



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 345 T2** 2005.02.24

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 379 527 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 345.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB02/00369**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 710 233.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/062796**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.02.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **15.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.02.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07D 471/14**
C07D 471/22, C07D 498/14

(30) Unionspriorität:
0103011 07.02.2001 GB

(73) Patentinhaber:
**Clariant Finance (BVI) Ltd., Road Town, Tortola,
VG**

(74) Vertreter:
Spott & Weinmiller, 80336 München

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

(72) Erfinder:
**KAUL, Lal, Bansi, CH-4105 Biel-Benken, CH;
PIASTRA, Bruno, F-68330 Huningue, FR;
PROKSCHY, Frank, 65795 Hattersheim, DE;
SCHMIDT, Ulrich, Martin, 65931 Frankfurt, DE;
WOLF, Valerie, F-68990 Galfingue, FR**

(54) Bezeichnung: **EPINDOLIDIONPIGMENTE**

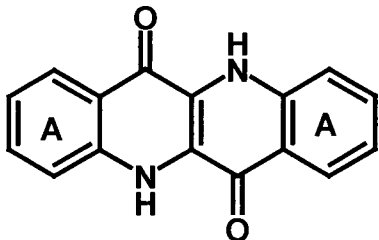
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, 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 Dibenzo[b,g][1,5]naphthyridin-6,12(5H,11H)dionverbindungen, auch Epindolidionverbindungen genannt, sowie deren Verwendung als Pigmente. Die Erfindung betrifft ferner ein besonders vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung dieser Epindolidionverbindungen.

[0002] In US 3,334,102 wird die Herstellung von Epindolidionverbindungen der folgenden allgemeinen Formel:



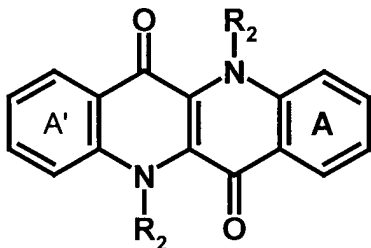
beschrieben, wobei die mit A bezeichneten Ringe Halogenatome oder Methoxygruppen tragen.

[0003] Dabei geht das in US 3,334,102 bzw. J. Org. Chem., 33(11), 4004 (1968), genannte Herstellungsverfahren von Dihydroxyfumarsäuredimethylester und einfachen Anilinen aus. Die in US 3,334,102 genannten Pigmente zeigen in Polyolefinen und Lacken einen grün- bis rotgelben Farbton.

[0004] Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen orange bis roten Pigmenten mit hoher Echtheit gegenüber Lösungsmitteln, Migrierung und Licht, die gute Wärmestabilitäten und eine hohe Tönungskraft aufweisen und leicht dispergierbar sind.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist weiterhin die Bereitstellung eines Verfahrens, mit dem die neuen Pigmente erhältlich sind, das von einfach zugänglichen Zwischenprodukten ausgeht.

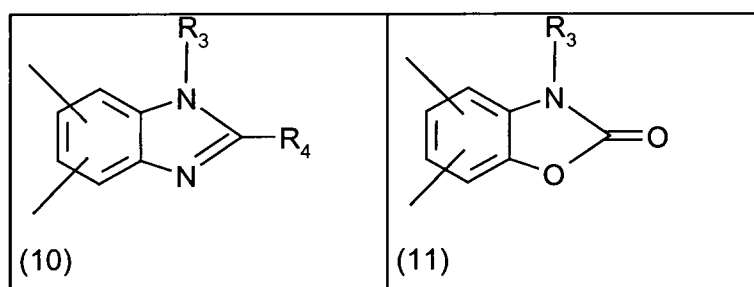
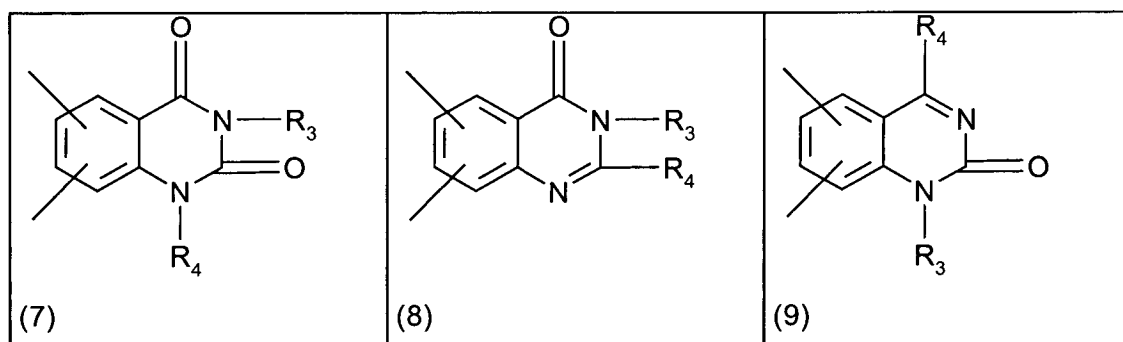
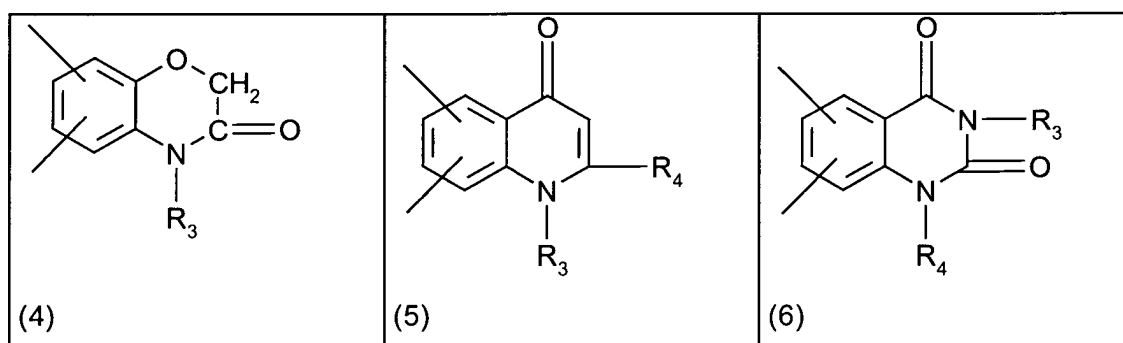
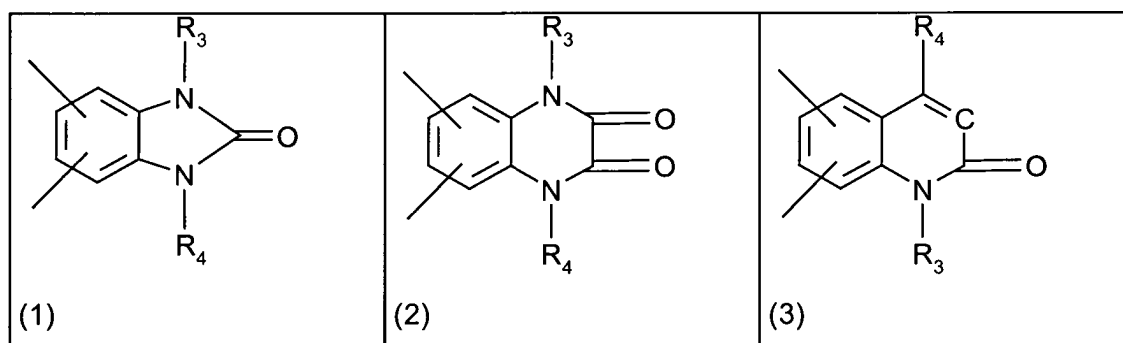
[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind zum einen Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



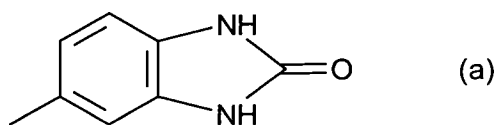
(I)

wobei A' einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Ring oder ein anelliertes heteroaromatisches Ringsystem und A ein anelliertes heteroaromatisches Ringsystem darstellt und beide R₂ für Wasserstoff, C₁₋₂-Alkyl, Phenyl oder -COOR mit R gleich C₁₋₈-Alkyl stehen.

[0007] Der mit A bezeichnete Kern enthält linear, in 2,3-Stellung, oder angular, in 1,2- oder in 3,4-Stellung, anelliert einen Ring mit den Restgliedern der Formelteile (1) bis (11)

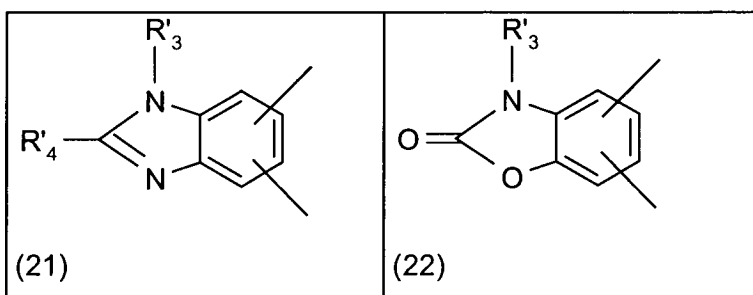
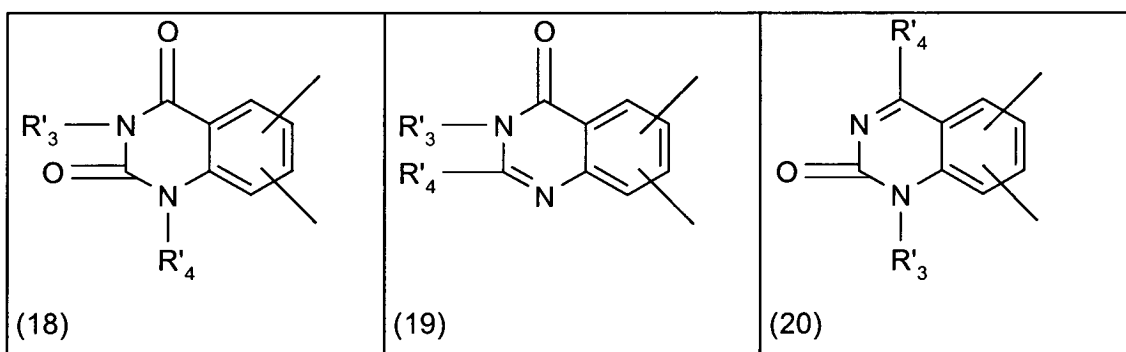
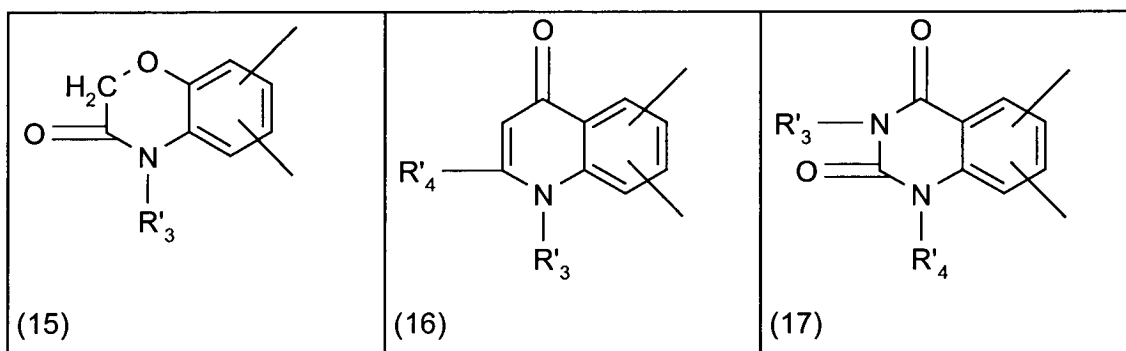
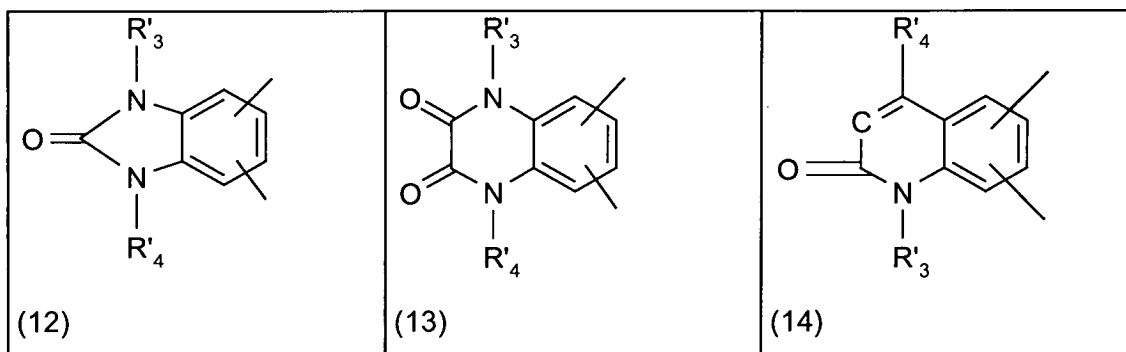


wobei R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-8} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, Benzyl, Benzanilid oder Naphthyl bedeuten, wobei Phenylgruppen ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitrogruppen, C_{1-8} -Alkyl, Phenyl, -COOR und C_{1-2} -Alkoxy, bevorzugt Chlor, C_{1-4} -Alkyl, Phenyl oder -COOR mit R gleich C_{1-8} -Alkyl substituiert sein können, oder R_3 und/oder R_4 einen Rest der Formel (a)



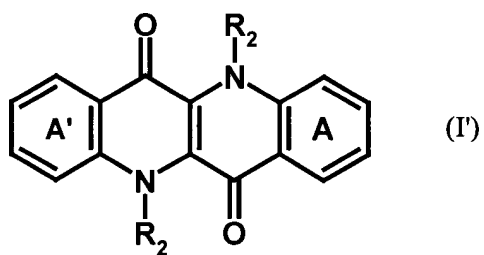
bedeuten.

