

Neue, hochechte organische Pigmente†

M. Rolf und R. Neeff

Zentralbereich Forschung und Entwicklung der Bayer AG,
Bayerwerk, D-5090 Leverkusen, BRD

(Received: 11 January, 1983)

Herrn Prof Dr Otto Bayer in memoriam gewidmet

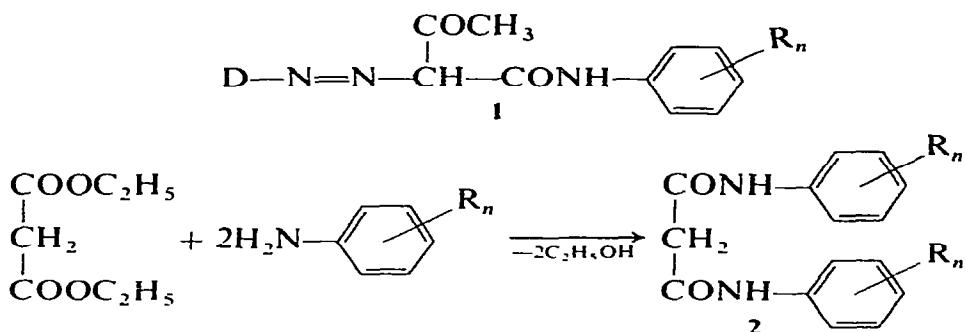
SUMMARY

Malonic acid dianilides, which are readily obtainable from malonic ester and anilines, are suitable coupling components for the production of azo pigments, and yield, for example when using amino-anthraquinones as diazo components, pigments with in some cases excellent fastness values. The reaction of malonic ester with anthranilamide produces, under specific conditions, 2,2'-methylene-bis-4-hydroxyquinazoline, a new intermediate which is particularly suitable for the production of pigments.

Anthraquinone azomethine pigments obtained from amino-anthraquinones and methylene-active intermediates can easily be produced, for example, using orthoformic acid esters. By reaction with methylene-bis-4-hydroxy-quinazolines, β-hydroxynaphthoic acid anilides, dihydroxyquinolines and pyridones, new, deeply coloured, azomethine pigments, often with excellent fastness values, are thereby obtained.

Azopigmente aus offenkettigen, CH-aciden Kupplungskomponenten gehören seit langem zu den wichtigsten und meistproduzierten Pigmenten im Gelb- und Orangebereich.¹ Es handelt sich dabei nahezu ausschließlich um Acetessigsäurederivate (**1**); andere Kupplungskomponenten findet man dagegen bei Handelspigmenten und in der Patentliteratur erstaunlich selten.

† Vortrag beim 7 Internationalen Farbensymposium in Interlaken (1979)



Eine mögliche Alternative zu Acetessigarylidien sind Malonsäurederivate, im einfachsten Falle die Malonsäuredianilide (2).²⁻³

Diese Verbindungen sind auf Grund der doppelt aktivierten Methylengruppe ebenfalls CH-acid und mit Diazoniumsalzen umsetzbar. Sie sind zudem aus billigen Grundchemikalien (Malonester und Anilinen) zugänglich und bieten über die verschiedenen Substitutionsmuster im Anilinteil eine reiche Variationsbreite.

Die Acidität der CH_2 -Gruppe ist aber im Vergleich zu den Acetessigsäurearylyiden deutlich vermindert, was in einer geringeren Kupplungsaktivität zum Ausdruck kommt. Kupplungsreaktionen nach dem üblichen waßrigen Verfahren sind daher nur in Ausnahmefällen möglich, so daß man zweckmäßig auf organische Lösungsmittel ausweicht. Bewährt haben sich hier Alkohole, aprotische Lösungsmittel wie Dimethylformamid und *N*-Methylpyrrolidon, sowie Aromaten wie z. B. Nitrobenzol und *o*-Dichlorbenzol.

Interessant ist der Vergleich dieser Pigmente mit den entsprechenden Acetessigsäureanilid-Produkten. Dazu folgendes Beispiel:

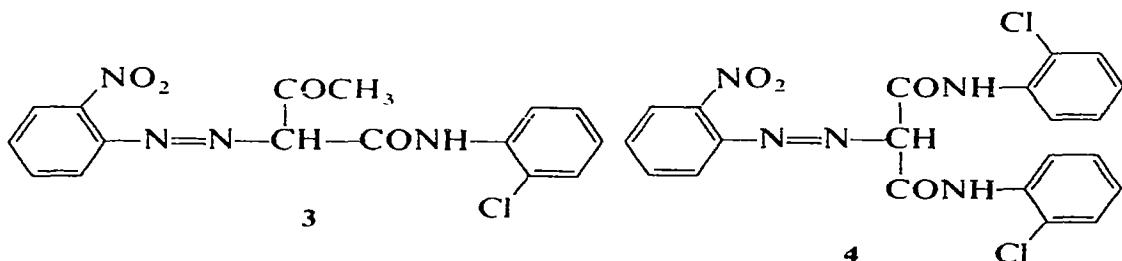
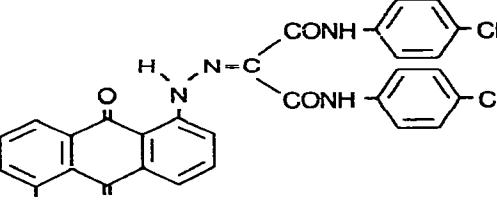
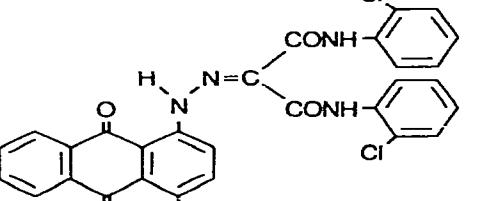
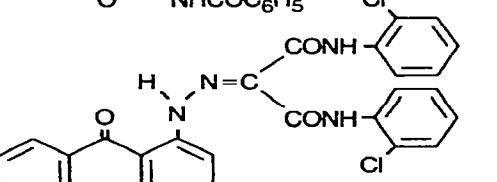
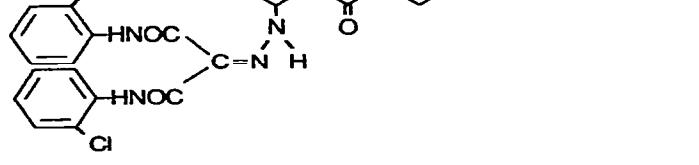


TABELLE 1

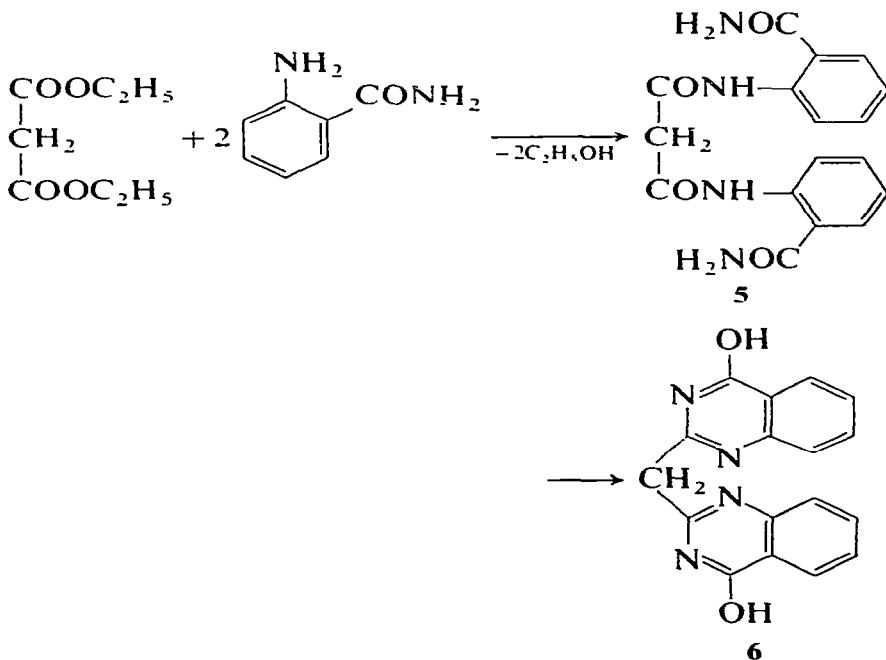
Anthrachinonazo-malonsäuredianhyd-Pigmente formuliert in der tautomeren Hydrazon-Struktur

	Orange
	Braun
	Orange
	

Nach gleicher Formierung erweist sich das Malonsäuredianilid-Pigment (**4**) als etwa 10% farbstarker, obwohl sein Molgewicht gut 30% über dem des Acetessigarylids (**3**) liegt. Die Überlackierechtheit von (**4**) ist etwas besser, für viele Anwendungsbereiche aber noch nicht ausreichend. Entgegen den Erwartungen bringt hier die zusätzliche Carbonamidgruppe offenbar nur eine geringfügige Verbesserung. Erstaunlicherweise ist das oben genannte Malonsäurepigment (**4**) aber einen ganzen Punkt lichtechter als (**3**), ein Befund, der sich bei weiteren Vergleichen mit anderen Substituenten bestätigt.

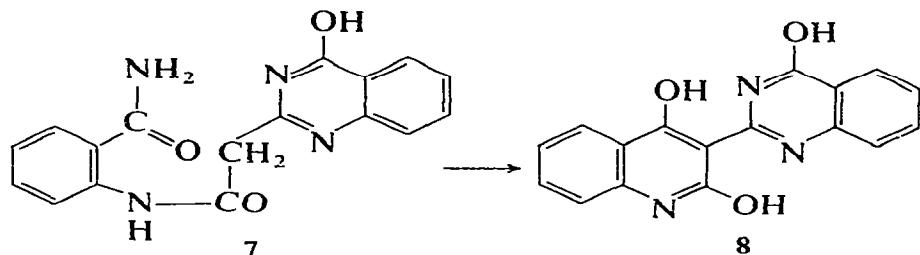
Allerdings finden sich unter den Benzolazo-malonsäuredianiliden keine Pigmente mit überragenden Echtheiten. Dagegen überraschen die entsprechenden Anthrachinonazo-malonsäuredianilide⁴ durch sehr gute Licht- und Wettgerechtheiten sowie brillante Farbtöne. Tabelle 1 zeigt einige Beispiele. Je nach Substitution in der Kupplungskomponente und im Anthrachinonteil erhält man Pigmente, deren Farbtöne von grünlich Gelb bis zum Braun reichen.

Mit Diaminoanthrachinonen gelangt man zu den entsprechenden Disazopigmenten, die völlig überlackierecht sind und sich durch leuchtende Farbtöne auszeichnen.



Auf der Suche nach neuen Kupplungskomponenten aus Malonester erscheint dessen Umsetzung mit Anthranilamid besonders reizvoll, da hier über die Stufe des Dianilids (5) hinaus durch Abspaltung von 2 Mol Wasser die Synthese des als Pigment-Zwischenprodukt interessanten 2,2'-Methylenbis-4-hydroxychinazolins (6) möglich sein sollte.

Eine genaue Untersuchung der Reaktion ergab, daß bei der Kondensation von Malonester mit 2 Mol Anthranilamid in 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel tatsächlich Methylen-bis-4-hydroxychinazolin entsteht, allerdings nur in geringer Ausbeute

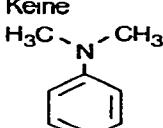
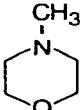
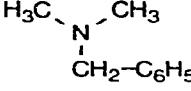
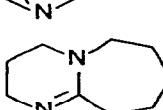
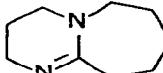
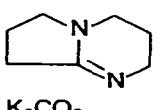


Hauptprodukt ist 3-(4-Hydroxychinazolin-2-yl)-2,4-dihydroxychinolin (8), das man sich aus einem halbseitig geschlossenen Zwischenprodukt (7) durch nachfolgende Kondensation an der Methylenegruppe entstanden denken kann. Gleichzeitig erfolgt dabei die Verseifung einer Carbonamidgruppe.

Durch Zusatz basischer Katalysatoren läßt sich die Ausbeute an Methylenbis-4-hydroxychinolin (6) zum Teil beträchtlich steigern. Tabelle 2 zeigt einige charakteristische Beispiele, wobei zu jeder Base die Gesamtausbeute an (6), die Reinheit des durch Filtration isolierten Reaktionsproduktes angegeben ist, sowie die Menge Base—in Gewichtsprozent bezogen auf Malonester—die zugesetzt werden muß, um die gezeigten Effekte zu erzielen. Als Vergleich ist zu Anfang die Reaktion ohne Basenzusatz noch einmal aufgeführt. Bei Zusatz von 40 % Dimethylanilin steigt die Ausbeute geringfügig auf 26 %, das Endprodukt ist dann 41 %ig. In der Reihe Pyridin, Dimethylbenzylamin, N-Methylmorpholin steigt die Reinheit kräftig von 68 % auf 91 % an, die Gesamtausbeute erhöht sich auf knapp 70 %.

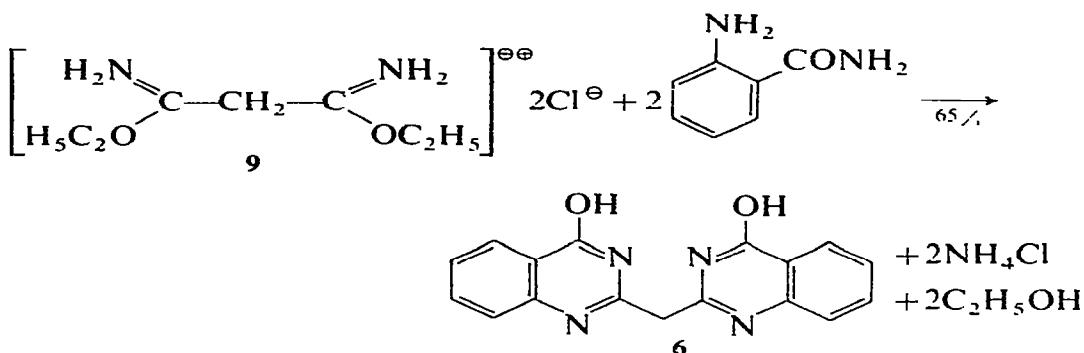
Die besten Ergebnisse werden aber mit bicyclischen Stickstoffbasen erhalten, denn das Endprodukt besitzt hier eine fast 100 %ige Reinheit. Außerdem haben diese Basen den großen Vorteil, daß sie bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen voll wirksam sind.

TABELLE 2
Herstellung von Methylenbis-4-hydroxychinazolin unter Zusatz
verschiedener Basen

Base	g Base/100 g Malonester	Gehalt	Ges Ausb
Keine 	—	30%	19%
	40	41%	26%
	100	68%	56%
	50	78%	69%
	40	91%	63%
	3	97%	75%
	3	97%	73%
	3	97%	71%
K ₂ CO ₃	5	80%	50%

Auch durch Zusatz von anorganischen Basen lässt sich die Produktverteilung zugunsten von Methylenbis-4-hydroxychinazolin verschieben. So erhält man bei Zusatz von 5% K₂CO₃ eine 80%ige Ware mit einer Gesamtausbeute von 50%.

Eine weitere Herstellungsmöglichkeit für Methylenbis-4-hydroxychinazolin (6) wurde in der Umsetzung von Malonsäurebis-imidoester (9) mit 2 Mol Anthranilamid gefunden

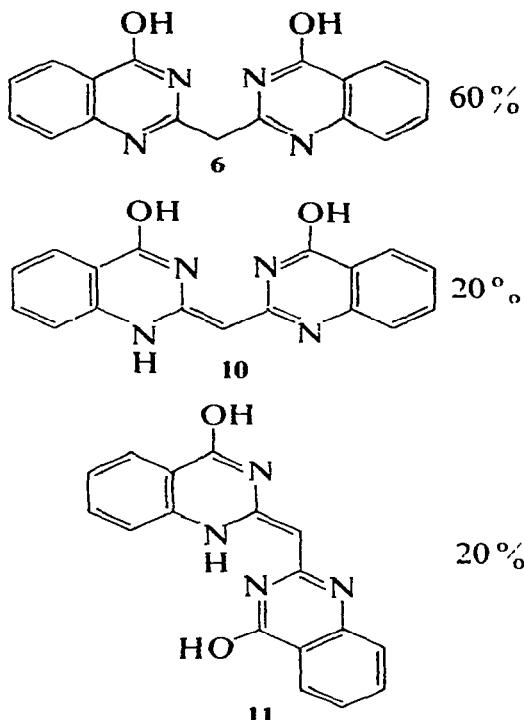


Ohne Zusatz von Katalysatoren erhält man so bereits bei niedrigen Temperaturen in ca. 65 % Gesamtausbeute nahezu 100 %iges Methylenbis-4-hydroxychinazolin.

Methylenbis-4-hydroxychinazolin ist ein Feststoff mit schwach zitronengelber Farbe und einem unscharfen Schmelzpunkt bei 340 °C. Es ist in fast allen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, löst sich aber etwas in DMSO, so daß die Aufnahme von NMR-Spektren möglich ist, aus denen zusätzliche Strukturinformationen erhalten sind.

Nach diesen Befunden handelt es sich beim Methylenbis-4-hydroxychinazolin nicht um eine einheitliche Substanz, sondern um ein Gemisch von in wesentlichen 3 Isomeren der folgenden Strukturen. Neben der Methylenform (**6**), die einen Anteil von etwa 60 % ausmacht, existiert die Methinform, die zu etwa gleichen Teilen als E- und Z-Isomers vorliegt. Mit der Existenz der Methinform ist die gelbe Farbe der Substanz erkläbar, da hier die beiden aromatischen Systeme mesomer miteinander verbunden sind.

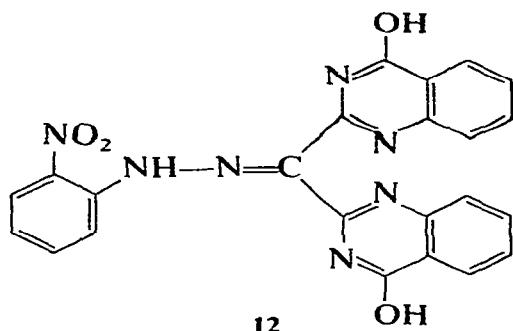
Methylenbis-4-hydroxychinazolin, das man als cyclisiertes Malonsäuredianilid auffassen kann, ist gegenüber Diazoniumsalzen deutlich reaktionsfähiger als die einfachen Malonsäuredianilide. Kupplungen in Wasser sind allerdings auch hier schwierig, da es selten gelingt, die Kupplungskomponente vollständig umzusetzen, so daß sich immer noch Reste davon in den Pigmenten finden, deren Abtrennung schwierig ist. Es empfiehlt sich deshalb auch hier, im organischen Lösungsmittel zu kuppln, wobei solche mit starkem Lösungsvermögen wie Dimethylformamid, *N*-Methylpyrrolidon, Nitrobenzol und Dimethylsulfoxid die besten Resultate ergeben. Mit einem kleinen Trick gelingt die wäßrige Kupplung zu Azopigmenten aber dennoch. Nämlich dann, wenn man die Kupplungskomponente vor der Umsetzung



protoniert.⁵ Durch Verrühren in starken anorganischen oder organischen Säuren—z. B. Salzsäure oder Ameisensäure—lässt sich Methylenbis-4-hydroxychinazolin in eine protonierte Form überführen, die etwas kraftiger gelb ist als die Ausgangsbase und sehr schön kristallin anfällt. Das Salz lässt sich problemlos isolieren und ist—wahrscheinlich wegen seiner verbesserten Löslichkeit—eine sehr reaktive Kupplungskomponente. Es lässt sich nach den üblichen wäßrigen Verfahren mit Diazoniumsalzen umsetzen, wobei Azopigmente in sehr guten Ausbeuten und ohne Verunreinigung durch nicht umgesetzte Kupplungskomponente erhalten werden.

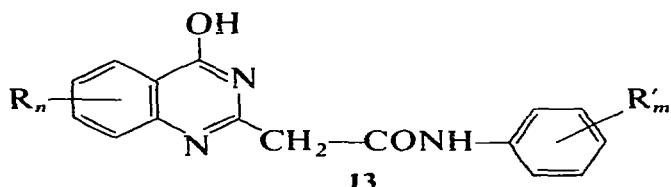
Diese Pigmente^{5,6} besitzen je nach Diazokomponente grünlichgelbe bis rote Farbtöne und zeichnen sich durch hohe Farbstärken und sehr gute Überlackierechtheiten aus. Nach spektroskopischen Befunden liegen sie erwartungsgemäß nicht in der Azo- sondern in der Hydrazonform (**12**) vor.

Kuppelt man substituierte Aniline auf die neuen Kupplungskomponenten, erhält man Azopigmente, die in Licht- und Über-



lackierechtheit den entsprechenden Hansagelbs meist deutlich überlegen sind.

Pigmente mit sehr guten Echtheiten werden—wie schon bei den Malodiaryliden—beim Einsatz von Aminoanthrachinonen als Diazokomponenten erhalten. Obwohl es sich bei diesen Produkten um Azopigmente handelt, die sonst nur selten über den mittelechten Bereich hinauskommen, finden sich hier einige Farbstoffe mit ausgezeichneten Licht- und Wetterechtheiten. Tabelle 3 einige Beispiele

