

Die Struktur von  $\bar{\bar{D}}$  lässt erkennen, dass solange  $\bar{c}_a$  klein ist und  $\bar{D}_a$ ,  $\bar{F}$ ,  $z_a$  sowie  $z_b$  fest sind, das Verhältnis  $\bar{D}_a/\bar{D}_b$  einen geringen Einfluss auf  $\bar{\bar{D}}$  hat.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. HELFFERICH, «Ionenaustauscher», Bd. I, Kapitel Kinetik, S. 235, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse 1959.
- [2] H. GERBER, Dissertation, Bern 1966; H. GERBER, R. SCHAICH & F. HÜGLI, *Chimia* 9, 503 (1965).
- [3] A. SEVCIK, Coll. czechoslov. chem. Commun. 13, 349 (1948).
- [4] T. R. E. KRESSMANN & J. A. KITCHENER, J. chem. Soc. 1949, 1190.
- [5] *Loc. cit.* [1], S. 277 ff.

## 214. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate

XIV. Teil [1]

## Imidazole aus Pyromellitsäure-dianhydrid

von B. K. Manukian<sup>1)</sup>Forschung Farbstoffe/Aufheller/Tenside  
SANDOZ A.G., Basel

(3. IX. 69)

*Zusammenfassung.* Farbstoffe aus der Reihe der Terephthaloylen-bis-benzimidazole stellen für Polyvinylchlorid migrierende Pigmente dar. Dichlor-terephthaloylen-bis-benzimidazol zeigte in Färbungen von Weich-PVC eine gute Licht- und Migrationsechtheit.

Auf der Suche nach neuen Pigmentfarbstoffen zur Färbung von Polyvinylchlorid (PVC) wurde die überraschende Beobachtung gemacht, dass die Verbindungen aus der Reihe der «Terephthaloylen-bis-benzimidazole» neben einer mässigen Licht- eine gute Migrationsechtheit aufweisen. Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten hatten wir schon früher Terephthaloylen-bis-benzimidazol (IV), Dichlor- und Dibrom-terephthaloylen-bis-benzimidazol (V-a bzw. VI) sowie ferner die Verbindung VII synthetisiert [1] [2]. Wir haben nun einige weitere Farbstoffe in dieser Reihe hergestellt in der Hoffnung, unter Beibehaltung der guten Migrationsechtheit tiefer gefärbtere und vor allem lichtechtere Pigmente zu bekommen<sup>2)</sup>.

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung der neuen Benzimidazol-Derivate wurde wiederum Pyromellitsäure bzw. ihre Halogenabkömmlinge verwendet. Um eine möglichst vollständige Reaktion zu erzielen, wurden die Umsetzungen in relativ hochsiedenden, inerten Lösungsmitteln wie Nitrobenzol, *o*-Nitrotoluol und  $\alpha$ -Chlor-naphtalin ausgeführt. Die Kondensationen von Pyromellitsäure-dianhydrid (I) bzw. Dihalogenpyromellitsäure-dianhydriden (II: R = Cl; III: R = Br) mit 4-Chlor-1,2-diamino-benzol bzw. mit 4,5-Dimethyl-1,2-diamino-benzol ergaben Gemische, aus denen nach mühsamer Reinigung und in schlechter Ausbeute die neuen Benzimidazole VIII, IX, X und XI abgetrennt werden konnten. Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid

<sup>1)</sup> Neue Adresse: Istituto di Chimica Organica e Chimica Industriale dell'Università di Bologna (Italia).

<sup>2)</sup> Ein Teil dieser Arbeiten wurden im Technisch-chemischen Institut der ETH-Zürich ausgeführt.

(II) und 3,4-Diaminotoluol lieferten ebenfalls ein Reaktionsgemisch, aus welchem die beiden isomeren Verbindungen XIII-a (*trans*) und XIII-b (*cis*) isoliert wurden. Alle diese Pigmentfarbstoffe zeigten erwartungsgemäss im IR.-Spektrum die Carbonyl-Absorption bei ca.  $1760\text{ cm}^{-1}$  [3]. Ob nun eine *trans*- oder eine *cis*-isomere Verbindung

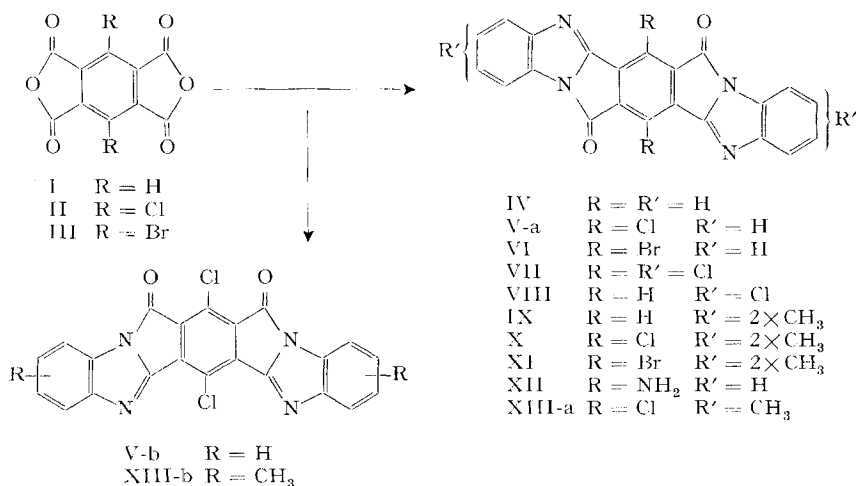
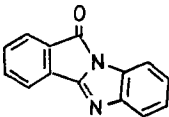
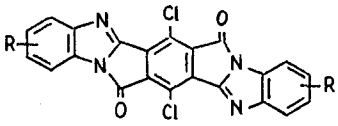
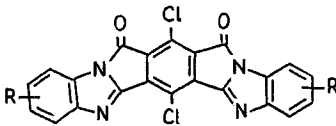
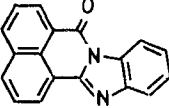
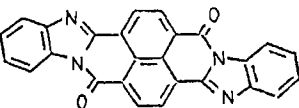
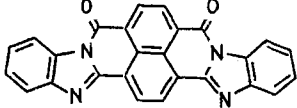


Tabelle 1. Carbonyl-Absorption einiger Benzimidazole

		
1764, 1742 cm <sup>-1</sup>	R/H 1756 cm <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> 1762 cm <sup>-1</sup>	R/H 1762, 1750 (s) cm <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> 1765, 1755 (s) cm <sup>-1</sup>

		
1705, 1692 cm <sup>-1</sup>	1695 cm <sup>-1</sup>	1705, 1698 cm <sup>-1</sup>

vorliegt, lässt sich nur auf Grund der C=O-Bande nicht mit Sicherheit deuten (vgl. Fig. 1 und Tabelle 1). Dagegen findet man eindeutige Frequenzunterschiede im Fingerprint-Gebiet (vgl. Fig. 1). Vor allem unterscheiden sich die Absorptionsspektren der *trans*- von denjenigen der *cis*-Isomeren ganz eindeutig im sichtbaren Gebiet (vgl. Fig. 2). Methylgruppen in den äusseren Benzimidazolgruppen und Halogenatomen im mittleren Phenylkern bewirken einen bathochromen Effekt im Vergleich zum Spektrum des Grundgerüsts «Terephthaloylen-bis-benzimidazol». Offensichtlich lässt sich hier durch Einführung von Substituenten (Halogen, Methyl) eine beträchtliche Verschiebung von  $\lambda_{max}$  nach dem längeren Wellenbereich erzielen (vgl. Fig. 3). Vergleicht man ferner die Absorptionsspektren von Indanthrenorange GR und Indan-

threnbordeaux BB (Naphtalin-tetracarbonsäure-Reihe) mit denjenigen von V-a und V-b (Benzol-tetracarbonsäure-Reihe) im sichtbaren Gebiet, so lässt sich hier sehr anschaulich die Auswirkung der Ringerweiterung feststellen. Diese Ringerweiterung ist im Spektrum mit einem deutlichen bathochromen und hyperchromen Effekt gekennzeichnet (vgl. Fig. 2).

