

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 150 059

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

11) 150 059 (44) 12.08.81 3(51) C 07 D 277/84
C 07 D 277/66
21) WP C 07 D / 220 237 (22) 07.04.80

71) siehe (72)

72) Hartmann, Horst, Dr.rer.nat.habil. Dipl.-Chem.; Wenschuh,
Günter, Dr.rer.nat., Dipl.-Chem.; Schäfer, Regine, DD

73) siehe (73)

74) Technische Universität Dresden, Direktorat für Forschung,
8027 Dresden, Mommsenstraße 13

54) Verfahren zur Herstellung von Hydroxyarylazolen

57) Derartige Verbindungen besitzen Bedeutung für die Herstellung von Farbstoffen und UV-Stabilisatoren. Mit der Erfindung soll erreicht werden, Hydroxyarylazole in einem Einstufenverfahren aus einfach zugänglichen Ausgangsprodukten zu synthetisieren. Dies geschieht erfindungsgemäß in der Weise, daß Hydroxyarylaldehyde mit Arylaminen und Schwefel zu Hydroxyarylazolen des Typs I umgesetzt werden. Die Erfindung ist in der chemischen Industrie einsetzbar.

Verfahren zur Herstellung von Hydroxyarylazolen

Int.Cl. C07D 277/66
C07D 263/62
C07D 233/22

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyarylazolen. Derartige Verbindungen besitzen Bedeutung für die Herstellung von Farbstoffen und UV-Stabilisatoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß sich Hydroxyarylazole aus Carbonsäure und deren Derivaten mit Phenylendiamin, Aminophenolen und Amino-thiophenolen in der Hitze mittels Kondensationsmitteln cyclisieren lassen. [T.Kuroda, Y.Hashida, C.A. 72, 122893a (1970); D.W.Hein, R.S.Leavitt, J.Amer.Chem.Soc. 79, 427 (1957); J.B.Wright, Chem.Reviews 48, 397 (1951); A.Ladenburg, Ber.dtsch.chem.Ges. 8, 677 (1857) und 9, 1524 (1876); M.A.Phillips, J.chem.Soc. (London) 56, 474 (1937); M.Heisse, Diplomarbeit TU Dresden (1971); R.Schmidt, Dissertation TH Stuttgart (1962); R.Gompper u.a., Ber.dtsch.chem.Ges. 98, 1387 (1965), Liebigs Ann.Chem. 684, 37 (1965); E.H.Rodd, Chemistry of Carbon compounds Vol.IV, Part A (1957)] Weiterhin ist bekannt, daß sich Hydroxyarylazole durch Reduktion aromatischer Nitroester bzw. Nitroamide mittels Zinn-2-chlorid und Salzsäure herstellen lassen. [O.Kym, Ber.dtsch.chem.Ges. 32, 1427 (1899); J.Preston u.a., J.Heterocyclic Chem. 6, 119 (1969)] Ferner ist bekannt, daß sich Hydroxyarylazole durch Umsetzung von Aldehyden und deren Derivate mit obigen Aminoverbindungen über Schiff'sche Basen (Azomethine) unter dehydrierenden Bedingungen herstellen lassen.

[C.M.Orlando, J.G.Wirth, D.R.Heath, J.Heterocyclic Chem. 7, 1385 (1970); D.Jerchel, Liebigs Ann.Chem. 575, 162 (1952); H. P.Lankelma, P.Sharnoff, J.Amer.Chem.Soc. 53, 2654 (1931); M.T. Bogert, J.Amer.Chem.Soc. 54, 379 (1932), 47, 3078 (1925)] Die bekannten Verfahren besitzen den Nachteil, daß sie Mehrstufenverfahren mit niedriger Ausbeute sind.

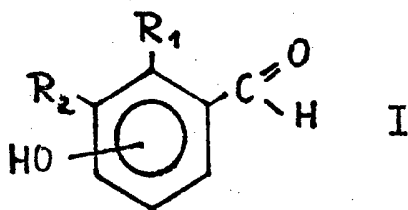
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Hydroxyarylazole aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten in einem Einstufenverfahren und in guten Ausbeuten zu synthetisieren.

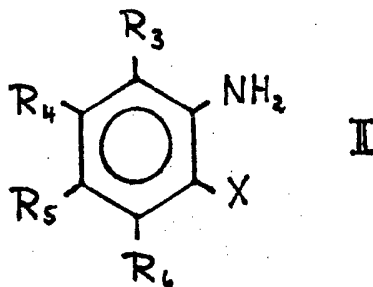
Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Hydroxyarylazole aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten in einem Schritt zu synthetisieren und die Palette der bisher bekannten Verbindungen durch neue Vertreter zu ergänzen.

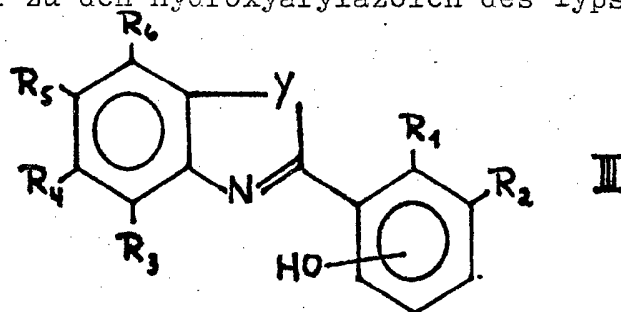
Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß Hydroxyarylaldehyde des Typs I



mit Arylaminen des Typs II



und Schwefel zu den Hydroxyarylazolen des Typs III



wobei R_1 , R_2 bzw. R_3 , R_4 sowie R_5 und R_6 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy oder jeweils gemeinsam einen weiteren ankondensierten substituierten oder unsubstituierten Aryl- bzw. Heteroarylring und X gleich H oder OH, NH_2 bzw. SO_3Na und Y für den Fall, daß X gleich H oder SO_3Na ein S-, sonst aber ein O- oder NH-Fragment darstellen, umgesetzt werden.

Ausführungsbeispiele

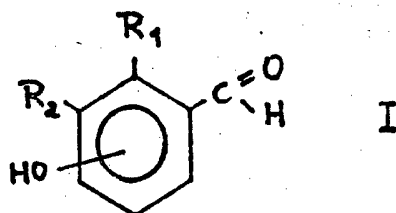
Die nach der allgemeinen Vorschrift hergestellten Verbindungen als Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Allgemeine Vorschrift

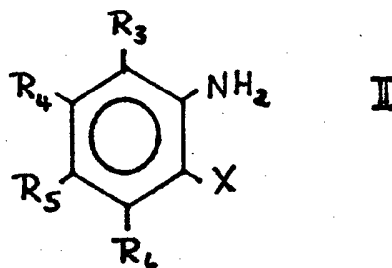
1 Mol Hydroxyarylaldehyd, 1,5 Mol Arylamin und 2 Mol Schwefel in 100-150ml Dimethylformamid werden 10 Stunden am Rückfluß gerade am Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wird vom ausgefallenen Produkt abgesaugt, getrocknet und aus geeigneten Lösungsmitteln (z.B. n-Butanol, Eisessig, Essigester, n-Hexan, Cyclohexan, Toluol, Nitromethan usw.) umkristallisiert.

Erfindungsanspruch

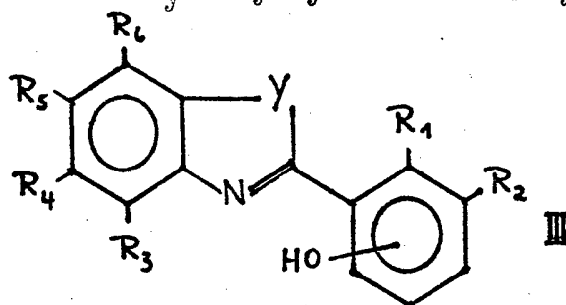
Verfahren zur Herstellung von Hydroxyarylazolen gekennzeichnet
dadurch, daß Hydroxyarylaldehyde des Typs I



mit Arylaminen des Typs II



und Schwefel zu den Hydroxyarylazolen des Typs III



wobei R_1 , R_2 bzw. R_3 , R_4 sowie R_5 und R_6 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy oder jeweils gemeinsam einen weiteren ankondensierten substituierten oder unsubstituierten Aryl- bzw. Heteroarylring und X gleich H oder OH, NH_2 bzw. SO_3Na und Y für den Fall, daß X gleich H oder SO_3Na ein S- sonst aber ein O- oder NH-Fragment darstellen, umgesetzt werden.

220 237

-5-

abelle 1

Hydroxyaryylazol Formel-Typ III	Ausgangsverbindung Formel-Typ I	Ausgangsverbindung Formel-Typ II	Schm. °C Farbe (Umkrist.)	Ausbeute % d.Th.
-(2'-Hydroxyphenyl)-naphtho- [1,1-d]-thiazol	Salicylaldehyd	β-Naphthylamin	166-167 gelb (n-Hexan)	67
-(2'-Hydroxyphenyl)-naphtho- [1,1-d]-thiazol	Salicylaldehyd	β-Naphthylamin- sulfonsaures Natrium	165-167 gelb (n-Hexan)	58
-(2'-Hydroxyphenyl)-naphtho- [1,2-d]-thiazol	Salicylaldehyd	α-Naphthylamin	164-165 hellgrün (n-Butanol)	75
-(4'-Hydroxyphenyl)-naphtho- [1,1-d]-thiazol	4-Hydroxybenzaldehyd	β-Naphthylamin	238-241 grüngelb (Eisessig)	54
-(2'-Hydroxy-1'-naphthyl)- phtho-[1,2-d]-thiazol	2-Hydroxynaphth- aldehyd-1	α-Naphthylamin	189-191 braun (Eisessig)	72
-(2'-Hydroxy-1'-naphthyl)- phtho-[2,1-d]-thiazol	2-Hydroxynaphth- aldehyd-1	β-Naphthylamin	186-187 grün (Eisessig)	62
Methoxy-2-(2'-Hydroxy- phenyl)-benzthiazol	Salicylaldehyd	m-Anisidin	119-120 beige (Benzol)	60