[0008] Der mit A' bezeichnete Kern enthält bei A' als anelliertes heteroaromatisches Ringsystem linear, in 2,3-Stellung, oder angular, in 1,2- oder in 3,4-Stellung, anelliert einen Ring mit den unter den Formelteilen (12) bis (22) ausgewählten Restgliedern:



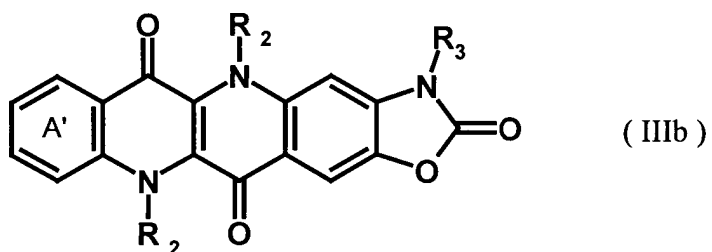
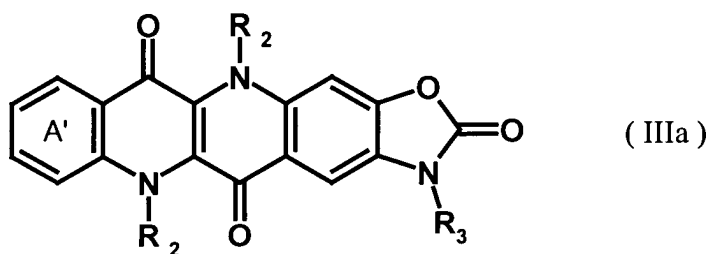
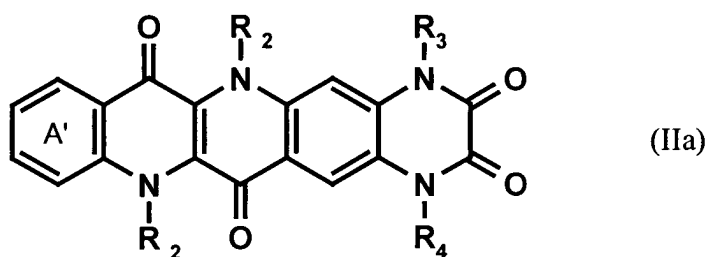
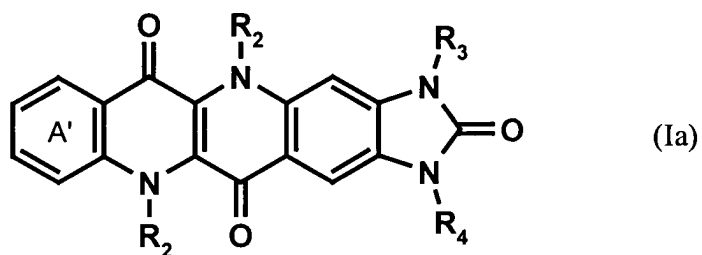
wobei R'_3 und R'_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-8} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, Benzyl, Benzanilid oder Naphthyl bedeuten, wobei Phenylgruppen ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitrogruppen, C_{1-8} -Alkyl, Phenyl, -COOR mit R gleich C_{1-8} -Alkyl und C_{1-2} -Alkoxy, bevorzugt Chlor, C_{1-4} -Alkyl, Phenyl oder COOR mit R gleich C_{1-8} -Alkyl substituiert sein können.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Verbindungen der allgemeinen Formel (I')



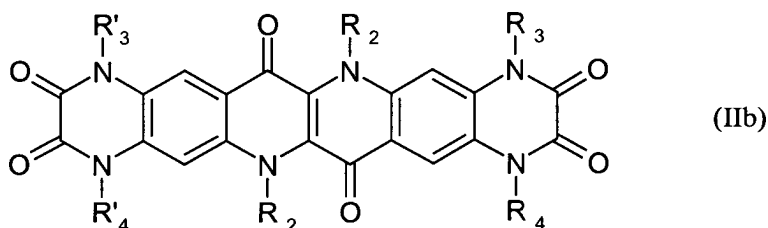
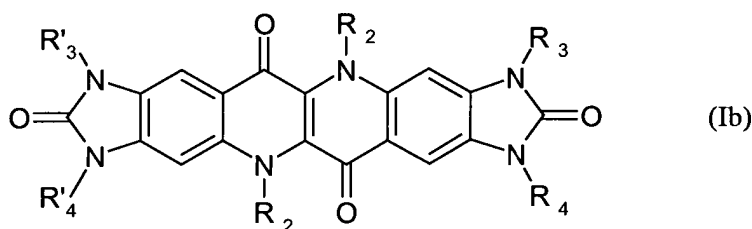
wobei R_2 , A und A' die obengenannte Bedeutung haben, ausgenommen der Bedeutung Wasserstoff für R_3' und R_4' in A'.

[0010] Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche der Formeln (Ia), (IIa), (IIIa) und (IIIb)

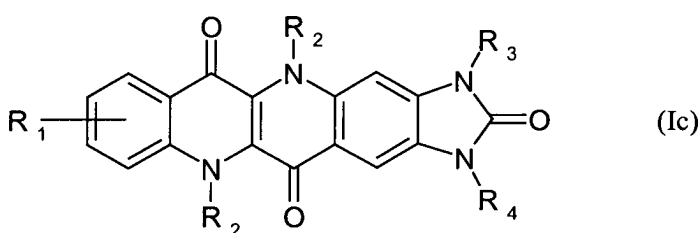


wobei A', R_2 , R_3 und R_4 die obengenannte Bedeutung haben.

[0011] Besonders bevorzugte Verbindungen sind solche der Formel (Ib) und (IIb)

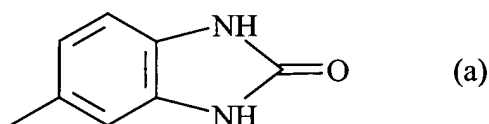


wobei R_2 , R_3 , R_4 , R'_3 und R'_4 die obengenannte Bedeutung haben. Besonders bevorzugte Verbindungen sind weiterhin solche der Formel (Ic)



wobei R_2 , R_3 und R_4 die obengenannte Bedeutung haben und R_1 für Wasserstoff, Halogen oder C_{1-8} -Alkyl steht.

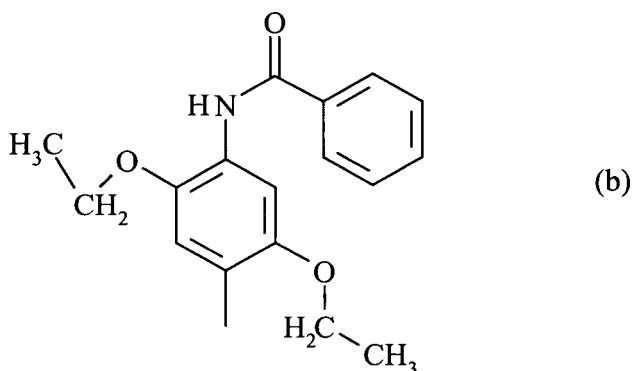
[0012] Die Substituenten R_3 und R_4 bedeuteten unabhängig voneinander bevorzugt Wasserstoff, einen Methylrest, einen Ethylrest, einen n- oder i-Propylrest, einen n-, i-, sec.- oder tert.-Butylrest, einen Cyclohexylrest, einen gegebenenfalls substituierten Benzanilidrest, einen Naphthylrest, einen Rest der Formel (a)

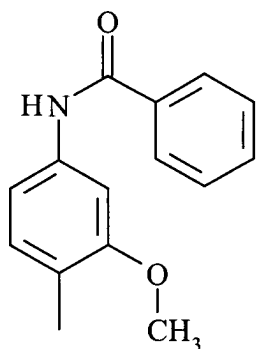


einen gegebenenfalls durch Halogen, bevorzugt Chlor, oder Nitrogruppen, Phenyl, C_{1-8} -Alkyl, bevorzugt C_{1-4} -Alkyl und C_{1-2} -Alkoxy, ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest.

[0013] Der oben bei der Bedeutungsbestimmung von R_3 oder R_4 erwähnte substituierte Phenylrest ist bevorzugt unter o-, m-, p-Methyl-, Ethyl-, Chlor-, Methoxyphenyl, 2,4- und 3,5-Dimethylphenyl, 2,5-Dichlor-, Dimethoxy-, Diethoxyphenyl, m-, p-Nitrophenyl, 2,5-Dichlor-, 2,5-Diethoxy-4-nitrophenyl, 2-Methoxy-4-nitrophenyl, 3-Chlor-4-methyl, 3-Chlor-4-methoxyphenyl und p-Ethoxyphenyl ausgewählt.

[0014] Den oben bei der Bedeutungsbestimmung von R_3 oder R_4 erwähnte substituierte Benzanilidrest ist bevorzugt unter Resten der Formeln (b) und (c)





(c)

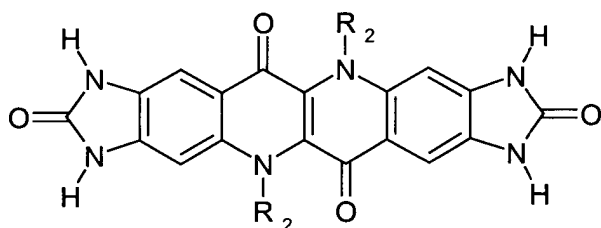
ausgewählt.

[0015] Die Substituenten R'_3 und R'_4 sind unabhängig voneinander bevorzugt ein Methylrest, ein Ethylrest, ein n- oder i-Propylrest, ein n-, i-, sec.- oder tert.-Butylrest.

[0016] Bevorzugte Epindolidionverbindungen sind solche, bei denen R_2 und R_4 Wasserstoff und R_3 ein Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylsubstituent sind.

[0017] Bevorzugte symmetrisch tetrasubstituierte Verbindungen sind Tetramethyl-, Tetraethyl-Tetrapropyl- (n- oder i-) sowie Tetrabutyl- (n-, i-, sec.- oder tert.-) substituierten Verbindungen.

