



14 MAR. 1978

ES

11	NUMERO	460561
22	FECHA DE PRESENTACION	8 JUL. 1977

A 1

**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 31 166.0		10.7.76		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C09B		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COLORANTES OXAZINICOS BASICOS

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk

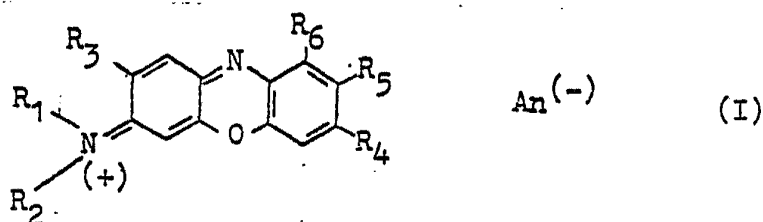
72	INVENTOR (ES)
	Hubertus Psaar.

73	TITULAR (ES)

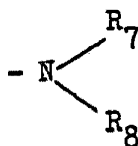
74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de colorantes oxazínicos básicos por condensación de 4-nitroso-3-( $\beta$ -hidroxialcoxi)-arilaminas con fenoles.

5 El procedimiento de la presente invención se ha acreditado especialmente para la obtención de colorantes oxazínicos de fórmula



10 donde  $R_1$  significa hidrógeno, alquilo o alquenilo, en caso dado sustituido,  $R_2$  significa alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo, en caso dado sustituido,  $R_3$  significa hidrógeno, alquilo o alcoxi,  $R_4$  significa hidrógeno o el grupo



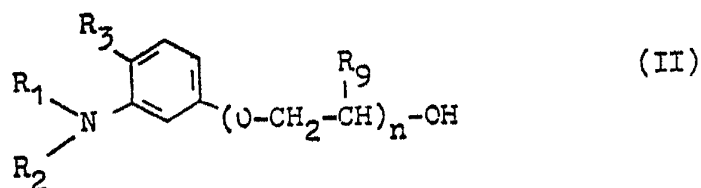
15  $R_5$  significa hidrógeno, alquilo o alcoxi,  
 $R_6$  significa hidrógeno o junto con  $R_5$  un resto aromático,

$R_7$  significa hidrógeno, alquilo o alquenilo, en caso dado sustituido,

$R_8$  significa hidrógeno, alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo, en caso dado sustituidos, y

5  $An^{(-)}$  un anión,

por nitrosación de aminofenoléteres de fórmula



10 donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el significado anteriormente indicado y  $R_9$  significa hidrógeno o alquilo, y  $n$  representa 1, 2 ó 3, en presencia de un ácido suministrador del anión  $An^{(-)}$  y reacción a continuación con compuestos de fórmula



15 donde  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  tienen el significado anteriormente indicado.

Los grupos alquilo tienen especialmente 1 - 4 átomos de carbono y los grupos alqueno 2 ó 3 átomos de carbono. Sustituyentes adecuados de los grupos alquilo son, por ejemplo, hidroxilo,  $C_1-C_4$ -alcoxi, ciano,  $C_1-C_4$ -alcoxycarbonilo o aminocarbonilo.

Grupos de alcoxi preferentes son los grupos  $C_1-C_4$ -alcoxi.

Bajo arilo se entiende preferentemente fenilo y bajo aralquilo bencilo.

Como restos aromáticos, que pueden formar  $R_5$  y  $R_6$  entre sí, sean mencionados, ante todo, el anillo benceno y naftaleno.

Los grupos fenilo y los anillos benceno o bien naftaleno pueden, a su vez, estar sustituidos por grupos no iónicos y/o carboxilo.

Sustituyentes no iónicos en el sentido de la invención son los sustituyentes no disociantes usuales en la química de los colorantes, tales como halógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, hidroxilo, alcoxi, aralcoxi, cicloalcoxi, ariloxi, aciloxi, acilalcoxycarbonilo, aminocarbonilo, nitrilo, amino, alquilamino, dialquilamino, acilamino, aminosulfonilo, mercapto, alquilmercapto y arilmercapto.

Preferentemente están los anillos aromáticos sustituidos por 1 ó 2 átomos de carbono, grupos  $C_1-C_4$ -alquilo ó

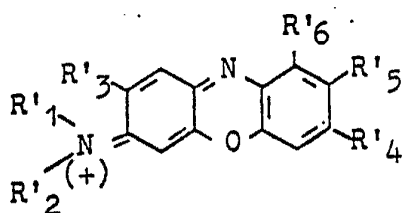
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi.

