

Die Struktur von \bar{D} lässt erkennen, dass solange \bar{c}_a klein ist und \bar{D}_a , \bar{F} , \bar{z}_a sowie \bar{z}_b fest sind, das Verhältnis \bar{D}_a/\bar{D}_b einen geringen Einfluss auf \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. SEVCÍK, 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. Manukian¹⁾

Forschung Farbstoffe/Aufheller/Tenside
SANDOZ A.G., Basel

(3. IX. 69)

Zusammenfassung. Farbstoffe aus der Reihe der Terephthaloylen-bis-benzimidazole stellen für Polyvinylchlorid migrierte 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 bekommen²⁾.

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 α -Chlornaphthalin 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

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

²⁾ 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 cm^{-1} [3]. Ob nun eine *trans*- oder eine *cis*-isomere Verbindung

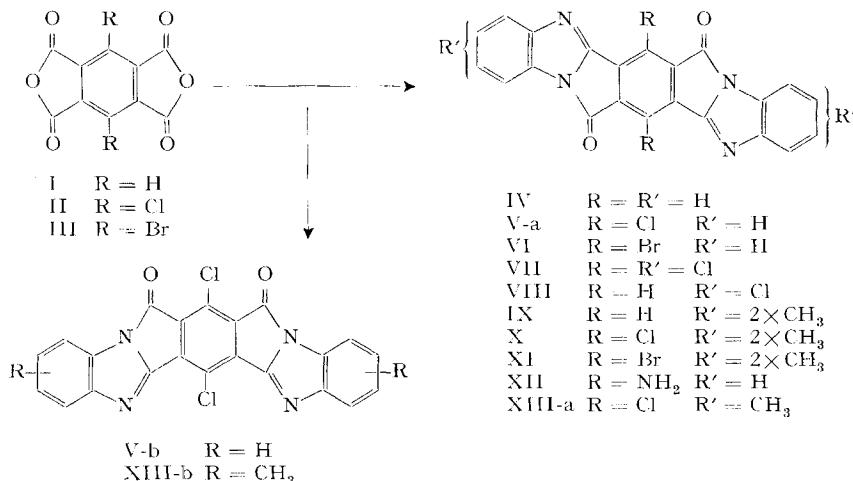
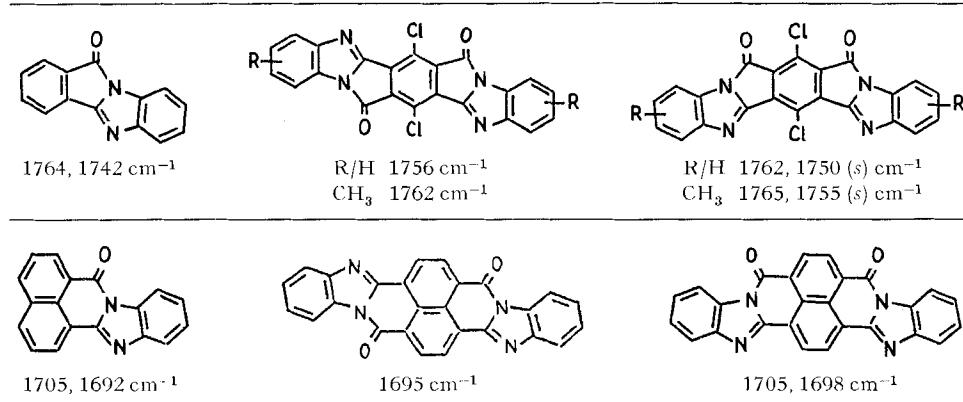


Tabelle 1. Carbonyl-Absorption einiger Benzimidazole



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 Grundgerüstes «Terephthaloylen-bis-benzimidazol». Offensichtlich lässt sich hier durch Einführung von Substituenten (Halogen, Methyl) eine beträchtliche Verschiebung von λ_{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).

