(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 719 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 D 405/04
C 09 B 57/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 D / 332 456 7	(22)	08.09.89	(44)	07.03.91

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, O - 4400 Bitterfeld, DE
(72) Römhild, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Hartmann, Horst, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Noack, Horst, Dipl.-Chem., DE
(73) VEB Chemiekombinat Bitterfeld – Stammbetrieb, O - 4400 Bitterfeld; Technische Hochschule „Carl Schorlemmer", O - 4200 Leuna – Merseburg, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von 3-(3-Methylpyrazol-5-yl)-7-diethylamino-cumarinen und deren quarternären Salzen

(55) Herstellungsverfahren; Cumarinfarbstoffe; 3-Acetoacetyl-7-diethylamino-cumarin; Hydrazinderivat; quarternäre Salze; Textilfarbstoffe; Fluoreszenzfarbstoffe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-(3-Methylpyrazol-5-yl)-7-diethylamino-cumarinen und deren quarternären Salzen durch Umsetzen von 3-Acetoacetyl-7-diethyl-amino-cumarine mit Hydrazinderivaten in Gegenwart von Säure in niederen Alkoholen nach an sich bekannter Methode sowie die Überführung in die entsprechenden quarternären Salze. Die erfindungsgemäßen fluoreszierenden Farbstoffe färben Polyester- und Polyacrylnitrilfasern in grünstichig-gelben Nuancen.

ISSN 0433-6461

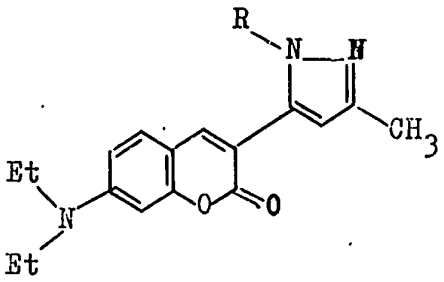
4 Seiten

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 3-(3-Methylpyrazol-5-yl)-7-diethylamino-cumarinen und deren quarternären Salzen, **dadurch gekennzeichnet,** daß 3-Acetoacetyl-7-diethylamino-cumarin in einem niederen Alkohol in Gegenwart einer Säure mit einem Hydrazin der Formel

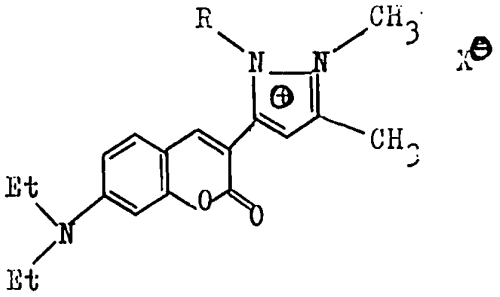
$$R\text{–}NH\text{–}NH_2 \qquad (I)$$

zu den Cumarinen der Formel



(II)

wobei R = H, Ph, 4-CH_3–Ph, 4-Cl–Ph, 4-NO_2–Ph, 4-H_2N–SO_2–PH, 2,5-Cl_2–Ph
und X = CH_3SO_4, Hal, 0,5 $ZnCl_4$ bedeutet,
nach an sich bekannter Methode umgesetzt wird und daß die so erhaltenen Cumarine gegebenenfalls in die entsprechenden quarternären Salze der Formel



(III)

