(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 06 080 T2** 2004.07.22

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 159 276 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 06 080.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/01808**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 909 294.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/53597**
(86) PCT-Anmeldetag: **02.03.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **14.09.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.12.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **22.10.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.07.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C07D 405/04**
C07D 307/83, C09B 23/00, C09B 23/02, C09B 23/10, C07D 405/12, C07D 405/14, C07D 407/06

(30) Unionspriorität:
44799 10.03.1999 CH

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(72) Erfinder:
FEILER, Leonhard, D-79395 Neuenburg, DE; RUCH, Thomas, CH-4057 Basel, CH; WALLQUIST, Olof, CH-4106 Therwilt, CH; NESVADBA, Peter, CH-1723 Marly, CH

(54) Bezeichnung: **BENZOFURAN-2-ONES ALS FÄRBEMITTEL FÜR ORGANISCHE MATERIALIEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

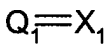
Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Benzofuran-2-one, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Farbmittel für organische, insbesondere hochmolekulare oder niedermolekulare organische Materialien.

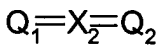
[0002] Benzofuran-2-one als Stabilisatoren für Polymere sind beispielsweise aus WO 80/01566 bekannt. EP-A-921 435 offenbart Benzofuran-2-one. EP-A-632 102 offenbart, dass Benzofuran-2-one zum Massefärben von Kunststoffen eingesetzt werden können. Diese Produkte erfüllen jedoch die heutigen Anforderungen hinsichtlich der Anwendungseigenschaften nur teilweise.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, Benzofuran-2-one bereitzustellen, die neben Verleihen von guten anwendungstechnischen Eigenschaften, wie Hitze- und Lichtechtheit, farbstarke, transparente und brillante Färbungen, insbesondere gute Löslichkeiten besitzen. Zudem bestand die Aufgabe darin, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der neuen Benzofuran-2-one bereitzustellen, das den heutigen Bedürfnissen eines ökologischen Verfahrens entspricht.

[0004] Folglich betrifft die vorliegende Erfindung Verbindungen der Formel (Ia) oder (Ic)



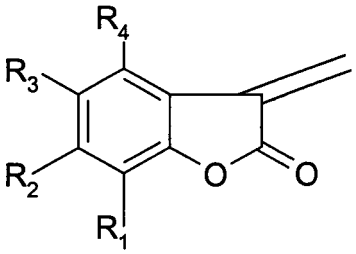
(Ia)



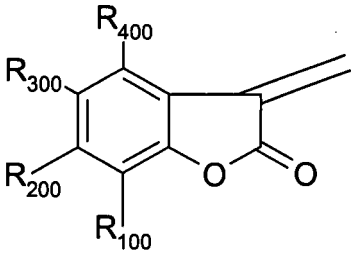
(Ic)

worin

Q_1 ein Benzofuran-2-on der Formel (IIa) darstellt, und Q_2 ein Benzofuran-2-on der Formel (IIb) darstellt



(IIa)



(IIb)

worin

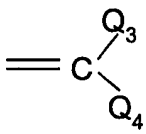
R_1, R_2, R_3, R_4, R_{100}, R_{200}, R_{300} oder R_{400} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl, Cyano, Ether, Nitro, einen Amin-, Amid-, Imin-, Urethan-, Sulfonamid-, Ester-, Carbonsäure- oder Sulfonsäure-Rest oder Carbonsäuresalz, Sulfonsäuresalz oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{24}Arylthio, A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy oder A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeuten,

oder

R_1 und R_2, R_2 und R_3, R_3 und R_4 oder R_{100} und R_{200}, oder R_{200} und R_{300}, R_{300} und R_{400}, unabhängig voneinander jeweils zusammen zweiwertige, substituierte oder unsubstituierte Reste bedeuten, wie polycyclische Reste oder 1,3-Butadien-1,4-ylen oder -CH=CH-NH-, wobei die beiden letzten Reste einen zusätzlich ankondensierten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden,

mit der Maßgabe, dass Q_1 und Q_2 verschieden sind, und

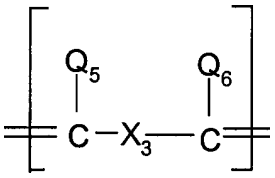
X_1 einen Hydrazon- oder Imin-Rest bedeutet, mit der Maßgabe, dass, wenn R_1, R_2, R_3 und R_4 Wasserstoff bedeuten oder mindestens ein R_1, R_2, R_3 oder R_4 Methyl bedeutet, der Hydrazon-Rest ausgeschlossen ist, oder, wenn R_1, R_2, R_3 oder R_4 Wasserstoff bedeuten, X_1 nicht Phenylimin- oder 4-Dimethylamin-phenylimin bedeutet, oder X_1 einen Methylen-Rest bedeutet,



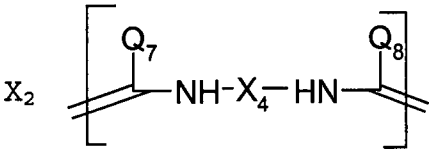
worin

Q_3 einen substituierten oder unsubstituierten primären oder sekundären Amin-Rest bedeutet und Q_4 Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, -CO-(C_1-C_{24}Alkyl), -CO-O-(C_1-C_{24}Alkyl), C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl,

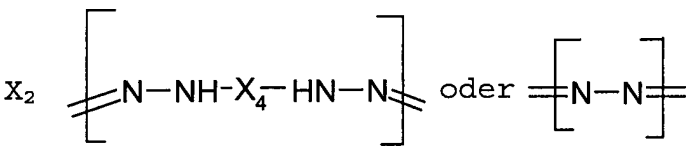
C_6-C_{24}Aryl, -CO-O-(C_6-C_{24}Aryl), -CO-(C_6-C_{24}Aryl), C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{12}Arylthio, C_7-C_{25}Aralkyl, A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy oder A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeutet,
oder
Q_3 und Q_4 zusammen einen Lactam-, Chinomethylen-, Hydantoin-, Acenaphthenchinon- Azlacton-, Pyrazolonyl-, Barbitursäure-, Isoindolinon- oder Isoindolin-Rest bedeuten,
mit der Maßgabe, dass
Q_4 nicht Wasserstoff bedeutet, wenn R_3 Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxyl bedeutet und R_1, R_2 und R_4 Wasserstoff bedeuten,
und
X_2 einen vierwertigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bedeutet, oder



bedeutet,
worin
X_3 eine Einfachbindung, unsubstituiertes oder substituiertes C_6-C_{24}Arylen, A_5-A_{18}Heteroarylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen oder Naphthylen, oder einen vierwertigen Polyether-, Polyimin-, Polyamin-Rest oder Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen, C_2-C_{24}Alkenylen, worin Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen oder C_2-C_{24}Alkenylen durch eine oder mehrere Zwischeneinheiten, wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -$CR_{44}R_{42}$-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR_{42}CO-, -$CONR_{42}$-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2- oder -NR_{42}-, unterbrochen sein können, bedeutet, worin
R_{42} und R_{44} unabhängig voneinander Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten, und
Q_5 und Q_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_6-C_{24}Aryl, C_6-C_{24}Aryloxy, C_1-C_{24}Alkyl, C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}- Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{24}Arylthio oder A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy, A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeuten,
mit der Maßgabe, dass, wenn R_2, R_4, R_{200}, R_{400} Wasserstoff darstellen und R_1, R_3, R_{100} und R_{300} tert-Butyl oder Wasserstoff darstellen oder R_3, R_4, R_{300}, R_{400} Wasserstoff darstellen und R_1 und R_2, R_{100} und R_{200} zusammen zweiwertige, unsubstituierte 1,3-Butadien-1,4-ylen-Reste bedeuten, die einen zusätzlich ankondensierten 6-gliedrigen Ring bilden, und Q_5 und Q_6 Wasserstoff darstellen, X_3 nicht 1,4-Phenylen bedeutet,
oder



bedeutet,
worin
Q_7 und Q_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_6-C_{24}Aryl, C_6-C_{24}Aryloxy, C_1-C_{24}Alkyl, C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}- Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{24}Arylthio oder A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy, A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeuten, und
X_4 C_6-C_{24}Arylen, A_5-A_{18}Heteroarylen, einen Polymethyliden- oder zweiwertigen Polyether-, Polyimin-, Polyamin-Rest, oder Bi(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen, C_2-C_{24}Alkenylen, worin Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen oder C_2-C_{24}Alkenylen durch eine oder mehrere Zwischeneinheiten, wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -$CR_{44}R_{42}$-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR_{42}CO-, -$CONR_{42}$-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2- oder -NR_{42}-, unterbrochen sein können, bedeutet,
oder



bedeutet.
[0005] Die Erfindung umfasst auch tautomere und polymorphe Strukturen der Verbindungen der Formel (Ia)

oder (Ic).

[0006] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeuten R_1, R_2, R_3, R_4, R_{100}, R_{200}, R_{300} oder R_{400} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl, Cyano, NO_2, NR_5R_6, NR_7COR_5, NR_7COOR_5, $N=CR_5R_6$, $CONR_7R_8$, OR_5, $COOR_5$, (C_1-C_{12}-Alkyl)-$COOR_5$, COO^-X^+, SR_5, SOR_5, SO_2R_5, $SO_2NR_7R_8$, SO_3R_5 oder $SO_3^-X^+$, oder sind unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxyl, $COOR_6$ oder COO^-X^+ substituiertes C_1-C_{18}Alkyl, C_5-C_{16}-Cycloalkyl, welches nicht unterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O oder NR_6 unterbrochen sein kann, oder sind A_5-A_{12}Heteroaryl, C_7-C_{18}Aralkyl, C_6-C_{10}Aryl oder C_1-C_6Alkyl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Nitro, OR_6, SR_6, NR_7R_8, $CONR_7R_8$, $COOR_6$, COO^-X^+, $SO_2NR_7R_8$, $SO_3^-X^+$ oder NR_7COR_6 substituiert, oder

R_1 und R_2, R_2 und R_3, R_3 und R_4 oder R_{100} und R_{200}, oder R_{200} und R_{300}, R_{300} und R_{400}, bedeuten beispielsweise zweiwertige substituierte oder unsubstituierte Reste, wie 1,3-Butadien-1,4-ylen oder -CH=CH-NH-, die einen zusätzlich ankondensierten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden,

R_5 bedeutet unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy, Oxo, Cyano, $COOR_6$, COO^-X^+ substituiertes C_1-C_{25}Alkyl, C_5-C_{12}-Cycloalkyl oder C_2-C_{24}Alkenyl, welches nicht unterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O, S oder NR_6 unterbrochen sein kann, oder A_5-A_{18}Heteroaryl, C_7-C_{18}Aralkyl oder C_6-C_{18}Aryl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Nitro, Cyano, OR_6, SR_6, NR_7R_8, $CONR_7R_8$, $COOR_6$, COO^-X^+, SO_2R_6, $SO_2NR_7R_8$, SO_3R_6, $SO_3^-X^+$, NR_7COR_6 oder NR_7COOR_6 substituiert,

R_6 bedeutet Wasserstoff, unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy, Oxo oder Cyano substituiertes C_1-C_{25}Alkyl oder C_2-C_{24}Alkenyl, welches nicht unterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O, S oder NR_7 unterbrochen sein kann, oder A_5-A_{18}Heteroaryl, C_7-C_{18}Aralkyl oder C_6-C_{18}Aryl, unsubstituiert oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxyl, OR_7, SR_7, NR_7R_8, $CONR_7R_8$, $COOR_7$, COOH oder COO^-X^+ substituiert,

R_7 und R_8 bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, C_6-C_{18}Aryl, C_7-C_{18}Aralkyl, unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy oder C_1-C_{18}Alkyl, oder C_1-C_{12}Alkoxy substituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_6-C_{14}Aryl, C_7-C_{16}Aralkyl oder C_2-C_{24}Alkenyl, oder

R_7 und R_8 bedeuten zusammen mit dem Stickstoff unsubstituiertes oder mit C_1-C_4Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin, oder Carbazol, Phenoxazin oder Phenothiazin,

X^+ bedeutet ein Alkalimetallkation, wie Li^+, Na^+, K^+, oder ein Erdalkalimetallkation, wie $Mg^{++}{}_{1/2}$, $Ca^{++}{}_{1/2}$, $Sr^{++}{}_{1/2}$, $Ba^{++}{}_{1/2}$ oder Kationen der Gruppe 11 der IUPAC-Form des Periodensystems, wie Cu^+, $Cu^{++}{}_{1/2}$ oder der Gruppe 12 der IUPAC-Form des Periodensystems, wie $Zn^{++}{}_{1/2}$, oder Gruppe 13 der IUPAC-Form des Periodensystems, wie $Al^{+++}{}_{1/3}$ oder einen Ammonium-Rest $[NR_7R_8R_{10}R_{11}]^+$, und

R_{10} und R_{11} bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{24}Aryl oder C_7-C_{25}Aralkyl.

[0007] Bevorzugt sind mindestens ein R_1, R_2, R_3, R_4, R_{100} R_{100}, R_{300} oder R_{400} unabhängig voneinander C_3-C_{25}Alkyl, die verzweigt oder unverzweigt sein können, und auch Hydroxyl oder R_1 und R_2, R_2 und R_3, R_3 und R_4 oder R_{100} und R_{200}, oder R_{200} und R_{300}, R_{300} und R_{400}, unabhängig voneinander jeweils gemeinsam für zweiwertige Reste, wie polycylische Reste oder 1,3-Butadien-1,4-ylen oder -CH=CH-NH- bedeuten, wobei letztere einen zusätzlichen ankondensierten 5- oder 6-gliedrigen Ring ergeben, und in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mit Hydroxyl substituiert sind.

[0008] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Verbindungen der Formel (Ia), worin mindestens zwei der Substituenten R_1, R_2, R_3 oder R_4 nicht Wasserstoff bedeuten, bevorzugt sind R_1 und R_3 nicht Wasserstoff und besonders bevorzugt sind R_1 und R_3 unabhängig voneinander mit COOH oder $COO(C_1$-C_{12}Alkyl) substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_8Alkyl oder C_1-C_8Alkoxy und ganz besonders bevorzugt sind R_1 und R_3 unabhängig voneinander mit COOH oder $COO(C_1$-C_4Alkyl), insbesondere mit CH_2CH_2COOH, $CH_2CH_2COOCH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2COOCH_2CH_3$, $CH_2CH_2COOCH_3$ oder $CH_2CH_2CH_2COOCH_3$ substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_4Alkyl und sind insbesondere tert-Butyl oder C_1-C_4Alkoxy, insbesondere Methoxy, und Verbindungen der Formel (Ic), worin mindestens zwei der Substituenten R_1, R_2, R_3 oder R_4 und zwei der Substituenten R_{100}, R_{200}, R_{300} oder R_{400} nicht Wasserstoff sind, vorzugsweise R_1 und R_3 und R_{100} und R_{300} nicht Wasserstoff bedeuten und besonders bevorzugt R_1 und R_3 unabhängig voneinander mit COOH oder $COO(C_1$-C_{12}Alkyl) substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_8Alkyl oder C_1-C_8Alkoxy sind, und ganz besonders bevorzugt R_1, R_3, R_{100} und R_{300} unabhängig voneinander mit COOH oder $COO(C_1$-C_4Alkyl), insbesondere mit CH_2CH_2COOH, $CH_2CH_2COOCH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2COOCH_2CH_3$, $CH_2CH_2COOCH_3$ oder $CH_2CH_2CH_2COOCH_3$ substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_4Alkyl, insbesondere tert-Butyl oder C_1-C_4Alkoxy, ganz besonders Methoxy, sind.

[0009] Auch wurden Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) und deren Verwendung gefunden.

[0010] Alkyl, Alkenyl oder Alkylen können geradkettig oder verzweigt sein oder können durch Sauerstoff-, Stickstoff-, und/oder Schwefel-Atome unterbrochen sein. C_1-C_{24}Alkyl ist daher zum Beispiel ganz besonders bevorzugt C_1-C_4Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Cyclobutyl, besonders bevorzugt C_1-C_6Alkyl, welches der für C_1-C_4Alkyl gegebenen Definition entspricht, und bedeutet zusätzlich n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2'-Dimethylpropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, n-Hexyl, und bevorzugt

C_1-C_8Alkyl, welches der für C_1-C_6Alkyl gegebenen Definition entspricht, und bedeutet zusätzlich n-Octyl, 1,1',3,3'-Tetramethylbutyl, 2-Ethylhexyl, und insbesondere C_1-C_{12}Alkyl, welches der für C_1-C_8Alkyl gegebenen Definition entspricht, und bedeutet zusätzlich Trimethylcyclohexyl, Decyl, Menthyl, Thujyl, Bornyl, 1-Adamantyl, 2-Adamantyl oder Dodecyl, und auch C_1-C_{15}Alkyl, welches der für C_1-C_{12}Alkyl gegebenen Definition entspricht, und bedeutet zusätzlich Pentadecyl oder Tetradecyl, und des weiteren Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl oder Tetracosyl.

[0011] C_1-C_{24}Alkylen ist daher zum Beispiel Methylen, Ethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec-Butylen, Isobutylen, tert-Butylen, Cyclobutylen, n-Pentylen, 2-Pentylen, 3-Pentylen, 2,2-Dimethylpropylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, n-Hexylen, n-Octylen, 1,1,3,3-Tetramethylbutylen, 2-Ethylhexylen, Nonylen, Trimethylcyclohexylen, Decylen, Menthylen, Thujylen, Bornylen, 1-Adamantylen, 2-Adamantylen, Dodecylen, Tetradecylen, Hexadecylen, Heptadecylen, Octadecylen, Eicosylen, Heneicosylen, Docosylen oder Tetracosylen.

[0012] C_2-C_{24}Alkenyl ist C_2-C_{24}Alkyl und bevorzugt C_2-C_{12}Alkenyl, das C_2-C_{12}Alkyl bedeutet, welches ein- oder mehrfach ungesättigt ist, wobei zwei oder mehr Doppelbindungen gegebenenfalls isoliert oder konjugiert sein können, zum Beispiel Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 2-Cyclobuten-1-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, 1,4-Pentadien-3-yl, 2-Cyclopenten-1-yl, 2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclohexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl, 2,5-Hexadien-2-yl, 1-p-Menthen-8-yl, 4(10)-Thujen-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcaradien-3-yl oder die verschiedenen Isomeren von Hexenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl oder Dodecenyl.

[0013] C_1-C_{24}Alkoxy ist O-C_1-C_{24}Alkyl, bevorzugt C_1-C_6Alkoxy und besonders bevorzugt O-C_1-C_4Alkyl, wobei die Alkylreste wie vorstehend definiert sind.

[0014] C_1-C_{24}Alkylthio ist S-C_1-C_{24}Alkyl, bevorzugt C_1-C_6Alkthio und besonders bevorzugt S-C_1-C_4Alkyl, wobei die Alkylreste wie vorstehend definiert sind.

[0015] C_1-C_5Acyl ist beispielsweise -CO-Methyl, -CO-Ethyl, -CO-Propyl, -CO-iso-Propyl, -CO-sec-Butyl, -CO-tert-Butyl, -CO-n-Butyl, -OCO-n-Pentyl oder -CO-sec-Amyl, -CO-tert-Amyl.

[0016] Durch ein Sauerstoff-Atom, O, Stickstoff-Atom, N, Schwefel-Atom, S, unterbrochenes C_2-C_{24}Alkyl, oder C_2-C_{12}Alkyl bedeutet beispielsweise C_4Alkyl, wie insbesondere -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3, -CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_3, oder -CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_3. Durch O, N oder S zweifach unterbrochenes C_2-C_{12}Alkyl bedeutet beispielsweise C_6Alkyl, wie insbesondere -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3, -CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_3, -CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_3. Durch O und N unterbrochenes C_2-C_{12}Alkyl bedeutet beispielsweise C_6Alkyl, wie insbesondere -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_3. Mit Oxo substituiertes C_2-C_{12}Alkyl bedeutet beispielsweise C_2Alkyl, wie insbesondere -C(=O)-CH_3. Mit Oxo substituiertes und durch O unterbrochenes C_2-C_{12}Alkyl bedeutet beispielsweise C_8Alkyl, wie insbesondere -$(CH_2)_3$-O-C(=O)-$C(CH_3)_3$, -C(=O)-$(CH_2)_6$-OCH_3 oder -$C(CH_3)_2$-COO-$(CH_2)_3$-CH_3.

[0017] Durch einen Sauerstoff-Rest, O, Stickstoff-Rest, N, Schwefel-Rest, S, unterbrochenes C_2-C_{24}Alkylen bedeutet beispielsweise C_4Alkylen, wie insbesondere -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-, -CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2- oder -CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-. Durch O, N oder S zweifach unterbrochenes C_2-C_{24}Alkylen bedeutet beispielsweise C_6Alkylen, wie insbesondere -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-, -CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-, -CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-. Durch O und N unterbrochenes C_2-C_{12}Alkylen bedeutet beispielsweise C_6Alkyl, wie insbesondere -CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-. Mit Oxo substituiertes C_2-C_{24}Alkylen bedeutet beispielsweise C_2Alkylen, wie insbesondere -C(=O)-CH_2-. Mit Oxo substituiertes und durch O unterbrochenes C_1-C_{24}Alkylen bedeutet beispielsweise C_8Alkylen, wie insbesondere -$(CH_2)_3$-O-C(=O)-$C(CH_3)_2$-, -C(=O)-$(CH_2)_6$-OCH_2- oder -$C(CH_3)_2$-COO-$(CH_2)_3$-CH_2-. Die einfache oder mehrfache Substitution mit Halogen, Hydroxyl, Oxo oder Cyano, und die einfache oder mehrfache Unterbrechung durch O, S oder N, verändern im Allgemeinen die chemische Reaktivität einer Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylenylgruppe nur geringfügig.

[0018] C_5-C_{12}-Cycloalkyl bedeutet beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, bevorzugt C_5-C_6-Cycloalkyl, wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

[0019] C_5-C_{12}-Cycloalkylen bedeutet beispielsweise Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cycloheptylen, Cyclooctylen oder Cyclododecylen, wie 2-Cyclopenten-1-yl, 2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclo-hexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl oder 1-p-Menthen-8-yl, 4(10)-Thujen-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcaradien-3-yl, bevorzugt C_5-C_6-Cycloalky-len, wie Cyclopentylen oder Cyclohexylen.

[0020] Cycloalkyl oder Cycloalkylen kann auch durch Heteroatome, wie beispielsweise -NH-, -S-, -O-, oder durch Einheiten, wie -CO-, -$CONH_2$, -CONH, -NH_2CO-, -COO- oder -OCO-, unterbrochen sein, und ist beispielsweise Piperazinyl oder Piperazinylen, Phthalimid, Piperazin-2,5-dienylen, Tetrahydrofuryl, Tetrahydropyryl, 2-Pyrrolidonyl, Thiolanyl, Oxazolanyl, Tetrahydroimidazolyl, Tetrahydrothiazol, Piperidinyl, Dioxanyl.

[0021] C_5-C_{12}Cycloalkoxy ist O-C_5-C_{12}Cycloalkyl, bevorzugt C_5-C_6Cycloalkyl, wobei die Cycloalkylreste wie vorstehend definiert sind.

[0022] C_5-C_{12}Cycloalkylthio ist S-C_5-C_{12}Cycloalkyl, bevorzugt C_5-C_6Cycloalkyl, wobei die Cycloalkylreste wie vorstehend definiert sind.

[0023] Zweiwertige polycyclische Reste sind beispielsweise Naphthyl-, Anthranyl- oder Anthranylfurano-

yl-Reste.

[0024] Ein Polycyclus, der mit Heteroatomen, wie O, N, S oder P, unterbrochen sein kann, ist beispielsweise ein aromatischer, aliphatischer oder aromatischer und aliphatischer Polycyclus, wie Polyether, zum Beispiel ein Kronenether, und auch Polyamine oder Polythioether, oder beispielsweise Octahydrochinolizin oder Tetradecahydroacridin.

[0025] Aralkyl und Aryl ist bevorzugt C_7-C_{12}Aralkyl oder C_6-C_{12}Aryl.

[0026] C_7-C_{25}Aralkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β-Phenylethyl, α,α-Dimethylbenzyl, ω-Phenylbutyl, ω,ω-Dimethyl-ω-phenylbutyl, ω-Phenyldodecyl, ω-Phenyloctadecyl, ω-Phenyleicosyl oder ω-Phenyldocosyl, bevorzugt C_7-C_{18}Aralkyl, wie Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β-Phenylethyl, α,α-Dimethylbenzyl, ω-Phenylbutyl, ω,ω-Dimethyl-ω-phenylbutyl, ω-Phenyldodecyl oder ω-Phenyloctadecyl, und besonders bevorzugt C_7-C_{12}Aralkyl, wie Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β-Phenylethyl, α,α-Dimethylbenzyl, ω-Phenylbutyl, ω,ω-Dimethyl-ω-phenylbutyl oder ω-Phenyldodecyl.