[0018] Eine weitere bevorzugte tetrasubstituierte Verbindung ist jene der Formel (Id)

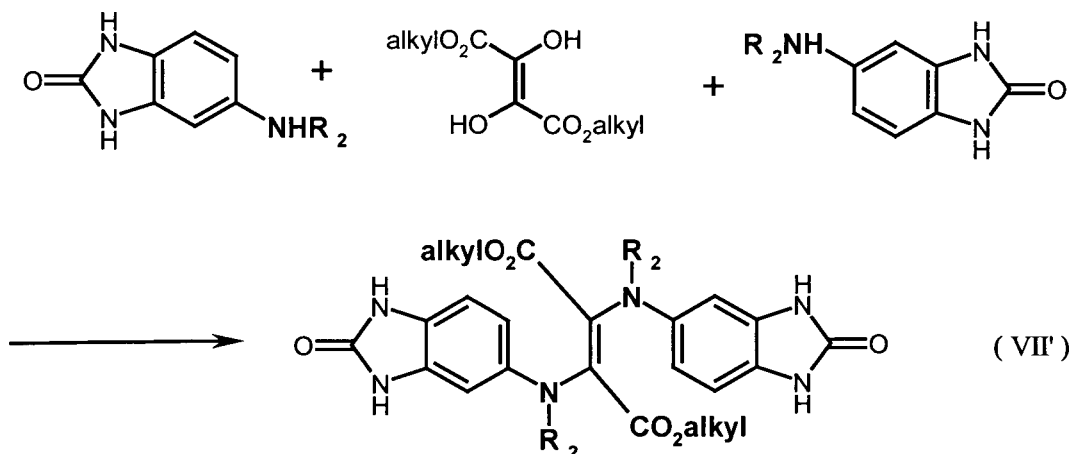


(Id)

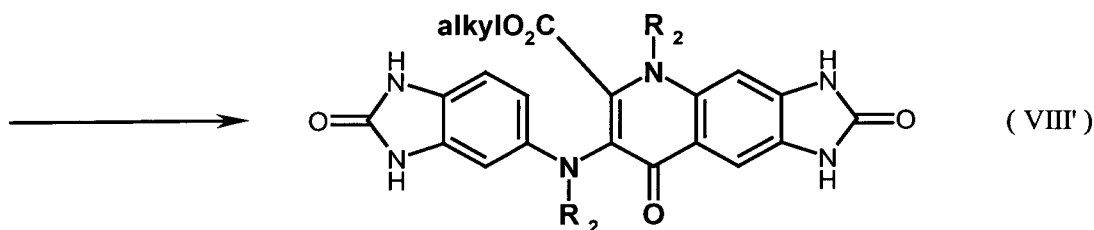
wobei R_2 die obengenannte Bedeutung hat.

[0019] Nach einem Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Epindolidionverbindungen der oben definierten Formel (Id), gekennzeichnet durch folgenden Reaktionspfad:

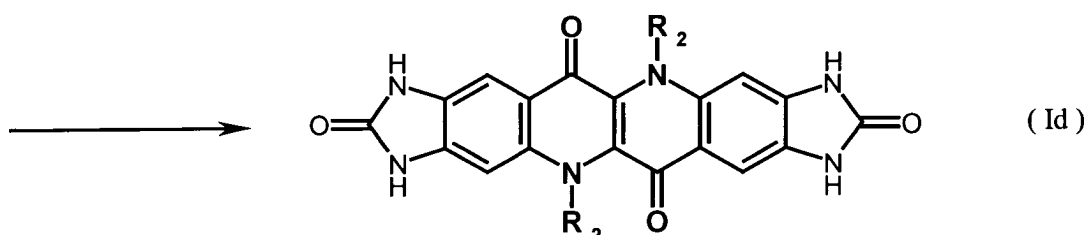
Stufe 1



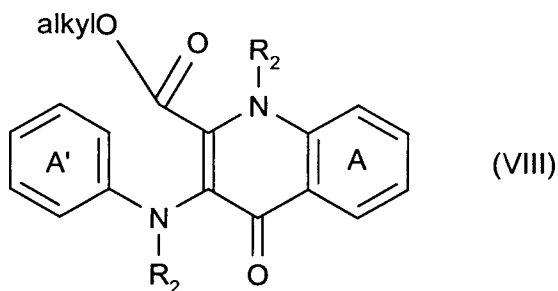
Stufe 2



Stufe 3



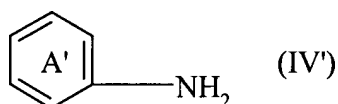
[0020] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Epindolidionverbindungen der oben beschriebenen Formel (I) durch Cyclisierung von Verbindungen der Formel (VIII)



wobei A', R₂ und A die obengenannten Bedeutungen haben, in Polyphosphorsäure oder konzentrierte Schwefelsäure.

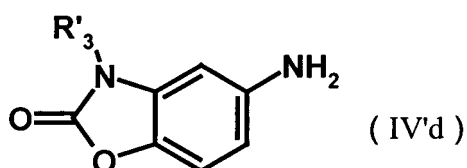
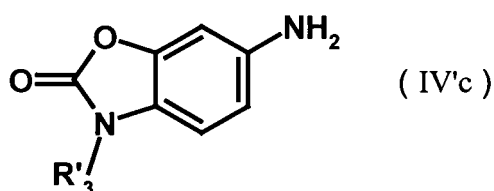
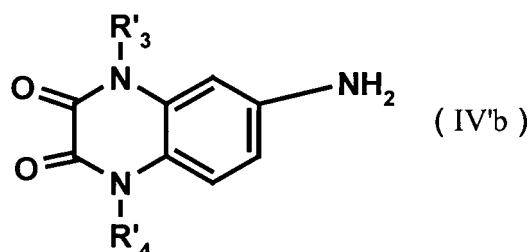
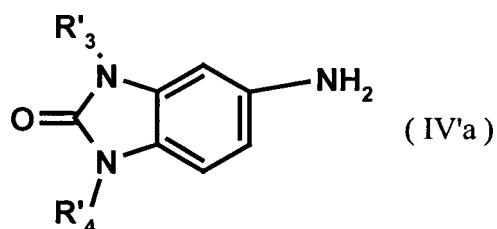
[0021] Nach einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Epindolidionverbindungen der Formel (I'), bei dem man zunächst ein Arylamin mit einem Chloressigsäurealkylester oder einem Bromessigsäurealkylester in einem Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart einer als das Wasserstoffchlorid oder -bromid bindendes Mittel wirkenden Base kondensiert. Als Lösungsmittel wird das Verfahren beispielsweise in Alkoholen, Toluol, Xylol oder einem Xylolgemisch, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dimethylformamid oder Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in Ethanol, tert.-Amylalkohol oder Toluol. Die Umsetzungstemperatur liegt bevorzugt bei 10 bis 150°C. Als Base dient eine anorganische oder organische Base aus der Reihe der in der organischen Synthese gängigen Basen wie Natriumacetat, Natriumcarbonat, Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Triethylamin.

[0022] Bei dem Arylamin handelt es sich um eine Verbindung der allgemeinen Formel (IV')



wobei der mit A' bezeichnete Kern die obengenannte Bedeutung hat.

[0023] Bevorzugte Verbindungen der Formel (IV') sind gegebenenfalls substituiertes Anilin, gegebenenfalls substituiertes Naphthylamin oder solche der Formeln (IV'a) bis (IV'd)



wobei R'_3 und R'_4 die obengenannte Bedeutung haben.

[0024] Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IV'), insbesondere der Formeln (IV'a) bis (IV'd), ist in EP 0911337 A beschrieben.

[0025] In einer zweiten Verfahrensstufe kondensiert man den N-Arylglycinalkylester mit einem Dialkyloxalat in einem Lösungsmittel in Gegenwart einer starken Base. Dabei erfolgt das Verfahren in dem zur ersten Stufe gleichartigen Lösungsmittel. Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in Ethanol, tert.-Amylalkohol oder Toluol. Die Umsetzungstemperatur liegt bevorzugt bei 10 bis 150°C. Als starke Base kommen Natrium- oder Kaliumalkoholat, Natrium- oder Kaliumhydrid, Natrium- oder Kaliumdialkylamid oder eine sonstige gemeinhin zur Herstellung von Carbanionen eingesetzte starke Base in Frage. Als starke Base wird bevorzugt Natriumethanolat, Natrium-tert.-butanolat oder Natriumtert.-amylat eingesetzt. Dabei beträgt die Menge der Base 1 bis 200 Mol-%, bezogen auf den N-Arylglycinalkylester.

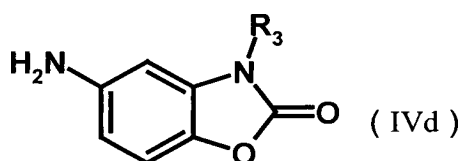
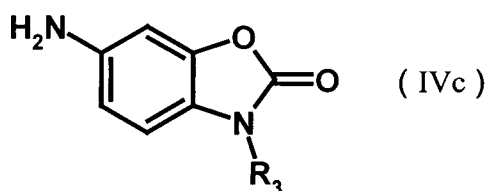
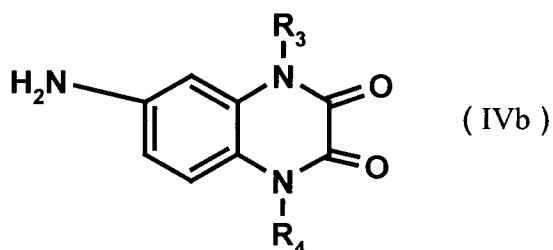
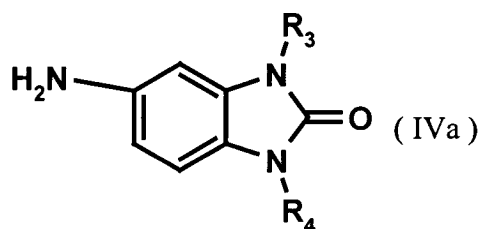
[0026] Bevorzugt beträgt das Molverhältnis von N-Arylglycinalkylester und Dialkyloxalat 1:1.

[0027] In einer dritten Verfahrensstufe wird das in Stufe 2 erhaltene Produkt in einem Lösungsmittel mit einer Verbindung der allgemeinen Formel (IV)



wobei der mit A bezeichnete Kern die obengenannte Bedeutung hat, kondensiert.

[0028] Bevorzugte Verbindungen der Formel (IV) sind solche der Formeln (IVa) bis (IVd)



wobei R_3 und R_4 die obengenannte Bedeutung haben.

[0029] Die Herstellung der Verbindungen der Formel (IV), insbesondere der Formeln (IV'a) bis (IV'd), ist in EP 0911337 A beschrieben.

[0030] Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in Ethanol, tert.-Amylalkohol oder Toluol. Die Umsetzungstemperatur liegt bevorzugt bei 10 bis 200°C. Als Säure dient eine der in der organischen Synthese üblichen anorganischen oder organischen Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure oder para-Toluolsulfonsäure.

[0031] In einer vierten Verfahrensstufe werden die in Stufe 3 erhaltenen Produkte (VIIa) und (VIIb) durch Erhitzen in einem ierten hochsiedenden Lösungsmittel zu dem im nachstehenden Fließdiagramm gezeigten Zwischenprodukt (VIII) cyclisiert. Als hochsiedendes Lösungsmittel kommen zur Durchführung des Verfahrens beispielsweise Diphenyloxid, eine auch als Dowtherm-A bekannte Mischung aus Biphenyl und Diphenyloxiden sowie alle beliebigen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von über 240°C in Betracht. Die Umsetzungstemperatur liegt dabei bevorzugt bei 200 bis 280°C.

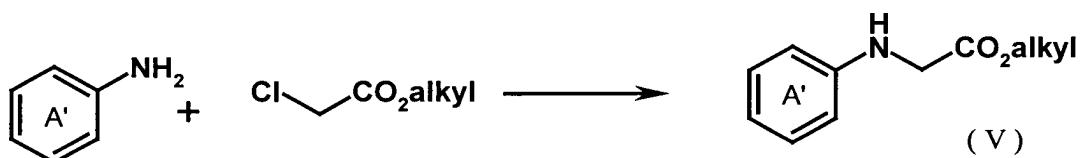
[0032] Schliesslich wird das in Stufe 4 erhaltene monocyclisierte Produkt in einer fünften Stufe durch Erhitzen in Polyphosphorsäure oder konzentrierter Schwefelsäure weiter zur Epindolidionverbindung cyclisiert. Dabei liegt die Umsetzungstemperatur bevorzugt bei 100 bis 180°C.

[0033] Als Hauptvorteil dieses Verfahrens sei zu nennen, dass man damit ohne weiteres auch asymmetrische Epindolidionverbindungen herstellen kann.

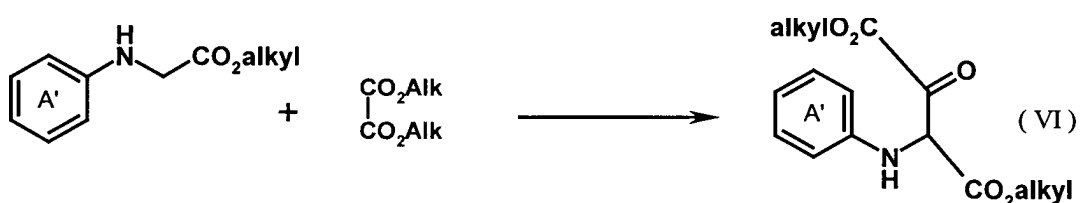
[0034] Im folgenden Reaktionsschema werden die Stufen des oben beschriebenen Verfahrens veranschaulicht.

REAKTIONSSCHEMA

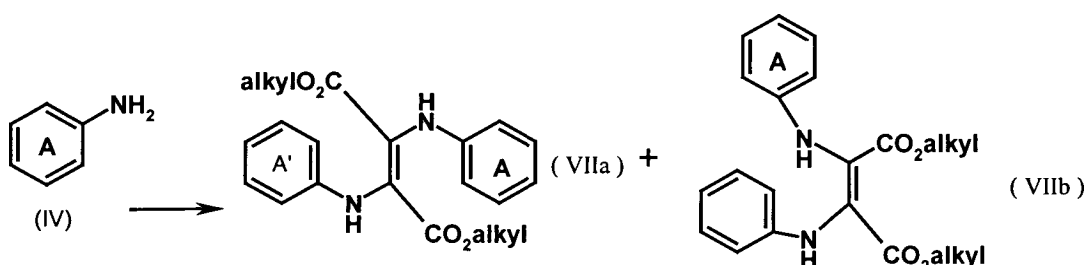
Stufe 1



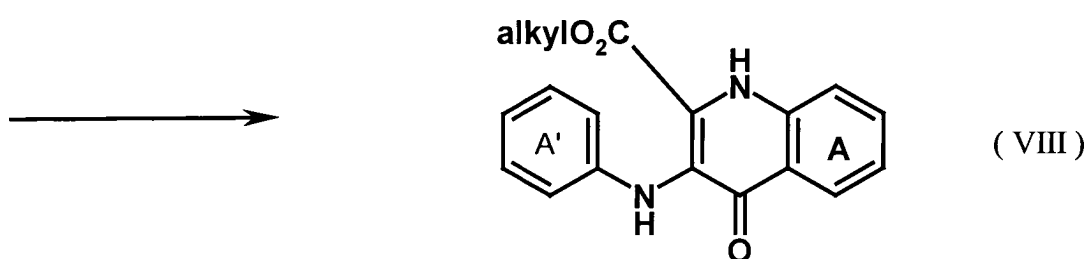
Stufe 2



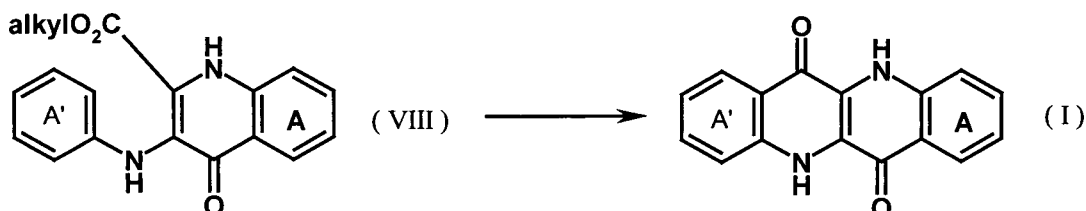
Stufe 3



Stufe 4



Stufe 5



[0035] Zur weiteren Verbesserung der Pigmenteigenschaften kann man die Rohpigmente bei erhöhten Temperaturen, so beispielsweise bei 60 bis 200°C, insbesondere bei 70 bis 150°C und bevorzugt bei 75 bis 100°C, in organischen Lösungsmitteln behandeln. Diese auch als Finish bekannte Behandlung erfolgt bevorzugt in Kombination mit einer Mahlung oder Knetung.

[0036] Nach einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung auch die Zwischenverbindungen der Formeln (VIIa), (VIIb) und der Formel (VIII) gemäss dem obigen Reaktionsschema.

[0037] Erfindungsgemässe Epindolidionverbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere als Pigmente.

[0038] Die erfindungsgemässen Pigmente eignen sich zum Färben von Kunststoffmassen, worunter lösungsmittelfreie und lösungsmittelhaltige Massen aus Kunststoffen oder Kunstharzen verstanden werden (in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, zum Spinnfärben von Viskose oder Celluloseacetat, zum Pigmentieren von Kunststoffen, beispielsweise Polyamid, Polyethylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschuk und Kunstleder). Sie können auch in Druckfarben für das graphische Gewerbe, für die Papiermassenfärbung, für die Beschichtung von Textilien oder für den Pigmentdruck Verwendung finden.

[0039] Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre hervorragende Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit, ihre Farbstärke und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z.B. Kristallisierechtheit und Dispergierechtheit und insbesondere durch ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmittelechtheit aus.

[0040] Des weiteren sind die erfindungsgemässen Pigmente auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. ein- oder zweikomponentigen Pulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern sowie weiteren Spezialtonern.

[0041] Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester- und Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können.

[0042] Ein weiteres Anwendungsgebiet der erfindungsgemässen Pigmente ist ihre Verwendung als Farbmittel in Pulvern und Pulverlacken, insbesondere triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

[0043] Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacrylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

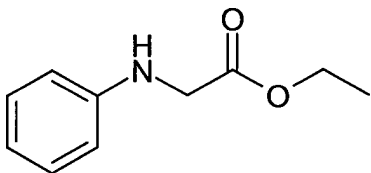
[0044] Ausserdem eignen sich die erfindungsgemässen Pigmente als Farbmittel in Tintenstrahldrucktinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem Hot-Melt-Verfahren arbeiten.

[0045] Die erfindungsgemässen Pigmente eignen sich ferner für Kosmetika, wie Nagellacke oder Makeup.

[0046] In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Ein Volumenteil entspricht dem Volumen eines Gewichtsteils Wasser.

BEISPIEL 1a

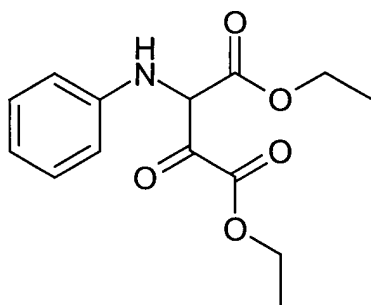
[0047] In 349 Teile Chloressigsäureethylester werden 525 Teile Anilin eingetragen. Das Gemisch wird auf 80°C erhitzt. Nach 20 Minuten springt die Reaktion an, wobei die Temperatur innert einer Stunde auf 120°C steigt. Die Temperatur nimmt langsam wieder ab und stellt sich nach 30 Minuten auf 90°C ein. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang bei 90°C weitergerührt und anschliessend auf 50°C abgekühlt und auf 875 Teile Wasser gegeben. Die Suspension wird abfiltriert und mit 1000 Teilen aus einer Mischung von Alkohol und Wasser in einem Verhältnis von 1:9 nachgewaschen. Das Produkt wird mit Wasser chloridfrei gewaschen, aus Cyclohexan umkristallisiert und bei 20°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 310 Teile weisser Kristalle einer Verbindung der nachstehenden Formel



Ausbeute: 62% Schmelzpunkt: 54,5–55,5°C

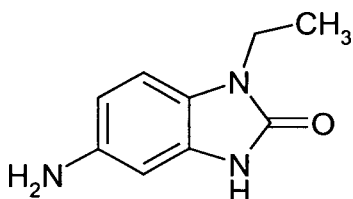
BEISPIEL 1b

[0048] Man löst 35,3 Teile Natriumethanolat in 235 Teilen Ethanol. Man gibt zuerst 69,3 Teile Oxalsäuredietylester und anschliessend 84 Teile des in Beispiel 1a hergestellten Produkts in den Reaktor. Das Gemisch wird anschliessend 24 Stunden lang bei 25°C gerührt. Dann wird Ethanol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird unter kräftigem Rühren mit 352 Teilen Wasser und 33 Teilen Essigsäure versetzt. Zur Extrahierung des Produkts werden 282 Teile Toluol zugesetzt. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase abgetrennt und nochmal mit 282 Teilen Wasser gewaschen. Nach dem Abziehen der Toluolphase verbleiben 118,7 Teile eines roten Öls, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wird.

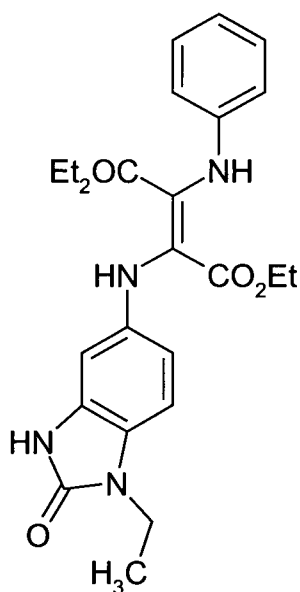
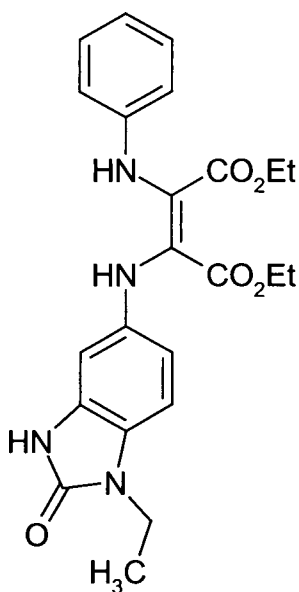


BEISPIEL 1e

[0049] Man löst 110 Teile des in Beispiel 1 b hergestellten Produkts in 335 Teilen Ethanol. Die Lösung wird mit 71,4 Teilen des nachstehenden Amins

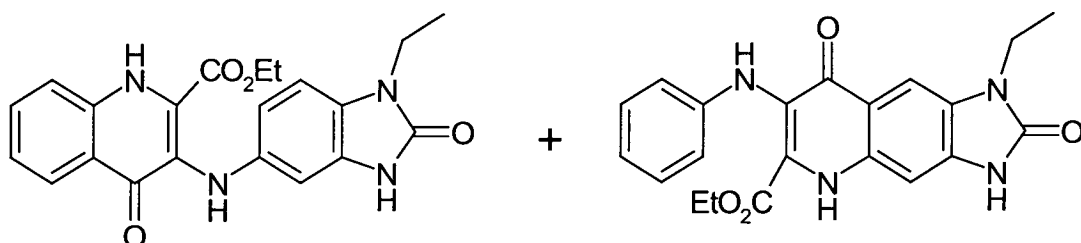


versetzt und anschliessend 6 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend mit einem Eiswasserbad auf 0°C abgekühlt, abfiltriert und mit 50 Teilen Ethanol kalt nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 40°C im Vakuum erhält man 44,2 Teile eines grauen Pulvers als Gemisch von Verbindungen der nachstehenden Formel



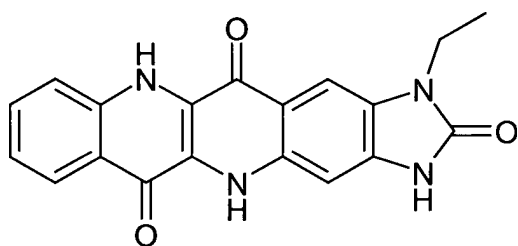
BEISPIEL 1d

[0050] Man suspendiert 22,6 Teile des in Beispiel 1c erhaltenen Produkts in 30 Teilen Dowtherm A und erhitzt auf 85°C, wobei man eine Lösung erhält. Diese Lösung fügt man innert 15 Minuten einem weiteren, schon mit 70 Teilen Dowtherm A beschickten und auf 258°C vorerhitzten Reaktor zu. Das bei der Reaktion entstandene Ethanol wird abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird nach Ende der Zugabe 15 Minuten lang auf 250°C erhitzt und anschliessend auf 25°C abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, zunächst mit 50 Teilen Dowtherm A und anschliessend mit 700 Teilen Hexan gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 16,6 Teile eines braunen Pulvers einer Mischung von Verbindungen der nachstehenden Formel



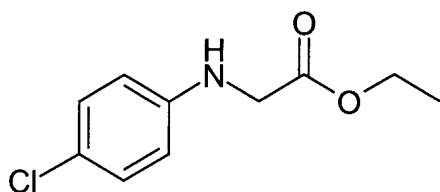
BEISPIEL 1e

[0051] In einem Reaktor werden 16 Teile Polyphosphorsäure (H_3PO_4 -Gehalt 85%) und 1,6 Teile des in Beispiel 1d isolierten Produkts gemischt und allmählich auf 150°C erhitzt und 4 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 60°C abgekühlt und mit 235 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 80°C im Vakuum erhält man 1,2 Teile eines orange Pulvers einer Verbindung der nachstehenden Formel



BEISPIEL 2a

[0052] In 304 Teile Chloressigsäureethylester werden 639,4 Teile p-Chloranilin eingetragen. Das Gemisch wird auf 80°C erhitzt. Nach 20 Minuten springt die Reaktion an, wobei die Temperatur innert einer Stunde auf 115°C steigt. Die Temperatur nimmt langsam wieder ab und stellt sich nach 30 Minuten auf 90°C ein. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang bei 90°C weitergerührt und anschliessend auf 50°C abgekühlt und auf 300 Teile Wasser und 400 Teile Eis gegeben. Die Suspension wird abfiltriert und mit 5000 Teilen Wasser nachgewaschen. Das Produkt wird mit Wasser chloridfrei gewaschen, aus Cyclohexan umkristallisiert und bei 20°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 346,4 Teile weisser Kristalle einer Verbindung der nachstehenden Formel

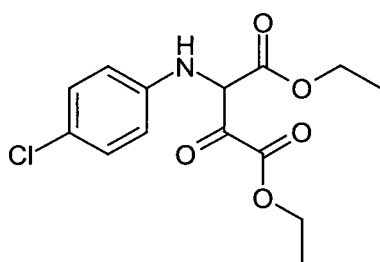


Ausbeute: 67% Schmelzpunkt: 94–95°C

BEISPIEL 2b

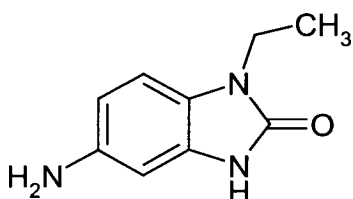
[0053] Man löst 119,3 Teile Natriumethanolat in 800 Teilen Ethanol. Man gibt zuerst 236 Teile Oxalsäurediethylester und anschliessend 341,6 Teile des in Beispiel 2a hergestellten Produkts in den Reaktor. Das Gemisch wird anschliessend 24 Stunden lang bei 25°C gerührt. Dann wird Ethanol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird unter kräftigem Rühren mit 1200 Teilen Wasser und 112 Teilen Essigsäure versetzt. Zur Extrahierung des Produkts werden 960 Teile Toluol zugesetzt. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase

abgetrennt und nochmal mit 320 Teilen Wasser gewaschen. Nach dem Abziehen der Toluolphase verbleiben 500 Teile eines orange Öls, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt wird.

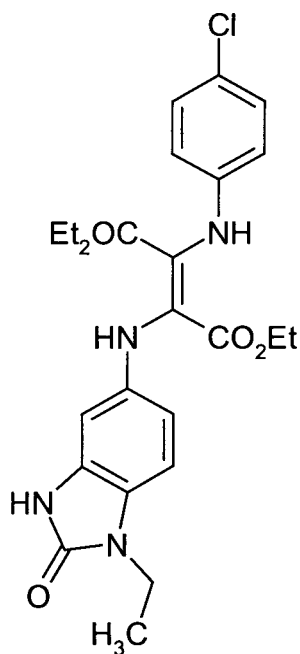
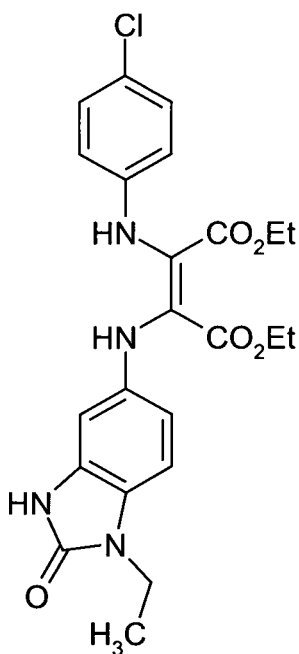


BEISPIEL 2e

[0054] Man löst 487,1 Teile des in Beispiel 2b hergestellten Produkts in 1325 Teilen Ethanol. Die Lösung wird mit 281,4 Teilen des nachstehenden Amins

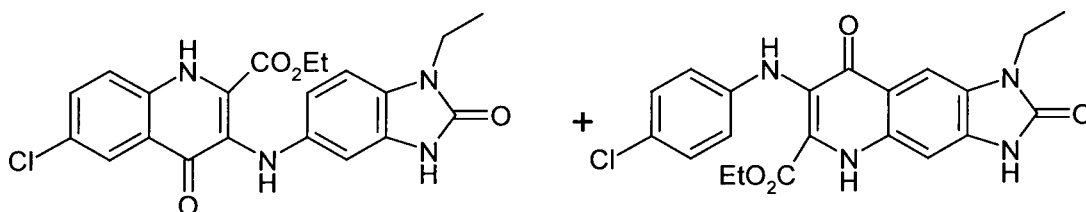


versetzt und anschliessend 6 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend mit einem Eiswasserbad auf 0°C abgekühlt, abfiltriert und mit 1000 Teilen Ethanol kalt nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 40°C im Vakuum erhält man 284,6 Teile eines grauen Pulvers als Gemisch von Verbindungen der nachstehenden Formel



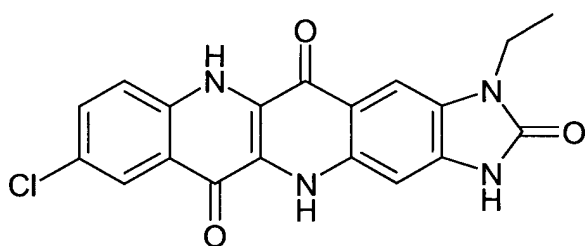
BEISPIEL 2d

[0055] Man suspendiert 100 Teile des in Beispiel 2c erhaltenen Produkts in 1050 Teilen Dowtherm A und erhitzt auf 150°C, wobei man eine Lösung erhält. Diese Lösung fügt man innert 15 Minuten einem weiteren, schon mit 787 Teilen Dowtherm A beschickten und auf 258°C vorehitzten Reaktor zu. Das bei der Reaktion entstandene Ethanol wird abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird nach Ende der Zugabe 15 Minuten lang auf 250°C erhitzt und anschliessend auf 25°C abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, zunächst mit 150 Teilen Dowtherm A und anschliessend mit 800 Teilen Ethanol gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 64 Teile eines braunen Pulvers einer Mischung von Verbindungen der nachstehenden Formel



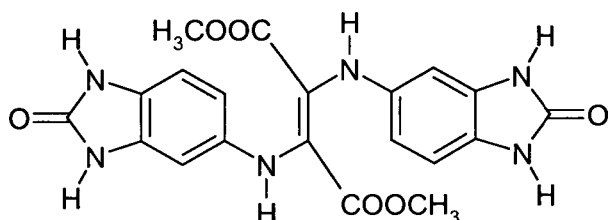
BEISPIEL 2e

[0056] In einem Reaktor werden 470 Teile Polyphosphorsäure (H_3PO_4 -Gehalt 85%) und 47 Teile des in Beispiel 1d isolierten Produkts gemischt und allmählich auf 150°C erhitzt und 4 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf 60°C abgekühlt und mit 235 Teilen Wasser versetzt. Die Suspension wird abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 80°C im Vakuum erhält man 41,6 Teile eines orange Pulvers einer Verbindung der nachstehenden Formel



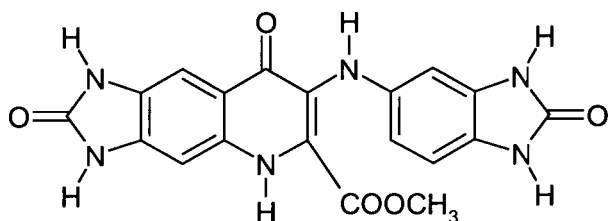
BEISPIEL 3a

[0057] Man suspendiert 103,1 Teile 2,3-Dihydroxyfurnarsäuredimethylester in 371 Teilen Methanol. Man versetzt mit 192,1 Teilen 5-Aminobenzimidazolo-2-on und 5 Teilen konzentrierter Salzsäure. Das Gemisch wird 6 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird auf 5°C abgekühlt und der Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 93,1 Teile einer Verbindung der nachstehenden Formel



BEISPIEL 3b

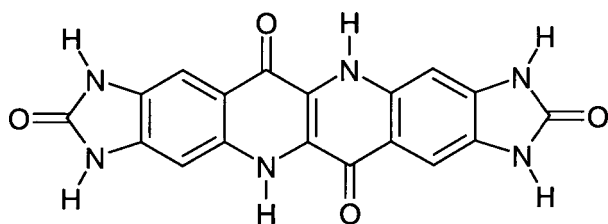
[0058] Man erhitzt 278 Teile einer Mischung von Biphenyl- und Diphenylether zum Sieden und versetzt mit einer Lösung von 93,1 Teilen des Produkts aus Beispiel 3a in 693 Teilen einer Mischung von Biphenyl- und Diphenylether bei 130°C innert 30 Minuten. Das Gemisch wird innert 30 Minuten auf 255°C erhitzt und auf 50°C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 73,7 Teile einer Verbindung der nachstehenden Formel



BEISPIEL 3e

[0059] Zu 535 Teilen Polyphosphorsäure gibt man bei 145 bis 150°C 73,7 Teile des Produkts aus Beispiel 3b und hält 2 Stunden lang bei 145 bis 150°C . Das Gemisch wurde bei 0°C auf 2500 Teile Wasser gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 54,6 Teile

einer Verbindung der nachstehenden Formel



ANWENDUNGSBEISPIEL 1

4 Teile

96 Teilen

50 Teilen

10 Teilen

10 Teilen

des Pigments gemäss der nachstehenden Tabelle werden mit einer Mischung aus einer 60prozentigen Lösung von Co-Aldehyd-Melaminharzlösung in Butanol, Xylol und Ethylenglykolmonoethylether 24 Stunden lang in einer Kugelmühle gemahlen.

[0060] Die dabei erhaltene Dispersion wird auf Aluminiumblech gespritzt, 30 Minuten lang abgelüftet und dann 30 Minuten lang bei 120°C eingebrannt. Man erhält so einen der nachstehenden Tabelle entsprechend gefärbten Film mit sehr guter Migrierbarkeit sowie guter Licht- und Wetterbeständigkeit.

ANWENDUNGSBEISPIEL 2

[0061] Beispiel für die Herstellung einer 0,1%ig gefärbten PVC-Folie (Verschnitt Buntpigment zu Weisspigment 1:5):

16,5 Teile einer Weichmachermischung, bestehend aus gleichen Teilen Dioctylphthalat und Dibutylphthalat, werden mit 0,05 Teilen des Pigments gemäss der nachstehenden Tabelle und 0,25 Teilen Titandioxid gemischt. Dann werden 33,5 Teile Polyvinylchlorid zugegeben.

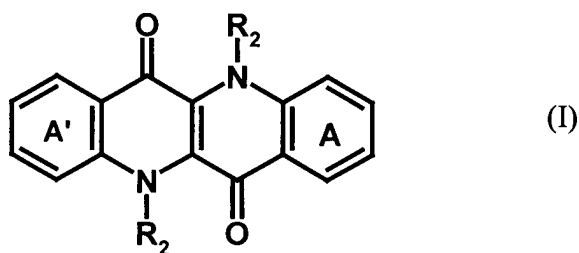
[0062] Das Gemisch wird 10 Minuten lang auf einem Zweiwalzenstuhl mit Friktion gewalzt, wobei sich das bildende Fell mit einem Spatel fortlaufend zerschnitten und zusammengerollt wird. Dabei wird die eine Walze auf einer Temperatur von 40°C und die andere auf einer Temperatur von 140° gehalten. Anschliessend wird das Gemisch als Fell abgezogen und 5 Minuten lang bei 160° zwischen zwei polierten Metallplatten gepresst. So erhält man eine gefärbte PVC-Folie hoher Brillanz mit sehr guter Migrations- und Lichtechtheit.

