



28 FEB 1978
RECEIVED

ES	11	NUMERO	10	A 1
	21	455.251		
	22	FECHA DE PRESENTACION		
		21-1-1977		

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.959
9042 A

90 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
651.607	22-1-76	E.U.A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA 3,5,5-TRIS-INDOLIL-2(5H)- -FURANONA"		
71 SOLICITANTE (S)		
STERLING DRUG INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
90 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Nathan Norman Crouse y Paul Joseph Schmidt		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

**POOR
QUALITY**

1 Esta invención se refiere a 2-furanonas mono-, bi-
y tri-sustituidas con 3-indolilo sustituido en las posicio-
nes 1 y/ó 2, útiles como precursores de colorantes, particu-
larmente en la técnica de la obtención de copias sin carbono
5 como, por ejemplo, en sistemas sensibles a la presión y en
sistemas de marcado térmico; a ácidos butanoicos y butenoí-
cos sustituidos útiles como compuestos intermedios para es-
tas furanonas; y a procedimientos para preparar dichas fu-
ranonas sustituidas con indolilo y dichos ácidos butanoicos
10 y butenoicos.

Se sabe que varias clases de compuestos orgánicos
de tipos estructurales muy diversos son útiles como precur-
sores incoloros para colorantes. Dichos precursores tienen
aplicaciones en la técnica del teñido y el coloreado, por
15 ejemplo, en el teñido y la impresión de materias textiles y
en la técnica de la obtención de copias sin carbono. Entre
las clases más importantes útiles en la técnica de la obten-
ción de copias sin carbono, pueden mencionarse las fenotia-
zinas, por ejemplo, azul de benzoil-leuco-metileno; ftalidas,
20 por ejemplo, la lactona del violeta cristal; fluoranos, por
ejemplo, 2'-anilino-6'-dietilaminofluorano y 2'-dibencilami-
no-6'-dietilaminofluorano; y otros diversos tipos de precur-
sores incoloros empleados actualmente en sistemas de copia
sin carbono aceptados comercialmente. Típicos entre los nu-
chos de tales sistemas expuestos en la técnica anterior son
25 los descritos en las Patentes de los EE.UU. 2.712.507;
2.800.457 y 3.041.289. Sin embargo, hasta el momento presen-
te, no parece haber evidencia alguna de que las furanonas
sustituidas con indolilo como una clase, y específicamente
los compuestos que constituyen la materia objeto de esta in-
30

1 vención hayan sido empleados como formadores de color, particularmente en sistemas de obtención de copias sin carbono
o en sistemas de marcado térmico. Representativos entre los sistemas de marcado térmico descritos en la técnica anterior
5 son los descritos en las Patentes de los EE.UU. 3.539.375 y 3.895.173.

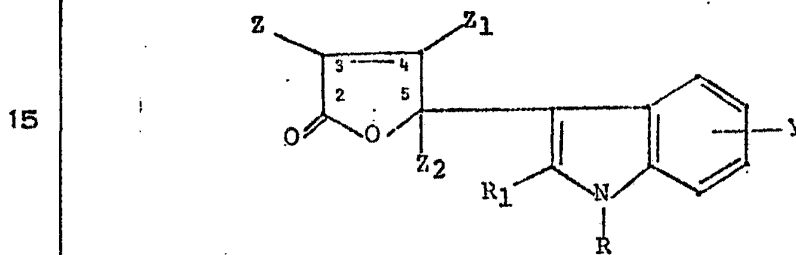
Rees y Sabet en el Journal of the Chemical Society, 687-691 (1965) [Chemical Abstracts 62: 6475h (1965)] describen la preparación y las características físicas de 3,4-
10 -dicloro-5-(3-indolil)-2(5H)-furanona y 3,4-dicloro-5-(2-metil-3-indolil)-2-(5H)-furanona sin dar ninguna indicación de su utilidad. Barrett, Beer, Dodd y Robertson, en el Journal of the Chemical Society, 4810-4813 (1957) [Chemical Abstracts 52: 10053e (1958)] describen la preparación y las
15 características físicas de 5-(1-acetil-5-sustituido-3-indolilo)-2(3H)-furanonas. Los compuestos se describen como compuestos intermedios en una síntesis de confirmación estructural. Se ha descubierto ahora que los compuestos descritos por Rees y Sabet se convierten fácilmente en sustancias coloreadas por exposición térmica. Esta propiedad los hace útiles
20 para incorporación en sistemas de marcado térmico tales como los que se utilizan en grabaciones y en sistemas de obtención de copias.

Diels y Alder, en Annalen der Chemie 490: 277-294 (1931) [Chemical Abstracts 26: 438 (1932)] describieron
25 la preparación y las características físicas del ácido 2,4-bis(2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico y del ácido 2,4-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-4-oxobutanoico. No se da indicación alguna de la utilidad de los compuestos en la referencia.

30 Jackson y Naidoc en Journal Chemical Society, Perkins Tran-

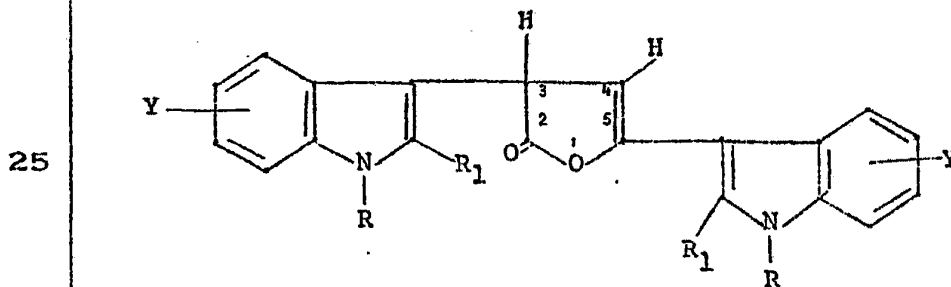
1 sactions II; (5): 548-551 (1973) [Chemical Abstracts 78:
 12439h (1973)] describen la preparación y características
 físicas del ácido 4-(2-metil-3-indolil)-4-oxobutenoico como
 un compuesto intermedio químico para la preparación del és-
 5 ter metílico correspondiente para el que no se da utilidad
 alguna.

Más específicamente, esta invención reside en las
 nuevas 2-furanonas sustituidas con indolilo, las cuales son
 particularmente útiles como precursores incoloros en la téc-
 10 nica de la obtención de copias sin carbono, y que se selec-
 cionan del grupo constituido por 3-Z-4-Z₁-5-Z₂-5-(1-R-2-R₁-
 -5/6-Y-3-indolil)-2(5H)-furanonas que tienen la fórmula



Fórmula I

20 y 3,5-bis(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-2(3H)-furanonas que tie-
 nen la fórmula

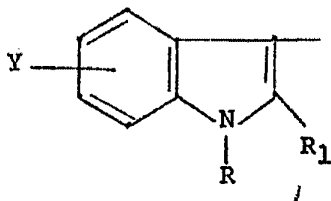


Fórmula II

30 donde Z cuando Z₁ es cloro y al menos uno de Z₂ y R es dis-

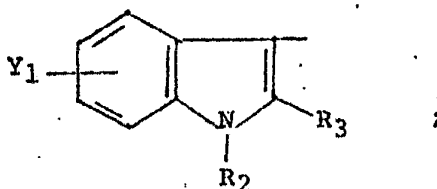
1 tinto de hidrógeno, representa cloro, o cuando Z_1 es hidróge
no, representa un resto monovalente 1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil-
lo de la fórmula

5



10 Z_1 representa hidrógeno o cuando Z es cloro y al menos uno
de Z_2 y R es distinto de hidrógeno, representa cloro; Z_2 re
presenta hidrógeno o un resto monovalente 1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-
-3-indolilo de la fórmula

15

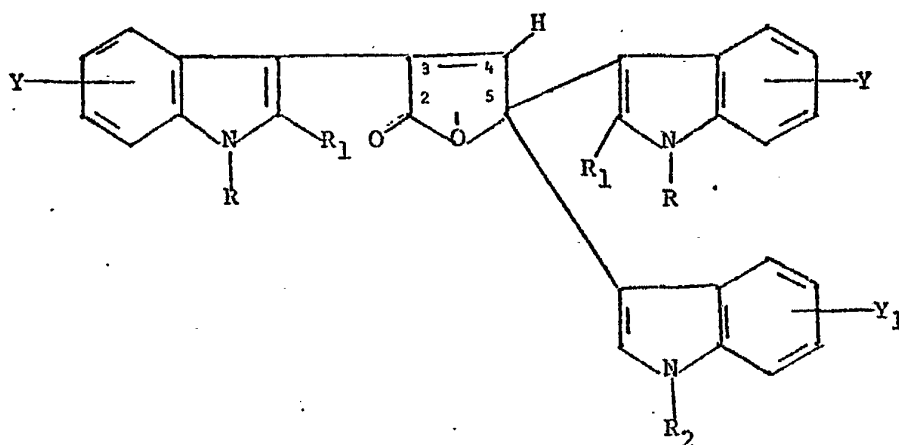


20 R y R₂ representan hidrógeno, alcoholo no terciario de uno
a ocho átomos de carbono, alqueno de 2 a 4 átomos de car-
bono, bencilo o bencilo sustituido en el anillo de benceno
por uno o dos de entre halo o alcoholo de 1 a 3 átomos de
carbono; R₁ y R₃ representan hidrógeno, alcoholo de 1 a 3
átomos de carbono o fenilo; e Y e Y₁ representan 1 ó 2 de
entre hidrógeno, alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono, alco-
25 xi de 1 a 3 átomos de carbono, halo o nitro.

Además de ser productos finales, las 3,5-bis-(1-R-
-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-2-(3H)-furanonas de Fórmula II son
útiles también como productos intermedios.

30 Una realización preferida reside en 3,5-bis(1-R-
-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-5-(1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-3-indolil)-2(5H)-

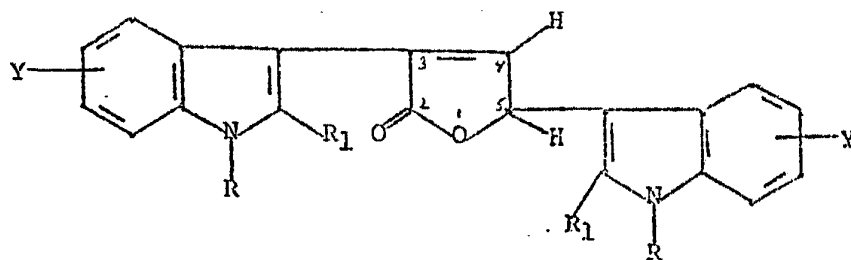
1 -furanonas de Fórmula I en las que Z es 1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolilo; Z₁ es hidrógeno; y Z₂ es 1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-3-indolilo. Compuestos preferidos dentro del ámbito de esta realización particular son los de la fórmula



Fórmula III

15 donde R, R₁, R₂, R₃, Y e Y₁ tienen los mismos significados respectivos dados en relación con la Fórmula I.

Una segunda realización particular reside en las nuevas 3,5-bis(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-2(5H)-furanonas de Fórmula I en las que Z es 1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolilo; y Z₁ y Z₂ son cada uno de ellos hidrógeno. Compuestos preferidos dentro del ámbito de esta realización particular son los de la fórmula

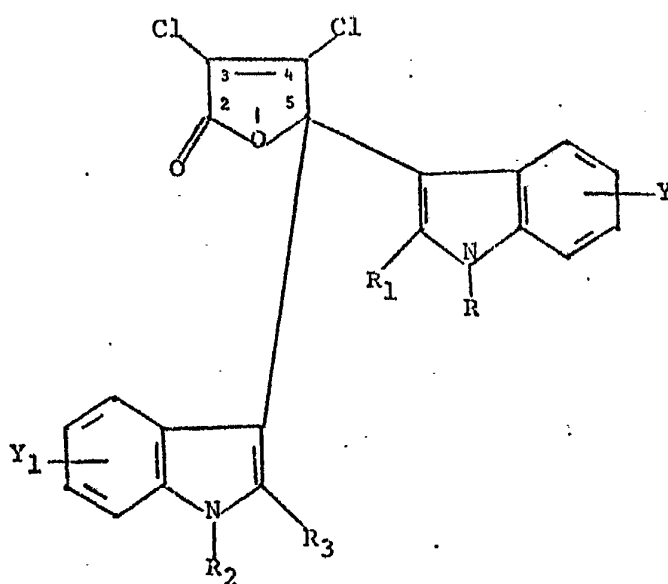


Fórmula IV

30 donde R, R₁ e Y tienen los mismos significados respectivos

1 dados en relación con la Fórmula I.

Una tercera realización particular reside en las nuevas 5-(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-5-(1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanonas de Fórmula I en las
 5 que Z y Z₁ son cada uno de ellos cloro; y Z₂ es 1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-3-indolilo. Compuestos preferidos dentro del ámbito de esta realización particular son los de la fórmula



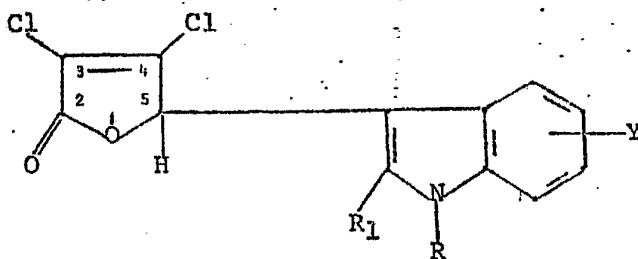
Fórmula V

20

donde R, R₁, R₂, R₃, Y e Y₁ tienen los mismos significados respectivos dados en relación con la Fórmula I.

Una cuarta realización particular reside en las nuevas 5-(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanonas de Fórmula I en las que Z y Z₁ son cada uno de ellos
 25 cloro; y Z₂ es hidrógeno. Compuestos preferidos dentro del ámbito de esta realización particular son los de la fórmula

30

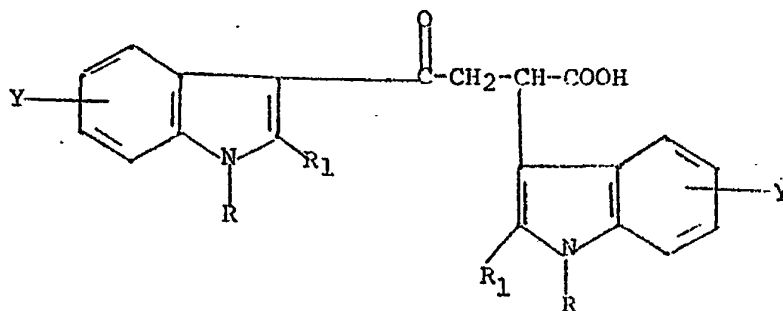


Fórmula VI

donde R, R₁ e Y tienen los mismos significados respectivos dados en relación con la Fórmula I.

10 Una quinta realización particular reside en 3,5-bis-(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-2(3H)-furanonas de la Fórmula II en la que R, R₁ e Y tienen cada uno de ellos los mismos significados respectivos indicados en relación con la Fórmula II.

