



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 10 120 T2 2006.08.17

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 436 296 B1

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C07D 487/04 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 10 120.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP02/09791

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 774 550.4

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/022847

(86) PCT-Anmeldetag: 03.09.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 20.03.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 14.07.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 22.03.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 17.08.2006

(30) Unionspriorität:

01810875 11.09.2001 EP

01811249 20.12.2001 EP

02405223 22.03.2002 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(72) Erfinder:

RUFFIEUX, Vincent, 1723 Marly, CH; MODOUX,  
Florence, 4057 Basel, CH

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DIREKTN HERSTELLUNG VON PYRROL/3,4-C/PYRROLEN

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 eingelebt, 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 vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur direkten Herstellung von Pyrrolo[3,4-c]pyrrolen (DPPs) der Formel (I), Pigmentzusammensetzungen, die diese enthalten, und ihre Verwendung zur Färbung von organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht, wie Kunststoffen (einschließlich Engineering Polymers (EPL)) und Anstrichfarben. Die erhaltenen DPPs der Formel I verfügen gegenüber den kommerziell erhältlichen DPPs über eine höhere Farbechtheit, eine höhere Farbsättigung, eine reinere Schattierung und eine höhere Opazität.

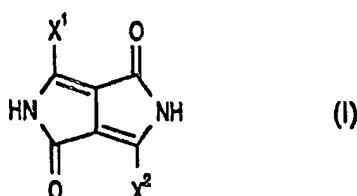
**[0002]** Es ist in der Pigmenttechnik bekannt, daß substituierte Diketopyrrolopyrrolpigmente durch die Umsetzung von einem Mol eines Disuccinats mit zwei Mol eines aromatischen Nitrils oder einem Mol von jeweils zwei unterschiedlichen aromatischen Nitrilen hergestellt werden können. US-Patent Nr. 4,579,949 beschreibt die Umsetzung eines Disuccinats mit aromatischen Nitrilen in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart einer starken Base bei erhöhter Temperatur, und anschließend die Protolyse des resultierenden Salzes. Das Produkt eines solchen Verfahrens, bekannt als rohes Diketopyrrolopyrrol, weist im allgemeinen eine mittlere bis große Teilchengröße auf. Es ist notwendig, die rohen Pigmente mit großer Teilchengröße weiter zu verarbeiten, um die gewünschten Pigmenteigenschaften, wie Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung, Teilchenform oder polymorphe Phase, zu erhalten.

**[0003]** Die Teilchengrößenmanipulation ist daher eine signifikante Technik in der Pigmenttechnologie geworden. Sehr wünschenswerte Pigmente werden traditionell hergestellt, indem die rohen Pigmente einer Vielzahl von Pigmentveredelungsverfahren, ebenso Pigmentkonditionierungsschritte genannt, unterzogen werden, wobei der Zweck der ist, Pigmente mit definierter Teilchengröße mit einer engeren Teilchengrößenverteilung, vorzugsweise in einer einzelnen, homogenen Kristallphase zu erzeugen. Bei den Diketopyrrolopyrrolen werden opake Formen gewöhnlich durch direktes Reifen des protolysierten Pigments in einem Gemisch aus Wasser und mischbarem Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur oder durch Kristallisierung in organischen Lösungsmitteln oder organischen Lösungsmittelgemischen erhalten. Die mechanische Behandlung wie Salzketten in Gegenwart von aprotischen Lösungsmitteln ist ebenso geeignet, um opake DPP-Pigmente zu erhalten.

**[0004]** EP-A-640 602 und EP-A-640 603 beschreiben, daß bestimmte Cyano-substituierte Diketopyrrolopyrrolpigmente in fein partikulärer Form mittels Durchführung des Protonierungsschrittes in Wasser und/oder einem Alkohol in Gegenwart einer Säure in einer Menge, die ausreichend ist, um den pH kleiner als 9 zu halten, und einer Temperatur von größer als 90°C hergestellt werden können. Der Einschluß von Teilchenwachstumsregulatoren während der Synthese von Diketopyrrolopyrrolen wird nicht erwähnt.

**[0005]** US-A-5,738,719 beschreibt, daß, wenn eine geringe Menge eines Cyano-substituierten Diketopyrrolopyrrols vor oder während der Synthese eines Pyrrolopyrrols, das nicht durch Cyano substituiert ist, zugegeben wird, die Kristallwachstumsinhibition sehr überraschend verbessert wird. Folglich ist es möglich, in Abhängigkeit der Bedingungen der Protolyse stark transparente sowie opake Pigmentformen mit besserer Farbechtheit herzustellen, die gegen Umkristallisierung und Wärme besonders resistent sind, und die ebenso zur verzugsfreien Pigmentierung von Polyolefinen sehr geeignet sind.

**[0006]** US-A-6,057,449 offenbart ein Verfahren zur direkten Herstellung von transparenten pigmentären 1,4-Diketopyrrolo-[3,4-c]pyrrolen der Formel (I)



worin  $X^1$  und  $X^2$  jeweils unabhängig voneinander ein isocyclischer oder heterocyclischer aromatischer Rest sind, wobei das Verfahren das Erhitzen eines geeigneten Molverhältnisses eines Disuccinats mit einem Nitril der Formel (II)

$X^1\text{-CN}$  (II)

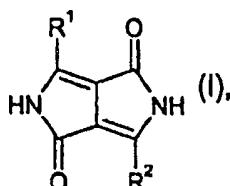
oder der Formel (III)

$X^2\text{-CN}$  (III)

oder mit Gemischen aus diesen Nitrilen in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart einer starken Base und einer wirksamen Menge von ausgewählten Teilchenwachstumsinhibitoren und dann den Erhalt der Verbindung der Formel (I) aus dem Reaktionsprodukt durch Protolyse umfaßt.

**[0007]** Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, ein Verfahren für die direkte Herstellung von opaken pigmentären Diketopyrrolopyrrolen mit einer engeren Teilchengrößenverteilung, einer höheren Farbechtheit, einer höheren Farbsättigung, einer reineren Schattierung und/oder einer höheren Opazität gegenüber den kommerziell erhältlichen DPPs bereitzustellen.

**[0008]** Der Gegenstand ist durch ein Verfahren zur direkten Herstellung von 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrolen der Formel



gelöst worden,

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ein unsubstituierter oder substituierter isocyclischer oder heterocyclischer aromatischer Rest sind, wobei das Verfahren

(a) Erhitzen eines geeigneten Molverhältnisses eines Disuccinats mit einem Nitril der Formel (II)



oder der Formel (III)

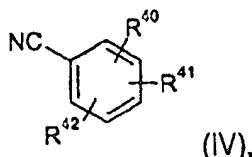


oder mit Gemischen aus den Nitrilen in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart einer starken Base unter Bildung eines Produktes,

(b) Konditionieren des Zwischenkondensationsproduktes, das in Schritt (a) erhalten wurde, in Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem wassermischbaren Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen Säure unter Bildung der Verbindung der Formel (I), und

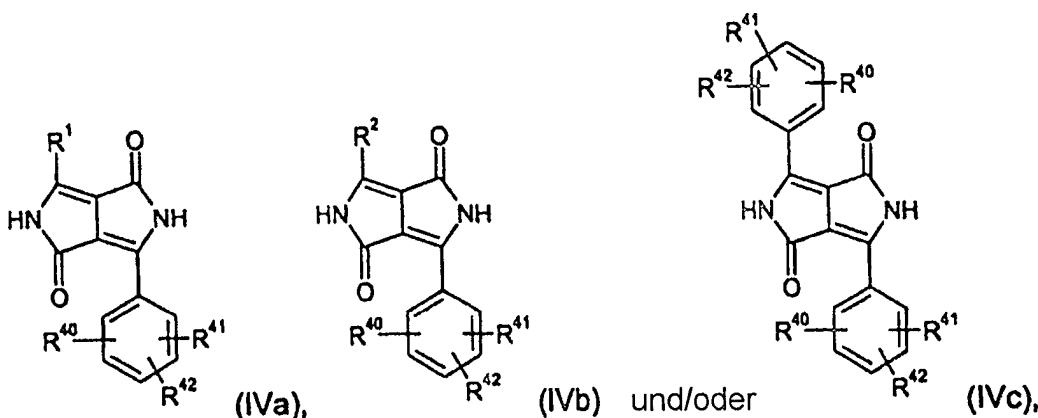
(c) gegebenenfalls Konditionieren des Produktes, das in Schritt (b) erhalten wurde, in einem aprotischen Lösungsmittel umfaßt,

dadurch gekennzeichnet, daß eine Nitrilverbindung der Formel

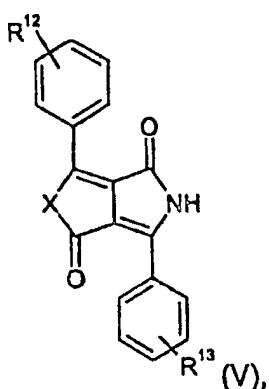


worin R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> und R<sup>42</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>1-10</sub>-Alkoxy oder C<sub>1-10</sub>-Thioalkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, C<sub>6-10</sub>-Arylthio, C<sub>7-10</sub>-Aralkyloxy, C<sub>7-10</sub>-Aralkylthio, Halogen, CN, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, C(O)OR<sup>7</sup> oder SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup> sind;

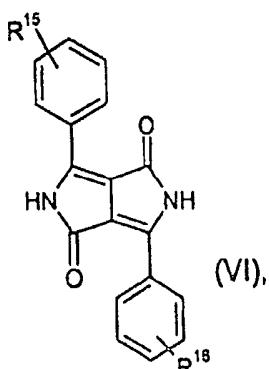
zu Beginn der Synthese zugegeben wird,  
wobei ein Teilchenwachstumsregulator der Formel



erhalten wird, worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> und R<sup>42</sup> wie oben definiert sind, oder ein Teilchenwachstumsregulator in dem Erhitzungsschritt (a), dem Konditionierungsschritt (b) oder (c) zugegeben wird, wobei der Teilchenwachstumsregulator eine Verbindung der Formel



worin X O S oder NR<sup>14</sup> ist, worin R<sup>14</sup> lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl ist; R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>1-10</sub>-Alkoxy oder C<sub>1-10</sub>-Thioalkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, C<sub>6-10</sub>-Arylthio, C<sub>7-10</sub>-Aralkyloxy, C<sub>7-10</sub>-Aralkylthio, Halogen, CN, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, C(O)OR<sup>7</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup> sind; oder eine Verbindung der Formel



ist,

worin R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>1-10</sub>-Alkoxy oder C<sub>1-10</sub>-Thioalkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, C<sub>6-10</sub>-Arylthio, C<sub>7-10</sub>-Aralkyloxy, C<sub>7-10</sub>-Aralkylthio, Halogen, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, C(O)OR<sup>7</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup> sind, worin

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl sind,

R<sup>7</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl ist,

R<sup>9</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryl oder NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> ist, worin

R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl sind.

**[0009]** Das Nitril der Formel IV unterscheidet sich von den Nitrilen der Formel II und III und die DPP-Verbindung der Formel I unterscheidet sich von der DPP-Verbindung der Formel VI.

**[0010]** C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist typischerweise linear oder verzweigt – wo möglich – und Beispiele von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl und 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl und Octadecyl. C<sub>1-10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl und 2-Ethylhexyl, n-Nonyl und Decyl, ist bevorzugt. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl oder tert-Butyl, ist besonders bevorzugt.

**[0011]** Beispiele von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, das linear oder verzweigt sein kann, sind Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isoproxy, n-Butoxy, sec-Butoxy, Isobutoxy, tert-Butoxy, n-Pentoxy, 2-Pentoxy, 3-Pentoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, n-Hexaoxy, n-Heptoxy, n-Octoxy, 1,1,3,3-Tetramethylbutoxy und 2-Ethylhexoxy, wobei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isoproxy, n-Butoxy, sec-Butoxy, Isobutoxy und tert-Butoxy, bevorzugt ist.

**[0012]** Der Ausdruck „C<sub>2-18</sub>-Alkylcarbamoylgruppe“ bedeutet eine Gruppe „-C(O)-NH-C<sub>1-18</sub>-Alkyl“. Der Ausdruck „C<sub>2-18</sub>-Alkoxy carbonylgruppe“ bedeutet eine Gruppe „-C(O)-O-C<sub>1-18</sub>-Alkyl“. Der Ausdruck „C<sub>2-18</sub>-Alkanoylaminogruppe“ bedeutet eine Gruppe „-NH-C(O)-O-C<sub>1-18</sub>-Alkyl“.

**[0013]** Der Ausdruck „C<sub>1-10</sub>-Alkylthiogruppe“ bedeutet dieselben Gruppen wie die „C<sub>1-10</sub>-Alkoxygruppen“, außer daß das Sauerstoffatom der Etherverknüpfung durch ein Schwefelatom ersetzt ist.

**[0014]** Der Ausdruck „C<sub>6-10</sub>-Arylgruppe“ ist typischerweise Phenyl, 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann. Die Ausdrücke „C<sub>6-10</sub>-Aryloxygruppe“ und „C<sub>6-10</sub>-Arylthiogruppe“ bedeuten „C<sub>6-10</sub>-Aryl-O-“ bzw. „C<sub>6-10</sub>-Aryl-S-“.

**[0015]** Der Ausdruck „C<sub>7-10</sub>-Aralkylgruppe“ ist typischerweise Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β-Phenyl-ethyl oder α,α-Dimethylbenzyl. Die Ausdrücke „C<sub>6-10</sub>-Aralkyloxygruppe“ und „C<sub>6-10</sub>-Aralkylthiogruppe“ bedeuten „C<sub>6-10</sub>-Aralkyl-O-“ bzw. „C<sub>6-10</sub>-Aralkyl-S-“.

**[0016]** Der Ausdruck „C<sub>5-10</sub>-Cycloalkylgruppe“ ist typischerweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, das unsubstituiert oder substituiert sein kann.

**[0017]** Die obengenannten Substituenten können durch ein C<sub>1-8</sub>-Alkyl, eine Hydroxylgruppe, eine Mercaptogruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, Halogen, eine Cyanogruppe oder eine Aminogruppe substituiert sein.

**[0018]** Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Chlor.

**[0019]** Das vorliegende Verfahren stellt eine Verbesserung in der Einfachheit und Wirtschaftlichkeit zur Herstellung einer Vielzahl von opaken Diketopyrrolopyrrolpigmenten bereit. Dieser Ansatz beseitigt die Notwendigkeit für mühselige Konditionierungsverfahren, die derzeit in der Pigmentindustrie zur Herstellung von opaken Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrolpigmenten genutzt werden.

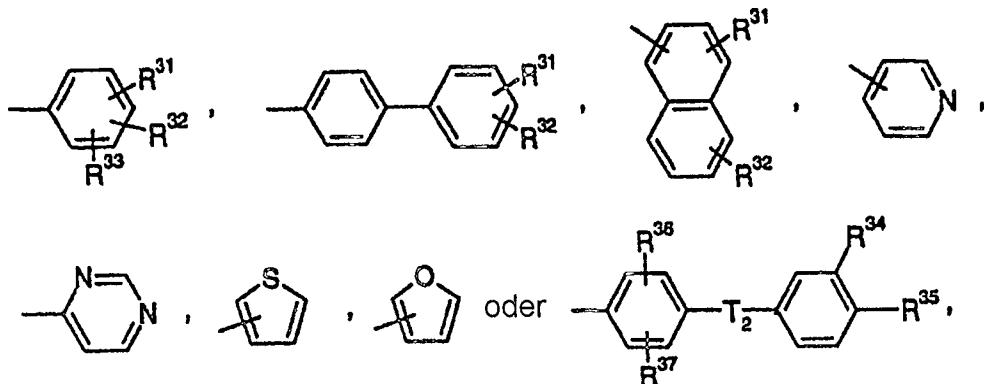
**[0020]** Aufgrund der Gegenwart von Kristallwachstumsregulatoren werden DPP-Teilchen erhalten, die eine höhere Opazität/Deckkraft als kommerzielle Pigmente zeigen, welche ohne Wachstumsregler synthetisiert wurden. Normalerweise wird eine höhere Opazität mit mattem Aussehen, niedriger Farbsättigung, blauem Farbton (bei roten DPP-Pigmenten) und schwacher Farbechtheit in Verbindung gebracht. In dem vorliegenden Fall ist die Schattierungen reiner, der Farbton gelblicher, die Farbsättigung beträchtlich stärker und die Farbechtheit höher als oder zumindest gleich gegenüber den kommerziell erhältlichen DPP-Pigmenten.

**[0021]** Unter den Ausdrücken „direkt“ oder „sofortig“, wenn sie hierin verwendet werden, um ein Vorbehandlungsverfahren für ein Pigmentprodukt zu beschreiben, ist zu verstehen, daß die spezifische Oberfläche des Pigmentproduktes innerhalb des Bereiches liegen wird, der es zur Verwendung als ein Pigment mit speziellen gewünschten Eigenschaften geeignet macht.

**[0022]** Die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können gleich oder verschieden sein, aber sind vorzugsweise identisch. R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> als isocyclische aromatische Reste sind vorzugsweise monocyclische bis tetracyclische Reste, am stärksten bevorzugt monocyclische oder bicyclische Reste, wie Phenyl, Diphenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl und dergleichen. Heterocyclische aromatische Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind vorzugsweise monocyclische bis tricyclische Reste. Diese Reste können vollständig heterocyclisch sein, oder können einen heterocyclischen Ring und einen oder mehrere anellierte Benzolringe enthalten, und die Cyanogruppe kann sowohl mit der heterocyclischen als auch mit der isocyclischen Einheit verbunden sein. Beispiele von heterocyclischen aromatischen

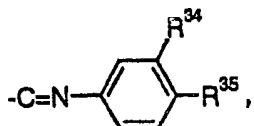
Resten sind Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Furyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Chinolyl, Cumaryl, Benzfuranyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Dibenzfuranyl, Benzothiophenyl, Dibenzothiophenyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Indazolyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl, Cinnolyl, Chinazolyl, Chinoxalyl, Phthalazinyl, Phthalazindionyl, Phthalimidyl, Chromonyl, Naphtholactamyl, Chinolonyl, ortho-Sulfonylbenzimidyl, Maleinimidyl, Naphtharidinyl, Benzimidazolonyl, Benzoxazolonyl, Benzthiazolonyl, Benzthiazothionyl, Chinazolonyl, Chinoxalonyl, Phthalazonyl, Dioxopyrimidinyl, Pyridonyl, Isochinolonyl, Isochinolinyl, Isothiazolyl, Benzisoxazolyl, Benzisothiazolyl, Indazolonyl, Acridonyl, Chinazolindionyl, Chinoxalindionyl, Benzoxazindionyl, Benzoxazinonyl und Naphthalimidyl. Sowohl die isocyclischen als auch die heterocyclischen aromatischen Reste können die üblichen nicht-wasserlöslichmachenden Substituenten enthalten, wie die, die in US-A-6,057,449 beschrieben sind.

**[0023]** Pyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel I, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel



sind,  
worin

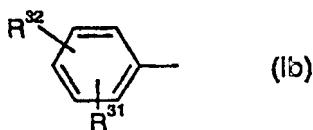
R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup> und R<sup>33</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Carbamoyl, C<sub>2-18</sub>-Alkylcarbamoyl, C<sub>2-18</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>2-18</sub>-Alkanoylamino, Halogen, C<sub>2-24</sub>-Alkyl, C<sub>1-C<sub>6</sub></sub>-Alkoxy, C<sub>1-C<sub>18</sub></sub>-Alkylthio, C<sub>1-C<sub>18</sub></sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1-C<sub>18</sub></sub>-alkyl)amino, -CN, -NO<sub>2</sub>, Phenyl, Trifluormethyl, C<sub>5-C<sub>6</sub></sub>-Cycloalkyl, -C=N-(C<sub>1-C<sub>24</sub></sub>-alkyl),



Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Piperazinyl, Pyrrolyl, Oxazolyl, Benzoxazolyl, Benzothiazolyl, Benzimidazolyl, Morpholinyl, Piperidinyl oder Pyrrolidinyl sind,

T<sub>2</sub>-C(O)-NH-, -C(O)-O-, -NH-C(O)-, insbesondere -CH<sub>2</sub>- , -CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- , -CH=N-, -N=N-, -S-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- oder -NR<sup>38</sup>- ist,

R<sup>34</sup> und R<sup>35</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>1-6</sub>-Alkoxy oder -CN sind, R<sup>36</sup> und R<sup>37</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1-6</sub>-Alkyl sind und R<sup>38</sup> Wasserstoff oder C<sub>1-C<sub>6</sub></sub>-Alkyl ist; sind bevorzugt, und DPPs der Formel I, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel

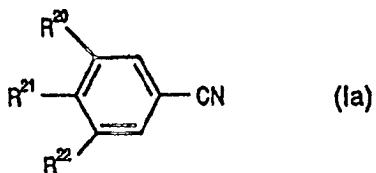


sind,

worin R<sup>31</sup> und R<sup>32</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, tert-Butyl, Chlor, Brom, CN oder Phenyl sind, sind besonders bevorzugt.

**[0024]** Das bevorzugte Ausgangsmaterial, das bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß dieser Erfindung eingesetzt wird, ist ein homogenes Nitril der Formel (II) oder (III). Es ist ebenso bevorzugt, Nitrile der Formel (II) und/oder (III) zu verwenden, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder das Phenyl, das durch ein oder zwei Chloratome, durch eine oder zwei Methylgruppen, durch Methoxy, durch Trifluormethyl, durch Cyano, durch Methoxycarbonyl, durch Methyl, durch tert-Butyl, durch Dimethylamino oder durch Cyanophenyl substituiert ist; Naphthyl, Biphenyl; Pyridyl oder das Pyridyl, das durch Amyloxy substituiert ist; Furyl oder Thienyl sind.

