

CASE 1-8798/CLY 8/+

20.



426467

Int. Cl.²: *C07D*

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE 3-INDOLIL-3-FENIL-FTALIDA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. El presente invento se refiere a nuevos compuestos cromogénicos que son normalmente incoloros o tan sólo débilmente coloreados, pero que proporcionan intensos colores de tonalidad azul cuando establecen contacto con un co-reactivo aceptor de electrones. El invento se refiere, concretamente, a nuevas 3-indolil-3-fenil-ftalidas, la preparación de estos compuestos y su empleo como formadores de color en material copiator sensible a la presión.

10. El formador de color azul más ampliamente utilizado es lactona violeta cristalina (CVL) que se utiliza

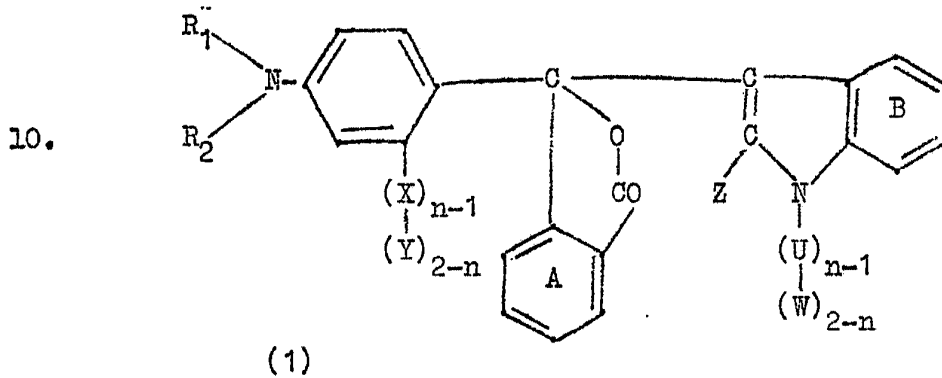


normalmente en mezcla con azul de benzoil-leuco-metileno para compensar la pobre estabilidad del formador.

El objeto de este invento consiste en proporcionar un formador de color azul dotado de propiedades mejoradas frente al CVL.

5.

Este objeto se proporciona mediante una serie de compuestos que tienen la fórmula



15.

en la que

R_1 y R_2 representan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alcoxialquilo con 2 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 o 6 átomos de carbono, bencilo o fenilo,

20.

X representa alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, alcoxilo con 1 a 12 átomos de carbono o aciloxilo con 2 a 12 átomos de carbono,

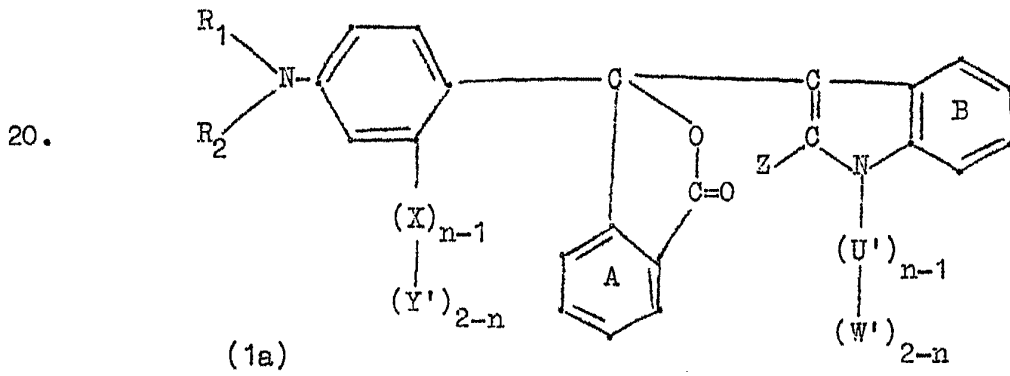
25.

Y representa alquilo con 2 a 12 átomos de carbono, alcoxilo con 3 a 12 átomos de carbono o aciloxilo con 2 a 12 átomos de carbono.



5. Z representa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o fenilo,
 U representa alquilo con 3 a 12 átomos de carbono, bencilo o cianoetilo, o bien U puede ser también W, cuando R₁ y R₂ son ambos bencilo,
 W representa hidrógeno, metilo o etilo y
 n es 1 o 2,
 los anillos bencénicos A y B pueden estar
 10. substituídos por un grupo amínico even -
 tualmente substituído por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y el anillo bencénico B puede estar también substituído por ni-
 tro o halógeno.

15. Entre las 3-indolil-3-fenil-ftalidas que quedan abarcadas por la fórmula (I) deben destacarse aquellos com-
 puestos de la fórmula (1a)



25. en la que

U' representa alquilo con 5 a 12 átomos de carbono, especialmente 7 a 12 átomos de carbono, bencilo o cianoetilo o también

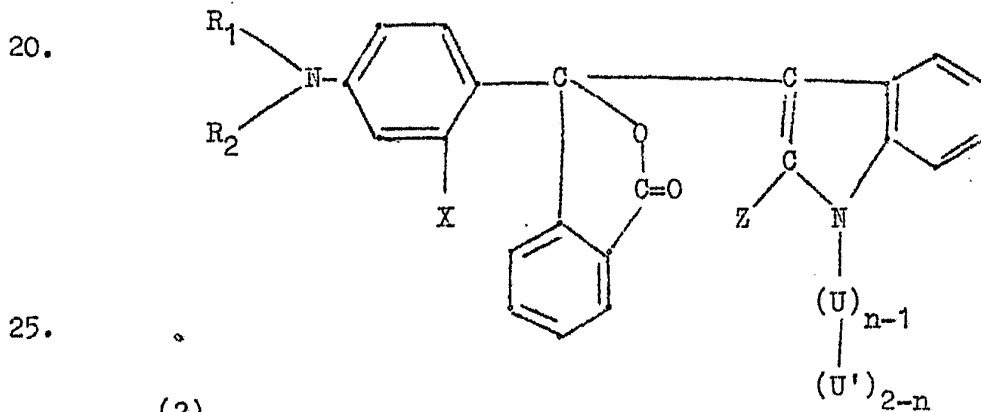


5. W cuando R_1 y R_2 son ambos bencilo,
Y' representa alquilo con 5 a 12 átomos de carbono, especialmente 7 a 12 átomos de carbono, alcoxilo con 5 a 12 átomos de carbono, especialmente 7 a 12 átomos de carbono, o aciloxilo con 2 a 12 átomos de carbono, especialmente 2 a 4 átomos de carbono,
10. W' representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente 1 a 6 átomos de carbono,

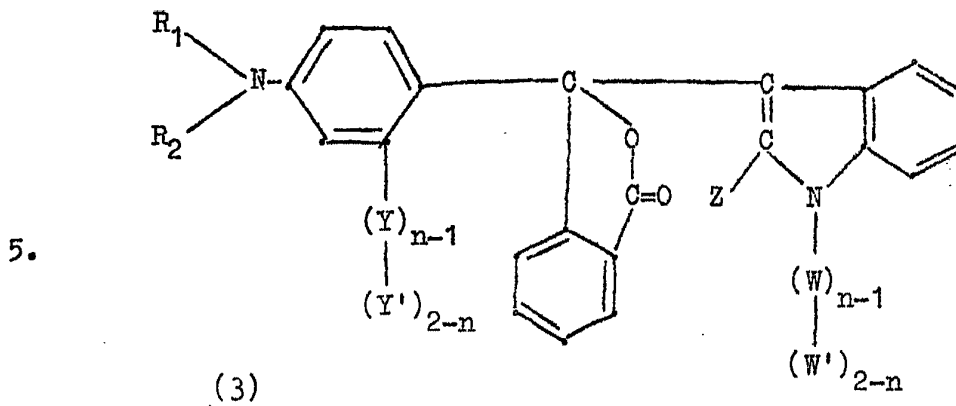
y

R_1 , R_2 , X, Z, A, B y n tienen el significado expuesto antes.

15. Los grupos prácticamente importantes de los compuestos de las fórmulas (1) y (1a) pueden definirse con las dos fórmulas siguientes



y



10. en donde

n , R_1 , R_2 , X , Y , Y' , Z , U , U' , W y W' tienen el significado expuesto antes.

15. Cuando los radicales R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan alquilo, éstos pueden ser grupos alquílicos de cadena lineal o ramificada. Ejemplos de dichos grupos alquílicos son el metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o butilo secundario, octilo o dedecilo. El alcoxialquilo en R_1 , R_2 , R_3 y R_4 puede tener de 1 a 4 átomos de carbono en cada parte alquílica y representa, de preferencia, beta-metoxietilo o beta-etoxietilo. El cicloalquilo en los significados de estos radicales R puede ser ciclopentilo o, de preferencia, ciclohexilo. En función de alquilo y alcoxilo, X es de preferencia metilo, metoxilo y etoxilo, mientras que Y representa, ventajosamente, un grupo alquílico superior o alcoílico. Entre los grupos aciloxílicos caben destacarse los grupos alcanoiloxílicos conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono, como el acetiloxilo o el propioniloxilo.

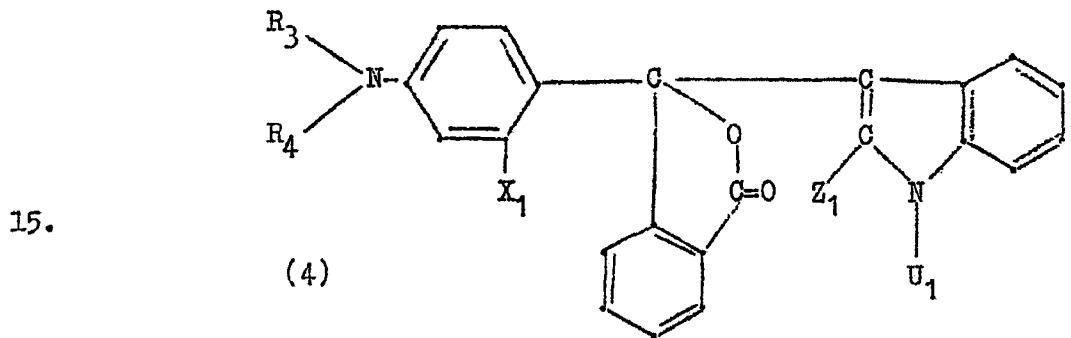
20. El alquilo en Z puede ser metilo, etilo, n-butilo, octilo o dodecilo, presentando éste en U , de preferencia,



de 5 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 7 a 12 átomos de carbono, tal como el octilo o el dodecilo. Los anillos bencénicos A y B pueden contener en calidad de grupo amínico substituido un grupo dimetilamínico, dietilamínico o n-hexilamínico. Un substituyente de halógeno puede ser flúoro, bromo o especialmente cloro.

Los compuestos de ftalida particularmente valiosos de la fórmula (I) son aquellas 3-indol-3-fenil-ftalidas que se indican con A y B respectivamente.

10. A. Los compuestos de la fórmula



20. en la que

R_3 y R_4 representan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo o fenilo,

25. X_1 representa metilo, alcóxilo con 1 a 12 átomos de carbono o alcanoiloxilo con 2 a 4 átomos de carbono,

Z_1 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo y

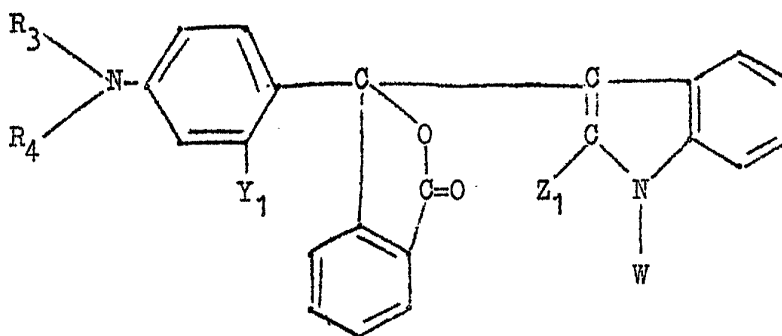
U_1 representa alquilo con 3 a 8 átomos de



carbono, especialmente con 5 a 8 átomos de carbono, bencilo o también metilo o etilo cuando R_3 y R_4 son ambos bencilo.

B. Los compuestos de la fórmula

5.



10.

(5)

en la que

15.

R_3 , R_4 , Z_1 y W tienen el significado expuesto antes e

Y_1

representa alcoxilo con 3 a 12 átomos de carbono, de preferencia con 5 a 12 átomos de carbono, o alcanoiloxilo con 2 a 4 átomos de carbono.

20.

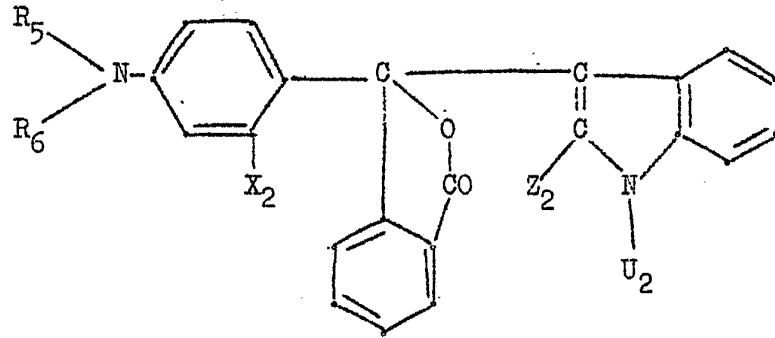
Dentro de las fórmulas antes citadas deben citarse, especialmente, dos importantes subgrupos, en uno de los cuales el N-sustituyente en la agrupación indolífica tiene, por lo menos, 3 átomos de carbono, especialmente 7 átomos de carbono por lo menos (Tipo C), mientras que el otro grupo contiene en calidad de N-sustituyente del anillo de indol metilo o etilo (tipo D).

25.

C. Los compuestos de la fórmula



5.



(6)

10. en la que

R₅ y R₆ representan, independiente entre sí, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bencilo,

15.

X₂ representa metilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono, o alcanoiloxilo con 2 a 4 átomos de carbono,

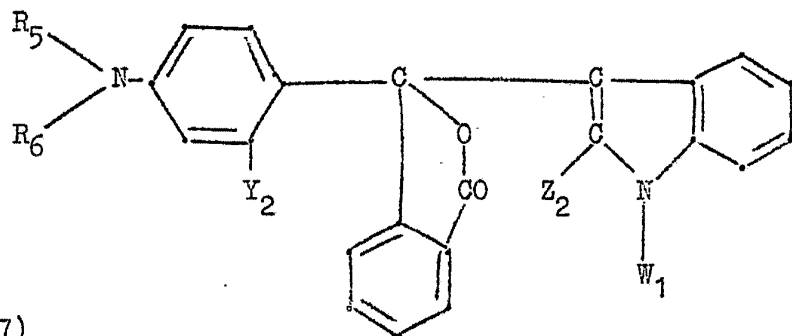
Z₂ representa metilo o fenilo y

U₂ representa alquilo con 3 a 8 átomos de carbono, especialmente con 7 u 8 átomos de carbono.

20.

D. Los compuestos de la fórmula

25.



(7)



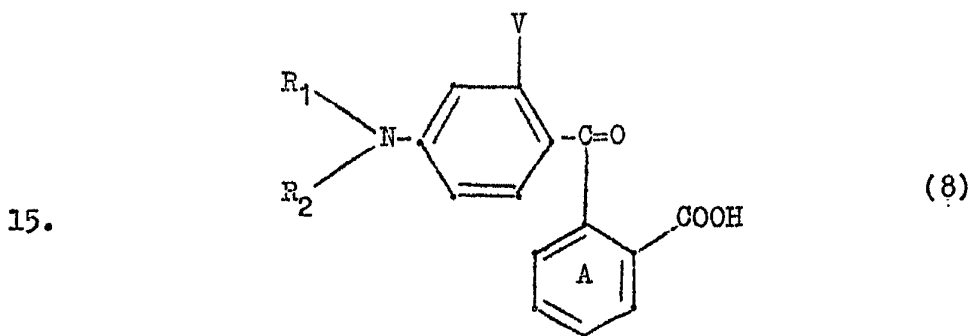
en la que

R_5 , R_6 y Z_2 tienen el significado expuesto antes y Y_2 representa alcanciloxilo con 2 a 4 átomos de carbono, y

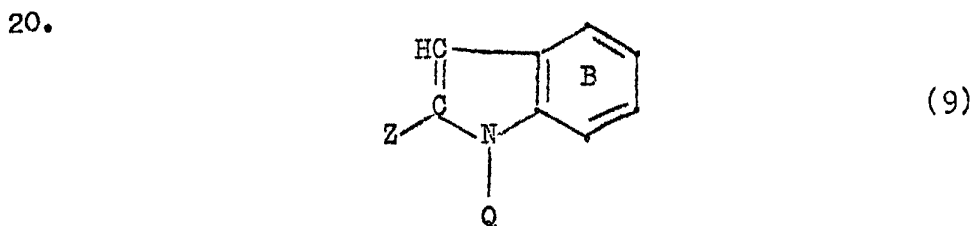
5. W_1 representa metilo o etilo.

Los nuevos compuestos de ftalida de las fórmulas (1) a (7) pueden obtenerse con métodos conocidos.

En general, los compuestos de talida de conformidad con el invento se preparan haciendo reaccionar un compuesto de benzofenona de la fórmula



con un compuesto de indol de la fórmula



25. en la que

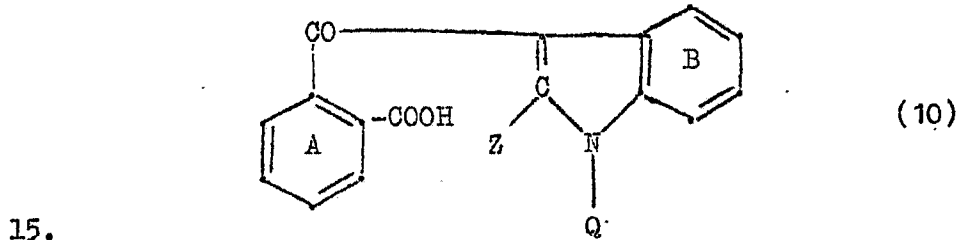
A , B , R_1 , R_2 y Z tienen el significado expuesto antes,

V tiene el significado atribuido a X e Y o también hidroxilo, y

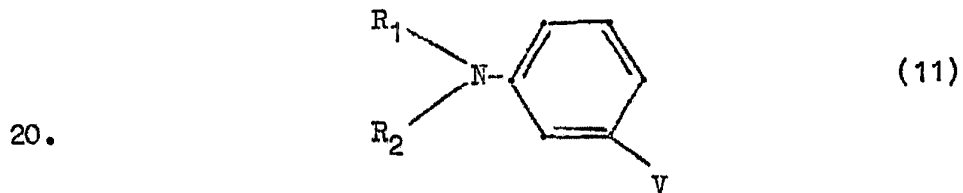


Q tiene el significado atribuido a U y W, y alquilando o acilando el producto reaccional cuando V es hidroxilo. La reacción se lleva a cabo haciendo reaccionar entre sí los reactivos en presencia de un agente de condensación ácido. Ejemplos de agentes de condensación apropiados son el anhídrido acético, el ácido sulfúrico y el cloruro de zinc o el oxiclорuro de fósforo.

En forma alternativa, los compuestos de ftalida según el invento pueden obtenerse haciendo reaccionar un compuesto carboxibenzoil-indólico de la fórmula



con un compuesto de anilina de la fórmula



en la que

A, B, R₁, R₂, V, Q y Z tienen el significado expuesto antes,

25. y alquilando o acilando el producto reaccional cuando V es hidroxilo.

Los compuestos de partida de las fórmulas (8) y (10) se preparan, por lo general, haciendo reaccionar anhídrido ftálico con un compuesto de anilina de la fórmula



- (11) y con un compuesto de indol de la fórmula (9) respectivamente, de preferencia en un disolvente orgánico, eventualmente en presencia de un haluro metálico de los ácidos Lewis. Los disolventes orgánicos apropiados son, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, un clorobenceno o sulfuro de carbono. Entre los haluros metálicos de ácidos Lewis se prefiere el cloruro de aluminio. Los compuestos de la fórmula (8), donde V es alcoxilo o aciloxilo, se obtienen de preferencia mediante la alquilación o acilación, según los métodos convencionales, de los productos intermediarios preparados haciendo reaccionar anhídrido ftálico con un compuesto de anilina de la fórmula (11), en donde V es hidroxilo. La acilación y la alquilación de los compuestos intermediarios, donde V es hidroxilo, se lleva a cabo, de preferencia, con agentes de acilación y alquilación, respectivamente, que tienen 12 átomos de carbono, a lo sumo. Los agentes de acilación que pueden utilizarse aquí son, por ejemplo, derivados funcionales reactivos de ácidos carboxílicos alifáticos, particularmente haluros y sulfuros de ácidos grasos, como el bromuro de acetilo, el cloruro de acetilo o el anhídrido acético. Los agentes alquilantes pueden ser haluros de alquilo como el yoduro o cloruro de metilo o etilo. La acilación y la alquilación se efectúan, por lo general, según métodos conocidos, por ejemplo, en presencia de agentes aceptores de ácido, tales como carbonatos metálicos alcalinos o bases de nitrógeno terciario como la piridina, eventualmente en presencia de disolventes orgánicos inertes, como clorobenceno o nitrobenceno.

Las nuevas ftalidas según el invento son compues-



- tos más o menos incoloros que resultan particularmente útiles para servir en calidad de los llamados formadores de color. El término "formador de color" se utiliza para describir un compuesto que es normalmente incoloro o muy débilmente coloreado, pero que produce un fuerte color cuando se pone en contacto con un sustrato co-reactivo que sea un aceptor de electrones. Los co-reactivos típicos son, por ejemplo, arcilla de atapulgita, arcilla silton, sílice, bentonita, haloisita, óxido de aluminio, fosfato de aluminio, caolín o cualquier arcilla ácida o un material polimérico de reacción ácida como un polímero fenólico, una resina de alquifenol-acetileno, una resina de ácido maleico-colofonia o un polímero hidrolizado total o parcialmente de anhídrido maleico con estireno, etileno, vinil-metiléter o carboxi-polimetilenos.
- 5.
- 10.
- 15.

Los co-reactivos preferidos son arcilla de atapulgita, arcilla silton, sílice o una resina de fenol-formaldehído. Estos aceptores de electrones se revisten, de preferencia, sobre la cara frontal de la substancia aceptora de electrones de la lámina receptora.

20.

Con los nuevos formadores de color según el invento puede obtenerse una gran variedad de colores azules o azul verdosos.

En comparación con los bien conocidos CVL, estos compuestos son de similar intensidad. Los compuestos de ftalida de la fórmula (1), en donde X o Y significa un grupo aciloxílico, muestran una tonalidad ligeramente más verde, mientras que los compuestos de ftalida, donde X o Y son un grupo alcoxílico, ofrecen, por lo general, una tona-

25.

20 MAYO



lidad ligeramente mas roja.

- Los formadores de color que nos ocupan presentan una solidez mejorada frente a la luz sobre arcilla y substratos fenólicos. Con estas nuevas ftalidas se proporciona una gama adicional de formadores de color con una solubilidad tal que permite mayor flexibilidad en la elección de los disolventes utilizados para el encapsulado y otras formas de aplicación.
- 5.

- El material de registro sensible a la presión puede ser de diversos tipos bien conocidos en el arte y, por ejemplo, puede comprender láminas de papel revestidas con microcápsulas que contengan una solución de los formadores de color. Cuando se rompen estas cápsulas mediante la presión producida por la escritura, impresión o tecleo, el formador de color entra en contacto con una sustancia acídica que se reviste sobre la propia lámina o sobre una lámina adyacente produciendo así una imagen que es una copia fiel del original.
- 10.
- 15.

- El ejemplo que precede es solo una de la serie de formas de aplicación, pudiendo por el contrario estar contenidas las microcápsulas en el rollo de papel de base o, evidentemente, como alternativa, el encapsulado de la solución del formador de color se puede proteger de la reacción prematura con cualquier otro medio como es el apresamiento en una capa en forma de espuma o como una emulsión en una película endurecida.
- 20.
- 25.

Según ya se ha indicado antes, estos formadores de color son apropiados, sobre todo, para utilizarse en el material copiador o de registro llamado sensible a la

20 MAR 1974



- presión. Este material incluye, por ejemplo, un par de láminas, por lo menos, que comprenden, por lo menos, un formador de color de la fórmula (1) o de las fórmulas respectivas disueltas en un disolvente orgánico, de preferencia contenido en microcápsulas rompibles por presión y una substancia aceptora de electrones. El formador de color, al entrar en contacto con la substancia aceptora de electrones, produce una señal coloreada en los puntos donde se aplica la presión.
- 5.
10. Estos formadores de color, comprendidos en el material copiator sensible a la presión, se impide que se conviertan en activos mediante su separación de la substancia aceptora de electrones. Según es norma, esto se lleva a cabo incorporando estos formadores de color a una estructura de espuma, esponja o a modo de colmena. Sin embargo, estos formadores de color están, de preferencia, microencapsulados.
- 15.
20. Cuando estos formadores de color incoloros de la fórmula (I) se disuelven en un disolvente orgánico, éstos pueden someterse a un procedimiento de microencapsulación y utilizarse a continuación para la obtención de papel sensible a la presión. Cuando las cápsulas se rompen por la presión de, por ejemplo, un lápiz y se transfiere así la solución formadora de color a una lámina adyacente revestida con un substrato capaz de actuar como un aceptor de electrones, se produce una imagen coloreada. Este color resulta del colorante así producido que se absorbe en la zona visible del espectro electromagnético.
- 25.
- Se conoce desde hace tiempo el arte general de



- fabricar microcápsulas de determinado tipo. Métodos bien conocidos se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 2.183.053, 2.800,457, 2.800,458, 3.265,630, 2.964,331, 3.418,656, 3.418,250, 3.016,308, 3.424,827, 3.427,250, 3.405,071, 3.171,878 y 2.797.201. Otros métodos se describen en la patente británica nº 989.264 y, sobre todo, en la patente británica nº 1.156.725. Cualquiera de estos métodos y otros son apropiados para encapsular los formadores de color del presente invento.
- 5.
10. Los formadores de color del presente invento se encapsulan, de preferencia, en disolventes orgánicos. Los disolventes apropiados son, de preferencia, no volátiles, por ejemplo difenil polihalogenado como tricloro-difenilo y su mezcla con parafina líquida, tricresilo, fosfato,
15. di-n-butil-ftalato, dioctil-ftalato, tricloro-benceno, nitrobenceno, tricloroetil-fosfato, éter de petróleo, aceites hidrocarbúricos, tales como parafina, derivados condensados de difenilo o trifenilo, hidrocarburos aromáticos condensados hidrogenados o clorados. Las paredes de la
20. cápsula se obtienen, de preferencia, mediante fuerzas de coacervación uniformemente distribuidas entorno de las gotitas de la solución formadora de color, estando constituido el material encapsulante por gelatina, tal como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense nº
25. 2.800,457.

En forma alternativa, las cápsulas pueden constituirse a base de aminoplastos o aminoplastos modificados por policondensación, tal como se describe en la solicitud de patente británica nº 989.264 o 1.156.725.



Un sistema preferido es aquél en donde el formador de color encapsulado se reviste en la cara dorsal de una lámina de transferencia y la substancia aceptora de electrones se reviste sobre la cara anterior de una lámina receptora.

5.

En otro material preferido, las nuevas 3-indolil-3-fenil-ftalidas se co-encapsulan junto con uno o más formadores de color conocidos, tales como la lactona violeta cristalina 3,3-bis-(1'-n-octil-2'-metilindol-3-il)-ftalida o azul de benzoil-leuco-metileno.

10.

Las microcápsulas que contienen los formadores de color de la fórmula (1) o de las fórmulas respectivas se utilizan para fabricar material coprador sensible a la presión de diversos tipos conocidos en el arte, tales como los llamados papeles "Transferidores de productos químicos" y "Autocontenedores de productos químicos". Los diversos sistemas se distinguen fundamentalmente entre sí por la disposición de las cápsulas, los reactivos del color y el material de soporte.

15.

20.

Las microcápsulas pueden estar en una capa inferior de la lámina superior y los reactivos del color, o sea el aceptor y acoplador de electrones, pueden encontrarse en la cubrición superior de las láminas inferiores. Sin embargo, los componentes pueden utilizarse también en la pulpa del papel. Estos sistemas se denominan "Transferidores de productos químicos".

25.

En otra organización para los papeles autocontenedores las microcápsulas que contienen el formador de color y los reactivos de color se encuentran en la misma



lámina o sobre ésta en forma de uno o más revestimientos individuales o en la pulpa del papel.

Estos materiales copiadore sensibles a la presión se describen en las patentes estadounidenses 3.516.846, 2.730.457, 2.932,582, 3.427,180, 3.418,250 y 3.418.656.

Otros sistemas se describen en las patentes británicas núms. 1.042,597, 1.042,598, 1,042.596, 1.042,599, 1.053,935 y 1.517,650. Las microcápsulas que contienen los formados de color de la fórmula (1) son apropiadas para cualquiera de estos sistemas y para otros.

Las cápsulas se fijan, de preferencia, al vehículo por medio de un adhesivo apropiado. Como sea que el papel es el material de vehículo preferido, estos adhesivos son predominantemente agentes de revestimiento de papel, tales como, por ejemplo, goma arábiga, alcohol polivinílico, hidroximetilcelulosa, caseína, metilcelulosa o dextrina.

En la presente solicitud, la definición "papel" no incluye solo papeles normales obtenidos con fibras de celulosa, sino también papeles en los que las fibras de celulosa se sustituyen (parcial o totalmente) por fibras sintéticas o polímeros.

Los ejemplos que siguen, no limitativos, ilustran el presente invento. Los porcentajes se expresan en peso, a menos que se indique de otro modo.

EJEMPLO 1

3-(4'-dietilamino-2'-etoxifenil)-3-(1"-n-propil-2"-metil-indol-3"-il)ftalida.-

Se agita a 100°C, durante 3 horas, una mezcla



- de 8,5 g de 2'-carboxi-4-dietilamino-2-etoxibenzofenona, 4,3 g de 1-n-propil-2-metilindol y 12 cc de anhídrido acético. Después de la adición de 1,7 cc de agua se enfría la mezcla a 20°C y se diluye con 35 cc de metanol. Se separa por filtración el sólido precipitado, se lava con metanol y se seca, lo que dá 9,3 g (75% de la teoría) de la ftalida en forma de un sólido blanco, punto de fusión 138-139°C; λ_{max} en ácido acético al 95% = 576 nm y 385 nm. Las soluciones del compuesto de disolventes orgánicos hidrocarbúricos son incoloras y cuando establecen contacto con atapulgita, sílice o arcilla silton revelan un color intenso azul violáceo y con una resina fenólica se obtiene un fuerte color azul. Las curvas de reflectancia de la imagen sobre papel de arcilla de silton muestran una absorción máxima a λ_{582} y 398 nm y sobre papel fenólico a λ_{585} nm.

EJEMPLO 2

3-(4'-dietilamino-2'-etoxifenil)-3-(1"-n-octil-2"-metilindol-3"-il)ftalida.

20. Se agita a 100°C, durante 3 horas, una mezcla de 16,0 g de 3-(2'-carboxibenzoil)-1-n-octil-2-metilindol, 7,8 g de 3-(N,N-dietilamino)fenetol, y 19 cc de anhídrido acético, enfriándose luego a 25°C. Después de la adición de agua y metanol se obtiene una masa oleosa de la que se decantan los licores acuosos. Se recoge el aceite en éter de petróleo y luego se seca la solución con Na_2SO_4 , se filtra y se deja que se enfríe, después de lo cual se obtiene un producto cristalino. Se separa por filtración este producto, se lava con metanol y se seca, lo



que dá 11,0 g de la ftalida (48% del teórico) en forma de un sólido de color blanco, punto de fusión 93-97°C. λ_{max} en ácido acético al 95% = 579 y 385 nm. Las soluciones son incoloras en disolventes hidrocarbúricos y proporcionan colores azul violáceos cuando establecen contacto con atapulgita, sílice o arcilla silton; y azul intenso sobre resina fenólica. Las curvas de reflectancia sobre papel de arcilla muestran una absorción máxima a λ 582 y 398 nm y sobre el papel fenólico a λ 602 nm.

5.

10.

EJEMPLO 3

3(4'-dietilamino-2'-acetoxifenil)-3-(1"-etil-2"-metilindolil-3")-ftalida.

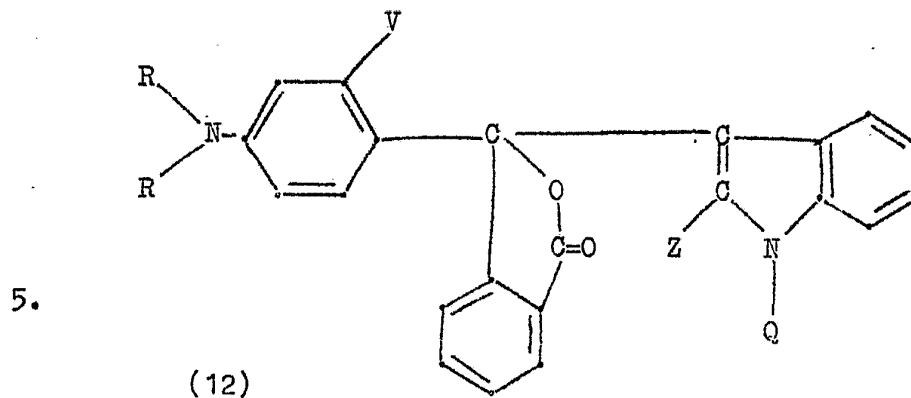
15.

20.

25.

Se agita a 100°C, durante 4 horas y media, una mezcla de 31,3 g de 2'-carboxi-4-dietilamino-2-hidroxibenzofenona, 16,1 g de 1-etil-2-metilindol y 47 cc de anhídrido acético y luego se enfría hasta 50°C. Se adicionan 5,4 cc de agua y se enfría la mezcla hasta 25° durante 1 hora y media. Después de la adición de 38 cc de metanol y 25 cc de agua seguido de ulterior agitación, se separa por filtración un precipitado, se lava con metanol, y se seca, lo que dá 35,8 g (72 % de la teoría) del formador de color. Punto de fusión 163-165°C. Las curvas de reflectancia sobre papel de arcilla proporcionan una absorción máxima a λ 598 y 410 nm y sobre resina fenólica a λ 610 nm.

Los compuestos de ftalida de la fórmula



que se exponen en la tabla que sigue pueden prepararse de modo análogo.

TABLA I





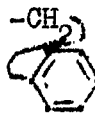
Ej.	R	V	Z	Q	p.f. °C	ácido acético	Silton λ _{max} (nm)	resina ftáli- ca		
15.	4	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	140-141	600	602	609	
	5	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	149-150	600	605	612	
	6	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	121-122	600	600	608	
	7	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	n-C ₈ H ₁₇	107-108	598	600	609	
	8	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	142-144	598	600	609	
	20.	9	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	114-115	600	601	609
		10	C ₂ H ₅	CH ₃		n-C ₃ H ₇	175-176	612	617	616
	25.	11	C ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	133-134	580	585	595
12		C ₂ H ₅	OCH ₃	CH ₃	n-C ₄ H ₉	73-75	578	585	595	
13		C ₂ H ₅	OCH ₃		n-C ₃ H ₇	65-66	580	600	598	
					n-C ₄ H ₉	151-152	578	580	591	
15		C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	111-112	578	582	590	
16		C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	121-122	578	582	592	



TABLA I (cont.)

Ej	R	V	Z	Q	p.f. °C	ácido acético	Silton max (nm)	resina ftálica
5. 17	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	114-115	578	582	592
18	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	CH ₃	-CH ₂ - 	156-157	572	580	
19	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅		n-C ₃ H ₇	151-152	585	586	594
20	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	"	n-C ₄ H ₉	78	685	588	594
10. 21	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	"	n-C ₅ H ₁₁	118-120	584	589	594
22	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	n-C ₆ H ₁₃	120-121	584	589	594
23		OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	93	579	581	586
15. 24	"	OCH ₃	CH ₃	n-C ₃ H ₇	88-91	580	581	586

Aplicación del Ejemplo 1

Preparación de papel copiator sensible a la presión

20. Se emulsiona una solución de 3g de 3-(4'-dietil-amino-2'-etoxifenil)-3-(1"-n-propil-2"-metilindol-3"-il)-ftalida, en 97g de terfenilo hidrogenado, en una solución de 12g de ge latina de piel de cerdo en 88g de agua a 50°C, adicionándose luego una solución de 12g de goma arábiga en 88g de agua a 50°C. Se diluye la emulsión mediante la adición de 200 cc de

25. agua a 50°C y se lleva a cabo la coacervación mediante ver tido en 600 g de agua helada y agitación durante tres horas. Se reviste papel con la suspensión resultante y se seca. Cuando se coloca este papel con su cara revestida adyacente a una lámina de papel revestida con arcilla de



atapulgita, arcilla silton, sílice o resina fenólica y se escribe o se teclea sobre la lámina superior se obtiene una copia de fuerte color azul a través de la lámina co-reactiva.

5. Aplicación del ejemplo 2.-

Preparación de papel copiator sensible a la presión.

10. Se emulsiona una solución de 1,8 g de 3-(4'-diethylamino-2'-etoxifenil)-3-(1"-n-butyl-2"-metilindol-3"-il)ftalida y 1,5 g de azul de benzoil-leuco-metileno, en 97 g de torfenilo hidrogenado, en una solución de 12 g de gelatina de piel de cerdo en 88 g de agua a 50°C y se adiciona luego una solución de 12 g de goma arábiga en 88 g de agua a 50°C. Se diluye la emulsión mediante la adición de 200 cc de agua a 50°C y se lleva a cabo la coacervación mediante el vertido en 600 g de agua helada y agitando durante 3 horas. Se reviste papel con la solución resultante y se seca. Cuando se dispone este papel con su cara revestida adyacente a una lámina de papel revestido con arcilla de atapulgita, arcilla silton o sílice y se escribe o teclea sobre la lámina superior se obtiene una copia de azul intenso a través de la lámina co-reactiva. La imagen revelada tiene un color azul oscuro con buen contraste y ofrece una estabilidad excelente frente a la luz y al agua.

Aplicación del ejemplo 3.-

25. Se emulsiona una solución de 3 g de 3-(4'-diethylamino-2'-etoxifenil)-3-(1"-n-octyl-2"-metilindol-3"-il)-ftalida, en 97 g de torfenilo hidrogenado, en una solución de 12 g de gelatina de piel de cerdo en 88 g de agua a 50°C y se adiciona luego una solución de 12 g de goma arábiga



- en 88 g de agua a 50°C. Se diluye la emulsión con la adición de 200 cc de agua a 50°C y se efectúa la coacervación mediante el vertido en 600 g de agua helada y la agitación durante 3 horas. Se reviste papel con la suspensión resultante y se seca. Cuando se dispone este papel con su cara revestida adyacente a una lámina de papel revestido con arcilla de atapulgita, arcilla silton, sílice o resina fenólica y se escribe o tecllea sobre la lámina superior se obtiene una copia de azul intenso sobre la lámina co-reactiva.
- 5.
10. Aplicación del ejemplo 4.-
Preparación de papel copiador sensible a la presión.-
Se emulsiona una solución de 2,1 g de 3-(4'-diethyl amino-2'-etoxifenil)-3-(1"-n-octil-2"-metilindol-3"-il)ftalida y 1,5 g de azul de benzoil-leuco-motileno, en 97 g de terfenilo hidrogenado, en una solución de 12 g de gelatina de piel de cerdo en 88 g de agua a 50°C y se adiciona luego una solución de 12 g de goma arábiga en 88 g de agua a 50°C. Se diluye la emulsión mediante la adición de 200 cc de agua a 50°C y se efectúa la coacervación mediante el vertido en 600 g de agua helada y agitando durante 3 horas. Se reviste papel con la suspensión resultante y se seca. Cuando se dispone este papel con su cara revestida adyacente a una lámina de papel revestida con arcilla de atapulgita, arcilla silton o sílice y se escribe o tecllea sobre la lámina superior se obtiene una copia de color azul intenso sobre la lámina co-reactiva. La imagen revelada es de color azul oscuro con buen contraste y ofrece una estabilidad excelente frente a la luz y al agua.
- 15.
- 20.
- 25.

Se obtienen efectos similares cuando se utiliza



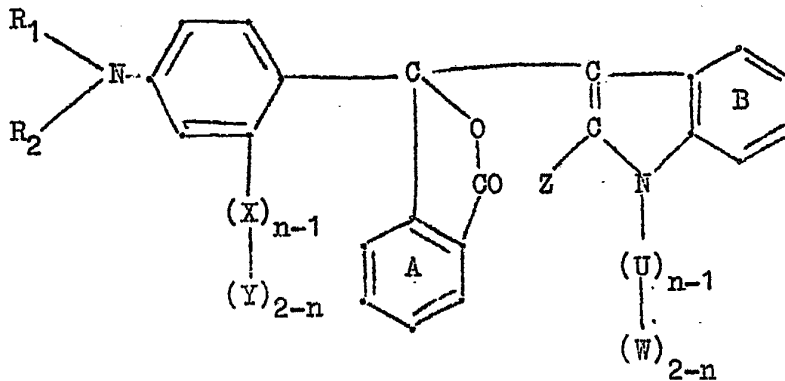
cualquiera de los compuestos de ftalida expuestos en la Ta-
bla I.

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento se decla-
ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindi-
caciones con prioridad de la solicitud de patente inglesa
núm. 24077/73 del 21 de mayo de 1973.

1.- Un procedimiento para la preparación de
compuestos de 3-indolil-3-fenil-ftalida de la fórmula

10.



15.

en la que

20.

R_1 y R_2 representan, independientemente entre sí,
hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de
carbono, alcoxialquilo con 2 a 8 átomos de
carbono, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de
carbono, bencilo o fenilo,

25.

X
representa alquilo con 1 a 12 átomos de
carbono, alcóxilo con 1 a 12 átomos de
carbono o acilóxilo con 2 a 12 átomos de
carbono,

Y
representa alquilo con 2 a 12 átomos de

20 MAYO



carbono, alcoxilo con 3 a 12 átomos de carbono o aciloxilo con 2 a 12 átomos de carbono,

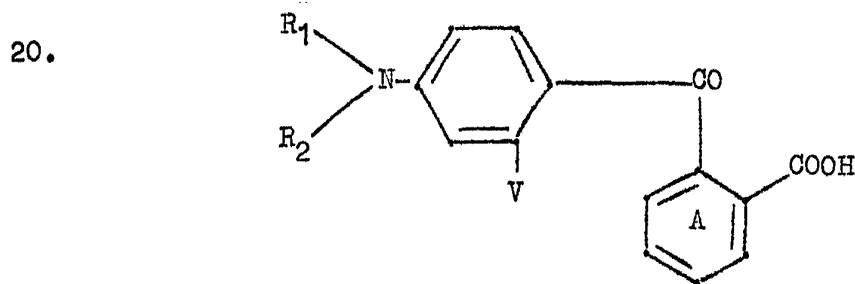
5. Z representa hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o fenilo,

U representa alquilo con 3 a 12 átomos de carbono, bencilo o cianoetilo, o bien U puede ser también W cuando R_1 y R_2 son ambos bencilo,

10. W representa hidrógeno, metilo o etilo y n es 1 o 2,

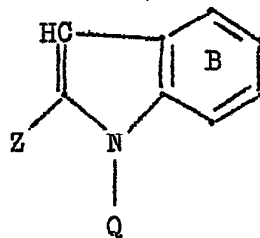
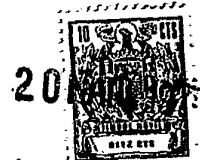
los anillos bencénicos A y B pueden estar substituídos por un grupo amínico eventual- mente substituído por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y el anillo bencénico B puede estar también substituído por nitro

15. o halógeno, caracterizado porque se hace reaccionar un com- puesto de benzofenona de la fórmula



25.

con un compuesto de indol de la fórmula



5.

en la que

A, B, R₁, R₂ y Z tienen el significado expuesto antes,

V tiene el significado expuesto para X e Y o también hidroxilo y

10.

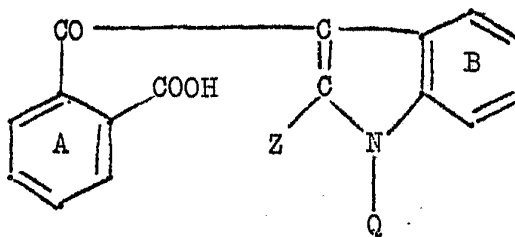
Q tiene el significado expuesto para U y W, y alquilar o acilar el producto reaccional cuando V es hidroxilo.

2.- Un procedimiento para la preparación de

15.

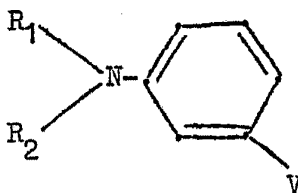
compuestos de ftalida, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una alternativa del mismo, se hace reaccionar un compuesto de carboxibenzoil-indol de la fórmula

20.



25.

con un compuesto de anilina meta-sustituido de la fórmula



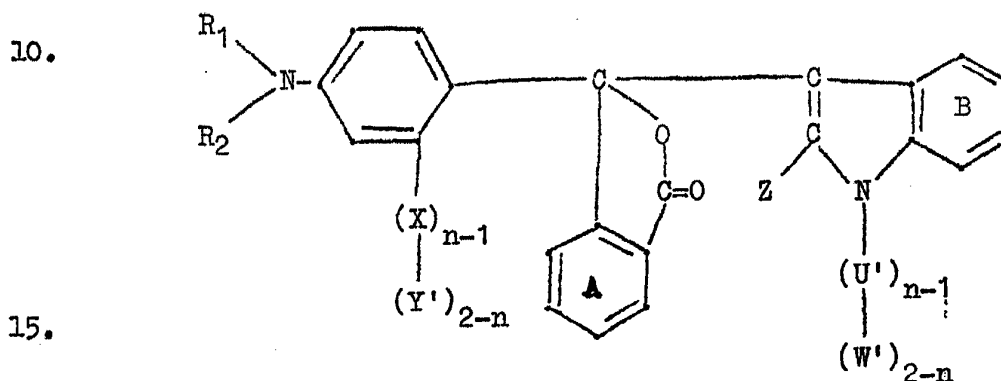


en la que

A, B, R₁, R₂, V, Z y Q tienen el significado expuesto en la reivindicación 1, y alquilar o acilar el producto reaccional cuando V es hidroxilo.

5.

3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se obtiene un compuesto de la fórmula



en la que

R₁, R₂, X, Z, A, B y n tienen el significado expuesto en la reivindicación 1 y

20.

U' representa alquilo con 5 a 12 átomos de carbono, especialmente 7 a 12 átomos de carbono, bencilo o cianooctilo o representa también W cuando R₁ y R₂ son ambos bencilo,

25.

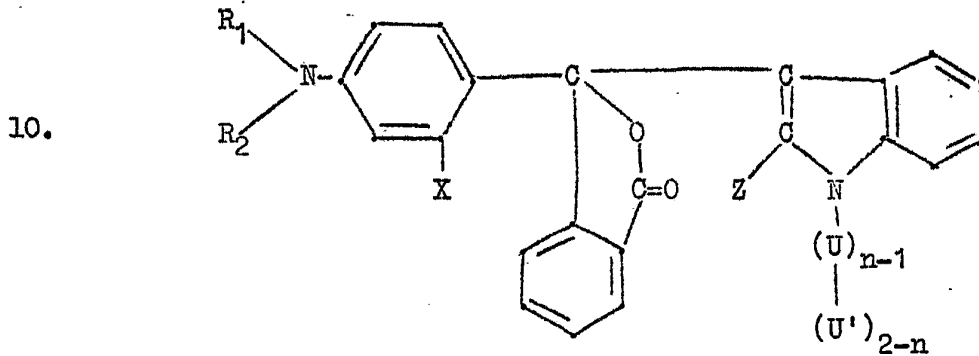
Y' representa alquilo con 5 a 12 átomos de carbono, especialmente 7 a 12 átomos de carbono, alcoxilo con 5 a 12 átomos de carbono, especialmente 7 a 12 átomos de carbono, o aciloxilo con 2 a 12 átomos de carbono, especialmente 2 a 4 átomos de



carbono,

W' representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente 1 a 6 átomos de carbono.

5. 4.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se obtiene un compuesto de ftalida de la fórmula

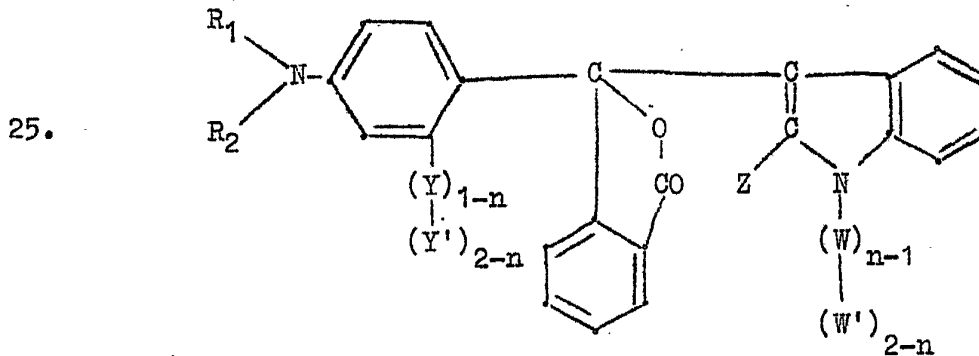


15. en la que

R₁, R₂, X, Z, U y n tienen el significado expuesto en la reivindicación 1 y

U' tiene el significado expuesto en la reivindicación 3.

20. 5.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se obtiene un compuesto de ftalida de la fórmula



[Handwritten signature]



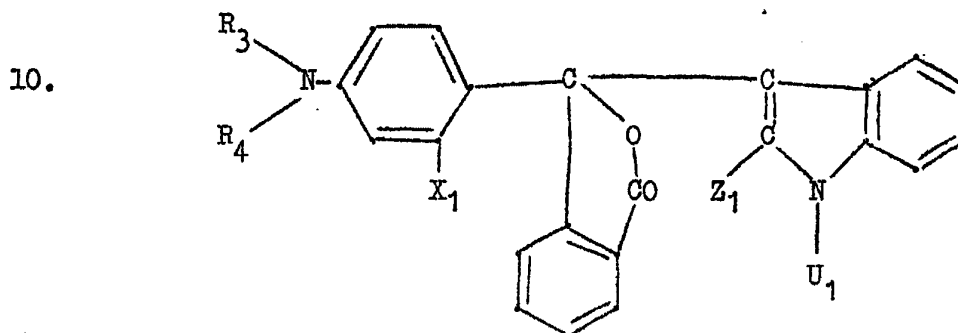
en la que

R_1 , R_2 , Y , Z , W y n tienen el significado expuesto en la reivindicación 1, e

Y' y W' tienen el significado expuesto en la reivindicación 3.

5.

6.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se obtiene un compuesto de ftalida de la fórmula



15.

en la que

R_3 y R_4 representan, independientemente entre sí, hidrógeno con 1 a 4 átomos de carbono, ciclohexilo, bencilo o fenilo,

20. X_1 representa metilo, alcóxilo con 1 a 12 átomos de carbono o alcanoiloxilo con 2 a 4 átomos de carbono,

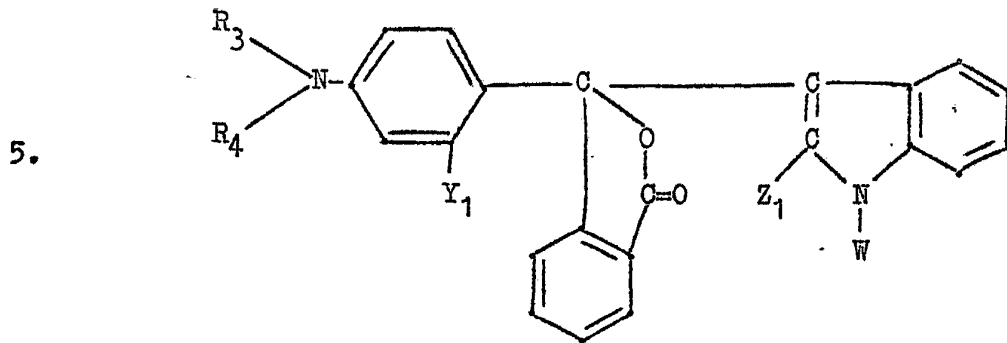
Z_1 representa hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo,

25. U_1 representa alquilo con 3 a 8 átomos de carbono, bencilo o también metilo o etilo cuando R_3 y R_4 son ambos bencilo.

7.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se obtiene un com-



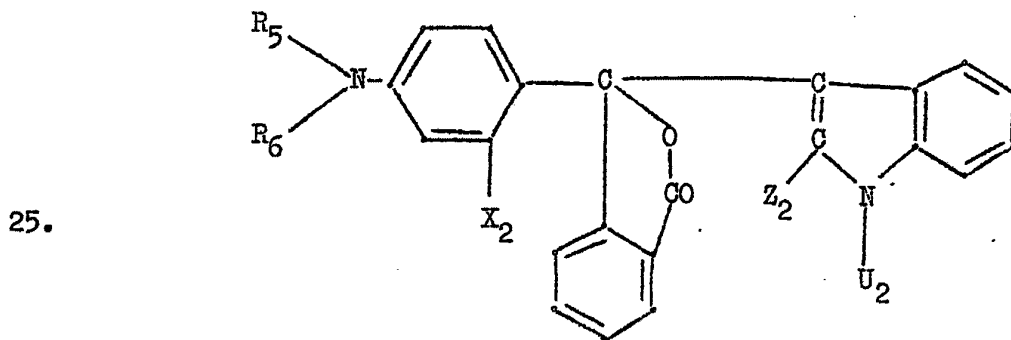
puesto de ftalida de la fórmula



10. en la que
 R_3 , R_4 y Z_1 tienen el significado expuesto en la reivindicación 6,
 W tiene el significado expuesto en la reivindicación 1, e
15. Y_1 representa alcoxilo con 3 a 12 átomos de carbono o alcanciloxilo con 2 a 4 átomos de carbono.

8.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se obtiene un

20. compuesto de ftalida de la fórmula

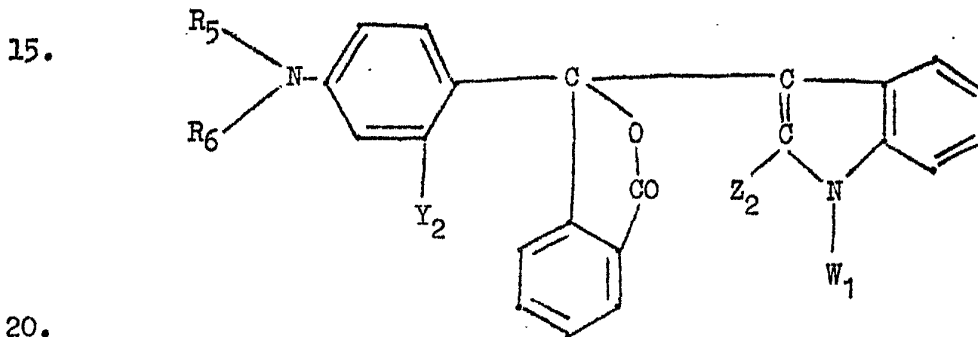




en la que

- R_5 y R_6 representan, independientemente entre sí, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o bencilo,
5. X_2 representa metilo, alcoxilo con 1 a 4 átomos de carbono o alcanciloxilo con 2 a 4 átomos de carbono,
- Z_2 representa metilo o fenilo y
- U_2 representa alquilo con 3 a 8 átomos de carbono.
- 10.

9.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se obtiene un compuesto de ftalida de la fórmula



en la que

- R_5 , R_6 y Z_2 tienen el significado expuesto en la reivindicación 8,
- Y_2 representa alcanciloxilo con 2 a 4 átomos de carbono y
25. W_1 representa metilo o otilo.

10.- Un procedimiento para la preparación de compuestos de 3-indolil-3-fenil-ftalida.

2012



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 32 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de mayo de 1974.

JAIMÉ ISERN

p.a. p. p.

5.

Firmado: FELIPE PRIETO

M.L.A.