



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 D 307/88  
B 41 M 5/12  
B 41 M 5/14

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



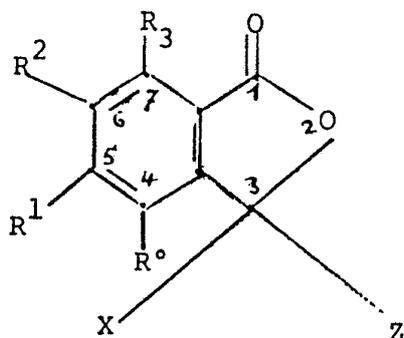
(12) FASCICULE DU BREVET A5

635 835

<p>(21) Numéro de la demande: 2230/78</p> <p>(22) Date de dépôt: 01.03.1978</p> <p>(30) Priorité(s): 01.03.1977 US 773180 11.01.1978 US 868583</p> <p>(24) Brevet délivré le: 29.04.1983</p> <p>(45) Fascicule du brevet publié le: 29.04.1983</p>	<p>(73) Titulaire(s): Sterling Drug Inc., New York/NY (US)</p> <p>(72) Inventeur(s): Nathan Norman Crouse, Cincinnati/OH (US) Paul Joseph Schmidt, Sharonville/OH (US)</p> <p>(74) Mandataire: E. Blum &amp; Co., Zürich</p>
--	--

(54) 3-Aryl-3-hétérylphtalides et 3,3-bis-(hétéroaryl)-phtalides, leur préparation et leur utilisation comme précurseurs de couleurs.

(57) On décrit des composés de formule



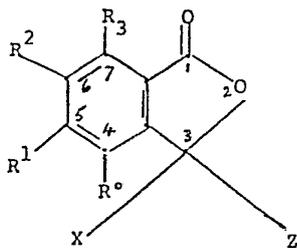
dans laquelle  $R^0$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  sont chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène et quand  $R^0$ ,  $R^3$  et l'un de  $R^1$  et  $R^2$  sont H, l'autre symbole  $R^1$  ou  $R^2$  représente un groupement nitro, amino, acétamido, dialkylamino ou un groupement carboxy ou un de ses dérivés; X est un groupement indolyle, pyrrolyle ou carbazolyle; Z est un groupement aminophényle ou indolyle. On peut préparer ces composés par réaction de l'acide 2-(hétéroaryl)

carbonylbenzoïque approprié et de la phénylamine appropriée, ou quand X et Z sont identiques par réaction de l'acide 2-(indolyl)carbonylbenzoïque approprié et de l'indole approprié.

Les composés ainsi obtenus sont utiles comme agents formateurs de couleurs dans les systèmes de reproduction sans carbone sensibles à la pression, des systèmes de marquage thermique et des systèmes de reproduction hectographique.

## REVENDEICATIONS

## 1. Composé de formule

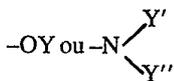


dans laquelle:

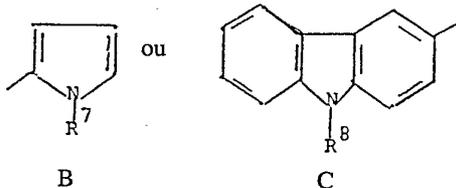
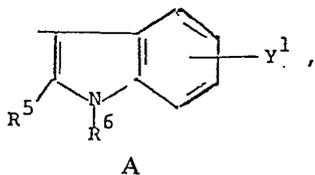
$R^0$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène et quand  $R^0$ ,  $R^3$  et l'un de  $R^1$  et  $R^2$  sont chacun un atome d'hydrogène, l'autre symbole  $R^1$  ou  $R^2$  représente un groupement nitro, amino, acétamido, dialkylamino dont les groupements alkyle sont des groupements alkyle en  $C_1-C_4$  non



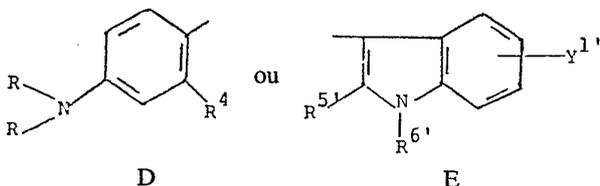
tertiaires, ou  $-C-B$  où B représente un groupement



où Y est un atome d'hydrogène, un cation de métal alcalin, un cation ammonium, un cation mono-, di- ou trialkylammonium en  $C_1-C_{18}$ , un groupement alkyle en  $C_1-C_{18}$ , alcényle en  $C_1-C_{18}$ , benzyle ou benzyle substitué sur le noyau benzénique par des substituants alkyle en  $C_1-C_{12}$ , halo ou alcoxy en  $C_1-C_8$ ;  $Y'$  est de l'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1$  à  $C_{18}$ , et  $Y''$  est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_{18}$  ou N,N-dialkylaminoalkyle en  $C_4-C_{12}$ ; X représente un radical monovalent de formule A, B ou C



Z représente un radical monovalent de formule D ou E



où

R représente un groupement alkyle non tertiaire en  $C_1-C_4$ , benzyle ou benzyle substitué sur le cycle benzénique par un ou deux substituants halo ou alkyle en  $C_1-C_3$ ,

$R_4$  représente un groupement acétamido, dialkylamino dont les groupements alkyle sont des groupements alkyle non tertiaires en  $C_1-C_4$ , et quand l'un de  $R^1$  et  $R^2$  représente l'un desdits substituants carboxy ou carbonylé,  $R^4$  représente en ou-

tre un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en  $C_1-C_3$ , alcoxy en  $C_1-C_4$  ou un atome d'halogène,

$R^5$  et  $R^{5'}$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_3$  ou phényle;

5  $R^6$  et  $R^{6'}$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_{18}$ , alcényle en  $C_2-C_4$ , benzyle ou benzyle substitué sur le noyau benzénique par un ou deux substituants halo ou alkyle en  $C_1-C_3$ ,

10  $R^7$  et  $R^8$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1-C_3$ , ou phényle, et

15  $Y^1$  et  $Y^{1'}$  représentent aucun substituant ou un ou deux substituants alkyle en  $C_1-C_3$ , alcoxy en  $C_1-C_3$ , halo ou nitro, sur la partie benzénoïde du radical indole, pourvu que (1) X et Z puissent représenter tous deux simultanément des groupements indolylo monovalents seulement quand l'un de  $R^1$  et  $R^2$  repré-



sente ledit groupement  $-C-B$  et (2) X représente un groupement pyrrolyle ou carbazolyle seulement quand Z représente un

20 groupement  $2-R^4-4-N(R)_2$ -phényle.

2. 3-[2,4-Bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)phtalide en tant que composé selon la revendication 1.

3. 3-(2-Ethoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-éthoxycarbonylphtalide en tant que composé selon la revendication 1.

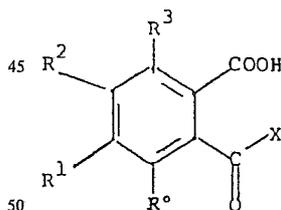
4. 3-(2-Ethoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-hexadécyloxy-carbonylphtalide en tant que composé selon la revendication.

5. 3,3-Bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-éthoxycarbonylphtalide en tant que composé selon la revendication 1.

6. 3,3-Bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-n-hexadécyloxy-carbonylphtalide en tant que composé selon la revendication 1.

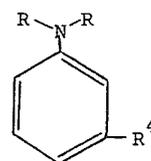
7. Procédé de préparation de composé de formule I selon la revendication 1, caractérisé en ce que

(a) pour obtenir les composés de formule I dans laquelle  $R^0$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène et quand  $R^0$ ,  $R^3$  et l'un de  $R^1$  et  $R^2$  sont de l'hydrogène, l'autre symbole  $R^1$  ou  $R^2$  représente un groupement carboxy, X est un groupement de formule A ou B, et Z a la signification donnée à la revendication 1, on fait réagir un composé de formule VII

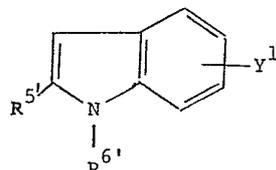


(VII)

dans laquelle  $R^0$  à  $R^3$  et X ont les significations définies ci-dessus, avec environ une proportion moléculaire d'une aniline de formule

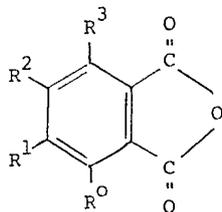


ou d'une indole de formule

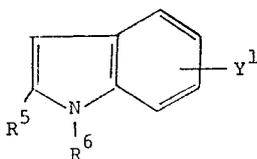


R, R<sup>4</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup> et Y<sup>1'</sup> ayant les significations données à la revendication 1, en présence d'un anhydride d'acide alcanoloïque en C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>,

(b) pour obtenir les composés de formule I dans laquelle R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont tels que définis dans la revendication 1, X est un groupement de formule A et Z représente un groupement de formule E, A et E étant identiques, on fait réagir un composé de formule



avec environ deux proportions moléculaires d'un indole de formule



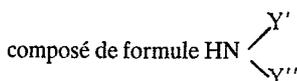
R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> et Y<sup>1</sup> ayant la signification donnée à la revendication 1; ou bien

(c) pour obtenir les composés de formule I dans laquelle l'un des R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est acétamido et l'autre est de l'hydrogène, R<sup>0</sup> et R<sup>3</sup> étant également de l'hydrogène, X est un groupement de formule A ou B, et Z est tel que défini à la revendication 1, on fait réagir un composé de formule VII correspondant dans laquelle l'un des R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est amino, avec environ une proportion moléculaire d'une aniline ou d'un indole de formules données sous (a) ci-dessus, en présence d'au moins deux proportions moléculaires d'anhydride acétique.

8. Procédé de préparation de composés de formule I dans laquelle R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> est un groupe amino, caractérisé en ce qu'on prépare un composé de formule I dans laquelle R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> est un groupement nitro par le procédé selon la revendication 7, et en ce qu'on réduit le composé obtenu.

9. Procédé de préparation d'un composé de formule I dans laquelle l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est COOY, et Y est un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, benzyle ou benzyle substitué sur le cycle benzénique par un substituant alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, halo ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, caractérisé en ce qu'on prépare un composé de formule I dans laquelle l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est -COOH par le procédé de la revendication 7, et qu'on estérifie le composé obtenu de formule I pour introduire les restes mentionnés.

10. Procédé de préparation d'un composé de formule I dans laquelle l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est un groupement CON(Y')(Y''), Y' étant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; et Y'' un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou N,N-dialkylaminoalkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, caractérisé en ce qu'on prépare un composé de formule I dans laquelle d'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est un groupement -COOY, selon le procédé de la revendication 7, et qu'on soumet ce composé à une amidation par un



11. Procédé selon la revendication 7, pour la formation de sels, caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé obtenu dans lequel l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est COOH, avec un sel de métal alcalin ou d'ammonium ou une amine primaire pour obtenir le composé correspondant dans lequel l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est COOY où Y

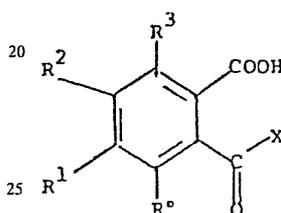
est un cation de métal alcalin, un cation ammonium ou un cation mono-, di- ou trialkylammonium en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

12. Utilisation des composés selon la revendication 1 dans un système de reproduction sans carbone, sensible à la pression, système de marquage thermique ou système de reproduction hectographique, comme substance formatrice de couleurs.

13. Utilisation selon la revendication 12 pour la reproduction hectographique, caractérisée par une feuille support revêtue sur un côté par une couche contenant une substance formatrice de couleur comprenant un composé dans lequel R<sup>0</sup>, R<sup>3</sup> et l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont chacun un atome d'hydrogène et l'autre

groupement R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> représente un groupement -C-OY où Y est un cation de métal alcalin, un cation ammonium ou un cation mono-, di- ou trialkylammonium en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

14. Composé de formule



VII

où R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène et quand R<sup>0</sup>, R<sup>3</sup> et l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont chacun un atome d'hydrogène, l'autre groupement R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> représente un groupement amino ou carboxy;

X représente un radical monovalent de formule A ou B selon la revendication 1 où R<sup>5</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ou phényle, R<sup>6</sup> représente un groupement alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, benzyle ou benzyle substitué sur le cycle benzénique par

un ou deux substituants halo ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ou bien R<sup>6</sup> représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> seulement quand Y<sup>1</sup> est autre qu'un atome d'hydrogène, et/ou quand l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est un groupement amino ou carboxy; R<sup>7</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ou phényle; et

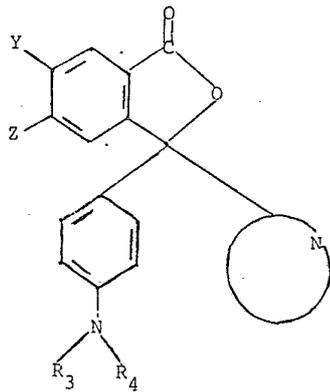
Y<sup>1</sup> ne présente pas de substituant ou un ou deux substituants alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halo ou nitro, sur la partie benzénoïde du radical indole, comme moyen pour la mise en œuvre des procédés (a) ou (c) selon la revendication 7.

Cette invention concerne des 3-aryl-3-hétéroaryl-phthalides et des 3,3-bis(hétéroaryl)phthalides utiles comme précurseurs de couleurs, en particulier dans la technique de duplication sans carbone, comme par exemple dans les systèmes sensibles à la pression, les systèmes de marquage thermique et les systèmes de reproduction hectographique; elle concerne également des acides 2-(indolylcarbonyl)-benzoïques substitués et des acides 2-(pyrrolylcarbonyl)benzoïques substitués utiles comme intermédiaires de préparation des phthalides précédents; des procédés de préparation desdits phthalides; et elle concerne également l'utilisation des dits phthalides dans des systèmes de duplication sensibles à la pression, des systèmes de marquage thermique et des systèmes de reproduction hectographique contenant de tels composés.

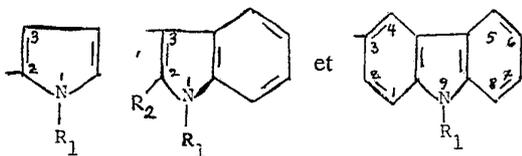
On sait que plusieurs catégories de composés organiques de structures très variées sont utiles comme précurseurs incolores pour les systèmes de reproduction sans carbone. Parmi les catégories les plus importantes, on peut citer les phénothiazines, par

exemple le bleu de benzoyl-leucométhylène; les phtalides, catégorie que concerne cette invention, par exemple la lactone du violet cristallisé; les fluorannes, par exemple le 2'-anilino-6'-diéthylaminofluoranne et le 2'-dibenzylamino-6'-diéthylaminofluoranne; et divers autres types de précurseurs de couleurs couramment utilisés dans les systèmes de reproduction sans carbone utilisés industriellement. Des exemples types de nombreux systèmes décrits dans la technique antérieure sont ceux sont décrits dans les brevets des E.U.A. No 2 712 507, 2 800 457 et 3 041 289. Un grand nombre des agents formateurs de couleurs de la technique antérieure présente un ou plusieurs inconvénients comme un faible pouvoir tinctorial, une faible stabilité à la lumière, une faible résistance à la sublimation, une faible aptitude à la reproduction de la forme développée colorée à l'aide de machines de copie classiques, par exemple une copieuse Xerox, et une faible solubilité dans les solvants organiques courants, ce dernier inconvénient nécessitant alors l'utilisation de solvants spécialisés et coûteux pour obtenir des solutions microencapsulées de concentration suffisante pour l'utilisation dans les systèmes de reproduction sensibles à la pression.

Le brevet des E.U.A. No 3 491 112 décrit dans sa partie la plus pertinente une série de phtalides normalement incolores qui sont dits être utiles comme agents formateurs de couleurs dans des systèmes de reproduction sur papier sensibles à la pression, phtalides qui sont représentés par la formule développée

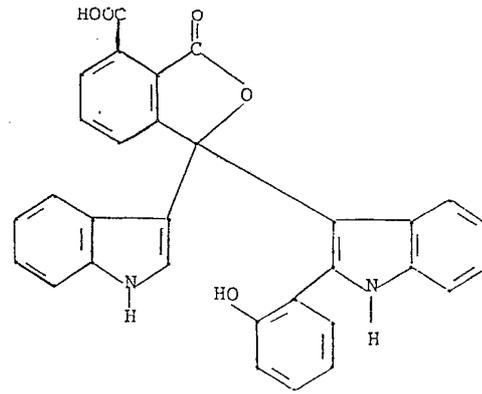


dans laquelle  $\text{---}\text{N}$  est un radical hétérocyclique choisi dans le groupe comprenant



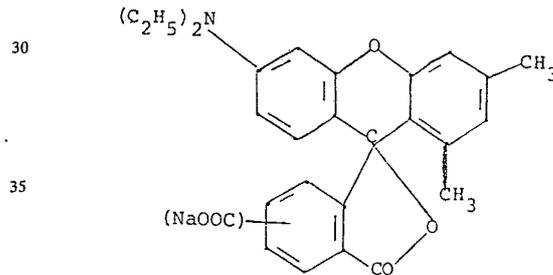
où  $R_1$  et  $R_2$  sont des groupements alkyle en  $C_1-C_4$  ou phényle des atomes d'hydrogène; X et Y sont des atomes d'hydrogène ou des groupements dialkylamino dont le groupement alkyle est en  $C_1-C_4$ , pourvu que seulement l'un des groupements Z et Y puissent être un groupement dialkylamino alors que l'autre est un atome d'hydrogène; et  $R_3$  et  $R_4$  sont des groupements alkyle en  $C_1-C_4$ .

Le brevet des E.U.A. No 3 779 753 décrit le phtalide de formule



qui est dit être utile comme agent de filtration optique «dans des processus photographiques» pour protéger un matériau photosensible sélectivement exposé d'une autre exposition pendant le traitement en présence de lumière incidente.

Le brevet britannique No 1 427 318 décrit l'interaction de l'anhydride trimellitique en du m-diéthylaminophénol pour obtenir un mélange d'acide 4-diéthylamino-2-hydroxybenzophénone-2',4'-dicarboxylique et de l'acide 2',5'-dicarboxylique isomère correspondant. On fait ensuite réagir le mélange isomère avec le 3,5-diméthylphénol en présence d'acide sulfurique puis on le traite par l'hydroxyde de sodium pour obtenir le composé de formule développée



qui est dit être utile comme agent formateur de couleur dans un système de reproduction hectographique.

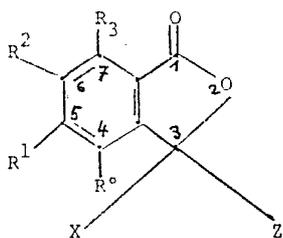
Le brevet des E.U.A. No 3 509 175 décrit le 1,2-diméthyl-3-(2-carboxybenzoyl)indole qui est dit être un intermédiaire conduisant à une série de 3,3-bis(3-indolyl)phtalides utiles comme agents formateurs de couleurs sur des papiers de reproduction sensibles à la pression.

La présente invention fournit de nouveaux 3-aryl-3-hétéroarylphtalides comprenant des 3-aryl-3-indolylphtalides, des 3-aryl-3-pyrrolylphtalides, des 3-aryl-3-carbazolylphtalides et des 3,3-bis-(hétéroaryl)-phtalides, en particulier des 3,3-bis(indolyl)phtalides, qui sont utiles comme agents formateurs de couleurs dans des systèmes de reproduction sensibles à la pression, dans des systèmes de marquage thermique et dans des systèmes de reproduction hectographique. Les composés développent des images colorées ayant un pouvoir tinctorial bon à excellent, et possèdent les avantages d'une stabilité à la lumière améliorée, d'une résistance élevée à la sublimation et d'une solubilité améliorée dans les solvants organiques courants. Certaines espèces sont également solubles dans l'eau et les alcools

inférieurs et sont donc particulièrement utilisables comme agents formateurs de couleurs dans des systèmes de reproduction hectographique. La présente invention fournit également des acides 2-hétéroaryl-carbonylbenzoïques utiles comme intermédiaires permettant la préparation des phtalides formateurs de couleurs précédents.

Un aspect de la présente invention concerne les nouveaux phtalides, qui sont particulièrement utiles comme précurseurs incolores dans le domaine de la reproduction sans carbone, du

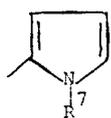
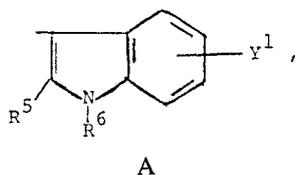
marquage thermique et de la reproduction hectographique, qui sont des 3-X-3-Z-4-R<sup>0</sup>-5-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-7-R<sup>3</sup>-phthalides de formule



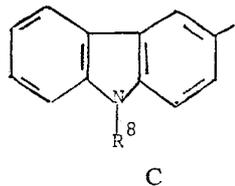
dans laquelle R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène et, quand R<sup>0</sup>, R<sup>3</sup> et l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont chacun un atome d'hydrogène, l'autre groupement R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> représente un groupement nitro, amino, acétamido, dialkyl-amino dont les groupements alkyle sont des groupements alkyle

non tertiaires en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou C-B dans laquelle B représente -OY ou -N $\begin{matrix} \diagup Y' \\ \diagdown Y'' \end{matrix}$  où Y est un atome d'hydrogène, un cation de métal

alcalin, un cation ammonium, un cation mono-, di- ou trialkyl-ammonium en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, benzyle ou benzyle dont le cycle benzénique est substitué par un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un atome d'halogène ou un groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; Y' est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; Y'' est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou N,N-dialkylaminoalkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>; X représente un radical monovalent de formule



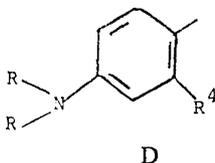
ou



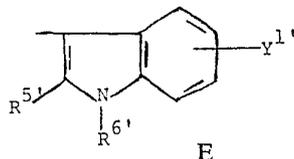
B

C

Z représente un radical monovalent de formule



ou



D

E

où R représente un groupement alkyle non tertiaire en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, benzyle ou benzyle substitué sur le cycle benzénique par un ou deux radicaux halo ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; R<sup>4</sup> représente un groupement acétamido, dialkylamino dans lequel les groupements alkyle sont des groupements alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> non tertiaires; et quand l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente l'un quelconque desdits substituants carboxy ou carbonylé, R<sup>4</sup> représente en outre un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un atome d'halogène; R<sup>5</sup> et R<sup>5'</sup> représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ou phényle; R<sup>6</sup>

et R<sup>6'</sup> représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, benzyle ou benzyle substitué sur le cycle benzénique par un ou deux radicaux halo ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; R<sup>7</sup> et R<sup>8</sup> représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ou phényle; et Y<sup>1</sup> et Y<sup>1'</sup> ne représentent aucun substituant ou un ou deux substituants alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halo ou nitro dans la partie benzénoïde du radical indolye, pourvu que (1) X et Z puissent représenter tous deux simultanément des groupements indolye monovalents seulement quand ou moins l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente ledit groupement O et, (11) X représente un groupement pyrro-

(I)

10



lyle ou carbazolye seulement quand Z représente un groupement 2-R<sup>4</sup>-4-N-(R)<sub>2</sub>-phényle. Les substituants Y<sup>1</sup> et Y<sup>2</sup> auxquels on se réfère ici sont de préférence en position 5 ou 6 du noyau indole.

Dans un mode de réalisation particulier des composés de formule I de la présente invention, Z est un radical de formule D ci-dessus et X est un radical de formule A, B ou C ci-dessus (correspondant respectivement aux formules III, IV et V).

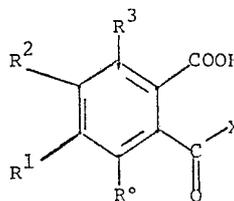
Dans un second mode de réalisation particulier du composé de formule I constituant l'invention précédente, X est un radical de formule A ci-dessus et Z est un radical de formule E ci-dessus (correspondant à la formule VI) où les radicaux indolye A et E peuvent être identiques ou différents; R<sup>0</sup> et R<sup>3</sup> et au moins l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente un atome d'hydrogène et

l'autre représente un groupement C-B où B représente un groupement -OY ou -N $\begin{matrix} \diagup Y' \\ \diagdown Y'' \end{matrix}$  où Y est un atome d'hydrogène,

un cation de métal alcalin, un cation ammonium, un cation mono-, di- ou trialkylammonium en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, benzyle ou benzyle substitué sur le noyau benzénique par un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un atome d'halogène ou un groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; Y' est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; Y'' est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou N,N-dialkylaminoalkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>; et R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>6'</sup>, Y<sup>1</sup> et Y<sup>1'</sup> sont tels que définis précédemment pour la formule I.

Cette invention concerne également de nouveaux acides 2-(X-carbonyl)-3-R<sup>0</sup>-4-R<sup>1</sup>-5-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-benzoïques à titre d'intermédiaires conduisant aux produits finals précédents et qui ont la formule

50



Formule VII

dans laquelle R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène et, quand R<sup>0</sup>, R<sup>3</sup> et l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont chacun un atome d'hydrogène, l'autre groupement R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> représente un groupement amino ou carboxy; X représente un radical monovalent de formule A ou B ci-dessus où R<sup>5</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ou phényle, R<sup>6'</sup> représente un groupement alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, benzyle ou benzyle substitué sur le cycle benzénique par un ou deux radicaux halo ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, ou représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> seulement quand Y<sup>1</sup> est autre qu'un atome d'hydrogène

55

60

65

et/ou quand l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est un groupement amino ou carboxy; R<sup>7</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> ou phényle; et Y<sup>1</sup> ne représente aucun substituant ou un ou deux substituants alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halo ou nitro dans la partie benzénoïde du radical indolyle. Les composés de formule VI quand X est un radical A ou B sont désignés respectivement par les formules VIII et IX.

L'invention concerne également l'utilisation des composés (I) dans un système de reproduction sans carbone sensible à la pression, un système de marquage thermique ou un système de reproduction hectographique comme substance formatrice de couleur, et ce système comprend en particulier une feuille de transfert sensible à la pression, conçue pour l'utilisation avec une feuille réceptrice comportant une couche acceptrice d'électrons, comprenant une feuille support revêtue d'un côté d'une couche de microcapsules pouvant se briser sous pression, lesdites microcapsules contenant une solution liquide d'une substance formatrice de couleur comprenant au moins un composé de formule I. Un matériau d'enregistrement réagissant à la chaleur comprend une feuille support revêtue sur un côté d'une couche contenant un mélange comprenant au moins un composé formateur de couleur de formule I et un révélateur acide, conçu de sorte que l'application de chaleur produira une réaction génératrice de marque entre le composé formateur de couleur et le révélateur acide.

Les modes de réalisation préférés décrits précédemment sont ceux dans lesquels le composant formateur de couleur comprend un 3-[2-R<sup>4</sup>-4-N(R)<sub>2</sub>-phényl]-3-(1-R<sup>5</sup>-2-R<sup>6</sup>-5/6-Y<sup>1</sup>-3-indolyl)-4-R<sup>0</sup>-5-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-7-R<sup>3</sup>-phtalide où R, R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> et Y<sup>1</sup> sont tels que définis pour la formule III, ou un 3-(1-R<sup>5</sup>-2-R<sup>6</sup>-5/6-Y<sup>1</sup>-3-indolyl)-3-(1-R<sup>5'</sup>-2-R<sup>6'</sup>-5/6-Y<sup>1'</sup>-3-indolyl)-4-R<sup>0</sup>-5-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-7-R<sup>3</sup>-phtalide où R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>5'</sup>, R<sup>6'</sup>, Y<sup>1</sup> et Y<sup>1'</sup> sont tels que définis précédemment pour la formule VI.

Un système de reproduction hectographique comprend une feuille de transfert revêtue sur un côté par une couche contenant une substance formatrice de couleur comprenant un composé de formule I dans laquelle R<sup>0</sup>, R<sup>3</sup> et l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont chacun un atome d'hydrogène, l'autre groupement R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> représente un groupement O où Y est un atome d'hydrogène, un cation de



métal alcalin, un cation ammonium ou un cation mono-, di- ou trialkylammonium en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

Lorsqu'on l'utilise ici, le terme «halo» ou «halogène» désigne le chlore, le fluor, le brome et l'iode. Le chlore est l'halogène préféré en raison de son faible prix et de la facilité de préparation des intermédiaires chlorés nécessaires et parce que les autres halogènes ne présentent pas d'avantages particuliers par rapport au chlore. Cependant, les autres halogènes susmentionnés sont également satisfaisants.

Les expressions «alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>» et «dialkylamino dont les groupements alkyle sont des groupements alkyle non tertiaires en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>» désignent des groupements acycliques saturés qui peuvent être à chaîne droite ou ramifiée, par exemple les groupements méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, s-butoxy, isobutoxy, t-butoxy, diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, dipropylamino, dibutylamino, isobutylméthylamino etc.

Telles qu'utilisées ici, les expressions «alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>», «alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>» et «alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>» désignent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques à chaîne droite ou ramifiée, monovalents et saturés, comprenant les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle, amyle, 1-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, hexyle, isohexyle, heptyle, isoheptyle, octyle, isooctyle, 2-éthylhexyle, nonyle, 3-éthylheptyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle, n-pentadécyle, n-hexadécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle,

1,3,5-triméthylhexyle, 1,5-diméthyl-4-éthylhexyle, 5-méthyl-2-butyl-hexyle, 2-propylnonyle, 2-butyl-octyle, 2-pentylnonyle, 1,2-diméthylhexadécyle, etc.

Lorsque l'on l'utilise ici, l'expression «cation de métal alcalin» comprend les cations lithium, sodium et potassium.

L'expression «cation alkylammonium en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>» comprend les cations ammonium substitués par 1 à 3 groupements alkyle comme décrit précédemment. Les groupements alkyle peuvent être identiques ou différents pourvu que le cation ammonium ne contienne pas plus de 18 atomes de carbone. Comme exemples, on peut citer les cations méthylammonium, t-butylammonium, t-octylammonium, n-dodécylammonium, n-octadécylammonium, di-n-butylammonium, di-n-nonylammonium, isopropyl-n-butylammonium, diméthyl-n-butylammonium, triéthylammonium, N-éthyl-N,N-diisopropylammonium, tributylammonium, di-n-butyl-n-octylammonium, etc.

Les expressions «alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>» et «alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>» comprennent les groupements à chaîne droite ou ramifiée, acycliques et saturés comme les groupements méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, s-butoxy, isobutoxy, t-butoxy, n-pentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle, n-pentadécyle, n-hexadécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle, 1-méthylpentyle, 2,2-diméthylbutyle, 2-méthylhexyle, 1,4-diméthylpentyle, 3-éthylpentyle, 2-méthylheptyle, 1-éthylhexyle, 2-propylpentyle, 2-méthyl-3-éthylpentyle, 1,3,5-triméthylhexyle, 1,5-diméthyl-4-éthylhexyle, 5-méthyl-2-butylhexyle, 2-propylnonyle, 2-butyl-octyle, 1,1-diméthylundécyle, 2-pentylnonyle, 1,2-diméthyltétradécyle, 1,1-diméthylpentadécyle, etc.

L'expression «N,N-dialkylaminoalkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>» comprend des groupements alkyle à chaîne droite ou ramifiée qui peuvent être identiques ou différents pourvu que le nombre total des atomes de carbone ne soit pas inférieur à 4 et ne soit pas supérieur à 12. Comme exemples, on peut citer les groupements 2-diméthylaminoéthyle, diéthylaminométhyle, 3-diméthylaminopropyle, 1-diméthylamino-2-propyle, 3-diéthylaminopropyle, 1-diéthylamino-2-propyle, 2-dipropylaminoéthyle, 2-di-i-propylaminoéthyle, 3-dipropylaminopropyle, 3-diméthylaminopropyle, 4-diéthylamino-n-butyle, 3-dibutylaminopropyle, 4-diméthylamino-n-butyle, 5-diéthylaminopentyle, 5-dipropylaminopentyle, 6-diméthylamino-n-hexyle, 6-diéthylamino-6-éthylhexyle, 4-dibutylamino-n-butyle, 8-diméthylamino-n-octyle, 8-diéthylamino-n-octyle, 10-diméthylamino-n-décyle, 5-dipropylamino-2-pentyle, etc.

Utilisée ici, l'expression «alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>» désigne un radical aliphatique monovalent possédant une seule double liaison, par exemple un groupement éthényle (ou vinylyle), 2-propényle (ou allylyle), 1-méthyl-éthényle (ou isopropényle), 2-méthyl-2-propényle, 2-méthyl-1-propényle, 2-butényle, 4-butényle, 1-pentényle, 2-pentényle, 3-méthyl-2-butényle, 2-méthyl-1-butényle (isoamylényle), 3-méthyl-1-butényle, 1-hexényle, 2-hexényle, 3-hexényle, 2-heptényle, 1-octényle, 1-hexadécényle, 9-octadécényle, 9-décényle, 1-méthyl-4-butényle, 4-pentényle, 1-éthyl-1-propényle, 1-éthyl-3-propényle, 10-undécényle, etc.

Les anhydrides d'acides alcanoniques de deux à cinq atomes de carbone comprennent l'anhydride acétique, l'anhydride propionique, l'anhydride butyrique, l'anhydride isobutyrique, l'anhydride valérique, l'anhydride isovalérique, l'anhydride α-méthylbutyrique, l'anhydride pivalique, etc. On préfère l'anhydride acétique en raison de son faible prix et de sa réactivité élevée; cependant les autres anhydrides susmentionnés sont également satisfaisants.

Les nouveaux composés de formule I ci-avant sont essentiellement incolores sous la forme décrite. Quand ils sont en contact avec un milieu acide, par exemple du gel de silice ou un milieu du type généralement utilisé dans les systèmes de reproduction

sans carbone sensibles à la pression comme l'argile limoneuse ou les résines phénoliques, les composés de formule I donnent une image de couleur orange-rouge à pourpre noirâtre en passant par le vert ayant un pouvoir tinctorial bon à excellent et possédant une excellente stabilité à la lumière, une excellente résistance à la sublimation et une excellente aptitude à la reproduction par photocopies ou systèmes similaires. Les composés sont donc très utiles comme précurseurs incolores, c'est-à-dire comme substances formatrices de couleur dans des systèmes de reproduction sans carbone sensibles à la pression. Les couleurs violet et noir bleuâtre plus foncées peuvent être utilisées seules comme formateurs de couleur pour produire des images qui sont facilement reproductibles, alors que les couleurs rouge, vert et bleu peuvent être utilisées comme «encre» (du type «toner») en mélange avec d'autres agents formateurs de couleur pour donner des images de teinte neutre qui sont de préférence facilement reproductibles par des moyens xérogaphiques. En outre, les composés de formule I, en particulier ceux dans lesquels l'un et de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente un groupement O ou B représente un



groupement -OY ou  $-\text{N} \begin{array}{l} \swarrow \text{Y}' \\ \searrow \text{Y}'' \end{array}$  où Y est un groupement alkyle

en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, benzyle ou benzyle substitué sur le cycle benzénique par un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un atome d'halogène ou un groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>; Y' est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; Y'' est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ou N,N-dialkylaminoalkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, ont une solubilité améliorée dans les solvants organiques courants et peu coûteux comme les essences minérales inodores, le kérosène, les huiles végétales, etc.; et ceux dans lesquels l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente un sel du groupement carboxy formé avec un cation métal alcalin, un cation ammonium ou un cation mono-, di- ou trialkylammonium en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, sont solubles dans l'eau et les alcanols inférieurs, ce qui évite la nécessité d'utiliser des solvants spécialisés plus coûteux comme les biphényles polyhalogénés ou alkylés qui sont habituellement utilisés pour préparer les solutions microencapsulées des agents formateurs de couleur de la technique antérieure.

Les composés de cette invention peuvent être incorporés dans l'un quelconque des systèmes utilisés industriellement, connus dans le domaine de la reproduction sans carbone. Une technique type pour une telle application est la suivante. On effectue la microencapsulation de solutions contenant un ou plusieurs composés précurseurs incolores de formule I, éventuellement en mélange avec d'autres agents formateurs de couleur, dans des solvants appropriés, par des modes opératoires bien connus comme ceux décrits dans le brevet des E.U.A. No 3 649 649. Les microcapsules sont couchées au verso d'une feuille de transfert à l'aide d'un liant approprié et la feuille de transfert revêtue est ensuite assemblée dans une liasse, le côté revêtu de microcapsules étant en contact avec une feuille réceptrice revêtue d'une substance acceptrice d'électrons, par exemple de limon argileux ou d'une résine phénolique. L'application de pression à la liasse, comme celle exercée par un stylet, une machine à écrire ou une autre forme d'écriture ou d'impression, fait que les capsules au verso se brisent. La solution d'agent formateur de couleur libérée des capsules brisées s'écoule vers la feuille réceptrice et, par contact avec le milieu acide qu'elle porte, forme des images de couleur orange-rouge à noir-violet ayant un bon pouvoir tinctorial. Il est évident que l'on utilise des variantes de ce mode d'application. Par exemple, la feuille réceptrice dans une liasse peut être revêtue par les composés en question et l'agent révélateur acide peut être contenu dans les microcapsules appliquées au verso de la feuille supérieure de la liasse; ou bien la feuille réceptrice peut être revêtue d'un mélan-

ge contenant à la fois l'agent révélateur acide et l'agent formateur de couleur microencapsulé.

On a également trouvé que, quand les composés de formule I sont intimement mélangés avec un révélateur acide du type couramment utilisé dans les papiers thermiques comme décrit dans le brevet des E.U.A. No 3 539 375, c'est-à-dire des papiers qui produisent une image colorée quand ils sont en contact avec un stylet chauffé ou un caractère chauffé, par exemple le bisphénol A, le chauffage du mélange produit une image colorée de teintes variables allant du rouge-orange au noir-violet selon le composé particulier de l'invention utilisé. L'aptitude des composés de formule I à former une couleur foncée quand on les chauffe en mélange avec un révélateur acide comme le bisphénol A, les rend utilisables dans des systèmes de marquage thermique du papier, que l'on prépare un original ou une copie, en mettant le papier thermique en contact avec un stylet chauffé ou un caractère chauffé, selon l'une quelconque des méthodes connues de manière générale dans la technique.

Les composés de cette invention qui sont solubles dans l'eau et les alcanols inférieurs peuvent être introduits dans l'un quelconque des systèmes de reproduction hectographique ou par fluide du commerce, comme ceux décrits dans le brevet britannique No 1 427 318. Dans de tels systèmes, une feuille de transfert revêtue d'un côté par une couche contenant un ou plusieurs agents formateurs de couleurs de formule I solubles dans l'eau ou les alcanols inférieurs, est placée de sorte que sa surface revêtue se trouve contre une surface d'un papier original sur lequel on dactylographie, on écrit ou on introduit des marques, ce qui provoque le transfert du revêtement, sous forme d'une image inverse essentiellement incolore, au papier original aux points où la feuille de transfert et le papier original ont été pressés ensemble. Le papier original est ensuite mis en contact avec une série de feuilles de papier humidifiées avec un fluide de reproduction approprié comme l'éthanol. Le fluide dissout une partie de l'agent formateur de couleurs et le transfère à chaque feuille de papier où il se combine avec une substance acceptrice d'électrons, en donnant une image de couleur rouge-orange à noir-violet qui reproduit la dactylographie ou l'écriture initiales du papier original.

On obtient les 3-X-3-Z-4-R<sup>0</sup>-5-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-7-R<sup>3</sup> phtalides de formule I dans laquelle R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> représentent chacun un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène et, quand R<sup>0</sup>, R<sup>3</sup> et l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont chacun un atome d'hydrogène et l'autre groupement R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> représente un groupement nitro, dialkyl-amino ou carboxy, en faisant réagir une quantité approximative équimolaire de l'acide 2-(X-carbonyl)-3-R<sup>0</sup>-4-R<sup>1</sup>-5-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-benzoïque approprié de formule VII avec la 3-R<sup>4</sup>-N,N(R)<sub>2</sub>-aniline appropriée ou le 1-R<sup>6'</sup>-2-R<sup>5'</sup>-Y<sup>1'</sup>-indole approprié. La réaction est effectuée de manière commode en présence d'un anhydride d'acide alcanonique ayant de 2 à 5 atomes de carbone, l'anhydride acétique par exemple, à une température comprise entre 10 et 140 °C pendant environ 30 minutes à 18 heures. Le 3-X-3-Z-4-R<sup>0</sup>-5-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-7-R<sup>3</sup>-phtalide ainsi obtenu peut être isolé par filtration s'il est insoluble dans le milieu réactionnel, ou par dilution du milieu réactionnel avec un solvant miscible dans lequel le produit est insoluble, par exemple un alcanol inférieur ou un hydrocarbure de faible poids moléculaire, par exemple l'alcool isopropylique ou l'hexane, pour effectuer la précipitation du phtalide ou bien, le mélange réactionnel peut être versé dans une base aqueuse ou une base aqueuse peut être ajoutée au mélange réactionnel, par exemple de l'hydroxyde d'ammonium dilué, de l'hydroxyde de sodium ou du carbonate de sodium, et on peut extraire le phtalide avec un solvant organique, par exemple le toluène ou le benzène, puis évaporer le solvant organique, ce qui laisse le produit sous forme d'un résidu. Une fois isolé, le phtalide peut être purifié par des procédés classiques comme la trituration ou la recristallisation dans un solvant approprié. Dans un second procédé possible, on peut ajouter le

mélange réactionnel à un acide aqueux, par exemple de l'acide chlorhydrique dilué, et ajuster le pH par addition d'une base diluée, l'hydroxyde d'ammonium aqueux dilué par exemple, ou d'un sel alcalin, l'acétate de sodium par exemple, et filtrer ou extraire le produit comme décrit précédemment.

Les 3-(1-R<sup>6</sup>-2-R<sup>5</sup>-5/6-Y<sup>1</sup>-3-indolyl)-3-(1-R<sup>6'</sup>-2-R<sup>5'</sup>-5/6-Y<sup>1'</sup>-3-indolyl)-4-R<sup>0</sup>-5-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-7-R<sup>3</sup>-phthalides de formule VI dans lesquelles les parties indole sont identiques, peuvent être préparées en faisant réagir l'anhydride 3-R<sup>0</sup>-4-R<sup>1</sup>-5-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-phthalique correspondant, par exemple l'anhydride trimellitique, avec environ deux proportions moléculaires du 1-R<sup>6</sup>-2-R<sup>5</sup>-Y<sup>1</sup>-indole approprié. On effectue commodément la réaction en présence d'un anhydride d'un acide alcanonique ayant de deux à cinq atomes de carbone, l'anhydride acétique par exemple, à une température comprise entre 10 et 140 °C, mais de préférence à une température de 75 à 140 °C, pour obtenir le 3-(1-R<sup>6</sup>-2-R<sup>5</sup>-5/6-Y<sup>1</sup>-3-indolyl)-3(1-R<sup>6'</sup>-2-R<sup>5'</sup>-5/6-Y<sup>1'</sup>-3-indolyl)-5/6-carboxyphthalide. Les phthalides sont isolés d'une manière similaire à celle indiquée dans le premier mode de synthèse décrit précédemment.

On peut préparer les 3-X-3-Z-5/6-aminophthalides de formule I en réduisant le 3-X-3-Z-5/6-nitrophthalide correspondant. On effectue commodément la réduction dans un milieu acide, par exemple l'acide chlorhydrique, en utilisant comme agent réducteur un sel métallique, le chlorure stanneux par exemple, à une température de 0 à 80 °C, mais de préférence à une température de 50 à 80 °C. On recueille par filtration le phthalide désiré et on le purifie par des moyens classiques, par exemple par recristallisation dans un solvant approprié après extraction par une base aqueuse.

On peut commodément obtenir le 3-X-3-Z-5/6-acétamidophthalide de formule I en faisant réagir le composé approprié de formule VII, où l'un de R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> est un groupement amino et l'autre ainsi que R<sup>0</sup> et R<sup>3</sup> sont des atomes d'hydrogène, avec une quantité approximativement équimolaire d'une 3-R<sup>4</sup>-N,N-(R)<sub>2</sub>-aniline appropriée ou d'un 1-R<sup>6'</sup>-2-R<sup>5'</sup>-Y<sup>1'</sup>-indole approprié en présence d'au moins deux équivalents moléculaires d'anhydride acétique. On isole le produit en ajoutant de l'eau et une base diluée au mélange réactionnel et on extrait le produit avec un solvant organique, par exemple le benzène ou le toluène, puis on évapore le solvant organique, ce qui laisse le phthalide sous forme d'une substance cristalline.

On obtient les 3-X-3-Z-5/6-COOY-phthalides de formule I dans laquelle Y est un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, benzyle ou benzyle dont le noyau benzène est substitué par un groupement alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un atome d'halogène ou un groupement alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, en faisant réagir un 3-X-3-Z-5/6-COOH-phthalide avec un agent d'alkylation approprié, par exemple le sulfate de diméthyle, le sulfate de diéthyle ou Y-halogène, par exemple l'iodure d'éthyle, le bromure de butyle, le chlorure d'allyle, le bromure d'octyle, le bromure d'hexadécyle ou le bromure de bromure, dans un solvant inerte, par exemple l'acétone, le N,N-diméthylformamide ou l'hexaméthylphosphoramide, en présence d'un sel de métal alcalin, en particulier un hydroxyde ou un carbonate de métal alcalin, par exemple l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, l'hydroxyde de potassium ou le carbonate de potassium. On effectue commodément la réaction à une température comprise entre 10 et 100 °C pendant environ une à trois heures. On isole le 3-X-3-Z-5/6-COOY-phthalide ainsi obtenu en ajoutant le mélange réactionnel à de l'eau puis en extrayant et en isolant ensuite à partir d'un solvant aromatique, par exemple le benzène ou le toluène. On sépare la couche organique, on la sèche sur un agent de séchage approprié, puis on évapore le solvant organique, ce qui laisse le phthalide sous forme d'un résidu. Une fois isolé, le produit peut être purifié par des moyens classiques comme la trituration ou la recristallisation dans un solvant approprié.

On obtient les 3-X-3-Z-5/6-COY'Y''-phthalides de formule I en effectuant l'amidation du 3-X-3-Z-5/6-COOH-phthalide correspondant ou d'un dérivé correspondant approprié de la fonction acide carboxylique, un 3-X-3-Z-5/6-COOY-phthalide, avec l'amine Y'Y''NH appropriée, par exemple la 3-(di-n-butylamino) propylamine. On effectue commodément la réaction éventuellement en présence d'un diluant inerte ou l'absence de diluant inerte, à une température de 90 à 150 °C pendant environ cinq heures. Le phthalide ainsi obtenu peut être ajoutant le mélange réactionnel à de l'eau et en extrayant le produit avec un solvant organique, par exemple le benzène ou le toluène. On sépare la couche organique et on l'évapore ou on la distille sous vide, ce qui laisse le produit sous forme d'un résidu ou d'une huile.

On obtient les 3-X-3-Z-5/6-COOY-phthalides dans lesquels Y est un cation de métal alcalin, un cation ammonium ou un cation mono-, di- ou trialkylammonium, en faisant réagir le 3-X-3-Z-5/6-COOH-phthalide approprié avec un quantité approximativement équimolaire d'un sel de métal alcalin approprié, par exemple l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium ou l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde d'ammonium ou une amine primaire appropriée, par exemple la 1,1,3,3-tétraméthylbutylamine. On effectue commodément la réaction dans un diluant inerte, l'acétone par exemple, à une température de 10 à 50 °C pendant environ cinq minutes à une heure. Le phthalide ainsi obtenu est isolé par dilution du mélange réactionnel à l'aide d'un solvant miscible dans lequel le produit est insoluble, par exemple des hydrocarbures de faible poids moléculaire comme l'hexane, pour effectuer la précipitation du produit. Le phthalide une fois isolé peut être purifié par des moyens classiques comme la trituration ou la recristallisation dans un solvant approprié.

Les acides 2-X-carbonyl-3-R<sup>0</sup>-4-R<sup>1</sup>-5-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-benzoïques tant connus que nouveaux de formule VII sont préparés d'une manière similaire, en faisant réagir un anhydride 3-R<sup>0</sup>-4-R<sup>1</sup>-5-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-phthalique avec un 1-R<sup>6</sup>-2-R<sup>5</sup>-Y<sup>1</sup>-indole, un 1-R<sup>7</sup>-pyrrole ou un 9-R<sup>8</sup>-carbazole où R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> et Y sont tels que définis précédemment pour la formule VII, généralement en présence d'un acide de Lewis, par exemple le chlorure d'aluminium ou le chlorure de zinc, et avec un diluant comme le benzène, le toluène, le xylène, le chlorobenzène, le 1,2-dichloroéthane ou l'ortho-dichlorobenzène, à une température d'environ 0 à 150 °C. On effectue commodément la réaction dans le toluène en présence de chlorure d'aluminium à environ 0-25 °C. Ou bien, on peut faire réagir les indoles plus réactifs en l'absence d'un acide de Lewis, en chauffant simplement les réactifs dans un solvant inerte à 80-150 °C. On isole les acides 2-(X-carbonyl)-3-R<sup>0</sup>-4-R<sup>1</sup>-5-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-benzoïques pour la préparation desquels on a utilisé des acides de Lewis, en ajoutant de l'eau au mélange réactionnel ou en ajoutant le mélange réactionnel à de l'eau ou un acide minéral dilué, l'acide chlorhydrique par exemple, et en séparant ensuite la couche organique. On extrait le produit de la couche organique avec une solution alcaline aqueuse diluée et on le fait précipiter par addition d'un acide minéral, par exemple l'acide chlorhydrique. On recueille l'acide benzoïque par filtration et on peut le purifier par des moyens classiques mais en général on le sèche et on l'utilise tel quel. Ou bien, dans le cas où l'on a utilisé les indoles plus réactifs, il est préférable de ne pas utiliser un acide de Lewis et on obtient les acides 2-(X-carbonyl)-3-R<sup>0</sup>-4-R<sup>1</sup>-5-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-benzoïques en refroidissant le mélange réactionnel à la température ambiante et en recueillant le produit par filtration. Une fois isolé, le produit peut être purifié par des moyens classiques, mais de préférence on sèche l'acide benzoïque et on l'utilise tel quel.

On obtient les acides 2-(X-carbonyl)-5/6-aminobenzoïques de formule VII en réduisant l'acide 2-(X-carbonyl)-5/6-nitrobenzoïque correspondant. On effectue commodément la réduction dans un milieu acide, par exemple l'acide chlorhydrique, en

utilisant comme agent réducteur un sel métallique, le chlorure stanneux par exemple, à une température de 0 à 80 °C mais de préférence à une température de 50 à 80 °C. On recueille par filtration l'acide benzoïque désiré et on le purifie si on le désire par des moyens classiques, mais de préférence on le sèche et on l'utilise tel quel.

On verra évidemment que la réaction d'un anhydride phtalique substitué de façon asymétrique avec un indole, un pyrrole ou un carbazole, peut produire les isomères ou un mélange d'isomères d'acides 2-(hétéroarylcarbonyl)benzoïques. Par exemple, la réaction d'un anhydride phtalide substitué en position 4 avec un indole, un pyrrole ou un carbazole, peut donner un acide 2-(hétéroarylcarbonyl)benzoïque 4- ou 5- substitué ou leur mélange. De même, un anhydride phtalique 3-substitué peut donner un acide 2-(hétéroarylcarbonyl)benzoïque 3- ou 6- substitué ou leur mélange. Les mélanges d'acides 2-(hétéroarylcarbonyl)benzoïques isomères peuvent être séparés par des moyens classiques comme la cristallisation fractionnée ou la chromatographie. Ou bien, on peut réagir directement les mélanges isomères avec les 3-R<sup>4</sup>-N,N-(R)<sub>2</sub>-anilines appropriées ou les 1-R<sup>6</sup>-2-R<sup>5</sup>-5/6-Y<sup>1</sup>-indoles appropriés pour obtenir des mélanges isomères de phtalides de formule I. Ainsi, la réaction d'un mélange d'acides 2-(hétéroarylcarbonyl)benzoïques 4- et 5- substitués avec une 3-R<sup>4</sup>-N,N-(R)<sub>2</sub>-aniline ou un 1-R<sup>6</sup>-2-R<sup>5</sup>-5/6-Y<sup>1</sup>-indole produira un mélange de phtalides 5- et 6- substitués. Les mélanges de phtalides peuvent, si on le désire, être séparés par des moyens classiques ou simplement et de préférence on les utilise sous forme de mélanges dans la mise en œuvre de cette invention. Dans toute cette description, quand il existe la possibilité de formation de produits isomères différents, on adopte la nomenclature 4/5, 5/6 etc. pour indiquer que le produit obtenu ou revendiqué est un mélange des isomères.

Les indoles, les indoles substitués, le pyrrole, les pyrroles substitués, le carbazole et les carbazoles substitués utilisés comme intermédiaires pour la préparation des acides carbonylbenzoïques intermédiaires de formule VII, VIII et IX et pour la préparation des produits finals de formule I, III, IV, V et VI, forment une catégorie ancienne et bien connue de composés que l'on obtient facilement par des modes opératoires classiques bien connus dans la technique. Les composés suivants sont des exemples des indoles, pyrroles et carbazoles utiles dans la mise en œuvre de cette invention:

indole, 1-méthylindole, 2-méthylindole, 1,2-diméthylindole, 1-éthyl-2-méthylindole, 2-phénylindole, 1-propyl-2-méthylindole, 1-benzyle-2-méthylindole, 1-butyl-2-méthylindole, 1-octyl-2-méthylindole, 2-éthyl-5-méthylindole, 1-benzyl-5-fluorindole, 1-méthyl-6-nitroindole, 5-méthoxy-1-butylindole, 1-allyl-2-méthylindole, 1,2-diméthyl-6-nitroindole, 1-(4-chlorobenzyl)-2-méthyl-5-nitroindole, 2-éthylindole, 2-éthyl-1-méthylindole, 1-isopropylindole, 2-isopropylindole, 1-méthyl-5-bromo-6-nitroindole, 2,5,6-triméthylindole, 1-isobutyl-2-méthylindole, 6-bromo-2-méthylindole, 1-hexylindole, 1-(2,5-diméthylbenzyl)-2-méthylindole, 2-propylindole, 6-chloro-2-phénylindole, 1-(2-éthylhexyl)-2-méthylindole, 1-(2,6-dichlorobenzyl)-2-méthylindole, 1-vinyl-2-méthylindole, 2-éthyl-6-méthylindole, 6-fluoro-1-benzylindole, 1-(4-bromobenzyl)-2-isopropylindole, 1-(3-chlorobenzyl)-2-éthylindole, 5-chloro-1-benzylindole, 1-(2-fluorobenzyl)-2-méthylindole, 5-iodo-1-(1-méthylhexyl)-indole, 5,6-diméthoxyindole, 1-(2-méthylbenzyl)-2-méthylindole, 5,6-dichloro-2-phénylindole, 1-isoamylindole, 1-[3-(2-méthyl)-1-propényl]-2-méthoxyindole, pyrrole, N-méthylpyrrole, N-éthylpyrrole, N-propylpyrrole, N-isopropylpyrrole, N-phénylpyrrole, carbazole, 9-méthylcarbazole, 9-éthylcarbazole, 9-propylcarbazole, 9-isopropylcarbazole, et 9-phénylcarbazole.

Les 3-R<sup>4</sup>-N,N-(R)<sub>2</sub>-anilines qui sont nécessaires pour la réaction avec les acides 2-(X-carbonyl)-3-R<sup>0</sup>-4-R<sup>1</sup>-5-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-benzoïques de formule VII pour obtenir les 3-X-3-[2-R<sup>4</sup>-4-

N(R)<sub>2</sub>-phényl]-4-R<sup>0</sup>-5-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-7-R<sup>3</sup>-phtalides de formule II, forment une catégorie ancienne et bien connue de composés que l'on obtient facilement par des modes opératoires bien connus dans la technique. Les anilines suivantes sont des exemples des composés correspondant à la formule Z-H qui sont utilisables dans la mise en œuvre des procédés de cette invention pour produire les phtalides susmentionnés de formule II:

N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylène-diamine, N,N-dibutylaniline, N,N-diéthyl-3-éthoxyaniline, N,N-diéthyl-m-anisidine, N,N-diméthylaniline, N-benzyl-N-éthylaniline, N,N-diéthyl-m-toluidine, N,N-diéthylaniline, N-éthyl-N-méthylaniline, N-benzyl-N-méthylaniline, N-benzyl-N-propylaniline, N,N-diméthyl-3-bromoaniline, N,N,N',N'-tétraisopropyl-m-phénylènediamine, N,N-dibutyl-3-fluoroaniline, N,N-diéthyl-2-méthoxy-3-chloroaniline, N-benzyl-N-méthyl-3-éthylaniline, N,N,N',N'-tétra-s-butyl-m-phénylènediamine, N-benzyl-N-butyl-3-iodoaniline, N,N-diisopropyl-3-chloroaniline, N-benzyl-N-s-butylaniline, N,N-di-s-butylaniline, N,N-diéthyl-3-isopropylaniline, N,N-diisobutylaniline, N,N-diéthyl-2-propoxyaniline, N,N-dipropylaniline, N-isopropyl-N-méthylaniline, N-méthyl-N-propylaniline, N,N,N',N'-tétrabutyl-m-phénylènediamine, N,N-dipropyl-o-anisidine, N-isobutyl-N-éthylaniline, N,N,N',N'-tétraéthyl-m-phénylènediamine, N-propyl-N-éthylaniline, N,N-diéthyl-2-éthoxyaniline, N-benzyl-N-s-butyl-2-propoxyaniline, et N,N-diméthyl-m-toluidine.

Les structures moléculaires des composés de cette invention ont été attribuées sur la base du mode de synthèse, de l'analyse élémentaire et de l'étude de leur spectre infra-rouge, de leur spectre de résonance magnétique nucléaire et de leur spectre de masse.

Les exemples suivants illustreront l'invention sans toutefois la limiter.

#### Exemple 1

A. A une suspension agitée de 22,5 g (0,15 mole) d'anhydride phtalique et de 61,0 g (0,30 mole) de 1-éthyl-2-méthylindole actif à 77,5%, dans 120 ml de dichlorure d'éthylène, refroidie à 0-5 °C à l'aide d'un bain de glace, on ajoute en petites portions 32,0 g (0,24 mole) de chlorure d'aluminium. On maintient à 0-5 °C pendant 15 minutes supplémentaires, on laisse se réchauffer jusqu'à la température ambiante et on agite pendant une nuit. Puis on ajoute au mélange réactionnel 240 ml d'eau et on sépare la couche de dichlorure d'éthylène de la couche aqueuse acide. On extrait la couche organique avec 600 ml d'hydroxyde de sodium aqueux à 3,5%. On acidifie l'extrait alcalin avec de l'acide chlorhydrique dilué et l'on recueille le solide qui se sépare, on le lave avec de l'eau et on le sèche, ce qui donne 24,0 g d'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque (formule VIII: R<sup>0</sup>=R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Y<sup>1</sup>=H; R<sup>5</sup>=CH<sub>3</sub>; R<sup>6</sup>=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), solide légèrement rose ayant un point de fusion de 184-185 °C.

B. On agite à la température ambiante pendant 17 heures un mélange de 12,28 g (0,04 mole) d'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, de 10,7 g (0,043 mole) de N,N,N',N'-tétraéthyl-m-phénylènediamine active à 90% et de 6,0 ml d'anhydride acétique. On dilue le mélange réactionnel avec 26,0 ml d'éthanol, on l'agite et on le filtre. On lave le solide séparé avec de l'éther diéthylique et on le sèche, ce qui donne 11,8 g de 3-[2,4-bis-(diéthylamino)-phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl) phtalide, (formule III: R<sup>0</sup>=R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Y<sup>1</sup>=H; R<sup>4</sup>=N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; R<sup>5</sup>=CH<sub>3</sub>), substance cristalline blanche qui fond à 139-140 °C. Le spectre infra-rouge présente une bande significative à 1760 cm<sup>-1</sup> (C=O; fort) et le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure. Une solution de ce produit dans le benzène développe une image bleu-noir foncé quand on la dépose sur du gel de silice.

C. Selon un mode opératoire similaire à celui décrit ci-dessus dans la partie B de cet exemple, on fait réagir en agitant à la température ambiante pendant une nuit 12,28 g (0,04 mole) d'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, 8,57 g (0,05 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine et 6,0 ml d'anhydride acétique. Puis on dilue le mélange réactionnel avec 13,0 ml d'éthanol et on filtre le précipité qui se sépare et on le lave avec 6,0 ml d'éthanol. Puis on dilue à nouveau le gâteau de filtration dans 30 ml de méthanol, on le filtre et on le lave successivement avec du méthanol et de l'éther diéthylique. On sèche la substance sous vide et l'on obtient 15,8 g de 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl) phtalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ), solide cristallin blanc qui fond à 218–222 °C. Le spectre infra-rouge est compatible avec la structure. Une solution benzénique du produit précédent donne une image rouge raisin intense quand on la dépose sur un papier revêtu d'une résine phénolique.

### Exemple 2

A. A une suspension agitée de 9,66 g (0,017 mole) d'anhydride tétrachlorophthalique et de 13,5 g (0,034 mole) de 1-éthyl-2-méthylindole actif à 80% dans 30 ml de benzène, maintenue à 0–5 °C à l'aide d'un bain de glace, on ajoute par petites portions 10,6 g (0,079 mole) de chlorure d'aluminium. Puis on maintient le mélange réactionnel à 0–5 °C pendant 20 minutes supplémentaires, on le laisse se réchauffer jusqu'à la température ambiante et on l'agite pendant une nuit. On transfère le mélange dans un bécher et on le triture successivement avec de l'hexane, de l'acide chlorhydrique à 10% et enfin avec de l'hydroxyde de sodium aqueux à 5% que l'on a chauffé à 70 °C. On filtre l'huile résiduelle, on l'acidifie avec de l'acide chlorhydrique dilué et on la laisse reposer pendant une nuit. Par repos, l'huile donne naissance à un solide que l'on recueille par filtration, qu'on lave à l'eau et qu'on sèche, ce qui donne 6,8 g d'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3,4,5,6-tétrachlorobenzoiïque (formule VIII:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ;  $Y^1=H$ ), solide blanc sale fondant à 214–216 °C. L'analyse par spectre de masse montre des pics m/e à 443 ( $M^+$ ,  $Cl=35$ ) et 398 ( $M^+-COOH$ ).

B. On chauffe à reflux pendant trois heures un mélange agité de 8,86 g d'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3,4,5,6-tétrachlorobenzoiïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, de 4,0 g de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine, et de 10,0 ml d'anhydride acétique. Puis on laisse le mélange réactionnel se refroidir jusqu'à la température ambiante, et on filtre le précipité jaune-brun qui se forme et on le lave avec de l'isopropanol. On dissout la substance ainsi obtenue dans 500 ml de benzène et on extrait la solution résultante avec 70 ml d'hydroxyde de sodium aqueux à 10%. On filtre la solution benzénique et on l'évapore à siccité à la température ambiante, ce qui donne 1,5 g de 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-4,5,6,7-tétrachlorophthalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$ ;  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ;  $Y^1=H$ ), solide blanc qui fond avec décomposition à 227–229 °C. On trouve un maximum infra-rouge significatif à 1770  $cm^{-1}$  ( $C=O$ ; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en agrément total avec la structure attribuée. Une solution benzénique de ce produit déposé sur gel de silice donne une couleur pourpre intense.

### Exemple 3

A. On chauffe à reflux pendant deux heures une solution de 67,2 g (0,4 mole) d'anhydride 4-nitrophthalique et de 63,0 g (0,32 mole) de 1-éthyl-2-méthylindole actif à 80,6% dans 50 ml de dichlorure d'éthylène. Puis on laisse le mélange réactionnel refroidir jusqu'à la température ambiante. On recueille par fil-

tration le précipité jaune qui se sépare, on le lave avec du dichlorure d'éthylène frais et on le sèche, ce qui donne 64,5 g d'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-5-nitrobenzoïque (formule VIII:  $R^0=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=NO_2$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ), ayant un point de fusion de 203–204 °C.

B. On chauffe à 90 °C pendant une heure un mélange de 3,68 g (0,01 mole) d'acide 2-[1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-5-nitrobenzoïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus et de 2,0 g (0,012 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine dans 10,0 ml d'anhydride acétique puis on le laisse se refroidir jusqu'à 25 °C. On recueille par filtration le solide qui se sépare, on le lave avec de l'éther diéthylique et on le sèche, ce qui donne 3,8 g de 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-6-nitrophthalide (formule III:  $R^0=R^1=R^3=Y^1=H$ ;  $R^2=NO_2$ ;  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ) sous forme d'un solide orange qui fond dans l'intervalle 185–187 °C. Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée. Une solution benzénique de ce produit donne une couleur pourpre noir quand on la dépose sur gel de silice.

C. On chauffe jusqu'à 60 °C une solution de 25,0 g (0,054 mole) de 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-6-nitrophthalide, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, dans 285 ml d'acide chlorhydrique concentré, température à laquelle on ajoute 31,25 g (0,142 mole) de chlorure stanneux dihydraté à une vitesse telle que l'on maintient la température à 60 °C. Une fois l'addition terminée, on chauffe la solution à 70 °C et on la maintient à cette température pendant une heure puis on la laisse refroidir à 25 °C. On recueille par filtration le solide vert qui se sépare et on le délait dans une solution aqueuse à 5% d'hydroxyde de sodium. On extrait la suspension résultante avec 500 ml de toluène à la température ambiante et on filtre l'extrait toluénique, on le décolore et on le sèche sur sulfate de sodium. Par repos, il se sépare un solide crème de la solution toluénique. On filtre le solide et on le sèche, ce qui donne 2,9 g de 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-6-aminophthalide (formule III:  $R^0=R^1=R^3=Y^1=H$ ;  $R^2=NH_2$ ;  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ) ayant un point de fusion de 206–209 °C. L'analyse infra-rouge indique un maximum à 1727  $cm^{-1}$  ( $C=O$ ; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée. Une solution toluénique du composé précédent donne une couleur raisin noir intense quand on la dépose sur un papier revêtu d'une résine phénolique.

D. A une solution de 7,04 g (0,02 mole) d'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-5-nitrobenzoïque, préparé comme décrit dans la partie A de cet exemple, dans 70 ml d'acide chlorhydrique concentré; on ajoute 13,5 g (0,06 mole) de chlorure stanneux dihydraté à une vitesse telle qu'elle permet à la réaction un dégagement exothermique jusqu'à 55 °C. On maintient la température à 55 °C pendant une demi-heure supplémentaire. Puis on refroidit le mélange réactionnel jusqu'à la température ambiante et on ajuste le pH à 6 par addition d'une solution aqueuse à 10% d'hydroxyde de sodium. On filtre le précipité rouge ainsi formé et on l'extrait dans de l'acétone. On évapore la solution acétonique et l'on délait le résidu pâteux dans de l'éther diéthylique puis on recueille le solide par filtration et l'on obtient 3,5 g d'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-5-aminobenzoiïque (formule VIII:  $R^3=R^2=R^0=Y^1=H$ ;  $R^1=NH_2$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ), solide rouge qui fond à 187–189 °C.

E. On chauffe à 50 °C pendant une demi-heure un mélange de 3,22 g (0,01 mole) d'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-5-aminobenzoiïque, de 118 g (0,01 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine dans 10,0 ml d'anhydride acétique. Après refroidissement à la température ambiante, on ajoute 50 ml d'eau et on filtre le mélange réaction-

nel. On alcalinise le filtrat avec une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium en présence de 100 ml de toluène. On sépare la couche toluénique, on la sèche et on l'évapore pour obtenir sous forme de cristaux jaune-brun le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-6-acétamidophtalide (formule III:  $R^0=R^1=R^3=Y^1=H$ ;  $R^2=NHCOCH_3$ ;  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ) ayant un point de fusion de 204–206 °C. L'analyse infra-rouge indique des maxima à 1733  $cm^{-1}$  (C=O; fort) et 1695  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par résonance magnétique nucléaire est cohérente avec la structure. Une solution du composé précédent dans l'acétone donne une couleur raisin intense quand on la dépose sur gel de silice.

#### Exemple 4

A. En suivant le mode opératoire décrit dans la partie A de l'exemple 1, on fait réagir 7,4 g (0,05 mole) d'anhydride phtalique, 16,0 g (0,07 mole) de 1-*n*-butyl-2-méthylindole actif à 79% et 13,3 g (0,01 mole) de chlorure d'aluminium dans 50 ml de benzène, pour obtenir l'acide 2-[(1-*n*-butyl-2-méthyl-3-indolyl)-carbonyl]benzoïque (formule VIII:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=(CH_2)_3CH_3$ ), solide rose pâle fondant entre 88 et 92 °C. Le spectre de résonance magnétique nucléaire est compatible avec la structure. On note des maxima infra-rouge à 1720  $cm^{-1}$  (C=O; fort) et 1700  $cm^{-1}$  (C=O; fort).

B. On agite à la température ambiante pendant environ 18 heures un mélange de 3,35 g (0,01 mole) d'acide 2-[(1-*n*-butyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, de 1,80 g (0,011 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-*m*-phénylènediamine et de 5 ml d'anhydride acétique. Puis on verse le mélange réactionnel dans un mélange de 40 ml d'eau de 40 ml de ligroïne et de 20 ml d'hydroxyde de sodium aqueux à 10%. On sépare la couche de ligroïne et on recueille par filtration les cristaux blancs qui se séparent de la solution par repos et on les sèche, ce qui donne le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-*n*-butyl-2-méthyl-3-indolyl)phtalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=(CH_2)_3CH_3$ ) qui fond à 165–167 °C. Un maximum infra-rouge caractéristique apparaît à 1752  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Une solution du produit dans le toluène déposé sur gel de silice donne une image pourpre intense.

