



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 277 127 5

(22) 07.06.85

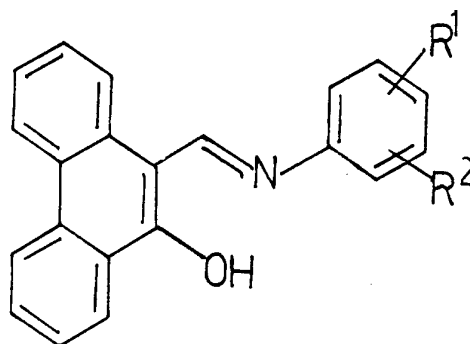
(44) 06.08.86

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, 6900 Jena, August-Bebel-Straße 4, DD

(72) Reichenbächer, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Czerney, Peter, Dr. Dipl.-Chem., DD

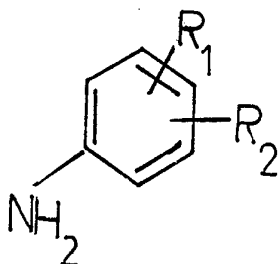
(54) Verfahren zur Herstellung von N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivaten

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung von N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivaten. Ziel und Aufgabe besteht darin, die bisher nicht hergestellten N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivate in hoher Reinheit und guter Ausbeute auf einfachem, umweltfreundlichem Wege aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen herzustellen und die Mängel und Nachteile der Verfahren, die bisher zur Herstellung von N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivaten bekannt sind, zu vermeiden. Erfindungsgemäß werden die N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivate in einer Eintopfreaktion und ohne Lösungsmittelzusatz durch Umsetzung von Phenanthrol-10 und Anilinderivaten mit Orthoameisensäuretrialkylestern hergestellt. Hauptanwendungsgebiet ist die Farbstoffherstellung. Formel II



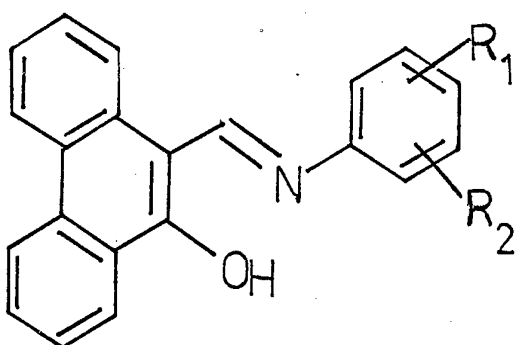
Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einer einzigen Verfahrensstufe Phenanthrol-10 und Anilinderivate des Typs I



I

mit Orthoameisensäuretrialkylestern, wie z.B. Orthoameisensäuretriethylester oder Orthoameisensäuretrimethylester, ohne Verwendung von Lösungsmitteln zu N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivaten des Typs II



II

umgesetzt werden, wobei R¹ und R² gleich oder verschieden Wasserstoff, Alkyl-, Halogen-, Methoxy- oder Nitrogruppen bzw. zusammen einen annelierten Benzolring darstellen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivaten. Derartige Verbindungen haben große Bedeutung bei der Herstellung von Farbstoffen mit hoher Lichtechtheit und großer Fluoreszenzquantenausbeute.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivate sind bisher unbekannt.

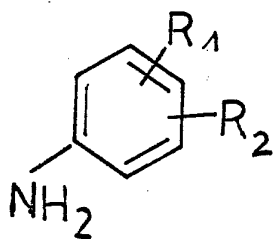
Nach dem Stand der Technik können sie jedoch aus dem durch Formylierung von Phenanthrol entstandenen Phenanthrolaldehyd in bekannter Weise durch die Umsetzung mit Anilinderivaten hergestellt werden. Der Mangel besteht hierbei darin, daß der notwendige Phenanthrol-aldehyd nur in unzureichender Ausbeute über mehrstufige Syntheseverfahren und in schlechter Reinheit erhältlich ist J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4839 (1952).

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-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-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivaten bekannt sind, vermieden werden.

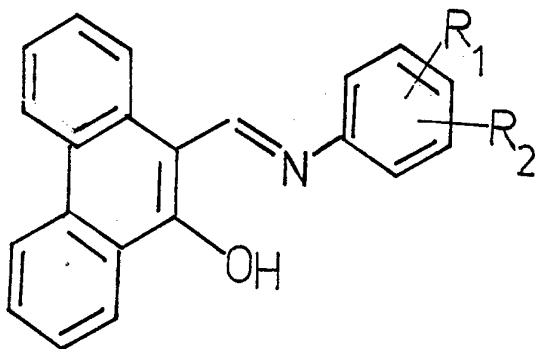
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die Herstellung von N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivaten aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen zu ermöglichen und gleichzeitig den verfahrensmäßigen Aufwand in apparativer Hinsicht und in Bezug auf die Anzahl der Verfahrensstufen zu vermindern. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einer einzigen Verfahrensstufe Phenanthrol-10 und Anilinderivate des Typs I



I

mit Orthoameisensäuretrialkylestern, wie z. B. Orthoameisensäuretrimethylester oder Orthoameisensäuretriethylester, ohne Verwendung von Lösungsmitteln zu N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivaten des Typs II



II

umgesetzt werden, wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden, Wasserstoff, Alkyl-, Halogen-, Methoxy- oder Nitrogruppen bzw. zusammen einen annelierten Benzenring darstellen können.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und der damit hergestellten N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivate bestehen darin, daß damit leicht und in hoher Reinheit, auf umweltschonende Weise Zwischenprodukte zur Herstellung wertvoller Farbstoffe zur Verfügung stehen, die bisher nur über technisch schwer, unter erheblicher Emission giftiger Nebenprodukte, in unzureichender 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-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-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-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivaten dar.

Variante A

0,1 Mol Phenanthrol-10 werden in einem offenen Becherglas mit 0,1 Mol des entsprechenden Anilinderivates und 13 ml Orthoameisensäureethylester gemischt und 10 Minuten auf einer Heizplatte zum Siedern erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird mit 15 ml Methanol angerieben und der Niederschlag abgesaugt. Zur weiteren Reinigung kann mit einem organischen Lösungsmittel, z. B. Ethanol oder Acetonitril umkristallisiert werden.

Variante B

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

Variante C

Die Umsetzung erfolgt wie in Variante A, jedoch wird auf das Anreiben mit Methanol verzichtet.

Tabelle 1:

Hergestellte N-[10-Hydroxy]-phenanthryliden-(9)-anilin-Derivate vom Typ II

Ausf. beisp. Nr.	R^1	R^2	Schmp. Umkrist.	°C	Ausb./Va. % d. Th.
1	-H	-H	142 — Ethanol	44	87/A
2	-H	-4-Cl	216 — Ethanol	18	94/A 68/B
3	-H	-4-NO ₂	200		82/A

Tabelle 2:

Ergebnisse der Elementaranalysen

Ausf. beisp. Nr.	Summenformel Molmasse	Analysenwerte		Cl	N
		C	$\frac{\text{berechnet}/\%}{\text{gefunden}}$ H		
1	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}$	84.82	5.08		4.71
	297.4	84.67	5.25		4.32
2	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ClNO}$	76.02	4.25	10.68	4.22
	331.9	75.83	4.60	11.12	4.30
3	$\text{C}_{2114}\text{N}_2\text{O}_3$	73.68	4.12		8.18
	342.4	73.62	4.37		8.46