



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 D 209/82
C 09 B 11/00
B 41 M 5/12



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

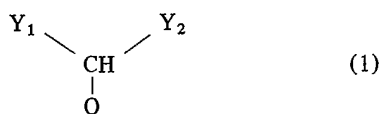
⑪

633 533

⑳ Gesuchsnummer:	4389/78	㉗ Inhaber:	CIBA-GEIGY AG, Basel
㉔ Anmelddungsdatum:	24.04.1978		
㉔ Patent erteilt:	15.12.1982		
㉔ Patentschrift veröffentlicht:	15.12.1982	㉔ Erfinder:	Dr. Jean Claude Petitpierre, Kaiseraugst Dr. Peter Burri, Reinach BL

⑤④ Carbazolylmethanverbindungen, ihre Herstellung und Verwendung als Farbbildner in druckempfindlichen oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.

⑤⑦ Carbazolylmethanverbindungen, die der Formel



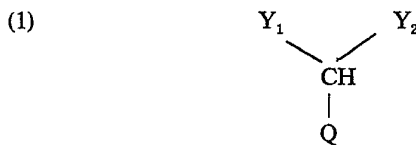
entsprechen, worin Y_1 , Y_2 und Q die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen der Formel (1) werden hergestellt, indem man gleichzeitig oder nacheinander 1 Mol eines Aldehyds der Formel $Q-CHO$ mit 1 Mol jeder der Verbindungen der Formeln Y_1-H und Y_2-H umsetzt.

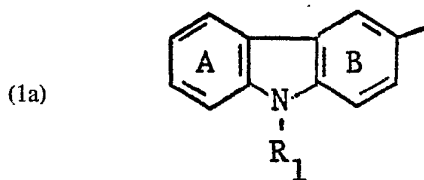
Diese Verbindungen eignen sich insbesondere als Farbbildner in druck- oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.

PATENTANSPRÜCHE

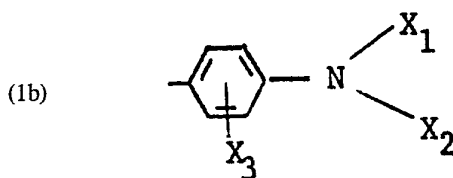
1. Carbazolymethanverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



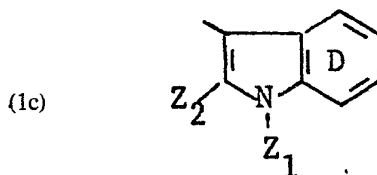
entsprechen, worin von Y_1 , Y_2 und Q eines einen 3-Carbazolylrest der Formel



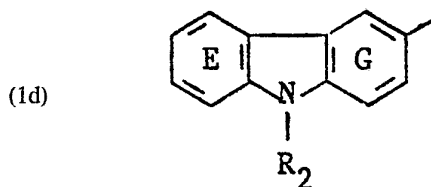
und die anderen zwei, unabhängig voneinander einen amino-substituierten Phenylrest der Formel



einen 3-Indolylrest der Formel



einen 3-Carbazolylrest der Formel



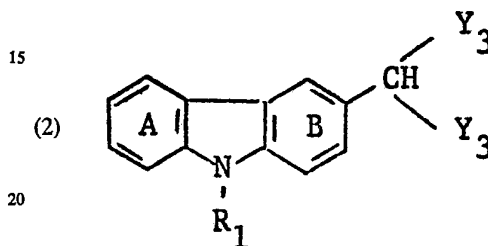
oder einen 3-Carbazolylrest der Formel (1a) und Q auch Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Aryl, Aralkyl oder einen weiteren heterocyclischen Rest bedeuten, wobei X_1 und X_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder X_1 und X_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6gliedrigen, heterocyclischen Rest, X_3 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy, R_1 , R_2 und Z_1 unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Benzyl, oder durch Halogen, Niederalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl und Z_2 Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten, der Ring A durch Phenyl oder mindestens einen ankondensierten Ben-

zolkern substituiert ist, und wobei der Phenylrest, der ankondensierte Benzolkern und die Ringe B, D, E und G unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch Cyano, Nitro, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxy-carbonyl substituiert sein können.

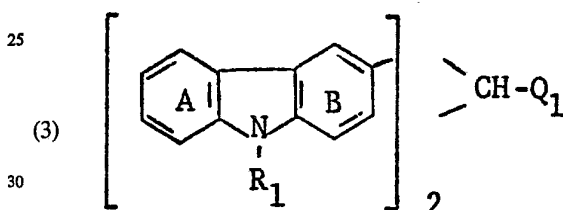
2. Methanverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ring A einen oder zwei ankondensierte Benzolringe aufweist.

3. Methanverbindungen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y_1 und Y_2 identisch sind.

4. Methanverbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



oder



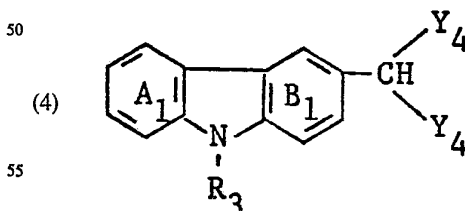
entsprechen,

worin A, B und R_1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, Y_3 einen Rest der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d), Q_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Aryl, Aralkyl, einen Rest der Formeln (1a), (1b), (1c), (1d) oder einen weiteren heterocyclischen Rest bedeuten.

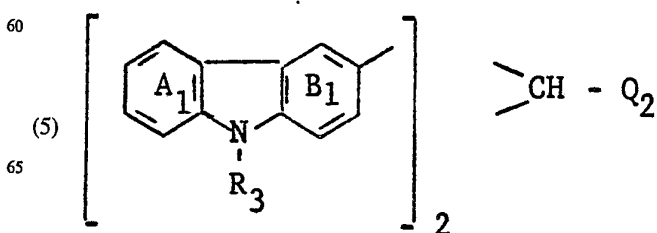
5. Methanverbindungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) Y_3 einen Rest der Formel (1a) oder (1b) darstellt.

6. Methanverbindungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (3) Q_1 Aryl, einen 3-Indolylrest der Formel (1c) oder einen 3-Carbazolylrest der Formel (1d) darstellt.

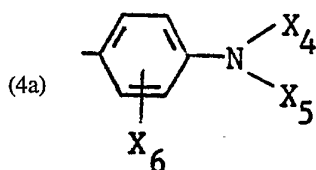
7. Methanverbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



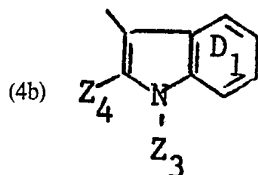
oder



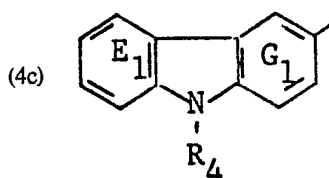
entsprechen, worin Y_4 einen aminosubstituierten Phenylrest der Formel



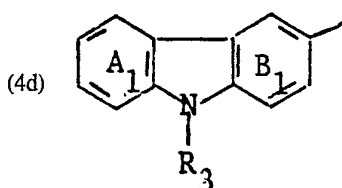
einen 3-Indolylrest der Formel



oder einen 3-Carbazolylrest der Formel



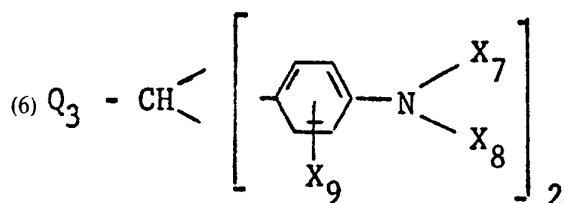
oder



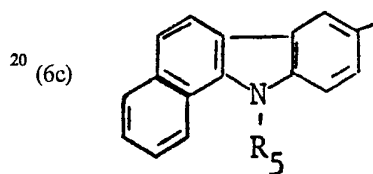
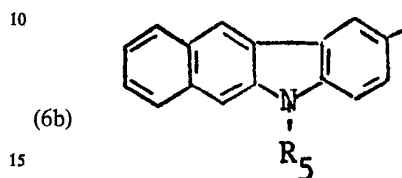
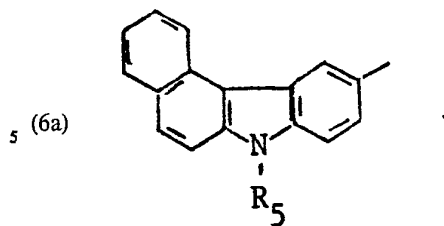
bedeutet,

worin X_4 und X_5 unabhängig voneinander Niederalkyl, Phenyl, Niederalkoxyphenyl oder Benzyl und X_6 auch Wasserstoff, oder X_4 und X_5 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, X_6 Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy, R_3 , R_4 und Z_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Niederalkylcarbonyl, Phenyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl, Z_4 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und Q_2 Aryl, einen Rest der Formeln (4a), (4b) oder (4c) oder einen weiteren heterocyclischen Rest bedeuten und wobei der Ring A_1 einen oder zwei ankondensierte Benzolkerne enthält und die Ringe B_1 , D_1 , E_1 und G_1 unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch Cyano, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert sein können.

