

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 156 080

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 156 080

(44) 28.07.82

3(51) C 07 C 119/08
C 07 C 295/12

(21) WP C 07 C / 227 366 0

(22) 02.02.81

(71) siehe (72)

(72) Czerney, Peter, Dipl.-Chem.; Hartmann, Horst, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Hans Kügler, VEB Carl Zeiss Jena, BfS, 6900 Jena, Carl-Zeiss-Straße 1

(54) Verfahren zur Herstellung von N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilinderivaten

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung von N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivaten. Ziel und Aufgabe bestehen darin, die bisher nicht hergestellten N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivate in hoher Reinheit und guter Ausbeute auf einfachem Wege aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen herzustellen und die Mängel und Nachteile der Verfahren, die bisher zur Herstellung von N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzylidenanilin-Derivaten bekannt sind, zu vermeiden. Erfindungsgemäß werden die N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivate in einer Eintopfreaktion und ohne Lösungsmittelzusatz durch Umsetzung von m-Dialkylaminophenolen und 3- bzw. 4-Nitroanilinen mit Orthoameisenalkylestern hergestellt. Hauptanwendungsgebiet ist die Farbstoffherstellung. — Formel III —

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivaten. Derartige Verbindungen haben eine große Bedeutung bei der Herstellung von Farbstoffen mit hoher Lichtechtheit und großer Fluoreszenzquantenausbeute.

10 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

- N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivate und deren Herstellung sind bisher unbekannt. Es sind jedoch sulfonsäuresubstituierte N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-anilin-Derivate bekannt, die durch Kondensation von m-Dialkylaminophenolen mit Formaldehyd und Phenylhydroxylaminsulfonsäure herstellbar sind (DT-PS 105103; 15 Frdl. V, 106). Auch N-(2'-Hydroxy-4'-acetamino)-benzyliden-anilin-Derivate lassen sich durch eine mehrstufige Synthese aus entsprechenden Carbonsäurederivaten und Anilin durch Reduktion gewinnen. (J. Chem. Soc. 1954, 2641).

- 20 Die Nachteile dieser Verfahren bestehen darin, daß die Ausbeuten und die Reinheit sehr gering sind. Außerdem ist der verfahrensmäßige und apparative Aufwand erheblich.

- Weiterhin können N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-anilin-Derivate aus den entsprechenden Salicylaldehyd-Derivaten in bekannter 25 Weise durch direkte Umsetzung mit Anilinen hergestellt werden. Der Mangel besteht hierbei jedoch darin, daß die notwendigen Salicylal-

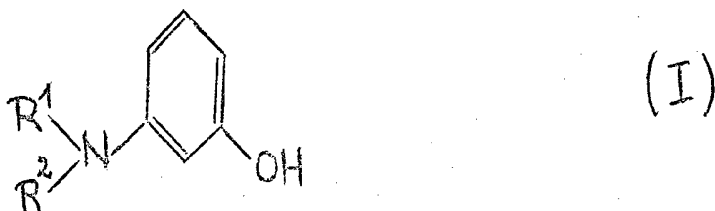
dehyd-Derivate nur in unzureichenden Ausbeuten und mangelhafter Reinheit erhältlich sind.

Ziel der Erfindung

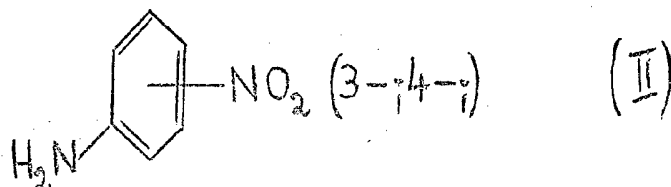
5 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivaten anzugeben, mit dem es möglich ist, diese Verbindungen in guten Ausbeuten und in hoher Reinheit auf einfachem Wege herzustellen. Außerdem sollen die Mängel und Nachteile der Verfahren, die bisher zur Herstellung von N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-anilin-Derivaten
10 bekannt sind, vermieden werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

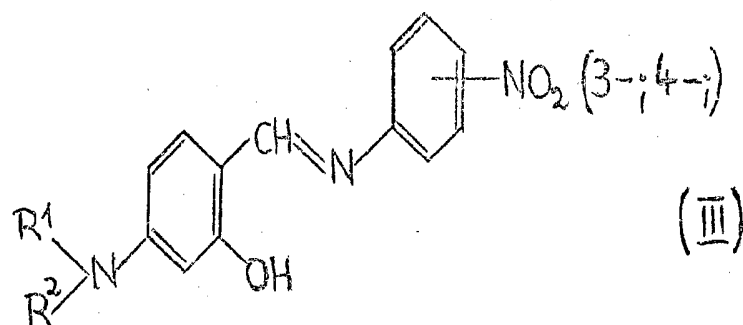
Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die Herstellung von N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivaten aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen zu ermöglichen und gleichzeitig den verfahrensmäßigen Aufwand in apparativer Hinsicht und in bezug
15 auf die Anzahl der Verfahrensstufen zu vermindern. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einer einzigen Verfahrensstufe m-Dialkylaminophenole des Typs I



und Nitroaniline des Typs II



mit Orthoameisensäurealkylestern, wie z. B. Orthoameisensäuretrimethylester oder Orthoameisensäuretriethylester, ohne Verwendung von Lösemitteln zu N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivaten des Typs III



- 5 umgesetzt werden, wobei R^1 und R^2 , die gleich oder verschieden sein können, eine niedere einwertige Alkylgruppe, wie z. B. die Methyl- oder Ethylgruppe, oder eine zur Ausbildung eines das N-Atom der disubstituierten Aminogruppe einschließenden heterocyclischen Ringes geeignete Alkylengruppe bedeuten.
- 10 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und der damit hergestellten N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivate bestehen darin, daß damit leicht und in hoher Reinheit zugängliche Zwischenprodukte zur Herstellung wertvoller Farbstoffe zur Verfügung stehen, die bisher nur über technisch schwer bzw. nur in unzureichender
- 15 Reinheit und in niedrigen Ausbeuten herstellbare Vorprodukte zugänglich waren.

Ausführungsbeispiele

- Nachstehend wird die Erfindung anhand von den in der Tabelle 1 als Ausführungsbeispiele aufgeführten N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivaten erläutert, die nach den folgenden Varianten gemäß der Erfindung hergestellt wurden. Die Tabelle 2 stellt eine Übersicht über die Ergebnisse der Elementaranalysen der beispielhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivate dar.
- 20

25 Variante A

0,1 mol 3-N,N-Dialkylaminophenol werden in einem offenen Becherglas

mit 0,1 mol 4-Nitroanilin und 13 ml Orthoameisensäuretriethylester versetzt und 5 Minuten auf einer Heizplatte zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird mit 15 ml Methanol angerieben und der entstandene Niederschlag abgesaugt.

5 Variante B

Die Arbeitsweise erfolgt wie bei Variante A, jedoch wird anstelle von Orthoameisensäuretriethylester der Orthoameisensäuretrimethylester verwendet.

Variante C

- 10 Die Umsetzung erfolgt wie bei Variante A, jedoch wird 3-Nitroanilin anstelle von 4-Nitroanilin eingesetzt.

Tabelle 1:

Hergestellte N-(2'-Hydroxy-4'dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivate vom Typ III

Ausf. beisp. Nr.	R ¹	R ²	Stellg. der NO ₂ -Gr	Schmp. /° C/	Ausb./Var. /% d. Th/
1	-CH ₃	-CH ₃	4	236	88/A 76/B
2	-CH ₃	-CH ₃	3	214	43/C
3	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	4	167	89/A
4	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	3	142	37/C
5	-(CH ₂) ₄ -		4	244	91/A

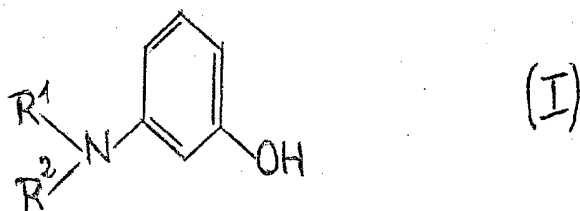
Tabelle 2:

Ergebnisse der Elementaranalysen

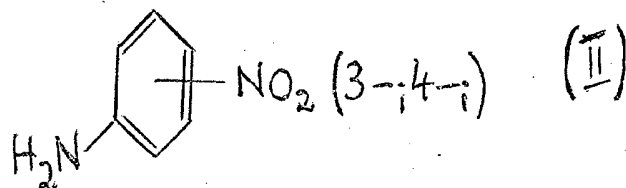
Ausf. beisp. Nr.	Summenformel Molgewicht	Analysenwerte <u>berechnet</u> <u>gefunden</u> / % /		
		C	H	N
1	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₃ 285,30	63,13	5,30	14,73
		63,72	5,52	15,00
2	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₃ 285,30	63,13	5,30	14,73
		63,41	5,32	14,46
3	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₃ 311,36	65,16	6,11	13,40
		65,43	6,27	13,05
4	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₃ 311,36	65,16	6,11	13,40
		65,08	6,23	13,33
5	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₃ 309,36	65,58	5,50	13,49
		66,20	5,74	13,45

Erfindungsanspruch

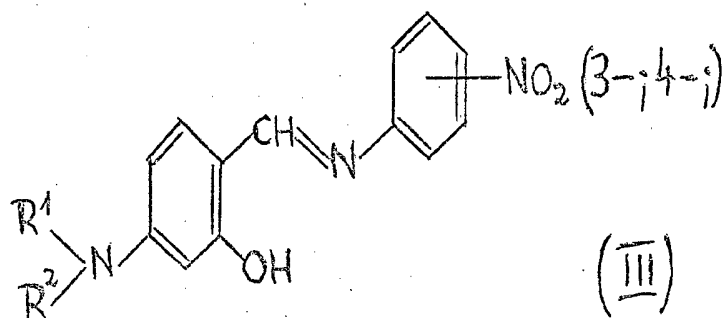
Verfahren zur Herstellung von N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivaten dadurch gekennzeichnet, daß in einer einzigen Verfahrensstufe m-Dialkylaminophenole des Typs I



5 und Nitroaniline des Typs II



mit Orthoameisensäurealkylestern ohne Verwendung von Lösungsmitteln zu N-(2'-Hydroxy-4'-dialkylamino)-benzyliden-nitroanilin-Derivaten des Typs III



10 umgesetzt werden, wobei R¹ und R², die gleich oder verschieden sein können, eine niedere einwertige Alkylgruppe, wie z. B. die Methyl- oder Ethylgruppe, oder eine zur Ausbildung eines das N-Atom der disubstituierten Aminogruppe einschließenden heterocyclischen Ringes geeignete Alkylengruppe bedeuten.