TABELLE

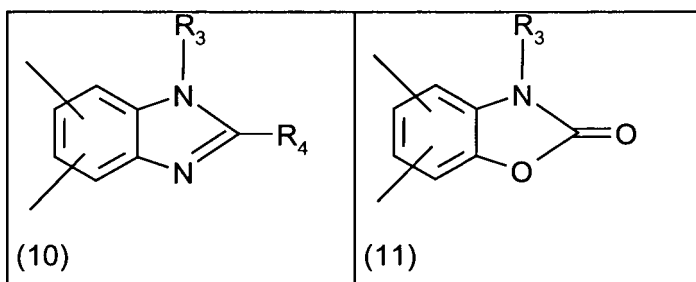
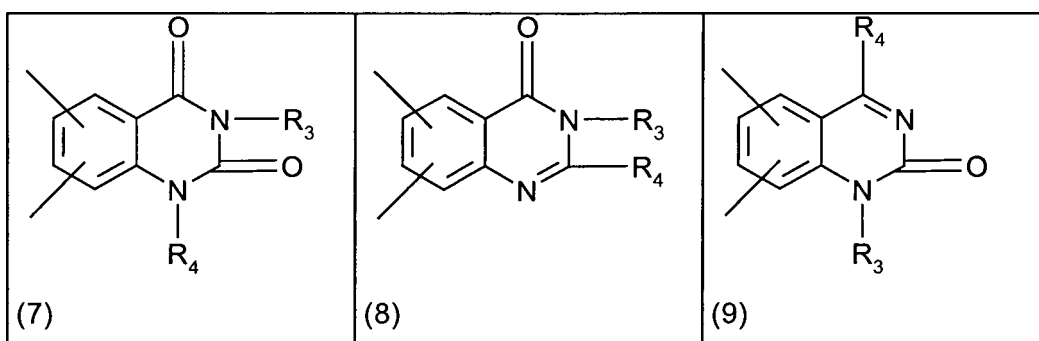
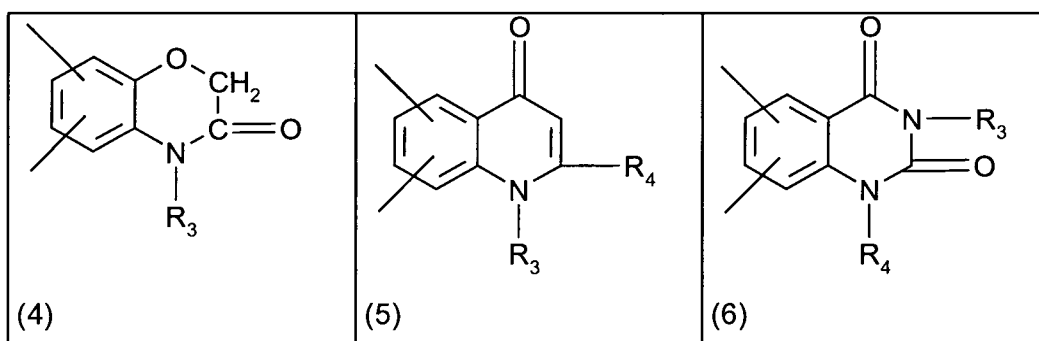
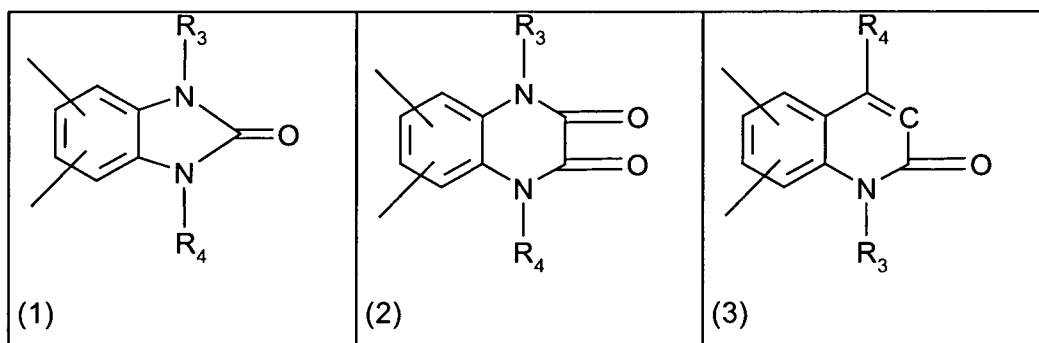
Pigment aus Beispiel	Farbton in Anwendungsbeispiel 1	Farbton in Anwendungsbeispiel 2
1e	orange	orange
2e	orange	orange

Patentansprüche

1. Epindolidionverbindungen der allgemeinen Formel (I)

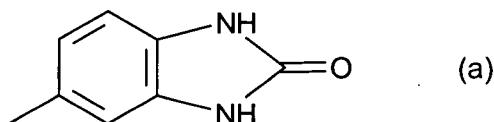


wobei der mit A bezeichnete Kern ein anelliertes heteroaromatisches Ringsystem darstellt, das linear, in 2,3-Stellung, oder angular, in 1,2- oder in 3,4-Stellung, anelliert einen Ring mit den unter den Formelteilen (1) bis (11) ausgewählten Restgliedern enthält:

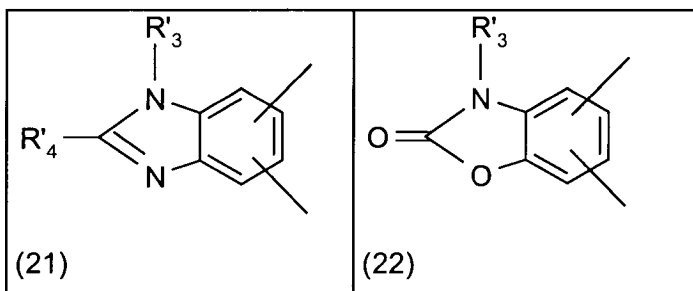
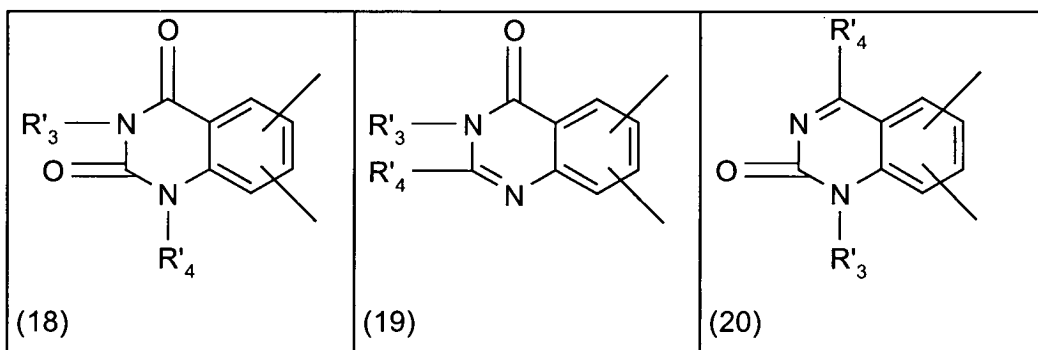
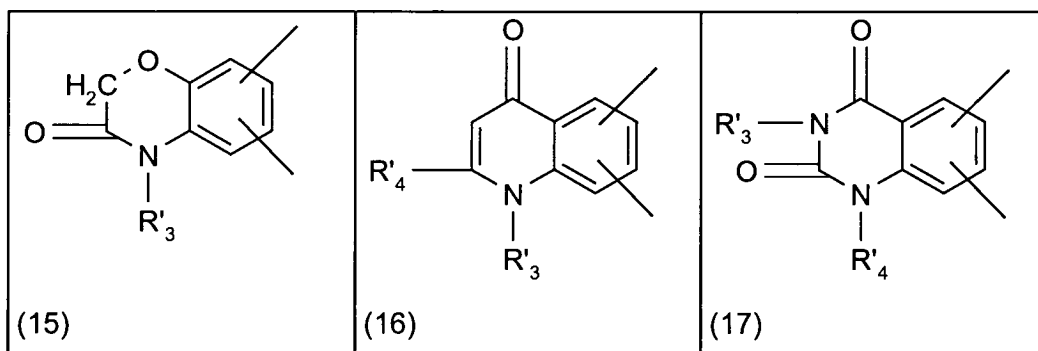
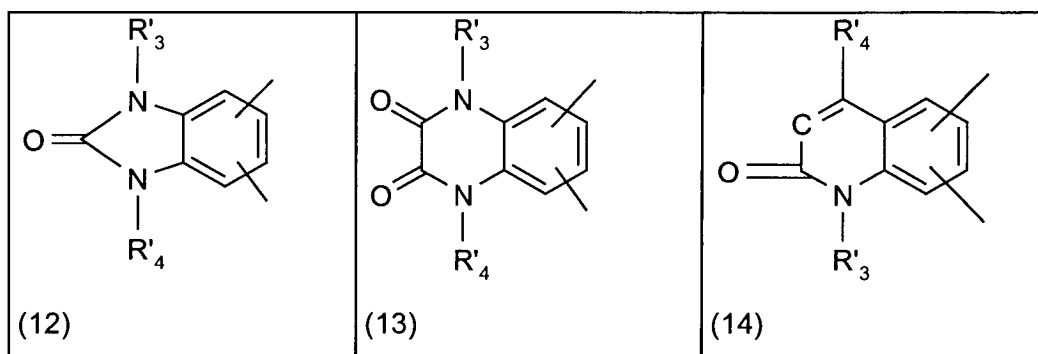


wobei R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-8} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, Benzyl, Benzanilid oder Naphthyl bedeuten, wobei Phenylgruppen ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro-

gruppen, C₁₋₈-Alkyl, Phenyl, -COOR mit R gleich C₁₋₈-Alkyl und C₁₋₂-Alkoxy, bevorzugt Chlor, C₁₋₄-Alkyl, Phenyl oder -COOR mit R gleich C₁₋₈-Alkyl substituiert sein können, oder R₃ und/oder R₄ einen Rest der Formel (a)



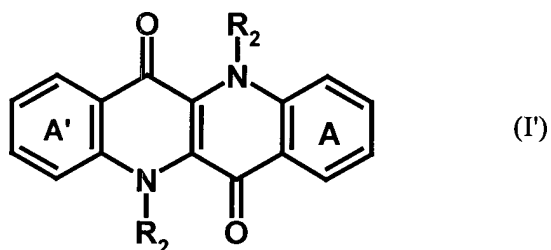
bedeuten, wobei der mit A' bezeichnete Kern einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Ring oder ein anelliertes heteroaromatisches Ringsystem darstellt, das linear, in 2,3-Stellung, oder angular, in 1,2- oder in 3,4-Stellung, anelliert einen Ring mit den unter den Formelteilen (12) bis (22) ausgewählten Restgliedern enthält:



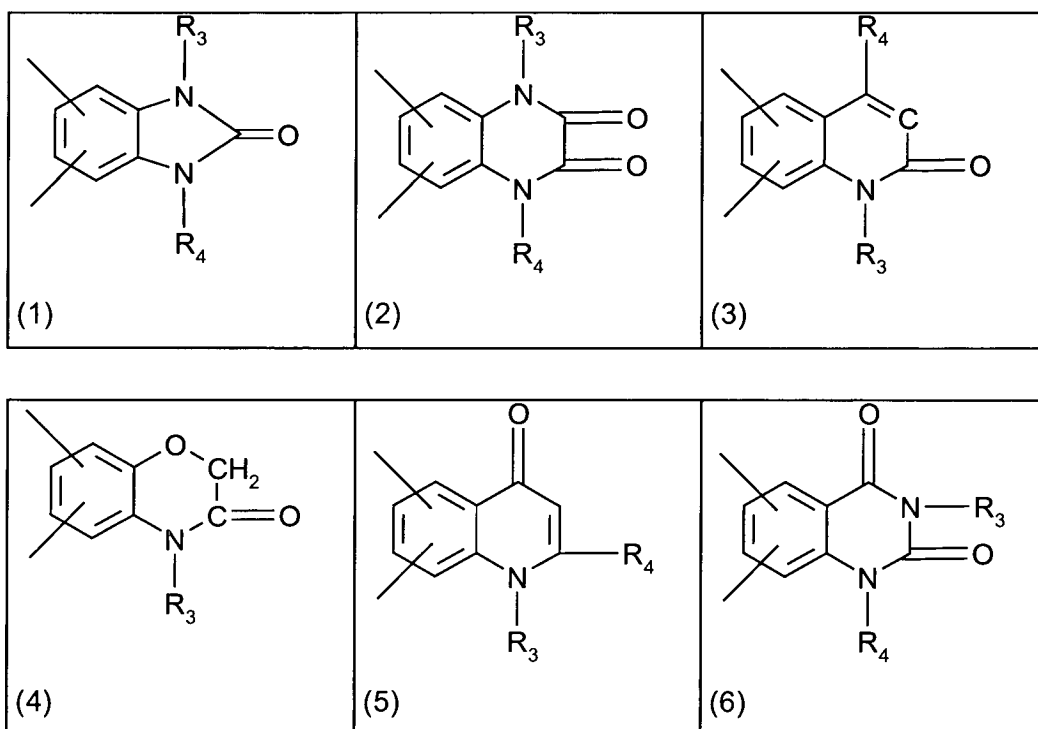
wobei R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₈-Alkyl, C₅₋₆-Cyclo-alkyl, Benzyl, Benzanilid oder

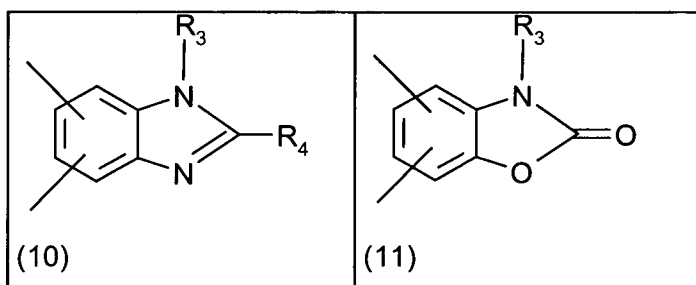
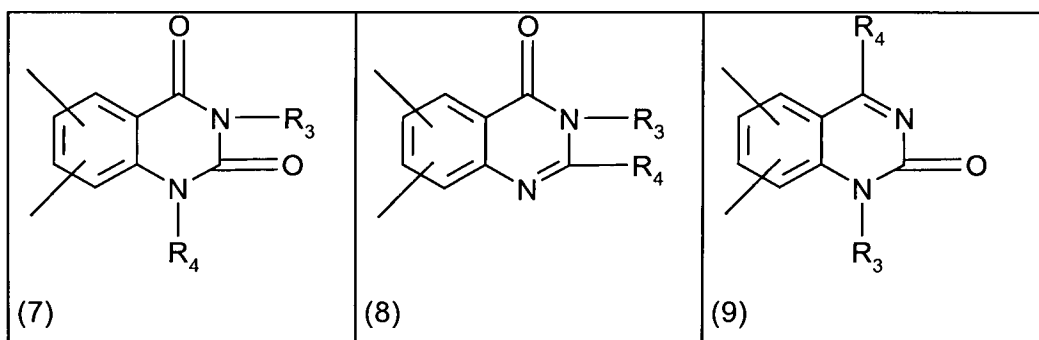
Naphthyl bedeuten, wobei Phenylgruppen ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitrogruppen, C_{1-8} -Alkyl, Phenyl, $-COOR$ mit R gleich C_{1-8} -Alkyl und C_{1-2} -Alkoxy substituiert sein können, und R^2 Wasserstoff, C_{1-12} -Alkyl oder Phenyl oder $-COOR$ mit R gleich C_{1-8} -Alkyl bedeutet.

2. Epindolidionverbindungen der allgemeinen Formel (I')

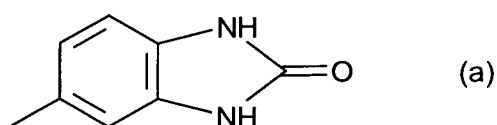


wobei der mit A bezeichnete Kern ein anelliertes heteroaromatisches Ringsystem darstellt, das linear, in 2,3-Stellung, oder angular, in 1,2- oder in 3,4-Stellung, anelliert einen Ring mit den unter den Formelteilen (1) bis (11) ausgewählten Restgliedern enthält:

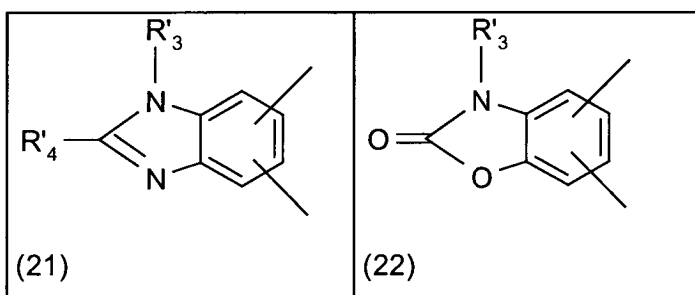
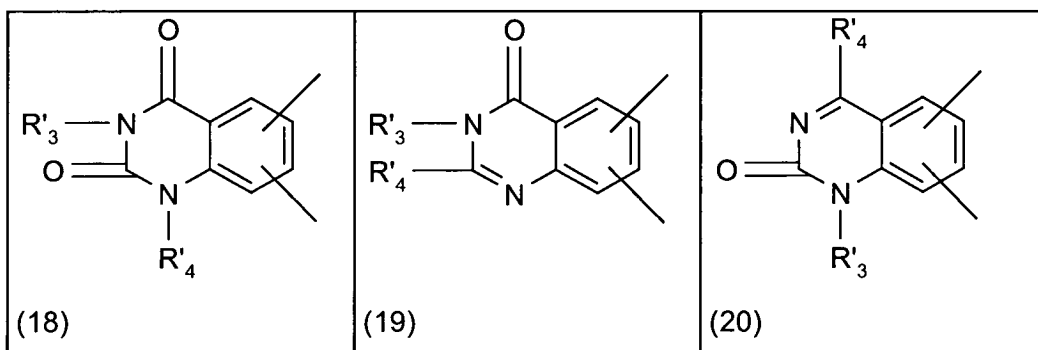
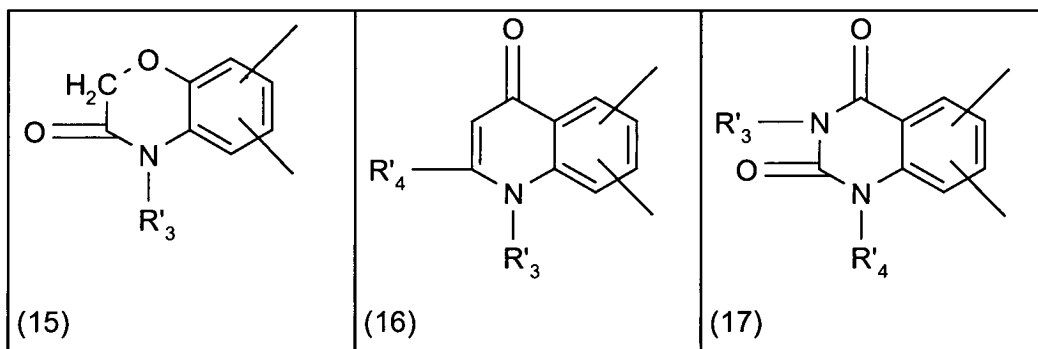
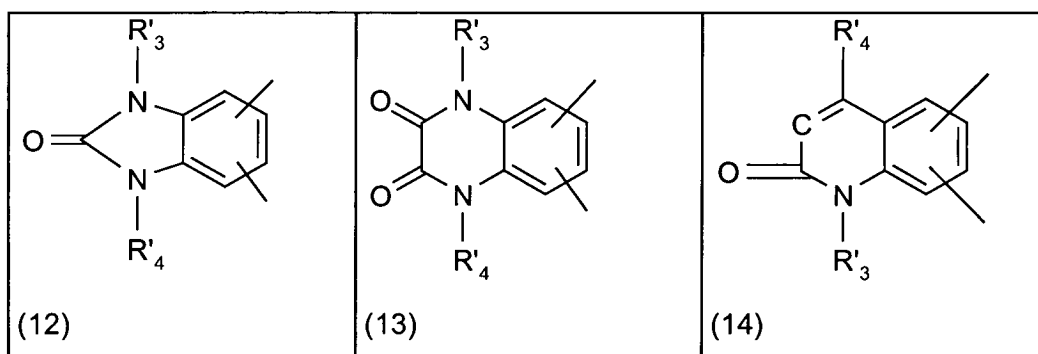




wobei R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_{1-8} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, Benzyl, Benzanilid oder Naphthyl bedeuten, wobei Phenylgruppen ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitrogruppen, C_{1-8} -Alkyl, Phenyl, -COOR mit R gleich C_{1-8} -Alkyl und C_{1-2} -Alkoxy, bevorzugt Chlor, C_{1-4} -Alkyl, Phenyl oder -COOR mit R gleich C_{1-8} -Alkyl substituiert sein können, oder R_3 und/oder R_4 einen Rest der Formel (a)

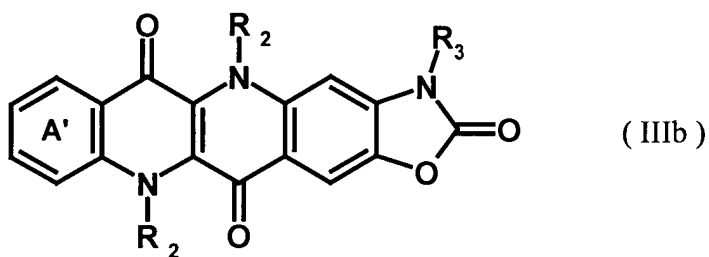
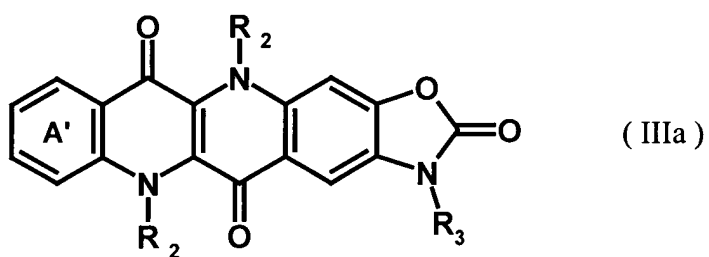
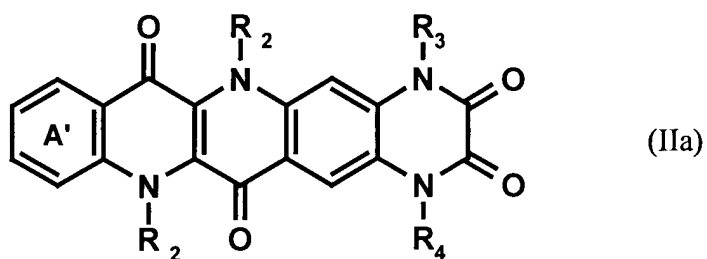
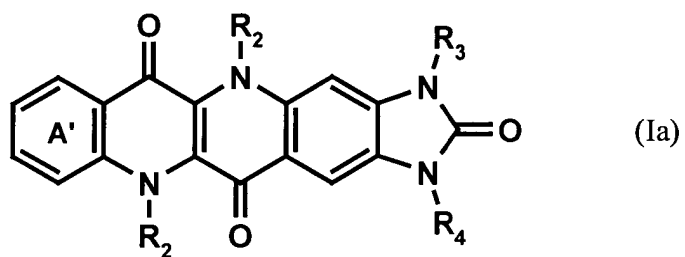


bedeuten, wobei der mit A' bezeichnete Kern einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Ring oder ein anelliertes heteroaromatisches Ringsystem darstellt, das linear, in 2,3-Stellung, oder angular, in 1,2- oder in 3,4-Stellung, anelliert einen Ring mit den unter den Formelteilen (12) bis (22) ausgewählten Restgliedern enthält:



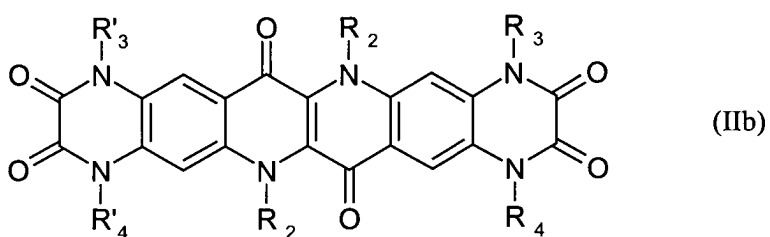
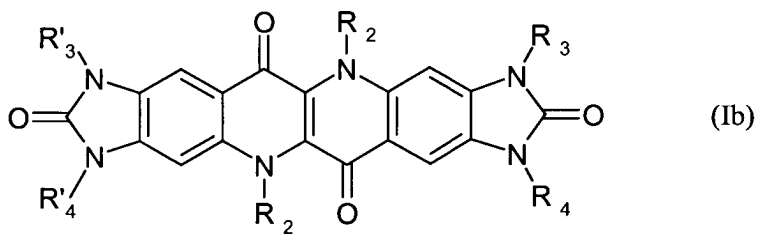
wobei R'_3 und R'_4 unabhängig voneinander C_{1-8} -Alkyl, C_{5-6} -Cycloalkyl, Benzyl, Benzanilid oder Naphthyl bedeuten, wobei Phenylgruppen ein- oder mehrfach durch Reste aus der Gruppe Halogen, Nitrogruppen, C_{1-8} -Alkyl, Phenyl, -COOR mit R gleich C_{1-8} -Alkyl und C_{1-2} -Alkoxy substituiert sein können, und R_2 Wasserstoff, C_{1-12} -Alkyl oder Phenyl oder -COOR mit R gleich C_{1-8} -Alkyl bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 2 gemäß den Formeln (Ia), (IIa), (IIIa) und (IIIb)



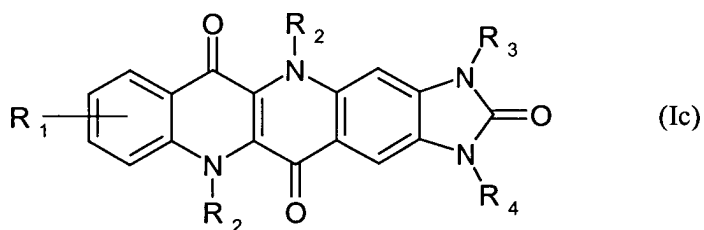
wobei A', R₃ und R₄ die in Anspruch 2 genannte Bedeutung haben.

4. Verbindungen nach Anspruch 3 gemäss der Formel (Ib) und (IIb)



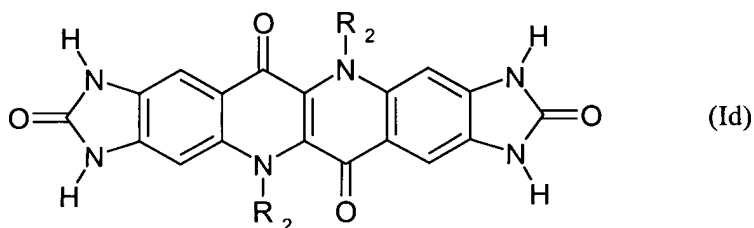
wobei R_3 , R_4 , R'_3 und R'_4 die in Anspruch 2 genannte Bedeutung haben.

5. Verbindungen nach Anspruch 3 gemäss der Formel (Ic)



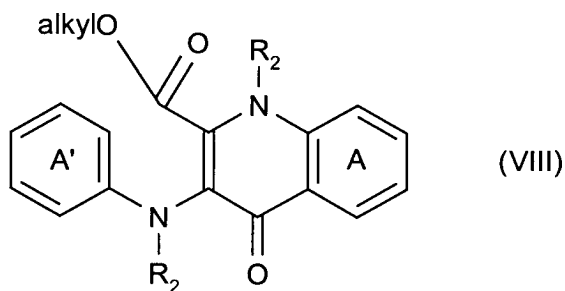
wobei R_2 , R_3 und R_4 die in Anspruch 2 genannte Bedeutung haben und R_1 für Wasserstoff, Halogen oder C_{1-8} -Alkyl steht.

6. Verbindungen nach Anspruch 1 gemäss der Formel (Id)



wobei R_2 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat.

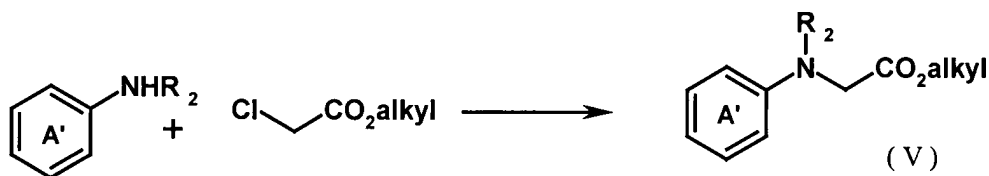
7. Verfahren zur Herstellung von Epindolidionverbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1, bei dem man eine Verbindung der Formel (VIII)



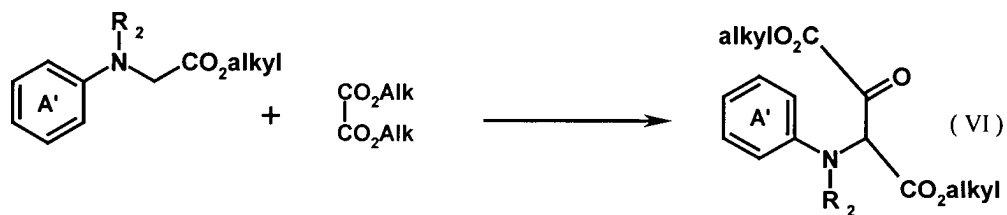
wobei A' , R_2 und A die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, in Polyphosphorsäure oder konzentrierter Schwefelsäure cyclisiert.

8. Verfahren zur Herstellung von Epindolidionverbindungen der Formel (I') gemäss Anspruch 2, gekennzeichnet durch folgenden Reaktionspfad:

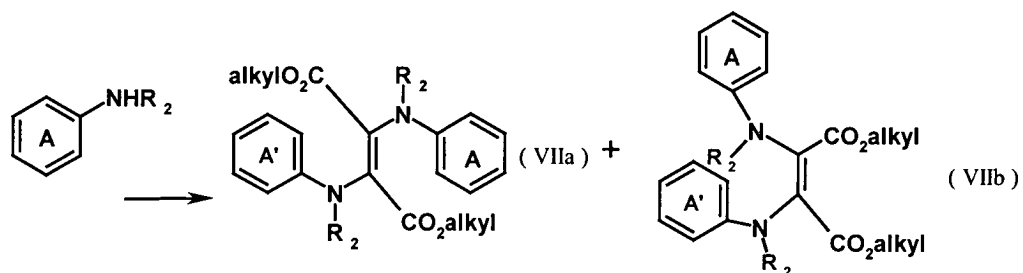
Stufe 1



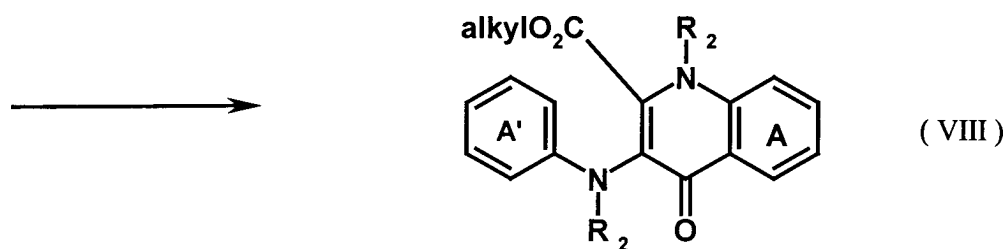
Stufe 2



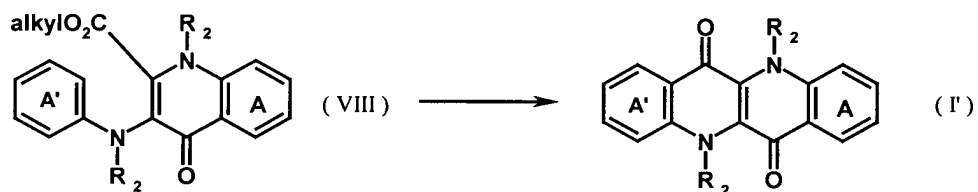
Stufe 3



Stufe 4



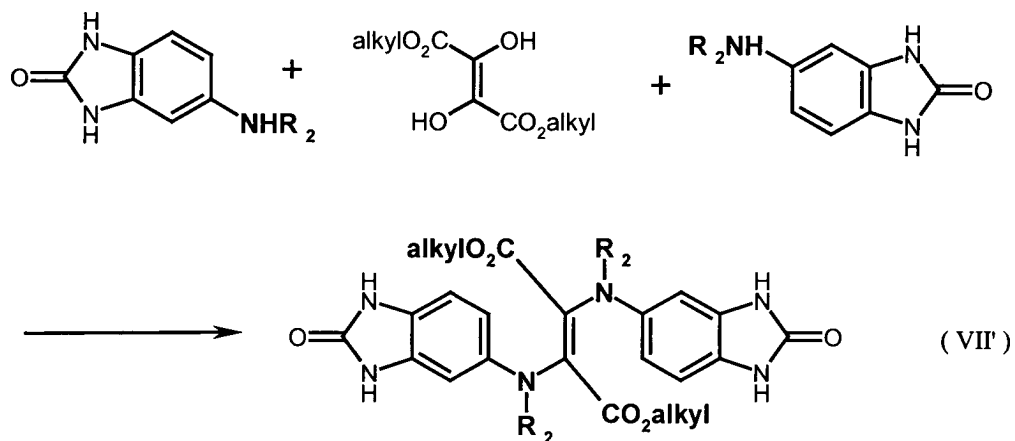
Stufe 5



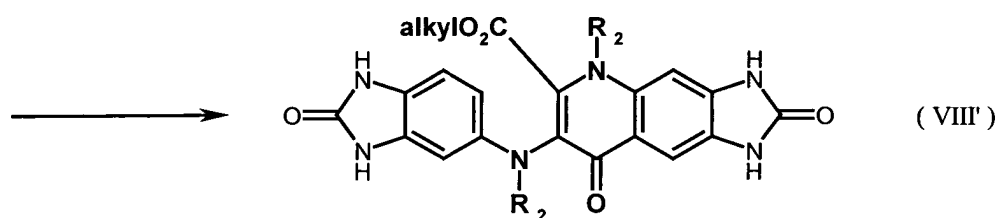
wobei die Kerne A und A' die in Anspruch 2 genannte Bedeutung haben.

9. Verfahren zur Herstellung von Epindolidionverbindungen der Formel (Id) gemäss Anspruch 6, gekennzeichnet durch folgenden Reaktionspfad:

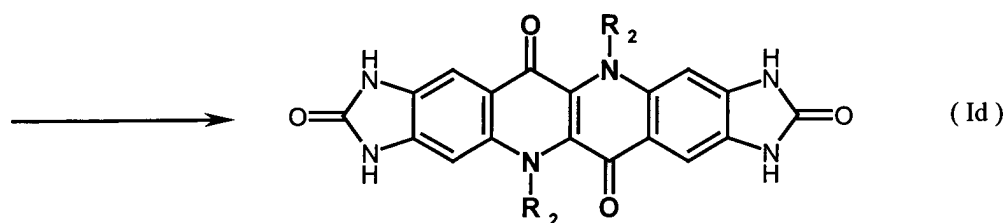
Stufe 1



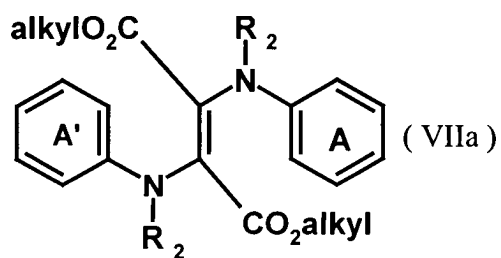
Stufe 2

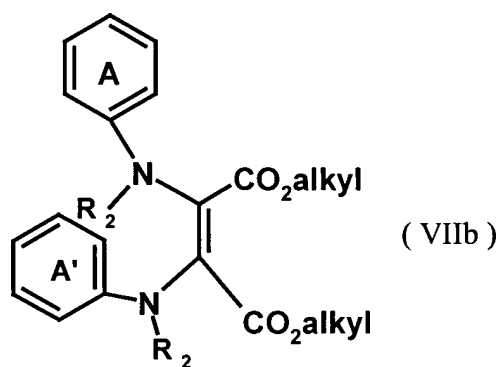


Stufe 3



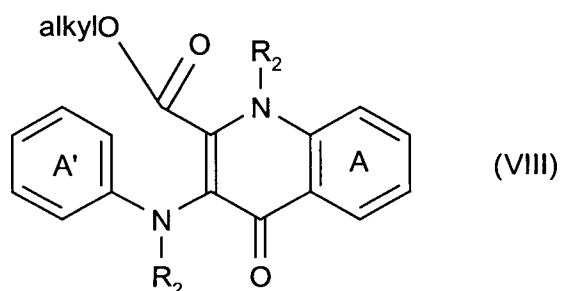
10. Zwischenverbindungen entsprechend den Formeln (VIIa) und (VIIb)





wobei R_2 , A und A' die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

11. Zwischenverbindungen entsprechend der Formel (VIII)



wobei R_2 , A und A' die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

12. Verwendung der Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1 als Pigmente.

13. Verwendung der Verbindungen der Formel (I) gemäss Anspruch 1 als Farbmittel zur Einfärbung von Kunststoffmassen oder Papiermassen, als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, als Farbmittel in Tintenstrahldrucktinten, als Farbmittel in der Lackindustrie, als Farbmittel für den Textildruck oder als Druckfarbe im graphischen Gewerbe, als Farbmittel in Kosmetika.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen