

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	NUMERO	465.507	10	AT
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	28.12.77		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	755.183		29.12.76		EE.UU.
	755.376		29.12.76		"
	821.926		4.8.77		"
	821.927		4.8.77		"

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07D; B41M		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 3-SUBSTITUIDAS-3-(DIFENILAMINO) FTALIDAS"

71	SOLICITANTE (S)
	STERLING DRUG INC. (241071 Case 6-8106-73)

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	90 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
	Paul Joseph Schmidt y William Mo-Wei Hung

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.806)

Esta invención se relaciona con 3-substituidas-3-(difenilamino)ftalidas, útiles como formadores de color en sistemas duplicadores exentos de papel carbón, sensibles a la presión, sistemas marcadores térmicos y sistemas copia-
5 dores hectográficos o de reproducción de espectro; con los procedimientos para la preparación de los mismos; y con los sistemas duplicadores sensibles a la presión, sistemas marcadores térmicos y sistemas copiadore hectográficos, que contienen las mismas.

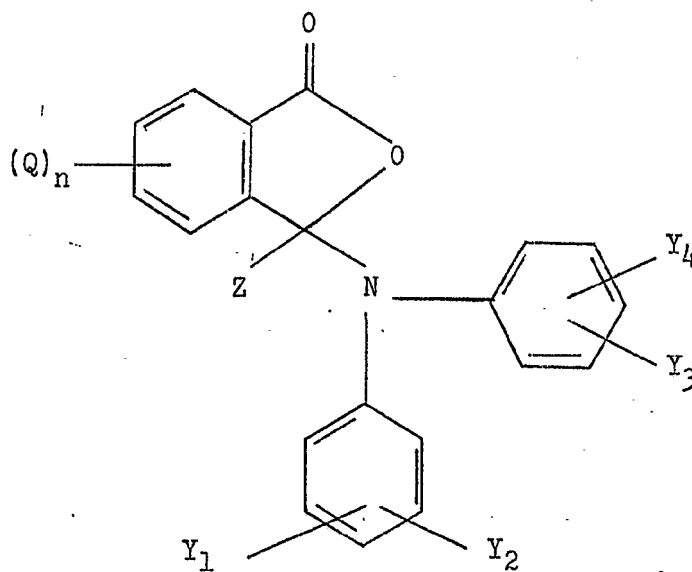
10 Se sabe que varias clases de compuestos orgánicos de tipos estructurales extensamente diversos son útiles como formadores de color para sistemas duplicadores exentos de papel carbón. Entre las clases más extensamente reconocidas, se pueden mencionar las fenotiazinas, por ejemplo,
15 azul de benzoil-leuco-metileno; fluoranos, por ejemplo, 2'-anilino-6'-dietilaminofluoran; ftalidas, la clase con la cual está relacionada esta invención, por ejemplo, lactona de violeta cristal y varios otros tipos de formadores de color empleados en la actualidad en sistemas duplicadores
20 exentos de papel carbón comercialmente aceptados. Son típicos de muchos de estos sistemas que se dan a conocer en el ramo anterior, aquellos descritos en las Patentes Norteamericanas Números 2.712.507, 2.800.457 y 3.041.289.

25 Muchos de los formadores de color en el ramo anterior adolecen de una o más desventajas, tales como bajo poder tintóreo, estabilidad a la luz insatisfactoria, baja resistencia a la sublimación y poca solubilidad en solventes orgánicos comunes, y esta última desventaja, por lo tanto, requiere el uso de solventes especilizados y costosos, a
30 fin de obtener soluciones microencapsuladas de concentración

suficiente para usarse en los sistemas copiadorens sensibles a la presión. Otras referencias del ramo anterior incluyen las Patentes Norteamericanas Números 3.736.168 y 3.491.112 y la Publicación de Patente Japonesa Número 71/4616.

5 R. Valters y V. Tsiekure en Khim. Geterotsikl. Soedin. 1975, (11) 1476-8 discuten el tautomerismo de la cadena del anillo en 3-(N,N-difenilamino)-3-fenilftalida, pero no dan a conocer la utilidad para el compuesto.

La invención se relaciona con los compuestos que tienen la Fórmula I



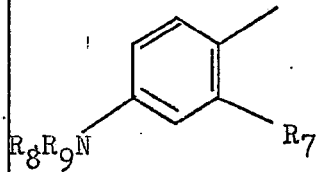
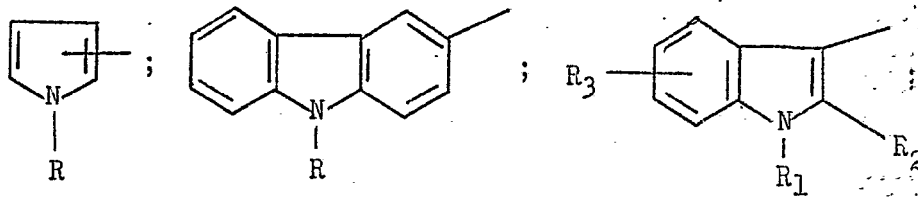
Fórmula I

en donde:

- Q - es di-alquilamino inferior, nitro, halo ó COX, en donde X es hidroxilo, benciloxi, alcoxi que tienen de 1 a 18 átomos de carbono ó OM en donde M es un catión de metal alcalino, un catión de amonio o un catión de mono-, di- ó tri-alquilamonio que tienen de 1 a 18 átomos de carbono;

n es 0; ó 1, cuando Q es di-alquilamino inferior, nitro o COX; o de 1 a 4, cuando Q es halo;

Y_1, Y_2, Y_3 y Y_4 son iguales o diferentes y son halo, hidroxilo, alcoxi inferior, alquilo que tienen de 1 a 9 átomos de carbono, fenil-alquilo inferior, $COOR_4$ ó NR_5R_6 , en donde R_4 y R_5 son hidrógeno o alquilo inferior y R_6 es hidrógeno, alquilo inferior, cicloalquilo que tienen de 5 a 7 átomos de carbono, o alcancóilo inferior; Z es



y 9-julolidinilo

en donde:

R es hidrógeno o alquilo no terciario que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

20 R_1 es hidrógeno o alquilo no terciario que tiene de 1 a 18 átomos de carbono;

R_2 es hidrógeno, fenilo o alquilo no terciario que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

25 R_3 es hidrógeno, alquilo no terciario que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o alcoxi no terciario que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

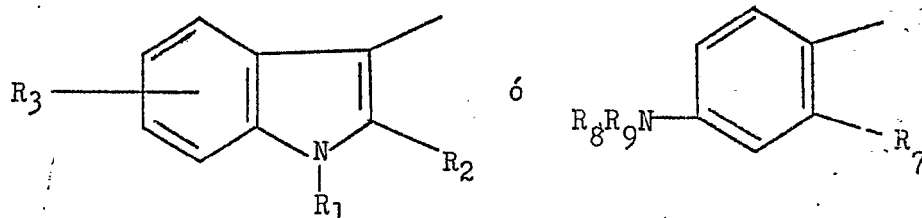
R_7 es halo, alquilo inferior, alcoxi inferior o di-alquilamino inferior;

R_8 es alquilo inferior; y

30 R_9 es alquilo inferior, bencilo, fenilo o fenilo substituido con un grupo alquilo inferior o alcoxi inferior.

Los compuestos son útiles como formadores de color en sistemas duplicadores exentos de papel carbón, sensibles a la presión, sistemas marcadores térmicos y sistemas copiadores hectográficos.

Con particularidad las modalidades se relacionan con los compuestos que tienen la Fórmula I, en donde Q, n, Y₁, Y₂, Y₃ y Y₄ tienen los significados anteriormente dados, y Z es:

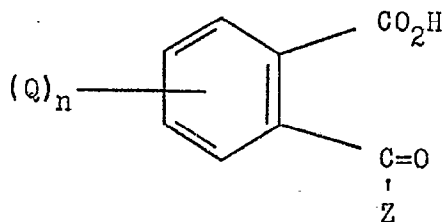


R₁, R₂, R₃, R₇, R₈ y R₉ tienen los significados anteriormente dados. Los compuestos preferidos dentro del alcance de esta modalidad específica, son aquellos en donde:

- 15
- a) n es 0;
- b) n es 1 y Q es di-alquilamino inferior o COX, en donde X tiene el significado anteriormente dado; y
- 20
- c) n es 4 y Q es halo; especialmente 3- \square N-(4-etoxi-fenil)-N-fenilamino- \square -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, 3-(difenilamino)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3-(N-fenil-N-m-tolilamino)-ftalida, 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3- \square N,N-bis(3-etil-5-nonil
- 25
- fenil)amino \square ftalida, 5-(y 6-)carboxi-3- \square N-(4-etoxifenil)-N-fenil-amino \square -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, 3- \square N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \square -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5-(y 6-)metoxicarbonilftalida, 5-(y 6-etoxicarbonil-3- \square N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \square -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, 3- \square N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \square -3-(1-etil-
- 30

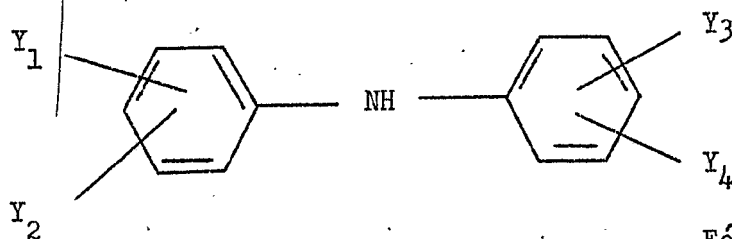
-2-metil-3-indolil)-5-(y 6-)-n-octiloxi-carbonil-ftalida,
 5-(y 6-)benciloxycarbonil-3-N- \square 4-(etoxi-fenil)-N-fenil
 amino \square 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, 4,5,6,7-tetra
 cloro-3- \square N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \square 3-(etil-2-metil-
 5 3-indolil)ftalida, 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3-(N,N-bis-
 (4-octilfenil)-amino \square ftalida, 3- \square 4-(dimetilamino)fenil \square 3-
 \square N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \square ftalida; 3- \square 4-(dimetil
 amino)fenil \square 3- \square N-(4-isopropoxifenil)-N-fenilamino \square fta
 lida; 4,5,6,7-tetracloro-3- \square 4-(dimetilamino)-fenil \square 3- \square N-
 10 -(4-etoxifenil)-N-fenilamino \square ftalida; N-fenilamino-ftalida;
 3- \square 4-(dietilamino)-2-metilfenil \square 3- \square (4-N-etoxifenil)-N-
 -fenilamino \square ftalida; 3- \square 4-(dimetilamino)fenil \square 3- \square N,N-
 -bis-(4-octil-fenil)amino \square ftalida; 6-(dimetilamino)-3- \square 4-
 -(dimetilamino)-fenil \square 3- \square N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \square -
 15 ftalida; 3- \square 4-(dimetilamino)-fenil \square 3-(N,N-difenilamino)-
 ftalida; 6-(dimetilamino)-3- \square 4-(dimetilamino)fenil \square 3-
 \square N,N-bis-(4-octilfenil)-amino \square ftalida; 3- \square 4-(etilben
 cilamino)fenil \square 3- \square N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \square ftalida
 y 3- \square 4-(dietilamino)-2-metilfenil \square 3-(N,N-bis \square 4-(dimetil
 20 amino)fenil \square amino)ftalida.

Se pueden preparar los compuestos de la Fórmula
 I mediante un procedimiento que consiste de hacer reaccio-
 nar un ácido benzóico 2-substituido que tiene la Fórmula
 II



Fórmula II

con una diarilamina que tiene la Fórmula III

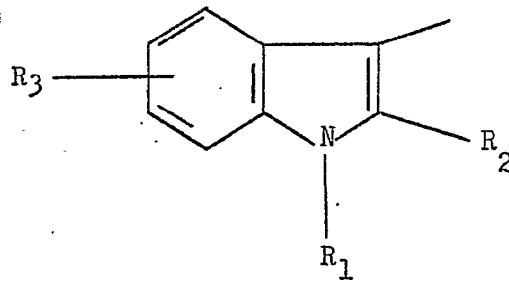


10 en presencia del anhídrido de un ácido alcanóico que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, y una base orgánica; en donde en las Fórmulas II y III, Z, n, Y₁, Y₂, Y₃ y Y₄ tienen los significados anteriormente dados y Q se selecciona del grupo que consiste de di-alquilamino inferior, nitro, halo y COX, en donde X es hidroxilo, benciloxi o alcoxi que tienen de 1 a 18 átomos de carbono.

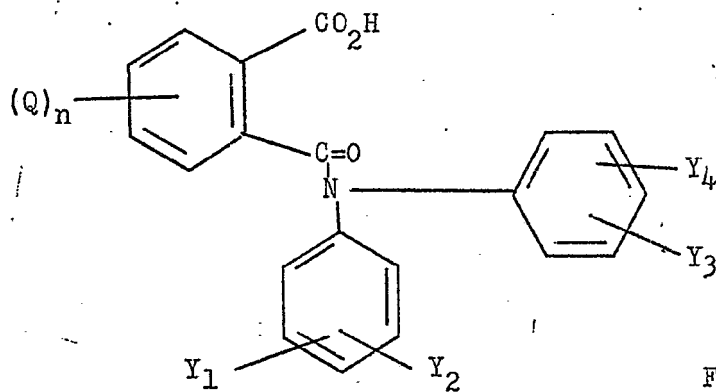
15 Otro procedimiento para producir los compuestos de la Fórmula I, consiste de hacer reaccionar un ácido benzoico 2-substituido de la Fórmula II, con un cloruro de ácido inorgánico que es cloruro de tionilo, oxiclóruo de fósforo, tricloruro de fósforo o pentacloruro de fósforo, seguido por la reacción del producto resultante con una diarilamina de la Fórmula III, en presencia de una base orgánica; en donde en las Fórmulas II y III, Z, Q, n, Y₁, Y₂, Y₃ y Y₄ tienen los significados dados en el párrafo anterior.

20

25 Un procedimiento adicional para preparar los compuestos de la Fórmula I, en donde Z es

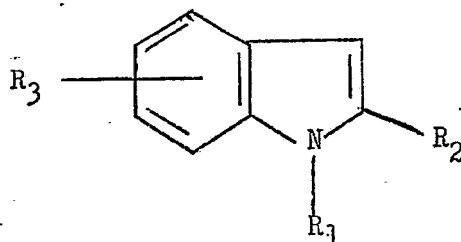


5
 consiste de hacer reaccionar un ácido ftalámico que tiene la Fórmula IV



Fórmula IV

10
 15
 con un indol que tiene la Fórmula V



Fórmula V

20
 25
 en presencia del anhídrido de un ácido alcanoico que tiene de 2 a 5 átomos de carbono; en donde en las Fórmulas IV y V, Q, n, Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, R₁, R₂ y R₃ tienen los significados anteriormente dados.

30
 La presente invención se relaciona asimismo con un sistema duplicador exento de papel carbón sensible a la presión, un sistema marcador térmico o un sistema copiador hectográfico que contiene una substancia formadora de color

que consiste de un compuesto que tiene la Fórmula I. Una modalidad específica estriba en una hoja de transferencia, sensible a la presión, adaptada para usarse con una hoja receptora que tiene una capa aceptora de electrones, que consiste de una hoja de soporte revestida en un lado con una capa de microcápsulas rompibles a presión, conteniendo las microcápsulas una solución líquida de una substancia formadora de color que consiste de cuando menos un compuesto que tiene la Fórmula I. Otra modalidad específica estriba en un material de registro que responde al calor que consiste de una hoja de soporte revestida en un lado con una capa que contiene una mezcla que incluye cuando menos un compuesto formador de color que tiene la Fórmula I y un agente revelador ácido colocado de manera tal, que la aplicación de calor producirá una reacción formadora de marcas o señales entre el compuesto formador de color y el agente revelador ácido.

Una modalidad específica adicional estriba en un sistema copiator hectográfico o de reproducción de espectro que consiste de una hoja de transferencia revestida en un lado con una capa que contiene una substancia formadora de color que incluye cuando menos un compuesto que tiene la Fórmula I, en donde n es 1 y Q es COX, en donde X OM y M tienen los significados anteriormente dados.

Como se usa en la presente, el término "halo" incluye cloro, fluor, bromo y yodo. El cloro es el sustituyente de halo preferido debido al costo relativamente bajo y la facilidad de preparación de los intermedios cloro-sustituidos requeridos y debido a que los otros halógenos no ofrecen ventajas específicas en relación con el cloro. Sin

embargo, son también satisfactorios los sustituyentes de halo anteriormente mencionados.

Los términos "alquilo inferior, alcoxi inferior y di-alquilamino inferior" representan grupos acíclicos saturados que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, que pueden ser de cadena recta o de cadena ramificada, como se ejemplifican mediante metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo, butilo terciario, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, butoxi secundario, isobutoxi, butoxi terciario, dimetilamino, dietilamino, etilmetilamino, dipropilamino, dibutilamino, isobutilmetilamino, di-butilamino terciario y semejantes.

Tal y como se usa en la presente, el término "cicloalquilo que tiene de 5 a 7 átomos de carbono" incluye ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

El término "alcanoilo inferior" representa los grupos acilo acíclicos saturados que tienen de 1 a 5 átomos de carbono que pueden ser de cadena recta o de cadena ramificada como se ejemplifica mediante formilo, acetilo, propionilo, butirilo, isobutirilo, valerilo, 2-metilbutirilo, isovalerilo, pivalilo y semejantes.

El término "fenil-alquilo inferior" incluye bencilo, 2-feniletilo, 2-fenilpropilo, 3-fenilpropilo, 1-fenilbutilo, 2,2-dimetil-2-feniletilo y semejantes. Si se desea, el grupo fenilo puede contener un sustituyente de alquilo inferior o de alcoxi inferior.

El término "alcoxi que tiene de 1 a 18 átomos de carbono" incluye, además de los grupos alcoxi inferior anteriormente mencionados, los grupos saturados, acíclicos, de cadena recta o de cadena ramificada, tales como n-pentiloxi,

n-hexiloxi, n-heptiloxi, n-octiloxi, n-noniloxi, n-deciloxi,
n-undeciloxi, n-dodeciloxi, n-trideciloxi, n-tetradeciloxi,
n-pentadeciloxi, n-hexadeciloxi, n-heptadeciloxi, n-octade
5 ciloxi, 1-metilpentiloxi, 2,2-dimetilbutiloxi, 2-metilhexi
loxi, 1,4-dimetilpentiloxi, 3-etilpentiloxi, 2-metilheptilo
xi, 1-etilhexiloxi, 2-propilpentiloxi, 2-metil-3-etilpenti
loxi, 1,3,5-trimetilhexiloxi, 1,5-dimetil-4-etilhexiloxi;
5-metil-2-butilhexiloxi-2-propilnoniloxi, 2-butiloctiloxi,
1,1-dimetilundeciloxi, 2-pentilnoniloxi, 1,2-dimetiltetra
10 deciloxi, 1,1-dimetil-pentadeciloxi y semejantes.

Como se usa en la presente, el término "alquilo
que tiene de 1 a 9 átomos de carbono" representa radicales
de hidrocarburo alifáticos, saturados, monovalentes, de ca-
dena recta o de cadena ramificada incluyendo metilo, etilo,
15 propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario,
amilo, 1-metilbutilo, 3-metilbutilo, hexilo, isohexilo, hep-
tilo, isoheptilo, octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, nonilo,
3-etilheptilo y semejantes.

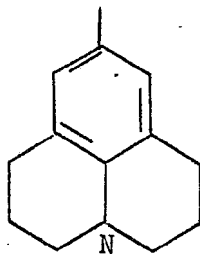
El término "alquilo no terciario que tiene de 1 a
20 18 átomos de carbono" incluye, además de los grupos alquilo
anteriormente mencionados que tienen de 1 a 9 átomos de car-
bono, excluyendo desde luego cualesquiera de los grupos de
alquilo terciario, los radicales de hidrocarburo alifáticos
saturados, monovalentes, de cadena recta o de cadena ramifi-
25 cada, tales como n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tride-
cilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-hepta-
decilo, n-octadecilo, 1,3,5-trimetilhexilo, 1,5-dimetil-4-
etilhexilo, 5-metil-2-butilhexilo, 2-propilnonilo, 2-butiloc
tilo, 2-pentilnonilo, 1,2-dimetil-tetradecilo y semejantes.

Tal y como se usa en la presente, el término "me-

tal alcalino" incluye litio, sodio y potasio.

El término "catión de mono-, ó tri-alquilamonio" incluye los cationes de amonio substituidos mediante de 1 a 3 grupos alquilo; como se ha descrito en lo que antecede. Los grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes, con la condición de que el catión de amonio contenga no más de 18 átomos de carbono. Como ejemplos se pueden mencionar: metilamonio, t-butilamonio, t-octilamonio, n-dodecilamonio, n-octadecilamonio, di-n-butilamonio, di-n-nonilamonio, isopropil-n-butilamonio, dimetil-n-butilamonio, tri-etilamonio, N-etil-N,N-diisopropilamonio, tributilamonio, di-n-butilooctilamonio y semejantes.

El término "9-julolidinilo", desde luego, se refiere al radical que tiene la fórmula:



Los anhídridos de los ácidos alcanóicos de dos a cinco átomos de carbono incluyen anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido butírico, anhídrido isobutírico, anhídrido valérico, anhídrido isovalérico, anhídrido alfa-metilbutírico, anhídrido piválico y semejantes. Se prefiere el anhídrido acético debido a su bajo costo y alta reactividad, sin embargo, los otros anhídridos anteriormente mencionados también son satisfactorios.

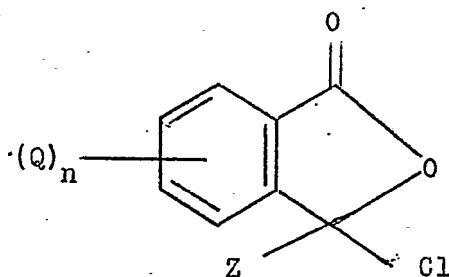
Las bases orgánicas incluyen piridina, colidina, aminas de tri-alquilo inferior, urea, diarilaminas de la

Fórmula VI anteriormente citada y semejantes. Debido a su bajo costo y disponibilidad, se prefieren la piridina y la urea.

De conformidad con un procedimiento, los compuestos que tienen la Fórmula I se obtienen haciendo reaccionar cantidades aproximadamente equimolares de un ácido benzóico 2-substituido de la Fórmula II y una diarilamina de la Fórmula III en el anhídrido de un ácido alcanóico que tiene de dos a cinco átomos de carbono, tales como el anhídrido acético, con o sin un diluyente inerte y en presencia de una base orgánica, por ejemplo, piridina o urea, a una temperatura de aproximadamente 0° a 100° C., durante de aproximadamente 10 minutos a 24 horas. La reacción por lo general se lleva a cabo en ausencia de un diluyente inerte a temperatura de aproximadamente 20° a 40° C. durante de aproximadamente 0,5 a 2 horas. Si se desea, puede emplearse un exceso del reactivo de diarilamina como la base orgánica. El producto obtenido de esta manera puede aislarse mediante filtración si es insoluble en el medio de reacción o mediante dilución del medio de reacción, con un solvente miscible en donde el producto es insoluble, tal como alcohol inferior o hidrocarburo de bajo peso molecular, por ejemplo, alcohol isopropílico o hexano, o una mezcla de éstos, a fin de efectuar la precipitación del producto. Alternativamente, la mezcla de reacción puede vaciarse en una base acuosa, tal como hidróxido de amonio diluido, hidróxido de sodio, carbonato de sodio o bicarbonato de sodio y el producto puede extraerse con un solvente orgánico tal como benceno o tolueno, seguido por evaporación del solvente orgánico, dejando el producto como un residuo. El producto, una vez aislado, se puede purificar

por medios convencionales, tales como trituración o recristalización a partir de un solvente apropiado.

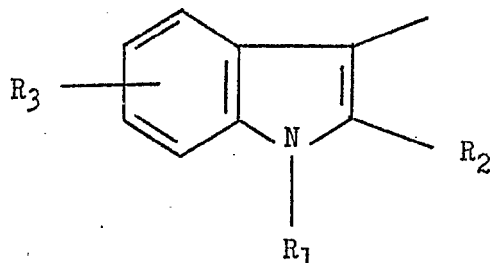
De conformidad con un segundo procedimiento, los compuestos de la Fórmula I se pueden preparar en dos pasos, que consiste de hacer reaccionar primero un ácido benzóico 2-substituido de la Fórmula II con un exceso de un cloruro de ácido orgánico, tal como cloruro de tionilo, oxiclorigo de fósforo, tricloruro de fósforo o pentacloruro de fósforo con o sin un diluyente inerte, tal como benceno, tolueno, cloroformo o 1,2-dicloroetano, a temperatura de 20° a 80° C. durante de aproximadamente 0,5 a 2 horas; y después de la remoción del exceso del cloruro de ácido inorgánico, la reacción del producto resultante que aún cuando no se ha aislado, se supone que es un haluro que tiene la fórmula VI



Fórmula VI

en donde Q, N y Z tienen los significados anteriormente dados en la Fórmula II, con una diarilamina de la Fórmula III, anteriormente mencionada, en un solvente inerte, en presencia de una base orgánica como se ha descrito anteriormente, a una temperatura dentro de la escala de 0° a 80° C. durante de aproximadamente 1 a 48 horas. El producto puede aislarse y purificarse de la manera anteriormente descrita.

De conformidad con un procedimiento adicional, los compuestos que tienen la Fórmula I, en donde Z es



5

10

15

20

25

30

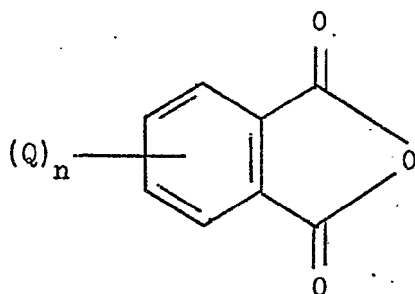
27098

se pueden preparar haciendo reaccionar un ácido ftalámico de la Fórmula IV con un indol de la Fórmula V en el anhídrido de un ácido alcanóico que tiene de dos a cinco átomos de carbono, tal como anhídrido acético, con o sin un diluyente inerte y opcionalmente en presencia de una base orgánica, por ejemplo, piridina o urea, a una temperatura de 0° a 100° C. de aproximadamente 1 a 24 horas. La reacción por lo general se lleva a cabo a temperatura de 20° a 40° C. durante de aproximadamente 2 a 12 horas. El producto obtenido de esta manera puede aislarse y purificarse, de conformidad con los procedimientos anteriormente descritos.

Cuando se preparan los compuestos de la Fórmula I, en donde Q es COX y X es benciloxi, alcoxi que tiene de 1 a 18 átomos de carbono ó OM en donde M es un catión de metal alcalino, un catión de amonio o un catión de mono-, di- ó trialquilamonio que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, se prefiere por lo general preparar primero el compuesto de la Fórmula I, en donde A es COOH, seguido por la conversión del grupo carboxilo en el éster deseado, la sal de metal alcalino o la sal de amonio, de conformidad con los procedimientos convencionales.

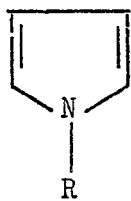
Algunos de los ácidos benzóico 2-substituidos de la Fórmula II que se requieren como materiales de partida en la preparación de los productos de la Fórmula I ya son conocidos, por ejemplo, tal y como se da a conocer en la

Patente Norteamericana 3.812.146, expedida el 21 de mayo de 1974, la especificación de patente Alemana Número 2.423.534, publicada el 12 de diciembre de 1974, Journal of the Chemical Society, 107, 885 (1915) y Chemical Abstracts 83, 77938h (1975). Aquellos no conocidos anteriormente puede prepararse de conformidad con los procedimientos descritos para la preparación de los compuestos conocidos, v. gr., tal y como se da a conocer en la Patente Británica Número 1.435.179. Los ácidos benzóico 2-substituidos se preparaban haciendo reaccionar un anhídrido ftálico que tiene la Fórmula VII

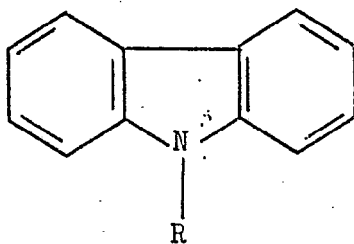


Fórmula VII

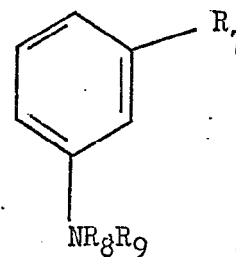
con un indol apropiado de la Fórmula VI, un pirrol de la Fórmula VIII, un carbazol de la Fórmula IX, una anilina de la Fórmula X o julolidina,



Fórmula VIII



Fórmula IX



Fórmula X

Q y n en la Fórmula VII tienen los significados proporcionados anteriormente en la Fórmula II, y R, R₇, R₈ y R₉ en las Fórmulas VIII, IX y X tienen los significados anteriormente dados, en presencia de un ácido de Lewis, por ejemplo,

cloruro de aluminio o cloruro de zinc, con un diluyente tal como benceno, clorobenceno u o-diclorobenceno, a una temperatura de aproximadamente 0° a 100°C. La reacción se lleva a cabo convenientemente en benceno, en presencia de cloruro de aluminio a temperatura de aproximadamente 0° a 25° C. Alternativamente, los indoles más reactivos (Fórmula V) pueden hacerse reaccionar con anhídridos ftálicos (Fórmula VII) en ausencia de un ácido de Lewis, calentando simplemente los reactivos, juntos, en un solvente inerte a temperatura de aproximadamente 80° a 150° C.

Desde luego se apreciará que la reacción de un anhídrido ftálico no simétricamente sustituido (Fórmula VII) con indol, pirrol, carbazol, anilina (Fórmulas V, VIII, IX ó X) o julolidina puede producir isómeros o una mezcla de isómeros de los ácidos 2-Z-CO-benzóicos (Fórmula II). Por ejemplo, la reacción de un anhídrido ftálico 3-sustituido (Fórmula VII en donde n es 1 y Q ocupa la posición 3) con un indol, pirrol, carbazol, anilina o julolidina, puede producir ya sea un ácido 2-Z-CO-benzóico 3- ó 6-sustituido (Fórmula II en donde n es 1 y Q ocupa ya sea la posición 3 o la posición 6) o una mezcla de éstos. De manera semejante, un anhídrido ftálico 4-sustituido (Fórmula VII en donde n es 1 y Q ocupa la posición 4) puede producir ya sea un ácido 2-Z-CO-benzóico 4- ó 5-sustituido (Fórmula II, en donde n es 1 y Q ocupa la posición 4 o la posición 5) o una mezcla de éstos. La mezcla de los ácidos 2-Z-CO-benzóicos isoméricos se puede separar por medios convencionales tales como cristalización fraccionada o cromatografía. Alternativamente, las mezclas isoméricas pueden hacerse reaccionar directamente con las diarilaminas apropiadas de la Fórmula III

para producir mezclas isoméricas de ftalidas de la Fórmula I. De esta manera, la reacción de una mezcla de ácidos 2-Z-CO-benzóicos 3- y 6-substituidos (Fórmula II, en donde n es 1 y Q ocupa la posición 3 ó 6) con una diarilamina de la Fórmula III, producirá una mezcla de ftalidas 4- y 7-substituidas (Fórmula I en donde n es 1 y Q ocupa la posición 4 ó 7); y de manera semejante, una mezcla de ácidos 2-Z-CO-benzóicos 4- y 5-substituidos (Fórmula II en donde n es 1 y Q ocupa la posición 4 ó 5) producirá una mezcla de ftalidas 5- y 6-substituidas (Fórmula I, en donde n es 1 y Q ocupa la posición 5 ó 6). Las mezclas de ftalidas, si se desea, pueden separarse por medios convencionales o sencillamente, y de preferencia, pueden usarse como mezclas en la práctica de esta invención.

Las diarilaminas de la Fórmula III que también se requieren como materiales de partida en los procedimientos de la invención, pertenecen a una clase bien conocida de compuestos y pueden adquirirse comercialmente o pueden obtenerse fácilmente mediante procedimientos convencionales, bien conocidos en el ramo.

Los compuestos novedosos de la Fórmula I anteriormente citada, son esencialmente incoloros en la forma ilustrada. Cuando se ponen en contacto con un medio ácido, por ejemplo gel de sílice, o uno de los tipos de sistemas duplicadores exentos de papel carbón sensibles a la presión, tales como arcilla silton o resinas fenólicas, los compuestos de la Fórmula I revelan una imagen de color amarillo a negro de poder tintóreo bueno a excelente y que posee excelente estabilidad a la luz, resistencia a la sublimación y capacidad de sacar copias xerográficas. Los compuestos

por lo tanto son altamente apropiados para usarse como
precursores incoloros, es decir, substancias formadoras de
color en los sistemas duplicadores exentos de papel carbón
sensibles a la presión. Los compuestos que producen un co-
5 lor de amarillo a rojo, se pueden usar como matizadores
orgánicos mezclados con otros formadores de color para produ-
cir imágenes de un tono neutral, que deseablemente son fá-
ciles de copiar mediante técnicas xerográficas. Los compues-
tos de la Fórmula I, en donde cuando menos uno de Y_1 y Y_2 y
10 por lo menos uno de Y_3 e Y_4 son simultáneamente di-alquil-
amino inferior, desarrollan o revelan una imagen de color
pardo a uva cuando se ponen en contacto con el medio acídi-
co y correspondientemente son particularmente valiosos como
precursores de color. Además, los compuestos de la Fórmula
15 I, en particular aquellos en donde n es 1, Q es COX es al-
coxi que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o aquellos en
donde uno o más de Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4 son alquilo de 1 a 9 áto-
mos de carbono, tienen solubilidad mejorada en los solventes
orgánicos comunes y económicos, tales como esencias minera-
20 les inodoras, keroseno, aceites vegetales y semejantes; y
aquellos en donde n es 1, Q es COX y X es OM, en donde M
tiene el significado anteriormente dado, son solubles en
agua y alcoholes inferiores, evitando de esta manera la ne-
cesidad de solventes especializados, más costosos, tales
25 como los bifenilos polihalogenados o alquilados que se han
usado, por lo general, para preparar las soluciones microen-
capsuladas de los formadores de color del ramo anterior.

Los compuestos de esta invención pueden incorporarse
se en cualesquiera de los sistemas comercialmente aceptados
ya conocidos en el ramo de sistemas duplicadores exentos de

papel carbón. Una técnica típica para esta aplicación, es la siguiente: Las soluciones que contienen uno o más de los compuestos precursores incoloros de la Fórmula I, opcionalmente mezclados con otros formadores de color, un solventes apropiados, se microencapsulan mediante procedimiento bien conocidos, por ejemplo, como se describe en la Patente Norteamericana Número 3.649.649. Las microcápsulas se revisten en el lado de revés de una hoja de transferencia, con la ayuda de un aglutinante apropiado y la hoja de transferencia revestida luego se arma en un conjunto de papel de copias, con el lado revestido de microcápsula en contacto con una hoja receptora revestida con una substancia aceptora de electrones, por ejemplo arcilla de silton o una resina fenólica. La aplicación de presión a conjunto de papel de copias, tal como aquella ejercida por una pluma, una máquina de escribir u otra forma de escritura o impresión, ocasiona que las cápsulas en el lado de revés, se rompan. La solución del formador de color liberada de las microcápsulas rotas, cluye hacia la hoja receptora y se pone en contacto con el medio ácido y de esta manera forma una imagen de color amarillo a rojo de buen poder tintóreo. Desde luego es evidente que pueden utilizarse muchas variaciones de esta manera de aplicación. Por ejemplo, la hoja receptora en un conjunto de papel de copia puede revestirse alternativamente con los compuestos presentes y el agente revelador ácido puede estar dentro de las microcápsulas aplicadas al lado de revés de la hoja superior en el conjunto de papel de copias; o la hoja receptora puede revestirse con una mezcla que contiene tanto el agente revelador ácido como el formador de color microencapsulado.

Se ha encontrado también que cuando los compuestos de la Fórmula I se mezclan íntimamente con el agente revelador ácido del tipo empleado por lo general en papeles térmicos, tales como aquellos descritos en la Patente Norteamericana Número 3.539.375, es decir, el papel que produce una imagen coloreada cuando se pone en contacto con la punta calentada de una pluma o un tipo calentado, por ejemplo, bisphenol A, el calentamiento de la mezcla produce una imagen coloreada de diferentes tonos desde amarillo a púrpura, dependiendo del compuesto específico de la invención que se haya empleado. La capacidad de los compuestos de la Fórmula I para formar un color intenso cuando se calientan mezclados con un agente revelador ácido tal como bisphenol A los convierten en compuestos útiles en los sistemas marcadores de papel térmico, ya sea cuando se prepara un original o una copia duplicada, poniendo en contacto el papel térmico con la punta calentada de una pluma o un tipo calentado, en cualesquiera de los métodos generalmente conocidos en el ramo.

Los compuestos de esta invención que son solubles en agua y alcanoles inferiores, se pueden incorporar en cualesquiera de los sistemas copiadores comerciales hectográficos o de reproducción de espectro, tal como se ha descrito en la Patente Británica Número 1.427.318. En estos sistemas, una hoja de transferencia revestida por un lado con una capa que contiene uno o más formadores de color de la Fórmula I, solubles en agua o solubles en alcohol inferior, se coloca con su superficie revestida contra una superficie de un papel maestro que luego se mecanografía, o se marca o se escribe en el mismo, ocasionando la transfe-

5 rencia del revestimiento como una imagen invertida, esencialmente incolora hacia el papel maestro en los puntos en donde la hoja de transferencia y el papel maestro se han prensado juntos. El papel maestro luego se coloca en contacto con una sucesión de hojas de papel humedecidas con un fluido reproductor apropiado, tal como etanol. El fluido disuelve una parte del formador de color y transfiere el mismo hacia cada hoja de papel en donde se combina con una substancia aceptora de electrones, para proporcionar una
10 imagen de color amarillo a rojo que duplica la escritura a mano o mecanografiada original sobre el papel maestro.

15 Las estructuras moleculares de los compuestos de esta invención se asignaron sobre la base de las formas de síntesis, análisis elemental y estudio de sus espectros infrarrojo, de resonancia magnética nuclear y de masa.

Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente la invención, sin que la misma quede, sin embargo, limitada a éstos.

EJEMPLO I

20 A. Una mezcla que contiene 24 gramos de ácido 2-(1-etil-2-metil-3-indolilcarbonil)benzóico, 16,5 gramos de 4-etoxi-N-fenilnilina, 7 mililitros de piridina y 70 mililitros de anhídrido acético, se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. La dilución con 30 mililitros de 2-propanol
25 y 100 mililitros de ligroína, no produjo un producto precipitado. La mezcla de reacción, por lo tanto, se vació en amoníaco acuoso al 10 por ciento y el producto se extrajo con tolueno. Los extractos orgánicos se lavaron con agua y cloruro de sodio acuoso saturado y se evaporaron hasta sequedad al vacío. La trituración del residuo con logroína
30

proporcionó 25,3 gramos de 3- \bar{N} -(4-etoxifenil)-N-fenil-amino-7-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, de temperatura de fusión de 110° a 135° C. La recristalización de una muestra analítica de 2-propanol y ligroína, proporcionó cristales incoloros, de temperatura de fusión de 161° a 163° C.

Una solución de tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla ácida o resina fenólica, reveló una imagen en color amarillo.

B. Una mezcla que contiene 7,86 gramos (0,02 moles) de ácido 2-(1-etil-2-metil-3-indolilcarbonil)benzóico, 6,39 gramos (0,03 moles) de 4-etoxi-N-fenilalanilina y 12 mililitros de anhídrido acético, se agitó durante la noche a temperatura ambiente y luego se vació en 200 mililitros de hidróxido de sodio acuoso al 10 por ciento y 100 mililitros de tolueno. Después de agitarse durante una hora, las capas se separaron. La capa de tolueno se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se trató con carbono decolorante y se filtró. El producto filtrado se concentró hasta 50 mililitros y se diluyó lentamente con 900 mililitros de hexano. El producto precipitado se recogió, se lavó con hexano y se secó para proporcionar 6,0 gramos de un producto esencialmente idéntico al producto de la parte A anterior.

EJEMPLO 2

A. Una mezcla que contiene 3,1 gramos de ácido 2-(etil-2-metil-3-indolilcarbonil)benzóico, 5 gramos de 3,3'-dietil-5,5'-di-nonildifenilamina, 10 mililitros de anhídrido acético y 1 mililitro de piridina se agitó durante una hora a temperatura ambiente y luego se vació en hidróxido de sodio acuoso al 10 por ciento y el producto se extra-

jo con tolueno. Los extractos de tolueno se secaron sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporaron hasta sequedad al vacío. La trituración del residuo con ligroína y 2-propanol proporcionó 0,8 gramos de 3- $\sqrt{N,N}$ -bis-(3-etil-5-nonilfenil-amino- $\sqrt{3}$ -(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, de temperatura de fusión de 76^o a 90^o C. (con descomposición). Una solución en tolueno del producto se puso en contacto con la arcilla acídica o con resina fenólica y reveló una imagen de color rojo.

5
10
15
20
B. Una mezcla que contiene 6,2 gramos de ácido 2-(1-etil-2-metil-3-indolilcarbonil)benzóico, 9,3 gramos de 3,3'-dietil-5,5'-di-nonildifenilamina, 25 mililitros de anhídrido acético y 1 gramo de urea, se agitó durante dos horas a temperatura ambiente y luego se vació en hidróxido de sodio acuoso al 5 por ciento y se extrajo con tolueno. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporaron hasta sequedad al vacío. El residuo se trituró con ciclohexano para proporcionar 4,96 gramos de un producto esencialmente idéntico al producto de la parte A anterior.

EJEMPLO 3

A. Una solución agitada que contiene 48,0 gramos (0,250 moles) de anhídrido trimelítico y 45,0 gramos (0,314 moles) de 1-etil-2-metil-indol en 350 mililitros de 1,2-dicloroetano, se calentó durante dos horas a reflujo. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y el sólido precipitado se recogió, se lavó con 1,2-dicloroetano y se secó para proporcionar 66,0 gramos de una mezcla de ácido 4- y 5-carboxi-2-(1-etil-2-metil-3-

indolilcarbonil)benzóico, de temperatura de fusión de 198° a 201° C. Este material se usó en las reacciones subsecuentes sin purificación adicional.

B. Una mezcla que contiene 7,0 gramos de ácido 4- (y 5-)carboxi-2-I(-etil-2-metil-3-indolilcarbonil)benzóico, 4,3 gramos de 3-etoxi-N-fenilaminina, 25 mililitros de anhídrido acético y 2 mililitros de piridina, se agitó durante dos horas a temperatura ambiente. La dilución con 20 mililitros de 2-propanol y 100 mililitros de ligroína, no produjo un material precipitado. La mezcla, por lo tanto, se vació en tolueno y el producto se extrajo con amoníaco acuoso al 5 por ciento. Los extractos acuosos alcalinos se neutralizaron con ácido clorhídrico de concentración 3N. El producto precipitado resultante se recogió, se lavó con agua y se secó para proporcionar 5,6 gramos de 5-(y 6-) carboxi-3- \int N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \int -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, de temperatura de fusión de 145° a 148° C.

C. A una solución agitada que contiene 2 gramos del ácido anteriormente citado en 30 mililitros de acetona, se añadieron 2 mililitros de t-octilamina. Después de agitarse durante 10 minutos, la mezcla se diluyó con 200 mililitros de hexano. Los solventes se decantaron y el residuo se trituró con hexano para proporcionar 1,8 gramos de t-octilamonio-3- \int N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \int -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-ftalida-5-(y 6-)-carboxilato, de temperatura de fusión de 141° C. (con descomposición).

EJEMPLO 4

A una mezcla a reflujo que contiene 5,5 gramos de

5-(y 6-)carboxi-3- \int N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \int -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, 3 gramos de carbonato de potasio y 150 mililitros de acetona, se añadieron 4 gramos de dimetilsulfato. Después de calentarse durante una hora a reflujo, la mezcla se vació en 300 mililitros de amoníaco acuoso al 5 por ciento y se extrajo con 400 mililitros de tolueno. Los extractos de tolueno se lavaron con agua y cloruro de sodio acuoso saturado y se evaporaron hasta sequedad. La trituración del residuo con ligroína, proporcionó 0,6 gramos de 5-(y 6-)metoxycarbonil-3- \int N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \int -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida como un sólido de color canela, de temperatura de fusión de 79° a 84° C. (con descomposición). Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla ácida o con resina fenólica, reveló una imagen de color amarillo a anaranjado.

EJEMPLO 5

Una mezcla que contiene 3,0 gramos de 5-(y 6-)carboxi-3- \int N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \int -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, 3 mililitros de hidróxido de sodio acuoso al 25 por ciento y 50 mililitros de hexametilfosforamida, se agitó durante una hora a temperatura ambiente y luego se trató con 3 mililitros de yoduro de etilo. Después de agitarse a temperatura ambiente otras dos horas, la mezcla de reacción se vació en agua y el producto se extrajo con tolueno. Los extractos de tolueno se lavaron con agua y cloruro de sodio acuoso saturado, se secaron sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporaron hasta sequedad al vacío. El residuo se trituró con ligroína para proporcionar 0,2 gramos de 5-(y 6-)metoxycarbonil-3- \int N-(4-etoxifenil)-N-fe

30

27098

nilamino 7-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-ftalida, como un sólido de color pardo claro, de temperatura de fusión de 86^a a 93^aC. (con descomposición). Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla acídica o resina fenólica, reveló una imagen de color anaranjado.

EJEMPLO 5

Una mezcla que contiene 5,5 gramos de 5-(y 6)-carboxi-3- \square N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino 7-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, 8 mililitros de bromuro de n-octilo, 6 gramos de carbonato de potasio y 150 mililitros de acetona, se calentó a reflujo durante la noche. La mezcla de reacción luego se vació en amoníaco acuoso al 5 por ciento y el producto se extrajo con tolueno. Los extractos de tolueno se lavaron con agua y cloruro de sodio acuoso saturado, se secaron sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporaron hasta sequedad bajo presión reducida. El exceso del bromuro de n-octilo se removió del residuo mediante destilación al vacío dejando como un aceite la 5-(y 6)-n-octiloxicarbonil-3- \square N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino 7-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida. Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla acídica o resina fenólica, reveló una imagen de color araranjado.

EJEMPLO 7

A una mezcla que contiene 3,0 gramos de 5-(y 6)-carboxi-3- \square N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino 7-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, 3,0 gramos de carbonato de potasio y 100 mililitros de N,N-dimetilformamida, se añadieron 2,0 gramos de alfa-bromotolueno. Después de agitarse durante

10 minutos, la mezcla de reacción se vació en hielo y agua y el producto precipitado resultante se recogió y se disolvió en acetona. La solución de acetona se evaporó hasta sequedad y el residuo se trituro con ligroína para proporcionar 5-(y 6-)benciloxi-carbonil-3- \int N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \int -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, como un sólido de color anaranjado pálido, de temperatura de fusión de 80° a 85° C. Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla acídica o resina ferólica, reveló una imagen de color anaranjado-amarillo.

EJEMPLO 8

Una mezcla que contiene 4,5 gramos de ácido 3,4,5,6-tetracloro-2-(1-etil-2-metil-3-indolilcarbonil)benzónico, 1,0 mililitro de cloruro de tionilo y 200 mililitros de 1,2-dicloroetano, se calentó hasta la temperatura de reflujo y luego se enfrió a temperatura de 30°C. y se trató con una solución que contenía 2,1 gramos de 4-etoxi-N-fenilaminilina en 20 mililitros de 1,2-dicloroetano. Después de agitarse durante la noche a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vació en amoníaco acuoso al 5 por ciento y el producto se extrajo con 1,2-dicloroetano. Los extractos orgánicos se lavaron con agua y cloruro de sodio acuoso saturado y se evaporaron hasta sequedad. El residuo se trituro con ciclohexano para proporcionar 3,1 gramos de 4,5,6,7-tetracloro-3- \int N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino \int -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, de temperatura de fusión de 192° a 188°C. El espectro infrarrojo indicó que este material estaba contaminado con ácido 3,4,5,6-tetracloro-2-(1-etil-2-metil-3-indolilcarbonil)benzónico

sin reaccionar. La evaporación del producto de trituración hasta sequedad y la trituración del residuo sucesivamente de ligroína y acetona, proporcionaron 0,4 gramos de ftalida pura, de temperatura de fusión de 193° a 194°C. (con descomposición). Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla acídica o resina fenólica, reveló una imagen de color anaranjado.

EJEMPLO 9

A. Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 1A pero empleando 3,1 gramos de ácido 2-(1-etil-2-metil-3-indolilcarbonil)benzóico y 1,8 gramos de difenilamina, se obtuvieron 0,78 gramos de 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3-(difenilamino)ftalida, de temperatura de fusión de 125° a 130°C. (con descomposición). Una solución en tolueno del producto se puso en contacto con arcilla acídica o resina fenólica, reveló una imagen de color amarillo.

B. Una mezcla que contiene 3,0 gramos de ácido N,N-difenilftalámico, 1,6 gramos de 1-etil-2-metilindol, 7 mililitros de anhídrido acético y 0,5 mililitros de piridina, se agitó durante varias horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró para remover el ácido N,N-difenilftalámico sin reaccionar. El producto filtrado se analizó mediante cromatografía de capa delgada y demostró contener la 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3-(difenilamino)-ftalida deseada, idéntica al producto de la parte A anterior contaminada con cierta cantidad de 3,3-bis-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida.

C. La reacción de la parte B anterior se llevó a

cabo en ausencia de piridina. La mezcla de reacción se vació en amoníaco acuoso al 5 por ciento y el producto se extrajo con tolueno. Los extractos de tolueno se lavaron con agua y cloruro de sodio acuoso saturado y se evaporaron hasta sequedad. El residuo era esencialmente idéntico al producto de la parte B anterior tal y como se indica mediante cromatografía de capa delgada.

EJEMPLO 10

Una mezcla que contiene 7,0 gramos de ácido 2-(1-etil-2-metil-3-indolilcarbonil)-4-(y 5-)nitrobenzóico, 4,4 gramos de 4-etoxi-N-fenilalanina, 10 mililitros de anhídrido acético y 2 mililitros de piridina, se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó con 10 mililitros de 2-propanol y 50 mililitros de ligroína para precipitar 3,73 gramos del ácido 2-(1-etil-2-metil-3-indolilcarbonil)-4-(y 5-)nitrobenzóico sin reaccionar. El producto filtrado se vació en amoníaco acuoso al 5 por ciento y el producto se extrajo con tolueno. Los extractos de tolueno se lavaron con agua y cloruro de sodio acuoso saturado y se evaporaron hasta sequedad al vacío. El residuo se trituró sucesivamente con ligroína y 2-propanol para proporcionar 1,4 gramos de 3-[N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino]-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5-(y 6-)nitroftalida, de temperatura de fusión de 171° a 173°C. Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla acídica o resina fenólica reveló una imagen de color anaranjado.

EJEMPLO 11

A una mezcla agitada que contiene 7,4 gramos de

5 anhidrido ftálico y 16,0 gramos de 1-butil-2-metilindol a temperatura de 0° a 5°C. se añadieron en porciones 13,3 gramos de cloruro de aluminio. La mezcla se diluyó con 50 mililitros de benceno y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vació en 200 mililitros del ácido clorhídrico al 5 por ciento y el producto se extrajo con benceno. Los extractos de benceno se agitaron con hidróxido de potasio acuoso diluido. La capa alcalina acuosa se separó, se enfrió con hielo y se llevó a un pH de 4, con ácido acético. El producto precipitado se recogió y se secó para proporcionar el ácido 2-(1-butil-2-metil-3-indolilcarbonil)benzóico, de temperatura de fusión de 88° a 92°C. Este intermedio se utilizó en la preparación del compuesto del Ejemplo 17.

15

EJEMPLO 12

20 Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 11 pero empleando 7,4 gramos de anhidrido ftálico y 16,0 gramos de 1-n-octil-2-metilindol, se obtuvieron 6,9 gramos del ácido 2-(1-n-octil-2-metil-3-indolilcarbonil)benzóico, de temperatura de fusión de 121° a 123°C. Este intermedio se usó en la preparación del compuesto del Ejemplo 18.

25

EJEMPLO 13

Una mezcla que contiene 5,0 gramos de anhidrido ftálico, 5,0 gramos de 2,5-dimetilindol y 30 mililitros de 1,2-dicloroetano se calentó a reflujo durante 20 horas. La mezcla de reacción se enfrió y el producto precipitado resultante se recogió, se lavó con 1,2-dicloroetano y se secó pa-

ra proporcionar 3,8 gramos de ácido 2-(2,5-dimetil-3-indolilcarbonil)benzóico, de temperatura de fusión de 198° a 200°C. (con descomposición). Este intermedio se utilizó en la preparación del compuesto del Ejemplo 19.

5

EJEMPLO 14

10

Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 13 pero empleando 10 gramos de anhídrido ftálico y 10 gramos de 5-metoxi-2-metilindol, se obtuvieron 4,6 gramos del ácido 2-(5-metoxi-2-metil-3-indolilcarbonil)benzóico, de temperatura de fusión de 202° a 203°C. (con descomposición). Este intermedio se usó en la preparación del compuesto del Ejemplo 20.

15

EJEMPLO 15

20

25

A. A una mezcla agitada de 14,8 gramos de anhídrido ftálico, 16,2 gramos de N-metilpirrol y 50 mililitros de clorobenceno a temperatura de 0° a 5°C., se añadieron en porciones a través de un período de 1,25, 39,0 gramos de cloruro de aluminio. La temperatura se mantuvo a de 2° a 5°C. a través de la adición. Después de diluirse con 20 mililitros adicionales de clorobenceno, la mezcla de reacción se dejó reposar a través del fin de semana. Se añadió un exceso de agua y la mezcla se agitó. Los sólidos se dejaron asentar y la mezcla de agua-clorobenceno sobrenadante se decantó. El residuo se absorbió en 50 mililitros de hidróxido de sodio acuoso al 5 por ciento. La solución resultante se filtró y el producto filtrado se acidificó hasta un pH de 3, con ácido clorhídrico diluido. El sólido de color

30

27098

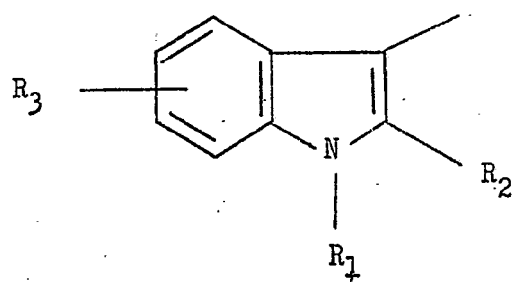
amarillo precipitado se recogió y se secó para proporcionar 9,46 gramos del ácido 2-(N-metil-2-(y 3-)pirrolilcarbonil)benzóico, de temperatura de fusión de 165° a 167°C.

5 B. Siguiendo el procedimiento semejante a quel descrito en el Ejemplo 1A pero empleando 2,3 gramos de ácido 2-(N-metil-2-(y 3-)pirrolilcarbonil)benzóico y 2,2 gramos de 4-etoxi-N-fenilaminilina se obtuvieron 1,6 gramos de 3- $\overline{\text{N}}$ -(4-etoxifenil)-N-fenilamino-7-3-(N-metil-2-(y 3-)pirrodil)ftalida, de temperatura de fusión de 115° a 134°C. Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla acídica o resina fenólica, reveló una imagen de color amarillo.

EJEMPLO 16

15 Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 1A pero empleando 3,43 gramos de ácido 2-(9-etil-3-carbazolilcarbonil)benzóico y 2,13 gramos de 4-etoxi-N-fenilaminilina, se obtuvieron 0,73 gramos de 3- $\overline{\text{N}}$ -(4-etoxifenil)-N-fenilamino-7-3-(9-etil-3-carbazolil)ftalida, de temperatura de fusión de 75° a 85°C. (con descomposición). Una solución de tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla acídica o resina fenólica, reveló una imagen de color amarillo-anaranjado.

25 Siguiendo un procedimiento semejante a quel descrito en el Ejemplo 1A pero empleando los ácidos 2-(3-indolil)benzóicos apropiados de la Fórmula II y las difenilaminas substituídas de la Fórmula III, se obtuvieron los siguientes compuestos de la Fórmula I, Ejemplos 17 a 29, en donde n es 0 y Z es



5

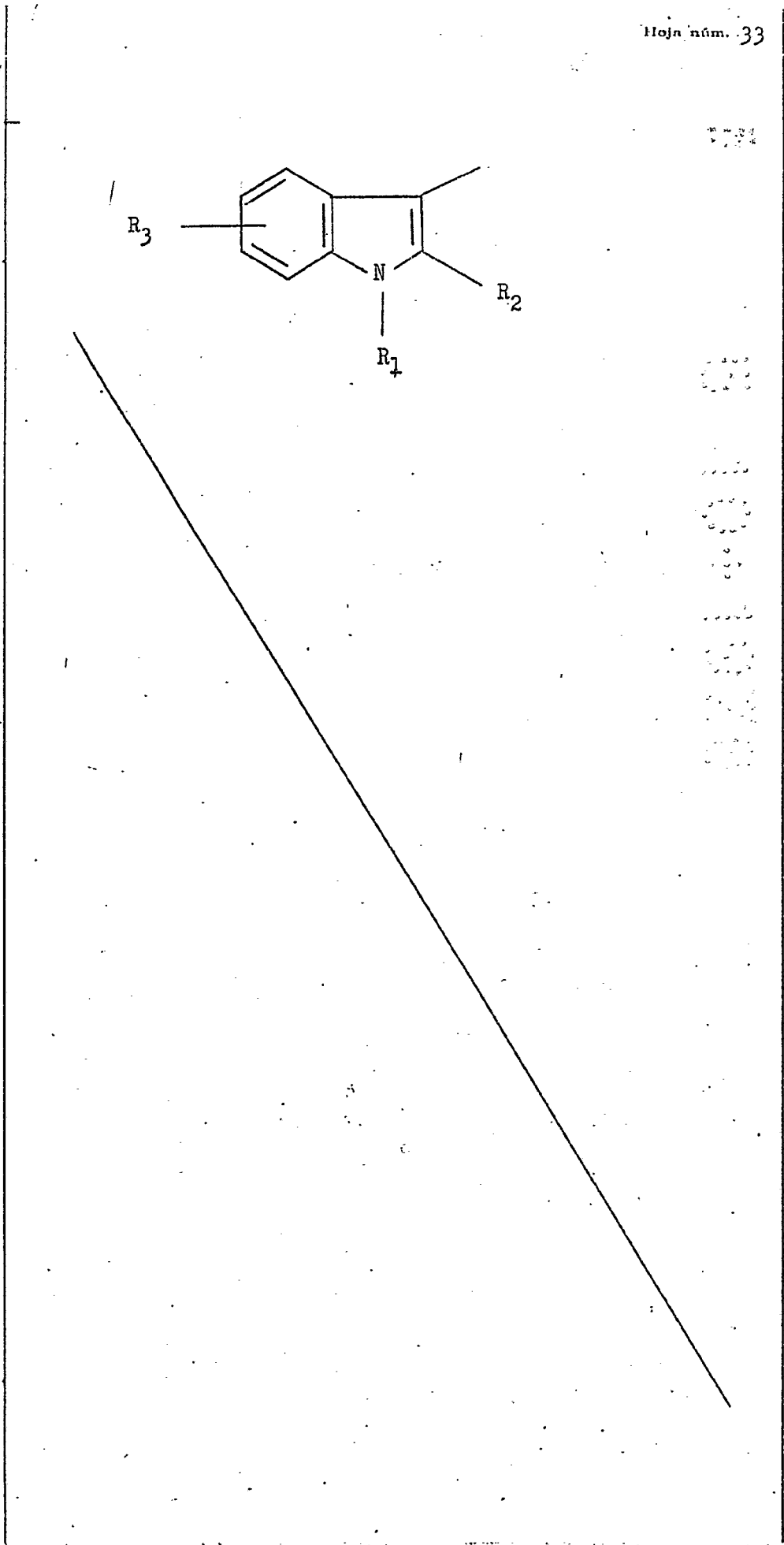
10

15

20

25

30



30 25 20 15 10 5

EJEMPLO	$R_1/R_2/R_3$	Y_1/Y_2	Y_3/Y_4	Temperatura de fusión (°C,) Color formado
17	n-C ₄ H ₉ CH ₃ H	H H	H 4-C ₂ H ₅	54-92 amarillo-anaranjado
18	n-C ₈ H ₁₇ CH ₃ H	H H	H 4-C ₂ H ₅ O	---- amarillo-anaranjado
19	H CH ₃ 5-CH ₃	H H	H 4-(CH ₃) ₂ CHO	145-157 amarillo
20	H CH ₃ 5-CH ₃	H H	H 4-C ₂ H ₅ O	68-75 (con descomposición) amarillo-anaranjado
21	C ₂ H ₅ CH ₃ H	H H	H 3-CH ₃	171-174 amarillo

5

10

15

20

25

30

EJEMPLO	$R_1/R_2/R_3$	Y_1/Y_2	Y_3/Y_4	Temperatura de fusión (°C) Color formado
22	H CH ₃ H	H H	H 4-C ₂ H ₅ O	66-75 (con descomposición) anaranjado-amarillo
23	H CH ₃ H	H H	H 4-(CH ₃) ₂ CHO	103-125 (con descomposición) amarillo
24	C ₂ H ₅ CH ₃ H	H H	H 4-(CH ₃) ₂ N	77-90 pardo
25	C ₂ H ₅ CH ₃ H	H H	H 2-COOCH ₃	80-115 rosa
26	C ₂ H ₅ CH ₃ H	H 3-(CH ₃) ₂ N	H 4-(CH ₃) ₂ N	76-85 uva

5
10
15
20
25
30

EJEMPLO	R ₁ /R ₂ /R ₃	Y ₁ /Y ₂	Y ₃ /Y ₄	Temperatura de fusión (°C.) Color formado
27	C ₂ H ₅ CH ₃ H	H H	H 4-CH ₃ CONH	93-116 amarillo
28	C ₂ H ₅ CH ₃ H	H 4-C ₈ H ₁₇	H 2-arilalquilo	105-121 amarillo
29	C ₂ H ₅ CH ₃ H	H 4-C ₈ H ₁₇	H 4-C ₈ H ₁₇	106-108 amarillo

EJEMPLO 30

Una solución que contiene 1,46 gramos del formador de color del Ejemplo 1B en 60 mililitros de isopropilbifenilo y una solución que contiene 5 gramos de carboximetilcelulosa en 200 mililitros de agua se mezclaron y se emulsionaron agitándose rápidamente. El tamaño de partícula deseada (5 micrones) se comprobó mediante microscopio. A la emulsión se añadió una solución que contenía 15 gramos de gelatina de piel de cerdo en 120 mililitros de agua. El pH se ajustó a un valor de 6,5 con hidróxido de sodio acuoso al 10 por ciento y agitación rápida, y después de la adición gradual de 670 mililitros de agua a temperatura de 50°C. el pH se ajustó a un valor de 4,5 con ácido acético acuoso al 10 por ciento y agitación rápida continua. Después de 5 minutos la mezcla se enfrió a temperatura de 15°C, se trató con 10 gramos de glutaraldehído acuoso al 25 por ciento y se agitó rápidamente durante 15 minutos. La dispersión de microcápsulas resultante se agitó más lentamente durante la noche, se diluyó con agua hasta 1120 gramos y se revisó en hojas de papel blancas para máquina de escribir (grueso de la película de 0,0381 milímetros). Las hojas se secaron al aire. Se elaboraron imágenes mecanografiadas en duplicado sobre las hojas receptoras revestidas ya sea con resina fenólica o arcilla acídica. El formador de color del Ejemplo 1B produjo una imagen de color amarillo en ambos tipos de hojas receptoras.

EJEMPLO 31

Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 30 pero substituyendo aceite de soya por

el isopropilbifenilo, el formador de color del Ejemplo 6 se microencapsuló y se revistió sobre una hoja de transferencia. El formador de color reveló una imagen de color anaranjado en ambos tipos de hojas receptoras.

EJEMPLO 32

Se preparó una dispersión de alcohol polivinílico del formador de color del Ejemplo 7 agitándose durante una hora en un agitador de pintura, una mezcla que contiene 2,0 gramos del formador de color, 3,7 gramos de agua, 8,6 gramos de alcohol polivinílico acuoso al 10 por ciento y 10 gramos de cuentas para molienda de zirconio. Se preparó una dispersión de alcohol polivinílico de Bisphenol A agitando una mezcla que contiene 9,8 gramos de Bisphenol A, 18,2 gramos de agua, 42 gramos de alcohol polivinílico acuoso al 10 por ciento y 70 mililitros de cuentas de molienda de zirconio. La mezcla de revestimiento se elaboró combinando y mezclando completamente 2,1 gramos de la dispersión de alcohol polivinílico del formador de color con 47,9 gramos de la dispersión de alcohol polivinílico de Bisphenol A. La mezcla de revestimiento se aplicó (a un grosor de 0,762 milímetros y 0,0781 milímetros) a hojas de papel mimeógrafo en color blanco y las hojas se secaron a temperatura ambiente. El contacto de las hojas revestidas con una punta de pluma calentada a una temperatura de entre 110°C. y 150°C., produjo una imagen de color anaranjado obscuro.

EJEMPLO 33

Una mezcla que contiene 5,4 gramos de ácido 2- γ -4-

5 -(dimetilamino)-benzoil]benzónico, 3,4 gramos de difenilami
na, 2 mililitros de piridina y 15 mililitros de anhídrido
acético se agitó a temperatura ambiente. Después de unos
cuantos minutos, los reactivos sólidos se disolvieron com-
pletamente y después de 15 minutos se precipitó un sólido
de color anaranjado. La mezcla de reacción se agitó durante
15 minutos adicionales y luego se diluyó con 20 mililitros
de 2-propanol y 50 mililitros de ligroína. Después de agi-
tarse durante 10 minutos adicionales, los sólidos se reco-
gieron, se lavaron con ligroína y 2-propanol (lo cual remo-
vió la impureza de color anaranjado) y se secaron para pro-
porcionar 5,9 gramos de 3-[4-(dimetilamino)fenil]-3-dife-
nilaminoftalida como un sólido de color crema, de tempera-
tura de fusión de 188^o a 190^oC. (con descomposición). Una
15 solución en tolueno del producto que se puso en contacto
con arcilla acídica o resina fenólica, reveló una imagen
de color anaranjado.

EJEMPLO 34

20 Una mezcla que contiene 5,4 gramos del ácido
2-[4-(dimetilamino)-benzoil]benzónico, 4,3 gramos de 4-eto-
xi-N-fenil-anilina, 0,5 gramos de urea y 15 mililitros de
anhídrido acético se agitó durante 0,5 horas a temperatura
ambiente. La disolución completa de los reactivos sólidos
fue seguida al poco tiempo después mediante precipitación
25 del producto. Después de diluir la mezcla de reacción con
20 mililitros de 2-propanol, el producto se recogió, se la-
vó con 2-propanol y se secó para proporcionar 8,4 gramos de
3-[4-(dimetilamino)fenil]-3-[N-(4-etoxifenil)-N-fenila-
mino]ftalida como un sólido blanco, de temperatura de
30

fusión de 214° a 216°C. (con descomposición). Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla ácida o resina fenólica, reveló una imagen de color anaranjado.

5

EJEMPLO 35

Una mezcla que contiene 6,24 gramos (0,02 moles) de ácido 5-(dimetilamino)-2-[4-(dimetilamino)benzoil]-benzónico, 6,25 gramos (0,03 moles) de 4-etoxi-N-fenilani-
10 na y 20 mililitros de anhídrido acético se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. La mezcla de reacción luego se diluyó con 30 mililitros de 2-propanol y se agitó durante 0,5 horas adicionales. Los sólidos se recogieron, se lavaron con ligroína y se secaron para proporcionar 9,3
15 gramos de 6-(dimetilamino)-3-[4-(dimetilamino)fenil-3-[N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino]ftalida como un sólido de color rosa pálido, de temperatura de fusión de 200° a 202°C. (con descomposición). Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla ácida o resina fenó-
20 lica, reveló una imagen de color anaranjado que, en arcilla ácida se convirtió en un color verde después de exponerse a luz fluorescente.

15

20

EJEMPLO 36

Una mezcla que contiene 2,0 gramos de ácido 2-[2,4-bis-(dimetilamino)benzoil]-benzónico, 1,4 gramos de 4-etoxi-N-fenilani-
25 litros de anhídrido acético, se agitó durante 1,5 horas a temperatura ambiente. La dilución, con 20 mililitros de 2-propanol y 50 mililitros de ligroína no produjo un pro-

25

30

ducto, precipitado. La mezcla de reacción por lo tanto se vació en amoníaco acuoso al 10 por ciento y el producto se extrajo con tolueno. Los extractos orgánicos se lavaron con agua y cloruro de sodio acuoso saturado y se evaporaron hasta sequedad al vacío. La trituración del residuo con ligroina proporcionó 2,18 gramos de 3-[2,4-bis-(dimetilamino)fenil]-3-[N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino]ftalida como un sólido de color anaranjado pálido, de temperatura de fusión de 111^o a 117^oC. (con descomposición). Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla acídica o resina fenólica, reveló una imagen de color anaranjado.

EJEMPLO 17

Una mezcla que contiene 1,7 gramos de ácido 3,4,5,6-tetracloro-2-[4-(dimetilamino)benzoil]benzóico, 0,5 mililitros de cloruro de tionilo y 200 mililitros de 1,2-dicloroetano se calentó durante 0,5 horas a reflujo para producir una solución de color verde pálido. Después de enfriarse a temperatura de 35^oC., se añadió una solución que contiene 1,0 gramo de 4-etoxi-N-fenil-anilina y unas cuantas gotas de piridina en 10 mililitros de 1,2-dicloroetano y la agitación a temperatura ambiente se continuó durante 2 días. La mezcla de reacción luego se vació en amoníaco acuoso al 10 por ciento y el producto se extrajo con 1,2-dicloroetano. Los extractos orgánicos se lavaron con agua y cloruro de sodio acuoso saturado y se evaporaron hasta sequedad al vacío. El residuo se formó en una suspensión espesa en 100 mililitros de acetona y se filtró un sólido blanco soluble en agua. El producto

filtrado se evaporó hasta sequedad y el residuo se trituró con 2-propanol para proporcionar 1,5 gramos de 4,5,6,7-tetracloro-3-[4-(dimetilamino)fenil]-3-[N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino]ftalida cruda como un sólido de color gris de temperatura de fusión de 112° a 121°C. El espectro de resonancia magnética nuclear indicó que el producto era una mezcla que contenía la ftalida deseada y el ácido 3,4,5,6-tetracloro-2-[4-(dimetilamino)benzoil]benzóico sin reaccionar en una relación aproximada de 60:40. Una solución en tolueno del producto se puso en contacto con arcilla acídica y reveló una imagen de color pardo; y cuando se puso en contacto con resina fenólica produjo una imagen de color rosado-púrpura.

EJEMPLO 38

Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 33 pero empleando 3,21 gramos de ácido 2-(9-julolidinilcarbonyl)-benzóico y 2,13 gramos de 4-etoxi-N-fenilnilina, se obtuvieron 4,61 gramos de 3-(9-julolidinil)-3-[N-(4-etoxifenil)-N-fenilamino]ftalida, de temperatura de fusión de 143° a 147°C. Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla acídica o resina fenólica, reveló una imagen de color rojo.

EJEMPLO 39

Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 36 pero empleando 1,0 gramo de ácido 2-[4-(dimetilamino)-benzoil]benzóico y 1,4 gramos de

4,4'-diocildifenil-amina, se obtuvieron 0,62 gramos de 3-[4-(dimetilamino)fenil]-3-[N,N-bis-(4-octilfenil)amino]ftalida, de temperatura de fusión de 158° a 169°C. Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla ácida o resina fenólica, reveló una imagen de color anaranjado. En otra preparación que se llevó a cabo de manera semejante a aquella descrita en el Ejemplo 2, se obtuvo el producto como un sólido de temperatura de fusión de 163° a 167°C.

Una solución en tolueno al 2 por ciento (en peso/volumen) del producto de este ejemplo se mezcló en proporciones distintas con una solución en tolueno al 2 por ciento (en peso/volumen) del formador de color conocido, la lactona de violeta cristal (CVL) y la solución resultante se puso en contacto con resina fenólica con los siguientes resultados.

Compuesto del Ejemplo	CVL	color de la imagen producida
<u>38 (solución al 2%)</u>	<u>(solución al 2%)</u>	
7,0 mililitros	3,0 mililitros	pardusco-violeta-negro
6,5 mililitros	3,5 mililitros	pardusco-violeta-negro
6,0 mililitros	4,0 mililitros	violeta-negro
5,0 mililitros	5,0 mililitros	azulado-negro

EJEMPLO 40

A. Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 36 pero empleando 3,1 gramos del ácido 2-[4-(dietilamino)-2-metilbenzoil]benzóico y 3,0 gramos de 4,4'-bis-(dimetilamino)-difenilamina se obtuvieron 2,95 gramos de 3-[4-(dietilamino)-2-metilfenil]-3-[N-(4-dimetilaminofenil)-N-(4-dimetilaminofenil)amino]ftalida, de tempe-

ratura de fusión de 67° a 83,5°C. Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla acídica o resina fenólica, reveló una imagen de color negro.

5 B. Una mezcla que contiene 6,2 gramos del ácido 2- \square 4-
(dietilamino)-2-metilbenzoil \square benzóico y 5,1 gramos de 4,4'-
bis(dimetilamino)difenilamina, 20 mililitros de anhídrido
acético y 2,0 gramos de urea se agitó durante 2 horas a
temperatura ambiente y luego se vació en hidróxido de amoníaco
acuoso en 5 por ciento y se extrajo con tolueno. Los
10 extractos orgánicos se secaron sobre sulfato de sodio anhidro
y se evaporaron hasta sequedad al vacío. El residuo se
disolvió en 200 mililitros de DMF y se añadió lentamente a
1 1/2 litros de agua que contenía 1 gramo de Dabco, con
agitación vigorosa. El producto secado al aire pesó 5,0 gra-
15 mos y era esencialmente idéntico al producto de la parte A
anterior.

C. En un procedimiento semejante a aquel descrito
en el Ejemplo 37, se añadieron 1,7 gramos de cloruro de
titionilo a una mezcla de 100 mililitros de benceno y 50 mi-
20 litros de 1,2-dicloroetano. Después se añadieron 4,7 gra-
mos del ácido 2- \square 4-(dietilamino)-2-metilbenzoil \square benzóico,
la mezcla de reacción se calentó a temperatura de 60°C.
para obtener una solución cristalina. Cuando la solución
se enfrió a temperatura de 40°C. se añadió una solución
25 de 3,5 gramos de 4,4'-bis(dimetilamino)difenilamina y 1 mi-
lilitro de piridina en 50 mililitros de 1,2-dicloroetano y
la mezcla se calentó a temperatura de 60°C. durante una
hora, se enfrió y se agitó durante la noche a temperatura
ambiente. El material alquitranoso que se separó se fil-
30 tró, se lavó y se disolvió en dimetilformamida. La adición

a un exceso de agua rindió 4,2 gramos de un sólido de color uva claro que reveló un color negro sobre gel de sílice.

5

EJEMPLO 41

10

15

20

25

30

27098

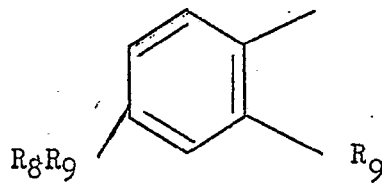
A. A una mezcla agitada que contiene 36 gramos de ácido 4-(y 5-)-carboxi-2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzónico (que se preparó a partir de anhídrido trimalítico y 3-(dietilamino)fenol, 60 mililitros de sulfato de dietilo y 450 mililitros de acetona a temperatura de 35°C., se añadió por gotas a través de un período de 2 horas, una solución que contenía 25 gramos de hidróxido de potasio en 75 mililitros de agua. Cuando se completó la adición se continuó la agitación durante 2 horas adicionales. Se añadieron otros 20 gramos de hidróxido de potasio en 60 mililitros de agua y la mezcla se calentó a reflujo durante una hora. El solvente luego se dejó destilar hasta que la temperatura interna llegó a 96°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 96°C. durante 0,5 horas y luego se agitó a temperatura ambiente durante la noche, se diluyó con 100 mililitros de agua y se llevó a un pH de 4,0 con ácido clorhídrico de concentración 3N. El producto precipitado de color rojo resultante se recogió, se lavó con agua y se secó al aire para proporcionar 37 gramos del ácido 4-(y 5-)-carboxi-2-(4-dietilamino-2-etoxibenzoil)benzónico, de temperatura de fusión de 63° a 96°C. que se usó sin purificación adicional.

B. Una mezcla que contiene 8,0 gramos de ácido 4-(y 5-) carboxi-2-(4-dietilamino-2-etoxibenzoil)benzónico, 8,0 gramos de 4-dimetilamino-4'-dietilaminofenilamina, 25 mili

litros de anhídrido acético y 2 mililitros de piridina, se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. La mezcla se vació en tolueno y el producto se extrajo con amoníaco acuoso al 10 por ciento. Los extractos alcalinos acuosos se acidificaron a un pH de 5 con ácido clorhídrico de concentración 3N. El producto precipitado resultante se recogió, se lavó con agua y se secó para proporcionar 4,8 gramos de 5-(y 6-)carboxi-3-[4-(dietilamino)-2-etoxifenil]-3-[N-(4-dimetilaminofenil)-N-(4-dietilaminofenil)amino]ftalida, de temperatura de fusión de 167° a 173°C.

C. A una mezcla que contiene 4,0 gramos del ácido anteriormente citado, 4,0 gramos de carbonato de potasio y 100 mililitros de N,N-dimetilformamida, se añadieron 4,0 gramos de sulfato de dimetilo. Después de agitarse durante una hora, la mezcla de reacción se vació en un litro de agua que contenía 10 mililitros de hidróxido de amonio concentrado. El producto precipitado resultante se recogió, se lavó con agua y se secó para proporcionar 0,2 gramos de 5-(y 6-)metoxicarbonil-3-[4-(dietilamino)-2-etoxifenil]-3-[N-(4-dimetilaminofenil)-N-(4-dietilaminofenil)amino]ftalida, de temperatura de fusión de 87° a 93°C. Una solución en tolueno del producto que se puso en contacto con arcilla acídica o resina fenólica, reveló una imagen de color pardo-negro.

Siguiendo los procedimientos semejantes a aquellos de los Ejemplos 35 a 36 pero empleando los ácidos 2-[4-(4-disustituídos-amino)benzoil]benzónicos apropiados de la Fórmula II y la difenilamina apropiadamente substituida de la Fórmula III, se obtuvieron las ftalidas de la Fórmula I en donde Z es



5

de los Ejemplos 42 a 78.

10

15

20

25

30

30 25 20 15 10 5

EJEMPLO	Q/n	R ₇ R ₈ /R ₉	Y ₁ /Y ₂	Y ₃ Y ₄	Temperatura de fusión (°C.)
42	6-(CH ₃) ₂ N	H	H	H	159-160
43	1	CH ₃	H	H	rojo
	---	CH ₃	H	H	
	0	C ₂ H ₅	H	H	176-178 (con descomposición)
	---	C ₂ H ₅	H	4-C ₂ H ₅ O	rojo
44	---	H	H	H	185-187
	0	CH ₃	H	3-CH ₃	anaranjado
45	---	H	H	H	181-184
	0	CH ₃	H	4-(CH ₃) ₂ CHO	anaranjado
46	---	CH ₃	H	H	176-178
	0	C ₂ H ₅	H	4-(CH ₃) ₂ CHO	rojo

5

10

15

20

25

30

EJEMPLO	Q/n	R ₇ /R ₈ /R ₉	Y ₁ /Y ₂	Y ₃ Y ₄	temperatura de fusión (°C.) Color formado
47	---	H	H	H	63-68 (con descomposición)
	0	CH ₃	H	4-C ₂ H ₅ O	anaranjado
		p-CH ₃ O-C ₆ H ₄			
48	---	H	H	H	81-95 (con descomposición)
	0	CH ₃	H	4-OH	anaranjado
		CH ₃			
49	---	CH ₃	H	H	173-175 (con descomposición)
	0	C ₂ H ₅	H	H	rojo
		C ₂ H ₅			
50	---	CH ₃	H	H	155-156
	0	C ₂ H ₅	H	3-CH ₃	rojo
		C ₂ H ₅			
51	---	CH ₃	H	H	85-110
	0	C ₂ H ₅	4-C ₈ H ₁₇	4-C ₈ H ₁₇	rojo
		C ₂ H ₅			

5

10

15

20

25

30

Ejemplo	Q/n	R ₇ /R ₈ /R ₉	Y ₁ /Y ₂	Y ₃ Y ₄	temperatura de fusión (°C.) Color formado
52	---	H	3-C ₂ H ₅	3-C ₂ H ₅	---
	0	CH ₃ CH ₃	5-C ₉ H ₁₉	-C ₉ H ₁₉	Amarillo
53	---	Cl	H	H	---
	0	CH ₃ CH ₃	H	4-C ₂ H ₅ O	rojo
54	---	H	H	H	128-138
	0	CH ₃ CH ₃	H	3-Cl	anaranjado
55	---	H	H	H	163-166
	0	CH ₃ CH ₃	H	4-(CH ₃) ₂ N	pardo
56	6-(CH ₃) ₂ N	H	H	H	163-164
	1	CH ₃ CH ₃	H	4-(CH ₃) ₂ N	pardo

5

10

15

20

25

30

Ejemplo	Q/n	R ₇ /R ₈ /R ₉	Y ₁ /Y ₂	Y ₃ /Y ₄	temperatura de fusión (°C.)	Color formado
57	---	CH ₃	H	H	154-156	
	0	C ₂ H ₅	H	4-(CH ₃) ₂ N		uva
		C ₂ H ₅				
58	---	H	H	H	92,5-102	
	0	CH ₃	H	2-COOCH ₃		amarillo
		CH ₃				
59	---	CH ₃	H	H	51-126	
	0	C ₂ H ₅	H	2-COOCH ₃		anaranjado
		C ₂ H ₅				
60	---	H	H	H	67-143	
	0	CH ₃	4-(CH ₃) ₂ N	4-(CH ₃) ₂ N		pardo
		CH ₃				
61	---	H	H	H	182-184,5	
	0	CH ₃	H	4-NHCOCH ₃		anaranjado
		CH ₃				

30 25 20 15 10 5

Ejemplo	Q/n	R ₇ /R ₈ /R ₉	Y ₁ /Y ₂	Y ₃ /Y ₄	temperatura de fusión (°C.) Color formado
62	---	CH ₃	H	H	169-171
	0	C ₂ H ₅	H	4-NHCOCH ₃	rojo
		C ₂ H ₅			
63	---	CH ₃	H	H	179-182
	0	C ₂ H ₅	4-NHCOCH ₃	4-NHCOCH ₃	rojo
		C ₂ H ₅			
64	6-(CH ₃) ₂ N	H	H	H	148-152
	1	C ₂ H ₅	H	4-C ₂ H ₅ O	anaranjado
		C ₆ H ₅ CH ₂			
65	---	H	H	H	163-173
	0	C ₂ H ₅	H	4-C ₂ H ₅ O	anaranjado
		C ₆ H ₅ CH ₂			
66	---	CH ₃	H	H	---
	0	C ₂ H ₅	4-C ₉ H ₁₇	4-arilalquilo	rojo
		C ₂ H ₅			

30 25 20 15 10 5

Ejemplo	Q/n	R ₇ /R ₈ /R ₉	Y ₁ /Y ₂	Y ₃ Y ₄	temperatura de fusión (°C.) Color formado
67	6-(CH ₃) ₂ N	H	H	H	208-210
68	1	CH ₃	4-C ₈ H ₁₇	4-C ₈ H ₁₇	anaranjado b
	---	CH ₃	H	H	---
	0	C ₂ H ₅ O	4-C ₈ H ₁₇	4-C ₈ H ₁₇	anaranjado
	---	C ₂ H ₅	H	H	---
69	---	C ₂ H ₅ O	H	H	126-131
	0	C ₂ H ₅	4-NHCOCH ₃	4-NHCOCH ₃	anaranjado
	---	C ₂ H ₅	H	H	---
	0	C ₂ H ₅	H	H	---
70	---	CH ₃	H	H	172-174
	0	CH ₃	4-C ₈ H ₁₇	4-C ₈ H ₁₇	rojo
	---	CH ₃	H	H	---
	0	CH ₃	4-(C ₂ H ₅) ₂ N	4-(C ₂ H ₅) ₂ N	58-71
71	---	CH ₃	H	H	negro
	0	C ₂ H ₅	4-(C ₂ H ₅) ₂ N	4-(C ₂ H ₅) ₂ N	negro

5

10

15

20

25

30

Ejemplo	Q/n	R ₇ /R ₈ /R ₉	Y ₁ /Y ₂	Y ₃ /Y ₄	temperatura de fusión (°C.) Color formado
72	---	CH ₃	H	H	68-83
	0	C ₂ H ₅	4-(C ₂ H ₅) ₂ N	4-(CH ₃) ₂ N	negro
		C ₂ H ₅			
73	---		H	H	67-84
	0	CH ₃	4-(C ₂ H ₅) ₂ N	4-(CH ₃) ₂ N	negro
		CH ₃			
74	---	C ₂ H ₅ O	H	H	58-69
	0	C ₂ H ₅	4-(CH ₃) ₂ N	4-(CH ₃) ₂ N	uva-rojo
		C ₂ H ₅			
75	---	CH ₃	H	H	97-113
	0	CH ₃	4-(CH ₃) ₂ N	4-(CH ₃) ₂ N	negro
		CH ₃			
76	---	CH ₃	H	H	59-72
	0	CH ₃	4-(C ₂ H ₅) ₂ N	4-(C ₂ H ₅) ₂ N	negro
		CH ₃			

30 25 20 15 10 5

Ejemplo	Q/n	R ₇ /R ₈ /R ₉	Y ₁ /Y ₂	Y ₃ Y ₄	temperatura de fusión (°C.) Color formado
77	6-(CH ₃) ₂ N	H	H	H	86-92
	1	CH ₃	4-(CH ₃) ₂ N	4-(CH ₃) ₂ N	pardo ^b
		CH ₃			
78	6-(CH ₃) ₂ N	H	H	H	137-148
	1	C ₂ H ₅	4-(CH ₃) ₂ N	4-(CH ₃) ₂ N	pardo ^b
		C ₆ H ₅ CH ₂			

a) Preparado de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 36.

Otra preparación llevada a cabo de manera semejante a aquella descrita en el Ejemplo 33, proporcionó un producto de temperatura de fusión de 176° a 179°C.

b) Cambic a color verde en arcilla acídica después de exponerse a luz fluorescente.

EJEMPLO 79

Los formadores de color de los Ejemplos 34 y 42 se microencapsularon de la siguiente manera. Una solución que contiene 1 gramo del formador de color en 49 gramos de isopropilbifenilo y una solución que contiene 5 gramos de carboximetilcelulosa en 200 mililitros de agua, se mezclaron y se emulsionaron agitándose rápidamente. El tamaño de partícula deseado (5 micrones) se comprobó mediante microscopio. A la emulsión se añadió una solución que contiene 15 gramos de gelatina de piel de cerdo en 120 mililitros de agua. El pH se ajustó a un valor de 6,5 con hidróxido de sodio acuoso al 10 por ciento con agitación rápida, y después de la adición gradual de 670 mililitros de agua con calentamiento (a temperatura de 50°C.) el pH se ajustó a un valor de 4,5 con ácido acético acuoso al 10 por ciento con agitación rápida continua. Después de 5 minutos, se añadieron 10 gramos de glutaraldehído acuoso al 25 por ciento y la agitación rápida se continuó durante 15 minutos adicionales. La dispersión de microcápsulas resultante se agitó más lentamente durante la noche.

Se añadió gradualmente almidón (12 gramos) a 60 mililitros de agua. La mezcla se calentó a temperatura de 90°C. y se agitó durante 15 minutos. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla se añadió a 473 gramos de la dispersión de microcápsulas anteriormente citada y la emulsión resultante se agitó vigorosamente durante 2 minutos, y luego se revistió sobre hojas de papel de mecanografiar blancas (grueso de película de 0,0381 milímetros). Las hojas se secaron al aire. Se produjeron imágenes

mecanografiadas duplicadas sobre las hojas receptoras revestidas ya sea con resina fenólica o arcilla acídica. El formador de color del Ejemplo 34 produjo una imagen de color anaranjado en ambos tipos de hojas receptoras, y el formador de color del Ejemplo 42 produjo una imagen roja en ambos tipos de hojas receptoras.

EJEMPLO 80

Se prepararon dispersiones de alcohol polivinílico de los formadores de color de los Ejemplos 34, 35 y 42, agitando durante 1 hora en un agitador de pintura, una mezcla que contiene 2,0 gramos de formador de color, 3,7 gramos de agua, 8,6 gramos de alcohol polivinílico acuoso al 10 por ciento y 10 gramos de cuentas de molienda de zirconio. Se preparó una dispersión de alcohol polivinílico de Bisphenol A agitando una mezcla que contiene 9,8 gramos de Bisphenol A, 18,2 gramos de agua, 42 gramos de alcohol polivinílico acuoso al 10 por ciento y 70 mililitros de cuentas de molienda de zirconio. La mezcla de revestimiento se elaboró combinando y mezclando completamente 2,1 gramos de la dispersión del alcohol polivinílico del formador de color con 47,9 gramos de la dispersión de alcohol polivinílico de Bisphenol A. La mezcla de revestimiento se aplicó (a gruesos de 0,0762 milímetros y 0,0381 milímetros) a hojas de papel mimeografo de color blanco y las hojas se secaron a temperatura ambiente. Al poner en contacto las hojas revestidas con una punta de pluma calentada a temperatura de entre 110°C. y 150°C. se produjo una imagen color anaranjado oscuro en la hoja revestida con el formador de color del Ejemplo 34, una imagen roja oscura en

la hoja revestida con el formador de color del Ejemplo 35 y una imagen púrpura oscura en la hoja revestida con el formador de color del Ejemplo 42.

5

EJEMPLO 81

10

Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 79, pero substituyendo keroseno por el isopropilbifenilo, el formador de color del Ejemplo 66 se microencapsuló y se revistió sobre una hoja de transferencia. El formador de color reveló una imagen de color rojo en ambos tipos de hojas receptoras.

15

EJEMPLO 82

20

Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 79, pero omitiendo la adición del almidón a la dispersión de microcápsulas, el formador de color del Ejemplo 40, se microencapsuló y se revistió sobre una hoja de transferencia. El formador de color reveló una imagen de color negro en ambos tipos de hojas receptoras. La imagen formada en la hoja receptora revestida con arcilla adquirió un color verde al dejarse reposar.

25

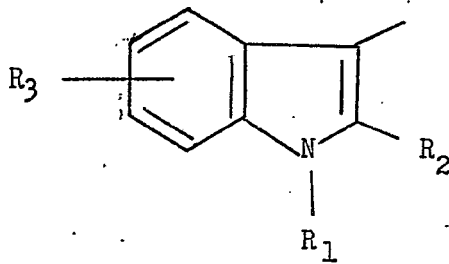
EJEMPLO 83

30

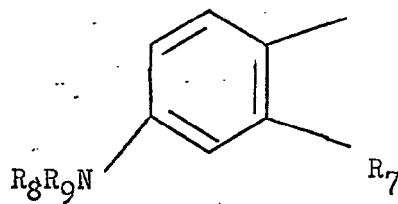
Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 79, pero omitiendo la adición de almidón a la dispersión de microcápsulas, una mezcla que contiene 0,876 gramos del formador de color del Ejemplo 39 y 0,584 gramos de lactona de violeta cristal se microencapsuló y se revistió en una hoja de transferencia. La mezcla

de formadores de color desarrolló una imagen de azul a negro en hojas receptoras revestidas con resina.

Se propone que siguiendo los procedimientos semejantes a aquellos descritos en los Ejemplos anteriores, pero empleando los ácidos 2-(3-indolil) o [4-disubstituidos-
 5 -amino)benzoil]benzóicos apropiados de la Fórmula II y las difenilaminas substituidas apropiadamente de la Fórmula III se obtendrán ftalidas de la Fórmula I en donde Z es



15 de los Ejemplos 84 a 117, o en donde Z es



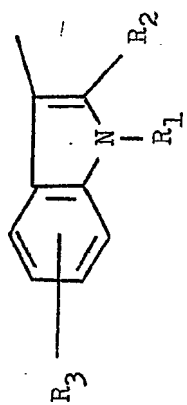
de los Ejemplos 118 a 149.

25

30

27098

5
10
15
20
25
30



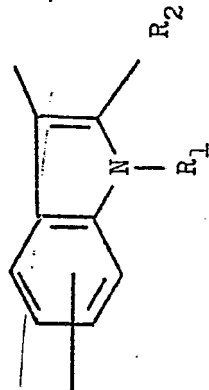
FTALIDAS DE FORMULA I - Z =

Ej.	Q	n	R ₁	R ₂
84	5-(CH ₃) ₂ N	1	n-C ₁₈ H ₃₇	CH ₃
85	6-(C ₂ H ₅) ₂ N	1	n-C ₁₄ H ₂₉	CH ₃
86	6-(n-C ₄ H ₉) ₂ N	1	CH ₃	C ₆ H ₅
87	4-NO ₂	1	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₈	H
88	5-Br	1	C ₂ H ₅	CH ₃
89	6-F	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
90	7-Cl	1	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃
91	Br	4	H	CH ₃
92	I	4	C ₂ H ₅	CH ₃
93	F	4	C ₂ H ₅	CH ₃
94	4,7-(Cl) ₂	2	n-C ₃ H ₇	CH ₃
95	5,6-(Br) ₂	2	CH ₃	CH ₃

5
10
15
20
25
30

(cont.)

FTALIDAS DE FORMULA I - Z = R₃



Ej.	Q	n	R ₁	R ₂
96	4,5,7-(Cl) ₃	3	C ₂ H ₅	CH ₃
97	6-CO ₂ -n-C ₁₈ H ₃₇	1	C ₂ H ₅	CH ₃
98	5-CO ₂ -(CH ₂) ₈ CH(CH ₃) ₂	1	C ₂ H ₅	CH ₃
99	6-CO ₂ -n-C ₄ H ₉	1	CH ₃	CH ₃
100	5-CO ₂ -n-C ₁₄ H ₂₉	1	C ₂ H ₅	CH ₃

5

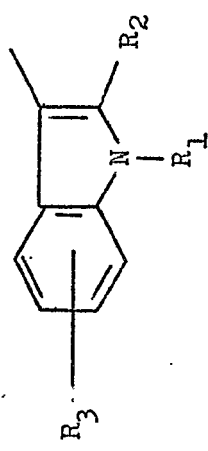
10

15

20

25

30



FTALIDAS DE FORMULA I - Z =

Ej.	R ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
84	H	H	H	4-OH	H
85	H	H	H	3-Cl	H
86	H	H	H	2-C ₂ H ₅	H
87	H	H	H	3-I	H
88	5-(CH ₃) ₂ CHCH ₂	H	H	4-Br	H
89	6-C ₂ H ₅	H	H	3-(CH ₃) ₃ C	H
90	H	2-CH ₃	H	4-CH ₃ O	H
91	5-(CH ₃) ₂ CHO	3-Br	H	5-Br	H
92	6-CH ₃ O	H	H	2-F	H
93	4-CH ₃	2-Cl	H	4-F	H

5

10

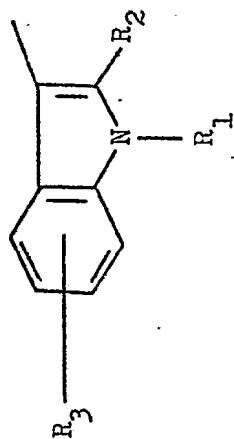
15

20

25

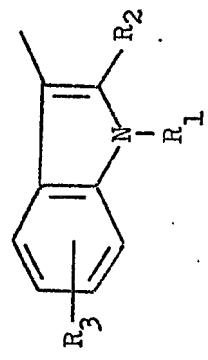
30

(cont.)



Ej.	R ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
94	7-C ₂ H ₅ O	3-CH ₃ O	H	3-CH ₃ O	H
95	5-n-C ₃ H ₇	3-CH ₃	4-CH ₃	3-CH ₃	4-CH ₃
96	H	3-n-C ₄ H ₉ O	H	3-n-C ₄ H ₉ O	H
97	H	2-Cl	4-Cl	2-Cl	4-Cl
98	H	H	H	H	H
99	5-n-C ₄ H ₉ O	H	H	4-n-C ₆ H ₁₃	H
100	H	H	H	4-C ₂ H ₅ O	H

5
10
15
20
25
30



FTALIDAS DE FORMULA I - Z =

Ej.	Q	n	R ₁	R ₂
101	5-CO ₂ Na ⁺	1	H	H
102	6-CO ₂ NH ₄ ⁺	1	CH ₃	CH ₃
103	6-CO ₂ NH ₂ (C ₂ H ₅) ₃ ⁺	1	C ₂ H ₅	CH ₃
104	6-CO ₂ H ₂ N ⁺ (n-C ₄ H ₉) ₂	1	C ₂ H ₅	CH ₃
105	5-CO ₂ C ₂ H ₅ NH ⁺ (i-C ₃ H ₇) ₂	1	H	CH ₃
106	6-CO ₂ H ₃ N ⁺ -n-C ₁₈ H ₃₇	1	C ₂ H ₅	CH ₃
107	5-CO ₂ HN ⁺ (n-C ₄ H ₉) ₃	1	C ₂ H ₅	CH ₃
108	6-CO ₂ n-C ₈ H ₁₆ NH ⁺ (n-C ₄ H ₉) ₂	1	CH ₃	CH ₃
109	-	0	C ₂ H ₅	CH ₃

5

10

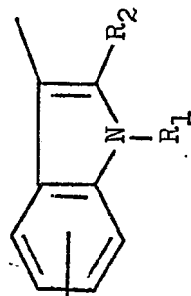
15

20

25

30

(cont.)



FTALIDAS DE FORMULA I - Z =

Ej.	Q	n	R ₁	R ₂
110	-	0	C ₂ H ₅	CH ₃
111	-	0	C ₂ H ₅	CH ₃
112	5-CO ₂ C ₂ H ₅	1	CH ₃	CH ₃
113	6-CO ₂ CH ₃	1	C ₂ H ₅	CH ₃
114	-	0	C ₂ H ₅	CH ₃
115	-	0	C ₂ H ₅	CH ₃
116	-	0	C ₂ H ₅	CH ₃
117	Cl	4	CH ₃	CH ₃

5

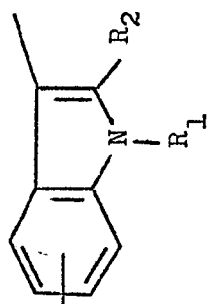
10

15

20

25

30



FTALIDAS DE FORMULA I - Z =

Ej.	R ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
101	H	H	H	4-C ₂ H ₅ O	H
102	H	H	H	3-CH ₃	H
103	H	H	H	4-(CH ₃) ₂ CHO	H
104	H	H	H	H	H
105	6-CH ₃	H	H	4-C ₂ H ₅ O	H
106	H	H	H	4-Cl	H
107	6-CH ₃ O	H	H	4-CH ₃ O	H
108	H	H	H	4-C ₂ H ₅ O	H
109	H	4-NH ₂	H	4-NH ₂	H
110	H	4-NHCOC ₄ H ₉	H	H	H
111	H	4-NHC ₄ H ₉	H	4-NHC ₄ H ₉	H

5

10

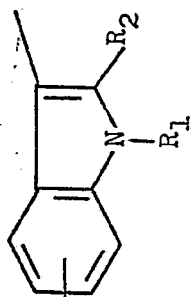
15

20

25

30

(cont.)



FTALIDAS DE FORMULA I - Z =

Ej.	R ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
112	H	2-CO C ₂ H ₅	H	H	H
113	H	4-CO C ₂ H ₅	H	H	H
114	H	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H
115	H	4-CH(CH ₃)C ₆ H ₅	H	H	H
116	H	4-NH-C ₆ H ₁₁	H	H	H
117	6-CH ₃	4-NHCH(CH ₃) ₂	H	H	H



5

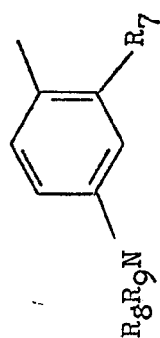
10

15

20

25

30



FTALIDAS DE FORMULA I - Z =

Ej.	Q	n	R_7	R_8
118	-	0	n-C ₄ H ₉	CH ₃
119	5-(C ₂ H ₅) ₂ N	1	H	CH ₃
120	5-Br	1	Br	CH ₃
121	4,5,6,7-(Br) ₄	4	(CH ₃) ₂ N	CH ₃
122	-	0	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅
123	5-(C ₄ H ₉) ₂ N	1	H	CH ₃
124	6-F	1	H	CH ₃
125	5-Cl	1	H	t-C ₄ H ₉
126	4,5,6,7-(F) ₄	4	H	CH ₃
127	-	0	(sec-C ₄ H ₉) ₂ N	sec-C ₄ H ₉
128	4,5,6,7-(I) ₄	4	H	CH ₃

5

10

15

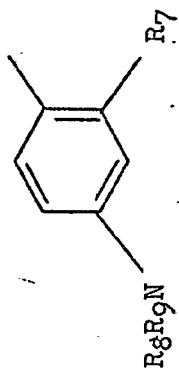
20

25

30

(cont.)

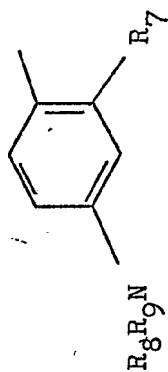
FTALIDAS DE FORMULA I - Z =



EJ.	Q	n	R7	R8
129	-	0	I	C ₄ H ₉
130	6-(C ₂ H ₅) ₂ N	1	H	C ₂ H ₅
131	6-(C ₄ H ₉) ₂ N	1	H	CH ₃
132	-	0	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ O	CH ₃
133	5-COOCH ₂ C ₆ H ₅	1	H	CH ₃

SECRETARIA DE ECONOMIA

5
10
15
20
25
30



FTALIDAS DE FORMULA I - Z =

Ej.	R ₉	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
118	CH ₃	H	H	3-I	H
119	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H	2-C ₂ H ₅	H
120	CH ₃	H	H	4-Br	H
121	CH ₃	H	H	3-(\bar{t} -C ₄ H ₉)	H
122	C ₂ H ₅	2-CH ₃	H	4-CH ₃ O	H
123	C ₂ H ₅	3-Br	H	5-Br	H
124	C ₆ H ₅	H	H	2-F	H
125	\bar{t} -C ₄ H ₉	2-Cl	H	4-F	H
126	p-C ₆ H ₄	3-CH ₃ O	H	3-CH ₃ O	H
127	sec-C ₄ H ₉	H	H	H	H
128	CH ₃	H	H	4-OH	H

5

10

15

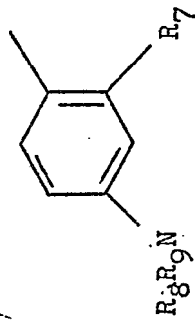
20

25

30

(cont.)

FTALIDAS DE FORMULA I - Z =



Ej.	R ₉	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
129	$\text{P-C}_4\text{H}_9\text{-C}_6\text{H}_4$	3-CH ₃	4-CH ₃	3-CH ₃	4-CH
130	C_4H_9	3-C ₄ H ₉ O	H	3-C ₄ H ₉ O	H
131	CH_3	H	H	3-C ₂ H ₅ -C(CH ₃) ₂	H
132	CH_3	2-Cl	4-Cl	2-Cl	4-Cl
133	CH_3	4-CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H

5

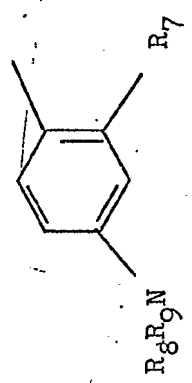
10

15

20

25

30



FTALIDAS DE FORMULA I - Z =

Ej.	Q	n	R ₇	R ₈
134	6-COOC ₈ H ₁₇	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
135	5-COOC ₁₈ H ₃₇	1	Cl	CH ₃
136	5-COOC ₁₄ H ₂₉	1	H	CH ₃
137	6-COO(CH ₂) ₈ CH(CH ₃) ₂	1	CH ₃	C ₂ H ₅
138	5-COOH	1	H	CH ₃
139	-	0	H	CH ₃
140	-	0	CH ₃	C ₂ H ₅
141	4,5,6,7-(Cl) ₄	4	H	CH ₃
142	-	0	CH ₃	C ₂ H ₅
143	-	0	CH ₃	C ₂ H ₅
144	5-COO ⁻ Na ⁺	1	H	CH ₃

5

10

15

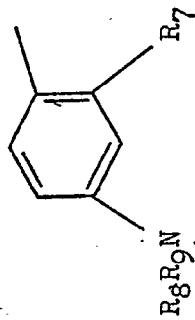
20

25

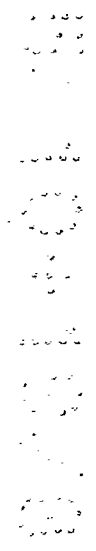
30

(cont.)

FTALIDAS DE FORMULA I - Z =



Ej.	Q	n	R ₇	R ₈
145	6-COO ⁻ NH ₄ ⁺	1	H	CH ₃
146	5-COO ⁻ NH ₄ ⁺ (C ₂ H ₅) ₃	1	H	C ₂ H ₅
147	5-COO ⁻ H ₃ NC ₁₈ H ₃₇	1	CH ₃	C ₂ H ₅
148	6-COO ⁻ H ₃ NC ₈ H ₁₇	1	H	CH ₃
149	-	0	CH ₃	C ₂ H ₅



5

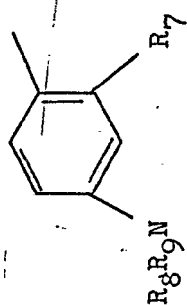
10

15


20

25

30



FTALIDAS DE FORMULA I - Z =

EJ.	R ₉	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
134	C ₂ H ₅	2-CO ₂ C ₄ H ₉	H	H	H
135	CH ₃	4-CHCH ₂ C ₆ H ₅ CH ₃	H	H	H
136	CH ₃	2-CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H
137	C ₂ H ₅	4-CO ₂ CH ₃	H	H	H
138	CH ₃	2-CO ₂ H	H	H	H
139	CH ₃	4-NH ₂	H	H	H
140	C ₂ H ₅	4-NH ₂	H	4-NH ₂	H
141	CH ₃	4-NHC ₄ H ₉	H	4-NHC ₄ H ₉	H
142	C ₂ H ₅	4-NH- 	H	H	H

5

10

15

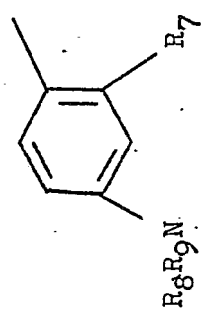
20

25

30

(cont.)

FTALIDAS DE FORMULA I - Z =

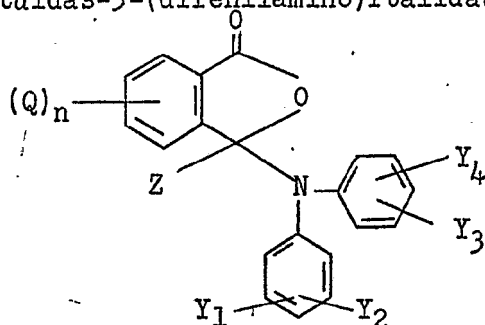


Ej.	R ₉	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
143	C ₂ H ₅	4-NHCOC ₄ H ₉	H	4-NHCOC ₄ H ₉	H
144	CH ₃	4-OC ₂ H ₅	H	H	H
145	CH ₃	H	H	H	H
146	C ₆ H ₅ CH ₂	4-OC ₂ H ₅	H	H	H
147	C ₂ H ₅	H	H	H	H
148	CH ₃	4-OC ₂ H ₅	H	H	H
149	C ₂ H ₅	4-NHCH(CH ₃) ₂	H	H	H

- REIVINDICACIONES -

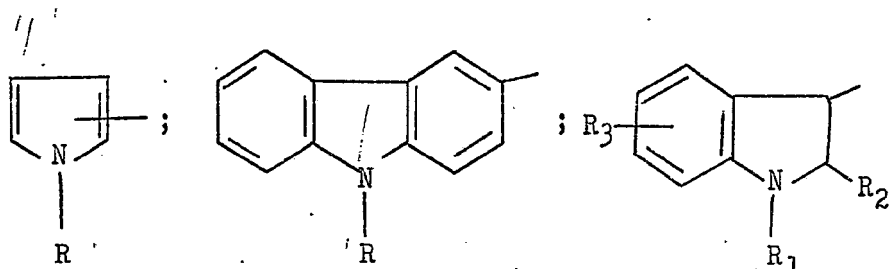
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar 3-substituidas-3-(difenilamino)ftalidas que tienen la fórmula I.



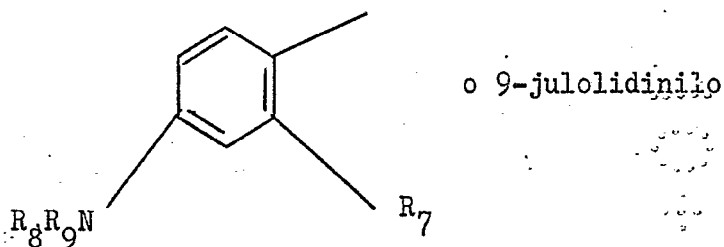
Fórmula I

15 en donde: Q es di-alquilamino inferior, nitro, halo o COX, en donde X es hidroxilo, benciloxi, alcoxi que tienen de 1 a 18 átomos de carbono o OM en donde M es un catión de metal alcalino, un catión de amonio o un catión de mono-,
20 di- o tri-alquilamonio que tienen de 1 a 18 átomos de carbono; n es 0; o 1 cuando Q es di-alquilamino inferior, nitro o COX; o de 1 a 4 cuando Q es halo; Y₁, Y₂, Y₃ e Y₄ son iguales o diferentes y son hidrógeno, halo, hidroxilo, alcoxi inferior, alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono, fenil-alquilo inferior, COOR₄ o NR₅R₆, en donde R₄ y R₅ son hidrógeno o alquilo inferior y R₆ es hidrógeno, alquilo inferior, cicloalquilo que tiene de 5 a 7 átomos de carbono, o alcanilo inferior; Z es



5

10



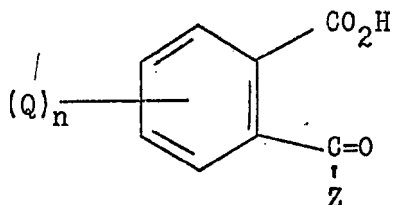
15

R es hidrógeno o alquilo no terciario que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; R₁ es hidrógeno, o alquilo no terciario que tiene de 1 a 18 átomos de carbono; R₂ es hidrógeno, fenilo o alquilo no terciario que tiene de 1 a 14 átomos de carbono; R₃ es hidrógeno, alquilo no terciario que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o alcoxi no terciario que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; R₇ es hidrógeno, halo, alquilo inferior, alcoxi inferior, o di-alquilamino inferior; R₈ es alquilo inferior; y R₉ es alquilo inferior, bencilo, fenilo o fenilo substituido con un grupo alquilo inferior o alcoxi inferior, caracterizado por preparar un compuesto en donde Q se limita a di-alquilamino inferior, nitro, halo y COX en donde X es hidroxilo, benciloxi o alcoxi que tiene de 1 a 18 átonos de carbono; a. haciendo reaccionar un ácido benzóico 2-substituido que tiene la fórmula II

20

25

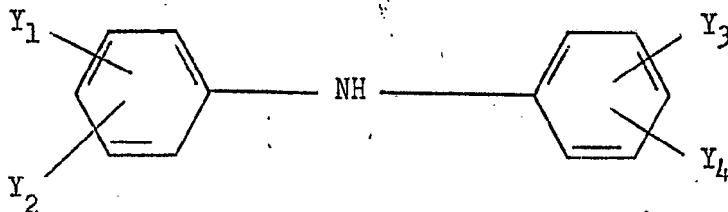
30



5

Formula II

con una diarilamina que tiene la fórmula III



10

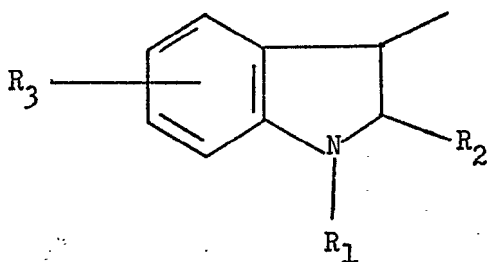
Fórmula III

en presencia de un anhídrido de un ácido alcanóico que
 tiene de 2 a 5 átomos de carbono y una base orgánica;
 teniendo Z, n, Y₁, Y₂, Y₃ e Y₄ en las fórmulas II y III
 los significados anteriormente dados y seleccionándose Q
 del grupo que consiste en di-alquilamino inferior, nitro,
 halo y COX, en donde X es hidroxilo, benciloxi o alcoxi que
 tienen de 1 a 18 átomos de carbono; b. haciendo reaccionar
 un ácido benzoico 2-sustituido que tiene la Fórmula II con
 cloruro de tionilo, oxiclорuro de fósforo, tricloruro de
 fósforo o pentacloruro de fósforo; y haciendo reaccionar
 el producto resultante con una diarilamina que tiene la
 Fórmula III en presencia de una base orgánica; o c. en
 caso de que Z sea

15

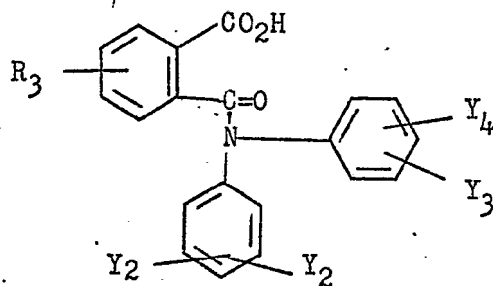
20

25



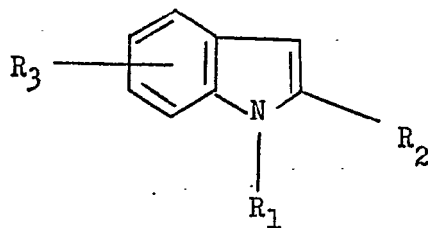
30

— haciendo reaccionar un ácido ftalámico que tiene la Fórmula IV



Fórmula IV

con un indol que tiene la fórmula V



Fórmula V

teniendo Q, n, Y₁, Y₂, Y₃, Y₄, R₁, R₂ y R₃ en las fórmulas IV y V los significados anteriormente dados; y si se desea obtener un compuesto en donde Q es COX, en donde X es benciloxi o alcoxi, o un compuesto en donde Q es OM, en donde M es un catión de metal alcalino, un catión de amonio o un catión de mono-, di-, o tri-alquilamonio que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, convirtiendo un compuesto obtenido en donde Q es COOH en el compuesto correspondiente.

2^a.— Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1^a, caracterizado por incorporar el compuesto producido en un sistema duplicador exento de papel carbón sensible a la presión, o un sistema marcador térmico que contiene el compuesto como una sustancia formadora de color.

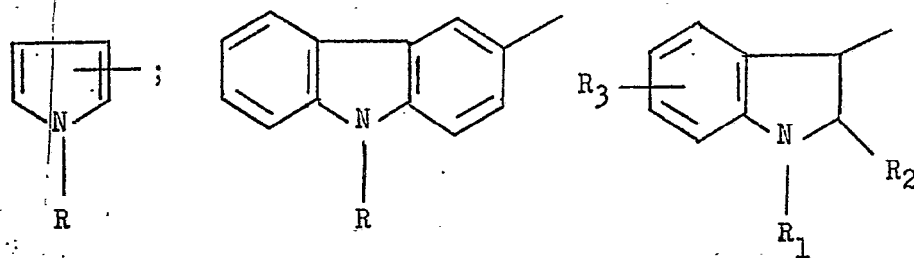
3^a.— Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2^a, caracterizado por el hecho de que el sis-

tema duplicador exento de papel carbón consiste de una hoja de soporte revestido en un lado de la misma con una capa de microcápsulas capaces de romperse al ejercer esta presión en las mismas, las cuales contienen una solución líquida de la substancia formadora de color.

4^a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2^a, caracterizado por el hecho de que el sistema marcador térmico consiste de una hoja de soporte revestida en un lado de la misma con una capa que contiene una mezcla de una substancia formadora de color y un agente revelador acético que se colocan de manera tal que la aplicación de color producirá una reacción formadora de marcas o señales de entre la substancia formadora de color y el agente revelador acídico.

5^a.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1^a, caracterizado por incorporar el compuesto producido en un sistema copiador hectográfico que consiste de una hoja de soporte revestida por un lado de la misma con una capa que contiene el compuesto como una substancia formadora de color, el compuesto se limita al caso en donde X es OM y M es un catión de metal alcalino, un catión de amonio, o un catión de trialquilamonio que tiene de 1 a 18 átomos de carbono.

6^a.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado por el hecho de que Z es

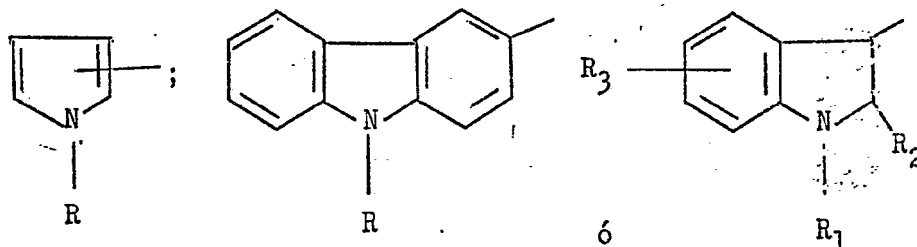


5

y Y_1, Y_2, Y_3 e Y_4 no incluyen fenil-alquilo inferior, $COOR_4$ ni NR_5R_6 .

10

7^a.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado por el hecho de que Z es

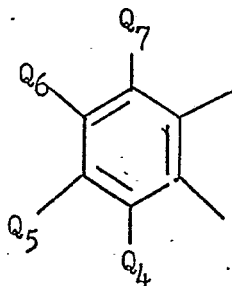


15

y por lo menos uno de Y_1, Y_2, Y_3 e Y_4 es fenil-alquilo inferior, $COOR_4$ ó NR_5R_6 .

20

8^a.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado por el hecho de que $(Q)_n$ en la Fórmula I es



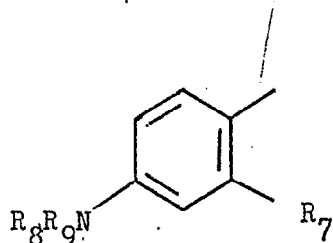
25

en donde: Q_4 es hidrógeno o halo; Q_5 es igual que Q_4 ; o di-alquilamino inferior o halo cuando Q_4, Q_6 y Q_7 cada uno es hidrógeno; Q_6 es igual que Q_4 ; o di-alquilamino in-

30

ferior o halo cuando Q_4 , Q_5 y Q_7 cada uno es hidrógeno; y Q_7 es igual que Q_4 ; y Z es

5



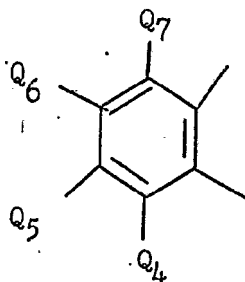
ó 9-julolidinilo

e Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4 no incluyen fenil-alquilo inferior, $COOR_4$ ni NR_5R_6 .

10

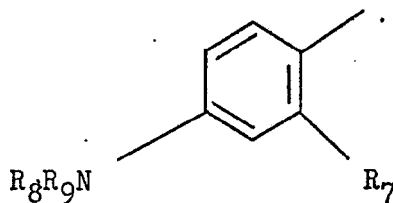
9ª.- Un procedimiento de conformidad con cualesquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por el hecho de que $(Q)_n$ de la Fórmula I es

15



en donde Q_4 es hidrógeno o halo; Q_5 es igual que Q_4 ; o di-alquilamino inferior, COX o halo cuando Q_4 , Q_6 y Q_7 cada uno es hidrógeno; Q_6 es igual que Q_4 ; o di-alquilamino inferior, COX o halo cuando Q_4 , Q_5 o Q_7 cada uno es hidrógeno; y Q_7 es igual que Q_4 ; y Z es

25



o 9-julolidinilo

30

y ni Q_5 ni Q_6 es COX o por lo menos uno de Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4 .

es fenilalquilo inferior, COOR₄ o NR₅R₆.

10^a.- Un procedimiento para preparar 3-substituidas-3-(difenilamino)ftalidas.

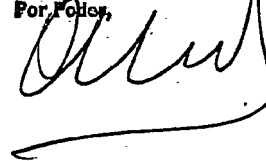
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ochenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 05.OCT.1978

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes



5

10

15

20

25

27098³⁰

FB.