



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 647 241 A5

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

 ⑤① Int. Cl.⁴: C 07 D 493/10
 C 07 D 307/88
 B 41 M 5/12

// (C 07 D 493/10, 307:88, 311:86)

⑫ FASCICULE DU BREVET A5

②① Numéro de la demande: 3802/80

②② Date de dépôt: 14.05.1980

 ③③ Priorité(s): 14.05.1979 US 039017
 31.03.1980 US 135855

②④ Brevet délivré le: 15.01.1985

 ④⑤ Fascicule du brevet
 publié le: 15.01.1985

 ⑦③ Titulaire(s):
 Sterling Drug Inc., New York/NY (US)

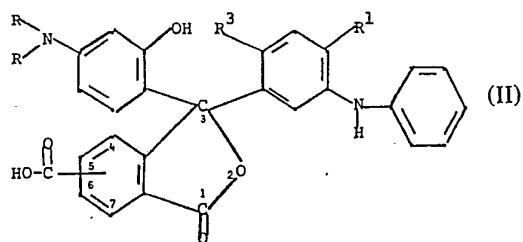
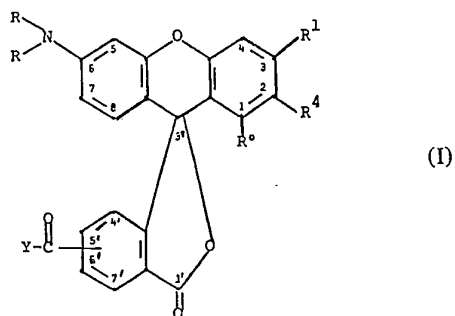
 ⑦② Inventeur(s):
 Schmidt, Paul Joseph, Sharonville/OH (US)
 Hung, William Mo-Wei, Cincinnati/OH (US)

 ⑦④ Mandataire:
 E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Dérivés de fluorane.

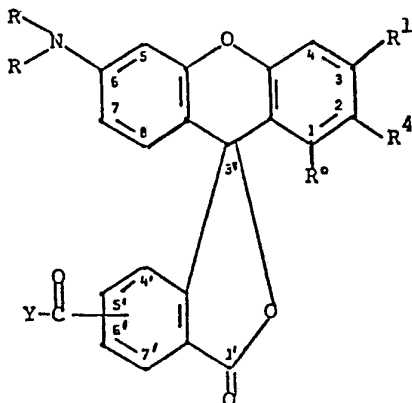
⑤⑦ On décrit et revendique des fluoranes et des phtalides de formules I et II, respectivement, dont les symboles ont la signification mentionnée aux revendications 1 et 2.

Ces composés sont utiles comme agents de formation de couleur dans des systèmes de duplication sans papier carbone ou des systèmes de marquage thermique.



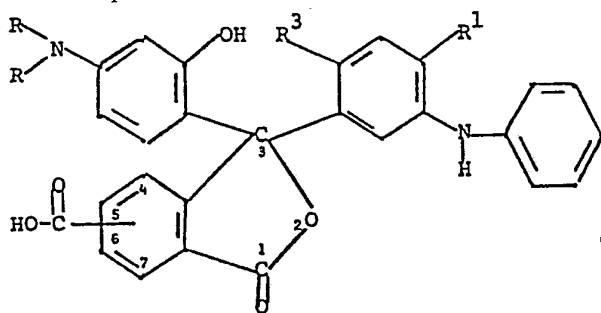
REVENDECATIONS

1. Composés de formule I:



dans laquelle R représente un groupement alkyle en C₁-C₄ non tertiaire; R^o et R¹ représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄ non tertiaire, pourvu que R^o soit un groupement alkyle seulement quand R⁴ est un atome d'hydrogène; R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un groupement -N(R⁵)(R⁶) où R⁵ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle ou benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire; R⁶ représente un atome d'hydrogène ou un groupement phényle, alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle, benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire, ou acyle; ou bien R⁵ et R⁶, pris avec l'atome d'azote, représentent un groupement 2,5-(R⁷)₂-1-pyrrolyle où R⁷ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄; Y représente un groupement OR² dans lequel R² représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle ou benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire, ou un cation de métal alcalin ou d'ammonium.

2. Composés de formule II:



qui sont des 3-[2-hydroxy-4-(R)₂-aminophényl]-3-(2-R³-4-R¹-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphtalides, formule dans laquelle R représente un groupement alkyle en C₁-C₄ non tertiaire; R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄ non tertiaire, et R³ représente un groupement alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire.

3. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que R⁴ est un groupement anilino, R^o est un atome d'hydrogène et R² représente un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire ou un groupement benzyle.

4. 2-Anilino-3-méthyl-6-diéthylamino-5'/6'-méthoxycarbonylfluorane selon la revendication 1.

5. 2-Anilino-6-diéthylamino-5'/6'-éthoxycarbonylfluorane selon la revendication 1.

6. 2-Amino-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane selon la revendication 1.

7. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^o est un atome d'hydrogène, Y est R²O où R² représente un groupement

alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle ou benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire, et R⁴ représente un groupement -N(R⁵)(R⁶) où R⁵ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle ou benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire, R⁶ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle, benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire, ou R⁵ est acyle, ou bien R⁵ et R⁶, pris avec l'atome d'azote, représentent un groupement 2,5-(R⁷)₂-1-pyrrolyle.

8. 2-Dibenzylamino-6-diéthylamino-5'/6'-phénylméthoxycarbonylfluorane selon la revendication 6.

9. Système de duplication sans papier carbone sensible à la pression, caractérisé en ce qu'il comprend une feuille-support revêtue d'une couche contenant comme substance formatrice de couleur un composé selon l'une des revendications 1 et 3 à 8.

10. Système de marquage thermique, caractérisé en ce qu'il comporte une feuille-support revêtue d'une couche contenant comme substance formatrice de couleur un composé selon l'une des revendications 1 à 8.

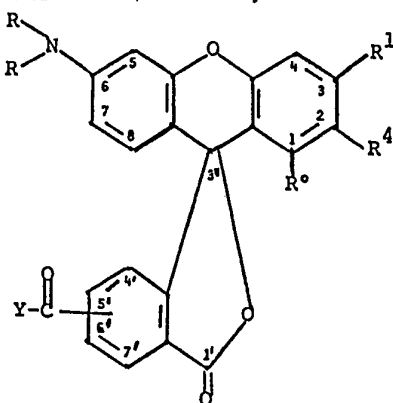
Cette invention concerne de nouveaux fluoranes utiles comme précurseurs de couleur, en particulier dans le domaine de la duplication sans papier carbone, par exemple dans les systèmes de marquage thermique et sensibles à la pression, des 3,3-(diaryl substitués)-5/6-carboxyphtalides également utiles comme précurseurs de couleur, et des systèmes de duplication sensibles à la pression et des systèmes de marquage thermique.

On sait que plusieurs catégories de composés organiques ayant des types structuraux très diversifiés sont utiles comme précurseurs incolores pour des systèmes de duplication sans papier carbone. Parmi les catégories les plus importantes, on peut citer les phénothiazines, par exemple le bleu de benzoylleucométhylène; les phtalides, par exemple la lactone du violet cristallisé; les fluoranes, que concerne cette invention, par exemple le 2'-anilino-6'-diéthylaminofluorane et le 2'-dibenzylamino-6'-diéthylaminofluorane, et divers autres types de précurseurs incolores utilisés à l'heure actuelle dans des systèmes de copie sans papier carbone vendus dans le commerce. Des exemples types de ces nombreux systèmes décrits dans la technique antérieure sont ceux décrits dans les brevets des E.U.A. Nos 2712507, 2800457 et 3041289. Un grand nombre de formateurs de couleur de la technique antérieure présentent un ou plusieurs inconvénients comme un faible pouvoir tinctorial, une faible stabilité à la lumière, une faible résistance à la sublimation, une faible possibilité de reproduction de la forme développée colorée dans les machines de reproduction classiques, par exemple les copieurs Xerox®, et une faible solubilité dans les solvants organiques courants, ces derniers inconvénients nécessitant donc l'utilisation de solvants spécialisés et coûteux pour obtenir des solutions micro-encapsulées de concentration suffisante pour l'utilisation dans les systèmes de reproduction sensibles à la pression. La technique antérieure particulièrement pertinente comprend le brevet des E.U.A. N° 4104407, le brevet britannique N° 1427318 et la demande de brevet allemand publiée avant examen N° 2242005.

La présente invention fournit de nouveaux fluoranes choisis parmi les 2-anilino-5'/6'-carboxyfluoranes, les 2-amino-5'/6'-carboxyfluoranes, les 1,3-dialkyl-5'/6'-carboxyfluoranes, les 2-anilino-5'/6'-alcoycarbonylfluoranes, les 2-anilino-5'/6'-phénylméthoxycarbonylfluoranes, les 2-acétamido-5'/6'-alcoycarbonylfluoranes, les 2-dialkylamino-5'/6'-alcoycarbonylfluoranes, les 2-dialkylamino-5'/6'-phénylméthoxycarbonylfluoranes, les 2-pyrrolyl-5'/6'-alcoycarbonylfluoranes, les 2-pyrrolyl-5'/6'-phénylméthoxycarbonylfluoranes, les 1,3-dialkyl-5'/6'-alcoycarbonylfluoranes, les 1,3-dialkyl-

5'/6'-phénylméthoxycarbonylfluoranes, qui sont utilisables comme formateurs de couleur dans les systèmes de duplication sensibles à la pression et dans les systèmes de marquage thermique. Les composés donnent des images colorées ayant un pouvoir tinctorial bon à excellent, et possèdent les avantages d'une bonne stabilité à la lumière et d'une solubilité améliorée dans les solvants organiques courants. La présente invention fournit également des 3,3-(diaryl substitués)-5/6-carboxyphthalides utilisables comme intermédiaires conduisant aux fluoranes en question formateurs de couleur, qui sont également utilisables comme formateurs de couleur pour les systèmes de marquage thermique.