Como aniones entran en consideración todos los aniones orgánicos e inorgánicos usuales para los colorantes catiónicos. Tienen preferencia los aniones incoloros.

5 El anión está por lo general dado por el procedimiento de obtención y la purificación, en caso dado efectuada, de los colorantes. Por lo general se presentan los colorantes como haluros, especialmente como cloruros. Los aniones se pueden intercambiar en forma conocida por otros aniones, por ejemplo, metosulfato, etosulfato, sulfato, benceno- o  
10 toluenosulfato o acetato.

El nuevo procedimiento es especialmente aplicable para la obtención de colorantes de fórmula

15



An<sup>(-)</sup> (IV)

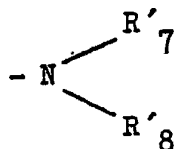
donde R'<sub>1</sub> significa hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>- ó C<sub>3</sub>-alqueno, β-cianetilo, β-hidroxietilo, β-hidroxipropilo, β-cloroetilo, β-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi etilo, β-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxipropilo, β-carbonamidoetilo,

20

$R'_2$  significa  $C_1-C_4$ -alquilo,  $C_2-$  o  $C_3$ -alquenilo,  $\beta$ -cianetilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxipropilo,  $\beta$ -cloroetilo,  $\beta$ - $C_1-C_4$ -alcoxi etilo,  $\beta$ - $C_1-C_4$ -alcoxi propilo,  $\beta$ -carbonamidoetilo, fenilo o bencilo, en caso dado sustituido por  $C_1-C_4$ -alquilo, halógeno, o  $C_1-C_4$ -alcoxi,

5

$R'_3$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo o  $C_1-C_4$ -alcoxi,  
 $R'_4$  significa hidrógeno o el grupo



$R'_5$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo o  $C_1-C_4$ -alcoxi,  
 $R'_6$  significa hidrógeno o junto con  $R'_5$  un anillo benceno,  
 $R'_7$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo,  $C_2-$  ó  $C_3$ -alquenilo,  $\beta$ -cianetilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxipropilo,  $\beta$ -cloroetilo,  $\beta$ - $C_1-C_4$ -alcoxi etilo,  $\beta$ - $C_1-C_4$ -alcoxi propilo,  $\beta$ -carbonamidoetilo,

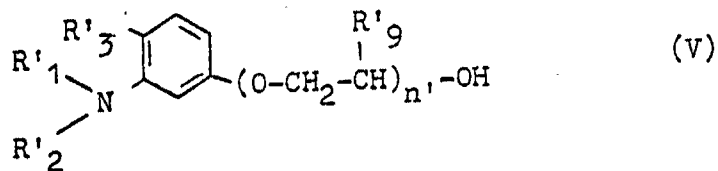
10

$R'_8$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo,  $C_2-$  ó  $C_3$ -alquenilo,  $\beta$ -cianetilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxipropilo,  $\beta$ -cloroetilo,  $\beta$ - $C_1-C_4$ -alcoxi etilo,  $\beta$ - $C_1-C_4$ -alcoxi propilo,  $\beta$ -carbonamidoetilo, fenilo o bencilo en caso dado sustituido por  $C_1-C_4$ -alquilo, halógeno o  $C_1-C_4$ -alcoxi y  $An^{(-)}$  significa un anión,

15

20

a partir de compuestos nitroso de aminofenoléteres de fórmula

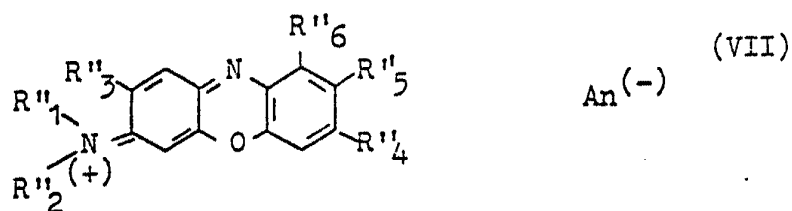


y compuestos de fórmula



5 En las fórmulas (V) y (VI) tienen los restos R'<sub>1</sub> hasta R'<sub>6</sub> los significados indicados anteriormente y R'<sub>9</sub> significa hidrógeno, metilo o etilo y n' significa 1 ó 2.