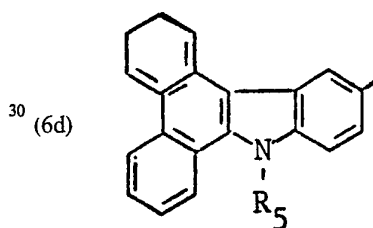
8. Methanverbindungen gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



entsprechen, worin Q_3 einen Benzo-carbazolyl-3-ylrest der Formel



25 oder



35

R_5 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Acetyl oder Benzyl, X_7 Niederalkyl, Phenyl, Niederalkoxyphenyl oder Benzyl, X_8 Wasserstoff, Niederalkyl oder Benzyl und X_9 Wasserstoff, Methyl oder Methoxy bedeuten.

40 9. Methanverbindungen gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



45

entsprechen, worin Y_5 die für Q_3 im Anspruch 8 angegebene Bedeutung hat und Q_4 Phenyl oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder die Aminogruppe

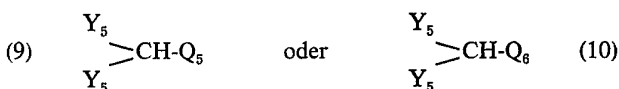
50



55 substituiertes Phenyl bedeuten, wobei T_1 Niederalkyl, Phenyl oder Niederalkoxyphenyl und T_2 Wasserstoff oder Niederalkyl darstellen.

10. Methanverbindungen gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel

60



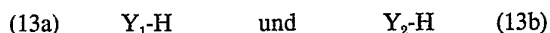
65 entsprechen, worin Y_5 und Q_6 die für Q_3 im Anspruch 8 angegebene Bedeutung hat und Q_5 Furyl, Thienyl, Pyrazolonyl, Pyridyl, Pyrrolyl, Indolyl oder Carbazolyl bedeutet, wobei der Pyrrolyl-, Indolyl- und Carbazolylrest durch Niederalkyl,

Niederalkylcarbonyl, Phenyl oder Benzyl und der Pyrazolonylrest durch Niederalkyl und/oder Phenyl substituiert sein können.

11. Verfahren zur Herstellung von Carbazolymethanverbindungen der in einem der Ansprüche angegebenen Formeln, dadurch gekennzeichnet, dass man gleichzeitig oder nacheinander 1 Mol eines Aldehyds der Formel



mit 1 Mol jeder der Verbindungen der Formeln

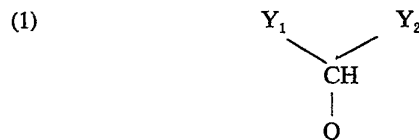


umsetzt, worin Q, Y_1 und Y_2 die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

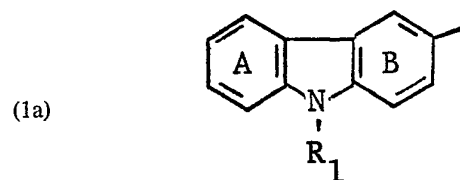
12. Verwendung einer Leuko-Carbazolymethanverbindung der in einem der Ansprüche 1 bis 10 angegebenen Formel als Farbbildner in einem druckempfindlichen oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterial.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Carbazolymethanverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbbildner in druckempfindlichen oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien.

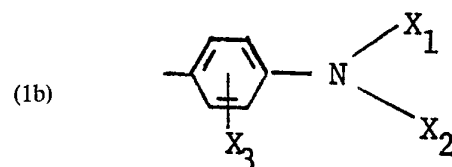
Die neuen Carbazolymethanverbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



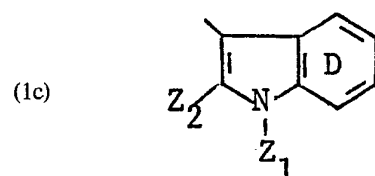
worin, von Y_1 , Y_2 und Q eines einen 3-Carbazolylrest der Formel



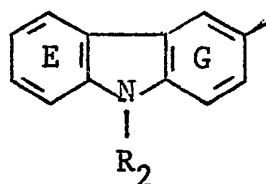
und die anderen zwei, unabhängig voneinander einen aminosubstituierten Phenylrest der Formel



einen 3-Indolylrest der Formel



einen 3-Carbazolylrest der Formel



oder einen 3-Carbazolylrest der Formel (1a) und Q auch Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Aryl, Aralkyl oder einen weiteren heterocyclischen Rest bedeuten, wobei X_1 und X_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder X_1 und X_2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Rest, X_3 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy, R_1 , R_2 und Z_1 unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Acyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Benzyl, oder durch Halogen, Niederalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl und Z_2 Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten, der Ring A durch Phenyl oder mindestens einen ankondensierten Benzolkern substituiert ist, und wobei der Phenylrest, der ankondensierte Benzolkern und die Ringe B, D, E und G unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch Cyano, Nitro, Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxy-carbonyl substituiert sein können.

Dabei ist der Ring A vorzugsweise durch einen oder zwei ankondensierte, unsubstituierte oder substituierte Benzolringe substituiert.

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

Der Ausdruck Aryl umfasst bevorzugt Phenyl. Der Acylrest ist besonders Niederalkylcarbonyl wie z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl oder Benzoyl. Weitere Acylreste sind Niederalkylsulfonyl wie z.B. Methylsulfonyl oder Äthylsulfonyl sowie Phenylsulfonyl. Phenyl, Benzoyl und Phenylsulfonyl können durch Halogen, Methyl, Methoxy oder Äthoxy substituiert sein.

Halogen in Verbindung mit den Substituenten der Formel (1) ist beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Die Reste Y_1 und Y_2 können voneinander verschieden sein. Vorzugsweise sind sie jedoch identisch. Q ist vorzugsweise ein 3-Carbazolylrest der Formel (1a).

Stellen die Substituenten R_1 , R_2 , X_1 , X_2 und Z_1 Alkylgruppen dar, so können sie geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele für solche Alkylreste sind Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl oder n-Dodecyl.

Sind die Alkylreste in R_1 , R_2 , X_1 , X_2 und Z_1 substituiert, so handelt es sich vor allem um Cyanoalkyl, Halogenalkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, jeweils mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. β -Cyanoäthyl, β -Chloräthyl, β -Hydroxyäthyl, β -Methoxyäthyl oder β -Äthoxyäthyl. Beispiele für Cycloalkyl in der Bedeutung der X-Reste sind Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

Bevorzugte Substituenten in der Benzyl- und Phenylgruppe der X_1 - und R -Reste sind z.B. Halogene, Methyl oder Methoxy. Beispiele für derartige araliphatische bzw. aromatische Reste sind p-Methylbenzyl, o- oder p-Chlorbenzyl, o- oder p-Tolyl, Xyllyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl oder o- oder p-Methoxyphenyl.

Wenn die Substituenten X_1 und X_2 zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellen, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipecolino, Morpholino, Thiomorpholino oder Piperazino.

Alkenyl in R_1 und Z_1 steht beispielsweise für Allyl, 2-Methylallyl, 2-Äthallyl, 2-Butenyl oder Octenyl.

Der Acylrest in R_1 , R_2 und Z_1 ist besonders Niederalkylcarbonyl wie z.B. Formyl, Acetyl oder Propionyl, oder Benzoyl. Benzoyl kann im Benzolring durch Halogen, Methyl oder Methoxy substituiert sein.

X_1 , X_2 und Z_1 bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise Niederalkyl oder Benzyl, während Z_2 vorzugsweise Methyl oder Phenyl bedeutet. X_1 und X_2 können vorteilhafterweise auch Phenyl oder Niederalkoxy-Phenyl darstellen. X_3 bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Chlor. R_1 und R_2 sind vorzugsweise C_1 - C_8 -Alkyl oder Benzyl und insbesondere Äthyl, n-Butyl oder n-Octyl.

