

PATENTE → 402057

Patente de Invención

Que por veinte años para España y su Provincia de Ultramar se solicita, a favor de THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY, de nacionalidad Estadounidense, con domicilio en Dayton / Ohio - (Estados Unidos), para "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRACLOROFTALIDOS CROMOGENICOS".

Memoria Descriptiva

Esta invención, se refiere a compuestos ftalidocromógenos que pueden ser útiles, por ejemplo, con materiales de registro sensibles a la presión.

Con los materiales de registro sensible a la presión conocidos se utilizan hojas recubiertas de soluciones oleosas microen-



10

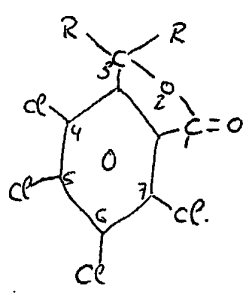
capsuladas de compuestos tales como el 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalido que desarrollan color al quedar libres de las cápsulas y entrar en contacto con una sustancia ácida correactante en la misma hoja del material de registro o en otra diferente. Algunos de los compuestos conocidos son propensos a decolorarse y a no desarrollar la adecuada intensidad de color.

15

Se ha descubierto ahora un número de compuestos de tetracloro-ftalido que tienen tendencia a presentar mejores características y dar mejores resultados con los materiales de registro anteriormente mencionados.

20

De acuerdo con este descubrimiento, en esta invención se utilizan compuestos de tetracloro-ftalido cromogénicos cuya fórmula general es



25

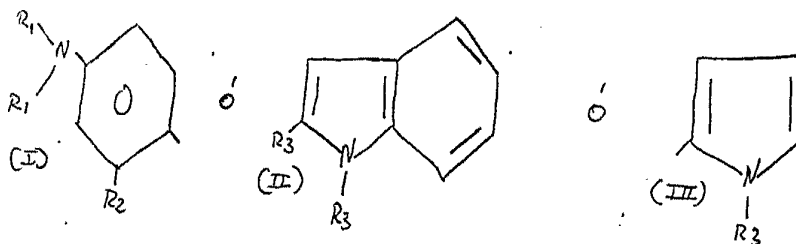
donde cada R representa un grupo seleccionado alquil-,fenil-fenilalquil-,alcori sustituido, p-aminofenil no sustituido,pirrol-2-il, ó indol-3-il, en los que cualquier grupo alquil tiene de 1 a



4 átomos de carbono.

En los compuestos preferentes, los dos grupos representados por R en la anterior fórmula son seleccionados (cada uno de ellos) de entre los grupos cuya fórmula general es la siguiente:

30



35

en la que cada R_1 es seleccionado entre hidrógeno, un grupo fenil un grupo fenilalquil y un grupo alquil de 1 a 4, átomo de carbono, y cada R_2 es seleccionado entre hidrógeno, un grupo fenil y un grupo alquil de 1 a 4, átomos de carbono.

40

A continuación, en los Ejemplos que siguen, se describen algunos compuestos de acuerdo con la presente invención, por vía de ejemplos, haciéndose referencia en ellos a los dibujos que se acompañan en los que se presentan fórmulas químicas en las que, por simplicidad, se utiliza el signo ϕ para representar el grupo fenil. Se observará que en estos Ejemplos, cuando uno de los dos grupos R es un grupo pirrolil (III) el otro grupo R o bien es un grupo p-aminofenil (I) ó un grupo indolil (II)

45

EJEMPLO 1



La preparación del 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1-metilpirrol-2-il)-4,5,6,7,-tetracloroftalido (que se presenta en la figura 1), se realiza disolviendo 13.5 gr de acetato de lactol de 4'-dimetilamino-3,4,5,6-tetracloro-2-carboxibenzofenona y 2,68 g. de N-metilpirrol en 100 ml. de benceno. Se agita la mezcla en baño de hielo y se añade $AlCl_3$ lentamente. Después de agitar 10 minutos en el baño de hielo, se añade agua. La capa de benceno se separa y lava con agua con una solución de bicarbonato sódico al 5% y con agua otra vez. Después de la separación se evapora el benceno y se recristaliza el producto a partir de éter de benceno-petróleo. El producto tiene un punto de fusión de 105-110°C y una solución del mismo en benceno produce un color púrpura sobre arcilla ácida y un color verde sobre caolín.

EJEMPLO 2

Se prepara el 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-fenilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroftalido (que se presenta en la figura 2) disolviendo 13.5g. de lactoacetato de 4'-dimetilamino-3,4,5,6,-tetracloro-2-carboxibenzofenona y 6.4 g. de 2-fenilindol en 200 ml. de cloruro de metileno. Mientras la mezcla se agita en baño de hielo a 5°C, se añaden 13.3 g. de $AlCl_3$ y la temperatura su



be a 20°C. Se añade agua a la mezcla después de 10 minutos de
 agitación. La capa de cloruro de metileno se separa, se lava
 con agua, se lava con solución de bicarbonato sódico al 5% y se
 vuelve a lavar con agua. Después de la evaporación el producto
 70 sólido se recristaliza a partir de éter de petróleo-CH₂Cl₂. El
 resultado es un 58% en peso y el producto tiene un punto de fu-
 sión de 272-273°C. Una solución del producto final en benceno
 da color azul sobre arcilla ácida y color verde sobre caolín,

EJEMPLO 3

75 Los siguientes productos:

(a) 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-metilindol-3-il)-4,5,6,7-tetra-
 cloroftalido (que se presenta en la figura 3).

(b) 3-(p-dietilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)-4,5,6,7,-
 tetracloroftalido (que se presenta en la figura 4) y

80 (c) 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)-4,5,6,7-
 tetracloroftalido (que se presenta en la figura 5)

se preparan a partir de los siguientes reactivos, empleando el
 procedimiento explicado en el Ejemplo 2:

(a) lactoacetato de 4'-dimetilamino-3,4,5,6-tetracloro-2-carbo-
 85 xibenzofenona y 2-metilindol.



(b) 4⁺ dimetilamino-3,4,5,6-tetracloro-2-carboxibenzofenona y 1,2-dimetilindol y

(c) lactoacetato de 4'-dimetilamino-3,4,5,6-tetracloro-2-carboxibenzofenona y 1,2-dimetilindol.

90

El punto de fusión y el color del papel a la arcilla ácida y caolín son como sigue:

<u>Punto de fusión en 90</u>	<u>Arcilla ácida</u>	<u>Caolín</u>
(a) 301-302	Azul	Verde
(b) 195-196	Azul fuerte	Verde-azulado
(c) 228-230	Azul oscuro	Verde-azulado

95

el 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroftalido de (b) presenta un mayor grado de resistencia a la decoloración que su análogo no clorizado. Este compuesto muestra también excelentes características de solubilidad.

EJEMPLO 4

100

El 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroftalido (que se presenta en la figura 6), se prepara a partir de una mezcla de 2.0 g. de 4'-dietilamino-3,4,5,6-tetracloro-2-carboxibenzofenona, 2.7 g. de una solución de 1-etil-2-metilindol al 89% y 5 ml. de anhídrido acético. Se trata la mezcla durante 1 hora con el tratamiento reflux, se enfría

105



y se vierte en agua. A la solución se le da basicidad con amoníaco y se extrae dos veces con benceno. El extracto de benceno se lava con agua, se seca con Na_2SO_4 y se concentra a un aceite que se cristaliza del benceno para dar 2.6 g. de un producto con un punto de fusión de $200-214^\circ\text{C}$. La recrystalización a partir de un éter de benceno-petróleo produce un m.p. de $225-227^\circ\text{C}$. Una solución de este material en benceno da un color azul-verdoso en las hojas de caolín y azul en las de arcilla ácida.

EJEMPLO 5

Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 4, se prepara

(d) 3-(p-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroftalido (presentado en la figura 7).

a partir de 4'-dietilamino-3,4,5,6-tetracloro-2-carboxibenzofenona y 1-etil-2-metilindol y también se prepara el

(e) 3-(4-etil-2-metilindol-3-il)-3-(2-fenilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroftalido (de la figura 8).

a partir del 1-etil-2-metil-3-(2-carboxi-3,4,5,6-tetraclorobenzoil)-indol y 2-fenilindol. Los tiempos de reflux son de 3 horas y 10 minutos respectivamente.



Los puntos de fusión y colores sobre papeles de arcilla

ácida y caolín son los siguientes:

	<u>Punto de fusión en °C</u>	<u>Arcilla Ácida</u>	<u>Caolín</u>
130	(d) 221-223	Azul	Azul-verdoso
	(e) 250-251	Púrpura	Púrpura

E J E M P L O 6

Se preparan los siguientes productos:

- (f) 3-(p-dietilaminofenil)-3-(p-N-bencil-N-etilamino-O-metilfenil)-4,5,6,7-tetracloroftalido (de la figura 9) y
- 135 (g) 3-(p-dietilaminofenil)-3-(p-N,N-dibencilaminofenil)-4,5,6,7-tetraclorofthalido (de la figura 10).

de acuerdo con el procedimiento explicado en el Ejemplo 2, excepto en que los tiempos de reacción son $\frac{1}{2}$ hora en baño de hielo, seguida por 1 hora a la temperatura ambiente. Los reactivos empleados son:

140

- (f) el lactoacetato de 4'-dietilamino-3,4,5,6-tetracloro-2-carboxibenzofenona y N-bencil-N-etil-m-toluidina y
- (g) el lactoacetato de 4'-dietilamino-3,4,5,6-tetracloro-2-carboxibenzofenona y N,N-dibencilanilina.

145 Los puntos de fusión y colores sobre papel de arcilla áci



da y caolín son los siguientes:

	<u>Punto de fusión en °C</u>	<u>Arcilla Ácida</u>	<u>Caolín</u>
(f)	224-225	verde	verde
(g)	142-143	verde	verde

E J E M P L O 7

150 Se prepara 3-(p-dietilamino-o-etoxifenil)-3-(1-etil-2-metil
indol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroftalido (de la figura 11), mezclando
8.9 g. de 1-etil-2-metil-3-(2-carboxi-3,4,5,6-tetraclorobenzoil)
-indol y 4.24 gramos de m-dietilaminofeniltidina en 20 ml. de an-
hidrido acético. La mezcla se trata durante 10 minutos con el tra-
155 tamiento reflux y se vierte en agua de hielo. Después de añadir
amoníaco, se extrae la mezcla con benceno. La solución de benceno
se lava dos veces con agua, se seca y evapora hasta un pequeño vo-
lumen. Se añade una pequeña cantidad de éter de petróleo y el pre-
cipitado resultante se recoge y seca. Se obtienen 5.5 g. de mate-
160 rial de punto de fusión de 181-182°C. Después de recristalizarse,
el punto de fusión es de 182-185°C. Una solución de este produc-
to en benceno da un color rojo-azulado cuando se aplica a las ho-
jas de arcilla ácida y azul con las hojas de caolín.

Se hacen impresiones en las hojas sensibilizadas con el com-
puesto (e) del Ejemplo 3, y su correspondiente compuesto desclori-
165 zado. En la tabla siguiente está formada por las intensidades re-

25 ABR 1962



reflectivas que se han obtenido con una variedad de impresiones. Se
 R es la razón de la intensidad del color por encima de la inten-
 sidad del fondo. El valor de 1.000 indica el color blanco. Por con-
 siguiente, a menor reflectancia mayor es el valor de R. Si R au-
 170 menta al aumentar el tiempo, es que la impresión se debilita. Los
 compuestos que presentan buena resistencia a la decoloración o-
 frecen menores incrementos de R al pasar el tiempo.

Los valores de las reflectancias se convirtieron a las
 funciones Kubelka-Munk(K/S), el cálculo y uso de las cuales fue-
 175 ron descritos por el Dr. G. Kortum y otros en "Angewandte Chemie",
 Edición Internacional, 2, pags. 333 a 341 (1963). Estas funciones
 dan una medida fidedigna de la cantidad de color presente por uni-
 dad de superficie de las impresiones que se prueban.

Por lo tanto, la tabla siguiente, ofrece una comparación
 180 de la intensidad del color así como de la cantidad de color pre-
 sente.

	Impresión Fresca		Impresión vieja de 4 horas		Impresión vieja de 8 semanas	
	R	K/S	R	K/S	R	K/S
<u>Desclorizado</u>						
Resina 80-20*	0.218	1.403	0.250	1.125	0.310	0.768
Parafenilfe- nol	0.168	2.060	0.168	2.060	0.195	1.162
Silton (arci- lla ácida)	0.108	3.684	0.225	1.335	0.480	0.282
185 Atapulguita	0.112	3.520	0.178	1.898	0.745	0.044

25



Tetraclorizado

Resina 80-20	0.225	1.335	0.230	1.289	0.260	1.053
Parafenilfenol	0.143	2.568	0.162	2.167	0.172	1.993
Silton	0.060	7.363	0.098	4.151	0.625	0.113
Atapulgita	0.108	3.684	0.130	2.911	-----	-----

80 partes en peso de butilfenol- para-terciario y
20 partes en peso de paraclorofenol.

190

No solo presentan los compuestos tetraclorizados mejor intensidad reflectiva(R) en las varias fases de decoloración, sino que también poseen mayores cantidades de color(K/S) en los varios grados de intensidad.

195

Mediante métodos análogos y utilizando materiales iniciales adecuados, se pueden sintetizar también los siguientes compuestos:

3-p-N-bencil-N-etilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4,5,6,7,-tetracloroftalido(figura 13)

200

3-(2-metilindol-3-il)-3-(1-etil-2-metilindol)-4,5,6,7-tetracloroftalido(figura 14).

3-(1-metil-2-fenilindol-3-il)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroftalido(figura 15).

3-(1-metilpirrol-2-il)-3-(1-etil-2 metilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroftalido(figura 16) y

205

3-(1-fenilpirrol-2-il)-3-(1-etil-2-etilindol-3-il)-4,5

6,7-tetracloroftalido(figura 17).

N O T A

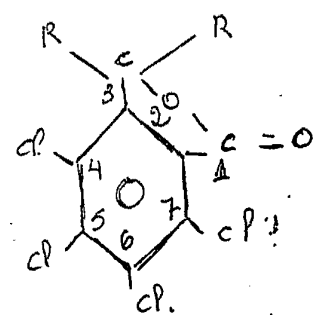
210 La patente invención que por veinte años es solicitada, de-
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-
CLOROFOTALIDOS CROMOGENICOS, que se caracteriza por la siguiente forma

la general:

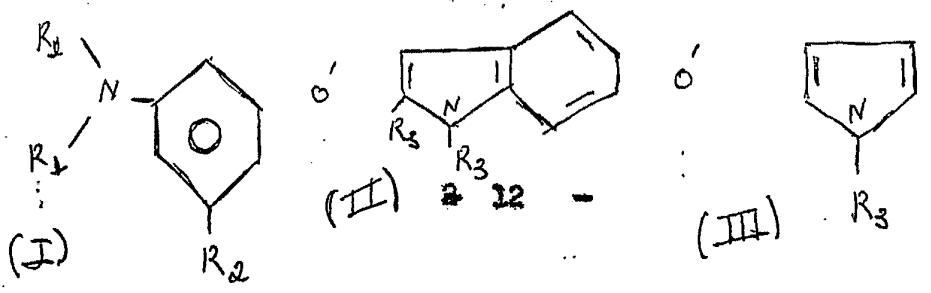
215



en la que cada R representa un grupo seleccionado alquil-,fenil-
fenilalquil,- o alcohol sustituido, o p-amino no sustituido, pirrol-
2-il, o indol-3-il, en los que los grupos alquil tienen de 1 a 4
220 atomos de carbono.

2ª.- "PROCEDIMIENTOS PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-
CLOROFOTALIDOS CROMOGENICOS": de acuerdo con la reivindicación 1ª

en los que cada uno de los grupos R es seleccionado entre grupos
225 que tienen la formula general



230

donde cada R_1 es seleccionado entre hidrógeno, un grupo fenil, un grupo fenilalquil y un grupo alquil de 1 a 4 átomos de carbono, R_2 en hidrógeno o un grupo alcoxi o un grupo alquil de 1 a 4 átomos de carbono, y cada grupo R_3 es seleccionado entre hidrógeno, un grupo fenil, y un grupo alquil de 1 a 4 átomos de carbono.

235

3^a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRACLOROFTALIDOS CROMOGENICOS", de acuerdo con la reivindicación 2^a, en los que uno de los dos grupos R es un grupo pirrolil (III) y el otro grupo R es un grupo p-aminofenil (I) o bien un grupo indolil (II).

240

4^a.- "PROCEDIMIENTOS PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRACLOROFTALIDOS CROMOGENICOS": de acuerdo con las reivindicaciones anteriores en los que el compuesto es el 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1-metilpirrol-2-il)-4,5,6,7-tetracloroftalido.

245

5^a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRACLOROFTALIDOS CROMOGENICOS": según las reivindicaciones anteriores en los que el compuesto es el 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-fenilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroftalido.

6^a.- "PROCEDIMIENTOS PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRACLOROFTALIDOS CROMOGENICOS": según reivindicaciones anteriores,

en los que el compuesto es el 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(2-metilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroftalido.

250 7º.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-
CLOROFTALIDOS CROMOGENICOS: caracterizado porque en los que el
compuesto es el 3-(p-dietilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)-
-4,5,6,7-tetracloroftalido

255 8º.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-
CLOROFTALITOS CROMOGENICOS: caracterizado porque en los que el
compuesto es el 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1,2-dimetilindol-3-il)-
-4,5,6,7,-tetracloroftalido.

260 9º.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-
CLOROFTALIDOS CROMOGENICOS: que se caracteriza porque el com-
puesto es el 3-(p-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindol-3-
il)-4,5,6,7,-tetracloroftalido.

10º.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TE-
TRACLOROFTALIDOS CROMOGENICOS: que se caracteriza porque el
compuesto es el 3-(p-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metilindil-
3-il)-4,5,6,7,-tetracloroftalido.

265 11º.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TE-
TRACLOROFTALIDOS CROMOGENICOS: que se caracteriza porque el -
compuesto es el 3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-3-(2-fenilindol-3-
il)-4,5,6,7,-tetracloroftalido.

270 12^o.- PROCEDIMIENTO EN LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-
CLOROPTALIDOS CROMOGENICOS que se caracteriza porque el com-
puesto es el 3-(p-dietilaminofenil)-3-(p-N-bencil-N-etilamino-
o-metilfenil)-4,5,6,7-tetracloroptalido.

275 13^o PROCEDIMIENTO EN LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-
CLOROPTALIDOS CROMOGENICOS que se caracteriza porque el com-
puesto es el 3-(p-dietilaminofenil)-3-(p-N,N-dibencilaminofe-
nil)-4,5,6,7-tetracloroptalido.

280 14^o PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-
CLOROPTALIDOS CROMOGENICOS que se caracteriza porque el com-
puesto es el 3-(p-dietilamino-o-etoxifenil)-3-(1-etil-2-metil-
lindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroptalido.

15^o.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-
CLOROPTALIDOS CROMOGENICOS que se caracteriza porque el com-
puesto es el 3-(p-N-bencil-N-etilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-
lindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroptalido.

285 16^o PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-
CLOROPTALIDOS CROMOGENICOS que se caracterize porque el com-
puesto es el 3-(p-N-fenil-N-metilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-
lindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroptalido.

17^o.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-

290

CLOROPTALIDOS CROMOGENICOS: que se caracteriza porque el compuesto es el 3-(2-metilindol-3-il)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroptalido.

18a.- PROCEDIMIENTOS PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-

295

CLOROPTALIDOS CROMOGENICOS: que se caracteriza porque el compuesto es el 3-(1-metil-2-fenilindol-3-il)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroptalido.

19a.- PROCEDIMIENTOS PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-

300

CLOROPTALIDOS CROMOGENICOS: que se caracteriza porque el compuesto es el 3-(1-metilpirrol-2-il)-3-(1-etil-2-metilindol-2-il)-4,5,6,7-tetracloroptalido.

20a.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-

CLOROPTALIDOS CROMOGENICOS: que se caracteriza porque el compuesto es el 3-1(fenilpirrol-2-il)-3-(1-etil-2-metilindol-3-il)-4,5,6,7-tetracloroptalido.

305

21a.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS TETRA-

CLOROPTALIDOS CROMOGENICOS: Que se caracteriza para uso con los materiales de registro sensibles que llevan en su sistema formador de marcas un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y una sustancia ácida corretractante con el mismo.

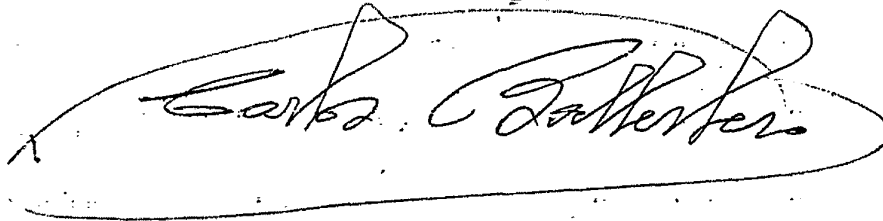
310

229.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS

TETRACLOROPTALIDOS CROMOGENICOS:

Todo ello, tal y como queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva, que consta de 17 hojas
315 foliadas y mecanografiadas por una sola cara, a la que se
acompañan los dibujos que la ilustran.

MADRID, 25 ABR. 1972



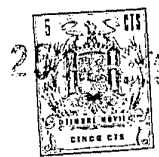


Fig. 1.

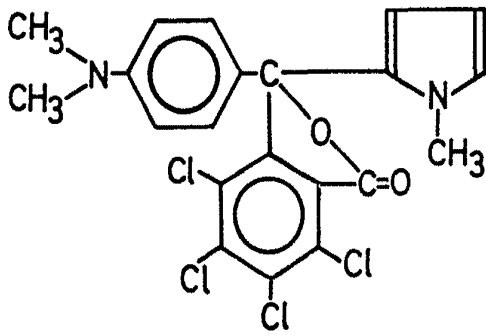


Fig. 2.

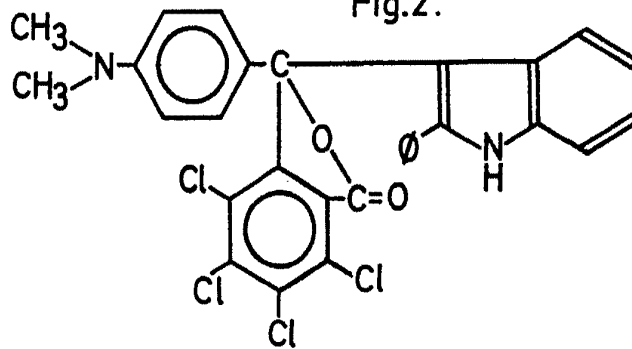


Fig. 3.

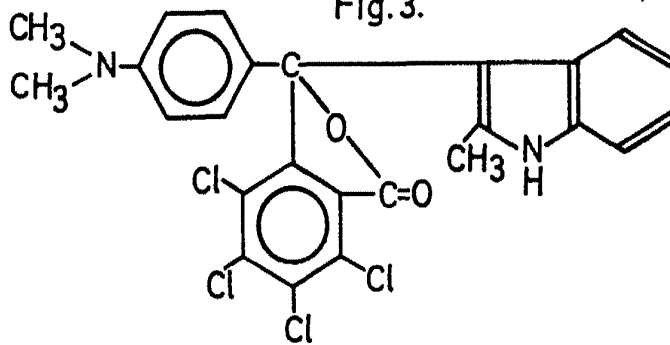
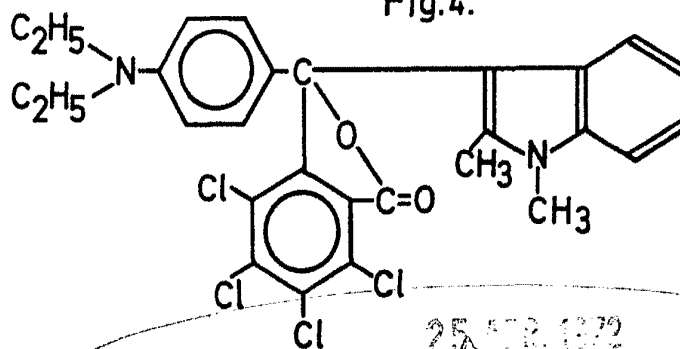


Fig. 4.



Escala variable

Madrid

25 FEB 1972



25

Fig. 5.

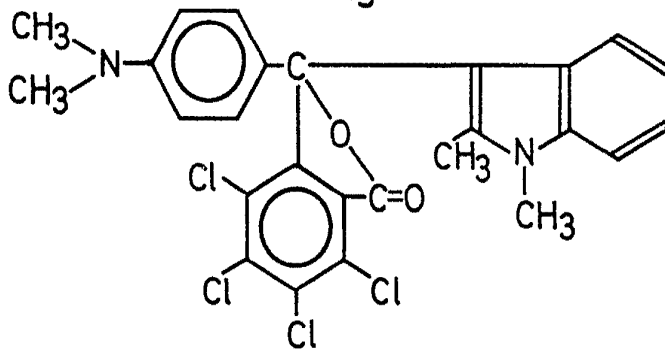


Fig. 6.

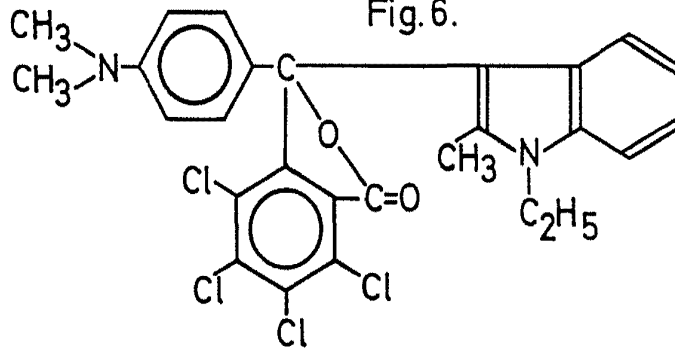


Fig. 7.

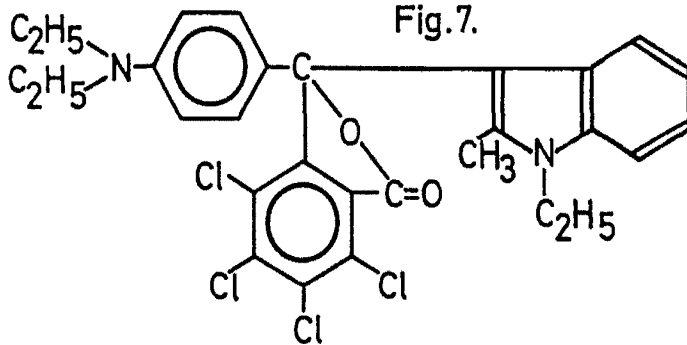
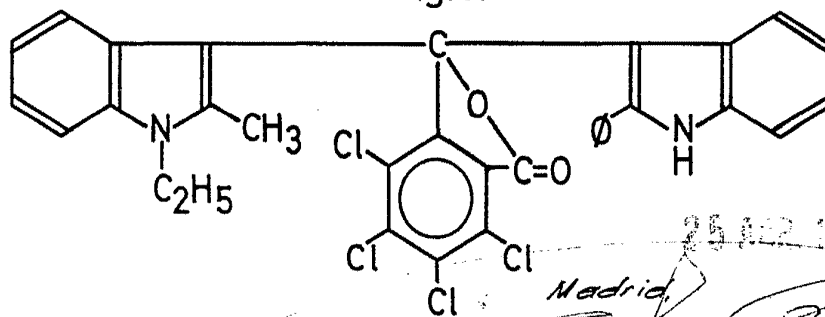


Fig. 8.



Escala variable

Madrid

[Handwritten signature]



Fig. 9.

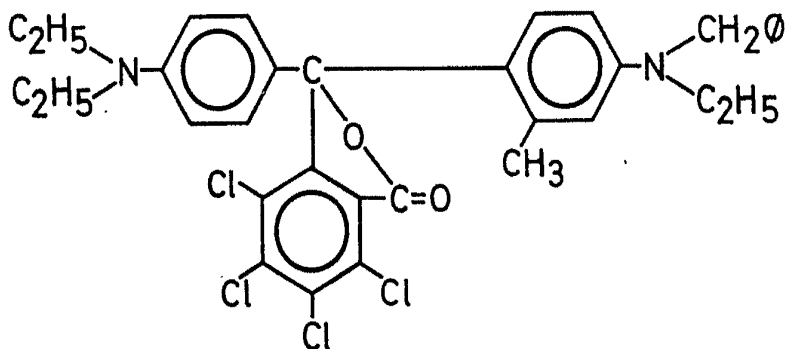


Fig. 10.

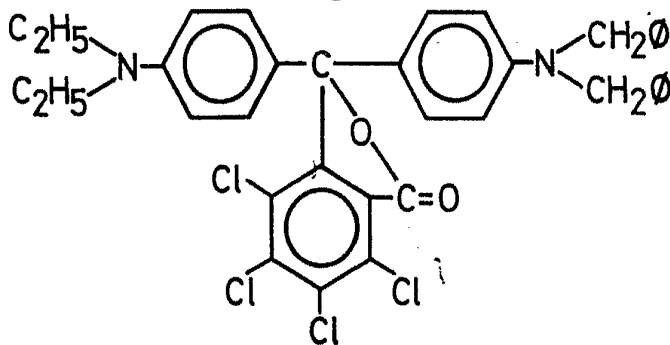
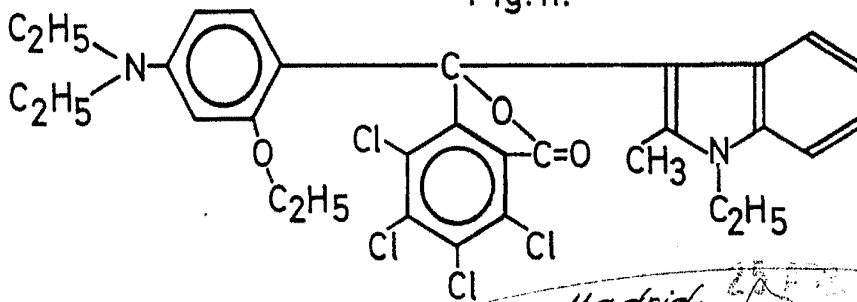


Fig. 11.



Escala variable

Madrid,



Fig.12.

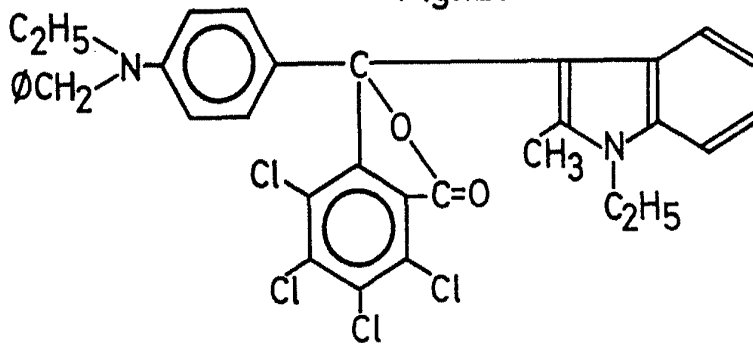


Fig.13.

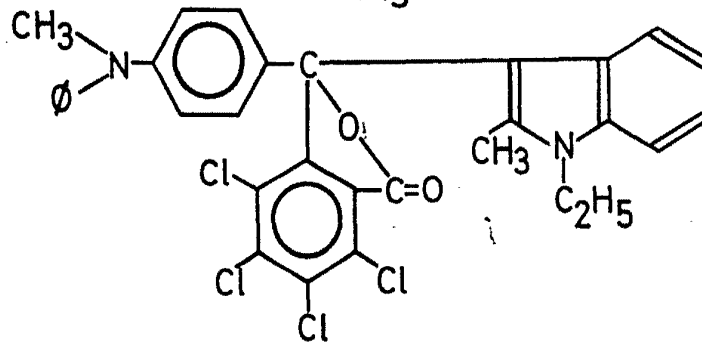
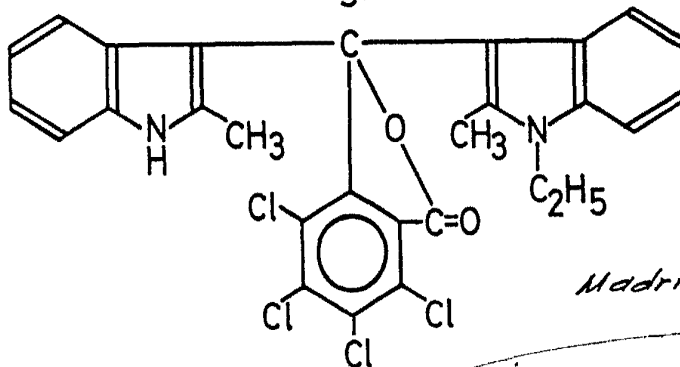


Fig. 14.



Madrid, 1907

Escala variable



Fig.15.

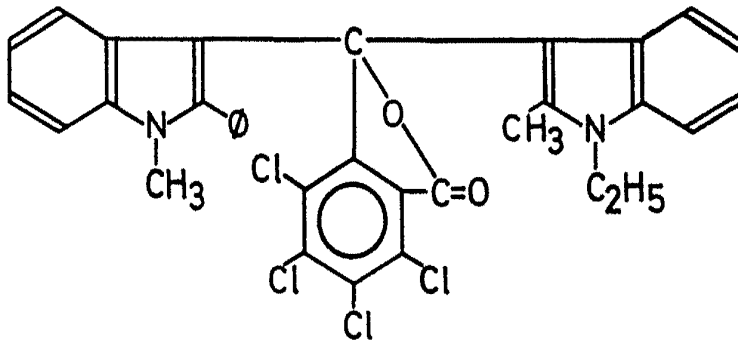


Fig.16.

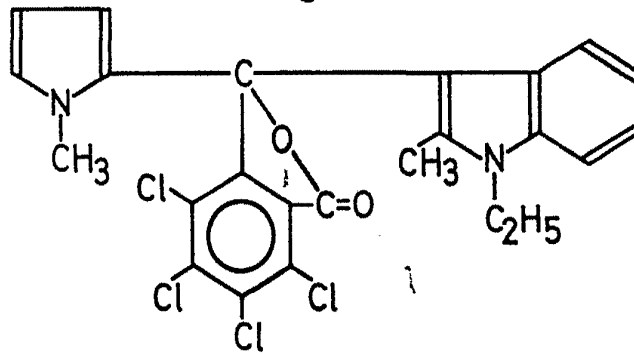
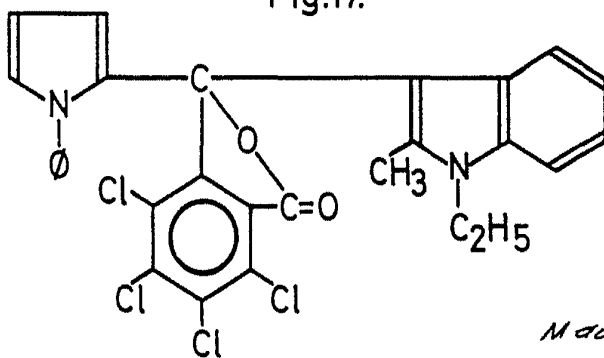


Fig.17.



Madrid, 25 ABR 1972

Escala variable