



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 B 57/04

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

**PATENTSCHRIFT** A5

11

**643 870**

21 Gesuchsnummer: 8884/80

73 Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 01.12.1980

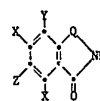
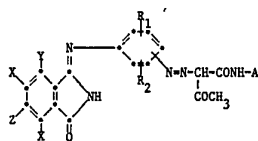
24 Patent erteilt: 29.06.1984

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 29.06.1984

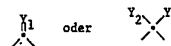
72 Erfinder:  
Dr. Ernst Model, Basel

**54 Verfahren zur Herstellung von Iminoisoindolinonfarbstoffen.**

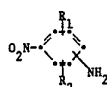
57 Iminoisoindolinonfarbstoffe der Formel



kondensiert, worin Q eine Gruppe der Formel



worin X Halogen, Y und Z Halogen, Alkoxy, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, oder Aryloxy, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkyl, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, oder Alkoxy, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, und A einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeutet, werden erhalten, indem man die Diazoverbindung eines Nitranilins der Formel

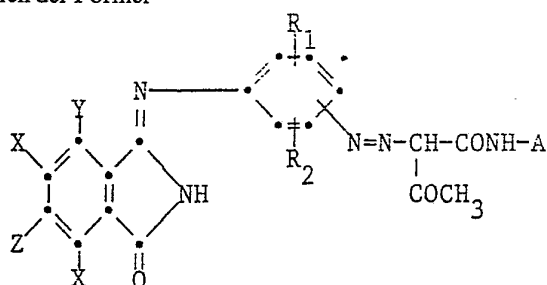


mit einem Acetoacetamid der Formel CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CONHA kuppelt, den erhaltenen Nitroazofarbstoff katalytisch zum Aminoazofarbstoff reduziert und letzteren mit dem Isoindolinon der Formel

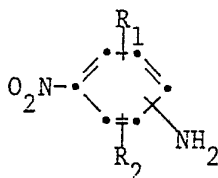
bedeutet, worin Y<sub>1</sub> für eine Imino- oder Thiogruppe und Y<sub>2</sub> für Halogen, Alkoxy, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, oder eine sekundäre Aminogruppe stehen. Sie dienen als Pigmente für Kunstharze und Lacke. Man erhält gelbe bis orange Färbungen von guten Echtheiten.

## PATENTANSPRÜCHE

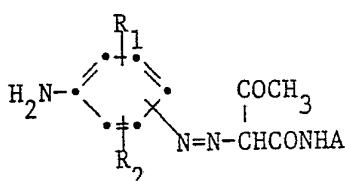
1. Verfahren zur Herstellung von Iminoisoindolinonfarbstoffen der Formel



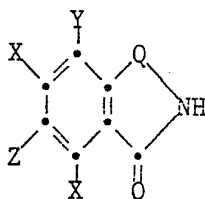
worin X Halogen, Y und Z Halogen, Alkoxy, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, oder Aryloxy, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkyl, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, oder Alkoxy, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, und A einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoverbindung eines Nitranilins der Formel



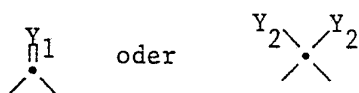
mit einem Acetoacetamid der Formel CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CONHA kuppelt, den erhaltenen Nitroazofarbstoff katalytisch zum Aminoazofarbstoff der Formel



reduziert und letzteren mit dem Isoindolinon der Formel

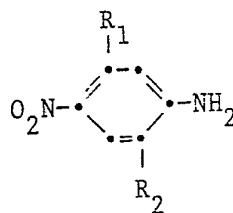


kondensiert, worin Q eine Gruppe der Formel



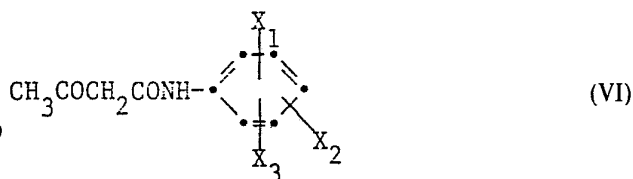
bedeutet, worin Y<sub>1</sub> für eine Imino- oder Thiogruppe und Y<sub>2</sub> für Halogen, Alkoxy, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, oder eine sekundäre Aminogruppe stehen.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von einem Nitranilin der Formel

