



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

224609

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 09 B 57/04,
C 09 B 55/00

(22) Přihlášeno 13 03 81
(21) (PV 1842-81)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 13 03 80
(1977/80) Švýcarsko

(40) Zveřejněno 25 02 83

(45) Vydáno 15 01 86

(72) Autor vynálezu IQBAL ABUL dr., ETTINGEN (Švýcarsko)

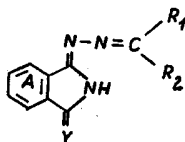
(73) Majitel patentu CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Způsob přípravy 1:1-kovových komplexů isoindolinazinů

1

Vynález se týká způsobu přípravy 1:1-kovových komplexů isoindolinazinů, které jsou hodnotnými pigmentovými barvivy.

Z britského patentového spisu číslo 1 467 595 je známa příprava 1:1-kovových komplexů azinů obecného vzorce



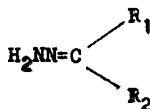
kde znamená

R₁ atom vodíku, alkylovou skupinu nebo aryllovou skupinu,

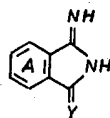
R₂ isocyklickou nebo heterocyklickou skupinu s hydroxylovou skupinou sousedící s azomethinovou skupinou,

Y zbytek metylenaktivní sloučeniny, arylaminovou skupinu nebo heteroarylaminovou skupinu a kruh A může mít substituenty, které nezpůsobují rozpustnost ve vodě,

založená na tom, že se kondenzuje hydrazon obecného vzorce

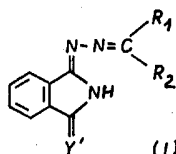


s isoindolinem obecného vzorce



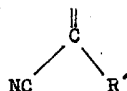
a zpracovává se sloučenina obecného vzorce I prostředky předávajícími kov. Přitom se získá shora uvedená sloučenina obecného vzorce sice v dobrém výtěžku, z ní však získané 1:1 komplexy niklu poskytují při použití pro plastické hmoty a laky vybarvení neuspokojující čistoty a nedostatečných stálostí. Kondenzace isoindolinu shora uvedeného obecného vzorce shora uvedenými hydrazony v přítomnosti kovových solí vede rovněž k neuspokojujícím výsledkům.

Nyní se zjistilo, že se získají 1:1 kovové komplexy obzvláště vysoké čistoty azinu obecného vzorce I



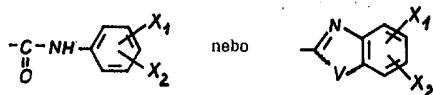
kde znamená

- R_1 atom vodíku nebo metylovou skupinu,
 R_2 pětičlennou nebo šestičlennou heterocyklickou skupinu s 1 až 2 atomy dusíku nebo s 1 atomem kyslíku a s 3 až 5 atomy uhlíku v heterokruhu a s hydroxylovou skupinou nebo merkaptoskupinou sousedící s azomethinovou skupinou,
 Y' skupinu obecného vzorce



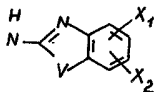
kde znamená

- R' kyanoskupinu, alkoxykarbonylovou skupinu, alkylkarbamoylovou nebo alkanoylovou skupinu vždy s 2 až 6 atomy uhlíku, benzoylovou, karbamoylovou nebo sulfamoylovou skupinu, benzylkarbamoylovou skupinu, popřípadě atomy halogenu nebo alkylóvými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, substituovanou fenylsulfamoylovou nebo fenylsulfonylovou skupinu, zvláště však skupinu obecného vzorce



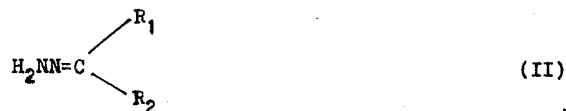
kde znamená

- X_1 atom vodíku, chloru nebo bromu, nitroskupinu, trifluormetylovou skupinu, karbamoylovoú skupinu nebo sulfamoylovou skupinu, alkoxy-sulfamoylovou nebo alkylsulfamoylovou skupinu vždy s 1 až 4 atomy uhlíku, alkanoylaminoskupinu, alkylkarbamoylovou skupinu nebo alkoxykarbonylovou skupinu s 2 až 6 atomy uhlíku, popřípadě atomem chloru nebo bromu nebo metylovou skupinou substituovanou fenoxyskupinu, benzoylaminoskupinu, fenylkarbamoylovou skupinu nebo fenylsulfamoylovou skupinu nebo fenylazoskupinu,
 X_2 atom vodíku, chloru nebo bromu, alkylovou skupinu nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a
 V atom kyslíku, síry nebo iminoskupinu NH nebo
 Y' znamená skupinu obecného vzorce

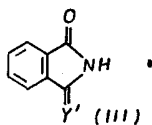


kde V, X_1 a X_2 mají výše uvedený význam

jestliže se při teplotě 100 až 200 °C v prostředí polárního rozpouštědla nechává reagovat hydrazon obecného vzorce II

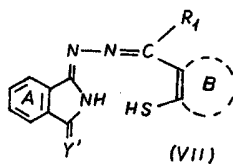


s isoindolinonem obecného vzorce III



kde R_1 , R_2 , A a Y' mají uvedený význam, v přítomnosti sloučeniny předávající kov.