De los compuestos de fórmula (IV) se pueden obtener en forma especialmente ventajosa los de la fórmula



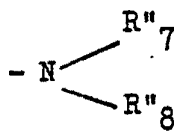
10 donde R''<sub>1</sub> significa hidrógeno, metilo o etilo,

R" <sub>2</sub> significa metilo, etilo, cianetilo o fenilo en caso dado  
sustituído por metilo, cloro o metoxi,

R" <sub>3</sub> significa hidrógeno, metilo o metoxi,

R" <sub>4</sub> significa hidrógeno o el grupo

5



R" <sub>5</sub> significa hidrógeno, metilo o metoxi,

R" <sub>6</sub> significa hidrógeno,

R" <sub>7</sub> significa hidrógeno, metilo o etilo y

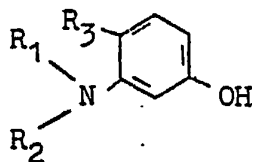
R" <sub>8</sub> significa hidrógeno, metilo, etilo, cianetilo o fenilo  
en caso dado sustituído por metilo, cloro o metoxi,

10

y An<sup>(-)</sup> tiene el significado arriba indicado.

Los aminoéteres de fórmula (II) se han descrito,  
por ejemplo, por D.R. Boyd y E.R. Marle en el Journal of the  
Chemical Society 105 (1914), páginas 2117- 2139. Se pueden  
obtener por reacción de aminofenoles de fórmula

15



donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> tienen el significado anteriormente indica-  
do, con epóxidos.

La reacción de los aminofenoles (VIII) se efectúa en presencia de reducidas cantidades de alcali a temperaturas de 80 - 120°C.

5 Como epóxidos son preferentemente adecuados el óxido etilénico, óxido propilénico y óxido butilénico. La mezcla de reacción obtenida se pueden elaborar bien directamente o después de purificar.

10 La nitrosación del aminofenoléter (II) se efectúa en solución acuosa-ácida, por ejemplo, en ácido clorhídrico, con nitrito sódico. Los compuestos nitroso obtenidos poseen una excelente solubilidad en agua. No se necesitan aislar del medio de reacción antes de la condensación con los compuestos (VI). Los compuestos (VI) se emplean en la reacción de condensación en solución alcohólica, por ejemplo, solución metanólica. La condensación se efectúa preferentemente a temperaturas de 60 - 80°C.

20 Los colorantes de fórmula (I) se pueden aislar del medio de reacción según procedimientos conocidos, por ejemplo, por precipitación con cloruro de zinc o después de retirar el disolvente por precipitación con úrea, según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2 353 987.

#### Ejemplo 1

165 partes en peso de 3-dietilaminofenol y 2 partes en peso de trietanolamina se calientan bajo nitrógeno a 90°C.

Después se introducen bajo agitación en el transcurso de 1 hora 55 partes en peso de óxido etilénico. Se sigue agitando durante 2 horas a 90°C, se enfría a temperatura ambiente y se sopla con nitrógeno óxido etilénico.

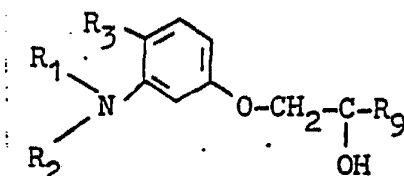
5 Se obtienen 243 partes en peso de un producto de reacción, que contiene un 86 % del 3-dietilamino-fenil- - hidroxietiléter. El éter se puede emplear sin ulterior limpieza según el ejemplo 8 para la síntesis del colorante.

10 La purificación y obtención del éter se efectúa por destilación. Este tiene un punto de ebullición de 186 - 189°C/13 mm. La identificación se efectuó por los espectros infrarrojo y RMN.

15 Empleando en lugar de óxido etilénico 65 partes en peso de óxido propilénico se obtiene el 3-dietilaminofenil-β-hidroxipropiléter.

En igual forma se prepararon los aminofenoléteres mencionados en la tabla 1.

Tabla 1



Ejemplo	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>9</sub>
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
5	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	H	CH <sub>3</sub>
6	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H	H

Ejemplo 8

5 En una solución de 191 partes en peso de 3-dietilaminofenil-β-hidroxipropiléter (al 70 %), 188 partes en peso de ácido clorhídrico (al 30 %) y 145 partes en peso de agua se vierten a 0 - 5°C 488 partes en peso de nitrito sódico disuelto en 735 partes en peso de agua. Después de agitar durante una hora se vierte la solución acuosa del compuesto nitroso lentamente a una solución de 90 partes en peso de 10 3-dietilaminofenol en 475 partes en peso de metanol a 70 - 75°C. Terminada la reacción se enfría a 50°C y el colorante se precipita con 50 partes en peso de cloruro de zinc. A 20°C se separa por succión el colorante como sal doble de cloro-zinc y se lava ulteriormente con metanol.

