



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 651 566 A5

⑤ Int. Cl. 4: C 07 D 487/06  
C 07 D 498/06  
B 41 M 5/22

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

// (C 07 D 487/06, 235:00, 239:00,  
209:00, 215:00)

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑲ Gesuchsnummer: 3666/82

⑳ Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉑ Anmeldungsdatum: 14.06.1982

㉒ Patent erteilt: 30.09.1985

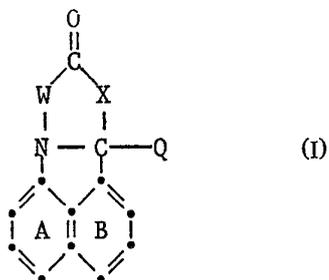
㉓ Patentschrift  
veröffentlicht: 30.09.1985

㉔ Erfinder:  
Zink, Rudolf, Therwil

⑤④ Chromogene Naphtholactamverbindungen.

⑤⑦ Chromogene Naphtholactamverbindungen der allgemeinen Formel

Diese Verbindungen eignen sich insbesondere als Farbbildner in druck- oder wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien und je nach der Bedeutung von X und Q ergeben orange, rote, violette und blaue Farben.



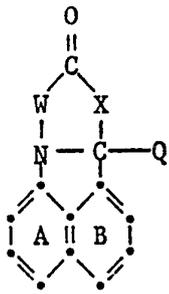
worin

Q den Rest einer kupplungsfähigen Verbindung,  
X Sauerstoff oder -N-R

R Wasserstoff, Niederalkyl oder Aryl und  
W Alkylen, Cycloalkylen oder einen sechsgliedrigen isocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest, der gegebenenfalls substituiert oder einen ankondensierten Benzolring aufweisen kann,  
bedeuten und worin die Ringe A und B, unabhängig voneinander, unsubstituiert oder substituiert sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. Chromogene Naphtholactamverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie der allgemeinen Formel

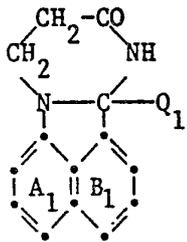


entsprechen, worin Q den Rest einer kupplungsfähigen Verbindung, X Sauerstoff oder -N-R.

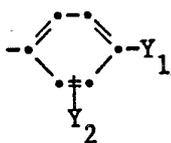
R Wasserstoff, Niederalkyl oder Aryl und W Alkylen, Cycloalkylen oder einen sechsgliedrigen isocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest, der gegebenenfalls substituiert ist, oder einen ankondensierten Benzolring aufweist, bedeuten und worin die Ringe A und B, unabhängig voneinander, unsubstituiert oder substituiert sind.

2. Naphtholactamverbindungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1) X -NH- und W Ethylen oder Phenylen bedeuten.

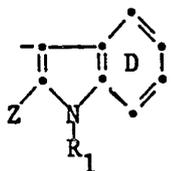
3. Naphtholactamverbindungen gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



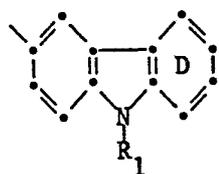
entsprechen, worin Q1 einen substituierten Phenylrest der Formel



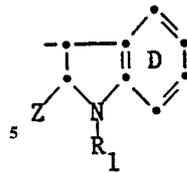
einen 3-Indolylrest der Formel



einen 3-Carbazolylrest der Formel

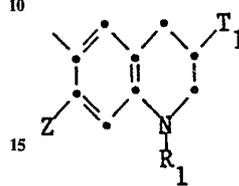


einen 3-Indolylrest der Formel



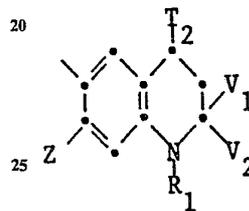
(2d)

(1) oder einen Tetrahydrochinolylrest der Formel



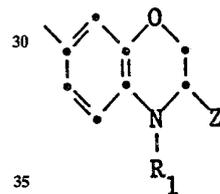
(2e)

oder



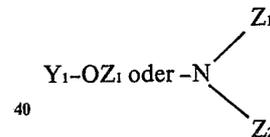
(2f)

oder einen Benzomorpholinorest der Formel



(2g)

(2)



(2a)

Y2 Wasserstoff, Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy, Z Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl,

Z1 und Z2, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiertes Phenyl oder Benzyl oder

Z1 und Z2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten, heterocyclischen Rest,

(2b)

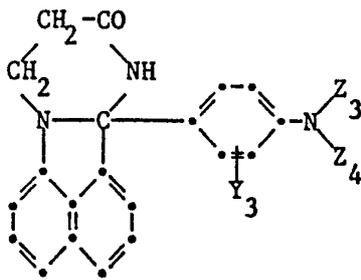
R1 Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl, T1 und T2 Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl, Niederalkyl oder Niederalkoxy und

V1 und V2 je Wasserstoff, Niederalkyl, Cycloalkyl oder Benzyl oder zusammen Alkylen bedeuten und worin die Ringe A1, B1 und D unabhängig voneinander unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sind.

(2c)

4. Naphtholactamverbindungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (2) Q1 einen substituierten Phenylrest der Formel (2a) oder einen Tetrahydrochinolylrest der Formel (2f) darstellt.

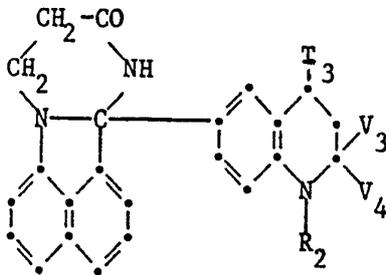
5. Naphtholactamverbindungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



entsprechen, worin

Z<sub>3</sub> Niederalkyl, Phenyl, Niederalkylphenyl, Niederalkoxyphenyl oder Benzyl, Z<sub>4</sub> Niederalkyl, Phenyl oder Benzyl und Y<sub>3</sub> Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

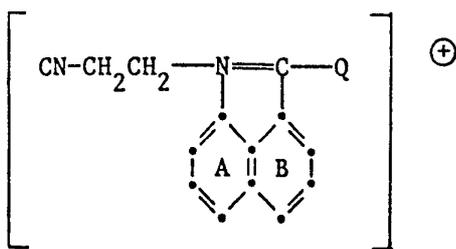
6. Naphtholactamverbindungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel



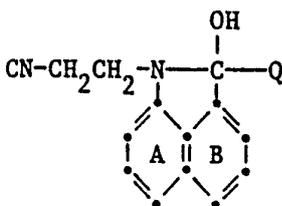
entsprechen, worin

T<sub>3</sub>, V<sub>3</sub> und V<sub>4</sub> je Niederalkyl und R<sub>2</sub> Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Benzyl bedeuten.

7. Verfahren zur Herstellung von chromogenen Naphtholactamverbindungen der Formel (1), worin X -NH- und W Ethylen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine cyanoethylierte Naphtholactamverbindung der Formel

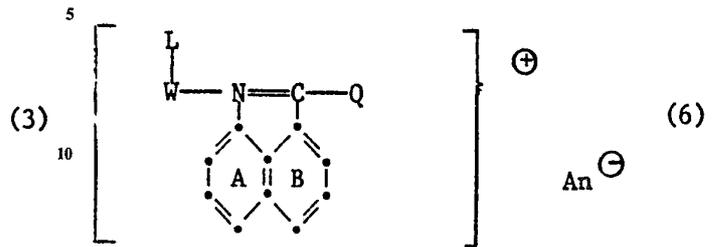


oder deren Carbinolbase der Formel



worin A, B und Q die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und An<sup>⊖</sup> ein Anion ist, zur entsprechenden Carbamoyl-ethylverbindung hydrolysiert und diese zur Verbindung der Formel (1) cyclisiert.

8. Verfahren zur Herstellung von chromogenen Naphtholactamverbindungen der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass man eine Naphtholactamverbindung der Formel



15 worin L -CONH-R' oder -COOR',

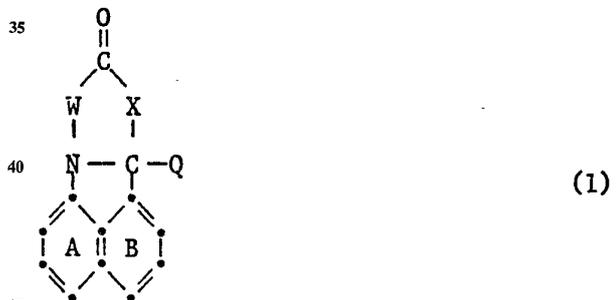
R' Wasserstoff oder Niederalkyl und A, B, Q, W, R und An die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, in wässrig-alkalischem Medium unter Ringbildung in die Naphtholactamverbindung der Formel (1) umwandelt.

20 9. Druck- oder wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass es in seinem Farbreaktantensystem als Farbbildner mindestens eine Naphtholactamverbindung der in einem der Ansprüche 1 bis 6 angegebenen Formel enthält.

(4)

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

Die neuen chromogenen Naphtholactamverbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



worin Q den Rest einer kupplungsfähigen Verbindung, X Sauerstoff oder -N-R,

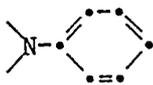
R Wasserstoff, Niederalkyl, wie Methyl, oder Aryl, wie Phenyl, und W Alkylen, Cycloalkylen oder einen sechsgliedrigen isocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Rest, der gegebenenfalls substituiert ist oder einen ankondensierten Benzolring aufweisen kann, bedeuten und worin die Ringe A und B unabhängig voneinander unsubstituiert oder substituiert sind.

Als kupplungsfähige Verbindungen für den Rest Q kommen beispielsweise gegebenenfalls N-monosubstituierte oder N,N-disubstituierte Aniline oder Naphthylamine, N-unsubstituierte oder N-substituierte Indole, Indoline, Carbazole, Tetrahydrocarbazole, Dihydro- oder Tetrahydrochinoline, Dibenzylimide oder Benzomorpholine; Phenol- oder Naphtholether, insbesondere Niederalkylether; Diphenylether sowie Phenylpyrazoline in Betracht.

Die ein- oder mehrkernigen, carbocyclischen oder heterocyclischen kupplungsfähigen Verbindungen können auch einfach oder mehrfach ringsubstituiert sein. Als C-Substitu-

enten kommen dabei z.B. Halogene, Hydroxyl, Cyano, Nitro, Niederalkyl, Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Acyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Niederalkanoyl oder Phenyl in Frage, während N-Substituenten beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl oder Benzyl sind, die jeweils auch z.B. durch Halogen, Nitro, Hydroxyl, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sein können.

Das Brückenglied X ist vorzugsweise -NH. Vorteilhafterweise kann X auch -N-CH<sub>3</sub> oder



darstellen.

W in der Bedeutung eines Alkylrestes weist zweckmäßigerweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf und kann geradkettig oder verzweigt sein. Als Cycloalkylen für W kommt vor allem die Cyclohexylengruppe in Frage.

Als isocyclischer aromatischer Rest stellt W vorzugsweise einen Benzolring dar, der unsubstituiert oder durch Halogen, Methyl oder Methoxy substituiert ist. Als sechsgliedriger heterocyclischer Rest stellt W insbesondere einen stickstoffhaltigen Heterocyclus mit aromatischem Charakter wie einen Pyridin- oder Pyrazinring dar. Sowohl der carbocyclische als auch der heterocyclische Ring können auch einen ankondensierten Benzolring enthalten und stellen somit z.B. einen Naphthalin- bzw. einen Chinolinring dar.

Vorzugsweise bedeutet W Phenylen oder vor allem Ethylen.