Vynález se rovněž týká způsobem podle vynálezu získatelných 1:1-kovových komplexů azinů obecného vzorce VII



kde

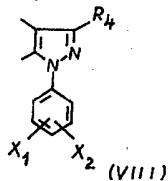
A, R_1 a Y' mají shora uvedený význam a

B znamená isocyklický nebo heterocyklický zbytek,

R_1 znamená například atom vodíku nebo s výhodou metylovou skupinu,

B znamená fenylový popřípadě naftalenový zbytek nebo pětičlenný nebo šestičlenný heterocyklický kruh, který v alfa poloze nebo v gama poloze k atomu uhlíku, na kterém je merkaptoskupina, má atom kyslíku, síry nebo zvláště atom dusíku a popřípadě má ještě další atom dusíku v jádru a popřípadě nakondenzované benzenové jádro a/nebo další heterocyklický kruh.

B znamená s výhodou heterocyklický zbytek, například pyrimidinové, chinolinové nebo s výhodou pyrazolové řady, zvláště zbytek obecného vzorce VIII



kde znamená

- R_4 alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykarbonylovou skupinu s 2 až 6 atomy uhlíku nebo karbamoylovou skupinu,
 X_1 atom vodíku, chloru nebo bromu, nitroskupinu, trifluormetylovou skupinu, karbamoylovou skupinu nebo sulfamoylovou skupinu, alkylsulfamoylovou, alkoxy-sulfamoylovou nebo alkylsulfamoylovou skupinu vždy s 1 až 4 atomy uhlíku, alkanoylaminoskupinu, alkylkarbamoylovou skupinu nebo alkoxykarbonylovou skupinu s 2 až 6 atomy uhlíku, popřípadě atomem chloru nebo bromu nebo metylovou skupinou substituovanou fenoxyskupinu, benzoylaminoskupinu, fenyلكarbamoylovou skupinu nebo fenylsulfamoylovou skupinu nebo fenylazoskupinu,
 X_2 atom vodíku, chloru nebo bromu, alkylovou skupinu nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Obecné vzorce I a VII znamenají vždy možné isomerní formy.

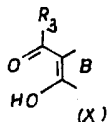
Hydrazony obecného vzorce V se získají známým způsobem reakcí sloučeniny obecného vzorce IX



kde

R_1 a Q mají shora uvedený význam nebo

jejího alidiminu s hydrazinhydrátem. Obzvláštní význam mají aldehydy nebo ketony obecného vzorce X

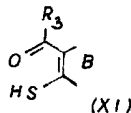


kde znamená

- R_3 atom vodíku nebo s výhodou metylovou skupinu,
 B fenylou skupinu nebo naftalenovou skupinu nebo zbytek pětičlenného nebo šestičlenného heterocyklického kruhu, který má v poloze alfa nebo v poloze gama k atomu uhlíku, na kterém je hydroxyskupina, atom kyslíku, síry nebo zvláště dusíku a popřípadě další atom dusíku v kruhu a popřípadě nakondenzované benzenové jádro a/nebo další heterocyklické jádro.

B znamená s výhodou skupinu pyrazolové, pyridinové, pyrimidinové, chinolinové nebo kumarinové řady.

Výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce XI

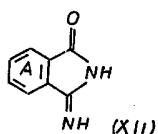


Jakožto příklady oxosloučenin se uvádějí aldehydy a ketony podle britského patentového spisu číslo 1 467 595 a dále

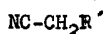
- 1-fenyl-3-metyl-4-formyl-5-merkaptopyrazol,
 1-o,m- nebo p-chlorfenyl-3-metyl-4-formyl-5-merkaptopyrazol,

1-o,m- nebo p-metylfenyl-3-metyl-4-formyl-5-merkaptopyrazol,
 1-fenyl-3-metyl-4-acetyl-5-merkaptopyrazol,
 1-o,m- nebo p-chlorfenyl-3-metyl-4-acetyl-5-merkaptopyrazol,
 1-o,m- nebo p-metylfenyl-3-metyl-4-acetyl-5-merkaptopyrazol,
 2-formyl-5,5-dimetylcyklohexyl-1,3-dion,
 2-merkaptobenzaldehyd,
 2-merkptoacetofenon,
 3-acetyl-2,4-dimerkaptochinolin,
 3-formyl-2,4-dimerkaptochinolin,
 3-formyl-2-merkaptochinolin,
 3-formyl-2,4,6-trimerkaptopyrimidin,
 3-acetyl-2,4,6-trimerkaptopyrimidin,
 4-merkaptokumarin,
 2-formyl-1,3-dithion-5,5-dimetylcyklohexan.

Isoindolinony obecného vzorce VI se získají o sobě známým způsobem kondenzací isoindolinonu obecného vzorce XII

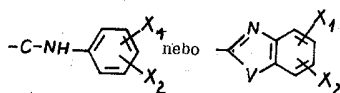


ftalodinitrilu nebo esteru o-kyanbenzoové kyseliny s metylénovou aktivní skupinou, s arylaminem nebo s heteroaminem. Jakožto sloučeniny s metylénovou aktivní skupinou se uvádějí zvláště sloučeniny obecného vzorce



kde znamená

R' kyanoskupinu, alkoxykarbonylovou skupinu, alkylkarbamoylovou skupinu nebo alkanoylovou skupinu vždy s 2 až 6 atomy uhlíku, benzoylovou skupinu, karbamoylovou skupinu nebo sulfamoylovou skupinu, benzylkarbamoylovou skupinu, popřípadě atomy halogenu nebo alkylóvní skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenylsulfamoylovou skupinu nebo fenylsulfonylovou skupinu a zvláště skupinu obecného vzorce



kde X₁ a X₂ mají shora uvedený význam a V znamená atom kyslíku, atom síry nebo iminoskupinu NH.