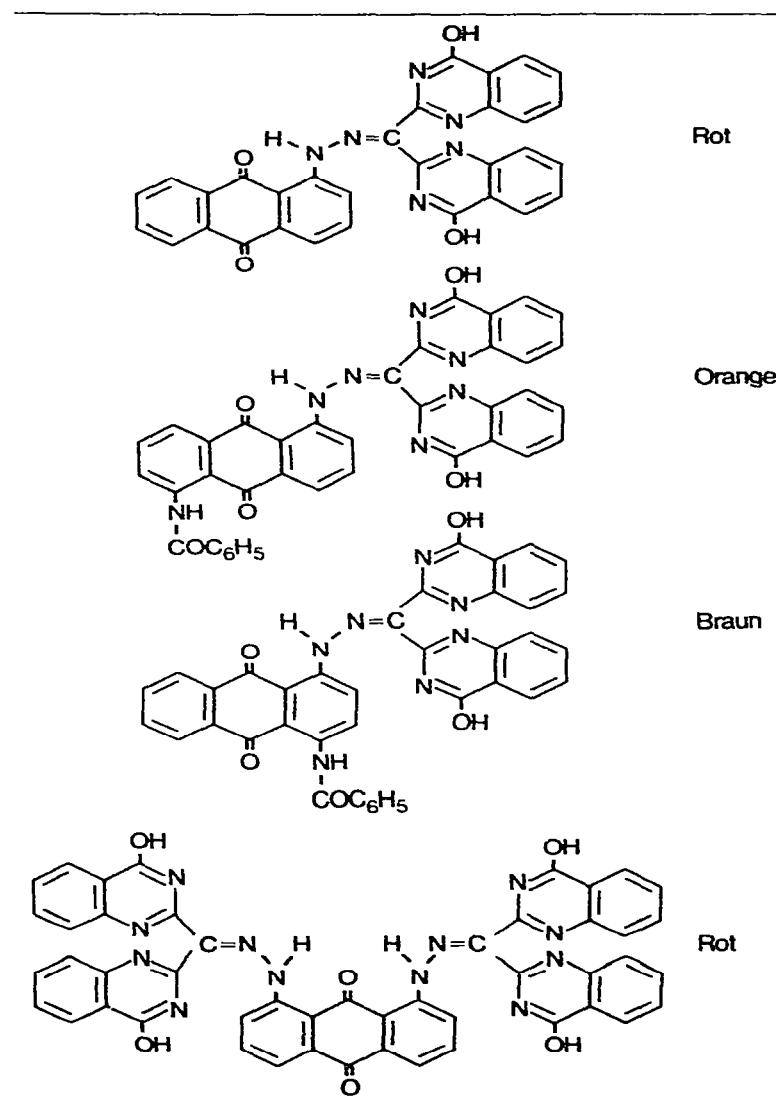


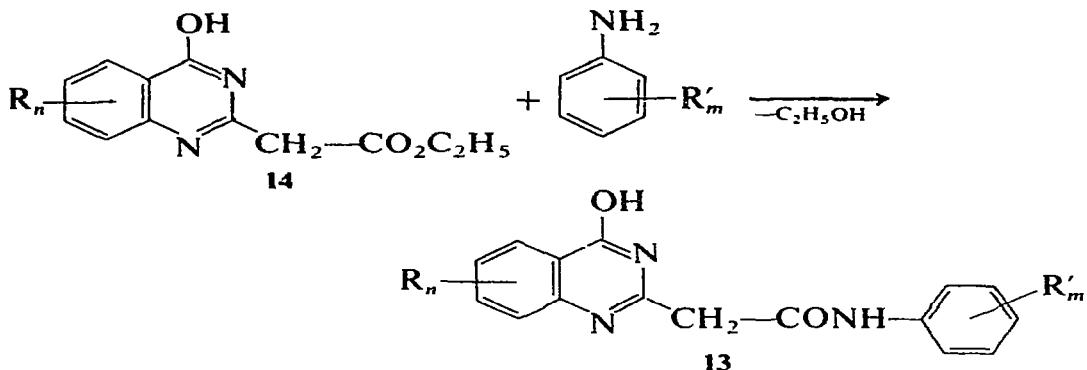
Eine weitere Gruppe neuer, insbesondere zur Pigmentherstellung geeigneter Kupplungskomponenten bilden die 4-Hydroxychinazolinyl-acetanilide (**13**)⁷ die durch Umsetzung des literaturbekannten 4-Hydroxychinazolinylessigesters (**14**) mit Anilinen leicht hergestellt werden können.

Die Kupplungsaktivität von (**13**) entspricht in etwa der der Malonsäuredianilide, so daß Umsetzungen zu Azopigmenten zweckmäßigigerweise in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden.

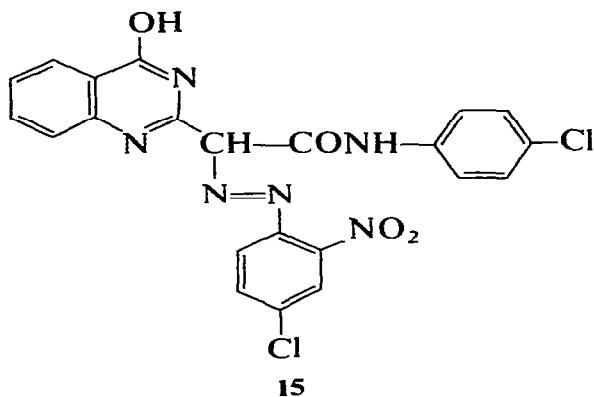
Die so erhaltenen Pigmente sind denen aus Malonsäuredianiliden und Methylenbis-4-hydroxychinazolinen sehr ähnlich. Ihre Farbtöne reichen bei zum Teil überraschend hoher Farbstärke je nach Substitution von grünlich Gelb bis Rot und auch hier ergeben Aminoanthrachinone als Diazokomponenten besonders echte Produkte. Aber auch einige

TABELLE 3
Anthrachinonazo-Pigmente aus Methylenbis-4-hydroxy-chinazolin formiert in der tautomeren Hydrazon-Struktur



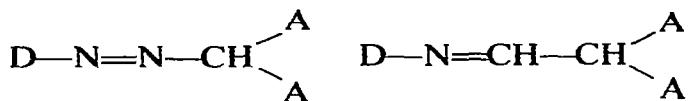


Phenylazopigmente, wie das rotstichige Gelbpigment (15) zeigen ausgezeichnete Lichtechtheiten



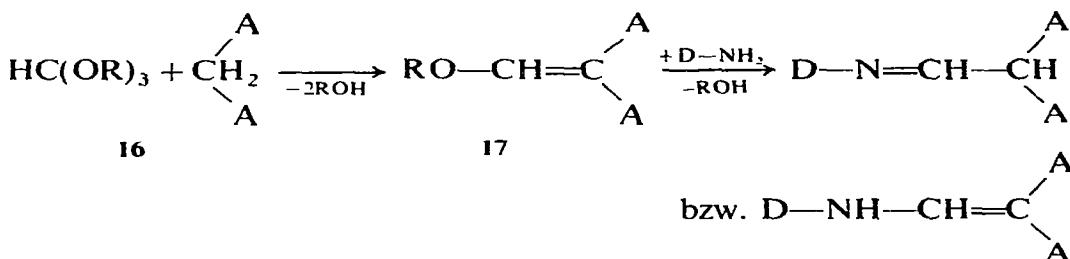
Methylenaktive Zwischenprodukte sind aber nicht allein als Kupplungskomponenten interessant, sondern eignen sich auch in vielfältiger Weise als Kondensationskomponenten zur Herstellung von Farbstoffen und Pigmenten.

Sie können beispielsweise zu Azomethinen umgesetzt werden, wobei man Produkte erhält, die sich von den entsprechenden Azoverbindungen durch den Ersatz eines Azo-stickstoffs durch die Methingruppe unterscheiden.

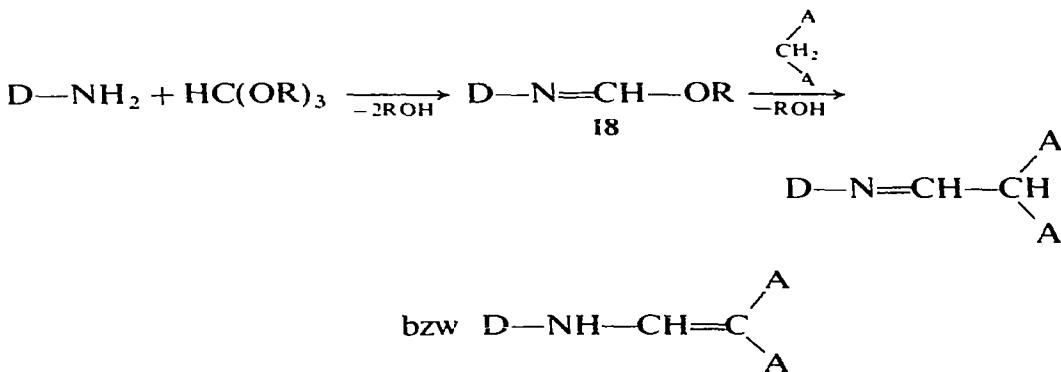


In den Formeln steht A für einen aktivierenden Rest einer offenkettigen oder cyclischen methylen-aktiven Verbindung. Solche Azomethine sind präparativ gut zugänglich, wobei sich 3 verschiedene an sich bekannte Verfahren anbieten.

Man kondensiert das methylenaktive Zwischenprodukt (**16**) mit einem Orthoameisensäureester und setzt den entstandenen Vinylether (**17**) mit einem aromatischen Amin zum Azomethin um.

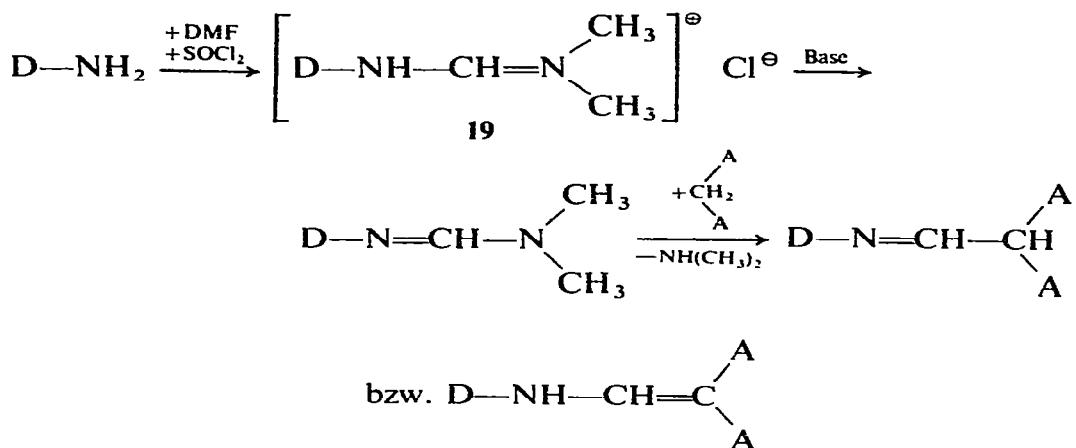


In Umkehrung dieses Verfahrens kann man zunächst aus dem aromatischen Amin mit Orthoameisensäureester einen Formimidooester (**18**) herstellen und diesen mit dem methylenaktiven Zwischenprodukt zum Azomethin kondensieren

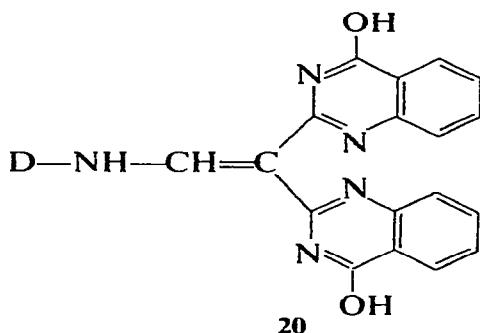


Bei der dritten Herstellungsvariante wird das aromatische Amin mit DMF und Thinylchlorid in ein Formamidiniumchlorid (**19**) übergeführt, aus dem man durch Zusatz einer Base das freie Amidin herstellt und dann mit der methylenaktiven Verbindung zum Azomethin umsetzt.

Alle 3 Verfahren liefern etwa gleiche Ausbeuten an Azomethin, wobei der Reaktivität der Methylenkomponente entscheidende Bedeutung zukommt



Erstaunlicherweise ist Methylenbis-4-hydroxychinazolin genauso reaktiv wie z. B. das Malodinitril, so daß die sich daraus ableitenden Azomethinpigmente (**20**)⁸ präparativ sehr gut zugänglich sind.

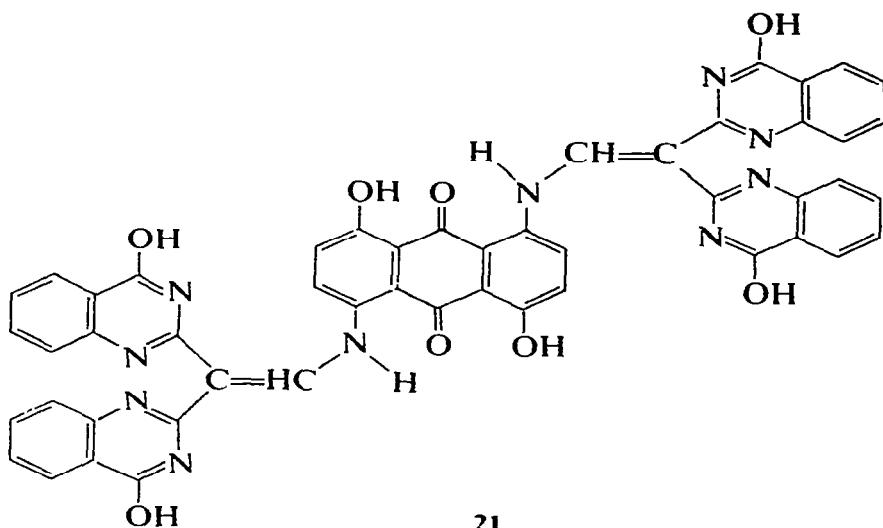


Im Vergleich zu den entsprechenden Azoverbindungen besitzen diese einen etwas röteren Farbton und zeigen gleich gute Licht- und Überlackierechtheiten.

Auch hier zeigt sich, daß mit Aminoanthrachinonen als Aminokomponenten besonders wertvolle Pigmente erhalten werden.

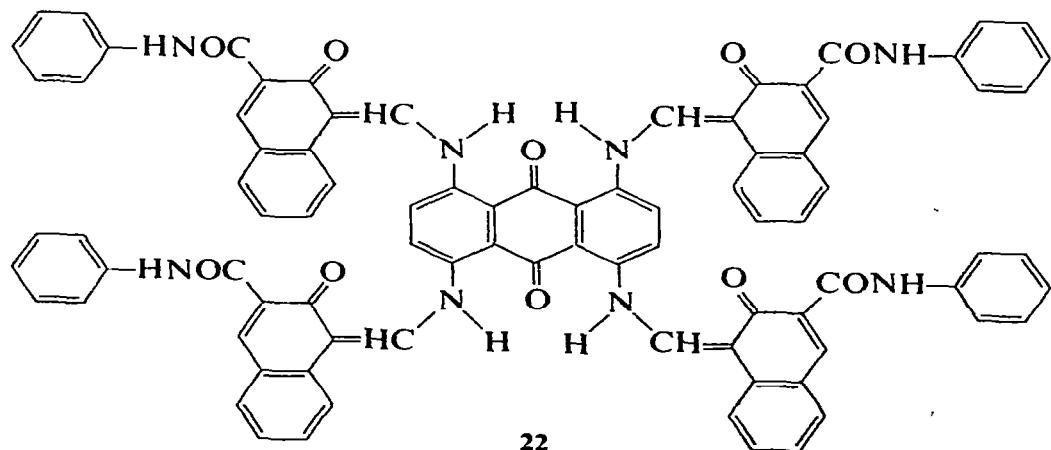
Diaminoanthrachinone lassen sich nach den 3 geschilderten Verfahren problemlos in Disazomethinpigmente überführen; so erhält man zum Beispiel aus 1,5-Diamino-4,8-dihydroxyanthrachinon das schwarze Disazomethinpigment (21).