[0027] C_7-C_{12}Aralkyl ist zum Beispiel Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β-Phenylethyl, 9-Fluorenyl, α,α-Dimethylbenzyl, ω-Phenylbutyl oder ω,ω-Dimethyl-ω-phenylbutyl.

[0028] C_6-C_{24}Aryl bedeutet beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenylyl, Phenanthryl, 2- oder 9-Fluorenyl, Anthrachinonyl oder Anthracenyl, bevorzugt C_6-C_{12}Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenyl.

[0029] C_6-C_{12}Aryl ist zum Beispiel Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenylyl oder 2-Fluorenyl.

[0030] C_6-C_{24}Aryloxy ist O-C_6-C_{24}Aryl, bevorzugt C_6-C_{12}Aryl, wobei die Arylreste wie vorstehend definiert sind.

[0031] C_6-C_{24}Arylthio ist S-C_6-C_{24}Aryl, bevorzugt C_6-C_{12}Aryl, wobei die Arylreste wie vorstehend definiert sind.

[0032] C_6-C_{24}Arylen ist beispielsweise Phenylen, 1-Naphthylen, 2-Naphthylen, 4-Biphenylen, Phenanthrylen, 2- oder 9-Fluorenylen, Anthrachinonylen oder Anthracenylen, bevorzugt C_6-C_{12}Arylen, wie Phenylen, 1-Naphthylen, 2-Naphthylen oder 4-Biphenylen.

[0033] Bi-(C_6-C_{24})arylen ist bevorzugt Biphenylen, insbesondere 1,4- oder 1,3-Biphenylene.

[0034] 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring ist A_5-A_6Heteroaryl oder C_5-C_6Cycloalkyl oder C_5-C_6Cycloalkylen, das durch Heteroatome, wie O, S, N, unterbrochen ist.

[0035] A_5-A_{18}Heteroaryl ist eine mehrfach ungesättigte heterocyclische Struktur, vorzugsweise eine monocyclische Struktur, wie bevorzugt A_5-A_6Heteroaryl, und bicyclischer heteroaromatischer Rest, und ist eine heteroaromatische Struktur, umfassend 5 bis 18 Atome, ausgewählt aus C, N, O und S, welche mindestens 6 konjugierte n-Elektronen einschließt. Heteroaryl ist zum Beispiel Thienyl, Benzo[b]thienyl, Dibenzo[b,d]thienyl, Thianthrenyl, Furyl, Furfuryl, 2H-Pyranyl, Benzofuranyl, Isobenzofuranyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dibenzofuranyl, Phenoxythiinyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazo-lyl, Pyridyl, Bipyridyl, Triazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Indolizinyl, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Chinolizinyl, Chinolyl, Isochinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalinyl, Chinazolinyl, Cinnolinyl, Pteridinyl, Carbazolyl, Carbolinyl, Benzotriazolyl, Benzoxazolyl, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl oder Phenoxazinyl.

[0036] A_5-A_{18}Heteroaryloxy ist O-A_5-A_{18}Heteroaryl, wobei die Heteroarylreste wie vorstehend definiert sind.

[0037] A_5-A_{18}Heteroarylthio ist S-A_5-A_{18}Heteroaryl, wobei die Heteroarylreste wie vorstehend definiert sind.

[0038] A_5-A_{18}Heteroarylen ist eine mehrfach ungesättigte heterocyclische Struktur, vorzugsweise eine monocyclische Struktur, wie bevorzugt A_5-A_6Heteroarylen, und bicyclischer heteroaromatischer Rest, und ist eine heteroaromatische Struktur, umfassend 5 bis 18 Atome, ausgewählt aus C, N, O und S, welche mindestens 6 konjugierte n-Elektronen einschließt. Heteroarylen ist Thienylen, Benzo[b]thienylen, Dibenzo[b,d]thienylen, Thianthrenylen, Furylen, Furfurylen, 2H-Pyranylen, Benzofuranylen, Isobenzofuranylen, Dibenzofuranylen, Phenoxythinylen, Pyrrolylen, Imidazolylen, Pyrazolylen, Pyridylen, Bipyridylen, Benzimidazolylen, Benzothiazolylen, Triazinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen, Pyridazinylen, Indolizinylen, Isoindolylen, Indolylen, Indazolylen, Purinylen, Chinolizinylen, Chinolylen, Isochinolylen, Phthalazinylen, Naphthyridinylen, Chinoxalinylen, Chinazolinylen, Cinnolinylen, Pteridinylen, Carbazolylen, Carbolinylen, Benzotriazolylen, Benzoxazolylen, Phenanthridinylen, Acridinylen, Perimidinylen, Phenanthrolinylen, Phenazinylen, Isothiazolylen, Phenothiazinylen, Isoxazolylen, Furazanylen oder Phenoxazinylen.

[0039] Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen ist beispielsweise Bipyridylen, Bipyrrolylen, Piperazindionylen, Chinodimethylen, Imidazolonylen, Isoindolinylen, und Anthrachinoylfuranoylen, bevorzugt Bi-(A_5-A_{10})heteroarylen und besonders bevorzugt Piperazindionylen und Isoindolinylen.

[0040] Rest in primärem oder sekundärem Aminrest bedeutet Wasserstoff oder in Hydrazon- oder Amid-Rest ist substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, -CO-(C_1-C_{24}Alkyl), -CO-O-(C_1-C_{24}Alkyl), -CO-O-(C_6-C_{24}Aryl), -CO-(C_6-C_{24}Aryl), C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl, einen primären oder sekundären Aminrest, C_6-C_{24}Aryl, C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{12}Arylthio, C_7-C_{25}Aralkyl oder A_5-A_{18}Heteroaryl.

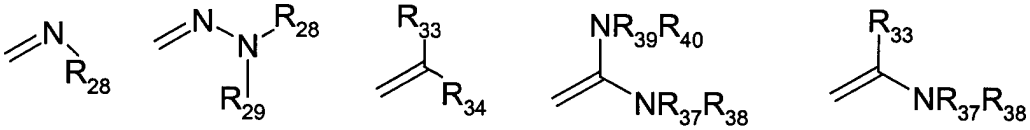
[0041] Halogen ist Chlor, Brom, Fluor oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

[0042] Mit Halogen, Hydroxyl, C_1-C_{12}Alkoxy oder Cyano einfach oder mehrfach substituiertes C_2-C_{12}Alkyl oder C_2-C_{12}Alkenyl ist beispielsweise 2-Chlorethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, β,β,β-Trifluorethyl, Trichlorvinyl,

ω-Chlorpropyl, ω-Brombutyl, Perfluorhexyl, Perfluordodecyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2,3-Dimethoxypropyl, 2,3-Dimethoxypropyl oder 2-Cyanoethyl, bevorzugt Trifluormethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl oder 2-Cyanoethyl.

[0043] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic), worin

X_1, eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln (III), (IV), (VI) und (VIII), bedeutet



(III) (IV) (VI) (VIII) (VIIIa)

worin

R_{28}, R_{29}, R_{30}, R_{38}, R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_1-C_{24}Alkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}-Cycloalkylthio, C_5-C_6Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_5-C_{24}Aryloxy, C_5-C_{24}Arylthio, C_7-C_{25}Aralkyl, einen primären oder sekundären Aminrest, A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy, A_5-A_{18}Hete-roarylthio bedeuten, und besonders bevorzugt C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{13}Aralkyl, einen primären oder sekundären Aminrest, oder A_5-A_8Heteroaryl bedeuten, mit der Maßgabe, dass R_{28} kein Phenyl oder 4-Dimethylaminphenyl bedeutet, wenn R_1, R_2, R_3 und R_4 Wasserstoff bedeuten, oder Verbindung der Formel (IV) ausgeschlossen ist, wenn R_1, R_2, R_3 und R_4 Wasserstoff bedeuten oder ein R_1, R_2, R_3 und R_4 Methyl bedeutet,

und

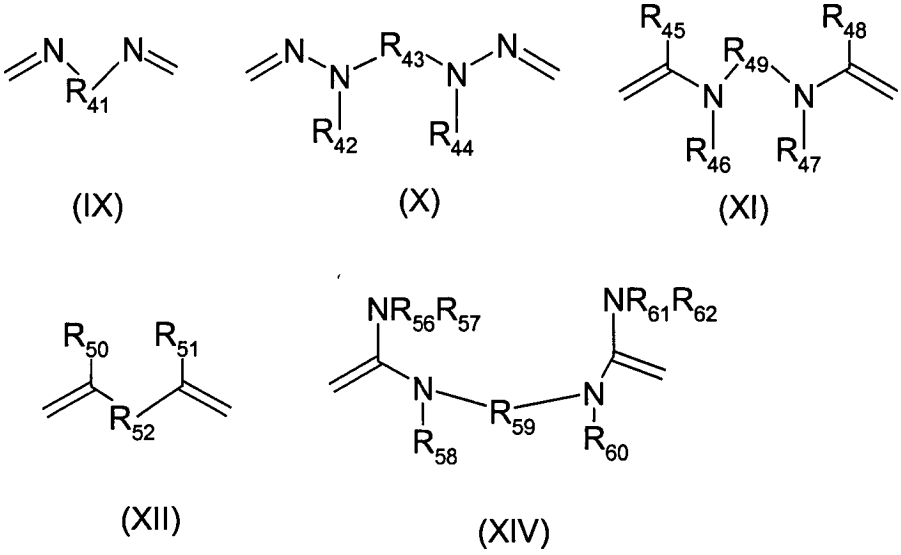
R_{33} und R_{34} unabhängig voneinander der Definition von R_{28} entsprechen, mit der Maßgabe, dass R_{33} und R_{34} nicht Phenyl bedeuten oder

R_{33} nicht Wasserstoff bedeutet und R_{34} nicht Methyl, 4-Aminophenyl, 4-Dimethylaminophenyl oder -OCO-4-(1-Chlorphenylen) bedeutet, wenn R_1, R_2, R_3 und R_4 Wasserstoff bedeuten, oder R_{33} nicht Wasserstoff bedeutet und R_{34} nicht 4-Aminophenyl bedeutet, wenn R_1 und R_3 tert-C_5H_{11}Alkyl bedeuten, oder R_{33} nicht Wasserstoff bedeutet und R_{34} nicht 2-Hydroxyphenyl bedeutet, wenn R_1 und R_3 tert-Butyl bedeuten, oder R_{33} nicht Wasserstoff bedeutet und R_{34} keinen primären oder sekundären Aminrest bedeutet, wenn R_3 Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxyl bedeutet und R_1, R_2 und R_4 Wasserstoff bedeutet, oder

R_{33} nicht Wasserstoff bedeutet und R_{34} keinen sekundären Aminrest bedeutet, wenn R_1, R_2, R_3 und R_4 Wasserstoff bedeuten,

oder

R_{33} und R_{34} zusammen einen Lactam-, Chinomethylen-, Hydantoin-, Acenaphthenchinon-, Azlacton-, Pyrazolonyl-, Barbitursäure-, Isoindolinon- oder Isoindolin-Rest bedeuten, und X_2 eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln (IX), (X), (XI), (XII) und (XIV), bedeutet,



(IX) (X) (XI)

(XII) (XIV)

worin

R_{42}, R_{44}, R_{46}, R_{47}, R_{50}, R_{51}, R_{56}, R_{57}, R_{58}, R_{60}, R_{61} und R_{62} unabhängig voneinander Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl oder A_5-A_{18}Heteroaryl, zweiwertigen Polyether-, Polyamin-, Polyamin-Rest, Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroary-

len, C_2-C_{24}Alkenylen, worin Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18}) heteroarylen oder C_2-C_{24}Alkenylen durch eine oder mehrere Zwischeneinheiten, wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -$CR_{44}R_{42}$-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR_{42}CO-, -$CONR_{42}$-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2- oder -NR_{42}-, unterbrochen sein können, bedeuten, worin

R_{42} und R_{44} unabhängig voneinander Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten, und besonders bevorzugt C_1-C_{24}Alkyl, C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{12}Aralkyl oder A_5-A_8Heteroaryl bedeuten, und

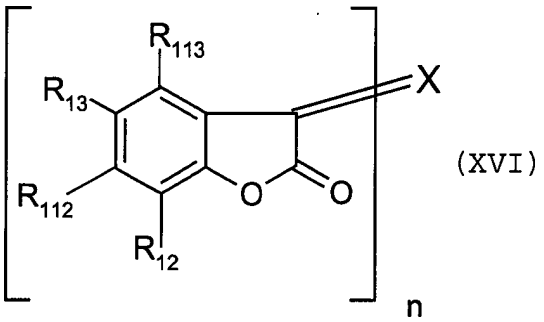
R_{45} und R_{48} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{24}Alkyl, C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}-Cycloalkyl, C_5-C_{12}-Cycloalkoxy, C_5-C_{12}-Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl, C_5-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, C_5-C_{24}Aryloxy, C_5-C_{24}Arylthio oder A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy, A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeuten, und

R_{41}, R_{43}, R_{52}, R_{49} und R_{59} unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder substituiertes oder unsubstituiertes C_6-C_{24}Arylen, A_5-A_{18}Heteroarylen, C_5-C_{12}Cycloalkylen oder Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen, C_2-C_{24}Alkenylen, worin Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen oder C_2-C_{24}Alkenylen durch eine oder mehrere Zwischeneinheiten, wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -$CR_{44}R_{42}$-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR_{42}CO-, -$CONR_{42}$-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2- oder -NR_{42}-, unterbrochen sein können, bedeuten,

worin

R_{42} und R_{44} unabhängig voneinander Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten.

[0044] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Verbindungen der Formel (XVI)



(XVI)

worin

n 1 ist,

X X_1, wie vorstehend definiert, darstellt, und

R_{12}, R_{112}, R_{13} und R_{113} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, OH, NO_2, R_{14}, OR_{14}, OC_9-C_{18}Alkyl oder SC_9-C_{18}Alkyl bedeuten, worin

R_{14} unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Oxo oder $COO^-X_5^+$ substituiertes C_1-C_{24}Alkyl und welches nicht unterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O, N und/oder S unterbrochen sein kann, bedeutet oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, OR_{16}, $NR_{16}R_{17}$, $COOR_{16}$, $CONR_{16}R_{17}$, $NR_{18}COR_{16}$ oder $NR_{18}COOR_{16}$ substituiertes C_7-C_{18}Aralkyl oder C_6-C_{12}Aryl bedeutet,

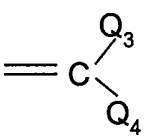
X_5^+ ein Kation H^+, Na^+, K^+, $M^{++}{}_{½}$, $Ca^{++}{}_{½}$, $Zn^{++}{}_{½}$, $Al^{+++}{}_{1/3}$ oder $[NR_{16}R_{17}R_{18}R_{19}]^+$ darstellt,

und

R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{10}Aralkyl, oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxyl oder C_1-C_4Alkoxy substituiertes C_1-C_8Alkyl bedeuten, oder

R_{16} und R_{17} in $NR_{16}R_{17}$ oder $CONR_{16}R_{17}$ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom unsubstituiertes oder mit C_1-C_4Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin bedeuten, und R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_8Alkyl, C_6-C_{10}Aryl oder C_6-C_{12}Aralkyl bedeuten,

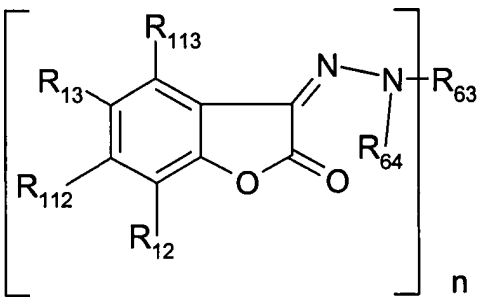
R_{12} und R_{112}, R_{112} und R_{13}, R_{13} und R_{113} auch unabhängig voneinander jeweils zusammen zweiwertige substituierte oder unsubstituierte Reste, wie polycyclische Reste, bedeuten können, mit der Maßgabe, dass wenn R_{12}, R_{112}, R_{13} und R_{113} Wasserstoff darstellen oder mindestens einer von R_{12}, R_{112}, R_{13} und R_{113} Methyl bedeutet, X_1 keinen Hydrazon-Rest bedeutet, oder wenn R_{12}, R_{112}, R_{13} und R_{113} Wasserstoff bedeuten, X_1 nicht Phenylimin- oder 4-Dimethylamin-phenylimin bedeutet, oder wenn X_1 einen Methylen-Rest bedeutet,



Q_4 nicht Wasserstoff bedeutet, wenn R_{13} Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxyl bedeutet, und R_{12}, R_{112} und R_{113} Wasserstoff bedeuten.

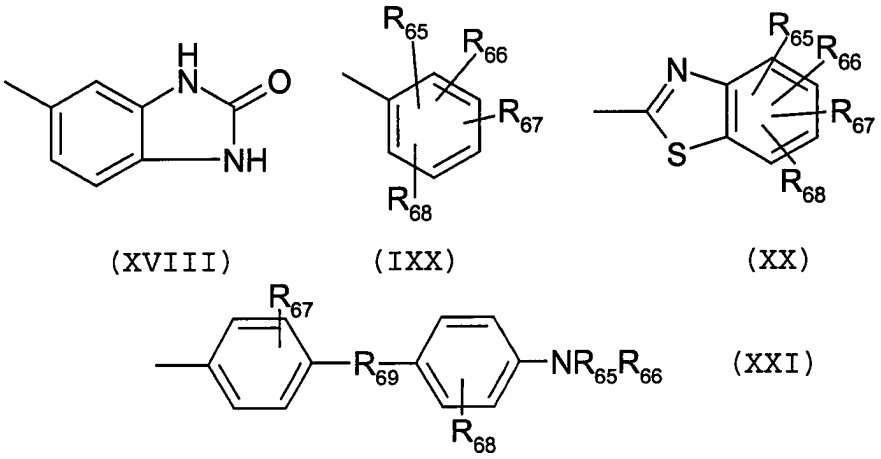
[0045] Bevorzugt sind R_{12}, R_{112}, R_{13} und R_{113} oder die vorstehend genannten zweiwertigen substituierten oder unsubstituierten Reste unabhängig voneinander Wasserstoff, OH, OR_{22}, $COOR_{16}$, $CONR_7R_8$, Chlor, $COO^-X_6^+$,

R_{22}, C_2H_5-COOH, C_2H_5-COO(C_1-C_{12}Alkyl) oder C_2H_5-COO(C_1-C_{12}Alkyl), welches nicht unterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O, N, S unterbrochen sein kann, und worin C_1-C_{12}Alkyl unterbrochen sein kann, und ganz besonders bevorzugt OH, Chlor, $COO^-X_6^+$, $COOR_{16}$, oder $CONR_7R_8$ bedeuten,
worin
R_{22} substituiertes oder unsubstituiertes C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{12}Aralkyl oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Oxo, Cyano, $COOR_{16}$ oder $COO^-X_6^+$ substituiertes C_1-C_8Alkyl bedeutet und welches nicht unterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O, N, S unterbrochen sein kann,
X_6^+ H^+, ein Alkalimetallkation, wie Na^+, K^+, oder Erdalkalimetallkation, wie $Mg^{++}{}_{½}$, $Ca^{++}{}_{½}$, oder Kationen der Gruppe 12 der IUPAC-Form des Periodensystems, wie $Zn^{++}{}_{½}$, oder Gruppe 13 der IUPAC-Form des Periodensystems, wie $Al^{+++}{}_{1/3}$, oder einen Ammonium-Rest $[NR_{24}R_{25}R_{26}R_{27}]^+$ bedeutet, worin
R_{24}, R_{25} und R_{26} unabhängig voneinander C_1-C_4Alkyl oder Phenyl bedeuten, und
R_{27} Wasserstoff, C_1-C_8Alkyl, C_6-C_{12}Aryl oder C_7-C_{12}Aralkyl bedeutet.
[0046] Bevorzugt sind R_{12} und R_{13} und R_{112} und R_{113} nicht Wasserstoff, und sind besonders bevorzugt unabhängig voneinander tert-Butyl, O-CH_3, CH_2CH_2COOH oder CH_2CH_2COO(C_1-C_{12}Alkyl), $CH_2CH_2CH_2COO$(C_1-C_{12}Alkyl), und ganz besonders bevorzugt ist R_{12} tert-Butyl und R_{13} ist tert-Butyl, O-CH_3, CH_2CH_2COOH oder CH_2CH_2COO(C_1-C_{12}Alkyl), $CH_2CH_2CH_2COO$(C_1-C_{12}Alkyl) und
R_{112} und R_{113} sind Wasserstoff,
oder
R_{113} ist Wasserstoff oder OH,
oder
R_{12} bedeutet zusammen mit R_{112} einen zweiwertigen ankondensierten Phenylen-Rest und
R_{13} und R_{113} sind Wasserstoff,
oder
R_{13} bedeutet zusammen mit R_{113} einen zweiwertigen ankondensierten Phenylen-Rest und R_{12} und R_{112} sind Wasserstoff. Ferner ist insbesondere R_{12} ganz besonders bevorzugt tert-Butyl und
R_{13} ist tert-Butyl, O-CH_3, CH_2CH_2COOH oder $CH_2CH_2COOCH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2COOH_2CH_3$, $CH_2CH_2COOCH_3$, $CH_2CH_2CH_2COOCH_3$, und
R_{112} ist Wasserstoff.
[0047] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Verbindungen der Formeln (Ia) oder (Ic), worin X_1 einen Hydrazon-Rest der Formel (IV) bedeutet, und X_2 eine Verbindung der Formeln (X), insbesondere =N-$NR_{63}R_{64}$, bedeutet, und ganz besonders bevorzugt eine Verbindung der Formel (XVII)



(XVII)

bedeutet,
worin,
n 1 ist,
R_{64} unabhängig von R_{63} einen Rest wie unter R_{63} definiert oder Wasserstoff bedeutet, und
R_{63} substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{12}Alkyl, C_5-C_{12}-Cycloalkyl, C_2-C_6Alkenyl, C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{13}Aralkyl, oder A_5-A_{12}Heteroaryl, insbesondere Anthranyl, bedeutet, und besonders bevorzugt C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{12}Aralkyl oder A_5-A_8Heteroaryl bedeutet, und ganz besonders bevorzugt eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln (XVIII), (IXX), (XX) und (XXI) bedeutet,



(XVIII) (IXX) (XX)

(XXI)

worin

R_{65} und R_{66} unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Cyano, Nitro, Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, bedeuten, C_5-C_6Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit R_{67} substituiertes Phenyl bedeuten oder C_1-C_{18}Alkyl, C_1-C_{18}Alkoxy bedeuten, worin Alkyl insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, sec-Amyl, tert-Amyl, Hexyl oder 2,2-Dimethylbutyl bedeutet, und

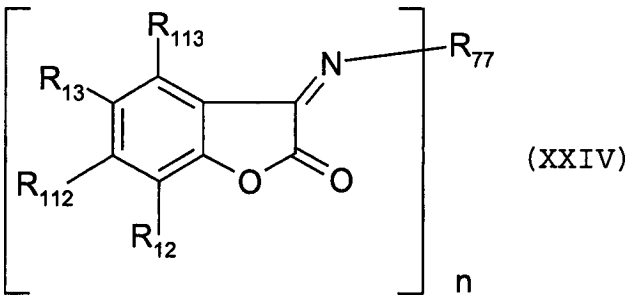
R_{68} unabhängig von R_{67} die gleiche Bedeutung wie R_{67} aufweist, und

R_{69} eine direkte Bindung, -CH_2-, -$CH(CH_3)$-, -$C(CH_3)_2$-, -CH=N-, -N=N-, -O-, S-, -SO-, -SO_2- oder -NR_{65}- bedeutet,

R_{67} Wasserstoff, Nitro, Cyano, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, Jod, oder C_1-C_8-Alkyl, C_1-C_6Alkoxy, unsubstituiertes oder mit $NR_{65}R_{66}$ substituiertes C_5-C_6Cycloalkyl bedeutet, und bevorzugt Nitro, Chlor, C_1-C_6Alkyl oder C_1-C_6Alkoxy bedeutet,

mit der Maßgabe, dass, wenn R_1, R_2, R_3 und R_4 Wasserstoff bedeuten oder ein R_1, R_2, R_3 oder R_4 Methyl bedeutet, der Hydrazon-Rest ausgeschlossen ist.