15 Esta invención reside también en nuevos ácidos 2,4-bis-(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-4-oxobutanoicos que son útiles como compuestos intermedios para la obtención de los productos finales y que tienen la fórmula



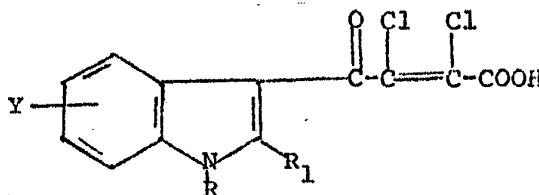
Fórmula VII

donde R representa hidrógeno, alcoholo no terciario de 1 a 8 átomos de carbono, alqueno de dos a cuatro átomos de carbono, bencilo o bencilo sustituido en el anillo de benceno por uno o dos de entre halo o alcoholo de 1 a 3 átomos de

30

1 carbono; R_1 representa hidrógeno, alcoholo de 1 a 3 átomos
de carbono o fenilo; Y representa uno o dos de entre hidró-
geno, alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono, alcoxi de 1 a 3
átomos de carbono, halo o nitro; y con la condición de que
5 R no puede ser hidrógeno o metilo cuando R_1 es metilo e Y es
hidrógeno.

Esta invención reside también en los nuevos áci-
dos 4-(1-R-2- R_1 -5/6-Y-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-bute-
noicos, que son útiles como compuestos intermedios para la
10 obtención del producto final, y que tienen la fórmula



Fórmula VIII

15 donde R representa hidrógeno, alcoholo no terciario de 1 a
8 átomos de carbono, alqueno de 2 a 4 átomos de carbono,
bencilo o bencilo sustituido en el anillo de benceno por
uno o dos de entre halo o alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono;
20 R_1 representa hidrógeno, alcoholo de 1 a 3 átomos de
carbono o fenilo; e Y representa uno o dos de entre hidróge-
no, alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono, alcoxi de 1 a 3
átomos de carbono, halo o nitro.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión
25 "alcoholo no terciario de 1 a 8 átomos de carbono" signifi-
ca radicales alifáticos monovalentes saturados, con inclu-
sión de radicales de cadena ramificada; por ejemplo, metilo,
etilo, isopropilo, butilo, isobutilo, amilo, 1-metilbutilo,
3-metilbutilo, hexilo, isohexilo, heptilo, isoheptilo, octi-
30 lo, isooctilo y 2-etilhexilo.

1 Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión
"alquenilo de dos a cuatro átomos de carbono" significa un
radical alifático monovalente que posee un solo enlace do-
ble, por ejemplo, etenilo (o vinilo), 2-propenilo (o alilo),
5 1-metiletlenilo (o isopropenilo), 2-metil-2-propenilo, 2-me-
til-1-propenilo, 2-butenilo y 3-butenilo.

Quando se utilizan en esta memoria las expresiones
"alcohilo de 1 a 3 átomos de carbono" y "alcoxi de 1 a 3 áto-
mos de carbono", se quiere dar a entender grupos acíclicos
10 saturados que pueden ser rectos o ramificados, como ejemplos
de los cuales se pueden citar los grupos metilo, etilo, pro-
pilo, isopropilo, metoxi, etoxi, propoxi o isopropoxi.

Quando se utiliza en esta memoria el término "ha-
lo", se incluyen cloro, flúor, bromo y yodo. El sustituyen-
15 te halo preferido es cloro, dado que los otros halógenos no
ofrecen ventaja particular alguna sobre el cloro y dado el
coste relativamente bajo y la facilidad de preparación de
los compuestos intermedios de cloro requeridos. Sin embargo
los otros sustituyentes halo citados arriba son también sa-
20 tisfactorios.

Los nuevos compuestos representados por las Fórmu-
las I y II anteriores son esencialmente incoloros en la for-
ma de lactona representada. Cuando los compuestos de Fórmu-
la I, que llevan 2 ó 3 sustituyentes indol, y los de Fórmu-
25 la II se ponen en contacto con un medio ácido, por ejemplo,
gel de sílice o uno de los tipos empleados regularmente en
los sistemas de obtención de copias sin carbono sensibles a
la presión, por ejemplo, arcilla silton o resinas fenólicas,
desarrollan una imágen coloreada de intensidad tintórea sa-
30 tisfactoria a excelente. El desarrollo rápido de color al

1 ponerse en contacto con gel de sílice, arcilla silton o una
resina fenólica demuestra que estos compuestos son altamen-
te adecuados para uso como precursores incoloros, esto es,
sustancias formadoras de color en los sistemas de obtención
5 de copias sin carbono sensibles a la presión. Para tal apli-
cación, los compuestos pueden incorporarse en cualquiera de
los sistemas comercialmente aceptados conocidos en la técni-
ca de la obtención de copias sin carbono. Una técnica típi-
ca para tal aplicación es como sigue. Soluciones de los com-
10 puestos precursores incoloros en disolventes aromáticos ade-
cuados se microencapsulan por procedimientos bien conocidos.
Las microcápsulas se aplican como revestimiento por la cara
del reverso de una hoja de calco con ayuda de un aglutinan-
te adecuado, y la hoja de calco revestida se monta después
15 en un documento a policopiar con la cara revestida de micro-
cápsulas en contacto con una hoja receptora revestida con
una sustancia aceptora de electrones, por ejemplo arcilla
silton o una resina fenólica. La aplicación de presión al
documento a policopiar tal como la ejercida por un punzón,
20 una máquina de escribir u otra forma de escritura o impresión
hace que las cápsulas existentes en la cara del reverso se
rompan. La solución del formador de color liberada de las
microcápsulas rotas fluye a la hoja receptora y, al entrar
en contacto con el medio ácido existente en ésta, forma
25 prontamente una imagen de color verde azulado a púrpura ro-
jizo de intensidad tintórea satisfactoria. Es evidente, por
supuesto, que pueden utilizarse variantes de este modo de
aplicación. Por ejemplo, la hoja receptora que forma parte
del documento a policopiar puede alternativamente estar re-
30 vestida con los compuestos en cuestión y el agente ácido de

1 revelado puede estar contenido en microcápsulas aplicadas a la cara del reverso de la hoja superior del documento a policopiar.

5 Se ha encontrado también que cuando los compuestos de las Fórmulas I y II se mezclan íntimamente con un revelador ácido del tipo empleado generalmente en los papeles térmicos, esto es, papeles que producen una imagen coloreada cuando se ponen en contacto con un punzón caliente o un tipo de imprenta caliente, por ejemplo el bisfenol A, el calentamiento de la mezcla produce una imagen coloreada de tonalidades variables desde el verde-azul al púrpura dependiendo del compuesto particular de la invención empleado. La aptitud de los compuestos de las Fórmulas I y II para formar fácilmente un color intenso cuando se calientan en mezcla con un revelador ácido tal como bisfenol A, los hace útiles en 15 los sistemas de marcado sobre papel térmico, en los casos en que se prepara un original o una copia duplicada poniendo en contacto el papel térmico con un punzón caliente o un tipo de imprenta caliente en cualquiera de los métodos conocidos generalmente en la técnica. 20

Como se ha indicado arriba, los compuestos de la Fórmula I son útiles como precursores de color, particularmente en la técnica de los sistemas de obtención de copias sin carbono. Como sucede con otros precursores incoloros que se utilizan actualmente en la técnica, los compuestos son incoloros en condiciones neutras o básicas, pero se vuelven coloreados cuando se ponen en contacto con un material ácido tal como gel de sílice, una resina fenólica o una arcilla ácida. Frecuentemente se desea que las imágenes producidas por tales precursores de color sean copiables por medios de 25 30

1 rográficos. Un precursor de color ampliamente utilizado es
3,3-bis(4-dimetilaminofenil)-6-dimetilaminoftalida o, como
este compuesto se ha designado más simplemente, la lactona
de violeta cristal. La lactona de violeta cristal produce
5 una imagen azul que es intensa pero que adolece de la desven-
taja de ser deficientemente copiable por medios xerográficos.
Para contrarrestar esta desventaja, se han mezclado otros
precursores de color con la lactona del violeta cristal como
se describe, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU.

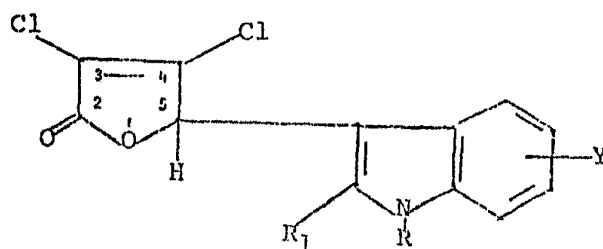
10 3.525.630. Las imágenes producidas por los compuestos de Fórmu-
la I, que son generalmente iguales o mayores en intensidad
de color que las imágenes producidas por la lactona del vio-
leta cristal, son fácilmente copiables por medios xerográfi-
cos. Por esta razón, las dificultades inherentes a la utili-
15 zación de precursores de color mezclados para lograr copia-
bilidad xerográfica se pueden evitar mediante la utilización
de un compuesto de la Fórmula I arriba presentada.

Las imágenes coloreadas producidas por el revela-
do de los compuestos de la Fórmula I, bien sea por medios
20 térmicos o por contacto con un material ácido poseen, según
se ha encontrado, una estabilidad a la luz entre satisfacto-
ria y excelente cuando se exponen a la luz diurna o a una
lámpara fluorescente de luz diurna.

En vista de la utilidad de los productos finales
25 como se han descrito arriba, otro aspecto de esta invención
reside en sistemas de obtención de copias sin carbono sensi-
bles a la presión y sistemas de marcado sobre papel térmico
que contienen como sustancias formadora de color cualquiera
de las 3,5-bis(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-2(3H)-furanonas re-
30 presentadas por la Fórmula II; las 3,5-bis(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-

1 indolil)-5(1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-3-indolil)-2(5H)-furanonas repre-
 sentadas por la Fórmula III; las 3,5-bis(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-
 -indolil)-2(5H)-furanonas representadas por la Fórmula IV; y
 las 5-(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-5-(1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-3-indo-
 5 lil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanonas representadas por la Fórmu-
 la V, en las que R, R₁, R₂, R₃, Y e Y₁ tienen los mismos sig-
 nificados respectivos dados en relación con las Fórmulas II,
 III, IV y V.

Los compuestos de la Fórmula I en la que Z y Z₁
 10 son ambos cloro y Z₂ es hidrógeno producen también, según
 se ha encontrado, imágenes coloreadas en tonalidades que van
 del pardo al negro cuando un papel tratado con ellos sin un
 revelador ácido se pone en contacto con un punzón calentado
 o un tipo de imprenta calentado. Este grupo de compuestos de
 15 la invención son claramente ventajosos sobre los compuestos
 empleados en sistemas térmicos de obtención de copias que re-
 quieren la incorporación de un revelador ácido tal como el
 Bisfenol A, por el hecho de que los primeros proporcionan
 sistemas de copiado térmico que contienen únicamente un com-
 ponente para la producción de una imagen coloreada. Por tan-
 20 to, en otro de sus aspectos, esta invención reside en un
 sistema de marcado sobre papel térmico que contiene como
 sustancia formadora de color una 5-(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indo-
 lil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona que tiene la fórmula estruc-
 tural



1 en la que R es hidrógeno, alcoholo no terciario de 1 a 8 áto-
mos de carbono, alqueno de 2 a 4 átomos de carbono, benci-
lo o bencilo sustituido en el anillo de benceno por uno o
dos de entre halo o alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono; R₁
5 representa hidrógeno, alcoholo de 1 a 3 átomos de carbono o
fenilo; e Y representa uno o dos de entre hidrógeno, alcoh-
lo de 1 a 3 átomos de carbono, alcoxi de 1 a 3 átomos de car-
bono, alcoxi de 1 a 3 átomos de carbono, halo o nitro.

Los compuestos de fórmulas I y II pueden preparar-
10 se por una diversidad de procedimientos. Más específicamen-
te, los compuestos trisustituídos con indolilo en las posi-
ciones 3,5,5 representados por la Fórmula III, que caen den-
tro del alcance de los representados en la Fórmula I, se
preparan haciendo reaccionar una cantidad aproximadamente
15 equimolar del ácido 2,4-bis(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-4-oxo-
butanico apropiado (Fórmula VII) con el 1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-in-
dol apropiado. La reacción se lleva a cabo convenientemente
en un disolvente deshidratante, por ejemplo, anhídrido acéti-
co preferiblemente en presencia de oxígeno a una temperatu-
20 ra comprendida dentro del intervalo de 10° a 100°C, pero más
descablemente a una temperatura comprendida dentro del inter-
valo de 20 a 75°C. La 3,5-bis(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-5-(1-
-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-3-indolil)-2(5H)-furanona así obtenida pue-
de aislarse si se desea, bien por filtración a partir del me-
25 dio de reacción o alternativamente por extracción en un di-
solvente orgánico aromático y subsiguiente aislamiento del
mismo, por ejemplo benceno o tolueno. En el último método,
el medio de reacción se combina lentamente con una mezcla del
disolvente orgánico aromático, agua, hielo y cantidad sufi-
30 ciente de un álcali, por ejemplo, amoníaco o hidróxido de so-

1 dio para que la mezcla sea ligeramente alcalina. Se separa
la capa orgánica y se seca sobre un agente desecante adecua
do, filtrándose después. Se añade a la solución clara un di
solvente orgánico inerte coprecipitante adecuado, por ejem
5 plo, hexano o un éter de petróleo que hace que el producto
se precipite o cristalice de la solución. El producto final
separado se recoge luego y se seca por medios convencionales.

En un segundo método de preparación, alternativo,
los compuestos trisustituídos con indolilo en las posicio
10 nes 3,5,5, de la Fórmula III, pueden obtenerse conveniente
mente haciendo reaccionar la 3,5-bis-(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indo
lil)-2(3H)-furanona apropiada de la Fórmula II con una can
tidad aproximadamente equimolar de un 1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-indol
apropiado. Esta reacción se lleva a cabo también en un di
solvente deshidratante, por ejemplo, anhídrido acético, pre
15 feriblemente en presencia de oxígeno y a una temperatura
comprendida dentro del intervalo que va de 10° a 100°C, pero
más deseablemente, a una temperatura comprendida dentro del
intervalo que va de 20° a 75°C para obtener la 3,5-bis(1-R-
20 -2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-5-(1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-indolil)-2(3H)-fu
ranona deseada de la Fórmula III. El producto se aísla de
una manera similar a la indicada en el procedimiento arriba
descrito.

Los compuestos trisustituídos con indolilo en las
25 posiciones 3,5,5, de la Fórmula III, en la que los restos
de indol son iguales, pueden prepararse haciendo reaccionar
anhídrido maleico con aproximadamente dos proporciones mole
culares del 1-R-2-R₁-5/6-Y-indol apropiado. La reacción se
lleva a cabo convenientemente en un disolvente deshidratan
te, por ejemplo, anhídrido acético preferiblemente en presen
30

1 cia de oxígeno a una temperatura comprendida dentro del in-
tervalo de 10° a 140°C, pero más deseablemente, a una tempe-
ratura comprendida dentro del intervalo de 75° a 140°C para
5 obtener las 3,5,5-tris(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-2(5H)-fura-
nonas deseadas, de la Fórmula III. Los productos finales se
aislan de un modo similar al indicado en el primer modo de
síntesis descrito arriba. Aunque la estequiometría de esta
reacción exige tres proporciones moleculares del indol para
10 una de anhídrido maleico, se ha encontrado que se obtienen
rendimientos más satisfactorios y una calidad mejor del pro-
ducto cuando está presente un exceso de anhídrido maleico,
como sucede cuando se emplean menos de tres proporciones mo-
leculares.

