DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 277 678 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 07 D 271/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

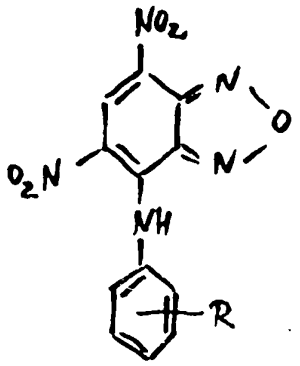
(21) WP C 07 D / 322 556 4 (22) 02.12.88 (44) 11.04.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72) Niclas, Hans-Joachim, Prof. Dr. sc. nat.; Göhrmann, Bernd, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen 4-(N-Aryl-amino)-5,7-dinitrobenzofurazanen

(55) 4,6-Dinitrobenzofuroxan, 4-(N-Aryl-amino)-5,7-dinitro-benzofurazan, Formanilid, Farbstoffzwischenprodukt, Gummialterungsschutzmittel, biologisch aktive Substanz

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 4-(N-Aryl-amino)-5,7-dinitrobenzofurazanen der Formel I, die man in einfacher Weise aus 4,6-Dinitrobenzofuroxan und Formaniliden erhält. Die Reaktion zu I wird erfindungsgemäß in einem Schritt in einem wäßrig-alkalischen 2-Phasensystem durchgeführt. Die Verbindungen der Formel I sind beispielsweise als Farbstoffzwischenprodukte, Vorprodukte für Gummialterungsschutzmittel oder als Zwischenprodukte für biologisch aktive Substanzen verwendbar. Formel I



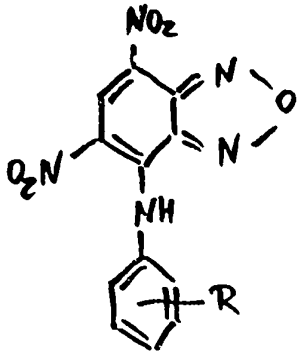
I

ISSN 0433-6461

5 Seiten

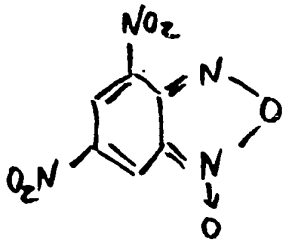
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von neuen 4-(N-Aryl-amino)-5,7-dinitrobenzofurazanen der allgemeinen Formel I,



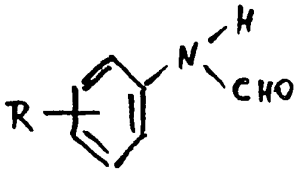
I

in der
R für Wasserstoff, einen Alkyl-, Alkoxy- oder einen Halogenrest steht,
durch Umsetzung von 4,6-Dinitrobenzofuroxan der Formel II



II

mit einem Formanilid der allgemeinen Formel III,



III

in der
R die oben genannten Bedeutungen hat, **dadurch gekennzeichnet,** daß man das Alkalimetallsalz der Formanilide mit wäßriger Alkalilauge aus den entsprechenden Formaniliden III in situ erzeugt und in einem Eintopfverfahren, ohne zusätzliche Schritte, mit 4,6-Dinitrobenzofuroxan zu den Zielprodukten I umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß man 1,0 bis 1,5 mol Formanilid der Formel III pro mol verwendetes 4,6-Dinitrobenzofuroxan einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß man pro mol 4,6-Dinitrobenzofuroxan 1 mol Alkalihydroxid verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß man vorzugsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid als 10- bis 45%ige wäßrige Lösung verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet,** daß man die Umsetzung in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen 50°C und 130°C, vorzugsweise am Siedepunkt des Wasser/Lösungsmittel-Azeotrops, durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Lösungs- oder Verdünnungsmittel aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzen, Toluen oder Xylen verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 4-(N-Aryl-amino)-5,7-dinitrobenzofurazanen, die als Farbstoffzwischenprodukte, Vorprodukte für Gummialterungsschutzmittel oder als Zwischenprodukte für biologisch aktive Substanzen verwendbar sind.

Charakterisierung des bekannten Standes der Technik

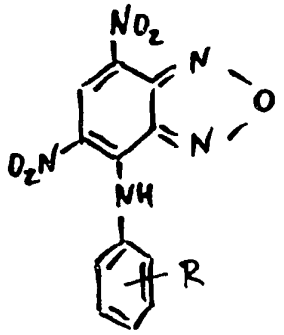
Von den möglichen Aminoderivaten des 4,6-Dinitrobenzofurazans ist bisher nur das 4-Amino-5,7-dinitrobenzofurazan bekannt, dessen Synthese entweder aus dem 4-Chlor-5,7-dinitrobenzofurazan mit gasförmigem Ammoniak (SU-PS 627129, Chem. Abstr. **90** [1979], P 23063v) oder aber aus dem 4,6-Dinitrobenzofurazan mit Hydroxylaminhydrochlorid in ethanolischer Kaliumhydroxidlösung (SU-PS 745901, Chem. Abstr. **94** [1981], P 84128z) erfolgt.
Bekannt ist auch die Nitrierung von 4-Amino-7-nitrobenzofurazan (Tetrahedron **24** [1968], 6145), das jedoch nur in sehr geringer Ausbeute aus dem 4-Chlor-7-nitrobenzofurazan zugänglich ist (J. prakt. Chem. **327** [1985], 487; J. Med. Chem. **11** [1968], 305; J. Chem. Soc. B **1966**, 1004).
Als mögliche potentielle Vorprodukte für die neuen 4-(N-Arylamino)-5,7-dinitrobenzofurazane wären die 4-Halogen-nitrobenzofurazane denkbar, die jedoch erst nach mehreren Synthesesch itten mit einer niedrigen Gesamtausbeute zugänglich sind (SU-PS 627129, Chem. Abstr. **90** [1979], P 23063v; SU-PS 657025, Chem. Abstr. **91** [1979], P 20519h; SU-PS 1004375, Chem. Abstr. **99** [1983], P 70706c; SU-PS 1006434, Chem. Abstr. **98** [1983], P 88201n; SU-PS 937454, Chem. Abstr. **97** [1982], P 198206r; DD-PS 137100; DD-PS 205898).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung neuer 4-(N-Aryl-amino)-5,7-dinitrobenzofurazane zu entwickeln.

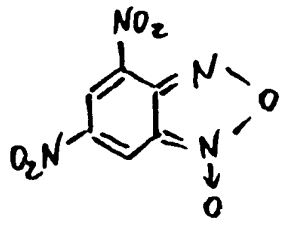
Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ausgehend von dem leicht zugänglichen 4,6-Dinitrobenzofuroxan und Formaniliden neue 4-(N-Aryl-amino)-5,7-dinitrobenzofurazane herzustellen.
Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von neuen 4-(N-Aryl-amino)-5,7-dinitrobenzofurazanen der allgemeinen Formel I,



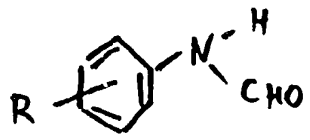
I

in der
R ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Alkoxy oder einen Halogenrest darstellt,
indem man die Reaktion von 4,6-Dinitrobenzofuroxan II



II

mit einem Formanilid der allgemeinen Formel III,



III

in der
R die oben genannte Bedeutung annimmt,
erfindungsgemäß so durchgeführt, daß man in einem Eintopfverfahren mit wäßriger Alkalilauge aus dem Formanilid der allgemeinen Formel III die entsprechenden Alkalimetallsalze in situ erzeugt und diese mit 4,6-Dinitrobenzofuroxan zu den Zielprodukten I in einem organischen Verdünnungsmittel bei Temperaturen zwischen 50°C und 130°C, vorzugsweise bei Rückflußtemperatur des Wasser-Lösungsmittel-Azeotrops, umsetzt.
Das Wesen des Verfahrens besteht im weitesten Sinne darin, daß ein Formanilid in Gegenwart von wäßriger Alkalihydroxidlösung, wobei das Formanilid auch im Überschuß vorliegen kann, mit dem 4,6-Dinitrobenzofuroxan bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht wird. Für die Reaktionsführung geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzen, Toluen oder Xylen.
Dem Reaktionsgemisch können aber auch Lösungsvermittler, die die Löslichkeit der in situ erzeugten Formanilidalkalisalze erhöhen, z.B. DMF, oder aber auch Phasentransferkatalysatoren, wie quarternäre Ammoniumsalze, Polyethylenglykole oder Kronenether, zugesetzt werden, die jedoch für die Reaktionsführung keine unmittelbare Voraussetzung sind und sowohl die Ausbeuten als auch die Reinheit der Zielprodukte nicht wesentlich beeinflussen.
Das für die erfindungsgemäße Lösung benötigte 4,6-Dinitrobenzofuroxan ist durch Nitrierung des leicht zugänglichen Benzofuroxans (HOUBEN-WEYL, 4. Aufl. 10/1, 1057) in guten Ausbeuten erhältlich (Liebigs Ann. **307** [1899], 49) und kann zur Vermeidung von sicherheitstechnischen Risiken als Feuchtprodukt eingesetzt werden. Die benötigten Formanilide sind in sehr hohen Ausbeuten aus den entsprechenden Anilinen, z.B. durch Umsetzung mit Ameisensäure (DE-OS 2850680; HOUBEN-WEYL, 4. Aufl. 11/2, 27) leicht zugänglich.
Nach der erfindungsgemäßen Lösung erhält man in einer einfachen Verfahrensweise in guten Ausbeuten reine 4-(N-Aryl-amino)-5,7-dinitrobenzofurazane, die als Farbstoffzwischenprodukte, Vorprodukte für Gummialterungsschutzmittel oder als Zwischenprodukte für biologisch aktive Substanzen angewendet werden können.
Der den Stand der Technik bereichernde Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung besteht darin, daß man, ausgehend von leicht zugänglichen Ausgangsprodukten, in einem einzigen Reaktionsschritt, nach einer wäßrigen Verfahrensweise zu den Zielprodukten gelangen kann. Das war nicht voraussehbar, da nach dem Stand der Technik derartige 4-(N-Aryl-amino)-5,7-dinitrobenzofurazane nicht bekannt sind. Für die Herstellung des im weitesten Sinne vergleichbaren 4-Amino-5,7-dinitrobenzofurazans sind aufwendige, mehrstufige Vorproduktsynthesen notwendig. Weiterhin überraschte es, daß ein in situ erzeugtes Formanilidalkalimetallsalz in Gegenwart von Wasser, besonders bei erhöhter Temperatur, nicht zu den entsprechenden Anilinen hydrolysiert wird, sondern sich mit dem 4,6-Dinitrobenzofuroxan, ohne Auftreten von Komplexsalzen, zu den Zielprodukten umsetzt. Das war insofern nicht voraussehbar, da bekannt ist, daß das 4,6-Dinitrobenzofuroxan als sogenanntes „Superelektrophil" in wäßriger Lösung, besonders aber in Gegenwart von Hydroxidionen, sehr leicht das sehr stabile komplexe Anion 4-Hydroxy-5,7-dinitro-4,x-dinitrobenzo-1,3-furazanido-3-oxid bildet (J. Am. Chem. Soc. **98** [1976], 5883).

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1
4-(N-Phenyl-amino)-5,7-dinitrobenzofurazan
Zu einer Lösung von 5,90g Formanilid in 100ml Benzen werden im Verlaufe von 30 Minuten unter intensivem Rühren 4,42g einer 40%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung zugetropft und dann das Reaktionsgemisch langsam auf 50°C erwärmt.
Bei dieser Temperatur tropft man unter Rühren eine Lösung von 10,0g 4,6-Dinitrobenzofuroxan in 100ml Benzen zu und erwärmt weiter, bis der Siedepunkt des Benzen/Wasser-Azeotropes erreicht ist. Unter Rückflußbedingungen wird das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch 4 Stunden gerührt und anschließend das Benzen abdestilliert.
Das zurückbleibende Rohprodukt wird zur Entfernung unumgesetzter Ausgangsprodukte und wasserlöslicher Verbindungen mit 125ml Methanol/Wasser (1:1) 20 Minuten kräftig durchgeschüttelt und dann abgesaugt. Nach erneutem Waschen mit wäßrigem Methanol erhält man das 4-Anilino-5,7-dinitrobenzofurazan als rotbraune kristalline Masse mit einem Schmelzpunkt von 248°C.
Das IR-Spektrum des so isolierten Furazanderivates ist identisch mit dem des reinen Produktes.
Ausbeute: 9,31g (70% d.Th.).
Analysen:
ber.: C 47,85; H 2,34; N 23,25%
gef.: C 47,87; H 2,13; N 23,09%.

Beispiel 2
4-[N-(4-Methylphenyl)amino)-5,7-dinitrobenzofurazan
Analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Weise, jedoch mit dem Unterschied, daß 6,59g p-Formtoluidid mit 4,42g 40%iger wäßriger Natronlauge und 17,24g feuchtem 4,6-Dinitrobenzofuroxan (Trockenverlust 42%) umgesetzt werden und daß man das Dinitrobenzofuroxan unter Rühren portionsweise als Festprodukt einträgt und nur 150ml Benzen verwendet.
Ausbeute: 7,10g (51% d.Th.), Schmp. 237 bis 238°C.
Analysen:
ber.: C 49,53; H 2,88; N 22,22%
gef.: C 49,66; H 2,50; N 21,98%.

Beispiel 3
4-[N-(4-Methoxyphenyl)amino]-5,7-dinitrobenzofurazan
Analog zu der im Beispiel 1 angegebenen Weise, jedoch unter Verwendung von 8,0g p-Formanisidid, 9,92g 25%iger wäßriger Kalilauge und 10,0g getrocknetem 4,6-Dinitrobenzofuroxan. Das erhaltene Rohprodukt wird mit wäßrigem Ethanol gewaschen.
Ausbeute: 9,95g (68% d.Th.), Schmp. 246 bis 247°C.
Analysen:
ber.: C 47,13; H 2,74; N 21,14%
gef.: C 47,12; H 2,73; N 20,45%.

Beispiel 4
4-[N-(4-Chlorphenyl)amino]-5,7-dinitrobenzofurazan
Gemäß der in Beispiel 1 angegebenen Weise, jedoch unter Verwendung von 7,55g p-Chlorformanilid, 4,34g einer 45%igen Natriumhydroxidlösung und 15,38g 4,6-Dinitrobenzofuroxan mit einem Wassergehalt von 35%.
Anstelle von Benzen werden 150ml Toluen im Gemisch mit 15ml Dimethylformamid eingesetzt. Die Umsetzung erfolgt bei 100 bis 110°C. Das Rohprodukt wird mit 150ml eines erwärmten Lösungsmittelgemisches aus Ethanol, Methanol und Wasser (1:1:1) gewaschen.
Ausbeute: 7,27g (49% d.Th.), Schmp. 239 bis 243°C.
Analysen:
ber.: C 42,94; H 1,80; N 20,86; Cl 10,58%
gef.: C 43,00; H 1,74; N 19,78; Cl 10,60%.