En ce qui concerne les produits finals, la présente invention fournit de nouveaux fluoranes, qui sont particulièrement utilisables comme précurseurs incolores dans le domaine de la duplication sans papier carbone et du marquage thermique, et qui sont les 1-R^o-2-(R⁴)-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-Y-carbonylfluoranes de formule:



dans laquelle R représente un groupement alkyle en C₁-C₄ non tertiaire; R^o et R¹ représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄ non tertiaire (pourvu que R^o puisse être un groupement alkyle seulement quand R⁴ est un atome d'hydrogène); R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un groupement —N(R⁵)(R⁶) où R⁵ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle ou benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire; R⁶ représente un atome d'hydrogène ou un groupement phényle, alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle ou benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire, ou acyle; ou bien R⁵ et R⁶, pris avec l'atome d'azote, représentent un groupement 2,5-(R⁷)₂-1-pyrrolyle où R⁷ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄ non tertiaire; Y représente OR² où R² représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle ou benzyle substitué par un radical halo, nitro, un groupement alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou un groupement alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire, un cation de métal alcalin ou un cation d'ammonium.

Un mode de réalisation particulier des composés précédents comprend les 2-anilino-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-Y-carbonylfluoranes de formule I, où R⁴ est un groupement anilino (c'est-à-dire que R⁵ est un atome d'hydrogène et R⁶ un groupement phényle), R^o est un atome d'hydrogène et R, R¹ et Y sont tels que définis précédemment (formule Ia). Dans un groupe préféré de fluoranes de formule Ia, Y est un groupement OH. Dans un autre groupe préféré de fluoranes de formule Ia, Y est un groupement R²O et R² représente un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire ou benzyle, ou benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire.

Un second mode de réalisation particulier des composés précédents concerne les nouveaux 1-R^o-2-R⁴-3-R¹-6-(R)₂-Y-amino-5'/6'-Y-carbonylfluoranes de formule I, où R⁴ représente un groupement —N(R⁵)(R⁶) où R⁵ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle ou benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en

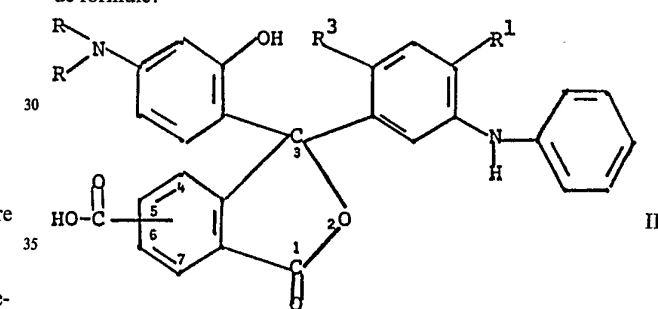
C₁-C₄ non tertiaire, R⁶ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle, benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire, ou acyle, ou bien R⁴ et R⁵, pris avec l'atome d'azote, représentent un groupement 2,5-(R⁷)₂-1-pyrrolyle où R⁷ est tel que défini précédemment, et R, R^o et R¹ sont tels que définis précédemment (ci-après formule Ib).

Dans un groupe préféré de fluoranes de formule Ib, R^o est un atome d'hydrogène et R⁴ est —N(R⁵)(R⁶), et R⁵ et R⁶ représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle ou benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire.

Dans un autre groupe préféré de fluoranes de formule Ib, R^o est un atome d'hydrogène et R⁴ est un groupement 2,5-(R⁷)₂-1-pyrrolyle et R⁷ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄.

Dans un autre mode encore de réalisation particulier des fluoranes de formule I, R⁴ représente un atome d'hydrogène, de préférence quand R^o et R¹ représentent chacun un groupement alkyle en C₁-C₄.

Cette invention concerne également des composés utilisables comme intermédiaires des fluoranes et comme produits finals utilisables comme formateurs de couleur dans les systèmes de marquage thermique, composés qui sont de nouveaux 3-[2-hydroxy-4-(R)₂-aminophényl]-3-(2-R³-4-R¹-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalides de formule:



dans laquelle R représente un groupement alkyle en C₁-C₄ non tertiaire; R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄ non tertiaire; et R³ représente un groupement alcoxy en C₁-C₃ non tertiaire.

Les composés de la présente invention peuvent être préparés par des méthodes décrites ci-après. Par exemple, un composé de formule I est préparé par un procédé qui consiste:

a) à chauffer un composé correspondant de formule II (ci-dessus) en présence d'un hydroxyde de métal alcalin, où R³ représente un groupement alkyle en C₁-C₄ non tertiaire, pour préparer un composé correspondant de formule I où R⁴ est un groupement anilino, R^o est un atome d'hydrogène et Y est un groupement OH, ou

b) à faire réagir un acide 4/5-carboxy-2-[4-(R)₂-amino-2-hydroxybenzoyl]benzoïque avec une quantité approximativement équimolaire d'un 2-R¹-4-hydroxyacétanilide en présence d'un solvant de déshydratation pour préparer un composé de formule I où R⁴ est N(R⁵)(R⁶), R⁵ est un atome d'hydrogène, R⁶ est un groupement acétyle et R^o est un atome d'hydrogène et, si on le désire, à chauffer le composé obtenu, sans l'isoler, en présence d'un hydroxyde de métal alcalin pour préparer le composé correspondant de formule I où R⁶ est un atome d'hydrogène, ou

c) à faire réagir un acide 4/5-carboxy-2-[4-(R)₂-amino-2-hydroxybenzoyl]benzoïque avec une proportion pratiquement équimolaire d'un 3-R^o-5-R¹-1-phénol, en présence d'un solvant de déshydratation, pour préparer un composé de formule I où R⁴ est un atome d'hydrogène et Y est OH, et

si on le désire, à faire réagir un composé obtenu dans lequel R⁴ est —NH₂ et Y est OH, avec un 2,5-dialcoxytétrahydrofuranne ou avec la 2,5-hexanedione, en présence d'un acide, pour préparer le composé correspondant où R⁴ est un groupement 1-pyrrolyle ou 2,5-diméthyl-1-pyrrolyle respectivement, et,

si on le désire, à estérifier et/ou alkyler un composé obtenu où Y est OH et/ou R⁴ est N(R⁵)(R⁶) et R⁵ et/ou R⁶ sont des atomes d'hydrogène, avec un agent d'alkylation qui est le sulfate de diméthyle, le sulfate de diéthyle ou un composé R²-halogène où R² est tel que défini précédemment mais est autre qu'un atome d'hydrogène, ou un diluant alcoolique R²-OH, en présence d'une base, où Y dans le composé résultant est OR², ou est OR^{2'} quand un diluant OR^{2'} est présent, R^{2'} ayant les mêmes définitions que R², ladite réaction provoquant l'alkylation de R⁴ par l'agent d'alkylation quand R⁴ est N(R⁵)(R⁶) et R⁵ et/ou R⁶ est un atome d'hydrogène et/ou provoquant l'estérification par l'agent d'alkylation de Y quand Y est OH, lorsqu'un diluant alcoolique n'est pas présent, lesdits groupements R⁵ et/ou R⁶ du composé résultant de formule I étant transformés pour correspondre à R² de l'agent d'alkylation.

L'invention concerne également un système sensible à la pression ou un système de marquage thermique, contenant comme substance formatrice de couleur un composé de formule I. Dans un mode de réalisation particulier, l'invention fournit 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 rompre sous l'effet d'une pression, lesdites microcapsules contenant une solution liquide d'une substance formatrice de couleur contenant au moins un composé de formule I. Un autre mode de réalisation particulier concerne un matériau d'enregistrement réagissant à la chaleur, comprenant une feuille-support revêtue sur un côté d'une couche contenant un mélange contenant au moins un composé formateur de couleur de formule I et un révélateur acide, disposés de sorte que l'application de chaleur produise une réaction génératrice de marques entre le composé formateur de couleur et le révélateur acide.

L'invention concerne également un système de marquage thermique contenant, comme substance formatrice de couleur, un 3-[2-hydroxy-4-(R)₂-aminophényl]-3-(2-R³-4-R¹-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalide de formule II dans laquelle R, R¹ et R³ sont tels que définis en rapport avec la formule II. Dans un mode de réalisation particulier, l'invention concerne un matériau d'enregistrement sensible à la chaleur comprenant une feuille-support revêtue sur un côté d'une couche contenant un mélange d'au moins un composé formateur de couleur de formule II et un révélateur acide, disposés de sorte que l'application de chaleur produise une réaction formatrice de marques entre le composé formateur de couleur et le révélateur acide.

Telles qu'utilisées ici, les expressions alkyle en C₁-C₄ non tertiaire et alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire désignent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, linéaires ou ramifiés, monovalents et saturés comprenant les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, amyle, 1-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, hexyle, isohexyle, heptyle, isohéptyle, octyle, isooctyle, 2-éthylhexyle, Monyle, 3-éthylheptyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle, n-pentadécyle, n-hexadécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle, 1,3,5-triméthylhexyle, 1,5-diméthyl-4-éthylhexyle, 5-méthyl-2-butylhexyle, 2-propylnonyl, 2-butyloctyle, 2-pentylnonyl, 1,2-diméthylhexadécyle, etc.

L'expression alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire comprend les groupements à chaîne droite ou linéaire, acycliques et saturés comme les groupements méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, s-butoxy et isobutoxy.

Tel qu'utilisé ici, le terme halogène ou halo comprend le fluor, le chlore, le brome et l'iode.

Les nouveaux composés de formule I ci-dessus sont essentiellement incolores sous la forme décrite. Quand ils sont en contact avec un milieu acide, par exemple un gel de silice ou l'un des milieux couramment utilisés dans les systèmes de reproduction sans papier carbone sensibles à la pression comme l'argile limoneuse ou les résines phénoliques, les composés de formule I donnent une image de couleur rouge à noire en passant par le vert ayant un pouvoir tinctorial bon à excellent, et possédant une excellente stabilité à la

lumière, une excellente résistance à la sublimation et une excellente reproductibilité xérographique. Les composés conviennent donc particulièrement pour l'utilisation comme précurseurs de couleur, c'est-à-dire comme substances formatrices de couleur dans les systèmes de duplication sans papier carbone sensibles à la pression. Les couleurs noires peuvent être utilisées seules comme formateurs de couleur pour donner des images qui sont facilement reproductibles, tandis que les couleurs vertes peuvent être utilisées comme pigments en mélange avec d'autres formateurs de couleur pour produire des images de teinte neutre qui sont de préférence facilement reproductibles par des moyens xérographiques. En outre, les composés de formule I, en particulier ceux dans lesquels R² représente un groupe-ment alkyle en C₁-C₁₈, ont une solubilité améliorée dans les solvants organiques courants et peu coûteux comme les essences minérales incolores, le kérosène, les huiles végétales, etc., ce qui évite le besoin de solvants spécialisés plus coûteux comme les biphenyles polyhalogénés ou alkylés que l'on utilise normalement pour préparer des solutions micro-encapsulées des formateurs de couleur de la technique antérieure.

Les composés de cette invention peuvent être incorporés dans l'un quelconque des systèmes acceptables sur le plan commercial connus dans le domaine de la duplication sans papier carbone. Une technique type pour une telle application est la suivante. On micro-encapsule, par des modes opératoires bien connus, par exemple ceux décrits dans le brevet des E.U.A. No 3649649, des solutions contenant un ou plusieurs composés précurseurs incolores de formule I, éventuellement en mélange avec d'autres formateurs de couleur, dans des solvants appropriés. Les microcapsules sont déposées sur le verso d'une feuille de transfert, à l'aide d'un liant approprié, et la feuille de transfert revêtue est ensuite assemblée dans une liasse, le côté revêtu de microcapsules étant en contact avec une feuille réceptrice d'une substance acceptrice d'électrons, par exemple une argile limoneuse ou une résine phénolique. L'application de pression à la liasse, par exemple celle exercée par un stylet, une machine à écrire ou toute autre forme d'écriture ou d'impression, provoque la rupture des capsules sur le verso. La solution de formateur de couleur libérée par les capsules rompues s'écoule sur la feuille réceptrice et, par contact avec le milieu acide, forme des images de couleur rouge à noire, en passant par le vert, ayant un bon pouvoir tinctorial. Il est évident que des variantes de ce mode d'application peuvent être utilisées. Par exemple, la feuille réceptrice dans une liasse peut également être revêtue par les composés en question et l'agent révélateur acide peut être contenu dans les microcapsules appliquées au verso de la feuille supérieure de la liasse, ou bien la feuille réceptrice peut être revêtue d'un mélange contenant à la fois l'agent révélateur acide et le formateur de couleur micro-encapsulé.

On a également trouvé que, quand les composés de formules I et II sont intimement mélangés avec un révélateur acide du type généralement utilisé dans les papiers thermiques comme ceux décrits dans le brevet des E.U.A. No 3539375, c'est-à-dire des papiers qui produisent une image colorée quand ils sont en contact avec un stylet chauffé ou un caractère chauffé, par exemple le bisphénol A, le chauffage de ce mélange donne une image colorée de teintes variables allant du vert au noir, selon le composé particulier de l'invention qu'on utilise. L'aptitude des composés de formules I et II à former une couleur foncée quand ils sont chauffés en mélange avec un révélateur acide comme le bisphénol A les rend utilisables dans les systèmes 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'un quelconque des procédés connus de façon générale dans le domaine.

On obtient les 3-[2-hydroxy-4-(R)₂-aminophényl]-3-(2-R³-4-[R¹-5-anilino-phényl]-5/6-carboxyphthalides de formule II en faisant réagir, dans des proportions approximativement équimolaires, un acide 4/5-carboxy-2-[4-(R)₂-amino-2-hydroxybenzoyl]benzoïque approprié avec une 2-R¹-4-R³-diphénylamine appropriée. La réaction est commodément effectuée dans un solvant de déshydratation, par exemple un mélange d'acide sulfurique à 100% et d'oléum à une

température comprise entre environ 0 et 35° C pendant environ 2 à environ 6 h. Les 3-[2-hydroxy-4-(R)₂-aminophényl]-3-(2-R³-4-R¹-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalides ainsi obtenus sont isolés en ajoutant le mélange réactionnel à de l'eau glacée et en recueillant par filtration le solide ainsi formé.

On obtient commodément les 2-anilino-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes de formule Ia (formule I où R° est un atome d'hydrogène et R⁴ est un groupement anilino) où Y est OH, en chauffant le 3-[2-hydroxy-4-(R)₂-aminophényl]-3-(2-R³-4-R¹-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalide approprié de formule II en présence d'un hydroxyde de métal alcalin, par exemple l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium, dans un milieu réactionnel, le diméthylsulfoxyde par exemple, à une température d'environ 50 à environ 80° C pendant environ 1 à environ 3 h. On isole le produit en ajoutant du chlorure de sodium aqueux dilué au mélange réactionnel, puis en acidifiant avec un acide minéral dilué, de l'acide chlorhydrique par exemple, et on recueille le produit par filtration.

Les 2-amino-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes de formule Ib dans laquelle R⁵ et R⁶ représentent chacun un atome d'hydrogène, R° représente un atome d'hydrogène et Y représente OH et dans laquelle R et R¹ ont chacun les mêmes significations que celles données en rapport avec la formule I, sont obtenus en faisant réagir, dans une première étape, des proportions approximativement équimolaires d'un acide 4/5-carboxy-2-[4-(R)₂-amino-2-hydroxybenzoyl]benzoïque approprié avec un 2-R¹-4-hydroxyacétanilide approprié. Cette première étape de la réaction est commodément effectuée dans un solvant de déshydratation, par exemple l'acide sulfurique à 100%, à une température d'environ 0-80° C pendant environ 4 à 10 h. Puis on ajoute le mélange réactionnel à de la glace et, quand cette addition est terminée, on chauffe le mélange résultant à une température d'environ 70 à 90° C qu'on maintient pendant environ 1 h. Dans une seconde étape, l'intermédiaire de la première étape est chauffé, sans être isolé, en présence d'un hydroxyde de métal alcalin. Dans la seconde étape, le 2-amino-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluorane peut être commodément obtenu en ajustant le pH de la suspension de la première étape à environ 10,0 et en chauffant le mélange résultant à une température d'environ 70 à 90° C pendant environ 30 min à 2 h. Après refroidissement à la température ambiante, on ajuste ensuite le pH de la suspension à environ 3,0 par addition d'un acide, l'acide chlorhydrique par exemple, et on recueille le produit par filtration.

On prépare les 2-acétamido-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes de formule Ib dans laquelle R° représente un atome d'hydrogène, R⁵ représente un atome d'hydrogène et R⁶ représente un groupement acétyle et Y représente un groupement OH et dans laquelle R et R¹ ont les mêmes significations que dans la formule I, en faisant réagir des quantités approximativement équimolaires d'un acide 4/5-carboxy-2-[4-(R)₂-amino-2-hydroxybenzoyl]benzoïque approprié avec un 2-R¹-4-hydroxyacétanilide approprié. Cette réaction est commodément effectuée dans un solvant de déshydratation, par exemple l'acide sulfurique à 100%, à une température comprise entre 0 et 80° C pendant environ 3 à 8 h. On isole les 2-acétamido-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes en ajoutant le mélange réactionnel à de la glace et en recueillant par filtration le solide ainsi formé.

Les 2-(1-pyrrolyl)-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes de formule Ib sont obtenus en faisant réagir le 2-amino-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluorane avec un 2,5-dialcoxytétrahydrofuranne dans un solvant inerte, par exemple l'alcool éthylique, en présence d'un acide, généralement un acide minéral, par exemple l'acide chlorhydrique. La réaction est généralement effectuée à la température de reflux du diluant inerte pendant environ 1 à 4 h. On isole les 2-(1-pyrrolyl)-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes ainsi obtenus en ajoutant le mélange réactionnel à de l'eau contenant une base, par exemple de l'hydroxyde d'ammonium, puis en ajustant le pH à environ 3,0 avec un acide, l'acide chlorhydrique par exemple, et en recueillant par filtration le solide ainsi formé. Les 2-(2,5-diméthyl-1-pyrrolyl)-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes de

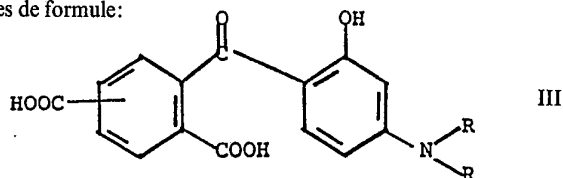
formule Ib sont obtenus par une réaction similaire entre un 2-amino-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluorane approprié avec la 2,5-hexanedione. Les 2-(2,5-diméthyl-1-pyrrolyl)-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes ainsi obtenus sont isolés en ajoutant le mélange réactionnel à de l'eau et en recueillant par filtration les solides ainsi formés.

On obtient les 1-R°-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes de formule I, dans laquelle R⁴ est un atome d'hydrogène et Y un groupement OH, en faisant réagir des proportions pratiquement équimolaires d'un acide 4/5-carboxy-2-[4-(R)₂-amino-2-hydroxybenzoyl]benzoïque approprié avec un 3-R°-5-R¹-7-phénol approprié. La réaction est commodément effectuée dans un solvant de déshydratation, par exemple l'acide sulfurique et de préférence l'acide sulfurique à 100%, à une température comprise entre 0 et 80° C pendant environ 3 à environ 8 h. Les 1-R°-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes ainsi obtenus sont isolés en ajoutant le mélange réactionnel à de l'eau glacée et en recueillant par filtration le solide ainsi formé.

Les 2-R⁴-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-R²O-carboxyfluoranes dans lesquels R² est un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire, benzyle ou benzyle substitué par un radical halo, nitro, alkyle en C₁-C₄ non tertiaire ou alcoxy en C₁-C₄ non tertiaire, sont obtenus en faisant réagir un 2-R⁴-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluorane avec un agent d'alkylation approprié, par exemple le sulfate de diméthyle, le sulfate de diéthyle, l'iodure d'éthyle, le bromure de n-butyle, le bromure de n-hexadécyle, le bromure de benzyle ou le chlorure de benzyle dans un diluant inerte, par exemple le N,N-diméthylformamide, l'acétone, l'alcool isopropylique, etc., en présence d'une base, généralement un hydroxyde ou un carbonate de métal alcalin, par exemple l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, le carbonate de sodium ou le carbonate de potassium. La réaction est commodément effectuée à une température comprise entre 30 et 60° C pendant environ ½ à 20 h. Les fluoranes correspondants ainsi obtenus sont isolés en ajoutant lentement le mélange réactionnel à une solution aqueuse diluée de chlorure de sodium, en présence ou non d'hydroxyde d'ammonium. On recueille ensuite par filtration le produit qui se sépare.

L'estérification ou alkylation précédente de la fonction 5'/6'-carboxy peut également effectuer l'alkylation de toute fonction amino R⁴ non substituée, c'est-à-dire quand R⁵ et/ou R⁶ sont des atomes d'hydrogène, lorsque R⁴ est N(R⁵)(R⁶), grâce à quoi, dans le composé résultant, R⁵ et R⁶ correspondent au radical R² de l'agent d'alkylation. Le même agent d'alkylation peut effectuer l'estérification et l'alkylation simultanées des fonctions acide et amine respectivement, dans le cas où le diluant dans lequel on effectue la réaction d'alkylation est un diluant non alcoolique, par exemple le N,N-diméthylformamide ou l'acétone. Dans le cas où le diluant est un alcool de formule R²-OH, par exemple l'isopropanol, l'alcool est estérifié en produisant le substituant R² de -OR² et l'agent d'alkylation, par exemple R²-halogène, fournit chacun des substituants R⁵, R⁶ de N(R⁵)(R⁶).

Les acides 4/5-carboxy-2-[4-(R)₂-amino-2-hydroxybenzoyl]benzoïques de formule:



nécessaires à la préparation des 3-[2-hydroxy-4-(R)₂-aminophényl]-3-(2-R³-4-R¹-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalides de formule II sont connus de façon générale et, s'ils sont spécifiquement nouveaux, peuvent être préparés selon les modes opératoires décrits pour la préparation des composés connus, par exemple comme décrit dans le brevet britannique N° 1427318, par réaction de l'anhydride trimellitique avec un m-(R)₂-aminophénol approprié dans un diluant inerte, par exemple le toluène ou le dichlorure d'éthylène, où R a les significations données par rapport à la formule I ci-dessus.

On verra évidemment que la réaction de l'anhydride trimellitique avec un m-(R)₂-aminophénol peut donner des isomères ou un mélange d'isomères, c'est-à-dire les acides 4-carboxy-2-[4-(R)₂-amino-2-hydroxybenzoyl]benzoïques et les acides 5-carboxy-2-[4-(R)₂-amino-2-hydroxybenzoyl]benzoïques. Dans le dernier cas, les mélanges isomères des acides benzoïques peuvent être séparés par des moyens classiques comme la cristallisation fractionnée ou la chromatographie. Ou bien on fait réagir les mélanges isomères des acides 4/5-carboxybenzoïques avec la 2-R¹-4-R³-diphénylamine appropriée pour donner un mélange des 5- et 6-carboxyphthalides de formule II qui, si on le désire, peut être dédoublé ou simplement utilisé sous forme de mélange pour préparer les produits finals de formule I. Dans toute cette demande, quand existe la possibilité de formation de produits isomères différents, on adopte la nomenclature 4/5, 5/6 et 5'/6', indiquant que le composé obtenu ou revendiqué est un mélange des isomères.

Les m-(R)₂-aminophénols, les 2-R¹-4-R³-diphénylamine, les 3-R²-5-R¹-phénols, les 4-hydroxyanilines et l'anhydride trimellitique nécessaires comme substances de départ dans le procédé de cette invention appartiennent à des catégories bien connues de composé et sont disponibles dans le commerce ou facilement obtenus par des modes opératoires classiques connus dans le domaine.

Les structures moléculaires des composés ont été attribuées sur la base du mode de synthèse et sur l'étude de leurs spectres infrarouge, de résonance magnétique nucléaire et de masse.

Les exemples suivants illustreront mieux l'invention.

Exemple 1:

A. On chauffe à reflux pendant 1 h un mélange de 19,1 g (0,1 mol) d'anhydride trimellitique, de 16,5 g (0,1 mol) de m-diéthylaminophénol et de 80,0 ml de dichlorure d'éthylène sec. Puis on laisse le mélange se refroidir jusqu'à la température ambiante et on ajoute au mélange réactionnel 100,0 ml d'eau et 22,0 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré, puis on sépare la couche de dichlorure d'éthylène de la couche aqueuse basique. On extrait la couche aqueuse avec 7,0 ml d'éther de pétrole pour chasser le dichlorure d'éthylène résiduel, puis on fait barboter de l'azote dans cette solution aqueuse pour chasser l'éther de pétrole résiduel. On acidifie l'extrait alcalin avec de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à pH 4,75 et on enlève par filtration le précipité qui se sépare. Puis on ajuste le pH du filtrat à 3,0 et on recueille le solide qui se sépare, on le lave à l'eau et on le sèche, ce qui donne 7,7 g d'acide 4/5-carboxy-2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque (formule III: R=CH₂CH₃), un solide orange ayant un point de fusion de 188-190° C. Un maximum significatif apparaît dans le spectre ultraviolet à 353 nm. Le spectre infrarouge et le spectre de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec la structure.

B. A un mélange agité de 42,0 ml d'acide sulfurique à 100% et de 10,0 ml d'oléum à 18,9%, on ajoute par petites portions 16,0 g (0,045 mol) d'un acide 4/5-carboxy-2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus. Puis on refroidit à 5° C la solution rouge foncé et l'on ajoute 13,6 g (0,046 mol; titre de 76,9%) de 2-méthyl-N-phényl-p-phénétidine. Puis on maintient le mélange réactionnel à 15-20° C pendant 3 1/2 h supplémentaires. Après avoir versé le mélange réactionnel dans 700,0 ml d'eau glacée, on recueille par filtration le solide qui se forme, on le lave à l'eau et on le sèche, ce qui donne 28,7 g de 3-(2-hydroxy-4-diéthylaminophényl)-3-(2-éthoxy-4-méthyl-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalide (formule II: R=CH₂CH₃; R¹=CH₃; R³=OCH₂CH₃), un solide pourpre qui fond avec décomposition à 180-190° C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1765 cm⁻¹ (C=O; fort) et 1715 cm⁻¹ (C=O; fort).

C. A une solution de 32,4 g (pâte à 71%) de 3-(2-hydroxy-4-diéthylaminophényl)-3-(2-éthoxy-4-méthyl-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalide, décrit dans la partie B de cet exemple, dans 150,0 ml de diméthylsulfoxyde, on ajoute 23,0 g d'une solution aqueuse à 50% d'hydroxyde de sodium à une vitesse telle qu'elle permet à la température du mélange réactionnel de monter de façon

exothermique à 50° C. Une fois l'addition terminée, on chauffe la solution à 70° C et on l'y maintient pendant 1 h, puis on la laisse refroidir à 25° C. Après traitement par du charbon décolorant, on trempe la solution avec 950,0 ml d'une solution de sel aqueuse à 5%.

5 Puis on acidifie la solution alcaline avec de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à pH 3,5 et on recueille le solide qui se sépare, on le lave avec de l'eau et on le sèche, ce qui donne 13,1 g de 2-anilino-3-méthyl-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane (formule Ia: R=CH₂CH₃; R¹=CH₃; Y=OH), un solide noir qui fond avec décomposition à 110-115° C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1760 cm⁻¹ (C=O; fort) et 1705 cm⁻¹ (C=O; fort).

D. On ajoute 6 g de sulfate de diéthyle à un mélange préchauffé (40° C) de 10,4 g du 2-anilino-3-méthyl-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane préparé comme décrit dans la partie C ci-dessus, de 5,2 g de carbonate de potassium et de 50,0 ml de diméthylformamide. On chauffe le mélange réactionnel à 45° C pendant 1/2 h. Après traitement par du charbon décolorant, on ajoute lentement le filtrat de diméthylformamide à une solution de 400,0 ml d'une solution saline aqueuse à 5% plus 10,0 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré. On recueille par filtration le solide qui se sépare, on le lave à l'eau et on le sèche, ce qui donne 6,8 g de 2-anilino-3-méthyl-6-diéthylamino-5'/6'-éthoxycarbonylfluorane (formule Ia: R=CH₂CH₃; R¹=CH₃; Y=OC₂H₅) sous la forme d'un solide pourpre clair fondant entre 104 et 107° C. Ces maximums infrarouges apparaissent à 1768 cm⁻¹ (C=O; fort) et 1725 cm⁻¹ (C=O; fort). Une solution du produit dans le toluène, déposée sur gel de silice, sur une argile acide ou sur une résine phénolique, donne une image de couleur noire.

Exemple 2:

On ajoute 5 ml de sulfate de diméthyle à un mélange préchauffé (45° C) de 5,0 g du 2-anilino-3-méthyl-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane, préparé comme décrit dans l'exemple 1, partie C ci-dessus, de 5,0 g de carbonate de potassium et de 150,0 ml de diméthylformamide. On chauffe le mélange réactionnel à 45° C pendant 1 h, puis on le verse dans de l'eau et on l'extrait avec du toluène. On lave l'extrait toluénique successivement avec de l'eau et une solution de sel saturée, puis on l'évapore à sécheresse. On triture le résidu avec de l'hexane et on sépare le solide que l'on sèche, ce qui donne 2,4 g de 2-anilino-3-méthyl-6-diéthylamino-5'/6'-méthoxycarbonylfluorane (formule Ia: R=CH₂CH₃; R¹=CH₃; Y=OCH₃) sous la forme d'un solide gris clair fondant entre 87 et 98° C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1765 cm⁻¹ (C=O; fort) et 1725 cm⁻¹ (C=O; fort). Une solution du produit dans le toluène, déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique, donne une image de couleur noire.

Exemple 3:

En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit ci-dessus dans l'exemple 2, mais en utilisant l'α-bromotoluène à la place du sulfate de diméthyle, on obtient le 2-anilino-3-méthyl-6-diéthyl-6-diméthylamino-5'/6'-phénylméthoxycarbonylfluorane (formule Ia: R=CH₂CH₃; R¹=CH₃; Y=OCH₂C₆H₅), un solide brun clair fondant entre 65 et 94,5° C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1762 cm⁻¹ (C=O; fort) et 1720 cm⁻¹ (C=O; fort). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur noire.

Exemple 4:

En suivant un mode opératoire similaire à celui de l'exemple 3, mais en utilisant du bromure de n-butyle à la place de l'α-bromotoluène, on obtient le 2-anilino-3-méthyl-6-diéthylamino-5'/6'-n-butoxycarbonylfluorane (formule Ia: R=CH₂CH₃; R¹=CH₃; Y=O-n-C₄H₉), solide pourpre clair fondant entre 76 et 83° C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1765 cm⁻¹ (C=O; fort) et 1725 cm⁻¹ (C=O; fort). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur noire.

Exemple 5:

Quand on remplace l' α -bromotoluène de l'exemple 3 par du 1-bromohexadécane, on obtient le 2-anilino-3-méthyl-6-diéthyl-amino-5'/6'-n-hexadécyloxy-carbonylfluorane (formule Ia: $R = CH_2CH_3$; $R^1 = CH_3$; $Y = O - n - C_{16}H_{33}$) sous forme d'une huile pourpre. L'analyse par spectre de masse présente des pics m/e à 744 (m^+) et 700 ($m^+ - CO_2$). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur pourpre.

Exemple 6:

A. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans la partie B de l'exemple 1, on fait réagir 30,0 g (0,084 mol) d'acide 4/5-carboxy-2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque, préparé comme décrit dans la partie A de l'exemple 1, avec 23,5 g (0,11 mol) de N-phényl-p-phénétidine, et l'on obtient 49,0 g de 3-(2-hydroxy-4-diéthylaminophényl)-3-(2-éthoxy-5-anilinophényl)-5/6-carboxyphtalide (formule II: $R = CH_2CH_3$; $R^1 = H$; $R^3 = OCH_2CH_3$), un solide pourpre qui fond avec décomposition à 98-155°C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1762 cm^{-1} (C=O; fort) et 1732 cm^{-1} (C=O; fort).

B. En suivant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 1, partie C ci-dessus, mais en utilisant, à la place du 3-(2-hydroxy-4-diéthylaminophényl)-3-(2-éthoxy-4-méthyl-5-anilinophényl)-5/6-carboxyphtalide, 10,0 g de 3-(2-hydroxy-4-diéthylaminophényl)-3-(2-éthoxy-5-anilinophényl)-5/6-carboxyphtalide, préparé comme décrit dans la partie A de cet exemple, on obtient 5,8 g de 2-anilino-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane (formule Ia: $R = CH_2CH_3$; $R^1 = H$; $Y = OH$), un solide pourpre qui fond avec décomposition à 135-148°C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1756 cm^{-1} (C=O; fort) et 1705 cm^{-1} (C=O; fort).

C. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 2, mais en faisant réagir 5,0 g de 2-anilino-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane préparé comme décrit dans la partie B de cet exemple avec le sulfate de diméthyle, on obtient 2,1 g de 2-anilino-6-diéthylamino-5'/6'-méthoxycarbonylfluorane (formule Ia: $R = CH_2CH_3$; $R^1 = H$; $Y = OCH_3$), un solide gris fondant entre 71 et 76°C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1765 cm^{-1} (C=O; fort) et 1730 cm^{-1} (C=O; fort). L'analyse du spectre de masse présente des pics m/e à 520 (m^+); 476 ($m^+ - CO_2$) et 461 ($m^+ - COOCH_3$). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur vert-noir.

Exemple 7:

Quand on remplace le sulfate de diméthyle par le sulfate de diéthyle pour la réaction avec 10,0 g de 2-anilino-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane selon le mode opératoire décrit dans la partie C de l'exemple 6, on obtient 5,1 g de 2-anilino-6-diéthylamino-5'/6'-éthoxy-carbonylfluorane (formule Ia: $R = CH_2CH_3$; $R^1 = H$; $Y = OCH_2CH_3$), un solide de couleur raisin clair fondant à 70-85°C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1768 cm^{-1} (C=O; fort) et 1720 cm^{-1} (C=O; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée. L'analyse par le spectre de masse présente des pics m/e à 534 (m^+), 489 ($m^+ - COOH$) et 461 ($m^+ - COOC_2H_5$). Une solution toluénique du produit sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur vert-noir.

Exemple 8:

A. Suivant un mode opératoire similaire à celui décrit ci-dessus dans la partie A de l'exemple 1, mais en remplaçant le m-diéthylaminophénol par le m-diméthylaminophénol, on obtient l'acide 4/5-carboxy-2-(4-diméthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque (formule III: $R = CH_3$), un solide jaune ayant un point de fusion de 233-236°C. Le spectre infrarouge et le spectre de résonance magnétique

nucléaire sont en accord avec la structure proposée. L'analyse par spectre de masse présente des pics m/e à 329 (m^+) et 284 ($m^+ - COOH$).

B. On fait réagir un mélange de 16,5 g (0,05 mol) d'acide 4/5-carboxy-2-(4-diméthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque de la partie A ci-dessus et d'acide sulfurique concentré avec de la N-phényl-p-phénétidine d'une manière similaire à celle décrite ci-dessus dans l'exemple 6, partie A, et l'on obtient 17,5 g de 3-(2-hydroxy-4-diméthylaminophényl)-3-(2-éthoxy-5-anilinophényl)-5/6-carboxyphtalide (formule II: $R = CH_3$; $R^1 = H$; $R^3 = OCH_2CH_3$), un solide pourpre qui fond avec décomposition à 119-134°C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1770 cm^{-1} (C=O; fort) et 1715 cm^{-1} (C=O; fort).

C. En procédant d'une manière similaire à celle de la partie B de l'exemple 6, mais en utilisant 16,7 g de 3-(2-hydroxy-4-diméthylaminophényl)-3-(2-éthoxy-5-anilinophényl)-5/6-carboxyphtalide, préparé comme décrit dans la partie B ci-dessus, à la place du 3-(2-hydroxy-4-diéthylaminophényl)-3-(2-éthoxy-5-anilinophényl)-5/6-carboxyphtalide, on obtient 7,5 g de 2-anilino-6-diméthylamino-5'/6'-carboxyfluorane (formule Ia: $R = CH_3$; $R^1 = H$; $Y = OH$), un solide pourpre fondant à 180-183°C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1760 cm^{-1} (C=O; fort) et 1690 cm^{-1} (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse présente des pics m/e à 478 (m^+) et à 433 ($m^+ - COOH$).

D. En utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 2, mais en faisant réagir 5,0 g de 2-anilino-6-diméthylamino-5'/6'-carboxyfluorane, préparé comme décrit dans la partie C de cet exemple, avec du sulfate de diméthyle, on obtient 1,8 g de 2-anilino-6-diméthylamino-5'/6'-méthoxycarbonylfluorane (formule Ia: $R = CH_3$; $R^1 = H$; $Y = OCH_3$), un solide gris fondant à 97,5-115°C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1763 cm^{-1} (C=O; fort) et 1725 cm^{-1} (C=O; fort). L'analyse par spectre de masse présente des pics m/e à 492 (m^+), 448 ($m^+ - CO_2$) et 433 ($m^+ - COOCH_3$). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur vert-noir.

En suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, partie B ci-dessus, mais en utilisant, à la place de l'acide 4/5-carboxy-2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque et la 2-méthyl-N-phényl-p-phénétidine, des quantités approximativement équimolaires de l'acide 4/5-carboxy-2-[4-(R)₂-amino-2-hydroxybenzoyl]benzoïque approprié et de la 2-R¹-4-R³-diphénylamino appropriée, on obtient les 3-[2-hydroxy-4-(R)₂-aminophényl]-3-(2-R³-4-R¹-5-anilinophényl)-5/6-carboxyphtalides de formule II suivants décrits dans les exemples 9-12.

Exemple 9:

3-(2-Hydroxy-4-di-n-propylaminophényl)-3-(2-méthoxy-4-éthyl-5-anilinophényl)-5/6-carboxyphtalide en utilisant l'acide 4/5-carboxy-2-(4-di-n-propylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque et la 2-éthyl-4-méthoxydiphénylamine.

Exemple 10:

3-(2-Hydroxy-4-di-s-butylaminophényl)-3-(2-n-butoxy-5-anilinophényl)-5/6-carboxyphtalide en utilisant l'acide 4/5-carboxy-2-(4-di-s-butylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque et la 4-n-butoxydiphénylamine.

Exemple 11:

3-(2-Hydroxy-4-di-i-propylaminophényl)-3-(2-n-propoxy-4-n-butyl-5-anilinophényl)-5/6-carboxyphtalide en utilisant l'acide 4/5-carboxy-2-(4-di-i-propylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque et la 4-n-propoxy-2-n-butylidiphénylamine.

Exemple 12:

3-(2-Hydroxy-4-di-n-butylaminophényl)-3-(2-s)butoxy-4-méthyl-5-anilinophényl)-5/6-carboxyphtalide en utilisant l'acide 4/5-car-

boxy-2-(4-di-n-butylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque et la 4-s-butoxy-2-méthyl-diphénylamine.

En suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, partie C ci-dessus, mais en utilisant, à la place du 3-(2-hydroxy-4-diéthylaminophényl)-3-(2-éthoxy-4-méthyl-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalide et de l'hydroxyde de sodium, le 3-[2-hydroxy-4-(R)₂-aminophényl]-3-(2-R³-4-R¹-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalide approprié et un hydroxyde de métal alcalin ou l'hydroxyde d'ammonium, on obtient les 2-anilino-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes suivants de formule Ia où Y est OH, décrits dans les exemples 13-16.

Exemple 13:

2-Anilino-3-éthyl-6-di-n-propylamino-5'/6'-carboxyfluorane en utilisant le 3-(2-hydroxy-4-di-n-propylaminophényl)-3-(2-méthoxy-4-éthyl-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalide et l'hydroxyde de potassium.

Exemple 14:

2-Anilino-6-di-s-butylamino-5'/6'-carboxyfluorane en utilisant le 3-(2-hydroxy-4-di-s-butylaminophényl)-3-(2-n-butoxy-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalide et l'hydroxyde de lithium.

Exemple 15:

2-Anilino-3-n-butyl-6-di-i-propylamino-5'/6'-carboxyfluorane en utilisant le 3-(2-hydroxy-4-di-i-propylaminophényl)-3-(2-n-propoxy-4-n-butyl-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalide et l'hydroxyde d'ammonium.

Exemple 16:

2-Anilino-3-méthyl-6-di-n-butylamino-5'/6'-carboxyfluorane en utilisant la 3-(2-hydroxy-4-di-n-butylaminophényl)-3-(2-s-butoxy-4-méthyl-5-anilino-phényl)-5/6-carboxyphthalide et l'hydroxyde de potassium.

En suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, partie D ci-dessus, mais en utilisant, à la place du 2-anilino-3-méthyl-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane et du sulfate de diéthyle, le 2-anilino-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluorane approprié et le composé approprié choisi dans le groupe halogénure d'alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire ou un halogénure de benzyle, on obtient le 2-anilino-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-Y-carboxyfluorane de formule Ia dans laquelle Y représente R²O où R² est un groupement alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaire ou benzyle, décrit dans les exemples 17 à 20.

Exemple 17:

2-Anilino-3-éthyl-6-di-n-propylamino-5'/6'-n-hexyloxycarbonylfluorane en utilisant la 2-anilino-3-éthyl-6-di-n-propylamino-5'/6'-carboxyfluorane et le bromure de n-hexyle.

Exemple 18:

2-Anilino-6-di-s-butylamino-5'/6'-n-octadécyloxycarbonylfluorane en utilisant la 2-anilino-6-di-s-butylamino-5'/6'-carboxyfluorane et le bromure de n-octadécyle.

Exemple 19:

2-Anilino-3-n-butyl-6-di-i-propylamino-5'/6'-i-octyloxycarbonylfluorane en utilisant le 2-anilino-3-n-butyl-6-di-i-propylamino-5'/6'-carboxyfluorane et le bromure d'i-octyle.

Exemple 20:

2-Anilino-3-méthyl-6-di-n-butylamino-5'/6'-n-dodécyloxycarbonylfluorane en utilisant le 2-anilino-3-méthyl-6-di-n-butylamino-5'/6'-carboxyfluorane et l'iode de n-dodécyle.

Exemple 21:

A. En agitant, on ajoute par petites portions 17,8 g (0,05 mol) d'acide 4/5-carboxy-2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque préparé comme décrit dans l'exemple 1, partie A ci-dessus, à 50,0 ml d'acide sulfurique à 100%. Puis on refroidit à 5°C la solution rouge

foncé et l'on ajoute lentement 8,2 g (0,054 mol) de 4-hydroxyacétanilide. On maintient alors le mélange réactionnel à la température ambiante pendant 4½ h supplémentaires. Puis on chauffe le mélange réactionnel et on le maintient à environ 60°C pendant 3 h supplémentaires. On verse ensuite le mélange réactionnel sur de la glace pilée en agitant et on laisse le mélange résultant reposer pendant une nuit. On recueille par filtration le solide qui s'est formé, on le lave avec de l'eau et on le sèche, ce qui donne 7,7 g de 2-acétamido-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane (formule Ib: R = CH₂CH₃; R⁰ = R¹ = H; R⁴ = NHCOCH₃; Y = OH), un solide rouge foncé qui fond à 83-87°C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1760 cm⁻¹ (C=O; fort) et 1700 cm⁻¹ (C=O; faible).

B. On ajoute lentement 4,6 g (0,03 mol) de sulfate de diéthyle à un mélange préchauffé (40-45°C) de 7,1 g (0,015 mol) de 2-acétamido-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, de 5,6 g de carbonate de potassium et de 30,0 ml de diméthylformamide. On chauffe le mélange réactionnel à 40-45°C pendant 4 h. On refroidit le mélange réactionnel à 30°C, on le recueille par filtration, on le lave avec de l'eau et on le sèche pour obtenir 0,15 g. On ajoute lentement le filtrat à une solution de 400,0 ml d'une solution aqueuse à 5% de chlorure de sodium, plus quelques gouttes d'hydroxyde d'ammonium concentré. On recueille par filtration le solide qui se sépare, on le lave avec de l'eau et on le sèche, ce qui donne 4,5 g de 2-acétamido-6-diéthylamino-5'/6'-éthoxycarbonylfluorane (formule Ib: R⁰ = R¹ = H; R = CH₂CH₃; R⁴ = NHCOCH₃; Y = OC₂H₅), sous la forme d'un solide rose fondant à 150-153°C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1770 cm⁻¹ (C=O; fort) et 1725 cm⁻¹ (C=O; fort). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur rouge.

Exemple 22:

A. A 280,0 ml d'acide sulfurique à 100%, on ajoute en agitant par petites portions 106,8 g (0,30 mol) d'acide 4/5-carboxy-2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque, préparé comme décrit dans l'exemple 1, partie A ci-dessus. On refroidit à 25°C la solution rouge foncé et on ajoute lentement 51,4 g (0,34 mol) de 4-hydroxyacétanilide. Puis on maintient le mélange réactionnel à 80°C pendant 5 h. On verse le mélange réactionnel sur de la glace pilée et on laisse le mélange résultant reposer pendant une nuit. Au matin, on chauffe le mélange à 80°C pendant 1 h, on le refroidit à 25°C et on ajuste le pH à 10,2 par addition de 634,0 ml d'hydroxyde de sodium aqueux à 50%. On chauffe le mélange résultant à 80°C pendant environ 30 min et on le refroidit à 25°C. On ajuste le volume du mélange à 1500,0 ml en ajoutant de l'eau et on ajuste le pH à 3,1 par addition de 75,0 ml d'acide chlorhydrique concentré. On recueille le solide par filtration, on le lave avec de l'eau dont on a ajusté le pH à 3,0 avec de l'acide chlorhydrique, et on le sèche pour obtenir 135,5 g de 2-amino-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane (formule Ib: R⁰ = R¹ = H; R⁴ = NH₂; R = CH₂CH₃; Y = OH), un solide qui fond entre 193,1-232,2°C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1760 cm⁻¹ (C=O; fort) et 1720 cm⁻¹ (C=O; fort).

B. A un mélange de 100,0 ml de diméthylformamide aqueux à 85%, de 10,8 g (0,025 mol) de 2-amino-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane de la partie A ci-dessus et de 27,6 g de carbonate de potassium, on ajoute lentement en 15 min à 40°C 31,0 g (0,20 mol) de sulfate de diéthyle. On chauffe le mélange résultant à 40-45°C pendant 18 h et on ajoute 30,0 ml de diméthylformamide et 5,9 g (0,038 mol) de sulfate de diéthyle. Après un chauffage à 50°C pendant 16 h supplémentaires, on verse le mélange réactionnel lentement dans 700,0 ml d'eau. On recueille par filtration le solide qui se forme, on le lave avec de l'eau et on le sèche, ce qui donne 11,0 g d'un mélange de 2,6-bis(diéthylamino)-5'/6'-éthoxycarbonylfluorane (principal composant) (formule Ib: R⁰ = R¹ = H; R = CH₂CH₃; R⁴ = N(C₂H₅)₂; Y = OC₂H₅) et de 2-éthylamino-6-diéthylamino-5'/6'-éthoxycarbonylfluorane (formule Ib: R⁰ = R¹ = H; R = CH₂CH₃; R⁴ = NHCH₂CH₃), un solide de couleur raisin pâle qui fond dans l'intervalle 62,0-90,0°C. Des maximums infrarouges ap-

paraissent à 1770 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort) et 1728 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur verte.

C. En agitant, on dissout 10,8 g (0,02 mol) de 2-amino-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane de la partie A ci-dessus dans 175,0 ml d'acétone et on ajoute 27,6 g de carbonate de potassium. On ajoute lentement 17,1 g (0,13 mol) de chlorure de benzyle et on chauffe le mélange résultant à reflux pendant environ 16 h. Après refroidissement à la température ambiante, on verse lentement le mélange réactionnel dans 600,0 ml d'eau et une gomme huileuse se sépare de la couche aqueuse. On extrait le mélange eau-huile avec 500,0 ml de toluène et on sépare la couche de toluène. On la lave avec de l'eau et une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, puis on la traite par 5,0 g de charbon décolorant, on la filtre et on l'évapore à siccité. On extrait le résidu trois fois avec des portions de 150,0 ml d'hexane à chaque fois, en décantant l'extrait hexanique. On sèche le résidu résultant et l'on obtient 15,3 g de 2-dibenzylamino-6-diéthylamino-5'/6'-phénylméthoxycarbonylfluorane (formule Ib: $\text{R}^{\circ}=\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{R}^4=\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$; $\text{Y}=\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$), sous la forme d'une huile. Des maximums infrarouges apparaissent à 1768 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort) et 1725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort). Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur verte.

D. On chauffe à reflux pendant environ 23 h un mélange de 22,0 g (0,05 mol) de 2-amino-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane de la partie A ci-dessus, de 42,0 g de carbonate de potassium, de 33,0 g (0,26 mol) de chlorure de benzyle et de 300,0 ml d'alcool isopropylique. Après refroidissement à la température ambiante, on verse lentement le mélange réactionnel en agitant dans 900,0 ml d'eau et on ajoute 700,0 ml de toluène. On sépare la couche toluénique, on la lave avec de l'eau et une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. Puis on chauffe la couche toluénique résultante sous pression réduite pour chasser le toluène, le chlorure de benzyle n'ayant pas réagi et l'alcool benzyle obtenu comme sous-produit, et l'on obtient 27,0 g de 2-dibenzylamino-6-diéthylamino-5'/6'-i-propoxycarbonylfluorane (formule Ib: $\text{R}^{\circ}=\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{R}^4=\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$; $\text{Y}=\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7$), une huile verte. Des maximums infrarouges apparaissent à 1760 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort) et 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort). Le spectre de résonance magnétique est compatible avec la structure attribuée. Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur verte.

Exemple 23:

A. En agitant, on chauffe à reflux pendant environ 3 h un mélange de 13,1 g (0,03 mol) de 2-amino-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane préparé comme décrit dans l'exemple 22, partie A ci-dessus, de 90,0 ml d'alcool éthylique, de 9,0 g (0,068 mol) de 2,5-diméthoxytétrahydrofurane et de 10 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement à la température ambiante, on verse la solution réactionnelle en agitant dans 1500,0 ml d'hydroxyde d'ammonium aqueux à 5%. On ajuste le pH du mélange résultant à 2,8 avec de l'acide chlorhydrique concentré, on ajoute une petite quantité de chlorure de sodium et on laisse le mélange reposer pendant une nuit. On recueille par filtration le solide qui s'est formé, on le lave avec de l'eau et on le sèche, ce qui donne 11,3 g de 2-(1-pyrrolyl)-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane (formule Ib: $\text{R}^{\circ}=\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{R}^4=1\text{-pyrrolyle}$; $\text{Y}=\text{OH}$), sous la forme d'un solide rouge qui se décompose à 220°C . Des maximums infrarouges apparaissent à 1760 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort) et 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est compatible avec la structure attribuée.

B. En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 21, partie B ci-dessus, on fait réagir 4,8 g (0,01 mol) de 2-(1-pyrrolyl)-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane avec 3,1 g (0,02 mol) de sulfate de diéthyle dans 25,0 ml de diméthylformamide et 2,8 g de carbonate de potassium, et l'on obtient 4,3 g de 2-(1-pyrrolyl)-6-diéthylamino-5'/6'-éthoxycarbonylfluorane (formule Ib:

$\text{R}^{\circ}=\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{R}^4=1\text{-pyrrolyle}$; $\text{Y}=\text{OC}_2\text{H}_5$), un solide rose qui fond dans l'intervalle $109\text{-}128^{\circ}\text{C}$. Des maximums infrarouges apparaissent à 1770 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort) et 1722 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire concorde avec la structure attribuée. Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur rouge.

C. D'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 21, partie B ci-dessus, on fait réagir 4,8 g (0,01 mol) de 2-(1-pyrrolyl)-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane préparé dans la partie A ci-dessus, avec 2,6 g (0,015 mol) de bromure de benzyle dans 25,0 ml de diméthylformamide et 2,8 g de carbonate de potassium, et on obtient 5,5 g de 2-(1-pyrrolyl)-6-diéthylamino-5'/6'-phénylméthoxycarbonylfluorane (formule Ib: $\text{R}^{\circ}=\text{R}^1=\text{R}^7=\text{H}$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{R}^4=1\text{-pyrrolyle}$; $\text{Y}=\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), sous la forme d'un solide rose qui fond sur l'intervalle $94\text{-}112^{\circ}\text{C}$. Des maximums infrarouges apparaissent à 1769 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort) et 1722 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est compatible avec la structure attribuée. Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur rouge.

Exemple 24:

A. On maintient à la température de reflux pendant 3 h un mélange de 13,1 g (0,03 mol) de 2-amino-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane préparé comme décrit dans l'exemple 22, partie A ci-dessus, de 90,0 ml d'alcool éthylique, de 3,8 g d'hexane-2,5-dione et de 5 gouttes d'acide chlorhydrique concentré. On refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante, on le verse sur 1 l d'eau et on le recueille par filtration le solide qui se forme, on le lave avec de l'eau et on le sèche, et l'on obtient 13,0 g de 2-(2,5-diméthyl-1-pyrrolyl)-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane (formule Ib: $\text{R}^{\circ}=\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{R}^4=2,5\text{-diméthyl-1-pyrrolyle}$; $\text{Y}=\text{OH}$), sous la forme d'un solide rose qui se décompose à 200°C . Des maximums infrarouges apparaissent à 1770 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort) et 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est compatible avec la structure attribuée.

B. D'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 21, partie B ci-dessus, on fait réagir 5,1 g (0,01 mol) de 2-(2,5-diméthyl-1-pyrrolyl)-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, avec 2,3 g (0,015 mol) de sulfate de diéthyle dans 35,0 ml de diméthylformamide et 2,8 g de carbonate de potassium, et l'on obtient 4,5 g de 2-(2,5-diméthyl-1-pyrrolyl)-6-diéthylamino-5'/6'-n-butoxycarbonylfluorane (formule Ib: $\text{R}^{\circ}=\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{R}^4=2,5\text{-diméthyl-1-pyrrolyle}$; $\text{Y}=\text{OC}_2\text{H}_5$), sous la forme d'un solide de couleur rose qui fond à $113\text{-}123^{\circ}\text{C}$. Des maximums infrarouges apparaissent à 1770 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort) et 1722 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire concorde avec la structure attribuée. Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur rouge.

C. Dans un mode opératoire similaire à celui décrit dans l'exemple 21, partie B ci-dessus, on fait réagir 5,1 g (0,01 mol) de 2-(2,5-diméthyl-1-pyrrolyl)-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane avec 2,1 g (0,015 mol) de bromure de n-butyle dans 35,0 ml de diméthylformamide et 2,8 g de carbonate de potassium et l'on obtient 3,0 g de 2-(2,5-diméthyl-1-pyrrolyl)-6-diéthylamino-5'/6'-n-butoxycarbonylfluorane (formule Ib: $\text{R}^{\circ}=\text{R}^1=\text{H}$; $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{R}^4=2,5\text{-diméthyl-1-pyrrolyle}$; $\text{Y}=\text{OC}_4\text{H}_9$), sous la forme d'un solide rose qui fond à $95\text{-}110^{\circ}\text{C}$. Des maximums infrarouges apparaissent à 1770 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort) et 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est compatible avec la structure attribuée. Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur rouge.

Exemple 25:

A. A 60,0 ml d'acide sulfurique à 100%, on ajoute lentement en agitant 21,2 g (0,06 mol) d'acide 4/5-carboxy-2-(4-diéthylamino-2-

hydroxybenzoyl)benzoïque, préparé comme décrit dans l'exemple 1, partie A ci-dessus. Après avoir refroidi le mélange réactionnel à environ 5° C, on ajoute 7,7 g (0,063 mol) de 3,5-diméthylphénol et on laisse la température monter à 25° C. Après avoir agité 3 1/2 h, à 25° C, on chauffe le mélange réactionnel à 70° C pendant environ 90 min, on le refroidit à la température ambiante et on le laisse reposer pendant une nuit. On verse lentement la solution rouge résultante dans de l'eau et de la glace, en agitant. On recueille par filtration le solide qui se forme, on le lave avec de l'eau et on le sèche, et on obtient 39,0 g de 1,3-diméthyl-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane (formule Ib: R² = R¹ = CH₃; R = CH₂CH₃; R⁴ = H; Y = OH) sous la forme d'un solide rouge qui fond dans l'intervalle 234-250° C. Le spectre de résonance magnétique nucléaire est en accord avec la structure attribuée.

B. En procédant d'une manière similaire à celle décrite dans l'exemple 21, partie B ci-dessus, on fait réagir 4,4 g (0,01 mol) de 1,3-diméthyl-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane préparé comme décrit dans la partie A ci-dessus, avec 3,1 g (0,02 mol) de sulfate de diéthyle dans 25,0 ml de diméthylformamide et 2,8 g de carbonate de potassium, et on obtient 1,0 g de 1,3-diméthyl-6-diéthylamino-5'/6'-éthoxycarbonylfluorane (formule Ib: R² = R¹ = CH₃; R = CH₂CH₃; R⁴ = H; Y = OC₂H₅) sous la forme d'un solide rouge qui se ramollit à 102° C et qui fond à 133-138° C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1770 cm⁻¹ (C=O; fort) et 1730 cm⁻¹ (C=O; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est compatible avec la structure attribuée. Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur rouge.

C. D'une manière similaire à celle de l'exemple 21, partie B ci-dessus, on fait réagir 6,6 g (0,015 mol) de 1,3-diméthyl-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane avec 3,8 g de sulfate de diméthyle dans 25,0 ml de diméthylformamide et 4,1 g de carbonate de potassium et l'on obtient 0,6 g de 1,3-diméthyl-6-diéthylamino-5'/6'-méthoxycarbonylfluorane (formule Ib: R² = R₃ = CH₃; R = CH₂CH₃; R⁴ = H; Y = OCH₃) sous la forme d'un solide rose qui fond à 132-134° C. Des maximums infrarouges apparaissent à 1770 cm⁻¹ (C=O; fort) et 1730 cm⁻¹ (C=O; fort). Le spectre de résonance magnétique nucléaire est compatible avec la structure attribuée. Une solution toluénique du produit déposée sur gel de silice, argile acide ou résine phénolique donne une image de couleur rouge-orange.

En suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 21, partie A ci-dessus, mais en utilisant, à la place du 4-hydroxyacétanilide, le 4-hydroxy-2-R¹-acylanilide approprié et en suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 25, partie A ci-dessus, mais en utilisant, à la place du 3,5-diméthylphénol, le 3-R²-5-R¹-phénol approprié, en faisant réagir dans les deux cas avec un acide 4/5-carboxy-2-(4-(R)₂-amino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque à la place de l'acide 4/5-carboxy-2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoïque, on obtient les 1-R²-2-R⁴-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes suivants de formule Ib dans laquelle Y est OH, décrits dans les exemples 26 à 43 du tableau I.

Tableau I

Exemple N°	R	R ²	R ¹	R ⁴
26	n-C ₃ H ₇	H	H	NHCOC ₂ H ₅
27	s-C ₄ H ₉	H	CH ₃	NH ₂
28	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H
29	n-C ₄ H ₉	H	H	NHCOC ₃ H ₇
30	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H
31	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
32	n-C ₃ H ₇	H	CH ₃	NHCOC ₄ H ₉
33	n-C ₄ H ₉	H	C ₂ H ₅	NH ₂
34	i-C ₃ H ₇	H	n-C ₄ H ₉	NH ₂
35	CH ₃	H	H	NH ₂
36	CH ₃	H	CH ₃	NH ₂

Exemple N°	R	R ²	R ¹	R ⁴
37	i-C ₃ H ₇	H	H	NH ₂
38	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	H	H
39	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H
40	s-C ₄ H ₉	H	CH ₃	H
41	C ₂ H ₅	H	CH ₃	NH ₂
42	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	NH ₂
43	n-C ₃ H ₇	H	H	NH ₂

En suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 23, partie A ci-dessus ou dans l'exemple 24, partie A ci-dessus, mais en utilisant le 2-amino-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluorane approprié et le 2,5-alcoxytétrahydrofurane approprié ou la 2,5-hexanedione appropriée, on obtient les 2-[2,5-(R⁷)₂-1-pyrrolyl]-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluoranes suivants de formule Ib dans lesquels R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, R représente un groupement alkyle en C₁-C₄ et Y est OH, décrits dans les exemples 44 à 53 du tableau II.

Tableau II

Exemple N°	R	R ¹	R ⁷
44	CH ₃	H	CH ₃
45	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H
46	C ₂ H ₅	H	CH ₃
47	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃
48	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H
49	s-C ₄ H ₉	H	CH ₃
50	CH ₃	C ₃ H ₇	H
51	i-C ₃ H ₇	H	H
52	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃
53	s-C ₄ H ₉	CH ₃	H

En suivant le mode opératoire décrit dans l'exemple 22, partie B ci-dessus, mais en utilisant, à la place du 2-amino-6-diéthylamino-5'/6'-carboxyfluorane et du sulfate de diéthyle, le 2-amino-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-carboxyfluorane approprié et le composé approprié choisi dans le groupe comprenant le sulfate de diméthyle, le sulfate de diéthyle, les halogénures d'alkyle en C₁-C₁₈ non tertiaires, un halogénure de benzyle ou un halogénure de benzyle substitué sur le noyau phényle par un radical nitro, halo, alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, on obtient les 2-R⁴-3-R¹-6-(R)₂-amino-5'/6'-Y-carbonylfluoranes suivants de formule Ib dans laquelle R⁴ représente -N(R⁵)(R⁶) et Y représente R²O ou R², R⁵ et R⁶ sont chacun un groupement alkyle non tertiaire en C₁-C₁₈, benzyle ou benzyle substitué par un radical nitro, halo, alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, décrits dans les exemples 54 à 69 du tableau III.

(Tableau en page suivante)

Exemple 70:

L'utilisation des dérivés de fluorane de formule I, décrits dans les exemples 1 à 69, en tant que composants formateurs de couleur dans des systèmes de reproduction sensibles à la pression à l'état micro-encapsulé, est illustrée par référence au produit de l'exemple 8D.

A. On agite à environ 50° C pendant environ 45 min un mélange de 196,0 ml d'eau distillée et de 15 g de gélatine de peau de porc. Puis on ajoute au mélange une solution chauffée (à environ 50° C) de 49,0 g de biphenyles alkylés et de 1,0 g de 2-anilino-6-diméthylamino-5'/6'-méthoxycarbonylfluorane préparé comme décrit dans l'exemple 8D ci-dessus. On agite la solution résultante pendant environ 15 min. On prépare ensuite une deuxième solution de 81,0 ml d'eau distillée et de 5,0 g de carboxyméthylcellulose et on la chauffe à environ 50° C pendant environ 1 h.

Tableau III

Exemple N°	R	R°	R ¹	R ⁴	Y
54	CH ₃	H	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅ O
55	i-C ₃ H ₇	H	H	N-(4-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂) ₂	4-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ O
56	C ₂ H ₅	H	H	N-(4-ClC ₆ H ₄ CH ₂) ₂	4-ClC ₆ H ₄ CH ₂ O
57	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃ O
58	CH ₃	H	H	N-(n-C ₁₂ H ₂₅) ₂	n-C ₁₂ H ₂₅ O
59	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	H	n-C ₁₆ H ₃₃ O
60	C ₂ H ₅	H	H	N-(4-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ CH ₂) ₂	4-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ CH ₂ O
61	s-C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ O
62	CH ₃	H	CH ₃	N-(i-C ₈ H ₁₇) ₂	i-C ₈ H ₁₇ O
63	i-C ₃ H ₇	H	H	1-pyrrolyle	2,4-(Cl) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ O
64	C ₂ H ₅	H	CH ₃	N-[3,4-(Cl) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂] ₂	3,4-(Cl) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ O
65	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	2,5-(CH ₃) ₂ -pyrrolyle	n-C ₈ H ₁₇ O
66	CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	n-C ₁₈ H ₃₇ O
67	n-C ₃ H ₇	H	H	N-(2-ClC ₆ H ₄ CH ₂) ₂	2-ClC ₆ H ₄ CH ₂ O
68	C ₂ H ₅	H	CH ₃	N-(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ O
69	s-C ₄ H ₉	H	CH ₃	1-pyrrolyle	n-C ₈ H ₁₇ O

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

C. On dépose la suspension de microcapsules, préparée comme décrit dans la partie B ci-dessus, sur des feuilles de papier à une épaisseur d'environ 0,04 mm et on sèche à l'air le papier revêtu. Le papier ainsi revêtu du précurseur incolore micro-encapsulé est utilisé comme feuille supérieure d'une liasse, en plaçant le côté revêtu en contact avec le côté revêtu d'une feuille réceptrice disponible dans le commerce, revêtue d'un révélateur de couleur du type accepteur d'électrons. Plus particulièrement, on utilise dans cet essai des papiers revêtus d'une résine phénolique ou d'une résine acide. Puis on trace une image avec un stylet sur la feuille supérieure portant le précurseur incolore micro-encapsulé à son verso, ce qui provoque la rupture des microcapsules chauffées, en laissant la solution du précurseur incolore qui contient lesdites microcapsules s'écouler en contact avec la substance révélatrice de couleur sur la feuille réceptrice, grâce à quoi il se forme rapidement une image de couleur vert foncé.

Quand on l'évalue dans un système de duplication préparé et testé comme décrit précédemment, le produit de l'exemple 2, le 2-anilino-3-méthyl-6-diéthylamino-5'/6'-méthoxycarbonylfluorane, produit une image développée de couleur noire.

Quand on l'essaie dans un système de duplication préparé et testé comme décrit précédemment, le produit de l'exemple 22, partie C, c'est-à-dire le 2-dibenzylamino-6-diéthylamino-5'/6'-i-propoxycarbonylfluorane, donne une image de couleur verte.

Exemple 71:

L'utilité des fluoranes de formule I et des phthalides de formule II dont les préparations sont décrites dans les exemples précédents, en tant que composants formateurs de couleur dans les systèmes de marquage thermique, est illustrée par l'incorporation et l'essai des composés des exemples 6C et 1B respectivement dans un papier de marquage sensible à la chaleur. Le papier d'essai est préparé par un mode opératoire similaire à celui décrit dans le brevet des E.U.A. N° 3539375.

A. On introduit dans un conteneur, que l'on place dans un agitateur mécanique, un mélange de 2,0 g de 2-anilino-6-diéthylamino-5'/6'-méthoxycarbonylfluorane, de 8,6 g d'une solution aqueuse à 10% d'alcool polyvinylique (hydrolysé à environ 99%), de 3,7 g d'eau et de 31,6 g de billes de broyage en zirconium d'un diamètre de 1,6 mm. On effectue l'agitation pendant 1 h. Puis on enlève les billes de zirconium en égouttant le mélange sur un tamis d'une ouverture de maille de 420 µ.

B. De même, on introduit dans un récipient que l'on place sur un agitateur mécanique un mélange de 9,8 g de 4,4'-isopropylidinediphénol (bisphénol A), de 42,0 g d'une solution aqueuse à 10% d'alcool polyvinylique (hydrolysé à environ 99%), de 18,2 g d'eau et de 221,2 g de billes de broyage en zirconium d'un diamètre de 1,6 mm. Après avoir effectué l'agitation pendant 1 h, on enlève les billes de zirconium en les égouttant sur un tamis de 420 µ.

C. On prépare une composition de revêtement en mélangeant 2,1 g de la suspension de A et 47,9 g de la suspension de B. On dépose le mélange ensuite uniformément sur les feuilles de papier à des épaisseurs d'environ 0,08 mm et on sèche à l'air les feuilles revêtues. On teste le papier revêtu en traçant un dessin sur le côté revêtu du papier placé sur une surface plate lisse avec un stylet chauffé à environ 125° C. Une image de couleur vert-noir foncé, correspondant au dessin tracé, se développe rapidement. Quand on l'essaie dans un papier de marquage thermique préparé et testé comme décrit précédemment, le produit de l'exemple 1B, le 3-(2-hydroxy-4-diéthylaminophényl)-3-(2-éthoxy-4-méthyl-5-anilino-phényl)-5/6-carb-oxyphthalide, donne une image de couleur brun-noir.