Als Alkyl- oder Alkenylrest kann Q die gleichen Bedeutungen haben, wie sie für die R-Reste angegeben sind, von denen jeder vorzugsweise durch einen Arylrest, z.B. Phenyl substituiert ist unter Bildung einer Aralkylgruppe bzw. Aralkenylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem aliphatischen Anteil wie z.B. in den Benzyl-, Piperonyl- oder Styrylgruppen.

Wenn Q einen Arylrest bedeutet, so kann es sich um Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl handeln. Diese aromatischen Carbocyclen und besonders Phenyl können Halogen, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Methylendioxy oder Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen enthalten. Unter den Acylgruppen sind Alkanoylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Acetyl oder Propionyl, besonders bemerkenswert.

Als Arylrest bedeutet Q bevorzugt Phenyl oder durch Halogen, Methoxy oder Methyl substituiertes Phenyl. Zu den Beispielen für diese Arylreste gehören Phenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Chlor-, -Brom- oder -Fluorphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 3,4-Dichlorophenyl, sowie Naphthyl.

Wenn Q für einen weiteren heterocyclischen Rest steht, so handelt es sich dabei zweckmässig um einen 5- oder 6gliedrigen, insbesondere Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthaltenden Heterocyclen mit aromatischem Charakter. Beispiele für solche Heterocyclen sind Thienyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Pyrazolonyl, Triazolyl, Pyridyl, Thiazinyl und Oxazinyl. Diesbezüglich kann Q auch einen von mehrkernigen kondensierten Heterocyclen abgeleiteten Rest darstellen, die vorzugsweise einen kondensierten Benzol- oder Naphthalinring aufweisen wie z.B. ein gegebenenfalls substituierter Benzothiophen-, Indazol-, Benzothiazol-, Benzotriazol-, Naphthotriazol-, Chinolin-, Phenothiazin- oder Phenoxazinrest. Diese einkernigen oder mehrkernigen heterocyclischen Reste können die oben aufgezählten Substituenten enthalten, insbesondere Halogene, Hydroxyl, Cyano, Amino, Nitro, C_1 - C_8 -Alkyl, Niederalkoxy, Niederalkylcarbonyl, Phenyl oder Benzyl.

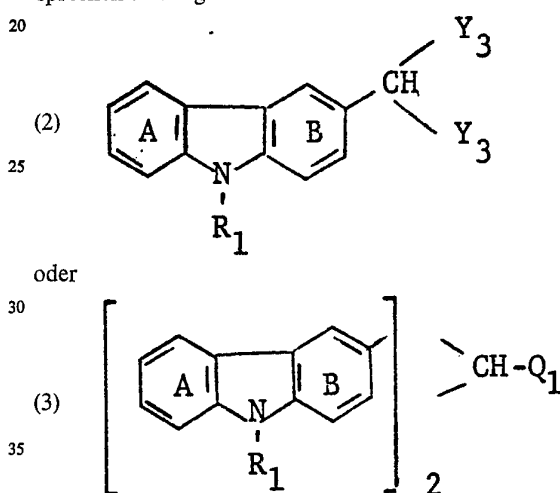
Bevorzugte heterocyclische Reste für Q sind 3-Carbazolyl, N-Benzyl-3-carbazolyl oder N-Niederalkyl-3-carbazolyl, wie z.B. N-Methyl-3-carbazolyl, N-n-Butyl-3-carbazolyl oder besonders N-Äthyl-3-carbazolyl. Weitere vorteilhafte Beispiele für heterocyclische Reste von Q sind 2-Furyl, 2-Thienyl, 4-Pyridyl, 2-N-Methylpyrrolyl, 3-Indolyl, 2-Niederalkyl-3-indolyl, 2-Phenyl-3-indolyl, 1-Acetyl-3-indolyl, 1-Niederalkyl-2-methyl-indolyl, wie 1-Äthyl-2-methyl-indolyl, 1-Phe-

nyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-yl, 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol-4-yl und 1-Methyl-2,4-dioxo-chinolinyl.

Der Ring A kann einen oder zwei ankondensierte Benzolkerne enthalten, die somit einen 1,2-Benzo-carbazol-, 2,3-5-Benzocarbazol-, 3,4-Benzocarbazol- (Naphthophenocarbazole), 1,2;3,4-Dibenzocarbazol- (9,10-Phenanthrocarbazolring) 2,3; 3,4-Dibenzocarbazol- oder 1,2; 2,3-Dibenzocarbazolring ergänzen.

Die ankondensierten Benzolringe von A sowie die Ringe B, D, E und G sind vorzugsweise nicht weiter substituiert oder falls sie Substituenten aufweisen, sind unabhängig voneinander in erster Linie durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy z.B. durch Chlor, Methyl oder Methoxy weiter substituiert. Pro Benzolring können vorteilhafterweise 1 oder 2 Substituenten vorhanden sein. Die Substituenten der Ringe D und E befinden sich vorzugsweise in p-Stellung zum Stickstoff.

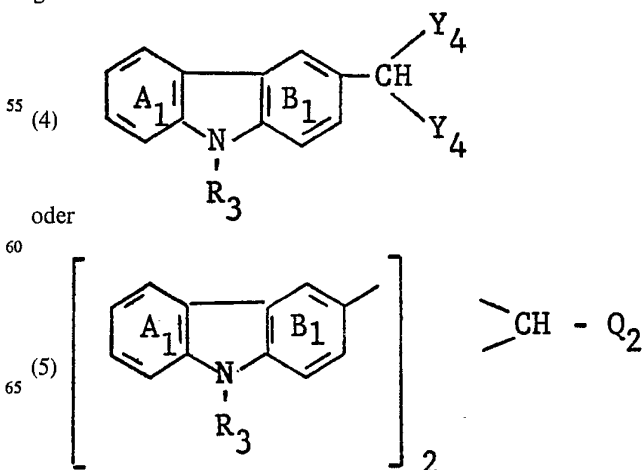
Praktisch wichtige Carbazolymethanverbindungen entsprechen den allgemeinen Formeln



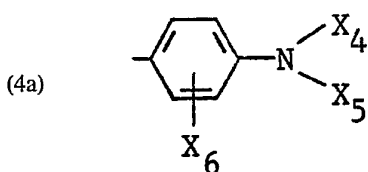
worin A, B und R_1 die oben angegebene Bedeutung haben, Y_3 einen Rest der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d), Q_1 Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Aryl, Aralkyl, einen Rest der Formeln (1a), (1b), (1c), (1d) oder einen weiteren heterocyclischen Rest bedeuten.

Unter den Carbazolymethanverbindungen der Formel (2) sind diejenigen, in denen die Y_3 -Reste aminosubstituierte Phenylreste der Formel (1b) oder 3-Carbazolylreste der Formel (1a) sind, bevorzugt. Bei der Formel (3) bedeutet Q_1 vorteilhafterweise Aryl, einen aminosubstituierten Phenylrest der Formel (1b) oder einen 3-Indolylrest der Formel (1c).

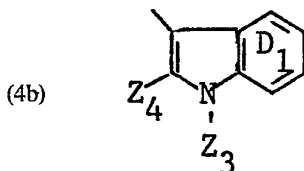
Von grossem Interesse sind Carbazolymethanverbindungen der Formeln



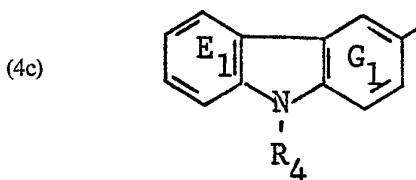
worin Y_4 einen aminosubstituierten Phenylrest der Formel



