

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUM.	455074	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

(Case 1-10306/4)

PATENTE DE INVENCION

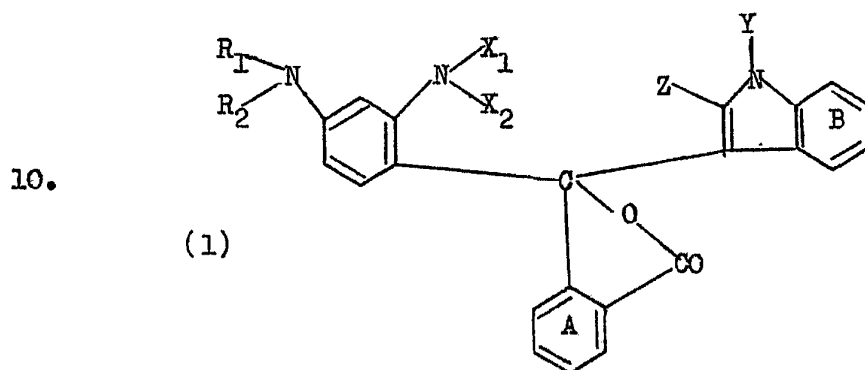
50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
516/76	16 Enero 1.976	SUIZA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS DE 3-INDOLIL-3-BIS-AMINO FENIL-FALIDA"		
71 SOLICITANTE (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Jean Claude PETITPIERRE, Dr. Robert GARNER		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a nuevos compuestos de 3-indolil-3-bis-aminofenil-ftalida, al procedimiento para prepararlos y a su empleo en materiales de registro sensibles a la presión o termosensibles.

5. Los nuevos compuestos de ftalida corresponden a la fórmula general



en la que

15. R<sub>1</sub> significa alquilo de 12 átomos de carbono a lo sumo, insustituído o sustituido por halógeno, por hidroxilo, por ciano o por alcoxilo inferior; cicloalquilo o fenilo o bencilo insustituídos o sustituidos por halógeno, por nitro, por alquilo inferior o por alcoxilo inferior,

20.

R<sub>2</sub> significa hidrógeno, alquilo de 12 átomos de carbono a lo sumo, insustituído o sustituido por halógeno, por hidroxilo, por ciano o por alcoxilo inferior; cicloalquilo o bencilo

25.

- insustituído o sustituido por halógeno,  
por nitro, por alquilo inferior o por alcoxilo  
inferior;
- o bien
5.  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de nitrógeno que los une,  
forman un radical heterocíclico de 5 ó 6  
eslabones, de preferencia saturado;
- $X_1$  y  $X_2$ , independientemente uno de otro, significan  
hidrógeno, alquilo inferior, cicloalquilo,  
10. bencilo insustituído o sustituido por halógeno,  
por nitro, por alquilo inferior o por alcoxilo  
inferior o bien acilo de 1 a 8 átomos de car-  
bono; además de que  $X_1$  significa también fenilo  
insustituído o sustituido por halógeno, por  
15. nitro, por alquilo inferior o por alcoxilo  
inferior,
- Y significa hidrógeno, alquilo de 12 átomos de  
carbono a lo sumo, insustituído o sustituido  
por halógeno, por hidroxilo o por ciano; o  
20. bien bencilo insustituído o sustituido por  
halógeno, por nitro, por alquilo inferior o  
por alcoxilo inferior,
- Z significa hidrógeno, alquilo inferior o fenilo  
y los anillos
25. A y B, independientemente uno de otro, pueden estar  
ulteriormente sustituidos por halógeno, por  
nitro, por amino o por alquilamino inferior.

Alquilo inferior y alcoxilo inferior constituyen normalmente en la definición de los radicales de los compuestos de ftalida grupos o componentes de grupos que presentan de 1 a 5, y especialmente de 1 a 3, átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario o amilo y respectivamente metoxilo, etoxilo o isopropoxilo.

Cuando los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$  e Y constituyen grupos alquílicos, pueden ser radicales alquílicos de cadena lineal o ramificados. Ejemplos de tales radicales alquílicos son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario, n-hexilo, n-octilo o n-dodecilo.

Si los radicales alquílicos en  $R_1$ ,  $R_2$  e Y están substituídos, se trata sobre todo de cianoalquilo, halogenalquilo, hidroxialquilo o alcoxialquilo, con 2 a 4 átomos de carbono en cada caso, como, por ejemplo, beta-cloroetilo, beta-hidroxietilo, beta-metoxietilo o beta-etoxietilo.

Ejemplos de cicloalquilo en el significado de los radicales R y X son ciclopentilo o, de preferencia, ciclohexilo.

Sustituyentes preferidos en el grupo bencílico de los radicales R, X e Y y en el grupo fenílico de  $R_1$  y  $X_1$  son, por ejemplo, los halógenos, nitro, metilo o metoxilo. Ejemplos de tales radicales aralifáticos y respectivamente aromáticos son p-metilbencilo, o- o p-clorobencilo, o- o p-nitrobencilo, o- o p-tolilo, xililo, o-, m- o p-clorofenilo u o- o p-nitrofenilo.

Cuando los sustituyentes  $R_1$  y  $R_2$  junto con el átomo de nitrógeno común constituyen un radical heterocíclico, éste es, por ejemplo, pirrolidino, piperidino, pipercolino, morfolino, tiomorfolino o piperacino.

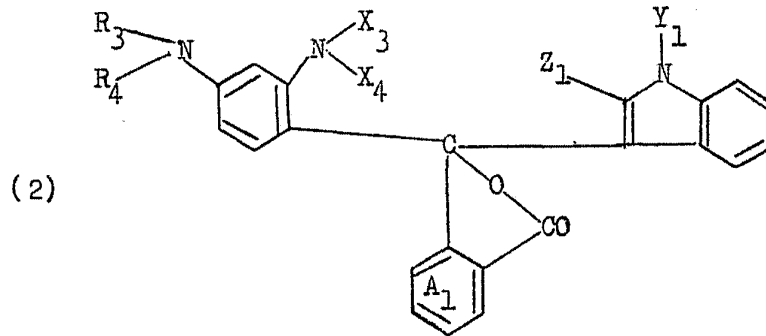
5. Los sustituyentes  $R_1$  y  $R_2$  son de preferencia bencilo o alquilo inferior. El N-sustituyente Y es en particular bencilo o alquilo de 1 a 8 átomos de carbono; por ejemplo, n-octilo o, sobre todo, metilo o etilo.

10. De los radicales  $X_1$  y  $X_2$  uno es preferentemente acilo y el otro hidrógeno o alquilo inferior. El radical acílico es en particular alquilo inferior-carbonilo, como, por ejemplo, formilo, acetilo o bien propionilo o benzoílo.

15. Otros radicales acílicos son alquilo inferior-sulfonilo, como, por ejemplo, metilsulfonilo o etilsulfonilo, lo mismo que fenilsulfonilo. Benzoílo y fenilsulfonilo pueden estar sustituidos en el anillo bencénico por halógeno, por metilo o por metoxilo.

20. Los anillos A y B de preferencia no están ulteriormente sustituidos o si lo están es por halógeno (por ejemplo, cloro). El anillo A, para mayor ventaja, puede contener también un grupo nitro. En este caso las ftalidas constituyen preferentemente mezclas de dos isómeros en los que los grupos nitro del radical de anhídrido ftálico están dispuestos en las posiciones 4 y 7 o en las
25. 5 y 6.

Cromógenos de importancia práctica de los compuestos de ftalida de la fórmula (1) corresponden a la fórmula general



5.

en la que

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> significan, independientemente uno de otro, alquilo inferior o bencilo insustituído o sustituido por halógeno, por nitro, por metilo o por metoxilo,

10.

X<sub>3</sub> y X<sub>4</sub> significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior, alquilo inferior-carbonilo o benzoflo insustituído o sustituido por halógeno, por metilo o por metoxilo,

15.

Y<sub>1</sub> significa hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos de carbono o bencilo insustituído o sustituido por halógeno, por nitro, por metilo o por metoxilo,

Z<sub>1</sub> significa alquilo inferior o fenilo y el anillo bencénico

20.

A<sub>1</sub> puede estar sustituido por nitro o por 1 a 4 átomos de halógeno.

De los compuestos de ftalida de la fórmula (2) se prefieren aquellos en los que

25.

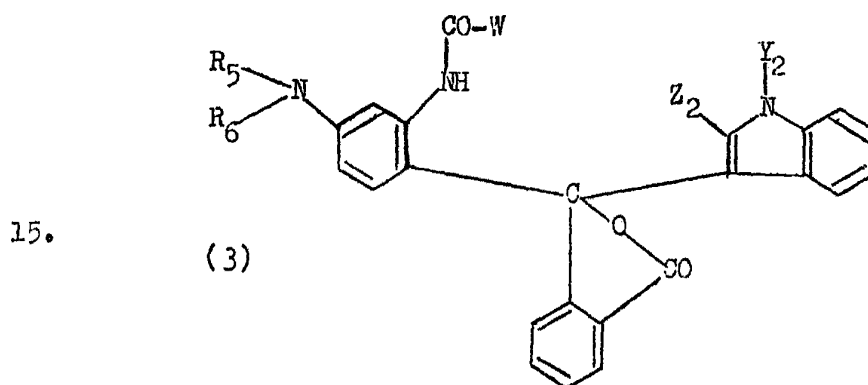
X<sub>3</sub> significa alquilo inferior-carbonilo o benzoflo insustituído o sustituido por halógeno, por metilo o por metoxilo y

$X_4$  significa hidrógeno o alquilo inferior,  
mientras que

$A_1, R_3, R_4, Y_1$  y  $Z_1$   
tienen el mismo significado que se les ha  
5. asignado antes.

Halógeno, en combinación con los substituyen-  
tes anteriores en las fórmulas (1) y (2) es, por ejemplo,  
flúor, bromo o, de preferencia, cloro.

10. Tienen interés muy especial los compuestos de  
ftalida de la fórmula general



en la que

20.  $R_5$  y  $R_6$  significan, independientemente uno de otro,  
alquilo inferior o bencilo,

$W$  significa metilo, etilo o fenilo,

$Z_2$  significa metilo o fenilo e

$Y_2$  significa hidrógeno, alquilo de 1 a 8 átomos  
de carbono o bencilo.

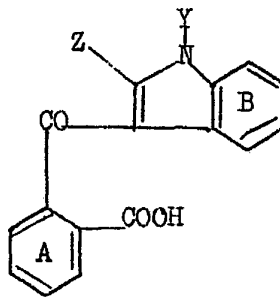
25. De estos compuestos de la fórmula (3) se pre-  
fieren especialmente aquellos en los que  $R_5$  y  $R_6$  significan  
metilo o etilo,  $W$  significa metilo,  $Z_2$  significa metilo e  $Y_2$   
significa metilo, etilo o bencilo.

Los compuestos de ftalida de las fórmulas (1) a (3) conformes a este invento constituyen compuestos nuevos y pueden sintetizarse por métodos ya de sí conocidos. Un procedimiento para sintetizar los compuestos de ftalida de la fórmula (1) se caracteriza por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula general

5.

10.

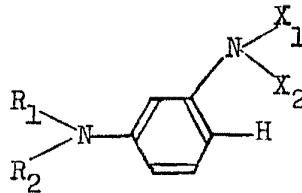
(4)



con un compuesto de la fórmula general

15.

(5)



donde

A, B, Z, Y, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub>

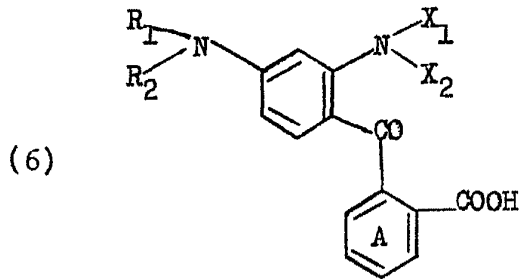
20.

tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

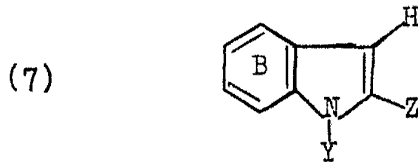
Quando X<sub>1</sub> y/o X<sub>2</sub> constituyen hidrógeno, el producto de la reacción puede a continuación ser todavía alquilado y respectivamente aralquilado y/o acilado.

25.

Por otra parte, los compuestos de ftalida de este invento pueden sintetizarse también haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula general



5. con un compuesto de indol de la fórmula general



10. donde

A, B, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Y y Z

tienen el mismo significado que se les ha  
asignado antes,

15. y el producto de la reacción puede ser todavía alquilado y  
respectivamente aralquilado y/o acilado si X<sub>1</sub> y/o X<sub>2</sub> signi-  
fican hidrógeno.

20. Las reacciones se llevan a cabo preferente-  
mente haciendo reaccionar los componentes en presencia de  
un deshidratante ácido. Ejemplos de tales agentes de conden-  
sación son el anhídrido acético, el ácido sulfúrico, el  
cloruro de zinc o el oxiclорuro fosfórico.

25. La alquilación o aralquilación y respectiva-  
mente la acilación de los productos de la reacción en que  
X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> significan hidrógeno se realiza normalmente por  
procedimientos conocidos. Por ejemplo, la reacción se realiza  
en presencia de un agente aceptor de ácido, como, por ejemplo,

- un carbonato alcalino o una base de nitrógeno terciaria, como la piridina, y eventualmente en presencia de un disolvente orgánico inerte, como, por ejemplo, acetona, alcohol isopropílico, clorobenceno o nitrobenceno. Agentes
5. de acilación apropiados son, por ejemplo, los derivados funcionales reactivos de ácidos carboxílicos alifáticos, particularmente de haluros y anhídridos de ácido graso, como, por ejemplo, bromuro de acetilo, cloruro de acetilo o anhídrido acético, o de ácidos carboxílicos aromáticos,
10. como, por ejemplo, haluros de ácido benzoico. Agentes de alquilación apropiados son los haluros de alquilo, como, por ejemplo, el yoduro o cloruro de metilo o de etilo, o los sulfatos de dialquilo, como el sulfato de dimetilo o de dietilo. En calidad de agentes de aralquilación son aptos
15. en particular el cloruro de bencilo y los productos de substitución respectivos, como, por ejemplo, el cloruro de p-clorobencilo o el cloruro de 2,4-dimetilbencilo, que de preferencia se emplean en un disolvente orgánico no polar, como, por ejemplo, benceno, tolueno o xileno.

20. Las materias de partida de las fórmulas (4) y (6) se obtienen normalmente por reacción de un anhídrido de la fórmula general



25. con un compuesto de la fórmula (7) o respectivamente con un compuesto de la fórmula (5) y la reacción se efectúa ventajosamente en un disolvente orgánico, eventualmente en

- presencia de un ácido de Lewis (por ejemplo, cloruro de aluminio). Disolventes orgánicos apropiados son, por ejemplo, el benceno, el tolueno, el xileno o el clorobenceno. La reacción se realiza preferentemente a temperaturas a nivel o por debajo del punto de ebullición del disolvente utilizado. Los compuestos de la fórmula (4) en que Y representa un grupo de alquilo o bencilo, eventualmente sustituido, se preparan preferentemente por alquilación o respectivamente aralquilación, por los métodos usuales, del producto intermedio que se obtiene por reacción de un anhídrido de la fórmula (8) con un compuesto de indol de la fórmula (7) en que Y es hidrógeno. Los agentes de alquilación y de aralquilación pueden ser los mismos que se han indicado para la síntesis de los compuestos de ftalida de las fórmulas (1) a (3).
- 5.
- 10.
- 15.

- Los compuestos de ftalida de las fórmulas (1) a (3) son normalmente incoloros o a lo sumo están débilmente coloreados. Si se ponen estos cromógenos en contacto con un revelador ácido, o sea con un aceptor de electrones, dan tonos de color verdiazules, azules o violados que tienen excelente resistencia a la luz. Por lo tanto resultan también muy valiosos en mezcla con otros cromógenos conocidos (por ejemplo, lactona de violeta cristal, 3,3-(bis-aminofenil)-ftalideno, 2,6-diaminofluoraneno o azul de benzoil-leucometileno) para producir tinturas azules, azulmarinas, grises o negras.
- 20.
- 25.

Estos cromógenos se prestan sobre todo para el uso en un material de registro sensible a la presión o al

calor, el cual puede ser tanto un material de copia como un material de inscripción.

5. Un material sensible a la presión comprende, por ejemplo, un par a lo menos de hojas que contienen un cromógeno a lo menos de las fórmulas (1) a (3), disuelto en un disolvente orgánico, y, como revelador, una sustancia aceptora de electrones. El cromógeno da, en los puntos en que entra en contacto con la sustancia aceptora de electrones, una señal de color.

10. Ejemplos típicos de tales reveladores son la arcilla de Attapulgus, la arcilla de Silton, el dióxido de silicio, la bentonita, la halosita, el óxido de aluminio, el sulfato de aluminio, el fosfato de aluminio, el cloruro de zinc, el caolín o cualquier otra arcilla ácida; o un material polimérico de reacción ácida, como, por ejemplo, un polimerizado fenólico, una resina de alquilfenolacetileno, una resina de ácido maleico-rosina o un polimerizado, total o parcialmente hidrolizado, de anhídrido maleico con estireno, etileno, éter vinilmetílico o carboxipolimetileno. Los reveladores preferidos son la arcilla de Attapulgus, la arcilla de Silton o una resina de fenol-formaldehído.

20.

Estos aceptores de electrones se aplican preferentemente en forma de una capa sobre la cara anterior de la hoja receptora.

25. Para impedir que los cromógenos que están contenidos en el material de registro sensible a la presión se activen prematuramente, normalmente se los separa de la

substancia aceptora de electrones. Esto puede lograrse convenientemente incorporando los cromógenos en estructuras espumosas, esponjosas o del tipo de panal de abejas. Pero de preferencia los cromógenos están incluidos en

5. microcápsulas, las cuales normalmente son frangibles por presión.

Cuando se rompen las cápsulas mediante presión (por ejemplo, con un lápiz) y la solución de cromógeno pasa así a una hoja contigua que está revestida de un

10. aceptor de electrones, se produce un lugar coloreado. Este color resulta del colorante que se ha formado allí, el cual absorbe en la región -isible del espectro electromagnético.

Los cromógenos se encapsulan preferentemente en forma de soluciones en disolventes orgánicos. Ejemplos

15. de disolventes apropiados son de preferencia los disolventes no volátiles; por ejemplo, difenilo polihalogenado (como el triclorodifenilo o una mezcla de él con parafina líquida), fosfato de tricresilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de dioctilo, triclorobenceno, nitrobenzeno, fosfato

20. de tricloroetilo, éter de petróleo, aceites hidrocarburos (como la parafina), derivados alquilados del difenilo, la naftalina o el trifenilo, terfenilos, terfenilo parcialmente hidrogenado u otros hidrocarburos aromáticos condensados, clorados o hidrogenados.

25. Las paredes de las cápsulas pueden formarse uniformemente alrededor de las gotitas de la solución de cromógeno por fuerzas de coacervación, en cuyo caso el material encapsulante puede estar constituido, por ejemplo,

5. por gelatina y goma arábiga, como se describe en la patente norteamericana 2.800.457, por ejemplo. Las cápsulas pueden formarse también preferentemente de un aminoplasto o de aminoplastos modificados, por policondensación, tal como se describe en las patentes británicas 989.264 y 1.156.725.

10. Las microcápsulas que contienen los cromógenos de la fórmula (1) pueden emplearse para la fabricación de materias de copia sensibles a la presión de los más diversos tipos conocidos. Los diversos sistemas se distinguen entre sí fundamentalmente por la disposición de las cápsulas, la de los reactivos de color y el material de soporte.

15. Una disposición conocida es aquella en la que el cromógeno encapsulado está aplicado en forma de una capa sobre el reverso de una hoja transferidora y la substancia aceptora de electrones está aplicada en forma de una capa sobre el anverso de una hoja receptora. Pero los componentes pueden emplearse también incorporados en la pasta de papel.

20. Otra disposición de los componentes consiste en que el revelador y las microcápsulas que contienen el cromógeno se hallen dentro de la misma hoja o sobre la misma hoja en forma de una o varias capas individuales o dentro de la pasta de papel.

25. Materiales de copia sensibles a la presión que corresponden a este tipo están descritos, por ejemplo, en las patentes norteamericanas 2.730.457, 2.932.582, 3.418.250, 3.418.656, 3.427.180 y 3.516.846. Otros sistemas

se describen en las patentes británicas 1.042.596, 1.042.597, 1.042.598, 1.042.599, 1.053.935 y 1.517.650.

5. Las microcápsulas que contienen los cromógenos de la fórmula (1) son aptas para cualquiera de estos sistemas y asimismo para otros sistemas sensibles a la presión.

10. Las cápsulas se fijan al soporte por medio de un adhesivo apropiado, de preferencia. Dado que el papel es el material de soporte que se prefiere, los adhesivos consisten principalmente en encolantes para el papel, como la goma arábiga, el alcohol polivinílico, la hidroximetilcelulosa, la caseína, la metilcelulosa o la dextrina.

15. La expresión "papel" que aquí se emplea comprende no solamente los papeles normales a base de fibras de celulosa, sino también los papeles en los que las fibras de celulosa han sido reemplazadas (total o parcialmente) por fibras de polimerizados sintéticos.

20. Los compuestos de ftalida de las fórmulas (1) a (3) pueden usarse también como cromógenos en un material de registro termorreactivo. Este contiene normalmente un soporte a lo menos, un cromógeno, una sustancia aceptora de electrones y eventualmente también un aglomerante. Los materiales de registro termorreactivos comprenden, por ejemplo, los materiales de inscripción y de copia y los papeles de inscripción y de copia sensibles al calor.
25. Estos sistemas se utilizan, por ejemplo, para el registro de informaciones, por ejemplo en las calculadoras electrónicas, los teleinscriptores y los teleimpresores, o en los instru-

mentos de medición. La formación de las imágenes (formación de las marcas) puede efectuarse también a mano, con una pluma calentada. Otro dispositivo para la creación de marcas por medio del calor son los rayos láser.

5. El material de registro termorreactivo puede estar estructurado de modo que el cromógeno esté disuelto o disperso en una capa de aglomerante y en una segunda capa se halle el revelador, disuelto o disperso en el aglomerante. Otra posibilidad consiste en que tanto el cromógeno como
10. el revelador estén dispersos en una misma capa. El aglomerante se reblandece en lugares específicos por medio del calor y en estos puntos en que se emplea calor el cromógeno entra en contacto con la sustancia aceptora de electrones y se desarrolla inmediatamente el color deseado.
15. En el caso de los reveladores se trata de las mismas substanciasceptoras de electrones que se emplean en los papeles sensibles a la presión. Ejemplos de reveladores son las arcillas minerales ya citadas y las resinas fenólicas o los compuestos fenólicos, como, por ejemplo, el
20. 4-tercibutilfenol, el 4-fenilfenol, el éter 4-hidroxidifenílico, el alfa-nafteno, el beta-nafteno, el éster metílico de ácido 4-hidroxibenzoico, la 4-hidroxiacetofenona, el
25. 2,2'-dihidroxidifenilo, el 4,4'-isopropilidendifenol, el 4,4'-isopropiliden-bis-(2-metilfenol), el ácido 4,4'-bis-(hidroxifenil)-valeriánico, la hidroquinona, el pirogalol, la floroglucina, el ácido p-, m- y o-hidroxibenzoico, el ácido gálico, el ácido 1-hidroxi-2-naftoico y asimismo el

ácido bórico y los ácidos dicarboxílicos alifáticos, como, por ejemplo, el ácido tartárico, el ácido oxálico, el ácido maleico, el ácido cítrico, el ácido citracónico o el ácido succínico.

5. De preferencia se emplean para la fabricación del material de registro termorreactivo aglomerantes fusibles filmógenos. Estos aglomerantes son normalmente solubles en agua, mientras que los compuestos de ftalida y el revelador son insolubles en ella. El aglomerante debería ser capaz de dispersar y fijar a la temperatura del ambiente el cromógeno y el revelador.

10. Por la acción del calor el aglomerante se reblandece o funde, de modo que el cromógeno entra en contacto con el revelador y puede formar un color. Aglomerantes solubles en agua, o por lo menos hinchables en agua, son, por ejemplo, los polimerizados hidrófilos, como el alcohol polivinílico, el ácido poliacrílico, la hidroxietilcelulosa, la metilcelulosa, la carboximetilcelulosa, la poliacrilamida, la polivinilpirrolidona, la gelatina y el almidón.

15. Si el cromógeno y el revelador se hallan en dos capas separadas, pueden emplearse aglomerantes que sean insolubles en agua, o sea solubles en disolventes no polares o sólo débilmente polares, como, por ejemplo, el caucho natural, el caucho sintético, el caucho clorado, las resinas alquídicas, el poliestireno, polimerizados mixtos de estireno-butadieno, metacrilatos de polimetilo,

20. Si el cromógeno y el revelador se hallan en dos capas separadas, pueden emplearse aglomerantes que sean insolubles en agua, o sea solubles en disolventes no polares o sólo débilmente polares, como, por ejemplo, el caucho natural, el caucho sintético, el caucho clorado, las resinas alquídicas, el poliestireno, polimerizados mixtos de estireno-butadieno, metacrilatos de polimetilo,

25. Si el cromógeno y el revelador se hallan en dos capas separadas, pueden emplearse aglomerantes que sean insolubles en agua, o sea solubles en disolventes no polares o sólo débilmente polares, como, por ejemplo, el caucho natural, el caucho sintético, el caucho clorado, las resinas alquídicas, el poliestireno, polimerizados mixtos de estireno-butadieno, metacrilatos de polimetilo,

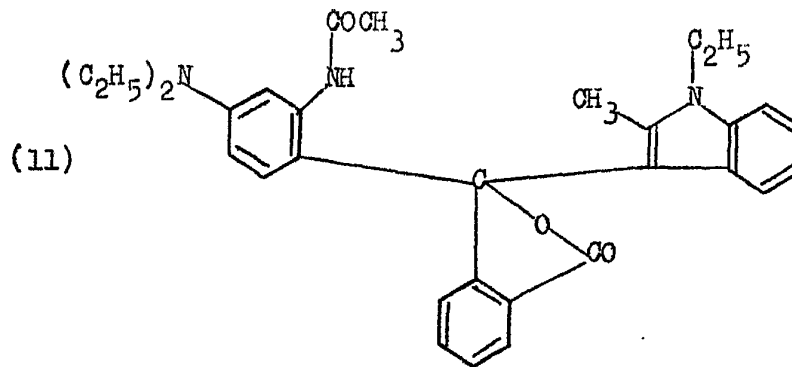
etilcelulosa, nitrocelulosa y polivinilcarbazol. La disposición preferida es sin embargo aquella en la que el cromógeno y el revelador están contenidos en una capa, en un aglomerante soluble en agua.

5. Las capas termorreactivas pueden contener otros suplementos más. Para mejorar el grado de blancura, para facilitar la impresión de los papeles y para impedir la adhesión de la pluma caliente estas capas pueden contener, por ejemplo, talco,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  o  $CaCO_3$  o también pigmentos orgánicos, como, por ejemplo, polimerizados de urea-formaldehído. Para hacer que el color se forme únicamente dentro de una gama limitada de temperatura pueden añadirse sustancias, como urea, tiourea, acetanilida, anhídrido ftálico u otros productos fusibles correspondientes, que induzcan la fusión al mismo tiempo del cromógeno y del revelador.
- 10.
- 15.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes se refieren al peso, mientras no se haga constar otra cosa.

#### Ejemplo 1

20. Se agita a  $60^\circ C$  durante 2 horas una mezcla de 6,15 g de 3-(2'-carboxibenzoil)-1-etil-2-metil-indol, 4,12 g de 3-dietilaminoacetanilida y 9,6 cc de anhídrido acético. Después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente se añaden 20 cc de metanol y se vierte la solución
25. en 86 cc de agua. A continuación se separa por filtración el precipitado obtenido, se le lava con agua y se le seca. Se obtienen 8,05 g de un compuesto de la fórmula



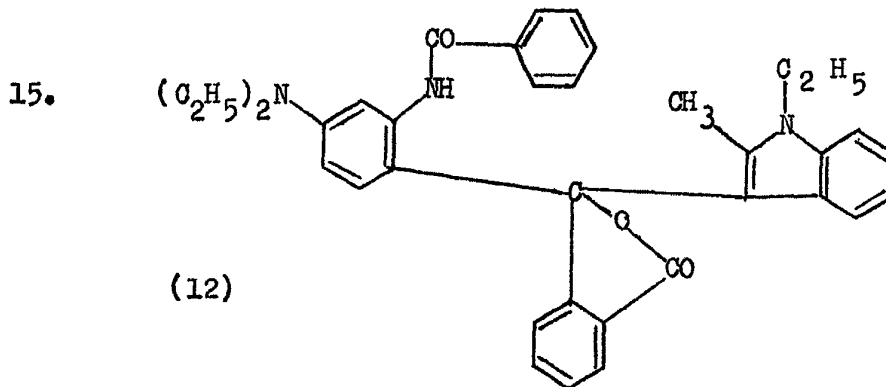
5.

Una muestra recristalizada a partir de ciclohexano funde a 165-168° C. Sobre arcilla de Siltón este cromógeno desarrolla un color azul de  $\lambda_{\max}$  600 milimicras.

Ejemplo 2

10.

Si en el Ejemplo 1 se reemplaza la 3-dietilaminoacetanilida por 5,36 g de 3-dietilamino-benzoanilida y se procede en lo demás tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtienen 4,4 g de un compuesto de la fórmula

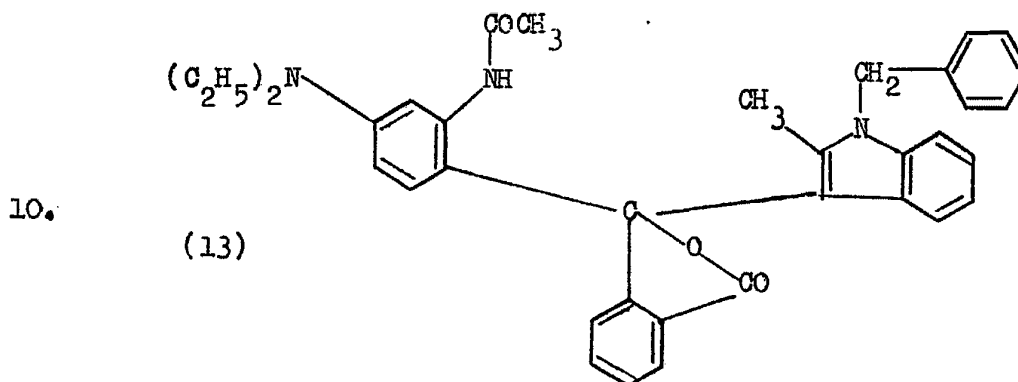


20.

Una muestra recristalizada de metanol funde a 201-202° C. Sobre arcilla de Siltón este cromógeno desarrolla un color azul de  $\lambda_{\max}$  600 milimicras.

Ejemplo 3

Si en el Ejemplo 1 se reemplaza el 3-(2'-carboxibenzoil)-1-etil-2-metil-indol por una cantidad equimolar de 3-(2'-carboxibenzoil)-1-bencil-2-metil-indol y se procede en lo demás tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtienen 4,5 g de un compuesto de ftalida de la fórmula



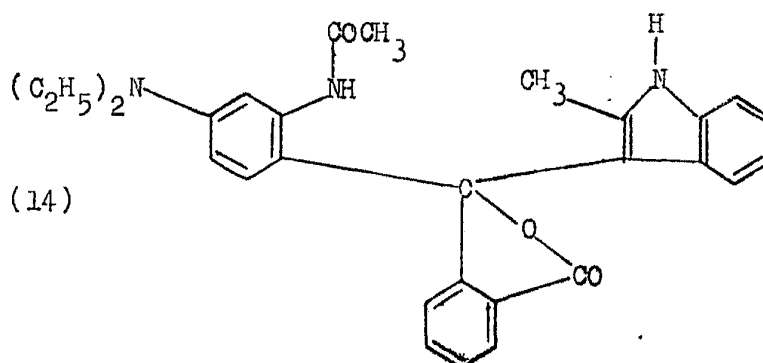
15.

el cual funde a 138-142° C. Sobre arcilla de Siltón este cromógeno desarrollo un color azul de  $\lambda_{\max}$  600 milimicras.

Ejemplo 4

20.

Si en el Ejemplo 1 se reemplaza el 3-(2'-carboxibenzoil)-1-etil-2-metil-indol por una cantidad equimolar de 3-(2'-carboxibenzoil)-2-metil-indol y se procede en lo demás tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtienen, después de recristalización a partir de etanol, 3,3 g de un compuesto de ftalida de la fórmula

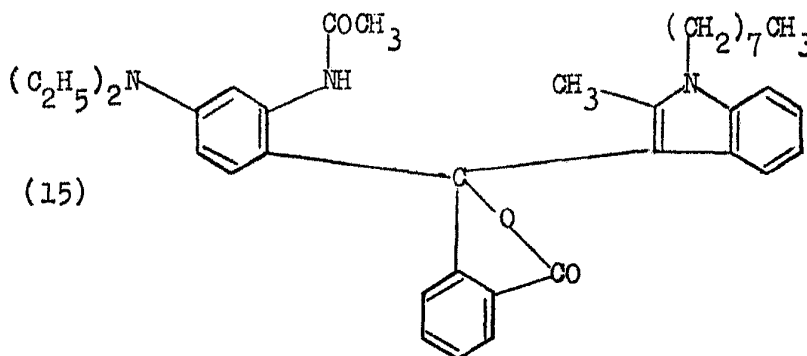


Punto de fusión: 260-262° C.

Sobre arcilla de Silton este cromógeno desarrolla un color azul de  $\lambda_{\max}$  592 milimicras.

Ejemplo 5

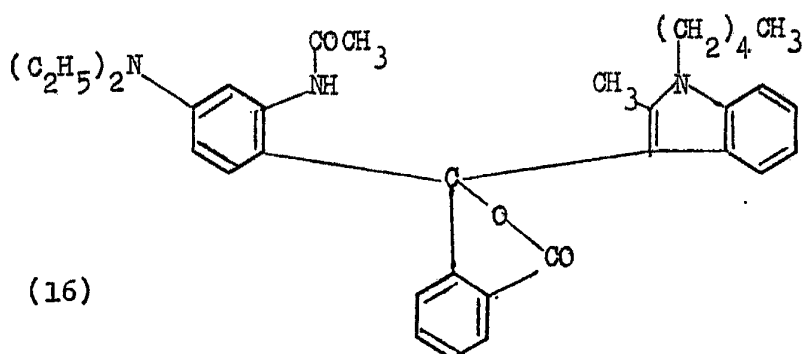
5. Si en el Ejemplo 1 se reemplaza el 3-(2'-carboxibenzoil)-1-etil-2-metil-indol por una cantidad equimolar de 3-(2'-carboxibenzoil)-1-n-octil-2-metil-indol y se procede en lo demás tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtienen 3,8 g de un compuesto de ftalida de la fórmula
- 10.



el cual funde a 123-125° C. Sobre arcilla de Silton este cromógeno desarrolla un color azul de  $\lambda_{\max}$  600 milimicras.

Ejemplo 6

20. Si en el Ejemplo 1 se reemplaza el 3-(2'-carboxibenzoil)-1-etil-2-metil-indol por una cantidad equimolar de 3-(2'-carboxibenzoil)-1-n-pentil-2-metil-indol y se procede en lo demás tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, se obtienen 3,6 g de un compuesto de ftalida de la fórmula



5.

el cual funde a 162-163° C. Sobre arcilla de Siltón este cromógeno desarrolla un color azul de  $\lambda_{\max}$  600 milimicras.

#### Ejemplo 7

#### Fabricación de un papel de copia sensible a la presión

10. Se emulsiona en una solución de 12 g de gelatina de piel de cerdo en 88 g de agua a 50° C una solución de 3 g del compuesto de ftalida de la fórmula (11) en 97 g de terfenilo parcialmente hidrogenado. Se añade luego una solución de 12 g de goma arábiga en 88 g de agua a 50° C
15. y a continuación se agregan 200 cc de agua a 50° C. La emulsión obtenida se vierte en 600 g de agua de hielo y se enfría, lo que produce la coacervación. Con la suspensión de microcápsulas así obtenida se reviste una hoja de papel y se seca ésta. Una segunda hoja de papel se reviste con arcilla de Siltón. La primera hoja y el papel revestido
20. de arcilla de Siltón se colocan una sobre otro con las caras revestidas contiguas.
25. Escribiendo a mano o a máquina sobre la primera hoja se ejerce presión y se desarrolla sobre la hoja revestida de arcilla una copia azul que tiene excelente resistencia a la luz.

Pueden obtenerse efectos de color azul correspondientes empleando cualquiera de los otros cromógenos de las fórmulas (12) a (16) indicados en los ejemplos.

5.

Ejemplo 8

Fabricación de un papel termorreactivo

Se mezclan con 134 g de una dispersión acuosa que contiene 14 % de 4,4-isopropilidendifenol, 8 % de arcilla de Attapulgus y 6 % de alcohol polivinílico 6 g de una dispersión acuosa que contiene 1,57 % del compuesto de ftalida de la fórmula (13) y 6,7 % de alcohol polivinílico. Se aplica la mezcla a un papel y se seca éste. Por contacto del papel con un bolígrafo caliente se obtiene un color azul que presenta excelente resistencia a la luz.

10.

Se consiguen resultados semejantes empleando cualquiera de los otros cromógenos de las fórmulas (11), (12) y (14) a (16) indicados en los ejemplos.

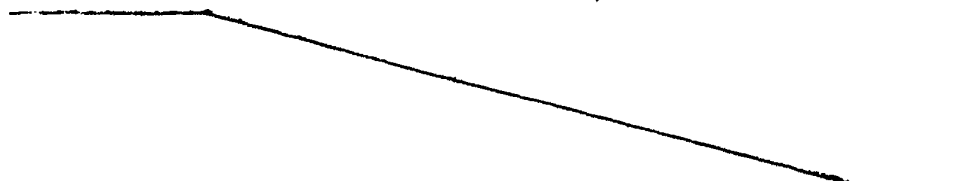
15.

-.-.-

N O T A

20.

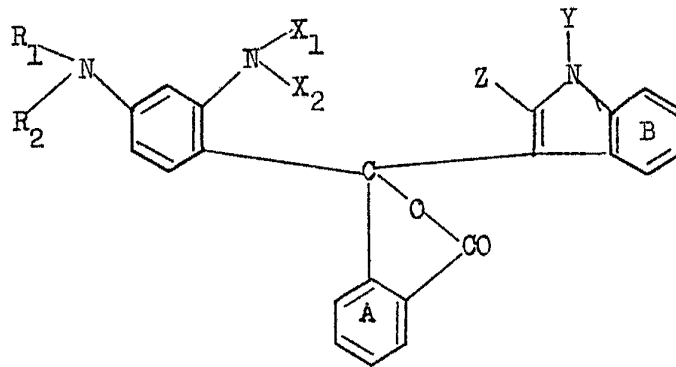
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 516/76 del 16 Enero 1976.



REIVINDICACIONES

=====

1. Procedimiento para la preparación de compuestos de 3-indolil-3-bis-aminofenil-ftalida de la fórmula general



5.

en la que

10.

$R_1$  significa alquilo de 12 átomos de carbono a lo sumo, insustituído o sustituido por halógeno, por hidroxilo, por ciano o por alcoxilo inferior; cicloalquilo o fenilo o bencilo insustituídos o sustituidos por halógeno, por nitro, por alquilo inferior o por alcoxilo inferior,

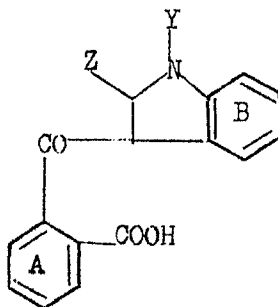
15.

$R_2$  significa hidrógeno, alquilo de 12 átomos de carbono a lo sumo, insustituído o sustituido por halógeno, por hidroxilo, por ciano o por alcoxilo inferior; cicloalquilo o bencilo insustituído o sustituido por halógeno, por nitro, por alquilo inferior o por alcoxilo inferior;

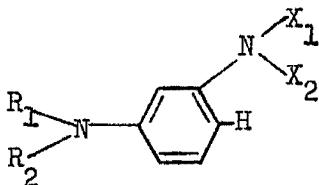
20.

o bien

- $R_1$  y  $R_2$  forman, junto con el átomo de nitrógeno que los une, un radical heterocíclico de 5 ó 6 eslabones;
5.  $X_1$  y  $X_2$  significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior, cicloalquilo, bencilo insustituído o sustituido por halógeno, por nitro, por alquilo inferior o por alcoxilo inferior o bien acilo de 1 a 8 átomos de carbono; además de que  $X_1$  significa también
10. fenilo insustituído o sustituido por halógeno, por nitro, por alquilo inferior o por alcoxilo inferior,
- Y significa hidrógeno, alquilo de 12 átomos de carbono a lo sumo, insustituído o sustituido
15. por halógeno, por hidroxilo o por ciano; o bien bencilo insustituído o sustituido por halógeno, por nitro, por alquilo inferior o por alcoxilo inferior,
- Z significa hidrógeno, alquilo inferior o fenilo
20. y los anillos
- A y B pueden, independientemente uno de otro, estar ulteriormente sustituidos por halógeno, por nitro, por amino o por alquilamino inferior,
25. caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto de la fórmula general



con un compuesto de la fórmula general



5. donde

A, B, Z, Y, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub>

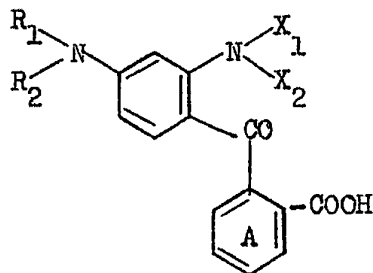
tienen el mismo significado que se les ha asignado antes,

y poderse todavía alquilar o respectivamente aralquilar

10. y/o acilar con un compuesto apropiado el producto de la reacción cuando X<sub>1</sub> y/o X<sub>2</sub> significan hidrógeno.

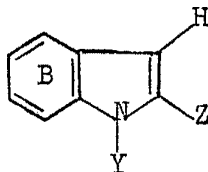
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que, según otra modalidad de realización, se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general

15.



20.

con un compuesto de indol de la fórmula general



donde

A, B, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Y y Z

tienen el mismo significado que se les atribuye en la reivindicación 1,

5. y el producto obtenido se puede todavía alquilar o respectivamente aralquilar y/o acilar con un compuesto apropiado cuando X<sub>1</sub> y/o X<sub>2</sub> significan hidrógeno.

3. Procedimiento para la preparación de compuestos de 3-indolil-3-bis-aminofenil-ftalida.

10. Según consta el presente memoria descriptiva de 27 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 15 de Enero 1977

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE L. MORAN