



PATENTSCHRIFT 146 514

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

- (11) 146 514 (44) 11.02.81 3(51) G 03 C 7/38
(21) WP G 03 C / 216 173 (22) 11.10.79

(71) siehe (72)

(72) Hauptmann, Siegfried, Prof. Dr.sc.nat. Dipl.-Chem.; Wilde, Horst, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Mann, Gerhard, Prof. Dr.sc.nat. Dipl.-Chem.; Ostermann, Gunter, Dr. Dipl.-Chem.; Reifegerste, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Barth, Gabriele, DD

(73) siehe (72)

(74) Dr. Peter Nenning, Karl-Marx-Universität, BfN, 7010 Leipzig, Goethestraße 3-5

(54) Verfahren zur Herstellung von aryl- und hetarylkondensierten Pyrazolo[1,5-a]imidazolen

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von aryl- und hetarylkondensierten Pyrazolo[1,5-a]imidazolen, die als Farbkuppler für das purpurfarbene Teilbild farbfotografischer Mehrschichtenbilder Bedeutung haben. Das Ziel der Erfindung ist das Angeben eines rentablen Syntheseweges für die Titelverbindungen. Die Aufgabe besteht im Auffinden eines Direktsyntheseverfahrens. Die Aufgabe wird gelöst durch Hydrieren entsprechender Hydrazone in Anwesenheit von Metallkatalysatoren in Essigsäure und anschließendem Ringschluß im gleichen Medium. Die Ausbeuten erreichen 80% der Theorie.

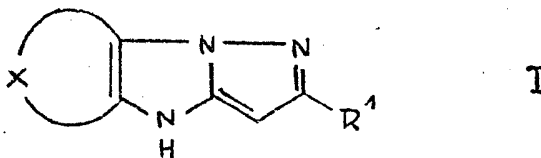


Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von aryl- und hetarylkondensierten
 Pyrazolo[1,5-a]imidazolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
 Pyrazolo[1,5-a]imidazolen der allgemeinen Formel I



in der R¹ eine Alkyl-, Aralkyl-, Aryl oder heterocyclische Atomgruppe ist, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, eine Hydroxy-, Alkoxy-, Aroxy-, Amino- oder Acylaminogruppe, und X die zur Bildung eines Aryl- oder Hetarylringes notwendigen Ringglieder darstellt. Die linear oder angular anelierten Ringe können ebenfalls substituiert sein durch Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder heterocyclische Atomgruppen, durch Halogen, Carboxyl-, Sulfo-, Alkoxy-, Aroxy-, Amino- oder Acylaminogruppen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Synthese von Pyrazolobenzimidazolen ist bereits bekannt. Gemäß Belg. Pat. 643802 können sie ausgehend von o-Nitrophenylhydrazin und β -Ketocarbonsäureestern in 4 Stufen unter Isolierung der entsprechenden o-Nitrophenylhydrazone, 1-(o-Nitrophenyl)-pyrazolin-5-one und 1-(o-Aminophenyl)-pyrazolin-5-one dargestellt werden. Bei Verwendung von o-Nitropyridylhydrazinen sind so auch Pyrazoloimidazopyridine erhältlich.

Eine zweite Methode besteht in der Umsetzung von β -Iminonitrilen mit o-Nitrophenylhydrazin (Belg. Pat. 621241) oder o-Chlorphenylhydrazin (S. MIGNONAC-MONDON, J. ELGUERO, R. LAZARO, C.R. hebdomadaire des Seances Acad. Sci. 276, 1537 (1973)). Die intermediär gebildeten 1-(o-Aminophenyl)- bzw. 1-(o-Chlorphenyl)-5-aminopyrazole lassen sich unter Abspaltung von Ammoniak bzw. Chlorwasserstoff zu Pyrazolobenzimidazolen cyclisieren.

Beide Verfahren verlaufen in mehreren Stufen unter Isolierung der Zwischenprodukte. Die Ausbeute an kondensierten Pyrazoloimidazolen, bezogen auf den eingesetzten β -Ketocarbonsäureester, liegt bei 20 % d.Th.. Die Ursachen der geringen Ausbeuten liegen nicht nur in der notwendigen Zwischenproduktisolierung begründet, sondern sind wesentlich auf die in der ersten Reaktionsstufe erfolgende Cyclisierung zu o-Nitrophenylpyrazolonen zurückzuführen, die allgemein in schlechten Ausbeuten verläuft.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, einen Syntheseweg anzugeben, nach dem aryl- sowie auch hetaryl-kondensierte

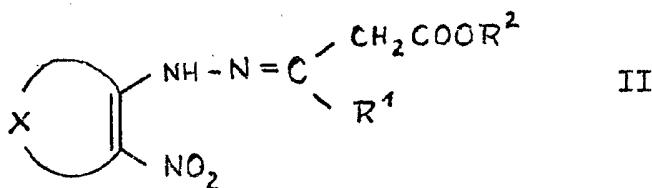
Pyrazolo[1,5-a]imidazole in guten Ausbeuten erhalten werden können, denn als Farbkuppler für das purpurfarbige Teilbild farbenfotographischer Mehrschichtenbilder sind Pyrazolo-[1,5-a]benzimidazole und ihre Substitutionsprodukte wegen des günstigen Absorptionsverhaltens besonders geeignet (DP 1070030, DP 1116534, DP 1127220, DAS 1299224). Die gebildeten Farbstoffe weisen darüber hinaus eine relativ hohe Beständigkeit gegenüber Licht und Säuren auf.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat die Aufgabe, in technisch einfacher und leicht zu beherrschender Weise die Synthese von kondensierten Pyrazolo[1,5-a]imidazolen zu ermöglichen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß zunächst ein β -Ketocarbonsäureester in bekannter Weise mit einer äquimolaren Menge von o-Nitrocaryl- oder o-Nitrohetarylhydrazin in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels wie Ethanol oder dgl. und einer Säure wie Salzsäure, Perchlorsäure o. dgl. umgesetzt wird.

Die sich bildende Verbindung der Formel II



in der R^1 eine Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder heterocyclische Atomgruppe ist, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, eine Hydroxy-, Alkoxy-, Aroxy-, Nitro-, Amino- oder Acylaminogruppe, R^2 eine Alkyl- oder Arylgruppe und X die zur Bildung eines Aryl- oder Hetarylringes notwendigen Ringglieder darstellt, wird separiert. Eine Reinigung kann in

an sich bekannter Weise, z.B. durch fraktionierte Kristallisation erfolgen.

Ein so oder auf anderem Weg erhaltenes Hydrazone wird erfindungsgemäß in Essigsäure gelöst und mit einem Metallkatalysator oder einem Metallkatalysatorenngemisch bei einer Temperatur von 20 - 70 °C bei Normaldruck oder bei erhöhtem Druck hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat 1-6 Std. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Essigsäure bis zur beginnenden Kristallisation abdestilliert und der Rückstand in an sich bekannter Weise durch z.B. fraktionierte Kristallisation gereinigt. Es ist zweckmäßig, als Metallkatalysator Platinoxid oder Palladium/Tierkohle zu verwenden und das Reaktionsgemisch nach der Hydrierung 3 Std. unter Rückfluß zu erhitzen.

Die nach diesem Verfahren erzielten Ausbeuten an aryl- bzw. hetarylkondensierten Pyrazolo[1,5-a]imidazolen, bezogen auf den eingesetzten β -Ketocarbonsäureester, liegen zwischen 30 und 80 d.Th.. Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Beispiel

2-Phenylpyrazolo[1,5-a]benzimidazol

1,90 g (0,01 mol) o-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid werden in 40 ml 35 proz. Perchlorsäure und 1,92 g (0,01 mol) Benzoylessigsäureethylester in 40 ml Ethanol unter Erwärmen gelöst. Beide Lösungen werden vereinigt und für 12 Std. bei 20 °C stehen gelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus n-Propanol umkristallisiert; orange Nadeln.

3,27 g (0,01 mol) des erhaltenen Hydrazons werden in 100 ml Essigsäure gelöst und unter Zusatz von 0,1 g Platinoxid bei 20 °C hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wird vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat 3 Std. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Essigsäure bis zur beginnenden Kristallisation abdestilliert und die Reaktionsmischung abgekühlt. Der anfallende Niederschlag wird aus Xylol umkristallisiert; farblose Kristalle.

Auf analoge Weise werden die in den Tabellen erfaßten Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II dargestellt.

Tabelle 1 Hydrazone der allgemeinen Formel II

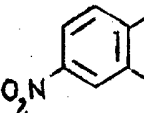
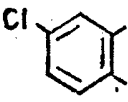
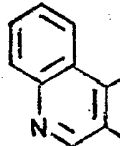
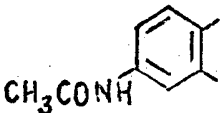
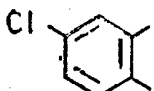
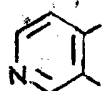
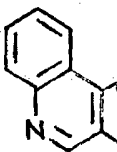
X	R ¹	Ausbeute (% d.Th.)	Fp. (°C)
	C ₆ H ₅	94	163-164
	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	72	156
	C ₆ H ₄ NO ₂ (p)	96	166
	C ₆ H ₅	95	96-98
	C ₁₇ H ₃₅	63	41-43
	C ₆ H ₅	75	94-95
	C ₁₇ H ₃₅	83	60-63
	C ₆ H ₅	73	109-110
	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	64	136-137
	C ₁₇ H ₃₅	97	34-35
	C ₆ H ₅	76	110
	CH ₃	75	117
	C ₆ H ₅	70	127-129

Tabelle 2 Kondensierte Pyrazolo[1,5-a]imidazole der
allgemeinen Formel I

X	R ¹	Ausbeute (% d.Th.)	Fp. (°C)
	C ₆ H ₅	52	289-290
	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	52	305-306
	C ₆ H ₄ NHCOCH ₃ (p)	66	349-351
	C ₆ H ₅	87	258-259
	C ₁₇ H ₃₅	54	98-100
	C ₆ H ₅	84	217-219
	C ₁₇ H ₃₅	80	143-144
	C ₆ H ₅	75	312-314
	C ₆ H ₄ OCH ₃ (p)	61	279-280
	C ₁₇ H ₃₅	44	173-175
	C ₆ H ₅	59	262-263
	CH ₃	45	232-234
	C ₆ H ₅	72	304-305

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aryl- und hetaryl-kondensierten Pyrazolo[1,5-a]imidazolen durch Umsetzen von β -Ketocarbonsäureestern mit o-Nitroaryl- oder o-Nitrohetarylhydrazin in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels und einer Mineralsäure und nachfolgender Isolierung des entstandenen Hydrazons, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrazon in Eisessig gelöst und mit einem Metallkatalysator oder einem -gemisch bei 20 - 70 °C und bei Normal- oder erhöhtem Druck hydriert wird, vom Katalysator abfiltriert wird, die Lösung am Rückfluß erhitzt wird, die Essigsäure größtenteils abdestilliert wird und der Rückstand gereinigt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Hydrierung 20 °C beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Normaldruck gearbeitet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß 3 Stunden am Rückfluß erhitzt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Essigsäure bis zur beginnenden Kristallisation des Rückstandes abdestilliert wird.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallkatalysatoren Platinoxid oder Pd/Tierkohle verwendet werden.