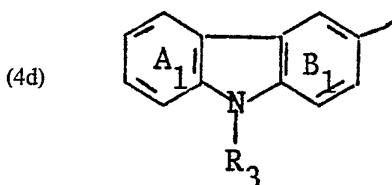
einen 3-Indolylrest der Formel



oder einen 3-Carbazolylrest der Formel



oder

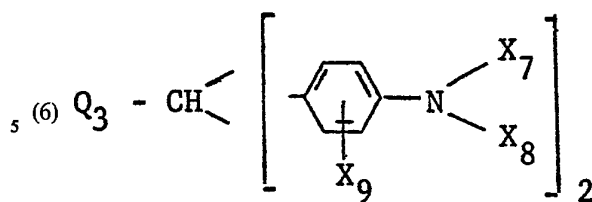


bedeutet,

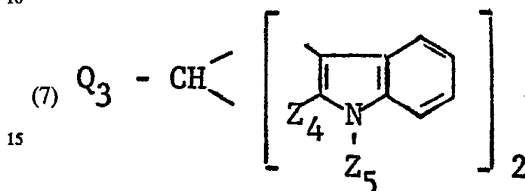
worin X_4 und X_5 unabhängig voneinander Niederalkyl, Phenyl, Niederalkoxyphenyl oder Benzyl und X_4 auch Wasserstoff, oder X_4 und X_5 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, X_6 Wasserstoff, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy, R_3 , R_4 und Z_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Cyano oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Niederalkylcarbonyl, Phenyl oder unsubstituiertes oder durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl, Z_4 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und Q_2 Aryl, einen Rest der Formeln (4a), (4b) oder (4c) oder einen weiteren heterocyclischen Rest bedeuten und wobei der Ring A_1 einen oder zwei ankondensierte Benzolkerne enthält und die Ringe B_1 , D_1 , E_1 und G_1 unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch Cyano, Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert sein können. Dabei stellt Q_2 als Aryl insbesondere einen Arylrest aus der Gruppe Phenyl, Diphenyl und Naphthyl dar, der durch Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist und als weiteren heterocyclischen Rest bedeutet Q_2 vorteilhafterweise Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Amino-pyrazolyl, Pyrazolonyl, Pyridyl oder Chinolyl, die mit Halogen, Hydroxyl, Cyano, Nitro, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Niederalkoxy, Benzyl oder Phenyl substituiert sein können.

Vorzugsweise bedeutet Q_2 einen Rest der Formel (4a). Besonders wertvolle Carbazolylmethanverbindungen der oben angegebenen Formeln (1) bis (5) sind diejenigen Mono-, Bis- und Tris-Carbazolylmethanverbindungen, wie sie nachfolgend unter A, B, C, D und E aufgezählt werden:

A. Mono-Carbazolylmethanverbindungen der Formel



B. Mono-Carbazolylmethanverbindungen der Formel



C. Bis-Carbazolylmethanverbindungen der Formel



D. Bis- oder Tris-Carbazolylmethanverbindungen der Formel

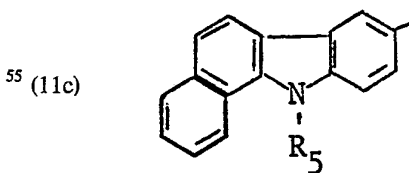
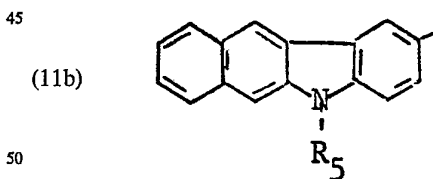
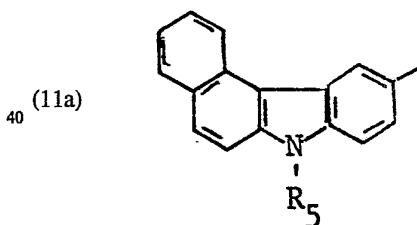


E. Tris-Carbazolylmethanverbindungen der Formel

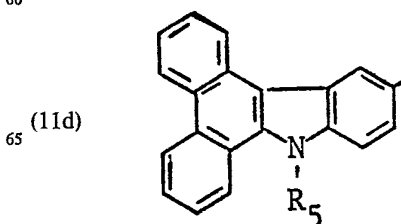


worin

Q_3 , Q_6 , Y_5 je einen Benzo-carbazolyl-3-ylrest der Formel



oder



worin

R₅ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Acetyl oder Benzyl, X₇ Niederalkyl, Phenyl, Niederalkoxyphenyl oder Benzyl, X₈ Wasserstoff, Niederalkyl oder Benzyl, X₉ Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, Z₄ Wasserstoff, Methyl oder Phenyl und Z₅ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Acetyl, Benzyl oder Phenyl, Q₄ Phenyl oder durch Halogen, Niederalkyl, Niederalkoxy oder die Aminogruppe



substituiertes Phenyl bedeuten, wobei T₁ Niederalkyl, Phenyl oder Niederalkoxyphenyl und T₂ Wasserstoff oder Niederalkyl darstellen; und

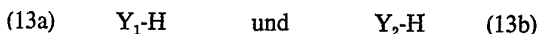
Q₅ Furyl, Thienyl, Pyrazolonyl, Pyridyl, Pyrrolyl, Indolyl, oder Carbazolyl bedeutet, wobei der Pyrrolyl-, Indolyl- und Carbazolylrest am Stickstoffatom durch Niederalkyl, Niederalkylcarbonyl, Phenyl oder Benzyl und der Pyrazolonylrest durch Niederalkyl und/oder Phenyl substituiert sein können.

Im Vordergrund des Interesses stehen Carbazolylmethanverbindungen der Formeln (6), (8) oder (10).

Die erfindungsgemässen Carbazolylmethane der Formel (1) werden dadurch hergestellt, dass man 1 Mol eines Aldehyds der Formel



mit 1 Mol jeder der Verbindungen der Formeln



umsetzt, worin Q, Y₁ und Y₂ die angegebene Bedeutung haben.

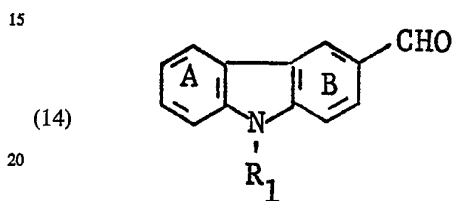
Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Verbindungen der Formel (1), worin Y₁ und Y₂ identisch sind, besteht darin, dass man 1 Mol des Aldehyds der Formel (12) mit 2 Molen einer Verbindung der Formel (13a) oder (13b) umsetzt.

Die Umsetzung wird zweckmässig bei einer Temperatur von 20 bis 130°C, vorzugsweise bei 70 bis 115°C und in Gegenwart von Schwefelsäure durchgeführt, die vorzugsweise 70- bis 98%ig ist. Die Reaktionszeit hängt von der angewendeten Temperatur ab und sie beträgt in der Regel 1 bis 8 Stunden. Dem Reaktionsgemisch können nieder aliphatische Carbonsäuren oder Alkohole, z.B. Essigsäure oder Isopropylalkohol, zugesetzt werden, um die Löslichkeit der Reagentien und des Produkts zu fördern, wobei in diesem Falle die Reaktionstemperatur zwischen 20°C und der Rückflusstemperatur der Mischung liegt. Die Verwendung von Harnstoff ist in einigen Fällen günstig in bezug auf die Verkürzung der Reaktionszeit und die Erhöhung der Ausbeute. Anstelle von Schwefelsäure kann Chlorwasserstoffsäure, Zinkchlorid, Eisen(III)chlorid, Aluminiumchlorid, Polyphosphorsäure, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid oder Phosphorpentoxid verwendet werden. Die Verwendung von Essigsäureanhydrid sowohl als Reagens als auch als Lösungsmittel ist in vielen Fällen vorteilhaft. In diesem Fall, kann wenn beispielsweise Q, Y₁ oder Y₂ einen am Stickstoff unsubstituierten Indolyl- oder Carbazolylrest bedeutet, während der Umsetzung eine Acetylgruppe an das Stickstoffatom eingeführt werden. Die Umsetzung kann auch in einem in Wasser unlöslichen Lösungsmittel unter Verwendung von z.B. Phosphoroxychlorid oder katalytischer Mengen einer organischen Sulfonsäure, z.B. von p-Toluolsulfonsäure, durchgeführt werden.

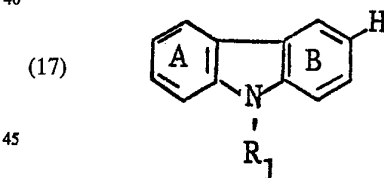
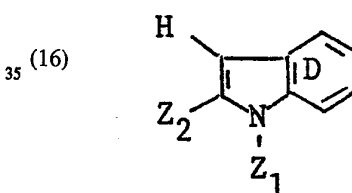
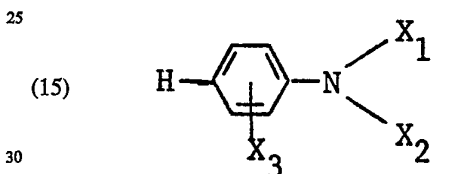
Die Isolierung des Endproduktes der Formel (1) erfolgt in allgemein bekannter Weise, z.B. durch Eingiessen des Reaktionsgemisches in Eiswasser, gegebenenfalls unter Abstumpfung der Säuren mit einer alkalischen Verbindung, z.B.

- 5 Ammoniak, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallcarbonaten, Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages oder Abdampfen des in Wasser unlöslichen Lösungsmittels, ferner Waschen und Trocknen des erhaltenen Produktes sowie gegebenenfalls durch Chromatographie oder Umkristallisieren
10 des Produktes, das in gewissen Fällen geringe Mengen von Polykondensationsprodukten enthalten kann.

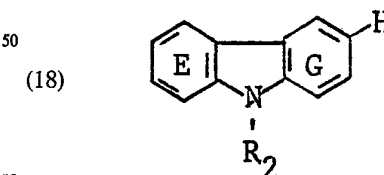
Beispielsweise können Carbazolylmethane der Formel (1) hergestellt werden, indem man 1 Mol eines Aldehyds der Formel



mit 2 Molen einer Verbindung der Formeln



oder



55 oder dass man 1 Mol eines Aldehyds der Formel



- 60 mit 2 Molen einer Carbazolylverbindung der Formel (17) umgesetzt, worin A, B, D, E, G, R₁, R₂, X₁, X₂, X₃, Z₁, Z₂ und Q₁ die angegebene Bedeutung haben.

Die Aldehyde der Formeln (12), (14) und (19) können gemäss der DT-AS 1 060 375, dem US-Patent 2 558 285 oder
65 nach J. Org. Chem. Vol. 30, 3714-3718, (1965) durch Formylierung der Verbindungen Q-H mit Dialkylformamiden in Gegenwart eines Säurehalogenids erhalten und auch direkt, ohne isoliert zu werden, eingesetzt werden.

Die Carbazolymethanverbindungen der Formeln (1) bis (10) sind normalerweise farblos oder schwach gefärbt. Wenn diese Farbbildner mit einem sauren Entwickler, d.h. einem Elektronenakzeptor, in Kontakt gebracht werden, so ergeben sie je nach Bedeutung von Y_1 und Y_2 intensive orange, rote, violette, blaue und grüne Farbtöne, die ausgezeichnet leuchtend sind. Sie sind deshalb auch sehr wertvoll im Gemisch mit einem oder mehreren anderen bekannten Farbbildnern, z.B. 3,3-(Bis-aminophenyl)-phthaliden, 3,3-(Bis-indolyl)-phthaliden, 2,6-Diaminofluoranen oder Spiropyranen, um blaue, marineblaue, graue oder schwarze Färbungen zu ergeben.

Die Carbazolymethanverbindungen der Formeln (1) bis (10) zeigen sowohl auf Ton als auch auf phenolischen Unterlagen eine verbesserte Farbtintensität und Lichtehttheit. Sie eignen sich vor allem als sich langsam entwickelnde Farbbildner für die Verwendung in einem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial, das sowohl Kopier- als auch Registriermaterial sein kann.

Ein druckempfindliches Material besteht beispielsweise aus mindestens einem Paar von Blättern, die mindestens einen Farbbildner der Formeln (1) bis (10) gelöst in einem organischen Lösungsmittel und einen festen Elektronenakzeptor als Entwickler enthalten. Der Farbbildner liefert an den Punkten, an denen er mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt kommt, eine gefärbte Markierung.

Typische Beispiele für solche Entwickler sind Attapulgu-Ton, Siltont-Ton, Siliciumdioxid, Bentonit, Halloysit, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, Kaolin oder irgendein beliebiger Ton oder sauer reagierende, organische Verbindung, wie z.B. gegebenenfalls ringsubstituierte Phenole, Salicylsäure oder Salicylsäureester und deren Metallsalze, ferner ein sauer reagierendes, polymeres Material, wie z.B. ein phenolisches Polymerisat, ein Alkylphenolacetylenharz, ein Maleinsäure/Rosin-Harz oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Äthylen, Vinylmethyläther oder Carboxypolymethylen. Bevorzugte Entwickler sind Attapulgu-Ton, Siltont-Ton, Zinksalicylate oder ein Phenolformaldehydharz. Diese Elektronenakzeptoren werden vorzugsweise in Form einer Schicht auf die Vorderseite des Empfangsblattes aufgebracht. Erfindungsgemäss können diese Entwickler und insbesondere Attapulgu-Ton und Siltont-Ton nicht nur im üblichen alkalischen bis neutralen Bereich z.B. bei pH-Werten von 7 bis 12, vorzugsweise 8 bis 10, sondern auch in saurem Bereich, z.B. bei pH-Werten von 3 bis 6,9, vorzugsweise 4 bis 6, auf Papier appliziert werden, wobei sich die Carbazolymethanverbindungen in saurem Bereich sogar durch eine höhere Geschwindigkeit und Farbtintensität bei der Farbenentwicklung auszeichnen.

Um zu verhindern, dass die Farbbildner, die in dem druckempfindlichen Aufzeichnungsmaterial enthalten sind, frühzeitig aktiv werden, werden sie in der Regel von dem Elektronenakzeptor getrennt. Dies kann zweckmässig erzielt werden, indem man die Farbbildner in schaum-, schwamm- oder bienenwabenartige Strukturen einarbeitet. Vorzugsweise sind die Farbbildner in Mikrokapseln eingeschlossen, die sich in der Regel durch Druck zerbrechen lassen.

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

Die Farbbildner werden vorzugsweise in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln eingekapselt. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind vorzugsweise nichtflüchtige

Lösungsmittel, z.B. polyhalogeniertes Diphenyl, wie Trichlordiphenyl oder eine Mischung davon mit flüssigem Paraffin, ferner Tricresylphosphat, Di-n-butylphthalat, Dioctylphthalat, Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Trichloräthylphosphat, Petroläther, Kohlenwasserstofföle, wie Paraffin, alkylierte Derivate von Diphenyl, Naphthalin oder Triphenyl, Terphenyle, partiell hydriertes Terphenyl oder weitere chlorierte oder hydrierte, kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Kapselwände können durch Koazervationskräfte gleichmässig um die Tröpfchen der Farbbildnerlösung herum gebildet werden, wobei das Einkapselungsmaterial z.B. aus Gelatine und Gummiarabicum bestehen kann, wie dies z.B. in der US-Patentschrift 2 800 457 beschrieben ist. Die Kapseln können vorzugsweise auch aus einem Aminoplast oder modifizierten Aminoplasten durch Polykondensation gebildet werden, wie es in den britischen Patentschriften 989 264, 1 156 725, 1 301 052 und 1 355 1244 beschrieben ist.

Die Farbbildner der Formel (1) enthaltenden Mikrokapseln können zur Herstellung von druckempfindlichen Kopiermaterialien der verschiedensten bekannten Arten verwendet werden. Die verschiedenen Systeme unterscheiden sich im wesentlichen voneinander durch die Anordnung der Kapseln, der Farbreaktanten und durch das Trägermaterial.

Bevorzugt wird eine Anordnung, bei der der eingekapselte Farbbildner in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Übertragungsblattes und die Elektronenakzeptorsubstanz in Form einer Schicht auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind. Die Komponenten können aber auch in der Papierpulpe verwendet werden.

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

Solche druckempfindlichen Kopiermaterialien sind beispielsweise in den US-Patentschriften 2 730 457, 2 932 582, 3 418 250, 3 427 180 und 3 516 846 beschrieben. Weitere Systeme sind in den britischen Patentschriften 1 042 596, 1 042 597, 1 042 598, 1 042 599 und 1 053 935 beschrieben. Mikrokapseln, welche die Farbbildner der Formel (1) enthalten, eignen sich für jedes dieser Systeme sowie für andere druckempfindliche Systeme.

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

Der hier verwendete Ausdruck «Papier» umfasst nicht nur normale Papiere aus Cellulosefasern, sondern auch Papiere in denen die Cellulosefasern (teilweise oder vollständig) durch Fasern aus synthetischen Polymerisaten ersetzt sind.

Die Carbazolymethanverbindungen der Formeln (1) bis (10) können auch als Farbbildner in einem thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterial verwendet werden. Dieses enthält in der Regel mindestens einen Träger, einen Farbbildner, einen festen Elektronenakzeptor und gegebenenfalls auch ein Bindemittel.

Thermoreaktive Aufzeichnungssysteme umfassen z.B. wärmeempfindliche Aufzeichnungs- und Kopiermaterialien und -papiere. Diese Systeme werden beispielsweise zum Aufzeichnen von Informationen, z.B. in elektronischen Rechnern, Ferndruckern, Fernschreibern oder in Messinstrumenten, verwendet. Die Bilderzeugung (Markierungserzeugung) kann auch manuell mit einer erhitzten Feder erfolgen. Eine weitere Einrichtung der Erzeugung von Markierungen mittels Wärme sind Laserstrahlen.