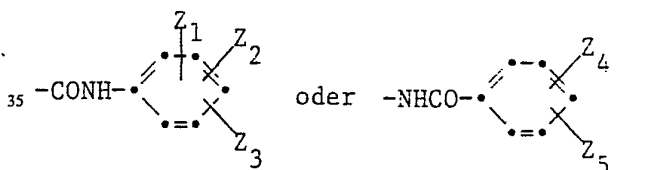


ausgeht, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von einem Acetoacetamid der Formel

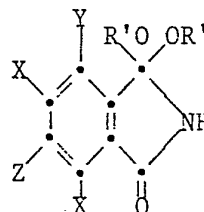


ausgeht, worin X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> H, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, X<sub>3</sub> H oder Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1-4 C-Atomen, Trifluormethyl, Alkoxycarbonyl oder Alkanoylamino mit 2 bis 4 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel



worin Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> H, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, oder Trifluormethyl, Z<sub>3</sub> H, Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Z<sub>4</sub> und Z<sub>5</sub> H, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkoxycarbonyl mit 2 bis 4 C-Atomen bedeuten, oder worin die Substituenten Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> einen ankondensierten Benzol- oder 5-6-gliedrigen Heteroring bilden.

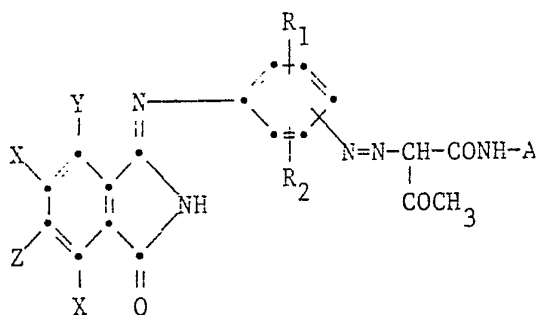
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von einem Isoindolinon der Formel



ausgeht, worin die R' Alkyl mit 1-4 C-Atomen bedeuten, X, Y und Z die angegebenen Bedeutungen haben.

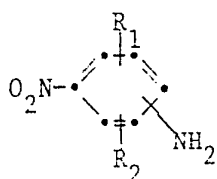
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man von einem Isoindolinon ausgeht, worin X, Y, und Z Chlor bedeuten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Iminoisoindolinonfarbstoffen der Formel



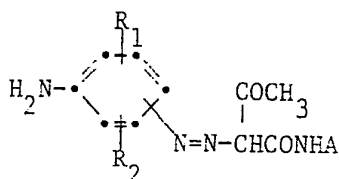
worin X Halogen, Y und Z Halogen, Alkoxy, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder Aryloxy, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, und A einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest darstellen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) die Diazoverbindung eines Nitranilins der Formel



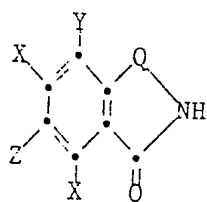
mit einem Acetoacetanilid der Formel  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CONHA}$  kuppelt,

b) den erhaltenen Nitroazofarbstoff katalytisch zum Aminoazofarbstoff der Formel

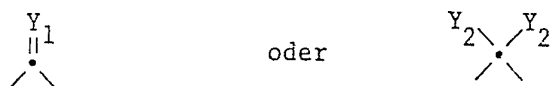


reduziert und

c) letzteren mit dem Isoindolinon der Formel

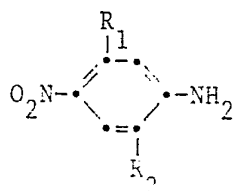


kondensiert, worin Q eine Gruppe der Formel



bedeutet, worin Y<sub>1</sub> für eine Imino- oder Thiogruppe und Y<sub>2</sub> für Halogen, Alkoxy, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, oder eine sekundäre Aminogruppe stehen.

Man geht vorzugsweise von Nitranilinen der Formel

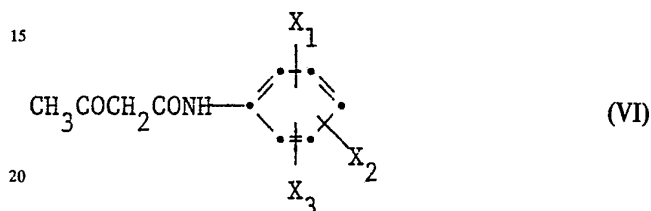


(I)

aus, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> die angegebene Bedeutung haben. Als Beispiele seien die folgenden Nitraniline genannt:

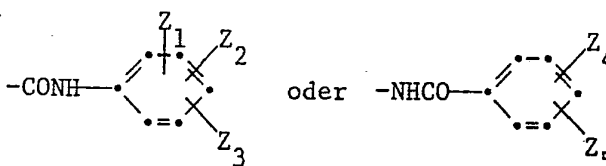
- 3- oder 4-Nitranilin
- 2- oder 3-Chlor-4-nitranilin
- 2- oder 3-Methyl-4-nitranilin
- 2- oder 3-Methoxy-4-nitranilin
- 2,5-Dichlor-4-nitranilin
- 2-Methyl-5-chlor-4-nitranilin
- 2-Methyl-5-methoxy-4-nitranilin
- 2,5-Dimethyl-4-nitranilin
- 2,5-Dimethoxy-4-nitranilin.

Als Kupplungskomponenten kommen vorzugsweise die Acetoacetanilide der Formel



(II)

in Betracht, worin X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> H, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, X<sub>3</sub>H, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Trifluormethyl, Alkoxycarbonyl oder Alkanoylamino mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel



(III)

worin Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> H, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Trifluormethyl, Z<sub>3</sub>H, Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z<sub>4</sub> und Z<sub>5</sub> H, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkoxycarbonyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten; oder worin die Substituenten X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> einen ankondensierten Benzol- oder 5-6-gliedrigen Heteroring bilden.

Als Beispiele seien die folgenden Acetoacetylverbindungen folgender Amine genannt:

(IV)

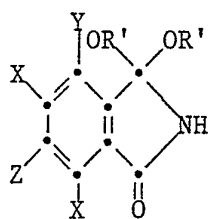
- Anilin,
- 2- oder 4-Chloranilin,
- 2,3-, 2,4- oder 2,5-Dichlor 2,4,5-Trichloranilin,
- 2- oder 4-Methylanilin,
- 3-Trifluormethylanilin,
- 3-Chlor-5-trifluormethylanilin,
- 2- oder 4-Methoxyanilin,
- 4-Äthoxyanilin,
- 2,4-Dimethylanilin,
- 2-Methyl-4-chloranilin,
- 2-Methyl-5-chloranilin,
- 2,4-Dimethoxyanilin,
- 4-Chlor-2,5-dimethoxyanilin,
- 2-Methoxy-5-chloranilin
- 2-Chlor-3-methylanilin
- 3- oder 4-Acetylamino-anilin,
- 2-Chlor-4- oder 5-acetylaminoanilin,
- 2-methyl-4- oder 5-acetylaminoanilin,
- 2-methoxy-4- oder 5-acetylaminoanilin,
- 2,5-diäthoxy-4-acetylaminoanilin,
- 4-Benzoylamino-anilin,
- 2-Methyl-4-benzoylamino-anilin,
- 2-Methoxy-4-benzoylamino-anilin,

(V)

2-Chlor-4-benzoylamino-anilin,  
 4-(o-Chlorbenzoylamino)-anilin,  
 4-(p-Chlorbenzoylamino)-anilin,  
 4-(2',4'-Dichlorbenzoylamino)-anilin,  
 2,5-Dimethoxy-4-benzoylamino-anilin,  
 2,5-Dimethyl-4-p-chlorbenzoylamino-anilin  
 2-Methyl-5-chlor-4-benzoylamino-anilin,  
 2-Chlor-5-benzoylamino-anilin,  
 2-Methyl-5-benzoylamino-anilin,  
 2-Methoxy-5-benzoylamino-anilin,  
 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid,  
 1-Aminobenzol-4-carbonsäuremethyramid,  
 1-Aminobenzol-4-carbonsäureanilid,  
 1-Aminobenzol-4-carbonsäureamid,  
 1-Aminobenzol-3-carbonsäureanilid  
 1-Amino-2-chlorbenzol-5-carbonsäureamid,  
 1-Amino-2-chlorbenzol-5-carbonsäuremethyramid  
 1-Amino-2-chlorbenzol-5-carbonsäureanilid,  
 1-Amino-2-chlorbenzol-5-carbonsäure-o-, m- oder p-chloranilid,  
 1-Amino-2-chlorbenzol-5-carbonsäure-2',5'- oder -2,4'-dichloranilid,  
 1-Amino-2-chlorbenzol-5-carbonsäure-2',4',5-trichloranilid,  
 1-Amino-2-methylbenzol-5-carbonsäureamid  
 1-Amino-2-methylbenzol-5-carbonsäureanilid  
 1-Amino-2-methylbenzol-5-carbonsäure-o-, m- oder p-chloranilid,  
 1-Amino-2-methoxybenzol-5-carbonsäureamid  
 1-Amino-2-methoxybenzol-5-carbonsäureanilid  
 1-Amino-2-methoxybenzol-5-carbonsäure-o-, m- oder p-chloranilid,  
 1-Aminobenzol-3-carbonsäure-2,4-dichloranilid,  
 1-Aminobenzol-3-carbonsäure-2,4-dimethylanilid,  
 5-Aminobenzimidazolen,  
 1-Aminobenzol-3- oder 4-carbonsäure-2',4',-3',4'-oder -2',5'-dichloranilid,  
 1-Aminobenzol-3- oder 4-carbonsäure-2',4',5'-trichloranilid,  
 5-Amino-6-methyl-benzimidazolon,  
 5-Amino-6-chlor-benzimidazolon,  
 5-Amino-6-methoxy-benzimidazolon,  
 4-Amino-phthalimid.

Die Diazotierung der Nitraniline und die Kupplung mit den Acetoaceaniliden erfolgt nach den üblichen Methoden.

Als Isoindolinone verwendet man vorzugsweise solche der Formel



worin die R' Alkyl, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, bedeuten und X, Y und Z die angegebene Bedeutung haben.

Man verwendet sie zweckmässig in Form ihrer Natriumsalze die man durch Umsetzen der entsprechenden 2-Cyanbenzoesäureester mit Natriummethylat in Methanol erhält.

Insbesondere geht man von Isoindolinonen der Formel (VIII) aus, worin X, Y und Z Chlor bedeuten.

Als Beispiele seien genannt:

3-Imino-4,5,6,7-tetrachlor-isoindolinon  
 3-Imino-5,7-dichlor-4,6-dimethoxy-isoindolinon  
 3,3,4,5,6,7-Hexachlor-isoindolinon  
 3,3-Dimethoxy-4,5,6,7-tetrachlor-isoindolinon  
 3,3-Dimethoxy-4,5,7-trichlor-6-methoxy-isoindolinon  
 3,3-Dimethoxy-4,5,7-trichlor-6-äthoxy-isoindolinon

3,3-Dimethoxy-4,5,7-trichlor-6-n-propoxy-isoindolinon  
 3,3-Dimethoxy-4,5,7-trichlor-6-n-butoxy-isoindolinon  
 3,3-Dimethoxy-4,5,7-trichlor-6-phenoxy-isoindolinon  
 3,3-dimethoxy-5,7-dichlor-4,6-dimethoxy-isoindolinon.

Es handelt sich um bekannte Verbindungen.

Geht man bei der Herstellung der Farbstoffe der Formel 1 von 3-Imino-, 3-Thio oder 3,3-Bis-sek.-amino-4,5,7-tetrachlorisoindolin-1-onen oder deren Alkalisalzen 3,3-Dialkoxo-4,5,7-tetrachlorisoindolin-1-onen aus, so führt man die Kondensation mit dem Aminoazofarbstoff vorteilhaft in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, wie o-Dichlorbenzol, vorteilhaft in Gegenwart von Lösungsvermittlern, wie Methylcellosolve, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 80–180°C, vorzugsweise 100–150°C, durch. Vorteilhaft arbeitet man in Gegenwart basenbindender Mittel; als solche sind beispielsweise niedrigere Fettsäuren, insbesondere Essigsäure, zu erwähnen.

Bei Verwendung von 3,3-Dihalogen-4,5,6,7-tetrachlorisoindolin-1-onen bevorzugt man hydroxylgruppenfreie organische Lösungsmittel, wie Kohlenwasserstoffe, z.B. aromatische, wie Benzol, Toluol, Xylol, Tetrahydronaphthalin oder Diphenyl oder cycloaliphatische, z.B. Cyclohexanon, dann auch Halogenkohlenwasserstoffe, wie aliphatische, z.B. Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachloräthylen, oder aromatische, wie Chlorbenzol oder Di- und Trichlorbenzole, ferner aromatische Nitrokohlenwasserstoffe, wie Nitrobenzole, Äther, und zwar aliphatische, wie Dibutyläther, aromatische wie Diphenyläther, oder cyclische Äther wie Dioxan, ferner Ketone, wie Aceton, oder Ester, namentlich Ester niedriger Fettsäuren mit niederen Alkanolen, wie Essigsäureäthylester in Gegenwart säurebindender Mittel.

Die Pigmente fallen unmittelbar nach ihrer Bildung aus dem Reaktionsmedium aus. Sie können gegebenenfalls nach einer Mahloperation (oder direkt) für die meisten Pigmentapplikationen verwendet werden und unterscheiden sich dadurch vorteilhaft von den gemäss Verfahren der GB-A 2 019 871 erhaltenen Pigmenten, welche erst durch Konditionierung als Pigmente eingesetzt werden können.

Die erhaltenen Farbstoffe stellen wertvolle Pigmente dar, welche in feinverteilter Form zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material verwendet werden können, z.B. Celluloseäthern und -estern, wie Äthylcellulose, Acetylcellulose, Nitrocellulose, Polyamiden bzw. Polyurethanen oder Polyester, natürlichen Harzen oder Kunstharzen, z.B. Aminoplasten, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharzen, Alkydharzen, Phenoplasten, Polycarbonaten, Polyolefinen, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyäthylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, thermoplastische oder härtbare Acrylharze, Gummi, Casein, Silikon- und Silikonharzen, einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die neuen Pigmente als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden.

Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch grosse Farbstärke, hohe Farbtonreinheit, gute Überlackier-, Migrations-, Licht-, Hitze- und Wetterechtheit aus.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Prozente Gewichtsprozente, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

#### Beispiel 1

4-Nitroanilin wird in bekannter Art diazotiert und auf Acetoacetyl-2,5-dimethoxy-4-chloranilid gekuppelt. Der entstehende Nitroazofarbstoff wird aus Dimethylformamid umkristallisiert. FP 298–300 °C.

57,3 g des obengenannten Farbstoffs werden in 1080 ccm Dimethylformamid in Gegenwart von 18 g Raney-Nickel katalytisch bei 30–35 °C und Normaldruck reduziert. Das entstehende 4'-Aminophenylazo-acetoacetamido-2,5-dimethoxy-4-chloranilid weist einen FP von 239–241 °C auf und entsteht in einer Ausbeute von 95%.

12,95 g 3,4,5,6-Tetrachlor-2-cyanbenzoesäuremethylester werden mit 43,2 ml einer 1-n-Natriummethylatlösung in Methanol zu einer klaren Lösung des Natriumsalzes des 3,3-Dimethoxy-4,5,6,7-tetrachlorisindolin-1-ons verrührt. Nach Zugabe von 200 ml o-Dichlorbenzol und 10 ml Äthylenglykolmonomethyläther wird bei einer Badtemperatur von 120 °C die Innentemperatur unter Abdestillieren von Methanol innert einer Stunde auf 100 °C erhöht und 1 Stunde gehalten. Nun wird mit 15 ml Eisessig angesäuert und die Temperatur auf 140–150 °C erhöht. Nach 2-stündigem Rühren bei dieser Temperatur wird das unlösliche Pigment bei 120 °C abfiltriert und mit Methanol, Aceton und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 23,6 g eines Orangepigments, das tel quel, oder nach einer der bekannten Methoden gemahlen, zur Färbung von Kunststoffen und zur Herstellung von Druckpasten und Farblacken, verwendet werden kann. Die erhaltenen Orangefärbungen zeichnen sich durch Farbstärke und gute Echtheiten aus.

#### Beispiel 2

8,7 g 3,4,5, 6,-Tetrachlor-2-cyanbenzoesäure-methylester

#### Tabelle

Bsp.	Nitrilanilin	Acetoacetylverb. von	Cyanbenzoesäureester	Nuance
3	4-Nitrilanilin	3-Amino-4-chlorbenzoyl-2',4',5'-Trichloranilid	3,4,5,6-Tetrabrom-2-cyanbenzoesäuremethylester	gelb
4	do.	do.	3,4,6-Trichlor-5-methoxy-2-cyanbenzoesäure-methylester	gelb
5	do.	5-Aminobenzimidazol	do.	braun
6	do.	1-Amino-4-p-chlorbenzoylaminobenzol	2	orange

#### Beispiel 7

2 g des nach Beispiel 6 hergestellten Pigments werden mit 36 g Tonerdedehydrat, 60 g Leinölfirnis von mittlerer Viskosität und 2 g Kobaltlinoleat auf dem Dreiwalzenstuhl angetrieben. Die mit der entstehenden Farbpaste erzeugten orangenen Drucke sind farbstark und lichtecht.

#### Beispiel 8

0,6 g des nach Beispiel 2 hergestellten Pigments werden mit 67 g Polyvinylchlorid, 33 g Dioctylphthalat, 2 g Dibutylzinndilaurat und 2 g Titandioxyd zusammengemischt und auf einem Walzenstuhl während 15 Minuten bei 160 °C zu einer dünnen Folie verarbeitet. Die so erzeugte Gelbfärbung ist farbstark, migrations-, hitze- und lichtecht.

werden mit 28,75 ml einer 1-n-Natriummethylatlösung in Methanol zu einer klaren Lösung verrührt, wobei das Natriumsalz des 3,3-Dimethoxy-4,5,6,7-tetrachlorisindolin-1-ons entsteht. Unter gutem Rühren werden nun 13,8 g 3-(4'-Aminophenylazo-acetoacetamido)-4-chlorbenzoesäure-2',4',5'-trichloranilid (fein gemahlen und gesiebt), 200 ml o-Dichlorbenzol, 25 ml Dimethylformamid und 10 ml Äthylenglykolmonomethyläther eingetragen. Bei einer Badtemperatur von 120 °C wird die Innentemperatur unter Abdestillieren von Methanol innert ca. 1 Stunde auf 100 °C erhöht und 3 Stunden gehalten. Nun wird mit 10 ml Eisessig angesäuert und die Temperatur auf 140 bis 150 °C erhöht. Nach zweistündigem Rühren bei der angegebenen Temperatur wird das unlösliche Pigment bei 120 °C abfiltriert und mit Methanol, Aceton und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 16,8 g eines Gelbpigments, das in Kunststoffen und Lacken farbstarke und migrationsechte Gelbfärbungen ergibt.

#### Beispiele 3–6

In der nachfolgenden Tabelle ist eine Reihe weiterer farbstarker Pigmente aufgeführt, die man erhält, wenn man nach den Angaben des Beispiels 2 das in Kolonne 2 angegebene Nitrilanilin diazotiert, mit dem in Kolonne 2 angegebenen Acetoacetamid kuppelt, den erhaltenen Nitroazofarbstoff reduziert und den entstandenen Aminoazofarbstoff nach den Angaben des Beispiels 2 mit der in Kolonne 3 angegebenen Cyanbenzoesäuremethylestern umsetzt. Kolonne 4 gibt die Nuance einer 1%igen Färbung in PVC.

#### Beispiel 9

10 g Titandioxyd und 2 g des nach Beispiel 1 hergestellten Pigments werden mit 88 g einer Mischung von 26,4 g Kokosalkydharz, 24,0 g Melamin-Formaldehydharz (50% Festkörpergehalt), 8,8 g Äthylenglykolmonomethyläther und 28,8 g Xylol während 48 Stunden in einer Kugelmühle vermahlen.

Wird dieser Lack auf eine Aluminiumfolie gespritzt, 30 Minuten bei Raumtemperatur vorgetrocknet und dann während 30 Minuten bei 120 °C eingebrannt, dann erhält man eine Gelblackierung, die sich bei grosser Farbstärke durch eine sehr gute Überlackier-, Licht- und Wetterechtheit auszeichnet.