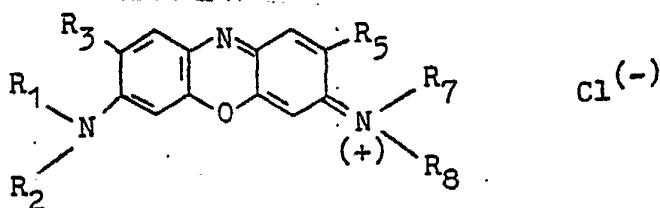
15 En forma distinta se puede aislar el colorante también con úrea separando terminada la reacción el metanol y el agua en vacío, agregando 600 partes en peso de alcohol anhí-

dro, 180 partes en peso de úrea y 18 partes en peso de ácido clorhídrico, enfriando a 0°C y separando el colorante como producto de adición de úrea.

Según el mismo modo de trabajo se preparan los colorantes mencionados en la siguiente tabla:

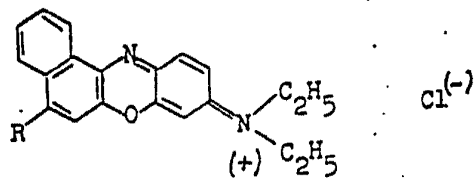
5

Tabla 2



Ejemplo	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
11	"	"	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	CH <sub>3</sub>
12	"	"	H	H	"	OCH <sub>3</sub>
13	"	"	H	CH <sub>3</sub>	"	H
14	"	"	H	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
15	"	"	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	H
17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	"	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
18	"	H	"	H	H	OCH <sub>3</sub>
19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	CH <sub>3</sub>
20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>

Tabla 3



Ejemplo	R
21	H
22	NH <sub>2</sub>
23	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>

5

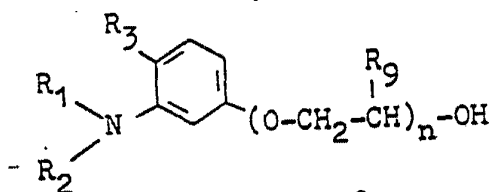
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

**POOR  
QUALITY**

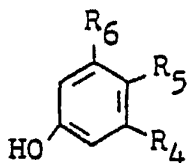
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de colorantes oxazínicos básicos, caracterizado porque 3-( $\beta$ -hidroxialcoxi)-arilaminas se nitrosan en presencia de un ácido y a continuación se condensan con fenoles.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque aminofenoléteres de fórmula

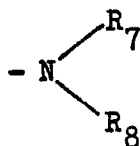


donde  $R_1$  significa hidrógeno, alquilo o alquenilo, en caso dado sustituidos,  $R_2$  significa alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo en caso dado sustituidos,  $R_3$  significa hidrógeno, alquilo, o alcoxi,  $R_9$  significa hidrógeno o alquilo y n representa 1, 2 ó 3, se nitrosa y se condensa con fenoles de fórmula



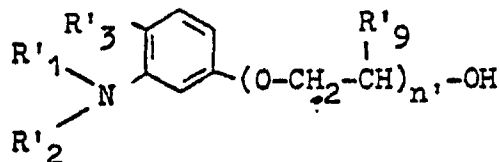
donde

$R_4$  significa hidrógeno o el grupo



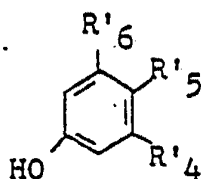
5       $\text{R}_5$  significa hidrógeno, alquilo o alcoxi,  $\text{R}_6$  significa hidrógeno o junto con  $\text{R}_5$  un resto aromático,  $\text{R}_7$  significa hidrógeno, alquilo o alqueno, en caso dado sustituidos, y  $\text{R}_8$  significa hidrógeno, alquilo, alqueno, arilo o aralquilo, en caso dado sustituidos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se nitrosan aminofenoléteres de fórmula

