

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie organischer Pigmentfarbstoffe*

Von F. KEHRER

Farbstoff- und Chemikalien-Forschung, SANDOZ AG, Basel

Summary

The patent literature for the period 1960–1972 is surveyed and areas of structural emphasis in organic pigment research are summarized. Representative syntheses of quinacridone, metalcomplex and anthraquinone pigments, and newer chromophoric systems with pigment character are discussed in detail. The industrial consequences of these new developments are noted and the expected future directions of organic pigment research are outlined.

1 Ziel und Basis der vorliegenden Arbeit

In einer Übersicht wird für die Periode 1960–1972 festgestellt, in welchen Strukturbereichen Forschungsschwerpunkte lagen, und in einigen ausgewählten Pigmentklassen ermittelt, mit welchen Konstitutionen die wichtigsten Eigenschaftsanforderungen für hochwertige Pigmentfarbstoffe erreicht werden konnten. Schließlich werden noch Bilanz bezüglich Fortschritte gezogen und in einem Ausblick mögliche künftige Entwicklungen angedeutet.

1.1

Als Quellen für diese Darstellung dienten in erster Linie die Patenterstanmeldungen mit Prioritätsdatum ab 1.1.1960, die bis 31.12.1972 veröffentlicht und bei SANDOZ AG registriert waren, und ferner etwa 20 Publikationen über pigmentfarbstoffchemische Probleme.

Aus den ersten beiden Tabellen geht die Anzahl Patenterstanmeldungen hervor, aufgegliedert nach Kontinent- bzw. Länderzugehörigkeit der Anmeldefirmen.

Es läßt sich somit feststellen, daß der Innovationsbeitrag von europäischen Firmen am größten ist, wobei in Europa die BRD- und Schweizer Firmen anteilmäßig an der Spitze stehen. Bemerkenswert ist ferner der starke Vormarsch der japanischen Firmen ab 1965.

1.2

In der Tabelle Abb. 3 ist das Total der Erstanmeldungen in 20 Pigmentfarbstoff-Unterklassen aufgeteilt, so daß ersichtlich wird, in welchen Klassen die Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte lagen.

Im Rahmen dieser Publikation wird aus dem vorstehend skizzierten, umfangreichen Material neuer

Abb. 1. Anzahl organischer Pigmentfarbstoff-Patenterstanmeldungen von Firmen der folgenden Kontinente bzw. Länder, veröffentlicht und registriert bis 31.12.1972 (ohne Applikationspatente)

Zeitraum	Total weltweit	Europa	Japan	USA	Diverse*
1960 – 1964	437	273	55	83	26
1965 – 1969	632	329	133	92	15
1970 – 1972**	116	90	6	20	—
Total 1960 – 72	1'185***	755	194	195	41
Total in %	100%	64%	16%	16%	4%

Quelle:
Literaturdienst SANDOZ

* hauptsächlich Einzelerfinder
** zahlreiche Erstanmeldungen noch nicht veröffentlicht resp. registriert
*** im gleichen Zeitraum 4 650 Textilfarbstoffpatente

Pigmententwicklungen die detailliertere Behandlung auf die folgenden Pigmentklassen beschränkt:

- Chinacridone und verwandte Pigmente
- Metallkomplexpigmente (ohne Cu-Phthalocyanine)
- Anthrachinonpigmente
- Neue chromophore Systeme mit Pigmentcharakter

Vier weitere Pigmentklassen sind mit einem kurzen textlichen Hinweis erwähnt, unter Zitierung der neuesten einschlägigen Publikationen.

Abb. 2. Anzahl organischer Pigmentfarbstoff-Patenterstanmeldungen von Firmen der folgenden europäischen Länder, veröffentlicht und registriert bis 31.12.1972 (ohne Applikationspatente)*

Zeitraum	Total Europa	BRD	CH	F	GB	UdSSR	übriges** Europa
1960 – 1964	273	111	105	4	19	25	9
1965 – 1969	392	167	123	12	24	55	11
1970 – 1972***	90	47	30	4	5	1	3
Total 1960 – 72	755	325	258	20	48	81	23
Total in %	100%	43%	34%	3%	6%	11%	3%

Quelle:
Literaturdienst SANDOZ

* Patente von Tochtergesellschaften dem Stammhaus zugezählt
** Dänemark, Holland, Italien, Ostblock
*** zahlreiche Erstanmeldungen noch nicht veröffentlicht resp. registriert.

* Hauptvortrag am 5. Internationalen Farbensymposium, Basel, 27.9.1973.

Abb. 3. Anzahl Erstanmeldungen 1960 bis 1972 für verschiedene organische Pigmentfarbstoffklassen, bis 31.12.1972 veröffentlicht und registriert

Klasse	Anzahl Patente	Klasse	Anzahl Patente
* Azo	378	* Azomethine (exkl. Isoindolinone und Me-Komplexe)	15
* Phthalocyanine	200	* Chinophtalone	8
* Chinacridone und Verwandte	160	* Indigoide	7
* Anthrachinone	109	* Nitrofarbstoffe	4
* Perylen- und andere Polycarbonsäurepigmente	56	* Acridone	3
* Makromolekulare Pigmente	51	* Übrige Pigmente	13
* Metallkomplexe (exkl. Cu-Pc)	38	* Neue Chromophore	9
* Azine (inkl. Dioxazine)	35	* Allg. Konditionierungen	9
* Imidazole/Perinone/Perimidone	34	* Pigmentpräparate (allg. Herstellungsmethoden)	9
* Isoindolinone und Verwandte	24		
* Phthaloylindolizine	23		
		Total	1'185

1.3

Aus den zahlreichen Anforderungen, die an hochwertige Pigmente zu stellen sind, seien diejenigen ins Zentrum dieser Betrachtung gestellt, die in erster Linie von der chemischen Struktur her zu beeinflussen sind. In der folgenden Tabelle sind sie mit einem Hinweis aufgezichnet, weshalb diese Eigenschaften von Bedeutung sind.

Abb. 4. Wichtige Eigenschaftsanforderungen an hochwertige organische Pigmentfarbstoffe

Geforderte Eigenschaften	Grund der Anforderung
Reiner Farbton	Verwendbar für brillante Einzel- oder Mischfärbungen
Hohe Lichtechtheit	Verwendbar in hellen Tönen
Hohe Wetterechtheit	Außenverwendung möglich (z.B. in Autolacken)
Perfekte Überlackierbarkeit	Mehrschichtenaufbau ohne Verfärbung möglich (z.B. Autolacke)
Perfekte Migrationsechtheit (in PVC)	Verschweißung ohne nachträgliche Verfärbung möglich (z.B. zweifarbige Bälle)
Hohe Hitzestabilität	Pigmentierung von Material mit hohen Verarbeitungstemperaturen (z.B. Spinnfärbungen von PP)

Es ist zu betonen, daß für die Ermöglichung der wirtschaftlichen Auswertung von Forschungsergebnissen noch viele zusätzliche Faktoren eine entscheidende Rolle spielen. Bei unseren folgenden Betrachtungen ist in erster Linie festzustellen, mit welchen Strukturen einzelne oder mehrere dieser wichtigsten Eigenschaften erreicht wurden, unabhängig davon, ob die Forschungsergebnisse zu neuen Handelsprodukten geführt haben oder führen werden.

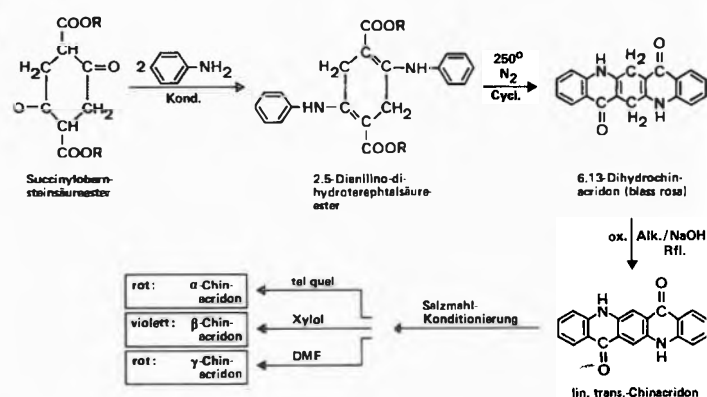
2 Chinacridone und verwandte Pigmente

2.1 Ausgangslage

Diese Pigmentklasse hat 1958 erstmals technische Verwendung gefunden, als DuPont drei Handelsprodukte, basierend auf dem unsubstituierten lin. trans-Chin-

acridon, in den Handel brachte. Die violetten bzw. bläulich roten Pigmenten zeigen Cu-Pc-ähnliche Eigenschaften und erregten bei Pigmentverbrauchern und Konkurrenzfirmen von Anfang an großes Interesse. Es liegt ihnen ein chromophores System zugrunde, das 1934 von H. LIEBERMANN und N. ANITSCHKOFF an der Technischen Hochschule Berlin gefunden und publiziert wurde¹. Zur formelmäßigen Einführung in die Chinacridonchemie diene die nachstehend angegebene DuPont-Synthese².

Abb. 5. DuPont-Synthese



2.2 Weiterentwicklungen

Die Pigmentklasse erlebte in den sechziger Jahren eine weltweite stürmische Bearbeitung, die durch 160 weitere Erstanmeldungen mit folgenden Bearbeitungsrichtungen gekennzeichnet ist:

- Neue Synthesewege
- Neue Konditionierungsmethoden
- Synthese substituierter Chinacridone zwecks Nuancenerweiterung
- Nuancenerweiterung auf der Basis von Mischkristallen (oft auch feste Lösungen genannt)
- Einbau des Chinacridonstrukturprinzips in neue Verbindungen, ebenfalls mit dem Ziel der Nuancenerweiterung bzw. Eigenschaftverbesserung

In den folgenden Formelschematas werden einige dieser Entwicklungen im Sinne einer groben Skizzierung verfolgt.

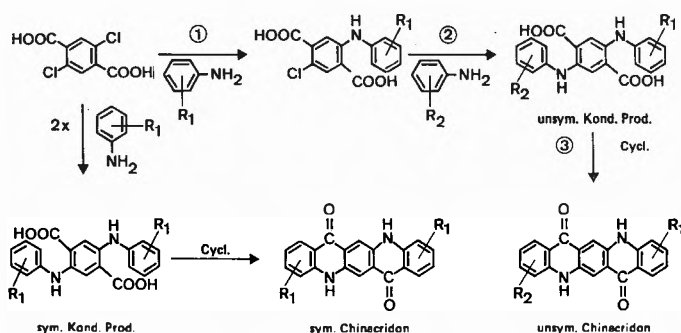
2.2.1 Neue Herstellungsverfahren

Von den zahlreichen entwickelten Syntheseverfahren werden zwei herausgegriffen, die sich hinsichtlich Ausgangsmaterial, Leistungsfähigkeit und Syntheseweg von der DuPont-Synthese unterscheiden.

Zunächst ist ein Syntheseweg aufgezeichnet, der bei SANDOZ³ entwickelt wurde (Abb. 6).

Interessant daran ist die Möglichkeit der Herstellung reiner unsymmetrischer Chinacridone. Bei entsprechend gewählten Reaktionsbedingungen gelingt es, die Kon-

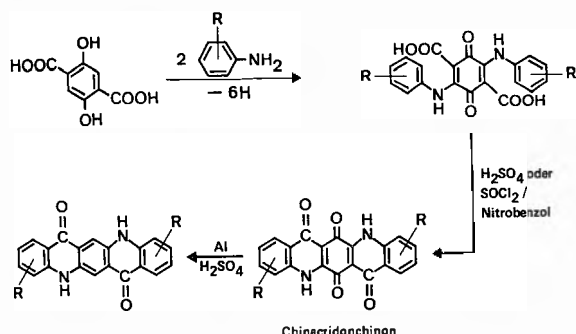
Abb. 6. SANDOZ-Synthese



densation ein- oder zweistufig zu führen und gegebenenfalls in der zweiten Kondensationsstufe ein vom ersten aromatischen Amin verschiedenes zweites Amin zu verwenden. Unsymmetrische Chinacridone sind zwar auch nach anderen Herstellungsverfahren erhältlich, jedoch immer im Gemisch mit symmetrischen Chinacridonen.

Anschließend sei auf eine neue Synthese von BASF⁴ hingewiesen.

Abb. 7. BASF-Synthese



Interessant ist vor allem, falls $R = H$, der Ringschluß mittels Schwefelsäure, ohne daß gleichzeitig Sulfonierung erfolgt. Im Gegensatz dazu werden bei der Zyklisierung der entsprechenden 2,5-Diarylamino-terephthalsäuren in Schwefelsäure oft Chinacridonsulfonsäuren erhalten, welche in einer zusätzlichen Verfahrensstufe, mit zum Teil nur schlechten Ausbeuten, wieder desulfoniert werden müssen. Bemerkenswert ist ferner bei dieser Synthese die Chinacridonchiquinon-Zwischenstufe. Sie spielt, wie später noch gezeigt wird, zur Herstellung von Chinacridon-Mischkristallphasen eine wichtige Rolle.

2.2.2 Konditionierung

68 Patenterstanmeldungen befassen sich mit Konditionierungsproblemen, auf die, trotz ihrer großen Bedeutung gerade in dieser Pigmentklasse, nicht eingegangen wird, da sie vom synthetischen Standpunkt wenig interessant sind.

2.2.3 Strukturen neuer Handelsprodukte

Die wichtigsten Strukturen, die zur Ausdehnung des Nuancenbereiches vom ursprünglichen Violett in hypsochromer Richtung bis nach Goldgelb beigetragen haben, gehen aus der nächsten Tabelle hervor:

Abb. 8

	Farbe	Erstmals in den Handel gebracht	Bemerkungen
2.9-Dimethyl-Derivat	blaurot	Harmon	
2.9-Dichlor-Derivat	blaurot	Casella	
2-Methyl-Derivat	blautichig rot	SANDOZ	
3.10-Dichlor-Derivat	gelbstichig rot	HOECHST	Isomerengemisch 3.10/1.8/1.10
A = 4.11-Dichlor-Derivat	scharlach	DuPont	Mischkristall-Phasen: 40% A + 60% B
B = Chinacridonchiquinon			
C = unsubstituiertes Chinacridon			
	goldgelb	DuPont	75% B + 25% C

Beim 3,10-Dichlor-chinacridon handelt es sich um ein Isomerengemisch, bestehend aus den beiden symmetrischen 3,10- und 1,8- und ferner dem unsymmetrischen 1,10-Dichlor-chinacridon. Dies läßt sich mit Hilfe einer NMR-Untersuchungstechnik bestimmen, die bei SANDOZ entwickelt wurde⁵. Es kann hier auf diese Isomerie nicht näher eingegangen werden, es soll lediglich festgehalten werden, daß es sich um eine Ringschlußisomerie handelt.

Das farbschwache gelb-beige Chinacridonchiquinon zeigt als Pigmentfarbstoff nur eine unbefriedigende Lichtechtheit. Durch Mischkristallphasenbildung mit dieser Verbindung, zusammen mit Chinacridonen, ist es jedoch DuPont⁶ gelungen, hochwertige Pigmente herzustellen und den Nuancenbereich in hypsochromer Richtung bis nach Goldgelb zu erweitern. Mischkristallphasenbildung zwischen 60% Chinacridonchiquinon und 40% 4,11-Dichlor-chinacridon führt zu einem ausgezeichnet lichtechten Scharlach, während aus 75% Chinacridonchiquinon und 25% unsubstituiertem Chinacridon ein Pigment mit interessantem Goldton erhalten wird.

¹ H. LIEBERMANN, *Ann. Chem.* 518 (1935) 245.

² DuPont: AP 2821529, 22. 7. 1955; 2821541, 22. 7. 1955, AP 2844484, 22. 7. 1955; 2844485, 22. 7. 1955, AP 2844581, 22. 11. 1957.

³ SANDOZ: SP 372316, 29. 7. 1958, SP 404034, 15. 5. 1962.

⁴ BASF: DAS 1195425, 24. 4. 1963; DAS 1440300, 25. 6. 1960; DAS 1187755, 22. 10. 1960.

Siehe auch: W. BRAUN und R. MECKE, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1991.

⁵ R. H. ALTIPARKMAKIAN, H. BOHLER, B. L. KAUL und F. KEHRER, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 85-100.

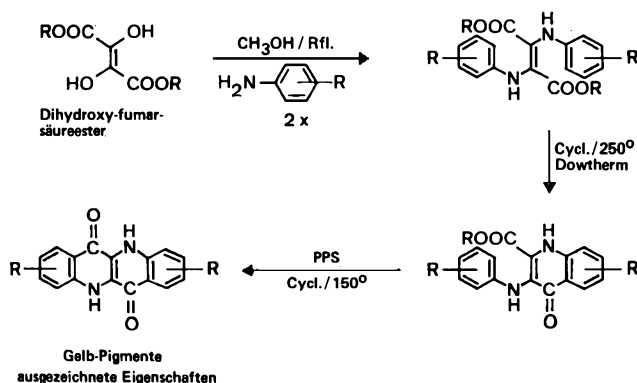
⁶ DuPont: AP 3160510, 25. 4. 1960, AP 3607336, 20. 12. 1965.

Durch Mischkristallphasenbildung von Chinacridonen untereinander werden gemäß ICI-Patentanmeldungen⁷ reinere Farbtöne erhalten als durch einfaches Mischen der Einzelkomponenten.

2.3 Chinacridon-verwandte Verbindungen

Neben der eben aufgezeigten direkten Substitution am Chinacridon-Molekül wurde auch versucht, das Strukturprinzip der Chinacridone in neue Verbindungen einzubauen. Als Vertreter dieser Entwicklungsrichtung sei eine Struktur herangezogen, die einen interessanten Übergang zum Indigochromophor aufweist. Es handelt sich um Epindolidion-Pigmente, die auch als Chinolonochinolone bezeichnet werden und die nach dem folgenden Formelschema hergestellt werden können:

Abb. 9. Chinolonochinolone-Pigmente (Epindolidione)



Diese Pigmentstruktur unterscheidet sich von den Chinacridonen dadurch, daß der mittlere Benzolring fehlt und die beiden heterozyklischen Ringe unmittelbar kondensiert sind. Im DuPont-Patent⁸ und in der zugehörigen Publikation von E.E. JAFFE und H. MATRICK⁹ sind mehrere Synthesewege aufgeführt; der wichtigste führt über die im Formelschema gezeigten Stufen. Es handelt sich um grünstichige bis rotstichige Gelbpigmente mit ausgezeichneten Eigenschaften, z.B. hoher Unlöslichkeit und hervorragender Lichtechtheit. Bezüglich Neuheit der Strukturen ist festzuhalten, daß der 2,8-Dimethyl-substituierte Grundkörper, das sogenannte 2,8-Dimethyl-epindolidion-6,12 schon 1934 von A.D. AINLEY und R. ROBINSON¹⁰ auf einem schwer gangbaren Weg synthetisiert worden ist. Vom fartheoretischen Standpunkt aus liegt eine dem Indigo sehr nahe verwandte Struktur vor, indem in beiden Systemen an jedem C-Atom einer Äthylenbrücke, je die gleichen Elektronenakzeptor- und -donatorgruppen sitzen, mit dem einzigen Unterschied, daß deren Verknüpfung im Molekül unterschiedlich ist¹¹.

3 Metallkomplexpigmente

In dieser Übersicht werden die Kupferphthalocyanin-pigmente trotz ihrer in jeder Beziehung dominierenden

Stellung ausgeschlossen, weil über sie wiederholt und umfassend berichtet worden ist¹².

Im Grunde ist es sehr erstaunlich, daß andere Metallkomplexpigmente in der Vergangenheit nur eine sehr bescheidene Bedeutung erlangt haben, wenn man bedenkt, welche wichtige Rolle die Metallkomplexe bei den wasserlöslichen Textilfarbstoffen spielen. Bis Ende der fünfziger Jahre ist über die altbekannten Metallkomplexe Parabraun und Pigmentgrün B nur noch ein weiterer Metallkomplex von größerer Bedeutung in den Handel gekommen, nämlich das 1941 von DuPont patentierte Greengold, der 1:2-Nickelkomplex des Azofarbstoffes aus *p*-Chloranilin und 2,4-Dihydroxychinolin. Der Grund für dieses bescheidene Ergebnis dürfte wohl darin liegen, daß es auf diesem Gebiet sehr schwierig ist, in einer Struktur, für technische Zwecke hinreichende Komplexstabilität, hohe Reinheit des Farbtönen, Unlöslichkeit und hohe Lichtechtheit zu vereinen. In den letzten rund fünfzehn Jahren sind trotzdem die Anstrengungen wieder intensiviert worden; wobei vor allem die Beiträge der BASF hervorzuheben sind. Sie führten schließlich im Jahre 1969 zur Ausgabe eines neuen Metallkomplexsortimentes mit bisher drei Vertretern, nämlich:

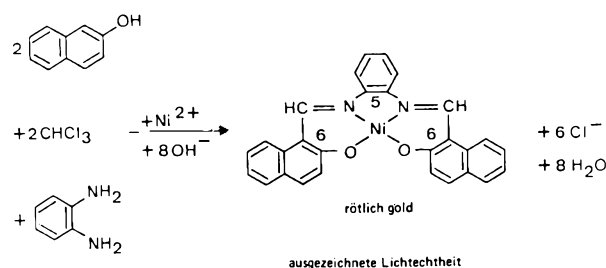
- Paliotolgelb 4G (heute: 1070) [Cu-Komplex]
- Paliotolgelb 3R (heute: 1770) [Ni-Komplex]
- Paliotolrot 3G (heute: 3170) [Ni-Komplex]

Aber auch andere Firmen sind in dieser Zeit nicht untätig geblieben; so hat z.B. CIBA-GEIGY an der OCCA 1973 ebenfalls ein neues Cu-Komplexpigment, unter der Bezeichnung Irgazingelb 5GT, in den Handel gebracht.

Anhand ausgewählter Beispiele werden im folgenden einige dieser Arbeiten kurz skizziert, vor allem unter Berücksichtigung der verschiedenen Strukturtypen.

Zur nachfolgenden Erläuterung sei im nächsten Formelschema vorerst auf die rechte Seite mit dem Metallkomplex hingewiesen.

Abb. 10



Ganz allgemein scheinen die Schwerpunkte der Entwicklung bei Komplexen zu liegen, die aus zweiwertigen Übergangsmetallionen (vor allem Cu, Ni, Zn) und organischen Liganden bestehen, bei denen das Metallion an

zwei deprotonierte phenolische Gruppen oder deprotonierte Aminogruppen und zusätzlich an Azomethin-Stickstoffe gebunden ist. Ein diesbezügliches typisches Strukturbeispiel ist durch den oben aufgezeichneten Metallkomplex illustriert.

Schon in den dreißiger Jahren ist von PFEIFFER eine große Zahl von Komplexen dieses Typs hergestellt worden. In den letzten Jahren sind die PFEIFFERSchen Arbeiten meist durch Einsatz von neuen *o*-Hydroxyaldehyden oder neuen *o*-Diaminen und schließlich durch neue Synthesewege ergänzt worden.

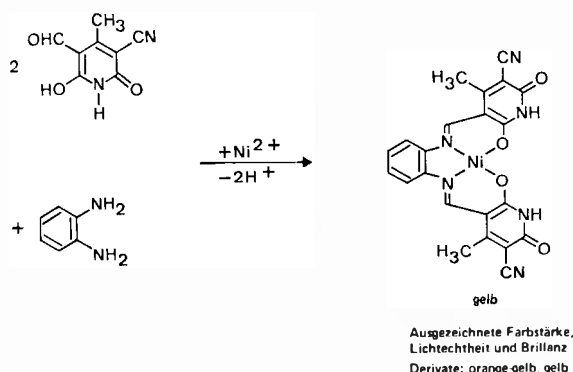
3.1

Ein Beispiel für eine solche Struktur mit neuem Syntheseweg ist im vorstehenden Formelschema enthalten, nämlich der 1956 von Interchemical zum Patent angemeldete Nickelkomplex der Di-Schiffschen Base aus 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd und *o*-Phenylendiamin. Sehr elegant wurde hier die Synthese (Formylierung, Kondensation und Metallisierung) in einem Schritt ausgeführt¹³. Charakteristisch für diesen Strukturtyp ist das Vorliegen von zwei äußeren Chelat-6-Ringen mit einem mittleren 5-Ring. Bis in die jüngste Zeit sind immer wieder Varianten dieser Grundstruktur zum Patent angemeldet worden.

3.2

Ein neuer heterozyklischer *o*-Hydroxy-aldehyd ist von BASF für die Darstellung von Bis-hydroxy-bis-azomethin-Komplexen verwendet worden, wie das folgende Beispiel zeigt¹⁴:

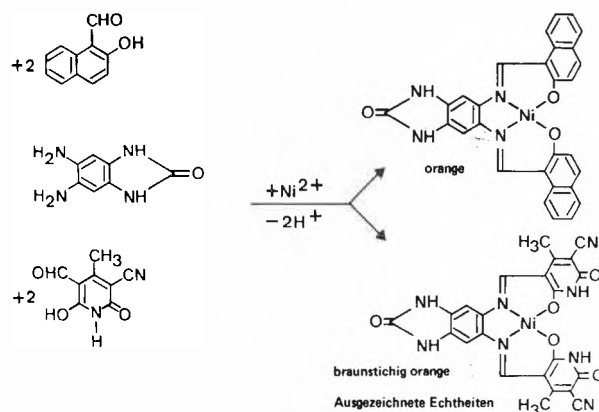
Abb. 11



3.3

Bei SANDOZ wurden durch Umsetzung von heterozyklischen Diaminen mit aromatischen oder heterozyklischen *o*-Hydroxyaldehyden und nachfolgender Metallisierung ebenfalls Pigmente mit ausgezeichneten Echtheiten gefunden. Zwei Beispiele gehen aus dem folgenden Formelschema hervor¹⁵:

Abb. 12

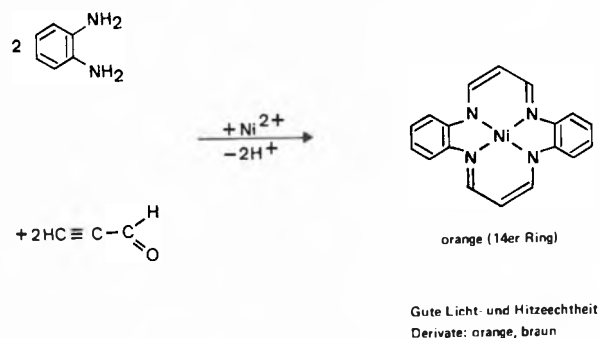


Daß die Benzimidazolone-Gruppierung die Pigmenteigenschaften günstig beeinflusst, ist in der Azopigment-Chemie seit der Einführung der HF-Marken von Hoechst bekanntgeworden; hier wurde diese Gruppierung zum erstenmal bei den Metallkomplexen eingesetzt.

3.4

Eine für das Pigmentgebiet ganz neue Komplexstruktur ließ sich 1967 die BASF schützen, wie im nächsten Formelbild gezeigt ist¹⁶.

Abb. 13



Bei diesem Beispiel handelt es sich um den einzigen bekannten neuen makrozyklischen Komplexotyp, der in den letzten Jahren zu einem Patent geführt hat.

⁷ ICI: EP 896916, 29.4.1959 und 16.3.1960.

⁸ Du Pont: AP 3334102, 27.2.1964.

⁹ E. E. JAFFE und H. MATRICK, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4004.

¹⁰ A. D. AINLEY und R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.* 1934, 1508.

¹¹ Siehe auch M. KLESSINGER und W. LÜTTKE, *Tetrahedron* 19 (1962) Suppl. 2, 334.

¹² z. B.

– Phthalocyanine Technology, YALE L. MELTZER, *Chemical Process Review* 42 (1970).

– Phthalocyanine Compounds, F. H. MOSER und A. L. THOMAS, *ACS Monograph* 157 (1963).

¹³ Interchemical Corp.: AP 2993065, 24.10.1956.

¹⁴ BASF: DOS 2008938, 26.2.1970.

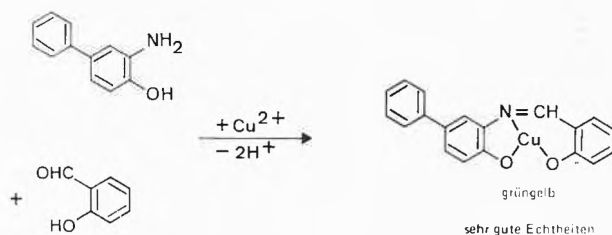
¹⁵ SANDOZ: CH-Patentanmeldung 31.12.1971.

¹⁶ BASF: DOS 1569667, 23.3.1967.

3.5

Ein weiterer interessanter Strukturtyp wurde in einigen Patenten von BASF¹⁷ und GEIGY¹⁸ beschrieben; ein diesbezügliches BASF-Beispiel ist nachstehend aufgezeichnet.

Abb. 14



Das Metallion ist in diesen Komplexen nur dreifach koordiniert. Es ist daher nicht sehr überraschend, daß die vierte Koordinationsstelle durch einen weiteren einzähnigen Liganden, in Form eines Monoamines, abgesättigt werden kann. Es war aber nicht vorauszu-sehen, daß das Pigment auch dann noch überlackiert-echt bleibt, wenn ein sehr langkettiges Amin, wie z. B. Stearylamin, angelagert wird¹⁹.

3.6

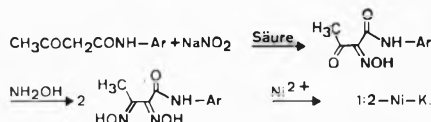
Ein letzter Strukturtyp, über den hier kurz berichtet werden soll, leitet sich vom altbekannten, als Pigment-farbstoff unbrauchbaren, roten Nickeldimethylglyoxim ab, wie aus der Formelgegenüberstellung hervorgeht²⁰.

Abb. 15



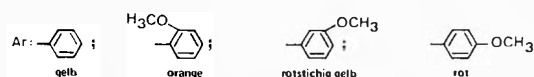
Die Synthese dieser neuen Metallkomplexpigmente ist auf folgendem Wege möglich:

Abb. 15a



Durch Variation des Ar-Restes kann ein relativ großer Farbtonbereich abgedeckt werden, wie die nachstehenden Beispiele zeigen:

Abb. 15b



Diese Metallkomplexpigmente zeichnen sich durch bemerkenswert gute Allgemeinechtheiten aus.

4 Anthrachinonpigmente

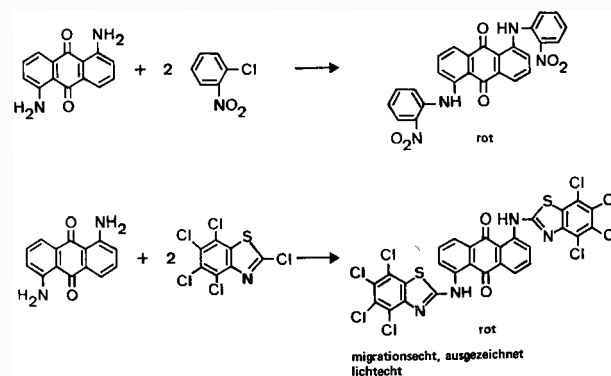
In diesem Kapitel werden einfache Anthrachinon- und Acylaminoanthrachinon-Pigmente behandelt.

4.1

Einfache Anthrachinonderivate

Es werden hier Farbkörper berücksichtigt, die sich vom 1-Aminoanthrachinon, 1,4-, 1,5- und 1,8-Diaminoanthrachinon ableiten, deren Aminogruppen durch Alkyl-, Aralkyl- und Arylreste substituiert sind und eigentlichen Pigmentcharakter besitzen. In diesem Bereich sind in den letzten zwölf Jahren 21 Patente erschienen. Die beiden interessantesten Pigmentfarbstoffe sind nachstehend aufgezeichnet²¹:

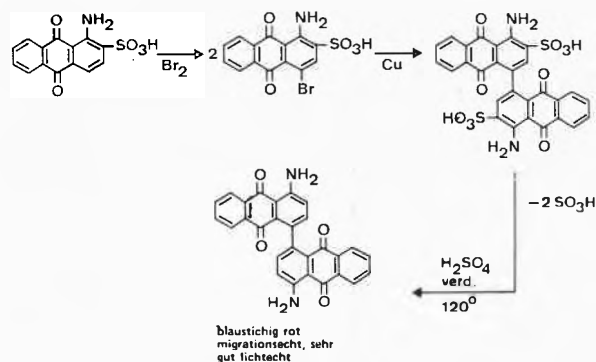
Abb. 16



Es ist überraschend, daß ein so einfaches Nitroderivat genügend unlöslich ist und als migrierrechtes Vollpigment eingesetzt werden kann; gleich gute Eigenschaften werden auch dem symmetrischen, hochchlorierten Abkömmling zugeschrieben.

Mit dieser Reihe nah verwandt ist das in dem folgenden Formelschema aufgeführte blaustichigrote Pigment, mit verhältnismäßig einfachem Bau, und das als einziges Handelspigment freie Aminogruppen aufweist²².

Abb. 17



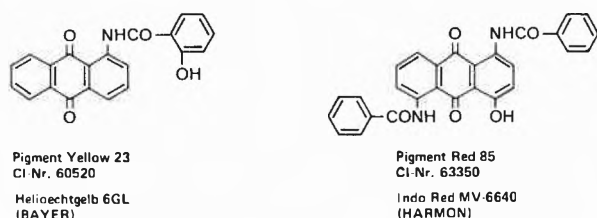
Das Pigment ist, in Kombination mit Molybdatorange, sehr geeignet zur Herstellung von neutralen Rottönen.

4.2 Acylamino-anthrachinonpigmente

4.2.1 Hydroxyl-haltige Abkömmlinge

Von den fünf mit chemischer Struktur im Colour Index aufgeführten Acylamino-anthrachinon-Pigmenten enthalten drei Pigmente Hydroxylgruppen, von denen zwei typische Vertreter die folgenden Konstitutionen besitzen:

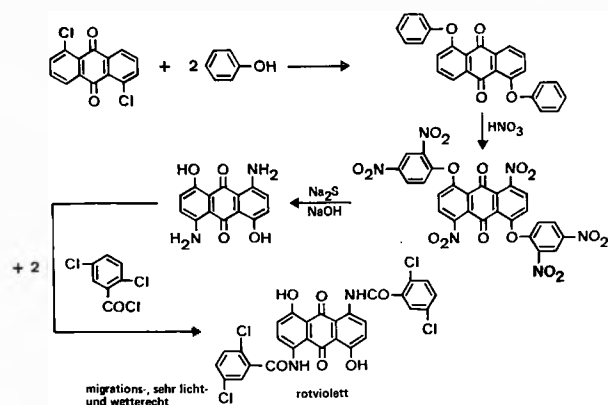
Abb. 18



Im Strukturbereich dieser Pigmente sind eine Reihe von Erstanmeldungen bekanntgeworden, deren Ziele in Eigenschaftsverbesserungen liegen.

Als Weiterentwicklung von Pigment Yellow 23 sind diejenigen zu bezeichnen, bei denen der Salicylsäurerest zusätzlich mit Halogen²³ oder Benzoylaminogruppen²⁴ substituiert oder wo Diamino-anthrachinone mit halogenierten Salicylsäurechloriden acyliert wurden²⁵. Ein neues Handelsprodukt hat sich daraus nicht ergeben. Pigment Red 85 wurde seinerseits weiterentwickelt durch Halogenierung im Benzoessäurerest allein²⁶ oder in Kombination mit einer zusätzlichen Hydroxylgruppe im Anthrachinonkern²⁷, wobei das folgende rotviolette Pigment interessante Eigenschaften aufweist. Im Formelschema ist zugleich noch ein möglicher Syntheseweg angegeben zum 4,8-Diaminoanthrarufin, dem eigentlichen Pigmentausgangsmaterial.

Abb. 19



4.2.2 Abkömmlinge mit mehrfacher -CONH-Gruppierung

Ein ziemlich sicheres Rezept, eine Verbesserung der Migrations- und Überlackierbarkeit zu erzielen, ist eine Häufung von in organischen Lösungsmitteln unlöslich machenden Carbonamidgruppierung. In der nächsten Tabelle ist am Beispiel von Acylamino-anthrachinon leicht zu sehen, wie diese beiden Eigenschaften mit zunehmender Zahl der Carbonamidgruppen besser und schließlich perfekt werden.

Abb. 20

	Farbe	Migration PVC	Überlackier- barkeit	Licht PVC
X = Y = -H	gelb	1	4	2-3
X = Y = -H	gelb	2-3	5	2-3
X = Y = -H	gelb	5	5	3
X = Y =	scharlach	5	5	8

Mit dem letzten Tabellenbeispiel soll gezeigt werden, daß im Rahmen eines solchen generellen Aufbauschemas es oft gelingt, durch subtile Feinstrukturierung auch weitere zunächst noch nicht befriedigende Eigenschaften (in unserem Beispiel die Lichtechtheit) zu optimieren. Es ist allerdings zu erwähnen, daß im vorliegenden Falle mehr als 300 Pigmentstrukturen synthetisiert werden mußten, um ans Ziel zu kommen^{27a}.

Es sind denn auch in den letzten Jahren in 8 Patenten eine Reihe von Anthrachinonpigmenten mit steigender Zahl -CONH-Gruppen, und zwar 1-Acylamino- bzw. 1,4- und 1,5-Diacylamino-anthrachinone patentiert worden, die in der Acylkette mehr als eine Carbonamidgruppe enthalten, wie aus der nächsten Tabelle hervorgeht.

¹⁷ BASF: DOS 1544404, 5.7.1966.

¹⁸ GEIGY: Bg.P. 750914-16, Pr. E. 23.5.1969.

¹⁹ CIBA-GEIGY: DOS 2133070, Pr. E. 3.7.1970 und 15.1.1971.

²⁰ BASF: DBP 1252341, 14.6.1966.

²¹ BAYER: Bg.P. 703548, Pr. D. 7.9.1966.

BAYER: DOS 2059726, 4.12.1970.

²² CIBA: SP 396264, 5.5.1960.

²³ American Cyanamid: AP 2833789, Pr. USA 30. 1.1956.

²⁴ GEIGY: Bg.P. 738784, Pr. CH 13. 9.1968.

²⁵ GEIGY: DOS 1951249, Pr. CH 11.10.1968.

CIBA-GEIGY: DOS 2116168, Pr. CH 3. 4.1970.

²⁶ CIBA: FP 1431276, Pr. CH 26. 3.1964.

²⁷ BAYER: Bg.P. 751408, Pr. D 3. 6.1969.

^{27a} SANDOZ: DAS 1277477, Pr. CH 13.9.1963.

SP 452754, 3.7.1964.

Abb. 21

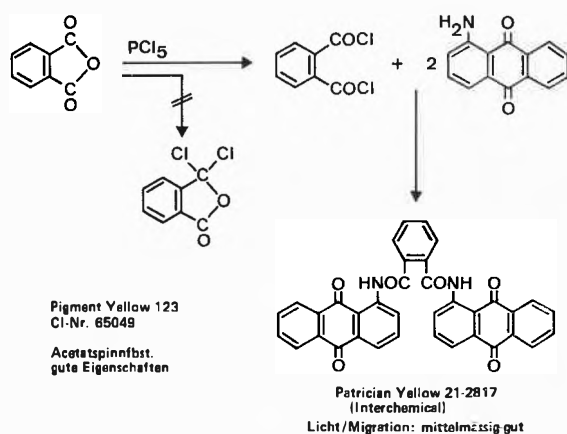
Typischer Acyl-Rest	Prioritäts-jahr	Firma	
$\text{—NHCO—C}_6\text{H}_4\text{—CONH}_2$	1962	CIBA	28
$\text{—NHCO—C}_6\text{H}_4\text{—NHCO—C}_6\text{H}_4\text{—NHCO—C}_6\text{H}_5$	1963	SANDOZ	29
$\text{—NHCO—C}_6\text{H}_4\text{—CONH—C}_6\text{H}_4\text{—NHCO—C}_6\text{H}_5$	1964	SANDOZ	30
$\text{—NHCO—C}_6\text{H}_3\text{(C(=O)NH)—C}_6\text{H}_4\text{—CONH—C}_6\text{H}_5$	1964	BASF	31
$\text{—NHCO—C}_6\text{H}_4\text{—CONHC}_4\text{H}_9$	1968	BAYER	32
$\text{—NHCO—C}_6\text{H}_4\text{—CONH—NHCO—C}_6\text{H}_4\text{—Cl}$	1969	BAYER	33

Aus diesen Arbeiten ist bis jetzt noch kein Handelsprodukt hervorgegangen. Es zeigt einmal mehr, wie schwierig es ist, neben perfekter Migrations- und Überlackierbarkeit noch eine Reihe weiterer wichtiger Eigenschaften, wie hohe Licht- und Wetterechtheit, hohe Hitzestabilität, interessante Farbnuance, gute Farbstärke, usw. in einer Struktur gleichzeitig unterzubringen und den Gestehungspreis in vertretbaren Grenzen zu halten.

4.2.3 Abkömmlinge mit zwei Carbonamidgruppen, kombiniert mit hohem Molekulargewicht

Acylamino-anthrachinonpigmente mit hohem Molekulargewicht und 2 Carbonamidgruppierungen lassen sich leicht durch Kondensation von 2 Mol Amino-anthrachinonen mit 1 Mol Dicarbonsäurechloriden herstellen. Ein bekanntes Handelsprodukt zeigt das nächste Formelbild.

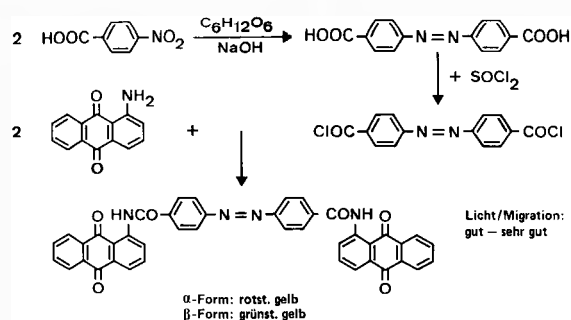
Abb. 22



Dieses Grundschema ist zwecks Eigenschaftverbesserungen sowohl im Anthrachinon- als wie in der Dicarbonsäure in den letzten zwölf Jahren in 12 Paten-

ten abgewandelt worden. Man hat hier ebenso, wie in anderen Klassen, Pigmente mit verschiedenen Kristallmodifikationen entdeckt. Ein Beispiel eines solchen polymorphen Pigmentes ist im folgenden Schema mit seiner Synthese aufgezeichnet³⁴.

Abb. 23



Das Pigment ist rotstichig gelb, wenn es kalt in organischen Lösungsmitteln, in Gegenwart von Salz, gemahlen wird, dagegen grünstichig gelb, wenn es trocken und heiß mit Salz gemahlen wird. Die Röntgenspektren zeigen eindeutig, daß es sich um zwei verschiedene Kristallmodifikationen handelt.

5 Neue chromophore Systeme mit Pigmentcharakter

Es wird hier der Begriff «Neuer Chromophor» relativ großzügig gehandhabt und auch dann von einem neuen Chromophor gesprochen, wenn er bekannte Elektronendonatoren- und -akzeptoren aufweist wie beispielsweise diejenigen des Indigos, jedoch in eine neue Struktur eingebaut ist, oder wenn er erstmals in Pigmentfarbstoffen zur Anwendung kommt.

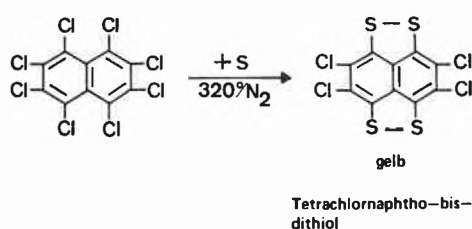
Neue chromophore Systeme interessieren den Pigmentsynthetiker ganz besonders, können doch von ihnen außerordentliche Impulse und neue Möglichkeiten ausgehen. In diesem Zusammenhang seien als Beispiele etwa die Beiträge und deren Auswirkungen erwähnt von H. DE DIESBACH und K. VAN DER WEID im Jahre 1927 im Kupferphthalocyaninbereich, von H. LIEBERMANN 1934 auf dem Chinacridongebiet und B. D. TILAK und E. F. PRATT in den Jahren 1953–55 durch die Aufindung und Strukturaufklärung des Phthaloylindolizin-Chromophors.

Anhand der folgenden Formelschematas wird auf einige dieser neuen Chromophore formal in Aufbau, Struktur und Eigenschaften, geordnet nach erzielbaren Farbtönen, hingewiesen.

5.1

Im Gelbbereich konnte eine einfache Bis-dithiolstruktur gefunden werden, wie aus dem nächsten Schema hervorgeht³⁵:

Abb. 24

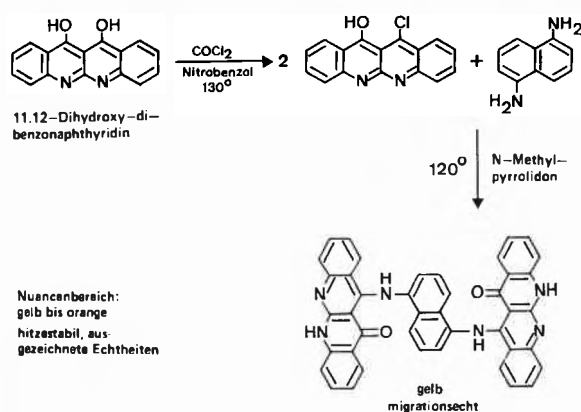


Bemerkenswert ist die gute Lichtechtheit, die in Lacken das Niveau des Pigment Yellow 108, CI-Nr. 68420 (Anthrapyrimidingelb), erreicht.

5.2

Ebenfalls Gelbpigmente mit sehr guten Eigenschaften sind auf folgendem Weg herstellbar³⁶:

Abb. 25



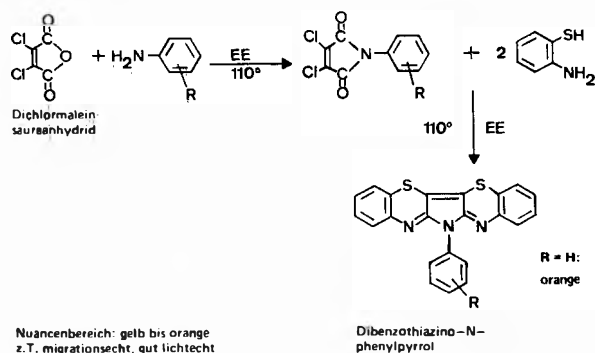
Nuancenbereich:
gelb bis orange
hitzebest., aus-
gezeichnete Echtheiten

Es resultiert ein verbrücktes Bis-(dibenzonaphthyridin).

5.3

Der Bereich der gelben bis bordeaux Farbtöne ist neu erschlossen worden mit Strukturen, deren maßgebliche Ausgangsmaterialien Dichlormaleinsäureanhydrid und *o*-Aminothiophenol bzw. *o*-Phenylendiamin sind, wie aus den nächsten beiden Formelbildern hervorgeht³⁷:

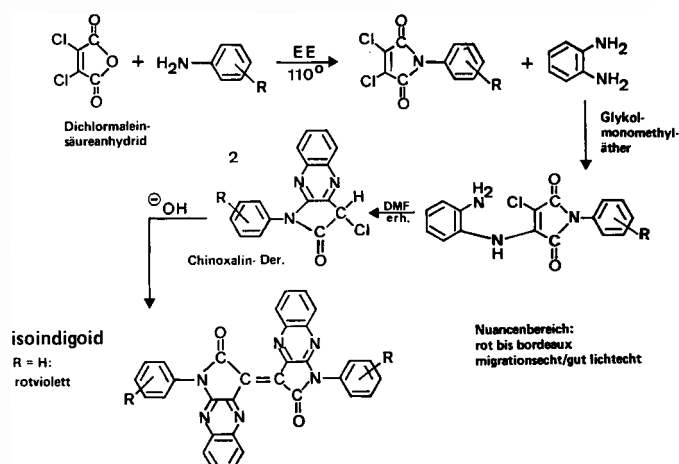
Abb. 26



Nuancenbereich: gelb bis orange
z.T. migrationsecht, gut lichtecht

Einen anderen Reaktionsverlauf erhält man, wenn anstelle von *o*-Aminothiophenol *o*-Phenylendiamin verwendet wird³⁸:

Abb. 27



R = H:
rotviolett

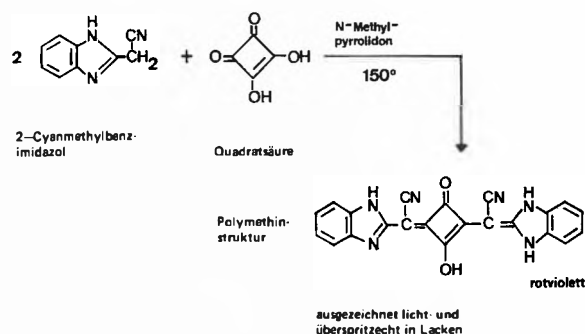
Nuancenbereich:
rot bis bordeaux
migrationsecht/gut lichtecht

Es resultiert eine isoindigoide Struktur mit eingebautem Chinoxalin-Bestandteil. Es sind auf dieser Basis rote bis bordeaux-farbene Pigmente herstellbar, mit gut migrations- und lichtechten Spitzenvertretern.

5.4

Zu neuen rotvioletten Pigmenten, mit Polymethinstruktur, in Lacken ausgezeichnet licht- und überlackiert, gelangt man durch Kondensation von 2 Molen 2-Cyanmethylbenzimidazol mit 1 Mol Quadratsäure, auf folgendem Weg³⁹:

Abb. 28



ausgezeichnet licht- und
überspritzt in Lacken

rotviolett

²⁸ CIBA: Bg. P. 629484, Pr. CH 13.3.1962/15. 2. 1963.

²⁹ SANDOZ: FP 1407958, Pr. CH 13.9.1963.

³⁰ SANDOZ: FPAdd. 88611, Pr. CH 3.7.1964/17. 7.1964.

³¹ BASF: FP 1428199, Pr. D 25.2.1964/ 5.12.1964.

³² BAYER: Bg. P. 735216-8, Pr. D 26.6.1968.

³³ BAYER: Bg. P. 750485, Pr. D 17.5.1969.

³⁴ SANDOZ: Bg. P. 744022, 14.1.1969.

³⁵ Amer. Cyanamid: AP 3636048, 29.1.1968 und 15.7.1970.

³⁶ BASF: DAS 1246912, 11.9.1964.

³⁷ BASF: FP 2005669, Pr. D 5.4.1968;

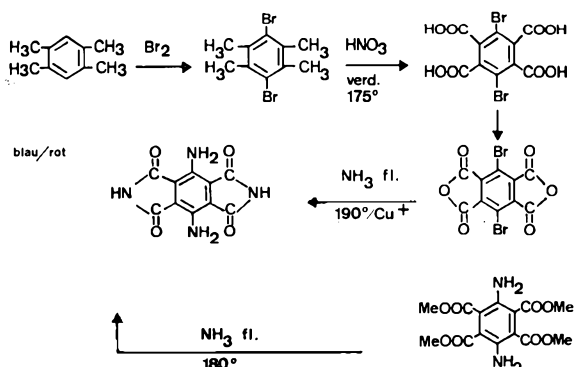
³⁸ BASF: FP 1410733, Pr. D 8.10.1963. Siehe auch: P. DIMROTH und F. REICHENEDER, *Angew. Chem.* 81 (1969) 742.

³⁹ BASF: DOS 2010095, 4.3.1970.

5.5

Neue blaue Pigmente wurden in Form von Pyromellit-säure-Abkömmlingen gefunden. Als Beispiel für diese Klasse ist nachstehend das 1,4-Diamino-pyromellit-säure-di-imid mit seiner Synthese aufgeführt⁴⁰.

Abb. 29



Das Pigment färbt PVC migrationsecht rotstichig blau; es ist dank seiner hohen Hitzestabilität ferner geeignet zum Spinnfärben von Polyamid- und Polyesterfasern. Man erhält bei dieser Applikation jedoch rote Farbtöne, weil sich das Pigment in der Faser löst und in monomolekularer Schicht rote Farbe besitzt.

6 Bilanz und Ausblick

6.1 Bilanz

Es wird nun noch für die Periode 1960–1972 die Bilanz gezogen und festgestellt, welche Ergebnisse die Fortschritte in der Chemie organischer Pigmentfarbstoffe gebracht haben. Neben den schon betrachteten Gruppen ziehen wir noch vier weitere Pigmentklassen in unsere Beurteilung ein, nämlich: Azopigmente, Isoindolinone, Azine (inkl. Dioxazine) und Phthaloylindolizine. Diese letzteren Gruppen deshalb, weil sie im gleichen Zeitraum ebenfalls entscheidende Weiterentwicklungen erfahren haben, wie auch aus Publikationen der Herren K. RONCO⁴¹, A. PUGIN^{42, 43}, J. VON DER CRONE⁴² und W. JENNY⁴⁴ hervorgeht.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen:

1. Grundlegende Erfindungen und Forschungsergebnisse der fünfziger Jahre haben Anlaß gegeben zu erweiterten und vertieften Forschungsanstrengungen in diesen Gebieten mit dem Ergebnis, daß in der Beurteilungsperiode zahlreiche neue hochwertige Handelsprodukte zur Ausgabe gelangten. Als Beispiele solcher Entwicklungen seien erwähnt:
 - Azo-Kondensationspigmente im Chromophthalsortiment der CIBA
 - Azopigmente mit heterozyklischen Kupplungskomponenten im Permanent-HF-Sortiment von Hoechst

- Isoindolinonpigmente im Irgazinsortiment von GEIGY
- Chinacridonpigmente in Sortimenten von DuPont, Hoechst, SANDOZ und anderen Firmen.

2. Durch maßgebliche chemische Weiterentwicklungen in an sich bekannten Strukturbereichen oder auf der Basis schon vorhandener, aber nicht voll befriedigender Handelsprodukte wurden zahlreiche Erfindungen gemacht, denen der Charakter hochwertiger Pigmente zukommt. Einzelne dieser Forschungsergebnisse liegen schon heute in Form neuer Handelsprodukte vor, anderen sind solche potentielle Möglichkeiten zuzuschreiben.

Als Beispiele wären hier etwa zu erwähnen:

- Neue Anthrachinonpigmente mit Eingang in die Sortimente von BAYER und CIBA
- Neue Azin- und Dioxazinpigmente in den Sortimenten von BAYER, CIBA und GEIGY
- Neue Metallkomplexpigmente vom Typus der Palitole von BASF
- 2,3-Phthaloylindolizinpigmente, mit potentiellen Möglichkeiten zu Handelsprodukten

3. Die gefundenen neuen chromophoren Systeme haben neue wertvolle Pigmentstrukturen eröffnet, die an sich oder in Form von Weiterentwicklungen zu neuen interessanten Handelsprodukten führen können.

4. Es wurden wertvolle generelle Zusammenhänge gewonnen zwischen Konstitution und bestimmten Pigmenteigenschaften (z.B. Migrations- und Überlackierbarkeit), welche heute die Strukturierung neuer Modellpigmente mit perfekten Eigenschaften in diesen Richtungen sehr viel leichter machen. Bei anderen wichtigen Eigenschaften, wie etwa bei Farbton, Licht- und Wetterechtheit, Stabilität gegen Lösungsmittel, sind die Beziehungen zur Konstitution noch immer wenig durchsichtig.

6.2 Ausblick

Versucht man zu beurteilen, welche Faktoren für die künftige Entwicklung der Chemie der Pigmentfarbstoffe maßgeblich sein könnten, so sind in erster Linie drei Faktoren zu berücksichtigen: 1. die von den Pigmentfarbstoff-Verarbeitern gestellten Ansprüche, die heute noch nicht voll befriedigt sind, 2. Anforderungen, die sich aus neuen künftigen Applikationstechniken ergeben könnten, und 3. Probleme, die aus der Ökologie und Toxikologie resultieren.

Bei den ungelösten Echtheitsproblemen wäre etwa hinzuweisen auf Pigmente mit extremen Licht- und Wetterechtheiten im Bereich der grünstichigen Gelb-, neutralen Orange-, Rot- und Carmin-Töne, verbunden mit hoher Farbtonreinheit.

Ein beträchtlicher Teil der Forschungskapazität wird beansprucht werden zur Lösung von ökologischen und toxikologischen Problemen, die sich im Zusammenhang

mit der Produktion von Pigmentfarbstoffen oder deren Verwendung ergeben. Sollten durch gesetzliche Verfügungen chrom- und bleihaltige anorganische Pigmente teilweise oder gänzlich verboten werden, so wären durch die organische Pigmentchemie und -physik dringende und anspruchsvolle Probleme zu lösen. Sie werden zum Teil schon jetzt vorsorglich bearbeitet.

Wenn man annimmt, daß im kommenden Jahrzehnt die wirtschaftliche Bedeutung der organischen Pigmentfarbstoffe im Vergleich zu den Textilfarbstoffen mindestens gleichbleibt – eine Annahme, die durch die zu erwartende Entwicklung der Verbraucherindustrien sehr gerechtfertigt scheint – und man ferner die noch zu lösenden Probleme berücksichtigt, so sind auch weiterhin beträchtliche Forschungsanstrengungen im

Bereich der Chemie der organischen Pigmentfarbstoffe nötig. Für den engagierten, fähigen und phantasievollen Synthetiker bleibt somit nach wie vor ein weites, zwar anspruchsvolles, aber stets sehr interessantes Betätigungsfeld offen.

⁴⁰ SANDOZ: SP 421987, 28.11.1961.

B. MANUKIAN, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1922.

⁴¹ K. RONCO, Neue Möglichkeiten zur Herstellung von Azopigmenten, *XI^e Congrès Fatipec* 1972, S. 219.

⁴² A. PUGIN und J. VON DER CRONE, Chemie und Eigenschaften von neuen Pigmenten der 4,5,6,7-Tetrachlorisindolin-1-on-Reihe, *Farbe u. Lack* 72 (1966) 206.

⁴³ A. PUGIN, Influence de la constitution sur la nuance et les propriétés des pigments dioxaziniques, *Double liaison*, 1963, S. 59.

⁴⁴ W. JENNY, Zur Bildungsweise der 1-substituierten 2,3-Phthaloylpyrrocoline, *Österr. Chem.-Ztg.* 64 (1963) 295.