

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **78100629.1**

51 Int. Cl.²: **C 07 D 493/10, B 41 M 5/16**

22 Anmeldetag: **09.08.78**

30 Priorität: **18.08.77 DE 2737207**

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.03.79**
Patentblatt 79/5

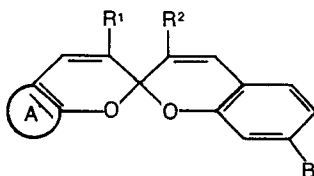
72 Erfinder: **Baumann, Hans, Dr., Roemerweg 31, D-6706 Wachenheim (DE)**
Erfinder: **Oberlinner, Andreas, Dr., Bruesseler Ring 53, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB**

54 **Spirodipyrane, deren Verwendung und diese enthaltende druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien.**

57 Spirodipyrane der Formel

Die Pirodipyrane gehen mit Elektronenakzeptoren rot-violette bis blaue Färbungen, dagegen auf nicht mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier keine Anfärbung.



EP 0 000 900 A1

in der

A den Rest eines ankondensierten Benzolringes oder 2,1-Naphthalinringes, die nicht substituiert oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro, Chlor, Brom oder Carbalkoxy substituiert sein können

R¹ Alkyl, Phenyl, substituiertes Alkyl oder Phenalkyl und
R² Wasserstoff oder
R¹ und R² zusammen Trimethylen oder durch 1, 2 oder 3 Alkyl substituiertes Trimethylen und

B N-Morpholinyl, substituiertes Morpholinyl, Thiomorpholinyl-S-dioxid, N-(N'-Alkyl)-piperazinyl oder N-Isoindolinyl

bedeuten und diese Spirodipyrane als Farbbildner enthaltende druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien.

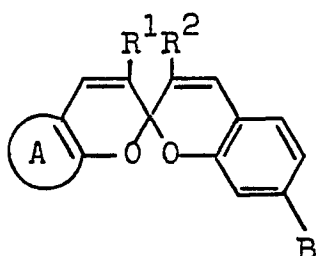
BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/032748

Spirodipyrane, deren Verwendung und diese enthaltende druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien

Die Erfindung betrifft Spirodipyrane der allgemeinen
5 Formel

10



(I),

in der

- A den Rest eines ankondensierten Benzolringes, der
15 nicht substituiert oder durch C₁- bis C₄-Alkyl,
C₁- bis C₄-Alkoxy, Nitro, Chlor, Brom oder Carbo-C₁-
bis C₆-alkoxy substituiert ist,
oder einen in 2,1-Stellung ankondensierten Naphthalin-
ring, der nicht substituiert oder durch Chlor, Brom
20 oder Carbo-C₁- bis C₆-alkoxy substituiert ist,
R¹ C₁- bis C₁₆-Alkyl, Phenyl, durch C₁- bis C₄-Alkyl,
C₁- bis C₄-Alkoxy, Chlor oder Brom substituiertes
Phenyl oder C₇- bis C₁₀-Phenalkyl und
R² Wasserstoff
25 oder

Noe/Fe
L

R^1 und R^2 zusammen eine Trimethylenbrücke oder eine Trimethylenbrücke, in der ein, zwei oder drei H-Atome durch C_1 - bis C_{12} -Alkyl substituiert sind,

5 B N-Morpholinyl, durch ein oder zwei Methyl substituiertes N-Morphinyl, N-Thiomorpholinyl-S-dioxid, N-(N'- C_1 - bis C_4 -Alkyl)-piperazinyl oder N-Isoindolinyl bedeuten.

10 Die Spirodipyrane der Formel I sind schwach farbige bis farblose Verbindungen, deren Lösungen in einem inerten, organischen Lösungsmittel in Kontakt mit elektroanziehenden Substanzen rotviolette bis blaue Färbungen geben. Typische Beispiele für Elektronenakzeptorsubstanzen sind Carbon- oder Mineralsäuren, Kaolin, Bentonit, aktivierter
15 Ton, Aluminiumsilikat, Attapulgit oder jeder beliebige Ton, sauer reagierende polymere Materialien wie Kondensationsprodukte aus Phenolen und/oder Phenolsulfonsäuren, ferner Metalloxide oder -salze wie Zinkoxid, Aluminiumoxid, Zinkchlorid, Eisenstearat oder Cobaltnaphthenat.

20

Aufgrund dieser Eigenschaften sind die neuen Spirodipyrane der Formel I als Farbbildner für druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien oder Kopiermaterialien geeignet.

25 Die erfindungsgemäßen Spirodipyrane der Formel I haben in druckempfindlichen Durchschreibesystemen den Vorteil, daß die Farbbildner auf nicht beschichtetem Streichrohpapier praktisch keine Tendenz zur Farbbildung zeigen. Beim Durchschreiben entsteht daher auf der Rückseite des mit dem Farb-
30 bildner beschichteten Deckblattes keine Spiegelschrift. Aus dem gleichen Grund erfolgt bei ungewollter Zerstörung der Kapseln keine Verschmutzung (Anfärbung) der Seite des Blattes, welche die Mikrokapselschicht trägt.

35

Vorteilhaft ist es, die erfindungsgemäßen Spirodipyrane in bekannter Weise in organischen Lösungsmitteln wie Chlorparaffinen, halogeniertem oder teilhydriertem Biphenyl, Alkylbenzol, Alkyl-naphthalin, alkyliertem Dibenzylbenzol, Paraffinöl, Mineralöl oder auch in üblichen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol, in Form einer Lösung oder Suspension in Mikrokapseln einzuschließen und damit unter Mitverwendung von Bindemitteln und weiteren Hilfsmitteln wie Abstandshaltern die Paperoberfläche zu beschichten. Man erhält druckempfindliche Papiere, die in Kontakt mit elektronenanziehenden Materialien bei entsprechendem Schreib- oder Typendruck ein Schriftbild in rotvioletter bis blauer Farbe geben.

Geeignete Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln sind z.B. in den US-PS 2 800 457 und 2 800 458 und in der DE-PS 21 19 933 beschrieben.

Da die erfindungsgemäßen Spirodipyrane (I) auch in wässriger Suspension stabiler sind als Farbbildner, die Dialkylamino-gruppen enthalten, erhält man mit ersteren praktisch farblose Mikrokapseldispersionen.

Man kann die erfindungsgemäßen Spirodipyrane der allgemeinen Formel I auch nach dem in der US-PS 3 103 404 beschriebenen Verfahren in Wachs oder Öl-Wachsmischungen fein verteilen und mit diesen Mischungen Träger, wie Folien oder Papier beschichten. Man erhält druckempfindliche Materialien, die zum Durchschreiben auf mit Elektronenakzeptor-substanzen beschichteten Papieren geeignet sind und die nach Gebrauch wie Kohlepapier entfernt werden.

Als Substituenten am ankondensierten Phenylrest (A) kommen außer den bereits genannten im einzelnen z.B. in Betracht:

C₁- bis C₄-Alkyl: Isopropyl, n-Propyl, Isobutyl, sec. Butyl, tert. Butyl, insbesondere Methyl oder Äthyl; C₁- bis C₄-Alkoxy:

- Isopropoxy, Propoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, vorzugsweise Methoxy oder Äthoxy; Carbo-C₁- bis C₆-alkoxy; Carbo-n-hexoxy, vorzugsweise Carbo-C₁- bis C₄-alkoxy wie Carbomethoxy, Carboäthoxy, Carbo-n- und -i-propoxy, Carbo-butoxy, Carbo-isobutoxy, Carbo-tert.butoxy, Carbo-sec.-butoxy.

- 10 Am ankondensierten 2,1-Naphtalinsystem (A) kommen neben Chlor und Brom die vorstehend genannten Carbo-C₁- bis C₆-alkoxy-, vorzugsweise Carbo-C₁- bis C₄-alkoxygruppen in Betracht.

- 15 Für A sind der unsubstituierte ankondensierte Benzol- und 2,1-Naphthalinrest besonders bevorzugt.

Für R¹ sind als C₁- bis C₁₆-Alkyl z.B. zu nennen:

- Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec. Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, n-Nonyl, i-Nonyl, n-Octyl, i-Octyl, n-Decyl, i-Decyl, n-Dodecyl, i-Dodecyl, n-Hexadecyl. Von diesen sind C₁- bis C₄-Alkyl bevorzugt.

- 25 Neben dem unsubstituierten Phenyl kommt als substituiertes Phenyl für R¹ z.B. im einzelnen in Betracht:

C₁- bis C₄-Alkoxyphenyl, wie Butoxy-, Propoxy-, Methoxy- oder Äthoxyphenyl; C₁- bis C₄-Alkylphenyl wie Isobutylphenyl; tert. Butylphenyl, sec. Butylphenyl, Propylphenyl,

- 30 Isopropylphenyl, Äthyl- und Methylphenyl; Chlorphenyl, Bromphenyl.

Als Phenalkylreste sind für R¹ z.B. zu nennen:

- Benzyl, β-Phenyläthyl, β-Phenylpropyl, γ-Phenylpropyl, γ-Phenylbutyl und δ-Phenylbutyl.

Von den für R^1 genannten Resten sind C_1 - bis C_4 -Alkyl, Methoxyphenyl, Äthoxyphenyl, Äthylphenyl, Methylphenyl und Chlorphenyl bevorzugt, ganz besonders bevorzugt ist für R^1 C_1 - bis C_4 -Alkyl.

5

Als Trimethylengruppen sind für R^1 und R^2 im einzelnen z.B. zu nennen: Trimethylen, α , β , γ -Trimethyltrimethylen, β -tert. Butyltrimethylen, β -n-Octyltrimethylen, β -n-Dodecyltrimethylen, β -n-Nonyltrimethylen.

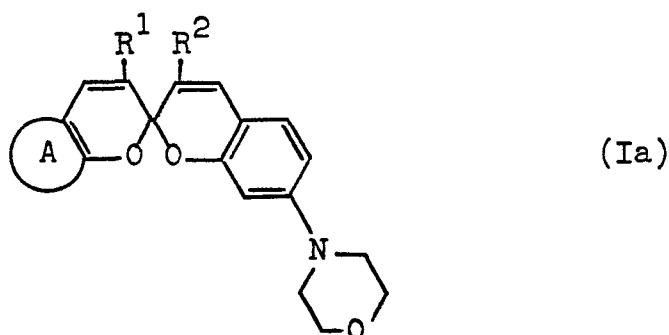
10

Für B ist N-Isoindolinyll und vor allem N-Morpholinyl bevorzugt.

15

Für die Verwendung als Farbbildner sind aus anwendungstechnischen Gründen Spirodipyrane der Formel

20



25

bevorzugt, in der R^1 , R^2 und A die vorstehend angegebenen Bedeutungen haben.

30

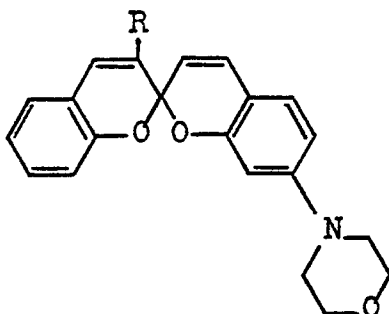
Aus technischen Gründen sind Verbindungen der Formel Ia bevorzugt, in denen R^2 für Wasserstoff und R^1 für C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen. Von diesen sind insbesondere solche Verbindungen der Formel Ia bevorzugt, in der R^2 für Wasserstoff, R^1 für C_1 - bis C_4 -Alkyl und A für den unsubstituierten Rest eines ankondensierten Benz- oder 2,1-Naphthalinringes steht.

35

L

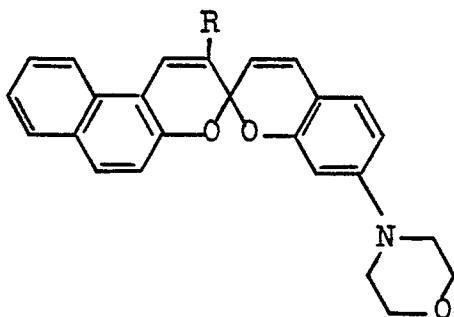
Ganz besonders bevorzugte Farbbildner sind:

5



(Ib)

10 und



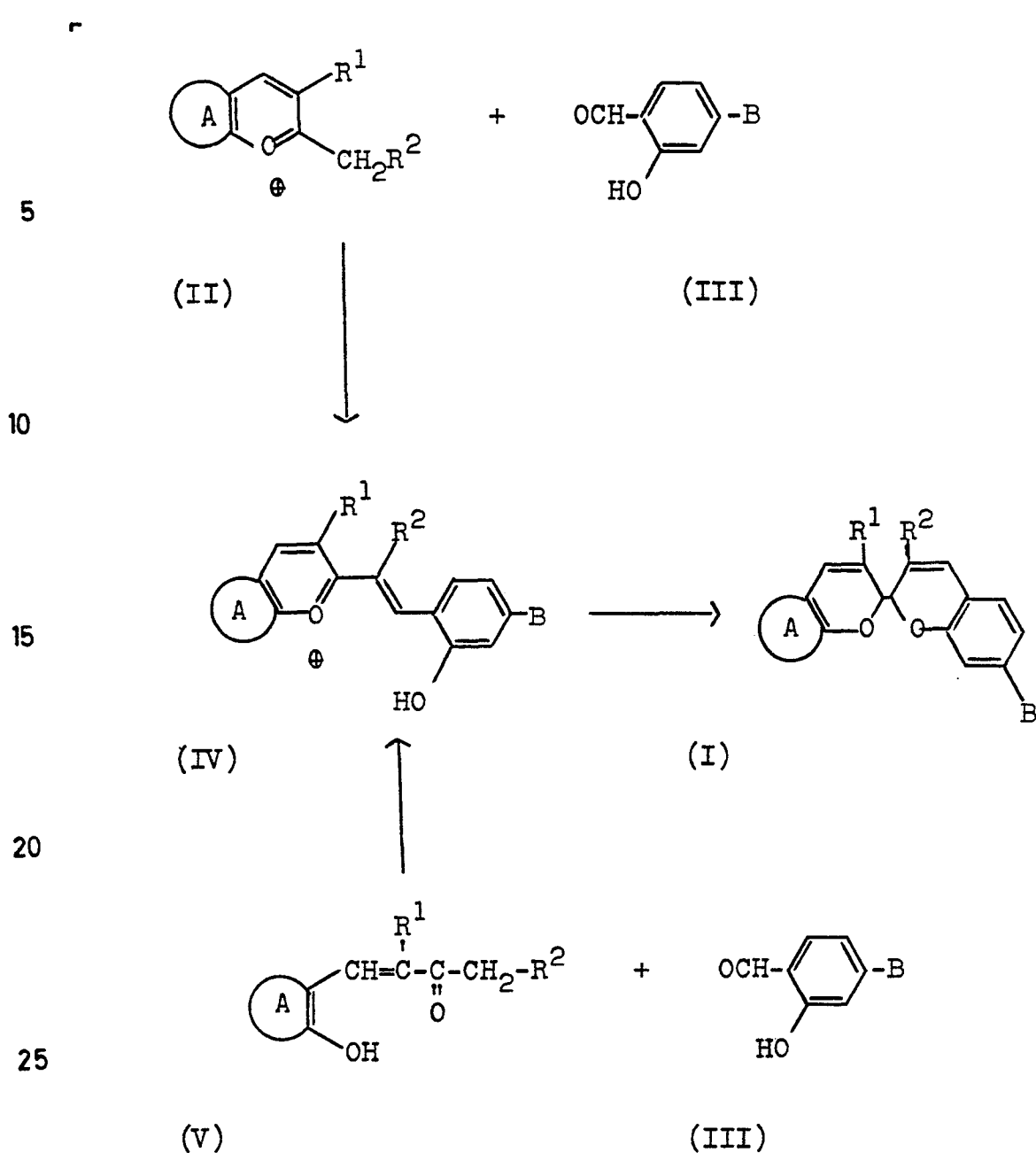
(Ic),

15

in denen R = $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
20 bedeuten.

Die Synthese der Farbbildner erfolgt nach dem folgenden Re-
aktionsschema in an sich bekannter Weise durch Cyclisierung
der o-Hydroxylaryl-styryl-verbindungen der Formel IV.
25 Letztere werden z.B. durch Kondensation von Benzopyrylium-
salzen der Formel II mit N-substituierten p-Aminosalicyl-
aldehyden der Formel III erhalten. Die Verbindungen der
Formel IV können auch durch Umsetzung der Chalkone der
Formel V mit Aldehyden der Formel III nach dem folgenden
30 Schema in an sich bekannter Weise hergestellt werden:

35



Die Kondensation erfolgt zweckmäßigerweise in inerten orga-
 30 nischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Carbonsäuren, Carbon-
 säureanhydriden, Carbonsäureamiden, Kohlenwasserstoffen
 oder Acetonitril, gegebenenfalls in Gegenwart saurer oder
 basischer Kondensationsmittel, wie Zinkchlorid, Phosphor-
 säure, Chlorwasserstoff, Toluolsulfonsäure, Borsäure, Pyri-
 35 din, Piperidin, Triäthylamin, Ammoniumacetat unter üblichen

Kondensationsbedingungen.

In der Regel wird die Kondensation bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 120°C ausgeführt.

5

Der Ringschluß zum Pyrandervivat kann zusammen mit der Kondensation oder anschließend an diese im selben oder in einem getrennten Arbeitsgang erfolgen. Der Ringschluß wird in Gegenwart von Basen, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumcarbonat, Natrium- oder Kaliumacetat, Ammoniak, aliphatischen Amine, Pyridin, in üblicher Weise durchgeführt. Die aus dieser Lösung sich abscheidenden kristallisierten Spirodipyranyverbindungen sind direkt oder nach einer Reinigung z.B. durch Umkristallisieren oder Umfällen als Farbbildner für Kopierverfahren verwendbar.

15

Für die Herstellung der Verbindungen (IV) kommen als Ausgangsverbindungen der Formeln II, III und V z.B. in Betracht:

20

a) Pyryliumsalze der Formel II in Form ihrer Chloride, Perchlorate, Tetrafluorborate, Tetrachloroferrate, Trichlorzinkate:

25

2,3-Dimethyl-benzopyryliumsalz,
2-Methyl-3-i-propyl-benzopyryliumsalz,
2-Methyl-3-i-butyl-benzopyryliumsalz,
2,3-Tetramethylen-benzopyryliumsalz,
2-Methyl-3-decyl-benzopyryliumsalz,
2-Methyl-3-i-pentyl-benzopyryliumsalz,
2-Methyl-3-n-pentyl-benzopyryliumsalz,
2,3-Dimethyl-6-chlor-benzopyryliumsalz,
2-Methyl-3-äthyl-benzopyryliumsalz,