Las 2(3H)-furanonas de la Fórmula II son útiles
15 como productos finales así como en su aspecto de productos
intermedios para las 2(5H)-furanonas y se preparan convenien-
temente por la ciclización de un ácido 2,4-bis(1-R-2-R₁-5/6-
-Y-3-indolil)-4-oxobutanoico apropiado (Fórmula VII) para
20 dar la 3,5-bis(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-2(3H)-furanona co-
rrespondiente. La ciclización se lleva a cabo convenientemen-
te en un disolvente deshidratante, por ejemplo, anhídrido
acético, preferiblemente en presencia de oxígeno a una tempe-
ratura comprendida dentro del intervalo de 10° a 50°C, pero
más deseablemente, a una temperatura comprendida dentro del
25 intervalo de 20° a 30°C para obtener el producto deseado de
la Fórmula II. El producto final se aísla por filtración.

Los compuestos de 3,5-bis(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indo-
lil)-2(5H)-furanona representados por la Fórmula IV se pre-
paran convenientemente por transposición del enlace doble
30 del anillo de furanona de las correspondientes 3,5-bis(1-R-

1 -2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-2(3H)-furanonas (Fórmula II). La reac-
ción se efectúa por calentamiento de la 3,5-bis(indolil)-sus-
tituida-2(3H)-furanona apropiada en un disolvente deshidra-
tante, por ejemplo, anhídrido acético preferiblemente en pre-
5 sencia de oxígeno a una temperatura comprendida dentro del
intervalo de 40° a 100°C, pero más deseablemente, a una tem-
peratura comprendida dentro del intervalo de 50° a 70° para
obtener las 3,5-bis(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-2(5H)-furan-
nas deseadas que se aíslan convenientemente por filtración.

10 Los productos finales representados por la Fórmu-
la V, que son 5-(1-R-2-R₂-5/6-Y-3-indolil)-5-(1-R₂-2-R₃-5/6-
-Y₁-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanonas, se preparan con-
venientemente haciendo reaccionar el ácido 4-(1-R-2-R₁-5/6-
-Y-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenoico apropiado (Fór-
15 mula VIII) con una cantidad aproximadamente equimolar de un
1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-indol apropiado. La reacción se lleva a ca-
bo convenientemente en un disolvente deshidratante, por ejem-
plo, anhídrido acético, preferiblemente en presencia de oxí-
geno a una temperatura comprendida dentro del intervalo de
20° a 100°C, pero más deseablemente, a una temperatura com-
20 prendida dentro del intervalo que va desde 20° a 30°C para
obtener la 5-(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-5-(1-R₂-2-R₃-5/6-Y₁-
-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona deseada. Estos pro-
ductos finales se aíslan bien sea por filtración a partir
25 del medio de reacción o por inundación de la mezcla de reac-
ción en una mezcla de agua, hielo y suficiente álcali, por
ejemplo, amoníaco, para hacer la mezcla inundada ligeramen-
te alcalina. El producto separado se recoge luego por fil-
tración.

30 Los compuestos de 5-(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-

1 -3,4-dicloro-2(5H)-furanona representados por la Fórmula VI
se preparan convenientemente por el método descrito por Rees
y Sabet en el Journal of the Chemical Society, 687-691 (1965)
que comprende condensar ácido mucoclórico comercialmente ase-
5 quible con un indol apropiado.

Los ácidos 2,4-bis(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-4-oxo-
butanoicos, representados por la Fórmula VII, que se requie-
ren para la preparación de los productos finales de las Fó-
mulas II, III y IV, se preparan convenientemente de acuerdo
10 con el procedimiento de Diels y Alder, Ann. Chem. 490, 277-
-294 (1931), que comprende la condensación de anhídrido ma-
leico con aproximadamente dos equivalentes molares de un
1-R-2-R₁-5/6-Y-indol apropiado.

Los ácidos 4-(1-R-2-R₁-5/6-Y-3-indolil)-2,3-diclo-
15 ro-4-oxo-2-butenoicos representados por la Fórmula VIII, que
se requieren para la preparación de los productos finales
de la Fórmula V, se preparan convenientemente haciendo reac-
cionar anhídrido dicloromaleico comercialmente asequible con
una cantidad aproximadamente equimolar de un 1-R-2-R₁-5/6-Y-
20 -indol apropiado. La reacción se lleva a cabo en un disol-
vente orgánico inerte, por ejemplo, dicloruro de etileno, a
una temperatura comprendida dentro del intervalo de 10° a
100°C, pero preferiblemente dentro del intervalo de tempera-
tura de 10° a 30°C para obtener los ácidos 2-butenoicos de-
seados de la Fórmula VIII que se aíslan por filtración.

25 Se ha encontrado que en los procedimientos de pre-
paración arriba descritos para obtener los productos finales
que implican un ceto-ácido, tanto si éste se emplea como ma-
teria de partida per se como si se genera in situ, es desea-
ble introducir oxígeno, preferiblemente en forma de aire du-
30

1 rante la reacción. La función exacta del oxígeno en estas
reacciones no se conoce actualmente; pero se observa que se
obtienen rendimientos sustancialmente mejorados de los pro-
ductos finales obtenidos a través de los ceto-ácidos inter-
5 medios cuando está presente oxígeno durante el período de
reacción. Aunque pueden emplearse diversos modos de introduc-
ción del oxígeno en las mezclas de reacción, por ejemplo,
por empleo de peróxido de hidrógeno, se ha encontrado que
se obtienen resultados enteramente satisfactorios por incor-
10 poración de aire en la mezcla de reacción. Esto se hace con-
venientemente por cualquiera de varias técnicas convenciona-
les, por ejemplo, por agitación rápida de la mezcla de reac-
ción, haciendo pasar una corriente de aire sobre la mezcla
de reacción o haciendo borbotear aire a través de la mezcla
15 por medio de un dispositivo de dispersión de gases.

El indol y los indoles sustituidos que se requie-
ren como compuestos intermedios para la preparación de los
ceto-ácidos intermedios de las Fórmulas VII y VIII y para
los productos finales de las Fórmulas I, II, III, V y VI,
20 forman una clase antigua y bien conocida de compuestos que
se obtienen fácilmente por procedimientos convencionales
bien conocidos en la técnica. Los compuestos que siguen son
ilustrativos de los indoles útiles en la práctica de esta
invención.

25 Indol,
1-metilindol,
2-metilindol,
1,2-dimetilindol,
1-etil-2-metilindol,
30 2-fenilindol,

- 1 1-propil-2-metilindol,
1-bencil-2-metilindol,
1-butil-2-metilindol,
1-octil-2-metilindol,
5 2-etil-5-metilindol,
1-bencil-5-fluoroindol,
1-metil-6-nitroindol,
5-metoxi-1-butilindol,
1-alil-2-metilindol,
10 1,2-dimetil-6-nitroindol,
1-(4-clorobencil)-2-metil-5-nitroindol,
1-metil-5-bromo-6-nitroindol,
2,5,6-trimetilindol,
1-isobutil-2-metilindol,
15 6-bromo-2-metilindol,
1-hexilindol,
1-(2,5-dimetilbencil)-2-metilindol,
2-propilindol,
6-cloro-2-fenilindol,
20 1-(2-etilhexil)-2-metilindol,
1-(2,6-diclorobencil)-2-metilindol,
1-vinil-2-metilindol,
2-etil-6-metilindol,
6-fluoro-1-bencilindol,
25 1-(4-bromobencil)-2-isopropilindol,
1-(3-clorobencil)-2-etilindol,
5-cloro-1-bencilindol,
1-(2-fluorobencil)-2-metilindol,
5-yodo-1-(1-metilhexil)indol,
30 5,6-dimetoxiindol,

1 1-(2-metilbencil)-2-metilindol,
5,6-dicloro-2-fenilindol,
1-isoamilindol, y
1-[3-(2-metil)-1-propenil]-2-metilindol.

5 Las estructuras moleculares de los compuestos de la invención se asignaron sobre la base de los modos de síntesis y el estudio de sus espectros infrarrojo, de resonancia magnética nuclear y de masas.

Los ejemplos que siguen ilustrarán adicionalmente la invención aunque sin limitarla a ellos. Todos los puntos de fusión están sin corregir.

Ejemplo 1

A. Una solución agitada de 20,0 g (0,204 moles) de anhídrido maleico y 70,0 g (0,408 moles) de 1-n-propil-2-metilindol en 200 ml de benceno se calentó a reflujo durante un período de aproximadamente dieciocho horas y luego se dejó enfriar a la temperatura ambiente. El sólido que se separó de la solución enfriada se recogió por filtración, se lavó con benceno recientemente enfriado y se secó a vacío a 60°C para obtener 30,0 g de ácido 2,4-bis-(1-n-propil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico (Fórmula VII: R = CH₃CH₂CH₂; R₁ = CH₃; Y = H) en forma de un sólido blanco que fundía dentro del intervalo de 210° a 215°C.

Aparecieron máximos en el espectro infrarrojo a 1695 (C=O; fuerte) y 1638 (C=O; fuerte) cm⁻¹. El espectro de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 444 (M⁺) y a 400 (M⁺-CO₂).

B. Una mezcla agitada de 7,0 g (0,0157 moles) del ácido 2,4-bis(1-n-propil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico

1 preparado como se describe arriba en A, 2,7 g (0,017 moles)
de 1-etil-2-metilindol, 100 ml de anhídrido acético y 1,0
ml de ácido acético glacial se aireó haciendo borbotear aire
a través de la mezcla durante aproximadamente ocho horas a
5 una temperatura comprendida dentro del intervalo de 48-52°C.
El sólido que se formó se recogió por filtración. Se obtuvo
una segunda cantidad de producto por inundación del filtrado
con una mezcla agitada de hielo, benceno y suficiente hidró
xido amónico concentrado para hacer la mezcla ligeramente
10 alcalina. Se separó la capa de benceno, se secó sobre tamie
ces moleculares, se filtró y se dejó aparte el filtrado du
rante varias horas. Los cristales que se precipitaron de la
solución se recogieron por filtración y se combinaron con
la primera cantidad de producto. Los sólidos combinados se
15 secaron a vacío a 60°C para obtener 3,5-bis-(1-n-propil-2-
-metil-3-indolil)-5-(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanoo-
na (Fórmula III: R = CH₃CH₂CH₂; R₁ = R₃ = CH₃; R₂ = CH₃CH₂;
Y = Y₁ = H) en forma de un sólido de color canela que se des
componía a 179°C.

20 Un máximo notable en el infrarrojo aparecía a
1745 (C=O; fuerte) cm⁻¹. El espectro de resonancia magnéti
ca nuclear estaba en acuerdo completo con la estructura asig
nada. El análisis por espectrometría de masas exhibió picos
m/e a 569 (M⁺) y a 525 (M⁺-CO₂).

25 Una solución bencénica del producto extendida en
forma de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una
resina fenólica desarrolla una imagen coloreada en azul in
tenso que tiene una copiabilidad xerográfica satisfactoria
y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

30 C. Siguiendo un procedimiento similar al descrito

1 arriba en la parte A de este ejemplo por utilización de 6-bromo-2-metilindol en lugar de 1-n-propil-2-metilindol, se obtiene el ácido 2,4-bis-(6-bromo-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico (Fórmula VII: $R = H$; $R_1 = CH_3$; $Y = 6-Br$).

5 D. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte B de este ejemplo excepto que se utiliza ácido 2,4-bis(6-bromo-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico en lugar de ácido 2,4-bis(1-n-propil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico, se obtiene 3,5-bis(6-bromo-2-metil-3-indolil)-5-(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = Y_1 = H$; $R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = CH_3CH_2$; $Y = 6-Br$).

10 E. Cuando se emplea 6-cloro-2-fenilindol en sustitución de 1-n-propil-2-metilindol en la parte A de este ejemplo, se obtiene ácido 2,4-bis(6-cloro-2-fenil-3-indolil)-4-oxobutanoico (Fórmula VII: $R = H$; $R_1 = C_6H_5$; $Y = 6-Cl$).

15 F. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte B de este ejemplo por utilización de ácido 2,4-bis(6-cloro-2-fenil-3-indolil)-4-oxobutanoico en lugar de ácido 2,4-bis(1-n-propil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico, y empleando 2-propilindol en sustitución de 1-etil-2-metilindol, se obtiene 3,5-bis-(6-cloro-2-fenil-3-indolil)-5-(2-propil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = Y_1 = H$; $R_1 = C_6H_5$; $R_3 = CH_3CH_2CH_2$; $Y = 6-Cl$).

Ejemplo 2

25 A. Una mezcla agitada de 7,1 g (0,016 moles) de ácido 2,4-bis(1-n-propil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico (preparado como se ha descrito en el Ejemplo 1, parte A), 2,8 g (0,016 moles) de 1-n-propil-2-metil-indol, 100 ml de anhídrido acético y 1,0 ml de ácido acético glacial se calentó en
30 atmósfera de aire a aproximadamente 60°C durante un período

1 de aproximadamente dieciseis horas. La solución resultante se enfrió luego a 10°C por medio de un baño de hielo. El sólido que se separó de la solución se recogió por filtración y se secó a vacío a 60°C. Se obtuvo una segunda cantidad de
5 producto por inundación del filtrado con una mezcla agitada de hielo, benceno y suficiente hidróxido amónico concentrado para hacer la mezcla ligeramente alcalina. Se separó la capa de benceno, se secó sobre tamices moleculares y se filtró. Aproximadamente tres volúmenes de n-hexano se agitaron
10 lentamente con la solución bencénica transparente, la cual se evaporó luego a la temperatura ambiente en una vitrina de humos hasta aproximadamente la mitad de su volumen original. Los cristales que se separaron de la solución se recogieron por filtración y se secaron a vacío a 60°C, combinándose después con la primera cantidad de producto. Se obtuvo
15 así 3,5,5-tris-(1-n-propil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$; $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$; $Y = Y_1 = \text{H}$) como un sólido de color canela que se reblandecía a 82°C y fundía con descomposición a 96°C.

20 Apareció un máximo notable en el infrarrojo a 1755 ($\text{C}=\text{O}$; fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 597 (M^+) y a 553 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

25 Una solución bencénica del producto extendido a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen coloreada en azul intenso, que posee una copiabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

30 B. Siguiendo un procedimiento similar al descrito

1 arriba en la parte A de este ejemplo, excepto que se utiliza
za ácido 2,4-bis(6-cloro-2-fenil-3-indolil)-4-oxobutanoico
en lugar de ácido 2,4-bis(1-n-propil-2-metil-3-indolil)-4-
-oxobutanoico y que se utiliza 6-cloro-2-fenilindol en lugar
5 de 1-n-propil-2-metilindol, se obtiene 3,5,5-tris(6-cloro-2-
-fenil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = H$;
 $R_1 = R_3 = C_6H_5$; $Y = Y_1 = 6-Cl$).

Ejemplo 3

A. Una mezcla agitada de 160,0 g (0,97 moles) de 1-
10 -etil-2-metilindol (de 95% de pureza analizada), 40,0 g
(0,408 moles) de anhídrido maleico y 700 ml de benceno se ca-
lentó a reflujo durante un período de aproximadamente 18 ho-
ras y se enfrió luego a la temperatura ambiente. El sólido
separado se recogió por filtración y se secó a vacío a 60°C
15 para obtener 52,4 g de ácido 2,4-bis-(1-etil-2-metil-3-indo-
lil)-4-oxobutanoico (Fórmula VII: $R = CH_3CH_2$; $R_1 = CH_3$; $Y =$
 $= H$), un sólido blanco que fundía en el intervalo de 221°-
-225°C.

En el análisis infrarrojo, aparecieron máximos a
20 1705 (C=O; fuerte) y 1642 (C=O; fuerte) cm^{-1} . El análisis
por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 416 (M^+) y
a 372 ($M^+ - CO_2$).

B. Una mezcla de 2,9 g (0,007 moles) de ácido 2,4-
-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico preparado co-
25 mo se ha descrito en la Parte A anterior, 4,0 g (0,0236 mo-
les) de 1-etil-2-metilindol (de 94% de pureza analizada) y
50 ml de anhídrido acético se agitó durante aproximadamente
24 horas en una atmósfera de aire a la temperatura ambiente.
El sólido separado se recogió por filtración y se secó a va-
30 cío a 60°C para obtener, en forma de un polvo de color blan-

1 co-amarillo, 3,5,5-tris(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2$; $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$; $Y = Y_1 = \text{H}$), un sólido blanco que fundía a 231-232°C.

5 El análisis espectral infrarrojo exhibía un máximo a 1745 (C=O, fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear era concordante con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 555 (M^+) y a 511 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

10 Cuando una solución bencénica del producto se extiende en forma de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, se desarrolla una imagen coloreada en azul-violeta oscuro. La imagen desarrollada tiene una copiabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

15 C. Cuando se emplea 1-(4-clorobencil)-2-metil-5-nitroindol en sustitución de 1-etil-2-metilindol en la parte A de este ejemplo, se obtiene ácido 2,4-bis[1-(4-clorobencil)-2-metil-5-nitro-3-indolil]-4-oxobutanoico (Fórmula VII; $R = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$; $R_1 = \text{CH}_3$; $Y = 5\text{-NO}_2$).

20 D. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte B de este ejemplo, por utilización de ácido 2,4-bis[1-(4-clorobencil)-2-metil-5-nitro-3-indolil]-4-oxobutanoico en lugar de ácido 2,4-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico y con empleo de 1-(4-clorobencil)-2-metil-5-nitroindol en sustitución de 1-etil-2-metilindol, se
25 obtiene 3,5,5-tris[1-(4-clorobencil)-2-metil-5-nitro-3-indolil]-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$; $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$; $Y = Y_1 = 5\text{-NO}_2$).

Ejemplo 4

30 A. Una mezcla de 40,0 g (0,096 moles) de ácido 2,4-

1 -bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico (preparado co
mo en el Ejemplo 3, parte A) y 450 ml de anhídrido acético
se agitó aproximadamente durante diecisiete horas a la tem-
peratura ambiente en atmósfera de aire. El sólido que se for-
5 mó se recogió por filtración y se lavó primero con anhídri-
do acético y después con éter dietílico. Después de secar a
60°C a vacío se obtuvieron 34,0 g de 3,5-bis(1-etil-2-metil-
-3-indolil)-2(3H)-furanona (Fórmula II: R = CH₃CH₂; R₁ = CH₃;
Y = H) en forma de un sólido blanco que fundió dentro del
10 intervalo de 186 a 188°C, con descomposición.

El análisis infrarrojo exhibía máximos a 1645
(C=C; mediano) y 1805 (C=O; fuerte) cm⁻¹. El análisis de re-
sonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estruc-
tura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhi-
15 bió picos m/e a 398 (M⁺) y 354 (M⁺-CO₂).

Una solución en acetona del producto, extendida
en forma de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o
una resina fenólica desarrolla una imagen de color turquesa.
B.

20 Una mezcla de 5,5 g (0,0133 moles) de 3,5-bis(1-
-etil-2-metil-3-indolil)-2(3H)-furanona, 8,0 g (0,05 moles)
de 1-etil-2-metilindol, 100 ml de anhídrido acético y 0,25
ml de peróxido de hidrógeno al 30 por ciento se agitó apro-
ximadamente durante 18 horas a la temperatura ambiente. Se
recogió el sólido por filtración y una pequeña muestra exhi-
25 bió un máximo en el espectro infrarrojo a 1800 cm⁻¹ y un má-
ximo menos acusado a 1745 cm⁻¹. El sólido y el filtrado se
recombinaron, y se agitaron durante 18 horas a aproximadamen-
te 60°C. Se recogió el sólido por filtración y se secó a
60°C a vacío para obtener 3,5,5-tris(1-etil-2-metil-3-indo-
30 lil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: R = R₂ = CH₃CH₂; R₁ = R₃ =

1 = CH₃; Y = Y₁ = H) en forma de un sólido blanco que fundía a 232-234°C.

Apareció un máximo notable en el infrarrojo a 1745 (C=O; fuerte) cm⁻¹. El espectro de resonancia magnética nuclear era concordante con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 555 (M⁺) y 511 (M⁺-CO₂).

Cuando una solución bencénica del producto se extendió en forma de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, se desarrolló una imagen de color azul intenso que exhibía una copiabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz también satisfactoria.

El análisis de este producto demuestra que el mismo es idéntico al obtenido en el Ejemplo 3, parte B, anteriormente expuesto.

C. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte A de este Ejemplo excepto que se utiliza ácido 2,4-bis(6-fluoro-1-bencil-3-indolil)-4-oxobutanoico preparado por interacción de anhídrido maleico y 6-fluoro-1-bencilindol por un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 3, parte A, en lugar de ácido 2,4-bis-(1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico, se obtiene 3,5-bis(6-fluoro-1-bencil-3-indolil)-2(3H)-furanona (Fórmula II: R = C₆H₅CH₂; R₁ = H; Y = 6-F).

D. Cuando se emplea 3,5-bis(6-fluoro-1-bencil-3-indolil)-2(3H)-furanona en sustitución de 3,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(3H)-furanona y se emplea 5,6-dimetoxiindol en sustitución de 1-etil-2-metilindol en el procedimiento descrito en la parte B de este ejemplo, se obtiene 3,5-bis(6-

1 -fluoro-1-bencil-3-indolil)-5-(5,6-dimetoxi-3-indolil)-2(5H)-
-furanona (Fórmula III: $R = C_6H_5CH_2$; $R_1 = R_2 = R_3 = H$; $Y =$
 $= 6-F$; $Y_1 = 5,6-(CH_3O)_2$).

Ejemplo 5

5 A. Una mezcla agitada de 2,25 g (0,023 moles) de an-
hídrido maleico, 8,0 g (0,50 moles) de 1-etil-2-metilindol
y 2,71 g de anhídrido acético se calentó a reflujo en una
atmósfera de aire durante aproximadamente treinta minutos,
después de lo cual se enfrió ligeramente por debajo de la
10 temperatura de reflujo y se añadieron 2,71 g más de anhídri-
do acético. La mezcla de reacción se calentó a reflujo du-
rante 70 minutos adicionales en presencia de aire antes de
enfriar a la temperatura ambiente. Una porción de la mezcla
de reacción espesa y semejante a un alquitrán se disolvió
15 en benceno y se trató con suficiente amoníaco acuoso diluí-
do para hacer la mezcla ligeramente alcalina. Se separó la
capa bencénica y se añadió lentamente hexano a la solución,
lo que ocasionó la separación de un sólido de color azul-gris.
Se recogió el sólido por filtración y se secó a 40°C a va-
20 cío para obtener 3,5,5-tris(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-
-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = CH_3CH_2$; $R_1 = R_3 = CH_3$; $Y =$
 $= Y_1 = H$) como un polvo azul-gris pálido que fundió en el
intervalo 232-234°C.

25 El análisis espectral en el infrarrojo dió un má-
ximo importante a 1750 (C=O; fuerte) cm^{-1} . La estructura
asignada se corroboró por un espectro de resonancia magnéti-
ca nuclear concordante.

30 Una solución bencénica del producto extendida en
forma de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una
resina fenólica desarrolla una imagen coloreada en azul in-

1 tenso que tiene una copiabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

El producto obtenido en este ejemplo era, según se encontró por análisis, idéntico a los productos obtenidos en la parte B del Ejemplo 3, y en la parte B del Ejemplo 4.

5 B. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte A de este Ejemplo, por utilización de 2-etil-6-metilindol en lugar de 1-etil-2-metilindol, se obtiene 3,5,5-tris-(2-etil-6-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = H$; $R_1 = R_3 = CH_2CH_2$; $Y = Y_1 = 6-CH_3$).

10 C. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte A de este ejemplo excepto que se utiliza 1-isoamilindol en lugar de 1-etil-2-metilindol, se obtiene 3,5,5-tris(1-isoamil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = (CH_3)_2-CH-CH_2CH_2$; $R_1 = R_3 = Y = Y_1 = H$).

15 D. Cuando se emplea 1-vinil-2-metilindol en sustitución de 1-etil-2-metilindol en la parte A de este ejemplo, se obtiene 3,5,5-tris(1-vinil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = CH_2=CH$; $R_1 = R_3 = CH_3$; $Y = Y_1 = H$).

20 E. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte A de este ejemplo por utilización de 1-(2-metilbencil)-2-metilindol en lugar de 1-etil-2-metilindol, se obtiene 3,5,5-tris[1-(2-metilbencil)-2-metil-3-indolil]-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = 2-CH_3-C_6H_4-CH_2$; $R_1 = R_3 = CH_3$; $Y = Y_1 = H$).

25 F. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte A de este ejemplo, excepto que se utiliza 5-yodo-1-(1-metilhexil)indol en lugar de 1-etil-2-metilindol, se obtiene 3,5,5-tris[5-yodo-1-(1-metilhexil)-3-in-

30

1 indolil-7-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{CH}_3)$;
 $R_1 = R_3 = \text{H}$; $Y = Y_1 = 5\text{-I}$).

Ejemplo 6

Una mezcla agitada de 16,8 g (0,0403 moles) de ácido
5 2,4-bis-(1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico (prepa-
rado como se ha descrito en el Ejemplo 3, parte A), 8,0 g
(0,0427 moles) de 1-n-butil-2-metilindol, 400 ml de anhídri-
do acético y 4,0 ml de ácido acético glacial se calentó a
aproximadamente 60°C durante aproximadamente dieciocho horas
10 en una atmósfera de aire. La solución resultante se enfrió
a la temperatura ambiente y se añadió lentamente, con agita-
ción, a una mezcla de hielo, benceno y cantidad suficiente
de hidróxido amónico concentrado para hacer la mezcla lige-
ramente alcalina. Se separó la capa bencénica, se secó sobre
15 tamices moleculares y se filtró. Al filtrado bencénico seca-
do se añadió lentamente, con agitación, un volumen igual de
n-hexano. El sólido que se separó lentamente se recogió por
filtración y se secó a vacío a 60°C para obtener 3,5-bis(1-
-etil-2-metil-3-indolil)-5-(1-n-butil-2-metil-3-indolil)-2
20 (5H)-furanona (Fórmula III: $R = \text{CH}_3\text{CH}_2$; $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$; $R_2 =$
 $= \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$; $Y = Y_1 = \text{H}$) como un sólido de color canela
que fundía a 98°C con descomposición.

Apareció un máximo notable en el infrarrojo a 1755
(C=O; fuerte) cm^{-1} . La estructura asignada se corroboró por
25 un espectro de resonancia magnética nuclear concordante. El
análisis por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 555
(M^+) y a 511 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

Una solución bencénica del producto aplicada sobre
gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica desga-
30 rrolla una imagen coloreada en azul que tiene una copiabili-

dad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz así mismo satisfactoria.

Ejemplo 7

A. Una mezcla de 20,0 g (0,048 moles) de ácido 2;4-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico (preparado como se describe en el Ejemplo 3, parte A) y 300 ml de anhídrido acético se agitó a la temperatura ambiente (25°C) durante aproximadamente 18 horas. El sólido que se formó se recogió por filtración y se secó a vacío a 60°C para obtener

3,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(3H)-furanona (Fórmula II: R = CH₃CH₂; R₁ = CH₃; Y = H) como un sólido blanco que fundía a 186-188°C con descomposición.

Por análisis espectral en el infrarrojo, se encontraron máximos notables a 1645 (C=C; mediano) y a 1805 (C=O; fuerte) cm⁻¹.

B. Una mezcla de 6,4 g (0,016 moles) de 3,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(3H)-furanona preparada como se describe en la parte A inmediatamente anterior, 2,8 g (0,016 moles) de 1-n-propil-2-metilindol, 100 ml de anhídrido acético y 2,0 ml de ácido acético glacial se agitó y se aireó por borboteo de aire a través de la mezcla durante aproximadamente 16 horas a la temperatura ambiente y luego a una temperatura de aproximadamente 50°C durante 24 horas. La mezcla resultante se enfrió a la temperatura ambiente, y el sólido que se separó se recogió por filtración y se secó a vacío a 60°C para obtener 3,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5-(1-n-propil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: R = CH₃CH₂; R₁ = R₃ = CH₃; R₂ = CH₃CH₂CH₂; Y = Y₁ = H) como un sólido de color canela que fundía dentro del intervalo de 203° a 206° con descomposición.

1 El análisis infrarrojo exhibió un máximo a 1745
(C=O; fuerte) cm^{-1} . El análisis de resonancia magnética nu-
clear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El aná-
lisis por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 569
5 (M^+) y a 525 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

Cuando una solución bencénica del producto se ex-
tiende como una mancha sobre gel de sílice, una arcilla áci-
da o una resina fenólica, se desarrolla una imagen de color
azul oscuro. La imagen desarrollada demuestra una copiabili-
10 dad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz
asimismo satisfactoria.

Ejemplo 8

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en
el Ejemplo 3, parte B, 4,2 g (0,0101 moles) de ácido 2,4-bis-
15 (1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico preparado como se
ha descrito en el Ejemplo 3, parte A se hicieron reaccionar
con 1,5 g (0,0104 moles) de 1,2-dimetilindol para obtener
2,0 g de 3,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5-(1,2-dimetil-3-
-indolil)-2(5H)-furanona (Formula III: $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2$; $\text{R}_1 = \text{R}_2 =$
20 $\text{R}_3 = \text{CH}_3$; $\text{Y} = \text{Y}_1 = \text{H}$) como un sólido blanco que fundía a
227-228°C.

Apareció un máximo en el infrarrojo a 1750 (C=O;
fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear
era concordante con la estructura asignada. El análisis por
25 espectrometría de masas dió un pico m/e a 497 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

Una solución del producto en tolueno, cuando se
extiende como una mancha sobre gel de sílice, una arcilla
ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color
azul oscuro que exhibe una copiabilidad xerográfica satisfac-
30 toria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

Ejemplo 9

1 Siguiendo un procedimiento similar al descrito en
el Ejemplo 3, parte B, 4,2 g (0,0101 moles) de ácido 2,4-
bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico (preparado co-
5 mo se describe en el Ejemplo 3, parte A) se hicieron reac-
cionar con 1,3 g (0,010 moles) de 2-metilindol para obtener
3,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5-(2-metil-3-indolil)-2(5H)-
-furanona (Fórmula III: $R = CH_3CH_2$; $R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = Y =$
 $= Y_1 = H$), un producto de color azul pálido que fundía en el
10 intervalo de 232-236°C con descomposición.

Apareció un máximo notable en el infrarrojo a 1728
(C=O, fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nu-
clear estaba en concordancia total con la estructura asigna
da. El análisis espectral de masas dió picos m/e a 527 (M^+)
15 y 483 ($M^+ - CO_2$).

Cuando una solución bencénica del producto se ex-
tendió como una mancha sobre gel de sílice, una arcilla áci
da o una resina fenólica, desarrolló una imagen de color
azul oscuro que exhibía una copiabilidad xerográfica satis-
20 factoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

Ejemplo 10

A. Una solución agitada de 90,0 g (0,686 moles) de 2-
-metilindol, 30,0 g (0,306 moles) de anhídrido maleico, 350
ml de benceno y 5,0 ml de ácido acético glacial se calentó
25 a reflujo en atmósfera de nitrógeno durante un período de
aproximadamente 65 horas. La suspensión espesa resultante
se enfrió a aproximadamente 60°C y el sólido se recogió por
filtración, se lavó con aproximadamente 100 ml de benceno
que se había calentado a aproximadamente 60°C. Después de
30 secar hasta un peso constante de 29,7 g a vacío a 60°C, se

1 obtuvo ácido 2,4-bis(2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico (Fórmula VII: $R = Y = H$; $R_1 = CH_3$) como un sólido amarillo pálido que fundía a 217-218°C con descomposición.

5 Aparecieron máximos en el infrarrojo a 1630 (C=O; mediano) y 1692 (C=O; fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear era concordante con la estructura asignada. El análisis espectral de masas exhibió picos m/e a 360 (M^+) y 316 ($M^+ - CO_2$).

10 B. Empleando un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 3, parte B, anterior, pero haciendo reaccionar 2,7 g (0,0075 moles) de ácido 2,4-bis(2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico y 1,3 g (0,01 moles) de 2-metilindol en lugar del ácido 2,4-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico y 1-etil-2-metilindol, respectivamente, se obtuvo 3,5,5-tris
15 (2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = Y = Y_1 = H$; $R_1 = R_3 = CH_3$), un polvo azul pálido que fundió a 133-135°C con descomposición.

20 Aparecieron máximos notables en el infrarrojo a 1735 (C=O; fuerte) y 3400 (N-H; débil) cm^{-1} . Los análisis de resonancia magnética nuclear estaban de acuerdo con la estructura asignada. El espectro de masas exhibió un pico m/e a 427 ($M^+ - CO_2$).

25 Una solución bencénica del producto extendida como una mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolló una imagen de color púrpura intenso que exhibía una copiabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

Ejemplo 11

30 Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 3, parte B, pero haciendo reaccionar 3,6 g (0,01

1 mol) de ácido 2,4-bis(2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico, pre-
parado como se describe en el Ejemplo 10, parte A anterior
y 2,0 g (0,0138 moles) de 1,2-dimetilindol, se obtuvieron
1,2 g de 3,5-bis(2-metil-3-indolil)-5-(1,2-dimetil-3-indo-
5 lil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = Y = Y_1 = H$; $R_1 = R_2 =$
 $= R_3 = CH_3$) como un polvo de color azul pálido que fundía
en el intervalo de 207-227°C.

Al analizar el producto en el infrarrojo, apare-
cieron máximos a 1730 (C=O; fuerte) y 3400 (N-H; débil) cm^{-1} .
10 El espectro de resonancia magnética nuclear era concordante
con la estructura asignada. El análisis por espectrometría
de masas exhibió picos m/e a 485 (M^+) y 441 ($M^+ - CO_2$).

Una solución bancénica del producto, cuando se ex-
tiende como una mancha sobre gel de sílice, una arcilla áci-
15 da o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color
uva intenso. La imagen desarrollada tiene una copiabilidad
xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz asimis-
mo satisfactoria.

Ejemplo 12

20 Empleando un procedimiento similar al descrito en
el Ejemplo 3, parte B anterior, pero haciendo reaccionar
3,6 g (0,01 mol) de ácido 2,4-bis(2-metil-3-indolil)-oxobu-
tanoico preparado como se describe en el Ejemplo 10, parte
A y 1,98 g (0,0125 moles) de 1-etil-2-metilindol, se obtuvo
25 3,5-bis(2-metil-3-indolil)-5-(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-
-furanona (Fórmula III: $R = Y = Y_1 = H$; $R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 =$
 $= CH_2CH_3$) como un polvo pardo claro que fundía en el inter-
valo de 176-181°C.

Aparecieron máximos notables en el infrarrojo a
30 1730 (C=O; fuerte) y 3400 (N-H; débil) cm^{-1} . El espectro de

1 resonancia magnética nuclear estaba en concordancia total con la estructura asignada. El análisis espectral de masas exhibió un pico m/e a 455 ($M^+ - CO_2$).

5 Cuando una solución del producto en tolueno se aplica a gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, ésta desarrolla una imagen de color uva intenso que exhibe una copiabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

Ejemplo 13

10 Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 3, parte B anterior, 3,6 g (0,01 mol) de ácido 2,4-bis(2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico (descrito arriba en el Ejemplo 10, parte A) y 2,12 g (0,01 mol) de 2-fenilindol, se hicieron reaccionar para obtener 0,26 g de 3,5-bis-
15 (2-metil-3-indolil)-5-(2-fenil-3-indolil)-2(5H)-furanona.
(Fórmula III: $R = R_2 = Y = Y_1 = H$; $R_1 = CH_3$; $R_3 = C_6H_5$) un polvo de color azul pálido que fundía en el intervalo de 204 a 215°C:

20 Aparecieron máximos notables en el infrarrojo a 1710 (C=O; fuerte) y 3400 (N-H; débil) cm^{-1} . El análisis de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió un pico m/e a 358 (M^+ -resto de dióxido de carbono-2-metilindolilo).

25 Una solución bencénica del producto, cuando se extiende a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color azul intenso que exhibe una copiabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

Ejemplo 14

1 Siguiendo un procedimiento similar al descrito
arriba en el Ejemplo 6, 5,5 g (0,016 moles) de ácido 2,4-bis-
(2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico preparado como se descri-
be en el Ejemplo 10, parte A anterior y 3,3 g (0,016 moles)
5 de 1-n-octil-2-metilindol se hicieron reaccionar con airea-
ción para obtener 6,0 g de 3,5-bis(2-metil-3-indolil)-5-(1-
-n-octil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III:
R = Y = Y₁ = H; R₁ = R₃ = CH₃; R₂ = CH₃(CH₂)₆CH₂), un polvo
azul pálido que se descomponía a 134°C.

10 Aparecieron máximos notables en el infrarrojo a
1730 (C=O; fuerte) y 3395 (N-H; débil) cm⁻¹. El análisis de
resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estruc-
tura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió
un pico m/e a 539 (M⁺-CO₂).

15 Cuando una solución bencénica del producto se ex-
tiende a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla áci-
da o una resina fenólica, se desarrolla una imagen de color
azul intenso que exhibe una copiabilidad xerográfica satis-
factoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

20 Ejemplo 15

Procediendo de una manera similar al Ejemplo 6 an-
terior, 5,5 g (0,016 moles) de ácido 2,4-bis(2-metil-3-indo-
lil)-4-oxobutanoico preparado como se describe en el Ejemplo
10, parte A anterior y 3,0 g (0,016 moles) de 1-alil-2-meti-
25 lindol se hicieron reaccionar y se airearon para obtener 3,5-
bis(2-metil-3-indolil)-5-(1-alil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-fu-
ranona (Fórmula III: R = Y = Y₁ = H; R₁ = R₃ = CH₃; R₂ = CH₂-
=CHCH₂) como un sólido de color crema que fundía en el inter-
valo 150-174°C con descomposición.

30 El espectro infrarrojo exhibió máximos a 1730 (C=O;

1 fuerte) a 3380 (N-H; débil) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear era concordante con la estructura asignada. El análisis espectral de masas exhibió un pico m/e a 467 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

5 Cuando se extiende una solución bencénica del producto a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color azul intenso que exhibe una copiabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

10 Ejemplo 16

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 2 anterior, 5,5 g (0,016 moles) de ácido 2,4-bis-(2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico preparado como se describe en el Ejemplo 10, parte A anterior y 3,6 g (0,016 moles) de 1-bencil-2-metilindol se hicieron reaccionar para obtener 3,5-bis(2-metil-3-indolil)-5-(1-bencil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $\text{R} = \text{Y} = \text{Y}_1 = \text{H}$; $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) como un sólido de color canela que fundía en el intervalo 170-180°C con descomposición.

20 El análisis espectral en el infrarrojo exhibió un máximo a 1740 (C=O; fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear era concordante con la estructura asignada. El análisis espectral de masas exhibió un pico m/e a 517 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

25 Cuando una solución del producto en acetona se extiende a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color azul. La imagen desarrollada exhibe una copiabilidad xerográfica satisfactoria.

30 Ejemplo 17

1 Procediendo de una manera similar a la descrita
arriba en el Ejemplo 6, 5,5 g (0,016 moles) de ácido 2,4-bis-
(2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico preparado como se descri-
be en el Ejemplo 10, parte A anterior y 3,0 g (0,016 moles)
5 de 1-n-butil-2-metilindol se hicieron reaccionar para obte-
ner 3,5-bis(2-metil-3-indolil)-5-(1-n-butil-2-metil-3-indo-
lil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = Y = Y_1 = H$; $R_1 = R_3 =$
 $= CH_3$; $R_2 = CH_3(CH_2)_2CH_2$), un polvo azul claro que fundía
en el intervalo de 180-184°C con descomposición.

10 Apareció un máximo notable en el infrarrojo a 1730
(C=O; fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nu-
clear corroboraba la estructura asignada. El análisis espec-
tral de masas exhibió un pico m/e a 483 ($M^+ - CO_2$).

15 Una solución del producto en acetona aplicada a
gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, de-
sarrolla una imagen de color azul intenso que exhibe una co-
piabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la
luz asimismo satisfactoria.

Ejemplo 18

20 A. Una mezcla agitada de 30,0 g (0,2 moles) de 1,2-
-dimetilindol, 10,0 g (0,10 moles) de anhídrido maleico, 170
ml de tolueno y 0,5 ml de ácido acético glacial se calentó
a temperatura de reflujo durante aproximadamente 17 horas.
Después de enfriar a la temperatura ambiente, se recogió el
25 sólido por filtración y se lavó sobre el filtro con una pe-
queña porción de tolueno de nueva aportación. El sólido mo-
jado con tolueno se suspendió con agitación en benceno, se
calentó a aproximadamente 60°C y se filtró. Los cristales
blancos recogidos se secaron a 60°C a vacío para obtener
30 16,0 g de ácido 2,4-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-4-oxobutanoi-

1 co (Fórmula VII: $R = R_1 = \text{CH}_3$; $Y = \text{H}$) que fundía en el intervalo de 243-245°C.

5 En el análisis espectral infrarrojo, aparecieron máximos a 1645 (C=O; mediano) y 1695 (C=O; fuerte) cm^{-1} . El análisis espectral de masas exhibió un pico m/e a 344 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

10 B. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en el Ejemplo 3, parte B, 3,8 g (0,02 moles) de ácido 2,4-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-4-oxobutanoico (preparado en la parte A anterior) y 2,0 g (0,02 moles) de 1,2-dimetilindol se hicieron reaccionar para obtener 1,5 g de 3,5,5-tris-(1,2-dimetil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$; $Y = Y_1 = \text{H}$) como un sólido blanco que fundía en el intervalo de 232 a 234°C.

15 Apareció un máximo notable en el infrarrojo a 1750 (C=O; fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear era concordante con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas dió picos m/e a 513 (M^+) y 469 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

20 Cuando una solución en tolueno del producto se extiende a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, se desarrolla una imagen de color azul intenso que tiene una copiabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

25 Ejemplo 19

30 Procediendo de una manera similar a la descrita arriba en el Ejemplo 3, parte B, 3,8 g (0,012 moles) de ácido 2,4-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-4-oxobutanoico preparado como se describe en el Ejemplo 18, parte A anterior y 2,0 g

1 (0,012 moles) de 1-etil-2-metilindol se hicieron reaccionar
para obtener 3,5-bis(1,2-dimetil-3-indolil-5-(1-etil-2-metil-
-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_1 = R_3 = \text{CH}_3$;
5 $R_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2$; $Y = Y_1 = \text{H}$) como un polvo de color azul pálido
que fundía en el intervalo 191-194°C.

Apareció un máximo notable en el infrarrojo a 1745
($\text{C}=\text{O}$; fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nu-
clear era concordante con la estructura asignada. El análi-
sis por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 527 (M^+)
10 y 483 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

Una solución en acetona del producto, cuando se
extiende a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla
ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color
azul intenso que exhibe una copiabilidad xerográfica satis-
15 factoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

Ejemplo 20

A. Siguiendo un procedimiento similar al descrito
arriba en el Ejemplo 1, parte A, se hicieron reaccionar 51,0
g (0,190 moles) de 1-n-butil-2-metilindol y 19,0 g (0,095
20 moles) de anhídrido maleico para obtener 26,0 g de ácido
2,4-bis(1-n-butil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico (Fórmula
VII: $R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$; $R_1 = \text{CH}_3$; $Y = \text{H}$) como un sólido
blanco-azul pálido que fundía en el intervalo de 203 a 205°C.
Se observó un máximo en el infrarrojo a 1700 ($\text{C}=\text{O}$; fuerte)
25 cm^{-1} .

B. Procediendo de un modo similar al descrito arriba
en el Ejemplo 3, parte B, 7,3 g (0,016 moles) de ácido 2,4-
-bis(1-n-butil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico (preparado
en la parte A inmediatamente anterior) y 2,1 g (0,016 moles)
30 de 2-metilindol se hicieron reaccionar para obtener 3,5-bis-

1 (1-n-butil-2-metil-3-indolil)-5-(2-metil-3-indolil-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = CH_3(CH_2)_2CH_2$; $R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = Y = Y_1 = H$) como un sólido de color azul pálido que fundió en el intervalo de 175-180°C con descomposición.

5 Apareció un máximo en el infrarrojo a 1730 (C=O; fuerte) cm^{-1} . El análisis de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió un pico m/e a 539 ($M^+ - CO_2$).

10 Una solución del producto en acetona, extendida a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color azul intenso que exhibe una copiabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

Ejemplo 21

15 Una mezcla de 7,6 g (0,016 moles) de ácido 2,4-bis-(1-butil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico, preparado como se describe en el Ejemplo 20, parte A anterior, 3,0 g (0,016 moles) de 1-n-butil-2-metilindol, 100 g de anhídrido acético y 1,0 ml de ácido acético glacial se agitó y se aireó, haciendo borbotear aire a través de la mezcla, aproximadamente
20 a 60°C durante un período de 20 horas. El anhídrido acético y el ácido acético se separaron de la mezcla por destilación a presión reducida, obteniéndose un material semejante a un jarabe que se disolvió luego en benceno y se trató con una
25 cantidad suficiente de amoníaco acuoso diluido para hacer la mezcla ligeramente alcalina. Se separó la capa de benceno, y se añadió a la misma lentamente hexano haciendo que se separase de la solución una sustancia espesa semejante a alquitrán. El material semejante a alquitrán se redisolvió en
30 benceno y se añadió hexano a la solución, lo cual hizo que.

1 de nuevo se separase un sólido semejante a alquitrán. Después de dejar sedimentar durante aproximadamente 18 horas en el sistema de disolvente mixto, el sólido semejante a alquitrán dió paso a un material sólido desmenuzable. Se recogió el producto por filtración y se secó a 60°C a vacío para obtener 3,5,5-tris(1-n-butil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula III: $R = R_2 = CH_3(CH_2)_2CH_2$; $R_1 = R_3 = CH_3$; $Y = Y_1 = H$), un sólido de color pardo pálido que fundía en el intervalo de 111° a 146°C.

10 Se observó un máximo notable en el infrarrojo a 1755 (C=O; fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear era concordante con la estructura asignada.

Una solución bencénica del producto, extendida en forma de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color azul intenso. La imagen desarrollada exhibe una copiabilidad xerográfica satisfactoria y una estabilidad a la luz asimismo satisfactoria.

Ejemplo 22

20 A. Una mezcla de 8,0 g (0,019 moles) de ácido 2,4-bis-(1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico preparado como se describe en el Ejemplo 3, parte A, y 100 ml de anhídrido acético se agitó aproximadamente 17 horas en atmósfera de aire a la temperatura ambiente. Se filtró el sólido y se lavó primeramente con anhídrido acético de nueva aportación y después con éter dietílico para obtener 3,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(3H)-furanona (Fórmula II: $R = C_2H_5$; $R_1 = CH_3$; $Y = H$) como un sólido blanco que fundía en el intervalo 186-188°C con descomposición.

30 Apareció un máximo notable en el infrarrojo a 1805

1 (C=O; fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear era concordante con la estructura asignada.

Cuando una solución bencénica del producto se aplica a gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, se desarrolla una imagen de color turquesa.

5 B. El isómero (3H) obtenido en A arriba se convirtió en el isómero (5H) por el procedimiento siguiente. El sólido de la parte A anterior y el filtrado de la parte A anterior se combinaron con agitación a aproximadamente 60°C en presencia de aire durante un período de aproximadamente 17 horas. La mezcla se enfrió después a la temperatura ambiente, y el sólido resultante se recogió por filtración y se lavó primero con porciones pequeñas de anhídrido acético de nueva aportación y luego con éter dietílico. En este momento, el análisis espectral en el infrarrojo no exhibió desplazamiento alguno en el valor de la banda de carbonilo. El sólido y el filtrado procedente de la reacción se reunieron y se agitaron a 75°C en atmósfera de aire durante aproximadamente 15 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se recogió el sólido por filtración, se lavó con porciones pequeñas de anhídrido acético y éter dietílico de nueva aportación y se secó a 60°C a vacío para obtener 3,5-bis(1-etil-2-
15 -metil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula IV: R = CH_3CH_2 ; $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; Y = H) como un sólido blanco que fundía a 213-214°C con descomposición.

25 Apareció un máximo notable en el infrarrojo a 1762 (C=O; fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear estaba en completo acuerdo con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 398 (M^+) y 354 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$).

1 Una solución del producto en acetona, extendida a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color turquesa.

5 C. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte A de este Ejemplo por utilización de ácido 2,4-bis(2,5,6-trimetil-3-indolil)-4-oxobutanoico (preparado por la interacción de anhídrido maleico y 2,5,6-trimetilindol de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 3, parte A) en lugar de ácido 2,4-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico, se obtiene 3,5-bis(2,5,6-trimetil-3-indolil)-2(3H)-furanona (Fórmula II: R = H; R₁ = CH₃; Y = 5,6-(CH₃)₂).

10 D. Cuando se emplea 3,5-bis(2,5,6-trimetil-3-indolil)-2(3H)-furanona en sustitución de 3,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(3H)-furanona en la parte B de este ejemplo, se obtiene 3,5-bis(2,5,6-trimetil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula IV: R = H; R₁ = CH₃; Y = 5,6-(CH₃)₂).

15 E. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte A de este Ejemplo excepto que se utiliza ácido 2,4-bis[1-(4-bromobencil)-2-isopropil-3-indolil]-4-oxobutanoico (preparado por la interacción de anhídrido maleico y 1-(4-bromobencil)-2-isopropilindol de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 3, parte A) en lugar de ácido 2,4-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-4-oxobutanoico, se obtiene 3,5-bis[1-(4-bromobencil)-2-isopropil-3-indolil]-2(3H)-furanona (Fórmula II: R = 4-BrC₆H₄CH₂; R₁ = (CH₃)₂CH; Y = H).

20 F. Empleando 3,5-bis[1-(4-bromobencil)-2-isopropil-3-indolil]-2(3H)-furanona en sustitución de 3,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(3H)-furanona en el procedimiento des-

25

30

1 crito en la parte B anterior de este ejemplo, se obtiene
3,5-bis[1-(4-bromobencil)-2-isopropil-3-indolil]-2-(5H)-fura-
ranona (Fórmula IV: $R = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$; $R_1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $Y = \text{H}$).

Ejemplo 23

5 A. Procediendo de una manera similar a la descrita
arriba en el Ejemplo 4, parte A, 8,0 g (0,02 moles) de áci-
do 2,4-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-4-oxobutanoico preparado
como se describe en el Ejemplo 18, parte A anterior, se hi-
cieron reaccionar con 100 ml de anhídrido acético para obte-
10 ner 3,5-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-2(3H)-furenona (Fórmula
II: $R = R_1 = \text{CH}_3$; $Y = \text{H}$) como un sólido blanco.

Los máximos infrarrojos notables aparecían a 1645
(C=C; mediano) y 1785 (C=O; fuerte) cm^{-1} .

Una solución del producto en acetona, extendida a
15 modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una
resina fenólica, desarrolla un color turquesa.

20 B. El isómero (3H) obtenido en A arriba se convirtió
en el isómero (5H) por el procedimiento siguiente. El sólido
y el filtrado procedentes de la parte A de este ejemplo
se recombinaron y se agitaron a aproximadamente 60°C duran-
te un período de aproximadamente 17 horas en presencia de
aire, y luego a aproximadamente 75°C durante un período de
aproximadamente 15 horas. El sólido contenido en la mezcla
se recogió por filtración, se lavó con una pequeña porción
25 de anhídrido acético de nuevo aporte y se secó a 60°C a va-
cío para obtener 3,5-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-2-(5H)-fura-
nona (Fórmula IV: $R = R_1 = \text{CH}_3$; $Y = Y_1 = \text{H}$) como un sólido
de color canela que fundía en el intervalo de 238-241°C con
descomposición.

30 El análisis espectral en el infrarrojo exhibió un

1 máximo a 1762 (C=O; fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear estaba en concordancia con la estructura asignada.

5 Una solución del producto en acetona, extendida a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color turquesa.

C. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte A de este ejemplo por utilización de ácido 2,4-bis{1- \sphericalangle 3-(2-metil)-1-propenil \sphericalangle -2-metil-3-indolil}-
10 -4-oxobutanoico (preparado por interacción de anhídrido maleico y 1- \sphericalangle 3-(2-metil)-1-propenil \sphericalangle -2-metilindol de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 18, parte A) en lugar de ácido 2,4-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-4-oxobutanoico, se obtiene 3,5-bis{1- \sphericalangle 3-(2-metil)-1-propenil \sphericalangle -2-metil-3-
15 -indolil}-2(3H)-furanona (Fórmula II: R = $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$; $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; Y = H).

D. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte B de este ejemplo, excepto que se utiliza 3,5-bis{1- \sphericalangle 3-(2-metil)-1-propenil \sphericalangle -2-metil-3-indolil}-
20 -2(3H)-furanona en lugar de 3,5-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-2(3H)-furanona, se obtiene 3,5-bis{1- \sphericalangle 3-(2-metil)-1-propenil \sphericalangle -2-metil-3-indolil}-2(5H)-furanona (Fórmula IV: R = $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$; $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; Y = H).

E. Cuando se emplea 3,5-bis(6-fluoro-1-bencil-3-indolil)-2(3H)-furanona en sustitución de 3,5-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-2(3H)-furanona en la parte B de este ejemplo, se
25 obtiene 3,5-bis(6-fluoro-1-bencil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula IV: R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; $\text{R}_1 = \text{H}$; Y = 6-F).

F. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte A de este ejemplo por utilización de áci
30

do 2,4-bis(6-cloro-2-fenil-3-indolil)-4-oxobutanoico en lugar de 2,4-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-4-oxobutanoico, se obtiene 3,5-bis(6-cloro-2-fenil-3-indolil)-2(3H)-furanona (Fórmula II: R = H; R₁ = C₆H₅; Y = 6-Cl).

G. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte B de este ejemplo, excepto que se utiliza 3,5-bis(6-cloro-2-fenil-3-indolil)-2(3H)-furanona en lugar de 3,5-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-2(3H)-furanona, se obtiene 3,5-bis(6-cloro-2-fenil-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula IV: R = H; R₁ = C₆H₅; Y = 6-Cl).

H. Cuando se emplea ácido 2,4-bis(1-n-butil-5-metoxi-3-indolil)-4-oxobutanoico (preparado por interacción de 1-n-butil-5-metoxiindol y anhídrido maleico de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 18, parte A) en sustitución de ácido 2,4-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-4-oxobutanoico en la parte A de este ejemplo, se obtiene 3,5-bis(1-n-butil-5-metoxi-3-indolil)-2(3H)-furanona (Fórmula II: R = CH₂(CH₂)₂CH₂; R₁ = H; Y = 5-CH₃O).

I. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en la parte B de este ejemplo por utilización de 3,5-bis(1-n-butil-5-metoxi-3-indolil)-2(3H)-furanona en lugar de 3,5-bis(1,2-dimetil-3-indolil)-2(3H)-furanona, se obtiene 3,5-bis(1-n-butil-5-metoxi-3-indolil)-2(5H)-furanona (Fórmula IV: R = CH₂(CH₂)₂CH₂; R₁ = H; Y = 5-CH₃O).

Ejemplo 24

A. Una mezcla de 10,0 g (0,07 moles) de 1,2-dimetilindol, 12,0 g (0,07 moles) de anhídrido dicloromaleico y 200 ml de dicloruro de etileno se agitó a la temperatura ambiente durante aproximadamente 18 horas. El sólido presente en la mezcla de reacción se recogió por filtración. Después de

1 secar a 60°C a vacío se obtuvieron 20,0 g de ácido 4-(1,2-
-dimetil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenico (Fórmula
VIII: $R = R_1 = \text{CH}_3$; $Y = \text{H}$) como un sólido azul que fundía
en el intervalo de 150 a 153°C. El análisis espectral en el
5 infrarrojo exhibió un máximo a 1712 ($\text{C}=\text{O}$; fuerte) cm^{-1} .

B. Una mezcla de 2,5 g (0,017 moles) de 1,2-dimeti-
lindol, 5,3 g (0,017 moles) de ácido 4-(1,2-dimetil-3-indo-
lil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenico preparado como se descri-
be en la parte A inmediatamente anterior y 130 ml de anhí-
10 drido acético se agitó a la temperatura ambiente en atmósfe-
ra de aire durante aproximadamente 35 horas. Se añadió 1,0
g (0,0069 moles) adicional de 1,2-dimetilindol y se conti-
nuó la agitación durante 17 horas más. Se recogió el sólido
de la mezcla de reacción por filtración y se secó a 60°C a
15 vacío. Se obtuvieron así 5,0 g de 5,5-bis(1,2-dimetil-3-in-
dolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula V: $R = R_1 = R_2 =$
 $= R_3 = \text{CH}_3$; $Y = Y_1 = \text{H}$), un sólido de color púrpura pálido
que no fundía hasta una temperatura de 300°C.

Aparecieron máximos notables en el infrarrojo a
20 1628 ($\text{C}=\text{C}$; mediano) y 1762 ($\text{C}=\text{O}$; fuerte) cm^{-1} . El espectro
de resonancia magnética nuclear estaba completamente de
acuerdo con la estructura asignada. El análisis espectral
de masas exhibía un pico a 358 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2 - \text{HCl}$).

Una solución del producto en tolueno extendida a
25 modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una
resina fenólica desarrolla una imagen de color uva que po-
see una copiabilidad xerográfica excelente.

C. Siguiendo un procedimiento similar al descrito
arriba en la parte A de este ejemplo por utilización de 2-
30 -etil-5-metilindol en lugar de 1,2-dimetilindol, se obtiene

1 ácido 4-(2-etil-5-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-bute-
noico (Fórmula VIII: $R = H$; $R_1 = CH_3CH_2$; $Y = 5-CH_3$).

D. Siguiendo un procedimiento similar al descrito
arriba en la parte B de este ejemplo excepto que se utiliza
5 ácido 4-(2-etil-5-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-bute-
noico en lugar de ácido 4-(1,2-dimetil-3-indolil)-2,3-diclo-
ro-4-oxo-2-butenoico y que se emplea 1-bencil-5-fluoroindol
en sustitución de 1,2-dimetilindol, se obtiene 5-(2-etil-5-

10 -metil-3-indolil)-5-(1-bencil-5-fluoro-3-indolil)-3,4-diclo-
ro-2(5H)-furanona (Fórmula V: $R = R_3 = H$; $R_1 = CH_3CH_2$; $R_2 =$
 $= C_6H_5CH_2$; $Y = 5-CH_3$; $Y_1 = 5-F$).

E. Cuando se emplea 1-bencil-5-fluoroindol en susti-
tución de 1,2-dimetilindol en la parte A de este ejemplo, se
obtiene ácido 4-(1-bencil-5-fluoro-3-indolil)-2,3-dicloro-4-

15 -oxo-2-butenoico (Fórmula VIII: $R = C_6H_5CH_2$; $R_1 = H$; $Y = 5-F$).

F. Siguiendo un procedimiento similar al descrito
arriba en la parte B de este ejemplo por utilización de áci-
do 4-(1-bencil-5-fluoro-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-bute
noico en lugar de ácido 4-(1,2-dimetil-3-indolil)-2,3-diclo-
20 ro-4-oxo-2-butenoico y 1-metil-6-nitroindol en lugar de 1,2-
-dimetilindol, se obtiene 5-(1-bencil-5-fluoro-3-indolil)-5-
-(1-metil-6-nitro-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fór-
mula V: $R = C_6H_5CH_2$; $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = CH_3$; $Y = 6-F$; $Y_1 =$
 $= 6-NO_2$).

25 Ejemplo 25

A. Siguiendo un procedimiento similar al descrito
arriba en el Ejemplo 24, parte A, se hicieron reaccionar
26,8 g (0,16 moles) de anhídrido dicloromaleico y 25,6 g
(0,16 moles) de 1-etil-2-metilindol para obtener 40,0 g de
30 ácido 4-(1-etil-2-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-bute-

1 noico (Fórmula VIII: $R = CH_3CH_2$; $R_1 = CH_3$; $Y = H$) como un sólido de color rojo-azul.

Aparecieron máximos notables en el infrarrojo a 1725 (C=O; fuerte), 1595 (C=O; mediano) y 1585 (C=C; débil) 5 cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear era consistente con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 325 (M^+) y 289 ($M^+ - HCl$).

B. Una mezcla de 10,0 g (0,047 moles) de ácido 4-(1- 10 -etil-2-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butanico, 4,0 g (0,030 moles) de 2-metilindol y 150 ml de anhídrido acético se agitó a la temperatura ambiente en una atmósfera de aire durante aproximadamente 17 horas y el sólido que se formó se recogió por filtración. Después de secar a vacío a 15 60°C se obtuvo 5-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5-(2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furenona (Fórmula V: $R = CH_3CH_2$; $R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = Y = Y_1 = H$) como un sólido de color azul que fundía en el intervalo de 282-285°C.

Aparecieron máximos notables en el infrarrojo a 20 1623 (C=C; mediano), 1762 (C=O; fuerte) y 3400 (N-H; débil) cm^{-1} . El resultado del análisis de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 394 ($M^+ - CO_2$) y 359 ($M^+ - CO_2 - Cl$).

25 Cuando una solución bencénica del producto se extiende a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color uva que tiene una copiabilidad xerográfica excelente.

C. Siguiendo un procedimiento similar al descrito 30 arriba en la parte A de este ejemplo por utilización de 1-

1 -alil-2-metilindol en lugar de 1-etil-2-metilindol, se obtiene ácido 4-(1-alil-2-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenoico (Fórmula VIII: $R = CH_2=CHCH_2$; $R_1 = CH_3$; $Y = H$).

D. Siguiendo un procedimiento similar al descrito
 5 arriba en la parte B de este ejemplo excepto que se utiliza ácido 4-(1-alil-2-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenoico en lugar de ácido 4-(1-etil-2-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenoico y que se emplea 1-n-hexilindol en
 sustitución de 2-metilindol, se obtiene 5-(1-alil-2-metil-3-
 10 indolil)-5-(1-n-hexil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula V: $R = CH_2=CHCH_2$; $R_1 = CH_3$; $R_2 = CH_3(CH_2)_4CH_2$; $R_3 = Y = Y_1 = H$).

E. Cuando se emplea 5-metoxi-1-n-butilindol en sustitución de 1-etil-2-metilindol en la parte A de este ejemplo,
 15 se obtiene ácido 4-(1-n-butil-5-metoxi-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenoico (Fórmula VIII: $R = CH_3(CH_2)_2CH_2$; $R_1 = H$; $Y = 5-CH_3O$).

F. Siguiendo un procedimiento similar al descrito
 arriba en la parte B de este ejemplo por utilización de ácido
 20 4-(1-n-butil-5-metoxi-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenoico en lugar de ácido 4-(1-etil-2-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenoico y se emplea 1-(3-clorobencil)-2-etilindol en sustitución de 2-metilindol, se obtiene 5-(1-n-butil-5-metoxi-3-indolil)-5-(1-(3-clorobencil)-2-etil-3-
 25 indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula V: $R = CH_3(CH_2)_2CH_2$; $R_1 = Y_1 = H$; $R_2 = 3-ClC_6H_4CH_2$; $R_3 = CH_3CH_2$; $Y = 5-CH_3O$).

Ejemplo 26

A. Procediendo de manera similar a la descrita arriba
 30 en el Ejemplo 24, parte A, 6,5 g (0,05 moles) de 2-metilindol

1 dol y 8,4 g (0,05 moles) de anhídrido dicloromaleico se hicieron reaccionar para obtener ácido 4-(2-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenico (Fórmula VIII: $R = Y = H$; $R_1 = CH_3$) como un sólido de color verde.

5 B. Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en el Ejemplo 25, parte B, 5,0 g (0,017 moles) de ácido 4-(2-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenico y 2,7 g (0,017 moles) de 1-etil-2-metilindol se hicieron reaccionar para obtener 5-(2-metil-3-indolil)-5-(1-etil-2-metil-
10 -3-indolil)-2,3-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula V: $R = Y = Y_1 = H$; $R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = CH_3CH_2$) como un sólido rojo-azul que fundía en el intervalo de 282-285°C.

En el análisis infrarrojo, aparecieron máximos a 1762 (C=O; fuerte) y 3400 (N-H; débil) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear era concordante con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió picos m/e a 394 ($M^+ - CO_2$) y 359 ($M^+ - CO_2 - Cl$).

Una solución bencénica del producto, extendida a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen de color púrpura intenso que posee una copiabilidad xerográfica excelente.

Ejemplo 27

25 A. Una mezcla de 10,0 g (0,052 moles) de 2-fenilindol, 8,8 g (0,052 moles) de anhídrido dicloromaleico y 150 ml de dicloruro de etileno se agitó a la temperatura ambiente durante aproximadamente 48 horas. El sólido que se formó se recogió por filtración y se secó a 60°C a vacío para obtener ácido 4-(2-fenil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-butenico (Fórmula VIII: $R = Y = H$; $R_1 = C_6H_5$) como un sólido de color canela que fundía en el intervalo de 150 a 152°C.

30

1 El análisis espectral infrarrojo exhibió un máximo a 1705 (C=O; fuerte) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear era consistente con la estructura asignada.

5 B. Una mezcla de 7,0 g (0,02 moles) de ácido 4-(2-fenil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenico (preparado en la parte A anterior), 3,5 g (0,02 moles) de 1-etil-2-metilindol y 200 ml de anhídrido acético se agitó a la temperatura ambiente en una atmósfera de aire durante aproximadamente 17 horas. El sólido azul pálido que se formó se recogió por fil-
10 tración y se secó a vacío a 60°C para obtener 5-(2-fenil-3--indolil)-5-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-fu-
ranona (Fórmula V: $R = Y = Y_1 = H$; $R_1 = C_6H_5$; $R_2 = CH_3CH_2$; $R_3 = CH_3$) como un sólido de color canela que comenzó a sinterizarse a 213°C y que había fundido completamente a 225°C.

15 Aparecieron máximos notables en el infrarrojo a 1764 (C=O; fuerte) y 3380 (N-H; débil) cm^{-1} . El espectro de resonancia magnética nuclear estaba completamente de acuerdo con la estructura asignada. El análisis por espectrometría de masas exhibió un pico m/e a 441 ($M^+ - CO_2$).

20 Una solución bencénica del producto, extendida a modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, desarrolla una imagen coloreada en azul intenso que posee una copiabilidad xerográfica excelente.

Ejemplo 28

25 Una mezcla agitada de 2,0 g (0,006 moles) de ácido 4-(1-etil-2-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-4-oxo-2-butenico preparado como se ha descrito arriba en el Ejemplo 25, parte A, 1,0 g (0,006 moles) de 1-etil-2-metilindol y 50 ml de anhídrido acético, se calentó a 60°C para obtener una so-
30 lución de color verde. La solución se agitó durante aproxi-

1 madamente 18 horas a la temperatura ambiente en atmósfera de
aire. La solución azul resultante se añadió lentamente a una
mezcla de hielo y suficiente hidróxido amónico concentrado
para hacer la mezcla ligeramente alcalina. Un sólido que se
5 separó lentamente de la solución se recogió por filtración
y se puso en suspensión en tolueno a la temperatura ambien-
te. El sólido semejante a un polvo se recogió por filtración
y se secó a 60°C a vacío. Se obtuvo así 5,5-bis(1-etil-2-me-
til-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula V: $R = R_2 =$
10 $= CH_3CH_2$; $R_1 = R_3 = CH_3$; $Y = Y_1 = H$) como un sólido azul pá-
lido que se descomponía a 157°C.

Apareció un máximo notable en el infrarrojo a 1760
(C=O; fuerte) cm^{-1} . El análisis de resonancia magnética nu-
clear estaba completamente de acuerdo con la estructura asig-
15 nada. El análisis por espectrometría de masas exhibió picos
m/e a 466 (M^+) y 422 ($M^+ - CO_2$).

Una solución del producto en acetona, extendida a
modo de mancha sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una
resina fenólica, desarrolla una imagen de color púrpura in-
20 tenso que posee una copiabilidad xerográfica excelente.

Ejemplo 29

Una mezcla agitada de 20,3 g (0,12 moles) de áci-
do mucoclórico, 14,1 g (0,12 moles) de indol y 125 ml de
benceno se calentó durante aproximadamente 20 horas a tempe-
25 ratura de reflujo. La mezcla de reacción se enfrió a la tem-
peratura ambiente y se recogió por filtración un sólido de
color pardo oscuro que se había separado. Este sólido se pu-
rificó por dos recristalizaciones sucesivas en benceno a
aproximadamente 60°C, con ayuda de carbón vegetal como deco-
30 lorante. Después de la segunda recristalización, el produc-

1 to purificado se secó a 60°C a vacío para obtener 5,3 g de
la conocida 5-(3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula
la VI: R = R₁ = Y = H), un sólido de color verde pálido, que
fundió primeramente a 174°C, luego se volvió negro y final-
5 mente se descompuso a 182°C.

Aparecieron máximos notables en el infrarrojo a
1629 (C=C; fuerte), 1745 (C=O; fuerte) y 3335 (N-H; fuerte)
cm⁻¹. El espectro de resonancia magnética nuclear estaba to-
talmente de acuerdo con la estructura asignada. El análisis
10 espectral de masas exhibía un pico m/e a 267 (M⁺).

Una mezcla íntimamente molida de 0,05 g del pro-
ducto obtenido inmediatamente arriba y 0,05 g de Bisfenol A
se calentó lentamente en un tubo de ensayo. Se observó un
cambio de color del blanco al rojo cuando la mezcla fundió
15 en el intervalo de 138-150°C, con descomposición.

Procediendo de una manera similar a la descrita
en el Ejemplo 29, se prepararon las siguientes 5-(1-R-2-R₁-
-5/6-Y-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanonas de la Fórmula
VI arriba indicada, por interacción de ácido mucoclórico y
20 el indol apropiado.

Ejemplo 30

5-(2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2-(5H)-furanona
(Fórmula VI: R = Y = H; R₁ = CH₃), un sólido blanco que fun-
de en el intervalo de 175 a 185°C con descomposición, en mez-
25 cla íntima con un peso igual de Bisfenol A, desarrolla tér-
micamente un color azul intenso a 160°C.

Ejemplo 31

5-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-fu-
ranona (Fórmula VI: R = C₂H₅; R₁ = CH₃; Y = H) se obtuvo co-
30 mo un sólido blanco que fundía a 122,5-124°C y desarrolla

1 térmicamente un color azul intenso a 125°C cuando se calienta en mezcla íntima con un peso igual de Bisfenol A.

Ejemplo 32

5 Se obtuvo 5-(1-n-butil-2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula VI: $R = CH_3(CH_2)_2CH_2$; $R_1 = CH_3$; $Y = H$) como un sólido blanco que fundía a 87-89°C. Este compuesto desarrolla térmicamente un color azul intenso cuando una mezcla íntima del compuesto y un peso igual de Bisfenol A se calienta a 140°C.

10 Ejemplo 33

5-(1-n-octil-2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula VI: $R = CH_3(CH_2)_6CH_2$; $R_1 = CH_3$; $Y = H$), un sólido blanco que fundía a 83-84,5°C, desarrolló térmicamente un color azul intenso a 140°C cuando se calentó en 15 mezcla íntima con un peso igual de Bisfenol A.

Ejemplo 34

Se obtuvo 5-(1-alil-2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula VI: $R = CH_2=CHCH_2$; $R_1 = CH_3$; $Y = H$) como un sólido gris que funde a 108-110°C con descomposición. Este compuesto desarrolló térmicamente un color púrpura-negro a 125°C cuando se calentó en mezcla íntima con un 20 peso igual de Bisfenol A.

Ejemplo 35

25 5-(1-bencil-2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula VI: $R = CH_2C_6H_5$; $R_1 = CH_3$; $Y = H$), un sólido blanco que fundía a 144-148°C con descomposición, desarrolló térmicamente un color púrpura-negro a 140°C cuando se calentó en mezcla íntima con un peso igual de Bisfenol A.

El análisis infrarrojo, los análisis de resonancia magnética nuclear y los análisis por espectrometría de masas 30

1 obtenidos para los productos de los Ejemplos 30 a 35, inclusive, estaban en concordancia con las estructuras asignadas dadas en dichos ejemplos.

Ejemplo 36

5 Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en el Ejemplo 29 por utilización de 2-etil-5-metilindol en lugar de indol, se obtiene 5-(2-etil-5-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula VI: R = H; R₁ = CH₂-CH₂; Y = 5-CH₃).

10 Ejemplo 37

Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en el Ejemplo 29 excepto que se utiliza 1-metil-5-bromo-6-nitroindol en lugar de indol, se obtiene 5-(1-metil-5--bromo-5-nitro-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula VI: R = CH₃; R₁ = H; Y = 5-Br-6-NO₂).

15 Ejemplo 38

Cuando se emplea 6-cloro-2-fenilindol en sustitución de indol en el Ejemplo 29 dado anteriormente en esta memoria, se obtiene 5-(2-fenil-6-cloro-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula VI: R = H; R₁ = C₆H₅; Y = 6-Cl).

20 Ejemplo 39

Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en el Ejemplo 29 por utilización de 5-yodo-1-(1-metilhexil)indol en lugar de indol, se obtiene 5-5-yodo-1-(1-metilhexil)-3-indolil-3,4-dicloro-2(5H)-furanona (Fórmula VI: R = CH₃(CH₂)₄CH(CH₃); R₁ = H; Y = 5-I).

25 Ejemplo 40

Siguiendo un procedimiento similar al descrito arriba en el Ejemplo 29 excepto que se utiliza 1-(4-bromobencil)-2-isopropilindol en lugar de indol, se obtiene 5-1-

1 -(4-bromobencil)-2-isopropil-3-indolil 7-3,4-dicloro-2(5H)-
-furanona (Fórmula VI: $R = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$; $R_1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $Y = \text{H}$).

Ejemplo 41

5 El uso de los compuestos de las Fórmulas II a V y
descritos en los Ejemplos 1 a 28 como componentes formadores
de color en sistemas de copiado microencapsulados sensibles
a la presión se ilustra con referencia al producto del Ejem-
plo 7.

