

375702

ESPECIFICACION TECNICA
CLASIFICACION C
CLASE <u>B 41</u>
SUBCLASE <u>M</u>



PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años para España y sus Provincias de Ultramar se solicita, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad estadounidense, domiciliado en Dayton, Ohio (Estados Unidos), por: "METODO DE PREPARACION DE COMPUESTOS CROMOGENOS DERIVADOS DE LOS DIALQUILAMINOFUORANOS"

Memoria Descriptiva

El presente invento se refiere a nuestros compuestos cromógenos que se usan en material de marcado piezosensible, y más concretamente se refiere a los derivados de los dialquilaminofluoranos, compuestos que han demostrado ser de gran interes en las técnicas de marcado piezosensible:

5



El material de marcado piezosensible incluye los conocidos
elementos de una hoja portadora de microcápsulas piezorrompibles
contenedoras de solución de sustancia cromógena, que al ser libe
rada de las cápsulas reacciona con una sustancia ácida en la mis
ma hoja o en otra distinta, dando lugar a una marca coloreada en
el lugar donde se aplica la presión, como al escribir a mano o
mecanografiar.

Es técnicas de este tipo donde las sustancias cromogénas
del presente invento, son especialmente útiles aunque pueden tam
bien ser usadas en otras técnicas, conocidas entre los profesio-
nales familiarizados con esta industrial

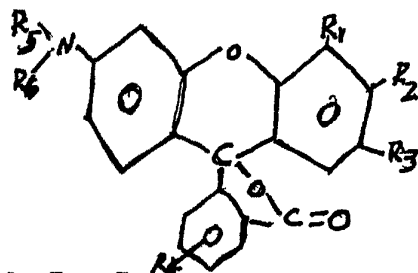
El presente invento incluye un extenso número de nuevos com
puestos caracterizados como material cromógeno y, como se verá en
los Ejemplos que se incluyen, se puede obtener una amplia gama de
colores haciendo reaccionar estos compuestos con sustancias áci-
das comunes. El conjunto de colores obtenidos se extiende desde
el rojo, naranja, verde y violeta hasta el negro. Estos compuestos,
son pues, muy útiles al proporcionar material de marcado que pue-
de satisfacer una gran variedad de colores.

Así pues, el presente invento proporciona nuevos compuestos

375702



cromógenos cuya fórmula general es



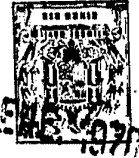
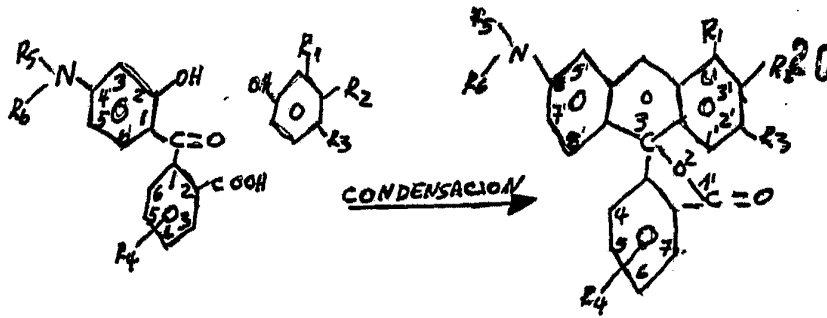
en donde R₁ y R₂ representan hidrógeno o un grupo nitro amino, ha-
 30 logeno, fenilo o alquilo, o un grupo fenilo, carbóxilo, alcoxi,
 ariloxi, cetona o ester, R₄ representa hidrógeno o un grupo nitro
 halógeno, alquilo, fenilo amino o amino sustituido R₅ y R₆, son,
 cada uno, hidrógeno o un grupo alquilo de menos de 5 átomos de
 carbono, y R₃ es hidrógeno o un grupo nitro, halógeno, formilo,
 35 carboxilo o alquilo, o un grupo amino aril, alquil o acil susti-
 tuido, o un grupo amido o sulfonamido, alcoxi o ariloxi, cetona
 o ester. Al menos uno de los sustituyentes R₁, R₂, R₃ y R₄, es un
 grupo distinto de hidrógeno.

Estos compuestos del presente invento se pueden preparar
 40 por métodos conocidos, como es la condensación de una 2 carboxi-
 4' dialquilamino-2' hidroxibenzofenona, adecuadamente sustituida
 en posición 4 ó 5, con un fenol adecuadamente sustituido o sulfa
 to de fenol, para dar lugar a compuestos de la estructura mostra-
 da anteriormente. La reacción es ésta:

45

375702

50



55

La benzofenona sustituida y fenol, (compuestos de partida), se pueden preparar por cualquier método adecuado de los conocidos en el campo de la química orgánica. Los sustituyentes R₁ a R₆ se elegirán, en una preparación concreta, de acuerdo con el producto que se pretende obtener. Igualmente se pueden adicionar los sustituyentes a la estructura del fluorano mediante cualquier método adecuado.

60

El invento se ilustra más detalladamente mediante los siguientes ejemplos de preparación de algunos de los compuestos, las fórmulas estructurales de los cuales se muestran en los esquemas adjuntos. Otros compuestos de este invento se puede preparar de forma análoga, utilizando sustituyentes adecuados.

65

E J E M P L O 1

Preparación del 2' nitro-6' distileminofluorano (figura 1)

Se calienta durante una hora en baño, mantenido a 145-154°C una mezcla de 3,1 gr. de 2 carboxi-4' dietilamino-2' hidroxibenzo-fenona, 1,4 gr. de p-nitrofenol, y 30 ml. de ácido sulfúrico al

70



20 JUN 1970

90%. La mezcla reaccionante se derrama en 300 gr. de hielo, alcalinizándola por adición de hidróxido amonico diluido hasta un pH sobre 8. El sistema alcalino enfriado se extrae 3 veces con 100 al de benceno para separar el producto de la reacción y el extracto de benceno se lava 3 veces con 100 ml. de solución acuosa de hidróxido sódico al 10% seguido de varios lavados con agua destilada hasta que el baño de agua no sea alcalino. El extracto de benceno lavado se evapora a sequedad, obteniéndose unos 1,2 gr. de producto de la reacción. Este producto se purifica cromatográficamente sobre alúmina activada, y se recristaliza con benceno-eter de petróleo, dando lugar a un producto que tiene punto de fusión de 192-193°C. Una solución bencénica del producto purificado comunica color naranja a un papel revestido con mezcla de caolin y polimero fenólico.

75

80

85

E J E M P L O 2

Preparación del 2'nitro-3'metil-6' dietilaminofluorano (figura 2).

Se calienta durante 2 horas en baño mantenido a 124-128°C una mezcla de 14,1 gr. de 2 carboxi-4' distilameno-2' hidroxibenzofenona 6,9 gr. de 3 metil-4 nitrofenol y 180 ml. de solución

90

20 MAY 1970

acuosa de ácido sulfúrico al 90%. La mezcla reaccionante se derrama en 700 gr. de hielo y se alcaliniza por adición de hidróxido amónico concentrado hasta un pH aproximado de 9, precipitando el producto de la reacción, que se separa por filtración y se lava 2 veces con agitación durante 30 minutos en 500 ml. de agua y filtrando. El producto lavado es negro y pesa unos 17,7 gr. Se extrae a continuación repetidamente con pequeños volúmenes de acetato de etilo templado, y el extracto se evapora hasta un volumen de 150 ml. Dejando enfriar la solución concentrada se produce la precipitación, y se aislan unos 12,4 gr. de producto, que se purifica como en ejemplos anteriores. El producto puro es amarillo pálido y comunica color naranja a papel revestido con mezcla de caolín y polímero fenólico.

EJEMPLO 3

Preparación del 2' metil-4' nitro-6' dietilaminofluorano (figura 3).

Este Ejemplo se verifica de forma análoga al ejemplo, 1, salvo que se usa 4 metil-2 nitrofenol en vez de p-nitrofenol. Una solución benzénica del producto obtenido comunica color rojo-naranja a un papel revestido con mezcla de caolín y polímero fenólico.

20 ENE.



E J E M P L O 4

Preparación del 2'metil-4'amino-6'dietilaminofluorano

(figura 4).

Se reducen unos 0,4 gr. del 2'metil-4'nitro-6'dietilamino
115 fluorano preparado en el Ejemplo 3, sus-pendiendolos en solución
de 1,0 gr. de dihidrato de cloruro estannoso, 4,5 ml. de ácido clo
rhídrico de peso específico 1,15 y 1,5 ml. de agua, calentando sua
vemente y agitando la dispersión hasta que se transforma en solu-
ción. La solución se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se
120 diluye con unos 40 ml. de agua, ajustándose el pH hasta 12 aproxi
madamente con solución acuosa de hidróxido sódico al 10%, hasta
que precipita el producto de la reacción. El precipitado se extrae
con benceno y el extracto se lava repetidamente con agua hasta
que el agua no se alcalina. El extracto se evapora entonces hasta
125 un volumen de 6-7 ml. y dejando reposar, el producto de la reac-
ción se separa y recupera por filtración. El producto muestra un
doble punto de fusión, fundiendo inicialmente a 135°C, resolidificán
dose y fundiendo de nuevo a unos 230°. Una solución bencénica del
producto comunica color naranja a papel revestido con mezcla de
130 caolín y polímero fenólico.

375702

20

E J E M P L O 5

Preparación del 2'cloro-3'metil-6'dietilamino-5(6) nitrofluorano (figura 5).

135 Se calientan a reflujo durante unas 3 horas 5 gr. de m-die
tilaminofenol, 5,8 gr. de anhídrido 4 nitroftálico y 100 ml, de
benceno. La mezcla se deja enfriar y se extrae dos veces con 100
ml. de solución acuosa de carbonato sódico al 5%. Se añade, gota
a gota, ácido clorhídrico diluido hasta que el sistema carbonato
sódico-solución extracto precipita el producto de la reacción. La
140 precipitación tiene lugar entre reacción. La precipitación tie-
ne lugar entre pH 6 y 2, y el precipitado se recoge para su uso
como producto intermedio, previo al producto cuya obtención se
persigue en este invento. Dicho intermedio es el 2 carboxi-4'die
tilamino-2'hidroxi-4(6) nitrobenzofenona, pesando unos 4,3 gr.
145 Este intermedio se condensa con 4 cloro-3 metilfenol en ácido
sulfúrico al 80% a 95-105°C durante unas 3 horas, y el producto
se aísla mediante la técnica descrita en el Ejemplo 1. Una solu-
ción bencénica del producto comunica color rojo a papel revesti-
do con mezcla de caolín y polímero fenólico.

150

E J E M P L O 6

375702

2C 1970

, Preparación del 2'cloro-3'metil-6'dietilamino-5(ó 6) aminofluorano (figura 6).

El 2'cloro-3'metil-6'dietilamino-5(ó 6) nitrofluorano del Ejemplo 5 anterior se reduce con cloruro estannoso, de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 4. Una solución bencénica del producto comunica color rojo a papel revestido con mezcla de caolin y polímero fenólico.

E J E M P L O 7

Preparación del 2'(2 carboxilanilino)-6'dietilaminofluorano (figura 7).

El 2'amino-6'dietilaminofluorano se prepara reduciendo el producto del Ejemplo 1, según el procedimiento del Ejemplo 4, y se calientan a reflujo durante 3 horas 7,8 gr. de 2'amino-6'dietilaminofluorano, 4,0 gr. de ácido ortobromobenzoico 2,8 gr. de carbonato potásico, 0,1 gr. de limaduras finas de cobra y 50 ml. de alcohol n-amílico. La mezcla reaccionante se deja enfriar y se añade éter de petróleo de bajo punto de ebullición, separándose entonces el producto, que pesa 4,6 gr. y es negro. Se purifica cromato gráficamente sobre dióxido de silicona y precipita en una solución acuosa de bicarbonato sódico al 5% por adición de ácido



clorhídrico diluido. Una solución bencénica del producto purificado comunica color negro a papel revestido de mezcla de caolín con polímero fenólico.

EJEMPLO 8

175 Preparación del 2'(2 carbometoxianilino)-6'dietilaminofenano (figura 8).

Se calienta a reflujo durante unos 15 minutos 1,0 gr. del producto bruto de la reacción del Ejemplo 7, con 0,3 gr. de sulfato de dimetilo, 0,5 gr. de dicitclohexilamina y 15 ml. de acetona para metilar el producto. A continuación se evapora el disolvente hasta que la mezcla se haga siruposa, calentándola a continuación en baño de vapor durante 15 minutos. El sistema se extrae con 50 ml. de benceno y la solución es hecha pasar a través de una columna cromatográfica de alúmina activada usando como eluyente solución de benceno-éter dietílico-acetato de etilo en la proporción volumétrica (2:2=1) respectivamente. El material eluido se concentra por evaporación y para recrystalizar el producto de la reacción se añade éter de petróleo de bajo punto de ebullición. El producto muestra punto de fusión de 169-172°C. Una solución bencénica del producto da color negro sobre papel revestido con mezcla

180

185

190



de caolín y polímero fendólico.

e J E M P L O 9

Preparación del 2'anilino-6'dietilamino-fluorano(figura 9)

Se calienta hasta 250-260°C, 1 gr. del producto preparado
195 en el Ejemplo 7, durante una hora para descarboxilarlo. Se disuel
ve entonces en 150 ml. de benceno y la solución se lava con 2 por
ciones de 50 mililitros de solución acuosa de carbonato sódico
al 1% seguida de lavado con agua. La solución de benceno lavada
se concentra hasta unos 50 ml. por evaporación, y el producto
200 se precipita usando éter de petróleo. El producto se purifica
cromatográficamente sobre alúmina activada y se recristaliza en
benceno-éter de petróleo. El producto purificado tiene un punto
de fusión de 196-197°C y una solución bencénica del mismo comuni-
ca color verde a un papel revestido de mezcla de caolín y polí-
205 mero fendólico.

E J E M P L O 10

Preparación del 2'(3 carboxi-2 naftilamino)-6dietilamino-
fluorano(figura 10).

Se calientan a reflujo durante 30 minutos 0,2 gr. del 2'
2010 amino-6'dietilaminfluorano preparado como se describe en el Ejem

375702

20 JUN 1970



215 plo 7, junto con 0,13 gr. de ácido 2 bromo-3 naftoico, 0,08 gr. de carbonato potásico, 10 mg. de limaduras de cobra y 5 ml. de alcohol n-amílico. Este sistema se agita en una mezcla de 50 ml. de agua y 100 ml. de benceno. La capa acuosa se lava con benceno y se acidula hasta un pH 3 aproximado. El precipitado que se forma al acidular se extrae con 150 ml. de benceno y se aísla el compuesto buscado mediante evaporación. Una solución bencénica de este producto comunica color verde a un papel revestido con mezcla de caolín y polímero fenólico.

220

E J E M P L O 11

Preparación del 2'(2 carboxianilino(-3'metil-6'dietilaminofluorano se prepara reduciendo el producto del Ejemplo 2 según el procedimiento del Ejemplo 4, y este compuesto se pone en reacción, según el procedimiento del Ejemplo 7, para dar lugar al producto deseado.

225

La purificación de este producto se realiza suspendiéndolo en solución acuosa diluida de carbonato potásico, lavando la solución con benceno, acidutándola después hasta pH4 y extrayendo el precipitado con benceno. El producto tiene un punto de fusión de 253-255°C. Una solución bencénica del producto comunica color

230

375702

violeta a un papel revestido con mezcla de caolín y polímero fenólico.

E J E M P L O 12

Preparación del 2'anilino-3'metil-6'dietilaminofluorano (figura 12).

Una parte del producto del Ejemplo 11 se descarboxila según el procedimiento del Ejemplo 9. El producto muestra un punto de fusión de 195-198°C. Una solución bencénica del producto produce color negro en un papel revestido con mezcla de caolín y polímero fenólico.

E J E M P L O 13

Preparación del 2'(3 carboxi-2 naftilamino)-3'metil-6'dietilaminofluorano (figura 13).

Este compuesto se prepara y aísla según el procedimiento y sustancias del Ejemplo 10, salvo que se usa 2'amino-6'dietilamino-3'metilfluorano en vez de 2'amino-6'dietilamino fluorano, La preparación del primero como material de partida se expone en el Ejemplo 11: Una solución bencénica del producto de este Ejemplo comunica color verde-gris oscuro a un papel revestido con mezcla de caolín y polímero fenólico.

20 MAR 1970

E J E M P L O 14

Preparación del 2'cloro-3'metil-6'dietilamino-5(y6)(2 carboxiamilino) fluorano(figura 14).

255 El 2'cloro-3 metil-6'dietilamino-5(y 6) aminofluorano se prepara según el Ejemplo 6. Se calientan a reflujo durante unas 3 horas 0,43 gr. del 2'cloro-3'metil-6'dietilamino-5(y 6) aminofluorano, 0,2 gr. de ácido o-bromo benzoico, 0,14 gr. de carbonato potásico 10 mg. de limaduras de cobre y 5 ml. de alcohol n-amílico. El producto de la reacción se disla y purifica según
260 el Ejemplo 7. Una solución bencénica del producto da lugar a color rojo en un papel revestido de mezcla de caolín y polímero fenólico.

E J E M P L O 15

Preparación del 2'acetamido-6'dietilaminofluorano(fig.15)

265 El 2'amino-6'dietilaminofluorano, compuesto de partida en este Ejemplo, se prepara según el ejemplo 7.

Se calientan a reflujo durante unos 10 minutos 1,0 gr. del compuesto anterior con 10 ml. de anhídrido acético y la mezcla se derrama sobre 50 ml. de agua. El pH del sistema acuoso se
270 eleva hasta sobre 8 mediante adición de hidróxido amónico y se

375702



extrae con benceno. El extracto se lava con agua y se concentra hasta 10 ml. evaporando. Precipita poco más de 1 gr. de producto del concentrado al añadir éter de petróleo. Una solución bencénica del producto da lugar a color rojo en papel revestido de mezcla de caolín y polímero fenólico.

275

EJEMPLO 16

Preparación del 2'fenilacetamido-6'dietilaminofluorano(fig 16).

Se agita durante una hora aproximadamente, una mezcla de 0,4 gr. de 2'amino-6'dietilaminofluorano(preparado según el Ejemplo 7 0,3 gr. de cloruro de fenilacetilo, 50 ml. de benceno y 20 ml. de solución acuosa de hidróxido sódico al 10%. Se agitan energícamente unas pocas gotas de hidróxido amónico concentrado y 100 ml. de benceno con la mezcla anterior y se separa la capa de benceno, se lava, con solución acuosa de hidróxido sódico al 10% y después con agua y se concentra hasta unos 50 ml. evaporando. El extracto de benceno se purifica cromatográficamente sobre alúmina. Una solución bencénica del producto purificado da lugar a color rojo sobre papel revestido con mezcla de caolín y polímero fenólico

280

285

290

EJEMPLO 17

375702



Preparación del 2'p-toluensulfonamido-6'dietilaminofluorano(figura 17).

Se calienta a reflujo durante 15 minutos una mezcla de 0,4 gr. de 2' amino-6'dietilaminofluorano(preparado según el Ejemplo 7). 0,2 gr. de cloruro de p-toluensulfonilo y 5 ml. de piridina, y se derraman a continuación sobre 100 ml. de agua. El sistema se acidula con ácido clorhídrico hasta un pH alrededor de 4 precipitando el producto. El precipitado se extrae con 100 ml. de benceno, y el extracto, tras lavado con agua, se concentra evaporando hasta unos 50 ml. El concentrado se trata en un cromatografo en columna de alúmina y se purifica así el producto. Una solución bencénica del producto da lugar a color rojo sobre papel revestido de mezcla de caolín y polímero fenólico.

E J E M P L O 18

Preparación del 2'p-metoxibencensulfonamido-6'dietilaminofluorano(figura 18).

Se hierve durante 15 minutos una mezcla de 0,1 gr. de 2' amino-6'dietilaminofluorano(preparado en el Ejemplo 7) 0,64 gr. de cloruro de 4 metoxibencensulfonilo y 2 ml. de piridina. La mezcla se deja enfriar y se derrama en 30 ml. de agua, acidulándose



esta mezcla hasta pH 4. Se extrae la mezcla con 60 ml. de benceno y el extracto de benceno se lava con agua, concentrando hasta 20 ml. y purificando en cromatógrafo sobre sílice activa, usando como eluyente 100 ml. de mezcla de benceno y éter dietílico en razón volumétrica 1:1. El producto tras ser recuperado del eluyente y recristalizado en benceno-éter de petróleo, tiene un punto de fusión de 134-135°C.

Una solución bencénica del producto da lugar a color rojo sobre papel revestido con mezcla de caolín y polímero fenólico.

EJEMPLO 19

Preparación del 2'carbetoximetilamino-6'dietilaminofluorano(figura 19).

Se calienta a reflujo durante 1,5 horas, agitando, una mezcla de 11,58 gr. de 2'amino-6'dietilaminofluorano(preparado en el Ejemplo 7), 3,78 gr. de bicarbonato sódico, 1,32 gr. de yoduro potásico, 150 ml. de etanol de 95% en volumen y 7,51 gr. de acetato de bromo-etilo. La mezcla se filtra para separar los residuos sólidos inorgánicos y se separa también el etanol por evaporación a presión reducida. El residuo sólido resultante se disuelve en 100 ml. de benceno y la solución se lava al pasar por una columna

375702



1970

335 cromatográfica rellena con 50 gr. de alúmina y con benceno como
como efluente. Una primera parte de benceno coloreado de rojo se
separa, y la siguiente fracción de benceno se recoge y concentra
hasta 50 ml. de n hexano para cristalizar el producto a crista-
les casi incoloros con punto de fusión 161-162°C. Una solución
bencénica del producto da lugar a un color no definido, del gris
al negro sobre papel revestido con mezcla de caolín y resina fe-
nólica.

E J E M P L O 2o

340 Preparación del 2'-N-metil(carbetoximetilamino)-6'dietilami-
nofluorano(figura 20).

Se calienta a reflujo durante unas 2 horas una mezcla, con
agitación, de 8,0 gr. de 6'dietilamino-2'metilamino-fluorano, 2,52
gr. de bicarbonato sódico, 0,83 gr. de yoduro potásico, 5,01 gr.

345 de bromoacetato de etilo, y 100 ml. de etanol del 95% en volumen.

La mezcla se deja enfriar y se filtra, el etanol se separa del
filtrado evaporando a presión reducida. Se forma una pasta con
el residuo y 100 ml. de agua, ajustando el pH a 8, y la pasta se
extrae con dos porciones de 100 ml. de benceno. El extracto se

350 trata con sulfato sódico desecante y se purifica cromatográfica-
mente con benceno sobre alúmina activada. El producto se purifica

375702

posteriormente, recristalizándose en solución benceno-hexano, dando lugar a un producto con punto de fusión de 44-45°C.

Una solución bencénica del producto da lugar a color verde sobre papel revestido de mezcla de caolín y resina fenólica.

355 Los resultados de un análisis elemental del producto son

como sigue:

	<u>Calculado</u> <u>(teórico)</u>	<u>Hallado</u> <u>(Experimental)</u>
Carbono.....	71,18	70,62
Hidrógeno.....	5,98	6,28
Nitrógeno:.....	5,93	5,95

e JYE M P L O 21

360 Preparación del 2'benciloxi-6'dietilaminofluorano (fig.21)

Se calienta durante 1,5 horas a 95-100°C, una mezcla de 3,1 gr. de 2 carbòxi-4'dietilamino-2'hidroxibenzofenona, 2,0 gr. de benzoiloxifenol y 30 ml. de solución acuosa de ácido sulfúrico al 75%. La mezcla se derrama sobre unos 100 ml. de agua y se alcaliniza hasta pH superior a 8 mediante adición de hidróxido sódico diluido. Se produce un precipitado, que se extrae con benceno. El extracto se lava 3 veces, cada una con 50 ml. de solución acuosa de hidróxido sódico al 10% seguido de lavado con agua. El extracto lavado de benceno se evapora a sequedad y se obtienen 0,45 gr. de producto que se purifica cromatográficamente



sobre alúmina activada. Una solución bencénica del producto da lugar a color rojizo-violeta sobre papel revestido de mezcla de caolín y polímero fenólico.

E J E M P L O 22

370 Preparación del 2'formil-6'dietilamino-fluorano(fig. 22).

Se calienta durante una hora a 140-145°C, una mezcla de 3,1 gr. de 2 carboxi-4'dietilamino-2'hidroxibenzofenona, 1,2 gr. de p-hidroxibenzaldehido y 20 ml. de solución acuosa de ácido sulfúrico al 90%. La mezcla se derrama sobre unos 250 ml. de agua y se
375 alcaliniza hasta pH sobre 8 con solución diluída de hidróxido amónico: La mezcla se extrae con 250 ml. de benceno y el extracto se lava con hidróxido sódico diluído y después con agua. El producto se purifica cromatográficamente sobre alúmina. Una solución bencénica del producto da lugar a color naranja sobre papel revestido
380 con mezcla de caolín y resina fenólica.

E J E M P L O 23

Preparación del 2'benzoil-4'metil-6'dietilaminofluorano (figura 23).

Se calienta durante una hora a 130-140°C, una mezcla de 0,3 gr. de 2 carboxi-4'dietilamino-2'hidroxibenzofenona, 0,2 gr. de
385 4'hidroxi-3'metilbenzofenona y 10 ml. de solución acuosa de ácido

20 FEB 1970

sulfúrico al 30%. La separación y purificación del producto se hace según se describe en los Ejemplos 22 y 23. Una solución bencénica del producto da lugar a color naranja sobre papel revestido de caolín y resina fenólica.

390

E J E M P L O 24

Preparación del 2'cloro-3'metil-6'dietilamino-5(y/o) 6 /p-dimetilaminobencilideno) aminofluorano(figura 24).

395

El compuesto 2'cloro-3'metil-6'dietilamino-5(y/o) 6 amino- fluorano, producto de partida en este Ejemplo, se prepara según el Ejemplo 6, calentando durante 30 minutos a unos 90°C, 10 mg. del mismo con 40 mg. de p-dimetilaminobenzaldehído, la mezcla se deja enfriar y se disuelve en aproximadamente 1 ml. de benceno. Se precipita después con éter de petróleo de bajo punto de ebullición, se separa y disuelve en benceno de nuevo, y se precipita nuevamente con éter de petróleo de bajo punto de ebullición. Una solución bencénica de este producto da lugar a color naranja sobre papel revestido de caolín y resina fenólica.

400

405

Se supone que el grupo 6'dietilamino de todos los ejemplos se puede sustituir por otros grupos alquilo o dialquilamino con menos de 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo.

375702

20 ENERO 1970



Otros ejemplos de preparación de compuestos, de acuerdo con este invento, incluyen la preparación, con los compuestos de partida adecuados y la relativa modificación de las condiciones de reacción, según los criterios de química orgánica, de los compuestos que siguen:

410

2' amino-6' dietilamino-3' metilfluorano (fig. 25) reduciendo el producto del Ejemplo 2, según el procedimiento del ejemplo 4, el 2' (3 carbometoxi-2 naftilamino)-6' dietilaminofluorano (figura 26) 2' (2 carbometoxianilino)-3' metil-6' dietilaminofluorano (figura 27) y 2' /3 carbometoxi-2 naftilamino)-3' metil-6' dietilaminofluorano

415

(figura 28) según el procedimiento del ejemplo 8, el 2' acetamido-3' metil-6' dietilaminofluorano (figura 29) y el 2' p-toluensulfonamido-3' metil-6' dietilaminofluorano (figura 30) según el procedimiento del ejemplo 15, el 2' -(2 naftalin-sulfonamido)-6' die

420

tilaminofluorano (figura 31) y el 2' (quinolinsulfonamido)-6' dietilaminofluorano (figura 32) por el método del ejemplo 18, el 2' carbo-t-butoximetilamino-6' dietilaminofluorano (figura 33) y el 6' dietilamino-2' fenacilaminofluorano (figura 34) y el 6' dietilamino-2' N,N dimetilcarbamil-metilaminofluorano (figura 37), según

425

el ejemplo 19, el 2' carbometoxi-6' dietilaminofluorano (figura 35)



según el Ejemplo 20, y el 2'3' dimetil-6'dietilamino-5(y/o 6)
(p-dimetilaminobencilideno) aminofluorano(figura 36) según el
método del Ejemplo 24.

Las características físicas de estos compuestos se mues

430 tran en la tabla que sigue:

<u>DERIVADO</u>	<u>PUNTO DE FUSION EN GRADOS C.</u>	<u>COLOR SOBRE LA HOJA TIPO</u>
2'amino-3metil 2'(3carbometoxi 2'nafbilamino)	140 y 183-5 - -	violeta verde
2'(2 carbometoxia- nilino)-3'metil	-	violeta
2'(3carbometoxi-2 naf tilamino)3' metil	-	gris oscuro-verde
435 2' acetamido-3'metil	-	rojo
2'p-toluensulfonamido 3 metil	-	rojo
2'(2 naftalensulfonamido)	151-153	rojo
2'(8 quinolinsulfonamido)	255 - 256	rojo
2'carbo-t-buloximetilami no	138 - 140	gris-negro
2'fenacilamino	201 - 202	verde
2' carbometoxi	-	naranja
440 5(y/o 6)p-dimetilamino bencilidenoamino,2'3' dimetil	-	naranja
2'N,N dimetilcarbamil- (metilamino)	132 - 134	verde

Expresados cada uno como derivado del 6'dietilaminofluorano

Solución bencénica aplicada a un papel revestido con mez-

445 cla de caolín y polímero fenólico, según los Ejemplos 1 a 24.

N O T A

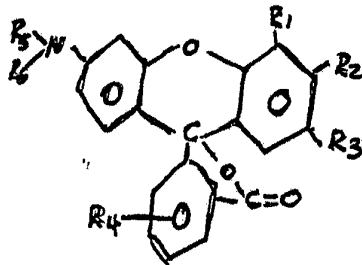
20 EN 1970

La Patente que por veinte años se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

450 12.-"METODO DE PREPARACION DE COMPUESTOS CROMOGENOS DERIVADOS DE LOS ALQUILAMINOFUORANOS" que se caracteriza porque en la

fórmula general de estos compuestos, que es la siguiente:



455

al menos uno de los radicales R₁, R₂, R₃ y R₄, es un grupo distinto al hidrógeno. En la fórmula general que antecede R₁ y R₂, pueden representar hidrógeno, o un grupo nitro, amino, halógeno, fenilo, alquilo, formilo, carbonilo, alcoxi, ariloxi, estona, o ester,

460 R₄ puede representar hidrógeno, o un grupo nitro, halógeno, alquilo fenilo, amino, o amino sustituido, R₅ y R₆, pueden representar respectivamente, hidrógeno, o un grupo alquilo de menos de 5 átomos de carbono y R₃ puede representar hidrógeno o un grupo nitro, halógeno, formilo, carboxilo, alquilo, arilalquilo, o amino acil sus-

465 tituido, o un grupo amido, sulfonamido, alcoxi, ariloxi, estona o éster.

375702

2º.-"METODO DE PREPARACION DE COMPUESTOS CROMOGENOS DERIVA

DOS DE LOS DIALQUILAMINOFLUORANOS" de acuerdo con la reivindicación

1, que se caracteriza porque el grupo amino sustituido representado por R₄ es uno de los grupos.

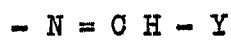
470



en donde A es hidrógeno o un grupo metilo, Z es hidrógeno o un grupo amino o dialquilamino, e Y es hidrógeno o un grupo nitro, amino, carbonilo, o ester de alquilo con menos de 5 átomos de

475

carbono en el grupo alquilo y el grupo



donde Y es hidrógeno o un grupo halógeno, alquilo, o dialquilaminofenil.

3º.-"METODO DE PREPARACION DE COMPUESTOS CROMOGENOS DERIVA

480

DOS DE LOS DIALQUILAMINOFLUORANOS" de acuerdo con las reivindicaciones

precedentes, que se caracteriza porque el grupo amino sustituido representado por R₃ es uno de los grupos.

485

en donde A es hidrógeno o un grupo metilo, Z es hidrógeno o un



[Handwritten signature]

375702

20 37570

grupo nitro, amino, o dialquilamino e Y es hidrógeno o un grupo nitro, amino, carboxilo, o un grupo ester de alquilo con menos de 5 átomos de carbono en el grupo alquilo y los grupos

490



donde A es hidrógeno o un grupo alquilo de menos de 5 átomos de carbono, B es hidrógeno o un grupo fenilo o alquilo, y D es un grupo fenilo o un grupo de los - COOY, -COZ ó -CH=CN-T, donde Y es hidrógeno o un grupo ciclohexilo, fenilo, o alquilo con menos de 5 átomos de carbono, Z es un grupo fenilo o fenilo sustituido, dialquilamino con menos de 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo, o un grupo alquilo de menos de 5 átomos de carbono, y T es hidrógeno o un grupo alquilo de menos de 5 átomos de carbono.

495

42.- METODO DE PREPARACION DE COMPUESTOS CROMOGENOS DERIVADOS DE LOS ALQUILAMINOFLUORANOS

500

DOS DE LOS ALQUILAMINOFLUORANOS, de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, que se caracteriza porque el grupo amido o sulfonamido representado por R₃ es uno de los grupos



donde Y es un grupo fenilo, fenilo sustituido, naftilo, quinolilo, bencilo, o un grupo alquilo de menos de 5 átomos de carbono.

505

375702

20 ENE 1970

82.-"METODO DE PREPARACION DE COMPUESTOS CROMOGENOS DERIVA

DOS DE LOS DIALQUILAMINOFUORANOS!

Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva de 28 hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, a la que se acompañan los dibujos que la ilustran.

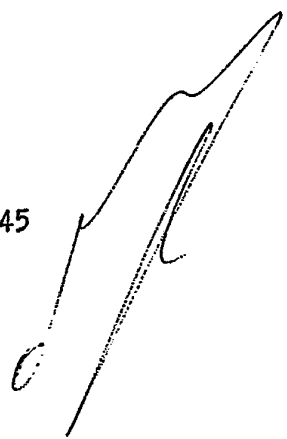
530

Madrid a, 20 ENE. 1970

Carlo Ballerino

535

540



545

375702

375702

THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY



20

9 HOJAS - Hoja 7

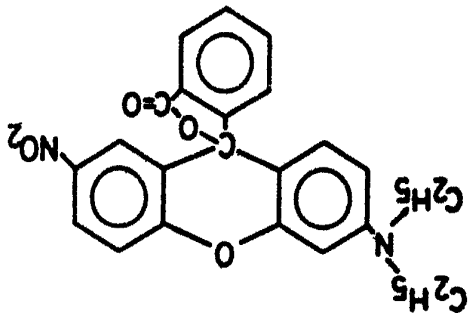


FIG. 1.

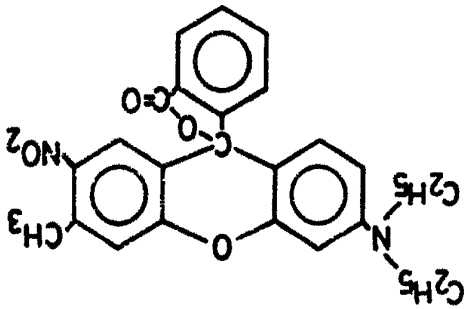


FIG. 2.

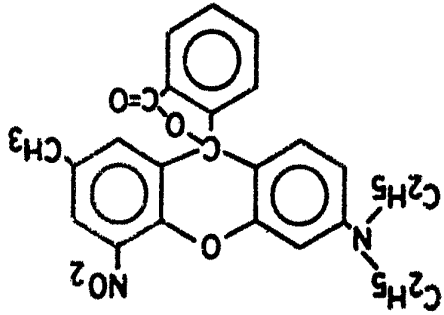


FIG. 3.

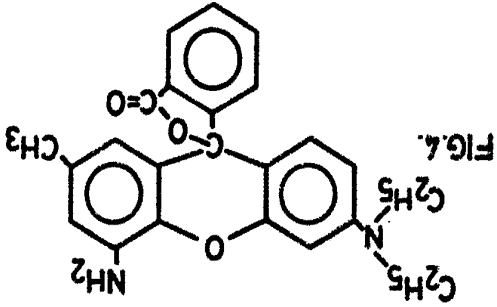


FIG. 4.

Escrito variable

Madrid, 20 ENE 1970

[Handwritten signature]

20



FIG.5.

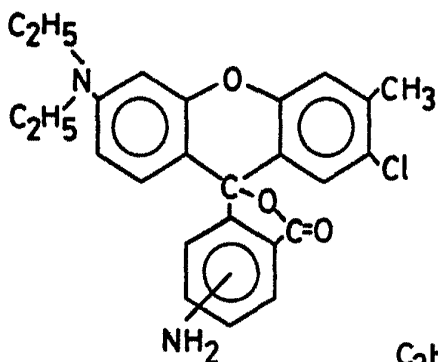
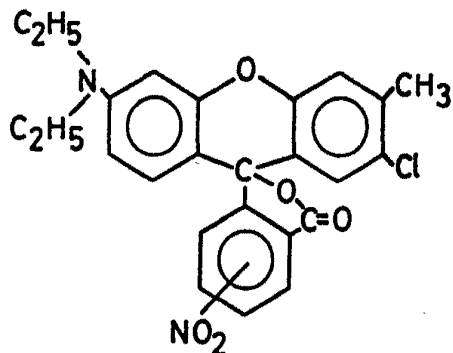


FIG.6.

FIG.7.

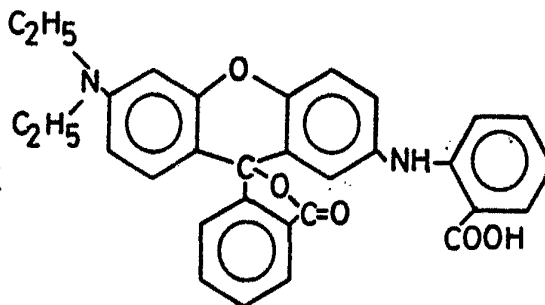
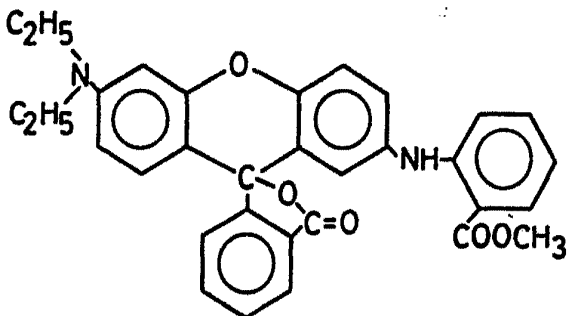
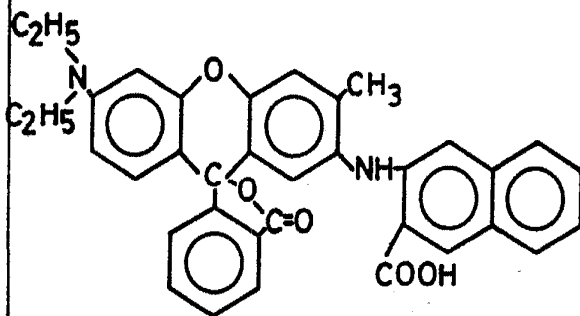
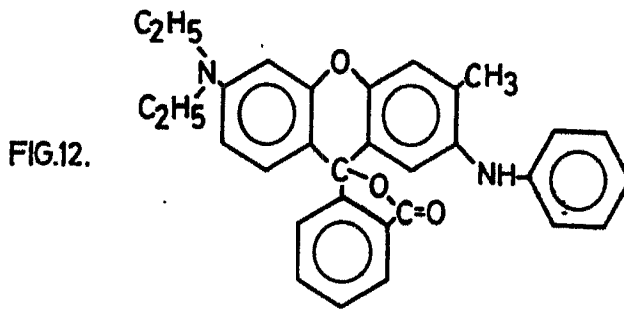
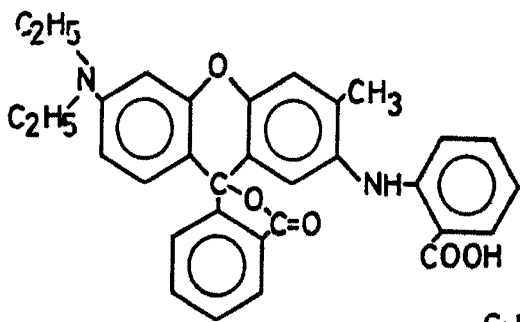
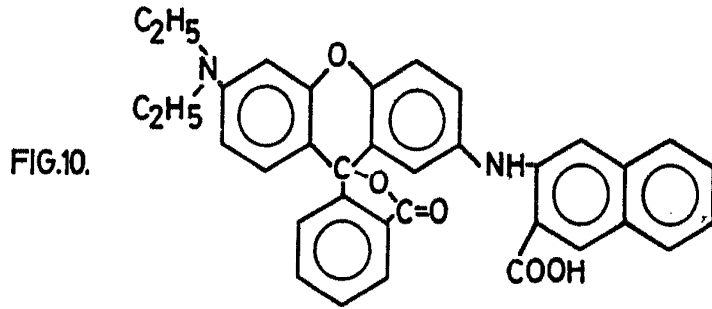
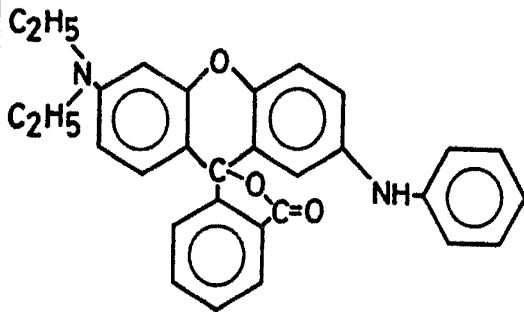


FIG.8.



Madrid, 20 ENE 1970

Escala variable



Escala variable

Madrid. 20 ENE 1970
[Signature]

20 EN



FIG.19.

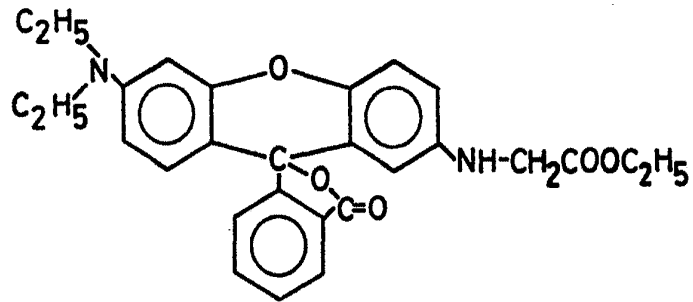


FIG.20.

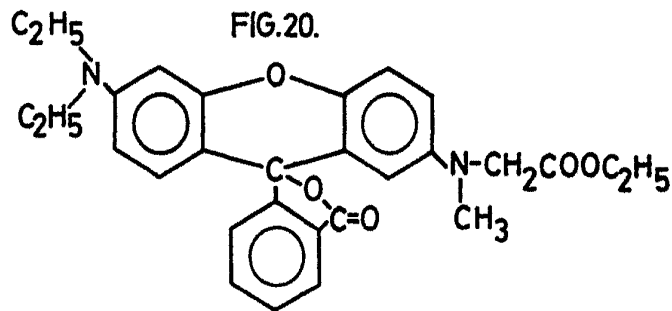


FIG.21.

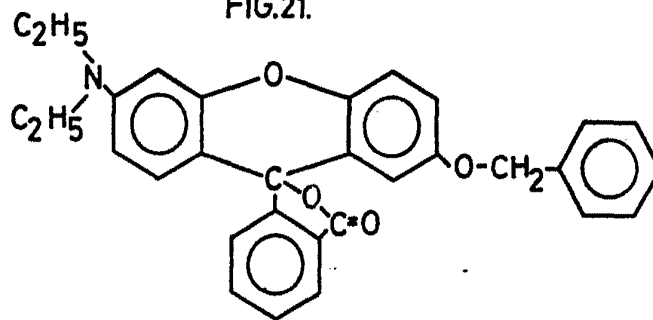
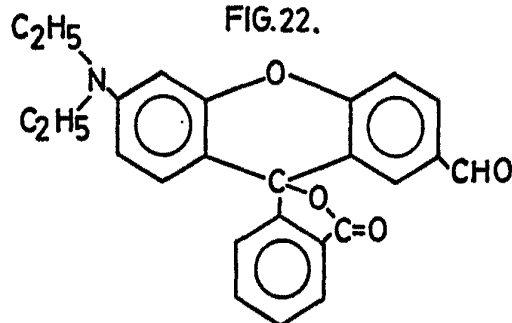
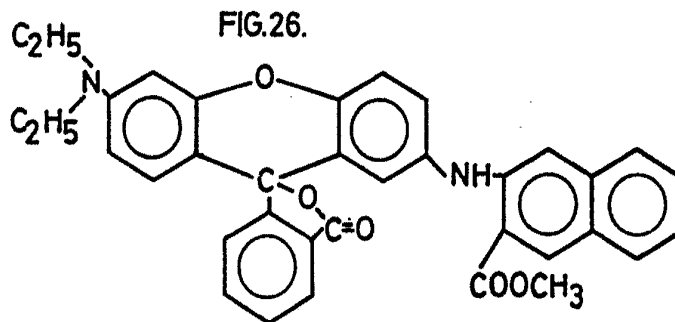
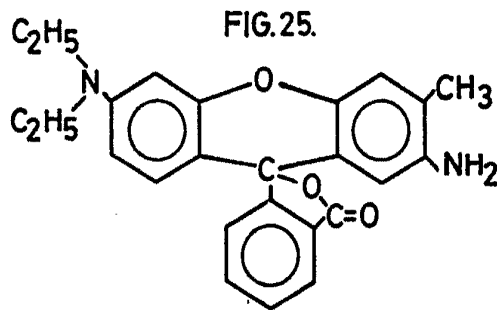
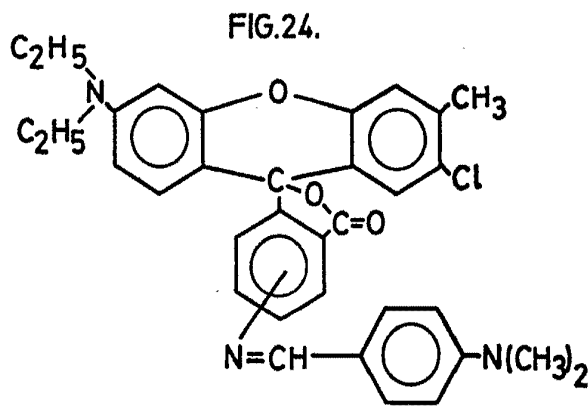
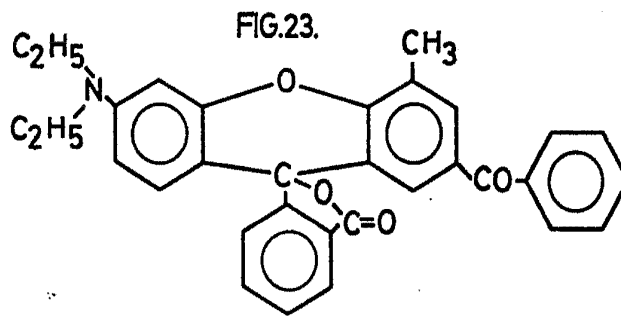


FIG.22.



Madrid, 20 ENE 1970

Escala variable



Madrid, 20 ENE. 1970

Escala variable

Carlo Baller



FIG.27.

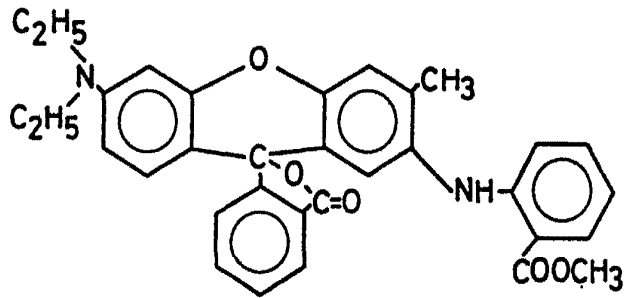


FIG.28.

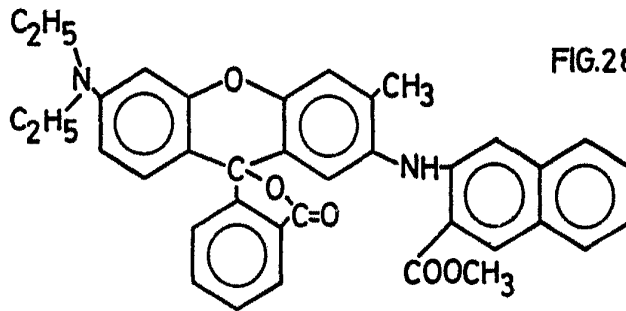


FIG.29.