nach an sich bekannten Verfahren überführt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-(3-Methylpyrazol-5-yl)-7-diethylamino-cumarinen und deren quarternären Salzen. Diese Verbindungen eignen sich als Zwischenprodukte zur Herstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Produkten bzw. stellen selbst brillante, gelbe Textilfarbstoffe für Polyester- und Polyacrylnitrilfasern oder polymere Massen dar.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind eine Reihe brillanter grünstichig-gelber Cumarinfarbstoffe und ihre quarternären Salze bekannt zum Färben von Polyester- bzw. Polyacrylnitrilfasern, beispielsweise DE-OS 1098125, DE-OS 2065933, DE-OS 2527792, DD-PS 224592. Bekannt ist, daß aus 3-Acetoacetylcumarinen durch Umsetzung mit Hydrazinderivaten in Alkohol in Anwesenheit vor. Säuren die entsprechenden 3-substituierten Cumarinderivate entstehen. Aus der DD-PS 226890 ist bekannt, 3-(3-Methylpyrazol-5-yl)-cumarine aus Acetoacetylcumarinen und Hydrazinen in Ethanol in Gegenwart von Eisessig darzustellen. Die nach diesem Verfahren hergestellten Verbindungen eignen sich aufgrund ihres Substitutionsmusters nicht als brillante, fluoreszierende Farbstoffe. Wie weiterhin der Fachliteratur zu entnehmen ist (siehe dazu N. Höfgen, Dissertation TU Dresden 1987), eignen sich als Hydrazinkomponente aus der Reihe der Arylhydrazine nur aktivierte Vertreter. Dementsprechend ist auch der Patentanspruch der genannten Patentschrift auf 4-Nitrophenyl- bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazin beschränkt.
Wasserlösliche, quarternäre Salze 3-(3-methylpyrazol-5-yl)-substituierter Cumarine wurden bisher überhaupt nicht beschrieben.

Ziel der Erfindung

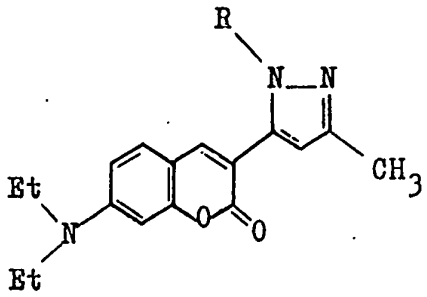
Ziel der Erfindung sind neue brillante, grünstichig-gelbe, fluoreszierende Cumarinfarbstoffe durch Anwendung eines einfachen Verfahrens aus gut verfügbaren Ausgangsprodukten zur Erweiterung der Palette der Cumarinfarbstoffe bzw. der Zwischenprodukte für die Herstellung von pharmazeutischen Produkten und von Farbstoffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue brillante, grünstichig-gelbe, fluoreszierende 3-(3-Methylpyrazol-5-yl)-cumarine und ihre quarternären Salze herzustellen.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das 3-Acetoacetyl-7-diethylamino-cumarin mit Hydrazinen der Formel

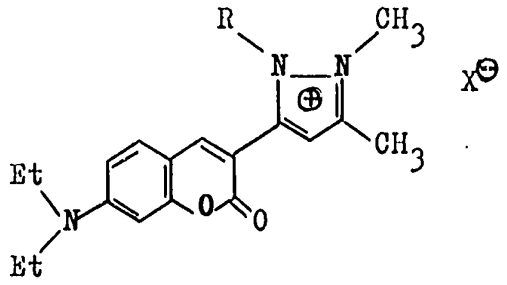
$$R\text{–}NH\text{–}NH_2 \qquad (I)$$

bzw. deren Salze oder Lösungen in einem Lösungsmittel, vorzugsweise einem niederen Alkohol, in Gegenwart einer Säure, vorzugsweise Salzsäure, zu den neuen Cumarinverbindungen der Formel



(II)

mit R = H, Phenyl, 4-CH_3-Ph, 4-Cl-Fh, 4-NO_2-Ph, 4-H_2N-SO_2-Ph, 2,5-Dichlorphenyl umgesetzt wird.
Die Ausgangsprodukte werden dabei 0,5 bis 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt, die Reaktionslösung neutralisiert und die ausgefallenen Reaktionsprodukte anschließend abgesaugt.
Überraschenderweise wurde dabei gefunden, daß auch nicht aktivierte Arylhydrazine, wie Phenylhydrazin selbst, die mit anderen Acetoacetylcumarinen nicht zur Reaktion gebracht werden konnten, sich mit 3-Acetoacetyl-7-diethylamino-cumarin in guten Ausbeuten zu den Cumarinen der Formel II umsetzten. Erhitzt man die Verbindungen der Formel II mit einem Alkylierungsmittel, vorzugsweise Dimethylsulfat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Benzen, Chlorbenzen, Toluen oder Dimethylformamid, erhält man in guten Ausbeuten die Farbsalze der Formel



(III)

R = H, Ph, 4-CH_3-Ph, 4-Cl-Ph, 4-NO_2-Ph, 4-H_2N-SO_2-Ph, 2,5-Di-Cl-Ph
X = CH_3SO_4, Hal, 0,5 $ZnCl_4$,
die nach bekannten Methoden isoliert werden und sich zum Färben von Polyacrylnitril eignen.
Das als Ausgangsprodukt verwendete 3-Acetoacetyl-7-diethylamino-cumarin erhält man in 80%iger Ausbeute beim Erhitzen von 4-Diethylamino-2-hydroxy-benzaldehyd und Triacetsäurelacton in Ethanol unter Zusatz katalytischer Mengen Piperidin. Die erfindungsgemäßen fluoreszierenden Farbstoffe färben vorzugsweise Polyester- und modifizierte Polyacrylnitrilfasern in grünstichig-gelben Nuancen. Sie eignen sich weiterhin als Zwischenprodukte für Farbstoffe und Pharmaka.

Ausführungsbeispiele

30,1 g 3-Acetoacetyl-7-diethylamino-cumarin werden in 200 ml Methanol und 100 ml 32%iger Salzsäure gelöst. Man versetzt mit 0,1 Mol des entsprechenden Hydrazinderivates R-NH-NH_2 und erhitzt eine Stunde unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird in Wasser eingerührt und mit verdünnter Natronlauge *p*H 8 eingestellt.
Anschließend wird abgesaugt und das Produkt getrocknet. Folgende Verbindungen der Formel II sind so darstellbar:

Beispiel	R	Ausbeute (% d. Th.)	Fp. (°C)/LM	λ_{max} (n) in EtOH
1	H	84	176–178/MetOH	400
2	Ph	70	94–96/EtOH	410
3	2,5-di-Cl-Ph	97	172–177/MetOH	408
4	4-H_2N-SO_2-Ph	98	270 (Zers.)/EtOH	404
5	4-Cl-Ph	95	163–165/EtOH	410
6	4-Tol	95	140–143/EtOH	406
7	4-NO_2-Ph	98	176/EtOH	416

Die Werte der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten innerhalb der zulässigen Toleranzen überein.

Beispiel 8
2,5g der Verbindung aus Beispiel 1 werden mit 0,6g Magnesiumoxid und 5ml Dimethylsulfat in 25ml Dimethylformamid 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 200ml verdünnt, und zur geklärten Lösung werden 5ml 20%ige Zinkchloridlösung zugetropft. Nach dem Abstumpfen mit Natriumacetatlösung und Aussalzen mit Natriumchlorid wird abgesaugt und getrocknet.
Man erhält 2,5g eines Farbsalzes, das Polyacrylnitrilfasern in brillanten, grünstichig-gelben Nuancen färbt. Das Absorptionsmaximum der Verbindung liegt bei 416nm.

Beispiel 9
2g der Verbindung aus Beispiel 2 werden in 25ml Dimethylformamid mit 3ml Dimethylsulfat 90min. unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit Wasser verdünnt und wie im Beispiel 8 aufgearbeitet. Man erhält 2,5g einer Verbindung mit ähnlichen Eigenschaften wie das in Beispiel 8 beschriebene Produkt. λ_{max}: 430nm. Man erhält auf Wolpryla 65 im Ausziehverfahren brillante, grünstichig-gelbe Färbungen.