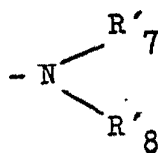


10      donde  $\text{R}'_1$  significa hidrógeno,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alquilo,  $\text{C}_2$ - o  $\text{C}_3$ -alqueno,  $\beta$ -cianetilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxipropilo,  $\beta$ -cloroetilo,  $\beta$ - $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alcoxi etilo,  $\beta$ - $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alcoxi propilo,  $\beta$ -carbonamido etilo,  $\text{R}'_2$  significa  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alquilo,  $\text{C}_2$ - o  $\text{C}_3$ -alqueno,  $\beta$ -cianetilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxipropilo,  $\beta$ -cloroetilo,  $\beta$ - $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alcoxi etilo,  $\beta$ - $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alcoxi propilo,  $\beta$ -carbonamido etilo, fenilo o bencilo, en caso dado sustituido  
15      por  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alquilo, halógeno o  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alcoxi,  $\text{R}'_3$  significa

hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo o  $C_1-C_4$ -alcoxi,  $R'_9$  significa hidrógeno, metilo o etilo y  $n'$  representa 1 ó 2, y se condensa con fenoles de fórmula



5            donde  $R'_4$  significa hidrógeno o el grupo



10             $R'_5$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo o  $C_1-C_4$ -alcoxi,  
 $R'_6$  significa hidrógeno o junto con  $R'_5$  un anillo benceno,  
 $R'_7$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo,  $C_2$ - ó  $C_3$ -alquenilo,  
 $\beta$ -cianetilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxipropilo,  $\beta$ -cloroetilo,  
 $\beta$ - $C_1-C_4$ -alcoxi etilo,  $\beta$ - $C_1-C_4$ -alcoxi propilo,  $\beta$ -carbon-  
amidoetilo,

15             $R'_8$  significa hidrógeno,  $C_1-C_4$ -alquilo,  $C_2$ - ó  $C_3$ -alquenilo,  
 $\beta$ -cianetilo,  $\beta$ -hidroxietilo,  $\beta$ -hidroxipropilo,  $\beta$ -cloroetilo,  
 $\beta$ - $C_1-C_4$ -alcoxi etilo,  $\beta$ - $C_1-C_4$ -alcoxi propilo,  $\beta$ -carbon-  
amidoetilo, fenilo o bencilo, en caso dado sustituido por  
 $C_1-C_4$ -alquilo, halógeno o  $C_1-C_4$ -alcoxi, y  $An^{(-)}$  significa  
un anión.

A handwritten signature or scribble consisting of several overlapping loops and lines.

4.- Procedimiento para la obtención de colorantes oxazínicos básicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

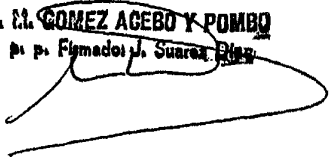
5

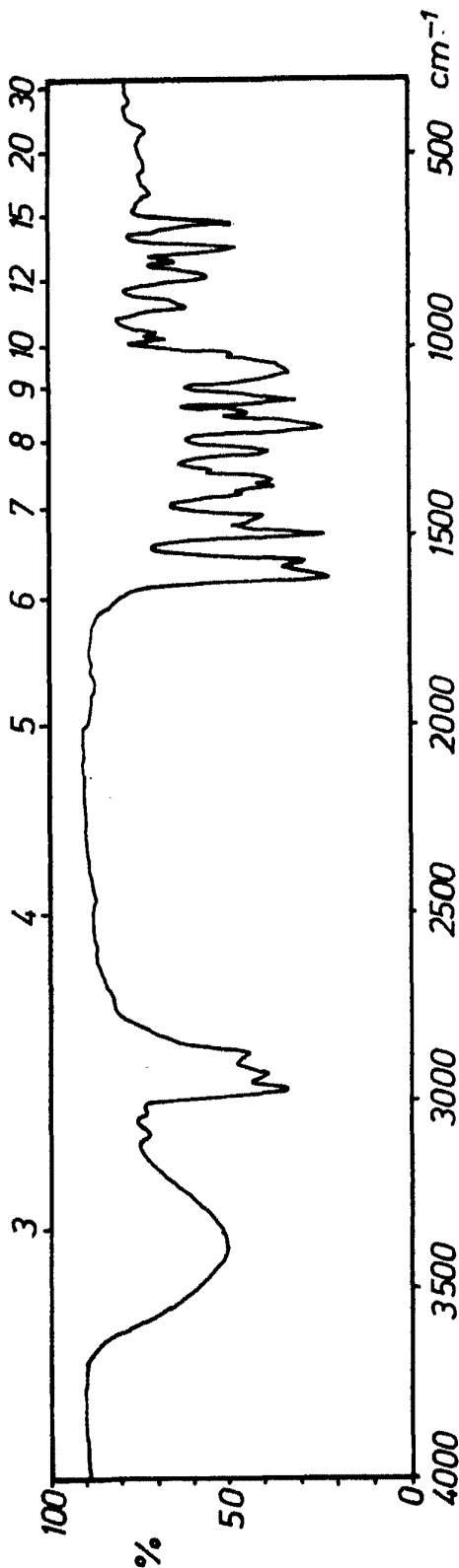
Madrid, 8 JUL. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmado: J. Suarez Pizar





EN LA  
VARIABLE

FIG.1

Madrid

28 JUL 1977

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
Firmado: J. Suarez Diaz

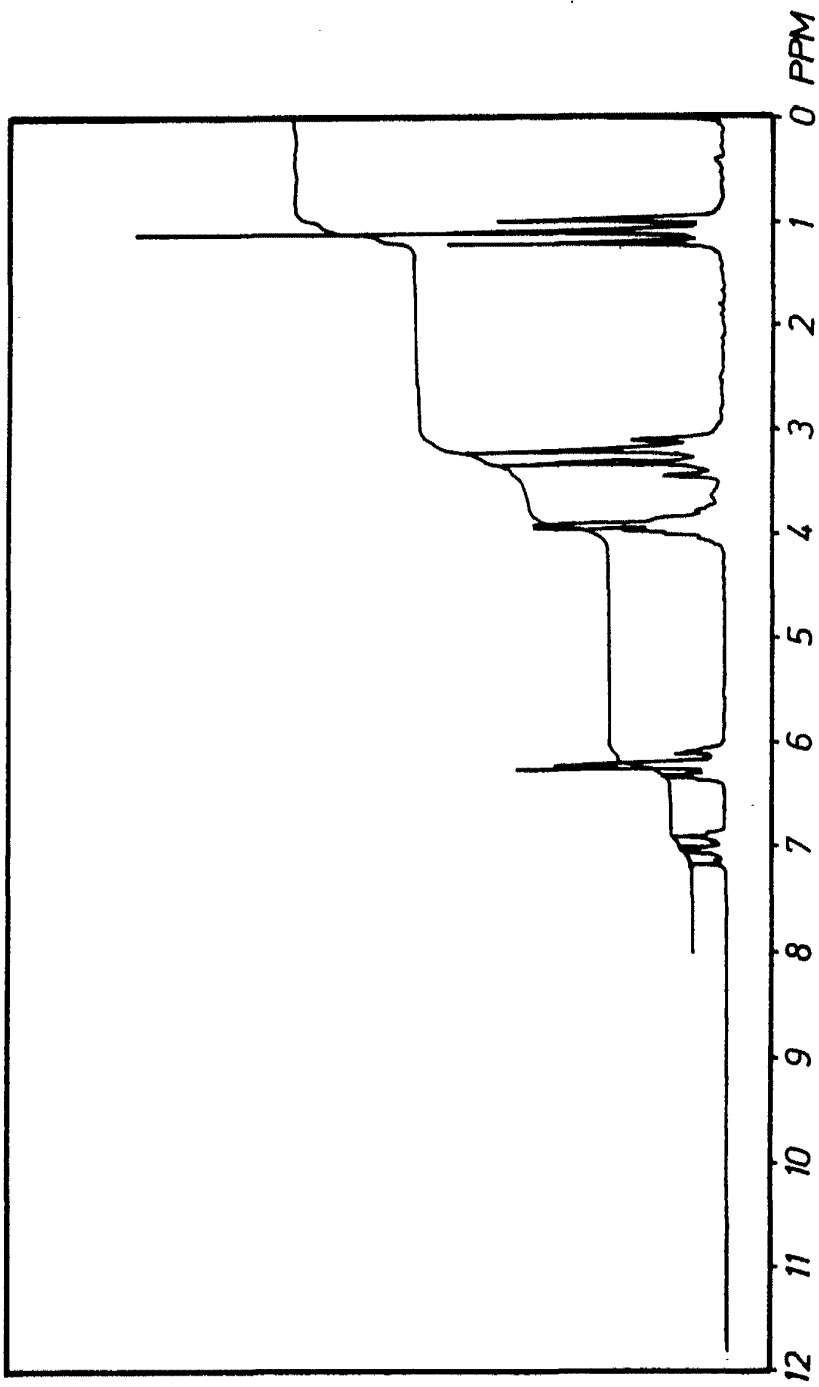


FIG. 2

ALL  
AVAILABLE

8 JUL 1977

Madrid

J. M. GOMEZ / ~~ALBERDYEN~~

p. A. Firmado: J. Sanchez D. Diaz