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

Als Entwickler eignen sich die gleichen Elektronenakzeptoren, wie sie in druckempfindlichen Papieren verwendet werden. Beispiele für Entwickler sind die bereits erwähnten Tonminerale und Phenolharze, oder auch phenolische Verbindungen, wie z.B. 4-tert.-Butylphenol, 4-Phenylphenol, 4-Hydroxydiphenyläther, α -Naphthol, β -Naphthol, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester, 4-Hydroxyacetophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Isopropylidendiphenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol), 4,4'-Bis-(hydroxyphenyl)valeriansäure, Hydrochinon, Pyrogallol, Chloroglucin, p-, m-, o-Hydroxybenzoesäure, Gallussäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure sowie Borsäure und organische, vorzugsweise aliphatische Dicarbonsäuren, wie z.B. Weinsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Citraconsäure und Bernsteinsäure.

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

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

Wenn der Farbbildner und der Entwickler in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche Bindemittel, d.h. in nicht-polaren oder nur schwach polaren Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, wie z.B. Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Al-

kydharze, Polystyrol, Styrol/Butadien-Mischpolymerisate, Polymethylacrylate, Äthylcellulose, Nitrocellulose und Polyvinylcarbazol, verwendet werden. Die bevorzugte Anordnung ist jedoch diejenige, bei der der Farbbildner und der Entwickler in einer Schicht in einem wasserlöslichen Bindemittel enthalten sind.

Die thermoreaktiven Schichten können weitere Zusätze enthalten. Zur Verbesserung des Weissgrades, zur Erleichterung des Bedruckens der Papiere und zur Verhinderung des Festklebens der erhitzten Feder können diese Schichten, z.B. Talk, TiO_2 , ZnO oder CaCO_3 oder auch organische Pigmente, wie z.B. Harnstoff-Formaldehydpolymerisate enthalten. Um zu bewirken, dass nur innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches die Farbe gebildet wird, können Substanzen, wie Harnstoff, Thioharnstoff, Acetanilid, Phthalsäureanhydrid oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen des Farbbildners und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden.

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

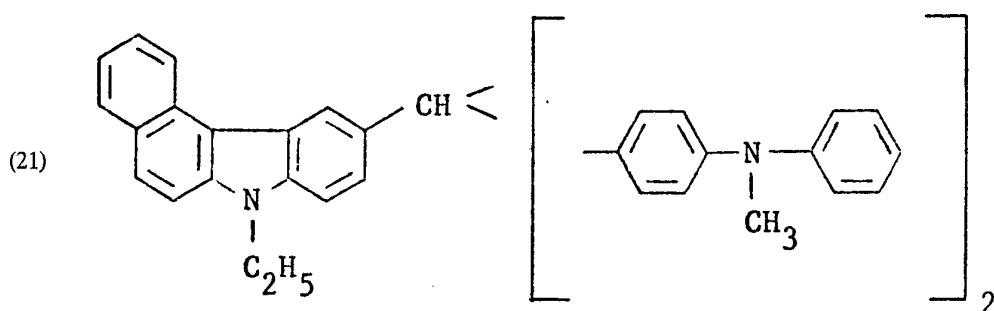
Beispiel 1

49,1 g N-Äthyl-3,4-benzocarbazol werden in 23,2 g Dimethylformamid und 50 ml Äthylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 46,0 g Phosphoroxychlorid zugegeben, so dass die Temperatur nicht über 30°C steigt. Innerhalb von zwei Stunden wird die Temperatur auf 65 bis 70°C erhöht und für 8 Stunden gehalten. Anschliessend lässt man auf 50°C das Reaktionsgemisch abkühlen und gibt 14,4 ml Wasser zu, wobei die Temperatur schnell auf 70°C ansteigt. Hierauf wird die Reaktionslösung für 30 Minuten gerührt und mit dem Einleiten von Stickstoff begonnen. Der Lösung werden 100 ml Äthylenchlorid und 65,9 g N-Methyldiphenylamin zugegeben. Nach 16stündigem Rühren unter Stickstoff bei 65 bis 70°C ist die Kondensation beendet. Die Lösung wird nach dem Abkühlen mit 18%iger wässriger Natriumhydroxidlösung auf pH 7 gestellt.

Man trennt die organische Phase ab, wäscht zweimal mit je 200 ml Wasser und trocknet mit kalziniertem Natriumsulfat.

Die trockene Äthylenchloridlösung giesst man unter Rühren in 1500 ml Methanol ein, worauf das Produkt ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

Man erhält 68 g der Verbindung der Formel

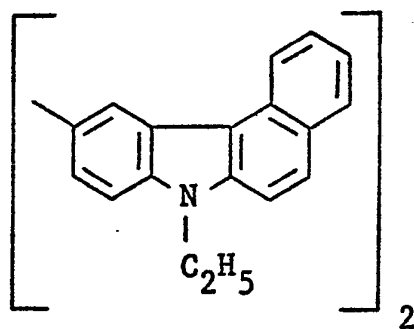
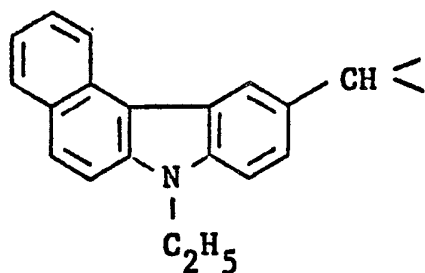


Die Verbindung schmilzt bei 240-247°C (Zersetzung). Auf Silton-Ton entwickelt dieser Farbbildner langsam eine intensiv blaue Farbe.

Beispiel 2

Werden in Beispiel 1 anstelle von N-Methyl-diphenylamin 88,2 g N-Äthyl-3,4-benzocarbazol eingesetzt und im übrigen genau gleich verfahren, erhält man die Verbindung der Formel

(22)



Die Verbindung entwickelt langsam auf Silton-Ton eine intensive blaue Farbe.

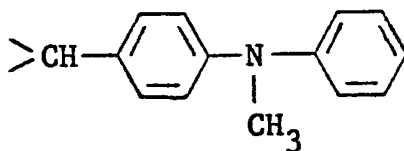
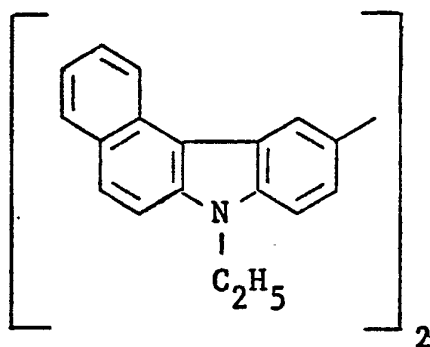
15

Beispiel 3

Werden in Beispiel 1 anstelle von N-Äthyl-3,4-benzocarbazol 36,7 g N-Methyl-diphenylamin und anstelle von N-Methyl-diphenylamin 88,2 g N-Äthyl-3,4-benzocarbazol eingesetzt und im übrigen genau gleich verfahren, so erhält man die Verbindung der Formel

20

(23)



Die Verbindung entwickelt langsam auf Silton-Ton eine intensive blaue Farbe.

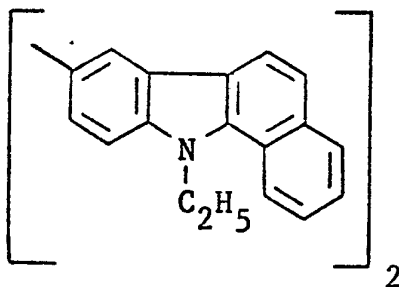
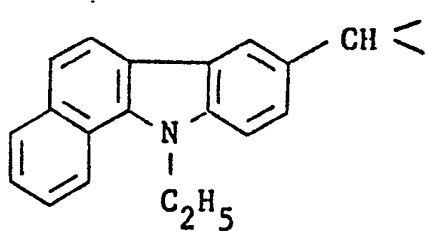
Auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, werden folgende Verbindungen hergestellt:

40

Formel

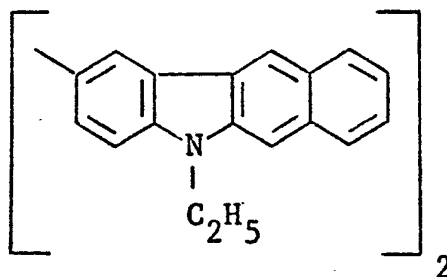
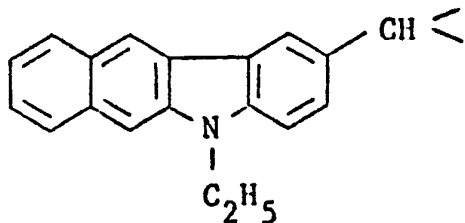
Farbe auf
Silton-Ton

(24)



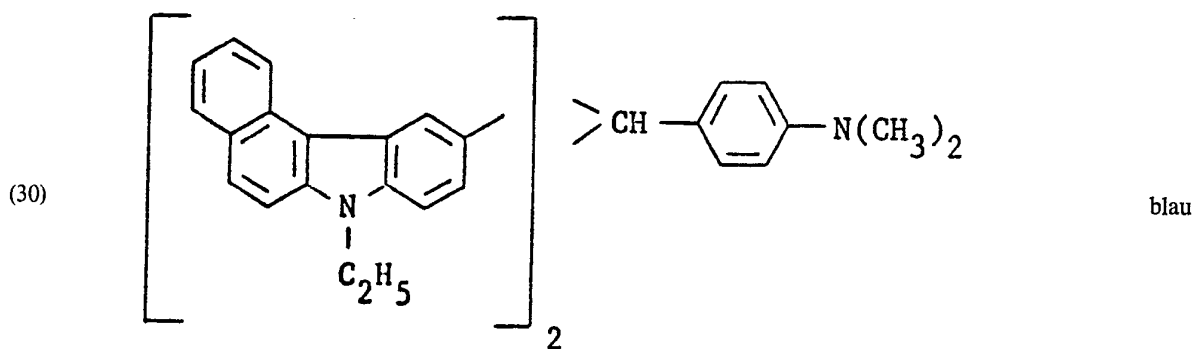
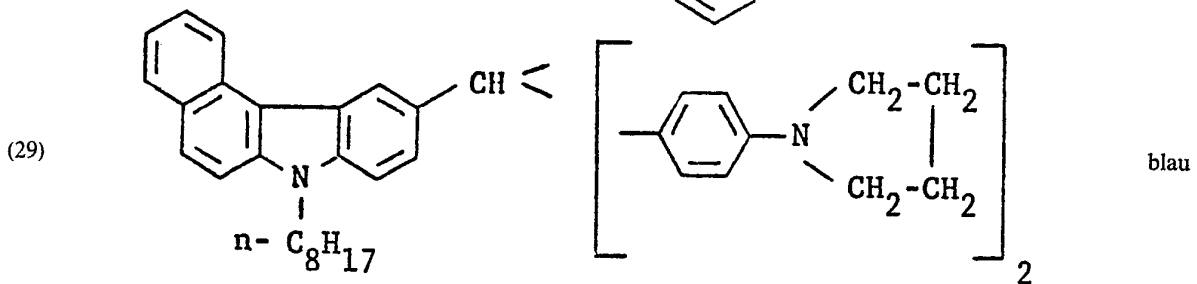
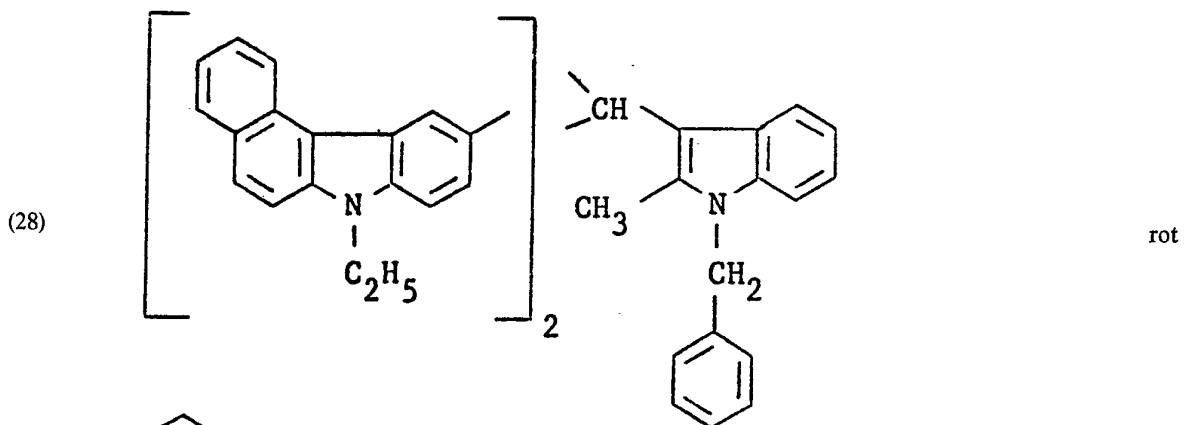
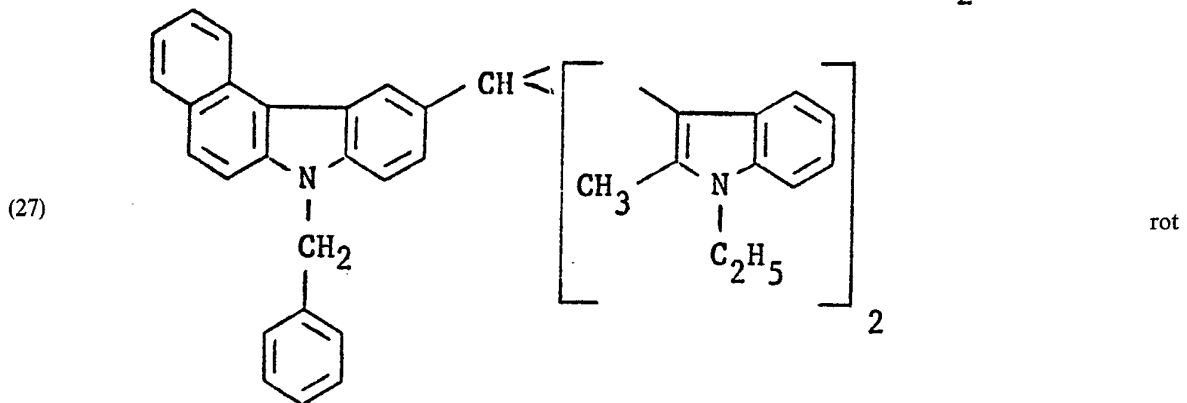
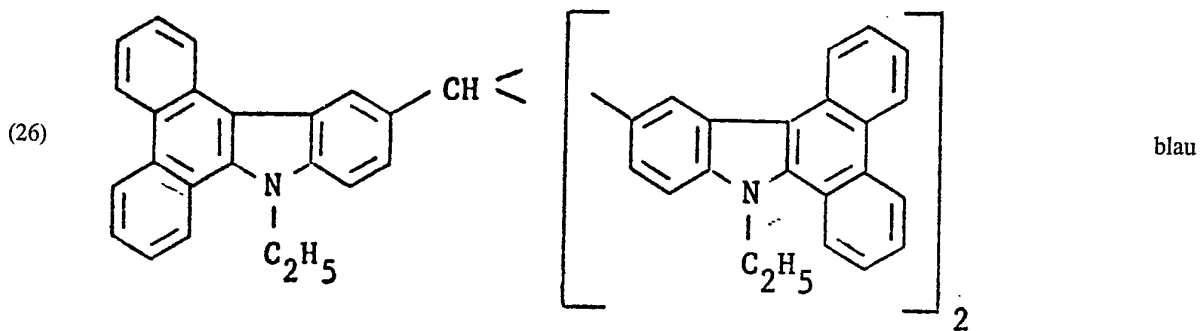
blau

(25)

