



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 675396 A5

⑤① Int. Cl.⁵: B 41 M 5/30
C 07 D 231/22

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 2355/88

㉓ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 17.06.1988

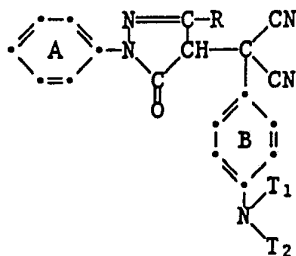
㉔ Patent erteilt: 28.09.1990

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 28.09.1990

㉗ Erfinder:
Juneck, Hans, Prof. Dr., Graz (AT)
Klade, Manfred, Dr., Graz (AT)

⑤④ Chromogene Dicyanmethylenpyrazolinone

⑤⑦ Chromogene Dicyanmethylenpyrazolinone für thermographische Aufzeichnungsverfahren der Formel



(1)

Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy ringsubstituiertes Phenalkyl oder Phenyl oder T₁ und T₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoff einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest bedeuten, und die Ringe A und B, unabhängig voneinander, unsubstituiert oder durch Halogen, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylcarbonyl oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sind.

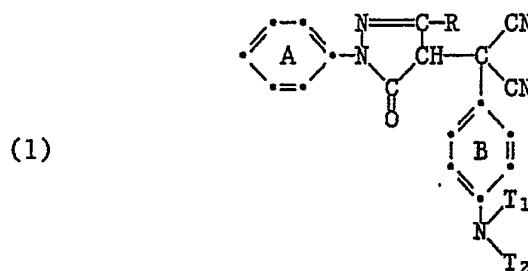
worin R für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder einen heterocyclischen Rest steht,

T₁ und T₂, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft chromogene Dicyanmethylenpyrazolinone sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbbildner in wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien gemäss Anspruch 6.

Die erfindungsgemässen chromogenen Dicyanmethylenpyrazolinone haben die allgemeine Formel



worin R für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder einen heterocyclischen Rest steht,

T₁ und T₂, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy ringsubstituiertes Phenalkyl oder Phenyl oder T₁ und T₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoff einen fünf- oder sechsgliedrigen, vorzugsweise gesättigten, heterocyclischen Rest bedeuten, und die Ringe A und B, unabhängig voneinander, unsubstituiert oder durch Halogen, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylcarbonyl oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sind.

Niederalkyl und Niederalkoxy stellen bei der Definition der Reste der Pyrazolinone solche Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Amyl bzw. Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy oder tert. Amyloxy.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Stellen R, T₁ und T₂ Alkylgruppen dar, so können sie 1 bis 12 C-Atome aufweisen und geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele für solche Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Amyl, n-Hexyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Isooctyl, n-Nonyl, Isononyl oder n-Dodecyl.

Sind die Alkylreste in T₁ und T₂ substituiert, so handelt es sich vor allem um Cyanoalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl jeweils vorzugsweise mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. β-Cyanoethyl, β-Chlorethyl, γ-Chlorpropyl, β-Hydroxyethyl, γ-Hydroxypropyl, β-Methoxyethyl oder β-Ethoxyethyl.

Beispiele für Cycloalkyl in der Bedeutung von T₁ und T₂ sind Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

R, T₁ und T₂ in der Bedeutung von Aralkyl stehen in der Regel für Phenylethyl, Phenylisopropyl oder in erster Linie für Benzyl, während Aryl für R, T₁ und T₂ zweckmässigerweise Naphthyl, Diphenyl und vor allem Phenyl bedeutet. Die Benzyl- und Phenylreste können durch Halogen, Trifluormethyl, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl oder Niederalkylcarbonyl substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten in der Benzyl- und Phenylgruppe der R- und T-Reste sind z.B. Halogen, Cyano, Methyl, Methoxy oder Carbomethoxy. Beispiele für derartige araliphatische bzw. aromatische Reste sind Methylbenzyl, 2,4- oder 2,5-Dimethylbenzyl, Chlorbenzyl, Dichlorbenzyl, Cyanophenyl, Toly, Xyl, Chlorphenyl, Methoxyphenyl oder Carbomethoxyphenyl.

Als heterocyclischer Rest stellt R in erster Linie einen 5- oder 6-gliedrigen, vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff aufweisenden Heterocyclus von aromatischem Charakter dar. Beispiele derartiger Heterocyclus sind Thienyl-, Furyl-, Furfuryl-, Pyrrolyl-, Pyrazoly-, Imidazoly- oder Pyridylreste. Die heteroaromatischen Reste sind zweckmässigerweise über ein Kohlenstoffatom des Heteroringes an den Pyrazolinonring gebunden.

Wenn T₁ und T₂ zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellen, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Morphinol, Thiomorpholino oder Piperazino, wie z.B. Methylpiperazino. Bevorzugte gesättigte heterocyclische Reste für -NT₁T₂ sind Pyrrolidino, Piperidino oder Morphinol.

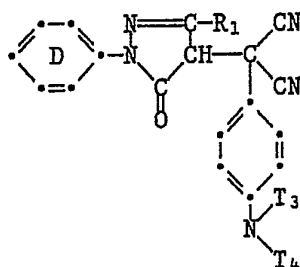
Der Substituent R ist vorzugsweise Niederalkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, oder auch Amino, Hydroxy oder Phenyl.

T₁ und T₂ können identisch oder voneinander verschieden sein. T₁ ist vorzugsweise C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly, Benzyl oder vor allem Niederalkyl wie Methyl, Ethyl oder Butyl. T₂ ist vorzugsweise Wasserstoff, Niederalkyl oder Benzyl und insbesondere Methyl, Ethyl oder Butyl.

Die Benzolringe A und B sind vorzugsweise unsubstituiert. Sie können jedoch 1 bis 4 (vorzugsweise 1 oder 2) Substituenten aufweisen. Bevorzugte Substituenten sind Halogen, Nitro, Niederalkyl (besonders Methyl) oder Niederalkoxy, wie z.B. Methoxy.

Praktisch wichtige Dicyanmethylenpyrazolinone entsprechen der Formel

(2)

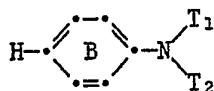


worin R_1 für Amino, Hydroxy, Niederalkyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht, und T_3 Niederalkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl und T_4 Wasserstoff, Niederalkyl oder Benzyl bedeuten und der Ring D unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist.

Unter den Dicyanmethylenpyrazolinonen der Formel (2) sind diejenigen, in denen R_1 Amino oder Niederalkyl, T_3 Niederalkyl und T_4 Wasserstoff oder Niederalkyl bedeuten und der Benzolring D unsubstituiert oder durch Methyl oder Halogen substituiert ist, bevorzugt.

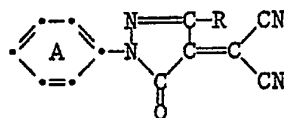
Die erfindungsgemässen Dicyanmethylenpyrazolinone der Formeln (1) und (2) stellen 4'-Aminophenyl-4-(1-phenyl-2-pyrazolin-5-on)-malondinitrilverbindungen dar. Sie werden dadurch hergestellt, dass man ein aromatisches Amin der Formel

(3)



worin B, T_1 und T_2 die angegebene Bedeutung haben, an eine Dicyanmethylenpyrazolinonverbindung der Formel

(4)



worin A und R die angegebene Bedeutung haben, anlagert.

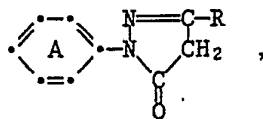
Die Anlagerung wird zweckmässig in protonischen Lösungsmitteln bei einer Temperatur von 20 bis 60°C, vorzugsweise 30 bis 50°C, durchgeführt. Als derartige Lösungsmittel eignen sich niedere Alkanole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Butanol, Ketone wie Aceton, Methylisopropylketon oder Diethylketon sowie Acetonitril, Propionitril, Dimethylformamid und insbesondere Eisessig.

Als aromatische Amine eignen sich insbesondere N-Monoalkyl- oder N,N-Dialkylaniline, wie z.B. N-Methylanilin, N-Ethylanilin, N-Isopropylanilin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dibutylanilin sowie auch N,N-Dibenzylanilin, N-Phenylanilin und N-Phenylpyrrolidin.