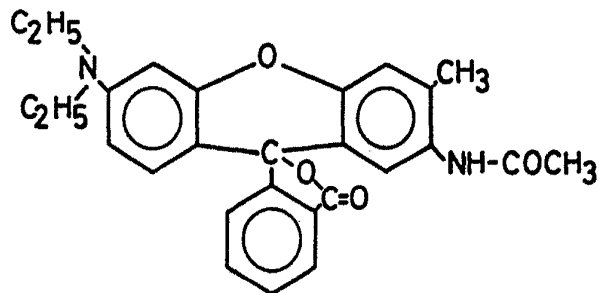
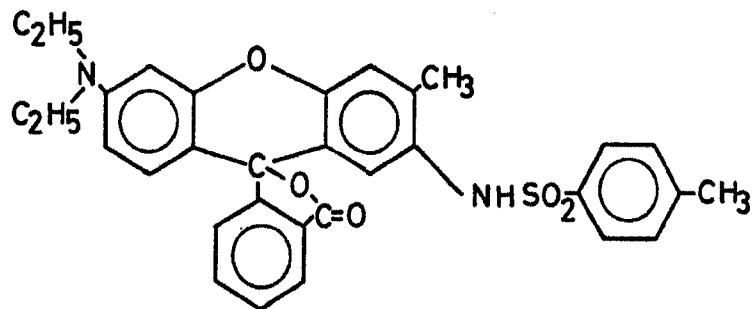


FIG.30.



Madrid, 20 ENE. 1970

Escala variable

[Handwritten signature]



FIG. 31.

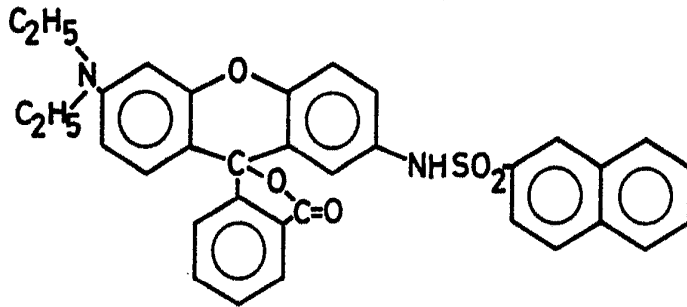


FIG. 32.

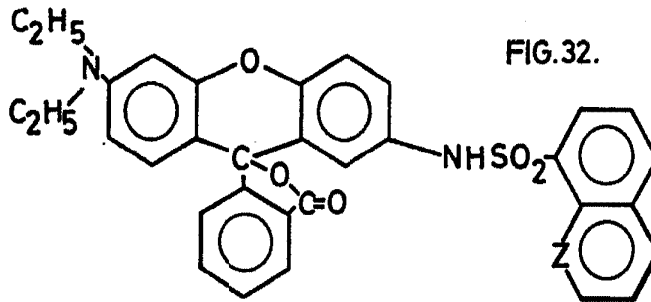


FIG. 33.

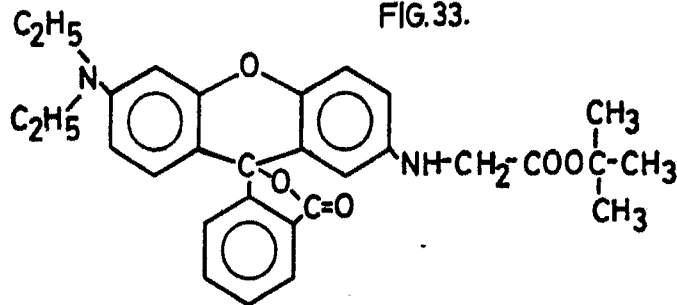
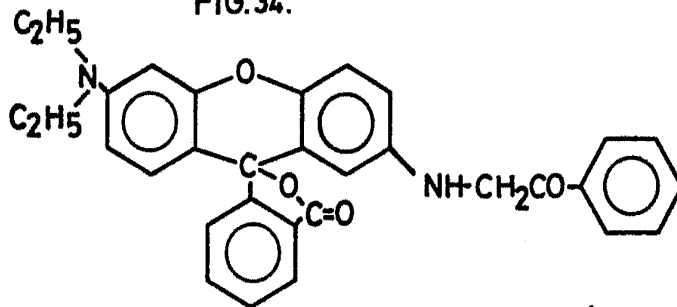


FIG. 34.



Escala variable

Madrid, 20 ENE 1970

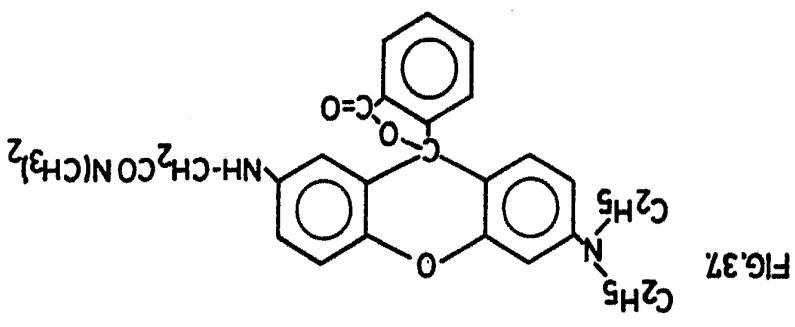
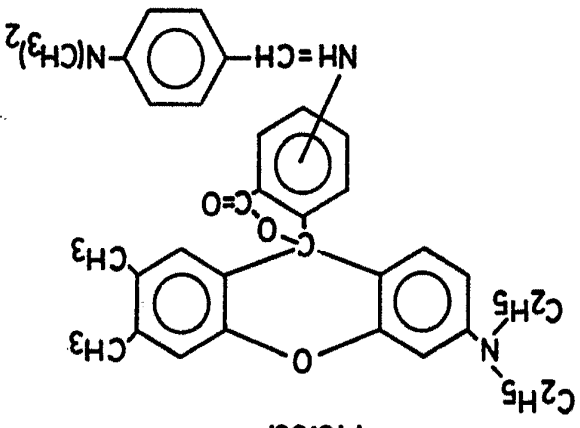
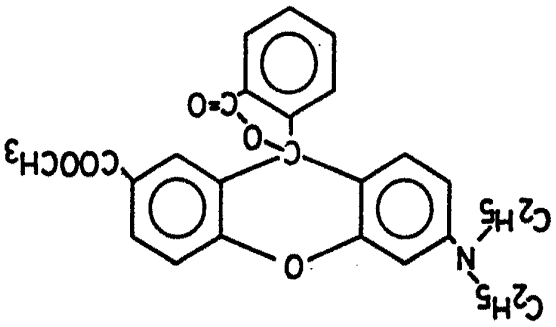
375702

THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY

9 HODAS-Hoja 9



20



Madrid, 20 ENE 1970

Escalón variable

Escalón variable