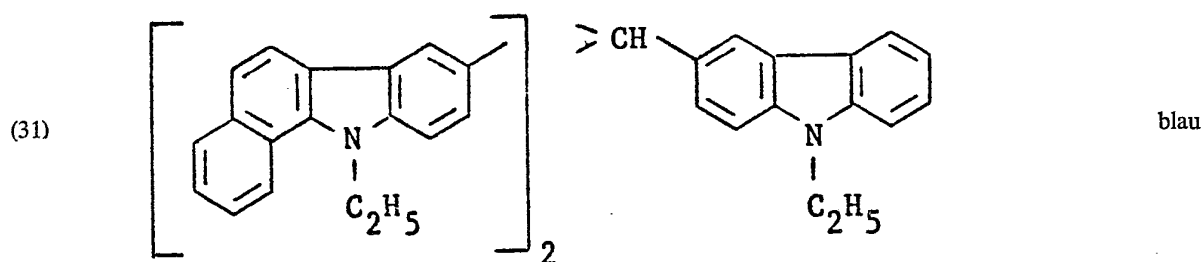


blau

Formel

Farbe auf
Silton-Ton

Formel

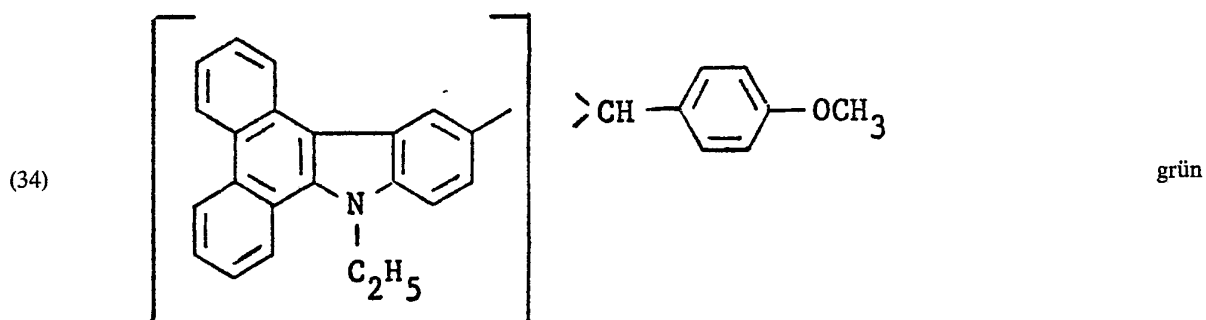
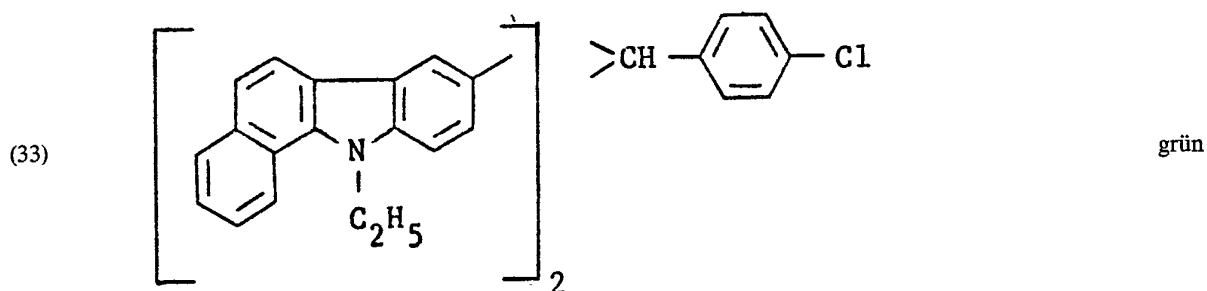
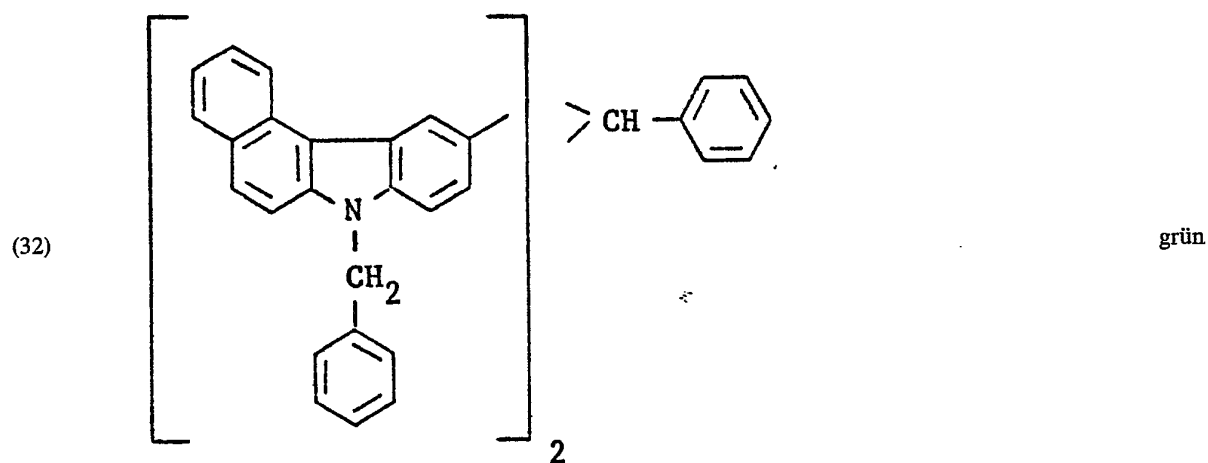
Farbe auf
Silton-Ton*Beispiel 4*

4,2 g 4-N-Methylanilino-benzaldehyd und 9,8 g N-Äthyl-3,4-benzocarbazol werden in 40 ml Äthylchlorid gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 3,1 g Phosphoroxychlorid und rührt während 3 Stunden unter Stickstoff bei 40°C. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Wasser gegos-

sen, mit 30%iger Ammoniaklösung neutralisiert und die Äthylchloridphase abgetrennt. Beim Eingießen der Äthylchloridlösung in Methanol fällt das Produkt aus. Es wird abfiltriert und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

20 Man erhält die Verbindung der Formel (23).
In einer dem Beispiel 4 analogen Weise lassen sich noch folgende Verbindungen herstellen:

Formel

Farbe auf
Silton-Ton

*Beispiel 5**Herstellung eines druckempfindlichen Kopierpapiers*

Eine Lösung von 3 g der Carbazolmethanverbindung der Formel (21) in 97 g partiell hydriertem Terphenyl wird in einer Lösung von 12 g Schweinehautgelatine in 88 g Wasser von 50°C emulgiert. So dann wird eine Lösung von 12 g Gummiarabicum in 88 g Wasser von 50°C zugegeben und hierauf 200 ml Wasser von 50°C zugefügt. Die erhaltene Emulsion wird in 600 g Eiswasser eingegossen und gekühlt, wobei die Koazervation bewirkt wird. Mit der dabei erhaltenen Suspension der Mikrokapseln wird ein Blatt Papier beschichtet und getrocknet.

Ein zweites Blatt wird wie folgt mit Silton-Ton beschichtet: 25,0 g Silton-Ton werden in 42,0 g Wasser suspendiert und unter heftigem Rühren mit 30%iger Natriumhydroxidlösung auf pH 10 gestellt. Nach der Zugabe von 7,5 g eines Binders z.B. Latex wird die Suspension auf Papier gestrichen und getrocknet. Das erste Blatt und das mit Silton-Ton beschichtete Papier werden mit den Beschichtungen benachbart aufeinander gelegt. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem ersten Blatt wird Druck ausgeübt und es entwickelt sich langsam auf dem mit Ton beschichteten Blatt eine intensive blaue Kopie, die ausgezeichnet lichtecht ist.

Wird das zweite Blatt mit Silton-Ton beschichtet, indem man eine Suspension von 25,0 g Silton-Ton und 42,0 g Was-

ser mit 30%iger Natriumhydroxidlösung auf pH 5 stellt, 7,5 g eines Binders versetzt, auf das Papier streicht und trocknet und verfährt man sonst wie oben beschrieben, so entwickelt der Farbbildner der Formel (21) seine intensive, lichtechte blaue Farbe deutlich schneller.

Entsprechende intensive und lichtechte blaue bzw. grüne Kopien werden auch bei Verwendung jedes der anderen in den Beispielen angegebenen Farbbildner der Formeln (22) bis (34) erzielt.

*Beispiel 6**Herstellung eines thermoreaktiven Papiers*

6 g einer wässrigen Dispersion, die 1,5% der Carbazolylmethanverbindung der Formel (21) und 6,7% Polyvinylalkohol enthält, werden mit 134 g einer wässrigen Dispersion gemischt, die 14% 4,4-Isopropylidendiphenol, 8% Attapulgu-Ton und 6% Polyvinylalkohol enthält. Dieses Gemisch wird auf ein Papier aufgetragen und getrocknet. Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Kugelschreiber wird eine intensive blaue Farbe erhalten, die eine ausgezeichnete Lichtechtheit hat.

Intensive und lichtechte blaue bzw. grüne Farben können auch bei Verwendung jedes der anderen Farbbildner der Formeln (22) bis (34) erhalten werden.