C. D'une manière similaire à celle décrite dans la partie B ci-dessus, on fait réagir 3,35 g (0,01 mole) d'acide 2-[(1-*n*-butyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-benzoïque et 2,42 g (0,011 mole) de N,N,N',N'-tétraéthyl-*m*-phénylènediamine pour obtenir le 3-[2,4-bis-(diéthylamino)phényl]-3-(1-*n*-butyl-2-méthyl-3-indolyl)phtalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R=CH_2CH_3$ ;  $R^4=N(CH_2CH_3)_2$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=(CH_2)_3CH_3$ ), sous forme de cristaux jaune-brun qui fondent à 78–80 °C. Une solution du produit dans le toluène, déposée sur gel de silice, donne une image bleu-noir intense.

#### Exemple 5

A. D'une manière similaire à celle décrite dans la partie A de l'exemple 1 ci-dessus, on fait réagir 7,4 g (0,05 mole) d'anhydride phtalique, 16,0 g (0,053 mole) de 1-*n*-octyl-2-méthylindole actif à 76,5% et 13,3 g (0,1 mole) de chlorure d'aluminium dans 50 ml de benzène et l'on obtient 6,9 g d'acide 2-[(1-*n*-octyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque (formule VIII:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=(CH_2)_7CH_3$ ), sous forme d'une poudre rose qui fond à 121–122 °C. Le spectre magnétique nucléaire est en accord avec la structure et on note un maximum significatif à 1717  $cm^{-1}$  (C=O fort).

B. En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans la partie B de l'exemple 4 ci-dessus, on fait réagir 3,91 g (0,01 mole) d'acide 2-[(1-*n*-octyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, 1,80 g (0,011 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-*m*-phé-

nylènediamine et 5 ml d'anhydride acétique à la température ambiante pendant environ 24 heures et l'on obtient, après recristallisation dans le méthanol, le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-*n*-octyl-2-méthyl-3-indolyl)phtalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=(CH_2)_7CH_3$ ), qui fond sur l'intervalle 64–68 °C. On observe une absorption infra-rouge significative à 1750  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics *m/e* à 537 ( $M^+$ ) et 493 ( $M^+-CO_2$ ). Une solution du produit dans le toluène, quand on la dépose sur un papier revêtu de résine phénolique, développe une image de couleur raisin intense.

#### Exemple 6

A. En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans la partie A de l'exemple 2, on fait réagir 14,3 g (0,05 mole) d'anhydride tétrachlorophtalique, 16,0 g (0,07 mole) de 1-*n*-butyl-2-méthylindole actif à 76% et 13,3 g (0,10 mole) de chlorure d'aluminium dans 100 ml de benzène. On verse le mélange réactionnel dans 200 ml d'acide chlorhydrique à 5% en agitant. On recueille par filtration le solide qui se forme, on le lave à l'eau et on le sèche, ce qui donne l'acide 2-[(1-*n*-butyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3,4,5,6-tétrachlorobenzoïque (formule VIII:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=(CH_2)_3CH_3$ ), solide jaune pâle qui fond à 162–164 °C. Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure.

B. On chauffe en environ 40 minutes à 110 °C un mélange de 5,20 g (0,01 mole) d'acide 2-[(1-*n*-butyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3,4,5,6-tétrachlorobenzoïque, préparé dans la partie A ci-dessus, de 2,0 g (0,012 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-*m*-phénylènediamine et de 5 ml d'anhydride acétique. Puis on refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante, on le laisse reposer pendant une nuit, on l'alcalinise avec une solution aqueuse à 10% d'hydroxyde de sodium et on l'extrait avec du benzène. On ajoute lentement de l'éther de pétrole à l'extrait benzénique séparé et l'on recueille par filtration le solide qui se sépare lentement et on le sèche pour obtenir le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-*n*-butyl-2-méthyl-3-indolyl)-4,5,6,7-tétrachlorophtalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$ ;  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=(CH_2)_3CH_3$ ;  $Y^1=H$ ), sous forme de cristaux blancs ayant un point de fusion de 173–175 °C. Le spectre de résonance magnétique nucléaire est cohérent avec la structure; un maximum apparaît dans le spectre infra-rouge à 1770  $cm^{-1}$  (C=O; fort); le spectre de masse présente un pic *m/e* à 617 ( $M^+$ , 4 Cl).

#### Exemple 7

A. En procédant de la même manière que dans la partie A de l'exemple 6 précédent, on fait réagir 14,3 g (0,05 mole) d'anhydride tétrachlorophtalique, 16,0 g (0,052 mole) de 1-*n*-octyl-2-méthylindole actif à 76,5% et 13,3 g (0,10 mole) de chlorure d'aluminium, et l'on obtient l'acide 2-[(1-*n*-octyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3,4,5,6-tétrachlorobenzoïque (formule VIII:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=(CH_2)_7CH_3$ ;  $Y^1=H$ ), solide orange pâle fondant à 132–134 °C. Le spectre infra-rouge présentant un maximum à 1745  $cm^{-1}$  (C=O; fort) et le spectre de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec la structure.

B. On fait réagir comme décrit dans l'exemple 2, partie C ci-dessus, un mélange de 2,64 g (0,005 mole) d'acide 2-[(1-*n*-octyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3,4,5,6-tétrachlorobenzoïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, de 1,0 g (0,006 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-*m*-phénylènediamine et de 3 ml d'anhydride acétique, et l'on obtient le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-*n*-octyl-2-méthyl-3-indolyl)-4,5,6,7-tétrachlorophtalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$ ;  $R=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=(CH_2)_7CH_3$ ;  $Y^1=H$ ), poudre jaune pâle fondant à 145–147 °C. Le spectre infra-rouge

indique un maximum apparaissant à  $1770\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ; fort) et le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la formule développée.

#### Exemple 8

A. On chauffe rapidement à  $110\text{ }^\circ\text{C}$  une suspension de 14,8 g (0,10 mole) d'anhydride phtalique, de 10,5 g (0,05 mole) de 2-phénylindole et de 82 ml de xylène, on la refroidit à  $95\text{ }^\circ\text{C}$  et on l'y maintient pendant environ deux heures. On refroidit la solution à la température ambiante et l'on recueille par filtration le solide qui se sépare et on le sèche, ce qui donne 10,6 g d'acide 2-[(2-phényl-3-indolyl)-carbonyl]benzoïque (formule VIII:  $\text{R}^0=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^6=\text{Y}^1=\text{H}$ ;  $\text{R}^5=\text{C}_6\text{H}_5$ ), qui fond à  $106\text{--}107\text{ }^\circ\text{C}$  et qui a un spectre de résonance magnétique nucléaire compatible avec la structure attribuée.

B. On chauffe lentement jusqu'à formation d'une couleur pourpre un mélange de 4,82 g (0,014 mole) de l'acide 2-[(2-phényl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque de la partie A ci-dessus, de 3,60 g (0,02 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine, et de 5 ml d'anhydride acétique et on le maintient à cette température pendant environ deux heures. Après refroidissement à la température ambiante, on ajoute au mélange suffisamment d'acide chlorhydrique 3N pour effectuer la dissolution et on continue à agiter pendant environ une heure et demie. On filtre la solution résultante et on ajuste le pH à 5 par addition d'acétate de sodium. On recueille par filtration le précipité qui se sépare de la solution et on le sèche, ce qui donne le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(2-phényl-3-indolyl)phtalide (formule III:  $\text{R}^0=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^6=\text{Y}^1=\text{H}$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^4=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{R}^5=\text{C}_6\text{H}_5$ ). Après recristallisation dans le toluène et l'hexane, le solide blanc sale fond à  $153\text{--}155\text{ }^\circ\text{C}$ . On observe des maximums infra-rouge significatifs à  $3380\text{ cm}^{-1}$  (NH; moyen) et  $1750\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est compatible avec la formule développée. Une solution toluénique de ce produit déposée sur gel de silice donne une image rouge raisin intense.

#### Exemple 9

A. En procédant d'une manière similaire à celle de la partie A de l'exemple 8 mais en substituant le 2-méthylindole au 2-phénylindole, on obtient l'acide 2-[(2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque (formule VIII:  $\text{R}^0=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^6=\text{Y}^1=\text{H}$ ;  $\text{R}^5=\text{CH}_3$ ), sous forme de cristaux de couleur rose pâle fondant à  $198\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ .

B. On fait réagir à  $50\text{ }^\circ\text{C}$  comme décrit dans la partie B de l'exemple 8 ci-dessus un mélange de 8,37 g (0,03 mole) d'acide 2-[(2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, de 8,37 g (0,05 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine et de 10 ml d'anhydride acétique, pour obtenir le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(2-méthyl-3-indolyl)phtalide (formule III:  $\text{R}^0=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^6=\text{Y}^1=\text{H}$ ;  $\text{R}=\text{R}^5=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^4=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Après purification par mise en suspension dans un mélange de benzène et de ligroïne, le produit recueilli et séché fond à  $183\text{--}186\text{ }^\circ\text{C}$ . Le produit a un spectre de masse avec un pic m/e à 425 ( $\text{M}^+$ ). Le spectre infra-rouge et le spectre de résonance magnétique nucléaire sont tous deux compatibles avec cette formule développée. Une solution toluénique du produit déposée sur un papier revêtu de résine phénolique donne une image de couleur raisin intense.

#### Exemple 10

A. On chauffe à reflux pendant dix heures un mélange de 5,0 g (0,03 mole) de 5-méthoxy-2-méthylindole et de 4,6 g (0,03 mole) d'anhydride phtalique dans 25 ml de dichlorure d'éthylène, on le refroidit jusqu'à la température ambiante et on recueille par filtration le solide qui se sépare et on le sèche, ce qui donne l'acide 2-[(2-méthyl-5-méthoxy-3-indolyl)carbonyl]-

benzoïque (formule VIII:  $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^6=\text{Y}^1=\text{H}$ ;  $\text{R}^5=\text{CH}_3$ ;  $\text{Y}^1=\text{OCH}_3$ ), sous forme d'un solide de couleur rose pâle qui se décompose à  $203\text{--}204\text{ }^\circ\text{C}$ . Le spectre de résonance magnétique nucléaire et le spectre infra-rouge sont compatibles avec la structure attribuée.

B. On fait réagir à  $50\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$  d'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 2, partie B, un mélange de 2,0 g (0,006 mole) d'acide 2-[(2-méthyl-5-méthoxy-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, obtenu comme décrit dans la partie A ci-dessus, de 1,1 g (0,0067 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine et de 6 ml d'anhydride acétique, et l'on obtient 2,5 g de 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(2-méthyl-5-méthoxy-3-indolyl)phtalide (formule III:  $\text{R}^0=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^6=\text{Y}^1=\text{H}$ ;  $\text{R}=\text{R}^5=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^4=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{Y}^1=\text{OCH}_3$ ), sous forme d'un solide de couleur rose pâle qui fond à  $196\text{--}198\text{ }^\circ\text{C}$  avec décomposition. Le spectre infra-rouge, présentant un maximum significatif à  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ; fort), et le spectre de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec la structure. Une solution toluénique de ce produit déposée sur un papier revêtu de résine phénolique donne une image violet intense.

#### Exemple 11

A. On chauffe à reflux pendant 20 heures un mélange de 5,0 g (0,034 mole) d'anhydride phtalique et de 5,0 g (0,034 mole) de 2,5-diméthylindole dans 30 ml de dichlorure d'éthylène, on le refroidit et on filtre le solide séparé et on le sèche, ce qui donne 3,8 g d'acide 2-[(2,5-diméthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque (formule VIII:  $\text{R}^0=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^6=\text{Y}^1=\text{H}$ ;  $\text{R}^5=\text{CH}_3$ ;  $\text{Y}^1=\text{CH}_3$ ) sous forme d'un solide de couleur rose fondant à  $198\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ .

B. On fait réagir d'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 3, partie E ci-dessus, un mélange de 2,0 g (0,007 mole) d'acide 2-[(2,5-diméthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque de la partie A ci-dessus, de 1,1 g (0,007 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine et de 7 ml d'anhydride acétique, et l'on obtient 2,35 g de 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(2,5-diméthyl-3-indolyl)phtalide (formule III:  $\text{R}^0=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^6=\text{Y}^1=\text{H}$ ;  $\text{R}=\text{R}^5=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^4=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{Y}^1=\text{CH}_3$ ), solide pourpre clair fondant entre  $100$  et  $125\text{ }^\circ\text{C}$ . Le spectre infra-rouge présente un maximum d'absorption caractéristique à  $1760\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ; fort). Une solution toluénique de ce produit déposée sur une argile acide ou une résine phénolique donne une image de couleur violet intense.

#### Exemple 12

On chauffe à reflux pendant environ une heure un mélange de 1,55 g (0,0036 mole) d'acide 2-[(1,2-diméthyl-3-indolyl)carbonyl]-3,4,5,6-tétrachlorobenzoïque préparé d'une manière similaire à celle de la partie A de l'exemple 2, de 0,58 g (0,035 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine et de 10 ml d'anhydride acétique. Après refroidissement à la température ambiante, on verse le mélange réactionnel dans 20 ml d'acide chlorhydrique à 10% puis on alcalinise le mélange par addition d'hydroxyde d'ammonium concentré. On recueille par filtration le solide pourpre qui se sépare, on le sèche et le recristallise deux fois dans l'acétate d'isopropyle, ce qui donne le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1,2-diméthyl-3-indolyl)-4,5,6,7-tétrachlorophtalide (formule III:  $\text{R}^0=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Cl}$ ;  $\text{R}=\text{R}^5=\text{R}^6=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^4=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{Y}^1=\text{H}$ ) qui se décompose à  $228\text{--}229\text{ }^\circ\text{C}$ . Le spectre de masse présente un pic m/e 575 ( $\text{M}^+$ , 4 Cl). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice donne une image de couleur pourpre intense.

#### Exemple 13

On chauffe à  $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$  pendant environ trente minutes une suspension de 1,36 g (0,01 mole) de m-amino-N,N-di-méthyl-

aniline dans 20 ml d'anhydride acétique puis on la refroidit à la température ambiante. On ajoute 3 g (0,01 mole) d'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-carbonyl]benzoïque, préparé comme décrit dans la partie A de l'exemple 1, et on chauffe le mélange résultant à 60–70 °C pendant environ 30 minutes. Après refroidissement, on verse le mélange réactionnel dans 100 ml d'acide chlorhydrique à 10% et on alcalinise le mélange avec de l'hydroxyde de sodium aqueux à 10% avec addition de glace. On recueille par filtration le solide qui se sépare et on le sèche, ce qui donne le 3-[(2-acétamido-4-diméthylamino-phényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)]phtalide (formule III:



$R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R^4=NH-CH_3$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=CH_2CH_3$  sous forme d'un solide de couleur bleu-pâle fondant sur l'intervalle 180–195 °C. Des maximums d'absorption infra-rouge apparaissent à 1757  $cm^{-1}$  (C=O; fort) et 1696  $cm^{-1}$  (C=O; fort).

#### Exemple 14

On fait réagir un mélange de 0,34 g (0,001 mole) d'acide 2-[1,2-diméthyl-3-indolyl]carbonyl]-5-diméthylaminobenzoïque, préparé comme décrit dans l'exemple 1 du brevet des E.U.A. No 3 540 910, avec 0,16 g (0,01 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine dans 5 ml d'anhydride acétique, de la même manière que dans l'exemple 1, partie C ci-dessus, et l'on obtient le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1,2-diméthyl-3-indolyl)-6-diméthylaminophtalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^5=R^6=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ) qui fond sur l'intervalle de 146 à 152 °C. Un maximum d'absorption infra-rouge significatif apparaît à 1760  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Une solution toluénique de ce produit déposée sur gel de silice donne une image rouge raisin intense.

#### Exemple 15

A. A un mélange de 8,17 g (0,05 mole) de N-éthylcarbazole et de 3,7 g (0,025 mole) d'anhydride phtalique dans 112 g de chlorobenzène, on ajoute par petites portions à la température ambiante 6,65 g (0,05 mole) de chlorure d'aluminium, après quoi on chauffe le mélange entre 50 et 70 °C pendant deux heures. On verse le mélange réactionnel sur de la glace et on l'acidifie par addition d'acide chlorhydrique à 10%. On sépare la couche de chlorobenzène et on la distille par entraînement à la vapeur d'eau pour enlever le chlorobenzène. On extrait le résidu avec de l'hydroxyde de sodium aqueux à 10%, on le filtre pour éliminer les matières insolubles puis on l'acidifie avec de l'acide chlorhydrique dilué. On recueille par filtration le solide qui se sépare, on le lave avec de l'eau et on le sèche, ce qui donne l'acide 2-[(9-éthyl-3-carbazolyl)carbonyl]benzoïque (formule VII:  $R^0=R^1=R^2=R^3=H$ ;  $R^8=CH_2CH_3$ ), fondant sur l'intervalle 120–130 °C.

B. On fait réagir d'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 1, partie C ci-dessus, un mélange de 3,43 g (0,01 mole) d'acide 2-[(9-éthyl-3-carbazolyl)carbonyl]benzoïque, de 1,80 g (0,011 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine et de 4,0 ml d'anhydride acétique, et l'on obtient le 3-[2,4-bis-(diméthylamino)phényl]-3-(9-éthyl-3-carbazolyl) phtalide (formule V:  $R^0=R^1=R^2=R^3=H$ ;  $R=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^8=CH_2CH_3$ ) qui fond sur l'intervalle 134–142 °C. Un maximum d'absorption infra-rouge significatif apparaît à 1753  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Une solution toluénique de ce produit déposée sur gel de silice donne une image bordeaux.

#### Exemple 16

A. A un mélange de 2,96 g (0,02 mole) d'anhydride phtalique et de 5,72 g (0,04 mole) de N-phénylpyrrole dans 50 ml de chlorobenzène, maintenu à 0–5 °C dans un bain de glace, on ajoute par petites portions 8,10 g (0,06 mole) de chlorure

d'aluminium. On maintient le mélange réactionnel à 0–5 °C pendant environ deux heures. On laisse le mélange réactionnel se réchauffer jusqu'à la température ambiante puis on le laisse reposer pendant une nuit à la température ambiante. On traite le mélange réactionnel d'une manière similaire à celle décrite dans la partie A de l'exemple 15, et l'on obtient l'acide 2-[(1-phényl-2-pyrrolyl)carbonyl]benzoïque (formule IX:  $R^0=R^1=R^2=R^3=H$ ;  $R^7=C_6H_5$ ), qui fond sur l'intervalle de 159–168 °C.

B. On fait réagir d'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 1, partie C, un mélange de 2,91 g (0,01 mole) d'acide 2-[(1-phényl-2-pyrrolyl)carbonyl]benzoïque préparé dans la partie A ci-dessus, de 2,34 g (0,017 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine active à 84,6% dans 4,0 ml d'anhydride acétique, et l'on obtient 2,61 g de 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-phényl-2-pyrrolyl)-phtalide (formule IV:  $R^0=R^1=R^2=R^3=H$ ;  $R=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^7=C_6H_5$ ), poudre de couleur pêche fondant à 193–194 °C. Le spectre infra-rouge présente un maximum à 1760  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Une solution toluénique de ce produit déposée sur gel de silice donne une image de couleur orange-rouge immédiate.

#### Exemple 17

A. En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans la partie A de l'exemple 16, on fait réagir 14,8 g (0,1 mole) d'anhydride phtalique, 16,2 g (0,2 mole) de N-méthylpyrrole et 39,0 g (0,3 mole) de chlorure d'aluminium dans 50 ml de chlorobenzène, et l'on obtient l'acide 2-[(1-méthyl-2-pyrrolyl)carbonyl]benzoïque (formule IX:  $R^0=R^1=R^2=R^3=H$ ;  $R^7=CH_3$ ) fondant à 165–167 °C. Un maximum d'absorption infra-rouge significatif apparaît à 1710  $cm^{-1}$  (C=O; fort).

B. On fait réagir d'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 1, partie C ci-dessus, un mélange de 4,58 g (0,02 mole) d'acide 2-[(1-méthyl-2-pyrrolyl)carbonyl]benzoïque de la partie A ci-dessus, de 3,61 g (0,022 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine et de 3,0 ml d'anhydride acétique, et l'on obtient 1,92 g de 3-[(2,4-bis(diméthylamino)phényl)-3-(1-méthyl-2-pyrrolyl)]phtalide (formule IV:  $R^0=R^1=R^2=R^3=H$ ;  $R=R^7=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ), poudre jaune-brun fondant à 148–150 °C. Une solution toluénique de ce produit déposée sur gel de silice donne une image de couleur rouge intense.

#### Exemple 18

A. On chauffe à reflux pendant environ deux heures une solution agitée de 48,0 g (0,250 mole) d'anhydride trimellitique et de 45,0 g (0,314 mole) de 1-éthyl-2-méthylindole dans 350 ml de dichlorure d'éthylène, puis on la laisse refroidir jusqu'à la température ambiante. On recueille par filtration le solide qui se sépare, on le lave avec 200 ml de dichlorure d'éthylène et on le sèche sous vide à 60 °C, et l'on obtient 66,0 g d'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque (formule VIII:  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ), solide orange-jaunâtre fondant dans l'intervalle 198–201 °C. Des maximums apparaissent à 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort) et 1700  $cm^{-1}$  (C=O; très fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée.

B. On chauffe à 50 °C pendant deux heures un mélange agité de 17,5 g (0,05 mole) de l'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, de 8,5 g (0,052 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine et de 25 ml d'anhydride acétique puis on le laisse refroidir jusqu'à la température ambiante. Après addition de 25 ml d'alcool isopropylique, on verse le mélange résultant dans de l'eau en agitant vigoureusement. On recueille par filtration le solide qui se sépare, on le lave avec de l'eau et on le sèche sous vide à 60 °C, et l'on obtient 22,0 g de

3-[2,4-bis(diméthylamino)-phényl]-3-(1-éthyl-3-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ) sous forme d'un solide pourpre foncé fondant sur l'intervalle 149–151 °C. Des maxima infra-rouges apparaissent à 1775 (C=O; fort) et 1720  $cm^{-1}$  (C=O; fort).

C. On ajoute 3 ml de sulfate de diméthyle à un mélange au reflux de 3,0 g du 3-[2,4-bis(diméthylamino)-phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans la partie B ci-dessus, de 3,0 g de carbonate de potassium et de 100 ml d'acétone. On chauffe le mélange réactionnel à reflux pendant deux heures puis on le verse dans de l'eau et on extrait le mélange aqueux avec du toluène. On lave l'extrait toluénique successivement avec de l'eau et une solution saline saturée puis on l'évapore à siccité. On triture le résidu avec de la ligroïne (p.e. 60–90 °C) et on sépare le solide que l'on sèche, ce qui donne 1,0 g de 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ), solide pourpre clair fondant sur l'intervalle 72–85 °C. Des maxima infra-rouges apparaissent à 1760 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 511 ( $M^+$ ) et à 452 ( $M^+-CO_2CH_3$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, une argile acide ou une résine phénolique donne une image de couleur raisin.

#### Exemple 19

A un mélange agité de 6,38 g (0,013 mole) de 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-éthoxycarbonylphtalide, préparé comme décrit précédemment dans la partie B de l'exemple 18, de 150 ml d'hexaméthylphosphoramide et de 10 ml d'hydroxyde de sodium aqueux à 25 %, on ajoute 7,0 ml d'iode d'éthyle. On agite le mélange à la température ambiante pendant deux heures. Puis on verse le mélange réactionnel dans de l'eau et on extrait le mélange aqueux avec du toluène. On lave la couche toluénique avec de l'eau, on la sèche sur sulfate de sodium anhydre et on l'évapore. On triture le résidu avec de la ligroïne (p.e. 60–90 °C) et on recueille le solide qui se sépare et on le sèche, ce qui donne 0,92 g de 3-[2,4-bis(diméthylamino)-phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-éthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_2CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ), poudre brun clair fondant sur l'intervalle 88–97 °C. Des maxima infra-rouges apparaissent à 1765  $cm^{-1}$  (C=O; fort) et 1725  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée. L'analyse par spectre de masse indique un pic m/e 525 ( $M^+$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur raisin.

#### Exemple 20

En suivant un mode opératoire à celui décrit précédemment dans la partie C de l'exemple 18 mais en substituant le diméthylformamide à l'acétone et le bromure de n-octyle au sulfate de diméthyle, on obtient le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-n-octyloxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COO(CH_2)_7CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ) sous forme d'une huile brun-clair. Des maxima infra-rouges apparaissent à 1770 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur raisin.

#### Exemple 21

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit précédemment dans l'exemple 20 sauf que l'utilise de l' $\alpha$ -bromo-

luène à la place du bromure de n-octyle, on obtient 2,52 g de 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-phénylméthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_2C_6H_5$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=CH_2CH_3$ ), poudre pourpre clair fondant sur l'intervalle 72–78 °C. Un maximum infra-rouge apparaît à 1770  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse présente des pics m/e à 587 ( $M^+$ ) et 543 ( $M^+-CO_2$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur raisin.

#### Exemple 22

A. On agite à la température ambiante pendant environ 18 heures un mélange de 35 g (0,10 mole) d'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque préparé comme décrit dans l'exemple 18, partie A ci-dessus, de 20 g (0,103 mole) de N,N-diéthyl-m-phénétidine et de 60 ml d'anhydride acétique. Après addition de 100 ml d'alcool isopropylique, on verse le mélange résultant dans de l'eau en agitant vigoureusement. On recueille par filtration le solide qui se sépare, on le lave avec de l'eau et on le sèche, ce qui donne 53,4 g de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^4=OC_2H_5$ ;  $R^5=CH_3$ ), solide bleu foncé fondant sur l'intervalle de 130–144 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1725  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 526 ( $M^+$ ) et 481 ( $M^+-CO_2H$ ).

B. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie C de l'exemple 18 mais en faisant réagir 5,0 g (0,095 mole) de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-3-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide, préparé comme décrit dans la partie A de cet exemple, avec le sulfate de diméthyle au lieu du 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide, on obtient 4,9 g de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^4=OC_2H_5$ ;  $R^5=CH_3$ ), solide de couleur vert clair fondant sur l'intervalle 96–103 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée. L'analyse par spectre de masse montre des pics m/e à 540 ( $M^+$ ); 496 ( $M^+-CO_2$ ) et 418 ( $M^+-COOCH_3$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur bleu foncé qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 23

Quand on substitue le sulfate de diéthyle au sulfate de diméthyle pour la réaction avec le 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide selon le mode opératoire décrit dans la partie B de l'exemple 22, on obtient 1,5 g de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-éthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_2CH_3$ ;  $R^4=OC_2H_5$ ;  $R^5=CH_3$ ), solide jaune clair fondant sur l'intervalle 141–148 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1750 (C=O; fort) et 1732  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 554 ( $M^+$ ), 510 ( $M^+-CO_2$ ) et 481 ( $M^+-CO_2C_2H_5$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur bleu-foncé qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 24

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit précédemment dans l'exemple 22, partie B, on fait réagir 5,0 g

(0,0095 mole) de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans l'exemple 22, partie A, avec 2,0 g (0,0117 mole) d' $\alpha$ -bromotoluène, et l'on obtient 3,4 g de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-phénylméthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H/COOCH_2C_6H_5$ ;  $R^4=OC_2H_5$ ;  $R^5=CH_3$ ), solide jaune clair fondant sur l'intervalle 82–87 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1725  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 616 ( $M^+$ ) et 572 ( $M^+-CO_2$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur bleu foncé qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 25

Quand on substitue le bromure de *n*-octyle à l' $\alpha$ -bromotoluène dans la réaction avec le 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 24, on obtient le 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-*n*-octoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COO-(CH_2)_7CH_3$ ;  $R^4=OC_2H_5$ ;  $R^5=CH_3$ ), solide bleu pâle fondant sur l'intervalle 134–162 °C. Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur bleu foncé qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 26

En substituant le 1-bromohexadécane au bromure de *n*-octyle pour la réaction avec le 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 25, on obtient 7,1 g de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-hexadécanoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H/COO(CH_2)_{15}CH_3$ ;  $R^4=OC_2H_5$ ;  $R^5=CH_3$ ), huile brun clair. Des maxima infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1725  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée. L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 750 ( $M^+$ ) et 706 ( $M^+-CO_2$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur bleu foncé qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 27

A une solution agitée de 5,3 g de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans l'exemple 22, partie A, dans 25 ml d'acétone, on ajoute 2,6 g de 1,1,3,3-tétraméthylbutylamine. On agite le mélange à la température ambiante pendant environ dix minutes puis on ajoute 160 ml de *n*-hexane. On décante la liqueur surnageante et on triture le résidu gommeux brun insoluble avec du *n*-hexane, et l'on obtient 6,2 g du sel de 1,1,3,3-tétraméthylbutylammonium de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule III:  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COO^{\oplus}NH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2CH_3$ ;  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^4=OC_2H_5$ ;  $R^5=CH_3$ ), solide de couleur beige fondant sur l'intervalle 80–105 °C avec décomposition. L'analyse spectrale infra-rouge indique des maximums significatifs dans l'intervalle de 2350  $cm^{-1}$  à 2150  $cm^{-1}$  et une absorption forte à 1760  $cm^{-1}$  (C=O; fort). La structure attribuée est corroborée par un spectre de résonance magnétique nucléaire concordant. Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur bleu foncé qui a une bonne

solidité à la lumière. Ce produit est également un agent formateur de couleur soluble dans l'eau.

#### Exemple 28

A. En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie A de l'exemple 22 mais en faisant réagir la *N,N*-diméthylaniline à la place de la *N,N*-diéthyl-*m*-phénétidine, avec l'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-benzoïque, on obtient le 3-(4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^6=C_2H_5$ ), solide de couleur bleue fondant sur l'intervalle 141–100 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1770 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 454 ( $M^+$ ), 410 ( $M^+-CO_2$ ) et 409 ( $M^+-COOH$ ).

B. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie C de l'exemple 18 mais en substituant le 3-(4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus au 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide pour la réaction avec le sulfate de diméthyle, on obtient le 3-(4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^6=C_2H_5$ ), solide jaune clair fondant sur l'intervalle 101–110 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1760 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée. L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 468 ( $M^+$ ), 424 ( $M^+-CO_2$ ) et 409 ( $M^+-COOCH_3$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur bleue qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 29

En procédant d'une manière similaire à celle décrite ci-dessus dans l'exemple 23, on fait réagir le 3-(4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans l'exemple 28, partie A, avec le sulfate de diéthyle pour obtenir le 3-(4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-éthoxy-carbonylphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOC_2H_5$ ;  $R^6=C_2H_5$ ), solide vert pâle fondant sur l'intervalle 114–131 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1725  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 482 ( $M^+$ ), 438 ( $M^+-CO_2$ ) et 409 ( $M^+-CO_2C_2H_5$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur bleue qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 30

Quand on substitue l' $\alpha$ -bromotoluène au sulfate de diéthyle dans l'exemple 29, on obtient le 3-(4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-phénylméthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_2C_6H_5$ ;  $R^6=C_2H_5$ ), solide de couleur vert clair fondant sur l'intervalle 93–98 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1770 (C=O; fort) et 1728  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 544 ( $M^+$ ) et 500 ( $M^+-CO_2$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur bleue qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 31

A. En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie A de l'exemple 22, mais en utilisant 15 g de *N,N*-

diéthylaniline à la place de la N,N-diéthyl-m-phénétidine pour la réaction avec l'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, on obtient le 3-(4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^5=CH_3$ ), solide bleu fondant sur l'intervalle 169–182 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée.

B. En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans la partie C de l'exemple 18 mais en utilisant le 3-(4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus à la place du 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide pour la réaction avec le sulfate de diméthyle, on obtient le 3-(4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^5=CH_3$ ), solide vert clair fondant sur l'intervalle 114–128 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur bleue qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 32

A. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie A de l'exemple 22, mais en utilisant la m-chloro-N,N-diméthylaniline au lieu de la N,N-diéthyl-m-phénétidine pour la réaction avec l'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, on obtient le 3-(2-chloro-4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^4=Cl$ ;  $R^6=C_2H_5$ ), sous forme d'un solide bleu verdâtre fondant sur l'intervalle 130–142 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1770 (C=O; fort) et 1725  $cm^{-1}$  (C=O; moyen).

B. En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans la partie C de l'exemple 18 mais en utilisant le 3-(2-chloro-4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus au lieu du 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide pour la réaction avec le sulfate de diméthyle, on obtient le 3-(2-chloro-4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^4=Cl$ ;  $R^6=C_2H_5$ ), sous forme d'un solide bleu clair fondant sur l'intervalle 168–193 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1770 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur vert pâle.

#### Exemple 33

A. En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie A de l'exemple 22, mais en utilisant la N,N-diéthyltoluidine au lieu de la N,N-diéthyl-m-phénétidine pour la réaction avec l'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, on obtient le 3-(2-méthyl-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^4=R^5=CH_3$ ), solide de couleur turquoise fondant sur l'intervalle 146–162 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1720  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse présente des pics m/e à 496 ( $M^+$ ), 452 ( $M^+-CO_2$ ) et 451 ( $M^+-COOH$ ).

B. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit

dans la partie C de l'exemple 18, mais en utilisant le 2-(2-méthyl-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus au lieu du 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide, on obtient le 3-(2-méthyl-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^4=R^5=CH_3$ ), solide de couleur jaune fondant sur l'intervalle 113–120 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1770 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée. L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 510 ( $M^+$ ) et 495 ( $M^+-COOCH_3$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur turquoise qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 34

En procédant d'une manière similaire à celle décrite précédemment dans l'exemple 23, on fait réagir le 3-(2-méthyl-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans l'exemple 33, partie A, avec le sulfate de diéthyle pour obtenir le 3-(2-méthyl-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-éthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOC_2H_5$ ;  $R^4=R^5=CH_3$ ), solide jaune brun fondant sur l'intervalle de 89 à 144 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1725  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 524 ( $M^+$ ), 480 ( $M^+-CO_2$ ) et 451 ( $M^+-CO_2C_2H_5$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur turquoise qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 35

Quand on substitue l' $\alpha$ -bromotoluène au sulfate de diéthyle dans l'exemple 34 pour la réaction avec le 3-(2-méthyl-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans l'exemple 33, partie A, on obtient le 3-(2-méthyl-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-phénylméthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_2C_6H_5$ ;  $R^4=R^5=CH_3$ ), solide jaune clair fondant sur l'intervalle 92–98 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1725  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse présente des pics m/e à 586 ( $M^+$ ) et 542 ( $M^+-CO_2$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur turquoise ayant une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 36

A. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie A de l'exemple 22 mais en utilisant la N,N-di-n-butylaniline au lieu de la N,N-diéthyl-m-phénétidine pour la réaction avec l'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, on obtient le 3-(4-di-n-butylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule III:  $R=CH_2(CH_2)CH_3$ ;  $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=C_2H_5$ ), sous forme d'un solide de couleur bleue fondant sur l'intervalle 81–94 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1760 (C=O; fort) et 1725  $cm^{-1}$  (C=O; moyen).

B. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie C de l'exemple 18 mais en utilisant le 3-(4-di-n-butylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, au lieu du 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-

méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide pour la réaction avec le sulfate de diméthyle, on obtient le 3-(4-di-n-butylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=CH_2(CH_2)_2CH_3$ ;  $R^0=R^3=R^4=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=C_2H_5$ ), solide de couleur 5  
jaune clair fondant sur l'intervalle 72–94 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1728  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 552 ( $M^+$ ), 508 ( $M^+-CO_2$ ) et 493 ( $M^+-CO_2CH_3$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur bleue qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 37

A. En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie A de l'exemple 22 mais en utilisant la N,N-diméthyl-m-anisidine au lieu de la N,N-diéthyl-m-phénétidine pour la réaction avec l'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-carbonyl]benzoïque, on obtient le 3-(2-méthoxy-4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^4=OCH_3$ ;  $R^6=C_2H_5$ ), solide bleu foncé fondant sur l'intervalle 128–133 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1760 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; moyen). L'analyse par spectre de masse présente des pics m/e à 484 ( $M^+$ ), 440 ( $M^+-CO_2$ ) et 439 ( $M^+-COOH$ ).

B. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie C de l'exemple 18, mais en utilisant le 3-(2-méthoxy-4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus au lieu du 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide pour la réaction avec le sulfate de diméthyle, on obtient le 3-(2-méthoxy-4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^4=OCH_3$ ;  $R^6=C_2H_5$ ), sous forme d'un solide bleu clair fondant sur l'intervalle de 131–135 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1760 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics m/e à 498 ( $M^+$ ), 454 ( $M^+-CO_2$ ) et 439 ( $M^+-CO_2CH_3$ ); une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image bleu foncé qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 38

A. En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans la partie A de l'exemple 22 et en utilisant la 3-n-butoxy-N,N-diéthylaniline au lieu de la N,N-diéthyl-m-phénétidine dans la réaction avec l'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-carbonyl]benzoïque, on obtient le 3-(2-n-butoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^4=OCH_2(CH_2)_2CH_3$ ;  $R^5=CH_3$ ), solide bleu foncé fondant sur l'intervalle 113–125 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1760 (C=O; fort) et 1725  $cm^{-1}$  (C=O; moyen). L'analyse par spectre de masse présente un pic m/e à 510 ( $M^+-CO_2$ ).

B. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie C de l'exemple 18 mais en utilisant le 3-(2-n-butoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus au lieu du 3-[2,4-bis(diméthylamino)-phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide pour la réaction avec le sulfate de diméthyle, on obtient le 3-(2-n-butoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule III:  $R=R^6=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^4=OCH_2(CH_2)_2CH_3$ ;  $R^5=CH_3$ ), huile vert clair. Des maximums infra-rouges apparais-

sent à 1765 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Une solution toluénique du produit déposé sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur bleu foncé qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 39

A. On chauffe à reflux pendant environ une heure un mélange agité de 19,2 g (0,10 mole) d'anhydride trimellitique, de 35 g (0,22 mole) de 1-éthyl-2-méthylindole et de 75 ml d'anhydride acétique, puis on le refroidit lentement en-dessous de la température de reflux, après quoi on ajoute lentement 100 ml de méthanol. On refroidit la solution résultante à la température ambiante et on la verse lentement en agitant dans un mélange de glace et d'eau. On recueille par filtration le solide qui se forme 15 et on le sèche sous vide à 60 °C pour obtenir le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^5=R^5'=CH_3$ ;  $R^6=R^6'=CH_2CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ), sous forme d'un solide rouge foncé fondant sur l'intervalle 110–119 °C. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1760 (C=O; fort), et 1720  $cm^{-1}$  (C=O; moyen). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée.

B. En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie C de l'exemple 18 mais en utilisant le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit précédemment dans la partie A de cet exemple au lieu du 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide pour la réaction avec le sulfate de diméthyle, on obtient le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^5=R^5'=CH_3$ ;  $R^6=R^6'=CH_2CH_3$ ), solide brun foncé fondant sur l'intervalle 226–229 °C avec décomposition. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1735  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée. L'analyse du spectre de masse montre des pics m/e à 506 ( $M^+$ ), 462 ( $M^+-CO_2$ ) et 447 ( $M^+-CO_2CH_3$ ). Une solution du produit dans l'acétone, déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur rouge foncé qui a une bonne aptitude à la reproduction par des moyens xérogaphiques et qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 40

On chauffe à 125–130 °C pendant environ 5 heures un mélange agité de 3,0 g (0,006 mole) de 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide préparé comme dans l'exemple 39, partie B, et de 35 ml de 3-(di-n-butylamino)propylamine, puis on le laisse refroidir jusqu'à la température ambiante. On verse la solution brune dans un mélange d'eau et de toluène et on sépare la couche de toluène, on la lave à l'eau et on la concentre sous pression réduite. On chasse l'excès d'amine par distillation sous vide. On obtient ainsi le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-(3-N,N-di-n-butylamino)-propylaminocarbonylphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/CONH(CH_2)_3N-(n-C_4H_9)_2$ ;  $R^5=R^5'=CH_3$ ;  $R^6=R^6'=C_2H_5$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^1'=H$ ) sous forme d'une huile brun clair. Des maximums infra-rouges apparaissent à 1770 (C=O; fort) et à 1750  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée. Quand on dépose une solution de ce produit dans de l'huile de soja sur du gel de silice, une argile acide ou une résine phénolique, il se forme une image de couleur rouge foncé qui a une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 41

A. En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 18, partie B ci-dessus, pour faire réagir 10,6 g d'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque préparé comme décrit dans l'exemple 18, partie A, et

7,0 g de 1-*n*-butyl-2-méthylindole, on obtient 16 g de 3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-3-(1-*n*-butyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=C_2H_5$ ;  $R^{6'}=n-C_4H_9$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ), solide rouge foncé fondant sur l'intervalle de 128–138 °C avec décomposition. Des maximum infra-rouges apparaissent à 1762 (C=O; fort) et 1738  $cm^{-1}$  (C=O; fort).

B. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit précédemment dans la partie B de l'exemple 39, sauf que l'on utilise le 3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-3-(1-*n*-butyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit précédemment dans la partie A de cet exemple à la place du 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide, on obtient le 3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-3-(1-*n*-butyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=C_2H_5$ ;  $R^{6'}=n-C_4H_9$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ), solide orange clair fondant sur l'intervalle de 82 à 94 °C. Des maximum infra-rouges significatifs apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse indique des pics *m/e* à 534 ( $M^+$ ) et 490 ( $M^+-CO_2$ ). Un solution toluénique du produit déposé sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur rouge foncé qui possède une bonne solidité à la lumière.

#### Exemple 42

A. En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 41, partie A ci-dessus, mais en utilisant le 1-allyl-2-méthylindole à la place du 1-*n*-butyl-2-méthylindole pour la réaction avec l'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-carbonyl]benzoïque, on obtient le 3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-3-(1-allyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=C_2H_5$ ;  $R^{6'}=CH_2-CH=CH_2$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ), solide rouge foncé fondant à 135 °C avec décomposition. Des maximum infra-rouges significatifs apparaissent à 1765 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; moyen).

B. Quand, dans le mode opératoire décrit dans la partie B de l'exemple 39, on remplace le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide par le 3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-3-(1-allyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide préparé comme décrit dans la partie A de cet exemple, on obtient le 3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-3-(1-allyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonylphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COOCH_3$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=C_2H_5$ ;  $R^{6'}=CH_2-CH=CH_2$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ), solide orange fondant dans l'intervalle 152–164 °C. L'analyse par spectre infra-rouge indique des maximums à 1760 (C=O; fort) et 1732  $cm^{-1}$  (C=O; fort). L'analyse par résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée. L'analyse par spectre de masse présente des pics *m/e* à 518 ( $M^+$ ), 474 ( $M^+-CO_2$ ) et 459 ( $M^+-COOCH_3$ ). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur rouge foncé qui a une bonne stabilité à la lumière.

#### Exemple 43

En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 18, partie B ci-dessus, pour faire réagir l'acide 4/5-carboxy-2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, préparé comme décrit dans l'exemple 18, partie A, et le 1-éthyl-2-méthylindole, on obtient le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ). En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 39, partie B, on prépare les esters suivants du 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide ainsi préparé de formule VI ( $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$ ;  $R^1/R^2=H/COOH$ ), par estérification en

utilisant le sulfate de dialkyle ou l'halogénure organique appropriés. Une solution toluénique de chacun de ces esters, quand on la dépose sur du gel de silice, une argile acide ou une résine phénolique, donne à chaque fois une image de couleur rouge foncé qui a une bonne solidité à la lumière. Les analyses infra-rouges, les analyses de résonance magnétique nucléaire et les analyses de spectre de masse obtenues pour les produits des exemples 44 à 48 sont compatibles avec la structure attribuée indiquée dans ces exemples.

#### Exemple 44

Le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-éthoxycarbonylphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COOC_2H_5$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ) est obtenu sous forme d'un solide jaune pâle fondant à 176–179 °C.

#### Exemple 45

Le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-*n*-butoxycarbonylphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COO(CH_2)_3CH_3$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ) est obtenu sous forme d'un solide orange clair fondant à 88 °C avec décomposition.

#### Exemple 46

Le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-*n*-octyloxycarbonylphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COO(CH_2)_7CH_3$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ), est obtenu sous la forme d'une huile orange.

#### Exemple 47

Le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-phénylméthoxycarbonylphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COOCH_2C_6H_5$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ) est obtenu sous forme d'une huile orange clair fondant dans l'intervalle de 94–100 °C avec décomposition.

#### Exemple 48

Le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-allyloxycarbonylphtalide, (formule VI:  $R^1=R^2=H/COOCH_2CH=CH_2$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ), est obtenu sous forme d'un solide orange clair fondant sur l'intervalle de 75–87 °C.

#### Exemple 49

Le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-*n*-hexadécyloxycarbonylphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COO(CH_2)_{15}CH_3$ ;  $R^5=R^{5'}=CH_3$ ;  $R^6=R^{6'}=CH_2CH_3$ ;  $R^0=R^3=Y^1=Y^{1'}=H$ ), est obtenu sous forme d'une huile rouge foncé. Des maximum infra-rouges apparaissent à 1770 (C=O; fort) et 1730  $cm^{-1}$  (C=O; fort).

#### Exemple 50

En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 13 ci-dessus, on fait réagir 4,43 g (0,01 mole) d'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3,4,5,6-tétrachlorobenzoïque préparé comme décrit dans l'exemple 2, partie A ci-dessus, avec 2,0 g (0,015 mole) de *m*-amino-*N,N*-diméthylaniline en présence de 10 ml d'anhydride acétique, pour obtenir le 3-[2-acétamido-4-diméthylaminophényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-4,5,6,7-tétrachlorophtalide (formule III:

$R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$ ;  $R^4=NH-C(=O)-CH_3$ ;  $R^5=R^6=CH_2CH_3$ ;  $Y^1=H$ ) qui donne une couleur bleu vert quand on le dépose sur gel de silice sous forme d'une solution dans le toluène.

*Exemple 51*

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie B de l'exemple 2-ci-dessus, on fait réagir 4,45 g (0,01 mole) d'acide 2-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl-3,4,5,6-tétrachlorobenzoïque et 2,20 g (0,01 mole) de N,N,N',N'-tétraéthyl-m-phénylènediamine en présence de 10 ml d'anhydride acétique, et l'on obtient le 3-[2,4-bis(diéthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-4,5,6,7-tétrachlorophthalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$ ;  $R=R^6=CH_2CH_3$ ;  $R^4=N(CH_2CH_3)_2$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $Y^1=H$ ), fondant à 100–103 °C et présentant un maximum d'absorption d'infra-rouge significatif à 1770  $cm^{-1}$  (C=O; fort). Une solution toluénique de ce composé donne une couleur bleu intense quand on la dépose sur gel de silice.

*Exemple 52*

En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie C de de l'exemple 1, on fait réagir 9,72 g (0,04 mole) d'acide 2-(1-diméthyl-3-indolyl)-carbonylbenzoïque préparé comme décrit dans le brevet des E.U.A. No 3 509 173, 8,57 g (0,05 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine et 6,0 ml d'anhydride acétique, et l'on obtient le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1,2-diméthyl-3-indolyl)phtalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R=R^5=R^6=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ).

*Exemple 53*

A. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie A de l'exemple 10 ci-dessus, on fait réagir 7,15 g (0,025 mole) d'anhydride tétrachlorophthalique et 3,65 g (0,028 mole) de 2-méthylindole dans 100 ml de dichlorure d'éthylène, et l'on obtient l'acide 2-[(2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-4,5,6,7-tétrachlorobenzoïque (formule VIII:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=Y^1=H$ ), solide orange fondant à 200–201 °C.

B. On fait réagir un mélange agité de 4,17 g d'acide 2-[(2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-4,5,6,7-tétrachlorobenzoïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, et 3,28 g (0,02 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine, en présence de 40 ml d'anhydride acétique de la manière décrite dans l'exemple 2, partie B ci-dessus, et l'on obtient le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(2-méthyl-3-indolyl)-4,5,6,7-tétrachlorophthalide, (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$ ;  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $R^6=Y^1=H$ ), qui présente un maximum d'absorption infra-rouge du groupement carbonyle à 1775  $cm^{-1}$ . Une solution toluénique du produit donne une couleur bleu noir, quand on le dépose sur gel de silice.

*Exemple 54*

En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans la partie B de l'exemple 5 ci-dessus, on fait réagir 2,34 g (0,006 mole) d'acide 2-[(1-n-octyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque préparé selon l'exemple 5, partie A, et 2,40 g de N,N,N',N'-tétraéthyl-m-phénylènediamine en présence de 2,40 g d'anhydride acétique et l'on obtient le 3-[2,4-bis(diéthylamino)phényl]-3-(1-n-octyl-2-méthyl-3-indolyl)-phtalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Y^1=H$ ;  $R=CH_2CH_3$ ;  $R^4=N(CH_2CH_3)_2$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $R^6=(CH_2)_7CH_3$ ), sous forme d'un semi-solide goudronneux. Une solution toluénique de cette substance donne une couleur pourpre quand on la dépose sur du gel de silice.

*Exemple 55*

A. En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans la partie A de l'exemple 10, on fait réagir 29,6 g (0,20 mole) d'anhydride phtalique et 35,2 g (0,20 mole) de 5-nitro-2-méthylindole dans 100 ml de dichlorure d'éthylène, et l'on obtient l'acide 2-[(2-méthyl-5-nitro-3-indolyl)-carbonyl]benzoïque

(formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=R^6=H$ ;  $R^5=CH_3$ ;  $Y^1=5-NO_2$ ), solide rouge brun fondant à 144–148 °C et présentant dans le spectre infra-rouge un fort maximum d'absorption du groupement carbonyle à 1700  $cm^{-1}$ .

B. En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie B de l'exemple 18 pour faire réagir 3,24 g (0,01 mole) d'acide 2-[(2-méthyl-5-nitro-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus et 1,6 g (0,01 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine en présence de 5,0 ml d'anhydride acétique, on obtient le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(2-méthyl-5-nitro-3-indolyl)phtalide (formule III:  $R^0=R^1=R^2=R^3=R^6=H$ ;  $R=R^5=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ;  $Y^1=NO_2$ ).

*Exemple 56*

A. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie A de l'exemple 18, on fait réagir 48,0 g (0,25 mole) d'anhydride trimellitique, et 32,8 g (0,25 mole) de 2-méthylindole dans 250 ml de dichlorure d'éthylène, pour obtenir 66,1 g d'acide 4/5-carboxy-2[(méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque (formule VIII:  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^0=R^3=R^6=Y^1=H$ ;  $R^5=CH_3$ ) fondant à 237–241 °C.

B. On suit un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie B de l'exemple 18 ci-dessus, pour faire réagir 10 g (0,023 mole) d'acide 4/5-carboxy-2[(2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]benzoïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, et 8,0 g (0,06 mole) de 2-méthylindole en présence de 50 ml d'anhydride acétique. On obtient ainsi le 3,3-bis(2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule VI:  $R^1=R^2=H/COOH$ ;  $R^0=R^3=R^6=R^6'=Y^1=Y^1'=H$ ;  $R^5=R^5'=CH_3$ ), solide rose qui fond sur l'intervalle 145–165 °C.

*Exemple 57*

A. En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans la partie A de l'exemple 17, on fait réagir 28,6 g (0,01 mole) d'anhydride tétrachlorophthalique, 16,2 g (0,2 mole) de N-méthylpyrrole et 40 g (0,3 mole) de chlorure d'aluminium dans 50 ml de chlorobenzène sec, et l'on obtient l'acide 2-[(1-méthyl-2-pyrrolyl)carbonyl]-3,4,5,6-tétrachlorobenzoïque (formule IX:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$ ;  $R^7=CH_3$ ), ayant un point de fusion de 203–205 °C.

B. En utilisant le mode opératoire de la partie B de l'exemple 17 ci-dessus, on fait réagir 3,70 g (0,01 mole) d'acide 2-[(1-méthyl-2-pyrrolyl)carbonyl]-3,4,5,6-tétrachlorobenzoïque, préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, et 2,0 g (0,012 mole) de N,N,N',N'-tétraméthyl-m-phénylènediamine, en présence de 10 ml d'anhydride acétique, et l'on obtient le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-méthyl-2-pyrrolyl)-4,5,6,7-tétrachlorophthalide (formule IV:  $R^0=R^1=R^2=R^3=Cl$ ;  $R=R^7=CH_3$ ;  $R^4=N(CH_3)_2$ ).

*Exemple 58*

A une solution agitée de 5,3 g de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide, préparé comme décrit dans l'exemple 22, partie A, dans 25 ml d'acétone, on ajoute 30 ml d'une solution méthanolique 0,5 N d'hydroxyde de sodium. On agite le mélange pendant environ 15 minutes à la température ambiante et on le concentre sous vide jusqu'à un sirop. On ajoute une petite quantité d'acétone fraîche au sirop et l'on recueille par filtration les cristaux bleu foncé qui se forment. On ajoute aux cristaux une petite quantité d'hexane, ce qui donne un résidu gommeux. On triture ensuite le résidu avec davantage d'hexane pour obtenir une poudre bleu vif que l'on recueille par filtration et que l'on sèche, ce qui donne 4,8 g du sel de sodium du 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-carboxyphtalide (formule III:  $R^0=R^3=Y^1=H$ ;  $R^1=R^2=$



## Exemples 88-98

On verra qu'en suivant des modes opératoires similaires à ceux décrits dans les exemples précédents mais en utilisant les acides 2-(9-R<sup>8</sup>-3-carbazolyl)carbonyl-3-R<sup>0</sup>-4-R<sup>1</sup>-5-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-

benzoïques appropriés et les 3-R<sup>4</sup>-N,N-(R)<sub>2</sub>-anilines substituées de façon appropriée, on obtiendra les 3-[2-R<sup>4</sup>-4-N(R)<sub>2</sub>-phényl]-3-(9-R<sup>8</sup>-3-carbazolyl)-4-R<sup>0</sup>-5-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-7-R<sup>3</sup>-phthalides de formule V, donnés dans le tableau C ci-dessous.

Tableau C  
Phthalides de formule V

Ex.	R	R <sup>0</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>8</sup>
88	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	H/COOH	H/COOH	H	Cl	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
89	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	Cl	H	Cl	N(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
90	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H/COO-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H/COO-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
91	3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	H/COONa	H/COONa	H	I	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
92	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H/COONHC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H/COONHC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	NHCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
93	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	Br	Br	Br	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
94	2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	H/COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H/COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	O-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
95	2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	H/COONHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H/COONHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
96	2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	H/COONHC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H/COONHC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
97	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> CH <sub>2</sub>	H	H/COON(C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub>	H/COON(C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
98	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H/COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H/COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	Cl	CH <sub>3</sub>
			H/COONHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H/COONHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

## Exemples 99-112

On verra qu'en suivant des modes opératoires similaires à ceux décrits dans les exemples précédents mais en utilisant les acides 2-[(1-R<sup>6</sup>-2-R<sup>5</sup>-5(6-Y<sup>1</sup>-3-indolyl)carbonyl)-3-R<sup>0</sup>-4-R<sup>1</sup>-5-R<sup>2</sup>-6-R<sup>3</sup>-benzoïques de formule VIII et les 1-R<sup>6</sup>-2-R<sup>5</sup>-5(6-Y<sup>1</sup>-

indoles substitués de façon appropriée, on obtiendra les 3-(1-R<sup>6</sup>-2-R<sup>5</sup>-5(6-Y<sup>1</sup>-3-indolyl)-3-(1-R<sup>6</sup>-2-R<sup>5</sup>-5(6-Y<sup>1</sup>-3-indolyl)-4-R<sup>0</sup>-5-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-7-R<sup>3</sup>-phthalides de formule VI, indiqués dans le tableau D ci-dessous.

Tableau D  
Phthalides de formule VI

Ex.	R <sup>0</sup>	R <sup>1</sup> /R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Y <sup>1</sup>	R <sup>5'</sup>	R <sup>6'</sup>	Y <sup>1'</sup>
99	H	H/COOK <sup>⊖</sup>	H	H	H	H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>
100	H	H/COOC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	5-F	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
101	H	H/COONHC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	6-NO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
102	H	H/COONH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	5-Br,6-NO <sub>2</sub>
103	H	H/COONH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	6-Br	CH <sub>3</sub>	2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H
104	H	H/COOC <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
105	H	H/COON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	H	5,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
106	H	H/COO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	5,6-(Cl) <sub>2</sub>
107	H	H/COONH <sub>4</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	1-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	5-I
108	H	H/COOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	H	CH <sub>3</sub>	3-(2-CH <sub>3</sub> )-1-C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H
109	H	H/COOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	H
110	H	H/COO[3-(2-CH <sub>3</sub> )-1C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ]	H	CH <sub>3</sub>	H	5,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H
111	H	H/COOC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>	2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
112	H	H/COONHC <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-NO <sub>2</sub>

### Exemple 113

L'utilisation des composés de formule I à VI décrits dans les exemples 1 à 112, comme composants formateurs de couleurs dans des systèmes de reproduction microencapsulés sensibles à la pression est illustrée en se référant au produit de l'exemple 1, partie B.

A. On agite à environ 50 °C pendant environ 45 minutes un mélange de 196 ml d'eau distillée et de 15,0 g de gélatine de peau de porc. On ajoute ensuite au mélange une solution chaude (environ 50 °C) de 49,0 g de biphenyles alkylés et de 0,5 g de 3-[2,4-bis(diéthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)phtalide, préparé comme décrit précédemment dans l'exemple 1, partie B. On agite la solution résultante pendant environ 15 minutes. On prépare ensuite une seconde solution de 81,0 ml d'eau distillée et de 10,0 g de gomme arabique, et on la chauffe à environ 50 °C pendant environ 1 heure.

B. On mélange les deux solutions, la première contenant l'eau, la gélatine, les biphenyles alkylés et le produit, et la seconde contenant l'eau et la gomme arabique, et on ajuste le pH à 9 par addition d'environ 0,7 ml d'hydroxyde de sodium aqueux à 20%. On transfère le mélange réactionnel dans un réacteur plus grand équipé d'un mélangeur Eppenbach Homo-Mixer (Gifford-Wood Co., Hudson, N.Y.), d'une puissance de 370 W à vitesse variable, puis on ajoute en 2-3 minutes 650 ml d'eau distillée que l'on a chauffés à 50 °C. L'agitateur tournant avec une tension appliquée de 20 à 25 V, on agite lentement suffisamment d'acide acétique aqueux à 10% pour amener le pH à 4,5, ceci étant le point où la coacervation est amorcée. On augmente la vitesse de l'agitateur en élevant la tension appliquée à environ 30 V et l'on ajoute environ 4 gouttes de 2-éthylhexanol pour supprimer la formation de mousse. Après environ 20 minutes, on fait un examen microscopique d'un échantillon de la suspension et on trouve qu'elle est stabilisée à une dimension de particules comprise entre 20 et 25 microns, et on place alors immédiatement autour du réacteur contenant la suspension un bain externe de glace et d'eau. A environ 20 °C, on réduit la vitesse d'agitation en diminuant la tension appliquée entre 20 et 25 V. On poursuit le refroidissement et à environ 15 °C, on ajoute en 5 minutes 10,0 ml de glutaraldéhyde. Quand la température interne atteint 10 °C, on réduit encore la vitesse d'agitation en abaissant la tension appliquée à environ 20 V et l'on maintient ces conditions pendant environ 30 minutes. A ce moment, on remplace le mélangeur utilisé par un agitateur de laboratoire type à lames classique, et l'on agite la suspension pendant 3 heures, période pendant laquelle on laisse la température monter à la température ambiante. On isole le produit microencapsulé en versant la suspension à travers un tamis en acier inoxydable d'une ouverture de mailles de 1 mm pour enlever tous les gros agglomérats puis on recueille les capsules par filtration. On lave les capsules recueillies successivement avec quatre portions de 100 ml d'eau distillée, et on les conserve sous forme d'une pâte humide d'eau. Un échantillon de la pâte analysée par séchage sous vide à 80 °C comporte 37,5% de solides.

C. A 125 ml d'eau distillée, on ajoute 10,6 g d'amidon de maïs oxydé en 10 à 15 minutes en agitant. On chauffe ce mélange à une température comprise entre 70 et 80 °C et on le maintient à cette température jusqu'à dissolution de tout l'amidon. On refroidit à la température ambiante la solution d'amidon et on y ajoute 100 g de la pâte humide contenant des capsules provenant de la partie B ci-dessus et 43,0 ml d'eau distillée. On mélange à la température ambiante les capsules et la solution d'amidon en utilisant un mélangeur Eppenbach Homo-Mixer, réglé à une tension appliquée de 25 V pendant 5 minutes puis à une tension appliquée de 30 V pendant 5 minutes supplémentaires, pour achever la mise en suspension des capsules dans la solution d'amidon.

D. On dépose la suspension de microcapsules dans la solution d'amidon préparée dans la partie C ci-dessus, sur des feuil-

les de papier à une épaisseur d'environ 38 microns, et on sèche à l'air le papier revêtu. Le papier ainsi revêtu du précurseur incolore microencapsulé est utilisé comme feuille supérieure dans une liasse, en plaçant le côté revêtu en contact avec le côté revêtu d'une feuille réceptrice disponible dans le commerce, revêtue d'un révélateur de couleur du type accepteur d'électrons. Plus particulièrement, on utilise dans cet essai des papiers revêtus de résine phénolique et d'une argile acide. On trace ensuite une image avec un stylet sur la feuille supérieure portant au verso le précurseur incolore microencapsulé; ce qui fait que les microcapsules touchées se brisent, en laissant la solution de précurseur incolore contenue par lesdites microcapsules s'écouler en contact de la substance révélatrice sur la feuille réceptrice, et il se forme rapidement une image de couleur bleu foncé.

L'image créée présente une bonne stabilité à la lumière quand on l'expose à la lumière du jour, à une lampe fluorescente du type lumière du jour, pendant des périodes de temps prolongées.

Quand on l'essaie dans un système de reproduction préparé et testé comme décrit précédemment, le produit de l'exemple 1, partie C, le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)phtalide, donne une image développée de couleur raisin.

### Exemple 114

L'utilisation des composés de formule I à VI décrits dans les exemples 1 à 112, comme composants formateurs de couleurs dans des systèmes de reproduction microencapsulés sensibles à la pression, est illustrée de façon similaire en se référant au produit de l'exemple 23.

A. On agite à environ 50 °C pendant environ 45 minutes un mélange de 196 ml d'eau distillée et 15,0 g de gélatine de peau de porc. On ajoute ensuite au mélange une solution chaude (environ 50 °C) de 49,0 g de biphenyles alkylés et de 1,0 g de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-éthoxycarbonyl phtalide préparé comme décrit précédemment dans l'exemple 23. On agite la solution résultante pendant environ 15 minutes. On prépare ensuite une seconde solution de 81,0 ml d'eau distillée et de 5,0 g de carboxyméthylcellulose, et on la chauffe à environ 50 °C pendant environ 1 heure.

B. On mélange les deux solutions, la première contenant l'eau, la gélatine, les biphenyles alkylés et le produit, et la seconde contenant l'eau et la carboxyméthylcellulose, à l'aide d'un mélangeur Eppenbach Homo-Mixer (Gifford-Wood Co., Hudson, N.Y.). On ajuste le pH à 6,5 par addition d'environ 0,7 ml d'hydroxyde de sodium aqueux à 20%. Au mélange résultant, on ajoute en 2-3 minutes 650 ml d'eau distillée que l'on a chauffés à 50 °C. L'agitateur tournant à une tension appliquée de 35 à 40 V, on agite suffisamment d'acide acétique aqueux à 10% pour amener le pH à 4,5, ceci étant le point où la coacervation est amorcée. On agite 4 gouttes de 2-éthylhexanol pour supprimer la formation de mousse. Après environ 20 minutes, on place un bain externe d'eau et de glace autour du réacteur contenant la suspension. On poursuit le refroidissement et à environ 15 °C on ajoute en 5 minutes 10,0 ml de glutaraldéhyde. Quand la température interne atteint 10 °C, on remplace le mélangeur Eppenbach Homo-Mixer par un agitateur de laboratoire de type à lames classique et l'on agite la suspension ainsi préparée de microcapsules pendant 3 heures supplémentaires, période pendant laquelle on laisse la température monter à la température ambiante.

C. On utilise la suspension de microcapsules préparée comme décrit dans la partie B ci-dessus pour revêtir des feuilles de papier à une épaisseur d'environ 38 microns et l'on sèche à l'air le papier revêtu. On utilise le papier ainsi revêtu avec le précurseur incolore microencapsulé comme feuille supérieure dans une liasse, en plaçant le côté revêtu en contact avec le côté

revêtu d'une feuille réceptrice disponible dans le commerce, revêtue d'un révélateur acide du type accepteur d'électrons. Plus particulièrement on utilise dans cet essai des papiers revêtus de résine phénolique et d'une argile acide. On trace ensuite une image avec un stylet sur la feuille supérieure portant à son verso le précurseur incolore microencapsulé, ce qui fait que les microcapsules touchées se brisent, en laissant la solution de précurseur incolore qu'elles contiennent s'écouler en contact avec la substance révélatrice sur la feuille réceptrice, et il se forme alors rapidement une image bleu foncé. L'image créée présente une bonne solidité à la lumière quand on l'expose à la lumière du jour ou à une lampe fluorescente du type lumière du jour, pendant des périodes de temps prolongées.

Quand on l'essaie dans un système de reproduction comme décrit précédemment, le produit de l'exemple 29, le 3-(4-diméthyl aminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-éthoxycarbonyl-phtalide, donne une image développée de couleur bleue; le produit de l'exemple 34, le 3-(2-méthyl-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-éthoxycarbonyl-phtalide, donne une image développée de couleur turquoise; le produit de l'exemple 39B, le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonyl-phtalide, donne une image développée de couleur rouge foncé; le produit de l'exemple 2B, le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-4,5,6,7-tétrachlorophtalide, donne une image développée de couleur raisin foncé; le produit de l'exemple 3B, le 3-[2,4-bis-(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-6-nitrophtalide, donne une image de couleur bleu noir.

#### Exemple 115

Quand on l'essaie dans un système de reproduction sans carbone en procédant d'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 114 ci-dessus, sauf que l'on utilise de l'huile de soja à la place des biphényles alkylés, le produit de l'exemple 20, le 3-[2,4-bis-(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-n-octyloxycarbonyl-phtalide, donne une image développée de couleur raisin; et le produit de l'exemple 46, le 3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-n-octyloxycarbonyl-phtalide, donne une image développée de couleur rouge foncé.

#### Exemple 116

En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 114 mais en utilisant du kérosène au lieu des biphényles alkylés pour l'essai dans un système de duplication sans carbone, le produit de l'exemple 26, le 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-hexadécyloxycarbonyl-phtalide, donne une image développée de couleur bleu foncé.

#### Exemple 117

L'utilité des phtalides de formules I à IV dont les préparations sont décrites dans les exemples précédents, en tant que composants formateurs de couleurs dans des systèmes de mar-

quage thermique, est illustrée par l'incorporation et l'essai du composé de l'exemple 22 B, le 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonyl-phtalide, dans un papier de marquage thermosensible. On prépare le papier d'essai par un mode opératoire similaire à celui dans le brevet des E.U.A. No 3 539 375.

A. On introduit dans un conteneur placé dans un agitateur mécanique un mélange de 2,0 g de 3-(2-éthoxy-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonyl-phtalide, de 8,6 g d'une solution aqueuse à 10% d'alcool polyvinylique (hydrolysé à environ 99%), de 3,7 g d'eau et de 31,6 g de billes de broyage de zirconium d'un diamètre de 1,6 mm. On effectue l'agitation pendant une heure. On enlève ensuite les billes de zirconium par égouttage du mélange sur un tamis d'ouverture de mailles de 420 microns.

B. De même, on introduit dans un conteneur placé dans un agitateur mécanique un mélange de 9,8 g de 4,4'-isopropylidenediphénol (bisphénol A), de 42,0 g d'une solution aqueuse à 10% d'alcool polyvinylique (hydrolysé à environ 99%), de 18,2 g d'eau et de 221,2 g de billes de broyage en zirconium d'un diamètre de 1,6 mm. Après une heure d'agitation, on enlève les billes de zirconium par égouttage sur un tamis d'ouverture de mailles 420 microns.

C. On prépare une solution de revêtement en mélangeant 2,1 g de la suspension de A et 47,9 g de la suspension de B. On dépose ensuite le mélange uniformément sur des feuilles de papier à des épaisseurs d'environ 75 microns et on sèche à l'air les feuilles revêtues. On teste le papier revêtu en traçant un dessin sur le côté revêtu du papier placé sur une surface plate lisse, avec un stylet chauffé à environ 125 °C. Une image de couleur bleu foncé correspondant au dessin tracé se développe rapidement.

Quand on les utilise dans des papiers de marquage thermique préparés et testés comme décrit précédemment, le produit de l'exemple 39 B, le 3,3-bis-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonyl-phtalide, donne une image violette; le produit de l'exemple 21, le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-phénylméthoxycarbonyl-phtalide, donne une image de couleur raisin; le produit de l'exemple 28 B, le 3-(4-diméthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonyl-phtalide, donne une image de couleur bleue; le produit de l'exemple 33B, le 3-(2-méthyl-4-diéthylaminophényl)-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5/6-méthoxycarbonyl-phtalide, donne une image de couleur turquoise; le produit de l'exemple 1 B, le 3-[2,4-bis(diéthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)phtalide donne une image bleu noir; le produit de l'exemple 1 C, le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)phtalide donne une image de couleur raisin; le produit de l'exemple 2 B, le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)4,5,6,7-tétrachlorophtalide donne une image développée raisin foncé; le produit de l'exemple 3 B, le 3-[2,4-bis(diméthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-6-nitrophtalide donne une image bleu noir.