



ESPAÑA

Concedida con los caracteres de prioridad internacional y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	467.393
FECHA DE PRESENTACION	28-2-1978

10 A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
773.180	1-3-1977	EE.UU.
868.583	11-1-1978	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C; B41M	

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 3-ARIL-3-HETERILFTALIDAS"

71 SOLICITANTE (S)
STERLING DRUG INC. (241731 Case 9/1013/B)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
90 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
Nathan Norman Crouse y Paul Joseph Schmidt

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.297)

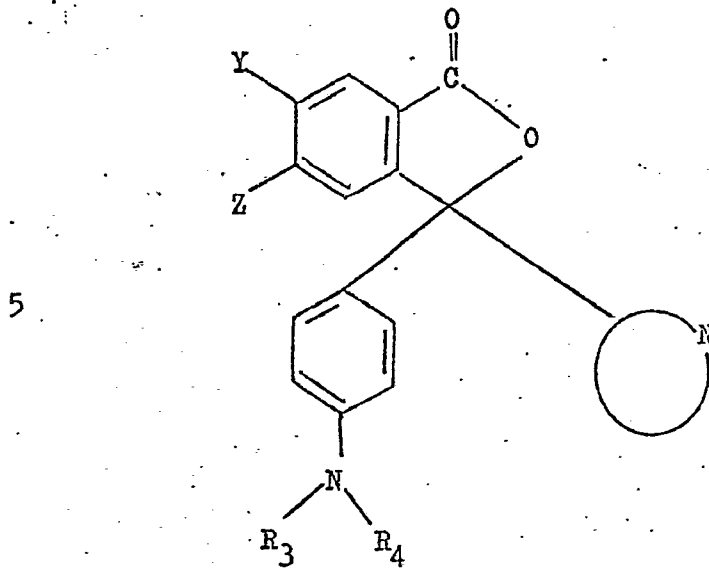
jga


Esta invención se relaciona con 3-aril-3-heteroaril-ftalidas y 3,3-bis(heteroaril)ftalidas útiles como precursores de color, particularmente en el ramo de duplicación de papel carbón tal como por ejemplo, en sistemas sensibles a la presión, en sistemas marcadores térmicos y en sistemas copiadores hectográficos o reproductores con alcohol; con los ácidos 2-(indolil-carbonil)benzóico substituidos y los ácidos 2-(pirrolil-carbonil)benzóicos, útiles como intermedios en los precursores de color de ftalida presentes; con los procedimientos para preparar las ftalidas y los ácidos benzóicos; y con los sistemas de duplicación sensibles a la presión, sistemas marcadores térmicos y sistemas copiadores hectográficos que contengan los mismos.

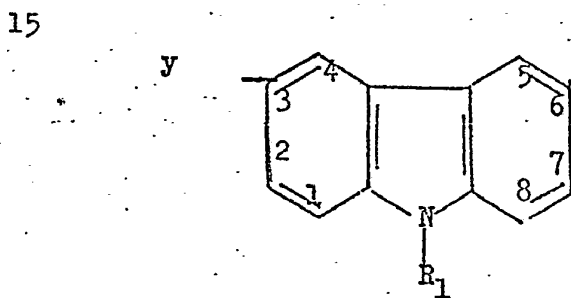
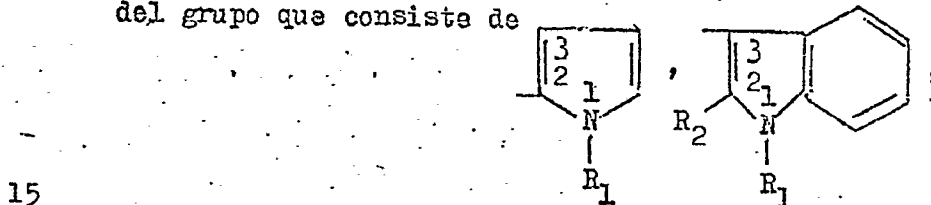
Se conocen varias clases de compuestos orgánicos de tipos estructurales ampliamente diversos que son útiles como precursores incoloros para sistemas de duplicación sin papel carbón. Entre las clases más importantes, se pueden enumerar las fenotiazinas, por ejemplo, azul de leuco-metilano de benzoi-lo; ftalidas con las cuales está relacionada esta invención, por ejemplo, lactona de violeta cristal; fluoranos, por ejemplo,

2'-anilino-6'-dietilaminofluoran y 2'-dibencilamino-6'-dietilaminofluoran; y varios otros tipos de precursores incoloros que se emplean en la actualidad en sistemas copiadores sin papel carbón comercialmente aceptados. Son típicos de muchos de estos sistemas, dados a conocer en el ramo anterior, aquellos descritos en las Patentes Norteamericanas Números 2,712,507, 2,800,457 y 3,041,289. Muchos de los formadores de color en el ramo anterior, adolecen de una o más desventajas tales como bajo poder tintóreo, estabilidad insatisfactoria a la luz, poca resistencia a la sublimación, poca susceptibilidad a la capacidad de copiar de la forma revelada en color en máquinas copiadoras normales, por ejemplo, una copiadora Xerox, y poca solubilidad en solventes orgánicos comunes, requiriendo por lo tanto, esta última desventaja, el uso de solventes especializados y costosos a fin de obtener soluciones microencapsulados de concentración suficiente para usarse en los sistemas copiadores sensibles a la presión.

La Patente Norteamericana Número 3,491,112 da a conocer en la parte más pertinente de la misma, una serie de ftalidas normalmente incoloras que se dice que son útiles como formadores de color en papel de copiar sensible a la presión que están representadas mediante la fórmula estructural

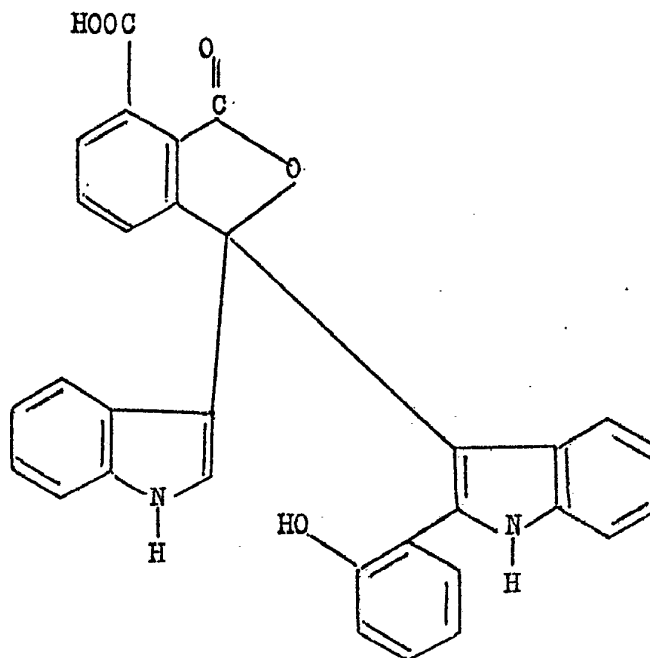


en donde  N es un radical heterocíclico que se selecciona del grupo que consiste de



20 en donde R_1 y R_2 son alquilo de C_1 a C_4 , fenilo e hidrógeno;
Z e Y son hidrógeno y dialquilamino en donde el alquilo es
alquilo de C_1 a C_4 , con la condición de que solamente uno de Z
e Y puede decirse que es dialquilamino mientras que el otro es
25 hidrógeno; y R_3 y R_4 son alquilo de C_1 a C_4 .

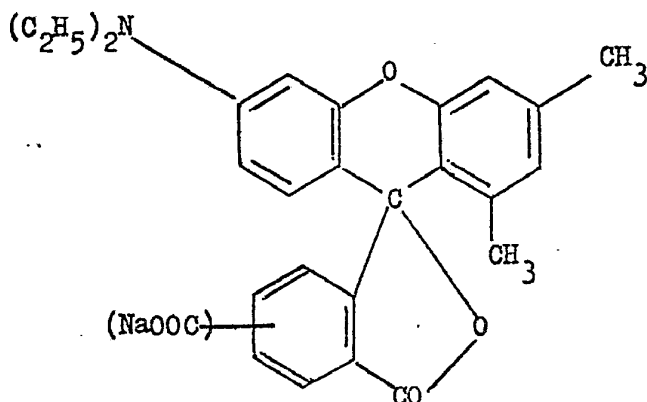
La Patente Norteamericana Número 3,779,753 da a conocer la ftalida que tiene la fórmula



que se dice que es útil como un agente de filtro óptico "en procedimientos fotográficos" para proteger un material fotosensible selectivamente expuesto de exposición adicional durante el tratamiento en presencia de la luz incidente.

La Patente Británica Número 1,427,318 da a conocer la interacción del anhídrido trimelítico y *m*-dietilaminofenol para obtener una mezcla del ácido 4-dietilamino-2-hidroxibenzo-fenon-2',4'-dicarboxílico y el isómero del ácido 2',5'-dicarboxílico correspondiente. La mezcla isomérica luego se hace interaccionar con 3,5-dimetilfenol en presencia de ácido sulfúrico, seguido por tratamiento con hidróxido de sodio a fin de

obtener el compuesto que tenga la estructura.



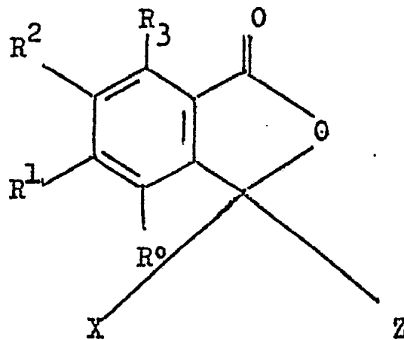
que se dice que es útil como un formador de color en un procedimiento de reproducción con alcohol.

La patente Norteamericana Número 3,509,174 da a conocer el 1,2-dimetil-3-(2-carboxibenzoil)indol que se dice que es un intermedio para una serie de 3,3-bis(3-indolil)ftalidas útiles como formadores de color en un papel de copiar sensible a la presión.

La presente invención proporciona las 3-aril-3-heteroarilftalidas novedosas entre 3-aril-3-indolilftalidas, 3-aril-3-pirrolilftalidas, 3-aril-3-carbazolilftalidas y 3,3-bis-(heteroaril)ftalidas, particularmente las 3,3-bis(indolil)ftalidas, que son útiles como formadores de color en sistemas duplicadores sensibles a la presión, en sistemas marcadores térmicos y en sistemas heterográficos o de reproducción con alcohol. Los compuestos revelan las imágenes coloreadas de poder tintóreo buena o excelente, y tienen las ventajas de estabilidad a la

luz mejorada, alta resistencia a la sublimación y solubilidad mejorada en solventes orgánicos comunes. Ciertas especies son también solubles en agua y alcoholes inferiores y por lo tanto, son de utilidad específica como formadores de color, en sistemas copiadores hectográficos o de reproducción con alcohol. La presente invención proporciona asimismo los ácidos 2-heteroarilcarbonilbenzoicos, útiles como intermedios a los formadores de color ftalida presentes.

Un aspecto de la presente invención estriba en las ftalidas novedosas, que son particularmente útiles como precursores incoloros en el ramo de duplicación sin papel carbón, marcado térmico y duplicación hectográfica, que son las 3-X-3-Z-4-R⁰-5-R¹-6-R²-7-R³-ftalidas que tienen la fórmula.

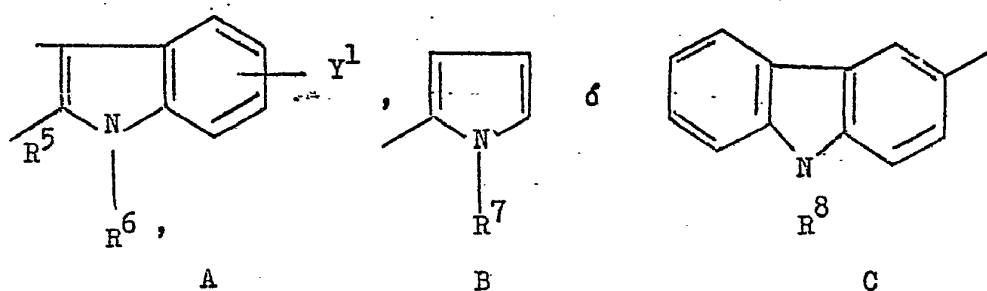


Fórmula I

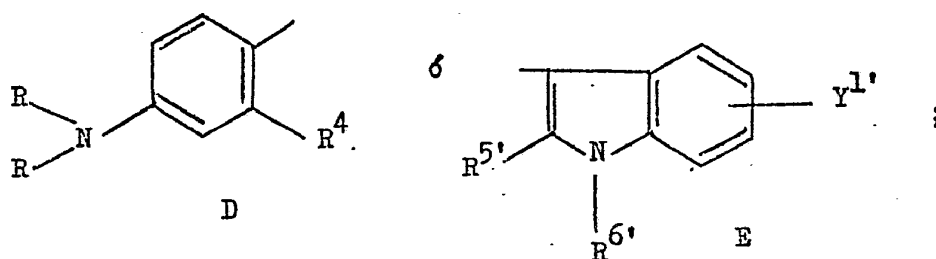
en donde R⁰, R¹, R² y R³ cada uno representa hidrógeno o halo, y cuando R⁰, R³ y uno de R¹ y R² cada uno es hidrógeno, el otro de R¹ y R² representan nitro, amino, acetamido, dialquilamino, en donde alquilo es alquilo de C₁ a C₄ no terciario o

$$\begin{matrix} \text{O} \\ \text{C-B} \end{matrix}$$
 en donde B representa $-\text{OY}$ o $-\text{N} \begin{matrix} / \text{Y}' \\ \backslash \text{Y}'' \end{matrix}$ en donde Y es hidrógeno, un catión de metal alcalino, un catión de amonio, un catión de mono-, di o trialquilamonio de C₁ a C₁₈, alquilo de

C₁ a C₁₈, alqueno de C₁ a C₁₈, bencilo o bencilo sustituido en el anillo de benceno del mismo mediante alquilo de C₁ a C₁₂, halo o alcoxi de C₁ a C₃; Y' es hidrógeno o alquilo de C₁ a C₁₈; Y'' es hidrógeno, alquilo de C₁ a C₁₈ o N,N-dialquilamino-alquilo de C₄ a C₁₂; X representa un radical monovalente que tiene la fórmula



en donde Z representa un radical monovalente que tiene la fórmula



en donde, en lo que antecede, R representa alquilo de C₁ a C₄ no terciario, bencilo o bencilo sustituido en el anillo de benceno, mediante uno o dos de halo o alquilo de C₁ a C₃, R⁴ representa acetamido, dialquilamino en donde el alquilo es alquilo de C₁ a C₄ no terciario, y cuando uno de R¹ o R² representa

cualesquiera de los sustituyentes de carboxi o carbonilo, R^4 además representa hidrógeno, alquilo de C_1 a C_3 , alcoxi, o halo de C_1 a C_4 , R^5 y $R^{5'}$ representan hidrógeno, alquilo de C_1 a C_3 o fenilo, R^6 y $R^{6'}$ representan hidrógeno, alquilo de C_1 a C_{18} , alquenilo de C_2 a C_4 , bencilo o bencilo substituido en el anillo de benceno mediante uno o dos de halo, o alquilo de C_1 a C_3 , R^7 y R^8 representan hidrógeno, alquilo de C_1 a C_3 o fenilo, e Y^1 e $Y^{1'}$ representan ninguno o uno o dos sustituyentes de alquilo de C_1 a C_3 , alcoxi de C_1 a C_3 , halo o nitro, en la porción bencenoide del radical de indolilo con las condiciones de que (i) X y Z puede representar ambos simultáneamente, residuos de indolilo monovalente solamente cuando por lo menos uno de R^1 y R^2 representa $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-B} \end{matrix}$ y (ii) X representa un residuo de pirrolilo o un residuo de carbozolilo solamente cuando Z representa un residuo de 2- R^4 -4-N-(R)₂-fenilo. Los sustituyentes Y^1 e Y^2 a los cuales se hace referencia, de preferencia están en la posición 5 ó 6 del anillo de indol.

En una modalidad específica de conformidad con la invención anteriormente citada de la Fórmula I, Z es un radical de la Fórmula D anterior y X es un radical de la Fórmula A, B y C anterior (a los cuales se hace referencia como Fórmulas III, IV y V, respectivamente).

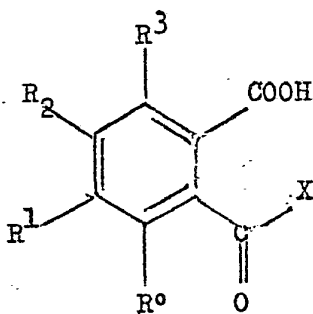
En una segunda modalidad específica de conformidad con la invención anterior de la fórmula I, X es un radical de la Fórmula A anterior y E es un radical de la fórmula E anterior (a la cual se hace referencia como Fórmula VI) en

donde los radicales de indolilo A y E pueden ser iguales o diferentes; R^0 y R^3 por lo menos uno de R^1 y R^2 representan hidrógeno y el otro representa $\overset{O}{C}-B$ en donde B representa $-OY -\delta$

$-N \begin{cases} Y' \\ Y'' \end{cases}$ en donde Y es hidrógeno, un catión de metal alcalino,

un catión de amonio, un catión de mono-, di- o tri-alquilamonio de C_1 a C_{18} , alquilo de C_1 a C_{18} , alqueno de C_1 a C_{18} , bencilo o bencilo substituido en el anillo de benceno del mismo mediante alquilo de C_1 a C_{12} , halo o alcoxi de C_1 a C_8 ; Y' es hidrógeno o alquilo de C_1 a C_{18} ; Y'' es hidrógeno, alquilo de C_1 a C_{18} , N,N-dialquilaminoalquilo de C_4 a C_{12} y $R^5, R^5', R^6, R^6', Y^1$ e $Y^{1'}$ cada uno tiene los mismos significados respectivos que se proporcionan en relación con la Fórmula I.

Esta invención se relaciona también con los ácidos 2-(X-carbonil)-3- R^0 -4- R^1 -5- R^2 -6- R^3 -benzóicos novedosos que son útiles como intermedios para los productos finales y que tienen la fórmula



Fórmula VII

en donde R^0 , R^1 , R^2 y R^3 cada uno representa hidrógeno, o halo y cuando R^0 , R^3 y uno de R^1 y R^2 son cada uno hidrógeno; el otro de R^1 y R^2 representa amino o carboxi; X representa un radical monovalente que tiene la Fórmula A ó B anterior en donde R^5 representa hidrógeno, alquilo de C_1 a C_3 o fenilo, R^6 representa alquilo de C_4 a C_{18} , alquenilo de C_2 a C_4 , bencilo o bencilo substituido en el anillo de benceno mediante uno o dos substituyentes de halo o alquilo de C_1 a C_3 que representa hidrógeno, alquilo de C_1 a C_3 solamente cuando Y^1 es otro que no sea hidrógeno y/o cuando uno de R^1 y R^2 es amino o carboxi; R^7 representa hidrógeno, alquilo de C_1 a C_3 o fenilo; e Y^1 representa ninguno o uno o dos de los substituyentes de alquilo de C_1 a C_3 , alcoxi de C_1 a C_3 , halo o nitro en la porción bencenoide del radical de indolilo. Los compuestos de la Fórmula VII cuando X son radicales A y B se denominan tal como en las Fórmulas VIII y IX, respectivamente.

La invención se relaciona también con un sistema duplicador sin papel carbón, sensible a la presión, un sistema marcador térmico o un sistema de copiar hectográfico que contiene con la substancia formadora de color, una 3-X-3-Z-4- R^0 -5- R^1 -6- R^2 -7- R^3 -ftalida de conformidad con la Fórmula I, tal y como se define en lo que antecede, y particularmente una hoja de transferencia sensible a la presión, adaptada para usarse con una hoja receptora que tiene una capa aceptora de electrones, consiste de una hoja de soporte revestida en un lado con una capa de microcápsulas que se rompen a la presión, conteniendo

do las microcápsulas una solución líquida de una substancia formadora de color que consiste de por lo menos un compuesto que tiene la fórmula I. La invención se relaciona también particularmente con 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 contiene por lo menos un compuesto formador de color que tiene la Fórmula I, y un agente revelador acídico 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 acídico.

Las modalidades preferidas anteriormente descritas son aquellas en donde el componente formador de color consiste de una 3-[2-R⁴-4-N(R)₂-fenil]-3-(1-R⁵-2-R⁶-5/6-Y¹-3-indolil)-4-R⁰-5-R¹-6-R²-7-R³-ftalida, en donde R, R⁰, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ e Y¹ tienen los significados respectivos iguales que se proporcionan en relación con la Fórmula III o una 3-(1-R⁵-2-R⁶-5/6-Y¹-3-indolil)-3-(1-R^{5'}-2-R^{6'}-5/6-Y^{1'}-3-indolil)-4-R⁰-5-R¹-6-R²-7-R³-ftalida, en donde R⁰, R¹, R², R³, R⁵, R⁶, R^{5'}, R^{6'}, Y¹ e Y^{1'} tienen los mismos significados respectivos que se proporcionan en relación con la Fórmula VI.

Un aspecto específico adicional de la invención estriba en un sistema copiator hectográfico o reproductor con alcohol que consiste de una hoja de transferencia revestida por un lado con una capa que contiene una substancia formadora de color que consiste de un compuesto de conformidad con lo

reivindicado en la Fórmula I, en donde R^0 , R^3 y uno de R^1 y R^2 son cada uno hidrógeno, el otro de R^1 y R^2 representa $\overset{O}{\underset{||}{C}}-OY$ en donde Y es hidrógeno, un catión de metal alcalino, un catión de amonio o un catión de mono-, di- o tri-alquilamonio de C_1 a C_{18} .

Tal 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 facilidad de preparación de los intermedios retenidos substituidos con cloro y debido a que los otros halógenos no ofrecen ventajas específicas con respecto al cloro. Sin embargo, los otros substituyentes de halo mencionados anteriormente son también satisfactorios.

Los términos "alcoxi de C_1 a C_4 " y "dialquilamino en donde alquilo es alquilo de C_1 a C_4 no terciario" representan grupos acíclicos saturados, que pueden ser de cadena recta o de cadena ramificada, tal como se ejemplifica mediante metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, butoxi secundario, isobutoxi, butoxi terciario, dimetilamino, dietilamino, etilmetilamino, dipropilamino, dibutilamino, isobutilmetilamino, y semejantes.

Tal y como se usa en la presente los términos "alquilo de C_1 a C_3 ", "alquilo de C_1 a C_{12} " y "alquilo de C_1 a C_{18} " representan radicales de hidrocarburo alifático monovalentes saturados de cadena recta o cadena ramificada incluyendo

metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, amilo, 1-metilbutilo, 3-metilbutilo, hexilo, isohexilo, heptilo, isohexilo, octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, nonilo, 3-etilheptilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, 1,3,5-trimetilhexilo, 1,5-dimetil-4-etilhexilo, 5-metil-2-butilhexilo, 2-propilnonilo, 2-butiloctilo, 2-pentilnonilo, 1,2-dimetilhexadecilo, y semejantes.

Tal como se usa en la presente el término "catión de metal alcalino" incluye cationes de litio, sodio y potasio.

El término "catión de alquilamonio de C_1 a C_{18} " incluye cationes de amonio substituidos mediante de 1 a 3 grupos alquilo, tal como se ha descrito en lo que antecede. Los grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes siempre y cuando 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, trietilamonio, N-etil-N,N-diisopropilamonio, tributilamonio, di-n-butil-n-octilamonio y semejantes.

Los términos "alcoxi de C_1 a C_8 " y "alcoxi de C_1 a C_{18} " incluyen grupos saturados, acíclicos, de cadena recta o de cadena ramificada tales como metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, butoxi secundario, isobutoxi, butoxi terciario, 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-octadeciloxi, 1-metilpentiloxi, 2,2-dimetilbutiloxi, 2-metilhexiloxi, 1,4-dimetilpentiloxi, 3-etilpentiloxi, 2-metilheptiloxi, 1-etilhexiloxi, 2-propilpentiloxi, 2-metil-3-etilpentiloxi, 1,3,5-trimetilhexiloxi, 1,5-dimetil-4-etilhexiloxi, 5-metil-2-butylhexiloxi, 2-propilnoniloxi, 2-butiloctiloxi, 1,1-dimetilundeciloxi, 2-pentilnoniloxi, 1,2-dimetiltetradeciloxi, 1,1-dimetilpentadeciloxi y semejantes.

El término "N,N-dialquila,inoalquilo de C₄ a C₁₂" incluye grupos alquilo de cadena ramificada y recta que pueden ser iguales o diferentes siempre y cuando el número total de átomos de carbono no sea menor de cuatro ni mayor de doce. Como ejemplos se pueden mencionar 2-dimetilaminoetilo, dietilaminometilo, 3-dimetilaminopropilo, 1-dimetilamino-2-propilo, 3-dietilaminopropilo, 1-dietilamino-2-propilo, 2-dipropilaminoetilo, 2-di-i-propilaminoetilo, 3-dipropilaminopropilo, 3-dimetilaminopropilo, 4-dietilamino-n-butilo, 3-di-butylaminopropilo, 4-dimetilamino-n-butilo, 5-dietilaminopentilo, 5-dipropilaminopentilo, 6-dimetilamino-n-hexilo, 6-dietilamino-6-etilhexilo, 4-dibutylamino-n-butilo, 8-dimetilamino-n-octilo, 8-dietilamino-n-octilo, 10-dimetilamino-n-decilo, 5-dipropilamino-2-pentilo y semejantes.

Tal y como se usa en la presente el término "alqueni-
lo de C₁ a C₁₈" significa un radical alifático monovalente que posee un solo enlace doble, por ejemplo etenilo (o vinilo), 2-propenilo (o alilo), 1-metiletenilo (o isopropenilo),

2-metil-2-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-metil-2-butenilo, 2-metil-1-butenilo, (isoamilenilo), 3-metil-1-butenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 2-heptenilo, 1-octenilo, 1-hexadecenilo, 9-octadecenilo, 9-decenilo, 1-metil-4-butenilo, 4-pentenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-3-propenilo, 10-undecenilo y semejantes.

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

Los compuestos novedosos de la Fórmula I anteriormente citadas, son esencialmente incoloros en la forma ilustrada. Cuando se pone en contacto con un medio ácido, por ejemplo gel de sílice o uno de los tipos que se emplean por lo general en los sistemas de duplicación sin papel carbón sensibles a la presión tales como resinas fenólicas o arcilla sinton, los compuestos de la Fórmula I desarrollan un color anaranjado-rojo hasta verde adoptando una imagen de color negrusca-púrpura de poder tintóreo de buena a excelente y que posee excelente estabilidad a la luz, excelente resistencia a la sublimación y excelente capacidad de copiar xerográfica. Los compuestos

por lo tanto, son altamente apropiados para usarse como precursores incoloros, es decir, sustancias formadoras de color en sistemas de duplicación sin papel carbón sensibles a la presión. Los colores violeta más oscuros y los colores azulado a negro se pueden usar solos como formadores de color para producir imágenes que son capaces de copiarse fácilmente, mientras que los colores rojo, verde y azul pueden usarse como matizadores mezclados con otros formadores de color para producir imágenes de un tono neutral que deseablemente pueden copiarse fácilmente por medios xerográficos. Además, los compuestos de la Fórmula I, en particular aquellos en donde uno de R^1 y R^2 repre-

senta $\overset{O}{\parallel}C-B$, en donde B representa $-OY$ ó $-N \begin{matrix} / & Y' \\ & \backslash \\ & Y'' \end{matrix}$ en donde Y es

alquilo de C_1 a C_{18} , alquenilo de C_1 a C_{18} , bencilo o bencilo substituido en el anillo de benceno del mismo mediante alquilo de C_1 a C_{12} , halo o alcoxi de C_1 a C_8 ; Y' es hidrógeno o alquilo de C_1 a C_{18} ; Y'' es hidrógeno, alquilo de C_1 a C_{18} o N,H-di-alquilaminoalquilo de C_4 a C_{12} , tienen solubilidad mejorada y solventes orgánicos comunes y económicos, tales como esencias minerales inodoras, queroseno, aceites vegetales y solventes semejantes; aquellos en donde uno de R^1 y R^2 es un catión de metal alcalino, un catión de amonio o una sal de catión de monodi, o tri-alquilamonio de C_1 a C_{18} el grupo carboxi, son solubles en agua y los alcanoles inferiores evitando de esta manera la necesidad de solventes más costosos, especializados, tales

como los bifenilos polihalogenados o alquilados que se han usado por lo general para preparar soluciones microencapsuladas de formadores de color del ramo anterior.

Los compuestos de esta invención pueden incorporarse en cualesquiera de los sistemas comercialmente aceptados conocidos en el ramo de duplicación sin papel carbón. Una técnica típica para esta aplicación es la siguiente. Las soluciones que contienen uno o más compuestos del precursor incolor de la Fórmula I, opcionalmente mezcladas con otros formadores de color, en solventes apropiados, se microencapsulan mediante procedimientos bien conocidos, por ejemplo, como se describe en la Patente Norteamericana Número 3,649,649. Las microcápsulas en el lado de reverso de una hoja de transferencia, con la ayuda de un aglutinante apropiado y la hoja de transferencia revestida se arman luego en un conjunto con el lado revestido con la microcápsula en contacto con una hoja receptora revestida con una substancia aceptora de electrones, por ejemplo, arcilla silton o una resina fenólica. La aplicación de presión al conjunto tal como aquella ejercida mediante una aguja, una máquina de escribir u otro forma de escritura o impresión, ocasiona que las cápsulas en el lado de reverso se rompan. La solución del formador de color liberada de las microcápsulas rotas fluye hacia la hoja receptora y, al ponerse en contacto con el medio ácido en la misma, forma imágenes de color anaranjado a rojo hasta violeta a negro, de buen poder tintóreo. Desde luego es evidente que pueden

utilizarse variaciones en este método de aplicación. Por ejemplo, la hoja receptora en un conjunto puede revestirse alternativamente con los compuestos presentes y el agente de revelado ácido puede colocarse en microcápsulas aplicadas en el lado de reverso de la hoja superior en el conjunto; o la hoja receptora puede revestirse con una mezcla que contiene tanto el agente de revelado ácido como el formador de color microencapsulado.

Se ha encontrado asimismo que cuando los compuestos de la Fórmula I se mezclan íntimamente con un agente de revelado ácido del tipo empleado generalmente en papeles térmicos, tales como aquellos descritos en la Patente Norteamericana Número 3,539,375, es decir, papeles que producen una imagen coloreada cuando se ponen en contacto con una aguja calentada o un tipo calentado, por ejemplo, bisphenol A, el calentamiento de la mezcla produce una imagen coloreada de tonos variables desde anaranjado a roja hasta violeta a negro, dependiendo del compuesto específico de la invención empleado. La capacidad de los compuestos de la Fórmula I para formar un color intenso cuando se calientan mezclados con un agente de revelado ácido tal como Bisphenol A, los hace útiles en sistemas marcadores de papel térmico, ya sea cuando se prepara un original o una copia duplicada, poniendo en contacto el papel térmico con una aguja calentada 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 los alcanoles inferiores pueden incorporarse en cualesquiera de los sistemas de copiar comerciales hectográficos o de reproducción con alcoholes, tales como aquellos descritos en la Patente Británica Número 1,427,318. En estos sistemas, una hoja de transferencia revestida en un lado con una capa conteniendo uno o más formadores de color solubles en agua o en alcohol inferior de la Fórmula I, se coloca con su superficie revestida contra una superficie de un papel maestro que luego se mecanografía, se escribe o se marca, ocasionando la transferencia del revestimiento como una imagen invertida esencialmente incolora hacia el papel maestro en los puntos en donde se han prensado juntas la hoja de transferencia y el papel maestro. El papel maestro luego se coloca en contacto con una sucesión de hojas de papel humedecidas con un fluido de reproducción con alcoholes 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 imagen coloreada de anaranjado a rojo hasta de violeta a negro, que duplica el mecanografiado o escritura original sobre el papel maestro.

Las 3-X-3-Z-4-R⁰-5-R¹-6-R²-7-R³-ftalidas de la Fórmula I, en donde R⁰, R¹, R² y R³ cada uno representa hidrógeno o halo y cuando R⁰, R³ y uno de R¹ y R² son cada uno hidrógeno y el otro representa nitro, dialquilamino o carboxi,

se obtienen haciendo interaccionar aproximadamente una cantidad equimolar del ácido 2-(X-carbonil)-3-R⁰-4-R¹-5-R²-6-R³-benzónico apropiado de la Fórmula VII con la 3-R⁴-N,N-(R)₂-anilina apropiada o un 1-R⁶'-2-R⁵'-Y¹'-indol. La reacción se lleva a cabo convenientemente en presencia de un anhídrido de un ácido alcanóico que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, por ejemplo, anhídrido acético a una temperatura dentro de la escala de 10° a 140° C. durante de aproximadamente treinta minutos a dieciocho horas. La 3-X-3-Z-4-R⁰-5-R¹-6-R²-7-R³-ftalida obtenida 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, por ejemplo, un alcohol inferior o hidrocarburo de bajo peso molecular, por ejemplo, alcohol isopropílico o hexano a fin de efectuar la precipitación de la ftalida. Alternativamente, la mezcla de reacción puede vaciarse en una base acuosa o una base acuosa puede añadirse a la mezcla de reacción, por ejemplo, hidróxido de amonio diluido, hidróxido de sodio o carbonato de sodio y la ftalida se extrae con un solvente orgánico, por ejemplo, benceno o tolueno, seguido por evaporación del solvente orgánico, dejando el producto como un residuo. La ftalida, una vez que se ha aislado, puede purificarse por medios convencionales tales como trituración o recristalización a partir de un solvente apropiado. En un segundo método alternativo, la mezcla de

reacción puede añadirse a un ácido acuoso, por ejemplo, ácido clorhídrico diluido y el pH se ajusta mediante la adición de un álcali diluido, por ejemplo, hidróxido de amonio acuoso diluido o una sal alcalina, por ejemplo acetato de sodio y el producto se filtra o se extrae tal y como se describe en lo que antecede.

Las 3-(1-R⁶-2-R⁵-5/6-Y¹-3-indolil)-3-(1-R^{6'}-2-R^{5'}-5/6-Y^{1'}-3-indolil)-4-R⁰-5-R¹-6-R²-7-R³-ftalidas de la Fórmula VI, en donde los residuos de indol son iguales, se pueden preparar haciendo interaccionar un anhídrido 3-R⁰-4-R¹-5-R²-6-R³-ftálico correspondiente, v. gr., anhídrido trimelítico con aproximadamente dos proporciones moleculares del 1-R⁶-2-R⁵-Y¹-indol apropiado. La reacción se lleva a cabo convenientemente en presencia de un anhídrido de un ácido alcanóico que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, por ejemplo anhídrido acético, a una temperatura dentro de la escala de 10° a 140°C., pero deseablemente a temperatura dentro de la escala de 75° a 140°C. a fin de obtener la 3-(1-R⁶-2-R⁵-5/6-Y¹-3-indolil)-3-(1-R^{6'}-2-R^{5'}-5/6-Y^{1'}-3-indolil)-5/6-carboxiftalida. Las ftalidas se aíslan de manera semejante a aquella indicada en la primera manera de síntesis descrita en lo que antecede.

Las 3-X-3-Z-5/6-aminoftalidas de la Fórmula I, se pueden preparar reduciendo la 3-X-3Z-5/6-nitro-ftalida correspondiente. La reducción se lleva a cabo convenientemente en un medio ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico usando un agente reductor de sal de metal, por ejemplo, cloruro estannoso, a

una temperatura dentro de la escala de 0° a 80°C., pero deseablemente una temperatura dentro de la escala de 50° a 80°C. La ftalida deseada se recoge mediante filtración y se purifica por medios convencionales, por ejemplo recristalización a partir de un solvente apropiado después de una extracción con álcali acuoso.

La 3-X-3-Z-5/6-acetamidofthalida de conformidad con la Fórmula I, se puede obtener convenientemente haciendo interaccionar el compuesto apropiado de la Fórmula VII, en donde uno de R¹ y R² es amino y el otro y cada uno de R⁰ y R³ son hidrógenos, con aproximadamente una cantidad equimolar de una 3-R⁴-N,N-(R)₂-anilina apropiada o un 1-R^{6'}-2-R^{5'}-Y^{1'}-indol, en presencia de por lo menos dos proporciones moleculares de anhídrido acético. El producto se aísla añadiendo agua y álcali diluido en la mezcla de reacción y el producto se extrae con un solvente orgánico, por ejemplo benceno o tolueno, seguido mediante evaporación del solvente orgánico dejando la ftalida como un material cristalino.

Las 3-X-3-Z-5/6-COXY-ftalidas de la Fórmula I en donde Y es una alquilo de C₁ a C₁₈, un alquenilo de C₁ a C₁₈, un bencilo o un bencilo substituido en el anillo de benceno del mismo mediante alquilo de C₁ a C₁₂, halo o alcoxi de C₁ a C₈, se obtiene haciendo interaccionar una 3-X-3-Z-5/6-COOH-ftalida con un agente de alquilación apropiado, por ejemplo, dimetilsulfato, dietilsulfato o Y-halógeno, v. gr., yoduro de etilo, bromuro de butilo, cloruro de alilo, bromuro de octilo, bromuro

de hexadecilo o bromuro de bencilo, en un diluyente inerte, por ejemplo acetona, N,N-dimetilformamida o hexametilfosforamida, en presencia de una sal de metal alcalino, particularmente, un hidróxido o carbonato de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio o carbonato de potasio. La reacción se lleva a cabo convenientemente a una temperatura dentro de la escala de 10° a 100°C. durante aproximadamente una a tres horas. La 3-X-3-Z-5/6-COXY-ftalida obtenida de esta manera se aísla añadiendo la mezcla de reacción a agua con extracción subsecuente en y aislamiento subsecuente de un solvente aromático, por ejemplo, benceno o tolueno. La capa orgánica se separa, se seca sobre un agente secante, apropiado seguido por evaporación del solvente orgánico dejando la ftalida como un residuo. El producto una vez que se ha aislado puede purificarse por medios convencionales, tales como trituración o recristalización a partir de un solvente apropiado.

Las 3-X-3-Z-5/6-COXY'Y"-ftalidas de la Fórmula I, se obtienen amidando la 3-X-3-Z-5/6-COOH-ftalida correspondiente o el derivado funcional carboxílico correspondiente apropiado de la misma, la 3-X-3-Z-5/6-COXY-ftalida, con la Y'Y"NH-amina apropiada, por ejemplo, 3-(di-n-butilamino) propilamina. La reacción se lleva a cabo convenientemente de manera opcional en presencia de un diluyente inerte o en ausencia de un diluyente inerte a una temperatura dentro de la esca-

la de 90° a 150°C. durante aproximadamente cinco horas. La ftalida obtenida de esta manera, puede aislarse añadiendo la mezcla de reacción a agua y el producto se extrae con un solvente orgánico, por ejemplo, benceno o tolueno. La capa orgánica se separa y se evapora o se destila al vacío para dejar el producto como un residuo o un aceite.

Las 3-X-3-Z-5/6-COOY-ftalidas en donde Y es un catión de metal alcalino, un catión de amonio o un catión de mono-, di- o trialquilaronio se obtienen haciendo interaccionar la 3-X-3-Z-5/6-COOH-ftalida apropiada con aproximadamente una cantidad equimolar de una sal de metal alcalina apropiada, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio, hidróxido de amonio o una amina primaria apropiada, por ejemplo 1,1,3,3-tetrametilbutilamina. La reacción se lleva a cabo convenientemente en un diluyente inerte, por ejemplo, acetona, a una temperatura dentro de la escala de 10° a 50°C. durante aproximadamente cinco minutos hasta una hora. La ftalida obtenida de esta manera se aísla mediante dilución del medio de reacción con un solvente miscible en donde es insoluble el producto, por ejemplo, hidrocarburos de bajo peso molecular tales como hexano, a fin de llevar a cabo la precipitación del producto. La ftalida una vez que se ha aislado puede purificarse por medios convencionales tales como trituración o recristalización a partir de un solvente apropiado.

Los ácidos 2-X-carbonil-3-R⁰-4-R¹-5-R²-6-R³-benzóicos conocidos y novedosos de la fórmula VII, se pueden preparar de

manera semejante, haciendo interaccionar un anhídrido de 3-R⁰-4-R¹-5-R²-6-R³-ftálico con un 1-R⁶-2-R⁵-Y¹-indol, un 1-R⁷-pirrol o un 9-R⁸-carbazol en donde R⁰, R¹, R², R³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e Y¹ cada uno tiene el mismo significado que se proporciona en relación con la Fórmula VII, usualmente en presencia de un ácido de Lewis, por ejemplo cloruro de aluminio, o cloruro de zinc, y con un diluyente tal como benceno, tolueno, xilenc, clorobenceno, 1,2-dicloroetano u *o*-diclorobenceno a una temperatura de aproximadamente 0 a 150°C. La reacción convenientemente se lleva a cabo en tolueno en presencia de cloruro de aluminio a temperatura de aproximadamente 0° a 25°C. Alternativamente, los indoles más reactivos se pueden hacer interaccionar en ausencia de un ácido de Lewis calentando simplemente los reactivos juntos en un solvente inerte, a temperatura de aproximadamente 80° a 150°C. Los ácido 2-(X-carbonil)-3-R⁰-4-R¹-5-R²-6-R³-benzúico en donde se usan los ácidos de Lewis en su preparación, se aislan añadiendo agua a la mezcla de reacción o la mezcla de reacción al agua o a ácido mineral diluido, por ejemplo, ácido clorhídrico y separando subsecuentemente la capa orgánica. El producto se extrae de la capa orgánica con una solución alcalina acuosa diluida y se precipita mediante la adición de un ácido mineral, por ejemplo ácido clorhídrico. El ácido benzúico se recoge mediante filtración y puede purificarse por medios convencionales, pero por lo general se seca y se usa tal y como está. Alternativamente, en el caso en donde se utilizan los indoles más reactivos, se prefiere no usar

un ácido de Lewis y los ácidos 2-(X-carbonil)-3-R⁰-4-R¹-5-R²-6-R³-benzónico se obtiene enfriando la mezcla de reacción a temperatura ambiente y recogiendo el producto mediante filtración. El producto una vez que se ha aislado puede purificarse por medios convencionales, pero de preferencia el ácido benzónico se seca y se usa tal y como está.

Los ácidos 2-(X-carbonil)-5/6-aminobenzónicos de la Fórmula VII se obtienen reduciendo el ácido 2-(X-carbonil)-5/6-nitrobenzónico correspondiente. La reducción se lleva a cabo convenientemente en un medio ácido, por ejemplo, ácido clorhídrico usando un agente reductor de sal de metal, por ejemplo cloruro estanoso, a una temperatura dentro de la escala de 0° a 80°C., pero de preferencia a una temperatura dentro de la escala de 50° a 80°C. El ácido benzónico deseado se recoge mediante filtración y se purifica si se desea, por medios convencionales, pero de preferencia se seca y se usa tal y como está.

Desde luego se apreciará que la reacción del anhídrido ftálico no simétricamente sustituido, con un indol, pirrol o carbazol, puede producir isómeros o una mezcla de isómeros de los ácidos 2-(heteroarilcarbonil)benzónicos. Por ejemplo, la reacción de un anhídrido ftálico 4-sustituido con un indol, pirrol o carbazol puede producir ya sea un ácido 2-(heteroarilcarbonil)benzónico 4- o 5-sustituido o una mezcla de los mismos. De manera semejante, un anhídrido ftálico 3-sustituido puede producir ya sea un ácido 2-(heteroarilcarbonil)benzónico 3-sustituido o 6-sustituido o una mezcla de estos. Las mez-

clas de los ácidos 2-(heteroarilcarbonil)benzóicos isoméricos, pueden separarse por medios convencionales, tales como cristalización fraccionada o cromatografía. Alternativamente, las mezclas isoméricas pueden hacerse reaccionar directamente con las 3-R⁴-N,N-(R)₂-anilinas apropiadas o los 1-R^{6'}-2-R^{5'}-5/6-Y^{1'}-indoles para producir mezclas isoméricas de las ftalidas de la Fórmula I. Por lo tanto, la reacción de una mezcla de ácidos 2-(heteroarilcarbonil)-benzóicos 4- y 5-substituidos con una 3-R⁴-N,N-(R)₂-anilina o un 1-R^{6'}-2-R^{5'}-5/6-Y^{1'}-indol producirá una mezcla de ftalidas 5- y 6-substituidas. Las mezclas de ftalidas, si se desean pueden separarse por medios convencionales o simplemente o de manera preferida se usan como mezclas en la práctica de esta invención. A través de esta solicitud cuando hay posibilidad de que se formen productos isoméricos diferentes, se adopta la nomenclatura 4/5, 5/6 y así sucesivamente dando a entender que el producto obtenido o reivindicado es una mezcla de los isómeros.

Los indoles, los indoles substituidos, pirrol, los pirroles substituidos, carbazol y carbazoles substituidos, que se requieren como intermedios para la preparación de los intermedios del ácido carbonilbenzóico de las Fórmulas VIII, VIII y IX y para los productos finales de las Fórmulas I, III, IV, V y VI, forman una clase de compuestos antigua y bien conocida, que se obtienen fácilmente mediante procedimientos convencionales ya conocidos en el ramo. Los siguientes compuestos son ejemplarios de indoles, pirroles y carbazoles útiles en la

práctica de esta invención: indol, 1-metilindol, 2-metilindol, 1,2-dimetilindol, 1-etil-2-metilindol, 2-fenilindol, 1-propil-2-metilindol, 1-bencil-2-metilindol, 1-butil-2-metilindol, 1-octil-2-metilindol, 2-etil-5-metilindol, 1-bencil-5-fluorindol, 1-metil-6-nitroindol, 5-metoxi-1-butilindol, 1-alil-2-metilindol, 1,2-dimetil-5-nitroindol, 1-(4-clorobencil)-2-metil-5-nitroindol, 2-etilindol, 2-etil-1-metilindol, 1-isopropilindol, 2-isopropilindol, 1-metil-5-bromo-6-nitroindol, 2,5,6-trimetilindol, 1-isobutil-2-metilindol, 6-bromo-2-metilindol, 1-hexilindol, 1-(2,5-dimetilbencil)-2-metilindol, 2-propilindol, 6-cloro-2-fenilindol, 1-(2-etilhexil)-2-metilindol, 1-(2,6-diclorobencil)-2-metilindol, 1-vinil-2-metilindol, 2-etil-6-metilindol, 6-fluor-1-bencilindol, 1-(4-bromobencil)-2-isopropilindol, 1-(3-clorobencil)-2-etilindol, 5-cloro-1-bencilindol, 1-(2-fluobencil)-2-metilindol, 5-yodo-1-(1-metilhexil)-indol, 5,6-dimetoxiindol, 1-(2-metilbencil)-2-metilindol, 5,6-dicloro-2-fenilindol, 1-isoamilindol, 1- $\left[3-(2\text{-metil})-1\text{-propenil}\right]$ -2-metoxiindol, pirrol, N-metilpirrol, N-etilpirrol, N-propilpirrol, N-isopropilpirrol, N-fenilpirrol, carbazol, 9-metilcarbazol, 9-etilcarbazol, 9-propilcarbazol, 9-isopropilcarbazol, y 9-fenilcarbazol.

Las $3-R^4-N,N-(R)_2$ -anilinas, que se requieren para hacerse interaccionar con los ácidos $2-(X\text{-carbonil})-3-R^0-4-R^1-5-R^2-6-R^3$ -benzóicos de la Fórmula VII para obtener las $3-X-3-\left[2-R^4-4-N(R)_2\text{-fenil}\right]-4-R^0-5-R^1-6-R^2-7-R^3$ -ftálicas de la Fórmula II, forman una clase de compuestos antigua bien cono-

cida y pueden obtenerse fácilmente por medio de procedimientos convencionales bien conocidos en el ramo. Las siguientes anilinas se ejemplifican los compuestos que quedan dentro del alcance de la Fórmula Z-H que son útiles en la práctica del paso en los procedimientos de esta invención para producir las ftalidas anteriormente citadas de la Fórmula II: N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina, N,N-dibutilanilina, N,N-diethyl-3-etoxianilina, N,N-diethyl-m-anisidina, N,N-dimetilanilina, N-bencil-N-etilanilina, N,N-diethyl-m-toluidina, N,N-diethylanilina, N-etil-N-metilanilina, N-bencil-N-metilanilina, N-bencil-N-propilanilina, N,N-dimetil-3-bromoanilina, N,N,N',N'-tetraisopropil-m-fenilendiamina, N,N-dibutil-3-fluoranilina, N,N-diethyl-2-metoxi-3-cloroanilina, N-bencil-N-metil-3-etilanilina, N,N,N'-tetra-sec-butil-m-fenilendiamina, N-bencil-N-butyl-3-yodoanilina, N,N-diisopropil-3-cloroanilina, N-bencil-N-sec-butilanilina, N,N-di-sec-butilanilina, N,N-diethyl-3-isopropilanilina, N,N-diisobutilanilina, N,N-diethyl-2-propoxianilina, N,N-dipropilanilina, N-isopropil-N-metilanilina, N-metil-N-propilanilina, N,N,N',N'-tetrabutyl-m-fenilendiamina, N,N-dipropil-o-anisidina, N-isobutil-N-etilanilina, N,N,N',N'-tetraetil-m-fenilendiamina, N-propil-N-etilanilina, N,N-diethyl-2-etoxianilina, N-bencil-N-sec-butyl-2-propoxianilina, y N,N-dimetil-m-toluidina.

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

Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente la invención sin limitar esta, sin embargo, a los mismos.

Ejemplo 1

A. A una suspensión agitada de 22.5 gramos (0.15 moles) de anhídrido ftálico y 61.0 gramos (0.30 moles) de 1-etil-2-metilindol activo al 77.5 por ciento en 120 mililitros de dicloruro de etileno se enfriaba a temperatura de 0° a 5°C. por medio de un baño de hielo, se añadieron porciones pequeñas de 32.0 gramos (0.24 moles) de cloruro de aluminio. La mezcla se mantuvo a temperatura de 0° a 5°C. durante 15 minutos adicionales, se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Luego se añadieron a la mezcla de reacción 240 mililitros de agua y la capa de dicloruro de etileno se separó de la capa acuosa acídica. La capa orgánica se extrajo con 600 mililitros de hidróxido de sodio acuoso al 3.5 por ciento. El extracto alcalino se acidificó con ácido clorhídrico diluido y el sólido separado se recogió, se lavó con agua y se secó para obtener 24.0 gramos del ácido 2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil]benzóico (Fórmula VIII: $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$; $R^5=CH_3$; $R^6=CH_2CH_3$), un sólido levemente color rosa que tiene una temperatura de fusión de 184° a 185°C.

B. Una mezcla de 12.28 gramos (0.04 moles) de ácido 2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil]benzóico, que se prepara tal y como se describe en la parte A anterior, 10.7 gramos (0.04

moles) de N,N,N',N'-tetraetil-m-fenilendiamina activa al 90 por ciento y 6.0 mililitros de anhídrido acético se agitó a temperatura ambiente durante diecisiete horas. La mezcla de reacción se diluyó con 26.0 mililitros de etanol, se agitó y se filtró. El sólido que se separó se lavó con éter de dietilo y se secó para rendir 11.8 gramos de 3- \sqrt 2,4-bis(diethylamino)fenil \sqrt 3-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$; $R=R^6=CH_2CH_3$; $R^4=N(CH_2CH_3)_2$; $R^5=CH_3$), un material cristalino blanco que se fundió a temperatura de 139° a 140°C. El espectro infrarrojo mostró una banda significativa a 1760 centímetros⁻¹ (C=O; s) y el espectro de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura. Una solución de este producto en benceno desarrolló un color azul intenso a negro, cuando se salpicó sobre gel de sílica.

C. En un procedimiento semejante a aquel descrito en lo que antecede en la parte B de este ejemplo, 12.28 gramos (0.04 moles) del ácido 2- \sqrt (1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonil \sqrt benzónico, preparado tal y como se describe en la parte A anterior, 8.57 gramos (0.05 moles) de N,N,N',N'-tetraetil-m-fenilendiamina y 6.0 mililitros de anhídrido acético se hicieron interaccionar con agitación a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción luego se diluyó con 13.0 mililitros de etanol y el material precipitado que se separó se filtró y se lavó con 6.0 mililitros de etanol. La torta del filtro luego se volvió a formar en una suspensión espesa en 30 mililitros de metanol, se filtró y se lavó sucesivamente con

metanol y éter de dietilo. El material se secó al vacío para obtener 15.8 gramos de 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$; $R=R^5=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^6=CH_2CH_3$), un sólido cristalino de color blanco que fundió a temperatura de 218° a 222°C. El espectro infrarrojo era compatible con la estructura. Una solución de benceno del producto anterior desarrolló un color uva-rojo intenso, cuando se colocó sobre un papel revestido con resina fenólica.

Ejemplo 2

A. A una suspensión agrietada de 9.66 gramos (0.017 moles) de anhídrido tetracloroftálico y 13.5 gramos (0.034 moles) de 1-etil-2-metilindol activo en 80 por ciento en 30 mililitros de benceno, mantenida a temperatura de 0° a 5°C. por medio de un baño de hielo, se añadieron en incrementos pequeños 10.6 gramos (0.079 moles) de cloruro de aluminio. La mezcla de reacción, luego se mantuvo a temperatura de 0° a 5°C. durante 20 minutos adicionales, se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La mezcla se trasladó a un vaso picudo y se trituró sucesivamente con hexano, ácido clorhídrico al 10 por ciento y por último hidróxido de sodio acuoso al 5 por ciento que se había calentado a temperatura de 70°C. El aceite residual se filtró, se acidificó con ácido clorhídrico diluido y se dejó reposar durante la noche. Al dejarse repo-

sar el aceite se formó en un sólido que se recogió mediante filtración, se lavó con agua y se secó para rendir 6.6 gramos del ácido 2-(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil-3,4,5,6-tetraclorobenzóico (Fórmula VIII: $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$; $R^5=CH_3$; $R^6=CH_2CH_3$; $Y^1=H$), un sólido cristalino que fundió a temperatura de 214° a 216°C. El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 443 (M^+ , Cl=35) y 398 (M^+-COOH).

B. Una mezcla agitada de 8.86 gramos de ácido 2-(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil-3,4,5,6-tetraclorobenzóico preparado tal y como se describe en la parte A, anterior, 4.0 gramos de N,N,N'-N'-tetrametil-m-fenilendiamina, y 10.0 mililitros de anhídrido acético se calentó a temperatura de reflujo durante un período de tres horas. La reacción luego se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto precipitado de color canela que se formó se filtró y se lavó con isopropanol. El material obtenido de esta manera se disolvió en 500 mililitros de benceno y la solución resultante se extrajo con 70 mililitros de hidróxido de sodio acuoso al 10 por ciento. La solución de benceno se filtró y se evaporó hasta sequedad a temperatura ambiente, rindiendo 1.5 gramos de 3-(2,4-bis(dimetilamino)-fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-4,5,6,7-tetracloroftálica (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^5=CH_3$; $R^6=CH_2CH_3$; $Y^1=H$), un sólido de color blanco que se fundió con descomposición a temperatura de 227° a 229°C. Ocurrió un máximo infrarrojo significativo a 1770 centímetros⁻¹ (C=O; s). El espectro de resonancia magnética nuclear estaba completa-

mente de acuerdo con la estructura asignada. Una solución de benceno de este producto salpicado sobre gel de sílice desarrolló un color púrpura intenso.

Ejemplo 3

A. Una solución de 67.2 gramos (0.4 moles) de anhídrido 4-nitroftálico y 63.0 gramos (0.32 moles) de 1-etil-2-metilindol activo en 80.6 por ciento en 50 mililitros de dicloruro de etileno se calentó a reflujo durante dos horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto precipitado color amarillo que se separó se recogió mediante filtración, se lavó con dicloruro de etileno fresco y se secó para obtener 64.5 gramos del ácido 2-(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil-5-nitrobenzódico (Fórmula VIII: $R^0=R^2=R^3=Y^1=H$; $R^1=NO_2$; $R^5=CH_3$; $R^6=CH_2CH_3$) que tiene una temperatura de fusión de 203° a 204°C.

B. Una mezcla de 3.68 gramos (0.01 mol) del ácido 2-(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil-5-nitrobenzódico, preparado tal y como se describe en la Parte A anterior, y 2.0 gramos (0.012 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina en 10.0 mililitros de anhídrido acético se calentó a temperatura de 90°C. durante una hora y luego se dejó enfriar hasta temperatura de 25°C. El sólido que se separó se recogió mediante filtración, se lavó con éter de dietilo y se secó para obtener 3.8 gramos de 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-6-nitroftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^3=Y^1=H$;

$R^2=NO_2$; $R=R^5=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^6=CH_2CH_3$) como un sólido de color naranja que fundió a través de la escala de temperatura de 185° a 187°C. El espectro de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. Una solución de benceno de este producto desarrolló un color negro a púrpura cuando se salpicó sobre gel de sílica.

C. Una solución de 25.0 gramos (0.054 moles) de 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-6-nitroftalida, preparada tal y como se describe en la parte B anterior, en 285 mililitros de ácido clorhídrico concentrado se calentó a temperatura de 60°C. a cuya temperatura se añadieron 31.25 gramos (0.142 moles) de dihidrato de cloruro estanoso a un régimen de manera tal como para mantener la temperatura a 60°C. Después de que se completó la adición, la solución se calentó a temperatura de 70°C. y se mantuvo a esta temperatura durante un período de una hora y luego se dejó enfriar hasta 25°C. El sólido de color verde que se separó se recogió mediante filtración y se formó en una suspensión espesa en una solución acuosa de hidróxido de sodio al cinco por ciento. La suspensión resultante se extrajo con 500 mililitros de tolueno a temperatura ambiente y el extracto de tolueno se filtró, se decoloró y se secó sobre sulfato de sodio. La dejarse reposar se separó un sólido de color crema de la solución de tolueno. El sólido se filtró y se secó para obtener 2.9 gramos de 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-6-aminoftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^3=Y^1=H$; $R^2=NH_2$; $R=R^5=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^6=CH_2CH_3$) que tiene una temperatura de fusión de 206° a 209°C. El análisis infrarrojo mostró un máximo a 1727 centímetros⁻¹ (C=O; s). El espectro de resonancia magnética nuclear era de acuerdo con la estructura asignada. Una solución de tolueno del compuesto anteriormente citado desarro-

lló un color uva-negro intenso cuando se roció sobre papel revestido con resina fenólica.

D. A una solución de 7.04 gramos (0.02 moles) de ácido 2- $\left[\text{(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil} \right]$ -5-nitrobenzóico, preparado tal y como se describe en la parte A de este ejemplo, en 70 mililitros de ácido clorhídrico concentrado, se añadieron 13.5 gramos (0.06 moles) de dihidrato de cloruro estanco a un régimen de manera tal como para permitir que la reacción a exotérmica a 55°C. La temperatura se mantuvo a 55°C, durante media hora adicional. La mezcla de reacción luego se enfría a temperatura ambiente y el pH se ajustó a un valor de seis, mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 por ciento. El producto precipitado rojo formado de esta manera, se filtró y se extrajo en acetona. La solución de acetona se evaporó y el residuo semejante a una pasta se formó en una suspensión espesa en éter de dietilo y luego el sólido se recogió mediante filtración para obtener 3.5 gramos de ácido 2- $\left[\text{(1-etil-2-metil-3-indolil)-carbonil} \right]$ -5-aminobenzóico (Fórmula VIII: $R^3=R^2=R^0=Y^1=H$; $R^1=NH_2$; $R^5=CH_3$; $R^6=CH_2CH_3$), un sólido de color rojo que fundió a temperatura de 187° a 189°C.

E. Una mezcla de 3.22 gramos (0.01 mol) de ácido 2- $\left[\text{(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil} \right]$ -5-aminobenzóico, 118 gramos (0.01 mol) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina en 10.0 mililitros de anhídrido acético se calentó a temperatura de 50°C. durante media hora. Después de enfriarse a temperatura

ambiente, se añadieron 50 mililitros de agua y la mezcla de reacción se filtró. El producto filtrado se hizo alcalino con hidróxido de sodio acuoso diluido en presencia de 100 mililitros de tolueno. La capa de tolueno se separó y se evaporó para obtener como cristales de color canela la 3-(2,4-bis (dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-6-acetamido-ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^3=Y^1=H$; $R^2=NHCOCH_3$; $R^5=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^6=CH_2CH_3$) que tiene una temperatura de fusión de 204° a 206°C. El análisis infrarrojo mostró máxima a 1733 centímetros⁻¹ (C=O; s) y 1695 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis de resonancia magnética nuclear era compatible con la estructura. Una solución de acetona del compuesto anteriormente citado desarrolló un color uva intenso cuando se salpicó sobre gel de sílice.

Ejemplo 4

A. Siguiendo el procedimiento descrito en la parte A del Ejemplo 1, 7.4 gramos (0.05 moles) de anhídrido ftálico, 16.0 gramos (0.07 moles) de 1-n-butil-2-metilindol activo en 79 por ciento y 13.3 gramos (.01 mol) de cloruro de aluminio se hicieron interaccionar en 50 mililitros de benceno para obtener ácido 2-(1-n-butil-2-metil-3-indolil)carbonil benzónico (Fórmula VIII: $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$; $R^5=CH_3$; $R^6=(CH_2)_3CH_3$) un sólido de color rosa pálido que fundía a través de la escala de temperatura de 88° a 92°C. El espectro

de resonancia magnética nuclear era compatible con la estructura. Se registraron máximos infrarrojos a 1720 centímetros⁻¹ (C=O; s) y 1700 centímetros⁻¹ (C=O; s).

B. Una mezcla de 3.35 gramos (0.01 mol) del ácido 2-(1-n-butyl-2-metil-3-indolil)carbonil/benzóico, preparado tal y como se describe en la parte A anterior, 1.80 gramos (0.011 moles) de N,N,N'-N'-tetrametil-m-fenilendiamina y cinco mililitros de anhídrido acético se agitó a temperatura ambiente durante un período de aproximadamente 18 horas. La mezcla de reacción luego se vació en una mezcla de 40 mililitros de agua, 40 mililitros de ligroina y 20 mililitros de hidróxido de sodio acuoso al 10 por ciento. La capa de ligroina se separó y los cristales blancos que se separaron de la solución al dejarse reposar se recogieron mediante filtración y se secaron para obtener 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-n-butyl-2-metil-3-indolil)ftalida (Fórmula III: R⁰=R¹=R²=R³=Y¹=H; R⁴=R⁵=CH₃; R⁴=N(CH₃)₂; R⁶=(CH₂)₃CH₃) que fundió a temperatura de 165° a 167°C. Apareció un máximo infrarrojo característico a 1752 centímetros⁻¹ (C=O; s). Una solución de tolueno del producto salpicado sobre gel de sílice reveló o desarrolló una imagen de color púrpura intenso.

C. De manera semejante a aquella descrita en la parte B anterior, 3.35 gramos (0.01 mol) del ácido 2-(1-n-butyl-2-metil-3-indolil)carbonil/benzóico y 2.42 gramos (0.011 moles) de N,N,N'-N'-tetraetil-m-fenilendiamina se hicieron inter-

accionar para obtener 3-[2,4-bis(diethylamino)phenyl]-3-(1-n-butyl-2-methyl-3-indolyl)ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$; $R=CH_2CH_3$; $R^4=N(CH_2CH_3)_2$; $R^5=CH_3$; $R^6=(CH_2)_3CH_3$), como cristales de color canela que fundieron a temperatura de 78° a 80°C. Una solución de tolueno del producto salpicado sobre gel de sílice reveló una imagen de color azul intenso a negro.

Ejemplo 5

A. De manera semejante a aquella descrita en la parte A del Ejemplo 1 anterior, 7.4 gramos (0.05 moles) de anhídrido ftálico, 16.0 gramos (0.053 moles) de 1-n-octil-2-metil-indol activo en 76.5 por ciento y 13.3 gramos (0.1 mol) de cloruro de aluminio se hicieron interaccionar en 50 mililitros de benceno para obtener 6.9 gramos del ácido 2-[1-n-octil-2-metil-3-indolil]carbonil/benzóico (Fórmula VIII: $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$; $R^5=CH_3$; $R^6=(CH_2)_7CH_3$), como un polvo de color rosa que fundió a temperatura de 121° a 123°C. El espectro magnético nuclear era de acuerdo con la estructura y ocurrió un máximo significativo a 1717 centímetros⁻¹ (C=O; s).

B. Prosiguiendo de manera semejante a aquella descrita en la parte B del Ejemplo 4 anterior, 3.91 gramos (0.01 mol) del ácido 2-[1-n-octil-2-metil-3-indolil]carbonil/benzóico, 1.80 gramos (0.011 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina y cinco mililitros de anhídrido acético se hicieron interaccionar a temperatura ambiente durante un período de

POOR
QUALITY

aproximadamente 24 horas para obtener, después de la recristalización de metanol, la 3- $\sqrt{2,4}$ -bis(dimetilamino)fenil $\sqrt{7}$ -3-(1-n-octil-2-metil-3-indolil)ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^5=CH_3$; $R^6=(CH_2)_7CH_3$) que fundió a través de la escala de temperatura de 64° a 68°C. Se observó una absorción infrarroja significativa a 1750 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 537 (M⁺) y 493 (M⁺-CO₂). Una solución en tolueno del producto cuando se salpicó sobre papel revestido con resina fenólica reveló una imagen de color uva intenso.

Ejemplo 6

A. Prosiguiendo de manera semejante a aquella descrita en la parte A del Ejemplo 2, 14.3 gramos (0.05 moles) del anhídrido tetracloroftálico, 16.0 gramos (0.07 moles) de 1-n-butil-2-metilindol activo en 76 por ciento y 13.3 gramos (0.10 moles) de cloruro de aluminio se hicieron interaccionar en 100 mililitros de benceno. La mezcla de reacción inundó con 200 mililitros de ácido clorhídrico al cinco por ciento con agitación. El sólido que se formó se recogió mediante filtración, se lavó con agua y se secó para obtener el ácido 2- $\sqrt{1-n}$ -butil-2-metil-3-indolil)carbonil $\sqrt{7}$ -3,4,5,6-tetraclorobenzóico (Fórmula VIII: $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$; $R^4=CH_3$; $R^5=(CH_2)_3CH_3$), un sólido de color amarillo pálido que funde a temperatura de 162° a 164°C. El espectro de resonancia magnética nuclear

estaba de acuerdo con la estructura.

B. Una mezcla de 5.20 gramos (0.01 mol) del ácido 2-[1-n-butil-2-metil-3-indolil]carbonil-3,4,5,6,-tetraclorobenzóico, preparado como en la Parte A anterior, 2.0 gramos (0.012 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina y cinco mililitros de anhídrido acético se calentó a través de un período de aproximadamente cuarenta minutos a temperatura de 110°C. La mezcla de reacción luego se enfrió a temperatura ambiente, se apartó durante la noche, se hizo alcalina con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 por ciento y se extrajo con benceno. Se añadió lentamente éter de petróleo al extracto de benceno separado y el sólido que se separó lentamente se recogió mediante filtración y se secó para obtener 3-[2,4-bis(dimetilamino)fenil]-3-(1-n-butil-2-metil-3-indolil)-4,5,6,7-tetracloroftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$; $R^4=CH_3$; $R^5=N(CH_3)_2$; $R^6=(CH_2)_3CH_3$; $Y^1=H$), como cristales de color blanco que tiene una temperatura de fusión de 173° a 175°C. El espectro de resonancia magnética nuclear era compatible con la estructura; apareció un máximo de 1770 cm^{-1} (C=O; s) en el espectro infrarrojo; el espectro mostró una cresta m/e a 617 (M^+ , 4 Cl).

Ejemplo 7

A. Prosiguiendo de la misma manera que aquella descrita en la parte A del Ejemplo 6 anterior, 14.3 gramos (0.05 mo-

les) de anhídrido tetracloroftálico, 16.0 gramos (0.052 moles) de 1-n-octil-2-metilindol activo en 76.5 por ciento y 13.3 gramos (0.10 moles) de cloruro de aluminio se hicieron interaccionar para obtener el ácido 2-[1-n-octil-2-metil-3-indolil)carbonil]-3,4,5,6-tetraclorobenzóico (Fórmula VIII: $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$; $R^5=CH_3$; $R^6=(CH_2)_7CH_3$; $Y^1=H$), un sólido de color anaranjado pálido que funde a temperatura de 132° a 134°C. El espectro infrarrojo, que muestra un máximo a 1745 centímetros⁻¹ (C=O; s) y el espectro de resonancia magnética nuclear estaban de acuerdo con la estructura.

B. Una mezcla de 2.64 gramos (0.005 moles) de ácido 2-[1-n-octil-2-metil-3-indolil)carbonil]-3,4,5,6-tetraclorobenzóico, preparado tal y como se describe en la parte A anterior, 1.0 gramos (0.006 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina y tres mililitros de anhídrido acético se hicieron interaccionar tal y como se describe en el Ejemplo 2, la parte C anterior para obtener 3-[2,4-bis(dimetilamino)fenil]-3-(1-n-octil-2-metil-3-indolil)-4,5,6,7-tetracloroftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$; $R=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^5=CH_3$; $R^6=(CH_2)_7CH_3$; $Y^1=H$), un polvo de color amarillo pálido que funde a temperatura de 145° a 147°C. El espectro infrarrojo mostró un máximo que aparecía a 1770 centímetros⁻¹ (C=O; s) y el espectro de resonancia magnética nuclear era compatible con la estructura.

A. Una suspensión de 14.8 gramos (0.10 moles) de anhídrido ftálico, 10.5 gramos (0.05 moles) de 2-fenilindol y 82 mililitros de xileno se calentó a temperatura de 110°C. brevemente, se enfrió y se mantuvo a temperatura de 95°C. durante aproximadamente dos horas. La solución se enfrió a temperatura ambiente y el sólido que se separó se recogió mediante filtración y se secó para obtener 10.6 gramos del ácido 2-[2-fenil-3-indoli]-carbonil/benzóico (Fórmula VIII: $R^0=R^1=R^2=R^3=R^6=Y^1=H$; $R^5=C_6H_5$) que fundió a temperatura de 106° a 107°C. y tenía un espectro de resonancia magnética nuclear compatible con la estructura asignada.

B. Una mezcla de 4.82 gramos (0.014 moles) del ácido 2-[2-fenil-3-indolil]carbonil/benzóico de la parte A anterior, 3.60 gramos (0.02 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina, y cinco mililitros de anhídrido acético se calentó lentamente hasta que se formó un color púrpura y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente dos horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente, se añadió una cantidad suficiente de ácido clorhídrico de concentración 3N a la mezcla para efectuar la disolución y la agitación se continuó durante aproximadamente 1.5 horas. La solución resultante se filtró y el pH se ajustó a un valor de cinco, mediante la adición de acetato de sodio. El producto precipitado que se separó de la solución se recogió mediante filtración y se secó para obtener la 3-[2,4-bis(dimetilamino)fenil]-3-(2-fenil-3-indolil)ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=R^6=Y^1=H$; $R=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$;

$R^5=C_6H_5$). Después de recristalización de tolueno y hexano, el sólido de color cristalino fundió a temperatura de 153° a 155°C. Se observaron máximos infrarrojos significativos en 3380 centímetros⁻¹ (NH; m) y 1750 centímetros⁻¹ (C=O; s), El espectro de resonancia magnética nuclear era compatible con la estructura. Una solución en tolueno de este producto proceda sobre gel de sílice desarrolló una imagen de color uva-rojo intenso.

Ejemplo 9

A. Prosiguiendo de manera semejante a la parte A del Ejemplo 8, pero substituyendo 2-metilindol por 2-fenilindol, se obtuvo el ácido 2-[(2-metil-3-indolil)carbonil]benzóico (Fórmula VIII: $R^0=R^1=R^2=R^3=R^6=Y^1=H$; $R^5=CH_3$), como cristales de color rosa pálido que funden a temperatura de 198° a 200°C.

B. Una mezcla de 8.37 gramos (0.03 moles) de ácido 2-[(2-metil-3-indolil)carbonil]benzóico preparado tal y como se describe en la parte A anterior, 8.37 gramos (0.05 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina y 10 mililitros de anhídrido acético se hicieron interaccionar a temperatura de 50°C. tal y como se describe en la parte B del Ejemplo 8 anterior para obtener la 3-[(2,4-bis-(dimetilamino)fenil]-3-(2-metil-3-indolil)ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=R^6=Y^1=H$; $R=R^5=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$). Después de purificación formando una

suspensión espesa en una mezcla de benceno y ligroina, el producto recogido y seco se enfrió a temperatura de 183° a 186°C. El producto tenía un espectro de masa con una cresta m/e a 425 (M⁺). tanto los espectros infrarrojo como de resonancia magnética nuclear eran compatibles con esta estructura. Una solución en tolueno de este producto salpicada sobre un papel revestido con resina fenólica, reveló una imagen de color uva intenso.

Ejemplo 10

A. Una mezcla de 5.0 gramos (0.03 moles) de 5-metoxi-2-metilindol y 4.6 gramos (0.03 moles) de anhídrido ftálico en 25 mililitros de dicloruro de etileno se sometió a reflujo durante diez horas, se enfrió a temperatura ambiente y el sólido separado se recogió mediante filtración y se secó para obtener el ácido 2-[(2-metil-5-metoxi-3-indolil)carbonil]-benzóico (Fórmula VIII: R⁰=R¹=R²=R³=R⁶=H; R⁵=CH₃; Y¹=OCH₃), como un sólido de color rosa pálido que se descompuso a temperatura de 203° a 204°C. Los espectros de resonancia magnética nuclear e infrarrojo eran compatibles con la estructura asignada.

B. Una mezcla de 2.0 gramos (0.006 moles) del ácido 2-[(2-metil-5-metoxi-3-indolil)carbonil]benzóico que se obtiene tal y como se describe en la parte A anterior, 1.1 gramo (0.0067 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina y

seis mililitros de anhídrido acético se hicieron interaccionar a temperatura de 50° a 55°C. de manera semejante a aquella descrita en el Ejemplo 2 parte B para obtener 2.5 gramos de la 3- $\sqrt{2,4}$ -bis(dimetilamino)-fenil $\sqrt{-3}$ -(2-metil-5-metoxi-3-indolil)ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=R^6=H$; $R=R^5=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $Y^1=OCH_3$), como un sólido de color rosa claro que fundía a temperatura de 196° a 198°C. con descomposición. El espectro infrarrojo, muestra un máximo significativo a 1740 centímetros⁻¹ (C=O; s) y el espectro de resonancia magnética nuclear estaban de acuerdo con la estructura. Una solución en tolueno de este producto rociada o salpicada sobre un papel revestido con resina fenólica reveló una imagen color violeta intenso.

Ejemplo 11

A. Una mezcla de 5.0 gramos (0.034 moles) de anhídrido ftálico y 5.0 gramos (0.034 moles) de 2,5-dimetilindol en 30 mililitros de dicloruro de etileno se sometió a reflujo durante 20 horas, se enfrió y el sólido separado se filtró y se secó para obtener 3.8 gramos de ácido 2- $\sqrt{(2,5}$ -dimetil-3-indolil)carbonil $\sqrt{}$ benzóico (Fórmula VIII: $R^0=R^1=R^2=R^3=R^6=H$; $R^5=CH_3$; $Y^1=CH_3$) como un sólido de color rosa que funde a temperatura de 198° a 200°C.

B. Una mezcla de 2.0 gramos (0.007 moles) del ácido 2- $\sqrt{(2,5}$ -dimetil-3-indolil)carbonil $\sqrt{}$ benzóico de la parte A anterior, 1.1 gramo (0.007 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-feni-

lendiamina y siete mililitros de anhídrido acético se hicieron interaccionar de manera semejante a aquella descrito en el Ejemplo 3, la parte E anterior, a fin de obtener 2.35 gramos de la 3-[2,4-bis(dimetilamino)fenil]-3-(2,5-dimetil-3-indolil)ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=R^6=H$; $R=R^5=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $Y^1=CH_3$), un sólido de color púrpura claro que funde a través de la escala de temperatura de 100° a 125°C. El espectro infrarrojo mostró un máximo de absorción característico a 1760 centímetros⁻¹ (C=O; s). Una solución de tolueno de este producto salpicada sobre arcilla acídica o resina fenólica reveló una imagen de color violeta intenso.

Ejemplo 12

Una mezcla de 1.55 gramos (0.0036 moles) del ácido 2-[1,2-dimetil-3-indolil]carbonil-3,4,5,6-tetraclorobenzóico preparado de manera semejante a la parte A del Ejemplo 2, 0.58 gramos (0.0035 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina y diez mililitros de anhídrido acético se calentó a reflujo durante aproximadamente una hora. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vació en 20 mililitros de ácido clorhídrico al 10 por ciento y la mezcla luego se hizo alcalina mediante la adición de hidróxido de amonio concentrado. El sólido de color púrpura que se separó se recogió mediante filtración, se secó y se recristalizó dos veces de acetato de isopropilo para obtener la 3-[2,4-

bis(dimetilamino)fenil-3-(1,2-dimetil-3-indolil)-4,5,6,7-tetracloroftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$; $R=R^5=R^6=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $Y^1=H$) que se descompuso a temperatura de 228° a 229°C. El espectro de masa mostró una cresta m/e a 570 (M^+ , 4 Cl). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice reveló una imagen de color púrpura intenso.

Ejemplo 13

Una suspensión de 1.36 gramos (0.01 mol) de m-amino-N,N-dimetilanilina en 20 mililitros de anhídrido acético se calentó a temperatura de 80° a 90°C. durante aproximadamente treinta minutos y luego se enfrió a temperatura ambiente. Se añadieron tres gramos (0.01 mol) del ácido 2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil]benzónico preparado, tal y como se describe en la parte A del Ejemplo 1, la mezcla resultante se añadió a temperatura de 60° a 70°C. durante aproximadamente treinta minutos. Después de enfriarse, la mezcla de reacción se vació en 100 mililitros de ácido clorhídrico al 10 por ciento y la mezcla se hizo alcalina con hidróxido de sodio acuoso al 10 por ciento con la adición de hielo. El sólido que se separó se recogió mediante filtración y se secó para obtener la 3-[(2-acetamido-4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$; $R^4-NH-C(=O)-CH_3$; $R=R^5=CH_3$; $R^6=CH_2CH_3$) como un sólido de color azul pálido que funde a través de la escala de temperatura de

180° a 195°C. Aparecieron máximas de absorción infrarroja a 1757 centímetros⁻¹. (C=O; s) y 1696 centímetros⁻¹ (C=O; s) y 1696 centímetros⁻¹ (C=O; s).

Ejemplo 14

Una mezcla de 0.34 gramos (0.001 mol) del ácido 2-[(1,2-dimetil-3-indolil)carbonil]-5-dimetilaminobenzóico preparado tal y como se describe en el Ejemplo 1 de la Patente Norteamericana Número 3,540,910 se hizo interaccionar con 0.16 gramos (0.001 mol) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina en 5 mililitros de anhídrido acético de manera semejante al procedimiento descrito en el Ejemplo 1, parte C anterior, para obtener la 3-[(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1,2-dimetil-3-indolil)-6-dimetilaminoftalida (Fórmula III: R⁰=R¹=R³=Y¹=H; R²=N(CH₃)₂; R⁴=N(CH₃)₂; R⁵=R⁶=CH₃) que funde a través de la escala de temperatura de 146° a 152°C. Apareció un máximo de absorción infrarroja significativo a 1760 centímetros⁻¹ (C=O; s). Una solución en tolueno de este producto salpicado sobre gel de sílice reveló una imagen de color uva a rojo intenso.

Ejemplo 15

A. A una mezcla de 8.17 gramos (0.05 moles) de N-etilcarbazol y 3.7 gramos (0.025 moles) de anhídrido ftálico en 112-gramos de clorobenceno, se añadieron 6.65 gramos (0.05 moles)

de cloruro de aluminio en incrementos pequeños a temperatura ambiente después de lo cual la mezcla se calentó dentro de la escala de temperatura de 50° a 70°C. durante dos horas. La mezcla de reacción se vació en hielo y se hizo ácida mediante la adición de ácido clorhídrico al 10 por ciento. La capa de clorobenceno se separó y se destiló a vapor para remover el clorobenceno. El residuo se extrajo con hidróxido de sodio acuoso al 10 por ciento, se filtró para remover los materiales insolubles y luego se acidificó con ácido clorhídrico diluido. El sólido que se separó se recogió mediante filtración, se lavó con agua y se secó para obtener el ácido 2-(9-etil-3-carbazolil)carbonil/benzóico (Fórmula VII: $R^0=R^1=R^2=R^3=H$; $R^8=CH_2CH_3$) que funde a través de la escala de temperatura de 120° a 130°C.

B. Una mezcla de 3.43 gramos (0.01 mol) del ácido 2-(9-etil-3-carbazolil)carbonil/benzóico, 1.80 gramos (0.011 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina y 4.0 mililitros de anhídrido acético se hizo interaccionar de manera semejante a aquella descrita en el Ejemplo 1, parte C anterior, para rendir la 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(9-etil-3-carbazolil)ftalida (Fórmula V: $R^0=R^1=R^2=R^3=H$; $R=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^8=CH_2CH_3$) que fundió a través de la escala de temperatura de 134° a 142°C. Apareció un máximo de absorción infrarroja significativo a 1753 centímetros⁻¹ (C=O; s). Una solución en tolueno de este producto salpicado sobre gel de sílice se reveló una imagen de color de vino de Burdeos.

Ejemplo 16

A. A una mezcla de 2.96 gramos (0.02 moles) de anhídrido ftálico y 5.72 gramos (0.04 moles) de N-fenilpirrol en 50 mililitros de clorobenceno, mantenida a temperatura de 0° a 5°C. en un baño de hielo, se añadieron en pequeñas porciones 810 gramos (0.06 moles) de cloruro de aluminio. La mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de 0° a 5°C. durante aproximadamente dos horas. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y luego se hizo reposar durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se trató de manera semejante a aquella descrita en la parte A del Ejemplo 15 para obtener el ácido 2- \sphericalangle (1-fenil-2-pirrolil)carbonil \sphericalangle benzóico (Fórmula IX: $R^0=R^1=R^2=R^3=H$; $R^7=C_6H_5$) que fundió a través de la escala de temperatura de 159° a 168°C.

B. Una mezcla de 2.91 gramos (0.01 mol) del ácido 2- \sphericalangle (1-fenil-2-pirrolil)carbonil \sphericalangle benzóico preparado en la parte A anterior, 2.34 gramos (0.017 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina activa al 84.6 por ciento en 4.0 mililitros de anhídrido acético se hizo interaccionar de manera semejante a aquella descrita en el Ejemplo 1, parte C a fin de obtener 2.61 gramos de la 3- \sphericalangle 2,4-bis(dimetilamino)fenil \sphericalangle -3-(1-fenil-2-pirrolil)-ftalida (Fórmula IV: $R^0=R^1=R^2=R^3=H$; $R=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^7=C_6H_5$), un polvo de color melocotón que funde a temperatura de 193° a 194°C. El espectro infrarrojo mostró un máximo a 1760 centímetros⁻¹ (C=O; s). Una solución de tolueno de este produc-

to salpicado sobre gel de sílice reveló una imagen de color anaranjado a rojo.

Ejemplo 17

A. Prosiguiendo de manera semejante a aquella descrita en la parte A del Ejemplo 16, 14.8 gramos (0.1 mol) de anhídrido ftálico, 16.2 gramos (0.2 moles) de N-metilpirrol y 39.0 gramos (0.3 moles) de cloruro de aluminio se hicieron interaccionar en 50 mililitros de clorobenceno para obtener el ácido 2-(1-metil-2-pirrolil)carbonilbenzóico (Fórmula IX: $R^0=R^1=R^2=R^3=H$; $R^7=CH_3$) que funde a temperatura a 165° a 167°C. Apareció un máximo de absorción infrarroja significativo a 1710 centímetros⁻¹ (C=O; s).

B. Una mezcla de 4.58 gramos (0.02 moles) del ácido 2-(1-metil-2-pirrolil)carbonilbenzóico de la parte A anterior, 3.61 gramos (0.022 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina y 3.0 mililitros de anhídrido acético se hicieron interaccionar de manera semejante a aquella descrita en lo que antecede en el Ejemplo 1, la parte C, a fin de obtener 1.92 gramos de 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-metil-2-pirrolil)ftalida (Fórmula IV: $R^0=R^1=R^2=R^3=H$; $R=R^7=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$), un polvo de color canela que funde a temperatura de 148° a 150°C. Una solución en tolueno de este producto salpicado sobre gel de sílice reveló una imagen de color rojo intenso.

Ejemplo 18

A. Una solución agitada de 48.0 gramos (0.250 moles) de anhídrido trimelítico y 45.0 gramos (0.314 moles) de 1-etil-

2-metilindol en 350 mililitros de dicloruro de etileno se calentó a la temperatura de reflujo durante un período de aproximadamente dos horas, y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sólido se separó, se recogió mediante filtración, se lavó con 200 mililitros de dicloruro de etileno y se secó al vacío a temperatura de 60°C. a fin de obtener 66.0 gramos del ácido 4/5-carboxi-2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil]benzóico (Fórmula VIII: $R^1=R^2=H/COOH$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^5=CH_3$; $R^6=CH_2CH_3$), un sólido de color amarillento-anaranjado que funde a través de la escala de temperatura de 198° a 201°C. Los espectros infrarrojos aparecieron a 1730 (C=O; s) y 1700 centímetros⁻¹ (C=O; vs). El espectro de resonancia magnética nuclear era de acuerdo con la estructura asignada.

B. Una mezcla agitada de 17.5 gramos (0.05 moles) del ácido 4/5-carboxi-2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil]benzóico preparado tal y como se describe en la Parte A anterior, 8.5 gramos (0.052 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina y 25 mililitros de anhídrido acético se calentó a temperatura de 50°C durante un período de dos horas y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después de la adición de 25 mililitros de alcohol isopropílico, la mezcla resultante se vació en agua con agitación vigorosa. El sólido que se separó, se recogió mediante filtración, se lavó con agua y se secó al vacío a temperatura de 60°C. para obtener 22.0 gramos de 3-[(2,4-bis(dimetilamino)fenil]-3-(1-etil-3-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula III: $R^5=CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOH$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^6=CH_2CH_3$) como un sólido de color púrpura oscuro que funde a través de

la escala de temperatura de 149° a 151°C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1775 (C=O; s) y 1720 centímetros⁻¹ (C=O; s).

C. Tres mililitros de dimetilsulfato se añadieron a una mezcla de reflujo de 3.0 gramos de la 3- $\sqrt{2,4}$ -bis(dimetilamino)-fenil $\sqrt{3}$ -(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida que se preparó tal y como se describe en la parte B anterior, 3.0 gramos de carbonato de potasio y 100 mililitros de acetona. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante un período de dos horas, y luego se vació en agua y la mezcla acuosa se extrajo con tolueno. El extracto de tolueno se lavó sucesivamente con agua y una solución de sal saturada y luego se evaporó hasta sequedad. El residuo se trituró con ligroina (temperatura de ebullición de 60° a 90°C.) y el sólido se separó y se secó para obtener 1.0 gramo de la 3- $\sqrt{2,4}$ -bis(dimetilamino)fenil $\sqrt{3}$ -(1-etil-2-metil-3-indoli)-5/6-metoxicarbonilftalida (Fórmula III: R=R⁵=CH₃; R⁰=R³=Y¹=H; R¹=R²=H/COOCH₃; R⁴=N(CH₃)₂; R⁶=CH₂CH₃), un sólido de color púrpura claro que funde a través de la escala de temperatura de 72° a 85°C. Aparecieron máximas infrarrojas a 1760 (C=O; s), y 1730 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis mediante espectro de masa demostró crestas m/e a 511 (M⁺) y a 452 (M⁺-CO₂CH₃). Una solución en tolueno del producto salpicado sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, reveló una imagen de color uva.

Ejemplo 19

A una mezcla agitada de 6.38 gramos (0.013 moles) de 3-2,4-bis(dimetilamino)fenil-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, preparada como se ha descrito en lo que antecede en la parte B del Ejemplo 18, 150 mililitros de hexametilfosforamida y 10 mililitros de hidróxido de sodio acuoso al 25 por ciento, se añadieron 7.0 mililitros de yoduro de etilo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante un período de dos horas. La mezcla de reacción luego se inundó con agua y la mezcla acuosa se extrajo con tolueno. La capa de tolueno se lavó con agua, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó. El residuo se trituró con ligroína (temperatura de ebullición de 60° a 90° C.) y el sólido separado se recogió y se secó para obtener 0.92 gramos de 3-2,4-bis(dimetilamino)fenil-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-etoxicarbonilftalida (Fórmula III: $R=R^5=CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOCH_2CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^6=CH_2CH_3$), un polvo de color pardo claro que funde dentro de la escala de temperatura de 88° a 97° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 (C=O; s) y 1725 centímetros⁻¹ (C=O; s). El espectro de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El análisis mediante espectro de masa mostró una cresta m/e a 525 (M⁺). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica reveló una imagen de color uva.

Ejemplo 20

Siguiendo un procedimiento semejante a a quel descrito en lo que antecede en la parte C del ^Ejemplo 18, pero substituyendo dimetilformamida por acetona y bromuro de n-octilo por dimetilsulfato, se obtuvo la 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-fenilmetoxicarbonil-ftalida (Fórmula III; $R^1=R^5=CH_3$; $R^2=R^3=Y^1=H$; $R^4=R^6=H/COOCH_2-C_6H_5$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^6=CH_2CH_3$), un polvo de color púrpura claro que funde a través de la escala de temperatura de 72° a 78° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1770 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis mediante el espectro de masa mostró crestas m/e a 587 (M⁺) y 543 (M⁺-CO₂). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla acídica o una resina fenólica reveló una imagen de color uva.

Ejemplo 22

A. Una mezcla de 35 gramos (0.10 moles) de ácido 4/5-carboxi-2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil]benzoico, preparada como se ha descrito en el ^Ejemplo 18, parte A anterior, 20 gramos (0.103 moles) de N,N-dietil-m-fenetidina y 60 mililitros de anhídrido acético se agitó a temperatura ambiente durante un período de aproximadamente dieciocho horas. Después de la adición de 100 mililitros de alcohol isopropílico,

la mezcla resultante se vació en agua con agitación vigorosa. El sólido que se separó se recogió mediante filtración, se lavó con agua y se secó para obtener 53.4 gramos de 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula III: $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOH$; $R^4=OC_2H_5$; $R^5=CH_3$), un sólido de color azul oscuro que funde a través de la escala de temperatura de 130° a 144° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 (C=O; s) y 1725 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 526 (M⁺) y 481 (M⁺-CO₂H).

B. Empleando un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte C del Ejemplo 18, pero haciendo interaccionar 5.0 gramos (0.0095 moles) de 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida (Fórmula III: $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOCH_3$; $R^4=OC_2H_5$; $R^5=CH_3$), un sólido de color verde claro que funde dentro de la escala de temperatura de 96° a 103° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 (C=O; s) y 1730 centímetros⁻¹ (C=O; s). El espectro de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 540 (M⁺), 496 (M⁺-CO₂) y 418 (M⁺-COOCH₃). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica reveló una imagen de color azul intenso que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 23

Cuando el dietilsulfato se substituyó por dimetilsulfato para interacción con 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida de conformidad con el procedimiento descrito en la parte B del Ejemplo 22, se obtuvieron 1.5 gramos de 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-etoxicarbonilftalida (Fórmula III: $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOCH_2CH_3$; $R^4=OC_2H_5$; $R^5=CH_3$), un sólido de color amarillo claro que fundió a través de la escala de temperatura de 141° a 149° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1750 ($C=O$; s) y 1732 centímetros⁻¹ ($C=O$; s). El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 554 (M^+) y 481 ($M^+-CO_2C_2H_5$). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica reveló una imagen de color azul intenso que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 24

Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito anteriormente en el Ejemplo 22, parte B, 5.0 gramos (0.0095 moles) de 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, preparada como se ha descrito en el Ejemplo 22, parte A, se hicieron interaccionar

con 2.0 gramos (0.0117 moles) de alfa-bromotolueno para obtener 3.4 gramos de 3-(2-etoxi-4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-fenilmetoxicarbonilftalida (Fórmula III: $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOCH_2C_6H_5$; $R^4=OC_2H_5$; $R^5=CH_3$), un sólido de color amarillo claro que funde a través de la escala de temperatura de 82° a 87° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 (C=O; s) y 1725 centímetros⁻¹ (C=O; s)/. El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 616 (M⁺) y 572 (M⁺-CO₂). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica reveló una imagen de color azul intenso que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 25

Cuando el bromuro de n-octilo se substituyó por alfa-bromotolueno para interaccionar con 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida de conformidad con el procedimiento descrito en el Ejemplo 24, se obtuvo la 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-n-octoxicarbonilftalida (Fórmula III: $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COO-n-(CH_2)_7CH_3$; $R^4=OC_2H_5$; $R^5=CH_3$), un sólido de color azul claro que funde a través de la escala de temperatura de 134° a 162° C. Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla ácida o

una resina fenólica reveló una imagen de color azul intenso que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 26

Substituyendo 1-bromohexadecano por bromuro de n-octilo para interacción con 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida de conformidad con el procedimiento descrito en el Ejemplo 25, se obtuvieron 7.1 gramos de 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-hexadecanoxicarbonilftalida (Fórmula III: $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=H/COO(CH_2)_{15}CH_3$; $R^4=OC_2H_5$; $R^5=CH_3$); un aceite de color pardo claro. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 (C=O; s) y 1725 centímetros⁻¹ (C=O; s). El espectro de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 750 (M⁺) y 706 (M⁺-CO₂). Una solución en benceno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla ácida o resina fenólica reveló una imagen de color azul intenso que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 27

A una solución agitada de 5.3 gramos de 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxi-

ftalida preparada como se ha descrito en el Ejemplo 22, parte A, en 25 mililitros de acetona, se añadieron 2.6 gramos de 1,1,3,3-tetrametilbutilamina. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente diez minutos y luego se añadieron 160 mililitros de n-hexano. El líquido sobrenadante se decantó y el residuo gomoso, de color pardo, insoluble se trituró con n-hexano para obtener 6.2 gramos de 1,1,3,3-tetrametilbutilaminio, en la forma de una sal de 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula III: $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H$ ⁽⁻⁾⁽⁺⁾ $COONH_3-C_9H_7$ $)_2CH_2C(CH_3)_2CH_3$; $R^4=OC_2H_5$; $R^5=CH_3$), un sólido de color beige que funde a través de la escala de temperatura de 80° a 105° C. con descomposición. En análisis del espectro infrarrojo mostró máximos significativos dentro de la escala de 2350 centímetros⁻¹ a 2150 centímetros⁻¹ y una absorción intensa a 1760 centímetros⁻¹ (C=O/ s). La estructura asignada se corroboró mediante un espectro de resonancia magnética nuclear concordante. Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica reveló una imagen de color azul intenso que tenía buena firmeza a la luz. Este producto es también un formador de color soluble en agua.

Ejemplo 28

A. Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descri-

to en la parte A del ^{ej}emplo 22 pero haciendo interaccionar N,N-dimetilanilina en vez de N,N-dietyl-m-fenetidina, con ácido 4/5-carboxi-2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil]benzóico, se obtuvo la 3-(4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula III: R=R⁵=CH₃; R¹=R²=H/COOH; R⁶=C₂H₅), un sólido de color azul que funde a través de la escala de temperatura de 141° a 100° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1770 (C=O; s) y 1730 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 454 (M⁺), 410 (M⁺-CO₂) y 409 (M⁺-COOH).

B. Empleando un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte C del ^{ej}emplo 18, pero substituyendo la 3-(4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida preparada como se describe en la parte A anterior por 3-[(2,4-bis)dimetilamino]fenil-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida para interaccionar con dimetilsulfato, se obtiene la 3-(4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida (Fórmula III: R=R⁵=CH₂; R⁰=R³=R⁴=Y¹=H; R¹=R²=H/COOCH₃; R⁶=C₂H₅), un sólido de color amarillo claro que funde a través de la escala de temperatura de 101° a 110° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1760 (C=O; s) y 1730 centímetros⁻¹ (C=O; s). El espectro de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El análisis mediante espectro de masa mos-

tró crestas m/e a 468 (M^+), 424 ($M^+ - CO_2$) y 409 ($M^+ - COOCH_3$). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla acídica o una resina fenólica reveló una imagen de color azul que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 29

Prosiguiendo de manera semejante a aquella descrita anteriormente en el Ejemplo 23, la 3-(4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida preparada como se descrito en el Ejemplo 28, parte A, se hizo interaccionar con dietilsulfato para obtener 3-(4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-etoxicarbonilftalida (Fórmula III; $R^5 = CH_3$; $R^6 = R^3 = R^4 = H$; $R^1 = R^2 = H/COOC_2H_5$; $R^6 = C_2H_5$), un sólido de color verde claro que funde a través de la escala de temperatura de 114° a 131° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 ($C=O$; s) y 1725 centímetros⁻¹ ($C=O$; s). El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 482 (M^+) 438 ($M^+ - CO_2$) y 409 ($M^+ - CO_2C_2H_5$). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla acídica o una resina fenólica reveló una imagen de color azul que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 30

Cuando el alfa-bromotolueno se substituyó por el

dietilsulfato en el ^Ejemplo 29, se obtuvo la 3-(4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-fenilmetoxicarbonilftalida (Fórmula III: $R=R^5=CH_3$; $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$; $R^1=R^2=H$ / $COOCH_2C_6H_5$; $R^6=C_2H_5$), un sólido de color verde claro que funde a través de la escala de temperatura de 93° a 98° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1770 (C=O; y 1728 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 544 (M⁺) y 500 (M⁺-CO₂). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla acídica o una resina fenólica reveló una imagen de color azul que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 31

A. Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte A del ^Ejemplo 22, pero usando 15 gramos de N,N-dietilanilina en vez de N,N-dietil-m-fenetidina para interaccionar con ácido 4/5-carboxi-2-(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil/benzóico, se obtuvo la 3-(4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula III: $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOH$; $R^5=CH_3$), un sólido de color azul que funde a través de la escala de temperatura de 169° a 182° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 (C=O; s) y 1730 (C=O; s). El espectro de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada.

B. Prosiguiendo de una manera semejante a aquella descrita en la parte C del ejemplo 18, pero usando 3-(4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida preparada como se ha descrito en la parte A anterior en vez de 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, preparada como se ha descrito en la parte A anterior en vez de 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida para interaccionar con dimetilsulfato, se obtiene la 3-(4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida (Fórmula III; $R^6 = C_2H_5$; $R^0 = R^3 = R^4 = Y^1 = H$; $R^1 = R^2 = H/COOCH_3$; $R^5 = CH_3$), un sólido verde claro que funde a través de la escala de temperatura de 114° a 128° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 ($C=O$; s) y 1730 centímetros⁻¹ ($C=O$; s). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla acídica o una resina fenólica reveló una imagen de color azul que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 32

A. Empleando un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte A del Ejemplo 22, pero usando m-cloro-N,N-dimetilanilina en vez de N,N-dietil-m-fenetidina para interaccionar con el ácido 4/5-carboxi-2-(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonilbenzónico, se obtiene la 3-(2-cloro-4-dimetilami-

nofenil)-2-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida
(Fórmula III: $R=R^5=CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/XOOH$; $R^4=Cl$; $R^6=C_2H_5$), como un sólido de color verdoso-azul que funde dentro de la escala de temperatura de 130° a 142° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1770 ($C=O$; s) y 1725 centímetros⁻¹ ($C=O$; s).

B. Prosiguiendo de una manera semejante a aquella descrita en la parte C del Ejemplo 18, pero usando 3-(2-cloro-4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida preparada como se describe en la parte A anterior, en vez de 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida (Fórmula III: para interaccionar con dimetilsulfato, se obtiene la 3-(2-cloro-4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida (Fórmula III: $R=R^5=CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOCH_3$; $R^4=Cl$; $R^6=C_2H_5$), como un sólido de color claro que funde a través de una escala de temperatura de 168° a 193° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1770 ($C=O$; s) y 1730 centímetros⁻¹ ($C=O$; s). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica reveló una imagen de color verde pálido.

Ejemplo 33

A. Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte A del ejemplo 22, pero usando *N,N*-*m*-dietiltoluidina en vez de *N,N*-dietil-*m*-fenetidina para interaccionar con el ácido 4/5-carboxi-2-(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonyl/benzóico, se obtiene la 3-(2-metil-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula III: $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOH$; $R^4=R^5=CH_3$), un sólido de color turquesa que funde a través de la escala de temperatura de 146° a 162° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 (C=O; s) y 1720 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 496 (M⁺), 452 (M⁺-CO₂) y 451 (M⁺-COOH).

B. Empleando un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte C del ejemplo 18, pero usando 2-(2-metil-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, preparada como se ha descrito anteriormente en la parte A, en vez de 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, se obtuvo la 3-(2-metil-3-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonylftalida (Fórmula III: $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOCH_3$; $R^4=R^5=CH_3$), un sólido de color amarillo claro que funde a través de la escala de temperatura de 113° a 120° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1770 (C=O; s) y 1730 centímetros⁻¹ (C=O; s). El espectro de resonancia magnética

nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 510 (M^+) y 495 ($M^+ - COOCH_3$). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica desarrolló o reveló una imagen de color turquesa que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 34

Prosiguiendo de una manera semejante a aquella descrita anteriormente en el Ejemplo 23, la 3-(2-metil-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida preparada como se descrito en el Ejemplo 33, parte A, se hizo interaccionar con dietilsulfato para obtener 3-(2-metil-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-etoxicarbonilftalida (Fórmula III; $R^6 = C_2H_5$; $R^0 = R^3 = Y^1 = H$; $R^1 = R^2 = H / COOC_2H_5$; $R^4 = R^5 = CH_3$), un sólido color canela que funde a través de la escala de temperatura de 89° a 144° C. El espectro infrarrojo mostró máximos a 1765 ($C=O$; s) y 1725 centímetros⁻¹ ($C=O$; s). El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 524 (M^+), 480 ($M^+ - CO_2$) y 451 ($M^+ - CO_2C_2H_5$). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, reveló una imagen de color turquesa que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 35

Cuando el alfa-bromotolueno se substituyó por dietilsulfato en el ^Ejemplo 34 para interaccionar con la 3-(2-metil-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, preparada como se descrito en el Ejemplo 33, parte A, se obtuvo la 3-(2-metil-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-fenilmetoxicarbonilftalida (Fórmula III: $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOCH_2C_6H_5$; $R^4=R^5=CH_3$), un sólido de color amarillo claro que funde a través de la escala de temperatura de 92° a 98° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 (C=O; s) y 1725 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 586 (M⁺) y 542 (M⁺-CO₂). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica desde luego reveló una imagen de color turquesa que tiene buena firmeza a la luz.

Ejemplo 36

A. Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte A del ^Ejemplo 22, pero usando N,N-di-n-butilanilina en vez de N,N-dietil-m-fenetidina para interaccionar con el ácido 4/5-carboxi-2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil]benzónico, se obtuvo la 3-(4-di-n-butilaminofenil)-3-

(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula III: $R=CH_2(CH_2)_2CH_3$; $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOH$; $R^5=CH_3$; $R^6=C_2H_5$), como un sólido de color azul que funde a través de una escala de temperatura de 81° a 94° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1760 ($C=O$; s) y 1725 centímetros $^{-1}$ ($C=O$; s).

B. Empleando un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte C del ejemplo 18, pero usando la 3-(4-di-n-butilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, preparada como se ha descrito en la parte A anterior, en vez de la 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida para interaccionar con dimetilsulfato, se obtiene la 3-(4-di-n-butilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida (Fórmula III: $R=CH_2(CH_2)_2CH_3$; $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOCH_3$; $R^5=CH_2$; $R^6=C_2H_5$), un sólido de color amarillo claro que funde a través de la escala de temperatura de 72° a 94° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 ($C=O$; s) y 1728 centímetros $^{-1}$, ($C=O$; s). El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 552 (M^+), 508 (M^+-CO_2) y 493 ($M^+-CO_2CH_3$). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla acídica o una resina fenólica reveló una imagen de color azul que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 37

A. Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte A del Ejemplo 22, pero usando N,N-dimetil-m-anisidina en vez de N,N-diethyl-m-fenetidina para interaccionar con el ácido 4/5-carboxi-2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil]benzónico, se obtuvo la 3-(2-metoxi-4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula III: $R=R^5=CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOH$; $R^4=OCH_3$; $R^6=C_2H_5$), un sólido de color azul intenso que funde a través de la escala de temperatura de 128° a 133° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1760 (C=O; s) y 1730 centímetros⁻¹ (C=O; m). El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 484 (M⁺) 440 (M⁺-CO₂) y 439 (M⁺-COOH).

B. Empleando un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte C del Ejemplo 18, pero usando 3-(2-metoxi-4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, preparada como se describe en la parte A anterior, en vez de 3-[2,4-bis(dimetilamino)fenil]4-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida para interaccionar con dimetilsulfato, se obtiene la 2-(2-metoxi-4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida (Fórmula III: $R=R^5=CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOCH_3$; $R^4=OCH_3$; $R^6=C_2H_5$), como un sólido de color azul claro que funde dentro de la escala de temperatura de 131° a 135° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1760 (C=O; s) y 1730 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis mediante espectro de masa mostró cres-

tas m/e a 498 (M^+), 454 (M^+-CO_2) y 439 ($M^+-CO_2CH_3$). Una solución en tolueno del producto salpicado sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica reveló una imagen de color azul intenso que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 38

A. Prosiguiendo de una manera semejante a aquella descrita en la parte A del "ejemplo 22, pero usando 3-n-butoxi-N,N-dietilanilina en vez de N,N-dietil-m-fenetidina para interaccionar con el ácido 4/5-carboxi-2-(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil/benzóico, se obtiene la 3-(2-n-butoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxi-ftalida (Fórmula III: $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOH$; $R^4=OCH_2(CH_2)_2CH_3$; $R^5=CH_3$), un sólido de color azul intenso que funde dentro de la escala de temperatura de 113° a 125° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1760 ($C=O$; s) y 1725 centímetros⁻¹ ($C=O$; m). El análisis mediante espectro de masa mostró una cresta m/e a 510 (M^+-CO_2).

B. Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte C del Ejemplo 18, pero usando 3-(2-n-butoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxi-ftalida, preparada como se describe en la parte A anterior, en vez de 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-etil-2-metil-

3-indolil)-5/6-carboxiftalida para interaccionar con dimetil-sulfato, se obtiene la 3-(2-n-butoxi-4-dietilajinofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida (Fórmula III; $R=R^6=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=H$; $R^1=R^2=H/COOCH_3$; $R^4=OCH_2(CH_2)_2CH_3$; $R^5=CH_3$), un aceite de color verde claro. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 (C=O; s) y 1730 centímetros⁻¹ (C=O; s). Una solución en tolueno del producto salpicado sobre gel de sílice, una arcilla acídica o una resina fenólica, reveló una imagen de color azul intenso con buena firmeza a la luz.

Ejemplo 39

A. Una mezcla agitada de 19.2 gramos (0.10 moles) de anhídrido trimelítico, 35 gramos (.22 moles) de 1-etil-2-metilindol y 75 mililitros de anhídrido acético se calentó a la temperatura de reflujo durante aproximadamente una hora, luego se enfrió ligeramente a menos de la temperatura de reflujo después de lo cual se añadieron lentamente 100 mililitros de metanol. La solución resultante se enfrió a temperatura ambiente y se vació lentamente con agitación en una mezcla de hielo y agua. El sólido que se formó se recogió mediante filtración y se secó al vacío a temperatura de 60° C. para obtener la 3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula VI; $R^1=R^2=H/COOH$; $R^5=R^5'=CH_3$; $R^6=R^6'=CH_2-CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=Y^1'=H$), como un sólido de color rojo intenso que funde a través de la escala de temperatura de 110° a 110°

a 119° C. Aparecieron máximos infrarrojos a 1760 (C=O; s) y 1720 centímetros⁻¹ (C=O; m). El espectro de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada.

B. Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito anteriormente en la parte C del ^Ejemplo 18, pero usando la 3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida preparada como se descrito en lo que antecede en la parte A de este ejemplo, en vez de 3-[2,4-bis(dimetilamino)fenil]-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida para interaccionar con dimetilsulfato, se obtuvo la 3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida (Fórmula VI: $R^1-R^2-H/COOCH_3$; $R^0=R^3-Y^1-Y^{1'}=H$; $R^5=R^{5'}=CH_3$; $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$), un sólido de color canela que funde a través de la escala de temperatura de 226° a 229° C. con descomposición. Aparecieron máximos infrarrojos a 1765 (C=O; s) y 1735 centímetros⁻¹ (C=O; s). El espectro de resonancia magnética nuclear era de acuerdo con la estructura asignada. El análisis de espectro de masa mostró crestas m/e a 506 (M⁺), 462 (M⁺-CO₂) y 447 (M⁺-CO₂CH₃). Una solución en acetona del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla acídica o una resina fenólica, reveló una imagen de color rojo intenso que tenía buena capacidad xerográfica y buena firmeza a la luz.

Ejemplo 40

Una mezcla agitada de 3.0 gramos (0.006 moles) de 3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida, preparada como en el Ejemplo 39, parte B y 35 mililitros de 3-(di-n-butilamino)propilamina se calentó a temperatura de 125° a 130° C. durante aproximadamente cinco horas y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución de color pardo se vació en una mezcla de agua y tolueno y la capa de tolueno se separó, se lavó con agua y se concentró bajo presión reducida. El exceso de amina se removió mediante destilación al vacío. Se obtuvo de esta manera la 3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-3-N,N-di-n-butilamino)propilaminocarbonilftalida (Fórmula VI: $R^1=R^2=H/CONH(CH_2)_3N(C_4H_9)_2$; $R^5=CH_3$; $R^6=R^6'=C_2H_5$; $R^0=R^3=Y^1=Y^1'=H$), como un aceite de color pardo claro. Aparecieron máximos infrarrojos a 1770 (C=O; s) y 1650 centímetros⁻¹ (C=O; s). El espectro de resonancia magnética nuclear era de acuerdo con la estructura asignada. Cuando una solución de aceite de soya del producto se salpicó sobre gel de sílice, una arcilla ácida o una resina fenólica, se reveló una imagen de color rojo obscuro que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 41

A. Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 18, parte B anterior, para hacer interactuar 10.6 gramos de ácido 4/5-carboxi-2-[(1-etil-2-metil-

3-indolil)carbonil/benzóico, preparado como se describe en el Ejemplo 18, parte A y 7.0 gramos de 1-n-butil-2-metilindol, se obtuvieron 16 gramos de 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3-(1-n-butil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula VI: $R^1=R^2=H/COOH$; $R^5=R^5'=CH_3$; $R^6=C_2H_5$; $R^6'=n-C_4H_9$; $R^0=R^3=Y^1=Y^1'=H$), un sólido de color rojo intenso que funde a través de la escala de temperatura de 128° a 138° C., con descomposición. Aparecieron máximos infrarrojos a 1762 (C=O; s) y 1738 centímetros⁻¹ (C=O; s).

B. Empleando un procedimiento semejante a aquel descrito en lo que antecede en la parte B del Ejemplo 39, con la excepción de que se usó la 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3-(1-n-butil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, preparada como se ha descrito en lo que antecede en la parte A de este ejemplo, en vez de 3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, se obtiene la 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3-(1-n-butil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarboftalida (Fórmula VI: $R^1=R^2=H/COOCH_3$; $R^5=R^5'=CH_3$; $R^6=C_2H_5$; $R^6'=n-C_4H_9$; $R^0=R^3=Y^1=Y^1'=H$), un sólido de color anaranjado claro que funde a través de la escala de temperatura de 82° a 94° C. Aparecieron máximos infrarrojos significativos a 1765 (C=O; s) y 1730 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis espectral de masa mostró crestas m/e a 534 (M⁺) y 490 (M⁺-CO₂). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de síli-

ce o una resina fenólica reveló una imagen de color rojo intenso que poseía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 42

A. Prosiguiendo de una manera semejante a aquella descrita en el Ejemplo 41, parte A anterior, pero usando 1-alil-2-metilindol en vez de 1-n-butil-2-metilindol para interacción con ácido 4/5-carboxi-2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil]benzónico, se obtuvo la 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3-(1-alil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula VI: $R^1=R^2=H/COOH$; $R^5=R^5'=CH_3$; $R^6=C_2H_5$; $R^6'=CH_2-CH=CH_2$; $R^0=R^3=Y^1=Y^1'-H$), un sólido color rojo intenso que funde a temperatura de $135^\circ C.$, con descomposición. Aparecieron máximos infrarrojos significativos a $1765 (C=O; s)$ y $1730 \text{ centímetros}^{-1}$, ($C=O; m$).

B. Cuando la 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3-(1-alil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, preparada como se describe en la parte A de este ejemplo se substituyó por 3,3bis-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida en el procedimiento descrito en la parte B del Ejemplo 39, se obtuvo: 3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-3-(1-alil-2-metil-3-indolil)-5/6metoxicarbonilftalida (Fórmula VI: $R^1=R^2=H/COOH$; $R^5=R^5'=CH_3$; $R^6=C_2H_5$; $R^6'=CH_2-CH=CH_2$; $R^0=R^3=Y^1=Y^1'=H$), un sólido de

color anaranjado que funde a través de una escala de temperatura de 152° a 164° C. El análisis espectral infrarrojo mostró máximos a 1760 (C=O; s) y 1732 centímetros⁻¹ (C=O; s). El análisis de resonancia magnética nuclear estaba de acuerdo con la estructura asignada. El análisis mediante espectro de masa mostró crestas m/e a 518 (M⁺), 474 (M⁺-CO₂) y 459 (M⁺-COOCH₃). Una solución en tolueno del producto salpicada sobre gel de sílice, una arcilla acídica o una resina fenólica reveló una imagen de color rojo intenso que tenía buena firmeza a la luz.

Ejemplo 43

Empleando un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 18, parte B anterior, para hacer interactuar el ácido 4/5-carboxi-2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonyl]benzónico, preparado como se describe en el Ejemplo 18, parte A y 1-etil-2-metilindol, se obtiene la 3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboftalida (Fórmula VI; R¹=R²=H/-COOH; R⁵=R^{5'}=CH₃; R⁶=R^{6'}=CH₂CH₃; R⁰=R³=Y¹=Y^{1'}=H). Prosiguiendo de manera semejante a aquella descrita en el Ejemplo 39, parte B, se prepararon los siguientes ésteres de la 3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida preparada de esta manera de la Fórmula VI (R⁰=R³=Y¹=Y^{1'}=H; R⁵=R^{5'}=CH₃; R⁶=R^{6'}=CH₂CH₃; R¹/R²=H/COOH), mediante esterificación, em-

pleando el dialquilsulfato o haluro orgánico apropiado. Una solución en tolueno de estos ésteres individuales, cuando se salpicó sobre gel de sílice, una arcilla acídica o una resina fenólica, cada una reveló una imagen de color rojo intenso que tenía buena firmeza a la luz. Los análisis infrarrojos, los análisis de resonancia magnética nuclear y los análisis espectrales de masa obtenidos para los productos de los ejemplos 44 a 48 inclusive, concordaban con la estructura asignada proporcionada en aquellos ejemplos.

Ejemplo 44

La 3,3-Bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-etoxicarbonilftalida (Fórmula VI; $R^1=R^2=H/COOC_2H_5$; $R^5=R^5'=CH_3$; $R^6=R^6'=CH_2CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=Y^1'=H$; se obtuvo como un sólido de color amarillo pálido que funde a través de una escala de temperatura de 176° a 179° C.

Ejemplo 45

La 3,3-Bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-n-butoxicarbonilftalida (Fórmula VI; $R^1=R^2=H/COO(CH_2)_3CH_3$; $R^5=R^5'=-CH_3$; $R^6=R^6'=CH_2CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=Y^1'=H$) se obtuvo como un sólido de color anaranjado claro que funde a temperatura de 88° C., con descomposición.

Ejemplo 46

La 3,3-Bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-n-octiloxi-
carbonilftalida (Fórmula VI; $R^1=R^2=H/COO(CH_2)_7CH_3$; $R^5=R^{5'}=CH_3$; $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$) se obtuvo como un aceite de color anaranjado.

Ejemplo 47

La 3,3-Bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-fenilmeto-
xicarbonilftalida (Fórmula VI; $R^1=R^2=H/COOCH_2C_6H_5$; $R^5=R^{5'}=CH_3$; $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$) se obtuvo como un sólido de color anaranjado que funde a través de la escala de temperatura de 94° a 100° C., con descomposición.

Ejemplo 48

La 3,3-Bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5,6-aliloxi-
carbonilftalida (Fórmula VI; $R^1=R^2=H/COOCH_2CH=CH_2$; $R^5=R^{5'}=CH_3$; $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$) se obtuvo como un sólido de color anaranjado claro que funde a través de la escala de temperatura de 75° a 87° C.

Ejemplo 49

La 3,3-Bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-n-hexade-

ciloxycarbonilftalida (Fórmula VI; $R^1=R^2=H/COO(CH_2)_{15}CH_3$; $R^5=R^5'=CH_3$; $R^6=R^6'=CH_2CH_3$; $R^0=R^3=Y^1=Y^1'=H$), se obtuvo como un aceite de color rojo oscuro. Aparecieron máximos infrarrojos a 1770 (C=O; s) y 1730 centímetros⁻¹ (C=O; s).

Ejemplo 50

Prosiguiendo de una manera semejante a aquella descrita en el Ejemplo 13 anterior, 4.43 gramos (0.01 mol) de ácido 2-[(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil]-3,4,5-tetraclorobenzóico, preparado como se describe en el Ejemplo 2, parte A anterior, se hizo interaccionar con 2.0 gramos (0.015 moles) de m-amino-N,N-dimetilanilina en presencia de diez mililitros de anhídrido acético para obtener la 3-²-acetamido-4-dimetilaminofenil-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-4,5,6,7-tetracloroftalida (Fórmula III; $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$; $R^4=NH-C(CH_3)_2$; $R^5=R^5'=CH_3$; $R^6=CH_2CH_3$; $Y^1=H$), que reveló un color azul a verde cuando se salpicó sobre gel de sílice en la forma de una solución de tolueno.

Ejemplo 51

Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte B del Ejemplo 2 anterior, 4.45 gramos (0.01 mol) de ácido 2-(1-etil-2-metil-3-indolil)carbonil-3,4,5,6-

tetraclorobenzóico y 2.20 gramos (0.01 mol) de N,N,N',N'-tetraetil-m-fenilendiamina se hicieron interaccionar en presencia de diez mililitros de anhídrido acético para obtener la 3-/2,4-bis(dietilamino)fenil/3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-4,5,6,7-tetracloroftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$; $R^4=N(CH_2CH_3)_2$; $R^5=CH_3$; $Y^1=H$) que funde a temperatura de 100° a 103° C. y que muestra maximos de absorción infrarroja significativos a 1770 centímetros⁻¹ (C=O; s). una solución en tolueno de este compuesto reveló un color azul intenso cuando se salpicó sobre gel de sílice.

Ejemplo 52

Empleando un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte C del Ejemplo 1, 9.72 gramos (0.04 moles) de ácido 2-(1,2-dimetil-3-indolil)carbonilbenzóico, preparado como se describe en la Patente Norteamericana Número 3,509,173, 8.57 gramos (0.05 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina y 6.0 mililitros de anhídrido acético se hacen interaccionar para obtener la 3-/2,4-bis(dimetilamino)-fenil/3-(1,2-dimetil-3-indolil)ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^5=R^6=CH_3$).

Ejemplo 53

A. Empleando un procedimiento semejante a aquel des-

crito en la parte A del Ejemplo 10 anterior, 7.15 gramos (0.025 moles) de anhídrido tetracloroftálico y 3.65 gramos (0.028 moles) de 2-metilindol se hicieron interaccionar en 100 mililitros de dicloruro de etileno para obtener el ácido 2-(2-metil-3-indolil)carbonil-4,5,6,7-tetraclorobenzóico (Fórmula VIII: $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$; $R^5=CH_3$; $R^6=Y^1=H$), un sólido de color anaranjado que funde a temperatura de 200° a 201° C.

B. Una mezcla agitada de 4.17 gramos de ácido 2-(2-metil-3-indolil)-carbonil-4,5,6,7-tetraclorobenzóico, preparado como se describe en la parte A anterior y 3.28 gramos (0.02 moles) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina se hicieron interaccionar en presencia de 40 mililitros de anhídrido acético semejante a la manera descrita en el Ejemplo 2, parte B anterior para obtener 3-(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(2-metil-3-indolil)-3,4,5,6,7-tetracloroftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$; $R^4=R^5=CH_3$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^6=Y^1=H$) que mostró un máximo de absorción de carbonilo infrarrojo a 1775 centímetros⁻¹. Una solución en tolueno del compuesto desarrolló un color azul a negro cuando se salpicó sobre gel de sílice.

Ejemplo 54

Prosiguiendo de una manera semejante a aquella des-

crita en la parte B del Ejemplo 5 anterior, 2.34 gramos (0.006 moles) de ácido 2-[(1-n-octil-2-metil-3-indolil)carbonil]benzónico, preparado de conformidad con el ^oEjemplo 5, parte A y 2.40 gramos de N,N,N',N'-tetraetil-n-fenilendiamina se hicieron interaccionar en presencia de 2.40 gramos de anhídrido acético para obtener la 3-[(2,4-bis(diethylamino)fenil]3-(1-n-octil-2-metil-3-indolil)ftalida (Fórmula III; R⁰=R¹=R²=R³=Y¹=H; R=CH₂CH₃; R⁴=N(CH₂CH₃)₂; R⁵=CH₃; R⁶=(CH₂)₇CH₃) como un semisólido semejante a alquitrán. Una solución en tolueno de este material reveló un color púrpura cuando se salpicó sobre gel de sílice.

Ejemplo 55

A. Prosiguiendo de una manera semejante a aquella descrita en la parte A del Ejemplo 10, 29.6 gramos (0.20 moles) de anhídrido ftálico y 35.2 gramos (0.20 moles) de 5-nitro-2-metilindol se hicieron interaccionar en 100 mililitros de dicloruro de etileno para obtener el ácido 2-[(2-metil-5-nitro-3-indolil)carbonil]benzónico (Fórmula VIII: R⁰=R¹=R²=R³=R⁶=H; R⁵=CH₃; Y¹=5=NO₂), un sólido de color rojo a pardo que funde a temperatura de 144° a 148° C. y muestra un máximo de absorción de carbonilo intenso a 1770 centímetros⁻¹ en el espectro infrarrojo.

B. Siguiendo un procedimiento semejante a aquel des-

crito en la parte B del ejemplo 18 para hacerse interaccionar 3.24 gramos (0.01 mol) del ácido 2-[(2-metil-5-nitro-3-indolil)carbonil]benzónico, preparado como se describe en la parte A anterior y 1.6 gramos (0.01 mol) de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina en presencia de 5.0 mililitros de anhídrido acético, se obtiene la 3-²,4-bis(dimetilamino)fenil-3-(2-metil-5-nitro-3-indolil)ftalida (Fórmula III: $R^0=R^1=R^2=R^3=R^6=H$; $R^4=N(CH_3)_2$; $R^5=CH_3$; $Y^1=NO_2$).

Ejemplo 56

A. Usando un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte A del Ejemplo 18, 48.0 gramos (0.25 moles) de anhídrido trimelítico y 32.8 gramos (0.25 moles) de 2-metilindol se hicieron interaccionar en 250 mililitros de dicloruro de etileno para obtener 66.1 gramos del ácido 4/5-carboxi-2-[(2-metil-3-indolil)carbonil]benzónico (Fórmula V^{III}: $R^1=R^2=H$ / $COOH$; $R^0=R^3=R^6=Y^1=H$; $R^5=CH_3$) que funde a temperatura de 237° a 241° C.

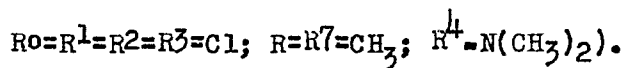
B. Un procedimiento semejante a aquel descrito en la parte B del ejemplo 18 anterior, se utilizó para hacer interaccionar 10 gramos (0.023 moles) del ácido 4/5-carboxi-2-[(2-metil-3-indolil)carbonil]benzónico, preparado como se describe en la parte A anterior y 8.0 gramos (0.06 moles) de 2-metil-

indol en presencia de 50 mililitros de anhídrido acético. Se obtiene de esta manera la 3,3-bis(2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula VI; $R^1=R^2=H/COOH$ $R^0=R^3=R^6=R^6'=Y^1=Y^1'=H$; $R^5=R^5'=CH_3$), un sólido de color rosa que funde a través de la escala de temperatura de 145° a 165° C.

Ejemplo 57

A. Prosiguiendo de una manera semejante a aquella descrita en la parte A del ^oEjemplo 17, 28.6 gramos (0.01 mol) de anhídrido tetracloroftálico, 16.2 gramos (0.2 moles) de N-metilpirrol y 40 gramos (0.3 moles) de cloruro de aluminio se hicieron interaccionar en 50 mililitros de clorobenceno seco para obtener el ácido 2-[(1-metil-2-pirrolil)carbonil]-3,4,5,6-tetraclorobenzóico (Fórmula IX; $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$; $R^7=CH_3$) que tiene una temperatura de fusión de 203° a 205° C.

B. Empleando el procedimiento de la parte B del Ejemplo 17 anterior, 3.70 gramos (0.01 mol) del ácido 2-[(1-metil-2-pirrolil)carbonil]-3,4,5,6-tetraclorobenzóico, preparado como se describe en la parte A anterior y 2.0 gramos (0.012 moles de N,N,N',N'-tetrametil-m-fenilendiamina se hicieron interaccionar en presencia de 10 mililitros de anhídrido acético para obtener la 3-[(2,4-bis(dimetilamino)fenil)-3-(1-metil-2-pirrolil)-4,5,6,7-tetracloroftalida (Fórmula IV:



Ejemplo 58

A una solución agitada de 5.3 gramos de 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida, preparada como se describe en el ejemplo 22, parte A, en 25 mililitros de acetona, se añaden 30 mililitros de una solución de hidróxido de sodio metanólica de concentración de 0.5 N. La mezcla se agita durante aproximadamente quince minutos a temperatura ambiente y se concentra hasta formar un jarabe, al vacío. Una pequeña porción de acetona fresca se añade al jarabe y los cristales de color azul oscuro que se formaron se recogieron mediante filtración. Se añadió a los cristales una pequeña porción de hexano dando por resultado un residuo gomoso. El residuo luego se trituró con más hexano para obtener un polvo de color azul brillante que se recogió mediante filtración y se secó para rendir 4.8 gramos de la sal de sodio de 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-carboxiftalida (Fórmula III; $R^0=R^3=H$; $R^1=R^2=H/COO(-)$; $R^4=C_2H_5$; $R^5=CH_3$), un polvo de color azul brillante que funde a través de la escala de temperatura de 82° a 95° C. El análisis espectral infrarrojo mostró máximos significatos a 1752 (C=O; s) y 1735 centímetros⁻¹ (C=O, s).

Se propone que siguiendo los procedimientos semejantes a aquellos descritos en los ejemplos anteriores, pero empleando los ácidos 2- $\left[\begin{array}{l} 1-R^6-2-R^5-5/6-Y^1-3-indolil \end{array} \right] carbonyl-3-R^0-4-R^1-5-R^2-6-R^3$ -benzódicos apropiados de la Fórmula VIII y las 3-R⁴-N,N-(R)₂-anilinas apropiadamente substituidas, se obtendrán las 3- $\left[\begin{array}{l} 2-R^4-4-N(R)_2-fenil \end{array} \right]$ -3-(1-R⁶-2-R⁵-5/6-Y¹-3-indolil)-4-R⁰-5-R¹-6-R²-7-R³-ftalidas de la Fórmula III, Ejemplos 59 a 75, que se presentan en el Cuadro A que se dará a continuación.

CUADRO A

Ftalidas de la Fórmula III

Ej.	R	R ⁰	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Y ¹
59	n-C ₄ H ₉	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	N(n-C ₄ H ₉) ₂	C ₂ H ₅	H	5-CH ₃
60	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H/COONHC ₈ H ₁₇	H/COONHC ₈ H ₁₇	H	OC ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅ CH ₂	5-F
61	C ₃ H ₇	H	H	H	F	N(C ₃ H ₇) ₂	H	CH ₃	6-NO ₂
62	CH ₃	H	H/COO-i-C ₃ H ₇	H/COO-i-C ₃ H ₇	H	Cl	C ₂ H ₅	H	5,6-Cl ₂
63	4-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	H	H/COO [⊖] K [⊕]	H/COO [⊖] K [⊕]	H	C ₃ H ₇	CH ₃	2-CH ₃ -1-C ₃ H ₄	H
64	i-C ₃ H ₇	H	I	H	H	N(i-C ₃ H ₇)	CH ₃	2,6-(Cl) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	H
65	CH ₃	H	Br	Br	H	N(CH ₃) ₂	H	H	5,6(OCH ₃) ₂
66	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ CH ₂	H	H/COON(C ₂ H ₅) ₂	H/COON(C ₂ H ₅) ₂	H	OC ₄ H ₉	H	i-C ₅ H ₁₁	H

CUADRO A (continuación)

Ej.	R	R ⁰	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Y ¹
67	$\underline{1}$ -C ₄ H ₉	Br	Br	Br	Br	N($\underline{1}$ -C ₄ H ₉) ₂	CH ₃	C ₂ H ₃	H
68	2-F-C ₆ H ₄ CH ₂	H	H/COO [⊖] NH ₄ [⊕]	H/COO [⊖] NH ₄ [⊕]	H	Br	C ₂ H ₅	H	5-CH ₃
69	2,5(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	H	N($\underline{2}$ -C ₄ H ₉) ₂	H	H	NHCOCH ₃	H	1-CH ₃ C ₆ H ₁₂	5-I
70	C ₂ H ₅	H	H/COON(CH ₂) ₈ ⁻	H/COON(CH ₂) ₈ ⁻	H	OCH ₃	C ₃ H ₇	H	H
			CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂					
71	C ₆ H ₄ CH ₂	H	H/COOCH ₂ C ₆ H ₄ Cl	H/COOCH ₂ C ₆ H ₄ Cl	H	I	CH ₃	H	5,6(CH ₃) ₂
72	CH ₃	H	H/COONC ₆ H ₁₃	H/COONC ₆ H ₁₃	H	O- $\underline{1}$ -C ₃ H ₇	CH ₃	H	6-Br
73	$\underline{2}$ -C ₄ H ₉	H	H/COO [⊖] NEGH ₃ C ₁₄ H ₂₉	H/COO [⊖] NEGH ₃ C ₁₄ H ₂₉	H				
			(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂					
			H/COONHC ₂ H ₄ N	H/COONHC ₂ H ₄ N					
			(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂					
74	C ₂ H ₅	H	H/COOCH ₂ C ₆ H ₃ ⁻	H/COOCH ₂ C ₆ H ₃ ⁻	H	OC ₄ H ₉	H	CH ₃	5-Br-6-NO ₂
			(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂					
75	C ₆ H ₅ CH ₂ , CH ₃	H	H/COONHC ₂ H ₄ N	H/COONHC ₂ H ₄ N	H	C ₂ H ₅	CH ₃	2-F-C ₆ H ₄ CH ₂	H
			(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₂					

Se propone que siguiendo el procedimiento semejantes a aquellos descritos en los ejemplos anteriores, per empleando los ácidos 2-(1-R⁷-2-pirrolil)carbonil-3-R^o-e-R¹-5-R²-6-R³-benzóico apropiados de la Fórmula IX y las 3-R⁴-N,N-(R)₂-anilinas apropiadamente substituidas se obtendrán las 3-[2-R⁴-4-N(R)₂-fenil]-3-(1-R⁷-2-pirrolil)-4-R^o-5-R¹-6-R²-7-R³-ftalidas de la fórmula IV, Ejemplos 76 a 87, que se presentarán en el Cuadro B que se da a continuación.

CUADRO B

Ftalidas de la Fórmula IV

Ej.	R	R ^o	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁷
76	n-C ₄ H ₉	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	N(n-C ₄ H ₉) ₂	C ₆ H ₅
77	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃ CH ₂	H	H/COO ⁻ Li ⁺	H/COO ⁻ Li ⁺	H	OC ₄ H ₉	C ₂ H ₅
78	C ₂ H ₅	H	Br	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	i-C ₃ H ₇
79	i-C ₃ H ₇	Br	Br	Br	Br	N(i-C ₃ H ₇) ₂	C ₂ H ₅
80	4-BrC ₆ H ₄ CH ₂	H	H/COOC ₁₀ H ₂₁	H/COOC ₁₀ H ₂₁	H	Cl	CH ₃
81	2-F-C ₆ H ₄ CH ₂	H	H/COONHC ₁₂ H ₂₃	H/COONHC ₁₂ H ₂₃	H	OCH ₃	n-C ₃ H ₇
82	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	H	H/COON(n-C ₄ H ₉) ₂	H/COON(n-C ₄ H ₉) ₂	H	I	C ₆ H ₅
83	C ₆ H ₅ CH ₂ , n-C ₄ H ₉	H	H/COO [⊖] NH ₃ C ₁₈ H ₃₇	H/COO [⊖] NH ₃ C ₁₈ H ₃₇	E	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅

CUADRO B (continuación)

Ej.	R	R ⁰	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁷
84	C ₂ H ₅	Cl	Cl	Cl	Cl	N(C ₂ H ₅) ₂	i-C ₃ H ₇
85	C ₆ H ₄ CH ₂	H	NO ₂	H	H	NHCOCH ₃	C ₆ H ₅
86	n-C ₃ H ₇	H	NHCOCH ₃	H	H	Br	C ₂ H ₅
87	CH ₃	H	H/COONHC ₂ H ₄ - N(i-C ₃ H ₇) ₂	H/COONHC ₂ H ₄ - N(i-C ₃ H ₇) ₂	H	CH ₃	CH ₃

Se propone que siguiendo los procedimientos semejantes a aquellos descritos en los ejemplos anteriores pero empleando los ácidos 2-(9-R⁸-3-carbazolil)carbonil-3-R⁰-4-R¹-5-R²-6-R³-benzólicos apropiados y las 3-R⁴-N,N-(R)² anilinas apropiadamente substituidas obtendrán las 3-[2-R⁴-4-N(R)²-fenil]-3-(9-R⁸-3-carbazolil)-4-R⁰-5-R¹-6-R²-7-R³-ftalidas de la Fórmula V, Ejemplos 88 a 98, presentados en el Cuadro C que se da a continuación.

CUADRO C

Ftalidas de la Fórmula V

Ej.	R	R ⁰	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁸
88	C ₆ H ₅ CH ₂	H	H/COOH	H/COOH	H	CL	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_3\text{H}_7$
89	n-C ₃ H ₇	CL	CL	H	CL	N(n-C ₃ H ₇) ₂	C ₆ H ₅
90	C ₆ H ₅ CH ₂ , C ₂ H ₅	H	H/COO-n-C ₄ H ₉	H/COO-n-C ₄ H ₉	H	H	C ₂ H ₅
91	3-CL-C ₆ H ₄ CH ₂	H	H/COO [⊖] Na [⊕]	H/COO [⊖] Na [⊕]	H	I	n-C ₃ H ₇
92	i-C ₄ H ₉	H	H/COONHC ₁₆ H ₃₃	H/COONHC ₁₆ H ₃₃	H	NHCOCH ₃	CH ₃
93	C ₂ H ₅	Br	Br	Br	Br	N(C ₂ H ₅) ₂	i-C ₃ H ₇

CUADRO C (continuación)

Ej.	R	R ⁰	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁸
94	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	H	H/COOC ₂ H ₃	H/COOC ₂ H ₃	H	O-i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
95	2-F-C ₆ H ₄ CH ₂	H	H/COO [⊖] NH ₃ C ₆ H ₁₃	H/COO [⊖] NH ₃ C ₆ H ₁₃	H	Br	C ₂ H ₅
96	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	H	H/COON(C ₁₈ H ₃₇) ₂	H/COON(C ₁₈ H ₃₇) ₂	H	C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
97	4-Cl-C ₆ H ₈ CH ₂	H	H/COOC ₁₂ H ₂₅	H/COOC ₁₂ H ₂₅	H	Cl	CH ₃
98	m-C ₃ H ₇	H	H/COONHC ₃ H ₇ N(CH ₃) ₂	H/COONHC ₃ H ₇ N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	C ₆ H ₅

Se propone que siguiendo los procedimientos semejantes a aquellos descritos en los ejemplos anteriores, pero empleando los ácidos 2- $\left[(1-R^6-2-R^5-5/6-Y^1-3\text{-indolil})\text{carbonil} \right]$ -3-R^o-4-R¹-5-R²-6-R³-benzólico apropiados de la Fórmula VIII y los 1-R⁶'-2-R⁵'-5/6-Y¹'-indoles apropiadamente substituidos se obtienen la 3-(1-R⁶-2-R⁵-5/6-Y¹-3-indolil)-3-(1-R⁶'-2-R⁵'-5/6-Y¹'-3-indolil)-4-R^o-5-R¹-6-R²-7-R³-ftalidas de la Fórmula VI, los Ejemplos 99 a 112, que se presentarán a continuación en el Cuadro D.

CUADRO D

Ftalidas de la Fórmula VI

Ej.	R ^o	R ¹ /R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	Y ¹	R ⁵ '	R ⁶ '	Y ¹ '
99	H	H/COO [⊖] K [⊕]	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	OCH ₃
100	H	H/COOC ₁₈ H ₃₇	H	H	C ₆ H ₄ CH ₂	5-F	C ₆ H ₅	H	H
101	H	H/COONHC ₆ H ₁₃	H	H	CH ₃	6-NO ₂	C ₂ H ₅	H	CH ₃
102	H	H/COO [⊖] NH(CH ₃) ₃ [⊕]	H	1-C ₃ H ₇	H	H	H	CH ₃	5, Br, 6-NO
103	H	H/COONH ₂	H	CH ₃	H	6-Br	CH ₃	2, 5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	H
104	H	H/COOC ₁₄ H ₂₉	H	CH ₃	2-(C ₂ H ₅)C ₆ H ₁₂	H	CH ₃	C ₂ H ₃	H

CUADRO D (continuación)

ij.	R ^o	R ^{1A2}	R ³	R ⁵	R ⁶	Y ¹	R ^{5'}	R ^{6'}	Y ^{1'}
105	H	H/COON(CH ₃) ₂	H	1-C ₃ H ₇	4-BrC ₆ H ₄ CH ₂	H	H	H	5,6-(CH ₃) ₂
106	H	H/COO(CH ₂) ₈ CH(CH ₃) ₂	H	H	1-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	H	5,6-(Cl) ₂
107	H	H/COO [⊖] NH ₄ [⊕]	H	CH ₃	2-CH ₃ -C ₆ H ₄ CH ₂	H	H	1-CH ₃ -C ₆ H ₁₂	5-I
108	H	H/COOCH ₂ C ₆ H ₄ Cl	H	CH ₃	3-(2-CH ₃)-1-C ₃ H ₃	H	CH ₃	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	H
109	H	H/COOCH ₂ C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	H	CH ₃	1-C ₄ H ₉	H	CH ₃	C ₁₈ H ₃₇	H
110	H	H/COO[3-(2-CH ₃)-1-C ₃ H ₃]	H	CH ₃	H	5,6-(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	3-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	H
111	H	H/COOC ₆ H ₁₃	H	CH ₃	2-F-C ₆ H ₄ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	6-NO ₂
112	H	H/COONHC ₆ H ₁₂ N(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H

Ejemplo 113

El uso de los compuestos de las Fórmulas I a VI y que se han descrito en los Ejemplos 1 a 112 como componentes formadores de color en sistemas de copiar microencapsulados sensibles a la presión se ha ilustrado con referencia al producto del Ejemplo 1, parte B.

A. Una mezcla de 196 mililitros de agua destilada y 15.0 gramos de gelatina de piel de cerdo se agitó a temperatura de aproximadamente 50°C. durante aproximadamente 45 minutos. Luego se añadieron a la mezcla una solución calentada (a temperatura de aproximadamente 50°C.) de 49.0 gramos

de bifenilos alquilados y 0.5 gramos de 3- $\sqrt{2}$,4-bis(dietilamino)fenil-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, preparada tal y como se ha descrito en lo que antecede en el Ejemplo 1, parte B. La solución resultante se agitó durante aproximadamente quince minutos. Se preparó luego una segunda solución de 81.0 mililitros de agua destilada y 10.0 gramos de goma arábica y se calentó a temperatura de aproximadamente 50°C. durante aproximadamente una hora.

B. Las dos soluciones, la primera conteniendo agua, gelatina, bifenilos alquilados y el producto, y la segunda conteniendo agua y goma arábica, se mezclaron y el pH se ajustó a un valor de 9 mediante la adición de aproximadamente 0.7 mililitros de hidróxido de sodio acuoso al 20 por

ciento. La mezcla resultante se trasladó a un reactor más grande equipado con un Homo-Mezclador Eppenbach de velocidad variable de medio caballo de fuerza (Gifford-Wood Co., Hudson, N.Y.) y se añadió a través de un período de dos a tres minutos, una cantidad de 650 mililitros de agua destilada que se había calentado a temperatura de 50°C. Con el agitador funcionando a un voltaje aplicado de entre 20 a 25 voltios, se añadió lentamente una cantidad suficiente de ácido acético acuoso al diez por ciento para graduar el pH a un valor de 4.5, siendo este el punto en donde se inició la coacervación. La velocidad del agitador se aumentó elevando el voltaje aplicado hasta aproximadamente treinta voltios y se añadieron para suprimir la formación de espuma más o menos cuatro gotas de 2-etilhexanol. Después de aproximadamente veinte minutos, se examinó microscópicamente una muestra de la suspensión y se encontró que se había estabilizado dentro de la escala de un tamaño de partículas de 20 a 25 micrones después de lo cual se colocó inmediatamente alrededor del reactor que contenía la suspensión, un baño externo de hielo/agua. A temperatura de aproximadamente 20°C., la velocidad de agitación se redujo disminuyendo el voltaje aplicado hasta dentro de la escala de 20 a 25 voltios. El enfriamiento se continuó y a temperatura de aproximadamente 15°C. se añadieron 10.0 mililitros de glutaraldehído durante un período de cinco minutos. Cuando la temperatura interna llegó a 10°C., la velocidad de agita-

ción se redujo adicionalmente disminuyendo el voltaje aplicado hacia aproximadamente 20 voltios y estas condiciones se mantuvieron durante aproximadamente treinta minutos. Durante este tiempo, el Homo-Mezclador Eppenbach se reemplazó por un agitador de la boratorio de tipo de paletas convencional y la suspensión se agitó tres horas adicionales durante cuyo período la temperatura se dejó llegar a temperatura ambiente. El producto microencapsulados se aisló vaciando la suspensión espesa a través de un tamiz de acero inoxidable Número 18 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales a fin de remover cualesquiera de los aglomerados grandes recogiendo luego las cápsulas mediante filtración. Las cápsulas recogidas se lavaron sucesivamente con cuatro porciones de 100 mililitros de agua destilada y se almacenaron como una pasta húmeda con agua. Una muestra de la pasta se analizó secándose al vacío a temperatura de 80°C. y se encontró que consistía de 37.5 por ciento de sólidos.

C. A 125 mililitros de agua destilada, se añadieron 10.6 gramos de almidón de maíz oxidado a través de un período de diez a quince minutos con agitación. Esta mezcla se calentó hasta una temperatura dentro de la escala de 70° a 80°C. y se mantuvo a esta temperatura hasta que se había disuelto el almidón. La solución de almidón se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 100 gramos de la cápsula que contenía pasta húmeda con agua de la parte B anterior y 43.0 mililitros

de agua destilada. Las cápsulas y la solución de almidón se mezclaron a temperatura ambiente usando un aparato Homo-Mezclador Eppenbach a un voltaje aplicado de 25 voltios durante cinco minutos y luego a un voltaje aplicado de treinta voltios durante cinco minutos adicionales, a fin de completar la suspensión de las cápsulas en la solución de almidón.

D. La suspensión del material de almidón-microcápsula que se preparó en la parte C anterior se revistió sobre hojas de papel hasta un grueso de aproximadamente .0381 milímetros y el papel revestido se secó al aire. El papel revestido de esta manera con el precursor incoloro microencapsulado se colocó como la hoja superior en un sistema de un conjunto colocando el lado revestido en contacto con el lado revestido de una hoja receptora comercialmente disponible que se había revestido con un agente de revelado de color del tipo de aceptación de electrones. Más específicamente, los papeles revestidos con una resina fenólica y con una arcilla acídica se emplearon en esta prueba. Luego se trazó una imagen con una aguja sobre la hoja superior que llevaba el precursor incoloro microencapsulado en su lado de reverso, ocasionando que las microcápsulas afectadas se rompieran permitiendo de esta manera que la solución del precursor incoloro retenido en las microcápsulas fluyera en contacto con la substancia reveladora de color sobre la hoja receptora después de lo cual se formó inmediatamente una imagen de color azul intenso.

La imagen revelada exhibió buena firmeza a la luz cuando se expuso a la luz de día o a una lámpara fluorescente de luz de día durante períodos de tiempo prolongados.

Cuando se evaluó en un sistema de duplicación preparado y probado tal y como se describe en lo que antecede, el producto del Ejemplo 1, parte C, la 3- $\sqrt{2}$,4-bis(dimetilamino)fenil $\sqrt{7}$ -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-ftalida produjo una imagen revelada decolor uva.

Ejemplo 114

El uso de los compuestos de las Fórmulas I a VI y que se describe en los Ejemplos 1 a 112 como componentes formadores de color en sistemas de copiar microencapsulados sensibles a la presión se ilustra de manera semejante con referencia al producto del Ejemplo 23.

A. Una mezcla de 196 mililitros de agua destilada y 15.0 gramos de gelatina se piel de cerdo se agitó a temperatura de aproximadamente 50°C. durante aproximadamente 45 minutos. Luego se añadió a la mezcla una solución calentada (a temperatura de aproximadamente 50°C.) de 49.0 gramos de bifenilos alquilados y 1.0 gramos de 3-(2-etoxi-4-dietilamino-fenil)-3-1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-etoxicarbonilftalida que se preparó tal y como se ha descrito en lo que antecede en el Ejemplo 23. La solución resultante se agitó durante

aproximadamente quince minutos. Una segunda solución de 81.0 mililitros de agua destilada y 5.0 gramos de carboximetilcelulosa se preparó luego y se calentó a temperatura de aproximadamente 50°C. durante aproximadamente una hora.

B Las dos soluciones, conteniendo la primera agua, gelatina, bifenilos alquilados y el producto, y la segunda que contenía agua con carboximetilcelulosa, se mezclaron por medio de un Homo-Mezclador Eppenbach (Fifford-Wood Co., Hudson, N.Y.). El pH se ajustó a un valor de 6.5 mediante la adición de aproximadamente 0.7 mililitros de hidróxido de sodio acuoso al 20 por ciento. A la mezcla resultante se añadió a través de un período de 2 a 3 minutos, una cantidad de 650 mililitros de agua destilada que se había calentado a temperatura de 50°C. Con el agitador funcionando a un voltaje aplicado de entre 35 a 40 voltios, se añadió lentamente una cantidad suficiente de ácido acético acuoso al 10 por ciento para establecer el pH a un valor de 4.5, siendo este el punto en donde se inició la coacervación. Se añadieron para suprimir la formación de espuma cuatro gotas de 2-etilhexanol. Después de aproximadamente veinte minutos, se colocó alrededor del reactor que contenía la suspensión un baño externo de hielo/agua. El enfriamiento se continuó y a temperatura de aproximadamente 15°C. se añadieron 10.0 mililitros de glutaraldehído a través de un período de cinco minutos. Cuando la temperatura interna llegó a 10°C., el Homo-Mezclador

Eppenbach se reemplazó por un agitador de laboratorio de tipo de paletas convencional y la suspensión de microcápsulas, preparada de esta manera, se agitó tres horas adicionales durante cuyo período de tiempo la temperatura se dejó elevar hasta temperatura ambiente.

C. La suspensión de microcápsulas preparada tal y como se describe en la parte B anterior se revistió sobre hojas de papel hasta un grueso de aproximadamente .0781 milímetros y el papel revestido se secó al aire. El papel revestido de esta manera con el precursor incoloro microencapsulado se colocó como la hoja superior en un sistema de conjunto colocando el lado revestido en contacto con el lado revestido de una hoja receptora comercialmente obtenible revestida con un agente de revelado de color del tipo aceptor de electrones. Más específicamente, los papeles revestidos con una resina fenólica y con una arcilla acídica se emplearon en esta prueba. Luego se trazó una imagen con una aguja de la hoja superior que llevaba el precursor incoloro microencapsulado en su lado de reverso ocasionando que las microcápsulas afectadas se rompieran permitiendo de esta manera que la solución del precursor incoloro retenido mediante las microcápsulas fluyendo en contacto con la substancia reveladora de color sobre la hoja receptora después de lo cual se formó inmediatamente una imagen de color azul intenso. La imagen revelada exhibió buena firmeza a la luz cuando se expuso a la luz

del día o una lámpara fluorescente de luz de día durante períodos de tiempo prolongados.

Cuando se evaluó en un sistema de duplicación preparado y probado tal y como se describe en lo que antecede, el producto del Ejemplo 29, la 3-(4-dimetilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-etoxicarbonilftalida, produjo una imagen revelada en color azul; el producto del Ejemplo 34, la 3-(2-metil-4-diethylaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-etoxicarbonilftalida, produjo una imagen revelada de color turquesa; el producto del Ejemplo 39B, la 3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida, produjo una imagen revelada de color rojo intenso; el producto del Ejemplo 2B, la 3- $\sqrt{2}$,4-bis(dimetilamino)fenil $\sqrt{7}$ -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-4,5,6,7-tetracloroftalida, produjo una imagen revelada de color uva intenso; el producto del Ejemplo 3B, la 3- $\sqrt{2}$,4-bis-(dimetilamino)fenil $\sqrt{7}$ -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-6-nitroftalida, produjo una imagen de color azul a negro.

Ejemplo 115

Cuando se evaluó en un sistema de duplicación sin papel carbón procediendo de manera semejante a aquella descrita en el Ejemplo 114 anterior, excepto que se usó aceite de soja en vez de los bifenilos alquilados, el producto del

Ejemplo 20, la 3-(2,4-bis(dimetilamino)-fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-n-octiloxycarbonilftalida, produjo una imagen revelada de color uva; y el producto del Ejemplo 46, la 3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-n-octilcarbonilftalida, produjo una imagen revelada de color rojo intenso.

Ejemplo 116

Siguiendo un procedimiento semejante a aquel descrito en el Ejemplo 114 pero usando keroseno en vez de bifenilos alquilados para la evaluación en un sistema de duplicación sin papel carbón, el producto del Ejemplo 26, la 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-hexadeciloxycarbonilftalida, produjo una imagen revelada de color azul intenso.

Ejemplo 117

La utilidad de las ftalidas de las Fórmulas I a IV cuyas preparaciones se describen en los ejemplos anteriores como componentes formadores de color en sistemas marcadores térmicos se ilustra mediante la incorporación y pruebas del compuesto del Ejemplo 22B, la 3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxycarbonilftalida en un papel marcador sensible térmico. El papel de prueba se pre-

paró mediante un procedimiento semejante a aquel descrito en la Patente Norteamericana Número 3,539,375.

A. Una mezcla de 2.0 gramos de 3-(2-etoxi-4-diethylamino-fenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida, 8.6 gramos de una solución acuosa al diez por ciento de alcohol polivinílico (hidrolizado en aproximadamente 99 por ciento), 3.7 gramos de agua y 31.6 gramos de cuentas de molienda de zirconio de diámetro de 1.59 milímetros se cargaron en un recipiente que se colocó en un agitador mecánico. La agitación se efectuó mediante una hora. Las cuentas de zirconio luego se quitaron tamizando la mezcla a través de un tamiz Número 40.

B. De manera semejante, una mezcla de 9.8 gramos de difenil de 4,4'-isopropilidina (Bisphenol A), 42.0 gramos de una solución de alcohol de polivinilo acuoso al diez por ciento (hidrolizado en aproximadamente 99 por ciento), 18.2 gramos de agua y 221.2 gramos de cuentas de molienda de zirconio de diámetro de 1.59 milímetros se cargó en un recipiente que se colocó en un agitador mecánico. Después de que la agitación se llevó a cabo durante una hora, las cuentas de zirconio se quitaron tamizándose a través de un tamiz Número 40.

C. Se preparó una composición de revestimiento mezclando 2.1 gramos de la suspensión espesa de A y 47.9 gramos de la suspensión espesa de B. La mezcla luego se revistió uniformemente sobre hojas de papel a gruesos de aproximadamente .0762 milímetros y las hojas revestidas se secaron al aire. El pa-

pel revestido se probó trazando un diseño sobre el lado revestido del papel colocado sobre una superficie lisa plana con una aguja calentada a temperatura de aproximadamente 125°C. Se reveló inmediatamente una imagen de color azul intenso que corresponde al diseño trazado.

Cuando se evaluó en papel marcador térmico preparado y probado tal y como se describe en lo que antecede, el producto del Ejemplo 39B, la 3,3-bis-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida, produjo una imagen de color violeta; el producto del Ejemplo 21, la 3- $\sqrt{2}$,4-bis(dimetilamino)fenil $\sqrt{7}$ -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-fenilmetoxicarbonilftalida, produjo una imagen de color uva; el producto del Ejemplo 28B, la 3-(4-dimetilaminofenil-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida, produjo una imagen de color azul; el producto del Ejemplo 33B, la 3-(2-metil-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-metoxicarbonilftalida, produjo una imagen de color turquesa; el producto del Ejemplo 1B, la 3- $\sqrt{2}$,4-bis(dietilamino)fenil $\sqrt{7}$ -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, produjo una imagen de color azul a negro; el producto del Ejemplo 1C, la 3- $\sqrt{2}$,4-bis(dimetilamino)fenil $\sqrt{7}$ -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)ftalida, produjo una imagen de color uva; el producto del Ejemplo 2B, la 3- $\sqrt{2}$,4-bis(dimetilamino)fenil $\sqrt{7}$ -3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-4,5,6,7-tetracloroftalida, produjo una imagen revelada de color uva intenso; el producto del Ejemplo 3B, la 3- $\sqrt{2}$,4-bis

(dimetilamino)fenil-7-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)-6-nitroftalida, produjo una imagen de color azul a negro.

1

REIVINDICACIONES

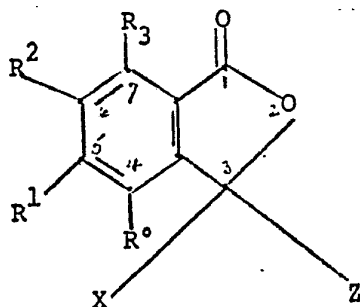
5

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

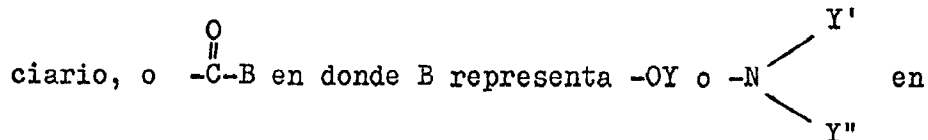
1ª.- Un procedimiento para preparar 3-aril-3-heterilftalidas de la fórmula I

15



20

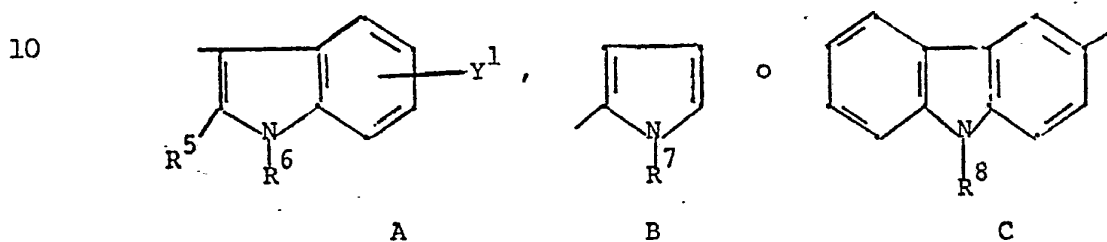
en donde: R⁰, R¹, R₂ y R³ cada uno representa hidrógeno o halo y cuando R⁰, R³ y uno de R¹ y R² cada uno es hidrógeno, el otro de R¹ y R² representa nitro, amino, acetamido, dialquilamino en donde alquilo es alquilo de C₁ a C₄ no ter-



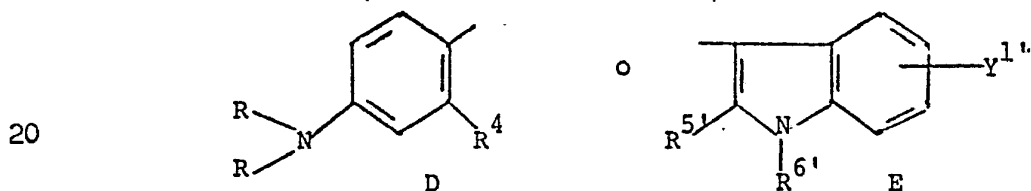
25

donde Y es hidrógeno, un catión de metal alcalino, un catión

1 de amonio, un catión de mono-, di- o trialquilamonio de C_1
a C_{18} , alquilo de C_1 a C_{18} , alqueno de C_1 a C_{18} , bencilo
o bencilo sustituido en el anillo de benceno del mismo me-
diante alquilo de C_1 a C_{12} , halo o alcoxi de C_1 a C_8 ; Y' es
5 hidrógeno o alquilo de C_1 a C_{18} ; Y'' es hidrógeno, alquilo
de C_1 a C_{18} o N,N -dialquilamino-alquilo de C_4 a C_{12} ; X
representa un radical monovalente que tiene la Fórmula A,
B o C



15 Z representa un radical monovalente que tiene la Fórmula D
o E



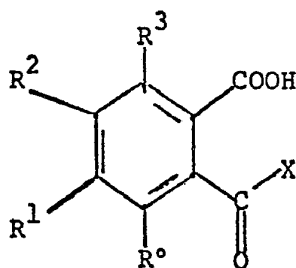
25 en donde R representa alquilo de C_1 a C_4 no terciario, ben-
cilo o bencilo sustituido en el anillo de benceno mediante
uno o dos de los sustituyentes de halo o de alquilo de

1 C₁ a C₃, R⁴ representa acetamido, dialquilamino en donde
el alquilo es alquilo de C₁ a C₄ no terciario y cuando uno
de R¹ o R² representa cualesquiera de los sustituyentes
de carboxi o carbonilo, R⁴ además representa hidrógeno,
5 alquilo de C₁ a C₃, alcoxi de C₁ a C₄ o halo, R⁵ y R^{5'} re-
presentan hidrógeno, alquilo de C₁ a C₃ o fenilo; R⁶ y R^{6'}
representan hidrógeno alquilo de C₁ a C₁₈, alqueno de C₂
a C₄, bencilo o bencilo substituído en el anillo de benceno
mediante uno o dos de los sustituyentes de halo o alquilo
10 de C₁ a C₃, R⁷ y R⁸ representan hidrógeno, alquilo de C₁ a
C₃ o fenilo, e Y¹ a Y^{1'} representan ninguno o de uno a dos
sustituyentes de alquilo de C₁ a C₃, alcoxi de C₁ a C₃,
halo o nitro en la porción bencenoide del radical de indol,
con las condiciones de que (i) X y Z ambos pueden represen-
15 tar simultáneamente residuos de indolilo monovalentes sola-
mente cuando uno de R¹ y R² representan $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-B} \end{array}$ y (ii) re-
presenta un pirrolilo de un residuo de carbazoilo solamente
cuando Z representa un residuo de 2-R⁴-4-N(R)₂-fenilo, ca-
20 racterizado por: a. hacer interaccionar un compuesto de la
Fórmula VII

25

11128

1



5

10

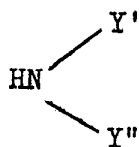
15

20

25

con aproximadamente una proporción molecular de una 3-R⁴-N,N-(R)₂-anilina o un 1-R^{6'}-2-R^{5'}-Y^{1'}-indol en presencia de un anhídrido de un ácido alcanoico que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, en donde R⁰, R¹, R² y R³ cada uno represente hidrógeno o halo y cuando R⁰, R³ y uno de R¹ y R² son cada uno hidrógeno, el otro R¹ y R² representan nitro, dialquilamino en donde el alquilo es alquilo de C₁ a C₄, no terciario o carboxi; b. hacer interaccionar un anhídrido 3-R⁰-e-R¹-5-R²-6-R³-ftálico correspondiente con aproximadamente dos proporciones moleculares de un 1-R⁶-2-R⁵-Y¹-indol a fin de preparar un compuesto en donde X es un radical de la Fórmula A y Z es un radical de la Fórmula E y A y E son iguales; o c. hacer interaccionar un compuesto de la Fórmula VII en donde uno de R¹ y R² es amino y el otro de R¹ y R² y cada uno de R⁰ y R³ son hidrógeno, con aproximadamente una proporción molecular de una 3-R⁴-N,N-(R)₂-anilina o un 1-R^{6'}-2-R^{5'}-Y^{1'}-indol, en presencia de por lo menos dos proporciones moleculares de anhídrido acético para preparar un compuesto en donde uno de R¹ y R² es acetamido; si se desea, reducir un compuesto obtenido

1 en donde uno de R^1 y R^2 es nitro a fin de obtener un com-
puesto correspondiente en donde uno de R^1 y R^2 es amino;
si se desea, esterificar un compuesto obtenido de la Fórmula
I en donde uno de R^1 y R^2 es COOH, con un agente de alquila-
5 ción para obtener el compuesto correspondiente en donde R^1
y R^2 es COOY e Y es alquilo de C_1 a C_{18} , alquenilo de C_1 a
 C_{18} , bencilo o bencilo substituído en el anillo de benceno
del mismo mediante alquilo de C_1 a C_{12} , halo o alcoxi de C_1
a C_8 ; si se desea, amidar un compuesto obtenido en donde
10 uno de R^1 y R^2 es COOY con un compuesto de la Fórmula



para obtener el compuesto correspondiente en
donde uno de R^1 y R^2 es CON(Y') (Y"); y si se desea hacer
15 reaccionar un compuesto obtenido en donde uno de R^1 y R^2
es COOH con una sal de amonio o de metal alcalino o de una
amina primaria para obtener el compuesto correspondiente
en donde uno de R^1 y R^2 es COOY en donde Y es un catión de
metal alcalino, un catión de amonio o un catión de mono-,
20 di- o trialquilamino de C_1 a C_{18} .

2^a.- Un procedimiento de conformidad con la
reivindicación 1^a, caracterizado porque se obtiene la
3-2,4-Bis(dimetilamino)fenil-3-(1-etil-2-metil-3-indolil)
ftalida.

25 3^a.- Un procedimiento de conformidad con la

1 reivindicación 1ª, caracterizado porque se obtiene la
3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indo
lil)-5/6-etoxicarbonilftalida.

5 4ª.- Un procedimiento de conformidad con la
reivindicación 1ª, caracterizado porque se obtiene la
3-(2-etoxi-4-dietilaminofenil)-3-(1-etil-2-metil-3-indo
lil)-5/6-hexadeciloxicarbonilftalida.

10 5ª.- Un procedimiento de conformidad con la
reivindicación 1ª, caracterizado porque se obtiene la
3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-etoxicarbonilftalida

6ª.- Un procedimiento de conformidad con la
reivindicación 1ª, caracterizado porque se obtiene la
3,3-bis(1-etil-2-metil-3-indolil)-5/6-n-hexadeciloxicar
bonilftalida.

15 7ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 3-ARIL-3-
-HETERILFTALIDAS.

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

20 Esta Memoria consta de ciento trece hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16. AGO. 1979

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Feder

25