[0048] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Verbindungen der Formeln (Ia) oder (Ic), worin X_1 einen Imin-Rest der Formel (III) bedeutet, und X_2 eine Verbindung der Formel (IX) bedeutet, insbesondere =N-R_{77} und ganz besonders bevorzugt eine Verbindung der Formel (XXIV)



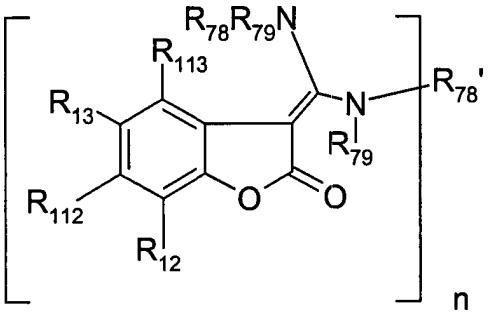
(XXIV)

bedeutet,

R_{77} substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{12}Alkyl, C_5-C_6-Cycloalkyl, C_2-C_6Alkenyl, C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{13}Aralkyl, oder A_5-A_{12}Heteroaryl bedeutet, mit der Maßgabe, dass in Formel (XXIV), wenn R_{12}, R_{112}, R_{13} oder R_{113} Wasserstoff bedeuten, R_{77} kein unsubstituiertes Phenylimin- oder 4-Dimethylaminphenylimin bedeutet,

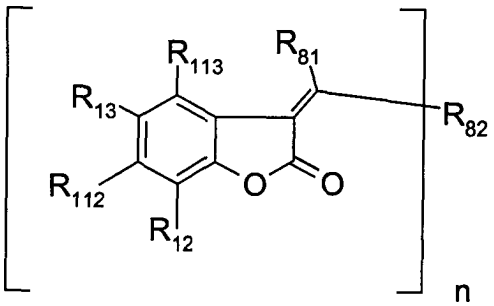
wobei ganz besonders bevorzugt eine Verbindung der Formel (IXX) ist, insbesondere ganz besonders bevorzugt ist eine Verbindung der Formel (IXX), worin R_{65}, R_{66}, R_{67} oder R_{68} unabhängig voneinander Hydroxyl oder Wasserstoff bedeuten, mit der Maßgabe, dass in Formel (XXIV), wenn R_{12}, R_{112}, R_{13} oder R_{113} Wasserstoff bedeuten, R_{77} nicht unsubstituiertes Phenylimin- oder 4-Dimethylamin-phenylimin bedeutet.

[0049] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung besonders bevorzugt Verbindungen der Formel (Ia) oder (Ic), worin X_1 eine Verbindung der Formel (VIII) bedeutet, und X_2 eine Verbindung der Formel (XI) oder (XIV), insbesondere eine Verbindung der Formel (XXV)



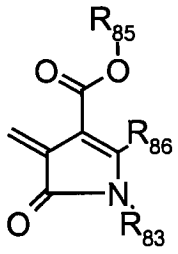
(XXV)

bedeutet, worin
n 1 ist,
R_{78}, R_{78}, und R_{79} unabhängig voneinander Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{12}Alkyl, C_1-C_{12}Alkoxy, C_1-C_{12}Alkylthio, C_5-C_6Cycloalkoxy, C_5-C_6Cycloalkylthio, C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{24}Arylthio oder A_5-A_{12}Heteroaryloxy, A_5-A_{12}Heteroarylthio, C_5-C_6Cycloalkyl, C_2-C_{12}Alkenyl, C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{13}Aralkyl, oder A_5-A_{12}Heteroaryl bedeuten, oder abhängig voneinander Wasserstoff bedeuten, und ganz besonders bevorzugt unabhängig voneinander eine Verbindung der Formel (IXX) oder Wasserstoff bedeuten.
[0050] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung in einer besonders bevorzugten Ausführungsform Verbindungen der Formel (Ia) oder (Ic), worin X_1 eine Verbindung der Formel (VI) oder (VII) bedeutet, und X_2 eine Verbindung der Formel (XII), insbesondere und ganz besonders bevorzugt eine Verbindung der Formel (XXVI)

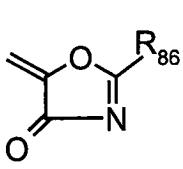


(XXVI)

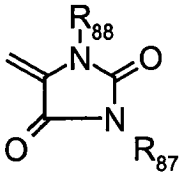
bedeutet, worin
n 1 ist,
R_{81} einen primären oder sekundären Aminrest bedeutet und R_{82} Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_{12}Alkyl, -CO-(C_1-C_{24}Alkyl), -CO-O-(C_1-C_{24}Alkyl), C_6-C_{12}Aryloxy, C_1-C_{12}Alkoxy, C_1-C_{12}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_2-C_{12}Alkenyl, einen primären oder sekundären Aminrest, C_6-C_{18}Aryl, -CO-O-(C_6-C_{24}Aryl), -CO-(C_6-C_{24}Aryl), C_6-C_{18}Aryloxy, C_6-C_{18}Arylthio oder A_5-A_{12}Heteroaryl, A_5-A_{12}Heteroaryloxy, A_5-A_{12}Heteroarylthio bedeutet, insbesondere bevorzugt Anthranyl, substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, A_5-A_{12}Heteroaryl, wie Benzimidazoyl oder Benzothiazoyl bedeuten, oder -CO-O-(C_6-C_{24}Aryl), -CO-(C_6-C_{24}Aryl), C_6-C_{18}Aryloxy, C_6-C_{18}Arylthio oder A_5-A_{12}Heteroaryl, A_5-A_{12}Heteroaryloxy, A_5-A_{12}Heteroarylthio, und C_5-C_{12}Aryloxy, C_1-C_6Alkoxy, C_5-C_6-Cycloalkoxy bedeuten, und
R_{81} und R_{82} zusammen einen Lactam-, Chinomethylen-, Hydantoin-, Acenaphthenchinon-, Azlacton-, Pyrazolonyl-, Barbitursäure-, Isoindolinon- oder Isoindolin-Rest der Formeln (XXVII, XXVIIa–XXVIId), (XXVIII), (IXXX, IXXXa–IXXXc) oder (IXC) bedeuten,



(XXVII)



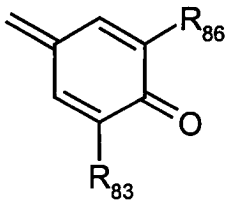
(XXVIIa)



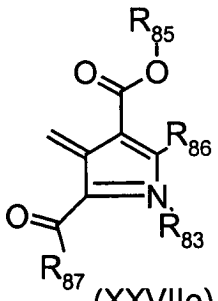
(XXVIIb)



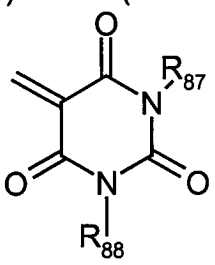
(XXVIIc)



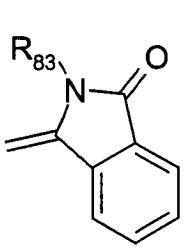
(XXVIId)



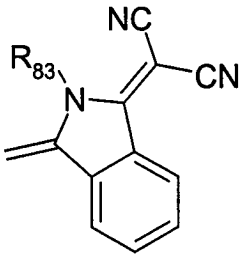
(XXVIIe)



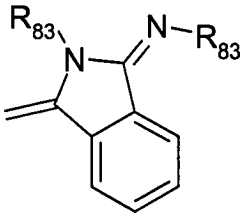
(XXVIII)



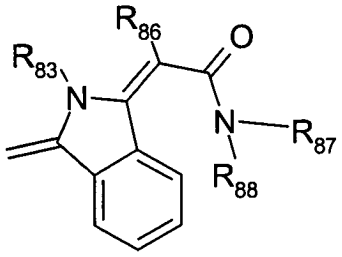
(IXXXa)



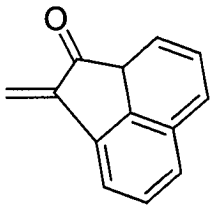
(IXXXb)



(IXXXc)



(IXXX)



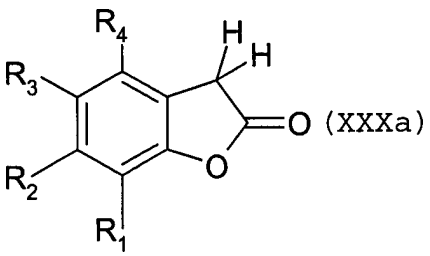
(IXC)

besonders bevorzugt eine Verbindung der Formel (XXVIII), (IXC), (IXXX), (IXXXb), (IXXXa) oder (XXVIIa) bedeuten,
worin
R_{83}, R_{85}, R_{87} und R_{88} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{18}Alkyl, -CO-(C_1-C_{24}Alkyl), -CO-O-(C_1-C_{24}Alkyl), C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{18}Alkenyl, C_6-C_{18}Aryl, -CO-O-(C_6-C_{24}Aryl), -CO-(C_6-C_{24}Aryl), C_7-C_{19}Aralkyl, oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten, und besonders bevorzugt C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{13}Aralkyl oder A_5-A_8Heteroaryl bedeuten, und
R_{86} Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{18}Alkyl, C_1-C_{18}Alkoxy, C_1-C_{18}Alkylthio, C_5-C_{12}-Cycloalkyl, C_5-C_{12}-Cycloalkoxy, C_5-C_{12}-Cycloalkylthio, C_2-C_{18}Alkenyl, C_6-C_{18}Aryl oder C_7-C_{19}Aralkyl bedeutet,
mit der Maßgabe, dass R_{82} nicht Wasserstoff bedeutet, wenn R_{13} Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxy bedeutet und R_{12}, R_{112} und R_{113} Wasserstoff bedeuten.

[0051] Mit besonderer Bevorzugung ist n 1, R_{81} ist NH_2 und R_{82} ist unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl.

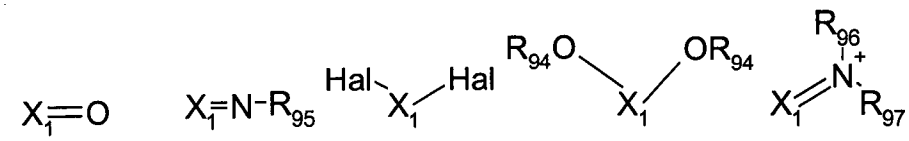
[0052] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) erhält man im Allgemeinen durch C-H-acide Kupplungsreaktion eines Benzofuran-2-ons mit einer zur Kupplung befähigten Verbindung in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators (analog Organikum, 19. Auflage 1993, S. 459–495).

[0053] Folglich betrifft die vorliegende Erfindung ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ia), durch Umsetzen von Benzofuran-2-on (XXXa)



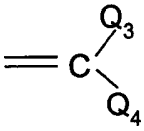
(XXXa)

mit einer Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa)



XXXIa XXXIIa XXXIIIa XXXIVa XXXVa

worin
Hal Halogen bedeutet, und
R_{94} substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeutet, und
R_{95} Wasserstoff oder Hydroxyl bedeutet,
R_{96} und R_{97} unabhängig voneinander C_6-C_{12}Aryl, insbesondere Phenyl, bedeuten oder C_1-C_5Acyl, C_6-C_{12}Aralkyl, C_1-C_4Alkyl bedeutet, und R_{96} und R_{97} insbesondere Methyl, oder Phenyl und CH_3CO oder Phenyl und Methyl bedeuten, und
X_7 einen Methylen-Rest bedeutet,



worin
Q_3 einen substituierten oder unsubstituierten primären oder sekundären Amin-Rest bedeutet und Q_4 Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, -CO-(C_1-C_{24}Alkyl), -CO-O- (C_1-C_{24}Alkyl), C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, -CO-O-(C_6-C_{24}Aryl), -CO-(C_6-C_{24}Aryl), C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{12}Arylthio, C_7-C_{25}Aralkyl, A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy oder A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeutet,
oder
Q_3 und Q_4 zusammen einen Lactam-, Chinomethylen-, Hydantoin-, Acenaphthenchinon-, Azlacton-, Pyrazolonyl-, Barbitursäure-, Isoindolinon- oder Isoindolin-Rest bedeuten, mit der Maßgabe, dass
Q_4 nicht Wasserstoff bedeutet, wenn R_3 Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxyl bedeutet und R_1, R_2 und R_4 Wasserstoff bedeuten.

[0054] Üblicherweise setzt man die Reaktion in Gang, indem man Benzofuran-2-on (XXXa) mit einer Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) nach an sich bekannten Methoden in Kontakt bringt, beispielsweise durch Mischen der Ausgangsmaterialien oder Zutropfen des einen Ausgangsmaterials zum anderen.

[0055] Im Allgemeinen wählt man das Molverhältnis einer Verbindung (XXXa) zu einer Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) im Bereich von 0,8 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 0,9 : 1 bis 2 : 1.

[0056] Falls erwünscht, kann man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel oder einer Schmelze durchführen, bevorzugt führt man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel durch.

[0057] Das Molverhältnis von organischem Lösungsmittel zur Verbindung (XXXa) wählt man im Allgemeinen im Bereich von 500 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt von 100 : 1 bis 1 : 1.

[0058] Die Reaktionstemperatur wählt man üblicherweise im Bereich von –20 bis 250°C, bevorzugt von 0 bis 200°C, bevorzugt wählt man als Reaktionstemperatur eine Temperatur, bei der das Reaktionsgemisch siedet; sie liegt im Bereich der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels.

[0059] Als Druck wählt man bevorzugt Atmosphärendruck.

[0060] Die Reaktionszeit wählt man üblicherweise in Abhängigkeit der Reaktivität der Ausgangsmaterialien und der gewählten Temperatur und sie liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden.

[0061] Falls erwünscht, kann man die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchführen.

[0062] Im Allgemeinen wählt man das Molverhältnis des Kata lysators zur Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) im Bereich von 0,001 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,001 : 1 bis 1 : 1.

[0063] Als Katalysatoren kommen saure wie basische in Frage.

[0064] Als saure Katalysatoren können beispielsweise anorganische Säuren, wie Salz-, Phosphor-, Bromwasserstoff- oder Schwefelsäure, oder Zinkchlorid, Aluminiumchlorid oder Bortrifluorid, oder organische Säuren oder Alkylsäuren, wie Ameisen-, Essig-, Propion-, Chloressig- oder Trifluoressigsäure, oder Sulfonsäuren, wie Arylsulfonsäuren, wie p-Toluol- oder Methansulfonsäure, oder Silikate, wie Fulkat 40 (Pontecchio Marconi), Katalysator K10 (Süd-Chemie) oder Katalysator Rudex (Rudex Nebelova Bratislava), verwendet werden.

[0065] Basische geeignete Katalysatoren sind beispielsweise organische Amine, wie Triethylamin, Dialkylamin, Piperidin, Pyrrolidin, Pyridin, Morpholin, N,N'-Dimethylanilin, oder aliphatische Alkoxide, wie beispielsweise Natriummethoxid, -ethoxid, -propoxid oder -butoxid oder Kalium-tert-butoxid, oder aromatische Alkoxide, wie beispielsweise Phenoxid, oder Carbonsäuresalze, wie zum Beispiel Natrium- oder Kaliumactetat oder Alkali- oder Erdalkalioxide, -hydroxide, -hydride oder -carbonate, wie zum Beispiel Natrium- oder Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumhydrid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, oder Ammoniak oder Tetrabutylammoniumhydroxid.

[0066] Als Lösungsmittel wählt man üblicherweise organische Lösungsmittel, insbesondere inerte organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Ether, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Methyl-tert-butylether, Glykole und deren Ether, wie beispielsweise Mono-, Di-, Tri-, Tetraethylenglykol, Propylenglykol, deren Methyl-, Ethyl- und Butylether oder C_5-C_{12}Alkane, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan oder C_5-C_{12}Cycloalkan, wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan oder Cyclododecan oder insbesondere halogenierte Alkane, wie Dichlormethan, Dichlorethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethylen, Trichlorethan oder Tetrachlorethan oder Aryle, wie Benzol, Toluol, oder Xylol, Chlor-, Dichlor-, Trichlorbenzol, oder Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, sec-Propanol, Butanol oder Carbonsäuren, wie zum Beispiel Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Ester, wie Essigsäureethylester, polare aprotische Lösungsmittel, wie N,N'-Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidin, Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid.

[0067] Des weiteren führt man besonders bevorzugt die Reaktion in einer Inertgasatmosphäre durch. Das verwendbare Inertgas kann Edelgase, bevorzugt Helium und Argon und auch Stickstoff, umfassen.

[0068] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, im erfindungsgemäßen Verfahren Zusätze von bindenden Mitteln, wie Anhydride, insbesondere Acetanhydrid, einzusetzen, oder entstehende Abgangsgruppen mittels physikalischer Methoden, wie beispielsweise durch Destillation, zu entfernen.

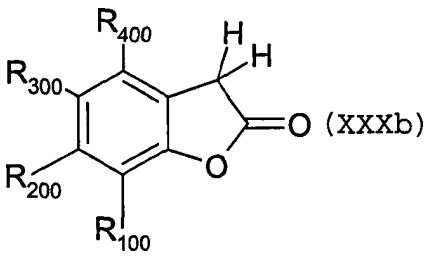
[0069] Das Molverhältnis von Anhydrid zur Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) liegt im Bereich von 0,1 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1.

[0070] Das Produkt kann nach den üblichen Methoden isoliert werden, wie beispielsweise durch Filtration und, falls erwünscht, durch anschließendes Waschen des Filterrückstandes mit beispielsweise Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel, wie Methanol, und Trocknen des feuchten Filterrückstandes.

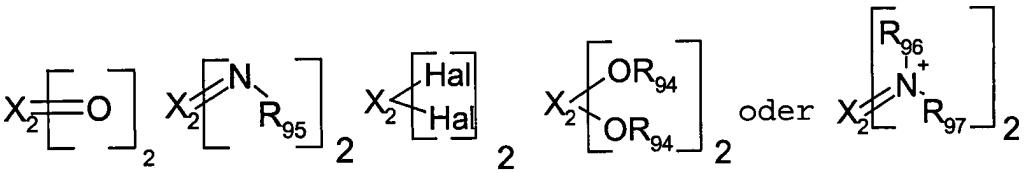
[0071] Üblicherweise wäscht man beispielsweise die das Reaktionsprodukt enthaltende organische Phase mit Wasser und konzentriert anschließend, bevorzugt bis zur Trockene, auf. In einer weiteren Variante der Aufarbeitung kann man das organische Reaktionsprodukt auch direkt eindampfen und anschließend beispielsweise durch Umkristallisation oder säulenchromatographische Trennung reinigen. Die Isolierung erfolgt im Falle der Umkristallisation üblicherweise durch Filtration und anschließendes Waschen des Filterrückstandes mit vorzugsweise einem Lösungsmittel, in dem das Reaktionsprodukt nur schlecht löslich ist. Die das Reaktionsprodukt enthaltende, säulenchromatographisch behandelte organische Phase kann direkt eingedampft werden. Falls erwünscht, können die Reaktionsprodukte nach der Isolierung getrocknet werden. Hierfür benutzt man im Allgemeinen übliche bekannte Trocknungsapparate, wie Trockenschränke oder Schaufeltrockner.

[0072] Im erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Produkt aufzuarbeiten, indem man beispielsweise Wasser und/oder Säure zugibt und anschließend das Rohprodukt mit einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol, extrahiert. Im Allgemeinen wird die das Rohprodukt enthaltende, organische Phase mit Wasser gewaschen und dann eingedampft. Falls erwünscht, wird das Rohprodukt anschließend umkristallisiert. Im Allgemeinen versieht man dazu das Rohprodukt mit einem organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, und erhitzt das erhaltene Gemisch zum Sieden. Üblicherweise wird die Siedetemperatur solange gehalten bis sich alles Produkt gelöst hat. Anschließend kühlt man üblicherweise auf eine Temperatur im Bereich von –20 bis 40°C ab und filtriert das Gemisch, wobei das Produkt als Filterrückstand erhalten wird. Üblicherweise trocknet man den Filterrückstand anschließend im Vakuum im Bereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 120°C.

[0073] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ic), das Umsetzen von Benzofuran-2-on (XXXa) und einer Verbindung der



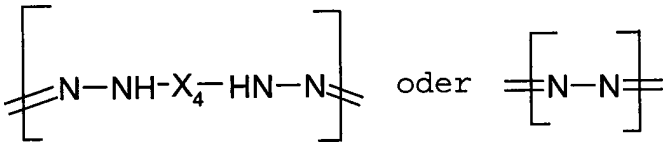
mit einer Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIIb), (XXXIIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb)



XXXIb XXXIIb XXXIIIb XXXIVb XXXVb

worin

X_2 X_8 bedeutet und der vorstehend genannten Definition für X_2 entspricht, mit der Maßgabe, dass X_8 nicht



bedeutet,

mit der Maßgabe, dass die Verbindungen (XXXa) und (XXXb) verschieden sind, umfasst.

[0074] Üblicherweise bringt man die Reaktion in Gang, indem man Benzofuran-2-one der Formel (XXXa) oder (XXXa) und (XXXb) in Analogie zu bekannten Methoden mit einer Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb) in Kontakt bringt, beispielsweise durch Mischen der Ausgangskomponenten, oder Zutropfen des einen Ausgangsprodukts zum anderen, wobei die Benzofuran-2-one (XXXa), oder (XXXa) und (XXXb) in zwei Portionen oder einer Portion umgesetzt werden.

[0075] Im Allgemeinen wählt man das Molverhältnis einer Verbindung (XXXa) oder, (XXXa) und (XXXb) zu einer Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIIb), (XXXIIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb) im Bereich von 1 : 0,9 bis 1 : 0,2, bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 1 : 0,6 bis 1 : 0,4.

[0076] Falls erwünscht, kann man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel oder einer Schmelze durchführen, bevorzugt führt man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel durch.

[0077] Das Molverhältnis von organischem Lösungsmittel zur Verbindung (XXXa) oder (XXXa) und (XXXb) wählt man im Allgemeinen im Bereich von 500 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt von 100 : 1 bis 1 : 1.

[0078] Die Reaktionstemperatur wählt man üblicherweise im Bereich von –20 bis 250°C, bevorzugt von 0 bis 200°C, im Allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass man als Reaktionstemperatur eine Temperatur wählt, bei der das Reaktionsgemisch siedet, sie liegt im Bereich der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels.

[0079] Als Druck wählt man bevorzugt Atmosphärendruck.

[0080] Die Reaktionszeit wählt man üblicherweise in Abhängigkeit der Reaktivität der Ausgangsmaterialien und der gewählten Temperatur; sie liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden.

[0081] Falls erwünscht, kann man die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchführen.

[0082] Im Allgemeinen wählt man das Molverhältnis des Katalysators zur Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIVb), (XXXIIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb) im Bereich von 0,001: 1 bis 5 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,001 : 1 bis 1 : 1.

[0083] Als Katalysatoren kommen saure wie basische in Frage.

[0084] Katalysatoren und Lösungsmittel sind wie vorstehend definiert.

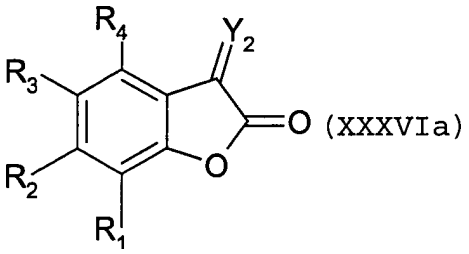
[0085] Des weiteren führt man besonders bevorzugt die Reaktion in einer Inertgasatmosphäre durch. Das verwendbare Inertgas kann Edelgase, bevorzugt Helium und Argon und auch Stickstoff, umfassen.

[0086] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, im erfindungsgemäßen Verfahren Zusätze von bindenden Mitteln, wie Anhydride, insbesondere Acetanhydrid, einzusetzen, oder entstehende Abgangsgruppen mittels physikalischer Methoden, wie beispielsweise durch Destillation, zu entfernen.

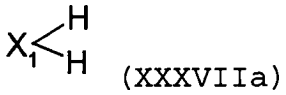
[0087] Das Molverhältnis von Anhydrid zur Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIVb), (XXXIIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb) liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1.

[0088] Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgt wie vorstehend beschrieben.

[0089] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ia), das Umsetzen von 3-Oxo-benzofuran-2-on (XXXVIa)



mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa)



worin
Y_2 O, NR_{95} oder $N^+(R_{96}R_{97})$, NO oder zwei Chloratome bedeutet, wobei die Chloratome jeweils eine Einfachbindung mit dem
Benzofuran-2-on (Ia) bilden,
umfasst.

[0090] Üblicherweise setzt man die Reaktion in Gang, indem man 3-Oxo-benzofuran-2-on (XXXVIa) mit einer Verbindung der Formeln (XXXVIIa) nach an sich bekannten Methoden in Kontakt bringt, beispielsweise durch Mischen der Ausgangsmaterialien oder Zutropfen des einen Ausgangsmaterials zum anderen.

[0091] Im Allgemeinen wählt man das Molverhältnis einer Verbindung (XXXVIa) zu einer Verbindung der Formeln (XXXVIIa) im Bereich von 0,8 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 0,9 : 1 bis 2 : 1.

[0092] Falls erwünscht, kann man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel oder in einer Schmelze durchführen, bevorzugt führt man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel durch.

[0093] Das Molverhältnis von organischem Lösungsmittel zur Verbindung (XXXVIa) wählt man im Allgemeinen im Bereich von 500 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt von 100 : 1 bis 1 : 1.

[0094] Die Reaktionstemperatur wählt man üblicherweise im Bereich von –20 bis 250°C, bevorzugt von 0 bis 200°C, bevorzugt wählt man als Reaktionstemperatur eine Temperatur, bei der das Reaktionsgemisch siedet; sie liegt im Bereich der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels.

[0095] Als Druck wählt man bevorzugt Atmosphärendruck.

[0096] Die Reaktionszeit wählt man üblicherweise in Abhängigkeit der Reaktivität der Ausgangsmaterialien und der gewählten Temperatur, sie liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden.

[0097] Falls erwünscht, kann man die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchführen.

[0098] Im Allgemeinen wählt man das Molverhältnis des Katalysators zur Verbindung der Formeln (XXXVIIa) im Bereich von 0,001 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,001 : 1 bis 1 : 1.

[0099] Als Katalysatoren kommen saure wie basische in Frage.

[0100] Katalysatoren und Lösungsmittel sind wie vorstehend definiert.

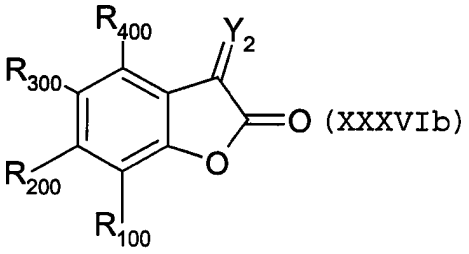
[0101] Des weiteren kann man, falls erwünscht, die Reaktion in einer Inertgasatmosphäre durchführen. Das verwendbare Inertgas kann Edelgase, bevorzugt Helium und Argon und auch Stickstoff, umfassen.

[0102] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, im erfindungsgemäßen Verfahren Zusätze von bindenden Mitteln, wie Anhydride, insbesondere Acetanhydrid, einzusetzen, oder entstehende Abgangsgruppen mittels physikalischer Methoden, wie beispielsweise durch Destillation, zu entfernen.

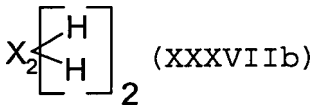
[0103] Das Molverhältnis von Anhydrid zur Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1.

[0104] Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgt wie vorstehend beschrieben.

[0105] Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Herstellung der Benzofuran-2-one (Ic), das Umsetzen von 3-Oxo-benzofuran-2-on (XXXVIa) und einer Verbindung der Formel (XXXVIb)



mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb)



(XXXVIIb)

mit der Maßgabe, dass die Verbindungen der Formel (XXXVIa) und (XXXVIb) verschieden sind, umfasst.

[0106] Üblicherweise bringt man die Reaktion in Gang, indem man 3-Oxo-benzofuran-2-one der Formel (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) in Analogie zu bekannten Methoden mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb) Kontakt bringt, beispielsweise durch Mischen der Ausgangskomponenten, oder Zutropfen der einen Ausgangskomponente zur anderen, wobei die 3-Oxo-benzofuran-2-one (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) in zwei Portionen oder einer Portion umgesetzt werden.

[0107] Im Allgemeinen wählt man das Molverhältnis einer Verbindung (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) zu einer Verbindung der Formeln (XXXVIIb) im Bereich von 1 : 0,9 bis 1 : 0,2, bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 1 : 0,6 bis 1 : 0,4.

[0108] Falls erwünscht, kann man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel oder einer Schmelze durchführen, bevorzugt führt man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel durch.

[0109] Das Molverhältnis von organischem Lösungsmittel zur Verbindung (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) wählt man im Allgemeinen im Bereich von 500 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt von 100 : 1 bis 1 : 1.

[0110] Die Reaktionstemperatur wählt man üblicherweise im Bereich von –20 bis 250°C, bevorzugt von 0 bis 200°C; im Allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Reaktionstemperatur eine Temperatur, bei der das Reaktionsgemisch siedet, auszuwählen, sie liegt im Bereich der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels.

[0111] Als Druck wählt man bevorzugt Atmosphärendruck.

[0112] Die Reaktionszeit wählt man üblicherweise in Abhängigkeit von der Reaktivität der Ausgangsmaterialien und der gewählten Temperatur, sie liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden.

[0113] Falls erwünscht, kann man die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchführen.

[0114] Im Allgemeinen wählt man das Molverhältnis des Katalysators zur Verbindung der Formeln (XXXVIIb) im Bereich von 0,001 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,001 : 1 bis 1 : 1.

[0115] Als Katalysatoren kommen saure wie basische in Frage. Katalysatoren oder Lösungsmittel sind wie vorstehend definiert.

[0116] Des weiteren führt man besonders bevorzugt die Reaktion in einer Inertgasatmosphäre durch. Das verwendbare Inertgas kann Edelgase, bevorzugt Helium und Argon und auch Stickstoff, umfassen.

[0117] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, im erfindungsgemäßen Verfahren Zusätze von bindenden Mitteln, wie Anhydride, insbesondere Acetanhydrid, einzusetzen oder entstehende Abgangsgruppen mittels physikalischer Methoden, wie beispielsweise durch Destillation, zu entfernen.

[0118] Das Molverhältnis von Anhydrid zur Verbindung der Formel (XXXVIIb) liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,1 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt im Bereich von 0,5 : 1 bis 2 : 1.

[0119] Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgt wie vorstehend beschrieben.

[0120] Die Ausgangsverbindungen (XXXa) und (XXXb) sind im Handel erhältlich oder zum Beispiel nach dem Verfahren von H. -D. Becker, K. Gustafsson, J. Org. Chem. 42, 2966 (1977) aus Phenolen durch Umsetzung mit Glyoxal leicht zugänglich.

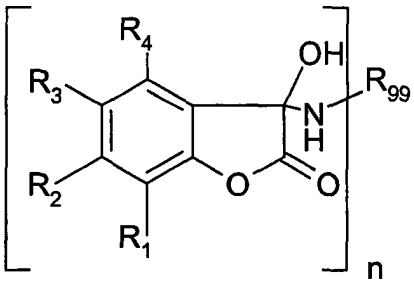
[0121] Die Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formeln (XXXIa oder b) kann beispielsweise in Analogie zu Verfahren aus EP-B-632102 oder Advanced Organic Chemistry, Jerry March, Herausg. 1977, S. 824, erfolgen, die der Formeln (XXXIIa oder b) beispielsweise in Analogie zu Verfahren aus Advanced Organic Chemistry, Jerry March, Herausg. 1977, S. 817, oder Advanced Organic Chemistry, Jerry March, Herausg. 1977, S. 824, die der Formeln (XXXIIIa oder b) beispielsweise in Analogie zu Verfahren aus US 2 701 252, die der Formeln (XXXIVa oder b) beispielsweise in Analogie zu Verfahren aus Advanced Organic Chemistry, Jerry March, Herausg. 1977, S. 810, oder die der Formeln (XXXVa oder b) beispielsweise in Analogie zu Verfahren aus EP-B-632102, oder die der Formeln (XXXVIIa oder b) beispielsweise in Analogie zu Verfahren aus DE-A1-1952962, oder sie sind im Handel erhältlich.

[0122] Die Herstellung der 3-Oxobenzofuran-2-one kann beispielsweise in Analogie zu bekannten Methoden der Herstellung von 3-unsubstituierten Furanonen und 3-Oxo-Furanonverbindungen erfolgen. 3-unsubstituierte Furanone können beispielsweise analog dem Verfahren von H. -D. Becker, K. Gustafsson, J. Org. Chem. 42, 2966 (1977) aus Phenolen durch Umsetzung mit Glyoxal hergestellt werden.

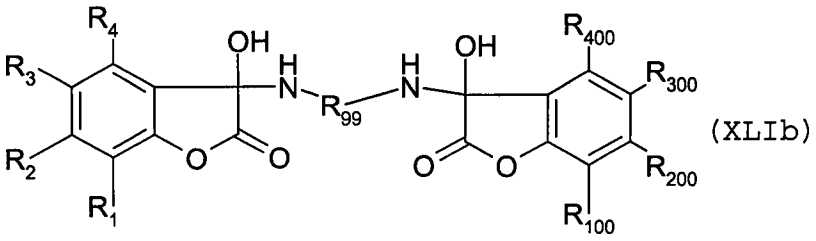
[0123] 3-Oxobenzofuran-2-one (XXXVIa) und (XXXVIb) können des weiteren durch Oxidation von 3-unsubstituierten Benzofuran-2-onen, oder durch Oxidation von 3-Hydroxy-3-Oxobenzofuran-2-onen nach herkömmlichen Methoden zur Oxidation von Hydroxy-Verbindungen zu Keto-Verbindungen hergestellt werden. Diese Verfahren sind beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band 4/1a & 4/1b beschrieben. In J. Org. Chem., 56, 6110 (1991) von Z-Ma, J. M. Bobbitt ist die Oxidation mit Nitroxiden beschrieben. 3-Hydroxy-3-oxobenzofuran-2-one können in Analogie zu dem Verfahren, das in US 5 614 572 beschrieben ist, hergestellt werden. Des weiteren können 3-Oxobenzofuran-2-one in Analogie zum Verfahren

von D. J. Zwaneburg und W. A. P. Reyen, das in Synthesis, 624, 1976 beschrieben ist, hergestellt werden.

[0124] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die neuen Amino-Hydroxy-Verbindungen der Formel (XLIa) oder (XLIb)



(XLIa) oder



(XLIb)

worin

n 1 ist,

R_{99} Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeutet,

vorzugsweise A_5-A_{18}Heteroaryl, C_6-C_{24}Aryl, unsubstituiert oder substituiert mit Halogen, Hydroxyl, Cyano, Ether, Nitro, einem Amin-, Amid-, Imin-, Urethan-, Sulfonamid-, Ester-, Carbonsäure-, Sulfonsäurerest oder Carbonsäure- oder Sulfonsäuresalz, insbesondere eine Verbindung der Formel (XVIII).

[0125] Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Amin-Hydroxy-Verbindungen der Formeln (XLIa) oder (XLIb) bereit, durch Umsetzen von 3-Oxo-benzofuran-2-on mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa)

$H\text{-}X_1\text{-}H$ (XXXVIIa)

oder

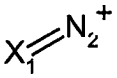
3-Oxo-benzofuran-2-on (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb)

$H\text{-}X_2\text{-}H$ (XXXVIIb)

[0126] Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formeln (XLIa) oder (XLIb), indem man 3-Oxo-benzofuran-2-on (XXXVIa) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa), oder 3-Oxo-benzofuran-2-on (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb) in Gegenwart eines Katalysators, insbesondere eines Silikats als Katalysator, umsetzt.

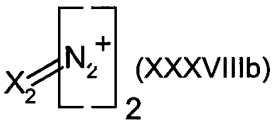
[0127] Des weiteren ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (XLI) ganz besonders bevorzugt, indem man 3-Oxo-benzofuran-2-on (XXXVIa) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa), oder 3-Oxo-benzofuran-2-on (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb) in Gegenwart eines Katalysators, insbesondere eines Silikats als Katalysator, bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 200°C, bevorzugt von 20 bis 160°C, besonders bevorzugt von 20 bis 40°C, umsetzt.

[0128] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ia) oder (Ic), worin X_1 eine Verbindung der Formel (IV) bedeutet und X_2 eine Verbindung der Formel (X) bedeutet, durch Kupplung diazotierter Amine mit Kupplungskomponenten im wässerigen Medium, indem man Benzofuran-2-on (XXXa) oder (XXXb) mit einem Diazoniumsalz der Formel (XXXVIIIa)



(XXXVIIIa)

oder Benzofuran-2-on (XXXa), oder (XXXa) und (XXXb) mit einem Diazoniumsalz der Formel (XXXVIIIb)


(XXXVIIIb)

umsetzt.

[0129] Üblicherweise setzt man die Reaktion in Gang, indem man das Diazoniumsalz, gewöhnlich als Lösung vorliegend, mit Benzofuran-2-on in Kontakt bringt, beispielsweise durch Mischen der Ausgangsmaterialien oder Zutropfen des einen Ausgangsmaterials zum anderen. Die Reihenfolge der Zugabe spielt dabei im Allgemeinen keine Rolle; bevorzugt wird Benzofuran-2-on zu einer Lösung des Diazoniumsalzes gegeben. Benzofuran-2-on kann als Lösung, Dispersion oder Suspension vorliegen, bevorzugt ist eine Lösung.

[0130] Zur Herstellung der Benzofuran-2-one der Formel (Ia) wählt man im Allgemeinen das Molverhältnis einer Verbindung (XXXa) zu einer Verbindung der Formel (XXXVIIIa) im Bereich von 0,8 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 0,9 : 1 bis 2 : 1.

[0131] Zur Herstellung der Benzofuran-2-one der Formel (Ic) wählt man im Allgemeinen das Molverhältnis einer Verbindung (XXXa) oder (XXXa) und (XXXb) zu einer Verbindung der Formel (XXXVIIIb) im Bereich von 1 : 0,9 bis 1 : 0,2, bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 1 : 0,66 bis 1 : 0,4.

[0132] Im Allgemeinen wählt man als Lösungsmittel für die Lösung, Dispersion oder Suspension Wasser, Natriumactetat, Natriumformiat oder ein organisches Lösungsmittel, wie Ameisen-, Essig-, Propionsäure, insbesondere Glykolether, wie Ethylenglykolmonoethylether oder Mischungen dieser Lösungsmittel, insbesondere Mischungen, die Wasser enthalten.

[0133] Das Molverhältnis von Lösungsmittel zur Verbindung (XXXa), oder (XXXa) und (XXXb) wählt man im Allgemeinen im Bereich von 500 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt von 100 : 1 bis 1 : 1.

[0134] Die Reaktionstemperatur wählt man üblicherweise im Bereich von –20 bis 100°C, bevorzugt von 0 bis 50°C.

[0135] Als Druck wählt man bevorzugt Atmosphärendruck.

[0136] Die Reaktionszeit wählt man üblicherweise in Abhängigkeit der Reaktivität der Ausgangsmaterialien und der gewählten Temperatur und liegt im Allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden.

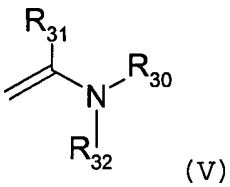
[0137] Falls erwünscht, kann man die Reaktion in Gegenwart nichtionogener, anionischer oder kationischer oberflächenaktiver Substanzen durchführen, die einen Trübungspunkt in wässerigem Medium haben können. Falls erwünscht, können auch weitere Hilfsmittel, wie natürliche oder synthetische Harze oder Harzderivate, oder übliche Anstrichstoff-, Druckfarbe- oder Kunststoff-Additive verwendet werden.

[0138] Das Produkt kann nach den üblichen Methoden isoliert werden, wie beispielsweise durch Zugabe von Wasser und anschließende Filtration, oder direkt durch Filtration. Der Filterrückstand kann, falls erwünscht, mit beispielsweise Wasser und/oder einem organischem Lösungsmittel, wie Methanol, gewaschen und anschließend getrocknet werden.

[0139] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man das Rohprodukt, falls erwünscht, in einem organischen Lösungsmittel zum Sieden erhitzen oder umkristallisieren und anschließend isolieren. Im Allgemeinen versieht man dazu das Rohprodukt mit einem organischen Lösungsmittel und erhitzt das erhaltene Gemisch für 1 bis 24 Stunden zum Sieden. Anschließend kühlt man üblicherweise auf eine Temperatur im Bereich von –20 bis 40°C ab und filtriert das Gemisch, wobei das Produkt als Filterrückstand erhalten wird. Üblicherweise trocknet man den Filterrückstand anschließend im Vakuum im Bereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 120°C.

[0140] Die Ausgangsmaterialien der Formeln (XXXVIIIa) oder (XXXVIIIb) sind zum Beispiel nach Houben Weyl, Band 10/3, gut zugänglich.

[0141] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Benzofuran-2-onen (Ia) oder (Ic), worin X_1 X_{10} bedeutet, und X_1 eine Verbindung der Formel (V) bedeutet


(V)

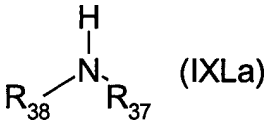
worin

R_{31} Wasserstoff oder $-NR_{89}R_{90}$ bedeutet, worin

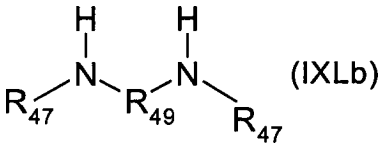
R_{30}, R_{32}, R_{89} und R_{90} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}-Cycloalkylthio, C_5-C_{24}Aryloxy, -thio oder A_5-A_{18}Heteroaryloxy, -thio bedeuten, oder mit C_6-C_{24}Aryl substituiertes sekundäres oder tertiäres Amin oder C_6-C_{24}Aryl bedeuten, oder mit X_2 eine Verbindung der Formel (XI) bedeutet, durch Formylierung und anschließende Umsetzung mit einem Amin, durch Umsetzen von Benzofuran-2-on (XXXa) mit einem Formylierungsreagenz der Formel (XXXVIII)

$R_{35}C(OR_{36})_3$ (XXXVIII)

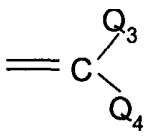
worin
R_{35} und R_{36} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten,
und mit einer Verbindung der Formel (IXLa)


(IXLa)

oder
[0142] Umsetzen von Benzofuran-2-onen (XXXa) und (XXXb) mit einem Formylierungsreagenz der Formel (XXXVIII)
und mit einer Verbindung der Formel (IXLb)


(IXLb)

[0143] Die Verbindungen der Formel (Ia) oder (Ic) werden in enger Analogie zu einem von O. S. Wolfbeis, H. Junek, in Z. Naturforsch. 34b, 283–289, 1979, beschriebenen Verfahren durch Eintopfkupplungsreaktion dreier Verbindungen, einer Methylen-aktiven Verbindung mit einem Formylierungsreagenz und einem Amin hergestellt.
[0144] Die weiteren Verfahrensparameter der Herstellung entsprechen jenen wie vorstehend für die Herstellung der Verbindung (Ia) oder (Ic) aus Benzofuran-2-on (XXXa) oder (XXXa) und (XXXb) mit einer Verbindung der Formel (XXXIa oder b), (XXXIIa oder b), (XXXIIIa oder b), (XXXIVa oder b), (XXXVa oder b) oder (XXXVIIa oder b).
[0145] Selbstverständlich können viele erfindungsgemäße Benzofuran-2-one auch aus anderen erfindungsgemäßen Benzofuran-2-onen hergestellt werden, indem deren Substituenten als funktionelle Gruppen ohne Veränderung des Benzofuran-2-on-Grundgerüstes chemisch modifiziert werden. Der Fachmann kennt unzählige Methoden, womit Substituenten in andere Substituenten umgewandelt werden können, beispielsweise diejenigen, welche in der Reihe "Compendium of Organic Synthetic Methods" (Wiley & Sons, New York, ab 1971) offenbart sind. Zweckmäßige Reaktionsbedingungen sind solche, worunter aufgrund der bekannten Reaktivität des Benzofuran-2-ons nicht zu erwarten ist, dass dessen Lactonbindungen gespalten, oder dessen Doppelbindung reduziert wird. Je nach Art ihrer Substituenten können die Verbindungen der Formeln (Ia) oder (Ic) zur Herstellung neuer Benzofuran-2-one der Formeln (Ia) oder (Ic) verwendet werden. Beispielsweise kann man neue Ester- oder Amid-Derivate nach allgemein bekannten Synthesemethoden zur Herstellung von Estern oder Amiden wie zum Beispiel in Organic Syntheses, Collective Bd. I–VII beschrieben ist, herstellen. Bevorzugt werden insbesondere Ester, die durch Umesterung oder Veresterung von Verbindungen der Formel/Formeln (Ia) oder (Ic) beispielsweise mit verschiedenen Alkoholen unter allgemein bekannten Synthese- und Katalysebedingungen, wie zum Beispiel bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, bei Alkoholmengen von 1 bis 200 Äquivalenten, bezogen auf ein Äquivalent der Verbindung der Formeln (Ia) oder (Ic), gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, hergestellt werden.
[0146] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung eine Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und mindestens eine Verbindung der Formel (Ia), worin
X_1 X_{10} bedeutet, worin X_{10} einen substituierten oder unsubstituierten Hydrazon- oder Imin-Rest oder einen Methylen-Rest

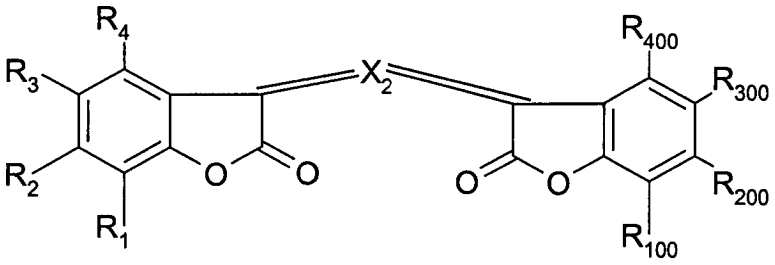


bedeutet,
worin
Q_3 einen substituierten oder unsubstituierten primären oder sekundären Aminrest bedeutet und Q_4 Wasserstoff oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, -CO-(C_1-C_{24}Alkyl), -CO-O-(C_1-C_{24}Alkyl), C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, -CO-O-(C_6-C_{24}Aryl), -CO-(C_6-C_{24}Aryl), C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{12}Arylthio, C_7-C_{25}Aralkyl, A_5-A_{18}Heteroaryl,

A_5-A_{18}Heteroaryloxy oder A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeutet,
oder
Q_3 und Q_4 zusammen einen Lactam-, Chinomethylen-, Hydantoin-, Acenaphthenchinon-, Azlacton-, Pyrazolonyl-, Barbitursäure-, Isoindolinon- oder Isoindolin-Rest bedeuten, mit der Maßgabe, dass
Q_4 nicht Wasserstoff bedeutet, wenn R_3 Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxyl bedeutet und R_1, R_2 und R_4 Wasserstoff bedeuten,
oder eine wie nachstehend definierte Zusammensetzung in einer färberisch wirksamen Menge.

[0147] Dimere Benzo-furan-2-one sind teilweise aus WO 92/08703 sowie ihre Verwendung als Antioxidantien bekannt.

[0148] Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren Zusammensetzungen, bestehend aus 2 bis 10, bevorzugt aus 2 oder 3, Verbindungen der Formeln (Ia) und/oder (Ic) und/oder (XLIa) und/oder (XLIb) und/oder dimere Benzofuran-2-one der Formeln (XLIIb)



(XLIIb)

worin
X_2 (C_6-C_{24})Arylen, (A_5-A_{18})Heteroarylen oder einen zweiwertigen Polymethyliden-, Polyether-, Polyimin-, Polyamin-Rest, oder Bi-(C_6-C_{24})arylen oder Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen bedeutet, wobei der Bi-(C_6-C_{24})arylen- oder Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen-Rest direkt oder über einen substituierten oder unsubstituierten Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- oder (-N=N-)-Direst verbunden ist, mit der Maßgabe, dass wenn R_2, R_4, R_{200}, R_{400} Wasserstoff darstellen und R_1, R_3, R_{100} und R_{300} tert-Butyl oder Wasserstoff darstellen oder R_3, R_4, R_{300}, R_{400} Wasserstoff darstellen und R_1 und R_2, und R_{100} und R_{200} zusammen zweiwertige unsubstituierte 1,3-Butadien-1,4-ylen-Reste bedeuten, die einen zusätzlichen ankondensierten 6-gliedrigen Ring bilden, X_2 nicht CH-(C_6H_4)-CH bedeutet.

[0149] Das Molverhältnis der Zusammensetzung, bestehend aus zwei Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) und/oder (XLIb), liegt üblicherweise im Bereich von 99 : 1 bis 1 : 99.

[0150] Die 2 bis 10 Verbindungen enthaltenden Zusammensetzungen können nach an sich bekannten Methoden des Vermischens aus den Einzelverbindungen hergestellt werden.

[0151] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen, indem man 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 3, verschiedene Benzofuran-2-one (XXXa) mit einer Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa),
oder
indem man 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 3, verschiedene 3-Oxo-benzofuran-2-one (XXXVIa) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa) umsetzt.

[0152] Die Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) werden zweckmäßig in einer Menge von 0,01 bis 70 Gew.-%, üblicherweise von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das zu färbende hochmolekulare organische Material, eingesetzt.

[0153] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es auch möglich, falls erwünscht, zwei oder mehrere Verbindungen, bevorzugt 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 oder 3 Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) dem hochmolekularen organischen oder anorganischen Material beimischen.

[0154] Die Erfindung stellt deshalb eine Stoffzusammensetzung bereit, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und mindestens eine Verbindung der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) oder eine Zusammensetzung, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) in einer färberisch wirksamen Menge, im Allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material.

[0155] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die einzelne Verwendung der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) als Farbmittel, insbesondere zum Einfärben oder Pigmentieren von hochmolekularem oder niedermolekularem organischen oder anorganischen Material, insbesondere die Verwendung der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) sowie der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, und auch der Stoffzusammensetzungen zur Herstellung von Tinten oder Farbmitteln für Beschichtungsmaterialien, Druckfarben, Mineralöle, Schmierfette oder Wachse, oder gefärbten oder pigmentierten Kunststoffen, Non-impact-printing-Material, Farbfiltern, Kosmetik, Tonern.

[0156] Es ist aber ebenfalls möglich, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, enthaltend Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), einzusetzen. Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) können auch mit Farbmitteln einer anderen chemischen Klasse kombiniert werden, zum Beispiel mit Farbstoffen oder Pigmenten, wie beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Diketopyrrolopyrrolen, Chinacridonen, Perylenen, Dioxazinen, Perinonen, Cumarinen, Anthrachinonen, Indanthronen, Flavanthronen, Indigos, Thioindigos, Chinophthalonen, Isoindolinonen, Isoindolinen, Phthalocyaninen, Metallkomplexen, Azopigmenten und Azofarbstoffen.

[0157] Je nach Art ihrer Substituenten und des zu färbenden Polymers können Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) als polymerlösliche Farbstoffe oder als Pigmente verwendet werden. Im letzteren Falle ist es vorteilhaft, die bei der Synthese anfallenden Produkte in eine feindisperse Form zu überführen. Dies kann auf an sich bekannte Weise geschehen. Je nach Verbindung und Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die Farbmittel als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden.

[0158] Das hochmolekulare Material kann organisch oder anorganisch sein, und kann Kunststoffe und/oder Naturstoffe umfassen. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze oder trockene Öle, Kautschuk oder Casein oder um abgewandelte Naturstoffe, wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose oder Celluloseether oder Celluloseester, wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, oder Cellulosebutyrat, Celluloseactobutyrat und auch Nitrocellulose, handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duro- und Thermoplaste), wie sie durch Additionspolymerisation, zum Beispiel durch Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden können. Zur Klasse der Polymere gehören beispielsweise Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, und auch substituierte Polyolefine, wie Polymerisate von Monomeren, wie Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Fluorpolymere, wie Polyfluorethylen, Polytrifluorchlorethylen oder Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer, und auch Additions-Copolymere der vorstehend erwähnten Monomere, insbesondere ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol) oder EVA (Ethylen/Vinylacetat).

[0159] Aus der Reihe der Polyadditions- und Polykondensationsharze kann man beispielsweise Kondensate von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoharze, und Kondensate von Formaldehyd und Harnstoff oder Thioharnstoff, des weiteren Melamin, die sogenannten Aminoharze, und auch die als Oberflächenbeschichtungsharze verwendeten Polyester, entweder gesättigte Polyester, wie Alkydharze, oder ungesättigte Polyester, wie Maleinharze, und auch lineare Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polycarbonate, Polyphenylenoxide oder Silikone, Silikonharze verwenden.

[0160] Die vorstehend erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Beschichtungsmaterialien oder Druckfarben, wie z. B. Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze, vorliegen.

[0161] Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb des weiteren die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) zur Herstellung von

Tinten, für Drucktinten in Druckverfahren, für den Flexodruck, Siebdruck, Verpackungsdruck, Sicherheitsfarbdruck, Tiefdruck oder Offsetdruck, für Druckvorstufen und für Textildruck, für Büroanwendungen, Heimanwendungen oder graphische Anwendungen, wie für Papierwaren, für Kugelschreiber, Filzstifte, Faserstifte, Pappe, Holz, (Holz-)Beizen, Metall, Stempelkissen oder Tinten für Impact-printing-Verfahren (mit Schlag- bzw. Stossdruckfarbband), für die Herstellung von

Farbmitteln für Beschichtungsmaterialien, für den Industrie- oder Gewerbegebrauch, für die Textildekoration und die industrielle Markierung, für Walzbeschichtungen oder Pulverbeschichtungen oder für Automobillacke, für high-solids (lösungsmittelarme), wasserhaltige oder metallische Beschichtungsmaterialien oder für pigmentierte Formulierungen für wässerige Anstrichfarben, für Mineralöle, Schmierfette oder Wachse, für die Herstellung von

gefärbten Kunststoffen für Beschichtungen, Fasern, Platten oder Formträgern, für die Herstellung von

Non-impact-printing-Material (Nicht-Schlag- bzw. Stoßdruckmaterial) für Digital-printing (Digitale Druckverfahren), für das thermische Wachs-Transfer-Druck-Verfahren, das Tintenstrahldruck-Verfahren oder für das thermische Transferdruck-Verfahren, und auch für die Herstellung von

polymeren Tintenpartikeln, Tonern, Dry-copy-Tonern (Trockenkopier-Farblacke), Liquid-copy-Tonern (Flüssigkopier-Farblacke) oder elektrophotographischen Tonern.

[0162] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Tinten, enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der Verbindung der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) oder der Zusammensetzung, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb).

[0163] Verfahren zur Herstellung von Tinten, insbesondere für den Tintenstrahldruck, sind allgemein bekannt.

[0164] Man kann beispielsweise die Tinten herstellen, indem man die erfindungsgemäßen Verbindungen mit polymeren Dispergierungsmitteln vermischt.

[0165] Das Vermischen der erfindungsgemäßen Verbindungen mit dem polymeren Dispergierungsmittel erfolgt bevorzugt nach allgemein bekannten Methoden des Vermischens, wie Rühren oder mechanisches Vermischen, vorzugsweise empfiehlt es sich, Intensivmixer, wie Ultra-Turrax, zu verwenden.

[0166] Beim Vermischen der erfindungsgemäßen Verbindungen mit polymeren Dispergierungsmitteln verwendet man zweckmäßig ein wasserverdünnbares organisches Lösungsmittel.

[0167] Zweckmäßig wählt man das Gewichtsverhältnis der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Tinte im Bereich von 0,0001 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

[0168] Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch ein Verfahren zur Herstellung von Tinten, indem man hochmolekulares organisches Material mit einer färberisch wirksamen Menge der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) oder den Zusammensetzungen, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), miteinander vermischt.

[0169] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Farbmittel, enthaltend hochmolekulares organisches Material und erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) und/oder (XLI) und/oder Verbindungen der Formel (XLII) oder eine erfindungsgemäße Zusammensetzung in einer färberisch wirksamen Menge.

[0170] Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Farbmittel, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) oder erfindungsgemäßen Zusammensetzung, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), vermischt.

[0171] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung gefärbte Kunststoffe oder polymere Tintenpartikel, enthaltend hochmolekulares organisches Material und Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder Zusammensetzung, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), in einer färberisch wirksamen Menge.

[0172] Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Tintenpartikel, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder Zusammensetzungen, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), miteinander vermischt.

[0173] Die Einfärbung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den Farbmitteln der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder den Zusammensetzungen, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Farbmittel, falls erwünscht, in Form von Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt, wodurch das Farbmittel im hochmolekularen Material gelöst oder fein verteilt wird. Das hochmolekulare organische Material mit dem beigemischten Farbmittel wird hierauf nach an sich bekannten organischen Verfahren verarbeitet, wie beispielsweise Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Spinnen, Giessen oder Spritzguss, wodurch das eingefärbte Material seine endgültige Form bekommt. Das Beimischen des Farbmittels kann auch unmittelbar vor dem eigentlichen Verarbeitungsschritt durchgeführt werden, indem beispielsweise ein pulverförmiges erfindungsgemäßes Farbmittel und ein granuliertes hochmolekulares organisches Material, und, falls erwünscht, auch Zusatzstoffe, wie beispielsweise Additive, gleichzeitig und direkt der Einlasszone einer Strangpresse kontinuierlich zudosiert werden, wo das Einmischen noch knapp vor der Verarbeitung stattfindet. Im Allgemeinen ist jedoch ein vorgängiges Einmischen des Farbmittels in das hochmolekulare organische Material bevorzugt, da gleichmäßigere Resultate erhalten werden können.

[0174] Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Beispiele für verwendbare Weichmacher sind Ester von Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure. Die Weichmacher können im erfindungsgemäßen Verfahren vor oder nach der Einverleibung des Farbmittels in die Polymere eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, Bestandteile, wie Weiss-, Bunt- oder Schwarzpigmente, in beliebigen Mengen zuzufügen.

[0175] Zum Einfärben von Beschichtungsmaterialien und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, falls erwünscht, zusammen mit Zusatzstoffen, wie Füllmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Sikkativen oder Weichmachern, in einem üblichen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert oder gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert oder löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt. Die Verarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Filmziehen oder einer der vielen Druckmethoden, worauf das Beschichtungsmaterial oder die Druckfarbe, gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung, zweckmäßig thermisch oder durch Bestrahlung gehärtet wird.

[0176] Handelt es sich beim zu färbenden hochmolekularen Material um ein Beschichtungsmaterial, so kann

es sich um eine gewöhnlichen Anstrichstoff, oder auch um einen Spezialanstrichstoff, beispielsweise einen Kraftfahrzeuganstrichstoff, bevorzugt um eine beispielsweise Metall- oder Glimmerteilchen enthaltende Metalleffektlackierung, handeln.

[0177] Bevorzugt ist die Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere auch in Form von Fasern, sowie von Druckfarben. Bevorzugte, erfindungsgemäß einfärbbare hochmolekulare organische Materialien sind ganz allgemein Polymere mit einer Dielektrizitätskonstante ≥ 2,5, insbesondere Polyester, Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamid, Polyethylen, Polypropylen, Styrol/Acrylnitril (SAN) oder Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS). Besonders bevorzugt sind Polyester, Polycarbonat, Polystyrol, ABS und PMMA. Ganz besonders bevorzugt sind Polyester, ABS, Polycarbonat oder PMMA, insbesondere aromatische Polyester, welche durch Polykondensation von Terephthalsäure erhalten werden können, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBTP).

[0178] Des weiteren ist die Einfärbung von niedermolekularem organischen Material, wie Mineralölen, Schmierfetten und wachsen, unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen besonders bevorzugt.

[0179] Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Non-impact-printing-Material, enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine Verbindung der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder Zusammensetzungen, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), in einer färberisch wirksamen Menge.

[0180] Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Non-impact-printing-Material, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder Zusammensetzungen, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) miteinander vermischt.

[0181] Zudem betrifft die vorliegende Erfindung Toner, enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine Verbindung der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder Zusammensetzungen, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), in einer färberisch wirksamen Menge.

[0182] Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung von Tonern, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder Zusammensetzungen, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), miteinander vermischt.

[0183] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Toner, Beschichtungsmaterialien, Tinten oder gefärbte Kunststoffe hergestellt, indem man Masterbatches von Tonern, Beschichtungsmaterialien, Tinten oder gefärbten Kunststoffen in Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten bearbeitet.

[0184] Eine färberisch wirksame Menge der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder Zusammensetzungen, bestehend aus Verbindunen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), bedeutet in der vorliegenden Erfindung im Allgemeinen 0,0001 bis 99,99 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des damit gefärbten oder pigmentierten Materials.

[0185] Wenn die Verbindungen der Formeln (Ia), (Ic), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in den angewandten Polymeren gelöst vorliegen, zeichnen sie sich durch einen reinen Farbton, große Farbstärke, hohe Licht-, Hitze- und Wetterechtheit, insbesondere in PET, PMMA, PS und PC und gegebenenfalls durch teilweise hohe Fluoreszenz aus. Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffen, Fasern, Beschichtungsmaterialien oder Druckfarben, zeichnen sich durch einen reinen Farbton, hohe Farbstärke, hohe Sättigung, hohe Transparenz, gute Überlackier-, Migrations-, Reib-, Licht-, Wetter- und insbesondere Hitzeechtheit sowie durch einen guten Glanz aus. Die Farbmittel besitzen eine gute Dispergierbarkeit und im Allgemeinen gute Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln. In den erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenden Mischungen werden wunderschöne Farbnuancen erhalten.

[0186] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können gegenüber Einzelverbindungen Vorteile in den Anwendungseigenschaften aufweisen.

[0187] Die nachstehenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung, ohne sie in irgendeiner Weise zu beschränken:

[0188] Die Herstellungen von 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, 5-Methoxy-7-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on sowie des 3-tert-Butyl-3H-benzofuran-2-on-5-yl)-propionsäure-methylester erfolgen in Analogie zu H. -D. Becker, K. Gustafsson.: J. Org. Chem. 42, 2966 (1977).

Beispiel 1a:

[0189] In einem 15 l-Mehrhalsgefäß mit Rührer, Tropftrichter, Wasserabscheider, Kühler und Thermometer werden unter Rühren und der Reihe nach 300 ml Toluol, 212 g 97%iges 2,4-Di-tert-butyl-phenol (Aldrich 99%), 121,9 ml 50%ige wässrige Glyoxylsäure und 0,5 g p-Toluol-sulfonsäure-Monohydrat vorgelegt. Das Reaktions-

gemisch wird anschließend unter guter Rührung heftig unter Rückfluss erhitzt. Dabei scheidet das in der Glyoxylsäure vorhandene Wasser sowie das Reaktionswasser der ersten Stufe ab. Nach einer Rückflusszeit von etwa 3 h hört die Wasserabscheidung auf, wobei eine homogene, leicht gelbe Lösung des 5,7-Di-t-butyl-3-hydroxybenzofuran-2-ons vorliegt. Danach wird bei Normaldruck und einer Heizbadtemperatur von bis 142°C das Toluol abdestilliert. Der kristalline Feststoff wird anschließend bei 80°C/ 50 mbar getrocknet.

Beispiel 1b:

[0190] 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-benzofuran-2-on, 30 g (114 mMol), hergestellt nach Beispiel 1a, wird in 200 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Unter starkem Rühren gibt man in 2 Minuten 54 ml (574 mMol) Acetanhydrid zur Lösung und rührt für 15 Stunden bei 25 bis 27°C. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren in 2 Liter Wasser gegossen und 2 Stunden gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit 1 Liter Wasser und anschließend Natriumchloridlösung (25 Gew.-%) und dann mit 1 Liter Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird anschließend bei 80°C/50 mbar getrocknet. Man erhält 31,10 g orange Kristalle des 5,7-Di-tert-butyl-3-oxo-benzofuran-2-ons.

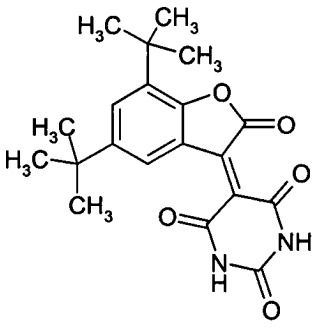
Beispiel 1c: Synthese von 3-Oxo-furan-2-on-Derivaten über Oxallylchlorid, allgemeine Vorschrift

[0191] 0,5 Mol der Hydroxy-aromatischen Verbindung werden in 200 ml Dichlormethan gelöst und diese Lösung dann in 2 Stunden zu einer Lösung von 0,55 Mol Oxallylchlorid in 200 ml Dichlormethan gegeben. Die Lösung wird auf 35°C erwärmt, dann gibt man in 3 Portionen jeweils 0,5 g Aluminiumchlorid (Fluka) dazu und rührt das Gemisch 17 Stunden. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch vom Rückstand abgesaugt, welcher 3 mal mit 50 ml Hexan gewaschen wurde. Eine zweite Fraktion des Produkts kann durch Einengen der Filtrate und anschließendem Waschen der Rückstände mit Hexan erhalten werden. Zur Reinigung kann das Produkt aus Eisessig umkristallisiert oder direkt verwendet werden. Eine zusätzliche Reinigung kann man über eine Umsetzung mit Natriumhydrogensulfit, Umkristallisierung aus Wasser und anschließender sauren Hydrolyse des Adduktes mit Mineralsäuren erreicht werden.

Produkt	Ausbeute	Eigenschaften
5,7-Di-tert-butyl-3-oxo-benzofuran-2-on	65 %	gelbe Kristalle
3-Oxo-2-naphtho-furanon	76 %	orange Kristalle
5-t-Butyl-7-methoxy-3-oxo-benzofuranon	46 %	orange Kristalle
3-Oxo-1-naphthofuranon	73 %	orange Kristalle
5-Hydroxy-3-oxo-β-naphthofuranon	94 %	orange Kristalle
6-Hydroxy-3-oxo-benzofuranon	17 %	gelbe Kristalle

Beispiel 2:

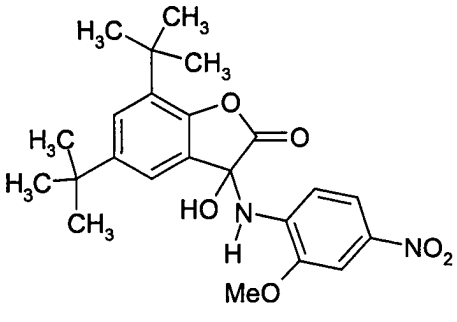
[0192] 5,7-Di-tert-butyl-3-oxo-benzofuran-2-on, 4 g (15,4 mMol), hergestellt wie in Beispiel 1b, wird mit Barbitursäure, 2,14 g, (Fluka) in 100 ml Essigsäure gelöst und 17 Stunden unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 60 mbar/60°C abdestilliert und dann 250 ml Methanol zum Rückstand zugegeben. Es fällt ein hellgelbes Produkt aus, das abgesaugt wird und unter Vakuum bei 50 mbar/40°C getrocknet wird. Man erhält 0,17 g einer Verbindung der Formel (XLIV)



(XLIV)

Beispiel 3:

[0193] 5,7-Di-t-butyl-3-oxo-benzofuran-2-on, 4 g (15,4 mMol), hergestellt nach Beispiel 1b, und 2-Methoxy-4-nitroanilin, 2,56 g (15,4 mMol) (Fluka), werden in 100 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wird 50 mg para-Toluol-sulfonsäure (Fluka) als Katalysator gegeben, welcher anschließend 6 Stunden unter Rückfluss gekocht wird. Anschließend wird das Lösungsmittel unter 60°C/75 mbar Vakuum abgedampft und der Rückstand mit 100 ml Methanol umkristallisiert. Man erhält 2,08 g dunkelgelbe Kristalle der Formel (XLV)



(XLV)

Beispiel 4–6:

[0194] 5,7-Di-tert-butyl-3-oxo-benzofuran-2-on, 4 g (15,4 mMol), hergestellt nach Beispiel 1b, und 2-Methoxy-4-nitroanilin, 2,56 g (15,4 mMol) (Fluka), werden in 100 ml Cyclohexan gelöst. Zu dieser Lösung wird 4 g eines Silikats als Katalysator (siehe Tabelle 1) gegeben, welches anschließend 24 h bei 25 bis 27°C gerührt wird. Dann wird das Lösungsmittel unter 100 mbar Vakuum bei 60°C abgedampft, und der Rückstand mit 100 ml Methanol gewaschen und im Vakuum (50 mbar) bei 27°C getrocknet. Man erhält 2,08 g dunkelgelbe Kristalle der Formel (IL).

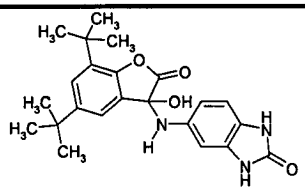
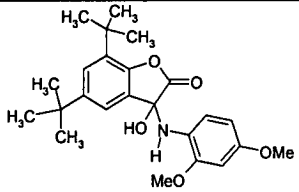
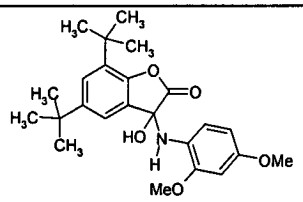
Tabelle 1

Katalysator	Ausbeute	Beispiel
Fulkat 40 von Pontecchio Marconi	3,89 g	4
Katalysator K10 von Süd-Chemie	3,88 g	5
Katalysator Rudex von Rudex Nebelova Bratislava	3,57 g	6

Beispiel 7–9:

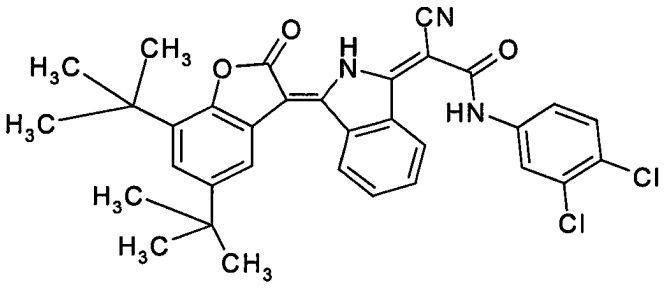
[0195] Herstellung analog zu Beispielen 4–6, allerdings mit dem Unterschied, dass man als Katalysator der Beispiele 7–9 Silikat K10 verwendet, anstelle des 2-Methoxy-4-nitroanilins in Beispiel 7 5-Amino-benzimidazolon (Clariant), 2,29 g (15,4 mMol), in Beispiel 8, 2,4-Dimethoxyanilin (Aldrich), 2,36 g (15,4 mMol), bei den gleichen Bedingungen und in Beispiel 9, 3-Nitroanilin (Aldrich), 2,21 g (15,4 mMol), mit Xylol als Lösungsmittel bei 140°C verwendet.

Tabelle 2

Produkt	Ausbeute	Beispiel
 (XLVI)	1,41 g hellgelbes Pulver	7
 (XLVII)	2,82g orange Kristalle	8
 (XLVIII)	1,82 g gelbe Kristalle	9

Beispiel 13:

[0196] Zu einer siedenden Lösung von A, 5,7-Ditert-butyl-3H-benzofuran-2-on, 1,5 g, hergestellt wie in Beispiel 1a, in 50 ml Essigsäure werden B, 2-Cyano-N-(3,4-dichlor-phenyl)-2-(3-imino-2,3-dihydro-1H-isoindol-1-yl)-acetamid, 2,43 g, hergestellt nach EP 657507 A2, gegeben. Das Gemisch wird 19 Stunden unter Rückfluss weitergerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend filtriert. Der Filterrückstand wird mit Essigsäure und anschließend mit Wasser gewaschen. Der feuchte Filterrückstand wird im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Man erhält 2,74 g eines orangen Pulvers der Formel (LIII), das in PET eingearbeitet eine orange Farbe ergibt.

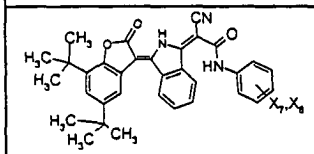
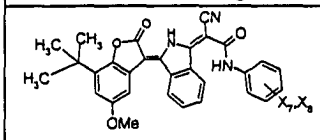
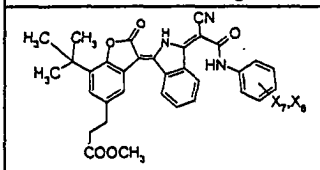
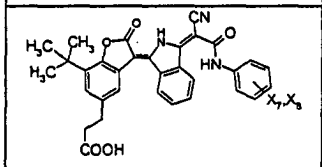


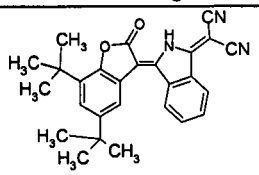
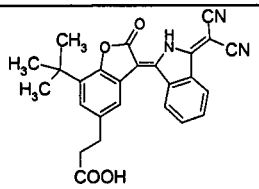
(LIII)

Beispiele 14a–l:

[0197] In Analogie zum Verfahren in Beispiel 13 werden die Verbindungen der Tabelle 3 hergestellt:

Tabelle 3

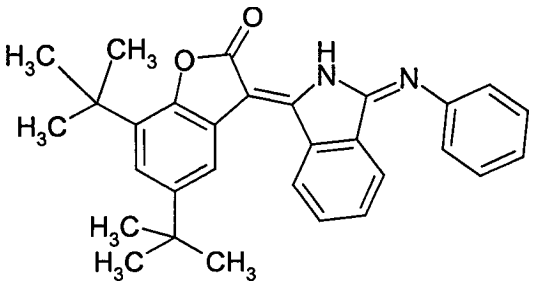
	Ausgangsmaterial A	Ausgangsmaterial B	Farbe	Beispiel
 (LIV) mit x_7 = 4-Cl	A	1-[Cyano(4-chlorphenylcarbamoyl)methylen]-3-iminoisoindolin; Hergestellt analog DE 2814526	orange	14a
siehe vorstehend (LIVa) mit x_8 =2-$COOCH_3$	A	2-Cyano-N-(2-carboxymethyl-phenyl)-2-(3-imino-2,3-dihydro-1H-isoindol-1-yl)-acetamid; hergestellt analog DE 2814526	orange	14b
 (LV) mit x_7 = -Cl	5-tert-Butyl-7-methoxy-3H-benzofuran-2-on Hergestellt analog H.-D. Becker, K.Gustaffsson, J.Org.Chem. 42, 299 (1977)	2-Cyano-N-(-4-chlorphenyl)-2-(3-imino-2,3-dihydro-1H-isoindol-1-yl)-acetamid	rot	14c
siehe vorstehend (LVI) mit x_7,x_8= 3,4-Bis-Cl	5-tert-Butyl-7-methoxy-3H-benzofuran-2-on	B	rot	14d
siehe vorstehend (LVII) mit x_7 =2-$COOCH_3$	5-tert-Butyl-7-methoxy-3H-benzofuran-2-on	2-Cyano-N-(2-carboxymethylphenyl)-2-(3-imino-2,3-dihydro-1H-isoindol-1-yl)-acetamid	rot	14e
 (LVIII) mit x_7 = 4-Cl	5-tert-Butyl-7-methypropionsäureester-3H-benzofuran-2-on Hergestellt analog Synlett S1, (1999) S. 863-864	2-Cyano-N-(4-chlorphenyl)-2-(3-imino-2,3-dihydro-1H-isoindol-1-yl)-acetamid	orange	14f
siehe vorstehend (LIX) mit x_7,x_8= 3,4-Bis-Cl	5-tert-Butyl-7-methypropionsäureester-3H-benzofuran-2-on	B	orange	14g
siehe vorstehend (LX) mit x_7 =2-$COOCH_3$	5-tert-Butyl-7-methypropionsäureester-3H-benzofuran-2-on	2-Cyano-N-(2-carboxymethylphenyl)-2-(3-imino-2,3-dihydro-1H-isoindol-1-yl)-acetamid	orange	14h
 (LXI) mit x_7 = 4-Cl	5-tert-Butyl-7-propionsäure-3H-benzofuran-2-on Hergestellt analog Synlett S1, (1999) S. 863-864	2-Cyano-N-(4-chlorphenyl)-2-(3-imino-2,3-dihydro-1H-isoindol-1-yl)-acetamid	orange	14i
siehe vorstehend (LXII)	5-tert-Butyl-7-propionsäure-3H-benzofuran-2-on	B	orange	14j

	Ausgangsmaterial A	Ausgangsmaterial B	Farbe	Beispiel
mit x_7, x_8= 3,4-Bis-Cl				
siehe vorstehend (LXIII) mit x_7 =2-$COOCH_3$	5-tert-Butyl-7-propionsäure-3H-benzofuran-2-on	B	orange	14k
 (LXIIIa)	A	2-(3-Amino-2,3-dihydro-1H-isoindol-1-yl)malodinitril; hergestellt analog DE 2142245	rot	14l
	5-tert-Butyl-7-methypropion-säureester-3H-benzofuran-2-on	siehe vorstehend Beispiel 14m	rot	14m

[0198] *7,4 g der Verbindung der Formel (LVIII), (LIX) oder (LX) werden in 300 ml Essigsäure mit 3 ml Methansulfonsäure 56 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach werden 100 ml Essigsäure abdestilliert und der Rückstand auf 1200 ml Wasser gegossen. Der rote Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält die Verbindung der Formel (LXI), (LXII) oder (LXIII).

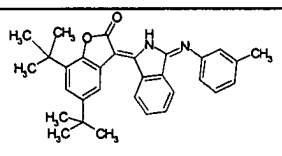
Beispiel 16:

[0199] Diiminoisoindolenin, 10 g, (Fluka purum) und 6 ml Anilin (Fluka purum) in 60 ml Ethanol werden 2,5 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das erhaltene Gemisch wird auf 5–10°C abgekühlt und filtriert. Der Filterkuchen wird mit 30 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 60°C und 200 mbar getrocknet unter Gewinnung von 7,0 g eines gelben Pulvers. Das erhaltene gelbe Pulver, 1,0 g, und 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, 1,2 g, in 20 ml Ethanol werden auf 65°C erwärmt und anschließend auf 2–25°C abgekühlt. Die erhaltene Mischung wird dann mit 20 ml Methanol verdünnt und abfiltriert. Der Filterrückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Merck Silicagel, Elutionsmittel: Hexan/Essigsäureethylester 4 : 1 bis 1 : 4) und im Trockenschrank bei 60°C und 200 mbar getrocknet. Man erhält 0,9 g eines roten Pulvers der Formel



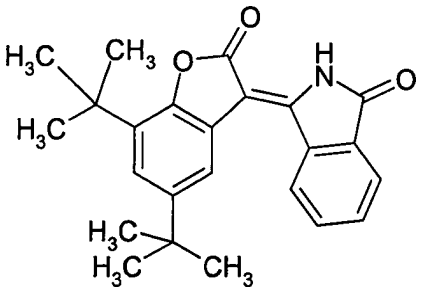
[0200] In Analogie zum Verfahren in Beispiel 16 wird die Verbindung der Tabelle 5 hergestellt, wobei Anilin durch 3-Chloranilin (Fluka) ersetzt ist:

Tabelle 5

		Beispiel	Farbe
(LXXXIIIa)		16a	gelb

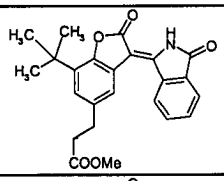
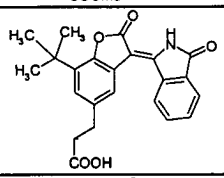
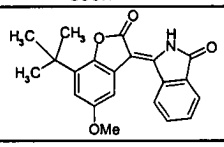
Beispiel 17:

[0201] Phthalodinitril, 1,5 g, (Fluka purum) in 1,4 ml einer 30% Natriumhydroxid-Lösung und 30 ml n-Butanol werden während 2,5 Stunden gerührt. Der pH-Wert wird mittels einer 37% Salzsäure-Lösung in den Bereich von 6 bis 7 eingestellt, und anschließend 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on, 3,1 g, dazugegeben. Das Gemisch wird 4 Stunden bei 42°C gerührt und dann abgekühlt und filtriert. Der Filterrückstand wird im Trockenschrank bei 60°C und 200 mbar getrocknet. Man erhält 3,1 g eines gelben Pulvers der Formel (LXXXIV)



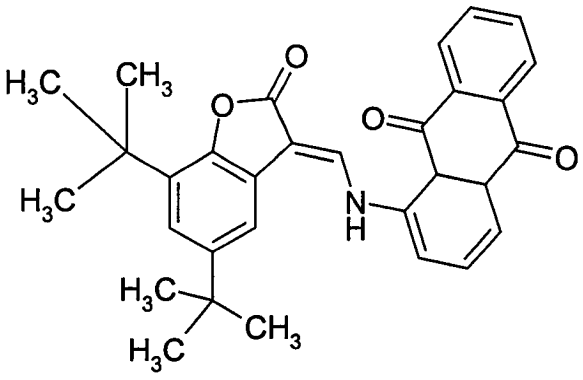
[0202] In Analogie zum Verfahren in Beispiel 17 werden die Verbindungen der Tabelle 6 hergestellt, wobei in Beispiel 17a 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on durch 5-t-Butyl-7-methylpropionsäureester-3H-benzofuran-2-on und in Beispiel 17b durch 5-t-Butyl-7-propionsäure-3H-benzofuran-2-on und in Beispiel 17c durch 5-t-Butyl-7-methoxy-3H-benzofuran-2-on ersetzt ist:

Tabelle 6

		Beispiel	Farbe
(LXXXIVa)		17a	gelb
(LXXXIVb)		17b	gelb
(LXXXIVc)		17c	orange

Beispiel 18:

[0203] 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, 2,46 g, gelöst in 10 ml Essigsäure, werden zu 1-Aminoanthrachinon (Fluka), 2,3 g, und Trimethylorthoformiat (Fluka purum), 2,2 ml, gelöst in 10 ml Essigsäure, gegeben. Das Gemisch wird 2,5 Stunden bei 105°C gerührt. Danach wird das erhaltene Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Filterrückstand wird mit Essigsäure und dann mit Wasser gewaschen, und anschließend im Trockenschrank bei 60°C und 200 mbar getrocknet. Es werden 3,7 g eines roten Pulvers der Formel (LXIV) erhalten.

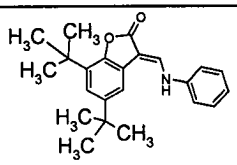
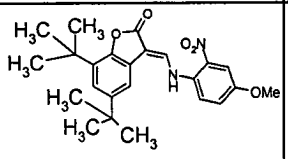
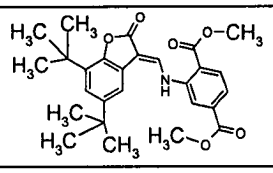
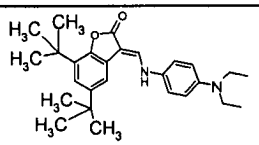
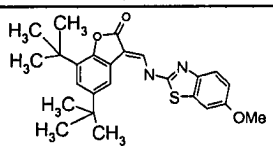
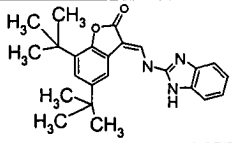


(LXIV)

Beispiel 19–21a–d:

[0204] In Analogie zum Verfahren in Beispiel 18 werden die Verbindungen der Tabelle 7 hergestellt, wobei 1-Aminoanthrachinon jeweils durch die entsprechende Verbindung A ersetzt ist:

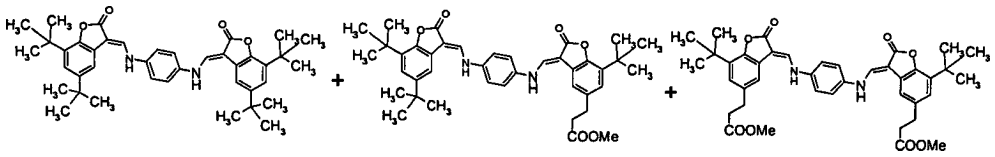
Tabelle 7

		A	Beispiel	Farbe
(LXV)		Anilin (FLUKA)	19	gelb
(LXVI)		2-Nitro-4-methoxyanilin (FLUKA)	20	dunkelrot
(LXVII)		Aminoterephthalsäure (FLUKA)	21	gelb
(LXVIIa)		4-Aminophthalimid AVOCADO	21a	gelb
(LXVIIb)		N,N Diethylanilin FLUKA	21b	gelb
(LXVIIc)		2-Aminomethoxybenzothiazol Aldrich	21c	gelb
(LXVIId)		2-Aminobenzimidazol Fluka	21d	gelb

Beispiel 21i:

[0205] In Analogie zum Verfahren in Beispiel 18 wird das Gemisch aus den nachstehenden Verbindungen hergestellt, wobei 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on durch ein Gemisch aus 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofu-

ran-2-on 1,50 g, und 5-(Methylpropionat)-7-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, 1,49 g, in einem Molverhältnis von 1 : 1 ersetzt wird und anstelle des 1-Aminoanthrachinons das 1,4-Phenylendiamin, 0,58 g, (Fluka) eingesetzt wird, wobei das Molverhältnis von dem Gemisch aus 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on und 5-(Methylpropionat)-7-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on zu 1,4-Phe-nylendiamin 2 : 1 beträgt.

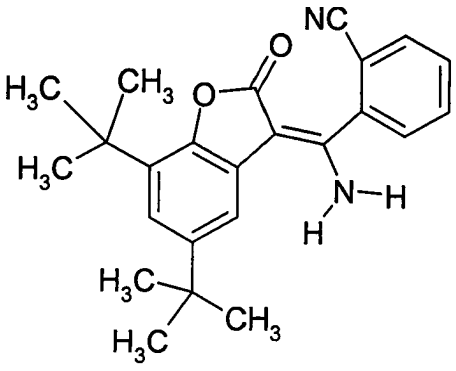


Beispiel 21j:

[0206] In Analogie zum Verfahren in Beispiel 21i wird das Gemisch aus den vorstehenden Verbindungen hergestellt, wobei zuerst 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, 1,5 g, mit Trimethylorthoformiat, 1,2 ml, umgesetzt wird und anschließend ein Gemisch aus 5-(Methylpropionat)-7-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, 1,49 g, und Trimethylorthoformiat, 1,2 ml, dazugegeben wird. Das Molverhältnis von 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on zu 5-(Methylpropionat)-7-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on beträgt 1 : 1, wobei das Molverhältnis von dem Gemisch aus 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on und 5-(Methylpropionat)-7-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on zu 1,4-Phenylendiamin 2 : 1 beträgt.

Beispiel 22:

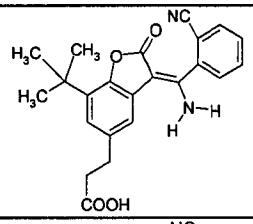
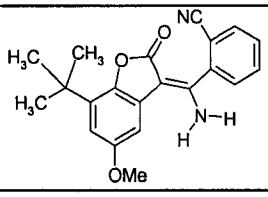
[0207] Ein Gemisch aus Kaliumcarbonat, 1,78 g, Phthalodinitril (FLUKA), 1,5 g, und 4,7 ml 7 N Ammoniak-Lösung in 30 ml Methanol wird 12 Stunden unter Rückfluss gerührt. Danach wird das erhaltene Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on, 2,88 g, gelöst in 4,7 ml Essigsäure, zugefügt. Anschließend wird das erhaltene Gemisch 4 Stunden unter Rückfluss gerührt und dann abgekühlt und anschließend filtriert. Der Filterrückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Merck Silicagel, Elutionsmittel : Hexan/Essigsäureethylester 4 : 1 bis 1 : 4) und im Trockenschrank bei 60°C und 200 mbar getrocknet. Man erhält 3,1 g eines roten Pulvers der Formel (LXVIII)



(LXVIII)

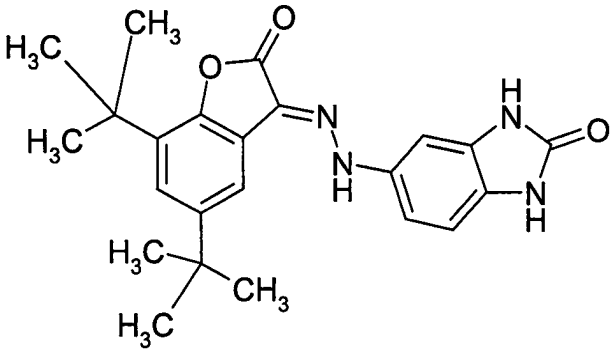
[0208] In Analogie zum Verfahren in Beispiel 22 werden die Verbindungen der Tabelle 8 hergestellt, wobei in Beispiel 22a 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on durch 5-t-Butyl-7-propionsäure-3H-benzofuran-2-on und in Beispiel 22b durch 5-t-Butyl-7-methoxy-3H-benzofuran-2-on ersetzt ist:

Tabelle 8

		Beispiel	Farbe
(LXVa)		22a	orange
(LXVb)		22b	orange

Beispiel 23:

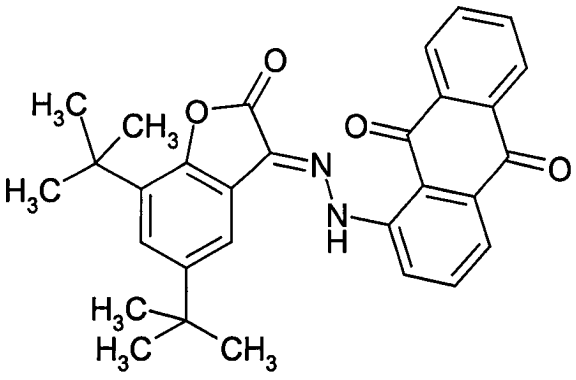
[0209] 5-Aminobenzimidazolon (1,49 g, Aldrich) wird bei 40°C in 70 ml Wasser und 11 ml Essigsäure gelöst und 2,7 ml 32% Salzsäure zugegeben. Anschließend wird die Lösung auf 5°C abgekühlt. Nach dem Zutropfen von 2,75 ml 4 N $NaNO_2$-Lösung und 0,5 Stunden Rühren bei 5°C wird die Lösung filtriert und dann der Überschuss an Nitrit mit Sulfaminsäure zersetzt. Anschließend wird 6 g Natriumacetat, gelöst in 5 ml Essigsäure, zugegeben. Zu dem erhaltenen Gemisch wird 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on, 2,34 g, gelöst in 35 ml Ethylcellosolve, bei 5°C zugetropft, welches dann bei Raumtemperatur 3 Stunden und anschließend bei 50°C 2 h gerührt wird. Danach wird das erhaltene Gemisch bei 50°C abfiltriert und der Filterrückstand mit Wasser gewaschen und anschließend bei 80° in Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es werden 3,3 g eines gelben Pulvers (LIXX) isoliert, das in PVC eingearbeitet eine gelbe Färbung ergibt.



(LIXX)

Beispiel 25:

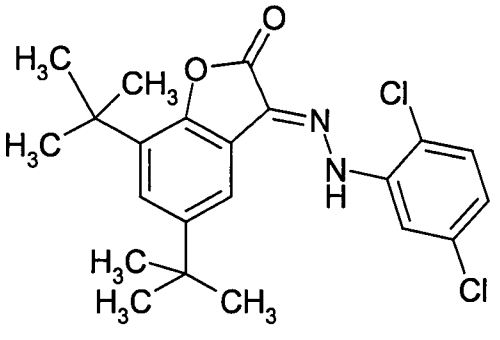
[0210] Zu einer Suspension aus 5,75 g Aminoanthrachinon (Fluka purum) in 90 ml Essigsäure und 7,5 ml konzentrierter Salzsäure (32%) wird bei 0–5°C 6,25 ml 4 N Natriumnitrit-Lösung zugetropft und anschließend bei dieser Temperatur 70 Minuten gerührt. Zu dem erhaltenen Gemisch gibt man eine Lösung von 6,16 g 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on in 40 ml 2-Ethoxyethanol (Merck) bei 5°C, gefolgt von 30 g Natriumacetat, wonach das Gemisch 3 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Die erhaltene orange Suspension wird mit 250 ml Wasser verdünnt und filtriert, und der Filterrückstand mit Wasser und Methanol gewaschen. Der Filterrückstand wird im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Man erhält 10,2 g eines orangen Pulvers der Formel (LXXI), das in PET eingearbeitet eine orange Farbe ergibt.



(LXXI)

Beispiel 26:

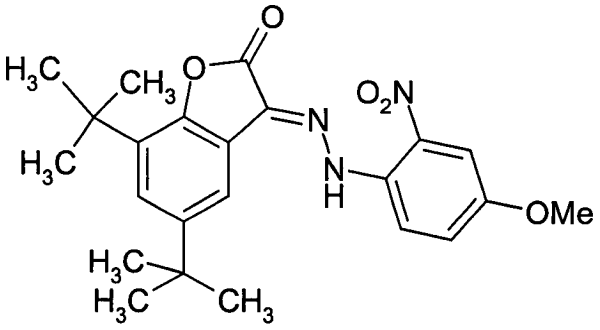
[0211] Verfahren analog zu Beispiel 25, aber im Unterschied zu diesem ersetzt man Aminoanthrachinon mit 2,5-Dichloranilin (Fluka purum). Man erhält man 0,35 g eines gelben Pulvers der Formel (LXXII), das in PVC eingearbeitet eine gelbe Farbe ergibt.



(LXXII)

Beispiel 26a:

[0212] Verfahren analog zu Beispiel 25, aber im Unterschied zu diesem ersetzt man Aminoanthrachinon mit 2-Nitro-4-methoxyanilin (Fluka purum). Man erhält man 5,7 g eines orangen Pulvers der Formel (LXXIII), das in PVC eingearbeitet eine gelbe Farbe ergibt.



(LXXIII)

Beispiel 27:

[0213] 3-Oxo-furanon, 0,01 Mol, und Arylhydrazin, 0,01 Mol, werden in 50 ml Eisessig gelöst. Bei sehr reaktionsträgen Hydrazinen setzt man etwas Schwefelsäure zu. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss erhitzt, bis keine Ausgangsverbindungen mehr nachweisbar sind. Man kühlt auf Raumtemperatur und saugt das ausgefallene Produkt ab. Falls kein oder zu wenig Produkt ausfällt, engt man die Lösung ein und kühlt auf 6°C. Das Produkt wird mit Methanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

[0214] Die Verbindungen der Beispiele 27a–m, 27/1a–d, 27/2a–f, 27/3a–f, 27/4a werden analog der vorstehenden Vorschrift des Beispiels 27 hergestellt, wobei 3-Oxo-furanon durch 3-Oxo-5,7-di-t-butyl-benzofuranon bzw. 3-Oxo-1-naphthofuranon bzw. 3-Oxo-2-naphthofuranon bzw. 5-Hydroxy-3-oxo-β-naphthofuranon bzw. 6-Hydroxy-3-oxo-benzofuranon und Arylhydrazin durch das jeweilige in den Beispielen angegebene Hydrazin ersetzt ist.

[0215] In Beispielen 27a–m wird anstelle von 3-Oxo-furanon 3-xo-5,7-di-t-butyl-benzofuranon verwendet:

Hydrazin (FLUKA)	m/w	λ_{max}	Farbe
Beispiel 27a : 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin	440	434 nm	gelb
Beispiel 27b : 4-Methoxy-phenyl-hydrazin	380	436 nm	gelb
Beispiel 27c : Phenylhydrazin	350	420 nm	gelb
Beispiel 27d : 4-Dimethylamino-benzoesäurehydrazid	421	412 nm	orange
Beispiel 27e : Phenylsulfonsäure-hydrazid	414	340 nm	gelb
Beispiel 27f : 2,4,6-Trichlorphe-nylhydrazin	453	394 nm	gelb
Beispiel 27g : N-Methyl-N-phenyl-hydrazin	364	424 nm	gelb
Beispiel 27h : 4-Chlor-phenylhy-drazin	384	417 nm	gelb
Beispiel 27i : Pyridin-4-carbon-säurehydrazid	379		gelb
Beispiel 27j : Benzoesäure-2-hy-drazin	394		gelb
Beispiel 27k : 1-Naphthylhydrazin	400	445 nm	orange
Beispiel 27l : 2-Trifluormethyl-phenylhydrazin	418	409 nm	gelb
Beispiel 27m : N,N-Diphenylhy-drazin	426	414 nm	gelb

[0216] In Beispielen 27/1a–d wird anstelle von 3-Oxo-furanon 3-xo-1-naphthofuranon verwendet:

Hydrazin (FLUKA)	m/w	λ_{max}	Farbe
Beispiel 27/1a : 2,4-Dinitro-phe-nylhydrazin	378	459 nm	orange
Beispiel 27/1b : 2-Hydrazino-ben-zoesäure	332	428 nm	gelb
Beispiel 27/1c : 2,4,6-Trichlor-phenylhydrazin	391	420 nm	orange
Beispiel 27/1d : 2-Trifluorme-thyl-phenylhydrazin	356	426 nm	gelb

[0217] In Beispielen 27/2a–f wird anstelle von 3-Oxo-furanon 3-Oxo-2-naphthofuranon verwendet:

Hydrazin (FLUKA)	m/w	λ_{max}	Farbe
Beispiel 27/2a : 2,4-Di-nitro-phenylhydrazin	378	468 nm	rot
Beispiel 27/2b : 2-Hydrazino-benzoesäure	332	445 nm	orange
Beispiel 27/2c : 2,4,6-Trichlor-phenylhydrazin	391	424 nm	gelb
Beispiel 27/2d : 2-Trifluormethyl-phenylhydrazin	356	432 nm	gelb
Beispiel 27/2e : 4-Pyridincarbonsäurehydrazid	317	411 nm	gelb
Beispiel 27/2f : 1-Naphthylhydrazin	338	469 nm	orange

[0218] In Beispielen 27/3a–f wird anstelle von 3-Oxo-furanon 5-Hydroxy-3-oxo-β-naphthofuranon verwendet:

Hydrazin (FLUKA)	m/w	λ_{max}	Farbe
Beispiel 27/3a : 2-Hydrazino-benzoesäure	348		gelb
Beispiel 27/3b : 2,4,6-Trichlor-phenylhydrazin	407	429 nm	gelb
Beispiel 27/3c: 1-Naphthylhydrazin	374	452 nm	orange
Beispiel 27/3d: 4-Methoxy-phenylhydrazin	354	440 nm	orange
Beispiele 27/3f: 4-Pyridincarbonsäurehydrazid	353	351 nm; 420 nm	gelb

[0219] In Beispiel 27/4a wird anstelle von 3-Oxo-furanon 6-Hydroxy-3-oxo-benzofuranon verwendet:

Hydrazin	m/w	λ_{max}	Farbe
Beispiel 27/4 a: 2-Hydrazino-benzoesäure	298		gelb

Beispiel 28:

[0220] Allgemeine Synthese zur Herstellung von Azinen, wobei das 3-Oxo-furanon in den Beispielen 28/1–3 jeweils gemäß nachstehender Tabelle ersetzt ist:

[0221] Hydrazinhydrat, 0,02 Mol wird mit 3-Oxo-furanon, 0,01 Mol, in 20 ml Essigsäure gelöst und 5 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Bei langsamer Reaktion kann 0,2 ml konz. HCl zugegeben werden. Bei Reaktionsende wird die Lösung entweder kalt filtriert oder das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird so lange mit Hexan gewaschen, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist.

	Azine		
3-Oxo-furanon	m/w	λ_{max}	Farbe
Beispiel 28/1 3-Oxo-5,7-di-t-butyl-benzofuranon	516	379 nm	orange
Beispiel 28/2 3-Oxo-5-butyl-7-methoxy-benzofuranon	464	463 nm	rot
Beispiel 28/3 3-Oxo-α-naphthofuranon	392	426 nm	rot

[0222] Allgemeine Synthesevorschrift A zur Herstellung der Verbindungen der Beispiele 28/4–7, wobei das 3-Oxo-furanon jeweils gemäß nachstehender Tabelle ersetzt ist:

[0223] N,N-Diacetyl-piperazin-2,5-dion, 0,01 Mol, wird mit 3-Oxo-furanon, 0,01 Mol, in 50 ml Dimethylacetamid gelöst, Triethylamin, 0,5 ml, zugesetzt und das Gemisch bei 40°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und auf 150 ml 0,5 M Salzsäure gegeben und der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen und dann unter Vakuum getrocknet.

[0224] Allgemeine Synthesevorschriften B zur Herstellung der Verbindungen der Beispiele 28/8–9, wobei das 3-Oxo-furanon jeweils gemäß nachstehender Tabelle ersetzt ist:

[0225] Piperazin-2,5-dion, 0,01 Mol, wird zusammen mit 3-Oxo-furanon, 0,01 Mol, in 50 ml Acetanhydrid gelöst, 0,5 g Natriumacetat zugegeben und das Gemisch unter Rückfluss gekocht. Der Niederschlag wird bei Raumtemperatur abgesaugt und mit Methanol gewaschen und das Produkt unter Vakuum getrocknet.

[0226] Bei beiden Synthesen wird das Produkt in sehr guten Ausbeuten erhalten.

3-Oxo-furanon	Synthese-methode	m/w	λ_{max}	Farbe
Beispiel 28/4: 5,7-Di-t-butyl-3-oxo-benzofuranon	A	598	498 nm	rot
Beispiel 28/5: 5,7-Di-t-butyl-3-oxo-benzofuranon	B			
Beispiel 28/6: β-Naphtho-3-oxofuranon	A	474	537 nm	violett
Beispiel 28/7: 5-t-Butyl-7-methoxy-3-oxo-benzofuranon	A	546	445 nm; 517 nm	violett
Beispiel 28/8: Isatin	B	372		braun-rot
Beispiel 28/9: 6-Hydroxy-3-oxo-benzofuranon	B	406		rot

Beispiel 29:

[0227] Allgemeine Herstellung von Lactamen der Beispiele 29/1–6, wobei das 3-Oxo-furanon jeweils gemäß nachstehender Tabelle ersetzt ist:

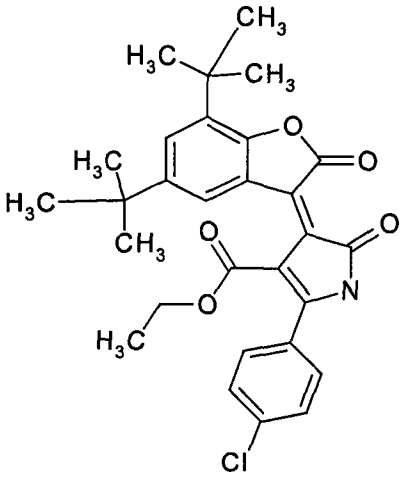
[0228] 3-Oxo-furanon, 0,01 Mol, wird zusammen mit 4-Ethoxycarbonyl-5-(4-chlor)-phenyl-pyrrolin-2-on (A), 0,01 Mol, oder 4-Ethoxycarbonyl-5-phenyl-pyrrolin-2-on (B), 0,01 Mol, in 50 ml Eisessig gelöst und die Lösung unter Rückfluss gekocht, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgedampft und der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen. Das Filtrat wird über Nacht im Kühlschrank stehen lassen und dann der Rückstand abgesaugt und unter Vakuum getrocknet.

3-Oxo-furanon	Produkt	m/w	Farbe	λ_{max}
Beispiel 29/1: 5,7-Di-t-butyl-3-oxo-benzofuranon	A	508	bordeaux	517 nm
Beispiel 29/2: 5,7-Di-t-butyl-3-oxo-benzofuranon	B	473	violett	
Beispiel 29/3: 5-t-Butyl-7-methoxy-3-oxo-benzofuranon	B	447	bordeaux	
Beispiel 29/4: α-Naphtho-3-oxofuranon	B	411	blau	546 nm
Beispiel 29/5: α-Naphtho-3-oxofuranon	A	445	braun	546 nm
Beispiel 29/6: 6-Hydroxy-3-oxo-benzofuranon	A	411	violett	520 nm

Beispiel 29/7:

[0229] Eine Lösung aus 5,7-Di-tert-butyl-3-oxo-benzofuran-2-on, 4 g (15,4 mMol), hergestellt nach Beispiel 1b, und 1,2-Dihydro-4-(4-chlorphenyl)-pyrrolon-3-carbonsäureethylester, 4,46 g, (zugänglich nach Bull. Soc.

Chem. Belg., 97, 8–9, 615, 1988) in 100 ml Essigsäure wird 17 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 60°C/60 mbar abdestilliert und das Produkt mit 3 l Toluol über Kieselgel (0,025–0,064 mm) chromatographiert. Man erhält 2,96 g rotbraunes Pulver, das eine Verbindung der Formel (XLIII) umfasst.



(XLIII)

Beispiel 30:

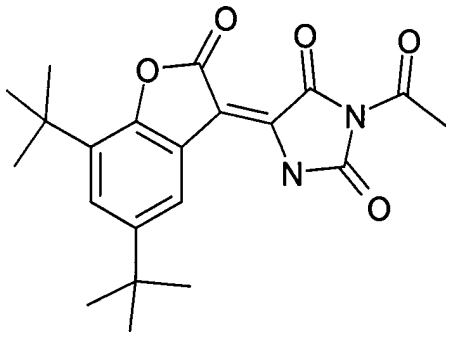
[0230] Allgemeine Herstellung von Pyrazolinonen der Beispiele 30/1–2, wobei das 3-Oxo-furanon jeweils gemäß nachstehender Tabelle ersetzt ist:

[0231] 3-Oxo-furanon, 0,01 Mol, und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (ALDRICH), 0,01 Mol, werden in 50 ml Eisessig (Synthese A) oder in 50 ml Tetrahydrofuran unter Zugabe von 0,1 ml konz. Salzsäure (Synthese B) gelöst und die Lösung unter Rückfluss gekocht, bis keine Ausgangsmaterialien mehr nachgewiesen werden können. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert und dann unter Vakuum getrocknet.

3-Oxo-furanon	Produkt	m/w	Farbe	λ_{max}
Beispiel 30/1: 5,7-Di-t-butyl-3-oxo-benzofuranon	B	416	violett	517 nm
Beispiel 30/2: α-Naphtho-3-oxofuranon	A	354	rot	399 nm

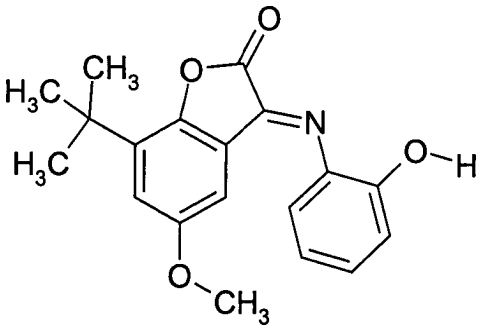
Beispiel 31/4:

[0232] Man löst Hydantoin (FLUKA), 0,02 Mol, und 5,7-Di-t-butyl-3-oxo-benzofuranon, 0,02 Mol, in 25 ml Acetanhydrid, fügt 2 mMol Natriumacetat hinzu und kocht das Gemisch unter Rückfluss, bis kein Ausgangsprodukt mehr nachgewiesen werden kann. Das Produkt wird abgesaugt, mit Methanol und Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 1,3 g einfach acetyliertes Produkt (gelb, m/w = 384; λ_{max} = 391 nm) der Formel



Beispiel 33/1–4:

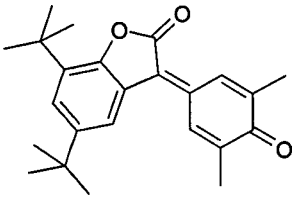
[0233] Allgemeine Herstellung von 2-Hydroxy-Iminen, wobei das 3-Oxo-furanon und das 2-Hydroxyanilin jeweils gemäß nachstehender Tabelle ersetzt ist:



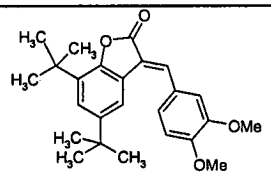
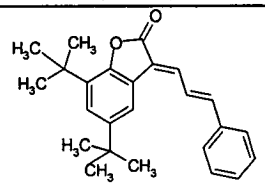
[0234] Das Hydroxyanilin (Fluka), 0,02 Mol, wird zusammen mit 3-Oxo-furanon (0,02 Mol) in 50 ml Eisessig (Fluka) gelöst und die Lösung wird auf 100°C solange erhitzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist. Der Niederschlag wird abgesaugt oder, falls geeignet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Eisessig, falls geeignet, unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet.

3-Oxo-furanon	2-Hydroxy-anilin	m/w	Farbe	λ_{max}
Beispiel 33/1: 5-t-Butyl-7-methoxy-3-oxo-benzofuranon	2-Hydroxy-anilin	325	orange	463 nm
Beispiel 33/2: 5-t-Butyl-7-methoxy-3-oxo-benzofuranon	2-Hydroxy-1-aminonaphtha-lin	375	rot	463 nm
Beispiel 33/3: 5,7-Di-t-butyl-3-oxo-benzofuranon	2-Hydroxy-1-aminonaphtha-lin	401	orange	412 nm
Beispiel 33/4: β-Naphtho-3-oxofuranon	2-Hydroxy-anilin	289	orange	452 nm

Beispiel 34: Synthese von einem Chinomethid



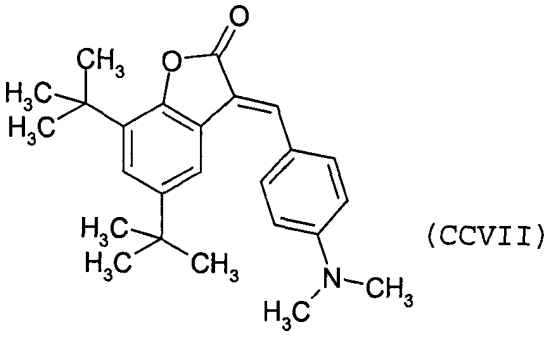
[0235] 3-(2,5-Dimethyl-4-hydroxy-phenyl)-3H-5,7-di-t-butylbenzofuranon, 13,6 mMol, hergestellt z. B. nach Synlett 1999, S1, S. 863–864, gelöst in 100 ml Toluol (Fluka), wird mit 123,5 mMol Kaliumhexacyanoferrat(III) (Fluka), 307 mMol Natriumhydroxid (Fluka) und 100 ml Wasser angemischt und bei Raumtemperatur gerührt. Wenn kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden kann, trennt man die organische Phase ab, schüttelt mit Wasser aus und trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird aus Isopropanol umkristallisiert und unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Man erhält rote Kristalle.

35e	 (CCV)	3,4-Dimethylbenzaldehyd (FLUKA), 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on	gelb
35f	 (CCVI)	Cinnamaldehyd (FLUKA) 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on	gelb

Beispiel 36

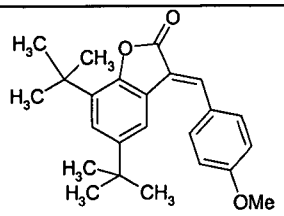
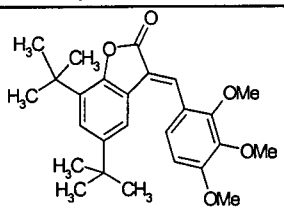
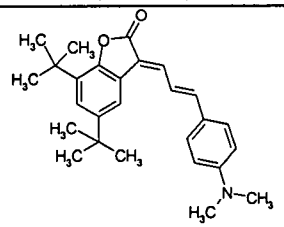
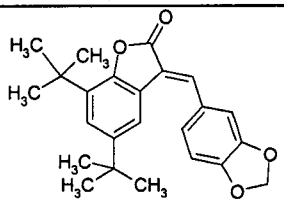
[0236] In Analogie zum Verfahren in Beispiel 1 aus EP 0 632 102 werden die Verbindungen der Tabelle 9 hergestellt, oder gemäß nachstehendem Verfahren:

[0237] Eine Mischung aus 5,7-Di-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on, 2,0 g, 4-Dimethylamino-benzaldehyd, 1,25 g (Fluka puriss) und Piperidin 0,1 ml (Fluka puriss) in 25 ml Toluol wird auf 112°C erhitzt, wobei gleichzeitig das Reaktionswasser mittels Wasserabscheider entfernt wird. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht weitergerührt. Das Gemisch wird 7 Stunden unter Rückfluss gerührt. Danach wird das erhaltene Gemisch eingeengt und der Rückstand mit 30 ml Methanol behandelt. Der erhaltene rote Feststoff wird filtriert und der Filterrückstand wird mit Methanol und dann mit Wasser gewaschen, und anschließend im Trockenschrank bei 60°C und 200 mbar getrocknet. Es werden 1,7 g eines roten Pulvers der Formel (CCVII) erhalten.


(CCVII)

[0238] In Analogie zum vorstehenden Verfahren in Beispiel 36 werden die Verbindungen der Tabelle 9 hergestellt:

Tabelle 9

Beispiel		Ausgangsstoffe	Farbe
36a	 (CCVIII)	4-Dimethylaminobenzaldehyd (FLUKA), 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on	gelb
36b	 (CCIX)	2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd (FLUKA), 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on	gelb
36c	 (CCX)	4-Dimethylamino-cinnamaldehyd (FLUKA), 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on	violett
36d	 (CCXI)	Piperonal (FLUKA), 5,7-Di-t-butyl-3H-benzofuran-2-on	

Beispiel 37:

[0239] 15 g Vinylcopolymer (mit 13% Acetat, 86% Chlor und 1% einpolymerisierter Maleinsäure, z. B. VINYLITE VMCH von UCC) wird in 30 g Toluol und 50 g Methylethylketon eingerührt und vollständig in Lösung gebracht (Dissolver etwa 20 Minuten oder Propellerührer etwa 1 Stunde). Anschließend wird 5 g eines Lactonfarbstoffs der Formeln (XLIII–LXXIII) während 5–15 Minuten eingearbeitet. Die so hergestellte Druckfarbe wird auf Aluminium oder auf metallisierte Kunststoffilme appliziert oder als Basis für eine Prägedrucklackierung (Hot stamp) auf einem Polyesterfilm verwendet.

Beispiel 38: Herstellung von Spritzgussplatten in Polyethylenterephthalat (PET)

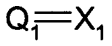
[0240] 0,3 g Verbindung der Formeln (XLIII–LXXIII) wird mit 1500 g Polyethylenterephthalat (PET)(™MELINAR PURA, ICI bei 120°C vorgetrocknet) kurz von Hand, dann während 5 min bei 50 U/min auf einem Taumelmischer gemischt. Diese Mischung wird anschließend auf einem 25 mm-Einschnecken-Extruder (Collin) bei 270°C vorextrudiert.

[0241] Anschließend wird die Anmischung auf einer Mikroprozessor-gesteuerten Spritzgussmaschine (™Ferromatik FM 40, Klöckner) verarbeitet. Die Verweilzeit des Polymers (abhängig von Zykluszeit, Schneckenvolumen und Plastifiziervolumen) beträgt 5 min, wobei der Staudruck und die Schneckendrehzahl niedrig gehalten werden. Dies begünstigt eine Homogenität des Kunststoffes und verhindert das Entstehen von Reibungswärme. Die ersten Spritzlinge (65 × 25 × 1,5 mm große Plättchen) werden verworfen.

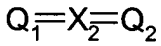
[0242] Die bei 270°C, 280°C, 290°C und 300°C erhaltenen Spritzlinge zeichnen sich aus durch sehr hohe Hitzestabilität, hohe Lichtechtheit, gute Migrationsbeständigkeit und hohe Farbstärke aus.

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel (Ia) oder (Ic)

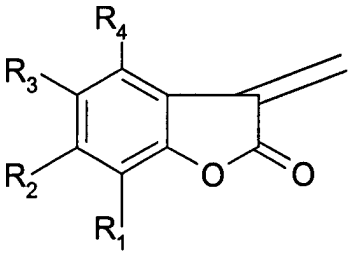


(Ia)

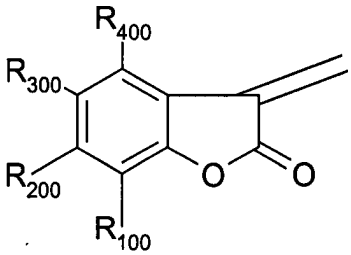


(Ic)

worin
Q_1 ein Benzofuran-2-on der Formel (IIa) darstellt, und
Q_2 ein Benzofuran-2-on der Formel (IIb) darstellt

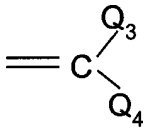


(IIa)

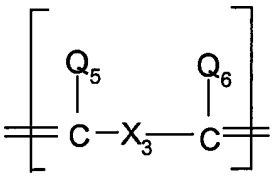


(IIb)

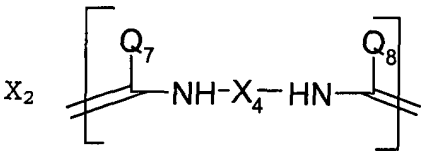
worin
R_1, R_2, R_3, R_4, R_{100}, R_{200}, R_{300} oder R_{400} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl, Cyano, Ether, Nitro, einen Amin-, Amid-, Imin-, Urethan-, Sulfonamid-, Ester-, Carbonsäure- oder Sulfonsäure-Rest oder Carbonsäuresalz, Sulfonsäuresalz oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{24}Arylthio, A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy oder A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeuten,
oder
R_1 und R_2, R_2 und R_3, R_3 und R_4 oder R_{100} und R_{200}, oder R_{200} und R_{300}, R_{300} und R_{400}, unabhängig voneinander jeweils zusammen zweiwertige, unsubstituierte oder substituierte Reste bedeuten, wie polycyclische Reste oder 1,3-Butadien-1,4-ylen oder -CH=CH-NH-, wobei die beiden letzten Reste einen zusätzlich ankondensierten 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden,
mit der Maßgabe, dass Q_1 und Q_2 verschieden sind, und
X_1 einen Hydrazon- oder Imin-Rest bedeutet, mit der Maßgabe, dass, wenn R_1, R_2, R_3 und R_4 Wasserstoff bedeuten oder mindestens ein R_1, R_2, R_3 oder R_4 Methyl bedeutet, der Hydrazon-Rest ausgeschlossen ist, oder, wenn R_1, R_2, R_3 oder R_4 Wasserstoff bedeuten, X_1 nicht Phenylimin- oder 4-Dimethylamin-phenylimin bedeutet,
oder
X_1 einen Methylen-Rest bedeutet,



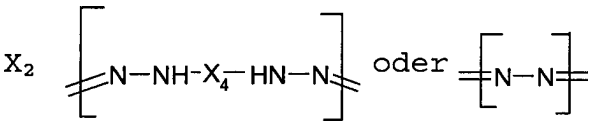
worin
Q_3 einen substituierten oder unsubstituierten primären oder sekundären Amin-Rest bedeutet und Q_4 Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, -CO-(C_1-C_{24}Alkyl), -CO-O-(C_1-C_{24}Alkyl), C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, -CO-O-(C_6-C_{24}Aryl), -CO-(C_6-C_{24}Aryl), C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{12}Arylthio, C_7-C_{25}Aralkyl, A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy oder A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeutet,
oder
Q_3 und Q_4 zusammen einen Lactam-, Chinomethylen-, Hydantoin-, Acenaphthenchinon- Azlacton-, Pyrazolonyl-, Barbitursäure-, Isoindolinon- oder Isoindolin-Rest bedeuten, mit der Maßgabe, dass
Q_4 nicht Wasserstoff bedeutet, wenn R_3 Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxyl bedeutet und R_1, R_2 und R_4 Wasserstoff bedeuten, und
X_2 einen vierwertigen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bedeutet, oder



bedeutet, worin
X_3 eine Einfachbindung, unsubstituiertes oder substituiertes C_6-C_{24}Arylen, A_5-A_{18}Heteroarylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen oder Naphthylen, oder einen vierwertigen Polyether-, Polyimin-, Polyamin-Rest oder Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi(A_5-A_{18})heteroarylen, C_2-C_{24}Alkenylen, worin Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen oder C_1-C_{24}Alkenylen durch eine oder mehrere Zwischeneinheiten, wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -$CR_{44}R_{42}$- -CO-, -COO-, -OCO-, -NR_{42}CO-, -$CONR_{24}$-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2- oder -NR_{42}-, unterbrochen sein können, bedeutet, worin
R_{42} und R_{44} unabhängig voneinander Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten, und
Q_5 und Q_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_6-C_{24}Aryl, C_6-C_{24}Aryloxy, C_1-C_{24}Alkyl, C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{24}Arylthio oder A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy, A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeuten,
mit der Maßgabe, dass, wenn R_2, R_4, R_{200}, R_{400} Wasserstoff darstellen und R_1, R_3, R_{100} und R_{300} tert-Butyl oder Wasserstoff darstellen oder R_3, R_4, R_{300}, R_{400} Wasserstoff darstellen und R_1 und R_2, R_{100} und R_{200} zusammen zweiwertige, unsubstituierte 1,3-Butadien-1,4-ylen-Reste bedeuten, die einen zusätzlich ankondensierten 6-gliedrigen Ring bilden, und Q_5 und Q_6 Wasserstoff darstellen, X_3 nicht 1,4-Phenylen bedeutet,
oder

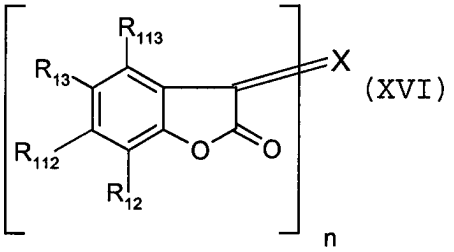


bedeutet,
worin
Q_7 und Q_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_6-C_{24}Aryl, C_6-C_{24}Aryloxy, C_1-C_{24}Alkyl, C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{24}Arylthio oder A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy, A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeuten,
und
X_4 C_1-C_{24}Arylen, A_5-A_{18}Heteroarylen, einen Polymethyliden- oder zweiwertigen Polyether-, Polyimin-, Polyamin-Rest, oder Bi(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen, C_2-C_{24}Alkenylen, worin Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen oder C_2-C_{24}Alkenylen durch eine oder mehrere Zwischeneinheiten, wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -$CR_{44}R_{42}$-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR_{42}CO-, -$CONR_{42}$-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2- oder -NR_{42}-, unterbrochen sein können, bedeutet,
oder



bedeutet.