Neben Methylenbis-4-hydroxychinazolin lassen sich auch noch

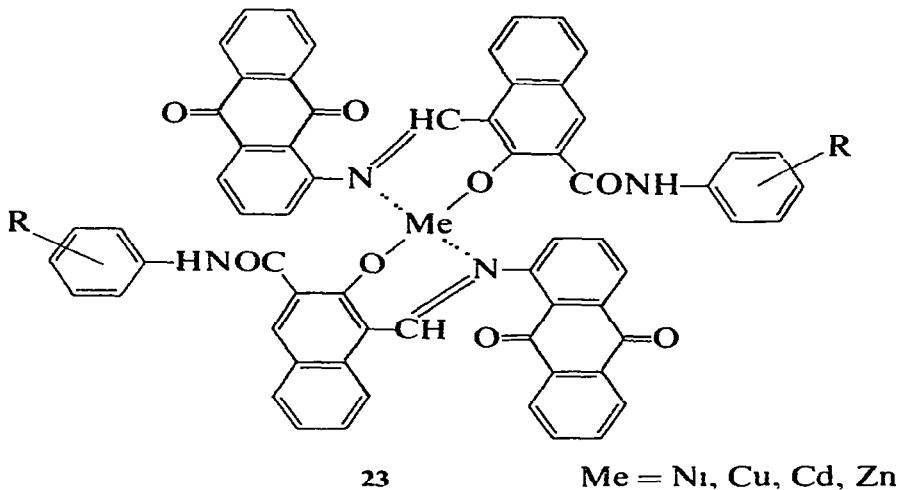


andere, in der Farbenchemie bisher bevorzugt als Azokupplungskomponenten verwendete Zwischenprodukte zu Azomethinpigmenten umsetzen

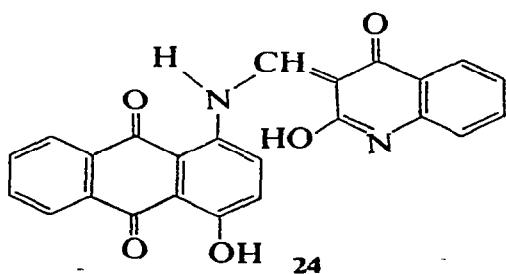
So reagieren beispielsweise β -Hydroxynaphthoësäurearylide nach den 3 oben beschriebenen Verfahren mit Aminoanthrachinonen zu Azomethinpigmenten, die sich durch hohe Echtheiten und brillante Farbtöne auszeichnen⁹. Erstaunlicherweise gelingt sogar die Umsetzung des 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinons zum schwarzen Tetrakisazomethinpigment (22).



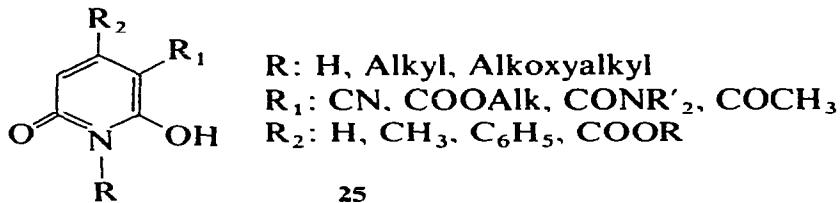
Obwohl diese Produkte in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind, erfolgt in Dimethylformamid mit Metallsalzen die vollständige Umsetzung zu kristallinen 2:1 Metallkomplexen (23), die bemerkenswert klare Farbtöne und hohe Echtheiten aufweisen.



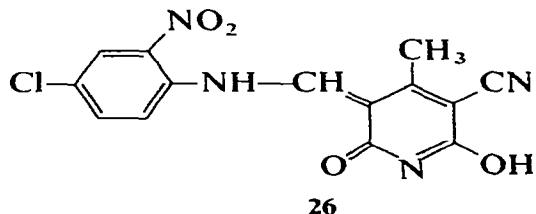
Ein weiteres Beispiel für kondensierbare methylenaktive Verbindungen sind 2,4-Dihydroxychinoline, die im carbocyclischen Ring zusätzlich substituiert sein können.¹⁰ Diese reagieren ebenfalls mit Aminoanthrachinonen zu Azomethinpigmenten, deren Farbtöne je nach Substitution des Aminoanthrachinons von grünstichig Gelb über Rot bis hin zum Schwarz reichen und die sehr gute bis ausgezeichnete Licht- und Überlackerechtheiten aufweisen. Auch hier lassen sich Diamino- und *p*-Hydroxyaminoanthrachinone problemlos umsetzen; so erhält man beispielsweise aus dem 1-Amino-4-hydroxyanthrachinon und 2,4-Dihydroxychinolin in sehr guter Ausbeute ein farbstarkes Marronpigment (24).



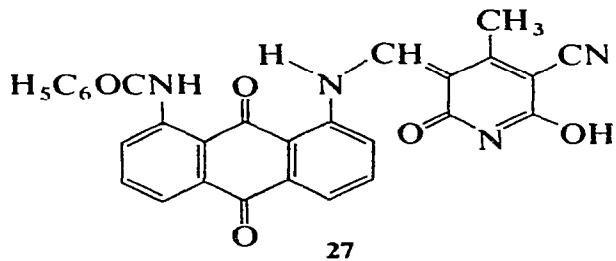
In eine weitere Klasse neuer, hochechter Pigmente führt der Einsatz der aus dem Dispersionsfarbstoffgebiet bekannten Pyridone (25) in die oben beschriebenen Azomethinsynthesen.¹¹