30

35

- 2,3-Dimethyl-6-brom-benzopyryliumsalz,
2-Methyl-3-phenyl-benzopyryliumsalz,
2-Methyl-3-benzyl-benzopyryliumsalz,
2,3-Dimethyl-8-methoxy-benzopyryliumsalz,
5 2,3-Dimethyl-7-methoxy-benzopyryliumsalz,
2,3-(γ -tert.-Butyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,
2,3-Dimethyl-8-carbomethoxy-benzopyryliumsalz,
2,3-Dimethyl-8-carboäthoxy-benzopyryliumsalz,
2,3-Dimethyl-6-tert.-butyl-benzopyryliumsalz,
10 2,3-Dimethyl-6-nitro-benzopyryliumsalz,
2,3,6-Trimethyl-benzopyryliumsalz,
2-Methyl-3-nonyl-benzopyryliumsalz,
2-Methyl-3-phenäthyl-benzopyryliumsalz,
2-Methyl-3-(4'-methylphenyl)-benzopyryliumsalz,
15 2-Methyl-3-(4'-chlorphenyl)-benzopyryliumsalz,
2,3-(γ -n-Octyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,
2,3-(γ -Dodecyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,
2,3-(γ -Nonyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,
2,3-(β, γ, γ -Trimethyl-tetramethylen)-benzopyryliumsalz,
20 2,3-Dimethyl-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,
2,3-Dimethyl-7-chlor-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,
2,3-Dimethyl-7-brom-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,
2,3-Dimethyl-10-carbomethoxy-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,
2,3-Tetramethylen-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,
25 2,3-(γ -tert.butyl-tetramethylen)-naphtho(2,1-b)pyrylium-
salz,
2-Methyl-3-1-propyl-naphtho-(2,1-b)pyryliumsalz,
2-Methyl-3-1-butyl-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,
2-Methyl-3-1-pentyl-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz,
30 2,3-Dimethyl-10-carboäthoxy-naphtho(2,1-b)pyryliumsalz

b) Aldehyde der Formel III:

- 4-N-Morpholinyl-salicylaldehyd,
- 4-N-Isoindolinyl-salicylaldehyd,
- 5 4-N-(N'-Methyl)-piperazinyl-salicylaldehyd,
- 4-N-(3',5'-Dimethyl)-morpholinyl-salicylaldehyd,
- 4-(N-Thiomorpholinsulfonyl)-salicylaldehyd

c) Chalkone der Formel V:

10

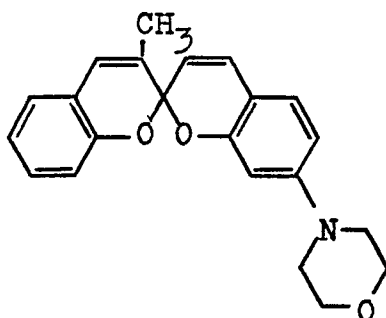
- 1-o-Hydroxyphenyl-2-phenyl-buten-(1)-on-(3),
- 1-o-Hydroxyphenyl-2-p-tolyl-buten-(1)-on-(3),
- 1-o-Hydroxyphenyl-2-p-chlorphenyl-buten-(1)-on-(3).

- 15 Die Herstellung und Isolierung der Verbindungen der Formel I wird in den folgenden Ausführungsbeispielen weiter erläutert. Die im folgenden genannten Teile beziehen sich auf das Gewicht.

20 Beispiel 1

- 165 Teile 2,3-Dimethyl-benzopyrylium-trichlorozinkat und 105 Teile 4-N-Morpholinylsalicylaldehyd werden in 900 Teilen Methanol zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der
- 25 kristalline Farbstoff wird aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch isoliert und in 500 Teilen 25 %iger Ammoniaklösung und 1 000 Teilen Toluol bis zur vollständigen Aufhellung gerührt. Die Toluolphase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingeeengt. Durch Zugabe von 250 Teilen Methanol werden
- 30 aus dieser Lösung 130 Teilen 3'-Methyl-7-N-morpholinyl-2,2'-spirodi-(2H-1-benzopyran) der Formel

35



gefällt.

Schmelzpunkt 136 bis 138°C.

Wird eine Lösung dieser Verbindung in Mikrokapseln eingeschlossen und auf Papier als Beschichtung aufgebracht, so erhält man beim Auflegen und Beschriften auf einer sauren Nehmerschicht, wobei die Kapseln zerstört werden und deren Inhalt mit der Nehmerschicht in Berührung gebracht wird, eine intensive blaue Durchschrift.

Aufgrund der sehr geringen Selbstfarbentwicklungsfähigkeit des Farbbildners erfolgt praktisch keine Farbenentwicklung (Spiegelschrift) auf dem die Kapselschicht tragenden Blatt durch die aus den zerstörten Kapseln freigesetzte Farbbildnerlösung.

Diese geringe Farbbildungstendenz zeigt der Farbbildner auch beim Durchschreiben auf nicht beschichtetem Papier, wo nahezu keine Farbenentwicklung erfolgt, während ein Farbbildner mit einer Diäthylaminogruppe anstelle des Morphinrings eine deutlich sichtbare, blaue Durchschrift entwickelt.

Beispiele 2 bis 33

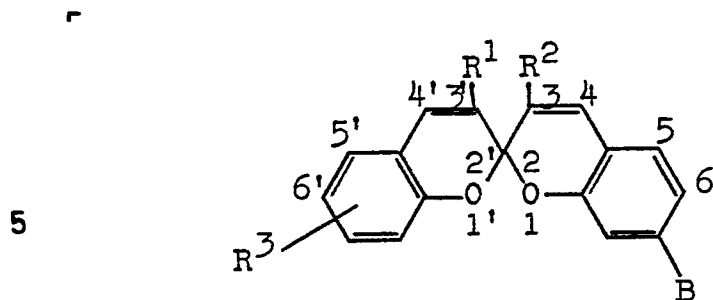
Analog den Angaben in Beispiel 1 werden Farbbildner der Formel

0000900

BASF Aktiengesellschaft

-12-

O.Z. 0050/032748



hergestellt.

10

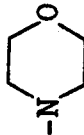
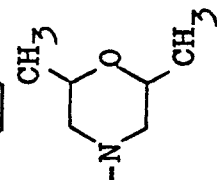
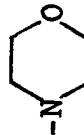
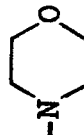
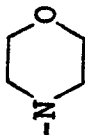
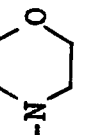
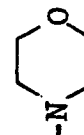
15

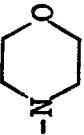
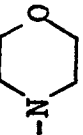
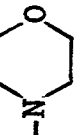
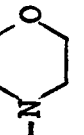
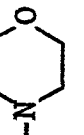
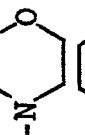
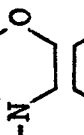
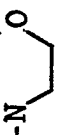
20

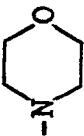
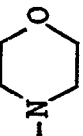
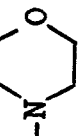
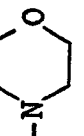
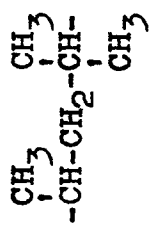
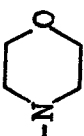
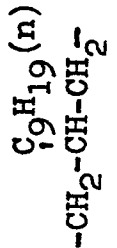
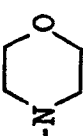
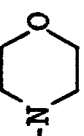
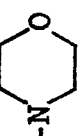
25

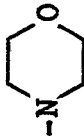
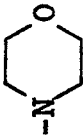
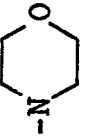
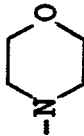
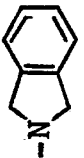
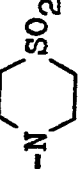
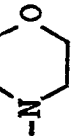
30

35

Nr.	R ¹	R ²	R ³	-B	Farbton
2	CH(CH ₃) ₂	H	-		blau
3	CH ₃	H	-		blau
4	CH ₃	H	6'-Cl		blau
5	CH ₃	H	6'-Br		blau
6	CH ₃	H	8'-CO ₂ CH ₃		blau
7	CH ₃	H	-		blau
8	-(CH ₂) ₃ -		-		violettblau
9	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{- (tert.)} \\ \\ \text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-} \end{array}$		-		violettblau

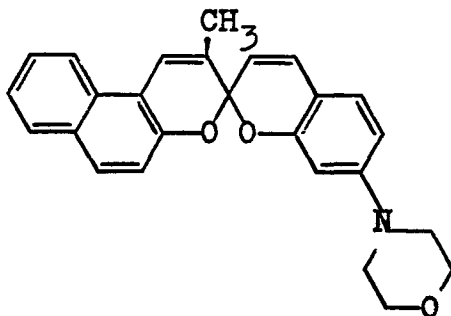
Nr.	30 R ¹	25 R ²	20 R ³	15 -B	10	5 Farbton
10		$\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$ $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$	-			violettblau
11		$\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n})$ $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$	-			violettblau
12	CH_3	H	8'-CO ₂ C ₂ H ₅			blau
13	CH_3	H	6'-C ₄ H ₉ -(tert)			blau
14	CH_3	H	6'-NO ₂			violettblau
15	CH_3	H	6'-CH ₃			blau
16	CH_3	H	8'-OCH ₃			blau
17	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	H	-			blau
18	p-H ₃ CC ₆ H ₄	H	-			blau

Nr.	R ¹	R ²	R ³	-B	Farbton
19	p-ClC ₆ H ₄	H	-		blau
20	C ₅ H ₁₁ (n)	H	-		blau
21	C ₂ H ₄ C ₆ H ₅	H	-		blau
22	CH ₂ C ₆ H ₅	H	-		blau
23			-		rotviolett
24			-		violettblau
25	C ₆ H ₅	H	-		blau
26	C ₅ H ₁₁ (n)	H	-		blau

Nr.	R ¹	R ²	R ³	-B	Farbton
27	C ₁₀ H ₁₁ (n)	H	-		blau
28	C ₁₆ H ₃₃	H	-		blau
29	CH ₃	H	6'-CH ₃		blau
30	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}(\text{n})$ -CH ₂ -CH-CH ₂ -		-		violettblau
31	CH ₃	H	-		blau
32	1-C ₃ H ₇	H	-		blau
33	CH ₃	H	-		violettblau
34	-C ₂ H ₅	H	-		blau

Beispiel 35

19 Teile 2,3-Dimethyl-naphthopyryliumtrichlorozinkat und
11 Teile 4-N-Morpholinylsalicylaldehyd werden in 150 Teilen
5 Alkohol zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der kristal-
line Farbstoff wird isoliert und wie in Beispiel 1 beschrie-
ben in die farblose Spirodipyranform überführt. Man erhält
13 Teile des Farbbildners 3'-Methyl-7-N-morpholinyl-spiro-
(2H-1-benzopyran)-2,2'-(2H)-naphtho(2,1-b)-pyran der For-
10 mel



20 mit einem Schmelzpunkt von 154 bis 155°C.

In Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen entwickelt die
Verbindung eine Blaufärbung.

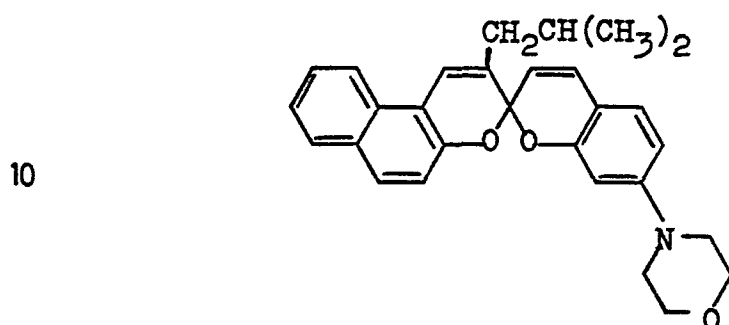
25 Praktisch keine Farbentwicklung erfolgt hingegen auf nicht
mit Elektronenakzeptoren beschichtetem Papier. Eine ver-
gleichsweise intensive blaugrüne Farbentwicklung erhält
man mit einem Farbbildner, der durch eine Diäthylaminogrup-
pe anstelle des Morpholinringes in 7-Stellung substituiert
30 ist.

Beispiel 36

Entsprechend den Angaben in Beispiel 35 werden 21 Teile
35 2-Methyl-3-i-butyl-naphthopyryliumtrichlorozinkat und

11 Teile 4-N-Morpholinylsalicylaldehyd in 300 Teilen Alkohol zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt.

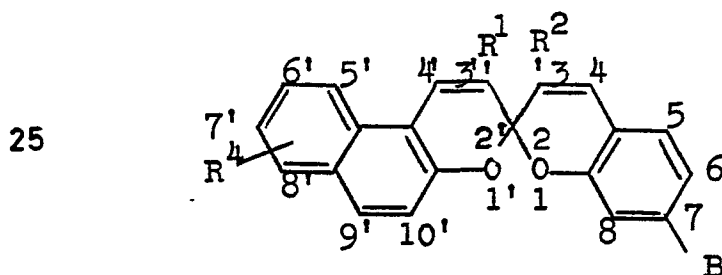
Man erhält 5 Teile 3'-i-Butyl-7-N-morpholinyl-spiro(2H-1-benzopyran)-2,2'-(2H)-naphtho-(2,1-b)-pyran der Formel



15 Der Farbbildner schmilzt bei 101 bis 102°C und entwickelt mit Elektronenakzeptorsubstanzen eine blaue Färbung.

Beispiele 37 bis 45

20 Analog den Angaben in den Beispielen 35 und 36 werden die Farbbildner der Formel

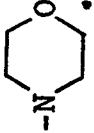
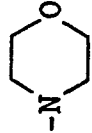
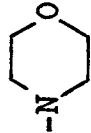
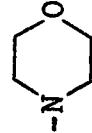
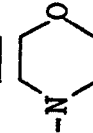
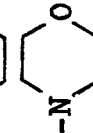
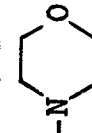
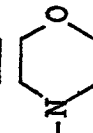


erhalten.

30

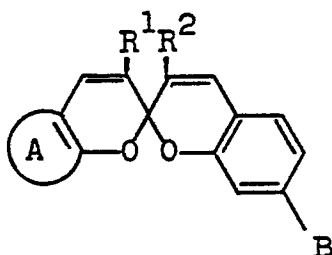
Die Bedeutung der Substituenten R^1 , R^2 , R^4 und -B und die beim Kontakt mit sauer reagierenden Substanzen entwickelten Farbtöne sind in der folgenden Tabelle angegeben.

35

Nr.	R ¹	R ²	R ⁴	-B	Farbton
37	1-C ₅ H ₁₁	H	-		blau
38	1-C ₃ H ₇	H	-		blau
39	CH ₃	H	7'-Cl		blau
40	CH ₃	H	7'-Br		blau
41	CH ₃	H	10'-CO ₂ CH ₃		blau
42	CH ₃	H	10'-CO ₂ C ₂ H ₅		blau
43	-(CH ₂) ₃ -		-		blau
44	$\begin{array}{c} C_4H_9(tert.) \\ -CH_2-CH-CH_2- \end{array}$		-		blau
45	CH ₃	H	-		blau

Patentansprüche

1. Spirodipyrane der allgemeinen Formel



in der

A den Rest eines ankondensierten Benzolrings, der nicht substituiert oder durch C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Nitro, Chlor, Brom oder Carbo-C₁- bis C₆-alkoxy substituiert ist,

oder einen in 2,1-Stellung ankondensierten Naphthalinring, der nicht substituiert oder durch Chlor, Brom oder Carbo-C₁- bis C₆-alkoxy substituiert ist,

R¹ C₁- bis C₁₆-Alkyl, Phenyl, durch C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Chlor oder Brom substituiertes Phenyl, oder C₇- bis C₁₀-Phenalkyl und

R² Wasserstoff
oder

R¹ und R² zusammen eine Trimethylenbrücke oder eine Trimethylenbrücke, in der ein, zwei oder drei H-Atome durch C₁- bis C₁₂-Alkyl substituiert sind, und

B N-Morpholinyl, durch ein oder zwei Methyl substituiertes N-Morpholinyl, N-Thiomorpholinyl-S-dioxid, N-(N'-C₁- bis C₄-Alkyl)-piperazinyl oder N-Isoindolinyl

bedeuten.

2. Spirodipyrane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel B N-Morpholinyl bedeutet.

3. Spirodipyrane gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel
R¹ C₁- bis C₄-Alkyl, Methoxyphenyl, Äthoxyphenyl,
Äthylphenyl, Methylphenyl oder Chlorphenyl,
R² Wasserstoff und
5 B N-Morpolinyl
bedeuten und
A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.
4. Spirodipyrane gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
10 daß
A für einen ankondensierten Benzrest, für einen
durch Methyl, Äthyl, Methoxy oder Äthoxy oder
durch Carbo-C₁- bis C₄-alkoxy substituierten Benz-
rest, für einen ankondensierten 2,1-Naphthalinring
15 oder für einen durch Carbo-C₁- bis C₄-alkoxy sub-
stituierten Naphthalinring steht.
5. Spirodipyrane gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel
R¹ C₁- bis C₄-Alkyl,
20 R² Wasserstoff und
B N-Morpholinyl
bedeuten und
A die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.
- 25 6. Spirodipyrane gemäß Anspruch 1, wobei in der Formel
R¹ C₁- bis C₄-Alkyl,
R² Wasserstoff,
A den ankondensierten unsubstituierten Rest eines
Benz- oder 2,1-Naphthalinringes und
30 B N-Morpholinyl
bedeuten.

7. Spirodipyrane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß
R² Wasserstoff,
R¹ Methyl, Äthyl, Isopropyl oder Isobutyl,
5 A der Rest eines nicht substituierten ankondensier-
ten Benz- oder 2,1-Naphthalinringes und
B N-Morpholinyl
bedeuten.
- 10 8. Verwendung der Spirodipyrane gemäß den Ansprüchen 1 bis
7 als Farbbildner für druckempfindliche Aufzeichnungs-
materialien.
- 15 9. Druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, dadurch ge-
kennzeichnet, daß dieses als Farbbildner Spirodipyrane
gemäß Patentanspruch 1 enthält.

20

25

30

35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
-	DE - A - 2 232 364 (BASF) * Ansprüche 1-3 *		C 07 D 493/10 B 41 M 5/16
	--		
-	DE - A - 2 323 803 (BASF) * Ansprüche 1-3, 8 *	1,8,9	
	--		
-	DE - A - 2 430 568 (BASF) * Ansprüche 1,2,6 *	1,8,9	
	--		
P	DE - A - 2 611 600 (BASF) * Ansprüche 1 und 6 *	1,8,9	C 07 D 493/10 B 41 M 5/16
	--		
A	DE - A - 2 019 822 (FUJI PHOTO FILM) --		
	--		
A	GB - A - 889 586 (NATIONAL CASH REGISTER) --		
	--		
A	US - A - 3 022 318 (NATIONAL CASH REGISTER) -----		
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.²)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort Berlin		Abchlußdatum der Recherche 01-11-1978	Prüfer FROELICH