Jakožto příklady se uvádějí na str. 7 v patentovém britském spisu číslo 1 467 595 uváděné acetonitrily, dále

o-chlorfenylamid kyanoctové kyseliny,
 p-chlorfenylamid kyanoctové kyseliny,
 m-chlorfenylamid kyanoctové kyseliny,
 m-metylfenylamid kyanoctové kyseliny,
 p-metylfenylamid kyanoctové kyseliny,
 3,4-dichlorfenylamid kyanoctové kyseliny,
 3,5-dimetylfenylamid kyanoctové kyseliny,
 3,4-dimetylfenylamid kyanoctové kyseliny,
 3-chlor-4-metylfenylamid kyanoctové kyseliny,

o-metoxyfenylamid kyanoctové kyseliny,
 2,4-dimetoxifenylamid kyanoctové kyseliny,
 2,5-dimetoxifenylamid kyanoctové kyseliny,
 p-acetylaminofenylamid kyanoctové kyseliny,
 p-benzoylaminofenylamid kyanoctové kyseliny,
 3-chlor-4-p-chlorbenzoylaminofenylamid kyanoctové kyseliny,
 4-karbamoylfenylamid kyanoctové kyseliny,
 4-sulfamoylfenylamid kyanoctové kyseliny,
 4-fenylazofenylamid kyanoctové kyseliny,
 4-fenoxifenylamid kyanoctové kyseliny,
 p-nitrofenylamid kyanoctové kyseliny,
 3-trifluormetylfenylamid kyanoctové kyseliny nebo
 2-chlor-5-trifluormetylfenylamid kyanoctové kyseliny,
 2-kyanmetyl-4-fenylthiazol,
 2-kyanmetyl-4-p-nitrofenylthiazol,
 2-kyanmetyl-4-fluorfenylthiazol nebo
 2-kyanmetyl-4-metylfenylthiazol.

Jakožto sloučeniny s metylenovou aktivní skupinou přicházejí v úvahu také heterocykly obsahující aktivní metylenovou skupinu v heterocyklickém kruhu, jako jsou například uvedeny na straně 7 a 8 v britském patentovém spisu číslo 1 467 595, například 2,4-dihydrochinolin, 1-p-chlorfenyl-3-metyl-5-pyrazolon, 1-p-metylfenyl-3-metyl-5-pyrazolon, 1-fenyl-3-dichlorvinyl-5-pyrazolon, 1-p-metylfenyl-3-dichlorvinyl-5-pyrazolon.

Jakožto příklady aminů, které předávají skupinu symbolu Y', se uvádějí příkladně aromatické, zvláště však heterocyklické aminy, s výhodou aminy, ve kterých jsou aminoskupiny vázány přímo na pětičlenný až šestičlenný heterocyklický kruh, který může obsahovat 1 až 3 atomy dusíku a kromě toho ještě atomy kyslíku a síry. Na heterocyklickém kmenovém kruhu může být popřípadě nakondenzované benzenové jádro. Jakožto příklady se uvádějí aminy v britském patentovém spise číslo 1 467 595, na straně 6 a 7 a kromě toho 2-aminopyridin, 2-amino-5-chlorpyridin, diaminofthalazin, 2-amino-4-hydroxychinolin, 2,6-diaminopyridin, 2-amino-4,5-dimethylthiazol.

Isoindolinony obecného vzorce XII jsou známy. Snadněji jsou dostupné než odpovídající diiminosoindoliny, a to znamená další přednost nového způsobu přípravy.

Jakožto prostředků, odevzdávajících kov, se používá s výhodou solí zinku, kadmia, manganu, kobaltu, železa, zvláště však solí mědi a niklu, popřípadě směsí solí takových kovů. Účelně se používá mravenčaná, octaná nebo stearáta těchto kovů.

Reakce se provádí v polárním rozpouštědle, zvláště v rozpouštědle hydrofilní povahy, jako jsou například amidy, například dimetylformamid, formamid, dimetylacetamid nebo jako je N-metylpyrrolidon, dále jako jsou dimetylsulfoxid, acetonitril nebo alkohol, jako například etylcellosolve. Může se také používat směsí polárních rozpouštědel.

Reakční teplota je účelně 100 až 200 °C.

Izolace získaných kovových komplexů se provádí obvykle filtrací. Odsátý materiál se dobře promyje rozpouštědlem. Pigment se získá ve vynikajícím výtěžku a ve vynikající čistotě a může se ho bez dalšího čištění v jemně rozptýlené formě používat k barvení vysokomolekulárních organických materiálů, jako jsou například estery a étery celulózy, jako etylcelulóza, acetylcelulóza, nitrocelulóza, dále jako jsou polyamidy, popřípadě polyuretany nebo polyester, přírodní pryskyřice nebo syntetické pryskyřice, jako jsou například aminoplasty, zvláště pak močovinoformaldehydové a melaminoformaldehydové pryskyřice, alkydové pryskyřice, fenoplasty, polykarbonáty, polyolefiny, jako polystyren, polyvinylchlorid, polyetylen, polypropylen, polyakrylonitril, ester polyakrylové kyseliny, termoplastické

Pigmenty mohou být ve formě, ve které se získají při syntéze, nebo se jich může používat v jemně mleté formě a pak poskytují opakní vybarvení. Mohou se však také podrobit intenzivnímu mletí a pak se získají transparentní vybarvení, jako například barevně silné efektní kovové laky.

Získané vybarvení, například v plastických hmotách, ve vláknech a v lacích se vyznačují velkou barevnou silou, vysokou čistotou odstínu vybarvení, dobrou dispergovatelností, dobrou stálostí při přelakování, odolností proti migraci, proti teplu a proti světlu a proti působení povětrnostních vlivů a také dobrým leskem.

Úspěch způsobu podle vynálezu je překvapující, jelikož dosud byla známa toliko reakce karbonylové funkční skupiny s isoindoliny, při které se ketoskupina předběžně převěděla na reaktivní derivát, jako například na imidchlorid nebo iminoéter. Nebylo tedy možné očekávat, že isoindolinony obecného vzorce IV budou přímo moci reagovat s hydrazony.

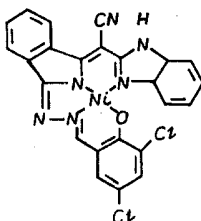
P ř í k l a d 1

Cc1ccc(cc1)NC(=O)C2=C(C#N)N3C(=O)N4C(=C(C)C(=C5C4=CC(=C(C=C5)O)N=C6C(=CC=CC=C6)O5)O3

Vypočteno: 58,02 % C, 2,96 % H, 14,50 % N, 6,12 % Cl, 10,13 % Ni;
Nalezeno: 58,1 % C, 3,2 % H, 14,7 % N, 5,7 % Cl, 9,95 % Ni.

P ř í k l a d 2

1,32 g (0,007 molu) Dichlorsalicylaldehydrazonu a 1,83 g (0,00735 molu) tetrahydrátu acetátu niklu se suspenduje v 60 ml N-metylpyrrolidonu a zahřeje se na teplotu 60 °C. Přidá se 2,00 g (0,007 molu) 1-/kvan-2-benzimidazolymetylen/-3-isoindolinonu a zahřeje se na teplotu 150 °C. Po dvouhodinovém míchání při teplotě 150 až 155 °C se reakční směs ochladí na teplotu 35 °C a zfiltruje se. Zbytek se postupně promyje N-metylpyrrolidonem a etanolem a přes noc se suší ve vakuu při teplotě 80 °C. Získá se 1,4 g (36,5 % teorie) komplexu niklu vzorce



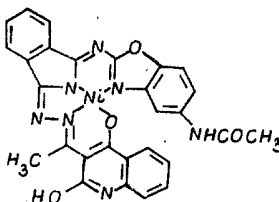
Mikroanalýza: $C_{24}H_{11}N_6OCl_2Ni$

Vypočteno: 54,49 % C, 2,10 % H, 15,89 % N, 13,4 % Cl, 11,10 % Ni;
Nalezeno: 54,6 % C, 2,3 % H, 16,1 % N, 13,6 % Cl, 11,4 % Ni.

Tento kovový komplex barví plastické hmoty a laky na červené krycí odstíny s vynikající stálostí.

P ř í k l a d 3

1,3 g (0,006 molu) 2,4-Dihydroxy-3-acetylchinolinhydrazonu a 1,57 g (0,0063 molu) tetrahydrátu acetátu niklu se zahřívá za míchání v 50 ml N-metylpyrrolidonu na teplotu 60 °C. Pak se přidá 1,92 g (0,006 molu) 1-/5'-acetylamino-2'-benzoxazolylimino/-3-isoindolinonu, připraveného z 1-imino-3-oxoisoindolinonu a 5-acetylamino-2-aminobenzoxazolu, a směs se zahřeje na teplotu 140 °C. Pak se reakční směs nechává reagovat 2,5 hodiny při teplotě 140 až 145 °C, ochladí se na teplotu 80 °C, odfiltruje se a reakční produkt se promyje N-metylpyrrolidonem a lihem. Po usušení při teplotě 80 °C za vakua se získá 3,06 g (88,5 % teorie) oranžového kovového komplexu o složení $C_{28}H_{19}N_7O_4Ni$ a vzorce



Mikroanalýza: $C_{28}H_{19}N_7O_4Ni$, molekulová hmotnost 576

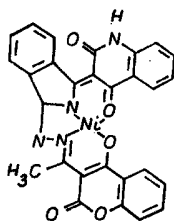
Vypočteno: 58,36 % C, 3,32 % H, 17,02 % N, 10,19 % Ni;
Nalezeno: 58,2 % C, 3,5 % H, 17,2 % N, 10,0 % Ni.

Pigment barví plastické hmoty a laky na žlutooranžové odstíny vynikající stálostí.

P ř í k l a d 4

1,75 g (0,008 molu) 4-Hydroxy-3-acetylkumarinhydrazonu a 2,1 g (0,0084 molu) acetátu niklu se suspenduje v 60 ml N-metylpyrrolidonu a zahřeje se na teplotu 60 °C. Vzniklá suspenze se smíchá s 2,32 g (0,008 molu) 1-/2',4'-dioxochinolin-3'-yliden/-3-isoindolinonu, připraveného z 1-imino-3-oxoisoindolinonu a 2,4-dihydroxychinolinu a zahřeje se na teplotu 140 °C. Směs se nechá reagovat při teplotě 140 až 145 °C po dobu dvou hodin vypadlý kovový komplex

z metečného louhu se odfiltruje. Po promytí N-methylpyrrolidonem a lihem a usušení při teplotě 80 °C ve vakuu se získá 3,0 g (68,5 % teorie) červeného kovokomplexního pigmentu vzorce



Uvedený kovový komplex barví plastické hmoty a laky na čistě červené odstíny vynikající stálostí.

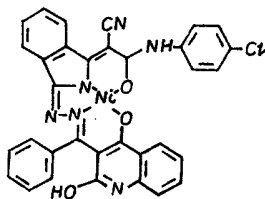
Mikroanalýza: $C_{27}H_{14}N_4O_5Ni$ molekulová hmotnost 533

Vypočteno: 60,83 % C, 2,65 % H, 10,51 % N, 11,01 % Ni;

Nalezeno: 60,9 % C, 2,4 % H, 10,8 % N, 10,9 % Ni.

P ř í k l a d 5

1,68 g (0,006 molu) 2,4-Dihydroxy-3-benzoylchinolinhydrazonu a 1,57 g (0,0063 molu) tetrahydrátu acétátu niklu se suspenduje v 50 ml N-methylpyrrolidonu a zahřívá se na teplotu 60 °C. Pak se přidá 1,95 g (0,006 molu) 1-/kyano-N-p-chlorfenylkarbamoylmetylen/isoindolin-3-onu. Suspenze se zahřeje na teplotu 145 °C a míchá se po dobu jeden a půl hodiny při teplotě 145 až 150 °C. Filtruje se za horka (80 °C), zbytek se promyje N-methylpyrrolidonem a etenolem. Suší se při teplotě 80 °C ve vakuu a získá se 2,34 g (61 % teorie) červeného kovového komplexu vzorce



Mikroanalýza: $C_{33}H_{19}ClN_6O_3Ni$ molekulová hmotnost 642

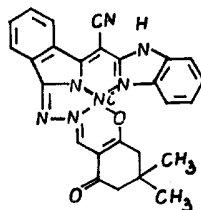
Vypočteno: 61,77 % C, 2,98 % H, 13,10 % N, 5,53 % Cl, 9,15 % Ni;

Nalezeno: 61,2 % C, 3,00 % H, 13,10 % N, 5,4 % Cl, 9,42 % Ni.

Uvedený kovový komplexní pigment barví plastické hmoty a laky na čistě červené odstíny s vynikající stálostí.

P ř í k l a d 6

1,95 g (0,008 molu) 2-Anilinometylen-1,3-dioxo-5,5-dimethylcyklohexanu, připraveného z anilinu, z ortomravenčí kyseliny a z 1,3-dioxo-5,5-dimethylcyklohexanu, se rozpustí v 50 ml dimethylformamidu. Po přísadě 0,4 ml (0,008 molu) hydrazinhydrátu se směs míchá po dobu jedné hodiny. Pak se směs smíchá se 2,1 g (0,0084 molu) tetrahydrátu octanu niklu a zahřeje se na teplotu 60 °C. Nyní se směs smíchá s 2,29 g (0,008 molu) 1-/kyanbenzimidazolymetylen/-3-isoindolinonu a zahřeje se na teplotu 135 °C. Po dvou a půl hodinách se reakční směs ochladí na teplotu 80 °C a vysrážený kovový komplex se odfiltruje. Po promytí dimethylformamidem a lihem a po usušení při teplotě 80 °C ve vakuu se získá 3,5 g (86,3 % teorie) oranžové sloučeniny vzorce



Mikroanalýza: $C_{26}H_{20}N_6O_2Ni$, molekulová hmotnost 507,2

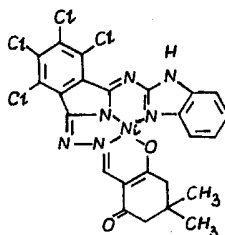
Vypočteno: 61,57 % C, 3,97 % H, 16,57 % N, 11,58 % Ni;

Nalezeno: 61,4 % C, 4,1 % H, 16,8 % N, 11,6 % Ni.

Uvedený kovový komplex vybarvuje plastické hmoty a laky na čisté žlutooranžové odstíny s vynikající stálostí.

P ř í k l a d 7

1,95 g (0,008 molu) 2-Anilinometylen-1,3-dioxo-5,5-dimethylcyclohexanu se rozpustí v 50 ml N-methylpyrrolidonu, smíchá se s 0,4 ml (0,008 molu) hydrazinhydrátu a míchá se při teplotě místnosti po dobu jedné hodiny. Přidá se 2,1 g (0,0084 molu) tetrahydrátu acetátu niklu a zahřeje se na teplotu 60 °C. Pak se vnese 3,2 g (0,008 molu) 1-benzimidazolylimino-4,5,6,7-tetrachlor-3-oxoisindolinu a zahřeje se na teplotu 145 °C. Směs se míchá po dobu jedné hodiny při této teplotě a pak se ochladí (na 80 °C). Vypadlý kovový komplex se odfiltruje, promyje se N-methylpyrrolidonom a etanolem a suší se přes noc při teplotě 80 °C ve vakuu. Získá se 3,9 g (78,5 % teorie) červeného pigmentu vzorce



který vybarvuje plastické hmoty a laky na červené odstíny vynikající stálostí.

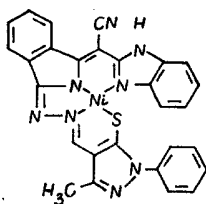
Mikroanalýza: $C_{24}H_{16}Cl_4N_6O_2Ni$, molekulová hmotnost 621

Vypočteno: 46,42 % C, 2,60 % H, 13,53 % N, 22,84 % Cl, 9,45 % Ni;

Nalezeno: 46,7 % C, 2,7 % H, 13,8 % N, 22,3 % Cl, 9,36 % Ni.

P ř í k l a d 8

2,35 g (0,008 molu) 1-Fenyl-3-metyl-4-anilinometylen-5-merkaptopyrazolu se rozpustí v 50 ml dimethylformamidu. Po přidání 0,4 ml (0,008 molu) hydrazinhydrátu se směs míchá při teplotě místnosti po dobu jedné hodiny a pak se smíchá s 2,1 g (0,0084 molu) tetrahydrátu acetátu niklu a zahřeje se na teplotu 60 °C. Pak se vnese 2,22 g (0,008 molu) 1-/-/kyanbenzimidazolymetylen/-3-oxoisindolinu a zahřeje se na teplotu 130 °C. Nechá se reagovat po dobu dvou hodin při teplotě 130 až 135 °C a pak se reakční směs ochladí na teplotu 80 °C a zfiltruje se. Zbytek na filtru se promyje dimethylformamidem a etanolem a suší se přes noc při teplotě 80 °C ve vakuu. Získá se 2,8 g (63 % teorie) červeného kovového komplexu vzorce



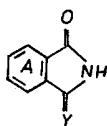
Mikroanalýza: $C_{28}H_{18}N_8S$, molekulová hmotnost 557

Vypočteno: 60,35 % C, 3,26 % H, 20,11 % N, 5,75 % S, 10,54 % Ni;

Nalezeno: 60,3 % C, 3,4 % H, 20,0 % N, 5,2 % S, 10,3 % Ni.

Příklady 9 až 76

Obdobně jako podle příkladu 1 až 8 se získají další 1:1-komplexy niklu, jestliže se hydrazor, uvedený ve sloupci 2 tabulky 1 uvedené oxosloučeniny kondenzuje s isoindolinonem obecného vzorce



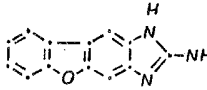
kteřý se získá kondenzací ve sloupci 3 uvedeného 3-iminoisoindolinonu se sloučeninou obecného vzorce YH_2 , uvedenou ve sloupci 4 tabulky. Ve sloupci 5 je odstín dosažený v polyvinylchloridu (PVC).

Tabulka 1

Příklad číslo	Oxosloučenina	Isoindolinon	YH_2	Odstín v PVC
9	1-p-tolyl-3-metyl-4-acetyl-pyrazolon-5	3-iminoisoindolinon	kyanacetenilid	červený
10	1-p-chlorfenyl-3-metyl-4-formyl-pyrazolon-5	3-iminoisoindolinon	p-chloranilid kyanoctové kyseliny	šarlatový
11	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	etylester kyanoctové kyseliny	červený
12	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	etylemid kyanoctové kyseliny	červený
13	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	nitril acetocetové kyseliny	červený
14	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	p-metoxyanilid kyanoctové kyseliny	červený
15	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	benzylemid kyanoctové kyseliny	červený
16	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	benzoylacetonitril	červený
17	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	kyanmetan-p-tolylsulfonamid	červený
18	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	kyanmetan-p-chlorfenylsulfonamid	červený

Příklad číslo	Oxosloučenina	Isoindolinon	YH ₂	Odstín v PVC
19	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	p-sulfamoylanilid kyanoctové kyseliny	červený
20	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	p-karbamoylanilid kyanoctové kyseliny	červený
21	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	fenylsulfonyl-acetonitril	červený
22	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	p-benzoylaminoanilid kyanoctové kyseliny	červený
23	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	p-acetylaminoanilid kyanoctové kyseliny	červený
24	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon-1	kyanacet-p-chloranilid	oranžový
25	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-, -dimetoxi-, -dichlor-isoindolinon	p-chloranilid kyanoctové kyseliny	oranžový
26	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	2-kyanmethylbenzimidazol	fialový
27	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	m-chloranilid kyanoctové kyseliny	červený
28	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	3',4'-dichloranilid kyanoctové kyseliny	šarlatový
29	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	2-kyanmethylbenzimidazol	červený
30	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	2-kyanmethylbenzthiazol	červený
31	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	2-kyanmethylbenzoxazol	šarlatový
32	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	kyanacetanilid	červený
33	1-p-chlorfenyl-3-methyl-4-acetylpyrazolon-5	3-iminoisoindolinon	p-acetylaminoanilid kyanoctové kyseliny	červený
34	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	p-nitroanilid kyanoctové kyseliny	červený
35	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	p-fenylazoanilid kyanoctové kyseliny	červený
36	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	m-trifluormetylanilid kyanoctové kyseliny	šarlatový
37	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	p-fenoxyanilid kyanoctové kyseliny	červený
38	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	3'-chlor-4'-metylanilid kyanoctové kyseliny	červený
39	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imidoisoindolinon	acetylaminoanilid kyanoctové kyseliny	červený
40	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	p-fenylsulfamoylanilid kyanoctové kyseliny	červený

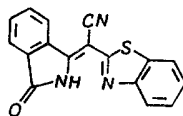
pokračování tabulky 1

Příklad číslo	Oxosloučenina	Isoindolinon	YH ₂	Odstín v PVC
41	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	p-fenylkarbamoyl-anilid kyanoctové kyseliny	červený
42	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	o-etoxykarbonyl-anilid kyanoctové kyseliny	červený
43	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	2-kyanmetyl-4-p-fluorfenylthiazol	červený
44	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-5,6-dichlorisoindolinon	barbiturová kyselina	oranžový
45	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	1-p-tolyl-3-beta,-beta-dichlorvinylpyrazolon-5	bordó
46	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	barbiturová kyselina	červený
47	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	1-fenyl-3-methylpyrazolon-5	červený
48	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	barbiturová kyselina	oranžový
49	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	2-kyanmetylbenzimidazol	fialový
50	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	2',5'-dimetoxyanilid kyanoctové kyseliny	červený
51	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	3',4'-dimetyl-anilid kyanoctové kyseliny	červený
52	2,4,6-trihydroxy-5-acetylpyrimidin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	2-aminoimidazol	oranžový
53	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon		oranžový
54	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	2-amino-5-methylbenzoylamino-benzimidazol	oranžový
55	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	2-amino-5-p-chlorbenzoylamino-benzimidazol	oranžový
56	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	2-amino-5-benzoylamino-benzimidazol	šarlatový
57	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-5,6-dichlorisoindolinon	2-aminobenzthiazol	oranžový
58	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	2-aminothiazol	oranžový
59	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-5,6-dichlorisoindolinon	2-amino-5-etoxybenzimidazol	červený
60	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	2-aminobenzthiazol	červený

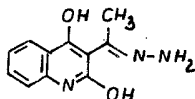
Příklad číslo	Oxosloučenina	Isoindolinon	YH ₂	Odstín v PVC
61	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	2-aminobenzimidazol	červený
62	3-acetyl-4-hydroxykumarin	3-imino-4,5,6,7-tetrachlorisoindolinon	2-aminobenzimidazol	oranžový
63	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	2-aminobenzimidazol	oranžový
64	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	2-aminobenzimidazol	oranžový
65	3-acetyl-2,4-dihydroxychinolin	3-iminoisoindolinon	1,4-diaminoftezazín	šarlatový
66	1-fenyl-3-methyl-4-formyl-5-merkapto-pyrazol	3-iminoisoindolinon	kyanacetanilid	červený
67	1-fenyl-3-methyl-4-formyl-5-merkapto-pyrazol	3-iminoisoindolinon	4'-fenoxyanilid kyanoctové kyseliny	červený
68	1-fenyl-3-methyl-4-formyl-5-merkapto-pyrazol	3-iminoisoindolinon	4'-acetaminoanilid kyanoctové kyseliny	červený
69	1-fenyl-3-methyl-4-formyl-5-merkapto-pyrazol	3-iminoisoindolinon	4'-metylanilid kyanoctové kyseliny	červený
70	1-fenyl-3-methyl-4-formyl-5-merkapto-pyrazol	3-iminoisoindolinon	4'-metoxyanilid kyanoctové kyseliny	červený
71	1-fenyl-3-methyl-4-formyl-5-merkapto-pyrazol	3-iminoisoindolinon	4'-chloranilid kyanoctové kyseliny	červený
72	1-p-chlorfenyl-3-methyl-4-acetylpyrazolon-5	3-imino-4,6-dimetoxy-5,7-dichlorisoindolinon	kyanacetamid	bordó
73	1-p-chlorfenyl-3-methyl-4-acetylpyrazolon-5	3-imino-5,6-dichlorisoindolinon	kyanacetamid	červený
74	1-p-chlorfenyl-3-methyl-4-acetylpyrazolon	3-imino-4,6-dimetoxy-5,7-dichlorisoindolinon	kyanacetamid	bordó
75	3-acetyl-4-hydroxykumarin	3-imino-4,6-dimetoxy-5,7-dichlorisoindolinon	kyanacetamid	červený
76	3-acetyl-4-hydroxykumarin	3-amino-5,6-dichlorisoindolinon	kyanacetamid	červený
77	1-fenyl-3-alkoxykarbonyl-4-formyl-5-merkaptopyrazol	3-iminoisoindolinon	kyanmethylbenzimidazol	červený
78	1-fenyl-3-thiokarbonyl-4-formyl-5-merkaptopyrazol	3-iminoisoindolinon	2-aminobenzimidazol	oranžový
79	7-chlor-4-metoxy-3-formyl-2-merkaptochinolin	3-iminoisoindolinon	kyanacet-p-chloranilid	červený

P ř í k l a d 80 až 82

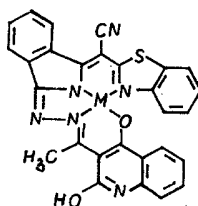
Podobnou reakcí, jako je popsáno v příkladu 1 až 8, isoindolinonového derivátu vzorce



s hydrazonem vzorce



v přítomnosti acetátu kovu, uvedeného ve sloupci 2, tabulky II, se získají další kovové komplexy vzorce



(z důvodů jednoduchosti brán zřetel jen na možné isomerní nebo tautomerní formy), přičemž M ve sloupci 2 představuje uvedený kov. Ve sloupci 3 je uveden odstín dosažený u polyvinylchloridu (PVC).

T a b u l k a II

Příklad číslo	M	Odstín v PVC
80	Pd	červený
81	Cu	červený
82	Zn	šarlatově červený

P ř í k l a d 83

V laboratorním hnětáku o objemu 250 objemových dílů se předloží 25 dílů pigmentu, připraveného způsobem popsaným v příkladu 1, 100 dílů jemně mletého chloridu sodného a 30 dílů diacetonalkoholu. Směs se hněte po dobu pět hodin za chlazení a pak se vnese do 4 000 dílů vody. Chlorid sodný a diacetonalkohol přejdou do roztoku, pigment vypadne. Suspenze se zfiltruje, odsátá látka se důkladně promyje vodou a usuší se ve vakuové sušárně při teplotě 80 °C.

P ř í k l a d 84

65 dílů stabilizovaného polyvinylchloridu, 35 dílů dioktylfthalátu a 0,2 díly způsobem podle příkladu 83 získaného pigmentu se zpracovává na dvouválcovém kalandru po dobu 7 minut při teplotě 140 °C. Získá se červeně vybarvená fólie s velmi dobrou odolností proti působení světla a proti migraci.

P ř í k l a d 85

10 g oxidu titaničitýho a 2 g podle příkladu 83 připraveného pigmentu se mele v kulovém mlynu po dobu 48 hodin s 88 g směsí sestávající z 26,4 g alkydové pryskyřice z mastných kyselin kokosového oleje, z 24,0 g melaminformaldehydové pryskyřice (50 % obsažených pevných látek), 8,8 g etylénglykolmonometylétera a z 28,8 g xylenu.

Jestliže se tento lak nastříká na hliníkovou fólii, předsuší se po dobu 30 minut při teplotě místnosti a pak se vypaluje po dobu 30 minut při teplotě 120 °C, získá se červený lak, který se vyznačuje dobrou silou barvy a velmi dobrou stálostí při přelekování, odolností proti působení světla a povětrnostních vlivů.

P ř í k l a d 86

4 díly jemně rozptýleného pigmentu podle příkladu 83 se vmíchají do 20 dílů rozpouštědla tohoto složení: 50 dílů Solvesso 150 (je to směs aromatických uhlovodíků), 15 dílů butylacetátu, 5 dílů Exkinu II (rozlivový prostředek na ketoximové bázi), 25 dílů metylisobutylketonu a 5 dílů silikónového oleje (1% v Solvesso 150).

Jakmile se dosáhne dokonalého jemného rozptýlení (podle druhu míchání ze 15 až 60 minut), přidá se pojídlo, a to 48,3 díly Baycrylu L 530 (to je akrylová pryskyřice) (51% v systému xylén/butanol v poměru 3:1) a 23,7 dílů Maprenalu TTX (melaminová pryskyřice) (55% v butanolu).

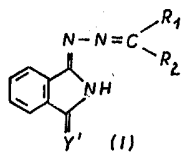
Po krátké homogenizaci se lak o sobě známými způsoby jako je stříkání nebo máčení nanáší nebo se nanáší zvláštním způsobem pro kontinuální povrstvování kovových plechů označovaným jako "Coil-Coating" a vypálí se (vypalování se provádí při teplotě 130 °C po dobu 30 minut). Získaný červený lak se vyznačuje velmi dobrým rozlivem, vysokým leskem a vynikajícím jemným rozptýlením pigmentu a také vynikající stálostí proti působení povětrnostních vlivů.

P ř í k l a d 87

Jestliže se postupuje způsobem popsaným v příkladu 83, do hnětené hmoty se však přidá 2,78 dílů pryskyřice Staybelite (Hercules), získá se pigment obsahující 10 % pryskyřice, který se vyznačuje snadnou zpracovatelností a lepší rozptýlitelností.

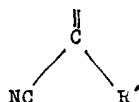
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy 1:1-kovových komplexů isoindolinazínů obecného vzorce I



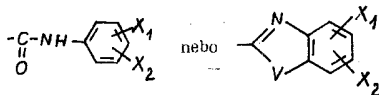
kde značená

- R_1 atom vodíku nebo metylovou skupinu,
 R_2 pětičlennou nebo šestičlennou heterocyklickou skupinu s 1 až 2 atomy dusíku nebo s 1 atomem kyslíku a s 3 až 5 atomy uhlíku v heterokruhu a s hydroxylovou skupinou nebo merkaptoskupinou sousedící s azomethinovou skupinou,
 Y' skupinu obecného vzorce



kde znamená

R' kyanoskupinu, alkoxykarbonylovou skupinu, alkylkarbamoylovou nebo alkanoylovou skupinu vždy s 2 až 6 atomy uhlíku, benzoylovou, karbamoylovou nebo sulfamoylovou skupinu, benzylkarbamoylovou skupinu, popřípadě atomy halogenu nebo alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou fenylsulfamoylovou nebo fenylsulfonylovou skupinu, zvláště však skupinu obecného vzorce



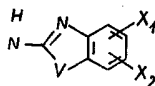
kde znamená

X₁ atom vodíku, chloru nebo bromu, nitroskupinu, trifluormetylovou skupinu, karbamoylovou skupinu nebo sulfamoylovou skupinu, alkoxy-sulfamoylovou nebo alkyl-sulfamoylovou skupinu vždy s 1 až 4 atomy uhlíku, alkanoylaminoskupinu, alkylkarbamoylovou skupinu nebo alkoxykarbonylovou skupinu s 2 až 6 atomy uhlíku, popřípadě atomem chloru nebo bromu nebo metylovou skupinou substituovanou fenoxyskupinu, benzoylaminoskupinu, fenylylkarbamoylovou skupinu nebo fenylsulfamoylovou skupinu nebo fenylazoskupinu,

X₂ atom vodíku, chloru nebo bromu, alkylovou skupinu nebo alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

V atom kyslíku, síry nebo iminoskupinu NH nebo

Y' znamená skupinu obecného vzorce

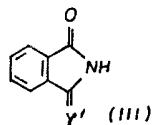


kde V, X₁ a X₂ mají výše uvedený význam,

vyznačený tím, že se při teplotě 100 až 200 °C v prostředí polárního rozpouštědla nechává reagovat hydrazon obecného vzorce II



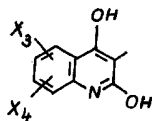
s isoindolinonem obecného vzorce III



kde R₁, R₂, A a Y' mají uvedený význam, v přítomnosti sloučeniny předávající kov.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se vychází z hydrazonu obecného vzorce II, kde R_1 znamená atom vodíku nebo metylovou skupinu a R_2 skupinu pyrazolové, pyrimidinové, chinolinové nebo kumarinové řady.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se vychází z hydrazonu obecného vzorce II, kde znamená R_2 skupinu obecného vzorce



kde X_3 a X_4 na sobě nezávisle znamenají atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu a 1 až 4 atomy uhlíku.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako prostředku předávajícího kov používá soli niklu.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako polárního rozpouštědla používá dimethylformamidu nebo N-metylpyrrolidonu.