**[0025]** Insbesondere sind die Ausgangsmaterialien, die eingesetzt werden, Nitrile der Formel



worin jedes von R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Carbamoyl, Cyano, Trifluormethyl, C<sub>2-10</sub>-Alkylcarbamoyl, C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>1-10</sub>-Alkoxy, C<sub>1-10</sub>-Alkylmercapto, C<sub>2-10</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>2-10</sub>-Alkanoylamino, C<sub>1-10</sub>-Monoalkylamino, C<sub>1-18</sub>-Dialkylamino, Phenyl oder Phenoxy, Phenylmercapto, Phenoxycarbonyl, Phenylcarbamoyl oder Benzoylamino ist, wobei jedes unsubstituiert oder durch Halogen, C<sub>1-4</sub>-Alkyl oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy substituiert ist, mit der Maßgabe, daß mindestens einer von R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> oder R<sup>22</sup> Wasserstoff ist.

**[0026]** Vorzugsweise sind die Ausgangsmaterialien, die eingesetzt werden, Nitrile der Formel Ia, worin R<sup>20</sup> Wasserstoff ist und sowohl R<sup>21</sup> als auch R<sup>22</sup> Wasserstoff sind, oder einer von R<sup>21</sup> oder R<sup>22</sup> Chlor, Brom, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, Cyano, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy ist, oder Phenyl, Phenoxy, Carbamoyl oder C<sub>1-4</sub>-Alkylcarbamoyl ist, die jeweils unsubstituiert oder durch Chlor oder Methyl substituiert sind, oder Phenylcarbamoyl ist, das unsubstituiert oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiert ist, und der andere Wasserstoff ist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird nur ein Nitril der Formel (II) oder der Formel (III) verwendet.

**[0027]** Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder das Phenyl, das durch ein oder zwei Chloratome, durch eine oder zwei Methylgruppen, durch Methoxy, durch Trifluormethyl, durch Cyano, durch Methoxycarbonyl, durch Methyl, durch tert-Butyl, durch Dimethylamino oder durch Cyanophenyl substituiert ist; Naphthyl, Biphenylyl; Pyridyl oder das Pyridyl, das durch Amyloxy substituiert ist; Furyl oder Thienyl sind, wie Phenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 3-Cyanophenyl, 4-Cyanophenyl, 4-Methoxycarbonylphenyl, 4-Methylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-(para-Cyanophenyl)phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenylyl, 2-Pyridyl, 6-Amyloxy-3-pyridyl, 2-Furyl oder 2-Thienyl.

**[0028]** Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander Phenyl, 3- oder 4-Chlorphenyl, 3- oder 4-Methylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-Biphenylyl, 3- oder 4-Cyanophenyl sind.

**[0029]** Die Disuccinate, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden sollen, umfassen Dialkyl-, Diaryl- oder Monoalkyl-monoarylsuccinate. Die Dialkyl- und Diarylsuccinate können ebenso asymmetrisch sein. Jedoch ist es bevorzugt, symmetrische Disuccinate, am stärksten bevorzugt symmetrische Dialkylsuccinate zu verwenden. Wenn ein Diaryl- oder Monoaryl-monoalkylsuccinat eingesetzt wird, gibt Aryl vorzugsweise Phenyl an, das unsubstituiert oder durch Halogen, wie Chlor, C<sub>1-6</sub>-Alkyl, wie Ethyl, Methyl, Isopropyl oder tert-Butyl, oder C<sub>1-6</sub>-Alkoxy, wie Methoxy oder Ethoxy, substituiert ist. Die bevorzugte Bedeutung von Aryl ist unsubstituiertes Phenyl. Wenn ein Dialkyl- oder Monoalkyl-monoarylsuccinat eingesetzt wird, dann kann Alkyl unverzweigt oder verzweigt, vorzugsweise verzweigt, sein, und kann vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12, stärker bevorzugt 1 bis 8 und stärker bevorzugt 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten. Verzweigtes Alkyl ist vorzugsweise sec- oder tert-Alkyl, beispielsweise Isopropyl, sec-Butyl, tert-Butyl, tert-Amyl und Cyclohexyl.

**[0030]** Beispiele von Disuccinaten sind Dimethylsuccinat, Diethylsuccinat, Dipropylsuccinat, Dibutylsuccinat, Dipentylsuccinat, Dihexylsuccinat, Diheptylsuccinat, Dioctylsuccinat, Diisopropylsuccinat, Di-sec-butylsuccinat, Di-tert-butylsuccinat, Di-tert-amylsuccinat, Di-[1,1-dimethylbutyl]succinat, Di-[1,1,3,3-tetramethylbutyl]succinat, Di-[1,1-dimethylpentyl]succinat, Di-[1-methyl-ethylbutyl]succinat, Di-[1,1-diethylpropyl]succinat, Diphenylsuccinat, Di-[4-methylphenyl]succinat, Di-[4-chlorphenyl]succinat, Monoethyl-monophenylsuccinat und Dicyclohexylsuccinat. Am stärksten bevorzugt ist das Ausgangsdisuccinat Diisopropylsuccinat.

**[0031]** Die Disuccinate und die Nitrile der Formel (II) oder (III) sind bekannte Verbindungen und können durch bekannte Verfahren hergestellt werden.

**[0032]** Typischerweise werden das Nitril und das Disuccinat in stöchiometrischen Anteilen verwendet. Es kann von Vorteil sein, das Nitril, das mit dem Disuccinat umgesetzt werden soll, in mehr als nur stöchiometrischen Anteilen zu verwenden. Es ist herausgefunden worden, daß die Ausbeute des Endproduktes durch die Verwendung eines Überschusses an Nitril gegenüber dem Disuccinat verbessert werden kann, wobei in dem

Fall die optimale Menge gemäß den jeweiligen Reaktanten bestimmt werden muß, und bis zum Zehnfachen der stöchiometrischen Menge, die in bezug auf das Disuccinat erforderlich ist, betragen kann. Es ist normalerweise möglich, überschüssiges Nitril rückzugewinnen. Ein Überschuß an Disuccinat gegenüber dem Nitril kann oftmals einen positiven Einfluß auf die Ausbeute aufweisen, wobei in dem Fall der Überschuß das Zweifache der stöchiometrisch erforderlichen Menge an Disuccinat betragen kann.

**[0033]** Die Umsetzung des Disuccinats mit dem Nitril wird in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt. Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln sind primäre, sekundäre oder tertiäre Alkohole, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, oder Glykole, wie Ethylenglykol oder Diethylenglykol; und ebenso Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, oder Glykolether, wie Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether; sowie dipolare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Benzonitril, Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Nitrobenzol, N-Methylpyrrolidon; aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Benzol, das durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert ist, beispielsweise Toluol, Xylool, Anisol oder Chlorbenzol; oder aromatische heterocyclische Verbindungen, wie Pyridin, Picolin oder Chinolin. Außerdem ist es ebenso möglich, das Nitril der Formel (II) oder (III) gleichzeitig als Lösungsmittel zu verwenden, wenn es in dem Temperaturbereich, in dem die Reaktion stattfindet, flüssig ist. Gemische aus den obigen Lösungsmitteln können ebenso verwendet werden. Es ist günstig, 5 bis 20 Gewichtsteile Lösungsmittel pro 1 Gewichtsteil Reaktanten zu verwenden.

**[0034]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt, einen Alkohol als Lösungsmittel zu verwenden, insbesondere einen sekundären oder tertiären Alkohol. Bevorzugte tertiäre Alkohole sind tert-Butanol und tert-Amylalkohol. Gemische aus diesen bevorzugten Lösungsmitteln mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Toluol oder Xylool, oder Halogensubstituiertem Benzol, wie Chlorbenzol, sind ebenso nützlich.

**[0035]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart einer starken Base durchgeführt. Geeignete starke Basen sind insbesondere die Alkalimetalle selbst, wie Lithium, Natrium oder Kalium, oder Alkalimetallamide, wie Lithiumamid, Natriumamid oder Kaliumamid, oder Alkalimetallhydride, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydrid, oder Erdalkalimetallalkoholate oder Alkalimetallalkoholate, die vorzugsweise aus primären, sekundären oder tertiären aliphatischen Alkoholen stammen, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, beispielsweise Lithiummethylat, Natriummethylat oder Kaliummethylat, oder Lithium-, Natrium- oder Kaliummethylat, Lithium-, Natrium- oder Kalium-n-propylat, Lithium-, Natrium- oder Kaliumisopropylat, Lithium-, Natrium- oder Kalium-n-butylat, Lithium-, Natrium- oder Kalium-sec-butylat, Lithium-, Natrium- oder Kalium-tert-butylat, Lithium-, Natrium- oder Kalium-2-methyl-2-butylat, Lithium-, Natrium- oder Kalium-2-methyl-2-pentylat, Lithium-, Natrium- oder Kalium-3-methyl-3-pentylat, Lithium-, Natrium- oder Kalium-3-ethyl-3-pentylat oder Lithium-, Natrium- oder Kalium-3-ethyl-3-pentylat. Außerdem kann ein Gemisch aus diesen Basen ebenso eingesetzt werden.

**[0036]** Die bevorzugte starke Base ist ein Alkalimetallalkoholat, wobei die Alkalimetalle vorzugsweise Natrium oder Kalium sind, und das Alkoholat vorzugsweise aus einem sekundären oder tertiären Alkohol stammt. Besonders bevorzugte starke Basen sind deshalb beispielsweise Natrium- oder Kaliumisopropylat, Natrium- oder Kalium-sec-butylat, Natrium- oder Kalium-tert-butylat und Natrium- oder Kalium-tert-amylat. Außerdem können die Alkalimetallalkoholate in situ durch die Umsetzung des geeigneten Alkohols mit dem Alkalimetall, Alkalimetallhydrid oder Alkalimetallamid hergestellt werden.

**[0037]** Die starke Base wird in einer Menge von vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 10 mol, am stärksten bevorzugt etwa 1,9 bis etwa 4,0 mol, basierend auf einem Mol Disuccinat, eingesetzt. Obwohl eine stöchiometrische Menge der Base ausreichend sein kann, ist festgestellt worden, daß ein Überschuß an Base eine vorteilhafte Wirkung auf die Ausbeute hat.

**[0038]** Die Regulierung der Teilchengröße der 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel (I) in bezug auf die Teilchengröße ihrer nicht-regulierten Form wird mit dem Einschluß von weniger als 0,1% Teilchenwachstumsregulator in bezug auf das Gewicht der DPP-Verbindung der Formel I spürbar. Das Niveau des Regulators kann bis zu 10 Gew.-% betragen. Obwohl der Teilchenwachstumsregulator in Mengen von größer als 10% vorliegen kann, kann die Verwendung von mehr als dieser Menge die Farbe nachteilig beeinflussen.

**[0039]** Eine Vielzahl von Pigmenten mit variierenden Graden an Teilchengröße und Transparenz erfordern einen Bereich von mehr als 0,1%, beispielsweise 0,2%, bis etwa 10% des Teilchenwachstumsregulators. Ein bevorzugter Bereich des Regulators, der während der Umsetzung des Nitrils mit dem Disuccinat unter Herstellung des pigmentären 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrols der Formel (I) und/oder des Konditionierungsschrittes

eingeführt wird, ist die minimale Menge, die notwendig ist, um ein pigmentäres 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol bis zu etwa 10 Gew.-% des Teilchenwachstumsregulators, beispielsweise 0,1 bis zu etwa 10 Gew.-%, direkt herzustellen. Der bevorzugte Bereich an Teilchenwachstumsregulator beträgt 0,5 bis 4 Gew.-%, der am stärksten bevorzugte Bereich beträgt 0,5 bis 2 Gew.-%.

**[0040]** Die Oberfläche des 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol-Produktes bezieht sich direkt auf die Menge des Teilchenwachstumsregulators, der während der Umsetzung vorliegt, und ist umgekehrt proportional zur Teilchengröße. Daher wird sich die Oberfläche des Produktes erhöhen, wenn sich die Menge des Teilchenwachstumsregulators erhöht. Damit die 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel (I) für die direkte Verwendung als Pigment geeignet sind, sollte die Oberfläche des Reaktionsproduktes mindestens 15 m<sup>2</sup>/Gramm, beispielsweise in dem Bereich von etwa 15 bis etwa 50 m<sup>2</sup>/Gramm, vorzugsweise etwa 20 bis 50 m<sup>2</sup>/Gramm betragen. Die Oberfläche kann durch Stickstoffabsorption oder ein anderes geeignetes Verfahren gemessen werden.

**[0041]** Eine bevorzugte Ausführungsform ist, den Reaktionskessel mit dem Nitril und der Base zu beschicken und dann das Disuccinat in dem Bereich der Reaktionstemperatur zuzugeben, wobei die Zugabereihenfolge eine besonders vorteilhafte Wirkung auf die Ausbeute hat. Es ist ebenso möglich, das Disuccinat und das Nitril gleichzeitig zu der Base zu geben. Das erfindungsgemäße Verfahren kann nicht nur in einer diskontinuierlichen Weise, sondern ebenso kontinuierlich durchgeführt werden.

**[0042]** Es kann insbesondere, wenn Disuccinate verwendet werden, die Alkylreste und Alkoholate enthalten, welche aus niederen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder tert-Butanol stammen, notwendig sein, den niederen Alkohol, der während der Umsetzung gebildet wurde, aus dem Reaktionsmedium kontinuierlich zu entfernen, um höhere Ausbeuten zu erhalten.

**[0043]** Wenn ein Alkohol als Lösungsmittel und ein Alkoholat als Base verwendet wird, kann es nachweislich vorteilhaft sein, einen Alkohol und ein Alkoholat mit denselben Alkyleinheiten auszuwählen. Es kann ebenso vorteilhaft sein, wenn das Disuccinat außerdem diese Alkylgruppen enthält.

**[0044]** Der Ausdruck „Regulieren des Kristallwachstums“ bezieht sich auf die Kontrolle der Synthese von Pigmentteilchen, damit sie eine geeignete Pigmentgröße und/oder eine enge Teilchengrößenverteilung aufweisen, sowie das Lenken des Wachstums der Kristalle zur Erzeugung von Teilchen mit einer speziell gewünschten Form, wie Plättchen, Nadel, würfelförmig, Blättchen, prismenförmig und andere geometrische Formen, und/oder mit einer speziell gewünschten Rheologie. Folglich ermöglicht die bessere Kontrolle des Kristallwachstums das Gewinnen von Proben mit einer engeren Teilchengrößenverteilung und/oder einer besseren Kristallform, oder beides zusammen. Die Wirkung kann durch die chemische Struktur des organischen Pigments, die Wahl der Reaktionsmedien und die Konzentration und chemische Struktur des erfindungsgemäßen Teilchenwachstumsregulators beeinflußt werden.

**[0045]** Der Konditionierungsschritt a) wird in Wasser, das 0,0 bis 100,0%, vorzugsweise 20,0 bis 50,0% eines wassermischbaren Lösungsmittels enthält, bei einer Konditionierungstemperatur von 1°C bis Rückflußtemperatur, vorzugsweise nahe der Rückflußtemperatur, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen Säure durchgeführt.

**[0046]** Im allgemeinen werden wassermischbare Lösungsmittel aus wassermischbaren Alkoholen, Polyolen, Nitrilen, organischen Säuren, Amiden, Estern, Ethern, Ketonen, Aminen oder einem Gemisch aus diesen Lösungsmitteln ausgewählt. Besonders geeignete wassermischbare Lösungsmittel umfassen Alkohole, insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkylalkohole, wie Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol, Polyole, wie Glykole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Ether, wie Glykolether, wie Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Diethylenglykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether, Tetrahydrofuran (THF) und Dioxan, organische Säuren, wie Essigsäure, Ketone, wie Aceton, Amine, wie Mono-, Di- oder Trialkylamine, wie Propylamin, Isopropylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Bis(1-methyl)propylamin, 1,1-Dimethylethylamin und 2-Ethylhexylamin, aromatische Amine, wie Anilin, Toluidin oder Phenyldiamin, und Gemische hiervon.

**[0047]** Geeignete anorganische Säuren sind Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure.

**[0048]** Der Konditionierungsschritt b) wird in einem aprotischen, wassermischbaren Lösungsmittel in Gegenwart von 0,0 bis 99,0% Wasser oder in nicht-mischbaren Lösungsmitteln mit hohem Siedepunkt oder Gemischen hiervon bei einer Konditionierungstemperatur von 1°C bis zum Siedepunkt, am stärksten bevorzugt 10 bis 20°C unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels, durchgeführt.

**[0049]** Geeignete aprotische, wassermischbare Lösungsmittel umfassen Acetonitril, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), gamma-Butyrolacton, Dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-Dimethylacetamid (DMA), N,N-Dimethylformamid (DMF) und Gemische hiervon. Nicht-mischbare Lösungsmittel umfassen Diphenylether, wie Dowtherm® E, nicht-mischbare Alkohole, wie Pentanol, Hexanol und Heptanol, nicht-mischbare aromatische Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol, o-Dichlorbenzol, nicht-mischbare Ketone, nicht-mischbare Ether und cyclische Ether, nicht-mischbare Amine und aromatische Amine, nicht-mischbare Amide und Ester und Gemische hiervon.

**[0050]** Der Teilchenwachstumsregulator der Formel V oder VI kann in dem Erhitzungsschritt (a), dem Konditionierungsschritt (b) oder dem Konditionierungsschritt (c) zugegeben werden.

**[0051]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachstehend ausführlicher auf der Grundlage bevorzugter Ausführungsformen erläutert:

Verfahren A-1:

**[0052]** Die Synthese der DPPs der Formel I wird in Gegenwart von 0,1 bis 20,0%, vorzugsweise 0,5 bis 5,0% Benzonitrilderivat der Formel IV durchgeführt, wobei das Benzonitrilderivat zu Beginn der Synthese zugeben wird. Das heißt, das Nitril der Formel IV wird beispielsweise in den Reaktionskessel mit den Nitrilen der Formel II und III und der Base beschickt, und dann wird das Disuccinat zugegeben oder das Nitril der Formel IV wird gleichzeitig mit dem Disuccinat und dem Nitril zu der Base gegeben.

**[0053]** Die Konditionierung wird in Wasser, das 0,0 bis 100,0%, vorzugsweise 20,0 bis 50,0% eines wassermischbaren Lösungsmittels enthält, bei einer Konditionierungstemperatur von 1°C bis Rückflußtemperatur, vorzugsweise nahe Rückflußtemperatur, durchgeführt.

Verfahren A-2:

**[0054]** Die Synthese der DPPs der Formel I wird in Gegenwart von 0,1 bis 20,0%, vorzugsweise 0,25 bis 2,0% DPP-Derivat der Formel V oder VI durchgeführt, wobei das DPP-Derivat vorzugsweise zu Beginn oder am Ende der DPP-Synthese, noch vor der Konditionierung zugegeben wird. Die Konditionierung wird in Wasser, das 0,0 bis 100,0%, vorzugsweise 20,0 bis 50,0% eines wassermischbaren Lösungsmittels enthält, bei einer Konditionierungstemperatur von 1°C bis Rückflußtemperatur, vorzugsweise nahe Rückflußtemperatur, durchgeführt.

Verfahren B-1:

**[0055]** Die Synthese der DPPs der Formel I wird in Gegenwart von 0,1 bis 20,0%, vorzugsweise 0,5 bis 5,0% Nitril der Formel IV durchgeführt, wobei das Nitril vorzugsweise zu Beginn der Synthese zugegeben wird.

**[0056]** Die erste Konditionierung wird in Wasser, das 0,0 bis 100,0%, vorzugsweise 20,0 bis 50,0% eines wassermischbaren Lösungsmittels enthält, bei einer Konditionierungstemperatur von 1°C bis Rückflußtemperatur, vorzugsweise 0 bis 40°C, gegebenenfalls in Gegenwart von 1,0 bis 99,0%, vorzugsweise 5,0 bis 20,0% einer anorganischen Säure durchgeführt.

**[0057]** Geeignete anorganische Säuren umfassen Salz-, Phosphor- und insbesondere Schwefelsäure.

**[0058]** Die zweite Konditionierung wird in einem aprotischen, wassermischbaren Lösungsmittel in Gegenwart von 0,0 bis 99,0% Wasser bei einer Konditionierungstemperatur von 1°C bis zum Siedepunkt, am stärksten bevorzugt 10 bis 20°C unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels, oder in einem nicht-mischbaren Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt bei einer Konditionierungstemperatur von Raumtemperatur bis Siedepunkt, vorzugsweise 10 bis 20°C unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels, durchgeführt.

Verfahren B-2:

**[0059]** Die Synthese der DPPs der Formel I wird in Gegenwart von 0,1 bis 20,0%, vorzugsweise 0,25 bis 2,0% DPP-Derivaten der Formel V oder VI durchgeführt, wobei die DPP-Derivate der Formel V oder VI zu Beginn oder am Ende der DPP-Synthese, noch vor der ersten Konditionierung zugegeben werden.

**[0060]** Die erste Konditionierung wird in Wasser, das 0,0 bis 100,0%, vorzugsweise 20,0 bis 50,0% eines wassermischbaren Lösungsmittels enthält, bei einer Konditionierungstemperatur von 1°C bis Rückflußtemperatur,

vorzugsweise 0 bis 40°C, gegebenenfalls in Gegenwart von 1,0 bis 99,0%, vorzugsweise 5,0 bis 20,0%, anorganischer Säure durchgeführt.

**[0061]** Die zweite Konditionierung wird in einem aprotischen, wassermischbaren Lösungsmittel in Gegenwart von 0,0 bis 99,0% Wasser bei einer Konditionierungsstemperatur von 1°C bis Siedepunkt, am stärksten bevorzugt 10 bis 20°C unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels, oder in einem nicht-mischbaren Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt bei einer Konditionierungsstemperatur von Raumtemperatur bis Siedepunkt, vorzugsweise 10 bis 20°C unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels, durchgeführt.

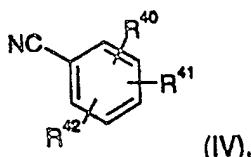
Verfahren C:

**[0062]** Die Synthese der DPPs der Formel I wird ohne die Zugabe eines Kristallwachstumsdirektors der Formel IVa, IVb, IVc, V oder VI durchgeführt.

**[0063]** Die erste Konditionierung wird in Wasser, das 0,0 bis 100,0%, vorzugsweise 20,0 bis 50,0% eines wassermischbaren Lösungsmittels enthält, bei einer Konditionierungsstemperatur von 1°C bis Rückflußtemperatur, vorzugsweise 1 bis 40°C, gegebenenfalls in Gegenwart von 1,0 bis 99,0%, vorzugsweise 5,0 bis 20,0%, anorganischer Säure durchgeführt.

**[0064]** Die zweite Konditionierung wird in einem aprotischen, wassermischbaren Lösungsmittel in Gegenwart von 0,0 bis 99,0% Wasser bei einer Konditionierungsstemperatur von 1°C bis Siedepunkt, am stärksten bevorzugt 10 bis 20°C unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels, oder in einem nicht-mischbaren Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt bei einer Konditionierungsstemperatur von Raumtemperatur bis Siedepunkt, vorzugsweise 10 bis 20°C unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels, in Gegenwart von 0,1 bis 20,0%, vorzugsweise 0,25 bis 2,0%, der DPP-Derivate der Formel V oder VI durchgeführt.

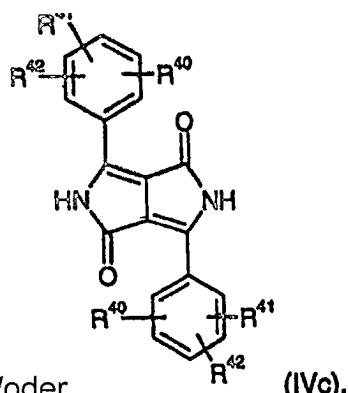
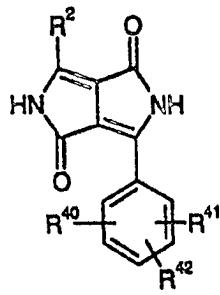
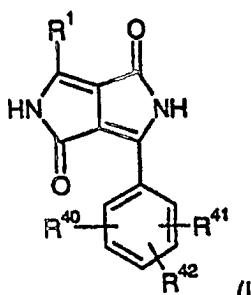
**[0065]** Die Nitrilverbindung der Formel



worin R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> und R<sup>42</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>1-10</sub>-Alkoxy oder C<sub>1-10</sub>-Thioalkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, C<sub>6-10</sub>-Arylthio, C<sub>7-10</sub>-Aralkyloxy, C<sub>7-10</sub>-Aralkylthio, Halogen, CN, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, C(O)OR<sup>7</sup> oder SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup> sind;

worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6-40</sub>-Aryl sind, R<sup>7</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl ist, R<sup>9</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryl oder NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> ist, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl sind; wird in Verfahren A-1 und B-1 zu Beginn der Synthese zugegeben,

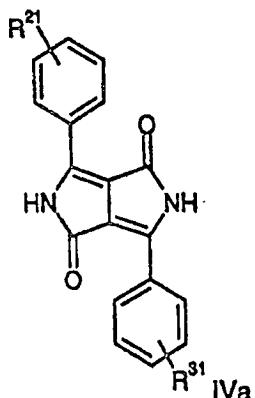
wobei Teilchenwachstumsregulatoren der Formel



erhalten werden, worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> und R<sup>42</sup> wie oben definiert sind. Es ist bevorzugt, daß das Nitril der Formel IV in den Reaktionskessel mit den Nitrilen der Formel II und III und der Base beschickt wird und dann das Disuccinat zugegeben wird oder das Nitril der Formel IV gleichzeitig mit dem Disuccinat und den Nitrilen der Formel II und III zu der Base gegeben werden, wobei die Bildung der Kristallwachstumsregulatoren der Formel

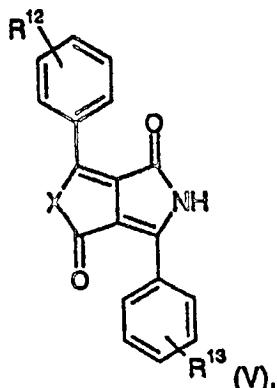
IVa und IVb bevorzugt ist. Außerdem ist es bevorzugt, daß die Nitrile der Formel II und III identisch sind, so daß nur ein Kristallwachstumsregulator der Formel IVa oder IVb gebildet wird.

**[0066]** Am stärksten bevorzugt sind Verbindungen der Formel



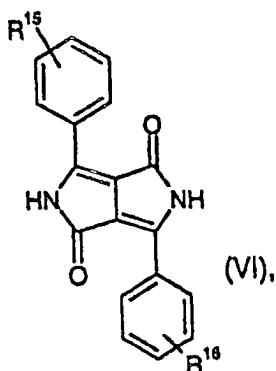
worin  $R^{31}$  o-, m- oder p- $C_{1-10}$ -Alkoxy, insbesondere o-, m- oder p- $C_{1-4}$ -Alkoxy, Cyano, insbesondere m-CN, o- oder m-Chlor ist und  $R^{21}$  Wasserstoff, p-Phenyl,  $C_{1-10}$ -Alkyl, insbesondere m- oder p-Methyl und p-tert-Butyl, p- oder m-Chlor, Cyano, insbesondere m-Cyano ist.

**[0067]** Die DPP-Derivate der Formel V



worin X O, S oder  $NR^{14}$  ist, worin  $R^{14}$  lineares oder verzweigtes  $C_{1-10}$ -Alkyl,  $C_{7-10}$ -Aralkyl oder  $C_{6-10}$ -Aryl ist;  $R^{12}$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_{1-10}$ -Alkyl,  $C_{1-10}$ -Alkoxy oder  $C_{1-10}$ -Thioalkyl,  $C_{5-10}$ -Cycloalkyl,  $C_{6-10}$ -Aryloxy,  $C_{6-10}$ -Arylthio,  $C_{7-10}$ -Aralkyloxy,  $C_{7-10}$ -Aralkylthio, Halogen, CN,  $CONR^5R^6$ ,  $C(O)OR^7$  oder  $SO_2R^9$  sind; worin  $R^5$  und  $R^6$  Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_{1-10}$ -Alkyl,  $C_{5-10}$ -Cycloalkyl oder  $C_{6-10}$ -Aryl sind,  $R^7$  Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_{1-10}$ -Alkyl,  $C_{5-10}$ -Cycloalkyl oder  $C_{6-10}$ -Aryl ist,  $R^9$  Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_{1-10}$ -Alkyl,  $C_{5-10}$ -Cycloalkyl,  $C_{7-10}$ -Aralkyl,  $C_{6-10}$ -Aryl oder  $NR^{10}R^{11}$  ist, worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$  Wasserstoff, lineares oder verzweigtes  $C_{1-10}$ -Alkyl,  $C_{7-10}$ -Aralkyl oder  $C_{6-10}$ -Aryl sind; sind als Kristallwachstumsdirektoren in Verfahren A-2, B-2 und C besonders bevorzugt. Am stärksten bevorzugt sind Verbindungen der Formel V, worin X O oder  $NR^{14}$  ist, worin  $R^{14}$   $C_{1-4}$ -Alkyl oder Benzyl ist;  $R^{12}$  und  $R^{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Alkoxy oder  $C_{1-4}$ -Thioalkyl, Halogen, CN oder  $SO_2R^9$  sind, worin  $R^9$   $C_{1-4}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl oder  $NR^{10}R^{11}$  ist, worin  $R^{10}$  und  $R^{11}$  Wasserstoff,  $C_{1-4}$ -Alkyl, Benzyl oder Phenyl sind. Verbindungen, worin  $R^{12}$  und  $R^{13}$  identisch sind, sind besonders bevorzugt. Verbindungen der Formel V, worin X O oder S ist, außer 3,5,6-Triphenyl-1H-furo[3,4-c]pyrrol-1,4-(5H)-dion (US-A-5,354,869), sind neu und stellen eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

**[0068]** Die DPPs der Formel



worin R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>1-10</sub>-Alkoxy oder C<sub>1-10</sub>-Thioalkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, C<sub>6-10</sub>-Arylthio, C<sub>7-10</sub>-Aralkyloxy, C<sub>7-10</sub>-Aralkylthio, Halogen, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, C(O)OR<sup>7</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>10</sup> sind, worin

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl sind,

R<sup>7</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl ist,

R<sup>9</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryl oder NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> ist,

worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl sind,

worin R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> sich vorzugsweise voneinander unterscheiden, sind als Kristallwachstumsregulatoren in Verfahren A-2, B-2 und C besonders bevorzugt. DPPs der Formel VI, worin R<sup>15</sup> Wasserstoff, 4-Phenyl, 3- oder 4-Chlor, 3- oder 4-Methyl, 4-tert-Butyl ist, und worin R<sup>16</sup> o-, m- oder p-C<sub>1-10</sub>-Alkoxy, insbesondere o-, m- oder p-C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, o- oder m-Chlor ist, sind besonders bevorzugt, wobei sich R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> voneinander unterscheiden.

**[0069]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren für eine sehr opake und gesättigte Form von C. I. Pigment Red 254, eine sehr opake, wärmestabile Form von C. I. Pigment Red 255 sowie eine sehr starke und gesättigte Form von C. I. Pigment Red 272 bereit.

**[0070]** Die Verbindungen der Formel (I) werden als Farbstoffe für organische Materialien mit hohem Molekulargewicht verwendet, und können direkt in der Form verwendet werden, in der sie erhalten werden.

**[0071]** In Abhängigkeit der Endverwendung kann es von Vorteil sein, Gemische aus Verbindungen der Formel (I) herzustellen. Dies kann beispielsweise durch Mischen unterschiedlicher Reaktionsgemische, die unabhängig voneinander vor der Protolyse hergestellt worden sind, deren gemeinsames Protolysieren und dann Isolieren des resultierenden Gemisches aus Verbindungen der Formel (I) durchgeführt werden. Es ist ebenso möglich, zwei oder mehrere Verbindungen der Formel (I) gemeinsam auszufällen.

**[0072]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Pigmentzusammensetzungen, umfassend

a) ein 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol der Formel (I); und

b) eine wirksame das Kristallwachstum lenkende Menge einer Verbindung der Formel IVa, IVb und/oder IVc oder V oder VI.

**[0073]** Der Teilchenwachstumsregulator liegt in einer Menge zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Diketopyrrolopyrrols, vor. Ein nützlicher Bereich des Teilchenwachstumsregulators beträgt 0,5 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% des Teilchenwachstumsregulators.

**[0074]** Organische Materialien mit hohem Molekulargewicht, die mit den erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen, die die Verbindungen der Formel (I) umfassen, pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Cellulosebutylat, natürliche Harze oder synthetische Harze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, beispielsweise Amnoplasten, insbesondere Harnstoff/Formaldehyd- und Melamin/Formaldehyd-Harze, Alkydharze, Phenoplasten, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylate, Polyamide, Polyurethane oder Polyester, Kautschuk, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Gemischen.

**[0075]** Es ist unwesentlich, ob die obigen organischen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht in Form von Kunststoffen, Schmelzen oder Spinnlösungen, Lacken, Anstrichen oder Anstrichfarben vorliegen. In Abhängigkeit der Endverwendung ist es von Vorteil, die erfindungsgemäßen Pigmente in Form von Tonern oder Formulierungen zu verwenden. Die genannten organischen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht kön-

nen einzeln oder in Gemischen vorliegen. Die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen, die die Verbindungen der Formel (I) umfassen, werden in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, basierend auf dem organischen Material mit hohem Molekulargewicht, das pigmentiert werden soll, vorliegen.

**[0076]** Die Färbungen, die beispielsweise in Kunststoffen, Fäden, Lacken oder Anstrichfarben erhalten werden, weisen ausgezeichnete Farbstärke, gute Dispergierbarkeit, gute Echtheit gegenüber Übersprühen, Migration, Wärme, Licht und atmosphärische Einflüsse sowie guten Glanz auf.

**[0077]** Die organischen Substanzen mit hohem Molekulargewicht werden mit den erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen, die die Pigmente der Formel (I) umfassen, pigmentiert, beispielsweise durch Einmischen eines solchen Pigments, wenn gewünscht, in Form einer Vormischung in diese Substrate unter Verwendung von Walzenmühlen und Misch- oder Mahlvorrichtungen. Das pigmentierte Material wird dann in die gewünschte Endform durch bekannte Verfahren, wie Kalandrieren, Pressen, Extrudieren, Bürsten, Gießen oder Spritzgießen, gebracht. Es kann wünschenswert sein, Weichmacher in die Verbindungen mit hohem Molekulargewicht vor Beginn des Vorgangs einzuführen, um nicht-rigide Formen herzustellen oder um ihre Brüchigkeit zu verringern. Geeignete Weichmacher sind beispielsweise Ester von Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure. Weichmacher können vor oder nach der Einführung von erfindungsgemäßen Pigmenten eingeführt werden. Um unterschiedliche Schattierungen zu erhalten, ist es außerdem möglich, Füllstoffe oder andere Farbbestandteile, wie weiße, bunte oder schwarze Pigmente, in irgendeiner gewünschten Menge zu den organischen Substanzen mit hohem Molekulargewicht zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Pigmenten zuzugeben.

**[0078]** Die Pigmente, die durch das vorliegende Verfahren hergestellt werden, sind zum Färben von Polyvinylchlorid und Polyolefinen, wie Polyethylen und Polypropylen, Engineering Polymers, wie Poly(methylmethacrylat), Polycarbonat, Polystyrol, ABS, PET, Polyamid usw., und zum Pigmentieren von Lacken und Anstrichen, insbesondere für Purtonautolacke, besonders geeignet. Wenn sie für diesen Zweck verwendet werden, besitzen die Pigmente, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, gute allgemeine Pigmenteigenschaften, wie hohe Dispergierbarkeit, hohe Sättigung und Reinheit und hohe Migrations-, Wärme-, Licht- und Verwitterungsbeständigkeitseigenschaften.

**[0079]** Die folgenden Beispiele dienen zu Illustrationszwecken, und sollen den Umfang der vorliegenden Erfindung in keiner Weise einschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben.

#### Beispiele

##### Vergleichsbeispiel 1 (EP-A-640 603)

**[0080]** In einen 200-ml-Vierhalsrundkolben, ausgestattet mit einem Glasrührer, einem Thermometer, einem Stickstoffzulaufrohr, einem Blasenzähler und einem Zugabettreiber, wurden 60,0 g t-Amylalkohol und 5,24 g festes Natrium gegossen. Das Gemisch wurde auf 130°C (Außentemperatur) erhitzt und eine kleine Menge an Eisen(III)-trichlorid wurde zugegeben. Nachdem das feste Natrium vollständig verschwunden war, wurde ein Gemisch aus 15,21 g 4-Chlorbenzonitril, 14,27 g Diisopropylsuccinat und 42,70 g t-Amylalkohol innerhalb 2 h zugegeben. Die Temperatur wurde auf 85°C (Innentemperatur) erhöht und das Reaktionsgemisch wurde für 2 h gerührt. Die Temperatur wurde auf 40°C verringert und das Reaktionsgemisch wurde innerhalb 15 Minuten zu einem nächsten Reaktor, der ein Gemisch aus 300 ml vollentsalztem Wasser und 300 ml Methanol bei 40°C enthielt, überführt. Die Temperatur wurde auf Rückfluß (78°C) eingestellt, und das Pigment wurde während 18 h konditioniert. Nach der Filtration und Trocknung in einem Ofen unter Vakuum wurden 16,03 g (83%) hellrotes Pigment erhalten (C. I. Pigment Red 254 von Vergleichsbeispiel (CC-1)).

##### Beispiel 1

**[0081]** In einen 1500-ml-Vierhalsreaktor mit rundem Boden, ausgestattet mit einem Glasrührer, einem Thermometer, einem Stickstoffzulaufrohr, einem Blasenzähler, einem Zugabettreiber und einem Rückflußkühler, wurden 800 ml Toluol, 14,1 g Natriumhydroxid, zuvor gelöst in 350 ml vollentsalztem Wasser, 3,5 g Tetraethylammoniumbromid und 40,0 g 4-Hydroxybenzonitril gegossen. Unter kräftigem Rühren wurden 82,7 g 2-Brompropan innerhalb 5 Minuten zugegeben. Die Emulsion wurde bei Rückfluß während 18 h erhitzt. Die organische Phase wurde getrennt und mit 300 ml 1 mol/NaOH-Lösung und 300 ml gesättigter NaCl-Lösung extrahiert. Das Lösungsmittel wurde eingedampft. Der unreine Feststoff wurde in 110 ml Hexan umkristallisiert. Ausbeute:

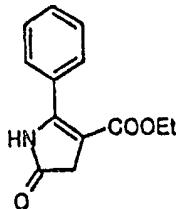
28,3 g (52,3%) reines 4-Isopropoxybenzonitril.

**[0082]** In einen 750-ml-Vierhalsreaktor mit rundem Boden, ausgestattet mit einem Glasrührer, einem Thermometer, einem Stickstoffzulaufrohr, einem Rückflußkühler, einem Blasenzähler und einem doppelwandigen Zuggabetrichter, wurden 300,0 g t-Amylalkohol und 10,29 g festes Natrium gegossen. Das Gemisch wurde auf 130°C (Außentemperatur) erhitzt und eine kleine Menge an Eisen(III)-trichlorid wurde zugegeben. Nachdem das metallische Natrium vollständig verschwunden war, wurde ein Gemisch aus 30,13 g 4-Chlorbenzonitril, 1,21 g 4-Isopropoxybenzonitril, 33,84 g Diisopropylsuccinat und 60,0 ml t-Amylalkohol innerhalb 2 h zugegeben. Die Temperatur wurde auf 85°C (Innen) verringert und das Reaktionsgemisch wurde für weitere 2 h gerührt. Die Temperatur wurde auf 40°C verringert und das Reaktionsgemisch wurde zu einem nächsten Reaktor innerhalb 30 Minuten überführt und in ein Gemisch aus 500 ml vollentsalztem Wasser und 500 ml Methanol bei 40°C gegossen. Das Pigment wurde während 18 Stunden bei Rückflußtemperatur (78°C) konditioniert. Nach der Filtration und Trocknung wurden 29,58 g (75%) eines roten Pigmentpulvers erhalten.

**[0083]** 25,0 g des Pigmentpulvers wurden in 500 ml Dowtherm E gegossen und weitere 5 Stunden bei 160°C konditioniert. Nach der Filtration, Waschung und Trocknung wurden 23,30 g (Gesamtausbeute 70%) hellrotes Pigment erhalten, das im Vergleich zu dem Produkt des Vergleichsbeispiels in bezug auf den Grundfarbton eine reinere, hellere und gelbere Schattierung zusammen mit einer leicht höheren Opazität zeigt. Bei der Aufhellung (5 : 95) zeigt das Pigment beträchtlich höhere Farbsättigung als CC-1, und die Verwitterungsstabilität (2000 h WOM) ist mit CC-1 vergleichbar. Das Röntgenbeugungsspektrum ist ähnlich CC-1, aber die leicht breitere Peakbreite gibt eine geringere durchschnittliche Teilchengröße an. Die Joyce-Löbl-Messungen geben eine engere Teilchengrößenverteilung als CC-1 an.

## Beispiel 2

**[0084]** In einen 750-ml-Vierhalsreaktor mit rundem Boden, ausgestattet mit einem Glasrührer, einem Thermometer, einem Stickstoffzulaufrohr, einem Rückflußkühler, einem Blasenzähler und einem doppelwandigen Zuggabetrichter, wurden 100,0 g t-Amylalkohol und 3,43 g festes Natrium gegossen. Das Gemisch wurde auf 130°C (Außentemperatur) erhitzt, und eine kleine Menge an Eisen(III)-trichlorid wurde zugegeben. Nachdem das metallische Natrium vollständig verschwunden war, wurden 11,24 g Pyrrolinon der Formel



erhalten (EP-A-0 511 165). Die Temperatur wurde auf 90°C verringert und 7,32 g 2-Methoxybenzonitril, gelöst in 25 ml t-Amylalkohol, wurden innerhalb 3 Stunden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde gerührt und in ein Becherglas gegossen, das 250 ml Methanol und 250 ml vollentsalztes Wasser enthielt. Die Suspension wurde filtriert und der resultierende Feststoff wurde vorsichtig mit Methanol und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 5,36 g (31,3%) rot-oranges 3-(2-Methoxyphenyl)-6-phenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol erhalten.

**[0085]** In einen 250-ml-Vierhalsreaktor mit rundem Boden, ausgestattet mit einem Glasrührer, einem Thermometer, einem Stickstoffzulaufrohr, einem Rückflußkühler, einem Blasenzähler und einem doppelwandigen Zuggabetrichter, wurden 60,0 g t-Amylalkohol und 5,24 g festes Natrium gegossen. Das Gemisch wurde auf 130°C (Außentemperatur) erhitzt, und eine kleine Menge an Eisen(III)-trichlorid wurde zugegeben. Nachdem das metallische Natrium vollständig verschwunden war, wurden 0,356 g 3-(2-Methoxyphenyl)-6-phenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol und ein Gemisch aus 14,19 g 4-Chlorbenzonitril, 10,72 g Diisopropylsuccinat und 32,7 g t-Amylalkohol innerhalb 2 Stunden zugegeben. Die Temperatur wurde auf 85°C (Innen) verringert und das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h gerührt. Die Temperatur wurde auf 40°C verringert und das Reaktionsgemisch wurde in einen nächsten Reaktor, der ein Gemisch aus 300 ml vollentsalztem Wasser, 300 ml Methanol und 120 ml Schwefelsäure bei 40°C enthielt, innerhalb 15 Minuten überführt. Das Pigment wurde während 18 h bei 40°C konditioniert. Nach der Filtration und Trocknung wurden 13,01 g (67%) dunkelrotes Pigmentpulver erhalten.

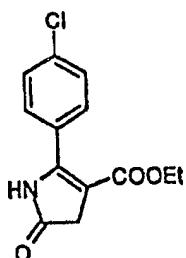
**[0086]** Das Pigmentpulver wurde in 300 ml Dimethylacetamid gegossen und weitere 5 h bei 140°C konditioniert. Nach der Filtration, Waschung und Trocknung wurden 11,53 g (Gesamtausbeute 60%) hellrotes Pigment

erhalten, das im Vergleich zu dem Produkt des Vergleichsbeispiels in bezug auf den Grundfarbton eine reinere, hellere und gelbere Schattierung zusammen mit einer höheren Opazität zeigt. Bei der Aufhellung (5:95) zeigt das Pigment leicht höhere Farbsättigung als CC-1 und die Verwitterungsstabilität (2000 h WOM) ist mit CC-1 vergleichbar. Das Röntgenbeugungsspektrum ist ähnlich CC-1, aber die Joyce-Löbl-Messungen geben eine engere Teilchengrößeverteilung als CC-1 an.

### Beispiel 3

**[0087]** In einen 250-ml-Vierhalsreaktor mit rundem Boden, ausgestattet mit einem Glasrührer, einem Thermometer, einem Stickstoffzulaufrohr, einem Rückflußkühler, einem Blasenzähler und einem doppelwandigen Zugabettrechter, wurden 60,0 g t-Amylalkohol und 5,24 g festes Natrium gegossen. Das Gemisch wurde auf 130°C (Außentemperatur) erhitzt, und eine kleine Menge an Eisen(III)-trichlorid wurde zugegeben. Nachdem das metallische Natrium vollständig verschwunden war, wurde ein Gemisch aus 14,63 g 4-Chlorbenzonitril, 10,72 g Diisopropylsuccinat und 32,7 g t-Amylalkohol innerhalb 2 Stunden zugegeben. Die Temperatur wurde auf 85°C (Innen) verringert und das Reaktionsgemisch wurde für weitere 2 Stunden gerührt. Die Temperatur wurde auf 40°C verringert und das Reaktionsgemisch wurde innerhalb 15 Minuten in einen nächsten Reaktor, der ein Gemisch aus 300 ml vollentsalztem Wasser, 300 ml Methanol und 120 ml Schwefelsäure bei 40°C enthielt, überführt. Das Pigment wurde während 18 Stunden bei 40°C konditioniert. Nach der Filtration und Trocknung wurden 16,5 g (85%) dunkelrotes Pigmentpulver erhalten.

**[0088]** In einen Vierhalsreaktor mit rundem Boden, ausgestattet mit einem Glasrührer, einem Thermometer, einem Stickstoffzulaufrohr, einem Rückflußkühler, einem Blasenzähler und einem doppelwandigen Zugabettrechter, wurden 100,0 g t-Amylalkohol und 3,43 g festes Natrium gegossen. Das Gemisch wurde auf 130°C (Außentemperatur) erhitzt, und eine kleine Menge an Eisen(III)-trichlorid wurde zugegeben. Nachdem das metallische Natrium vollständig verschwunden war, wurden 11,56 g Pyrrolinon der Formel



erhalten (EP-A-0511165). Die Temperatur wurde auf 90°C verringert, und 7,32 g 3-Methoxybenzonitril, gelöst in 25 ml t-Amylalkohol, wurden innerhalb 3 h zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde gerührt und in ein Becherglas gegossen, das 250 ml Methanol und 250 ml vollentsalztes Wasser enthielt. Die Suspension wurde filtriert und der resultierende Feststoff wurde vorsichtig mit Methanol und Wasser gewaschen. Nachdem Trocknen wurden 6,60 g (43,0%) rot-oranges 3-(4-Chlorphenyl)-6-(3-methoxyphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol erhalten.

**[0089]** 15,0 g Pigmentpulver und 0,15 g 3-(4-Chlorphenyl)-6-(3-methoxyphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol wurden in 300 ml Dimethylacetamid gegossen und 5 Stunden bei 140°C umkristallisiert. Nach der Filtration, Waschung und Trocknung wurden 14,7 g hellrotes Pigment erhalten, das im Vergleich zu dem Vergleichsbeispiel in bezug auf den Grundfarbton eine reinere, hellere und gelbere Schattierung zusammen mit einer viel höheren Opazität zeigt. Bei der Aufhellung (5:95) zeigt das Pigment höhere Farbsättigung als CC-1 und die Verwitterungsstabilität (2000 h WOM) ist mit CC-1 vergleichbar. Das Röntgenbeugungsspektrum ist ähnlich CC-1, aber die leicht breitere Peakbreite gibt eine geringere durchschnittliche Teilchengröße an. Die Joyce-Löbl-Messungen geben eine engere Teilchengrößeverteilung als CC-1 an.

### Beispiel 4

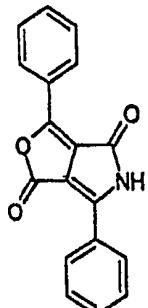
**[0090]** In einen 250-ml-Vierhalsreaktor mit rundem Boden, ausgestattet mit einem Glasrührer, einem Thermometer, einem Stickstoffzulaufrohr, einem Rückflußkühler, einem Blasenzähler und einem doppelwandigen Zugabettrechter, wurden 150,0 g t-Amylalkohol und 5,15 g festes Natrium gegossen. Das Gemisch wurde auf 130°C (Außentemperatur) erhitzt, und eine kleine Menge an Eisen(III)-trichlorid wurde zugegeben. Nachdem das metallische Natrium vollständig verschwunden war, wurde ein Gemisch aus 15,17 g 4-Chlorbenzonitril, 0,50 g 3-Methoxybenzonitril, 16,92 g Diisopropylsuccinat und 30,0 ml t-Amylalkohol innerhalb 2 Stunden zugegeben. Die Temperatur wurde auf 85°C (Innen) verringert und das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 Stunden gerührt. Die Temperatur wurde auf 40°C verringert und das Reaktionsgemisch wurde in einen nächsten

Reaktor, der ein Gemisch aus 300 ml vollentsalztem Wasser, 300 ml Methanol und 120 ml Schwefelsäure enthielt, bei 40°C innerhalb 30 Minuten überführt. Das Pigment wurde während 18 h bei 40°C konditioniert. Nach der Filtration und Trocknung wurden 15,20 g (77%) rotes Pigmentpulver erhalten.

**[0091]** 15,0 g des Pigmentpulvers wurden in 300 ml Dimethylacetamid gegossen und weitere 5 Stunden bei 140°C konditioniert. Nach der Filtration, Waschung und Trocknung wurden 14,20 g (Gesamtausbeute 72%) hellrotes Pigment erhalten, dessen Farb- und Echtheitseigenschaften sehr nahe an dem Pigment von Beispiel 3 lagen.

#### Beispiel 5

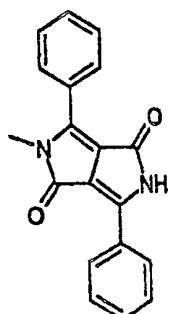
**[0092]** Beispiel 3 wurde wiederholt, außer daß anstelle von 0,15 g 3-(4-Chlorphenyl)-6-(3-methoxyphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol 0,15 g des DPP-Derivats der Formel



verwendet wurden (EP 01810773.0). Ein hellrotes Pigment wurde erhalten, das im Vergleich zu dem Vergleichsbeispiel in bezug auf den Grundfarbton eine reinere, hellere und gelbere Schattierung zeigt. Seine Opazität ist ähnlich wie CC-1. Bei der Aufhellung (95 : 5) zeigt das Pigment beträchtlich höhere Farbsättigung. Das Röntgenbeugungsspektrum ist ähnlich CC-1, aber die breitere Peakbreite gibt eine geringere durchschnittliche Teilchengröße an.

#### Beispiel 6

**[0093]** Beispiel 3 wurde wiederholt, außer daß anstelle von 0,15 g 3-(4-Chlorphenyl)-6-(3-methoxyphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol 0,15 g der DPP-Verbindung der Formel



verwendet wurden (WO9608537). Ein hellrotes Pigment wurde erhalten, das im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen in bezug auf den Grundfarbton eine reinere, hellere und gelbere Schattierung zeigt. Die Opazität ist ähnlich wie CC-1. Bei der Aufhellung (95:5) zeigt das Pigment beträchtlich höhere Farbsättigung als CC-1 und die Verwitterungsstabilität (2000 h WOM) ist mit CC-1 vergleichbar. Das Röntgenbeugungsspektrum ist ähnlich CC-1, aber die breitere Peakbreite gibt eine geringere durchschnittliche Teilchengröße an.

#### Beispiel 7

**[0094]** Beispiel 4 wurde wiederholt, außer daß 3-Methoxybenzonitril durch 4-Isopropoxybenzonitril ersetzt wurde. Ein hellrotes Pigment wurde erhalten, das im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen in bezug auf den Grundfarbton eine reinere, hellere und gelbere Schattierung zusammen mit einer höheren Opazität zeigt. Bei der Aufhellung (5:95) zeigt das Pigment höhere Farbsättigung als CC-1 und die Verwitterungsstabilität (2000 h WOM) ist mit CC-1 vergleichbar. Das Röntgenbeugungsspektrum ist ähnlich CC-1. Die Joyce-Löbl-Messungen geben eine engere Teilchengrßenverteilung als CC-1 an.

## Beispiel 8

**[0095]** Beispiel 7 wurde wiederholt, außer daß Dimethylacetamid durch Dimethylformamid ersetzt wurde. Wir erhielten ein hellrotes Pigment, das im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen in bezug auf den Grundfarbton eine reinere, hellere und gelbere Schattierung zusammen mit einer leicht höheren Opazität zeigt. Bei der Aufhellung (5:95) zeigt das Pigment beträchtlich höhere Farbsättigung als CC-1 und die Verwitterungsstabilität (2000 h WOM) ist mit CC-1 vergleichbar. Das Röntgenbeugungsspektrum ist ähnlich CC-1, aber die breitere Peakbreite gibt eine geringere Teilchengröße an. Die Joyce-Löbl-Messungen geben eine deutliche engere Teilchengrößenverteilung als CC-1 an.

## Beispiel 9

**[0096]** Beispiel 4 wurde wiederholt, aber die Konditionierung wird in Wasser/Methanol 1:1 bei Rückflußtemperatur (78°C) während 18 Stunden erreicht. Ein rot-oranges Pigmentpulver wurde erhalten, das im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen eine beträchtlich gelbere Schattierung zeigt. Die Opazität ist leicht niedriger als CC-1. Bei der Aufhellung (95:5) ist die Farbsättigung beträchtlich stärker als CC-1. Das Röntgenbeugungsspektrum ist ähnlich CC-1, aber die breitere Peakbreite gibt eine geringere durchschnittliche Teilchengröße an.

## Testverfahren

**[0097]** 4,0 g unbehandeltes Pigment wurden zu 46,0 g AM-Anstrich, hergestellt wie nachstehend beschrieben, zugegeben. Der Anstrich bei 8% Pigmentkonzentration wird 1 Stunde in Skandex mit 200 g Glaskugeln (Durchmesser 2 mm) dispergiert. Der dispergierte Anstrich wird auf eine Mylar-Folie aufgezogen (100 µm) und auf eine Glasplatte ausgegossen. Nach 10 Minuten konnten die Mylar-Folie und die Glasplatte 30 Minuten bei 130°C in einem Heißluftofen trocknen. Die folgenden Farbeigenschaften der Mylar-Folie wurden unter Verwendung eines Datacolor 3890 Kolorimeters gemessen: Helligkeit L\*, Farbsättigung C\*, Farbton h und Opazität (als ΔTr. über schwarz). Das Kontrastpapier ist reines und neues Standard-Leneta.

**[0098]** Ein Aufheller, enthaltend 5 Teile Pigment und 95 Teile weißes Pigment, wurde folgendermaßen hergestellt: 3,27 g des zuvor hergestellten Grundtonanstriches wurden zu 26,73 g weißen AM-Anstrich (nachstehende Beschreibung) zugegeben und mit einem einfachen Glasrührer gemischt, wodurch 30 g des Aufhellers erhalten wurden, die auf eine Mylar-Folie aufgezogen wurde (100 µm). Die Farbsättigung von der Mylar-Folie wurde bewertet.

## Herstellung des AM-Anstriches

## Grundfarbton:

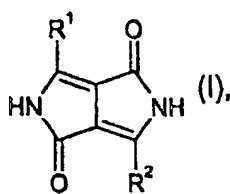
60,00 Gewichtsteile Bayer Alkydal F 310 (60% in Lösungsmittel Naphtol)  
 16,00 Gewichtsteile Cytec Cymel 327 (90% in Isobutanol)  
 19,00 Gewichtsteile Xylol  
 2,00 Gewichtsteile Butanol  
 2,00 Gewichtsteile 1-Methoxy-2-propanol  
 1,00 Gewichtsteile Silikonöl A (1% in Xylol)

## Aufheller:

20,00 Gewichtsteile Titandioxid Kronos 2310  
 47,67 Gewichtsteile Bayer Alkydal F 310 (60% in Lösungsmittel Naphtol)  
 12,75 Gewichtsteile Cytec Cymel 327 (90% in Butanol)  
 0,50 Gewichtsteile Aerosil 200  
 1,59 Gewichtsteile 1-Methoxy-2-propanol  
 1,59 Gewichtsteile Butanol  
 15,10 Gewichtsteile Xylol  
 0,80 Gewichtsteile Silikonöl A (1% in Xylol)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur direkten Herstellung eines 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrols der Formel



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander ein unsubstituierter oder substituierter isocyclischer oder heterocyclischer aromatischer Rest sind, wobei das Verfahren

(a) Erhitzen eines geeigneten Molverhältnisses eines Disuccinats mit einem Nitril der Formel (II)



oder der Formel (III)

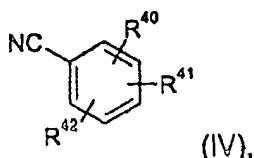


oder mit Gemischen aus den Nitrilen in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart einer starken Base unter Bildung eines Zwischenkondensationsproduktes,

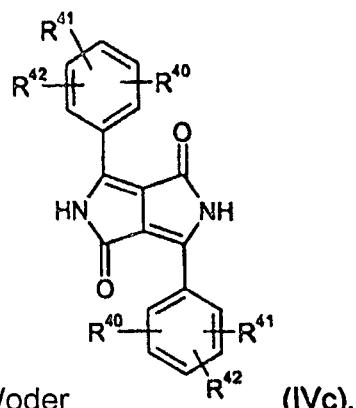
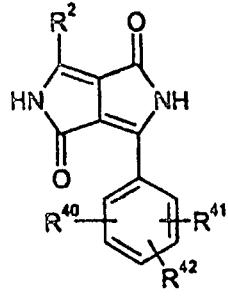
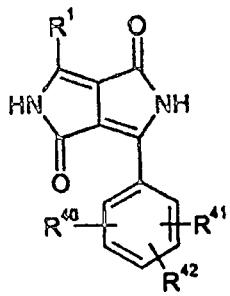
(b) Konditionieren des Zwischenkondensationsproduktes, das in Schritt (a) erhalten wurde, in Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem wassermischbaren Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen Säure unter Bildung der Verbindung der Formel (I), und

(c) gegebenenfalls Konditionieren des Produktes, das in Schritt (b) erhalten wurde, in einem aprotischen Lösungsmittel umfaßt,

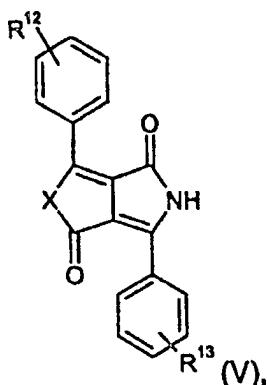
**dadurch gekennzeichnet**, daß eine Nitrilverbindung der Formel



worin R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> und R<sup>42</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>1-10</sub>-Alkoxy oder C<sub>1-10</sub>-Thioalkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, C<sub>6-10</sub>-Arylthio, C<sub>7-10</sub>-Aralkyloxy, C<sub>7-10</sub>-Aralkylthio, Halogen, CN, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, C(O)OR<sup>7</sup> oder SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup> sind; zu Beginn der Synthese zugegeben wird, wobei ein Teilchenwachstumsregulator der Formel

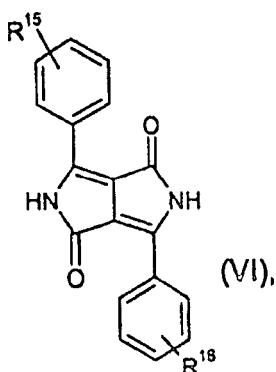


erhalten wird, worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup> und R<sup>42</sup> wie oben definiert sind, oder ein Teilchenwachstumsregulator in dem Erhitzungsschritt (a), dem Konditionierungsschritt (b) oder (c) zugegeben wird, wobei der Teilchenwachstumsregulator eine Verbindung der Formel



worin X O, S oder NR<sup>14</sup> ist, worin R<sup>14</sup> lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl ist; R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>1-10</sub>-Alkoxy oder C<sub>1-10</sub>-Thioalkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, C<sub>5-10</sub>-Arylthio, C<sub>7-10</sub>-Aralkyloxy, C<sub>2-10</sub>-Aralkylthio, Halogen, CN, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, C(O)OR<sup>7</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup> sind;

oder eine Verbindung der Formel



ist,

worin R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>1-10</sub>-Alkoxy oder C<sub>1-10</sub>-Thioalkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, C<sub>6-10</sub>-Arylthio, C<sub>7-10</sub>-Aralkyloxy, C<sub>7-10</sub>-Aralkylthio, Halogen, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, C(O)OR<sup>7</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup> sind, worin

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl sind,

R<sup>7</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl ist,

R<sup>9</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryl oder NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> ist, worin

R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei 0,1 bis 20,0%, vorzugsweise 0,5 bis 5,0% der Nitrilverbindung der Formel IV zu Beginn von Schritt (a) zugegeben werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei 0,1 bis 20,0%, vorzugsweise 0,25 bis 2,0% der DPP-Verbindung der Formel V oder VI zu Beginn oder am Ende von Schritt (a) zugegeben werden.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Produkt von Schritt (a) in Wasser, enthaltend 0 bis 100%, vorzugsweise 20,0 bis 50,0% eines wassermischbaren Lösungsmittels, konditioniert wird, wobei das wassermischbare Lösungsmittel aus Alkoholen, Polyolen, Nitrilen, organischen Säuren, Amiden, Estern, Ethern, Ketonen, Aminen oder einem Gemisch aus diesen Lösungsmitteln ausgewählt ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Konditionierungsschritt (b) in Gegenwart von 1 bis 99%, vorzugsweise 5,0 bis 20,0% einer anorganischen Säure, wie Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure, durchgeführt wird.

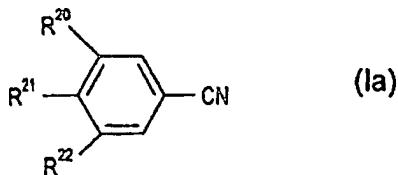
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Produkt, das in dem Konditionierungsschritt (b) erhalten wurde, dann in einem aprotischen, wassermischbaren Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, in Gegenwart von 0 bis 99% Wasser oder in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt konditioniert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Produkt von Schritt (a) in Wasser, enthaltend 0 bis 100%, vorzugsweise 20,0 bis 50,0% eines wassermischbaren Lösungsmittels, konditioniert wird, wobei das wassermischbare Lösungsmittel aus Alkoholen, Polyolen, Nitrilen, organischen Säuren, Amiden, Estern, Ethern, Ketonen, Aminen oder einem Gemisch aus diesen Lösungsmitteln ausgewählt ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der Konditionierungsschritt (b) in Gegenwart von 1 bis 99%, vorzugsweise 5,0 bis 20,0% einer anorganischen Säure, wie Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure, durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Produkt, das in dem Konditionierungsschritt (b) erhalten wurde, dann in einem aprotischen, wassermischbaren Lösungsmittel, wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, in Gegenwart von 0 bis 99% Wasser oder in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt und 0,1 bis 20,0%, vorzugsweise 0,25 bis 2,0% der DPP-Verbindung der Formel V oder VI konditioniert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Nitril der Formel (II) oder der Formel (III) die Formel



aufweist,

worin R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Carbamoyl, Cyano, Trifluormethyl, C<sub>2-10</sub>-Alkylcarbamoyl, C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>1-10</sub>-Alkoxy, C<sub>1-10</sub>-Alkyl-mercapto, C<sub>2-10</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>2-10</sub>-Alkanoylamino, C<sub>1-10</sub>-Monoalkylamino, C<sub>1-20</sub>-Dialkylamino, Phenyl oder Phenoxy, Phenylmercapto, Phenoxy carbonyl, Phenylcarbamoyl oder Benzoylamino sind, jeweils unsubstituiert oder durch Halogen, C<sub>1-4</sub>-Alkyl oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy substituiert, mit der Maßgabe, daß mindestens einer von R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup> oder R<sup>22</sup> Wasserstoff ist.

11. 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol der Formel I, erhalten gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

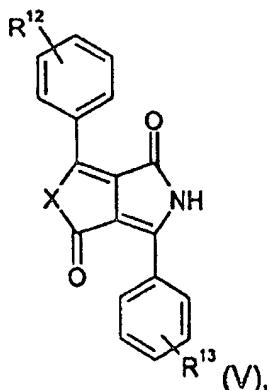
12. Pigmentzusammensetzung, umfassend

- a) ein 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol der Formel (I) nach Anspruch 1 und
- b) eine wirksame das Kristallwachstum lenkende Menge einer Verbindung der Formel IVa, IVb und/oder IVc oder V oder VI.

13. Organisches Material mit hohem Molekulargewicht, das mit dem 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol nach Anspruch 11 oder der Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 12 pigmentiert ist.

14. Verwendung einer Verbindung der Formel IVa, IVb und/oder IVc oder V oder VI als Kristallwachstumsregulator.

15. DPP-Derivat der Formel V



worin X O, S oder NR<sup>14</sup> ist, worin R<sup>14</sup> lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl ist; R<sup>12</sup> und R<sup>13</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>1-10</sub>-Alkoxy oder C<sub>1-10</sub>-Thi-

oalkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryloxy, C<sub>6-10</sub>-Arylthio, C<sub>7-10</sub>-Aralkyloxy, C<sub>7-10</sub>-Aralkylthio, Halogen, CN, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, C(O)OR<sup>7</sup> oder SO<sub>2</sub>R<sup>9</sup> sind; worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl sind, R<sup>7</sup> Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl ist, R<sup>9</sup> Wasserstoff lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>5-10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl, C<sub>6-10</sub>-Aryl oder NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup> ist, worin R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> Wasserstoff lineares oder verzweigtes C<sub>1-10</sub>-Alkyl, C<sub>7-10</sub>-Aralkyl oder C<sub>6-10</sub>-Aryl sind, mit der Maßgabe, daß 3,5,6-Triphenyl-1H-furo[3,4-c]pyrrol-1,4-(5H)-dion ausgeschlossen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen