



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 D 491/052  
C 09 B 11/02



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

627 468

21 Gesuchsnummer: 2395/77

73 Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 25.02.1977

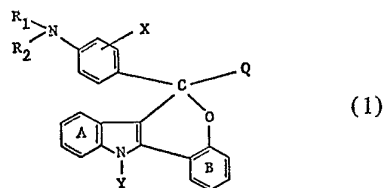
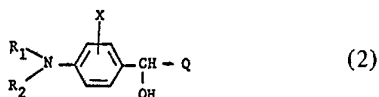
24 Patent erteilt: 15.01.1982

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 15.01.1982

72 Erfinder:  
Jean-Claude Petitpierre, Kaiseraugst

54 Verfahren zur Herstellung von Chromenoindolverbindungen.

57 Verfahren zur Herstellung von Chromenoindolverbindungen der Formel (1), bei dem eine Carbinolverbindung der Formel



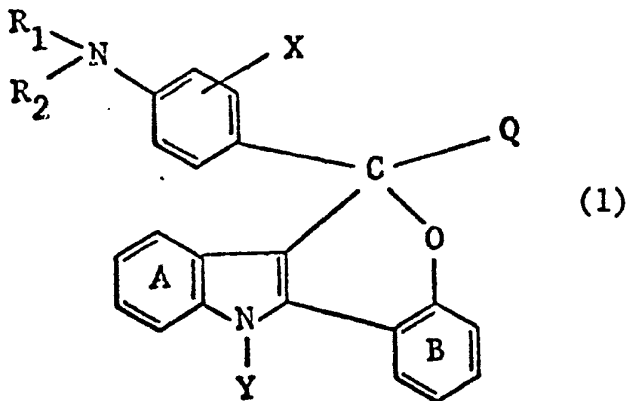
mit einer 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indolverbindung der Formel



vorzugsweise in Gegenwart eines sauren Katalysators, umgesetzt, und das Umsetzungsprodukt zu einer Verbindung der Formel (1) oxidiert.

## PATENTANSPRÜCHE

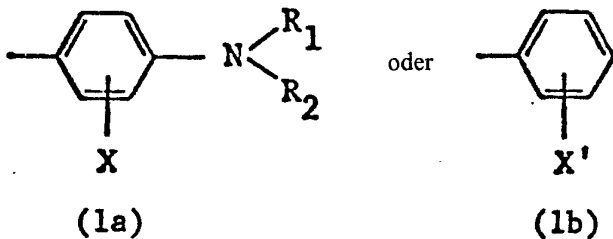
1. Verfahren zur Herstellung von Chromenoindolverbindungen der allgemeinen Formel



worin

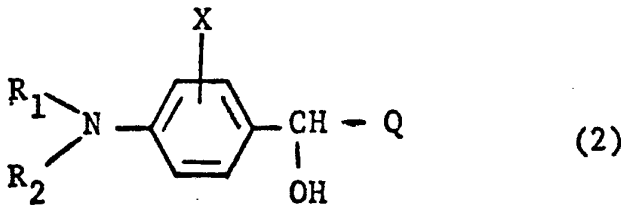
R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, heterocyclischen Rest, Q Wasserstoff, Niederalkyl, Benzyl oder die Gruppen der Formeln (1a) oder (1b)

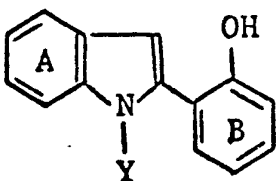


X und X' je Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy,

Y Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl bedeuten und die Ringe A und B unabhängig voneinander durch Halogen, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Phenyl, Phenoxy oder eine gegebenenfalls durch Niederalkyl, Phenyl oder Benzyl substituierte Aminogruppe weiter substituiert sein können, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Carbinolverbindung der allgemeinen Formel



worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X und Q die angegebene Bedeutung haben, mit einer 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indolverbindung der allgemeinen Formel



worin A, B und Y die angegebene Bedeutung haben, umsetzt, und das Umsetzungsprodukt zu einer Verbindung der Formel (1) oxidiert.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsstoff der Formel (2) 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol verwendet.

3. Verfahren gemäss Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsstoff der Formel (3) eine 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indolverbindung verwendet, deren Hydroxyphenylrest unsubstituiert oder durch Chlor, Methyl, Methoxy, tert. Butyl oder Phenyl ringsubstituiert ist.

4. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation der Ausgangsstoffe der Formeln (2) und (3) in Anwesenheit eines sauren Katalysators durchgeführt wird.

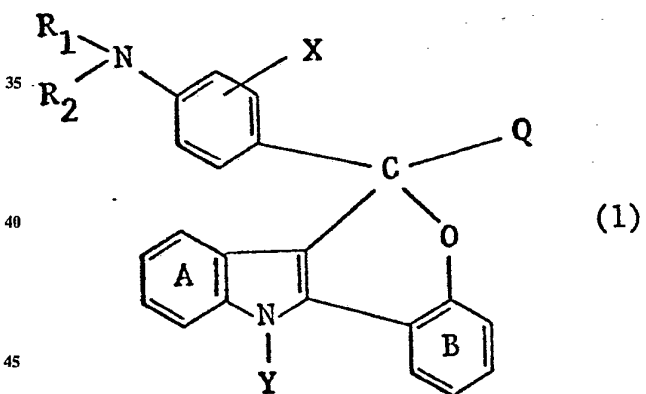
5. Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Wasserstoffperoxid oxidiert.

6. Verfahren gemäss Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidation mit Wasserstoffperoxid in alkalischem Medium durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäss Patentanspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserstoffperoxid in Äthanol oder Isopropanol angewandt wird.

25

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chromenoindolverbindungen der allgemeinen Formel



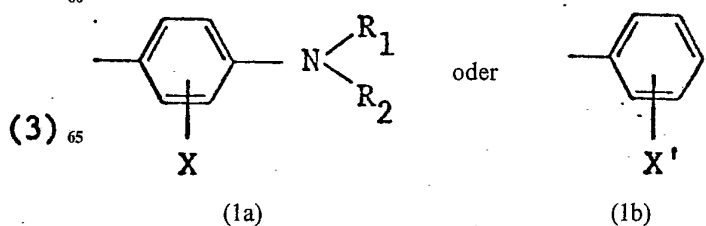
worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen, vorzugsweise gesättigten, heterocyclischen Rest,

Q Wasserstoff, Niederalkyl, Benzyl oder die Gruppen der Formeln (1a) oder (1b)

60

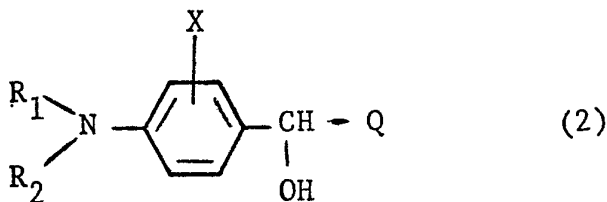


65

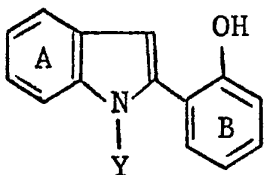
X und X' je Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy,  
Y Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl

bedeuten und die Ringe A und B unabhängig voneinander durch Halogen, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Phenyl, Phenoxy oder eine gegebenenfalls durch Niederalkyl, Phenyl oder Benzyl substituierte Aminogruppe weiter substituiert sein können.

Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Carbinolverbindung der allgemeinen Formel



worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X und Q die angegebene Bedeutung haben, mit einer 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indolverbindung der allgemeinen Formel



worin A, B und Y die angegebene Bedeutung haben, umgesetzt und das Umsetzungsprodukt zu einer Verbindung der Formel (1) oxidiert.

Niederalkyl oder Niederalkoxy stellen bei der Definition der Reste der Chromenoindolverbindungen und der Ausgangsstoffe der Formeln (2) und (3) in der Regel solche Gruppen dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z. B. Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Amyl bzw. Methoxy, Äthoxy oder Isopropoxy.

Stellen die Substituenten R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und Y Alkylgruppen dar, so können sie geradkettige oder verzweigte Alkylreste sein. Beispiele für solche Alkylreste sind Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl oder n-Dodecyl.

Sind die Alkylreste in R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> substituiert, so handelt es sich vor allem um Cyanoalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl jeweils mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. β-Cyanoäthyl, β-Chloräthyl, β-Hydroxyäthyl, β-Methoxyäthyl oder β-Äthoxyäthyl.

Beispiele für Cycloalkyl in der Bedeutung der R-Reste sind Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

Bevorzugte Substituenten in der Benzyl- und Phenylgruppe der R-Reste sind z. B. Halogene, Methyl oder Methoxy. Beispiele für derartige araliphatische bzw. aromatische Reste sind p-Methylbenzyl, o- oder p-Chlorbenzyl, o- oder p-Tolyl, Xylol, o-, m- oder p-Chlorphenyl oder o- oder p-Methoxyphenyl.

Wenn die Substituenten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellen, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipecolino, Morpholino, Thiomorpholino oder Piperazino.

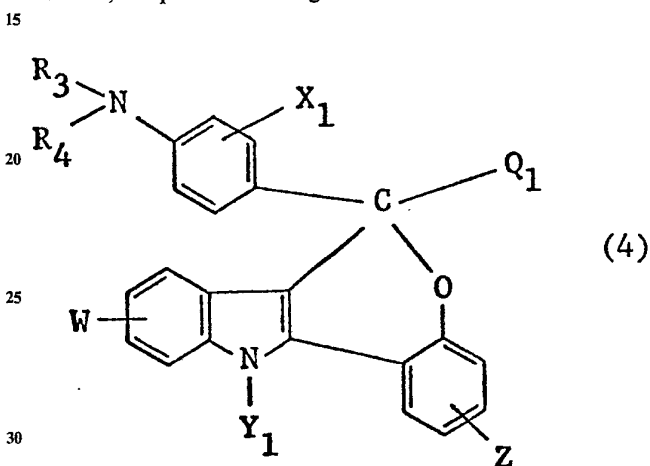
Die Substituenten R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> sind vorzugsweise Benzyl oder Niederalkyl. Der N-Substituent Y ist insbesondere Wasserstoff, Phenyl, Benzyl oder Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoff-

atomen, z. B. n-Octyl oder vor allem Methyl oder Äthyl.

Der Rest Q bedeutet vorteilhafterweise die Gruppe (1a). X und X' sind vorzugsweise Wasserstoff oder auch Halogen, Methyl, Methoxy oder Äthoxy.

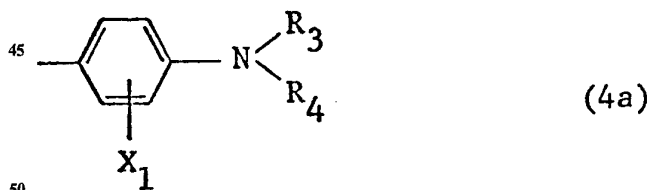
Die Ringe A und B sind vorzugsweise nicht weiter substituiert oder unabhängig voneinander durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy, z. B. durch Chlor, Methyl, tert. Butyl oder Methoxy weiter substituiert. Der Ring B kann auch einen Phenylrest oder eine Aminogruppe aufweisen, die gegebenenfalls durch Niederalkyl, insbesondere durch Methyl oder Äthyl substituiert ist.

Praktisch wichtige Chromenoindolverbindungen, die vorteilhaft nach dem vorliegenden Verfahren hergestellt werden können, entsprechen der allgemeinen Formel



worin

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander Niederalkyl, Phenyl oder Benzyl und R<sub>3</sub> auch Wasserstoff oder R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen Pyrrolidino-, Piperidino- oder Morpholinorest, X<sub>1</sub> Wasserstoff, Halogen, Methyl oder Niederalkoxy, Q<sub>1</sub> Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl, Benzyl oder die Gruppe der Formel



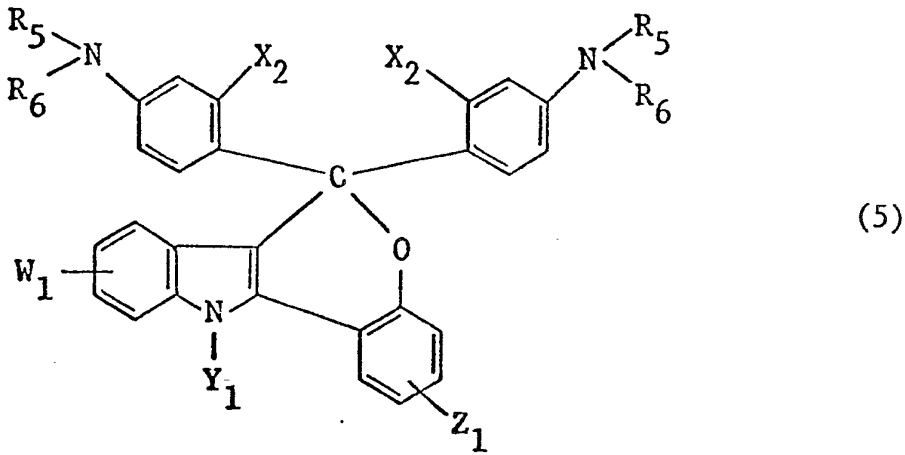
W Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Phenoxy,

Y<sub>1</sub> Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl oder Benzyl und Z Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy, Phenyl oder eine gegebenenfalls durch Niederalkyl, Benzyl oder Phenyl substituierte Aminogruppe bedeuten.

Die Chromenoindolverbindungen der Formel (4) werden aus den Symbolen R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, X<sub>1</sub>, Q<sub>1</sub>, W, Y<sub>1</sub> und Z entsprechenden Carbinol- und 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indolverbindungen hergestellt.

Halogen in Verbindung mit den vorstehenden Substituenten in Formeln (1) bis (4) sind beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Das erfindungsgemäße Verfahren erweist sich als besonders vorteilhaft für die Herstellung von Chromenoindolverbindungen der allgemeinen Formel



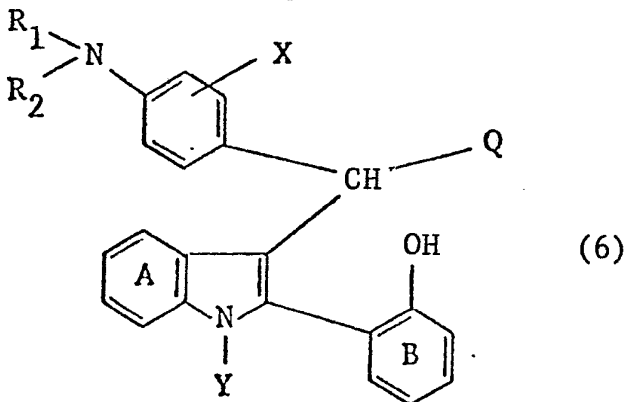
worin

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Niederalkyl oder Benzyl, W<sub>1</sub> Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy, X<sub>2</sub> Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Äthoxy, Y<sub>1</sub> Wasserstoff, Niederalkyl, Benzyl oder Phenyl und Z<sub>1</sub> Wasserstoff, Chlor, Methyl, tert. Butyl, Methoxy oder Phenyl bedeuten.

Unter diesen Verbindungen der Formel (5) sind diejenigen besonders bevorzugt, bei denen R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> Methyl oder Äthyl, X<sub>2</sub> Wasserstoff, Methyl oder Äthoxy, W<sub>1</sub> und Z<sub>1</sub> jeweils Wasserstoff und Y<sub>1</sub> Wasserstoff, Methyl oder Äthyl bedeuten.

Die Chromenolindolverbindungen der Formel (5) werden aus den den Symbolen R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, X<sub>2</sub>, W<sub>1</sub>, Y<sub>1</sub> und Z<sub>1</sub> entsprechenden Benzylhydrol- und 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indolverbindungen hergestellt.

Die Umsetzung der Carbinolverbindungen der Formel (2) mit der Indolverbindung der Formel (3) ergibt unter Wasserabspaltung ein Umsetzungsprodukt der Formel



worin A, B, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, X, Y und Q die angegebene Bedeutung haben.

Diese Kondensation erfolgt zweckmässig in einem polaren organischen Lösungsmittel, besonders in niederen aliphatischen Alkoholen wie z. B. Methanol, Äthanol oder Isopropanol oder in Äthern, wie z. B. Tetrahydrofuran und vorzugsweise in Anwesenheit eines sauren Katalysators. Die Umsetzung kann schon bei Raumtemperatur (20° bis 25°C) vorgenommen werden. Zweckmässig ist jedoch die Anwendung erhöhter Temperatur, vorzugsweise 40° bis 100°C. Als saure Katalysatoren eignen sich z. B. niedere aliphatische Carbonsäuren wie Ameisensäure oder Essigsäure und anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Perchlorsäure. Die Reaktionsdauer hängt von der Temperatur ab und liegt in der Regel zwischen ½ Stunde und 15 Stunden.

Das erhaltene Umsetzungsprodukt der Formel (6) kann, falls erwünscht, isoliert werden.

Die Oxidation des Umsetzungsproduktes der Formel (6) zu den Chromenolindolverbindungen der Formel (1) erfolgt mit Oxidationsmitteln. Geeignete Oxidationsmittel sind, z. B.

20 Chromate, Bichromate, Chlorate, Chlorite, Peroxyde, Mangandioxid, Bleidioxid, Chlor, Brom, molekularer Sauerstoff, Luft, Perborate, Permanganate und insbesondere Wasserstoffperoxid.

Mit Vorteil arbeitet man in Gegenwart eines nicht an der Oxidation teilnehmenden organischen Lösungsmittels. Geeignete Lösungsmittel sind wiederum niedere aliphatische Alkohole wie Äthanol, Isopropanol, Äthylenglykolmonomethyläther oder Äthyläther oder niedere aliphatische Ketone wie Aceton, Methyläthylketon oder Methylisobutyl-

30 keton. Die besten Ergebnisse in bezug auf Ausbeute und Reinheit der erhaltenen Chromenolindolverbindungen erzielt man mit Wasserstoffperoxid als bevorzugtes Oxidationsmittel, das vorzugsweise in Äthanol oder Isopropanol angewandt wird.

35 Zu diesem Zweck wird nach beendeter Kondensation der Ausgangsstoffe der Formeln (2) und (3) das Reaktionsgemisch vorteilhafterweise alkalisch gemacht. Dafür eignen sich Alkalien wie Alkalimetallhydroxide z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate oder -bicarbonate, 40 Ammoniak, Alkalimetallalkoholate wie Natrium- oder Kaliummethylat oder -äthylat, sowie Gemische dieser Verbindungen. Bevorzugt stellt man einen pH-Wert von 8 bis 13 ein.

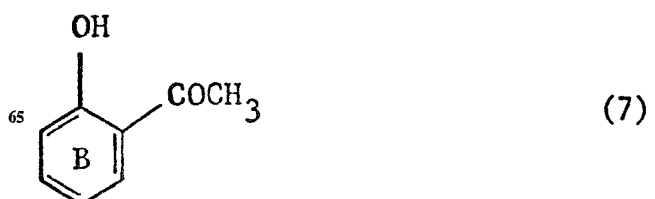
Die Oxidationstemperatur richtet sich in der Regel nach dem Oxidationsmittel und vor allem nach dem Siedepunkt 45 des verwendeten Lösungsmittels. Sie liegt zweckmässig zwischen 20 und 100°C. Bei Verwendung von Wasserstoffperoxid verläuft die Oxidation vorzugsweise zwischen 60 und 90°C. Die Oxidation dauert in der Regel 1 bis 5 Stunden.

Die erhaltenen Chromenolindolverbindungen werden nach 50 bekannten Methoden isoliert und gereinigt.

Ein grosser Vorteil des Verfahrens der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass es technisch leicht verwertbar ist und reine Endprodukte mit sehr guten Ausbeuten ergibt.

Bevorzugter Ausgangsstoff der Formel (2) ist 4,4'-Bis-

55 (dimethylamino)-benzhydrol («Michler's Hydrol»). Die Ausgangsstoffe der Formel (3) werden in der Regel gemäss der Arbeitsvorschrift nach A. Calvaire, R. Pallaud, Compt. rend. 250 (1960), 3194-95, hergestellt, indem man ein 60 o-Hydroxyacetophenon der Formel



mit einem Phenylhydrazin der Formel



worin A, B und Y die angegebene Bedeutung haben, umgesetzt und das erhaltene Phenylhydrazon durch Erhitzen in einem geeigneten Cyclisierungsmittel, z. B. Polyphosphorsäure, in die gewünschte 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indolverbindung überführt.

Bei Verwendung von Phosphorsäure als Cyclisierungsmittel können die Verbindungen der Formel (3) direkt ohne Isolierung des intermediär entstehenden Phenylhydrazons erhalten werden.

Bevorzugte Ausgangsstoffe der Formel (3) sind 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indolverbindungen, deren Hydroxyphenylrest unsubstituiert oder durch Chlor, Methyl, Methoxy, tert. Butyl oder Phenyl ringsubstituiert ist.

Als Beispiele für als Ausgangsstoffe der Formel (3) dienende Indolverbindungen seien genannt:

2-(2'-Hydroxy-phenyl)-indol  
 1-Methyl-2-(2'-hydroxyphenyl)-indol  
 1-Äthyl-2-(2'-hydroxyphenyl)-indol  
 2-(2'-Hydroxy-5'-methyl-phenyl)-indol  
 2-(2'-Hydroxy-5'-methoxy-phenyl)-indol  
 2-(2'-Hydroxy-5'-tert. butyl-phenyl)-indol  
 2-(2'-Hydroxy-5'-phenyl-phenyl)-indol und  
 2-(2'-Hydroxy-5'-chlorphenyl)-indol.

Die Chromenoindolverbindungen der Formel (1) sind normalerweise farblos oder schwach gefärbt. Sie ergeben jedoch intensive rote bis blaue Farbtöne, wenn sie mit einem Entwickler, d. h. einem Elektronenakzeptor, in Kontakt gebracht werden.

Typische Beispiele für solche Entwickler sind Attapulgon, Silton-Ton, Siliciumdioxid, Bentonit, Halloysit, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, Kaolin oder irgendein beliebiger saurer Ton oder sauer reagierende, organische Verbindungen, wie z. B. gegebenenfalls ringsubstituierte Phenole, Salicylsäure oder Salicylsäureester und deren Metallsalze, ferner ein sauer reagierendes, polymeres Material, wie z. B. ein phenolisches Polymerisat, ein Alkylphenolacetylenharz, ein Maleinsäure/Rosin-Harz oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Äthylen, Vinylmethyläther oder Caboxyl-polymethylen. Bevorzugte Entwickler sind Attapulgon-Ton, Silton-Ton oder ein Phenolformaldehydharz.

Die Chromenoindolverbindungen der Formel (1) zeigen sowohl auf Ton als auch auf phenolischen Unterlagen eine verbesserte Farbintensität und Lichtechtheit. Sie eignen sich vor allem als Farbbildner für die Verwendung in einem druck- oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, das sowohl Kopier- als auch Registriermaterial sein kann.

Ein druckempfindliches Material besteht beispielsweise aus mindestens einem Paar von Blättern, die mindestens einen Farbbildner der Formel (1) gelöst in einem organischen Lösungsmittel und einen festen Elektronenakzeptor als Entwickler enthalten. Der Farbbildner liefert an den Punkten, an denen er mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt kommt, eine gefärbte Markierung.

Um zu verhindern, dass in dem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial der Farbbildner frühzeitig aktiv wird, trennt man diesen in der Regel von dem Elektronenakzeptor

beispielsweise dadurch, dass man den Farbbildner in schaum-, schwamm- oder bienenwabenartige Strukturen einarbeitet. Vorzugsweise wird der Farbbildner in Mikrokapseln eingeschlossen, die sich in der Regel durch Druck zerbrechen lassen.

Wenn die Kapseln durch Druck, beispielsweise mittels eines Bleistiftes, zerbrochen werden und dadurch die Farbbildnerlösung auf ein benachbartes Blatt übertragen wird, das mit einem Elektronenakzeptor beschichtet ist, wird eine farbige Stelle erzeugt. Diese Farbe ergibt sich aus dem dabei gebildeten Farbstoff, der im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbiert.

Der Farbbildner wird vorzugsweise in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingekapselt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise nichtflüchtige Lösungsmittel, z. B. polyhalogeniertes Diphenyl, wie Trichlordiphenyl oder eine Mischung davon mit flüssigem Paraffin, ferner Tricresylphosphat, Di-n-butylphthalat, Dioctylphthalat, Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Trichloräthylphosphat, Petroläther, Kohlenwasserstofföle, wie Paraffin, alkylierte Derivate von Diphenyl, Naphthalin oder Triphenyl, Terphenyle, partiell hydriertes Terphenyl oder weitere chlorierte oder hydrierte, kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Kapselwände können durch Koazervationskräfte gleichmässig um die Tröpfchen der Farbbildnerlösung herum gebildet werden, wobei das Einkapselungsmaterial z. B. aus Gelatine und Gummiarabikum bestehen kann, wie dies z. B. in der US-Patentschrift 2 800 457 beschrieben ist. Die Kapseln können vorzugsweise auch aus einem Aminoplast oder modifizierten Aminoplasten durch Polykondensation gebildet werden, wie dies in den britischen Patentschriften 989 264 und 1 156 725 beschrieben wird.

Die die Farbbildner der Formel (1) enthaltenden Mikrokapseln können zur Herstellung von druckempfindlichen Kopiermaterialien der verschiedensten bekannten Arten verwendet werden. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich im wesentlichen voneinander durch die Anordnung der Kapseln, der Farbreaktanten und durch das Trägermaterial. Bevorzugt wird eine Anordnung, bei der der eingekapselte Farbbildner in Form einer Schicht auf die Rückseite eines Übertragungsblattes und der Elektronenakzeptor in Form einer Schicht auf die Vorderseite eines Empfangsblattes aufgebracht sind. Die Komponenten können aber auch in der Papierpulpe verwendet werden.

Eine andere Anordnung besteht darin, dass die den Farbbildner enthaltenden Mikrokapseln und der Entwickler in oder auf dem gleichen Blatt in Form einer oder mehrerer Einzelschichten oder in der Papierpulpe vorliegen.

Die Kapseln werden vorzugsweise mittels eines Klebstoffes auf dem Träger befestigt. Da Papier das bevorzugte Trägermaterial ist, handelt es sich bei diesen Klebstoffen hauptsächlich um Papierbeschichtungsmittel, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Hydroxymethylcellulose, Casein, Methylcellulose oder Dextrin.

Als Papier werden nicht nur normale Papiere aus Cellulosefasern, sondern auch Papiere, in denen die Cellulosefasern (teilweise oder vollständig) durch Fasern aus synthetischen Polymerisaten ersetzt sind, verwendet.

Die Chromenoindolverbindungen der Formel (1) können auch als Farbbildner in einem thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterial verwendet werden. Dieses enthält in der Regel mindestens einen Träger, einen Farbbildner, einen festen Elektronenakzeptor und gegebenenfalls auch ein Bindemittel. Thermoreaktive Aufzeichnungssysteme umfassen z. B. wärmeempfindliche Aufzeichnungs- und Kopiermaterialien und -papiere. Diese Systeme werden beispielsweise zum Aufzeichnen von Informationen, z. B. in elektronischen Rech-

nern, Ferndruckern, Fernschreibern oder in Messinstrumenten, verwendet. Die Bilderzeugung (Markierungserzeugung) kann auch manuell mit einer erhitzten Feder erfolgen. Eine weitere Einrichtung der Erzeugung von Markierungen mittels Wärme sind Laserstrahlen.

Das thermoreaktive Aufzeichnungsmaterial kann so aufgebaut sein, dass der Farbbildner in einer Bindemittelschicht gelöst oder dispergiert ist und in einer zweiten Schicht der Entwickler in dem Bindemittel gelöst oder dispergiert ist. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass sowohl der Farbbildner als auch der Entwickler in einer Schicht dispergiert sind. Das Bindemittel wird in spezifischen Bezirken mittels Wärme erweicht und an diesen Punkten, an denen Wärme angewendet wird, kommt der Farbbildner mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt und es entwickelt sich sofort die erwünschte Farbe.

Als Entwickler eignen sich die gleichen Elektronenakzeptorsubstanzen, wie sie in druckempfindlichen Papieren verwendet werden.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterials schmelzbare, filmbildende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während die Chromenoindolverbindungen und der Entwickler in Wasser unlöslich sind. Das Bindemittel sollte in der Lage sein, den Farbbildner und den Entwickler bei Raumtemperatur zu dispergieren und zu fixieren.