10 A. Una mezcla de 196 ml de agua destilada y 15,0 g de
gelatina de piel de cerdo se agitó a aproximadamente 50°C
durante aproximadamente 45 minutos. Se añadió luego a la
mezcla una solución calentada (aproximadamente a 50°C) de
49,0 g de bifenilos alcoholados y 1,0 g de 3,5-bis(1-etil-2-
-metil-3-indolil)-5-(1-n-propil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-fu-
15 ranona (Fórmula III: $R = \text{CH}_3\text{CH}_2$; $R_1 = R_3 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$;
 $Y = Y_1 = \text{H}$), preparada como se ha descrito arriba en el Ejem-
plo 7. La solución resultante se agitó durante aproximadamen-
te 15 minutos. Se preparó entonces una segunda solución de
20 81,0 ml de agua destilada y 10,0 g de goma arábica y se ca-
lentó a aproximadamente 50°C durante aproximadamente una ho-
ra.

25 B. Las dos soluciones, la primera de las cuales conte-
nía agua, gelatina, bifenilos alcoholados y el producto, y
la segunda de las cuales contenía agua y goma arábica se mez-
claron y se ajustó el pH a 9 por adición de aproximadamente
0,7 ml de hidróxido de sodio acuoso al 20 por ciento. La mez-
cla resultante se transfirió a un reactor de mayor tamaño
equipado con un Homo-Mezclador Eppenbach de medio caballo con
velocidad variable (Gifford-Wood Co., Hudson, N.Y.) y se añis-
30 dieron durante un período de 2 a 3 minutos 650 ml de agua

1 destilada que se había calentado a 50°C. Con el agitador en
marcha a un voltaje aplicado comprendido entre 20 y 25 vol-
tios, se añadió lentamente suficiente ácido acético acuoso
al 10 por ciento para ajustar el pH a 4,5, siendo éste el
5 punto en que se inició la coacervación. Se aumentó la velo-
cidad del agitador elevando el voltaje aplicado a aproxima-
damente 30 voltios y se añadieron aproximadamente 4 gotas
de 2-etilhexanol para reprimir la formación de espumas. Des-
pués de aproximadamente 20 minutos, se examinó microscópica-
10 mente una muestra de la suspensión y se encontró que se ha-
bía estabilizado en el intervalo de tamaño de partícula de
20 a 25 micras, después de lo cual se colocó un baño exter-
no de mezcla agua-hielo inmediatamente alrededor del reactor
que contenía la suspensión. A aproximadamente 20°C, se redu-
15 jo la velocidad de agitación disminuyendo el voltaje aplica-
do al intervalo de 20 a 25 voltios. Se continuó el enfria-
miento y a aproximadamente 15°C, se añadieron 10,0 ml. de al-
dehido glutárico en un período de 5 minutos. Cuando la tem-
peratura interna alcanzó 10°C, se redujo nuevamente la velo-
20 cidad de agitación rebajando el voltaje aplicado a aproxima-
damente 20 voltios y se mantuvieron estas condiciones duran-
te aproximadamente 30 minutos. En este momento, se reempla-
zó el Homo-Mezclador Eppenbach por un agitador de laborato-
rio convencional del tipo de paletas y se agitó la suspen-
25 sión por espacio de 3 horas más, durante cuyo período se de-
jó que la temperatura se elevase hasta la temperatura ambien-
te. El producto microencapsulado se aisló vertiendo la sus-
pensión a través de un tamiz de acero inoxidable de 1000 mi-
cra de abertura (ASTM nº 18) para separar cualesquiera aglo-
30 merados de gran tamaño y recogiendo luego las cápsulas por

1 filtración. Las cápsulas recogidas se lavaron sucesivamente con cuatro porciones de 100 ml de agua destilada cada una y se almacenaron en forma de una pulpa mojada con agua. Se encontró, en el análisis de una muestra de la pulpa por seca
5 do a vacío a 80°C, que aquella estaba constituida por 37,5 por ciento de sólidos.

C. A 125 ml de agua destilada, se añadieron 10,6 g de almidón de maíz oxidado en un período de 10 a 15 minutos con agitación. Esta mezcla se calentó a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 70-80°C y se mantuvo dicha temperatura hasta que se disolvió totalmente el almidón. Se enfrío la solución de almidón a la temperatura ambiente y se añadieron 100 g de la pulpa mojada con agua que contenía las cápsulas procedente de la parte B anterior, y 43,0 ml
15 de agua destilada. Se mezclaron las cápsulas y la solución de almidón a la temperatura ambiente utilizando un aparato Homo-Mezclador Eppenbach con un voltaje aplicado de 25 voltios durante 5 minutos y luego con un voltaje aplicado de 30 voltios durante 5 minutos adicionales para completar la suspensión de las cápsulas en la solución de almidón.
20

D. La suspensión madre de almidón y microcápsulas preparada en la parte C anterior se aplicó como revestimiento sobre hojas de papel hasta alcanzar un espesor de aproximadamente 38,1 micras, y el papel revestido se secó al aire.
25 El papel así revestido con el precursor incoloro microencapsulado se colocó como hoja superior en un sistema de documento a policopiar disponiendo el lado revestido en contacto con el lado revestido de una hoja receptora comercialmente asequible revestida con un revelador de color del tipo acceptor de electrones. Más específicamente, en este ensayo
30

1 se emplearon papeles revestidos con una resina fenólica y
con una arcilla ácida. Se trazó luego una imagen con un pun-
zón sobre la hoja superior que llevaba el precursor incolo-
ro microencapsulado en su lado del reverso, haciendo que las
5 microcápsulas afectadas se rompiesen, con lo que la solución
del precursor incoloro contenido en dichas microcápsulas flu-
yó poniéndose en contacto con la sustancia reveladora de co-
lor existente en la hoja receptora, como consecuencia de lo
cual se formó prontamente una imagen de color azul intenso.
10 La imagen desarrollada exhibió una estabilidad satisfactoria
a la luz cuando se expuso a la luz diurna o a una lámpara
fluorescente de luz diurna durante períodos de tiempo prolon-
gados.

Cuando se evaluó en un sistema de obtención de co-
15 pias preparado y ensayado como se ha descrito arriba, el pro-
ducto del Ejemplo 3B, 3,5,5-tris(1-etil-2-metil-3-indolil)-
-2(5H)-furanona, produjo una imagen desarrollada de color
azul; el producto del Ejemplo 6, 2,5-bis(1-etil-2-metil-3-
-indolil)-5-(1-n-butil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona,
20 produjo una imagen desarrollada de color azul; el producto
del Ejemplo 20B, 3,5-bis(1-n-butil-2-metil-3-indolil)-5-(2-
-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona, produjo una imagen desarro-
llada de color azul; y el producto del Ejemplo 28, 5,5-bis-
(1-etil-2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona, produ-
jo una imagen desarrollada de color púrpura.

Ejemplo 42

La utilidad de las furanonas de las Fórmulas I y II
cuyas preparaciones se describen en los ejemplos precedentes
como componentes formadores de color en sistemas de marcado
término se ilustra por la incorporación y ensayos del compues

1 to del Ejemplo 28, 5,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-2,3-dicloro-2(5H)-furanona en un papel de marcado sensible al calor. El papel de ensayo se preparó por un procedimiento similar al descrito en la Patente de Los EE.UU. 3.539.375.

5 A. Una mezcla de 2,0 g de 5,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona, 8,6 g de una solución acuosa al 10 por ciento de poli(alcohol vinílico) (hidrolizado aproximadamente en un 99 por ciento), 3,7 g de agua y 31,6 g de bolitas molidoras de zirconio de 1,59 mm de diámetro se cargó en un recipiente que se colocó en un aparato de agitación mecánica. Se efectuó la agitación durante una hora. Las bolitas de zirconio se retiraron haciendo pasar la mezcla a través de un tamiz de 420 micras de abertura.

10 B. Análogamente, una mezcla de 9,8 g de 4,4'-isopropiliden-difenol (Bisfenol A), 42,0 g de una solución acuosa al 10 por ciento de poli(alcohol vinílico) (hidrolizada aproximadamente en un 99 por ciento), 18,2 g de agua y 221,2 g de bolitas molidoras de zirconio de 1,59 mm de diámetro se cargó en un recipiente que se colocó en un aparato de agitación mecánica. Después de efectuar la agitación durante una hora, se separaron las bolitas de zirconio haciendo pasar la mezcla a través de un tamiz de 420 micras de abertura.

20 C. Se preparó una composición de revestimiento por mezclado de 2,1 g de la suspensión obtenida en A y 47,9 g de la suspensión obtenida en B. La mezcla se aplicó luego uniformemente como revestimiento sobre hojas de papel en espesores de aproximadamente 76,2 micras y las hojas revestidas se secaron al aire. El papel revestido se ensayó trazando un dibujo sobre el lado revestido del papel colocado so-

25

30

1 bre una superficie plana lisa con un punzón calentado a aproximadamente 140°C. Se produjo prontamente una imagen de color pardo-negro intenso, correspondiente al dibujo trazado.

5 Cuando se evaluó en papel de marcado térmico preparado y ensayado como se ha descrito arriba, el producto del Ejemplo 4B, 3,5,5-tris(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona, produjo una imagen de color azul intenso; el producto del Ejemplo 22B, 3,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(5H)-furanona, produjo una imagen de color amarillo-verde; 10 el producto del Ejemplo 31, 5-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona, produjo una imagen de color amarillo-pardo; y el producto del Ejemplo 22A, 3,5-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-2(3H)-furanona, produjo una imagen de color verde-azul.

15 Ejemplo 43

A. Procediendo de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 42 anterior, 2,0 g del compuesto del Ejemplo 31, 5-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3,4-dicloro-2(5H)-furanona se molieron en una mezcla de 8,6 g de una solución acuosa al 20 10 por ciento de poli(alcohol vinílico) y 3,7 g de agua.

B. Una mezcla de 47,9 g de poli(alcohol vinílico) acuoso al 10 por ciento, 22,1 g de agua y 221,2 g de bolitas molidoras de zirconio de 1,59 mm de diámetro se cargó en un recipiente y se colocó éste en un aparato de agitación mecánica. Se efectuó la agitación durante una hora, y se separaron de la solución las bolitas de zirconio haciendo pasar 25 la mezcla por un tamiz de 420 micras de abertura.

C. Se preparó una composición de revestimiento constituida por 2,1 g de la suspensión obtenida en la parte A anterior y 47,9 g de la suspensión obtenida en la parte B an- 30

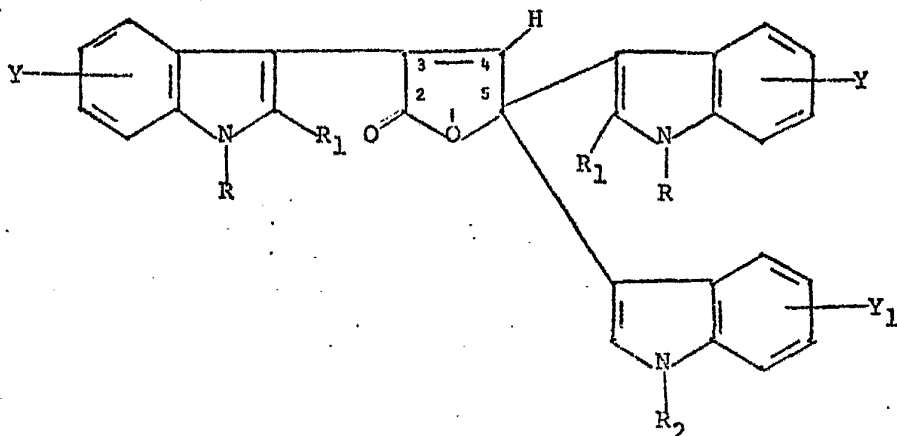
1 terior, y se aplicó como revestimiento sobre hojas de papel,
 alcanzando un espesor de aproximadamente 76,2 micras, y las
 hojas revestidas se secaron al aire. El papel revestido se
 ensayó trazando un dibujo sobre el lado revestido del papel
 5 colocado sobre una superficie plana lisa con un punzón ca-
 lentado a aproximadamente 200°C. Se produjo prontamente una
 imagen de color pardo verdoso, correspondiente al dibujo
 trazado.

10

- REIVINDICACIONES -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
 sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
 Invención en España, por VEINTE años, son los que se reoc-
 gen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para preparar una 3,5,5-tris-
 -indolil-2(5H)-furanona de la Fórmula III:

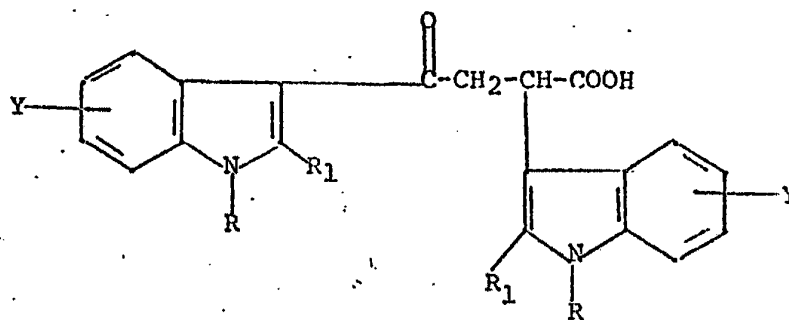


Fórmula III

30 donde R y R₂ representan hidrógeno, alcoholo no terciario de

1 uno a ocho átomos de carbono, alqueno de dos a cuatro áto-
 mos de carbono, bencilo o bencilo sustituido en el anillo
 de benceno por uno o dos de entre halo o alcoholo de uno a
 tres átomos de carbono; R_1 y R_3 representan hidrógeno, alco-
 5 hilo de uno a tres átomos de carbono o fenilo; e Y e Y_1 re-
 presentan uno o dos de entre hidrógeno, alcoholo de uno a
 tres átomos de carbono, alcoxi de uno a tres átomos de car-
 bono, halo o nitro, caracterizado porque se hace reaccionar
 un compuesto de las Fórmulas VII ó II siguientes:

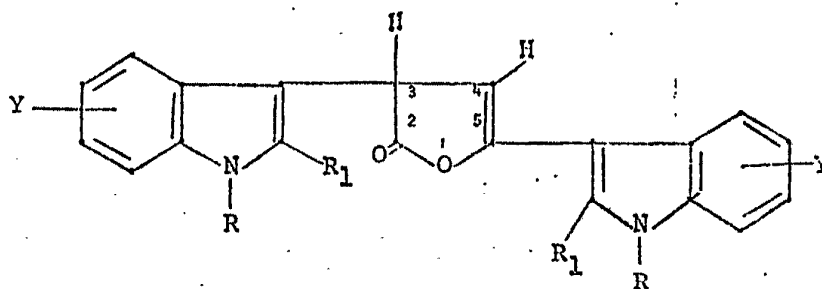
10



15

Fórmula VII

20



Fórmula II

con aproximadamente una proporción molecular de un 1- R_2 -2-
 25 - R_3 -5/6- Y_1 -indol; o porque se hace reaccionar anhídrido ma-
 leico con aproximadamente uno a aproximadamente tres equiva-
 lentes moleculares de un 1- R -2- R_1 -5/6- Y -indol en el que

$R = R_2$, $R_1 = R_3$ e $Y = Y_1$.

30

2ª.- Un procedimiento para preparar una 3,5,5-
-tris-indolil-2(5H)-furanona.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y nueve hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15.FEB.1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder