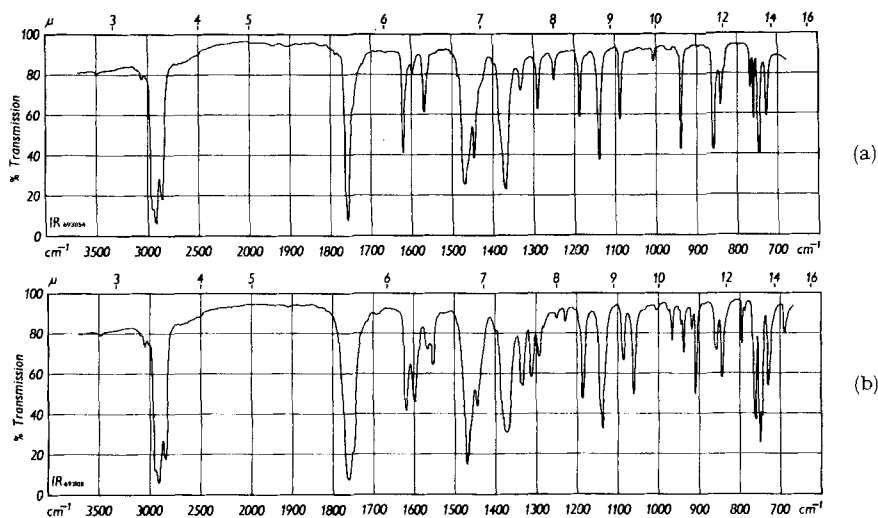


Fig. 1. IR-Absorptionsspektren in Nujol

(a) Dichlor-terephthaloylen-bis-benzimidazol (V-a); (b) Dichlor-isophthaloylen-bis-benzimidazol (V-b)

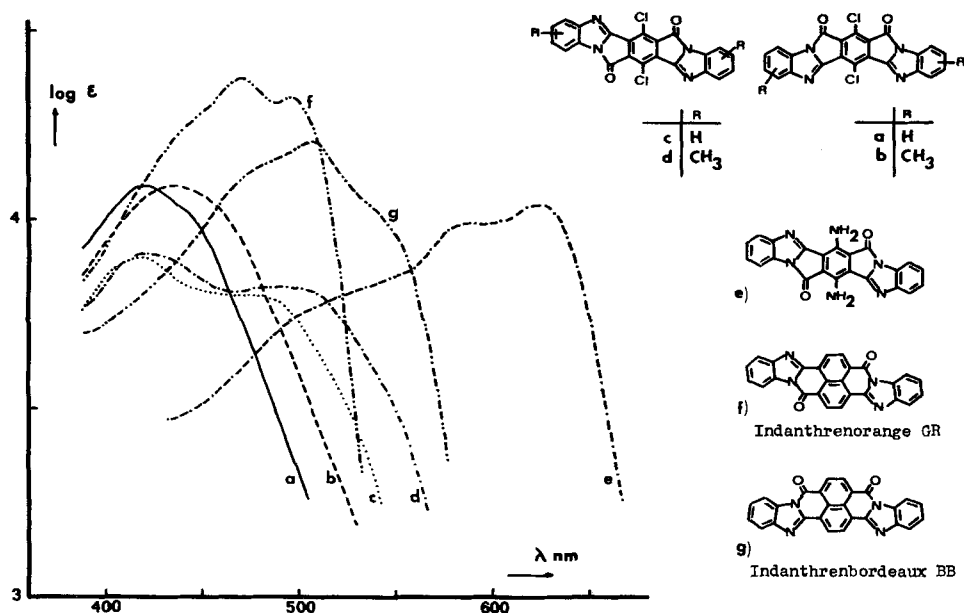


Fig. 2. Absorptionsspektren im Sichtbaren ( $\alpha$ -Chlornaphtalin)

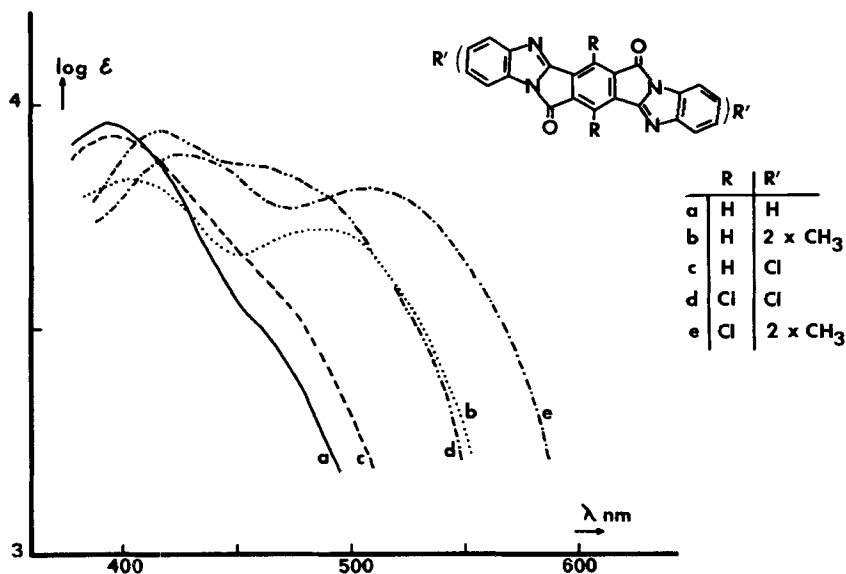
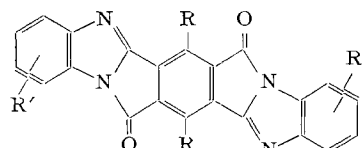


Fig. 3. Absorptionsspektren einiger Terephthaloylen-bis-benzimidazol-Derivate im Sichtbaren ( $\alpha$ -Chlornaphthalin)

Aus unseren früheren Arbeiten ist bekannt, dass das 1,4-Diamino-pyromellitsäure-diimid einen blauen kristallinen Körper darstellt [4]. Analog sollte beim Terephthaloylen-bis-benzimidazol (IV) die Einführung von zwei Aminogruppen in 1,4-Stellung eine sehr starke bathochrome Verschiebung verursachen. In der Tat liess sich durch Umsetzung von 1,4-Dibrom-terephthaloylen-bis-benzimidazol (VI) mit flüssigem Am-

Tabelle 2. Färberische Eigenschaften

M = Migration; V = Verteilung; H = Hitzeechtheit; L = Licht-Xenotest (Verschnitt)

			M	V	H	L	Farbton des Pigments in PVC
IV	H	H	4-5	5	3-4	mässig	gelb-rotstichig
VIII*)	H	Cl	-5	5	3	mässig	orange-gelbstichig
IX	H	2 x CH <sub>3</sub>	5	5	4-5	vorzüglich	orange
V-a	Cl	H	5	5	5	hervorragend	orange
VI	Br	H	-5	4-5	5	mässig	orange
VII	Cl	Cl	5	4-5	4-5	mässig	rot-gelbstichig
X	Cl	2 x CH <sub>3</sub>	-5	5	5	sehr gut	rotbraun
XI	Br	2 x CH <sub>3</sub>	-5	-5	4	mässig	rotbraun
XIII-a*)	Cl	CH <sub>3</sub>	5	-5	5	sehr gut	rot
XII	NH <sub>2</sub>	H	4-5	5	5	vorzüglich	blau-rotstichig

\*) Vor dem Mahlen wurde das Pigment noch zusätzlich mit Dimethylformamid ausgekocht.

Tabelle 3. *Färbische Eigenschaften bei den cis- und trans-Isomeren*

M = Migration; V = Verteilung; H = Hitzeechtheit; L = Lichtehttheit (Verschnitt)

moniak im Bombenrohr das blaue, kristalline 1,4-Diamino-terephthaloylen-bis-benzimidazol (XII) erhalten. Die zwei Absorptionsspektren von XII (Sichtbar und IR.) weisen darauf hin, dass hier eine assoziierte Wasserstoffbrücke zwischen dem Carbonyl und der Aminogruppe vorliegt (vgl. Fig. 2 und Fig. 4).

Zur Prüfung<sup>3)</sup> der coloristischen Eigenschaften der von uns hergestellten Pigmentfarbstoffe wurden Ausfärbungen von IV, V-a, V-b, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII-a, XIII-b in Weich-PVC auf ihre Licht- und Migrationsechtheit geprüft (vgl.

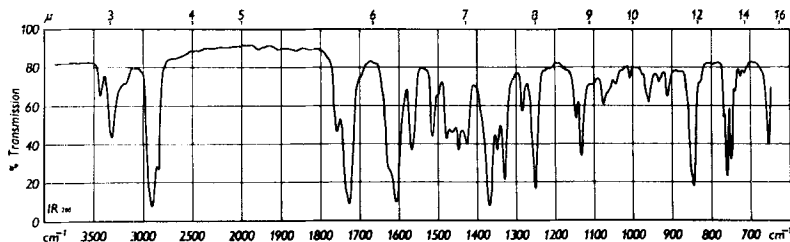


Fig. 4. IR.-Spektrum von 1,4-Diamino-terephthaloylen-bis-benzimidazol (XII) in Nujol

Tabelle 2): Alle Verbindungen weisen eine gute Migrationsechtheit auf. Diese Eigenschaft scheint demnach vom Grundgerüst (Terephthaloylen-bis-benzimidazol) bedingt zu sein. Hingegen hängt die Lichtechtheit weitgehend von der Art und Stellung der Substituenten ab. Es sei vermerkt, dass die *trans*-Isomeren bessere allgemeine Echtheiten zeigen als die entsprechenden *cis*-Isomeren (vgl. Tabelle 3). Als Pigmentfarbstoff weist einzig das Dichlor-terephthaloylen-bis-benzimidazol (V-a) ähnliche Eigenschaften wie das bekannte Indanthrenorange GR auf (vgl. Tabelle 3).

### Experimenteller Teil

Die Smp. wurden in offenen Glaskapillaren in einem Kupferblock CULATTI bestimmt und sind unkorrigiert. Die Analysensubstanzen wurden im Hochvakuum sublimiert oder nach der Umkristallisation über Phosphorpentoxid im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

Die Absorptionsspektren wurden im IR. in Nujol mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21 und im Sichtbaren in  $\alpha$ -Chlornaphtalin mit einem BECKMAN-Recording-Spektrophotometer (Modell DK-2A) aufgenommen. Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgten mit einem CEC-Massenspektrometer (Modell 21-110B) bei  $2\text{--}5 \cdot 10^{-6}$  Torr und Temperaturen zwischen 330° und 400°. Bei den Spektren bedeutet (s) = Schulter.

Herstellung der PVC-Färbungen für Prüfung von Licht- und Migrationsechtheit. Die Farbstoffe wurden in einer Kugelmühle in Gegenwart von PVC, Weichmacher, Salz und einem wasserlöslichen Lösungsmittel drei Tage gemahlen. Dann wurde diese Suspension mit Wasser versetzt, abfiltriert, und der Nutschenrückstand salzfrei gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Präparat wurde zusammen mit einer Mischung von Emulsions-PVC, Weichmacher (Di-2-äthylhexylphthalat) mit Stabilisatoren und gegebenenfalls Titandioxid bei etwa 150° 5 Min. gewalzt. Verhältnis PVC:Weichmacher = 65:35, Buntpigmentgehalt der Walzfolien = 1%. Zur Prüfung der Migration wurde ein Streifen der Walzfolie zwischen mit 10% Titandioxid weisspigmentierten Folien 24 Std. unter Druck von rund 50 g/cm<sup>2</sup> bei 70° gehalten; darauf wurde die Anfärbung der weissen Folien beurteilt, wobei Note 1 sehr stark, Note 5 keine Anfärbung bedeutet [5]. Für die Bestimmung der Lichtechtheit wurde eine analoge Folie, aber mit 2% Titandioxid (Rutil) und 0,1% Buntpigment hergestellt. Diese Weissverschnitte wurden im Xenotest [6] belichtet und gegen den 8-stufigen ISO-Blaumassstab bewertet [7]. Um die Hitzebeständigkeit zu prüfen wurden die

<sup>3)</sup> Frl. M. WÜTHRICH danken wir für ihre Mitarbeit bei der Konditionierung der Pigmentfarbstoffe.

Weissverschnitte 20 Min. bei 180° leicht verpresst. Beurteilt wurde der Grad der Verfärbung (Zersetzung), wobei Note 1 sehr starke, Note 5 keine Zersetzung bedeutet.

1. *Umsetzung von Pyromellitsäure-dianhydrid (I) mit arom. Diaminen.* – a) *Mit 4,5-Dimethyl-1,2-diamino-benzol.* 2,2 g I und 2,7 g 4,5-Dimethyl-1,2-diamino-benzol wurden in 40 ml *o*-Nitrotoluol  $1\frac{3}{4}$  Std. unter Rückfluss gekocht. Die Suspension wurde ein wenig abgekühlt, dann mit 20 ml frischem *o*-Nitrotoluol versetzt, abgenutscht und der Nutscheninhalt mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet; 2,3 g, die 2mal mit je 50 ml Dimethylformamid kurz aufgekocht und heiss abfiltriert wurden. Einmalige Umkristallisation des Rückstandes aus wenig  $\alpha$ -Chlor-naphtalin ergab 0,65 g (15,4%) rotes *Pigment IX*. Zur Analyse wurde noch 2mal umkristallisiert, mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Smp. über 340°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren:  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 402 (3,84), 486 (3,72). IR.-Spektrum: Banden bei 1763, 1617  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$  (418,44) Ber. C 74,6 H 4,3 N 13,4% Gef. C 74,8 H 4,3 N 13,5%

b) *Mit 4-Chlor-1,2-diamino-benzol.* Gleich wie im Falle 1 a) wurde I mit 4-Chlor-1,2-diamino-benzol in  $\alpha$ -Chlornaphtalin umgesetzt und aufgearbeitet. Der in Dimethylformamid unlösliche Anteil wurde mit Nitrobenzol aufgekocht und heiss filtriert<sup>4)</sup>. Beim Abkühlen des Filtrates auf Zimmertemperatur fiel das *Pigment VIII* kristallin aus. Smp. über 320°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren:  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 397 (3,93) (vgl. Fig. 3). IR.-Spektrum: Banden bei 1760, 1618  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$  Ber. C 61,3 H 1,9 Cl 16,4 N 13,0%  
(431,22) Gef. „ 61,6 „ 1,9 „ 16,2 „ 13,4%

2. *Umsetzung von Dichlorpyromellitsäure-dianhydrid (II) mit arom. Diaminen.* – a) *Mit 4,5-Dimethyl-1,2-diamino-benzol.* 2,87 g II und 2,99 g 4,5-Dimethyl-1,2-diamino-benzol wurden in 45 ml Nitrobenzol 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde abgenutscht und der Rückstand mit Benzol, Aceton, Methylenchlorid und Methanol gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Produkt wurde mit 100 ml Dimethylformamid und anschliessend mit Benzol und Aceton gewaschen und getrocknet. Das Unlösliche (2,2 g) wurde 5mal mit je 100 ml Trichlorbenzol ausgekocht und heiss abgenutscht<sup>5)</sup>. Der unlösliche Anteil betrug 1,43 g (30%) X.

Eine Probe davon wurde 2mal in  $\alpha$ -Chlornaphtalin suspendiert. Nach Erhitzen zum Sieden wurde heiss abgesaugt. Der rote kristalline Rückstand wurde mit Benzol, Methanol und Aceton gewaschen und getrocknet. Smp. über 340°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren:  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 427 (3,89), 507 (3,81) (vgl. Fig. 3). Massenspektrum: Pike bei  $m/e$  486 (Nominalmasse), 488, 490, 471 ( $\text{CH}_3$ -Abspaltung). IR.-Spektrum: Banden bei 1760, 1628  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$  Ber. C 64,1 H 3,3 Cl 14,6 N 11,5%  
(487,33) Gef. „ 64,3 „ 3,6 „ 14,9 „ 10,9%

b) *Mit 3,4-Diaminotoluol.* 5,73 g II und 4,88 g 3,4-Diaminotoluol wurden in 90 ml  $\alpha$ -Chlornaphtalin 40 Min. unter Rückfluss gekocht, wobei 35 ml Chlornaphtalin samt Kondenswasser abdestilliert wurden. Nach Abkühlen über Nacht wurde die zurückgebliebene Suspension abfiltriert und der Filtrerrückstand mit  $\alpha$ -Chlornaphtalin, Dimethylformamid, Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Gemisch (5,4 g) wurde einigemal mit siedendem Trichlorbenzol extrahiert. Der in Trichlorbenzol unlösliche Anteil (*trans*-Form) betrug 1,8 g (20%) XIII-a. Die beim Abkühlen des Trichlorbenzols ausfallende Verbindung (*cis*-Form) betrug 1,3 g (14%) XIII-b.

XIII-a wurde mit je einmal Trichlorbenzol und Nitrobenzol ausgekocht und der Rückstand mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Smp. über 330°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren:  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 422 (3,91), ca. 487 (3,82) (vgl. Fig. 2). IR.-Spektrum: Banden bei 1754, 1622  $\text{cm}^{-1}$ .

XIII-b wurde nochmals aus Trichlorbenzol umkristallisiert. Smp. über 330°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren:  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 435 (4,09) (vgl. Fig. 2). IR.-Spektrum: Banden bei 1758, 1618  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$  (459,27) Ber. C 62,8 H 2,6 Cl 15,4 N 12,2%  
XIII-a (*trans*-Form) Gef. „ 62,2 „ 2,6 „ 15,1 „ 12,5%  
XIII-b (*cis*-Form) „ „ 62,2 „ 2,7 „ 15,6 „ 10,9%

<sup>4)</sup> Der in siedendem Nitrobenzol unlösliche Rückstand wurde verworfen.

<sup>5)</sup> Das beim Abkühlen der Trichlorbenzol-Auszüge ausfallende Produkt wurde verworfen.

3. *1,4-Diamino-terephthaloylen-bis-benzimidazol (XII)*. 1 g Dibrom-terephthaloylen-bis-benzimidazol (VI) wurde mit 0,3 g Kupferacetat, 12 ml Äthanol und ca. 87 ml fl. Ammoniak in einem Bombenrohr mit Glaseinsatz (Vol. = 132 ml) innerhalb von 3 Std. auf 120° erhitzt, dann 3 Std. bei 140°, 16 Std. bei 180° und 8 Std. bei 200° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Ammoniak abgeblasen und die zurückgebliebene dunkelblaue Suspension in einer Porzellanschale abgedampft (Heizkalotte). Der Rückstand wurde 6 Std. bei 170° im Trockenschrank getrocknet. Einmalige Sublimation ergab 0,32 g (42,5%) dunkelblaues, kristallines *Pigment XII* (Vorsublimat verworfen).

Zur Analyse wurde eine Probe<sup>6)</sup> davon sublimiert. Die ersten zwei Fraktionen wurden entfernt. Die Hauptfraktion sublimierte zwischen 330–350°. Smp. über 350°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren:  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ): 510 (3,77) (s), 590 (3,99) (s), 626 (4,04) (vgl. Fig. 2). Massenspektrum: Nominalmasse bei  $m/e$  392. IR.-Spektrum: Banden bei 3470, 3350, 1760, 1730  $\text{cm}^{-1}$  (vgl. Fig. 4).

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$  (392,37) Ber. C 67,3 H 3,1 N 21,4% Gef. C 67,4 H 3,1 N 20,8%

4. *Verbindung XI*. 3,76 g Dibrompyromellitsäure-dianhydrid (III) und 3,11 g 4,5-Dimethyl-1,2-diamino-benzol wurden in 65 ml Nitrobenzol  $1/2$  Std. unter Rückfluss gekocht und wie im Falle 2a) aufgearbeitet. Das Unlösliche (3,18 g) wurde 2mal mit je 100 ml Trichlorbenzol<sup>6)</sup> und einmal mit 100 ml  $\alpha$ -Chlornaphthalin ausgekocht und heiss abgenutscht: 1,47 g (25,5%) XI als Unlösliches. Eine Probe davon wurde mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Smp. über 340°. Massenspektrum: Pike bei  $m/e$  574 (Nominalmasse), 576, 578, 559 ( $\text{CH}_3$ -Abspaltung). IR.-Spektrum: Banden bei 1755, 1628  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$  Ber. C 54,2 H 2,8 Br 27,7 N 9,7%  
(576,24) Gef. „ 54,9 „ 3,4 „ 27,7 „ 10,3%

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor (Leitung Dr. W. SCHÖNIGER) ausgeführt. Die Spektrenaufnahmen im Sichtbaren und IR. und das MS. verdanken wir unserem physikalisch-chemischen Laboratorium (Dres. M. KOHLER und H. LICHTI). Die Färbeproben in Weich-PVC wurden in unserer wissenschaftlichen Kunststoff-Färberei (Leitung Dr. H. EHRSAM) geprüft.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XIII. Teil: B. K. MANUKIAN, *Helv.* **49**, 534 (1966).
- [2] B. K. MANUKIAN, *Helv.* **47**, 2211 (1964).
- [3] B. K. MANUKIAN, *Helv.* **48**, 1999 (1965).
- [4] B. K. MANUKIAN, *Helv.* **44**, 1922 (1961); **46**, 2747 (1963).
- [5] DIN 53415 (Juni 1960).
- [6] H. TOEPFER, *Melliand Textilber.* **44**, 848 (1963); DIN 54004 (April 1961).
- [7] SNV 66 202 (Skala 1–8); H. R. SCHWEIZER «Künstliche org. Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte», S. 59, Springer, Heidelberg 1964.

<sup>6)</sup> Kleine Mengen lassen sich auch aus siedendem Chlornaphthalin umkristallisieren.