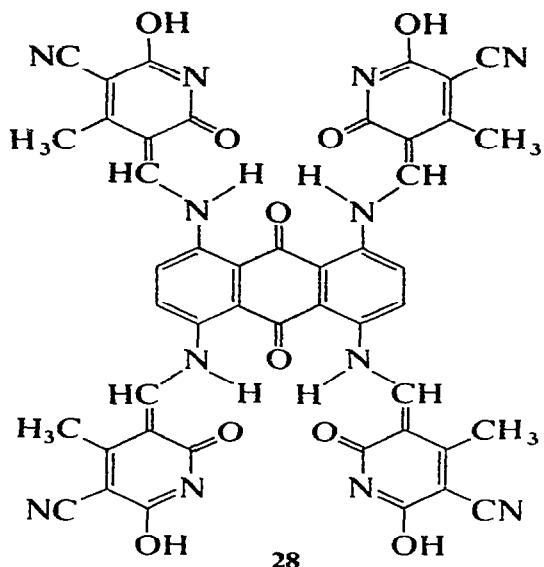
Dabei werden nahezu unabhängig von der angegebenen Substitution durch die Reste R, R₁ und R₂ sehr gute Ausbeuten an Azomethinpigmenten erhalten, welche sich insbesondere durch hohe Farbstärke und brillante Farbtöne auszeichnen. Aus 2-Nitro-4-chloranilin und dem 6-Hydroxy-4-methyl-5-cyanpyridon-2 z. B. entsteht ein farbstarkes Azomethinpigment (26) mit brillantem, rotstichig gelbem Farbton. Mit



aromatischen Diaminen gelangt man entsprechend zu den Disazomethinen und auch Mono-, Di-, Tri- und Tetraminoanthrachinone lassen sich glatt umsetzen. So erhält man aus dem 1-Amino-8-benzoylaminoanthrachinon ein farbstarkes Orange pigment

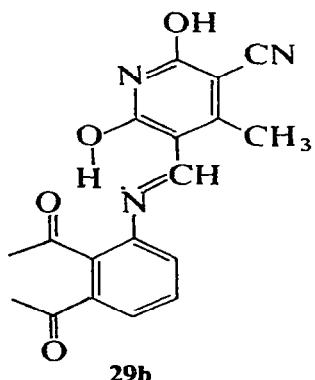
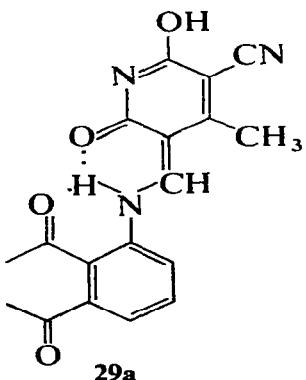


(27) und aus dem 1,4,5,8-Tetraminoanthrachinon entsteht ein schwarzes Tetrakis-azomethinpigment (28) in über 90 % Ausbeute.



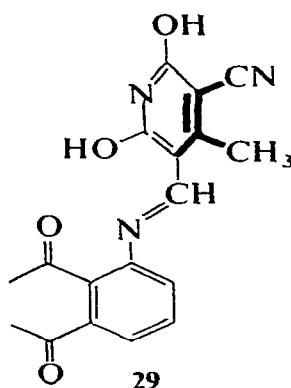
Bemerkenswerterweise sind bereits die Azomethine aus Monoaminoanthrachinonen und Pyridonen völlig überlackierecht, obwohl ihre Molgewichte im Bereich der strukturell verwandten, handelsüblichen Pyridon-azo-Dispersionsfarbstoffe liegen. Wir führen dies und auch die außergewöhnliche Licht- und Wetterechtheit dieser Pigmente auf eine durch starke Wasserstoffbrücken hervorgerufene Ausbildung günstiger Molekülkonformationen zurück.

Unabhängig davon, ob das Pigment in der Azomethin- (**29b**) oder in der Enaminform (**29a**) vorliegt, bieten sich dem zentralen Wasserstoff



jeweils 2 nucleophile Zentren zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke an. Ferner ist ersichtlich, daß in der angegebenen Molekülkonformation der Übergang zwischen Azomethinform (29b) und Aminomethylenform (29a) besonders leicht vonstatten geht, da der betreffende Wasserstoff seine Position dabei nur unwesentlich ändern wird.

Durch die starke Wasserstoffbrücke—insbesondere zum Carbonyl-Sauerstoff des Anthrachinons—wird offenbar die in den Formeln (29a) und (29b) dargestellte ebene Molekülkonformation fixiert und ein Herausdrehen des Pyridonringes auf der Molekülebene—wie z. B. in Formel (29) angedeutet—verhindert.



Die Pyridon-Azomethine sollten daher als starre, völlig ebene Moleküle vorliegen, womit sich die hohe Kristallisationsneigung und die Unlöslichkeit in organischen Medien erklären ließen.

Die hier vorgestellten Azomethine stellen nur eine Auswahl aus einer Fülle neuer Strukturen dar, mit der die breite Anwendbarkeit diesen Syntheseprinzips aufgezeigt werden sollte. Viele CH-acide Zwischenprodukte können auf diese Weise sowohl zu Azoverbindungen als auch zu Azomethinen umgesetzt werden, wobei Pigmente mit verschiedenen Farbtönen bei vergleichbaren Echtheiten erhalten werden. Gerade im hochechten Bereich, wo die Anzahl der geeigneten chemischen Individuen bekanntermaßen sehr begrenzt ist, ermöglicht dies eine effektivere Ausnutzung hochwertiger Zwischenprodukte und unterstreicht den Wert einer intensiven Zwischenprodukt-Bearbeitung für eine erfolgreiche Forschung auf dem Pigment-Gebiet.

LITERATUR

- 1 *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Bd. 18, S 671 (1979).
- 2 US Pat. 3.382 228 (7.5.1968) Interchemical Corporation
- 3 US Pat. 3.252.968 (24.5.1966) Interchemical Corporation.
- 4 DOS 2.659 676 (30.12.1976) Bayer AG.
- 5 DOS 2.812.635 (22.3.1978) Bayer AG
- 6 DOS 2.644 265 (30.9.1976) Bayer AG.
- 7 DOS 2.830.555 (12.7.1978) Bayer AG.
- 8 DOS 2.812.255 (21.3.1978) Bayer AG
- 9 DOS 2.822.632 (24.5.1978) Bayer AG.
- 10 DOS 2.917.312 (28.4.1979) Bayer AG.
- 11 DOS 2.835.067 (10.8.1978) Bayer AG