualmente substituído, por ejemplo con hidroxilo, metilmercapto, metilsulfonilo, sulfo, fenilo, hidroxifenilo, imidazolilo o indolilo.

10. Con "alquilo" y "alcoxilo" se significan aquí radicales de peso molecular bajo. Con "acilamino" se designan radicales alcanoilamínicos, alquilsulfonilamínicos y alcocarbonilamínicos de peso molecular bajo, lo mismo que radicales aroilamínicos y arilsulfonilamínicos; y la expresión "arilo" comprende sobre todo naftilo, naftilo substituído con 1 a 3 grupos de sulfo y asimismo, en particular, fenilo y fenilo substituído con cloro, bromo, metilo, etilo, metoxilo, nitro o sulfo.

15. Los nuevos compuestos se sintetizan haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



o de la fórmula



10.

donde

R_1 , X, Y, Z, A, B, D, \underline{p} y \underline{q}

tienen el mismo significado que en la fórmula (1),

15.

con un agente donador de cromo, para formar el complejo de cromo 1:1, o bien, en el caso de la fórmula (4), para formar el complejo de cromo que contiene 2 átomos de cromo por molécula; y haciendo reaccionar éste a continuación con el compuesto no metalizado de la fórmula (4) o (3), para lo cual los productos de partida deben contener de 2 a 8 grupos de sulfo.

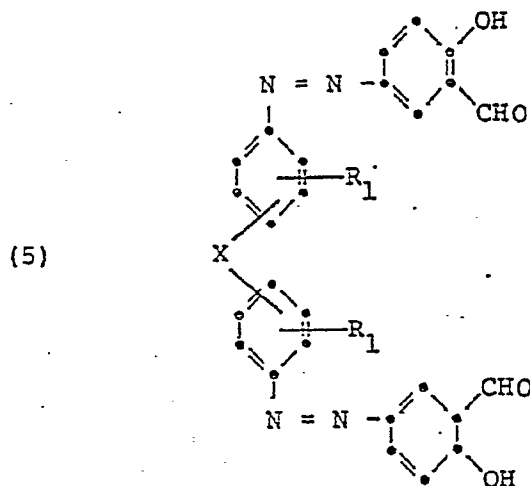
20.

De preferencia se sintetiza primeramente el complejo de cromo 1:1 del compuesto de la fórmula (3) y se hace reaccionar éste con la bis-azometina de la fórmula (4) en la relación de 2:1. De conveniencia esta última se produce in situ en la mezcla reaccional.

25. Para ello se procede a hacer reaccionar el complejo de

cromo 1:1 del compuesto de la fórmula (3) con una mezcla de un dialdehído de la fórmula

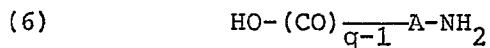
5.



10.

y 2 equivalentes de una amina, o respectivamente un aminoácido, de la fórmula

15.



en la que

X, R₁, q y A tienen el mismo significado que en la fórmula (1).

20.

Un grupo preferido de los compuestos a que se refiere esta solicitud son aquellos en los que X constituye un enlace directo o un elemento de puente de la fórmula -SO₂-, -CH₂-, -CH=CH- o -O-.

25.

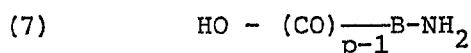
Se prefieren además los compuestos de la fórmula (2) en los que los radicales R₁ significan hidrógeno o sulfo, porque se obtienen sumamente bien.

Presentan también interés especial los compuestos de la fórmula (1), o respectivamente (2),

en los que $q = 2$ y A, o respectivamente A', significa un radical alifático o cicloalifático, en particular un grupo alquilénico, eventualmente sustituido.

5. En el caso de que en los compuestos de la fórmula (2) q sea igual a 1, A' es en cambio preferentemente un radical fenílico sustituido con nitro o sulfo o con nitro y sulfo.

10. Los compuestos de partida de la fórmula (3) se sintetizan de la manera corriente. Siempre que Z sea un átomo de nitrógeno, se diazoa una amina de la fórmula



15. y se la copula con un componente de copulación de la fórmula



Componentes diazoicos de la fórmula (7) adecuados son, por ejemplo:

20. el ácido antranílico,
el ácido 4- o 5-sulfo- y 4- o 5-sulfoamido-antranílico,
el 2-amino-1-hidroxibenceno,
el 4-cloro- y el 4,6-dicloro-2-amino-1-hidroxibenceno,
25. el 4- o 5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno,
el 4-cloro-, el 4-metil- y el 4-acetilamino-6-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno,

- el 6-acetilamino- y el 6-cloro-4-nitro-2-amino-1-
-hidroxibenceno,
- el 4-ciano-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4-metoxi-2-amino-1-hidroxibenceno,
5. la 2-amino-1-hidroxibencen-5-metil- y -5-bencil-
sulfona,
- la 2-amino-1-hidroxibencen-4-metil-, -etil-, -cloro-
metil- y -butil-sulfona,
- la 5-nitro- y la 6-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-4-
10. -metilsulfona,
- la 2-amino-1-hidroxibencen-4- o -5-sulfamida,
- la 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfo-N-metil- y
-sulfo-N- β -hidroxi-etilamida,
- la 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfanilida,
15. el 4-metoxi-5-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4-metil-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 4-cloro-5-nitro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 3,4,6-tricloro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- el 6-acetilamino-4-cloro-2-amino-1-hidroxibenceno,,
20. el 4,6-dinitro-2-amino-1-hidroxibenceno,
- la amida de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-
-6-sulfónico,
- la 2-amino-1-hidroxibencen-4- o -5-sulfoantranilida,
- el ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4- o -5-sulfónico,
25. el ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico,
- el ácido 5-nitro- o 6-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-
-4-sulfónico,
- el ácido 4-cloro-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico,

- el ácido 1-amino-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico,
el ácido 1-amino-2-hidroxi-6-nitronaftalin-4-sulfónico,
5. el 4-(4'- o 3'-sulfofenilazo)-2-amino-1-hidroxibenceno,
el 4-(3'-sulfonamidofenilazo)-2-amino-1-hidroxibenceno,
el 4-(4'-fenilazofenilazo)-2-amino-1-hidroxibenceno y
10. el ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4,6-disulfónico.

En lugar de las aminas de la fórmula (7) que se han mencionado antes entran también en consideración como componentes diazoicos los compuestos metoxílicos correspondientes, como la anisidina, la 15. 4- o 5-cloroanisidina, la 4- o 5-nitroanisidina o el ácido anisidino-4- o -5-sulfónico, en cuyo caso el grupo metoxílico se convierte en grupo OH durante la cromación.

Tienen interés especial los compuestos en los que B, o respectivamente B', es un radical fenílico o naftílico portador de grupos nitro y/o sulfo. 20.

El radical D, o respectivamente D', se deriva en particular de los grupos siguientes de componentes de copulación:

25. - naftenos, que eventualmente están substituídos con cloro o grupos de acilamino, amino, sulfo, sulfonamido o grupos sulfonamídicos y sulfónicos N-mono- o N,N-disubstituídos, en cuyo caso estos

grupos tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes;

5.

- naftilaminas, que eventualmente están substituídas con grupos de sulfo o sulfonamido o con grupos sulfonamídicos o sulfónicos mono- o di-substituídos;

10.

- 5-pirazolonas o 5-aminopirazoles, que preferentemente tienen en posición 1 un radical fenílico o naftílico, eventualmente substituído con cloro, nitro, grupos alquílicos y alcoxílicos de peso molecular bajo, grupos sulfonamídicos, grupos sulfonamídicos N-alquilados, grupos sulfónicos o, en particular, sulfo;

15.

- anilidas de ácido acetoacético y anilidas de ácido benzoilacético, que eventualmente pueden estar substituídas en el núcleo anilídico con cloro, bromo, grupos alquílicos y alcoxílicos de peso molecular bajo, grupos sulfónicos, grupos sulfonamídicos o grupos sulfonamídicos y sulfónicos N-mono- o N,N-di-substituídos;

20.

- fenoles que están substituídos con grupos acilamínicos de peso molecular bajo y/o con grupos alquílicos, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, y que copulan en posición ortho;

25.

- 2,6-dihidroxi-3-ciano- o -carbonamido-4-alquilpiridinas y 6-hidroxi-2-piridonas, que están substituídas en posición 1 por alquilo de peso molecu-

- lar bajo, eventualmente substituído, por ejemplo metilo, isopropilo, β -hidroxietilo, β -aminoetilo o γ -isopropoxipropilo, y que llevan en posición 3 un grupo de ciano o carbonamido y en posición 4 un grupo alquílico de peso molecular bajo. en particular metilo;
5. - ácido barbitúrico y ácidos barbitúricos substituidos en los átomos de nitrógeno con alquilo de peso molecular bajo o arilo, en particular fenilo;
10. - dioxiquinolinas.

Ejemplos de tales componentes de copulación

son:

- 2-nafteno,
15. 1,3- o 1,5-dihidroxi-naftalina,
- 2-naften-6- β -hidroxietilsulfona,
- 1-nafteno,
- 1-acetil-amino-7-nafteno,
- 1-propionil-amino-7-nafteno,
- 1-carbometoxiamino-7-nafteno,
20. 1-carboetoxiamino-7-nafteno,
- 1-carbopropoxiamino-7-nafteno,
- 1-dimetilaminosulfonil-amino-7-nafteno,
- 6-acetil-2-nafteno,
- ácido 2-naften-3-, -4-, -5-, -6-, -7- o -8-sulfónico,
25. ácido 1-naften-3-, -4- o -5-sulfónico,
- 4-metil-1-nafteno,
- 4-metoxi-1-nafteno,
- 4-acetil-1-nafteno,

- 1-naften-3-, -4- o -5-sulfonamida,
2-naften-3-, -4-, -5-, -6-, -7- o -8-sulfonamida,
5,8-dicloro-1-nafteno,
5-cloro-1-nafteno,
5. 2-naftilamina,
ácido 2-naftilamino-1-sulfónico,
ácido 1-naftilamino-4- o -5-sulfónico,
ácido 2-aminonaftalin-7-sulfónico,
1-naftilamino-4-sulfonamida,
10. 2-aminonaftalin-6-sulfonamida,
2-fenilaminonaftalina,
2-(3'-clorofenil)-aminonaftalina,
N-metilamida de ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico,
15. 1,3-dimetilpirazol-5-ona,
3-metilpirazol-5-ona,
1-fenil-3-metilpirazol-5-ona,
1-fenil-5-pirazolon-3-carbonamida,
1-(2'-, 3'- o 4'-metilfenil)-3-metilpirazol-5-ona,
20. 1-{3'- o 4'-(β -hidroxietilsulfonil)-fenil}-3-metilpi-
razol-5-ona,
1-(2',3' o 4'-sulfofenil)-3-metilpirazol-5-ona,
1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)-3-metilpirazol-5-ona,
1-(2'- o 4'-metoxifenil)-3-metilpirazol-5-ona,
25. 1-(2'-, 3'- o 4'-clorofenil)-3-metilpirazol-5-ona,
1-(2'-, 3'- o 4'-nitrofenil)-3-metilpirazol-5-ona,
1-(2'-, 5'- o 3'-, 4'-diclorofenil)-3-metilpirazol-5-ona,
1-(2'-, 3'- o 4'-sulfamoilfenil)-3-metilpirazol-5-ona,

- 1-(2', 5'-dicloro-4'-sulfofenil)-3-metilpirazol-5-ona,
1-(2'-, 3'- o 4'-metilsulfonilfenil)-3-metilpirazol-
-5-ona,
1-(2'-, 3'- o 4'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol,
5. 1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)-3-metil-5-aminopirazol,
acetoacetanilida,
ácido acetoacetanilido-4-sulfónico,
acetoacet-o-anisidida,
acetoacet-o-toluidida,
10. acetoacet-o-cloroanilida,
acetoacet-anilido-3 o 4-sulfonamida,
acetoacet-m-xilidida,
tetralol,
4-metil-fenol,
15. 3-dialquilaminofenol, en particular 3-dimetilamino- y
3-dietilamino-fenol,
4-butilfenol,
4-amilfenol, en particular 4-terciamilfenol,
2-isopropil-4-metilfenol,
20. 2- o 3-acetilamino-4-metilfenol,
2-metoxicarbonilamino-4-metilfenol,
2-etoxicarbonilamino-4-metilfenol y 3,4-dimetilfenol,
resorcina,
2,6-dihidroxi-3-ciano-4-metilpiridina,
25. 1-metil-3-ciano-4-etil-6-hidroxipiridona,
1-amino-3-ciano-4-metil-6-hidroxipiridona,
1-fenil-3-carbonamido-4-metil-6-hidroxipiridona,
ácido barbitúrico y
2,4-dihidroxiquinolina.

De preferencia D, o respectivamente D',
es un radical naftílico, eventualmente substituído
con sulfo o con amino y sulfo, o un radical fenílico,
eventualmente substituído con alquilo de peso molecu-
lar bajo.

5

Siempre que Z sea un grupo -CH, se hace
reaccionar una amina de la fórmula (7) con un o-hi-
droxibenzaldehído o un o-hidroxinaftaldehído. Aldehí-
dos apropiados son, por ejemplo:

10

el 2-hidroxi-1-naftaldehído,
el 1-hidroxi-2-naftaldehído,
el 2-hidroxibenzaldehído,
el 3- y 5-metil-2-hidroxibenzaldehído,
el 3,5-dimetil-2-hidroxibenzaldehído,

15

el 5-butil-2-hidroxibenzaldehído,
el 5-cloro- o 5-bromo-2-hidroxibenzaldehído,
el 3-cloro-2-hidroxibenzaldehído,
el 3,5-dicloro-2-hidroxibenzaldehído,
el 5-sulfo-2-hidroxibenzaldehído,

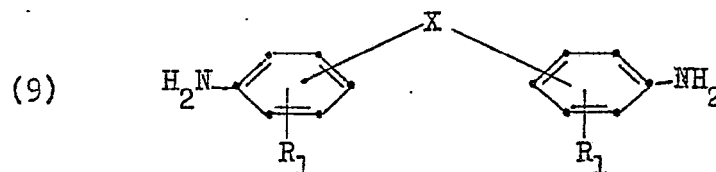
20

el 3-metil-5-cloro-2-hidroxibenzaldehído

y asimismo los aldehídos derivables de ellos, substi-
tuídos con arilazo o arilazoarilenazo.

Los dialdehídos de la fórmula (5) se ob-
tienen tetrazoando una diamina de la fórmula

25



y copulándola con 2 equivalentes de aldehído salicí-
lico.

Diaminas de la fórmula (9) apropiadas son,
por ejemplo:

- 5 el 4,4'-diaminodifenilo,
 el ácido 2,2'-diaminodifenil-4,4'-disulfónico,
 el ácido 4,4'-diaminodifenil-3-sulfónico,
 el ácido 4,4'-diaminodifenil-2,2'- o 3,3'-disulfónico,
 el 4,4'-diamino-3,3'-dimetoxidifenilo,
10 el 4,4'-diamino-3,3' o 2,2'-dimetildifenilo,
 la 3,3'- o 4,4'-diaminodifenilsulfona,
 la 4,4'-diamino-benzofenona,
 el éter 4,4'-diaminodifenílico,
 el sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo,
15 el sulfóxido de 4,4'-diamino-difenilo,
 la 4,4'-diaminodifenilamina,
 el ácido 4,4'-diaminodifenil-2-sulfónico,
 el 4,4'-diaminobencilo,
 la 3,3'- o 4,4'-diaminobenzoanilida,
20 el ácido 3,3'-diamino-benzanilido-4-sulfónico,
 el ácido 4,4'-diaminobenzanilido-3-sulfónico,
 la 3,3'- o 4,4'-diaminodifenilurea,
 el ácido 4,4'-diaminodifenilureido-3,3'-disulfónico,
 la 4,4'-diaminodifenil-tiourea,
25 la 4,4'-diaminobencen-sulfanilida,
 la 3,3'- o 4,4'-diaminodifenildisulfimida,
 la 4,4'-dicloro-3,3'-diaminodifenildisulfimida,
 el 4,4'-diaminoazobenceno,

- el ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico,
el 4,4'-diamino-difenilmetano,
el 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-difenilmetano,
el 3,3'-diamino-4,4'-dimetildifenilmetano,
5 el 4,4'-diaminotrifenilmetano,
el 4,4'-diaminodifeniletano,
el 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-difeniletano,
el 2,2-bis-(4'-aminofenil)-propano,
el 1,1-bis-(4'-aminofenil)-ciclohexano y
10 el 1,1-bis-(4'-amino-3'-metil-fenil)-ciclohexano.

Para la síntesis de la bis-azometina se condensan los dialdehídos de la fórmula (5) con 2 equivalentes de una amina o un aminoácido de la fórmula (6). A título de compuestos de la fórmula (6) entran en cuenta de una parte las mismas aminas aromáticas que para los componentes diazoicos de la fórmula (7) y de otra parte aminoácidos alifáticos o cicloalifáticos.

15

Como ejemplos de tales aminoácidos cabe señalar:

20

- la glicocola,
la α -alanina,
la β -alanina,
el ácido 4-aminobutírico,
25 el ácido 5-aminovaleriánico,
el ácido 6-aminocaprónico,
el ácido 7-aminocheptánico,
el ácido 8-aminocaprílico,

el ácido 11-aminoundecánico,
el ácido 12-aminoláurico,
la serina,
la 5-bencilcisteína,
5 la fenilglicina,
la fenilalanina,
la norleucina,
la norvalina,
la leucina,
10 la lisina,
la metionina,
la metioninsulfona,
la treonina,
la histidina,
15 el triptófano,
la tirosina y
el ácido 2-aminociclohexancarboxílico.

Es conveniente que no se aísle la bis-azo-
20 metina, sino que se la produzca in situ en la misma
mezcla reaccional en que se la adiciona al complejo de
cromo 1:1 del compuesto de la fórmula (3).

Se prefieren especialmente como aminoácidos
25 de la fórmula (6) la glicocola, la α -alanina y la β -ala-
nina. De las aminas aromáticas de la fórmula (6) tienen
interés sobre todo aquellas en las que q es igual a 1
y A significa un radical fenilénico substituído con
nitro y/o con sulfo.

De preferencia los productos de partida se eligen de modo que el complejo listo contenga de 2 a 6 grupos de sulfo.

5 La síntesis del complejo de cromo 1:1 del compuesto de la fórmula (3), o respectivamente (4), se realiza por métodos usuales, ya de sí conocidos, por ejemplo haciendo reaccionar en medio ácido con una sal del cromo trivalente, como el formiato de cromo, el sulfato de cromo, el hexahidrato de cloruro
10 de cromo o el fluoruro de cromo, a temperatura de ebullición o, eventualmente, a temperaturas que superen los 100° C. El cromo trivalente puede también ser producido en la mezcla reaccional a partir de compuestos de cromo VI, por ejemplo del cromato, si al mismo
15 tiempo se añade un agente reductor. La metalización puede efectuarse en disolventes acuosos, orgánicoacu-
sosos o puramente orgánicos, como alcoholes o cetonas, eventualmente con adición de solubilizantes o de substancias aceleradoras de la cromación.

20 La reacción del complejo de cromo 1:1 de los compuestos de la fórmula (3), o respectivamente (4), con los compuestos desmetalizados de la fórmula (4), o respectivamente (3), o bien la reacción en crisol
único entre un complejo de cromo 1:1 de un compuesto
25 de la fórmula (3), una amina o un aminoácido de la fórmula (6) y un dialdehído de la fórmula (5), se efectúa convenientemente en medio neutro hasta débilmente

5 alcalino, en recipiente abierto o cerrado y a temperatura elevada, por ejemplo a temperaturas entre 50° C y 120° C. Se puede actuar en disolventes orgánicos, por ejemplo en alcoholes o cetonas, o bien en solución acuosa, en cuyo caso adiciones de disolventes, como por ejemplo de alcoholes, formamida, etc., pueden en ocasiones favorecer la reacción. Se recomienda en general hacer reaccionar entre sí las cantidades más estequiométricas que sea posible del complejo cromado, 10 1:1 y del colorante desmetalizado. Un exceso del colorante metalizado tiene normalmente repercusión menos perjudicial que un exceso de colorante desmetalizado.

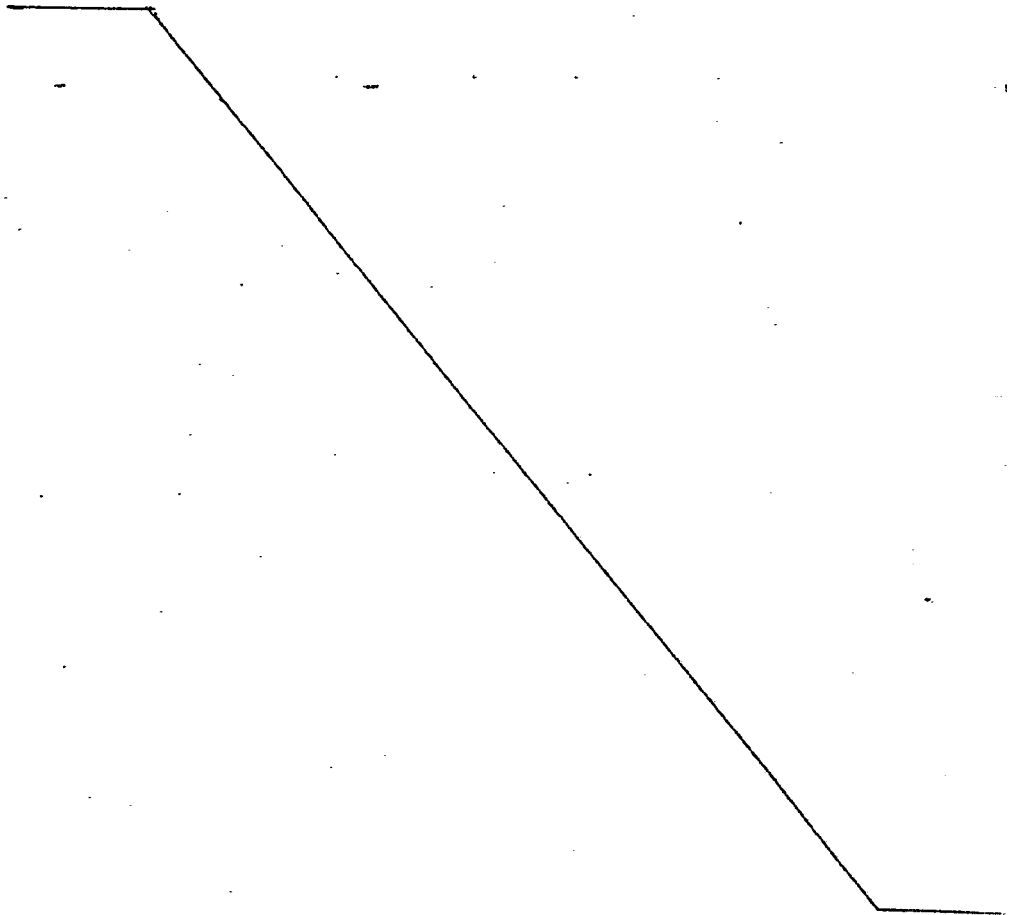
15 En lugar de un complejo de cromo 1:1 homogéneo puede utilizarse también una mezcla de diversos complejos de cromo o una mezcla de diversos dialdehídos y aminas.

20 Los nuevos complejos mixtos cromados que se obtienen por este procedimiento se aíslan ventajosamente en forma de sus sales, en particular las alcalinas, como las de litio o potasio, pero sobre todo las de sodio, o también las amónicas. Son aptos para teñir los más diversos materiales de poliamida natural o sintética, como lana o fibras de poliamida sintética, pero sobre todo para teñir el cuero. Según la constitución son aptos también para teñir materiales de contenido celulósico, como por ejemplo algodón y papel.

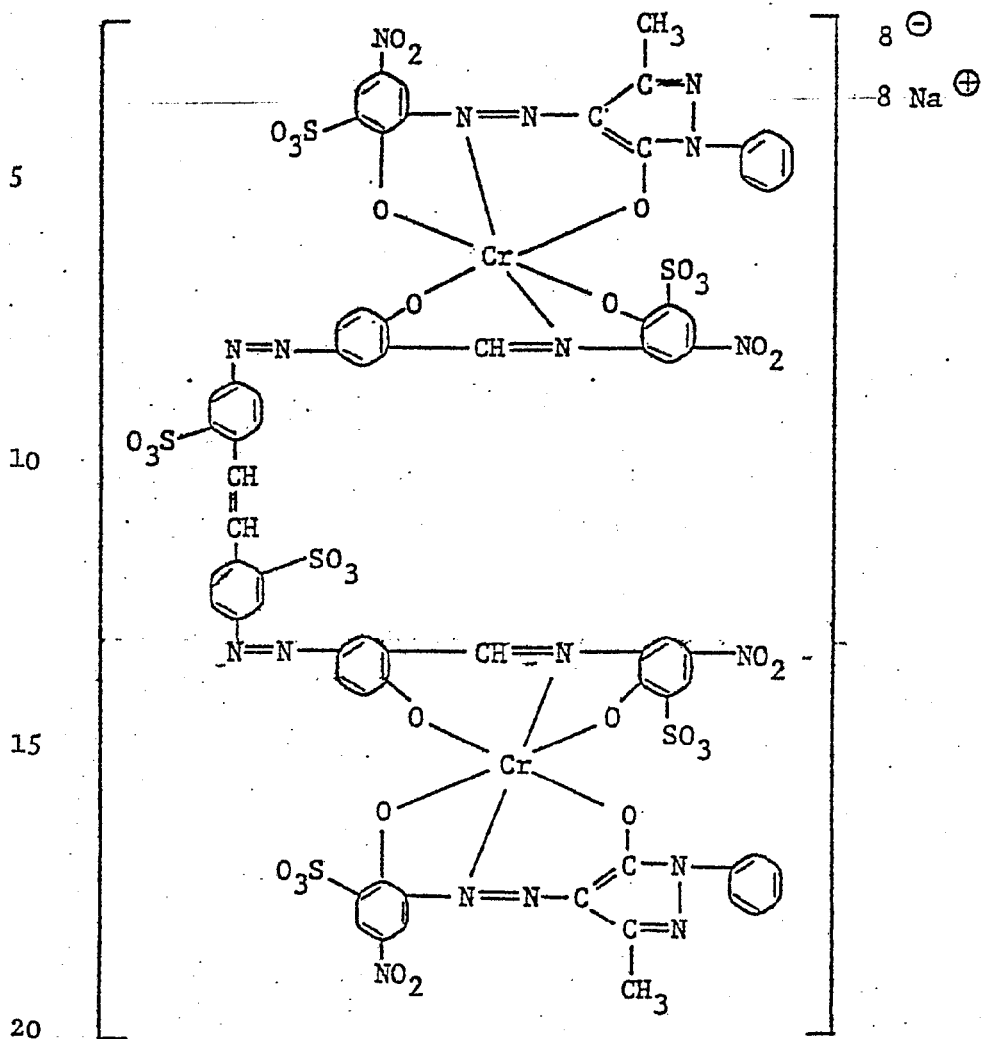
25 Los nuevos compuestos tienen colorido intenso y cubren bien. Presentan buen poder de infusión al mismo

tiempo que buenas propiedades de solidez, como resistencia al lavado, al agua, al sudor, al frote, a la difusión, a la luz y a los álcalis. Merece mención especial la buena capacidad de estructuración sobre
5 diversas clases de cuero, tanto el puramente cromado como el recurtido con curtientes vegetales o sintéticos. Con ellos se obtienen matices vigorosos, anaranjados hasta pardos y oliváceos.

En los ejemplos que siguen, las partes
10 significan, mientras no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.



Ejemplo 1

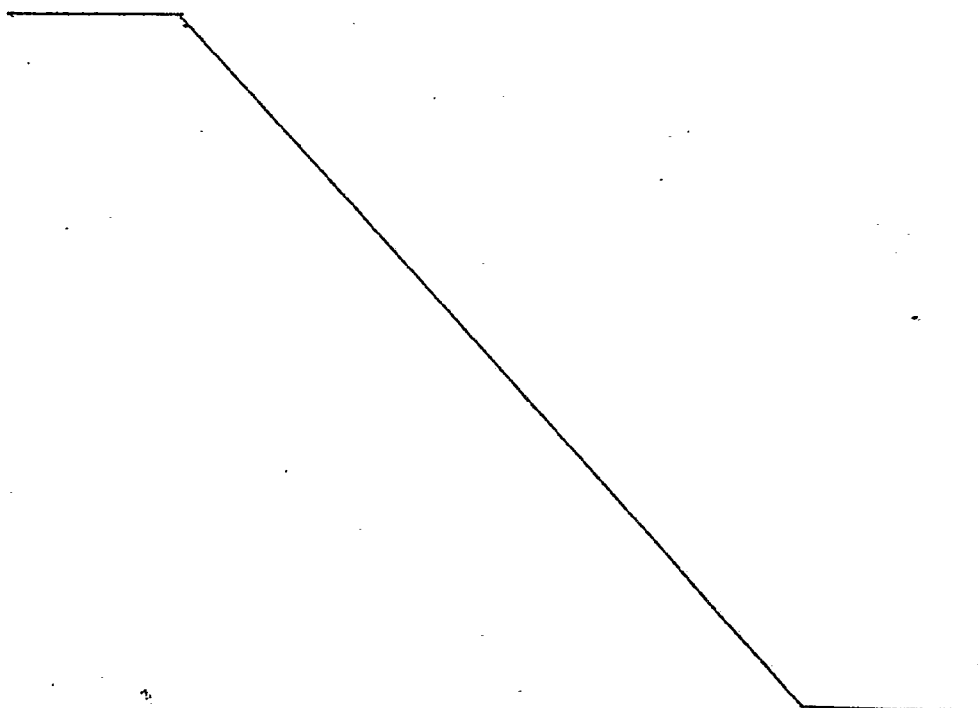


25

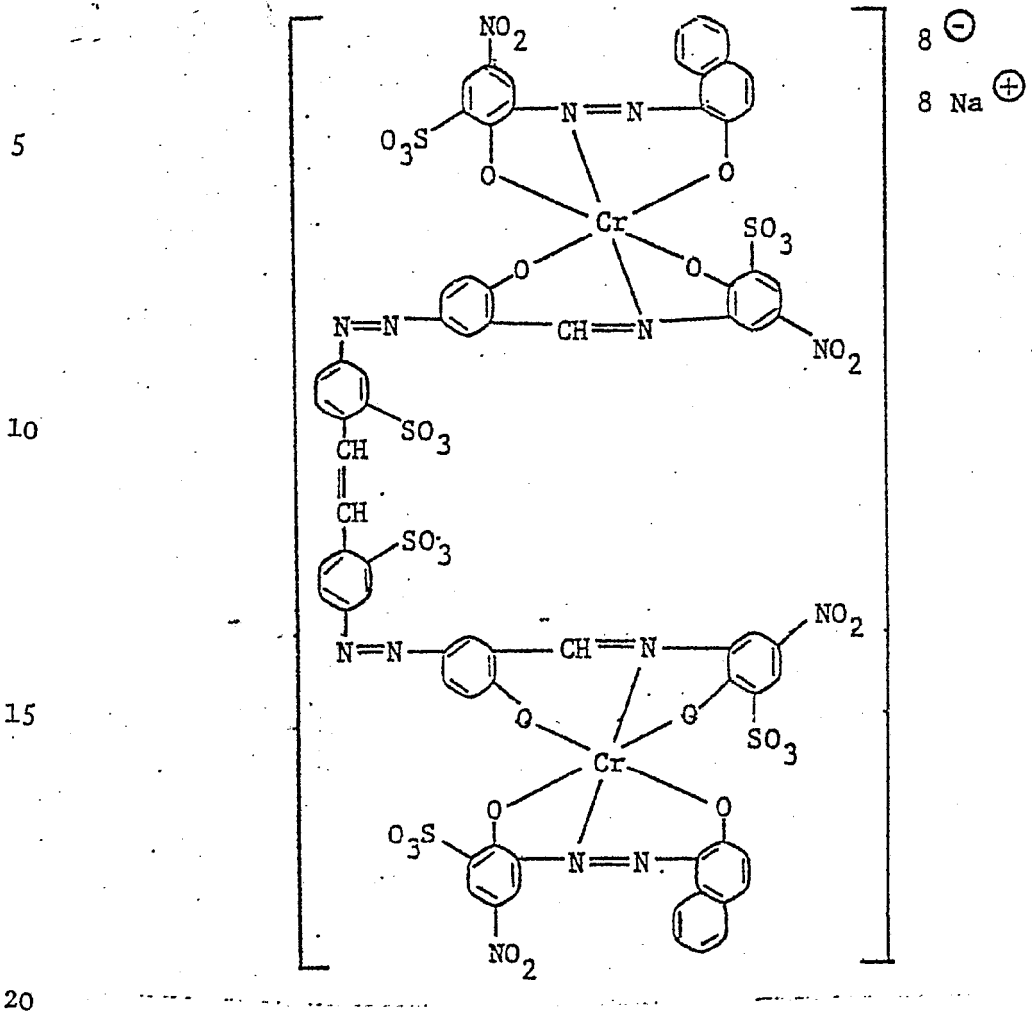
Se agitan en 750 volúmenes de etilenglicol, a temperatura de 120 a 125°, 41,9 partes del colorante monoazoico a base de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxi-bencen-6-sulfónico, diazoado, y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, junto con 26,7 partes de hexahidrato de cloruro crómico, hasta que desaparece el compuesto de partida. La solución obtenida de complejo de cromo del tipo de 1 átomo de cromo por 1 molécula de colorante se trata

a continuación, a temperatura de 80 a 85°, con 23,4 partes de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico y 31,8 partes del producto de copulación de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, diazoado, y aldehído salicílico y se mantiene a dicha temperatura hasta que se termina la reacción de adición. Se ajusta el pH de la mezcla reaccional a un índice de 7 a 7,5 por adición de lejía 5 N de sosa cáustica y se le mantiene a este nivel. Luego se precipita por adición de solución de cloruro sódico, saturada, el nuevo colorante cromado, se le separa por filtración y se le seca cuidadosamente.

Constituye un polvo obscuro que se disuelve en agua dando color anaranjado y que tiñe el cuero en tonos anaranjados de buenas propiedades generales de solidez.



Ejemplo 2



Se suspenden en 1000 volúmenes de agua 43,9 partes del compuesto crómico complejo del tipo de 1 átomo de cromo por 1 molécula de colorante, el cual corresponde a 5,2 partes de cromo y 38,9 partes de colorante monoazoico a base de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico, diazoado, y 2-hidroxinaftalina, con 23,4 partes de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico y 31,8 partes del colorante disazoico a base de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-

25

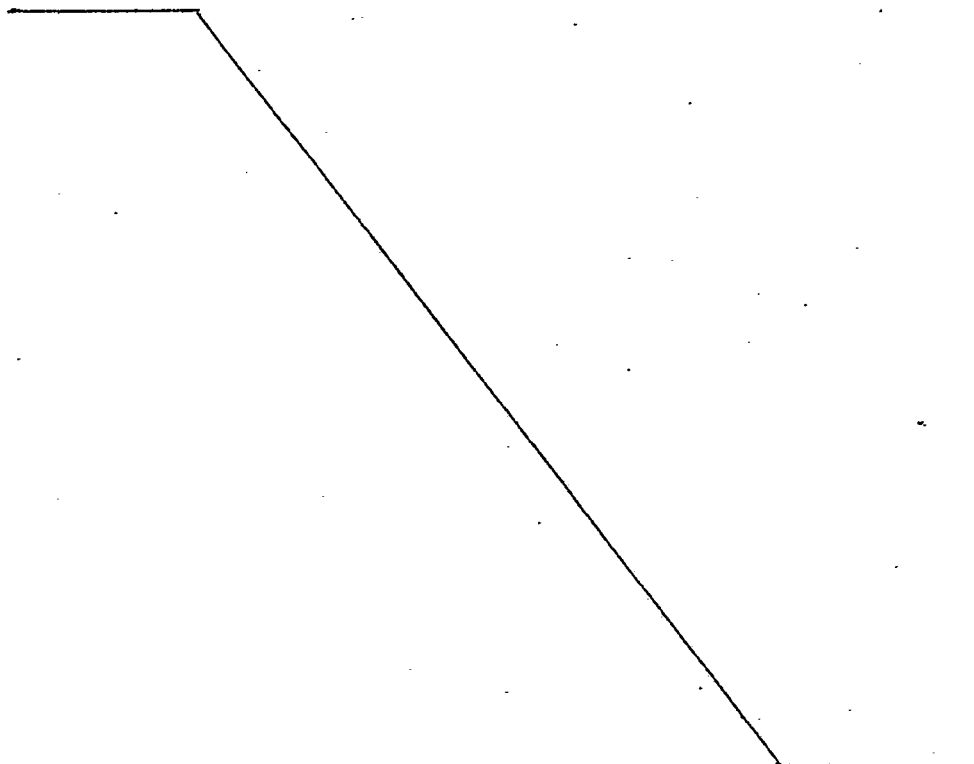
-disulfónico y aldehído salicílico. Se calienta la mezcla reaccional a temperatura de 80 a 85° al mismo tiempo que se eleva el pH de la suspensión hasta 7 - 7,5 por adición de lejía 5 N de sosa cáustica, y se la mantiene a esta temperatura y con pH constante por adición de lejía 5 N de sosa cáustica hasta la desaparición de los productos de partida.

5

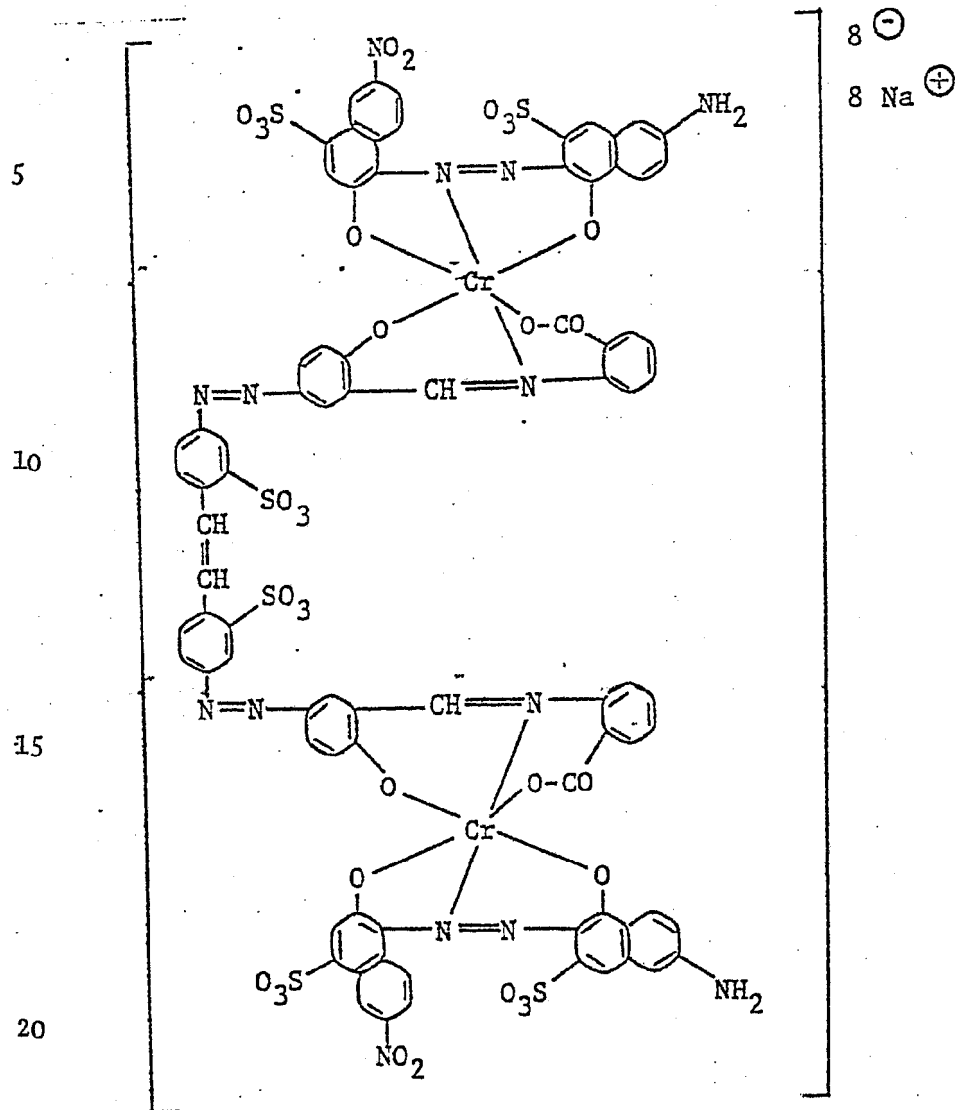
El nuevo colorante cromado se precipita por adición de cloruro sódico. Luego se le separa por filtración y se le lava con solución diluída de cloruro sódico. Después de seco constituye un polvo obscuro, que se disuelve en agua dando color pardo y que tiñe el cuero en tonos pardos de buenas propiedades generales de solidez.

10

15

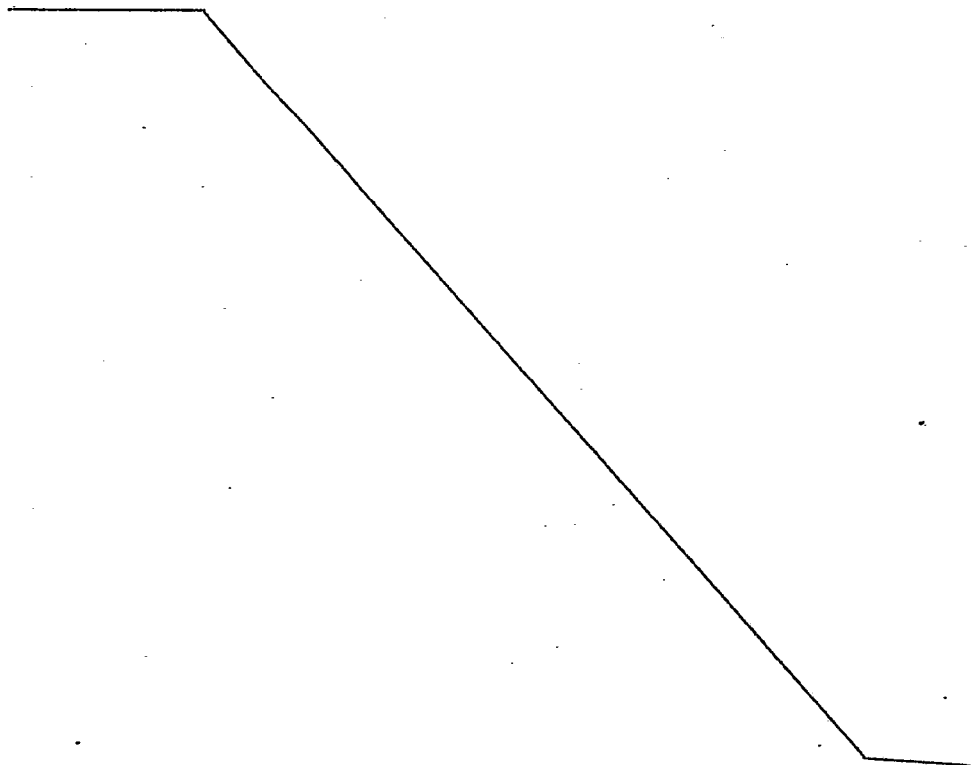


Ejemplo 3

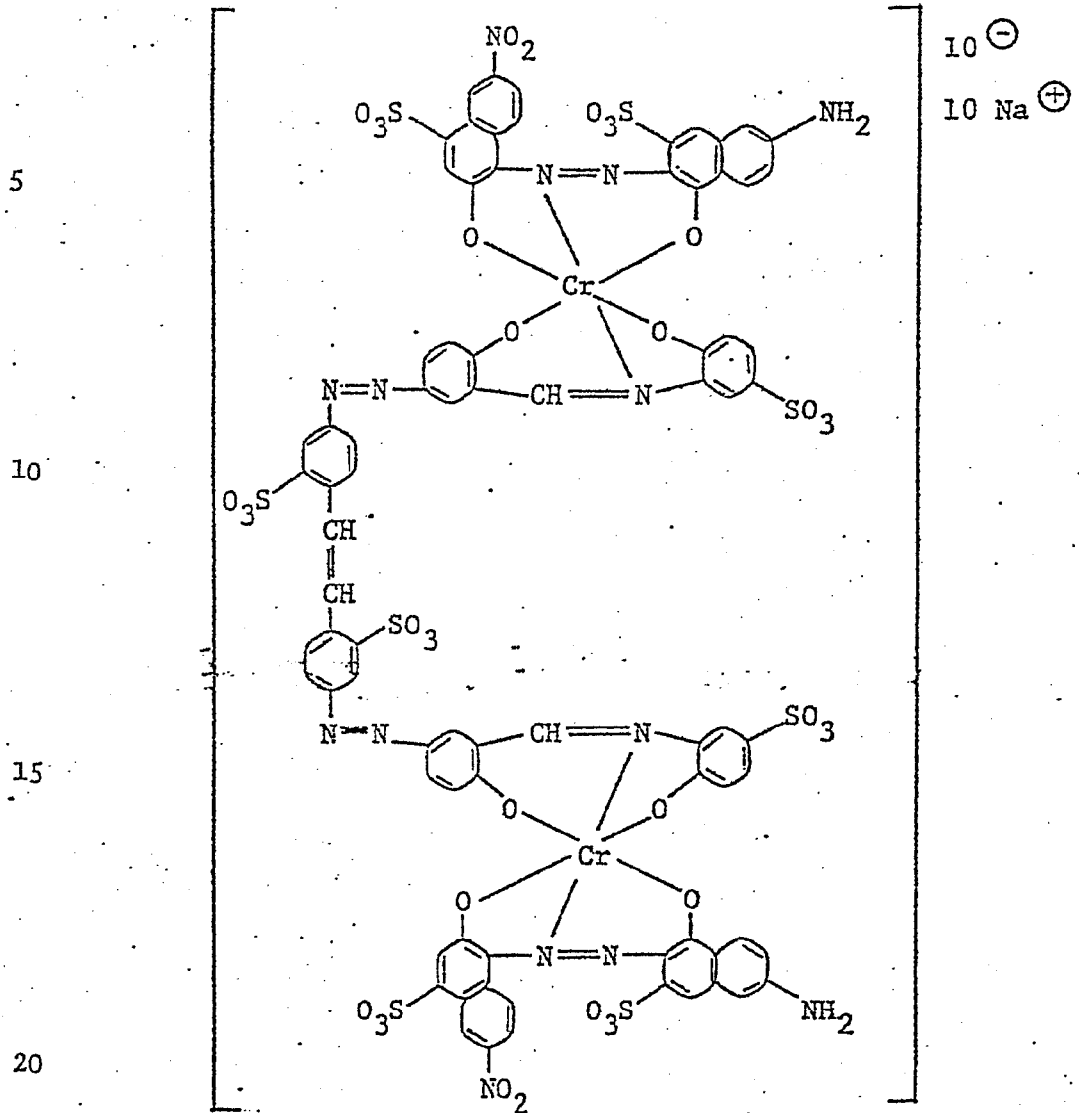


Se suspenden en 750 volúmenes de agua
58,4 partes del compuesto crómico complejo del tipo
25 de 1 átomo de cromo por 1 molécula de colorante, el
cual corresponde a 5,2 partes de cromo y 53,4 partes
de colorante monoazoico a base de ácido 6-nitro-1-
-amino-2-hidroxinaftalin-4-sulfónico, diazoado, y
ácido 2-amino-5-hidroxinaftalin-7-sulfónico, con 13,7

partes de ácido 2-aminobenzoico y 31,8 partes del colorante disazoico a base de ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico y aldehído salicílico. Se calienta luego la mezcla hasta temperatura de 80 a 85° y se eleva el pH de la suspensión hasta 7 - 7,5 por adición de lejía 5 N de sosa cáustica. Se mantiene esta temperatura y el pH constante, por adición de más lejía 5 N de sosa cáustica, hasta que los productos de partida se han desvanecido. A continuación se precipita por adición de cloruro sódico el nuevo colorante cromado formado, se le separa por filtración y se le seca. Después de seco constituye un polvo obscuro, que se disuelve en agua dando color oliváceo y que tiñe el cuero en tonos oliváceos.



Ejemplo 4



Se suspenden en 750 volúmenes de agua
58,4 partes del compuesto crómico complejo del tipo
de 1 átomo de cromo por 1 molécula de colorante, el
cual corresponde a 5,2 partes de cromo y 53,4 partes
del colorante monoazoico a base de ácido 6-nitro-1-
amino-2-hidroxinaftalín-4-sulfónico, diazoado, y
ácido 2-amino-5-hidroxinaftalín-7-sulfónico, con 18,9

partes de ácido 2-amino-1-hidroxibencen-4-sulfónico
y 31,8 partes del colorante disazoico a base de ácido
4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico y aldehído sa-
licílico. Se calienta luego la mezcla hasta tempera-
5 tura de 80 a 85° y se eleva el pH de la solución ob-
tenida hasta 7 - 7,5 por adición de lejía 5 N de sosa
cáustica; se mantiene esta temperatura y constante el
pH por adición de más lejía 5 N de sosa cáustica hasta
10 que los productos de partida han desaparecido y se
aisla por evaporación de la solución el nuevo colo-
rante cromado obtenido. Después de seco constituye
un polvo obscuro, que en baño ácido tiñe el cuero en
tonos pardos de buenas propiedades generales de soli-
dez.

15 Se obtienen otros colorantes de propieda-
des semejantes si de manera análoga se hace reaccionar
el complejo de cromo 1:1 del compuesto indicado en la
columna III de la Tabla I que sigue con la amina indi-
cada en la columna II y los componentes aldehídicos
20 indicados en la columna I. Tales colorantes tiñen el
cuero con los matices que se exponen en la columna IV.

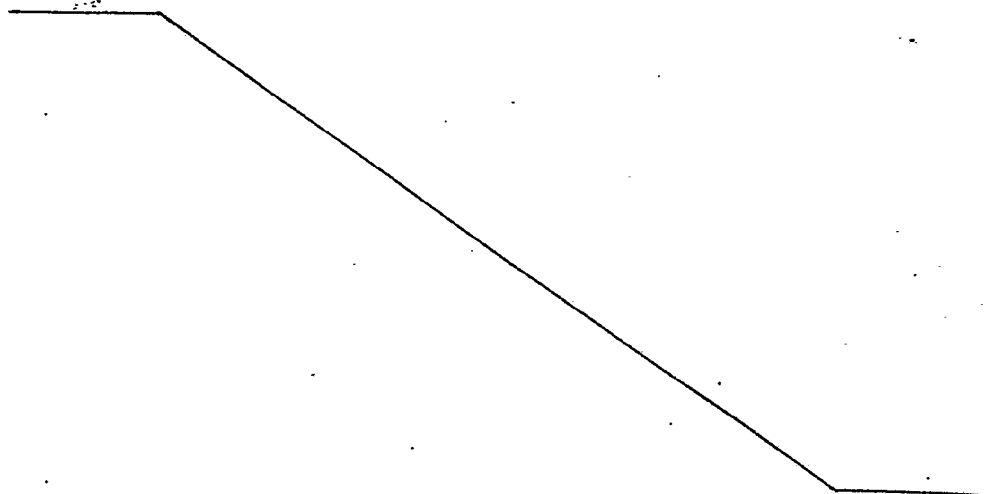
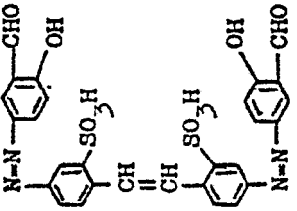
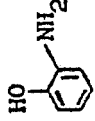
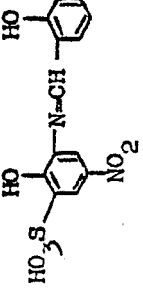
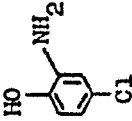
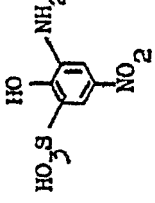
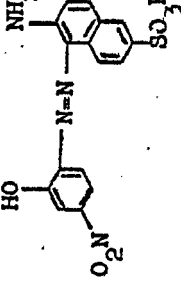
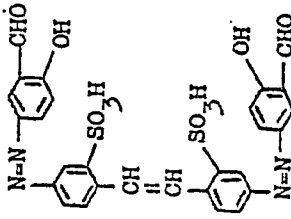
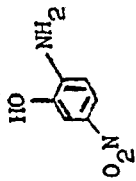
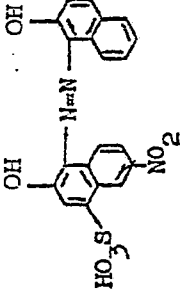
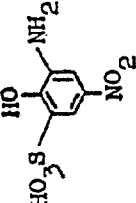
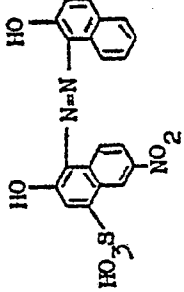
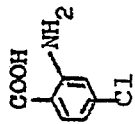
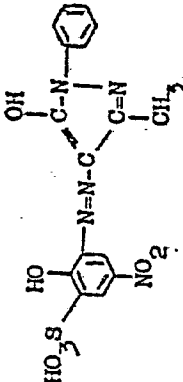
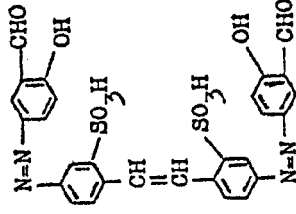
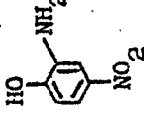
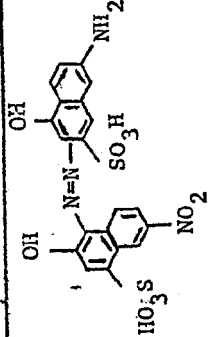
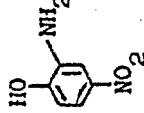
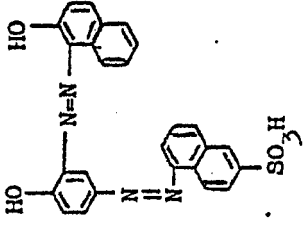
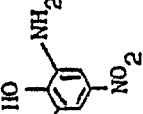
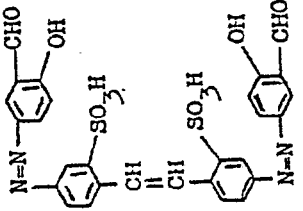
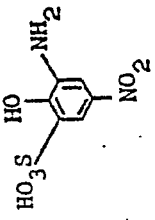
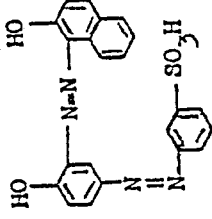
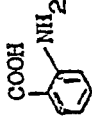
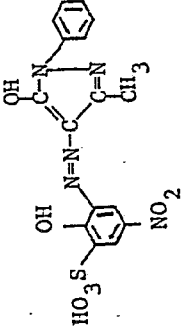
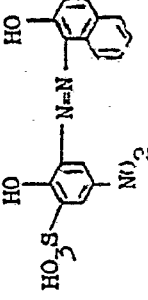


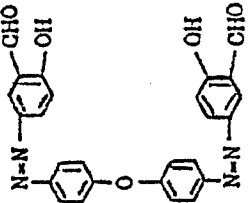
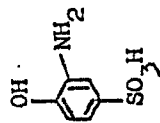
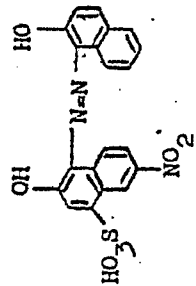
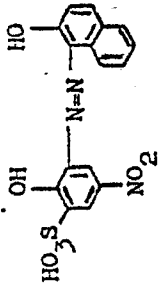
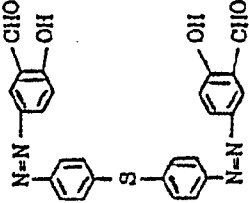
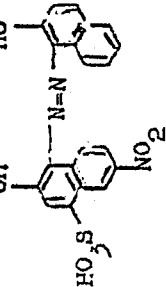
TABLA - 1

nº	I	II	III	IV
1				<p>IV</p> <p>amarillo anaranjado</p>
2	<p>id.</p>		<p>id.</p>	<p>amarillo anaranjado</p>
3	<p>id.</p>			<p>pardo</p>

Nº	I	II	III	IV
4	<p>I</p> 	<p>II</p> 	<p>III</p> 	<p>IV</p> <p>pardo</p>
5	<p>idem</p>			<p>pardo</p>
6	<p>idem</p>			<p>anaranjado</p>

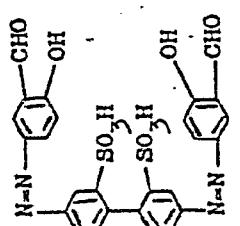
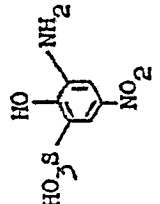
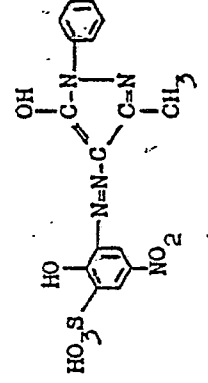
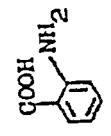
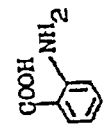
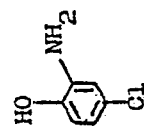
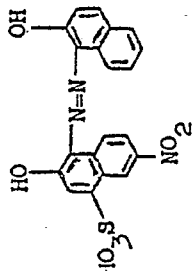
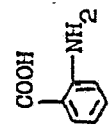
No	I	II	III	IV
7	<p>I</p> 	<p>II</p> 	<p>III</p> 	<p>IV</p> <p>pardo oliváceo</p>
8	<p>id.</p>			<p>pardo</p>
9	<p>id.</p>		<p>id.</p>	<p>pardo</p>

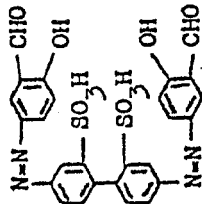
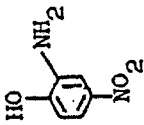
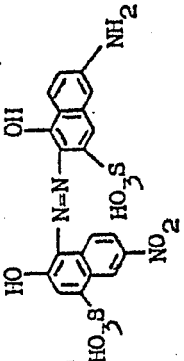
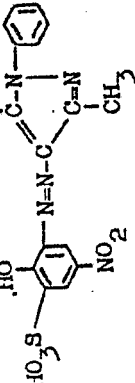
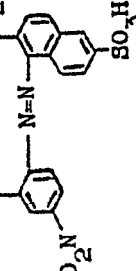
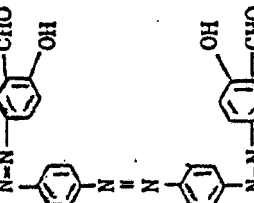
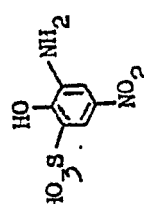
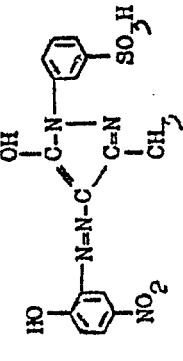
no.	I	II	III	IV
10				<p>pardo</p>
11	<p>id.</p>			<p>anaranjado</p>
12	<p>id.</p>	<p>id.</p>		<p>pardo</p>

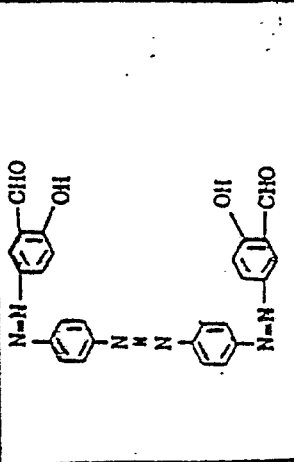
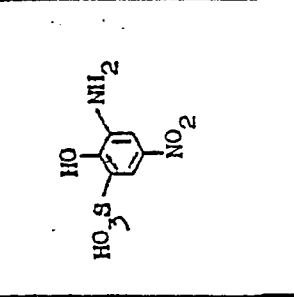
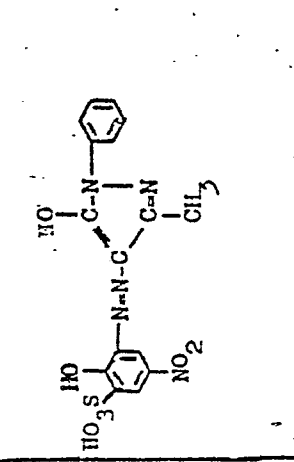
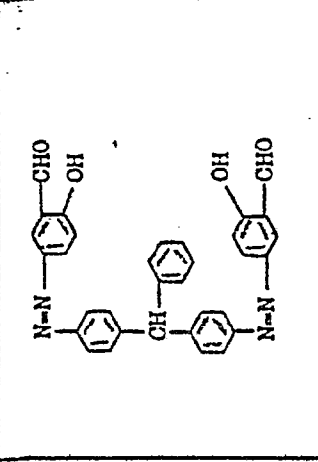
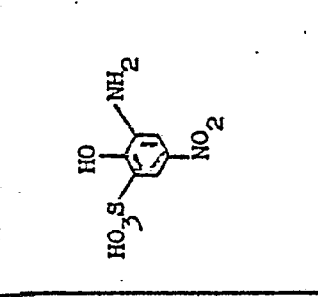
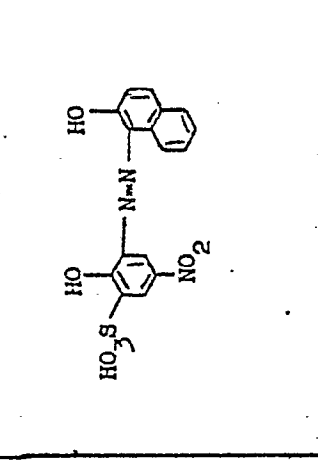
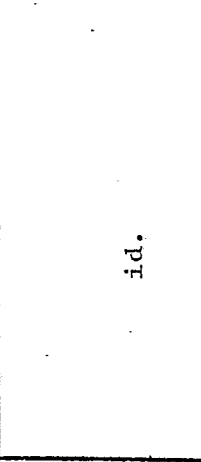
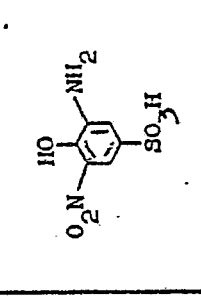
Nº	I	II	III	IV
13				pardo oliváceo
14	id.	id.		pardo
15		id.	id.	pardo
16	id.	id.		pardo oliváceo

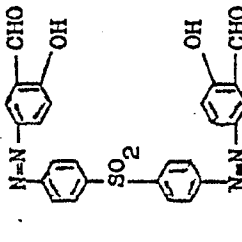
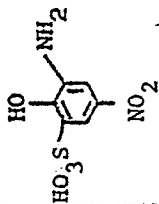
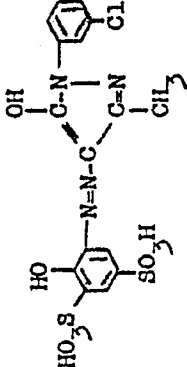
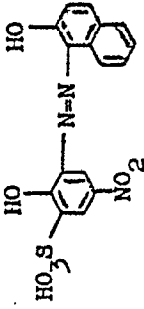
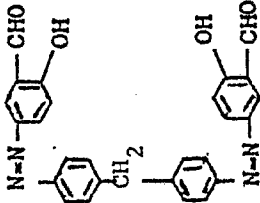
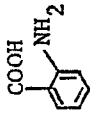
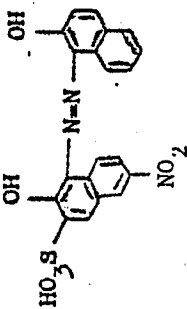
Nº	I	II	III	IV
17				pardo oliváceo
18				pardo
19	id.	id.		pardo

No	I	II	III	IV
20				pardo
21				verde oliváceo
22	id.			anaranjado

n ^o	I	II	III	IV
23				Anaranjado
24			id.	anaranjado
25	id.			pardo
26	id.		id.	pardo oliváceo

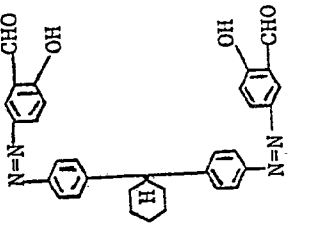
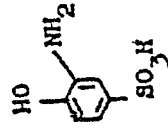
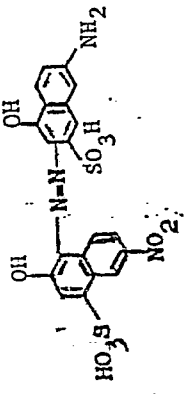
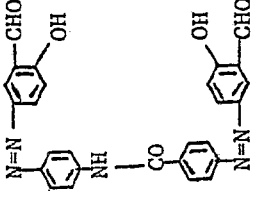
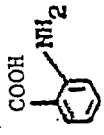
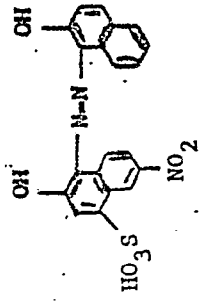
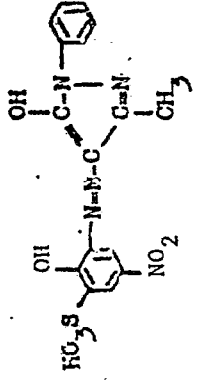
n ^o	I	II	III	IV
27				<p>oliváceo</p>
28	<p>id.</p>	<p>id.</p>		<p>anaranjado</p>
29	<p>id.</p>	<p>id.</p>		<p>oliváceo</p>
30				<p>rojo anaranjado</p>

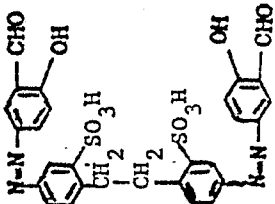
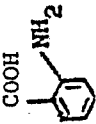
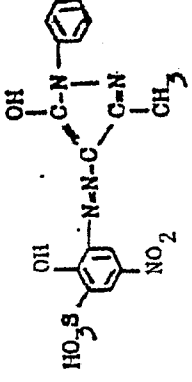
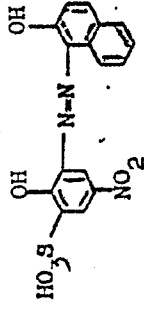
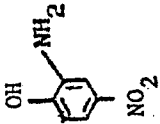
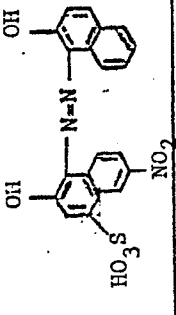
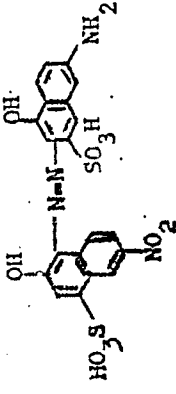
no	I	II	III	IV
31				rojo anaranjado
32				pardo
33			id.	pardo

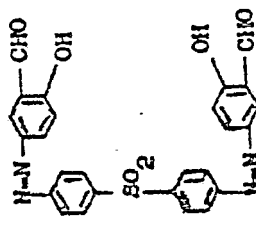
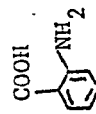
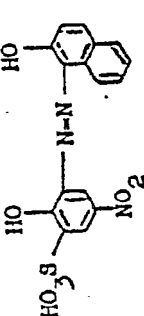
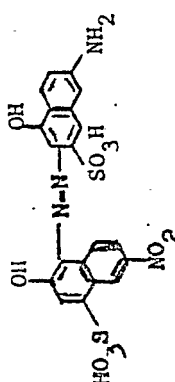
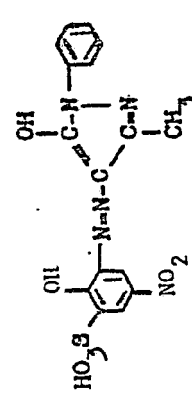
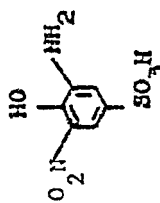
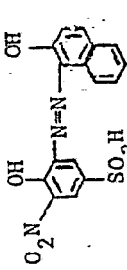
no	I	II	III	IV
34	<p>I</p> 	<p>II</p> 	<p>III</p> 	<p>IV</p> <p>anaranjado</p>
35	<p>id.</p>	<p>id.</p>		<p>pardo</p>
36	<p>id.</p> 			<p>oliváceo</p>

no	I	II	III	IV
37				pardo oliváceo
38			id.	pardo oliváceo
39	id.	id.		anaranjado

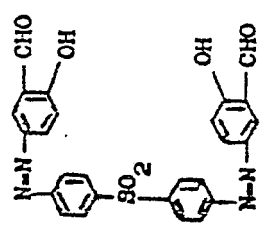
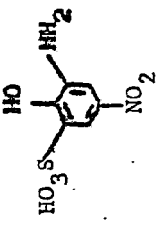
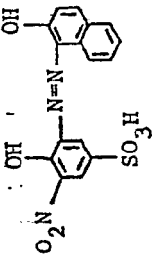
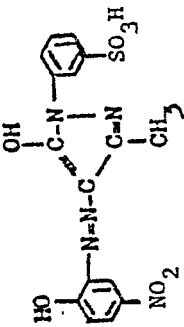
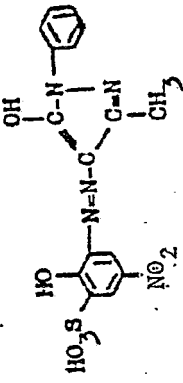
no	I	II	III	IV
40				<p>oliváceo</p>
41	<p>id.</p>			<p>pardo</p>
42				<p>pardo</p>

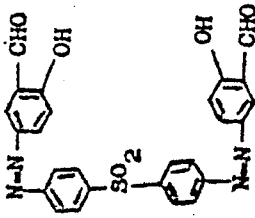
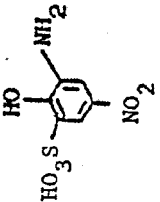
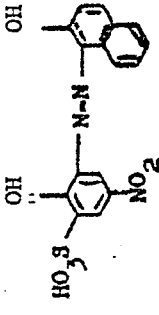
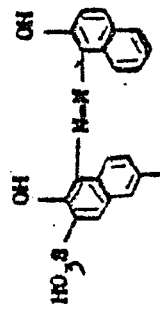
nº	I	II	III	IV
43				<p>IV</p> <p>oliváceo</p>
44				<p>IV</p> <p>oliváceo</p>
45	<p>id.</p>	<p>id.</p>		<p>IV</p> <p>anaranjado</p>

Nº	I	II	III	IV
46				oliváceo
47	id.	id.		pardo
48	id.			pardo oliváceo
49	id.	id.		oliváceo

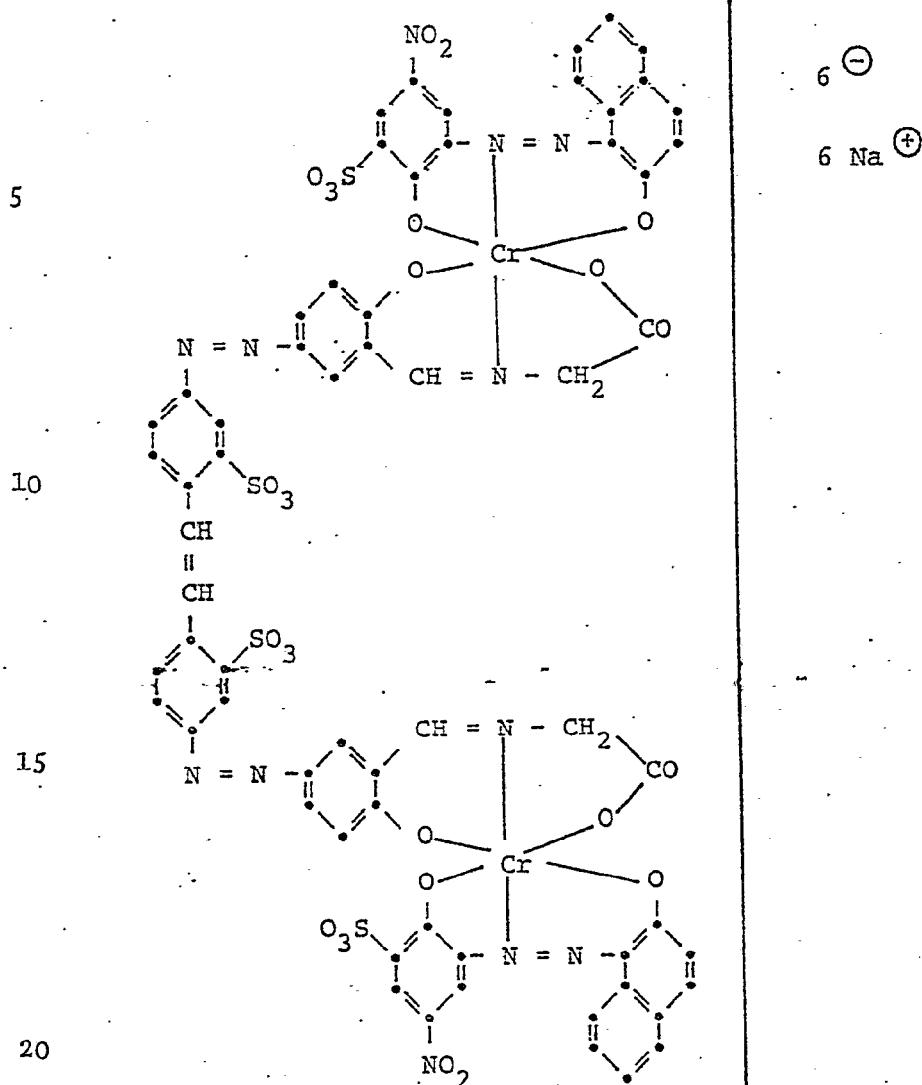
No	I	II	III	IV
50				pardo
51	idem	idem		oliváceo
52	idem	idem		anaranjado
53	idem			pardo

Nº	I	II	III	IV
54				pardo
55	id.			pardo
56	id.	id.		oliváceo

no	I	II	III	IV
57				pardo
58	id.	id.		anaranjado
59	id.	id.		anaranjado

No	I	II	III	IV
60				pardo oliváceo
61	id.	id.		pardo oliváceo

Ejemplo 5

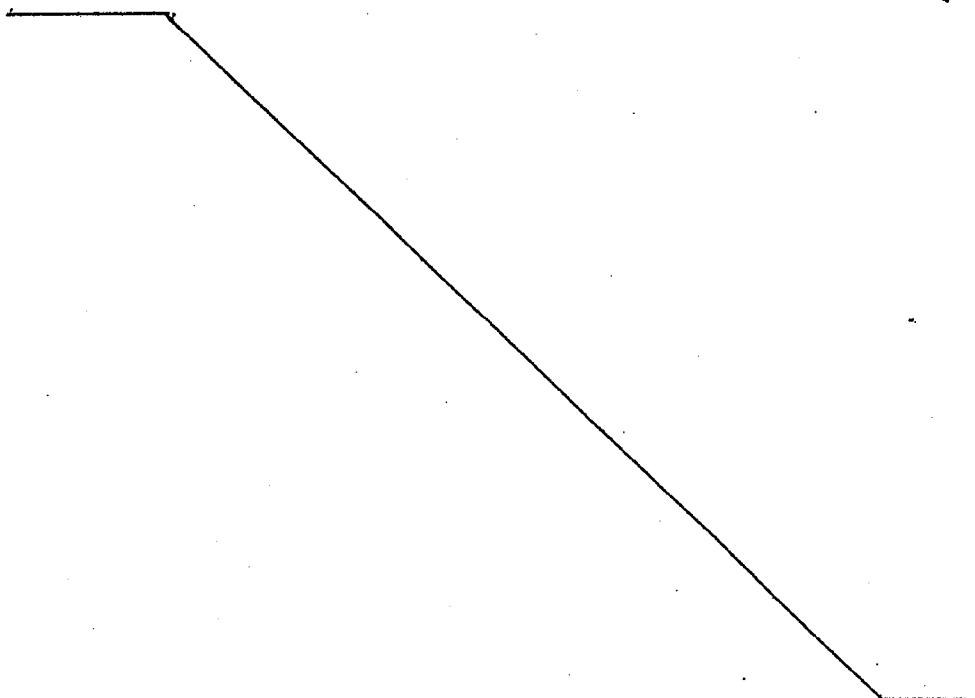


25

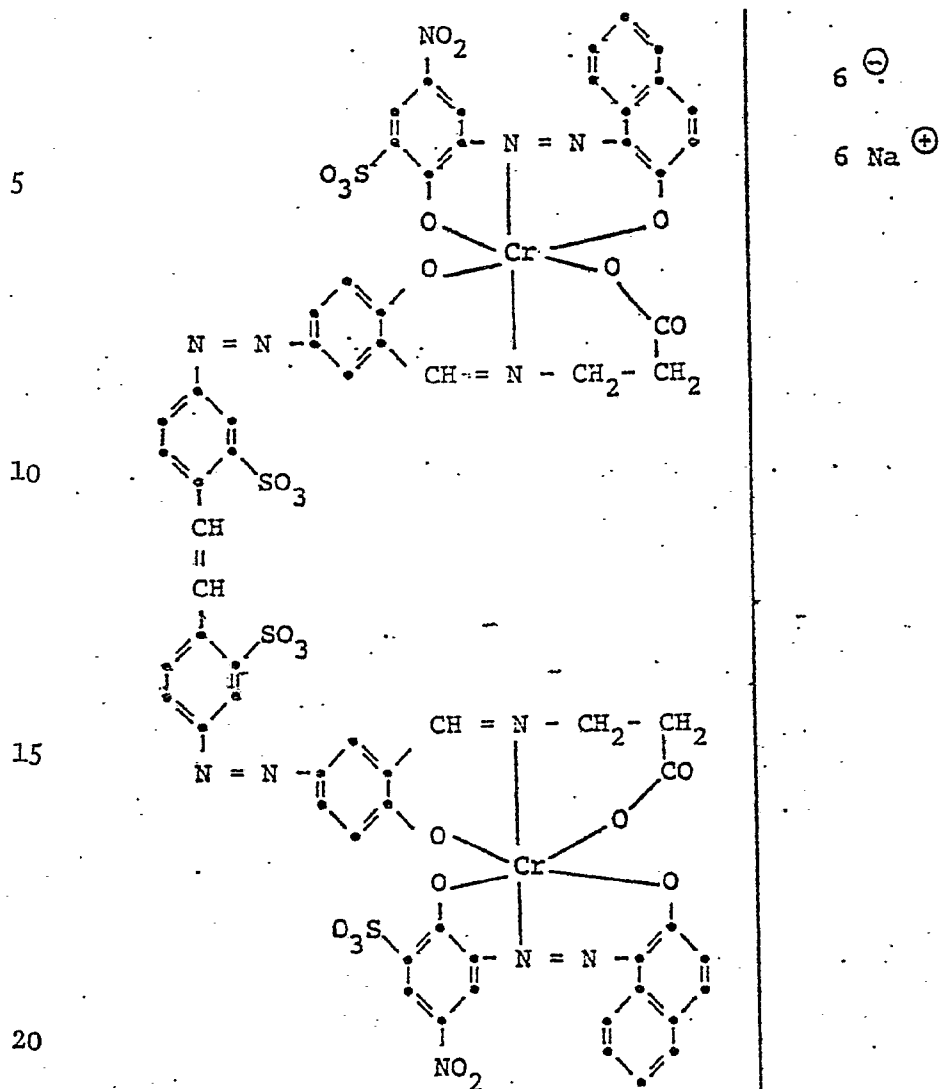
Se suspenden en 850 volúmenes de agua 43,9 partes del compuesto crómico complejo del tipo de 1 átomo de cromo por 1 molécula de colorante, el cual corresponde a 5,2 partes de cromo y 38,9 partes del colorante monoazoico a base de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibencen-6-sulfónico, diazoado, y 2-hidroxinaf-

talina, con 7,5 partes de glicocola y 31,8 partes del colorante disazoico a base de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico y aldehído salicílico. Se calienta la mezcla reaccional hasta 80 - 85° y al mismo tiempo se eleva el pH de la suspensión hasta 7 - 7,5 por adición de lejía 5 N de sosa cáustica. Esta temperatura y la constancia de este pH se mantienen, por adición de lejía 5 N de sosa cáustica, hasta que los productos de partida han desaparecido.

El nuevo colorante cromado es precipitado por adición de cloruro sódico. Luego se le separa por filtración y se le lava con solución diluída de cloruro sódico. Una vez seco constituye un polvo obscuro, que se disuelve en agua dando coloración parda y que tiñe el cuero en tonos pardos de buenas propiedades generales de solidez.



Ejemplo 6



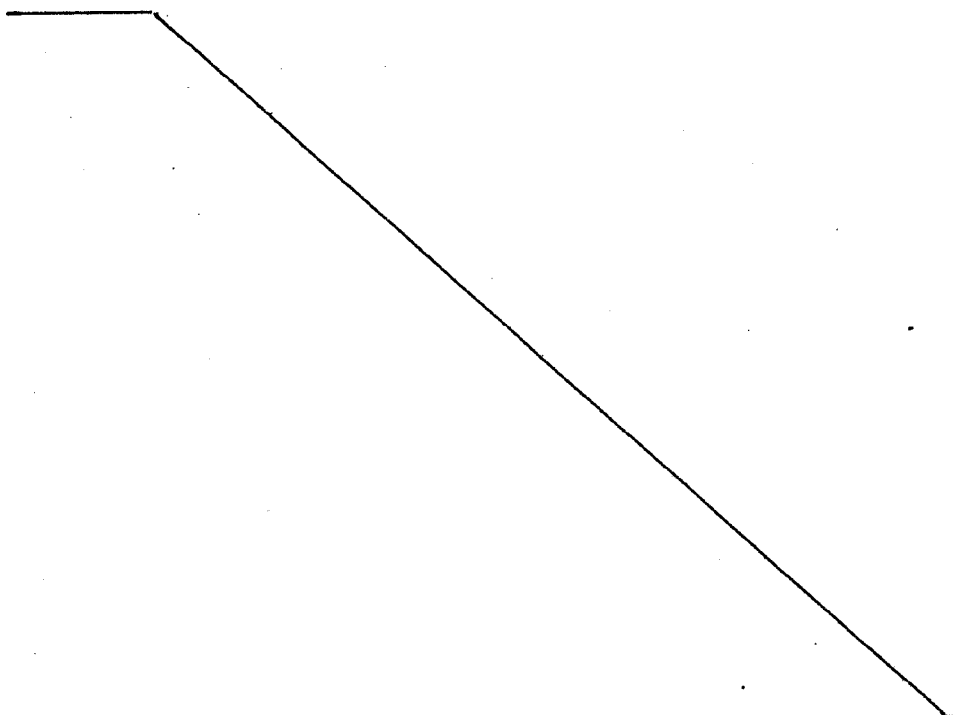
Se suspenden en 850 volúmenes de agua 43,9 partes del compuesto crómico complejo del tipo de 1 átomo de cromo por 1 molécula de colorante que corresponde a 5,2 partes de cromo y 38,9 partes del colorante monoazoico a base de ácido 4-nitro-2-amino-1-hidroxibenzen-6-sulfónico, diazoado, y 2-hidroxinaftalina, con

25

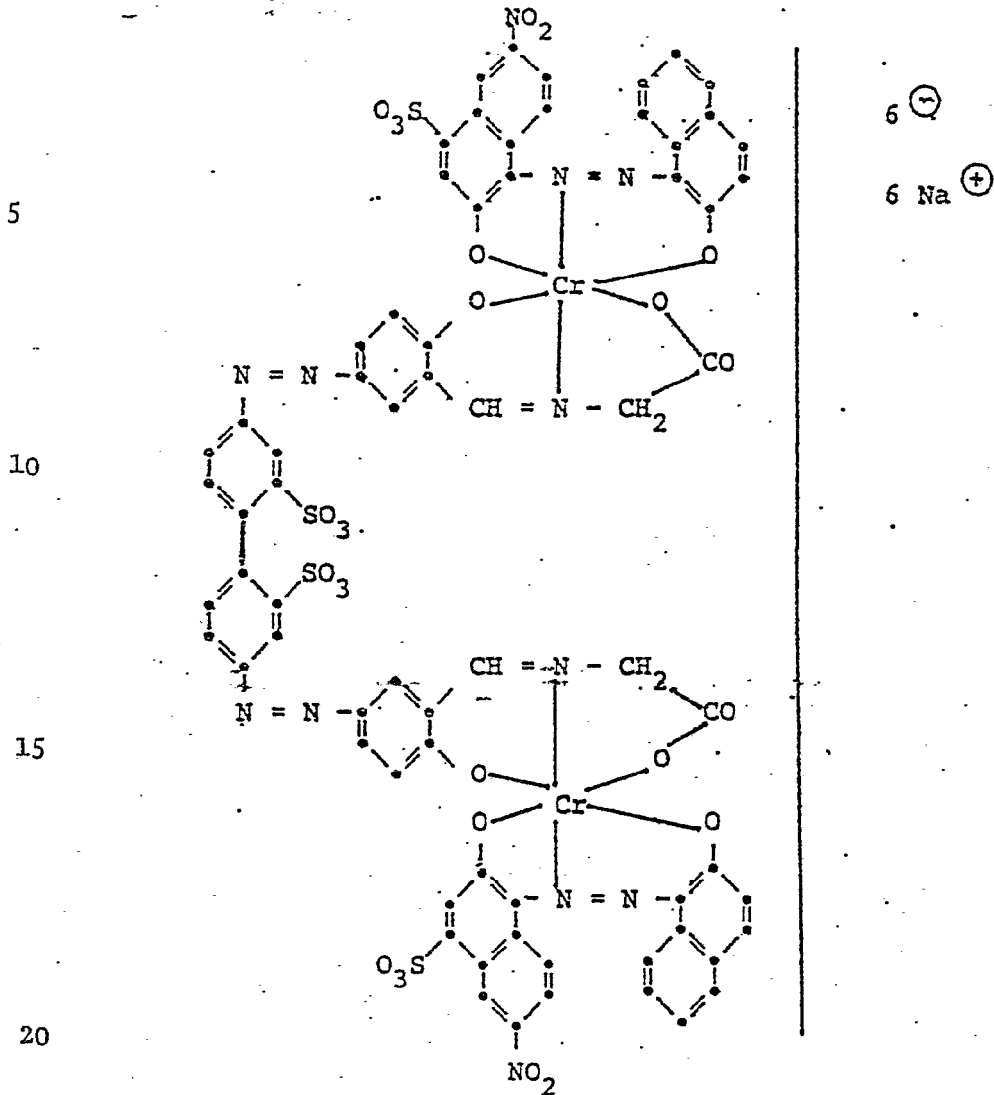
5 8,9 partes de β -alanina y 31,8 partes del colorante disazoico a base de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico y aldehído salicílico. Se calienta la mezcla reaccional hasta 80 - 85° y al mismo tiempo se eleva el índice de pH de la suspensión hasta 7 - 7,5 por adición de lejía 5 N de sosa cáustica. Se mantiene dicha temperatura y la constancia de dicho pH por adición de lejía 5N de sosa cáustica hasta que los productos de partida han desaparecido.

10 El nuevo colorante cromado es precipitado por adición de cloruro sódico. Se le separa por filtración y se le lava con solución diluída de cloruro sódico. Una vez seco constituye un polvo obscuro, que se disuelve en agua dando coloración parda y que tiñe el cuero en tonos pardos de buenas propiedades de solidez.

15



Ejemplo 7



25

Se suspenden en 850 volúmenes de agua 48,9 partes del compuesto crómico complejo del tipo de 1 átomo de cromo por 1 molécula de colorante, que corresponde a 5,2 partes de cromo y 43,9 partes del colorante monoazoico a base de ácido 6-nitro-1-amino-2-hidroxi-naftalin-4-sulfónico, diazoado, y 2-hidroxinaftalina, con 30,5 partes del producto de copulación a base de

ácido 4,4'-diaminodifenil-2,2'-disulfónico, diazoado,
y aldehído salicílico y 7,5 partes de glicocola. Se
calienta la mezcla hasta 80 - 85° y al mismo tiempo
se eleva el índice de pH de la suspensión hasta 7 - 7,5
5 por adición de lejía 5 N de sosa cáustica. Se mantie-
nen esta temperatura y la constancia de este pH por
adición de más lejía 5 N de sosa cáustica hasta que
los productos de partida se han desvanecido, y se
precipita por adición de cloruro sódico el nuevo co-
10 lorante cromado, que luego se filtra y se seca. Una
vez seco constituye un polvo oscuro que se disuelve
en agua dando coloración olivácea y que tiñe el cuero
en tonos oliváceos.

Se obtienen otros colorantes de propiedades
15 semejantes si se hacen reaccionar los complejos de
cromo 1:1 del compuesto indicado en la columna III de
la Tabla II que sigue con los aminoácidos indicados
en la columna V y los componentes aldehídicos indica-
dos en la columna I, procediendo tal como se ha expues-
20 to en los ejemplos anteriores. Dichos colorantes tiñen
el cuero con los matices que se exponen en la columna
IV.

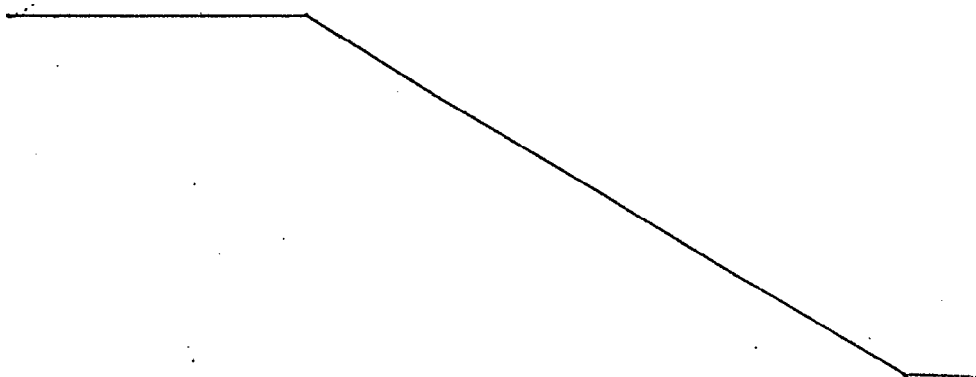
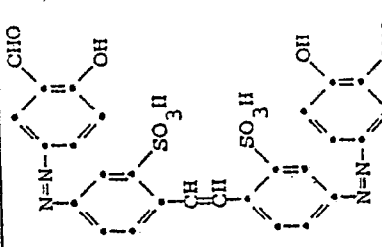
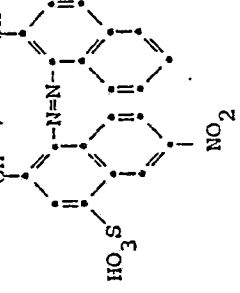
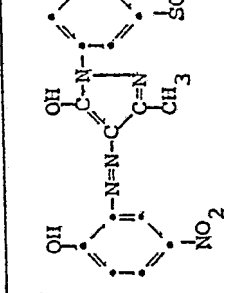
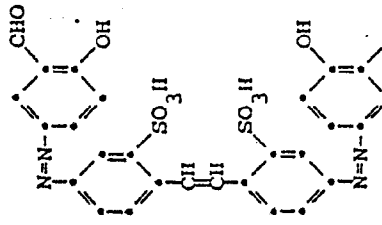
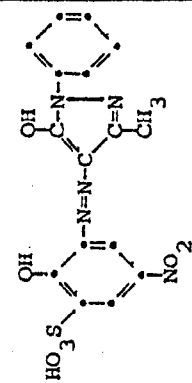
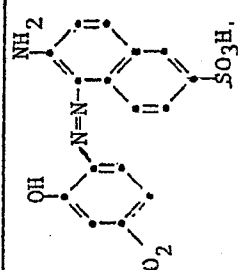
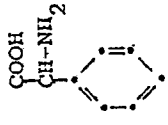
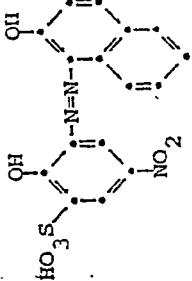
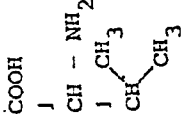
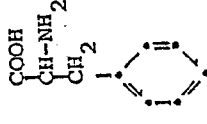
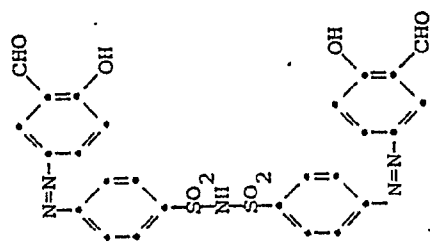
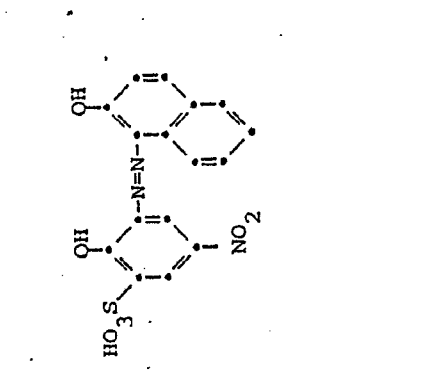


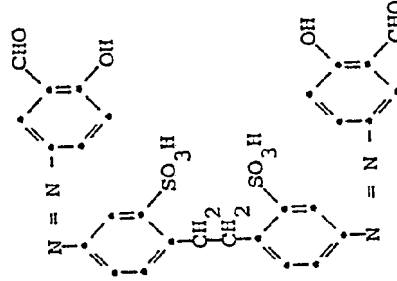
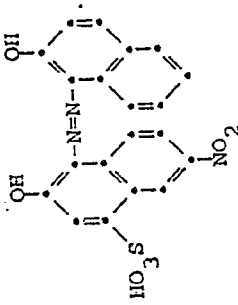
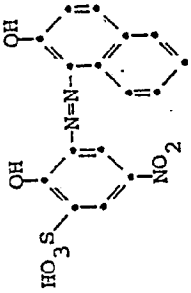
TABLA II

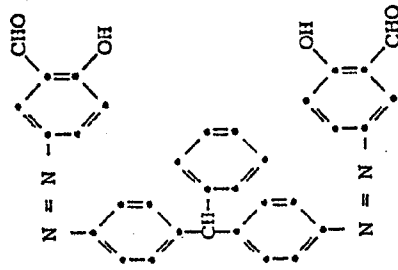
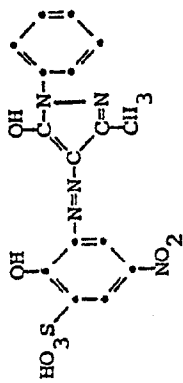
nº	I	II	III	IV
1.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \end{array}$		pardo
2.	id.	id.		anaranjado
3.	id.	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	id.	anaranjado

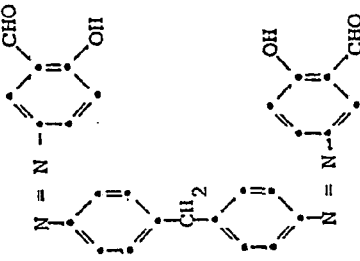
n.º	I	II	III	IV
4.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \end{array}$		<p>anaranjado</p>
5.	<p>id.</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>id</p>	<p>anaranjado</p>
6.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \end{array}$		<p>oliváceo</p>

n ^o	I	II	III	IV
7.	id.	 <chem>NC(=O)C=C(N)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)O</chem>	 <chem>NC(=O)C=C(N)C1=CC=C(C=C1)[N+](=O)[O-]</chem>	pardo
8.	id.	 <chem>NC(=O)C=C(N)CC(C)C</chem>	id.	pardo
9.	id.	 <chem>NC(=O)C=C(N)CC1=CC=NC=C1</chem>	id.	pardo

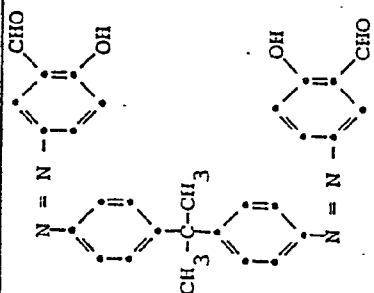
Nº	I	II	III	IV
10.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$		<p>pardo oliváceo</p>
11.	<p>id.</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$	<p>id.</p>	<p>pardo oliváceo</p>

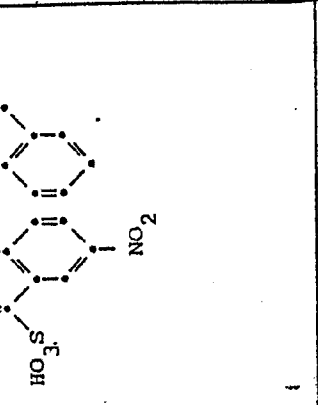
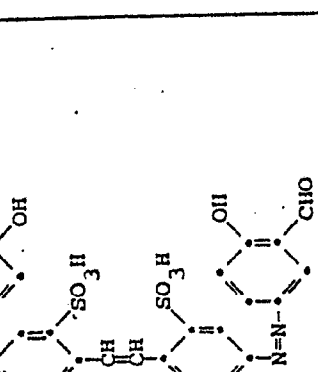
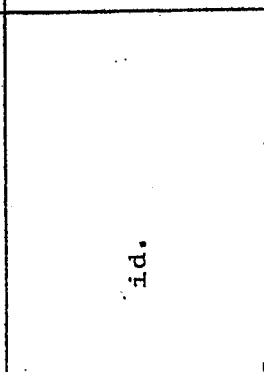
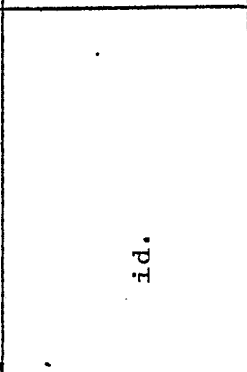
no	I	II	III	IV
12.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$		Oliváceo
13.	id.	id.		Oliváceo

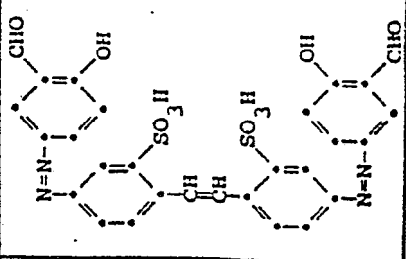
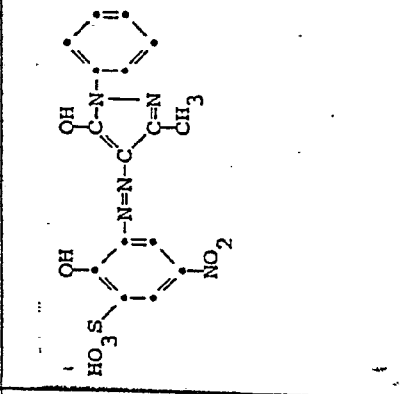
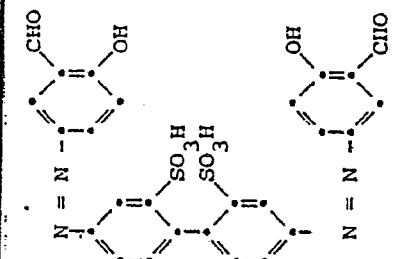
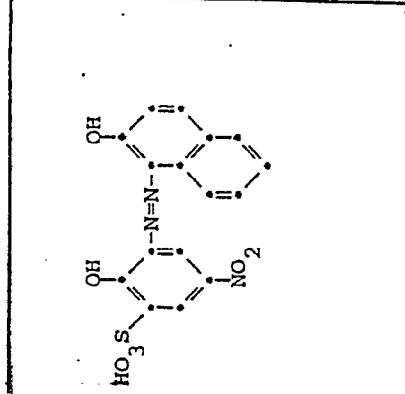
no	I	II	III	IV
14.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \end{array}$		<p>anaranjado</p>
15.	<p>id.</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \end{array}$	<p>id.</p>	<p>anaranjado</p>

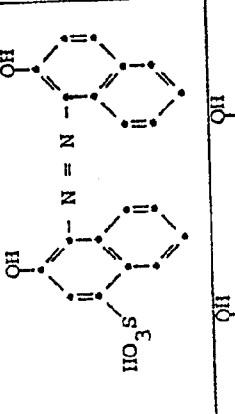
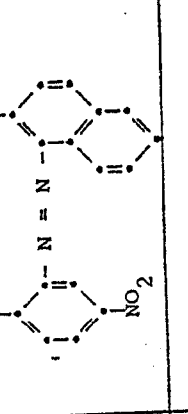
Nº	I	II	III	IV
16.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$	id.	anaranjado
17.	id.	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$	id.	anaranjado

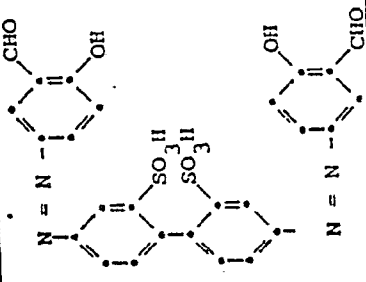
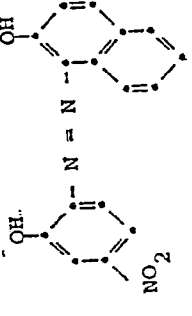
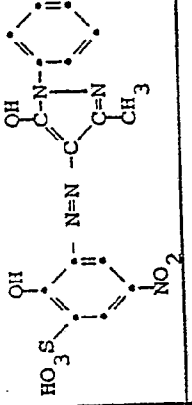
no	I	II	III	IV
18.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$	id.	anaranjado
19.	id.	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$	id.	anaranjado

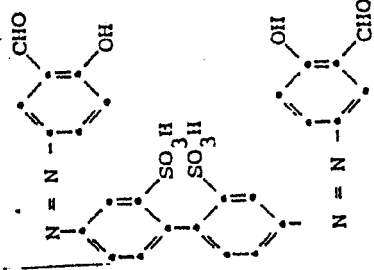
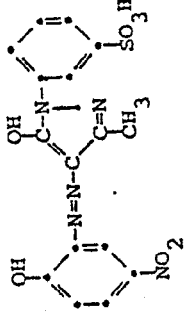
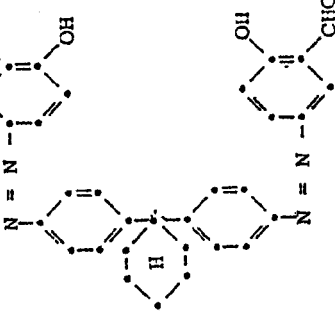
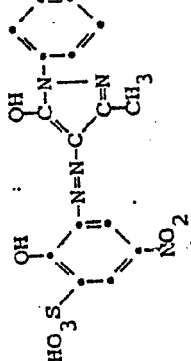
Nº	I	II	III	IV
20.		id.	id.	anaranjado
21.	id.	COOH CH ₂ NH ₂	id.	anaranjado

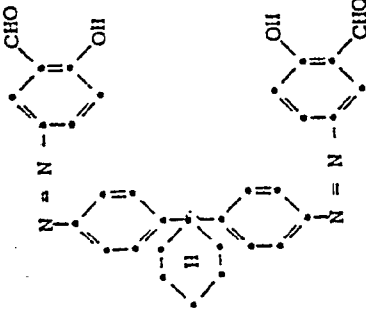
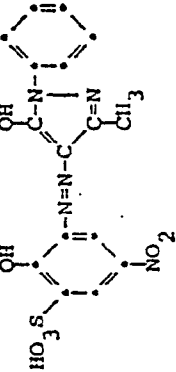
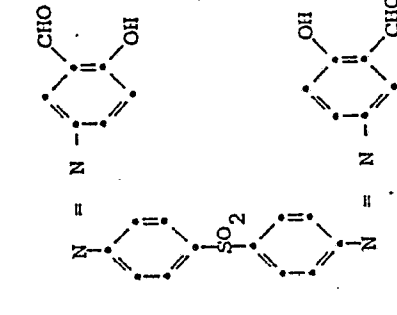
Nº	I	II	III	IV
22.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$		<p>pardo</p>
23.	<p>id.</p>	<p>id.</p>		<p>oliváceo</p>
24.	<p>id.</p>	<p>id.</p>		<p>anaranjado</p>


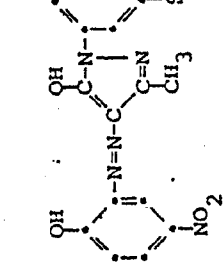
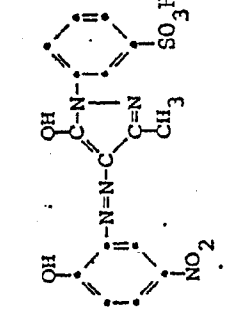
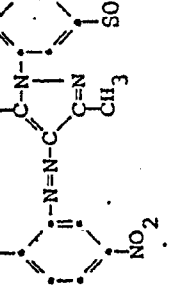
N ^o	I	II	III	IV
25.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \end{array}$		<p>anaranjado</p>
26.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$		<p>oliváceo</p>
27.	<p>id.</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \end{array}$	<p>id.</p>	<p>pardo</p>

Nº	I	II	III	IV
28.	id.	id.	 <p>Chemical structure of 2,6-dihydroxynicotinic acid (2,6-dihydroxynicotinate ion): A pyridine ring with hydroxyl groups at positions 2 and 6, and a carboxylate group at position 3.</p>	oliváceo
29.	id.	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$	 <p>Chemical structure of 2,6-dihydroxy-3-nitrobenzimidazole: A benzimidazole ring system with hydroxyl groups at positions 2 and 6, and a nitro group at position 3.</p>	pardo
30.	id.	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH-NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	id.	pardo
31.	id.	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$	id.	pardo

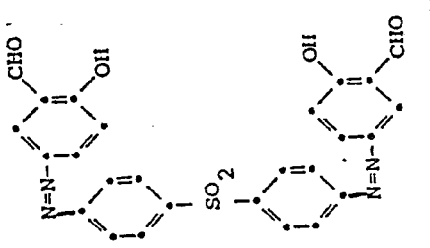
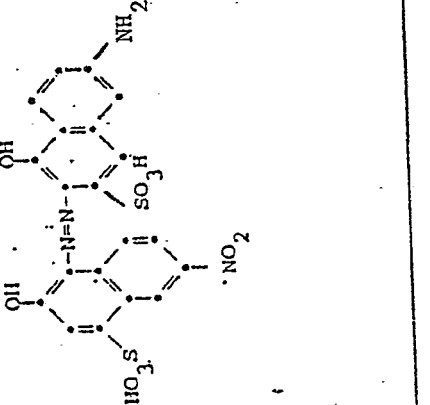
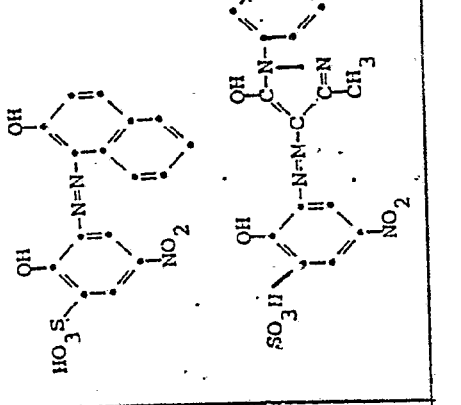
Nº	I	II	III	IV
32.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$		<p>verde oliváceo</p>
33.	<p>.i.d.</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$		<p>anaranjado</p>
34.	<p>.i.d.</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$	<p>.i.d.</p>	<p>anaranjado</p>

Nº	I	II	III	IV
35.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$		anaranjado
36.	id.	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$	id.	anaranjado
37.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$		anaranjado

Nº	I	II	III	IV
38.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$		IV anaranjado
39.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 \end{array}$	id.	anaranjado

Nº	I	II	III	IV
40.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$		<p>anaranjado</p>
41.	<p>id.</p>	<p>id.</p>		<p>pardo oliváceo</p>
42.	<p>id.</p>	<p>id.</p>		<p>id.</p>

J

No	I	II	III	IV
43.		$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH}_2 \end{array}$		Olivaceo
44.	id.	id.		pardo

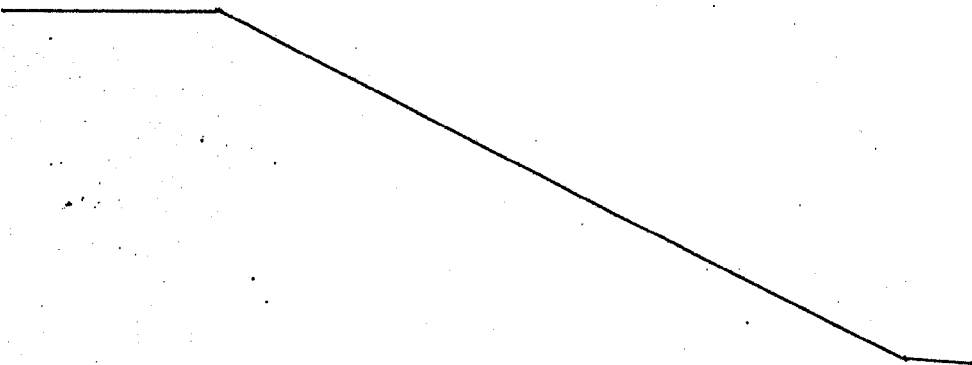
Prescripción tintórea para el cuero

5 A 50°, se batanan durante 2 horas en una
solución de 1000 volúmenes de agua y 2 partes de amo-
níaco al 24 % 100 partes de cuerp de terciopelo para
indumentaria (peso en seco) y a continuación se tiñen
a 60°, durante una hora, en una solución de 1000 vo-
lúmenes de agua, 2 partes de amoníaco al 24 % y 6 par-
tes de colorante del Ejemplo 7. Se añade luego una
solución de 40 volúmenes de agua y 4 partes de ácido
10 fórmico al 85 % y se tiñe por 30 minutos más. A con-
tinuación se enjuaga bien el cuero y eventualmente aún
se le trata durante 30 minutos a 50° con 2 partes de
un producto de condensación de dicianidamida y formal-
dehído.

15 De la misma manera se pueden teñir otros
cueros de terciopelo, así como pieles para guantes.

Las teñiduras oliváceas que así se obtienen
se distinguen por buenas propiedades de solidez y buen
poder cubriente.

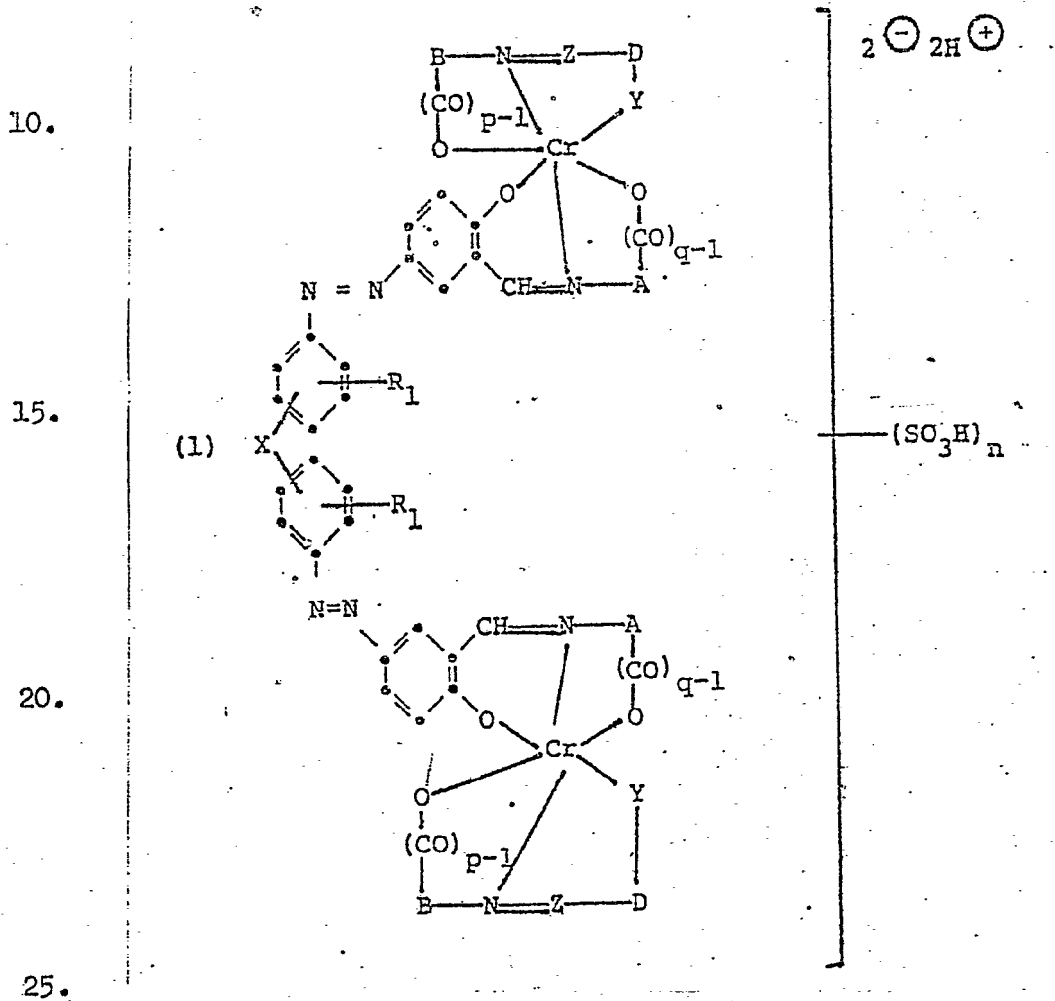
20 De la misma manera se obtiene, si se emplea
el colorante del Ejemplo 2, una teñidura parda sólida.



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos complejos de cromo, que en forma del ácido libre corresponden a la fórmula general



en la que

- X significa un enlace directo o un elemento de puente,
- Z significa, independientemente, cada vez, un átomo

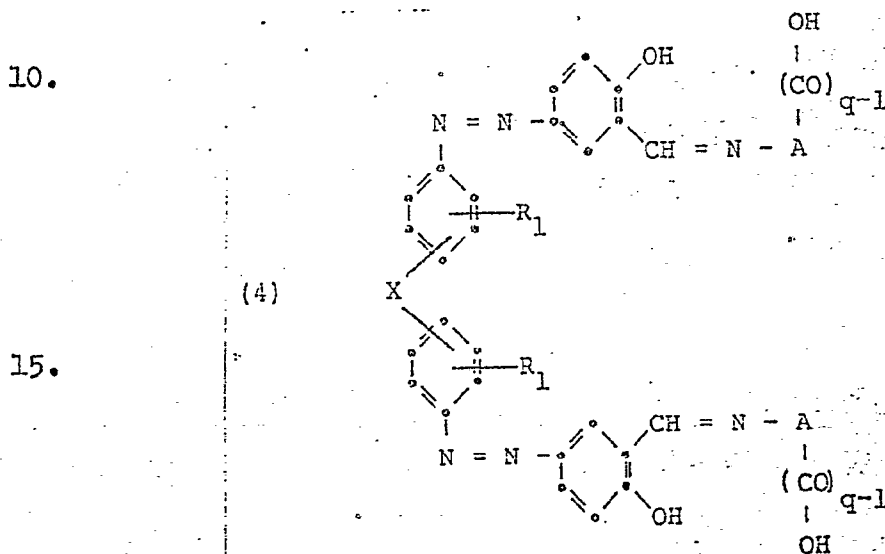
- un átomo de nitrógeno o el grupo CH,
- p y q significan, independientemente uno de otro, 1 ó 2,
5. Y significa, independientemente cada vez, un átomo de oxígeno o un grupo de la fórmula -NR- (donde R significa hidrógeno o alquilo de peso molecular bajo), aunque cuando Z es un grupo CH, Y debe ser un átomo de oxígeno,
10. R₁ significa cada vez, independientemente un símbolo de otro, hidrógeno o un sustituyente,
- B significa cada vez, independientemente un símbolo de otro, un radical bencénico o naftalínico,
15. D significa, independientemente un símbolo de otro, el radical de un o-hidroxialdehído, cuando Z significa el grupo -CH, o el radical de un componente de copulación copulante en posición ortho respecto a Y, cuando
20. Z significa un átomo de hidrógeno,
- A significa cada vez, independientemente, de uno a otro símbolo, un radical bencénico o naftalínico o bien un radical alifático o cicloalifático eventualmente substituido, y
25. n significa un número entero por valor de 2 a 8,
- aunque cuando A representa un radical alifático o cicloalifático, q debe ser igual a 2,

**POOR
QUALITY**

caracterizado por que comprende una primera fase en la que se hace reaccionar con un agente donador de cromo un compuesto de la fórmula



o una bis-azometina de la fórmula



20.

donde

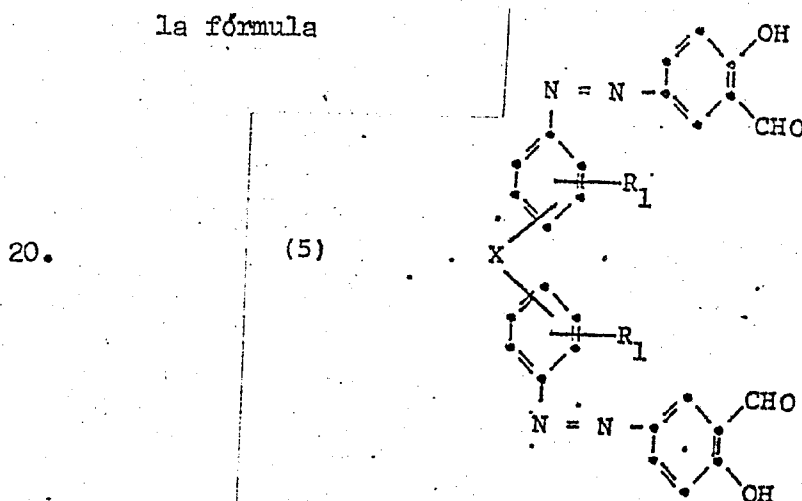
R_1, X, Y, Z, A, B, D, p y q

tienen el mismo significado que en la fórmula (1),

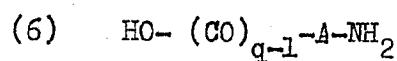
25. en calidad de componentes integrantes de la molécula del complejo a obtener y, el complejo de cromo resultante, de tipo 1:1 en el caso de la reacción con el compuesto de fórmula (3), o bien el complejo de cromo que contiene 2 átomos de cromo por molécula, en el caso de la reacción con

la bis-azometina de fórmula (4), se hace reaccionar en una segunda fase del proceso, respectivamente con el compuesto no metálico de la fórmula (4) o de la fórmula (3), para completar el complejo de la fórmula general (1) antes definido en que participan ambos componentes (3) y (4), eligiéndose para su realización los compuestos de partida de modo que el complejo de cromo final contenga de 2 a 8 grupos de sulfuro.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en una forma preferente de su realización, en la primera fase del proceso se hace reaccionar el compuesto de la fórmula (3) con el agente donador de cromo para formar el complejo de cromo 1:1 que, a su vez en la segunda fase, se hace reaccionar con la bis-azometina generada "in situ" por la mezcla reaccionante de un dialdehído de la fórmula



25. y 2 equivalentes de una amina o de un aminoácido de la fórmula



donde

X, R₁, A y q tienen el mismo significado que en la

fórmula (1).

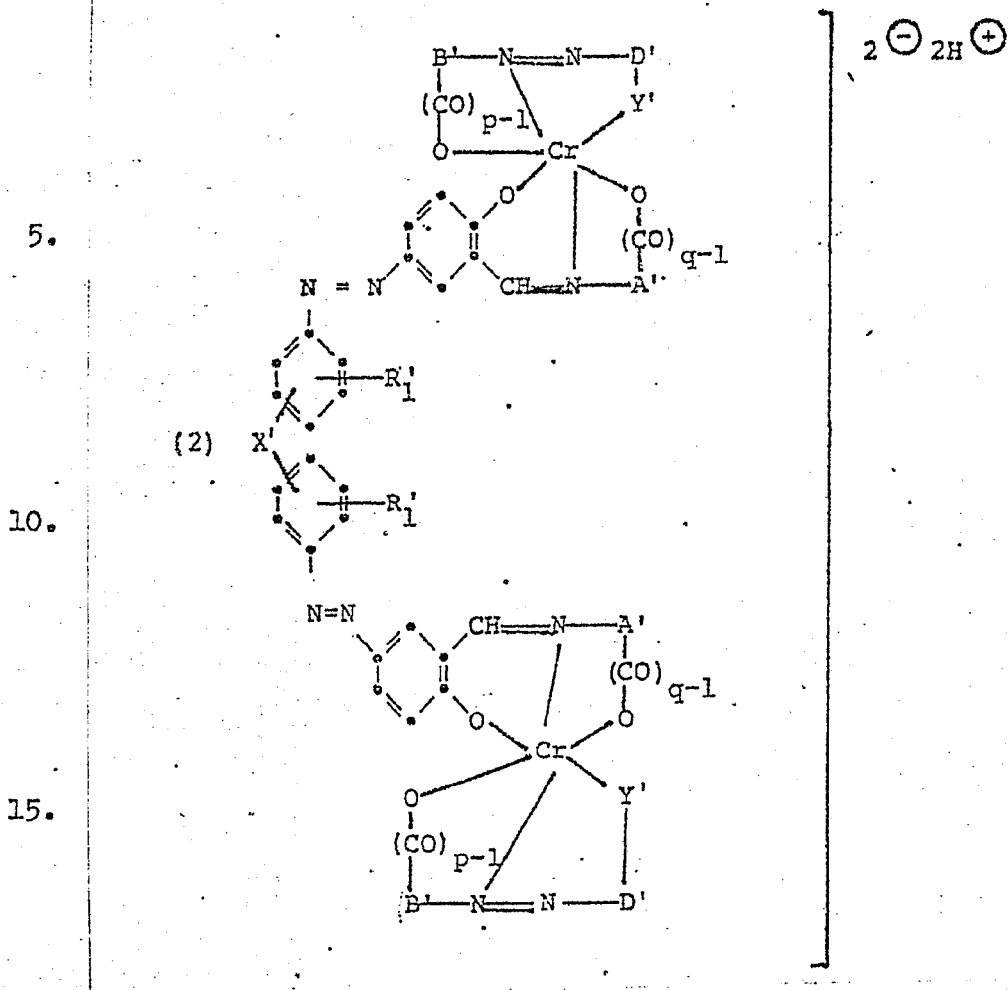
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en una realización preferente del mismo se forma el complejo de cromo 1:1 de un compuesto de la fórmula (3) en el que -D-YH es el radical de un fenil, de un nafteno, de una naftilamina, de una pirazolona, de una pirazolinina, de una piridona o de una acetoacetamida.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque también en una realización preferente del mismo se parte de una bis-azometina de la fórmula (4), o respectivamente un dialdohido de la fórmula (5), en que X es un enlace directo, un puente metilénico (eventualmente substituido) o un puente de la fórmula -O-, -S-, -NR', -SO-, -SO₂-, -CO-, -CO-CO-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -NH-CS-NH-, -SO₂-NH-, -SO₂-NH-SO₂-, -N=N-, -CH₂-CH₂ o -CH=CH-, donde R' significa hidrógeno o alquilo de peso molecular bajo.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque también preferentemente se parte para su realización de un compuesto de la fórmula (3) en el que Y significa un átomo de oxígeno o el grupo -NH y Z significa un átomo de nitrógeno.

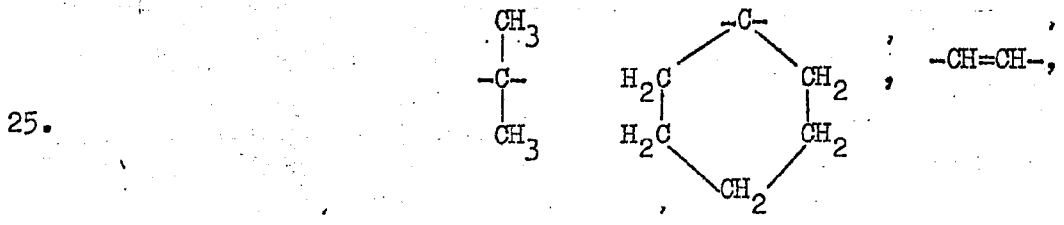
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en una forma particular de realización, cuando los compuestos complejos de cromo en forma del ácido libre de la fórmula general (1) presentan la estructura:

POOR QUALITY



20. en la que

X' significa un enlace directo o un puente de la fórmula -CH-,

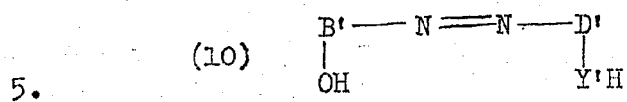


-SO₂-, -N=N- o -SO₂-NH-SO₂,

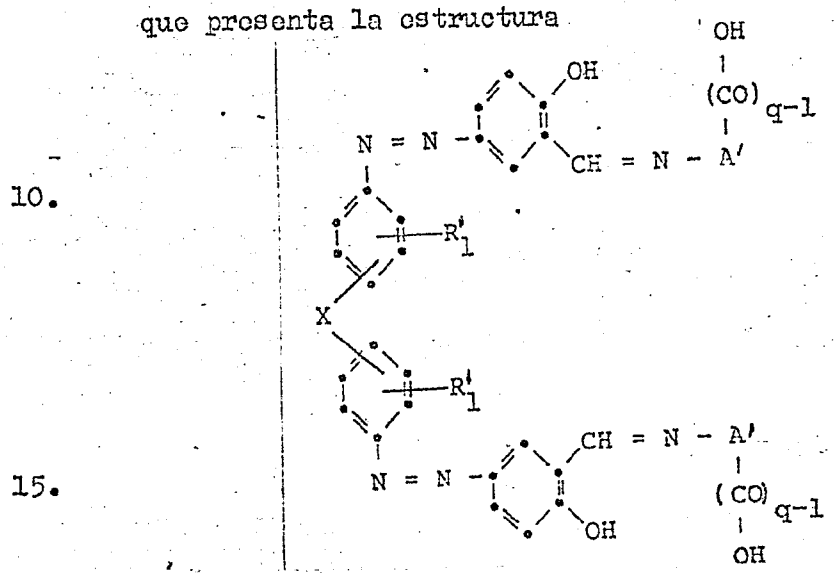
Y' significa, independientemente de uno a otro caso, un átomo de oxígeno o el grupo -NH.

5. R₁ significa cada vez, independientemente de uno a otro caso, hidrógeno, el grupo sulfo, cloro, metilo o metoxilo,
p significa 1 ó 2
q significa 1 ó 2
B' significa cada vez, independientemente de uno a otro caso, un radical fenílico o naftílico, eventualmente substituído con grupos de sulfo, de alquilo o de alcoxi-
10. lo o bien, con cloro, bromo, nitro o ciano,
D' independientemente de uno a otro caso, significa un radical fenílico, eventualmen-
15. te substituído con hidróxilo, con alquilo o con alcoxilo, un radical naftílico, eventualmente substituído con cloro, con acilamino o con sulfo, el radical de una 1-aril-3-metil-pirazol-5-ona o el radical de una anilida de ácido acetoacético, even-
20. tualmente substituída en el núcleo anilídico, con sulfo, nitro, cloro, bromo, alquilo, o alcoxilo,
además de que
25. A', con independencia de una a otra vez, en el caso de que q sea igual a 1 tiene uno de los significados que se han dado para B' y en el caso de que q sea igual a 2 significa cada vez un grupo alquilónico eventualmente substituído,

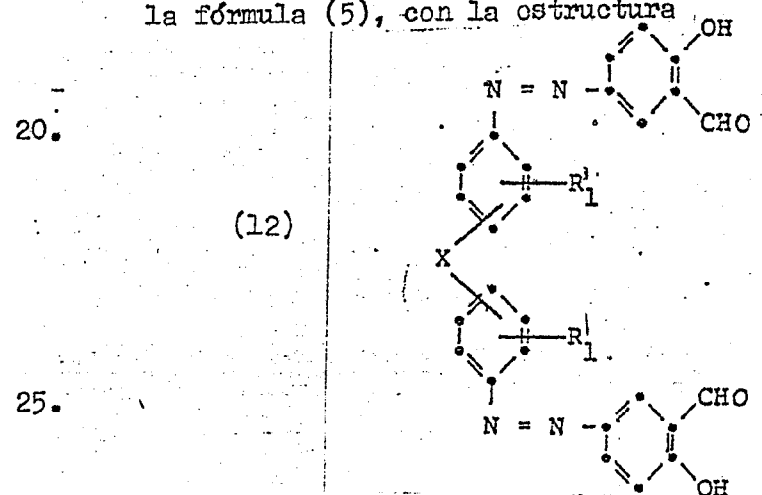
se hacen reaccionar en la segunda fase del proceso 2 equivalentes de un complejo de cromo 1:1 de un compuesto de la fórmula (3) con la estructura



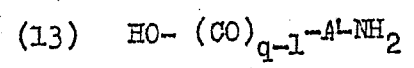
con 1 equivalente de una bis-azometina de la fórmula (4) que presenta la estructura



o, respectivamente, con 1 equivalente de un dialdohido de la fórmula (5), con la estructura



y 2 equivalentes de una amina o de un aminoácido de la fórmula



donde

X', Y', R', q, p, A', B' y D'

tienen el mismo significado que en la fórmula (2),

5. generadores "in situ" de dicha bis-azomctina (11).
 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque en una realización preferente se parte de un compuesto de la fórmula (11), o respectivamente (12) en el que X' es un enlace directo o un elemento de puente de la fórmula $-SO_2-$, $-CH_2-$, $-CH=CH-$ o $-O-$ que enlaza ambos núcleos benzénicos en posición para respecto a los grupos azoicos.
 8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque también preferentemente se parte para su realización de un compuesto de la fórmula (11), o respectivamente (12), en la que los radicales R' significan hidrógeno o un grupo de sulfo.
 9. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado, porque así mismo preferentemente se parte de un compuesto de la fórmula (10) en el que B' es fenilo o naftilo sustituido con nitro o sulfo o con nitro y sulfo.
 10. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por partirse también preferentemente para su realización de un compuesto de la fórmula (10) en el que D' es un radical naftílico, eventualmente sustituido con sulfo o con amino y sulfo, o un radical fenílico, sustituido eventualmente con alquilo de peso molecular bajo.
 11. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por partirse también preferentemente de un

compuesto de la fórmula (11), o respectivamente (12), en el que A' es un grupo de metileno, de etileno o de metilmetina y $q = 2$, o bien A' significa un radical fenílico sustituido con nitro o sulfo o con nitro y sulfo y $q=1$.

12. Procedimiento para la preparación de compuestos complejos de cromo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 85 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 ABR. 1979

p.a.