Die Ringe A und B des Naphtholactams können nicht-ionogene Substituenten tragen oder unsubstituiert sein. Geeignete Substituenten sind beispielsweise: Halogen, insbesondere Chlor oder Brom; Niederalkyl, Niederalkoxy, N,N-Diniederalkylamino- oder N-Niederalkyl-N-arylamino-Gruppe, wie z.B. Methyl, Ethyl, Butyl, Methoxy, Ethoxy, Dimethylamino, N-Methyl-N-ethylamino oder N-Ethyl-N-phenylamino; Acyl- oder Acylaminoreste, insbesondere Niederalkanoyl-, Niederalkanoylamino-, Niederalkoxycarbonylamino-, niederalkylierte Carbamoyl- Niederalkoxycarbonyl- oder Ureidogruppen, wie z.B. Acetyl, Acetylamino, Benzoylamino, Äthoxycarbonylamino oder N,N-Dimethylaminocarbonylamino, Sulfonyl- oder Sulfamoylreste, insbesondere Niederalkylsulfonyl, Arylsulfonyl oder N,N-Diniederalkylsulfamoylreste wie Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder N,N-Dimethylsulfamoyl.

Niederalkyl und Niederalkoxy stellen in der Regel Gruppen oder Gruppenbestandteile dar, die 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3, Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Methyl, Ethyl, Isopropyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl bzw. Methoxy, Ethoxy oder Isopropoxy.

Acyl ist besonders Formyl, Niederalkanoyl, Niederalkanoyl oder Benzoyl. Weitere Acylreste können Niederalkylsulfonyl, wie z.B. Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, sowie Phenylsulfonyl sein. Benzoyl und Phenylsulfonyl können durch Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert sein.

Niederalkanoyl und Niederalkanoyl beziehen sich auf eine Kohlenstoffkette, die höchstens 5 Kohlenstoffatome aufweist, wie z.B. Acetyl, Propionyl oder Butyryl bzw. Acryloyl oder Crotonyl.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Praktisch wichtige chromogene Naphtholactamverbindungen entsprechen der Formel

4



10

Q<sub>1</sub> einen substituierten Phenylrest der Formel



einen 3-Indolylrest der Formel



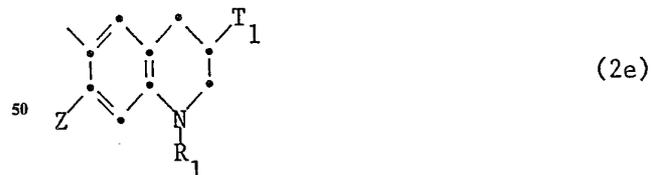
einen 3-Carbazolylrest der Formel



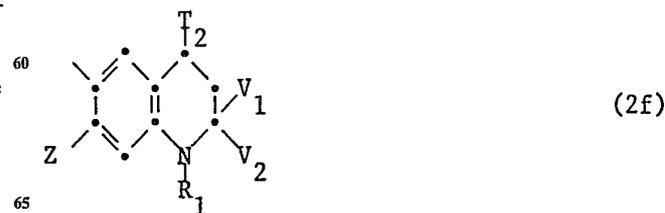
einen 3-Indolinylrest der Formel



einen Tetrahydrochinolinylrest der Formel

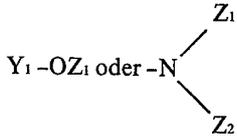
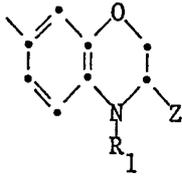


55



65

oder einen Benzomorpholinrest der Formel



Y<sub>2</sub> Wasserstoff, Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy,

Z Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl,

Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub>, unabhängig voneinander, je Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiertes Phenyl oder Benzyl oder Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten, heterocyclischen Rest,

R<sub>1</sub> Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Halogen, Hydroxyl oder Niederalkoxy substituiertes Alkyl mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen, Benzyl oder durch Halogen, Nitro, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Benzyl, T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub> je Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Niederalkyl oder Niederalkoxy,

V<sub>1</sub> und V<sub>2</sub> je Wasserstoff, Niederalkyl, Cycloalkyl oder Benzyl oder zusammen Alkylen bedeuten und worin die Ringe A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> und D, unabhängig voneinander, unsubstituiert oder durch Halogen, Nitro, Cyano, Niederalkyl, Niederalkoxy oder Niederalkoxycarbonyl substituiert sind.

Unter den Naphtholactamverbindungen der Formel (2) sind diejenigen, in denen Q<sub>1</sub> einen substituierten Phenylrest der Formel (2a) oder einen Tetrahydrochinolinylrest der Formel (2f) darstellt, bevorzugt. In der Formel (2a) ist Y<sub>1</sub> vorzugsweise -NZ<sub>1</sub>Z<sub>2</sub>. Y<sub>2</sub> ist vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Ethoxy.

Die Reste Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> können voneinander verschieden sein oder sind vorzugsweise identisch.

Stellen die Substituenten R<sub>1</sub>, Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> Alkylgruppen dar, so können sie geradkettige oder verzweigte Alkylreste sein. Beispiele für solche Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Amyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, Isooctyl oder n-Dodecyl.

Sind die Alkylreste in R<sub>1</sub>, Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> substituiert, so handelt es sich vor allem um Halogenalkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxyalkyl mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. β-Chloroethyl, β-Hydroxyethyl, β-Methoxyethyl oder β-Ethoxyethyl.

Beispiele für Cycloalkyl in der Bedeutung von V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> sind Cyclopentyl oder vorzugsweise Cyclohexyl.

Bevorzugte Substituenten in der Benzylgruppe von R<sub>1</sub>, Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> und in der Phenylgruppe von Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> sind z.B. Halogene, Nitro, Methyl oder Methoxy. Beispiele für derartige araliphatische bzw. aromatische Reste sind p-Methylbenzyl, o- oder p-Chlorbenzyl, o- oder p-Nitrobenzyl, o- oder p-Tolyl, Xyllyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o- oder p-Nitrophenyl oder o- oder p-Methoxyphenyl.

Wenn die Substituenten Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen heterocyclischen Rest darstellen, so ist dieser beispielsweise Pyrrolidino, Piperidino, Pipecolino, Morpholino, Thiomorpholino oder Piper-

(2g)

azino, z.B. N-Methylpiperazino. Z<sub>1</sub> und Z<sub>2</sub> sind vor allem Niederalkyl, Benzyl oder Phenyl.

Der N-Substituent R<sub>1</sub> ist insbesondere Benzyl oder Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B. n-Octyl, n-Butyl oder vor allem Methyl oder Ethyl.

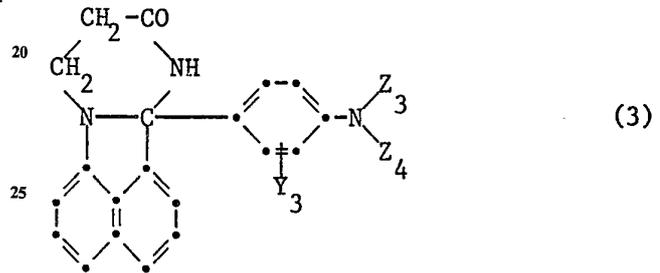
T<sub>1</sub> ist vorzugsweise Wasserstoff, Hydroxyl oder Chlor.

T<sub>2</sub> ist vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

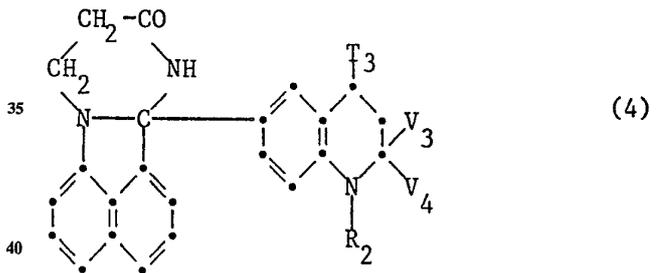
V<sub>1</sub> und V<sub>2</sub> bedeuten vorzugsweise jeweils Niederalkyl und insbesondere jeweils Methyl.

- 10 Bedeuten V<sub>1</sub> und V<sub>2</sub> zusammen Alkylen, so weisen sie mit Vorteil 4 oder 5 Kohlenstoffatome auf und bilden mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom einen Cyclopentan- oder Cyclohexanring. Die Ringe A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> und D sind vorzugsweise unsubstituiert oder durch Halogen oder Niederalkoxy, z.B. 15 durch Chlor oder Methoxy, substituiert.

Von grossem Interesse sind Naphtholactamverbindungen der Formel



30 oder



worin

Z<sub>3</sub> Niederalkyl, Phenyl, Niederalkylphenyl, Niederalkoxyphenyl oder Benzyl,

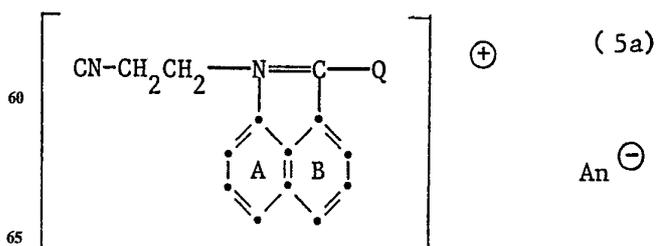
Z<sub>4</sub> Niederalkyl, Phenyl oder Benzyl,

Y<sub>3</sub> Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy oder Ethoxy,

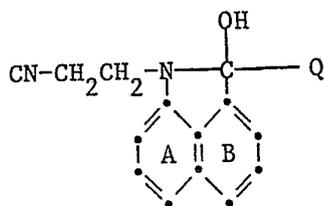
T<sub>3</sub>, V<sub>3</sub> und V<sub>4</sub> je Niederalkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, und

50 R<sub>2</sub> Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Benzyl bedeuten.

Die erfindungsgemässen Naphtholactamverbindungen der Formel (1), in der X -NH- und W Ethylen bedeuten, werden dadurch hergestellt, dass man eine cyanoethylierte Naphtho- 55 lactamverbindung der Formel



oder deren Carbinolbase der Formel



worin A, B und Q die angegebene Bedeutung haben, und An<sup>⊖</sup> ein Anion, insbesondere einer starken Mineralsäure, z.B. Halogenid, Sulfat, Perchlorat; einer organischen Säure, z.B. Formiat, Acetat, oder ein komplexes Anion, wie z.B. von Chlorzinkdoppelsalzen, ist, zur entsprechenden Carbamoyl-ethylverbindung hydrolysiert (verseit) und diese zur Verbindung der Formel (1) cyclisiert.

Zweckmässig arbeitet man in wässrigem Medium und verwendet für die Amidherstellung und die Cyclisierung verdünnte alkalische Lösungen von Alkalimetallalkoholaten, z.B. Natriumethanolat, oder vor allem Alkalimetallhydroxidlösungen, wie z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxidlösungen. Die Verseifung der Nitrilgruppe zur Säureamidgruppe kann bevorzugt in Schwefelsäure anstatt in Alkalimethallhydroxidlösungen durchgeführt werden.

Die Temperatur für die Amidherstellung richtet sich in der Regel nach dem Verseifungsmittel. Sie liegt zweckmässig zwischen 10 und 100°C, vorzugsweise 20–45°C.

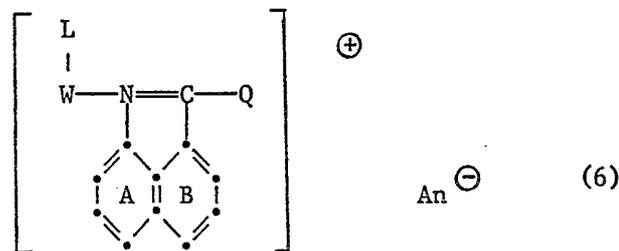
Die Ausgangsstoffe der Formel (5a) können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, dass man gemäss C.A. Vol 94, 32181s eine gegebenenfalls definitionsgemäss ringsubstituierte N-(2-Cyanoethyl)-1,8-naphtholactamverbindung mit einer kuppelungsfähigen Verbindung Q-H, worin Q die angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart eines Kondensationsmittels wie Säurehalogenide und gegebenenfalls Zinkoxid, vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 120°C, umsetzt.

Als Säurehalogenide können Säurebromide oder vorzugsweise Säurechloride der phosphorigen oder schwefligen Säure, der Phosphorsäure, der Schwefelsäure, der Kohlensäure oder Oxalsäure in Betracht kommen. Mit Vorteil verwendet man Oxalylchlorid, Oxalylbromid, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder vorzugsweise Phosgen oder insbesondere Phosphoroxitrichlorid.

Beispiele von als Ausgangsstoffe der Formel QH verwendbaren kuppelungsfähigen Verbindungen sind:

Methoxybenzol, 1,3-Dimethoxybenzol, 1-Methyl-3-methoxybenzol, 1-Phenyl-3,5,5-trimethylpyrazolin, 1-Methoxynaphthalin, N-Methylanilin, N-Ethylanilin, N-Ethyl-2-methylanilin, N-Tolyl-anilin, N,N-Dibenzylanilin, N-Methyl-N-phenylamin, N-Ethyl-N-phenylanilin, N-Methyl-N-benzylanilin, N-Ethyl-N-benzylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dimethylanilin, N-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol, 1-Ethyl-3-hydroxy-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, 1-Ethyl-3-chloro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, 1-Ethyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, N-Methyl-benzomorpholin, N-Ethyl-3-methyl-benzomorpholin, 1-Methyl-3-phenylbenzomorpholin, 1-Ethyl-carbazol, 1-n-Butylcarbazol, 1-Methylindol, 1-Ethylindol, 1-Methyl-2-phenylindol, 1,2-Dimethylindol, 1-Propyl-2-methylindol, 1-Ethyl-2-methyl-5-methoxyindol, 1-Butylindol, 1-Pentyl-2-methylindol, 1-Benzyl-2-methylindol, 1-Octyl-2-methylindol, 1-Dodecyl-2-methylindol, 1-Methyl-7-ethylindol, 1-Methyl-5-ethoxyindol, 1-Methyl-5-chloroindol, 1-Methyl-5-bromoindol, 1-Methyl-7-chloroindol, 1-(2'-Carboethoxy)-ethyl-2-methylindol, 1-(2'-N-Methylcarbamoyl)-ethyl-2-methylindol, 1-Allyl-2-methylindol oder Dibenzylimid.

(5b) 5 lactamverbindung der Formel



worin L-CONH-R' oder -COOR', R' Wasserstoff oder Niederal kyl und A, B, Q, W, R und An die angegebene Bedeutung haben, in wässrig-alkalischem Medium zu einer Verbindung der Formel (1) cyclisiert.

Die zugrundeliegenden Naphtholactamverbindungen der Formel (6) werden je nach der Bedeutung von W und L durch Umsetzung einer Naphtholactamverbindung der Formel



oder ein Salz davon, worin A, B und Q die angegebene Bedeutung haben, mit einer entsprechenden ungesättigten oder durch anionisch abspaltbare Gruppen substituierten Carbonsäure, Carbonsäureniederalkylester- oder Carbonsäureamidverbindung, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureamid, Halogenessigsäure, β-Halogenpropionsäure, Halogenacetamid, Halogen-N-niederalkylacetamid, β-Halogenpropionamid oder β-Halogen-N-niederalkyl-propionamid, zweckmässig bei einer Temperatur von 50 bis 150°C, hergestellt.

Die chromogenen Naphtholactamverbindungen der Formeln (1) bis (4) sind normalerweise farblos oder höchstens schwach gefärbt. Wenn diese Farbbildner mit einem vorzugsweise sauren Entwickler, d.h. einem Elektronenakzeptor, in Kontakt gebracht werden, so ergeben sie intensive orange, rote, violette oder blaue Farbtöne, die ausgezeichnet sublimations- und lichtecht 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, 3-Aminofluoranen, 2,6-Diaminofluoranen, Leukoauraminen, Spiropyranen, Spirodipyranen, Chromenoindolen, Phenoxazinen, Phenothiazinen, Carbazolymethanen oder weiteren Triarylmethanleukofarbstoffen, um blaue, marineblaue, graue oder schwarze Färbungen zu ergeben.

Die Naphtholactame der Formeln (1) bis (4) zeigen sowohl auf phenolischen Unterlagen, wie auch besonders auf aktivierten Tönen, eine verbesserte Farbintensität und Lichtechtheit. Je nach der Bedeutung von X und Q eignen sie sich insbesondere als sehr schnell oder vor allem langsam entwickelnde Farbbildner für die Verwendung in einem wärmeempfindlichen oder insbesondere 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 (4), gelöst in einem

organischen Lösungsmittel, und einen Entwickler vom Typ der Lewis-Säure, d.h. einen Elektronenakzeptor, enthalten.

Typische Beispiele für solche Entwickler sind Aktivton-Substanzen, wie Attapulgus-Ton, Säureton, Bentonit, Montmorillonit, aktivierter Ton, wie z.B. säureaktiviertes Bentonit oder Montmorillonit, ferner Zeolith, Halloysit, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Aluminiumphosphat, Zinkchlorid, aktiviertes Kaolin oder irgendein beliebiger Ton. Bevorzugte Entwickler sind sauer reagierende, organische Verbindungen, 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-Kolophonium-Harz, oder ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Polymerisat von Maleinsäureanhydrid mit Styrol, Ethylen oder Vinylmethylether, oder Carboxypolymethylen. Es können auch Mischungen der genannten polymeren Verbindungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Entwickler sind Zinksalicylate oder die Kondensationsprodukte von p-substituierten Phenolen mit Formaldehyd. Die letzteren können auch Zink enthalten.

Die Entwickler können zusätzlich auch mit anderen, an sich unreaktiven oder wenig reaktiven Pigmenten gemischt eingesetzt werden. Beispiele für solche Pigmente sind: Talk, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide, Tone wie Kaolin, sowie organische Pigmente, z.B. Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Der Farbbildner liefert an den Punkten, an denen er mit dem Elektronenakzeptor in Kontakt kommt, eine gefärbte Markierung. 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 dadurch erreicht werden, dass man die Farbbildner in schaum-, schwamm- oder bienenwabenartigen 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 Paraffin oder Diphenyl, wie Chlorparaffin, Monochlordiphenyl oder Trichlordiphenyl, ferner Tricresylphosphat, Di-n-butylphthalat, Dioctylphthalat, Trichlorbenzol, Trichlorethylphosphat, aromatische Ether, wie Benzylphenylether, Kohlenwasserstofföle, wie Paraffin oder Kerosin, z.B. mit Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl alkylierte Derivate von Diphenyl, Naphthalin oder Triphenyl, Dibenzyltoluol, Terphenyl, partiell hydriertes Terphenyl, benzylierte Xylole, oder weitere chlorierte oder hydrierte, kondensierte, aromatische Kohlenwasserstoffe. Oft werden Mischungen verschiedener Lösungsmittel, insbesondere Mischungen aus Paraffinölen oder Kerosin und Diisopropyl-naphthalin oder partiell hydriertem Terphenyl, eingesetzt, um eine optimale Löslichkeit für die Farbbildung, eine rasche und intensive Färbung und eine für die Mikroverkapselung günstige Viskosität zu erreichen.

Die Kapselwände können durch Koazervationskräfte gleichmässig um die Tröpfchen der Farbbildnerlösung herum

gebildet werden, wobei das Einkapselungsmaterial z.B. aus Gelatine und Gummi arabicum 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 72, 1 301 052 und 1 355 124 beschrieben ist. Ebenfalls geeignet sind Mikrokapseln, welche durch Grenzflächenpolymerisation gebildet werden, wie z.B. Kapseln aus Polyester, Polycarbonat, Polysulfonamid, Polysulfonat, besonders aber aus Polyamid oder Polyurethan.

Die Farbbildner der Formeln (1) bis (4) 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 Farbaktanten und durch das Trägermaterial.

Bevorzugt wird eine Anordnung, bei der der eingekapselte Farbbildner in Form einer Schicht auf der Rückseite eines Übertragungsblattes und der Elektronenakzeptor in Form einer Schicht auf der Vorderseite eines Empfangsblattes vorhanden sind.

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.

Die Kapseln werden vorzugsweise mittels eines geeigneten Binders auf dem Träger befestigt. Da Papier das bevorzugte Trägermaterial ist, handelt es sich bei diesem Binder hauptsächlich um Papierbeschichtungsmittel wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol, Hydroxymethylcellulose, Casein, Methylcellulose, Dextrin, Stärke oder Stärkederivat oder Polymerlatices. Letztere sind beispielsweise Butadien-Styrocopolymerisate oder Acrylhomo- oder -copolymerie.

Als Papier werden nicht nur normale Papiere aus Cellulosefasern, sondern auch Papiere, in denen die Cellulosefasern (teilweise oder vollständig) durch Fasern aus synthetischen Polymerisaten ersetzt sind, verwendet.

Die Verbindungen der Formeln (1) bis (4) können auch als Farbbildner in einem thermoreaktiven Aufzeichnungsmaterial verwendet werden. Dieses enthält in der Regel mindestens einen Schichtträger, einen Farbbildner, einen 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 Aufzeichnungsgeräten und Messinstrumenten wie z.B. Elektrocardiographen, verwendet. Die Bilderzeugung (Markierung) kann auch manuell mit einer erhitzten Feder erfolgen. Laserstrahlen stellen eine weitere Möglichkeit dar, Markierungen mittels Wärme herzustellen.

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 und 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 besonders Phenolharze, oder auch phenolische Verbindungen, wie sie beispielsweise in der DE-PS 1 251 348 beschrieben sind, z.B. 4-tert.-Butylphenol, 4-Phenylphenol, 4-Hydroxydiphenyläther,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester, 4-Hydroxyacetophenon, 2,2'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Isopropylidendi-phenol, 4,4'-Isopropyliden-bis-(2-methylphenol), 4-Hydroxydiphenylsulfon, 2,4-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Bis-(hydroxyphenyl)-valeriansäure, 2,4-Dihydroxybenzophenon, Hydrochinon, Pyrrogallol, Phloroglucin, 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, filmbindende Bindemittel verwendet. Diese Bindemittel sind normalerweise wasserlöslich, während die erfindungsgemässen Naphtholactame und der Entwickler in Wasser schwer löslich oder 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 sich eine Farbe bilden kann. Wasserlösliche oder mindestens in Wasser quellbare Bindemittel sind z.B. hydrophile Polymerisate, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Hydroxyäthylcellulose, Methylcellulose, Carboxy-methylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Gelatine und Stärke.

Wenn der Farbbildner und der Entwickler in zwei getrennten Schichten vorliegen, können in Wasser unlösliche

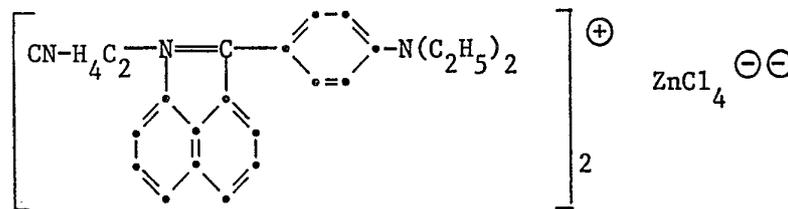
Bindemittel, d.h. in nicht polaren oder nur schwach polaren Lösungsmitteln lösliche Bindemittel, wie z.B. Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk, chlorierter Kautschuk, Alkydharze, Polystyrol, Styrol-/Butadien-Mischpolymerisate, Polymethylacrylate, Ethylcellulose, Nitrocellulose und Polyvinylcarbazol, 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, Titandioxyd, Zinkoxyd, Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat (z.B. Kreide), Tone 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, Diphenylthioharnstoff, Acetamid, Acetanilid, Stearinsäureamid, Phthalsäureanhydrid, Metallstearate, Phthalsäurenitril oder andere entsprechende, schmelzbare Produkte, welche das gleichzeitige Schmelzen des Farbbildners und des Entwicklers induzieren, zugesetzt werden. Bevorzugt enthalten thermographische Aufzeichnungsmaterialien Wachse, z.B. Carnaubawachs, Montanawachs, Paraffinwachs, Polyethylenwachs.

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

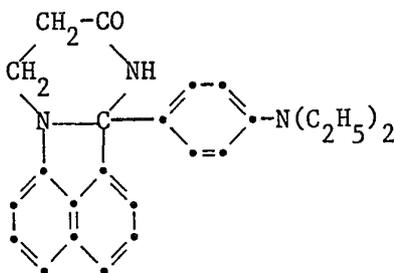
#### Beispiel 1

14,8 g eines Ammoniumsalzes der Formel

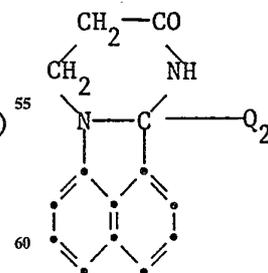


hergestellt gemäss C.A. Vol 94, 32 181s, werden bei 20–25°C zu 36 g Schwefelsäure (98%) gegeben und 16 Stunden bei 20–25°C ausgerührt. Die entstandene Lösung wird auf 300 g Eiswasser gegossen, worauf die verdünnte Lösung mit einer 30%igen Natriumhydroxydlösung bei 45°C auf pH 12 gestellt wird. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum bei 75°C getrocknet. Man erhält 11,8 g einer Verbindung der Formel

Nach Umkristallisieren aus Toluol schmilzt diese Verbindung bei 222–223°C. Auf Säureton entwickelt dieser Farbbildner eine intensive und lichtechte blaue Farbe. Auf gleiche Art und Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhält man unter Verwendung des entsprechenden quaternären Ammoniumsalzes die in der folgenden Tabelle aufgeführten Farbbildner der Formel

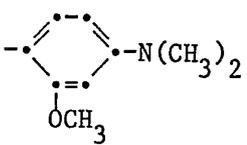
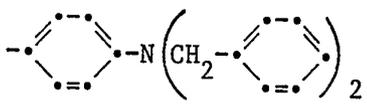
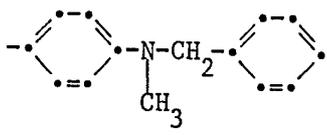
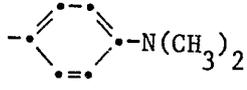
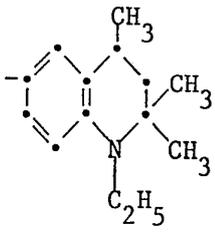
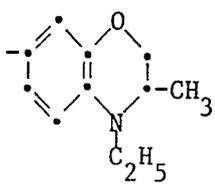
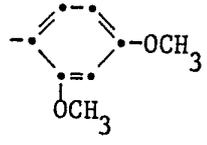
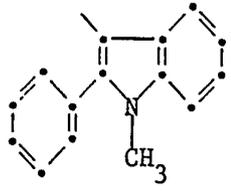
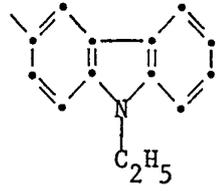


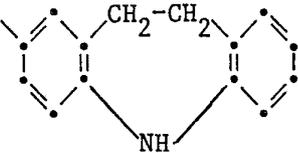
(11)



(12)

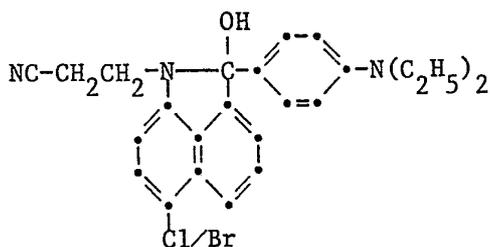
## Tabelle

Beispiel Nr.	Q <sub>2</sub>	Smp./°C	Farbe auf Säureton
2		260	Blau
3		126-128	rotstichig Blau
4		179-180	rotstichig Blau
5		265-266	rotstichig Blau
6		240	Blau
7		264-265	Blau
8		242-243	Orange
9		280	Violett
10		202-204	Rotviolett

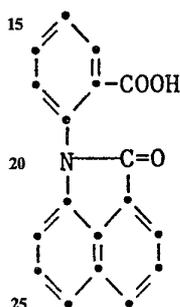
Beispiel Nr.	Q <sub>2</sub>	Smp./°C	Farbe auf Säureton
11		242-244	Blau

*Beispiel 12*

5 g der Carbinolbase der Formel



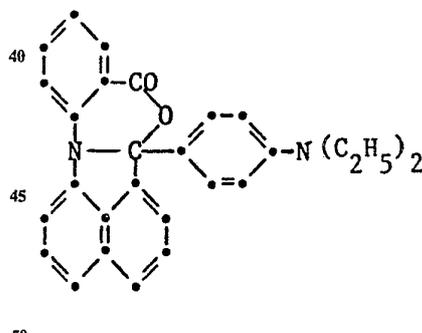
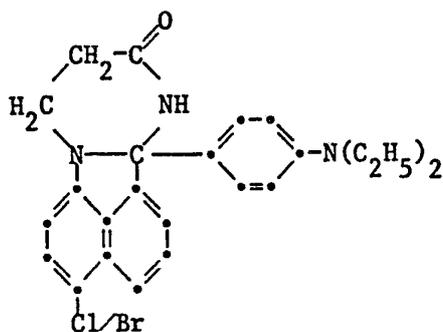
(13)



(15)

hergestellt gemäss der DE-OS 2 333 261, werden im Verlaufe einer Stunde bei 20–25°C in 50 g Schwefelsäure (98%) einge-tragen. Hierauf rührt man das Reaktionsgemisch zuerst 16 Stunden bei 20–25°C und anschliessend 3 Stunden bei 35–40°C. Die entstandene Lösung giesst man auf 300 g Eiswasser und stellt mit einer 30%igen Natriumhydroxidlösung auf pH 13. Die erhaltene Suspension wird noch 1 Stunde bei 40°C nachgerührt, worauf das Produkt abfiltriert und getrocknet wird. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus Chlorbenzol erhält man 2,6 g einer farblosen Verbindung der Formel

mit einem Schmelzpunkt von 236–237°C (Zers.). 7,2 g dieser Naphtholactamverbindung werden gemäss C.A. Vol. 9 432 181s mit 3,7 g N,N-Diethylanilin kondensiert. Die erhaltene Lösung wird auf Wasser gegossen und mit Natriumhydroxid auf pH 12 gestellt. Das ausgeschiedene Produkt wird bei 80°C mit 100 g Toluol extrahiert, worauf es durch Abkühlen der Toluollösung umkristallisiert wird. Nach Abfiltrieren und Trocknen erhält man 2,3 g einer Verbindung der Formel



(16)

Diese Verbindung schmilzt bei 190–195°C (Zers.) und entwickelt auf Säureton eine instante blaue Farbe, die lichtecht ist.

welche einen Schmelzpunkt von 203–205°C aufweist.

Auf Säureton entwickelt dieser Farbbildner eine grünstichig blaue Farbe mit ausgezeichneter Lichtechtheit.

*Beispiel 13*

33,8 g 1,8-Naphtholactam, 50 g 2-Brombenzoesäure, 15 g Kaliumcarbonat, 1 g Kupferpulver und 1 g Kaliumjodid werden vermischt und bei 120°C geschmolzen. Man heizt die Schmelze auf 185°C und hält diese Temperatur während 1 Stunde. Nach Abkühlen auf 110°C lässt man 100 g Toluol zutropfen, worauf die Toluolschicht abgetrennt wird. Nach Abkühlen der Toluollösung fällt das Produkt aus. Dieses wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 44 g einer Verbindung der Formel

*Beispiel 14*  
Herstellung eines druckempfindlichen Kopierpapiers  
Eine Lösung von 3 g der Naphtholactamverbindung gemäss Beispiel 6 in 80 g Diisopropyl-naphthalin und 17 g Kerosin wird auf an sich bekannt Weise mit Gelatine und Gummi arabicum durch Koazervation mikroverkapselt, mit Stärkelösung vermischt und auf ein Blatt Papier gestrichen. Ein zweites Blatt Papier wird auf der Frontseite mit säureaktiviertem Betonit als Farmentwickler beschichtet. Das erste Blatt und das mit Farmentwickler beschichtete Papier werden mit den Beschichtungen benachbart aufeinandergelegt. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem ersten Blatt wird Druck ausgeübt, und es entwickelt sich sofort auf dem mit dem Entwickler beschichteten Blatt eine intensive blaue Kopie, die ausgezeichnet lichtecht ist.

*Beispiel 15*

1 g der Naphtholactamverbindung gemäss Beispiel 6 wird in 17 g Toluol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren 12 g Polyvinylacetat, 8 g Calciumcarbonat und 2 g Titandioxid. Die erhaltene Suspension wird im Gewichtsverhältnis 1:1 mit Toluol verdünnt und mit einem 10  $\mu$  Rakel auf ein Blatt Papier gestrichen. Auf dieses Blatt Papier wird ein zweites Blatt Papier gelegt, dessen Unterseite bei einem Auftragsgewicht von 3 g/m<sup>2</sup> mit einer Mischung, bestehend aus 1 Teil eines Amidwachses, 1 Teil eines Stearinwachses und 1 Teil Zinkchlorid, beschichtet ist. Durch Schreiben mit der Hand oder mit der Schreibmaschine auf dem oberen Blatt wird Druck ausgeübt, und es entwickelt sich sofort auf dem mit dem Farbbildner beschichteten Blatt eine intensive und lichtechte blaue Farbe.

*Beispiel 16*

Herstellung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsmaterials

In einer Kugelmühle werden 32 g Bis-(4-hydroxyphenyl)-dimethylmethan (Bisphenol A), 3,8 g Distearylamid des Äthylendiamins, 38 g Kaolin, 20 g eines zu 88% hydroly-

sierten Polyvinylalkohols und 500 ml Wasser gemahlen, bis die Teilchengrösse ca. 5  $\mu$  beträgt. In einer zweiten Kugelmühle werden 6 g der Naphtholactamverbindung der Formel (11), 3 g eines zu 88% hydrolysierten Polyvinylalkohols und 60 ml Wasser zu einer Teilchengrösse von ca. 3  $\mu$  gemahlen. Die beiden Dispersionen werden zusammengegeben und mit einem Trockenauftragsgewicht von 5,5 g/m<sup>2</sup> auf ein Papier gestrichen und getrocknet. Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Kugelschreiber wird eine intensive blaue Farbe erhalten, die eine ausgezeichnete Licht- und Sublimierbarkeit hat.

*Beispiel 17*

In einer Kugelmühle werden 2,7 g der Naphtholactamverbindung gemäss Beispiel 6, 24 g N-Phenyl-N'-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-harnstoff, 16 g Stearinsäureamid, 59 g eines zu 88% hydrolysierten Polyvinylalkohols und 58 ml Wasser gemahlen, bis die Teilchengrösse 2-5  $\mu$  beträgt. Diese Suspension wird bei einem Trockenauftragsgewicht von 5,5 g/m<sup>2</sup> auf ein Blatt Papier gestrichen. Durch Berührung des Papiers mit einem erhitzten Kugelschreiber wird eine intensive und lichtechte blaue Farbe erhalten.