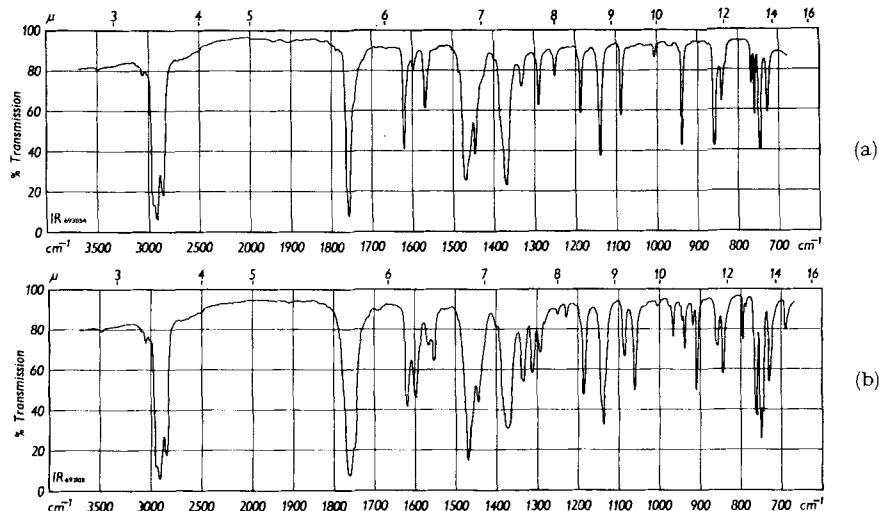
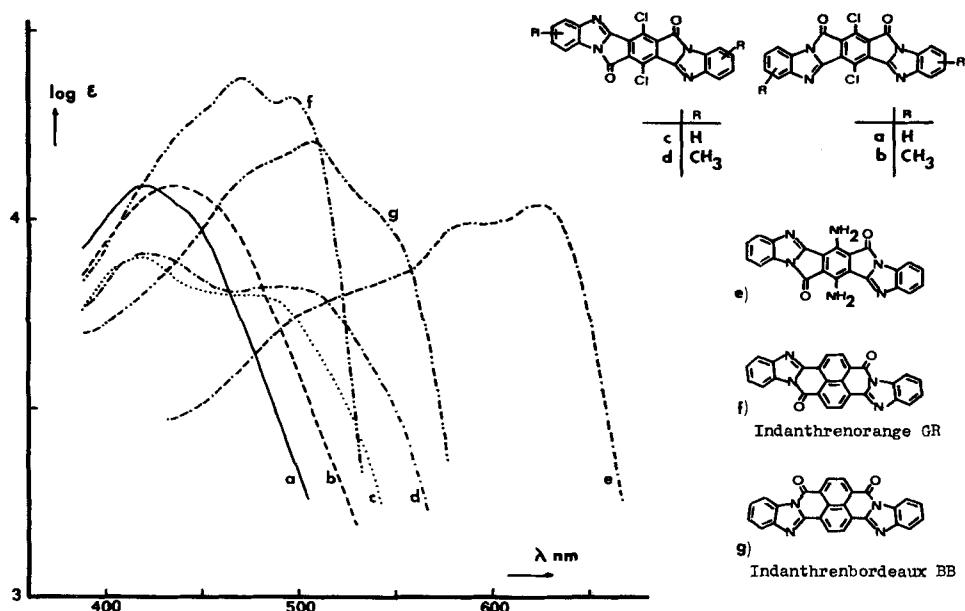


Fig. 1. IR-Absorptionsspektren in Nujol

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

Fig. 2. Absorptionsspektren im Sichtbaren (α -Chlornaphthalin)

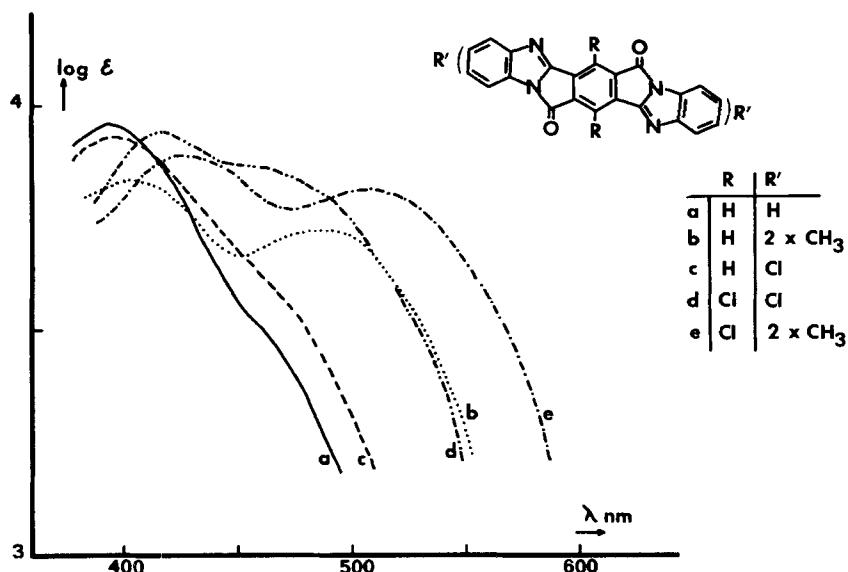


Fig. 3. Absorptionsspektren einiger Terephthaloylen-bis-benzimidazol-Derivate im Sichtbaren (α -Chlornaphthalin)

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 bathochromie Verschiebung verursachen. In der Tat liess sich durch Umsetzung von 1,4-Dibrom-terephthaloylen-bis-benzimidazol (VI) mit flüssigem Am-

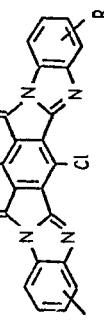
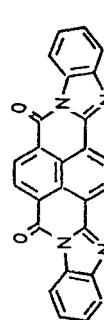
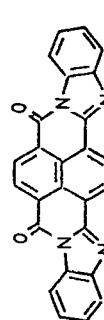
Tabelle 2. Färberische Eigenschaften

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

	R R'			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 × CH ₃	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 × CH ₃	–5	5	5	sehr gut	rotbraun
XI	Br	2 × CH ₃	–5	–5	4	mäßig	rotbraun
XIII-a*)	Cl	CH ₃	5	–5	5	sehr gut	rot
XII	NH ₂	H	4–5	5	5	vorzüglich	blau-rotstichig

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

Tabelle 3. Färberische Eigenschaften bei den cis- und trans-Isomeren
M = Migration; V = Verteilung; H = Hitzechtheit; L = Lichtechtheit (Verschnitt)

																							
						Farbton des Pigments in PVC			Farbton des Pigments in PVC			(Xenotest)			(Xenotest)			Farbton des Pigments in PVC					
R	M	V	H	L		R	M	V	H	L		R	M	V	H	L		R	M	V	H	L	
V-a XIII-a*)	H CH ₃	5 5	5 5	5 5	hervorragend sehr gut	orange rot	V-b XIII-b*)	H CH ₃	5 4-5	4-5 5	5 4-	-5 -5	mässig mässig	mässig mässig	gelb-rotstichig gelb-bräunlich								
Indanthren- orange GR																							

*) Vor der Mahlung wurde das Pigment noch zusätzlich mit Dimethylformamid ausgekocht.

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 assozierte Wasserstoffbrücke zwischen dem Carbonyl und der Aminogruppe vorliegt (vgl. Fig. 2 und Fig. 4).

Zur Prüfung³⁾ 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.

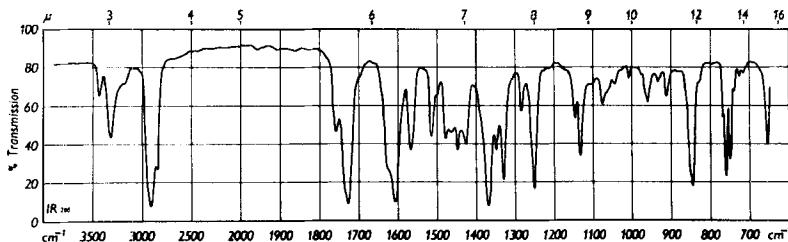


Fig. 4. IR-Spektrum von 1,4-Diamino-terephthaloylen-bis-benzimidazol (XII) in Nujol

Tabelle 2): Alle Verbindungen weisen eine gute Migrationsechtheit auf. Diese Eigenschaft scheint demnach vom Grundgerüst (Terephthaloylen-bis-benzimidazol) bedingt zu sein. Hingegen hängt die Lichtechnheit 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.

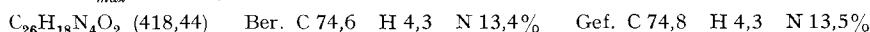
Die Absorptionsspektren wurden im IR. in Nujol mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21 und im Sichtbaren in α -Chlornaphthalin mit einem BECKMAN-Recording-Spektrophotometer (Modell DK-2 A) aufgenommen. Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgten mit einem CEC-Massenspektrometer (Modell 21-110 B) bei $2-5 \cdot 10^{-6}$ 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 Nutschehnrückstand salzfrei gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Präparat wurde zusammen mit einer Mischung von Emulsions-PVC, Weichmacher (Di-2-äthylhexylphthalat) mit Stabilisatoren und gegebenfalls 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/cm² 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 Lichtechnheit 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-Blaumasstab bewertet [7]. Um die Hitzebeständigkeit zu prüfen wurden die

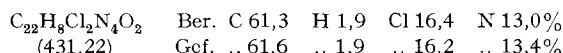
³⁾ Frl. M. WÜTHRICH danken wir für ihre Mitarbeit bei der Konditionierung der Pigmentfarbstoffe.

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 1³/₄ Std. unter Rückfluss gekocht. Die Suspension wurde ein wenig abgekühlt, dann mit 20 ml frischem o-Nitrotoluol versetzt, abgenutscht und der Nutscheinhalt 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 α -Chlornaphthalin 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: λ_{max} nm (log ε): 402 (3,84), 486 (3,72). IR.-Spektrum: Banden bei 1763, 1617 cm⁻¹.

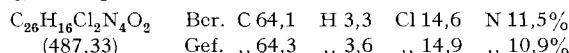


b) Mit 4-Chlor-1,2-diamino-benzol. Gleich wie im Falle 1a) wurde I mit 4-Chlor-1,2-diamino-benzol in α -Chlornaphthalin umgesetzt und aufgearbeitet. Der in Dimethylformamid unlösliche Anteil wurde mit Nitrobenzol aufgekocht und heiss filtriert⁴⁾. Beim Abkühlen des Filtrates auf Zimmertemperatur fiel das Pigment VIII kristallin aus. Smp. über 320°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: λ_{max} nm (log ε): 397 (3,93) (vgl. Fig. 3). IR.-Spektrum: Banden bei 1760, 1618 cm⁻¹.



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, Methylenechlorid 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 abgenutscht⁵⁾. Der unlösliche Anteil betrug 1,43 g (30%) X.

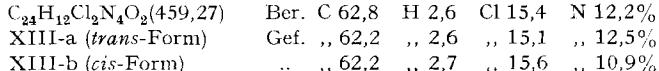
Eine Probe davon wurde 2mal in α -Chlornaphthalin suspendiert. Nach Erhitzen zum Sieden wurde heiss abgesaugt. Der rote kristalline Rückstand wurde mit Benzol, Methanol und Aceton gewaschen und getrocknet. Smp. über 340°. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: λ_{max} nm (log ε): 427 (3,89), 507 (3,81) (vgl. Fig. 3). Massenspektrum: Pike bei m/e 486 (Nominalmasse), 488, 490, 471 (CH₅-Abspaltung). IR.-Spektrum: Banden bei 1760, 1628 cm⁻¹.



b) Mit 3,4-Diaminotoluol. 5,73 g II und 4,88 g 3,4-Diaminotoluol wurden in 90 ml α -Chlornaphthalin 40 Min. unter Rückfluss gekocht, wobei 35 ml Chlornaphthalin samt Kondenswasser abdestilliert wurden. Nach Abkühlen über Nacht wurde die zurückgebliebene Suspension abfiltriert und der Filterrückstand mit α -Chlornaphthalin, Dimethylformamid, Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Das erhaltene Gemisch (5,4 g) wurde einigemale 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: λ_{max} nm (log ε): 422 (3,91), ca. 487 (3,82) (vgl. Fig. 2). IR.-Spektrum: Banden bei 1754, 1622 cm⁻¹.

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

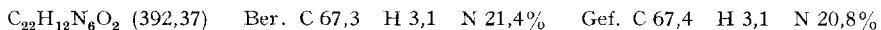


⁴⁾ Der in siedendem Nitrobenzol unlösliche Rückstand wurde verworfen.

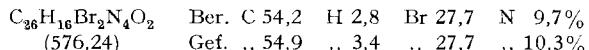
⁵⁾ Das beim Abkühlen der Trichlorbenzol-Auszüge ausfallende Produkt wurde verworfen.

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 Trockenschränke getrocknet. Einmalige Sublimation ergab 0,32 g (42,5%) dunkelblaues, kristallines *Pigment XII* (Vorsublimat verworfen).

Zur Analyse wurde eine Probe⁶⁾ davon sublimiert. Die ersten zwei Fraktionen wurden entfernt. Die Hauptfraktion sublimierte zwischen 330–350°. Smp. über 350°. Absorptionspektrum im Sichtbaren: λ_{max} nm (log ϵ): 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 cm⁻¹ (vgl. Fig. 4).



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 Trichlorbenzol⁵⁾ und einmal mit 100 ml α -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 (CH₃-Abspaltung). IR.-Spektrum: Banden bei 1755, 1628 cm⁻¹.



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 Färbepröben 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.

⁶⁾ Kleine Mengen lassen sich auch aus siedendem Chlornaphthalin umkristallisieren.