
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7908868**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Gesubstitueerde furopyridinonen en fuopyrazinonen.**

⑤1 Int.Cl.³: C07D491/048, B41M5/12.

⑦1 Aanvrager: Sterling Drug Inc. te New-York.

⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octroobureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 7908868.

②2 Ingediend 10 december 1979.

③2 Voorrang vanaf 11 december 1978, 14 juni 1979.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 968082, 48534.

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 13 juni 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Gesubstitueerde furopyridinonen en furopyrazinonen.

De uitvinding heeft betrekking op furopyridinonen en furopyrazinonen die geschikt zijn als kleurvormers in drukgevoelige duplicesystemen zonder carbonpapier en in thermische markeersystemen, alsmede op werkwijzen voor het bereiden van deze verbindingen en op drukgevoelige duplicesystemen en thermische markeersystemen die deze verbindingen bevatten.

Er zijn verschillende klassen van organische verbindingen met sterk uiteenlopende structuren bekend, die geschikt zijn als kleurvormers voor duplicesystemen zonder carbonpapier. Onder de belangrijke klassen zijn te noemen fenothiazinen, bijvoorbeeld benzoyl-leucomethyleenblauw; fluoranen, bijvoorbeeld 2'-anilino-6'-diethylaminofluoran; ftaliden, zoals kristalvioletlacton; en verschillende andere typen kleurvormers die thans toegepast worden in commercieel aanvaardbare kopieersystemen zonder carbonpapier. Representatief voor de vele bekende systemen zijn die welke beschreven worden in de Amerikaanse octrooischriften 2.712.507, 2.800.457 en 3.041.289. Vele van de bekende kleurvormers hebben echter één of meer nadelen, zoals een geringe kleursterkte, een geringe stabiliteit ten opzichte van licht, een geringe weerstand tegen sublimatie en een geringe oplosbaarheid in gebruikelijke organische oplosmiddelen.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.775.424 en het Belgische octrooischrift 412.406 beschrijven furopyridinonen en furopyrazinonen voor drukgevoelig registreermateriaal, en het Belgische octrooischrift 862.217 beschrijft een reeks ftaliden die geschikt zijn als kleurvormers in drukgevoelige duplicesystemen, thermische markeersystemen en hectografische of met alcohol werkende kopieersystemen.

De uitvinding heeft betrekking op een reeks 7-(en 5-)(2-R₃-4-NR₄R₅-fenyl) en (1-R₆-2-R₇-3-indolyl)-7-(en 5-)[(Y₁-Y₂-fenyl)(Y₃-Y₄-fenyl)amino]-furo[3,4-b]-pyridine-5(7H)-[en 7(5H)-]onen, 3-(en 1-)(2-R₃-4-NR₄R₅-fenyl) en (1-R₆-2-R₇-3-indolyl)-3-(en 1-)[(Y₁-Y₂-fenyl)(Y₃-Y₄-fenyl)amino]furo[3,4-c]pyridine-1(3H)-[en 3(1H)-]onen en 7-(2-R₃-4-NR₄R₅-fenyl) en (1-R₆-2-R₇-3-indolyl)-7-[(Y₁-Y₂-fenyl)(Y₃-Y₄-fenyl)amino]furo[3,4-b]pyrazine-5(7H)onen, die geschikt zijn als kleurvormers in drukgevoelige duplicesystemen zonder carbonpapier en thermische markeersystemen. De verbindingen ontwikkelen gekleurde beelden met een goede tot voortreffelijke kleursterkte, bezitten een grote weerstand tegen sublimatie en een verbeterde oplosbaarheid in gebruikelijke organische oplosmiddelen en hebben het bijzondere voordeel een voortreffelijke stabiliteit ten opzichte van licht te vertonen.

Meer in het bijzonder zijn de onderhavige verbindingen die volgens

7308868

formule (1) van het formuleblad, waarin A een tweewaardige groep is met de
formule (2), (3), (4), (5) of (6) van het formuleblad; elk der symbolen Y_1 ,
 Y_2 , Y_3 en Y_4 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, een waterstofatoom,
een halogeenatoom, een lage alkoxygroep, een alkylgroep met 1 - 9 koolstof-
5 atomen, een fenyl-lage alkylgroep of een groep $-NR_1R_2$ voorstelt, in welke
laatste groep R_1 een waterstofatoom of een lage alkylgroep is en R_2 een
waterstofatoom, een lage alkylgroep, een lage alkanoylgroep, een fenyl-
sulfonylgroep of een door laag alkyl gesubstitueerde fenylsulfonylgroep;
en Z een eenwaardige groep met de formule (7) of (8) van het formuleblad
10 voorstelt, in welke formules R_3 een waterstofatoom, een lage alkylgroep,
een lage alkoxygroep, een halogeenatoom of een di(laag alkyl)aminogroep
voorstelt, R_4 een lage alkylgroep, R_5 een lage alkylgroep of een benzyl-
groep, R_6 een waterstofatoom of een niet-tertiaire alkylgroep met 1 - 18
koolstofatomen en R_7 een waterstofatoom, een fenylgroep of een niet-tertiaire
15 lage alkylgroep. Bij voorkeur is A een groep met de formule (2) of (5) en
Z een groep met de formule (7). Voorkeursverbindingen zijn:

7-[4-(dimethylamino)fenyl]-7-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on;
5-[4-(dimethylamino)fenyl]-5-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-7(5H)-on;
7-[4-(dimethylamino)fenyl]-7-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]pyridine-
20 5(7H)-on;
5-[4-(dimethylamino)fenyl]-5-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]pyridine-
7(5H)-on;
7-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-7-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]-
pyridine-5(7H)-on;
25 5-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-5-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]-
pyridine-7(5H)-on;
7-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-7-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on;
5-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-5-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-7(5H)-on;
7-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-7-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]-
30 pyridine-5(7H)-on en
5-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-5-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]-
pyridine-7(5H)-on.

Men kan de verbindingen volgens formule (1) bereiden volgens een werk-
wijze waarbij men een pyridinecarbonzuur volgens formule (9) van het for-
35 muleblad omzet met een diarylamine volgens formule (10) van het formule-
blad, in aanwezigheid van een anhydride van een alkaancarbonzuur met 2 - 5
koolstofatomen; in de formules (9) en (10) bezitten A, Z, Y_1 , Y_2 , Y_3 en Y_4
de hierboven gegeven betekenissen.

Men kan de verbindingen volgens formule (1) ook bereiden door omzetting

7908868

van een pyridinecarbonzuur volgens formule (9) met thionylchloride, fosfor-
oxychloride, fosfortrichloride of fosforpentachloride, gevolgd door omzet-
ting van het verkregen produkt met een diarylamine volgens formule (10) in
aanwezigheid van een organische base; hierbij bezitten A, Z, Y₁, Y₂, Y₃ en
5 Y₄ in formules (9) en (10) de hierboven gegeven betekenissen.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een drukgevoelig dupliceer-
systeem zonder carbonpapier en een thermisch markeersysteem die als kleur-
vormend materiaal een verbinding volgens formule (1) bevatten. Een bijzon-
dere uitvoeringsvorm bevat een drukgevoelig overdrachtvel, dat geschikt is
10 om gebruikt te worden met een ontvangervel met een als elektronenacceptor
dienende laag, welk overdrachtvel gevormd wordt door een dragervel dat aan
één zijde bekleed is met een laag door druk breekbare microcapsules die
een vloeibare oplossing van een kleurvormend materiaal, en wel ten minste
één verbinding volgens formule (1), bevatten. Een ander systeem bevat een
15 warmtegevoelig materiaal dat gevormd wordt door een dragervel dat aan één
zijde bekleed is met een laag die een mengsel bevat dat gevormd wordt door
ten minste één kleurvormende verbinding volgens formule (1) en een zure
ontwikkelaar, een en ander zodanig dat door verwarming een markering-
vormende reactie tussen de kleurvormende verbinding en de zure ontwikke-
20 laar plaatsvindt.

De hier gebruikte naam "halogeen" omvat chloor, fluor, broom en jood.
Chloor is het bij voorkeur als substituent aanwezige halogeen wegens de
betrekkelijk geringe kosten en het gemak van de bereiding van de vereiste,
door chloor gesubstitueerde tussenverbindingen en omdat de andere halogenen
25 geen bijzondere voordelen ten opzichte van chloor bieden. De bovengenoemde
andere halogenen zijn echter als substituenten eveneens bevredigend. De
hier gebruikte aanduidingen "lage alkylgroep", "lage alkoxygroep" en
"di(laag alkyl)aminogroep" hebben betrekking op verzadigde, niet-cyclische
groepen met 1 - 4 koolstofatomen, die onvertakt of vertakt kunnen zijn,
30 bijvoorbeeld methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, sec.butyl, isobutyl,
tert.butyl, methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, sec.butoxy, iso-
butoxy, tert.butoxy, dimethylamino, diethylamino, ethylmethylamino, di-
propylamino, dibutylamino, isobutylmethylamino, di-tert.butylamino en der-
gelijke.

35 De hier gebruikte aanduiding "lage alkanoylgroep" heeft betrekking op
verzadigde, niet-cyclische acylgroepen met 1 - 5 koolstofatomen, die onver-
takt of vertakt kunnen zijn, bijvoorbeeld formyl, acetyl, propionyl, buty-
ryl, isobutyryl, valeryl, 2-methylbutyryl, isovaleryl, pivalyl en dergelijke.

De hier gebruikte aanduiding "fenyl-lage alkylgroep" heeft betrekking

7908868.

op groepen zoals benzyl, 2-fenylethyl, 2-fenylpropyl, 3-fenylpropyl, 1-fenylbutyl, 2,2-dimethyl-2-fenylethyl en dergelijke. Desgewenst kan de fenylgroep een lage alkylgroep of een lage alkoxygroep als substituent bevatten.

