



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: C 07 D 491/048
B 41 M 5/12

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

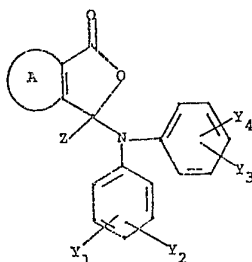
12 FASCICULE DU BREVET A5

11 645 112

<p>21 Numéro de la demande: 10974/79</p> <p>22 Date de dépôt: 11.12.1979</p> <p>30 Priorité(s): 11.12.1978 US 968082 14.06.1979 US 048534</p> <p>24 Brevet délivré le: 14.09.1984</p> <p>45 Fascicule du brevet publié le: 14.09.1984</p>	<p>73 Titulaire(s): Sterling Drug Inc., New York/NY (US)</p> <p>72 Inventeur(s): Schmidt, Paul Joseph, Sharonville/OH (US) Hung, William Mo-Wei, Cincinnati/OH (US)</p> <p>74 Mandataire: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	---

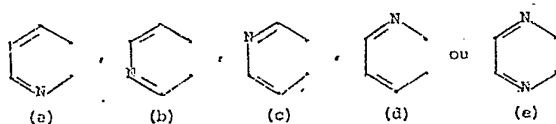
54 Furopyridinones et furopyrazinones substituées et leur utilisation dans le domaine de la reproduction d'images.

57 On décrit des furopyridinones et furopyrazinones substituées de formule



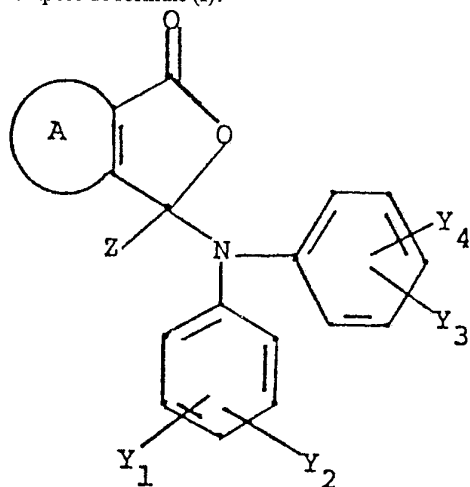
Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 sont divers substituants, Z est un radical monovalent de type aniline ou indole, qui sont utilisables comme agents générateurs de couleur dans des produits de duplication sans carbone sensibles à la pression et des produits de marquage thermique.

dans laquelle A est un radical divalent de formules

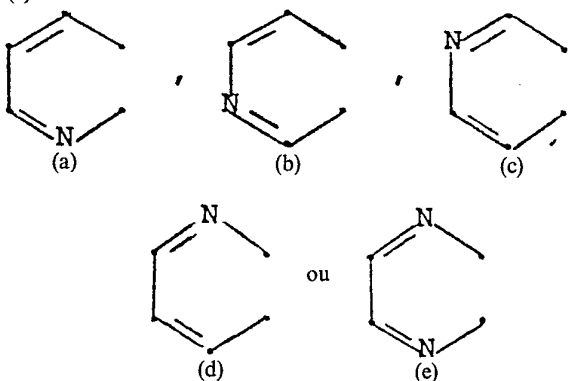


REVENDEICATIONS

1. Composé de formule (I):



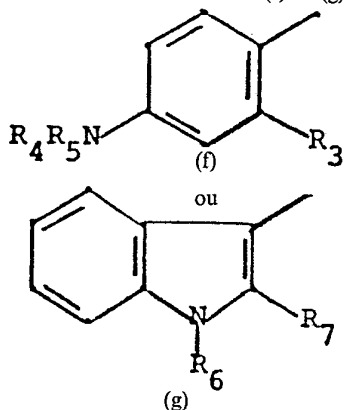
dans laquelle A est un radical divalent de formule (a), (b), (c), (d) ou (e):



formules dans lesquelles

Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 , identiques ou différents, sont des atomes d'hydrogène ou d'halogène, ou des groupements alcoxy inférieur, alkyle ayant de 1 à 9 atomes de carbone, phénylalkyle inférieur ou NR_1R_2 , où R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur et R_2 est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur, alcanoyl inférieur, phénylsulfonyl ou (alkyl inférieur)phénylsulfonyl;

Z est un radical monovalent de formule (f) ou (g):



formules dans lesquelles

R_3 est un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou alcoxy inférieur, un atome d'halogène ou un groupement di(alkyl inférieur)amino;

R_4 est un groupement alkyle inférieur;

R_5 est un groupement alkyle inférieur ou benzyle;

R_6 est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle non tertiaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et

R_7 est un atome d'hydrogène ou un groupement phényle ou alkyle inférieur non tertiaire.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que A a la formule (a) ou (d).

3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que Z a la formule (f), R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur, R_4 et R_5 sont chacun un groupement alkyle inférieur et Y_1 et Y_3 sont chacun un atome d'hydrogène.

4. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que Z a la formule (g) et Y_1 et Y_3 sont chacun un atome d'hydrogène.

5. Composé selon la revendication 3, caractérisé en ce que Y_2 et Y_4 , identiques ou différents, sont des atomes d'hydrogène ou des groupements alkyle ayant de 1 à 9 atomes de carbone.

6. 7-[4-(Diméthylamino)phényl]-7-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one selon la revendication 1.

7. 5-[4-(Diméthylamino)phényl]-5-[bis(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one selon la revendication 1.

8. 7-(1-Ethyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one selon la revendication 1.

9. 5-(1-Ethyl-2-méthyl-3-indolyl)-5-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one selon la revendication 1.

10. Produit de duplication sans carbone sensible à la pression ou produit de marquage thermique, caractérisé en ce qu'il contient une substance génératrice de couleur contenant un composé selon l'une des revendications 1 à 9.

30

Cette invention concerne des furopyridinones et des furo-pyrazinones utiles comme formateurs de couleur dans des systèmes de reproduction sans papier carbone sensibles à la pression, des produits de reproduction sensibles à la pression et des produits de marquage thermique les contenant.

35

On sait que plusieurs catégories de composés organiques ayant des types structuraux très diversifiés sont utiles comme formateurs de couleur dans des systèmes de reproduction sans papier carbone. Parmi les catégories les mieux connues, citons les phénothiazines, par exemple le bleu de benzoyleucométhylène; les fluoranes, par exemple le 2'-anilino-6'-diéthylaminofluorane; les phtalides, par exemple la lactone du violet cristallisé, et divers autres types de formateurs de couleur couramment utilisés dans les systèmes de reproduction sans carbone commercialisés. Des exemples types de ces nombreux systèmes décrits dans la technique antérieure sont ceux des brevets des E.U.A. Nos 2712507, 2800457, 28041289. Un grand nombre des formateurs de couleur de la technique antérieure présentent cependant un ou plusieurs inconvénients, comme un faible pouvoir tinctorial, une faible stabilité à la lumière, une faible résistance à la sublimation et une faible solubilité dans les solvants organiques courants.

45

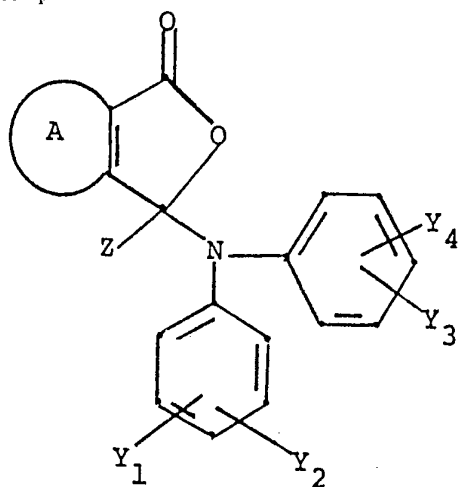
Le brevet des E.U.A. N° 3775424 et le brevet belge N° 412406 décrivent des furopyridinones et des furopyrazinones pour des matériaux d'enregistrement sensibles à la pression, et le brevet belge N° 862217 décrit une série de phtalides utilisables comme agents formateurs de couleur dans des systèmes de reproduction sans carbone sensibles à la pression, des systèmes de marquage thermique et des systèmes de reproduction hectographiques.

50

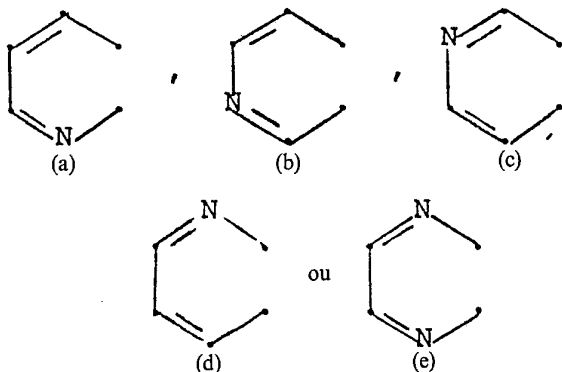
La présente invention concerne une série de 7-(et 5-)(2- R_3 -4- NR_4R_5 -phényl) ou (1- R_6 -2- R_7 -3-indolyl)-7-(et 5-)(Y_1 - Y_2 -phényl)-(Y_3 - Y_4 -phényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-[et 7-(5H)-]ones, de 3-(et 1-)(2- R_3 -4- NR_4R_5 -phényl) ou (1- R_6 -2- R_7 -3-indolyl)-3-(et 1-)(Y_1 - Y_2 -phényl)(Y_3 - Y_4 -phényl)amino]furo-[3,4-c]-pyridine-1-(3H)-[et 3(1H)-]ones et de 7-(2- R_3 -4- NR_4R_5 -phényl) ou (1- R_6 -2- R_7 -3-indolyl)-7-[(Y_1 - Y_2 -phényl)(Y_3 - Y_4 -phényl)amino]furo-[3,4-b]-pyrazine-5-(7H)-ones, qui sont utilisables comme agents formateurs de couleur dans des produits de reproduction sans carbone sensibles à la pression et dans des produits de marquage thermique. Les compo-

sés donnent des images colorées ayant un pouvoir tinctorial bon à excellent; ils possèdent une résistance élevée à la sublimation, une solubilité améliorée dans les solvants organiques courants, et ont l'avantage particulier d'avoir une excellente stabilité à la lumière.

Les composés de l'invention ont la formule I:



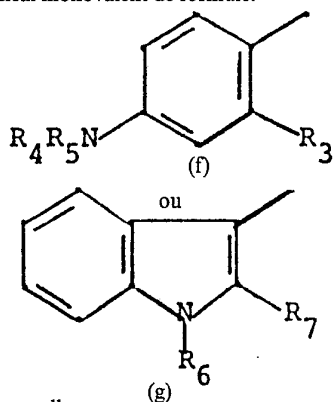
dans laquelle A est un radical divalent de formule;



formules dans lesquelles

Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 , identiques ou différents, sont des atomes d'hydrogène ou d'halogène, ou des groupements alcoxy inférieur, alkyle ayant de 1 à 9 atomes de carbone, phénylalkyle inférieur ou NR_1R_2 , où R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur et R_2 est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur, alcanoylé inférieur, phénylsulfonylé ou (alkyl inférieur)phénylsulfonylé;

Z est un radical monovalent de formule:



formules dans lesquelles

R_3 est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle inférieur, alcoxy inférieur, un atome d'halogène ou un groupement di(alkyl inférieur)amino;

R_4 est un groupement alkyle inférieur;

R_5 est un groupement alkyle inférieur ou benzyle;

R_6 est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle non tertiaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et

R_7 est un atome d'hydrogène ou un groupement phényle ou alkyle inférieur non tertiaire.

De préférence, A a la formule (a) ou (d) et Z a la formule (f) ci-dessus. Les composés préférés dans ce groupe particulier de composés sont les suivants:

7-[4-(diméthylamino)phényl]-7-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one;

5-[4-(diméthylamino)phényl]-5-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one;

7-[4-(diméthylamino)phényl]-7-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4]-pyridine-5-(7H)-one;

5-[4-(diméthylamino)phényl]-5-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one;

7-[4-(diméthylamino)-2-méthylphényl]-7-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one;

5-[4-(diméthylamino)-2-méthylphényl]-5-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one;

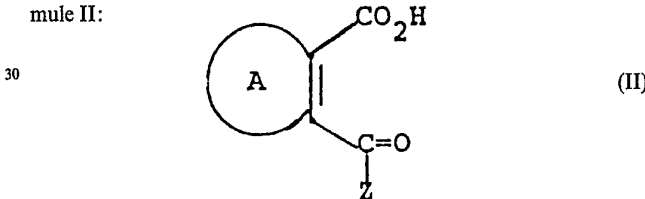
7-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one;

5-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one;

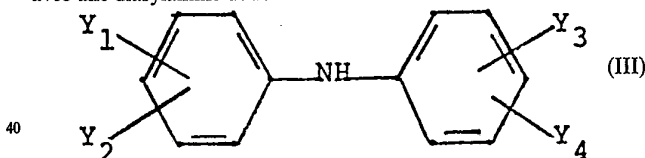
7-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one, et

5-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-5-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one.

On peut préparer les composés de formule I ci-dessus par un procédé qui consiste à faire réagir un acide pyridinecarboxylique de formule II:



avec une diarylamine de formule III:



en présence d'un anhydride d'acide alcanoïque ayant de 2 à 5 atomes de carbone, A, Z, Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 dans les formules II et III étant tels que définis précédemment.

On peut également obtenir les composés de formule I en faisant réagir un acide pyridinecarboxylique de formule II avec le chlorure de thionyle, l'oxychlorure de phosphore, le trichlorure de phosphore ou le pentachlorure de phosphore, puis en faisant réagir le produit résultant avec une diarylamine de formule III en présence d'une base organique, les groupements A, Z, Y_1, Y_2, Y_3 et Y_4 dans les formules II et III étant tels que définis précédemment.

L'invention concerne également un produit de duplication sans carbone sensible à la pression ou un produit de marquage thermique, contenant une substance génératrice de couleur comprenant un composé de formule I comme décrit précédemment. Un mode de réalisation particulier réside dans une feuille de transfert sensible à la pression, conçue pour être utilisée avec une feuille réceptrice comportant une couche acceptrice d'électrons, comprenant une feuille support revêtue sur un côté d'une couche de microcapsules pouvant se briser sous pression, lesdites microcapsules contenant une solution liquide d'une substance génératrice de couleur comprenant au moins un composé de formule I. Un autre mode de réalisation réside dans un matériau d'enregistrement réagissant à la chaleur, comportant une feuille support revêtue d'un côté d'une couche contenant un mélange contenant au moins un composé générateur de couleur de formule I et un révélateur acide, de sorte que l'application de chaleur produira une réaction de formation de marque entre le composé générateur de couleur et le révélateur acide.

Tel qu'utilisé ici, le terme halo désigne le chlore, le fluor, le brome ou l'iode. Le chlore est le substituant halogéné préféré en raison de son prix relativement faible et de la facilité de préparation des intermédiaires chlorés nécessaires, et du fait que les autres halogènes ne présentent pas d'avantages particuliers par rapport au chlore. Cependant, les autres halogènes susmentionnés sont également satisfaisants. Les expressions alkyle inférieur, alcoxy inférieur et di(alkyle inférieur)amino désignent des groupements acycliques saturés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, en chaîne droite ou ramifiée; à titre d'exemple, les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, s-butyle, isobutyle, t-butyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, s-butoxy, isobutoxy, t-butoxy, diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, dipropylamino, dibutylamino, isobutylméthylamino, di-t-butylamino, etc.

L'expression alcanoyloxy inférieur désigne des groupements acyle acycliques saturés ayant de 1 à 5 atomes de carbone, qui peuvent être à chaîne droite ou ramifiée; à titre d'exemple, les groupements formyle, acétyloxy, propionyle, butyryloxy, isobutyryloxy, valéryloxy, 2-méthylbutyryloxy, isovaléryloxy, pivaloyloxy, etc.

L'expression phényl-alkyle inférieur comprend les groupements benzyle, 2-phényléthyle, 2-phénylpropyle, 3-phénylpropyle, 1-phénylbutyle, 2,2-diméthyl-2-phényléthyle, etc. Si on le désire, le groupement phényle peut comporter un substituant alkyle inférieur ou alcoxy inférieur.

Telle qu'utilisée ici, l'expression alkyle ayant de 1 à 9 atomes de carbone désigne 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, isohéptyle, octyle, isooctyle, 2-éthylhexyle, nonyle, 3-éthylheptyle, etc.

L'expression alkyle non tertiaire ayant de 1 à 18 atomes de carbone comprend, en plus des groupements alkyle susmentionnés ayant de 1 à 9 atomes de carbone, à l'exclusion évidemment de tout groupement alkyle tertiaire, les radicaux hydrocarbonés aliphatiques à chaîne droite ou ramifiée, monovalents et saturés, comme les groupements n-décyle, n-undécyle, n-tridécyle, n-dodécyle, n-tétradécyle, n-pentadécyle, n-hexadécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle, 1,3,5-triméthylhexyle, 1,5-diméthyl-4-éthylhexyle, 5-méthyl-2-butylhexyle, 2-propylnonyle, 2-butyloctyle, 2-pentylnonyle, 1,2-diméthyltétradécyle, etc.

Les anhydrides des acides alcanoyloxy en C₂-C₅ comprennent les anhydrides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique, isovalérique, α-méthylbutyrique, pivalique, etc.

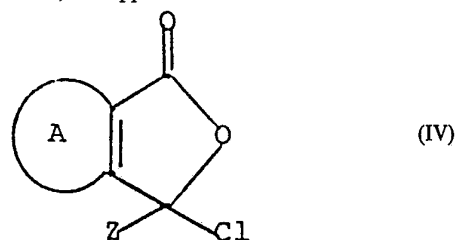
On préfère l'anhydride acétique en raison de son faible prix et de sa réactivité élevée. Cependant, les autres anhydrides susmentionnés sont également satisfaisants.

Dans la pratique courante du premier procédé décrit ci-dessus, on fait réagir des quantités approximativement équimolaires de l'acide pyridinecarboxylique de formule II et de la diarylamine de formule III, en présence d'un anhydride d'acide alcanoyloxy ayant de 2 à 5 atomes de carbone, comme l'anhydride acétique, avec ou sans diluant inerte, à une température d'environ 0 à 100°C, pendant environ 10 min à 72 h. La réaction est généralement effectuée en l'absence d'un diluant inerte, à environ 20-50°C, pendant environ 0,5 à 2 h. Le produit ainsi obtenu peut être séparé 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, comme un alcool inférieur ou un hydrocarbure de poids moléculaire inférieur, par exemple l'alcool isopropylique ou l'hexane, ou un mélange de ceux-ci, pour effectuer la précipitation du produit. Ou bien, le mélange réactionnel peut être versé dans une base aqueuse, comme de l'hydroxyde d'ammonium, de l'hydroxyde de sodium, du carbonate de sodium ou du bicarbonate de sodium dilués, et le produit peut être extrait avec un solvant organique comme le benzène ou le toluène, puis on évapore le solvant organique pour obtenir le produit sous la forme d'un résidu. Une fois le produit isolé, on peut

le purifier par des moyens classiques comme la trituration ou la recristallisation dans un solvant approprié.

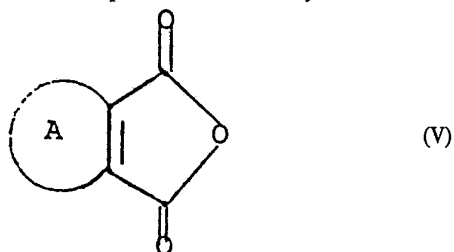
Dans la réaction précédente, la diarylamine de formule III sert de catalyseur basique. Cependant, si on le désire, on peut utiliser une base organique supplémentaire comme la pyridine, la collidine, les trialkylamines inférieures, l'urée, etc. Habituellement, on préfère la pyridine et l'urée.

Dans la pratique courante du second procédé décrit précédemment, on peut préparer un composé de formule I en deux étapes qui consistent, premièrement, à faire réagir un acide pyridinecarboxylique de formule II avec un excès d'un chlorure d'acide minéral comme le chlorure de thionyle, l'oxychlorure de phosphore, le trichlorure de phosphore ou le pentachlorure de phosphore, avec ou sans diluant inerte comme le benzène, le toluène, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane ou le N,N-diméthylformamide, à 20-80°C, pendant environ 0,5 à 2 h, puis à faire réagir le produit résultant qui, bien que n'ayant pas été isolé, est supposé être un chlorure de formule IV:

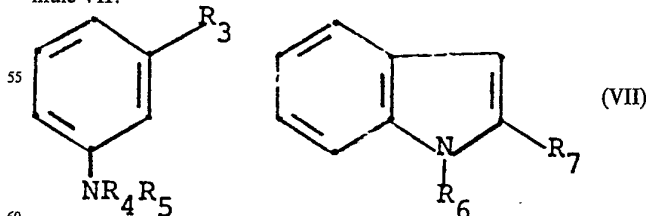


dans laquelle A et Z sont tels que définis précédemment, avec une diarylamine de formule III ci-dessus, dans un solvant inerte, en présence d'une base organique comme la pyridine, la collidine, une trialkylamine inférieure ou l'urée, à une température de 0 à 80°C, pendant environ 1 à 48 h. Le produit peut être isolé et purifié de façon classique.

Les acides pyridinecarboxyliques et les acides pyrazinecarboxyliques de formule II ci-dessus qui sont nécessaires comme substances de départ dans la préparation des produits finals de formule I sont connus de manière générale; voir par exemple la description des brevets E.U.A. Nos 3936564 et 3775424, et les publications de brevets japonais Nos 73/8727, 73/3205 et 73/8729. Les acides pyridinecarboxyliques et pyrazinecarboxyliques qui sont nouveaux peuvent être préparés selon les modes opératoires décrits pour la préparation des composés connus, c'est-à-dire par réaction d'un anhydride de formule V:



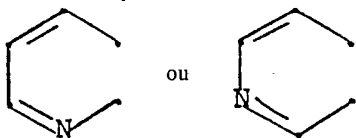
avec une aniline appropriée de formule VI ou un indole de formule VII:



dans lesquelles A, R₃, R₄, R₅, R₆ et R₇ sont tels que définis précédemment, en présence d'un acide de Lewis, par exemple le chlorure d'aluminium ou de zinc, et en présence d'un diluant comme le benzène, le chlorobenzène ou l'o-dichlorobenzène, à une température d'environ 0 à 100°C. La réaction est commodément effectuée dans le benzène en présence de chlorure d'aluminium, à environ 0,25°C. Les indoles plus réactifs de formule VII peuvent réagir avec les anhydrides de formule V en l'absence d'acide de Lewis, en chauffant simple-

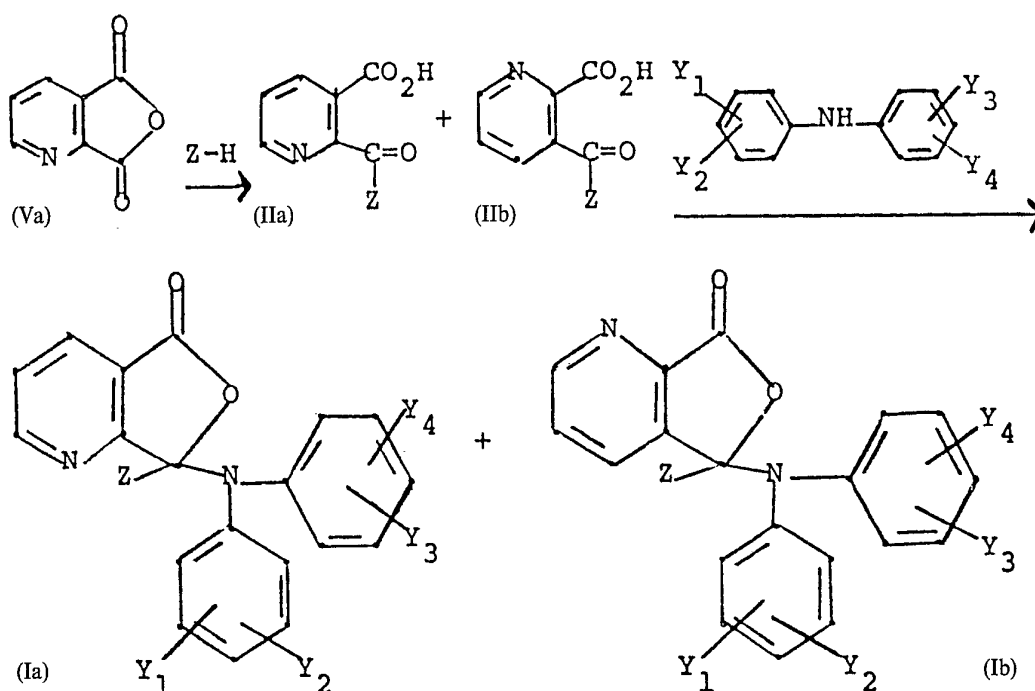
ment les réactifs ensemble dans un solvant inerte à environ 80-150°C.

On verra évidemment que la réaction des anhydrides asymétriques de formule V, dans laquelle A est:

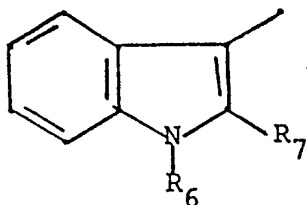


avec une aniline de formule VI ou un indole de formule VII peut donner des isomères ou un mélange d'isomères d'acides Z-CO-pyridinecarboxyliques (formule II). Par exemple, la réaction de l'anhydride 2,3-pyridinedicarboxylique (formule Va ci-dessous) avec une aniline ou un indole de formule VI ou VII (Z-H ci-dessous) produira soit un acide 2-(Z-CO)-3-pyridinecarboxylique de formule IIa, soit un acide 3-(Z-CO)-2-pyridinecarboxylique (formule IIb), ou leurs mélanges. On verra évidemment que le rapport des isomères obtenus dépendra des diverses conditions de réaction comme la température, le solvant, le catalyseur et la solubilité relative des isomères dans le

milieu réactionnel. Habituellement, quand on l'effectue comme décrit ici, la réaction donne un mélange d'isomères, l'acide 2-(Z-CO)-3-pyridinecarboxylique de formule IIa prédominant dans le produit isolé. Si on le désire, le mélange d'acides Z-CO-pyridinecarboxyliques isomères peut être séparé par des moyens classiques comme la précipitation sélective à des pH différents, la cristallisation fractionnée ou la chromatographie, et l'on peut ensuite faire réagir chacun des isomères IIa et IIb séparés avec une diarylamine appropriée de formule III pour obtenir une furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one de formule Ia et une furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one de formule Ib, respectivement. On préfère cependant, de façon générale, simplement faire réagir le mélange isolé d'acides Z-CO-pyridinecarboxyliques isomères de formules IIa et IIb avec une diarylamine pour obtenir un mélange isomère de furopyridinones de formules Ia et Ib que l'on peut séparer par des moyens classiques, si on le désire. Cependant, comme les deux isomères sont utilisables comme agents formateurs de couleur, il est avantageux sur le plan économique d'utiliser simplement le mélange dans la mise en œuvre de cette invention.



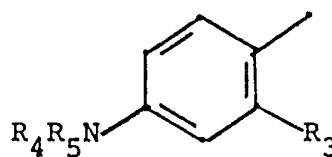
On a trouvé, en général, que la réaction de l'anhydride 2,3-pyridinedicarboxylique avec un indole de formule VII, de la manière décrite ici, donne un mélange d'isomères de formules IIa et IIb, où Z est:



dans lequel l'isomère IIa prédomine dans le produit isolé d'un facteur supérieur à environ 7. En outre, on a observé que l'isomère le plus abondant (c'est-à-dire IIa) est également le plus réactif. En conséquence, la réaction ultérieure du mélange isomère de IIa et IIb avec une diarylamine de formule III donnera presque exclusivement la furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one (formule Ia), l'isomère Ib n'étant observé qu'à l'état de traces.

La réaction de l'anhydride 2,3-pyridinedicarboxylique avec une aniline de formule VI, selon les modes opératoires décrits ici, donne également un mélange d'isomères de formules IIa et IIb, Z étant:

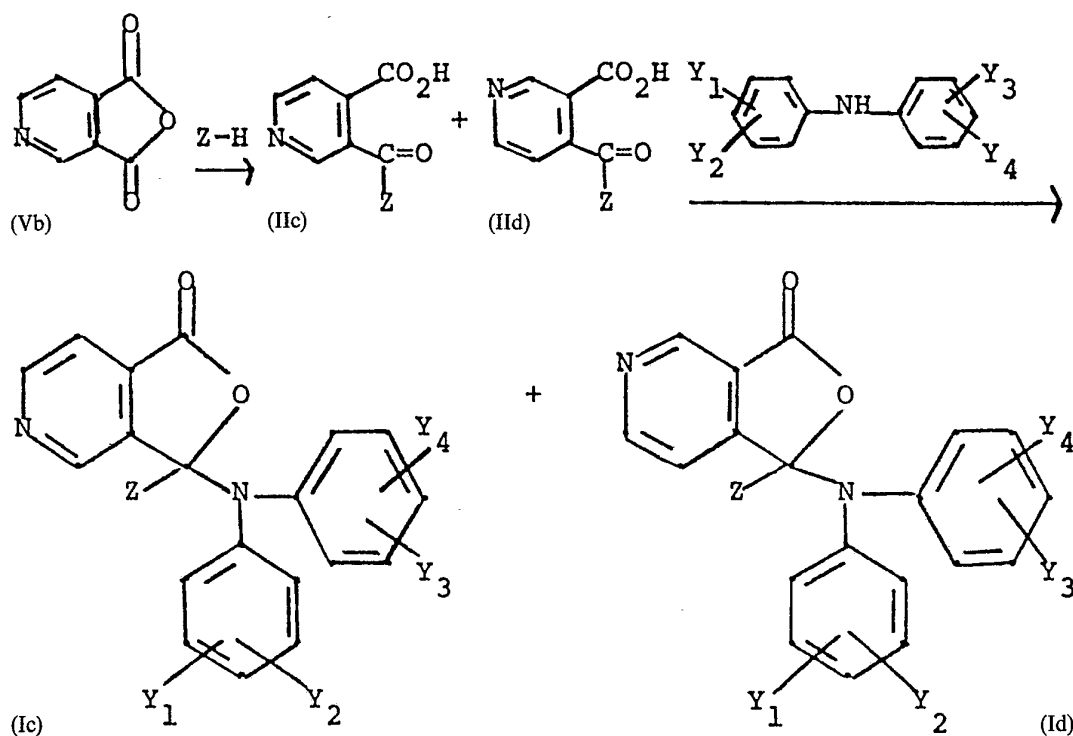
50



et, bien que l'isomère IIa prédomine à nouveau dans le produit isolé, on obtient également des quantités significatives d'isomères IIb.

Ainsi, bien que l'isomère IIa soit plus réactif, une concentration suffisante de l'isomère IIb moins réactif est présente dans le mélange pour donner, après réaction avec une diarylamine de formule III, un mélange de furo-[3,4-b]-pyridinones isomères de formules Ia et Ib, dans lequel l'isomère Ia prédomine et l'isomère Ib est présent en quantité moindre mais significative.

De même, la réaction de l'anhydride 3,4-pyridinedicarboxylique (formule Vb ci-dessous) avec une aniline de formule VI ou un indole de formule VII (Z-H ci-dessous) donne un mélange d'acide 3-(Z-CO)-4-pyridinecarboxylique (formule IIc) et d'acide 4-(Z-CO)-3-pyridinecarboxylique (formule IId). Puis on fait réagir le mélange avec une diarylamine de formule III pour obtenir un mélange isomère de furo-[3,4-c]-pyridine-1-(3H)-one (formule Ic) et de furo-[3,4-c]-pyridine-3-(1H)-one (formule Id).



Les diarylamines de formule III, qui sont également utiles comme substances de départ dans les procédés de l'invention, appartiennent à une catégorie bien connue de composés et sont disponibles dans le commerce ou facilement obtenues par des modes opératoires bien connus dans le domaine.

Les nouveaux composés de formule I ci-dessus sont essentiellement incolores dans la forme décrite. Quand ils sont en contact avec un milieu acide, par exemple du gel de silice ou l'un des produits couramment utilisés dans les produits de reproduction sans carbone sensibles à la pression, comme l'argile limoneuse ou les résines phénoliques, les composés de formule I développent une image colorée de jaune à noir, ayant une résistance tinctoriale bonne à excellente et possédant une résistance à la sublimation, une aptitude à la reproduction xérographique et une stabilité à la lumière particulièrement bonnes. Les composés conviennent donc parfaitement pour l'utilisation comme précurseurs incolores, c'est-à-dire comme substances génératrices de couleur dans des produits de duplication sans carbone sensibles à la pression. Les composés qui donnent une couleur jaune à rouge peuvent être utilisés comme adjuvants (de type toner), en mélange avec d'autres agents formateurs de couleur, pour donner des images d'une teinte neutre qui sont de préférence facilement reproductibles par des moyens xérographiques. Les composés de formule I dans laquelle un ou plusieurs des groupements Y₁, Y₂, Y₃ et Y₄ sont des groupements alkyle de 1 à 9 atomes de carbone ont une excellente solubilité dans les solvants organiques courants et peu coûteux, comme l'essence minérale inodore, le kérosène, les huiles végétales, etc., ce qui permet d'éviter le besoin de solvants plus coûteux et spécialisés comme les biphényles polyhalogénés ou alkylés que l'on utilisait habituellement pour préparer les solutions micro-encapsulées des agents formateurs de couleur de la technique antérieure.

Les composés de cette invention peuvent être incorporés dans l'un quelconque des produits commerciaux connus dans le domaine de la reproduction sans carbone. Une technique type pour une telle application est la suivante: on micro-encapsule, selon des modes opératoires bien connus, par exemple ceux décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3649649, des solutions contenant un ou plusieurs précurseurs incolores de formule I, éventuellement en mélange avec d'autres formateurs de couleur dans des solvants appropriés. Les microcapsules sont couchées sur le verso d'une feuille de transfert à

l'aide d'un liant approprié, et la feuille de transfert couchée est ensuite assemblée dans une liasse, le côté revêtu de microcapsules étant en contact avec une feuille réceptrice revêtu d'une substance acceptrice d'électrons, par exemple l'argile limoneuse ou une résine phénolique. L'application d'une 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 se brisent sur le verso. La solution d'agents formateurs de couleur libérée par les microcapsules brisées s'écoule sur la feuille réceptrice et vient en contact avec le milieu acide, en formant une image jaune à noire de bonne résistance tinctoriale et de stabilité à la lumière supérieure. Il est évident que l'on peut utiliser des variantes de ce mode d'application. Par exemple, la feuille réceptrice dans une liasse peut être revêtu des 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 revêtu d'un mélange contenant à la fois l'agent révélateur acide et l'agent formateur de couleur micro-encapsulé.

On a également trouvé que, quand les composés de formule I sont en mélange intime avec un révélateur acide du type généralement utilisé dans les papiers thermiques comme ceux décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3539375, c'est-à-dire des papiers qui donnent une image colorée quand ils sont en contact avec un stylet chauffé ou un caractère chauffé, par exemple le bis-phénol A, le chauffage du mélange donne une image colorée ayant des teintes variables allant du jaune au pourpre, selon le composé particulier de l'invention que l'on utilise. L'aptitude des composés de formule I à donner une couleur foncée quand on les chauffe en mélange avec un révélateur acide comme le bis-phénol A les rend utilisables dans les produits de marquage de papier thermique, que l'on prépare un original ou un double en mettant le papier thermique en contact avec un stylet chauffé ou un caractère chauffé selon l'une ou l'autre des méthodes bien connues dans le domaine.

La structure moléculaire des composés de cette invention a été déterminée par le mode de synthèse, l'analyse élémentaire et l'étude de leurs spectres infrarouges, de résonance magnétique nucléaire et de masse. L'identité et l'abondance relative des isomères dans les mélanges d'acides Z-CO-pyridinecarboxyliques et de furopyridinones ont été déterminées en se basant sur la chromatographie en couche mince et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

en utilisant le réactif de déplacement, le tris(dipivalométhano)-europium (III) [Eu(DPM)₃].

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

Exemple 1 :

A. A un mélange contenant 10 g d'anhydride 2,3-pyridinedicarboxylique et 26 g de N,N-diéthyl-m-phénétidine dans 100 ml de benzène, on ajoute 27 g de chlorure d'aluminium. Après 20 h d'agitation à environ 40° C, on filtre le mélange réactionnel et on ajoute le solide obtenu à 800 ml de glace et d'eau. On recueille le précipité résultant, on le lave à l'eau, puis on le dissout dans 600 ml d'hydroxyde de sodium aqueux à 10%. Après filtration pour enlever une petite quantité de substance insoluble, on acidifie la solution aqueuse basique avec de l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à pH 6. On recueille le précipité résultant, on le lave avec de l'eau et on le sèche, ce qui donne 13,4 g de produit. On met de côté le filtrat pour le traiter ultérieurement, comme décrit dans la partie B ci-dessous. On dissout à nouveau les 13,4 g de substance solide dans une base aqueuse. On filtre la solution résultante et on ajuste le filtrat à pH 6 avec de l'acide chlorhydrique dilué. On recueille le solide jaune pâle qui précipite, on le lave avec de l'eau et on le sèche. Puis on délaie le matériau séché dans un mélange de 100 ml de toluène et de 10 ml d'éthanol, et on recueille le solide jaune pâle que l'on sèche, ce qui donne 2,6 g d'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-éthoxybenzoyl]-2-pyridinecarboxylique, p.f. 264-270° C avec décomposition.

B. On acidifie à pH 2 le filtrat que l'on a mis de côté. On recueille le précipité jaune clair résultant, on le lave avec de l'eau et on le sèche, ce qui donne 6,0 g de produit. La recristallisation dans un mélange d'éthanol et de toluène donne 4,0 g d'acide 2-[4-(diéthylamino)-2-éthoxybenzoyl]-3-pyridinecarboxylique, p.f. 209-210° C.

C. On agite 20 h à la température ambiante un mélange contenant 1,7 g d'acide 2-[4-(diéthylamino)-2-éthoxybenzoyl]-3-pyridinecarboxylique, 1,0 g de diphenylamine, 0,5 g d'urée et 20 ml d'anhydride acétique. Presque immédiatement après réunion des réactifs, le mélange devient rouge foncé, ce qui indique une réaction rapide. On verse le mélange réactionnel dans 300 ml de toluène et 200 ml d'hydroxyde d'ammonium aqueux à 5%. On sépare la couche toluénique, on la lave successivement avec de l'eau et une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, puis on la fait passer sur une courte colonne de gel de silice. On élue le produit désiré de la colonne de gel de silice avec de l'acétone. L'évaporation de l'acétone sous vide et la cristallisation du résidu dans un mélange de 2-propanol et d'hexane donnent 1,7 g de 7-[4-(diéthylamino)-2-éthoxyphényl]-7-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one sous la forme d'un solide jaune-brun clair, p.f. 183,5-185° C. Ce produit donne une image rouge sur argile acide et sur résine phénolique.

D. En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie C ci-dessus, mais en utilisant 2,5 g d'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-éthoxybenzoyl]-2-pyridinecarboxylique, 1,5 g de diphenylamine, 0,5 g d'urée et 30 ml d'anhydride acétique et en laissant le mélange réactionnel sous agitation à la température ambiante pendant 2 d (l'absence de changement de couleur dans le milieu réactionnel au bout de 5 h indiquant une réaction lente), on obtient 0,2 g de 5-[4-(diéthylamino)-2-éthoxyphényl]-5-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one sous la forme d'une substance gommeuse brune. Ce produit donne une image rouge sur argile acide et sur résine phénolique.

Exemple 2 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 1C ci-dessus, mais en utilisant 1,7 g d'acide 2-[4-(diéthylamino)-2-éthoxybenzoyl]-3-pyridinecarboxylique, 1,1 g de 3-chloro-N-phénylaniline, 0,5 g d'urée et 20 ml d'anhydride acétique, on obtient 1,0 g de 7-[(3-chlorophényl)phénylamino]-7-[4-(diéthylamino)-2-éthoxyphényl]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one sous la forme d'un solide jaune-brun clair, p.f. 130-131° C. Ce produit donne une image rouge sur argile acide et sur résine phénolique.

Exemple 3 :

On agite 1 h à la température ambiante un mélange contenant 2,0 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-2-pyridinecarboxylique et l'acide 2-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-3-pyridinecarboxylique, 0,81 g de 4,4'-bis-(diméthylamino)diphénylamine, 6 ml d'anhydride acétique et 0,5 ml de pyridine, puis on le verse dans 200 ml d'hydroxyde d'ammonium aqueux à 5% et 100 ml de toluène. On sépare la couche toluénique, on la lave avec de l'eau et avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, et on l'évapore à siccité sous vide. On délaie le résidu dans une quantité minimale d'acétone et l'on obtient 0,5 g d'un mélange d'isomères contenant la 7-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-7-{bis-[4-(diméthylamino)phényl]amino}furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one et la 5-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-5-{bis-[4-(diméthylamino)phényl]amino}furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one, sous la forme d'un solide vert clair, p.f. 184-186° C. Une solution chloroformique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image noire.

Exemple 4 :

A. On agite 45 min à la température ambiante un mélange contenant 3,2 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 2-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-3-pyridinecarboxylique et l'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-2-pyridinecarboxylique, 2,05 g de 4,4'-dioctyldiphénylamine, 6 ml d'anhydride acétique et 1,1 ml de pyridine. Après dilution du mélange réactionnel avec 6 ml de 2-propanol et 3 ml d'hexane, on recueille le produit, on le lave avec du 2-propanol et on le sèche, ce qui donne 1,5 g d'un mélange isomère contenant la 7-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-7-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one et la 5-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-5-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one, sous la forme d'un solide pourpre clair, p.f. 194-195° C avec décomposition.

On verse le filtrat dans de l'hydroxyde d'ammonium aqueux à 5% et on extrait le produit avec du toluène. On lave les extraits organiques avec de l'eau et avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, puis on les évapore à siccité sous vide. La cristallisation du résidu dans le 2-propanol donne 1,0 g de produit supplémentaire sous la forme d'un solide blanc. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image pourpre rougeâtre.

B. A un mélange contenant 1,4 g d'isomères consistant en acide 2-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-3-pyridinecarboxylique et acide 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-2-pyridinecarboxylique, 1,0 ml de chlorure de thionyle et 60 ml de N,N-diméthylformamide, on ajoute une solution contenant 1,84 g de 4,4'-dioctyldiphénylamine et 0,5 ml de pyridine dans 40 ml de N,N-diméthylformamide à la température ambiante. Après 1 h d'agitation, on verse le mélange réactionnel dans de l'hydroxyde d'ammonium aqueux à 5%. On recueille le précipité, on le lave avec de l'eau et on le sèche à l'air. Puis on délaie le solide dans un mélange de 30 ml d'hexane et de 10 ml de 2-propanol et on le filtre, ce qui donne 1,03 g d'un produit essentiellement identique au produit de la partie A ci-dessus.

C. On agite pendant 2 h à la température ambiante un mélange contenant 3,13 g d'un mélange d'isomères d'acide 2-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-3-pyridinecarboxylique et d'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-2-pyridinecarboxylique, 3,94 g de 4,4'-dioctyldiphénylamine, 6 ml d'anhydride acétique, 6 ml d'acide acétique et 0,75 g d'urée, puis on le verse sur de l'hydroxyde d'ammonium aqueux à 5% et on l'extrait avec du toluène. On lave l'extrait organique avec de l'eau et avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, puis on évapore à siccité. On analyse le résidu par chromatographie sur couche mince et spectroscopie infrarouge, et on trouve qu'il contient le produit désiré, identique au produit de la partie A ci-dessus.

D. On effectue la réaction de la partie C ci-dessus, en l'absence d'urée. On verse le mélange réactionnel dans de l'hydroxyde d'am-

monium aqueux à 5% et on extrait avec du toluène. On lave l'extrait toluénique avec de l'eau et avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, puis on l'évapore à siccité. On analyse le résidu par chromatographie sur couche mince et spectroscopie infrarouge, et on trouve qu'il contient le produit désiré, identique au produit de la partie A ci-dessus.

Exemple 5 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 4A, mais en utilisant 1,6 g d'un mélange d'isomères comprenant l'acide 2-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-3-pyridinecarboxylique et l'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-2-pyridinecarboxylique, 0,6 g de 4-isopropoxy-N-phénylaniline, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 0,7 g d'un mélange d'isomères contenant la 7-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-7-[4-isopropoxyphényl]phénylamino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one et la 5-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-5-[(4-isopropoxyphényl)phénylamino]furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one sous la forme d'un solide blanc, p.f. 180-181°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image pourpre rougeâtre.

Exemple 6 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 4A, mais en utilisant 1,55 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 2-[4-(diéthylamino)benzoyl]-3-pyridinecarboxylique et l'acide 3-[4-(diéthylamino)benzoyl]-2-pyridinecarboxylique, 1,2 g de 4-isopropoxy-N-phénylaniline, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 0,7 g d'un mélange d'isomères contenant la 7-[4-(diéthylamino)phényl]-7-[(4-isopropoxyphénylamino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one et la 5-[4-(diéthylamino)phényl]-5-[(4-isopropoxyphényl)phénylamino]furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one, sous la forme d'un solide blanc, p.f. 173-175°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

Exemple 7 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,55 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 2-[4-(diéthylamino)benzoyl]-3-pyridinecarboxylique et l'acide 3-[4-(diéthylamino)benzoyl]-2-pyridinecarboxylique, 1,33 g de 4,4'-bis(diméthylamino)diphénylamine, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 0,83 g d'un mélange d'isomères contenant la 7-[4-(diéthylamino)phényl]-7-{bis-[4-(diméthylamino)phényl]amino}furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one et la 5-[4-(diéthylamino)phényl]-5-{bis-[4-(diméthylamino)phényl]amino}furo-[3,4-b]-7-(5H)-one sous la forme d'un solide brun-gris clair, p.f. 187°C avec décomposition. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image brun foncé.

Exemple 8 :

On agite 3 h à la température ambiante un mélange contenant 0,2 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 2-[4-(diéthylamino)benzoyl]-3-pyridinecarboxylique et l'acide 3-[4-(diéthylamino)benzoyl]-2-pyridinecarboxylique, 0,15 g de diphénylamine et 5 ml d'anhydride acétique. On verse le mélange réactionnel dans 100 ml de toluène et 100 ml d'hydroxyde d'ammonium aqueux à 5%. On sépare la couche toluénique, on la lave successivement avec de l'eau et avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, puis on évapore à siccité sous vide. La cristallisation du résidu dans l'hexane donne 0,1 g d'un mélange d'isomères contenant la 7-[4-(diéthylamino)phényl]-7-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one et la 5-[4-(diéthylamino)phényl]-5-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one sous la forme d'un solide jaune-brun, p.f. 168-169°C. Ce produit donne une image orange foncé sur argile acide et sur résine phénolique.

Exemple 9 :

On chauffe à 50°C un mélange contenant 2,7 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 2-[4-(diméthylamino)benzoyl]-3-pyridinecarboxylique et l'acide 3-[4-(diméthylamino)benzoyl]-2-pyridinecarboxylique, et 25 ml d'anhydride acétique. Après formation d'une solution, on ajoute 1,7 g de diphénylamine. On agite le mélange 2½ h à 25°C et 1½ h à 50°C, puis on le refroidit à 5°C. On filtre le solide résultant et on le lave avec de l'isopropanol, ce qui donne 1,3 g d'un mélange d'isomères comprenant la 7-[4-(diméthylamino)phényl]-7-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one et la 5-[4-(diméthylamino)phényl]-5-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one sous la forme d'un solide orange très clair, p.f. 175-179°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

Exemple 10 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 9, mais en utilisant 2,7 g d'un mélange d'isomères comprenant l'acide 2-[4-(diméthylamino)benzoyl]-3-pyridinecarboxylique et l'acide 3-[4-(diméthylamino)benzoyl]-2-pyridinecarboxylique, 4,0 g de 4,4'-dioctyldiphénylamine et 25 ml d'anhydride acétique, on obtient 2,7 g d'un mélange d'isomères comprenant la 7-[4-(diméthylamino)phényl]-7-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one et la 5-[4-(diméthylamino)phényl]-5-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-7-(5H)-one sous la forme d'un solide pâche clair, p.f. 203-208°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

Exemple 11 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,6 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-4-pyridinecarboxylique et l'acide 4-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-3-pyridinecarboxylique, 1,3 g de 4,4'-bis(diméthylamino)diphénylamine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 1,5 g de 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-3-{bis-[4-(diméthylamino)phényl]amino}furo-[3,4-c]-pyridine-1-(3H)-one et 1-[4-(diméthylamino)-2-méthylphényl]-1-{bis-[4-(diméthylamino)phényl]amino}furo-[3,4-c]-pyridine-3-(1H)-one sous la forme d'un semi-solide. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image noire.

Exemple 12 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,6 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-4-pyridinecarboxylique et l'acide 4-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-3-pyridinecarboxylique, 0,9 g de diphénylamine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient un mélange d'isomères contenant la 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-3-(diphénylamino)-furo-[3,4-c]-pyridine-1-(3H)-one et la 1-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-1-(diphénylamino)-furo-[3,4-c]-pyridine-3-(1H)-one. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image rouge raisin.

Exemple 13 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,55 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 3-[4-(diéthylamino)benzoyl]-4-pyridinecarboxylique et l'acide 4-[4-(diéthylamino)benzoyl]-3-pyridinecarboxylique, 1,3 g de 4,4'-bis(diméthylamino)diphénylamine, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 1,5 g d'un mélange d'isomères comprenant la 3-[4-(diéthylamino)phényl]-3-{bis-[4-(diméthylamino)phényl]amino}furo-[3,4-c]-pyridine-1-(3H)-one et la 1-[4-(diméthylamino)phényl]-1-{bis-[4-(diméthylamino)phényl]amino}furo-[3,4-c]-pyridine-3-(1H)-one sous la forme d'une huile visqueuse. Une

solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image brune.

Exemple 14 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,55 g d'un mélange d'isomères comprenant l'acide 3-[4-(diéthylamino)benzoyl]-4-pyridinecarboxylique et l'acide 4-[4-(diéthylamino)benzoyl]-3-pyridinecarboxylique, 1,2 g de 4-acétamido-N-phénylaniline, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 1,5 g d'un mélange d'isomères comprenant la 3-[4-(diéthylamino)phényl]-3-[(4-acétamidophényl)phénylamino]furo-[3,4-c]-pyridine-1-(3H)-one et la 1-[4-(diéthylamino)phényl]-1-[(4-acétamidophényl)phénylamino]furo-[3,4-c]-pyridine-3-(1H)-one sous la forme d'un solide brun-rouge, p.f. 102-116°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image rouge-orange.

Exemple 15 :

On chauffe à 40°C 3,0 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 3-[4-(diéthylamino)benzoyl]-4-pyridinecarboxylique et l'acide 4-[4-(diéthylamino)benzoyl]-3-pyridinecarboxylique dans 30 ml d'anhydride acétique. Après formation d'une solution, on ajoute 4,0 g de 4,4'-dioctyldiphénylamine, on agite le mélange pendant 7 h, puis on le laisse reposer pendant 40 h. On verse la solution résultante dans 100 ml d'eau glacée contenant 76 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré. On extrait le produit dans 75 ml de toluène que l'on sépare, que l'on sèche sur chlorure de calcium anhydre et que l'on évapore pour obtenir une huile. La cristallisation dans l'hexane donne 2,8 g d'un mélange d'isomères contenant la 3-[4-(diéthylamino)phényl]-3-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-c]-pyridine-1-(3H)-one et la 1-[4-(diéthylamino)phényl]-1-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-c]-pyridine-3-(1H)-one sous la forme d'un solide jaune-brun, p.f. 114-117°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

Exemple 16 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 3,0 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 3-[4-(diéthylamino)benzoyl]-4-pyridinecarboxylique et l'acide 4-[4-(diéthylamino)benzoyl]-3-pyridinecarboxylique, 1,7 g de diphenylamine et 30 ml d'anhydride acétique, on obtient 1,4 g d'un mélange d'isomères contenant la 3-[4-(diéthylamino)phényl]-3-(diphénylamino)furo-[3,4-c]-pyridine-1-(3H)-one et la 1-[4-(diéthylamino)phényl]-1-(diphénylamino)furo-[3,4-c]-pyridine-3-(1H)-one sous la forme d'un solide orange clair, p.f. 135-141°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

Exemple 17 :

On chauffe à 40°C 2,6 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-4-pyridinecarboxylique et l'acide 4-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-3-pyridinecarboxylique dans 30 ml d'anhydride acétique, puis on ajoute 4,0 g de 4,4'-dioctyldiphénylamine. On agite le mélange pendant 3 h à la température ambiante, puis on le verse dans 100 ml d'eau glacée et 76 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré, et l'on obtient 5,7 g d'un mélange d'isomères contenant la 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-3-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-c]-pyridine-1-(3H)-one et la 1-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-1-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-c]-pyridine-3-(1H)-one sous la forme d'un solide rouge, p.f. 58-105°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image violette.

Exemple 18 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,63 g d'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-

méthylbenzoyl]-2-pyrazinecarboxylique, 1,3 g de 4,4'-bis(diméthylamino)diphénylamine, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 0,9 g de 7-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-7-[bis-4-(diméthylamino)phényl]amino]furo-[3,4-c]-pyrazine-5-(7H)-one sous la forme d'un solide orange clair, p.f. 193,5-195°C avec décomposition. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image noire.

Exemple 19 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,6 g d'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-2-pyrazinecarboxylique, 0,9 g de diphenylamine, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 0,1 g de 7-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-7-(diphénylamino)-furo-[3,4-c]-pyrazine-5-(7H)-one, p.f. 189,5-191°C avec décomposition. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image rouge raisin.

Exemple 20 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 0,43 g d'acide 3-[4-(diéthylamino)benzoyl]-2-pyrazinecarboxylique, 0,34 g de 4,4'-bis(diméthylamino)diphénylamine, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 0,59 g de 7-[4-(diéthylamino)phényl]-7-[bis-4-(diméthylamino)phényl]amino]furo-[3,4-b]-pyrazine-5-(7H)-one, p.f. 61-74°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image brun-rouge.

Exemple 21 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 0,5 g d'acide 3-[4-(diéthylamino)benzoyl]-2-pyrazinecarboxylique, 0,38 g de 4-isopropoxy-N-phénylaniline, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 0,6 g de 7-[4-(diéthylamino)phényl]-7-[(4-isopropoxyphényl)phénylamino]furo-[3,4-b]-pyrazine-5-(7H)-one, p.f. 75-82°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image brun-orange.

Exemple 22 :

On agite et on chauffe modérément dans un bain-marie chaud, pendant 1 h, un mélange contenant 0,7 g d'acide 3-[4-(diméthylamino)benzoyl]-2-pyrazinecarboxylique, 1,0 g de 4,4'-dioctyldiphénylamine et 7 ml d'anhydride acétique. On isole le produit, la 7-[4-(diméthylamino)phényl]-7-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyrazine-5-(7H)-one, par chromatographie sur colonne, sous la forme d'un solide rouille, p.f. 158-168°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image brun rougeâtre.

Exemple 23 :

On chauffe pendant plusieurs heures un mélange de 0,1 g d'acide 3-[4-(diéthylamino)benzoyl]-2-pyrazinecarboxylique, de 0,1 g de diphenylamine et de 2 ml d'anhydride acétique, puis on le laisse reposer pendant 3 d. On isole le produit, la 7-[4-(diéthylamino)phényl]-7-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyrazine-5-(7H)-one, par chromatographie sur colonne, sous la forme d'un solide orange clair, p.f. 140-142,6°C. Une solution toluénique de ce produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image rouge.

Exemple 24 :

On chauffe doucement pendant 5 h, puis on laisse reposer pendant une nuit un mélange contenant 0,15 g d'acide 3-[4-(diéthylamino)benzoyl]-2-pyrazinecarboxylique, 0,18 g de 4,4'-dioctyldiphénylamine et 3 ml d'anhydride acétique. On isole le produit, la 7-[4-(diéthylamino)phényl]-7-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyrazine-5-(7H)-one, par chromatographie sur colonne puis cristallisation dans l'hexane, et l'on obtient un solide pêche, p.f. 180-181°C.

Une solution toluénique de ce produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image rouge.

Exemple 25 :

On agite au bain-marie chaud, pendant 3 h, un mélange contenant 3,1 g d'acide 3-[4-(diéthylamino)-2-méthylbenzoyl]-2-pyrazine-carboxylique, 3,1 g de 4,4'-dioctyldiphénylamine et 25 ml d'anhydride acétique. On verse le mélange réactionnel dans de l'eau et on recueille le solide résultant que l'on recristallise dans l'hexane, ce qui donne la 7-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]-7-[bis-(4-octylphényl)-amino]furo-[3,4-b]-pyrazine-5-(7H)-one sous la forme d'un solide jaune-brun clair, p.f. 180-187°C. Une solution toluénique de ce produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image violette.

Exemple 26 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 4,5 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridine-carboxylique et l'acide 3-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarboxylique, 3,6 g de 4-éthoxy-N-phénylaniline, 1 ml de pyridine et 8 ml d'anhydride acétique, on obtient 5,5 g de 7-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-[(4-éthoxyphényl)phénylamino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one sous la forme d'un solide jaune-brun, p.f. 122-129°C avec décomposition. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

Exemple 27 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,6 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridine-carboxylique et l'acide 3-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarboxylique, 2,0 g de 4,4'-dioctyldiphénylamine, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 0,9 g de 7-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one sous la forme d'un solide jaune-brun clair, p.f. 187°C avec décomposition. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

Exemple 28 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,6 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridine-carboxylique et l'acide 3-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarboxylique, 1,1 g de 4-(diméthylamino)-N-phénylaniline, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 1,3 g de 7-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-[[4-(diméthylamino)phényl]phénylamino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one sous la forme d'un solide gris, p.f. 191-192°C avec décomposition. Une solution chloroformique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image brune.

Exemple 29 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,6 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridine-carboxylique et l'acide 3-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarboxylique, 1,3 g de 4,4'-bis(diméthylamino)diphénylamine, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient 0,35 g de 7-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-[bis-[4-(diméthylamino)phényl]amino]furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one sous la forme d'un solide blanc, p.f. 205-206°C avec décomposition. Une solution chloroformique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image brune.

Exemple 30 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,6 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridine-carboxylique et l'acide 3-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarboxylique, 0,95 g de N-phényl-m-toluidine, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient la 7-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-(m-tolylphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one sous la forme d'un solide jaune, p.f. 178-190°C avec décomposition. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

Exemple 31 :

On agite pendant 6 ½ h un mélange contenant 4,5 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 2-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridinecarboxylique et l'acide 3-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyridinecarboxylique, 2,5 g de diphénylamine et 30 ml d'anhydride acétique, puis on le traite par 1 ml de pyridine et on laisse reposer pendant une nuit. On verse le mélange réactionnel dans 750 ml d'eau et on purifie le produit solide résultant par chromatographie sur colonne, ce qui donne la 7-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyridine-5-(7H)-one sous la forme d'un solide orange clair, p.f. 132,5-136°C. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

Exemple 32 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 1,6 g d'un mélange d'isomères contenant l'acide 3-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-4-pyridine-carboxylique et l'acide 4-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-3-pyridinecarboxylique, 0,9 g de diphénylamine, 0,5 ml de pyridine et 6 ml d'anhydride acétique, on obtient la 1-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-1-(diphénylamino)furo-[3,4-c]-pyridine-3-(1H)-one sous la forme d'une huile visqueuse. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

Exemple 33 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 3,1 g d'acide 3-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyrazinecarboxylique, 2,2 g de 4-éthoxy-N-phénylaniline, 2 ml de pyridine et 10 ml d'anhydride acétique, on obtient 1,1 g de 7-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-[(4-éthoxyphényl)phénylamino]furo-[3,4-b]-pyrazine-5-(7H)-one sous la forme d'un solide brun clair, p.f. 120-135°C avec décomposition. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange rougeâtre.

Exemple 34 :

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 3, mais en utilisant 0,8 g d'acide 3-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyrazinecarboxylique, 1,0 g de 4,4'-dioctyldiphénylamine, 0,25 ml de pyridine et 3 ml d'anhydride acétique, on obtient la 7-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-[bis-(4-octylphényl)amino]furo-[3,4-b]-pyrazine-5-(7H)-one sous la forme d'un semi-solide. Une solution toluénique du produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

Exemple 35 :

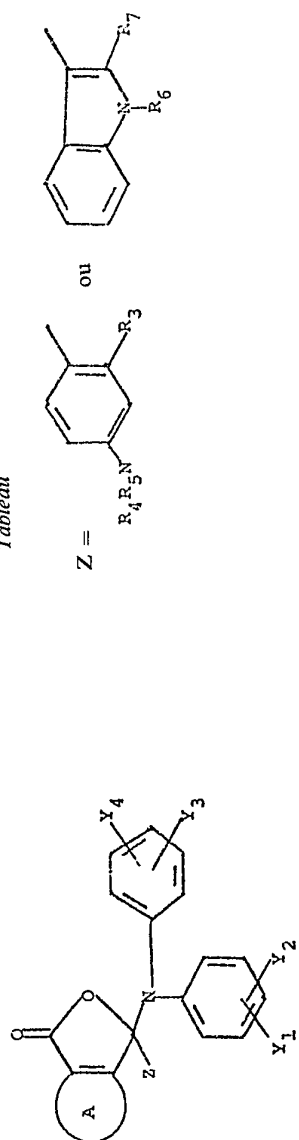
On agite pendant 1 h à la température ambiante, puis pendant 30 min en chauffant modérément, un mélange contenant 4 g d'acide 3-[(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)carbonyl]-2-pyrazinecarboxylique, 1,7 g de diphénylamine et 15 ml d'anhydride acétique. On isole le produit, la 7-(1-éthyl-2-méthyl-3-indolyl)-7-(diphénylamino)furo-[3,4-b]-pyrazine-5-(7H)-one, par chromatographie sur colonne, sous la forme d'un solide rouge, p.f. 98-100°C. Une solution toluénique

de ce produit en contact avec une argile acide ou avec une résine phénolique donne une image orange.

On verra qu'en suivant des modes opératoires similaires à ceux décrits dans les exemples précédents, mais en utilisant les acides Z-

CO-pyridinecarboxyliques appropriés de formule II et les diaryl-amines substituées de façon appropriée de formule III, on obtiendra les composés de formule I des exemples 35 à 65 indiqués dans le tableau.

Tableau



Exemple	A	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Y ₁	Y ₂	Y ₃	
36		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
37		(CH ₃) ₂ N	CH ₃	CH ₃	—	—	H	4-C ₈ H ₁₇	H	4-aryalkyl*
38		H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	—	—	H	H	H	3-CH ₃
39		Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	—	H	H	H	4-NHSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -P
40		—	—	—	H	CH ₃	H	H	H	H (p.f. 172-191°C)
41		—	—	—	H	C ₆ H ₅	H	4-C ₈ H ₁₇	H	4-aryalkyl* (p.f. 128-135°C)
42		—	—	—	CH ₃	CH ₃	H	H	H	3-Cl (p.f. 184-195°C)
43		—	—	—	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H	4-NHSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -P (p.f. 105°C)
44		—	—	—	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	H	H	H (p.f. 163,7-165°C)
45		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
46		(CH ₃) ₂ N	CH ₃	CH ₃	—	—	H	4-C ₈ H ₁₇	H	4-aryalkyl*

Tableau (suite)





Exemple	A	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
47		H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	—	—	H	H	H	3-CH ₃
48		Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	—	H	H	H	4-NHSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ -P
49		—	—	—	H	CH ₃	H	H	H	H
50		—	—	—	H	C ₆ H ₅	H	4-C ₈ H ₁₇	H	4-arylalkyl*
51		—	—	—	CH ₃	CH ₃	H	H	H	3-Cl
52		—	—	—	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H	4-NHSO ₂ C ₆ H ₅
53		—	—	—	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	H	H	H
54		—	—	—	H	CH ₃	H	H	H	H
55		n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	—	—	H	H	H	4-Br
56		(CH ₃) ₂ CHCH ₂ O	CH ₃	CH ₃	—	—	2-Cl	4-Cl	2-Cl	4-Cl
57		(sec-C ₄ H ₉) ₂ N	sec-C ₄ H ₉	—	—	—	H	H	H	H
58		Br	CH ₃	CH ₃	—	—	H	3-C ₄ H ₉ O	H	3-C ₄ H ₉ O
59		—	—	—	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
60		—	—	—	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₈	H	H	H	3-(CH ₃) ₃ C	—

Tableau (suite)

Exemple	A	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
61	—	—	—	—	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	H	4-n-C ₆ H ₁₃	H
62		—	—	—	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	4-NHCOC ₄ H ₉
63	—	—	—	—	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	4-NH ₂
64	H	—	CH ₃	—	—	—	H	H	H	4-CHCH ₂ C ₆ H ₅ CH ₃
65	C ₂ H ₅	—	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	—	H	2-Cl	H	4-F

* Dérivé de la diphenylamine arylalkylée et octylée vendu par B.F. Goodrich Chemical Co. sous la marque Good-rite anti-oxidant 3190.

Exemple 66:

On mélange une solution contenant 1,46 g de l'agent formateur de couleur de l'exemple 28 dans 60 ml d'isopropylbiphényle et une solution contenant 5 g de carboxyméthylcellulose dans 200 ml d'eau, et on les émulsifie par agitation rapide. On contrôle au microscope la granulométrie désirée (5 µm). A l'émulsion, on ajoute une solution contenant 15 g de gélatine de peau de porc dans 120 ml d'eau. On ajuste le pH à 6,5 avec de l'hydroxyde de sodium aqueux à 10% en agitant rapidement et, après addition progressive de 670 ml d'eau à 50°C, on ajuste le pH à 4,5 avec de l'acide acétique aqueux à 10% en continuant à agiter rapidement. Après 5 min, on refroidit le mélange à 15°C, on le traite par 10 g de glutaraldéhyde aqueux à 25% et on agite rapidement pendant 15 min. On agite plus lentement pendant une nuit la dispersion résultante de microcapsules, on la dilue avec de l'eau pour obtenir 1120 g et on la couche sur des feuilles de papier blanc pour machine à écrire (épaisseur de la pellicule 0,04 mm). On sèche les feuilles à l'air. On prépare des images dactylographiées doubles sur des feuilles réceptrices revêtues de résine phénolique ou d'argile acide. L'agent formateur de couleur de l'exemple 28 donne une image brune sur les deux types de feuilles réceptrices.

Exemple 67:

On prépare une dispersion de l'agent formateur de couleur de l'exemple 28 dans de l'alcool polyvinylique en agitant 1 h, dans un agitateur à peinture, un mélange contenant 2,0 g de l'agent formateur de couleur, 3,7 g d'eau, 8,6 g d'alcool polyvinylique aqueux à 10% et 10 g de billes de broyage en zirconium. On prépare une dispersion de bis-phénol A dans de l'alcool polyvinylique, en agitant un mélange contenant 9,8 g de bis-phénol A, 18,2 g d'eau, 42 g d'alcool polyvinylique aqueux à 10% et 70 ml de billes de broyage en zirconium. On prépare le mélange de revêtement en combinant et en mélangeant soigneusement 2,1 g de la dispersion du formateur de couleur dans l'alcool polyvinylique avec 47,9 g de la dispersion de bis-phénol A dans l'alcool polyvinylique. Le mélange de revêtement est appliqué (à des épaisseurs de 0,075 et 0,04 mm) à des feuilles de papier de reproduction blanc, puis on sèche les feuilles à la température ambiante. Le contact des feuilles revêtues avec un stylet chauffé à une température de 110 à 150°C donne une image pourpre.