Als Dicyanmethylenpyrazolinonverbindungen der Formel (4), die als Ausgangsprodukte eingesetzt werden können, seien insbesondere 4-Dicyanmethylen-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, Smp. 178°C, 4-Dicyanmethylen-3-methyl-1-p-tolyl-2-pyrazolin-5-on, Smp. 145°C, 4-Dicyanmethylen-3-propyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, Smp. 110-112°C, 4-Dicyanmethylen-1,3-diphenyl-2-pyrazolin-5-on, Smp. 162°C und 4-Dicyanmethylen-3-amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on, Smp. 220°C (Zers.) genannt.

Die Ausgangsprodukte der Formel (4) sind neu. Allgemein gesagt, können sie z.B. durch Umsetzung einer Pyrazolinonverbindung der Formel

(5)



worin A und R die angegebene Bedeutung haben, mit Tetracyanethylen zweckmässigerweise in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, wie z.B. Acetonitril, Propionitril oder niedere Alkanole, besonders Ethanol oder Isopropanol und bei einer Temperatur von 20 bis 50°C erhalten werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln (1) und (2) können als Farbbildner in einem thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterial verwendet werden.

Der Farbton des im wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial erhaltenen Druckbildes, kann je nach der Bedeutung von A und R rot, violett oder rostig blau sein und die Farbbilder sind scharf und klar.

Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien werden beispielsweise zum Aufzeichnen von Informationen, z.B. in elektronischen Rechnern, Ferndruckern, Fernschreibern oder in Aufzeichnungsgeräten und Messinstrumenten, wie z.B. Elektrokardiographen, verwendet. Die Bilderzeugung (Markierung) kann auch manuell mit einer erhitzten Feder erfolgen. Eine weitere Einrichtung zur Erzeugung von Markierungen mittels Wärme sind Laserstrahlen.

Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungssysteme enthalten mindestens einen Schichtträger, wie z.B. Papier, synthetisches Papier oder eine Kunstfolie und eine oder mehrere darauf ausgebildete temperaturempfindliche Schichten, welche die Dicyanmethylenpyrazolinonverbindung der Formeln (1) und (2) enthalten.

Vorzugsweise werden zur Herstellung des thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterials schmelzbare, filmbildende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während die Dicyanmethylenpyrazolinonverbindungen der Formeln (1) und (2) in Wasser unlöslich sind. Das Bindemittel sollte in der Lage sein, die Dicyanmethylenpyrazolinonverbindung bei Raumtemperatur zu dispergieren und zu fixieren.

Bei Einwirkung von Wärme erfolgt aus der als Farbbildner auftretenden Dicyanmethylenverbindung die Ablösung eines Protons und eines Cyanidions und bildet sich eine Farbe.

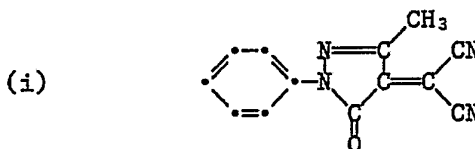
Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z.B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, carboxylierte Butadien-Styrolcopolymerisate, Gelatine, Stärke oder veretherte Maisstärke.

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, Titandioxyd, Zinkoxyd, Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat (z.B. Kreide), Tone oder auch organische Pigmente, wie z.B. Harnstoff-Formaldehyd-polymerisate enthalten. Um zu bewirken, dass nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereichs die Farbe gebildet wird, können Substanzen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Diphenylthioharnstoff, Acetamid, Acetanilid, Benzolsulfanilid, Stearinsäureamid, Phthalsäureanhydrid, Metallstearate, wie z.B. Zinkstearat, Phthalsäurenitril, Dimethylterephthalat oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche die CN-Abspaltung induzieren, zugesetzt werden. Bevorzugt enthalten die thermographischen Aufzeichnungsmaterialien Wachse, z.B. Carnaubawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, Polyethylenwachs, Kondensate höherer Fettsäureamide und Formaldehyde und Kondensate höherer Fettsäuren und Ethylendiamin. Gewünschtenfalls können die Aufzeichnungsmaterialien auch alkalische Materialien, wie z.B. Hydroxyde oder Carbonate von Alkalimetallen oder vorzugsweise offene oder cyclische organische Basen wie Amine, Alkanolamine, Guanidine, Pyridine oder Imidazolderivate enthalten.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die angegebenen Prozentsätze auf das Gewicht und Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1:

a) 1,28 g Tetracyanethylen werden in 20 ml Acetonitril gelöst, auf 40°C erwärmt und unter Rühren 0,87 g 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on langsam zugegeben. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 1 g der Verbindung der Formel

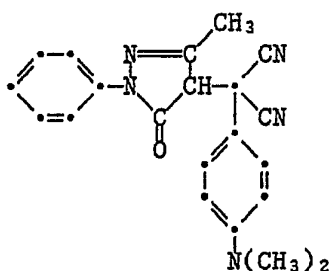


Smp. 178°C.

b) 8,5 mmol 4-Dicyanmethylen-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on der Formel (i) werden zusammen mit 16,0 mmol N,N-Dimethylanilin in 30 ml Eisessig bei Raumtemperatur gerührt, wobei rasch Niederschlagsbildung erfolgt. Man rührt weitere 2 Stunden bei 30–50°C, worauf der Niederschlag abfiltriert und mit Ethanol gewaschen wird. Die Verbindung ist analysenrein.

Man erhält eine farblose Verbindung der Formel

(11)



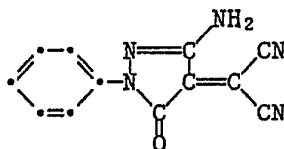
Ausbeute 86% der Theorie. Smp. 160°C.

Eine Lösung dieser Verbindung in Methanol weist ein $\lambda_{\max}$ bei 276 nm auf.

Beispiel 2:

a) 1,75 g 3-Amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on werden mit 1,28 g Tetracyanethylen in 60 ml Ethanol bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt. Alsdann werden 2,2 g des ausgefallenen Niederschlages aus Butanol umkristallisiert. Man erhält eine Verbindung der Formel

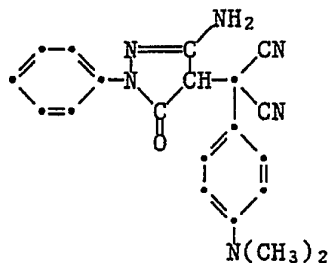
(ii)



Smp. 220°C (Zers.).

b) 8,5 mmol 3-Amino-4-dicyanmethylen-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on der Formel (ii) werden zusammen mit 16,0 mmol N,N-Dimethylanilin in 30 ml Eisessig bei Raumtemperatur gerührt, wobei rasch Entfärbung und Niederschlagsbildung erfolgt. Man rührt weitere 2 Stunden bei 30-50°C, worauf der Niederschlag abfiltriert und mit Essigester gewaschen wird. Die Verbindung ist analysenrein. Man erhält eine farblose Verbindung der Formel

(12)



Ausbeute 80% der Theorie. Smp. 162°C.

Eine Lösung dieser Verbindung in Methanol weist ein $\lambda_{\max}$ bei 275 nm auf.

In der in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Weise werden bei Verwendung der entsprechenden Reaktionskomponenten die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Dicyanmethylenpyrazolinone erhalten.

(13)

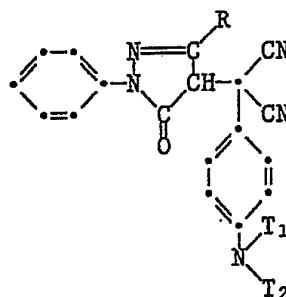


Tabelle 1

Bsp.	R	-NT ₁ T ₂	Smp./°C	Ausbeute in %	λ_{max} (nm) in Methanol
3	CH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	180	99	262
4	CH ₃	-NHC ₂ H ₅	178	89	270
5	NH ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	188	92	270
6	NH ₂	-NHC ₂ H ₅	170	86	270

Beispiel 7:

Zur Herstellung der Dispersion werden
2 g der Dicyanmethylenpyrazolinonverbindung gemäss Beispiel 3,
7 g einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Polyviol V03/1040) und
4 g Wasser
mit Glaskugeln bis zu einer Korngrösse von 2–4 µm gemahlen.

Diese Dispersion wird auf ein Papier mit einem Flächengewicht von 50 g/m² mit einem Rakel aufgetragen. Der Anteil des aufgetragenen Materials beträgt 4 g/m² (Trockengewicht). Beim Entwickeln mit einer Präzisions-Bügelpresse «System BASF» entwickelt sich ab 140–150°C eine intensiv violette Farbe; Kontaktzeit 80 Sekunden.

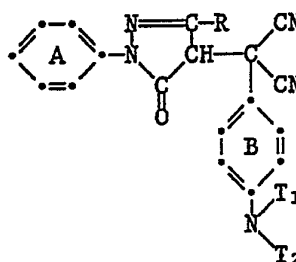
Beispiel 8:

Ersetzt man die in Beispiel 7 beschriebene Verbindung gemäss Beispiel 3 durch 2 g der Dicyanmethylenpyrazolinonverbindung gemäss Beispiel 6 und verfährt im übrigen wie in Beispiel 7 beschrieben, so erhält man ab 140–150°C eine intensiv brombeerrote Färbung.

Patentansprüche

1. Chromogene Dicyanmethylenpyrazolinone der Formel

(1)

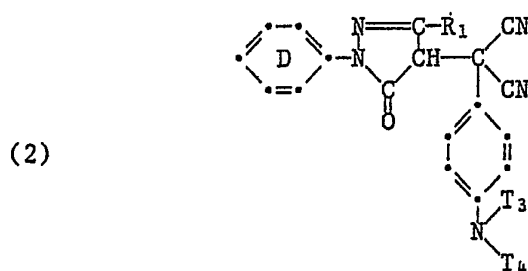


worin R für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder einen heterocyclischen

Rest steht, T₁ und T₂, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano, Niederalkyl oder Niederalkoxy ringsubstituiertes Phenalkyl oder Phenyl oder T₁ und T₂ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoff einen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Rest bedeuten, und die Ringe A und B, unabhängig voneinander, unsubstituiert oder durch Halogen, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylcarbonyl oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sind.

2. Dicyanmethylenpyrazolinone gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) T₁ C₁-C₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl und T₂ Wasserstoff, Niederalkyl oder Benzyl bedeuten.

3. Dicyanmethylenpyrazolinone gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



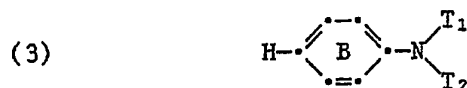
entsprechen, worin R₁ für Amino, Hydroxy, Niederalkyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht, und

T₃ Niederalkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly oder Benzyl und

T₄ Wasserstoff, Niederalkyl oder Benzyl bedeuten und der Ring D unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist.

4. Dicyanmethylenpyrazolinone gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) R₁ Amino oder Niederalkyl, T₃ Niederalkyl und T₄ Wasserstoff oder Niederalkyl bedeuten und der Benzolring D unsubstituiert oder durch Methyl oder Halogen substituiert ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Dicyanmethylenpyrazolinonen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein aromatisches Amin der Formel



worin B, T₁ und T₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, an eine Dicyanmethylenpyrazolinonverbindung der Formel



worin A und R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, anlagert.

6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer darauf befindlichen wärmeempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht eine Dicyanmethylenpyrazolinonverbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 enthält.

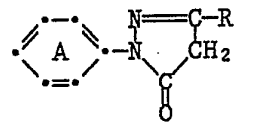
7. Dicyanmethylenpyrazolinone als Zwischenprodukte im Verfahren nach Anspruch 5, welche der Formel



entsprechen, worin R für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl oder einen heterocyclischen Rest steht, und der Benzolring A unsubstituiert oder durch Halogen, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkylcarbonyl oder Niederalkoxycarbonyl substituiert ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Dicyanmethylenpyrazolinonen der Formel (4) gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Pyrazolinonverbindung der Formel

(5)



5

worin A und R die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben, mit Tetracyanethylen umgesetzt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65