5 Onder "alkylgroepen met 1 - 9 koolstofatomen" worden hier verstaan verzadigde, eenwaardige, onvertakte of vertakte alifatische koolwaterstofgroepen zoals methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, tert.-butyl, pentyl, 1-methylbutyl, 3-methylbutyl, hexyl, isohexyl, heptyl, isoheptyl, octyl, iso-octyl, 2-ethylhexyl, nonyl, 3-ethylheptyl en dergelijke.

10 Onder "niet-tert.alkylgroepen met 1 - 18 koolstofatomen" worden hier behalve de bovengenoemde alkylgroepen met 1 - 9 koolstofatomen, uiteraard met uitzondering van tertiaire alkylgroepen, verzadigde eenwaardige onvertakte of vertakte alifatische koolwaterstofgroepen verstaan, bijvoorbeeld n.decyl, n.undecyl, c.tridecyl, n.dodecyl, n.tetradecyl, n.pentadecyl,
15 n.hexadecyl, n.heptadecyl, n.octadecyl, 1,3,5-trimethylhexyl, 1,5-dimethyl-4-ethylhexyl, 5-methyl-2-butylhexyl, 2-propylnonyl, 2-butyloctyl, 2-pentyl-nonyl, 1,2-dimethyltetradecyl en dergelijke.

Voorbeelden van anhydriden van alkaancarbonsuren met 2 - 5 koolstofatomen zijn: azijnzuuranhydride, propionzuuranhydride, boterzuuranhydride,
20 isoboterzuuranhydride, valerianaanzuuranhydride, isovalerianaanzuuranhydride, α -methylboterzuuranhydride, pivalienzuuranhydride en dergelijke.

Azijnzuuranhydride verdient de voorkeur wegens de lage prijs en de hoge reactiviteit van deze verbinding. De andere bovengenoemde anhydriden zijn echter eveneens bevredigend.

25 Volgens de gebruikelijke methode voor het uitvoeren van de bovenbeschreven eerste werkwijze, worden ongeveer equimolaire hoeveelheden van een pyridinecarbonzuur volgens formule (9) en een diarylamine volgens formule (10) omgezet in aanwezigheid van een anhydride van een alkaancarbonsuur met 2 - 5 koolstofatomen, zoals azijnzuuranhydride, al dan niet onder
30 toepassing van een inert verdunningsmiddel, bij een temperatuur van circa 0° - 100°C gedurende circa 10 minuten tot circa 72 uren. De omzetting wordt gewoonlijk uitgevoerd in afwezigheid van een inert verdunningsmiddel gedurende circa 0,5 - 2 uren bij een temperatuur van circa 20° - 50°C. Het aldus verkregen produkt kan geïsoleerd worden door filtreren indien het
35 onoplosbaar in het reactiemedium is of door verdunning van het reactiemedium met een mengbaar oplosmiddel waarin het produkt onoplosbaar is, zoals een lage alkanol of een koolwaterstof met laag molecuulgewicht, bijvoorbeeld isopropanol of hexaan, of een mengsel hiervan, ten einde precipitatie van het produkt te bewerkstelligen. In plaats hiervan kan men het

reactiemengsel in een waterige base gieten, bijvoorbeeld verdunde ammonia, natriumhydroxide, natriumcarbonaat of natriumbicarbonaat, en het produkt extraheren met een organisch oplosmiddel, zoals benzeen of toluen, gevolgd door verdampen van het organische oplosmiddel, waarbij het produkt
5 als residu achterblijft. Na isoleren van het produkt kan het volgens gebruikelijke methoden gezuiverd worden, bijvoorbeeld door tritureren of herkristalliseren uit een geschikt oplosmiddel.

Bij de bovenbeschreven omzetting dient het diarylamine volgens formule (10) als basische katalysator. Desgewenst kan men echter nog een organische
10 base toepassen, bijvoorbeeld pyridine, collidine, tri(laag alkyl)aminen, ureum en dergelijke. Gewoonlijk verdienen pyridine en ureum de voorkeur.

Volgens de normaliter toegepaste methode voor de bovenbeschreven tweede werkwijze kan een verbinding volgens formule (1) in twee stappen bereid worden, waarbij men eerst een pyridinecarbonzuur volgens formule (9)
15 omzet met een overmaat van een anorganisch zuurchloride, zoals thionylchloride, fosforoxychloride, fosfortrichloride of fosforpentachloride, al dan niet onder toepassing van een inert verdunningsmiddel, zoals benzeen, toluen, chloroform, 1,2-dichloorethaan of N,N-dimethylformamide, bij een temperatuur van 20° - 80°C gedurende circa 0,5 - 2 uren, gevolgd door een
20 omzetting van het verkregen produkt (dat, hoewel het niet geïsoleerd is, verondersteld wordt een chloride met de formule (11) te zijn, in welke formule A en Z de hierboven gegeven betekenissen bezitten) met een diarylamine volgens formule (10) in een inert oplosmiddel in aanwezigheid van een organische base, zoals pyridine, collidine, tri(laag alkyl)aminen of
25 ureum, bij een temperatuur van 0° - 80°C gedurende circa 1 - 48 uren. Het produkt kan op gebruikelijke wijze worden geïsoleerd en gezuiverd.

De pyridinecarbonzuren en pyrazinecarbonzuren volgens formule (9), die als uitgangsmaterialen bij de bereiding van de eindprodukten volgens formule (1) toegepast worden, zijn in het algemeen bekend, bijvoorbeeld
30 uit de Amerikaanse octrooischriften 3.936.564 en 3.775.424 en de Japanse octrooipublikaties 73/8727, 73/3205 en 73/8729. De pyridinecarbonzuren en pyrazinecarbonzuren die nieuwe verbindingen zijn, kunnen bereid worden volgens de voor de bereiding van de bekende verbindingen beschreven methoden, bijvoorbeeld door omzetting van een anhydride met de formule (12) van
35 het formuleblad met een geschikt aniline met de formule (13) van het formuleblad of een indool met de formule (14) van het formuleblad, in welke formules A, R₃, R₄, R₅, R₆ en R₇ de hierboven gegeven betekenissen bezitten, in aanwezigheid van een Lewis-zuur, bijvoorbeeld aluminiumchloride of zinkchloride, en onder toepassing van een verdunningsmiddel, zoals benzeen,

7908868

chloorbenzeen of o.dichloorbenzeen, bij een temperatuur van circa 0° - 100°C. De reactie wordt geschikt uitgevoerd in benzeen in aanwezigheid van aluminiumchloride bij een temperatuur van circa 0° - 25°C. De relatief reactieve indolen volgens formule (14) kunnen worden omgezet met de anhydriden volgens formule (12) in afwezigheid van een Lewis-zuur door de reactiecomponenten eenvoudig samen in een inert oplosmiddel op een temperatuur van circa 80° - 150°C te verhitten.

Uiteraard kan omzetting van de niet-symmetrische anhydriden volgens formule (12), waarin A een groep met de formule (2) of (3), met een aniline volgens formule (13) of een indool volgens formule (14) isomeren of een mengsel van isomeren van Z-CO-pyridinecarbonzuren (formule (9)) geven. Zo kan omzetting van 2,3-pyridinedicarbonzuuranhydride (formule (12a) van reactieschema A) met een aniline of een indool volgens formule (13) resp. formule (14) (Z-H in reactieschema A) een 2-(Z-CO)-3-pyridinecarbonzuur (formule (9a) in reactieschema A) of een 3-(Z-CO)-2-pyridinecarbonzuur (formule (9b) in reactieschema A) of een mengsel hiervan geven. Uiteraard is de verhouding van verkregen isomeren afhankelijk van verschillende reactie-omstandigheden, zoals de temperatuur, het oplosmiddel, de katalysator en de relatieve oplosbaarheid van de isomeren in het reactiemedium. Wanneer de bereiding op de bovenbeschreven wijze wordt uitgevoerd, verkrijgt men gewoonlijk een mengsel van isomeren, waarbij het 2-(Z-CO)-3-pyridinecarbonzuur (formule (9a) in reactieschema A) in het geïsoleerde produkt overweegt. Desgewenst kan het mengsel van isomere Z-CO-pyridinecarbonzuren volgens gebruikelijke methoden gescheiden worden, bijvoorbeeld door selectieve precipitatie bij verschillende pH-waarden, fractionele kristallisatie of chromatografie, en elk van de afzonderlijke isomeren (9a) en (9b) kan vervolgens worden omgezet met een geschikt diarylamine volgens formule (10) ter verkrijging van een furo-[3,4-b]pyridine-5(7H)-on volgens formule (1a) (reactieschema A) resp. een furo-[3,4-b]pyridine-7(5H)-on volgens formule (1b) (reactieschema A). In het algemeen verdient het echter de voorkeur om het geïsoleerde mengsel van isomere Z-CO-pyridinecarbonzuren volgens formules (9a) en (9b) om te zetten met een diarylamine onder verkrijging van een isomerenmengsel van furo-pyridinonen volgens formules (1a) en (1b), die desgewenst volgens gebruikelijke methoden kunnen worden gescheiden. Daar beide isomeren geschikt zijn als kleurvormers, is het economisch van voordeel eenvoudig het geïsoleerde mengsel van deze isomeren volgens de uitvinding toe te passen.

In het algemeen is gebleken dat de omzetting van 2,3-pyridinedicarbonzuuranhydride met een indool volgens formule (14) op de bovenbeschreven

7908868

wijze, een mengsel van isomeren volgens formules (9a) en (9b) geeft (Z is een groep volgens formule (8), waarin het isomeer volgens formule (9a) met een factor van meer dan circa 7 in het geïsoleerde produkt overweegt. Bovendien is verder waargenomen dat het overwegende isomeer (dat 5 wil zeggen het isomeer volgens formule (9a)) tevens het meest reactieve is. Derhalve levert de hiernavolgende omzetting van het mengsel van isomeren volgens formules (9a) en (9b) met een diarylamine volgens formule (10) bijna uitsluitend furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on (formule 1a), waarbij het isomeer volgens formule (1b) slechts in sporehoeveelheden wordt waar- 10 genomen.

De omzetting volgens de bovenbeschreven methoden van 2,3-pyridinedi-carbonzuuranhydride met een aniline volgens formule (13) geeft eveneens een mengsel van isomeren volgens formules (9a) en (9b) (Z is een groep volgens formule (7)), en ofschoon isomeer (9a) in het geïsoleerde produkt 15 weer overweegt, wordt ook een belangrijke hoeveelheid van isomeer (9b) verkregen. Ofschoon isomeer (9a) reactiever is, is derhalve een voldoende concentratie van het minder reactieve isomeer (9b) in het mengsel aanwezig om bij omzetting met een diarylamine volgens formule (10) een mengsel van isomere furo[3,4-b]pyridinonen volgens formules (1a) en (1b) te verkrijgen 20 waarin isomeer (1a) overweegt en isomeer (1b) in een geringe maar aanzienlijke hoeveelheid aanwezig is.

Op soortgelijke wijze verkrijgt men door omzetting van 3,4-pyridine-dicarbonzuuranhydride (formule (12b)) met een aniline volgens formule (13) of een indool volgens formule (14) (Z-H in reactieschema B) een mengsel 25 van 3-(Z-CO)-4-pyridinecarbonzuur (formule (9c)) en 4-(Z-CO)-3-pyridine-carbonzuur (formule (9d)). Het verkregen mengsel wordt op zijn beurt omgezet met een diarylamine volgens formule (10) onder verkrijging van een isomerenmengsel van furo[3,4-c]pyridine-1(3H)-on (formule 1c) en furo-[3,4-c]pyridine-3(1H)-on (formule (1d)).

30 De diarylaminen volgens formule (10), die eveneens als uitgangsmaterialen bij de onderhavige werkwijzen worden toegepast, zijn bekende verbindingen en zijn in de handel verkrijgbaar of kunnen gemakkelijk volgens bekende en gebruikelijke methoden worden verkregen.

De nieuwe verbindingen volgens formule (1) zijn in de afgebeelde vorm 35 kleurloos of praktisch kleurloos. Wanneer ze in contact worden gebracht met een zuur medium, bijvoorbeeld silicagel of een van de materialen die gewoonlijk worden toegepast in drukgevoelige duplicieersystemen zonder carbonpapier, bijvoorbeeld siltoklei of fenolharsen, ontwikkelen de verbindingen volgens formule (1) een geel tot zwartgekleurd beeld met een

goede tot voortreffelijke kleurkracht, terwijl ze bestandheid tegen sublimatie, xerografische kopieerbaarheid en in het bijzonder een voortreffelijke stabiliteit ten opzichte van licht vertonen. De onderhavige verbindingen zijn derhalve zeer geschikt als kleurloze voorprodukten, dat wil
5 zeggen kleurvormende materialen in drukgevoelige doorschrijfsystemen zonder carbonpapier. De verbindingen die een gele tot rode kleur geven, kunnen gebruikt worden als "toners" in combinatie met andere kleurvormende materialen ter verkrijging van beelden met een neutrale tint, die xerografisch gemakkelijk kopieerbaar zijn. De verbindingen volgens formule (1), waarin
10 één of meer van de symbolen Y_1 , Y_2 , Y_3 en Y_4 een alkylgroep met 1 - 9 koolstofatomen voorstellen, bezitten een voortreffelijke oplosbaarheid in gebruikelijke en goedkope organische oplosmiddelen, zoals breukloze minerale oliën, kerosine, plantaardige oliën en dergelijke, waardoor de noodzaak vermeden kan worden duurdere en speciale oplosmiddelen te gebruiken, zoals
15 gepolyhalogeneerde of gealkyleerde bifenylverbindingen die gewoonlijk zijn toegepast voor het verkrijgen van oplossingen van de bekende kleurvormers in microcapsules.

De verbindingen van de uitvinding kunnen worden opgenomen in elk van de bekende, commercieel aanvaardbare duplicieersystemen zonder carbonpapier.
20 Een representatieve uitvoeringsvorm voor een dergelijke toepassing verloopt als volgt: Men brengt oplossingen van één of meer kleurloze voorprodukten volgens formule (1), eventueel gemengd met andere kleurvormers, in een geschikt oplosmiddel volgens bekende methoden (bijvoorbeeld zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.649.649) in microcapsules. De microcapsules worden met behulp van een geschikt bindmiddel als bekleding aangebracht op de achterzijde van een overdrachtvel en het beklede overdrachtvel wordt vervolgens in een samenstel geassembleerd, waarbij de met microcapsules beklede zijde in contact is met een ontvangervel dat bekleed is met een als elektronenacceptor dienend materiaal, bijvoorbeeld siltonklei
25 of een fenolhars. Door druk uit te oefenen op het samenstel, bijvoorbeeld met een schrijfstift, schrijfmachine of een andere vorm van schrijf- of bedrukkingsinstrument, wordt breuk veroorzaakt van de capsules aan de achterzijde van het overdrachtvel. De uit de gebroken microcapsules vrijgekomen oplossing van de kleurvormer stroomt naar het ontvangervel en vormt
30 bij contact met het daarop aanwezige zure medium een geel tot zwart gekleurd beeld met een goede kleurkracht en een superieure stabiliteit ten opzichte van licht. Uiteraard kan men ook variaties van deze toepassingswijze gebruiken. Zo kan bijvoorbeeld het ontvangervel in een samenstel desgewenst bekleed zijn met de onderhavige verbindingen, terwijl de zure ont-

7908868

wikkelaar zich in microcapsules bevindt, die aan de achterzijde van het bovenste vel in het samenstel zijn aangebracht; ook kan het ontvangervel bekleed zijn met een mengsel dat zowel de zure ontwikkelaar als het zich in microcapsules bevindende, kleurvormende materiaal bevat.

5 Het is ook gebleken dat wanneer de verbindingen volgens formule (1) innig gemengd worden met een zure ontwikkelaar van het type dat algemeen wordt toegepast in thermisch kopieerpapier, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.539.375 (dat wil zeggen papier dat bij contact met een verhitte schrijfstift of verhit typorgaan een gekleurd beeld vormt),
10 bijvoorbeeld bisfenol-A, de verhitting van het mengsel een gekleurd beeld oplevert met tinten uiteenlopend van geel tot purper, afhankelijk van de gebruikte verbinding van de uitvinding. Het vermogen van de verbindingen volgens formule (1) een type kleur te vormen, wanneer zij gemengd met een zure ontwikkelaar, zoals bisfenol-A, verhit worden, maakt ze geschikt in
15 thermische markeersystemen met papier, waarbij een origineel of een duplicaat vervaardigd wordt door het thermische papier volgens één van de algemeen bekende methoden in contact te brengen met een verhitte schrijfstift of een verhit typorgaan.

De moleculaire structuur van de verbindingen van de uitvinding werden
20 vastgesteld op basis van de bereidingsmethode, de elementairanalyse, het infraroodspectrum, het kernmagnetisch resonantiespectrum en het massaspectrum. De identiteit en het in een relatief grote hoeveelheid aanwezig zijn van afzonderlijke isomeren in mengsels van Z-CO-pyridinecarbonsuren en furopyridinonen, werden bepaald op basis van dunnelaag-chromatografie
25 en het kernmagnetisch resonantiespectrum onder toepassing van het verschuivingsreagens tris(dipivalomethanato)europium(III) [Eu(DPM)₃].

De onderstaande, niet-beperkende voorbeelden lichten de uitvinding nader toe.

VOORBEELD I

30 A. Aan een mengsel van 10 g 2,3-pyridinedicarbonzuuranhydride en 26 g N,N-diethyl-m.fenetidine in 100 ml benzeen voegde men 27 g aluminiumchloride toe. Na 20 uren roeren bij circa 40°C werd het reactiemengsel gefiltreerd; de verkregen vaste stof werd toegevoegd aan 800 ml ijs-water. Het verkregen neerslag werd verzameld, gewassen met water en vervolgens
35 opgelost in 600 ml 10 %'s waterig natriumhydroxide. Na filtreren ter verwijdering van een geringe hoeveelheid oplosbaar materiaal, werd de basische waterige oplossing aangezuurd met verdund zoutzuur tot een pH van 6.

Het verkregen neerslag werd verzameld, gewassen met water en gedroogd onder verkrijging van 13,4 g produkt. Het filtraat werd apartgezet om

- verder verwerkt te worden zoals beschreven in het onderstaande deel B van dit voorbeeld. Deze hoeveelheid vast materiaal van 13,4 g werd opnieuw opgelost in waterige base. Men filtreerde de verkregen oplossing en bracht het filtraat met verdund zoutzuur op een pH van 6. De neergeslagen lichtgele vaste stof werd verzameld, gewassen met water en gedroogd. Vervolgens werd het gedroogde materiaal opgeslibd in een mengsel van 100 ml tolueen en 10 ml ethanol; de lichtgele vaste stof werd verzameld en gedroogd onder verkrijging van 2,6 g 3-[4'-(diethylamino)-2-ethoxybenzoyl]-2-pyridinecarbonzuur, smeltpunt 264° - 270°C (ontleding).
- 10 B. Het apartgezette filtraat werd verder aangezuurd tot een pH-waarde van 2. Het verkregen lichtgele neerslag werd verzameld, gewassen met water en gedroogd, onder verkrijging van 6,0 g produkt. Na herkristallisatie uit ethanol-tolueen verkreeg men 4,0 g 2-[4-(diethylamino)-2-ethoxybenzoyl]-3-pyridinecarbonzuur, smeltpunt 209° - 210°C.
- 15 C. Een mengsel van 1,7 g 2-[4-(diethylamino)-2-ethoxybenzoyl]-3-pyridinecarbonzuur, 1,0 g difenylamine, 0,5 g ureum en 20 ml azijnzuuranhydride werd gedurende 20 uren bij kamertemperatuur geroerd. Bijna onmiddellijk nadat de reactiecomponenten bij elkaar waren gevoegd, kreeg het mengsel een dieprode kleur, hetgeen op een snelle reactie wees. Het reactiemengsel werd in 300 ml tolueen en 200 ml 5 %'s waterig ammoniumhydroxide gegoten. De tolueenlaag werd afgescheiden, achtereenvolgens met water en verzadigd waterig natriumchloride gewassen en vervolgens door een korte kolom van silicagel gevoerd. Het gewenste produkt werd met aceton uit de silicagelkolom geëluëerd. Na verdampen van het aceton onder verlaagde druk en kristallisatie van het residu uit 2-propanolhexaan, verkreeg men 1,7 g 7-[4-(diethylamino)-2-ethoxyfenyl]-7-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on in de vorm van een licht-taankleurige vaste stof, smeltpunt 183,5° - 185°C. Dit produkt gaf op zure klei en fenolhars een rood beeld.
- 25 D. Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in deel C, echter onder toepassing van 2,5 g 3-[4-(diethylamino)-2-ethoxybenzoyl]-2-pyridinecarbonzuur, 1,5 g difenylamine, 0,5 g ureum en 30 ml azijnzuuranhydride, waarbij men het reactiemengsel gedurende 2 dagen bij kamertemperatuur roerde (het ontbreken van een kleurverandering in het reactiemengsel na 5 uren wees op een langzame reactie), verkreeg men 0,2 g 5-[4-(diethylamino)-2-ethoxyfenyl]-5-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-7(5H)-on in de vorm van een bruin, gomachtig materiaal. Dit produkt gaf een rood beeld op zure klei en fenolhars.
- 35

VOORBEELD II

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld IC,

7908868

echter onder toepassing van 1,7 g 2-[4-(diethylamino)-2-ethoxybenzoyl]-
3-pyridinecarbonzuur, 1,1 g 3-chloor-N-fenylaniline, 0,5 g ureum en 20 ml
azijnzuuranhydride, verkreeg men 1,0 g 7-[(3-chloorfenyl)fenylamino]-7-
[4-(diethylamino)-2-ethoxyfenyl]furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on in de vorm
5 van een licht-taankleurige vaste stof, smeltpunt 130° - 131°C. Dit produkt
gaf een roodgekleurd beeld op zure klei en fenolhars.

VOORBEELD III

Een mengsel van 2,0 g van een isomerenmengsel van 3-[4-(diethylamino)-
2-methylbenzoyl]-2-pyridinecarbonzuur en 2-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-
10 3-pyridinecarbonzuur, 0,81 g 4,4'-bis(dimethylamino)difenylamine, 6 ml
azijnzuuranhydride en 0,5 ml pyridine werd gedurende 1 uur bij kamertempera-
tuur geroerd en vervolgens in 200 ml 5 %'s waterig ammoniumhydroxide en
100 ml toluen gegoten. De toluenlaag werd afgescheiden, gewassen met
water en verzadigd waterig natriumchloride en onder verlaagde druk droog-
15 gedampt. Het residu werd opgeslibd in een minimale hoeveelheid aceton
onder verkrijging van 0,5 g van een isomerenmengsel van 7-[4-(diethylamino)-
2-methylfenyl]-7-{bis[4-(dimethylamino)fenyl]amino} furo[3,4-b]pyridine-
5(7H)-on en 5-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-5-{bis[4-(dimethylamino)-
fenyl]amino}furo[3,4-b]pyridine-7(5H)-on, in de vorm van een lichtgroene
20 vaste stof, smeltpunt 184° - 186°C. Een met zure klei of fenolhars in con-
tact gebrachte oplossing van het produkt in chloroform ontwikkelde een
zwart beeld.

VOORBEELD IV

A. Een mengsel van 3,2 g van een isomerenmengsel van 2-[4-(diethylamino)-
25 2-methylbenzoyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[4-(diethylamino)-2-methylben-
zoyl]-2-pyridinecarbonzuur, 2,05 g 4,4'-dioctyldifenylamine, 6 ml azijn-
zuuranhydride en 1,1 ml pyridine werd gedurende 45 minuten bij kamertempe-
ratuur geroerd. Na verdunnen van het reactiemengsel met 6 ml 2-propanol en
3 ml hexaan, werd het produkt verzameld, gewassen met 2-propanol en ge-
30 droogd onder verkrijging van 1,5 g van een isomerenmengsel van 7-[4-(di-
ethylamino)-2-methylfenyl]-7-[bis-(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]-pyridine-
5(7H)-on en 5-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-5-[bis(4-octylfenyl)amino]-
furo[3,4-b]pyridine-7(5H)-on in de vorm van een licht-purperkleurige vaste
stof, smeltpunt 194° - 195°C (ontleding).

35 Men goot het filtraat in 5 %'s waterig ammoniumhydroxide en extraheer-
de het produkt met toluen. De organische extracten werden gewassen met
water en verzadigd waterig natriumchloride en onder verlaagde druk droog-
gedampt. Na kristallisatie van het residu verkreeg men een verdere hoeveel-
heid produkt van 1,0 g in de vorm van een witte vaste stof. Een met zure

klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in toluen ontwikkelde een roodachtig-purpergekleurd beeld.

B. Aan een mengsel van 1,4 g van een isomerenmengsel van 2-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-2-pyridinecarbonzuur, 1,0 ml thionylchloride en 60 ml N,N-dimethylformamide werd een oplossing van 1,84 g 4,4'-dioctyldifenylamine en 0,5 ml pyridine in 40 ml N,N-dimethylformamide bij kamertemperatuur toegevoegd. Na 1 uur roeren goot men het reactiemengsel in 5 %'s waterig ammoniumhydroxide. Het neerslag werd verzameld, gewassen met water en aan de lucht gedroogd. De vaste stof werd vervolgens opgeslibd in een mengsel van 30 ml hexaan en 10 ml 2-propanol en gefiltreerd, onder verkrijging van 1,03 g produkt dat identiek was aan het produkt van deel A.

C. Een mengsel van 3,13 g van een isomerenmengsel van 2-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-2-pyridinecarbonzuur, 3,94 g 4,4'-dioctyldifenylamine, 6 ml azijnzuuranhydride, 6 ml azijnzuur en 0,75 g ureum werd gedurende 2 uren bij kamertemperatuur geroerd, vervolgens in 5 %'s waterig ammoniumhydroxide gegoten en geëxtraheerd met toluen. Het organische extract werd gewassen met water en verzadigd waterig natriumchloride en drooggedampt. Het residu werd onderzocht met behulp van dunnelaag-chromatografie en infraroodspectroscopie en bleek het gewenste produkt, dat identiek was aan het produkt van deel A, te bevatten.

D. De omzetting van deel C werd uitgevoerd in afwezigheid van ureum. Het reactiemengsel werd in 5 %'s waterig ammoniumhydroxide gegoten en geëxtraheerd met toluen. Het toluenextract werd gewassen met water en met verzadigd waterig natriumchloride en drooggedampt. Het residu werd onderzocht met behulp van dunnelaag-chromatografie en infraroodspectroscopie en bleek het gewenste produkt, dat identiek was aan het produkt van deel A, te bevatten.

30

VOORBEELD V

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld IVA, echter onder toepassing van 1,6 g van een isomerenmengsel van 2-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-2-pyridinecarbonzuur, 0,6 g 4-isopropoxy-N-fenylaniline, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 0,7 g van een isomerenmengsel van 7-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-7-[4-isopropoxyfenyl]fenylamino]furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on en 5-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-5-[(4-isopropoxyfenyl)fenylamino]furo[3,4-b]pyridine-7(5H)-on in de vorm van een witte, vaste stof, smeltpunt 180° - 181°C. Een met zure

7908868

klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in toluen ontwikkelde een roodachtig-purpergekleurd beeld.

VOORBEELD VI

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld IVA, 5 echter onder toepassing van 1,55 g van een isomerenmengsel van 2-[4-(diethylamino)benzoyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[4-(diethylamino)benzoyl]-2-pyridinecarbonzuur, 1,2 g 4-isopropoxy-N-fenylaniline, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 0,7 g van een isomerenmengsel van 7-[4-(diethylamino)fenyl]-7-[(4-isopropoxyfenyl)fenylamino]furo[3,4-b]pyri- 10 dine-5(7H)-on en 5-[4-(diethylamino)fenyl]-5-[(4-isopropoxyfenyl)fenylamono]-furo[3,4-b]pyridine]-7(5H)-on in de vorm van een witte, vaste stof, smeltpunt 173° - 185°C. Een met zure klei of fenolhars in contact gebracht oplossing van het produkt in toluen ontwikkelde een oranjegekleurd beeld.

VOORBEELD VII

15 Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,55 g van een isomerenmengsel van 2-[4-(diethylamino)benzoyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[4-(diethylamino)benzoyl]-2-pyridinecarbonzuur, 1,33 g 4,4'-bis(dimethylamino)difenylamine, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 0,83 g van een isomeren- 20 mengsel van 7-[4-(diethylamino)fenyl]-7{bis[4-(dimethylamino)fenyl]amino}-furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on en 5-[4-(diethylamino)fenyl]-5{bis[4-(dimethylamino)fenyl]amino}furo[3,4-b]-7(5H)-on in de vorm van een lichtgrijs-bruin-gekleurde vaste stof, smeltpunt 187°C (ontleding). Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in toluen ont- 25 wikkeldde een donkerbruin beeld.

VOORBEELD VIII

Een mengsel van 0,2 g van een isomerenmengsel van 2-[4-(diethylamino)-benzoyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[4-(diethylamino)benzoyl]-2-pyridine- 30 carbonzuur, 0,15 g difenylamine en 5 ml azijnzuuranhydride werd gedurende 3 uren bij kamertemperatuur geroerd. Men goot het reactiemengsel in 100 ml toluen en 100 ml 5 %'s waterig ammoniumhydroxide. De toluenlaag werd afgescheiden, achtereenvolgens met water en verzadigd waterig natriumchloride gewassen en onder verminderde druk drooggedampt. Na kristallisatie van het residu uit hexaan verkreeg men 0,1 g van een isomerenmengsel van 7-[4-(di- 35 ethylamino)fenyl]-7-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on en 5-[4-(diethylamino)fenyl]-5-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-7(5H)-on in de vorm van een taankleurige vaste stof, smeltpunt 168° - 169°C. Dit produkt gaf op zure klei en fenolhars een diep-oranje beeld.

7908868

VOORBEELD IX

Een mengsel van 2,7 g van een isomerenmengsel van 2-[4-(dimethylamino)-benzoyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[4-(dimethylamino)benzoyl]-2-pyridinecarbonzuur en 25 ml azijnzuuranhydride werd op 50°C verwarmd. Nadat een
5 oplossing was gevormd, voegde men 1,7 g difenylamine toe. Het mengsel werd gedurende 2,5 uren bij 25°C en gedurende 1,5 uren bij 50°C geroerd en vervolgens afgekoeld tot 5°C. De verkregen vaste stof werd gefiltreerd en gewassen met isopropanol onder verkrijging van 1,3 g van een isomerenmengsel van 7-[4-(dimethylamino)fenyl]-7-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-
10 5(7H)-on en 5-[4-(dimethylamino)fenyl]-5-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-7(5H)-on in de vorm van een zeer licht-oranje vaste stof, smeltpunt 175° - 179°C. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in toluen ontwikkelde een oranje beeld.

VOORBEELD X

15 Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld IX, echter onder toepassing van 2,7 g van een isomerenmengsel van 2-[4-(dimethylamino)benzoyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[4-(dimethylamino)benzoyl]-2-pyridinecarbonzuur, 4,0 g 4,4'-dioctyldifenylamine en 25 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 2,7 g van een isomerenmengsel van 7-[4-(dimethylamino)fenyl]-7-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on en
20 5-[4-(dimethylamino)fenyl]-5-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]pyridine-7(5H)-on in de vorm van een licht-perzikkleurige vaste stof, smeltpunt 203° - 208°C. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in toluen ontwikkelde een oranje beeld.

VOORBEELD XI

25 Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,6 g van een isomerenmengsel van 3-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-4-pyridinecarbonzuur en 4-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-3-pyridinecarbonzuur, 1,3 g 4,4'-bis(dimethylamino)difenylamine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 1,5 g 3-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-3 bis[4-(dimethylamino)fenyl]amino furo[3,4-c]pyridine-1(3H)-
30 on en 1-[4-(dimethylamino)-2-methylfenyl]-2 bis[4-(dimethylamino)fenyl]amino furo[3,4-c]pyridine-3(1H)-on in de vorm van een half-vaste stof. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt
35 in toluen ontwikkelde een zwart beeld.

VOORBEELD XII

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,6 g van een isomerenmengsel van 3-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-4-pyridinecarbonzuur en 4-[4-(diethylamino)-

7908868

2-methylbenzoyl]-3-pyridinecarbonzuur, 0,9 g difenylamine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men een isomerenmengsel van 3-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-3-(difenylamino)furo[3,4-c]pyridine-1(3H)-on en 1-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-1-(difenylamino)furo[3,4-c]pyridine-3(1H)-on.

5 Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in tolueen ontwikkelde een rood-druivegroengekleurd beeld.

VOORBEELD XIII

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,55 g van een isomerenmengsel van 3-[4-(diethylamino)benzoyl]-4-pyridinecarbonzuur en 4-[4-(diethylamino)benzoyl]-3-pyridinecarbonzuur, 1,3 g 4,4'-bis(dimethylamino)difenylamine, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 1,5 g van een isomerenmengsel van 3-[4-(diethylamino)fenyl]-3{bis[4-(dimethylamino)fenyl]amino}-furo[3,4-c]pyridine-1(3H)-on en 1-[4-(dimethylamino)fenyl]-1 bis[4-(dimethylamino)fenyl]amino furo[3,4-c]pyridine-3(1H)-on in de vorm van een visceuze olie. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in tolueen ontwikkelde een bruingekleurd beeld.

VOORBEELD XIV

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,55 g van een isomerenmengsel van 3-[4-(diethylamino)benzoyl]-4-pyridinecarbonzuur en 4-[4-(diethylamino)benzoyl]-3-pyridinecarbonzuur, 1,2 g 4-aceetamido-N-fenylaniline, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 1,5 g van een isomerenmengsel van 3-[4-(diethylamino)fenyl]-3-[(4-aceetamidofenyl)fenylamino]furo[3,4-c]pyridine-1(3H)-on en 1-[4-(diethylamino)fenyl]-1-[(4-aceetamidofenyl)fenylamino]furo[3,4-c]pyridine-3(1H)-on in de vorm van een rood-bruingekleurde vaste stof, smeltpunt 102° - 116°C. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in tolueen ontwikkelde een oranje-roodgekleurd beeld.

30

VOORBEELD XV

3,0 g van een mengsel van isomeren, en wel 3-[4-(diethylamino)benzoyl]-4-pyridinecarbonzuur en 4-[4-(diethylamino)benzoyl]-3-pyridinecarbonzuur in 30 ml azijnzuuranhydride werd op 40°C verwarmd. Nadat een oplossing was gevormd, voegde men 4,0 g 4,4'-dioctyldifenylamine toe, roerde het mengsel gedurende 7 uren en liet het vervolgens gedurende 40 uren staan. Men goot de verkregen oplossing in 100 ml ijs-water dat 76 ml geconcentreerd ammoniumhydroxide bevatte. Het produkt werd door extraheren opgenomen in 75 ml tolueen; de tolueenlaag werd afgescheiden, gedroogd boven watervrij calciumchloride en ingedampt, waarbij een olie achterbleef. Na kristalliseren

7908868

uit hexaan verkreeg men 2,8 g van een mengsel van de isomeren 3-[4-(diethylamino)fenyl]-3-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-c]pyridine-1(3H)-on en 1-[4-(diethylamino)fenyl]-1-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-c]pyridine-3(1H)-on in de vorm van een taankleurige vaste stof, smeltpunt 114° - 117°C.

5 Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in tolueen ontwikkelde een oranjegekleurd beeld.

VOORBEELD XVI

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 3,0 g van een isomerenmengsel van 3-[4-(diethylamino)benzoyl]-4-pyridinecarbonzuur en 4-[4-(diethylamino)benzoyl]-3-pyridinecarbonzuur, 1,7 g difenylamine en 30 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 1,4 g van een isomerenmengsel van 3-[4-(diethylamino)fenyl]-3-(difenylamino)furo[3,4-c]pyridine-1(3H)-on en 1-[4-(diethylamino)fenyl]-1-(difenylamino)furo[3,4-c]pyridine-3(1H)-on in de vorm van een licht-
15 oranje vaste stof, smeltpunt 135° - 141°C. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in tolueen ontwikkelde een oranjegekleurd beeld.

VOORBEELD XVII

2,6 g van een mengsel van isomeren 3-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-4-pyridinecarbonzuur en 4-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-3-pyridinecarbonzuur in 30 ml azijnzuuranhydride werd op 40°C verwarmd, waarna men 4,0 g 4,4'-dioctylfenylamine toevoegde. Het mengsel werd gedurende 3 uren bij kamertemperatuur geroerd en vervolgens in 100 ml ijs-water en 76 ml geconcentreerd ammoniumhydroxide gegoten, onder verkrijging van
25 5,7 g van een mengsel van isomeren 3-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-3-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-c]pyridine-1(3H)-on en 1-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-1-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-c]pyridine-3(1H)-on in de vorm van een rode vaste stof, smeltpunt 58° - 105°C. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in tolueen ont-
30 wikkelde een violetgekleurd beeld.

VOORBEELD XVIII

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,63 g 3-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-2-pyrazinecarbonzuur, 1,3 g 4,4'-bis(dimethylamino)difenylamine, 0,5 ml
35 pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 0,9 g 7-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-7{bis[4-(dimethylamino)fenyl]amino}furo[3,4-c]pyrazine-5(7H)-on in de vorm van een licht-oranjegekleurde vaste stof, smeltpunt 193,5° - 195°C (ontleding). Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in tolueen ontwikkelde een zwart beeld.

7908868.

VOORBEELD XIX

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,6 g 3-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-2-pyrazinecarbonzuur, 0,9 g difenylamine, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuur-
5 anhydride, verkreeg men 0,1 g 7-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-7-(difenylamino)furo[3,4-c]pyrazine-5(7H)-on, smeltpunt 189,5° - 191°C (ontleding). Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in toluen ontwikkelde een rood-bruingroen beeld.

VOORBEELD XX

10 Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 0,43 g 3-[4-(diethylamino)benzoyl]-2-pyrazinecarbonzuur, 0,34 g 4,4'-bis(dimethylamino)difenylamine, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 0,59 g 7-[4-(diethylamino)fenyl]-
7 bis-[4-(dimethylamino)fenyl]amino furo[3,4-b]pyrazine-5(7H)-on, smeltpunt
15 61° - 74°C. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in toluen ontwikkelde een rood-bruin beeld.

VOORBEELD XXI

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 0,5 g 3-[4-(diethylamino)benzoyl]-2-pyrazine-
20 carbonzuur, 0,38 g 4-isopropoxy-N-fenylaniline, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 0,6 g 7-[4-(diethylamino)fenyl]-7-[(4-isopropoxyfenyl)fenylamino]furo[3,4-b]pyrazine-5(7H)-on, smeltpunt 75° - 82°C. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in toluen ontwikkelde een oranje-bruin beeld.

25 VOORBEELD XXII

Een mengsel van 0,7 g 3-[4-(dimethylamino)benzoyl]-2-pyrazinecarbonzuur, 1,0 g 4,4'-dioctyldifenylamine en 7 ml azijnzuuranhydride werd gedurende 1 uur onder roeren in een warmwaterbad zachtjes verwarmd. Het produkt, 7-[4-(dimethylamino)fenyl]-7-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]-
30 pyrazine-5(7H)-on, werd geïsoleerd door kolomchromatografie in de vorm van een roestkleurige vaste stof, smeltpunt 158° - 168°C. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in toluen ontwikkelde een roodachtig-bruin beeld.

VOORBEELD XXIII

35 Een mengsel van 0,1 g 3-[4-(diethylamino)benzoyl]-2-pyrazinecarbonzuur, 0,1 g difenylamine en 2 ml azijnzuuranhydride werd gedurende enige uren verwarmd, waarna men het mengsel gedurende 3 uren liet staan. Het produkt, 7-[4-(diethylamino)fenyl]-7-(difenylamino)furo[3,4-b]pyrazine-5(7H)-on werd door kolomchromatografie geïsoleerd in de vorm van een licht-oranje

7908868

vaste stof, smeltpunt 140° - $140,2^{\circ}\text{C}$. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van dit produkt in toluen ontwikkelde een rood beeld.

VOORBEELD XXIV

5 Een mengsel van 0,15 g 3-[4-(diethylamino)benzoyl]-2-pyrazinecarbonzuur, 0,18 g 4,4'-dioctyldifenylamine en 3 ml azijnzuuranhydride werd gedurende 5 uren zachtjes verwarmd, waarna men het mengsel gedurende een nacht liet staan. Het produkt, 7-[4-(diethylamino)fenyl]-7-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]pyrazine-5(7H)-on, werd geïsoleerd door kolomchroma-
10 tografie, gevolgd door kristallisatie uit hexaan, onder verkrijging van een perzikkleurige vaste stof, smeltpunt 180° - 181°C . Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van dit produkt in toluen ontwikkelde een rood beeld.

VOORBEELD XXV

15 Een mengsel van 3,1 g 3-[4-(diethylamino)-2-methylbenzoyl]-2-pyrazinecarbonzuur, 3,1 g 4,4'-dioctyldifenylamine en 25 ml azijnzuuranhydride werd gedurende 3 uren in een warmwaterbad geroerd. Het reactiemengsel werd in water gegoten en de verkregen vaste stof werd verzameld en herkristalliseerd uit hexaan, onder verkrijging van 7-[4-(diethylamino)-2-methylfenyl]-
20 7-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]pyrazine-5(7H)-on in de vorm van een licht-taankleurige vaste stof, smeltpunt 180° - 187°C . Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van dit produkt in toluen ontwikkelde een violetgekleurd beeld.

VOORBEELD XXVI

25 Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 4,5 g van een isomerenmengsel van 2-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarbonzuur, 3,6 g 4-ethoxy-N-fenylaniline, 1 ml pyridine en 8 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 5,5 g 7-(1-ethyl-
30 2-methyl-3-indolyl)-7-[(4-ethoxyfenyl)fenylamino]furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on in de vorm van een taankleurige vaste stof, smeltpunt 122° - 129°C (ontleding). Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in toluen ontwikkelde een oranje beeld.

VOORBEELD XXVII

35 Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,6 g van een isomerenmengsel van 2-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarbonzuur, 2,0 g 4,4'-dioctyldifenylamine, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 0,9 g 7-(1-ethyl-

7908868

2-methyl-3-indolyl)-7-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on in de vorm van een licht-taankleurige stof, smeltpunt 187°C (ontleding). Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in toluen ontwikkelde een oranje beeld.

5

VOORBEELD XXVIII

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,6 g van een mengsel van isomeren 2-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarbonzuur, 1,1 g 4-(dimethylamino)-N-fenyl-
10 aniline, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 1,3 g 7-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-7-[4-(dimethylamino)fenyl]fenylamino}furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on in de vorm van een grijze vaste stof, smeltpunt 191° - 192°C (ontleding). Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in chloroform ontwikkelde een bruin beeld.

15

VOORBEELD XIX

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,6 g van een mengsel van de isomeren 2-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarbonzuur, 1,3 g 4,4'-bis-(dimethylamino)-
20 difenylamine, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 0,35 g 7-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-7-{bis[4-(dimethylamino)fenyl]amino}-furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on in de vorm van een witte, vaste stof, smeltpunt 205° - 206°C (ontleding). Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in chloroform ontwikkelde een bruin
25 beeld.

VOORBEELD XXX

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,6 g van een mengsel van de isomeren 2-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[(1-ethyl-2-
30 methyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarbonzuur, 0,95 g N-fenyl-n.toluidine, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 7-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-7-(m.tolylfenylamino)furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on in de vorm van een gele vaste stof, smeltpunt 178° - 190°C (ontleding). Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in
35 toluen ontwikkelde een oranje beeld.

VOORBEELD XXXI

Een mengsel van 4,5 g van een mengsel van de isomeren 2-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridinecarbonzuur en 3-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarbonzuur, 2,5 g difenylamine en 30 ml

7998868

azijnzuuranhydride werd gedurende 6,5 uren geroerd en vervolgens behandeld met 1 ml pyridine, waarna men het mengsel gedurende een nacht liet staan. Men goot het mengsel in 750 ml water en zuiverde het verkregen vaste produkt door kolomchromatografie, onder verkrijging van 7-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-7-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-5(7H)-on in de vorm van een licht-oranje vaste stof, smeltpunt 132,5° - 136°C. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in tolueen ontwikkelde een oranje beeld.

VOORBEELD XXXII

10 Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 1,6 g van een isomerenmengsel van 3-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-4-pyridinecarbonzuur en 4-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridinecarbonzuur, 0,9 g difenylamine, 0,5 ml pyridine en 6 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 1-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-
15 1-(difenylamino)furo[3,4-c]pyridine-3(1H)-on in de vorm van een visceuze olie. Een met zure klei of fenolhars in contact gebracht oplossing van het produkt in tolueen ontwikkelde een oranje beeld.

VOORBEELD XXXIII

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 3,1 g 3-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-
20 2-pyrazinecarbonzuur, 2,2 g 4-ethoxy-N-fenylaniline, 2 ml pyridine en 10 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 1,1 g 7-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-7-
] (4-ethoxyfenyl)fenylamino]furo[3,4-b]pyrazine-5(7H)-on in de vorm van een lichtbruine vaste stof, smeltpunt 120° - 135°C (ontleding). Een met zure
25 klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van het produkt in tolueen ontwikkelde een roodachtig-oranje beeld.

VOORBEELD XXXIV

Volgens een soortgelijke werkwijze als beschreven in Voorbeeld III, echter onder toepassing van 0,8 g 3-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-
30 2-pyrazinecarbonzuur, 1,0 g 4,4'-dioctyldifenylamine, 0,25 ml pyridine en 3 ml azijnzuuranhydride, verkreeg men 7-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-7-
[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]pyrazine-5(7H)-on in de vorm van een half-vaste stof. Een met zure klei of fenolhars in contact gebracht oplossing van het produkt in tolueen ontwikkelde een oranje beeld.

35 VOORBEELD XXXV

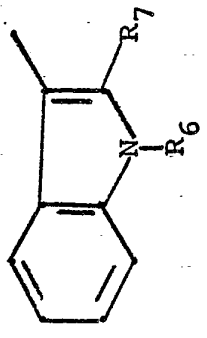
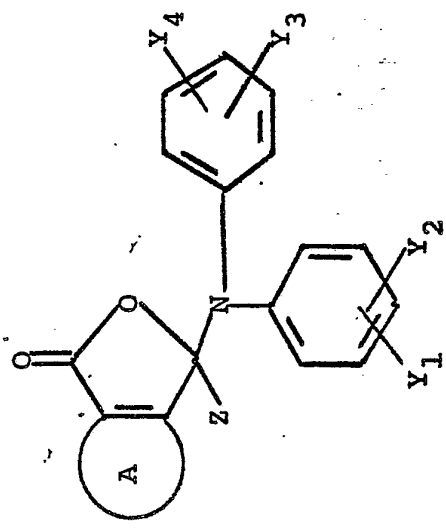
Een mengsel van 4 g 3-[(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyrazinecarbonzuur, 1,7 g difenylamine en 15 ml azijnzuuranhydride werd gedurende 1 uur bij kamertemperatuur en vervolgens gedurende 30 minuten onder zachtjes verwarmen geroerd. Het produkt, 7-(1-ethyl-2-methyl-3-indolyl)-

7-(difenylamino)furo[3,4-b]pyrazine-5(7H)-on werd door kolomchromatografie geïsoleerd in de vorm van een rode vaste stof, smeltpunt 98° - 100°C. Een met zure klei of fenolhars in contact gebrachte oplossing van dit produkt in toluen ontwikkelde een oranje beeld.

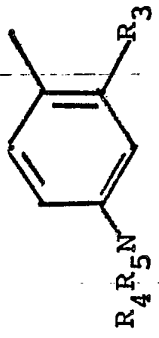
- 5 Volgens soortgelijke werkwijzen als beschreven in de bovenstaande voorbeelden, echter onder toepassing van de geschikte Z-CO-pyridinecarbonzuren volgens formule (9) en de geschikt gesubstitueerde diarylaminen volgens formule (10), verkrijgt men de in de onderstaande tabel aangegeven verbindingen volgens formule (1) (Voorbeelden XXXVI-LXV).

7908868

79088888



of



Z =

Voorbeeld	A	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
XXXVI		C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	-	H	4-C ₈ H ₁₇	H	4-C ₈ H ₁₇
XXXVII	"	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	CH ₃	-	-	H	4-C ₈ H ₁₇	H	4-arylalkyl ¹⁾
XXXVIII	"	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	-	-	H	H	H	3-CH ₃
5 XXXIX	"	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	-	H	H	H	4-NHSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ .p
.. XL	"	-	-	-	H	CH ₃	H	H	H	H smpt 172°-191°C
XLI	"	-	-	-	H	C ₆ H ₅	H	4-C ₈ H ₁₇	H	4-arylalkyl ¹⁾ smpt 128°-138°C
XLII	"	-	-	-	CH ₃	CH ₃	H	H	H	3-Cl smpt 184°-195°C
XLIII	"	-	-	-	n.C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H	4-NHSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ .p smpt 105°C
10 XLIV	"	-	-	-	n.C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	H	H	H smpt 163,7°-165°C

1) Afkomstig van geoctyleerd arylalkyl-difenylamine een door B.F. Goodrich Chemical Co. onder de naam "Good-rite Antiooxidant 3190" in de handel gebracht produkt.


Vervolg TABEL

Voorbeeld	A	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
XLV		C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	-	H	4-C ₈ H ₁₇	H	4-C ₈ H ₁₇
XLVI	"	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	CH ₃	-	-	H	4-C ₈ H ₁₇	H	4-aryllalkyl ¹⁾
XLVII	"	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	-	-	H	H	H	3-CH ₃
XLVIII	"	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	-	H	H	H	4-NHISO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ ·P
XLIX	"	-	-	-	H	CH ₃	H	H	H	H
L	"	-	-	-	H	C ₆ H ₅	H	4-C ₈ H ₁₇	H	4-aryllalkyl ¹⁾
LI	"	-	-	-	CH ₃	CH ₃	H	H	H	3-Cl
LII	"	-	-	-	n.C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H	4-NHISO ₂ C ₆ H ₅
LIII	"	-	-	-	n.C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	H	H	H
LIV		-	-	-	H	CH ₃	H	H	H	H
LV	"	n.C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	-	-	H	H	H	4-Br
LVI	"	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ O	CH ₃	CH ₃	-	-	2-Cl	4-Cl	2-Cl	4-Cl
LVII		(sec.C ₄ H ₉) ₂ N	sec.C ₄ H ₉	sec.C ₄ H ₉	sec.C ₄ H ₉	-	H	H	H	H
LVIII	"	Br	CH ₃	CH ₃	-	-	H	3-C ₄ H ₉ O	H	3-C ₄ H ₉
LIX	"	-	-	-	n.C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	3-C ₂ H ₅	5-C ₉ H ₁₉	3-C ₂ H ₅	5-C ₉ H ₁₉
LX		-	-	-	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₈	H	H	H	3-(CH ₃) ₃ C	
LXI	"	-	-	-	n.C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	H	4-n.C ₆ H ₁₃	H

1) Afkomstig van geoctyleerd aryllalkyl-difenylamine, door B.F. Goodrich Chemical Co. onder de naam

20 "Good-rite Antioxidant 3190" in de handel gebracht.

Vervolg TABELL

Voorbeeld	A	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
LXII		-	-	-	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	4-NHCOC ₄ H ₉
LXIII	"	-	-	-	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	4-NH ₂
LXIV.	"	H	CH ₃	CH ₃	-	-	H	H	H	4-CH(CH ₂ C ₆ H ₅) CH ₃
LXV	"	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	-	H	2-Cl	H	4-F

VOORBEELD LXVI

Een oplossing van 1,46 g van de kleurvormer van Voorbeeld XXVIII in 60 ml isopropylbifenyk en een oplossing van 5 g carboxymethylcellulose in 200 ml water werden gemengd en geëmulgeerd door snel roeren. De gewenste
5 deeltjesgrootte (5 micron) werd met behulp van een microscoop vastgesteld. Aan de emulsie werd een oplossing van 15 g varkenshuidgelatine in 120 ml water toegevoegd. De pH werd met 10 %'s waterig natriumhydroxide onder snel roeren op een waarde van 6,5 gebracht, en na de geleidelijke toevoeging van 670 ml water van 50°C, werd de pH met 10 %'s waterig azijnzuur onder
10 voortgezet snel roeren op een waarde van 4,5 ingesteld. Na 5 minuten werd het mengsel afgekoeld tot 15°C, behandeld met 10 g 25 %'s waterig glutaraldehyde en gedurende 15 minuten snel geroerd. De verkregen dispersie van microcapsules werd gedurende een nacht langzamer geroerd, verdund met water tot 1120 g en als deklaag met een dikte van circa 0,0038 cm aangebracht op
15 vellen wit schrijfmachinepapier. De vellen werden aan de lucht gedroogd. Op ontvangervellen, die bekleed waren met fenolhars of zure klei, bracht men met een schrijfmachine duplikaat-afbeeldingen aan. De kleurvormer van Voorbeeld XXVIII gaf op beide typen ontvangervellen een bruin beeld.

VOORBEELD LXVII

20 Men bereidde een dispersie van de kleurvormer van Voorbeeld XXVIII in polyvinylalcohol door een mengsel van 2,0 g van de kleurvormer, 3,7 g water, 8,6 g 10 %'s waterige polyvinylalcohol en 10 g maalkorrels van zirconium gedurende 1 uur te schudden in een verfschudmachine. Men bereidde een dispersie van bisfenol-A in polyvinylalcohol door een mengsel van 9,8 g
25 bisfenol-A, 18,2 g water, 42 g 10 %'s waterige polyvinylalcohol en 70 ml maalkorrels van zirconium te schudden. Het bekledingsmengsel werd bereid door 2,1 g van de polyvinylalcoholdispersie van de kleurvormer te mengen met 47,9 g van de polyvinylalcoholdispersie van bisfenol-A. Het bekledingsmengsel werd (in dikten van circa 0,0076 cm en circa 0,0038 cm) aangebracht
30 op witte mimeo-papiervellen; de vellen werden bij kamertemperatuur gedroogd. Door de beklede vellen in contact te brengen met een op een temperatuur tussen 110°C en 150°C verhitte stift, werd een purpergekleurd beeld verkregen.

Conclusies.

- 26 -

1. Furopyridinonen en furopyrazinonen volgens formule (1), waarin A een tweewaardige groep met de formule (2), (3), (4), (5) of (6) voorstelt; elk der symbolen Y_1 , Y_2 , Y_3 en Y_4 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, een waterstofatoom, een halogeenatoom, een lage alkoxygroep, een alkylgroep
5 met 1 - 9 koolstofatomen, een fenyl-lage alkylgroep of een groep $-NR_1R_2$ voorstelt, in welke laatste groep R_1 een waterstofatoom of een lage alkylgroep en R_2 een waterstofatoom, een lage alkylgroep, een lage alkanoyl-groep, een fenylsulfonylgroep of een door laag-alkyl gesubstitueerde fenylsulfonylgroep is; Z een eenwaardige groep met de formule (7) of (8) voor-
10 stelt; R_3 een waterstofatoom, een lage alkylgroep, een lage alkoxygroep, een halogeenatoom of een di(laag alkyl)aminogroep voorstelt; R_4 een lage alkylgroep voorstelt; R_5 een lage alkylgroep of een benzylgroep voorstelt; R_6 een waterstofatoom of een niet-tertiaire alkylgroep met 1 - 18 koolstofatomen voorstelt; en R_7 een waterstofatoom, een fenylgroep of een niet-
15 tertiaire lage alkylgroep voorstelt.
2. Verbindingen volgens conclusie 1, waarin A een groep met de formule (2) of een groep met de formule (5) voorstelt.
3. Verbindingen volgens conclusie 1 of 2, waarin Z een groep met de formule (7), R_3 een waterstofatoom of een lage alkylgroep en elk der sym-
20 bolen R_4 en R_5 een lage alkylgroep voorstelt.
4. Verbindingen volgens conclusie 1 of 2, waarin Z een groep met de formule (8) voorstelt en Y_1 en Y_3 beide waterstof zijn.
5. Verbindingen volgens conclusies 1 - 3, waarin Y_1 en Y_3 beide waterstof zijn.
- 25 6. Verbindingen volgens conclusies 1 - 5, waarin elk der symbolen Y_2 en Y_4 , die gelijk of verschillend kunnen zijn, een waterstofatoom of een alkylgroep met 1 - 9 koolstofatomen voorstelt.
7. 7-[4-Dimethylamino)fenyl]-7-(difenylamino)furo[3,4-b]-5-(7H)-on.
8. 5-[4-(dimethylamino)fenyl]-5-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-
30 7(5H)-on.
9. 7-[4-(Dimethylamino)fenyl]-7-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]-amino]furo[,34-b]pyridine-5(7H)-on.
10. 5-[4-(Dimethylamino)fenyl]-5-[bis(4-octylfenyl)amino]furo[3,4-b]-pyridine-7(5H)-on.
- 35 11. 7-[4-(Diethylamino)-2-methylfenyl]-7-[bis(4-octylfenyl)amino]furo-[3,4-b]pyridine-5(7H)-on.
12. 5-[4-(Diethylamino)-2-methylfenyl]-5-[bis(4-octylfenyl)amino]furo-[3,4-b]pyridine-7(5H)-on.
13. 7-(1-Ethyl-2-methyl-3-indolyl)-7-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-

7908868

5(7H)-on.

14. 5-(1-Ethyl-2-methyl-3-indolyl)-5-(difenylamino)furo[3,4-b]pyridine-7(5H)-on.

15. 7-(1-Ethyl-2-methyl-3-indolyl)-7-[bis(4-octylfenyl)amino]furo-
5 [3,4-b]pyridine-5(7H)-on.

16. 5-(1-Ethyl-2-methyl-3-indolyl)-5-[bis(4-octylfenyl)amino]furo-
[3,4-b]pyridine-7(5H)-on.

17. Werkwijze ter bereiding van nieuwe furopyridinonen en furopyrazi-
nonen, met het kenmerk dat men een carbonzuur volgens formule (9) omzet met
10 (1) een diarylamine volgens formule (10) in aanwezigheid van het anhyride
van een alkaancarbonzuur met 2 - 5 koolstofatomen, of met (2) thionylchloride,
fosforoxychloride, fosfortrichloride of fosforpentachloride en het
door omzetting met het chloride verkregen produkt omzet met een diarylamine
volgens formule (9) in aanwezigheid van een organische base.

15 18. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat men als anhyride
van een alkaancarbonzuur met 2 - 5 koolstofatomen azijnzuuranhyride ge-
bruikt.

19. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat men als anorga-
nisch zuurchloride thionylchloride en als organische base het diarylamine,
20 pyridine of ureum gebruikt.

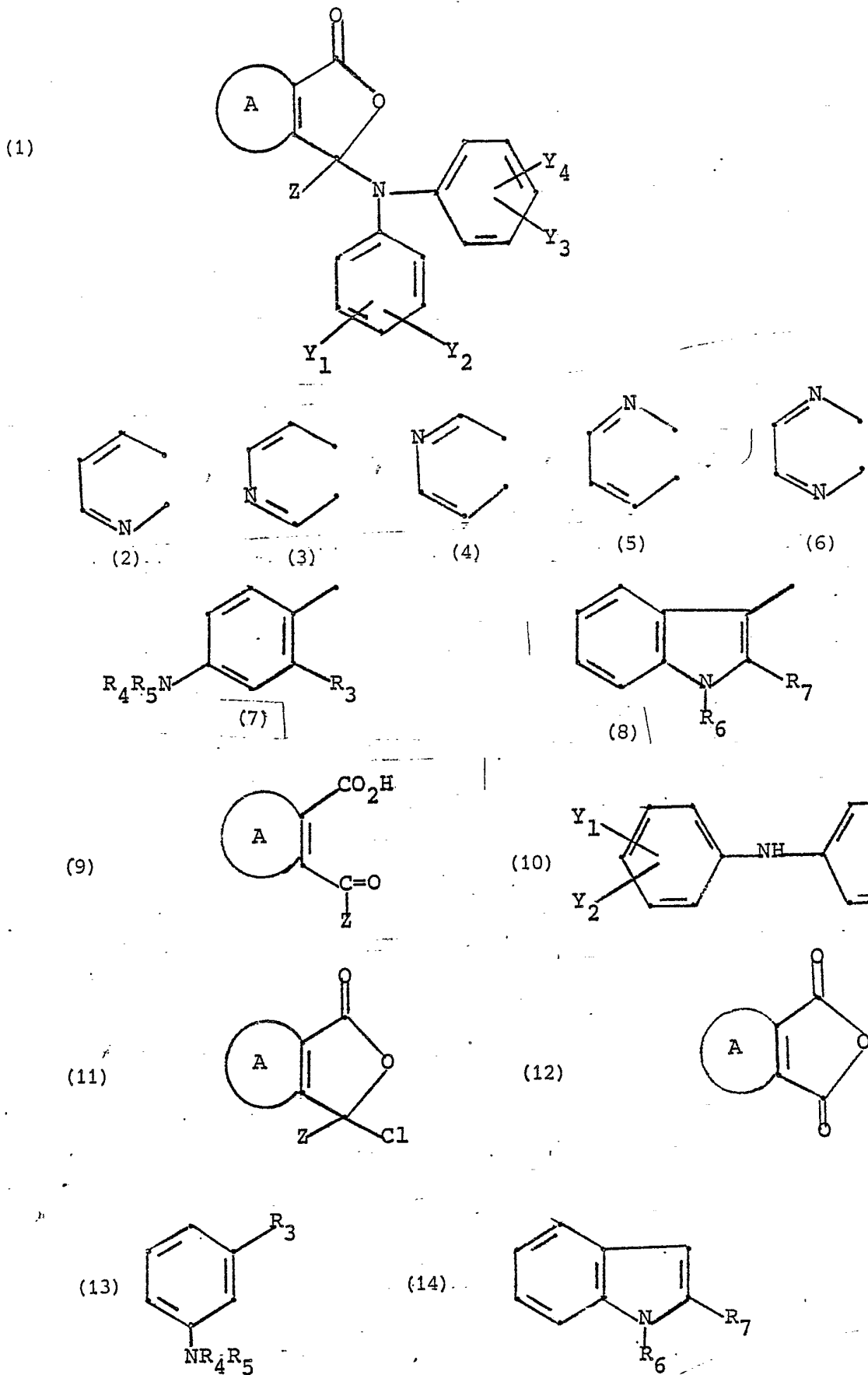
20. Drukgevoelig duplicieersysteem zonder carbonpapier en thermisch mar-
keersysteem, met het kenmerk dat het systeem een verbinding volgens conclu-
sies 1 - 16 als kleurvormend materiaal bevat.

21. Drukgevoelig duplicieersysteem zonder carbonpapier volgens conclusie
25 20, gekenmerkt door een dragervel dat aan één zijde bekleed is met een laag
door druk breekbare microcapsules die een vloeibare oplossing van het kleur-
vormende materiaal bevatten.

22. Thermisch markeersysteem volgens conclusie 20, gekenmerkt door een
dragervel dat aan één zijde bekleed is met een laag die een mengsel van
30 het kleurvormende materiaal en een zure ontwikkelaar bevat, een en ander
zodanig dat door toepassing van warmte een markeringsvormende reactie tussen
het kleurvormende materiaal en de zure ontwikkelaar wordt bewerkstelligd.

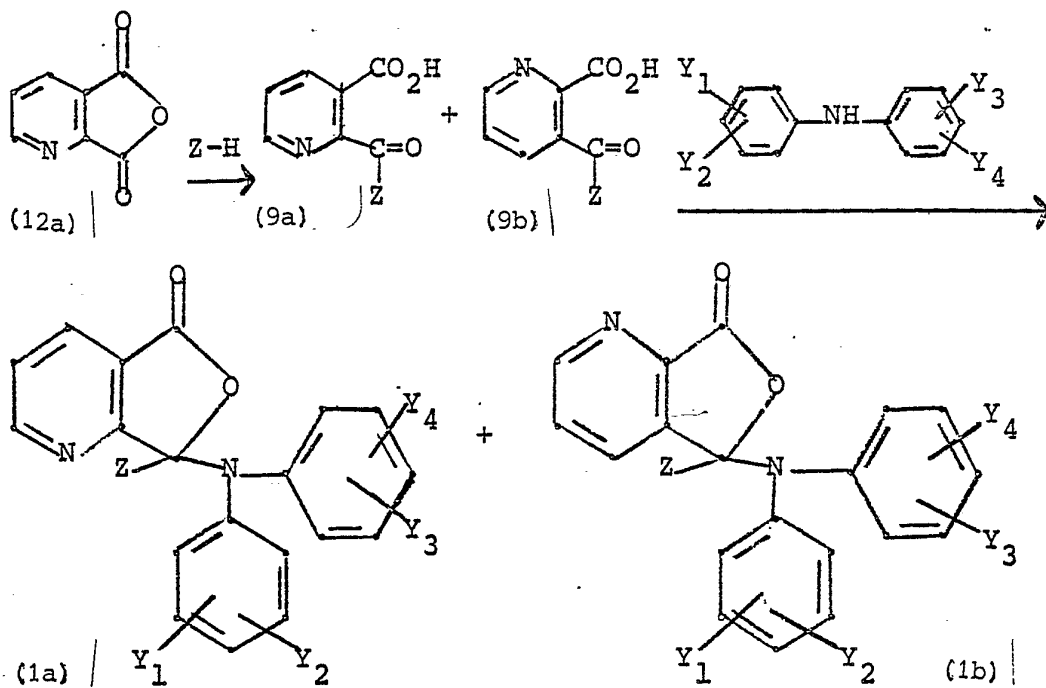
7908868

Sterling Drug Inc. te New York, New York,
Verenigde Staten van Amerika

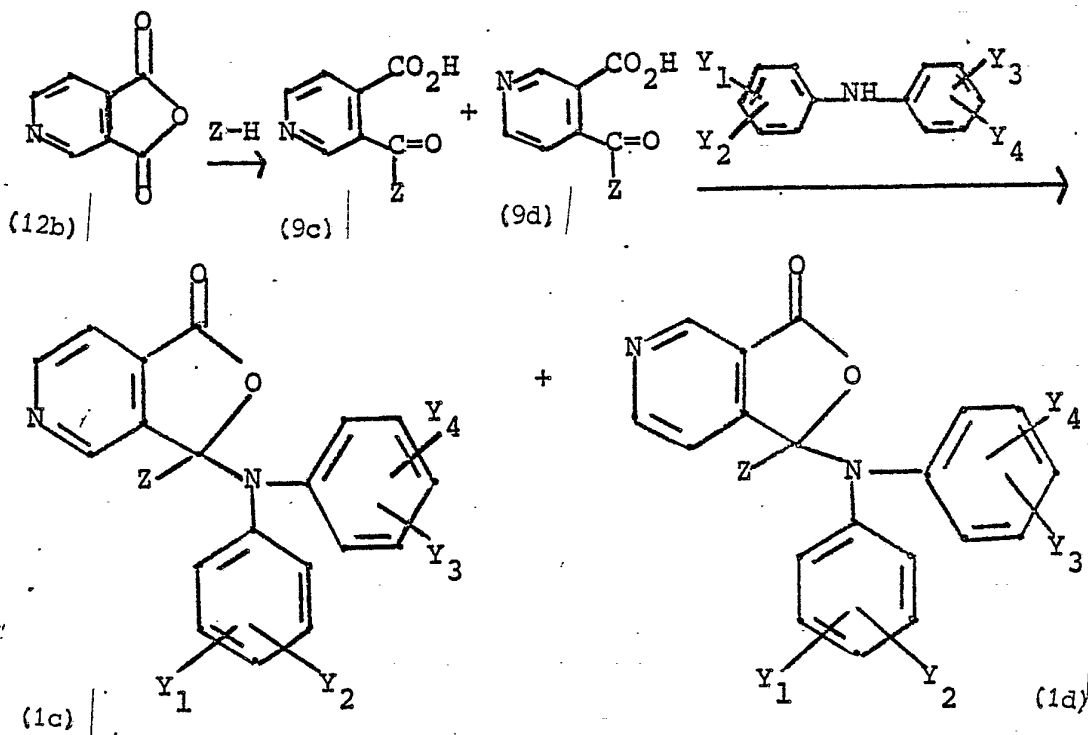


7908868

REACTIESCHEMA A



REACTIESCHEMA B



7908868