Bei Einwirkung von Wärme erweicht oder schmilzt das Bindemittel, so dass der Farbbildner mit dem Entwickler in Kontakt kommt und eine Farbe bilden kann. Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z. B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Hydroxyäthylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine und Stärke.

Wenn der Farbbildner und der Entwickler in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche Bindemittel, d. h. in nicht-polaren oder nur schwach polaren

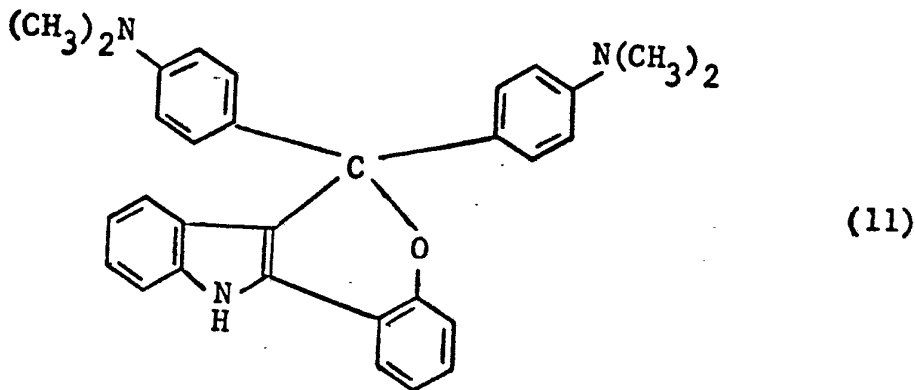
Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, wie z. B. Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Alkydharze, Polystyrol, Styrol/Budadien-Mischpolymerisate, Polymethylmethacrylate, Äthylcellulose, Nitrocellulose und Polyvinylcarbazol, verwendet werden. Bevorzugt wird eine Anordnung bei der der Farbbildner und der Entwickler in einer Schicht in einem wasserlöslichen Bindemittel enthalten sind.

Die thermoreaktiven Schichten können weitere Zusätze enthalten. Zur Verbesserung des Weissgrades, zur Erleichterung des Bedruckens der Papiere und zur Verhinderung des Festklebens der erhitzten Feder können diese Schichten, z. B. Talk,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  oder  $\text{CaCO}_3$  oder auch organische Pigmente, wie z. B. Harnstoff-Formaldehydpolymerisate enthalten. Um zu bewirken, dass nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches die Farbe gebildet wird, können Substanzen wie Harnstoff, Thioharnstoff, Acetanilid, Phthalsäureanhydrid oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen des Farbbildners und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die angegebenen Prozentsätze, wenn nicht anders angegeben ist, auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

Ein Gemisch von 27,0 g 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol («Michler's Hydrol»), 21,0 g 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indol, 3 ml Eisessig und 300 ml Äthanol werden 5 Stunden am Rückfluss erhitzt. Hierauf werden 4,2 g Kaliumhydroxid in 25 ml Äthanol und 30 ml 35%iger Wasserstoffperoxid-Lösung in 100 ml Äthanol innerhalb 2 Stunden zugegeben. Nach weiteren 2 Stunden am Rückfluss wird das Reaktionsgemisch auf  $35^\circ\text{C}$  abgekühlt. Als dann werden 300 ml Wasser zutropfen gelassen. Man kühlt das Gemisch auf Raumtemperatur ab, worauf der entstandene Niederschlag abfiltriert und getrocknet wird. Man erhält 42,5 g (92,5% der Theorie) einer Verbindung der Formel

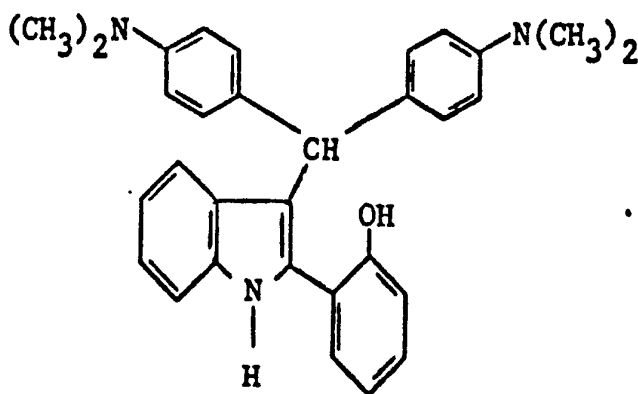


Das Produkt kann durch Aufrühren in 200 ml Methanol und anschließendes Nachwaschen des Niederschlages mit weiteren 200 ml Methanol gereinigt werden. Die Verbindung der Formel (11) hat einen Schmelzpunkt von  $145\text{--}150^\circ\text{C}$  (Zersetzung). Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner eine blaue Farbe von  $\lambda_{\text{max}}$  620 nm.

Das in Beispiel 1 aus 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol und 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indol erhaltene Umsetzungspro-

dukt kann folgendermassen isoliert werden:

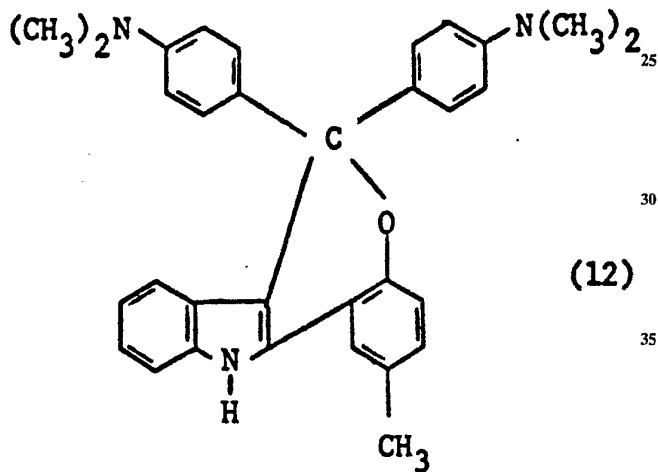
Nach beendeter Reaktion am Rückfluss wird das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt und abdekantiert. Der Rückstand wird bei Raumtemperatur mit 1-N-Natriumhydroxidlösung verrührt, wobei sich ein körniger, bläulicher Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 38,0 g (82,3% der Theorie) einer Verbindung der Formel



mit einem Schmelzpunkt von 159–162°C. (Zersetzung).

#### Beispiel 2

Ersetzt man in Beispiel 1 das 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indol durch 22,3 g 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-indol und verfährt ansonst wie im Beispiel 1 beschrieben, so erhält man 45,1 g (95% der Theorie) einer Verbindung der Formel

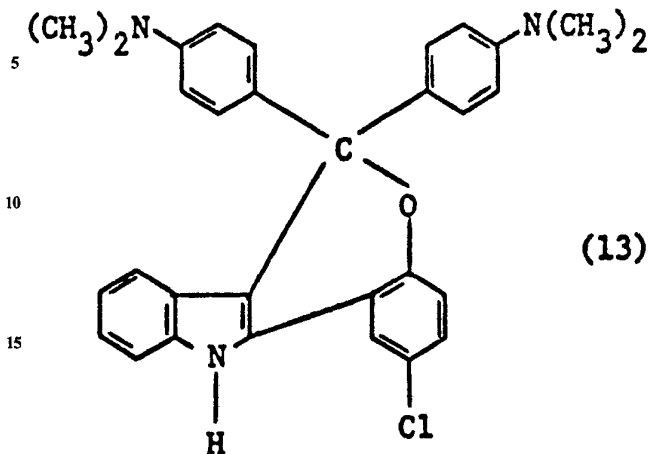


Diese Verbindung schmilzt bei 151–155°C (Zersetzung). Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner eine blaue Farbe von  $\lambda_{\max}$  nm.

#### Beispiel 3

Ersetzt man in Beispiel 1 das 2-(2'-Hydroxyphenyl)-indol durch 24,4 g 2-(5'-Chlor-2'-hydroxyphenyl)-indol und ver-

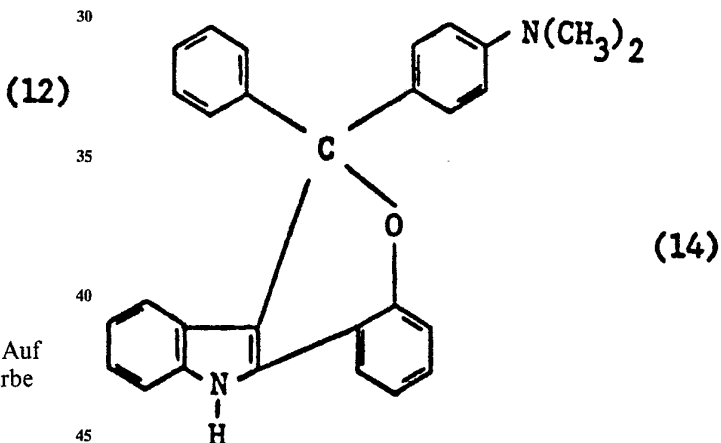
fährt ansonst wie im Beispiel 1 beschrieben, so erhält man 41,9 g (84,8% der Theorie) einer Verbindung der Formel



Diese Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 165–170°C (Zersetzung). Sie entwickelt auf Silton-Ton eine blaue Farbe von  $\lambda_{\max}$  620 nm.

#### Beispiel 4

Ersetzt man in Beispiel 1 das 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzhydrol durch 22,7 g 4-Dimethylamino-benzhydrol und verfährt ansonst wie in Beispiel 1 beschrieben, so erhält man 33,4 g (80,2% der Theorie) einer Verbindung der Formel



die bei 229–231°C schmilzt. Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner eine blaue Farbe von  $\lambda_{\max}$  600 nm.