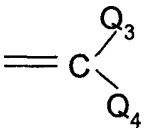
2. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel (XVI)



(XVI)

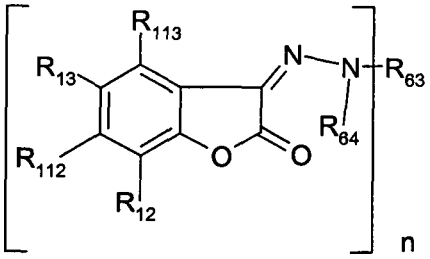
worin

n 1 ist,
X X_1, wie in Anspruch 1 definiert, darstellt, und
R_{12}, R_{112}, R_{13} und R_{113} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, OH, NO_2, R_{14}, OR_{14}, OC_9-C_{18}Alkyl oder SC_9-C_{18}Alkyl bedeuten, worin
R_{14} unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Oxo oder $COO^-X_5^+$ substituiertes C_1-C_{24}Alkyl und welches nicht unterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O, N und/oder S unterbrochen sein kann, bedeutet oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, OR_{16}, $NR_{16}R_{17}$, $COOR_{16}$, $CONR_{16}R_{17}$, $NR_{18}COR_{16}$ oder $NR_{18}COOR_{16}$ substituiertes C_7-C_{18}Aralkyl oder C_6-C_{12}Aryl bedeutet,
X_5^+ ein Kation H^+, Na^+, K^+, $Mg^{++}½$, $Ca^{++}½$, $Zn^{++}{}_{½}$ $Al^{+++}{}_{1/3}$ oder $[NR_{16}R_{17}R_{18}R_{19}]^+$ darstellt,
und
R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{10}Aralkyl, oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxyl oder C_1-C_4Alkoxy substituiertes C_1-C_8Alkyl bedeuten,
oder
R_{16} und R_{17} in $NR_{16}R_{17}$ oder $CONR_{16}R_{17}$ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom unsubstituiertes oder mit C_1-C_4Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin bedeuten,
und
R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_8Alkyl, C_6-C_{10}Aryl oder C_6-C_{12}Aralkyl bedeuten,
R_{12} und R_{112}, R_{112} und R_{13}, R_{13} und R_{113} auch unabhängig voneinander jeweils zusammen zweiwertige substituierte oder unsubstituierte Reste, wie polycyclische Reste, bedeuten können,
mit der Maßgabe, dass wenn R_{12}, R_{112}, R_{13} und R_{113} Wasserstoff darstellen oder mindestens einer von R_{12}, R_{112}, R_{13} und R_{113} Methyl bedeutet, X_1 keinen Hydrazon-Rest bedeutet, oder wenn R_{12}, R_{112}, R_{13} und R_{113} Wasserstoff bedeuten, X_1 nicht Phenylimin- oder 4-Dimethylamin-phenylimin bedeutet,
oder
wenn X_1 einen Methylen-Rest bedeutet,



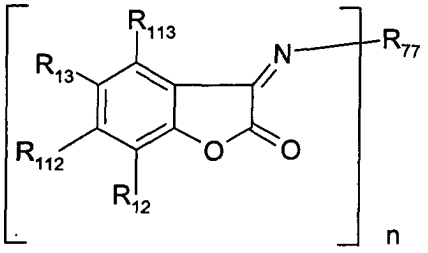
Q_4 nicht Wasserstoff bedeutet, wenn R_{13} Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxyl bedeutet, und R_{12}, R_{112} und R_{113} Wasserstoff bedeuten.

3. Verbindung nach Anspruch l der Formel (XVII)



(XVII)

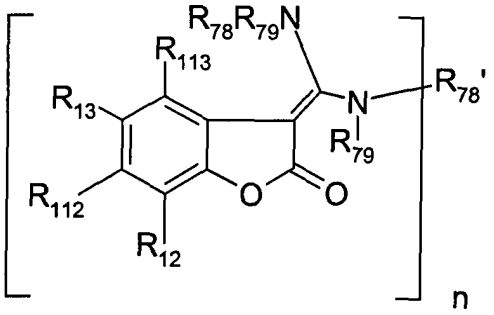
worin
n 1 ist,
R_{64} unabhängig von R_{63} einen Rest wie unter R_{63} definiert bedeutet oder Wasserstoff bedeutet, und
R_{63} substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{12}Alkyl, C_5-C_{12}-Cycloalkyl, C_2-C_6Alkenyl, C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{13}Aralkyl oder A_5-A_{12}Heteroaryl bedeutet,
oder
eine Verbindung der Formel (XXIV)



(XXIV)

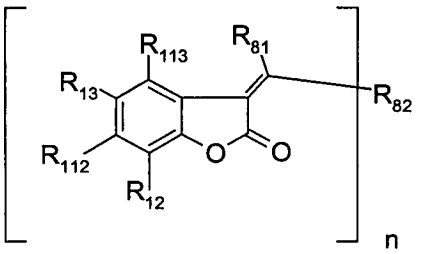
worin

n 1 ist,
R_{77} substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{12}Alkyl, C_5-C_6-Cycloalkyl, C_2-C_6Alkenyl, C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{13}Aralkyl oder A_5-A_{12}Heteroaryl bedeutet, mit der Maßgabe, dass in Formel (XXIV), wenn R_{12}, R_{112}, R_{13} oder R_{113} Wasserstoff bedeuten, R_{77} nicht unsubstituiertes Phenylimin- oder 4-Dimethylamin-phenylimin bedeutet,
oder
eine Verbindung der Formel (XXV)



(XXV)

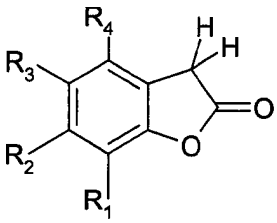
worin,
n 1 ist,
R_{78}, R_{78}, und R_{79} unabhängig voneinander Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{12}Alkyl, C_l-C_{12}Alkoxy, C_1-C_{12}Alkylthio, C_5-C_6Cycloalkoxy, C_5-C_6Cycloalkylthio, C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{24}Arylthio oder A_5-A_{12}Heteroaryloxy, A_5-A_{12}Heteroarylthio, C_5-C_6Cycloalkyl, C_2-C_{12}Alkenyl, C_6-C_{12}Aryl, C_7-C_{13}Aralkyl, oder A_5-A_{12}Heteroaryl bedeuten, oder abhängig voneinander Wasserstoff bedeuten,
oder
eine Verbindung der Formel (XXVI)



(XXVI)

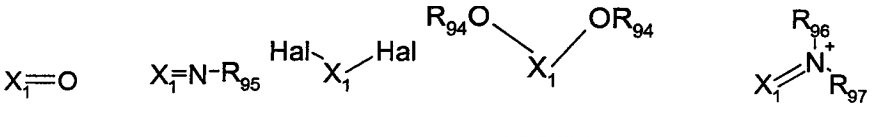
worin
n 1 ist,
R_{81} einen primären oder sekundären Aminrest bedeutet, und R_{82} Wasserstoff oder unsubstituiertes oder substituiertes C_1-C_{12}Alkyl, -CO-(C_1-C_{24}Alkyl), -CO-O-(C_1-C_{24}Alkyl), C_6-C_{12}Aryloxy, C_1-C_{12}Alkoxy, C_1-C_{12}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_2-$_{12}$Alkenyl, einen primären oder sekundären Aminrest, C_6-C_{18}Aryl, -CO-O-(C_6-C_{24}Aryl), -CO-(C_6-C_{24}Aryl), C_6-C_{18}Aryloxy, C_6-C_{18}Arylthio oder A_5-A_{12}Heteroaryl, A_5-A_{12}Heteroaryloxy, A_5-A_{12}Heteroarylthio bedeutet, oder R_{81} und R_{82} zusammen einen Lactam-, Chinomethylen-, Hydantoin-, Acenaphthenchinon-, Azlacton-, Pyrazolonyl-, Barbitursäure-, Isoindolinon- oder Isoindolin-Rest bedeuten,
mit der Maßgabe, dass
R_{82} nicht Wasserstoff bedeutet, wenn R_{13} Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxyl darstellt und R_{12}, R_{112} und R_{113} Wasserstoff darstellen.

4. Verfahren zur Herstellung eines Benzofuran-2-ons (Ia) nach Anspruch 1, das Umsetzen von Benzofuran-2-on (XXXa)



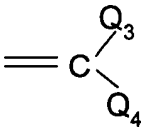
(XXXa)

mit einer Verbindung der Formel (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa)



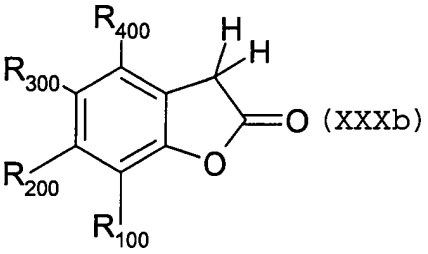
XXXIa XXXIIa XXXIIIa XXXIVa XXXVa

worin
Hal Halogen bedeutet,
und
R_{94} substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeutet,
und
R_{95} Wasserstoff oder Hydroxyl bedeutet,
R_{96} und R_{97} unabhängig voneinander C_6-C_{12}Aryl, C_1-C_5Acyl, C_6-C_{12}Aralkyl, oder C_1-C_4Alkyl bedeuten,
und
X einen Methylen-Rest bedeutet,



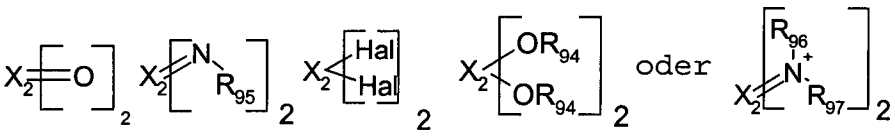
worin
Q_3 einen substituierten oder unsubstituierten primären oder sekundären Amin-Rest bedeutet und Q_4 Wasserstoff oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, -CO-(C_1-C_{24}Alkyl), -CO-O-(C_1-C_{24}Alkyl), C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, -CO-O-(C_6-C_{24}Aryl), -CO-(C_6-C_{24}Aryl), C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{12}Arylthio, C_7-C_{25}Aralkyl, A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy oder A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeutet,
oder
Q_3 und Q_4 zusammen einen Lactam-, Chinomethylen-, Hydantoin-, Acenaphthenchinon-, Azlacton-, Pyrazolonyl-, Barbitursäure-, Isoindolinon- oder Isoindolin-Rest bedeuten,
mit der Maßgabe, dass
Q_4 nicht Wasserstoff bedeutet, wenn R_3 Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxyl bedeutet und R_1, R_2 und R_4 Wasserstoff bedeuten, umfasst.

5. Verfahren zur Herstellung eines Benzofuran-2-ons (Ic) nach Anspruch 1, das Umsetzen von Benzofuran-2-on (XXXa) und einer Verbindung der Formel (XXXb)



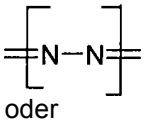
(XXXb)

mit einer Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIIb), (XXXIIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb)

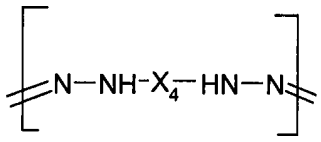


XXXIb XXXIIb XXXIIIb XXXIVb oder XXXVb

worin
X_2 X_8 bedeutet und der Definition im Anspruch für X_2 entspricht, mit der Maßgabe, dass X_8 nicht

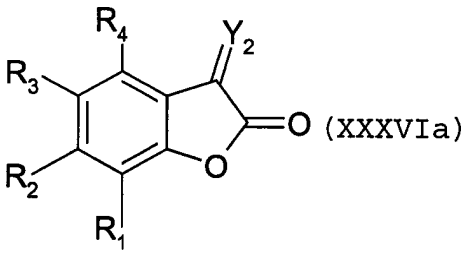


oder



bedeutet,
mit der Maßgabe, dass die Verbindungen (XXXa) und (XXXb) verschieden sind,
umfasst.

6. Verfahren zur Herstellung eines Benzofuran-2-ons (Ia) nach Anspruch 1, das Umsetzen von 3-Oxo-benzofuran-2-on XXXVIa



(XXXVIa)

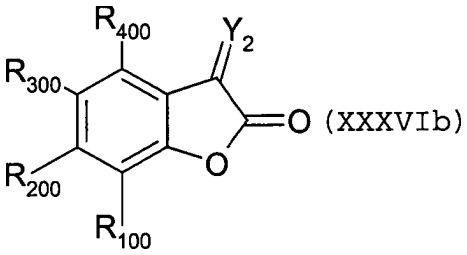
mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa)



(XXXVIIa)

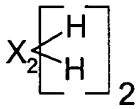
worin
Y_2 O, NR_{95} oder $N^+(R_{96}R_{97})$, NO oder zwei Chloratome bedeutet, wobei die Chloratome jeweils eine Einfachbindung mit dem Benzofuran-2-on (Ia) bilden,
umfasst.

7. Verfahren zur Herstellung eines Benzofuran-2-ons (Ic) nach Anspruch 1, das Umsetzen von 3-Oxo-benzofuran-2-on (XXXVIa) und einer Verbindung der Formel (XXXVIb)



(XXXVIb)

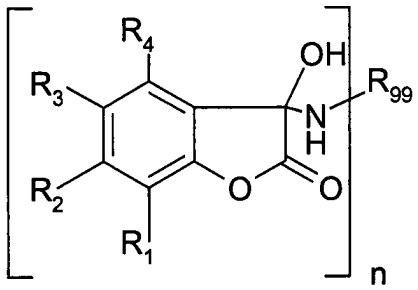
mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb)



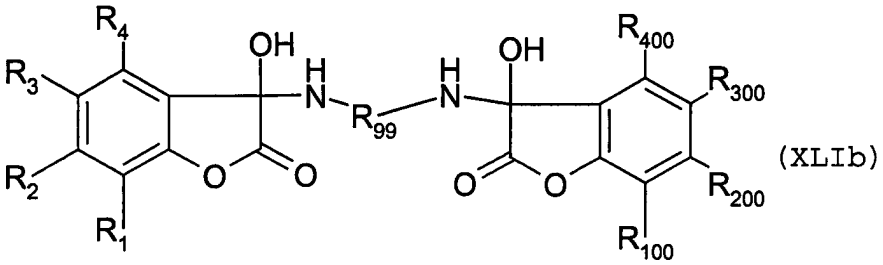
(XXXVIIb)

mit der Maßgabe, dass die Verbindungen der Formel (XXXVIa) und (XXXVIb) verschieden sind,
umfasst.

8. Amino-Hydroxy-Verbindungen der Formel (XLIa) oder (XLIb)



(XLIa) oder



(XLIb)

worin
n 1 ist,
R_{99} Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeutet.

9. Verfahren zur Herstellung einer Amin-Hydroxy-Verbindung der Formel (XLIa) oder (XLIb) nach Anspruch 8, das Umsetzen von 3-Oxo-benzofuran-2-on (XXXVIa) nach Anspruch 6 mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa)

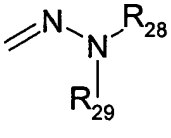
H-X_1-H (XXVIIa)

oder
Umsetzen von 3-Oxo-benzofuran-2-on (XXXVIa) und (XXXVIb) von Anspruch 7 mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb)

H-X_2-H (XXXVIIb)

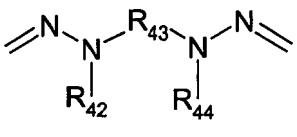
umfasst.

10. Verfahren zur Herstellung eines Benzofuran-2-ons (Ia) oder (Ic) nach Anspruch 1, worin X_1 eine Verbindung der Formel (IV)



(IV)

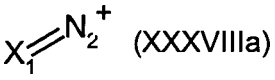
bedeutet,
worin
R_{28} und R_{29} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, A_5-A_{18}Heteroaryl oder abhängig voneinander Wasserstoff bedeuten,
und
X_2 eine Verbindung der Formel (X)



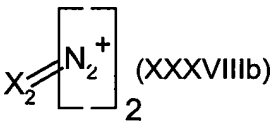
(X)

bedeutet,
worin

R_{42} und R_{44} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, A_5-A_{18}Heteroaryl oder abhängig voneinander Wasserstoff bedeuten,
und
R_{43} eine direkte Bindung, C_6-C_{24}Arylen, A_5-A_{18}Heteroarylen, C_5-C_{12}Cycloalkyl oder Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen, C_2-C_{24}Alkenylen, worin Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen, C_2-C_{24}Alkenylen durch eine direkte Bindung oder eine oder mehrere Zwischeneinheiten, wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -$CR_{44}R_{42}$-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR_{42}CO-, -$CONR_{42}$-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2- oder -NR_{42}-, miteinander verbunden und/oder unterbrochen sein können,
worin
R_{42} und R_{44} unabhängig voneinander Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten, durch Kupplung diazotierter Amine mit Kupplungskomponenten im wässerigen Medium, das Umsetzen von Benzofuran-2-on (XXXa) von Anspruch 4 mit einem Diazoniumsalz der Formel (XXXVIIIa)

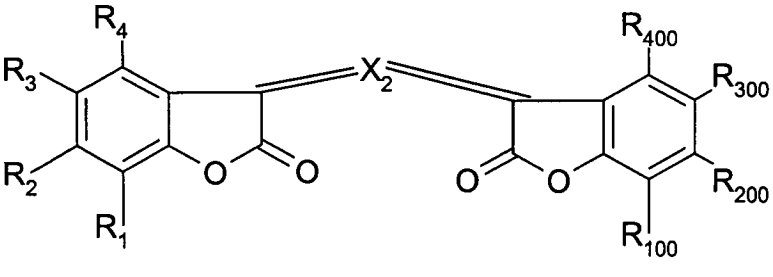

(XXXVIIIa)

oder
Umsetzen von Benzofuran-2-on (XXXa) und (XXXb) von Anspruch 5 mit einem Diazoniumsalz der Formel (XXXVIIIb)


(XXXVIIIb)

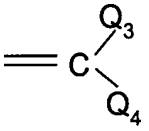
umfasst.

11. Zusammensetzung, bestehend aus 2 bis 10, bevorzugt aus 2 oder 3, Verbindungen der Formeln (Ia) und/oder (Ic) nach Anspruch 1, und/oder (XLIa) und/oder (XLIb) nach Anspruch 8 und/oder dimeren Benzofuran-2-onen der Formel (XLIIb) oder


(XLIIb),

worin X_2(C_6-C_{24})Arylen, (A_5-A_{18})Heteroarylen oder einen zweiwertigen Polymethyliden-, Polyether-, Polyimin-, Polyamin-Rest, oder Bi-(C_6-C_{24})arylen oder Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen bedeutet, wobei der Bi-(C_6-C_{24})arylen- oder Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen-Rest direkt oder über einen substituierten oder unsubsituierten Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- oder (-N=N-)-Direst verbunden sind,
mit der Maßgabe, dass wenn R_2, R_4, R_{200}, R_{400} Wasserstoff darstellen und R_1, R_3, R_{100} und R_{300} tert-Butyl oder Wasserstoff bedeuten oder R_3, R_4, R_{300}, R_{400} Wasserstoff darstellen und R_1 und R_2, R_{100} und R_{200} zusammen zweiwertige, unsubstituierte 1,3-Butadien-1,4-ylen-Reste bedeuten, die einen zusätzlich ankondensierten 6-gliedrigen Ring bilden, X_2 kein CH-(C_6H_4)-CH bedeutet.

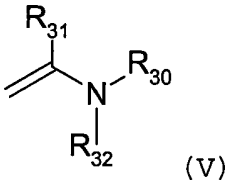
12. Stoffzusammensetzung, umfassend ein hochmolekulares organisches Material und eine Verbindung der Formel (Ia) nach Anspruch 1,
worin
X_1 X_{10} bedeutet, worin X_{10} einen substituierten oder unsubstituierten Hydrazon- oder Imin-Rest bedeutet, oder einen Meth len-Rest



bedeutet, worin

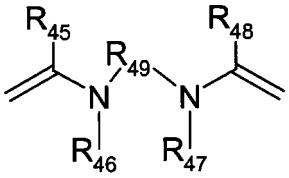
Q_3 einen substituierten oder unsubstituierten primären oder sekundären Aminrest bedeutet und Q_4 Wasserstoff oder ein substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, -CO-(C_1-C_{24}Alkyl), -CO-O-(C_1-C_{24}Alkyl), C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}- Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, -CO-O-(C_6-C_{24}Aryl), -CO-(C_6-C_{24}Aryl), C_6-C_{24}Aryloxy, C_6-C_{12}Arylthio, C_7-C_{25}Aralkyl, A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy oder A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeutet,
oder
Q_3 und Q_4 zusammen einen Lactam-, Chinomethylen-, Hydantoin-, Acenaphthenchinon, Azlacton-, Pyrazolonyl-, Barbitursäure-, Isoindolinon- oder Isoindolin-Rest bedeuten,
mit der Maßgabe, dass
Q_4 nicht Wasserstoff bedeutet, wenn R_3 Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxyl darstellt und R_1, R_2 und R_4 Wasserstoff bedeuten,
oder
eine Zusammensetzung nach Anspruch 11, (XLIa) oder (XLIb) nach Anspruch 8, in einer färberisch wirksamen Menge.

13. Verfahren zur Herstellung von Benzofuran-2-on (Ia) oder (Ic), worin X_1 X_{10} bedeutet, nach Anspruch 12, und X_1 eine Verbindung der Formel (V)



(V)

bedeutet,
worin
R_{31} Wasserstoff oder -$NR_{89}R_{90}$ bedeutet,
worin
R_{30}, R_{32}, R_{89} und R_{90} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{24}-Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}-Cycloalkylthio, C_5-C_{24}Aryloxy, -thio oder A_5-A_{18}Heteroaryloxy, -thio bedeuten,
oder
mit C_6-C_{24}Aryl substituiertes sekundäres oder tertiäres Amin oder C_6-C_{24}Aryl bedeuten,
und
worin
X_2 die Formel (XI)



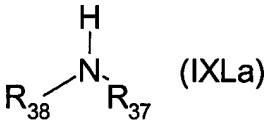
(XI)

bedeutet,
worin
R_{46} und R_{47} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten,
und
R_{45} und R_{48} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{24}Alkyl, C_1-C_{24}Alkoxy, C_1-C_{24}Alkylthio, C_5-C_{12}-Cycloalkyl, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkylthio, C_2-C_{24}Alkenyl, C_5-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, C_5-C_{24}Aryloxy, -thio oder A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy, -thio bedeuten,
und
R_{49} eine direkte Bindung, C_6-C_{24}Arylen, A_5-A_{18}Heteroarylen, C_5-C_{12}Cycloalkyl oder Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen, C_2-C_{24}Alkenylen, worin Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen, C_2-C_{24}Alkenylen durch eine direkte Bindung oder eine oder mehrere Zwischeneinheiten, wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -$CR_{44}R_{42}$-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR_{42}CO-, -$CONR_{42}$-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2- oder -NR_{42}-, miteinander verbunden und/oder unterbrochen sein können,
worin
R_{42} und R_{44} unabhängig voneinander Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten,

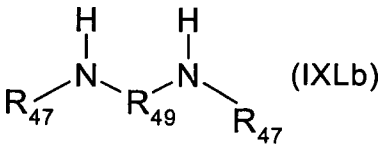
durch Formylierung und anschließende Umsetzung mit einem Amin, das Umsetzen von Benzofuran-2-on (XX-Xa) von Anspruch 4 mit einem Formylierungsreagenz der Formel (XXXVIII)

$R_{35}C(OR_{36})_3$ (XXXVIII)

worin
R_{35} und R_{36} unabhängig voneinander substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten,
und einer Verbindung der Formel (IXLa)


(IXLa)

worin
R_{37} und R_{38} unabhängig voneinander Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_1-C_{24}Alkoxy, C_5-C_{12}Cycloalkoxy, C_5-C_{12}-Cycloalkylthio, C_5-C_6Cycloalkyl, C_2-C_{24}- Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_5-C_{24}Aryloxy, C_5-C_{24}Arylthio, C_7-C_{25}Aralkyl, einen primären oder sekundären Aminrest, A_5-A_{18}Heteroaryl, A_5-A_{18}Heteroaryloxy oder A_5-A_{18}Heteroarylthio bedeuten, Benzofuran-2-on (XXXa) oder (XXXa) und (XXXb) von Anspruch 5 mit einem Formylierungsreagenz der Formel (XXXVIII) und einer Verbindung der Formel (IX-Lb)


(IXLb)

worin
R_{46} und R_{47} unabhängig voneinander Wasserstoff oder substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl, oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten, zweiwertigen Polyether-, Polyimin-, Polyamin-Rest, Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen, C_2-C_{24}Alkenylen, worin Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen oder C_2-C_{24}Alkenylen durch eine oder mehrere Zwischeneinheiten, wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -$CR_{44}R_{42}$-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR_{42}CO-, -$CONR_{42}$-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2- oder -NR_{42}-, unterbrochen sein können,
worin
R_{42} und R_{44} unabhängig voneinander Wasserstoff, substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24}Alkyl, C_5-C_{12}Cycloalkyl, C_2-C_{24}Alkenyl, C_6-C_{24}Aryl, C_7-C_{25}Aralkyl oder A_5-A_{18}Heteroaryl bedeuten, und
R_{49} eine direkte Bindung oder substituiertes oder unsubstituiertes C_6-C_{24}Arylen, A_5-A_{18}Heteroarylen, C_5-C_{12}Cycloalkylen oder Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen, C_2-C_{24}Alkenylen, worin Bi-(C_6-C_{24})arylen, Bi-(A_5-A_{18})heteroarylen oder C_2-C_{24}Alkenylen durch eine oder mehrere Zwischeneinheiten, wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -$CR_{44}R_{42}$-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR_{42}CO-, -$CONR_{42}$-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2- oder -NR_{42}-, unterbrochen sein können, bedeutet, umfasst.

14. Verfahren zur Herstellung von Tinten oder für Beschichtungsmaterialien, Druckfarben, Mineralöle, Schmierfette, Wachse oder gefärbte oder pigmentierte Kunststoffe, Non-impact-printing-Material oder Tonern, das Einarbeiten einer wirksam färbenden Menge der Verbindung nach Anspruch 1 oder der Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder Stoffzusammensetzung nach Anspruch 12 darin umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen