

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

215 315

ISSN 0433-6461

(11)

Int.Cl.³

3(51)

C 07 D 487/00

G 03 C 7/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2516 204

(22) 01.06.83

(44) 07.11.84

(71) KARL-MARX-UNIVERSITÄT LEIPZIG; DD;

(72) WILDE, HORST, DR. SC. NAT.; HAUPTMANN, SIEGFRIED, PROF. DR. SC. NAT.;
MANN, GERHARD, PROF. DR. SC. NAT.; SZYMANOWSKI, MATTHIAS, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BENZO-BIS-IMIDAZOPYRAZOLEN

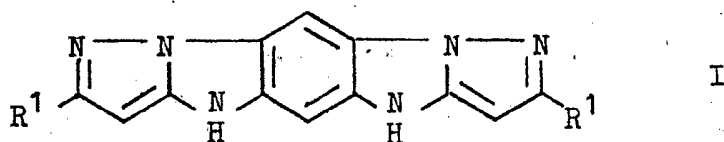
(57) Es ist das Ziel, einen Syntheseweg anzugeben, nach dem Verbindungen dieser Klasse in guten Ausbeuten erhalten werden können. Die Aufgabe besteht darin, in technisch einfacher und leicht zu beherrschender Weise die Synthese von Benzo-bis-imidazopyrazolen zu ermöglichen. Die Aufgabe wird gelöst, indem Verbindungen der Formel III katalytisch reduziert und dann cyclisiert werden. Die entstehenden Verbindungen I sind als Farbkuppler für das purpurfarbige Teilbild farbenfotografischer Mehrschichtenbilder geeignet. Formeln I und III

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Benzo-bis-imidazopyrazolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Benzo-bis-imidazopyrazolen 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.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist die Synthese von Pyrazolo[1,5-a]benzimidazolen. Gemäß Belg. Pat. 643802 können diese ausgehend von o-Nitrophenylhydrazin und β -Ketocarbonsäureestern in 4 Stufen unter Isolierung der entsprechenden o-Nitrophenylhydrazone,

1-(o-Nitrophényl)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.hebd. Seances Acad. Sci. 1973, 276, 1537). Die intermediär gebildeten 1-(o-Aminophenyl)- bzw. 1-(o-Chlorphenyl)-5-aminopyrazole lassen sich unter Abspaltung von Ammoniak bzw. Chlorwasserstoff zu Pyrazolobenzimidazolen kondensieren.

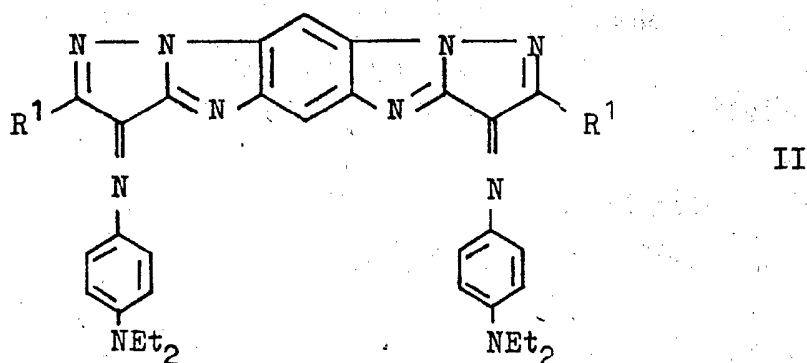
Ein vereinfachter, in höheren Ausbeuten verlaufender Syntheseweg besteht in der reduktiven Cyclisierung der o-Nitroarylhidrazone von β -Ketocarbonsäureestern in Essigsäure und anschließendem Erhitzen des Reaktionsgemisches (DDR Pat. 146514).

Nach den geschilderten Verfahren ist es nicht möglich, Benzo-bis-imidazopyrazole herzustellen. Die Ursache liegt in der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe begründet, die den Aufbau eines Systems entsprechend Formel I nicht zulassen.

Ziel der Erfindung

Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole sind als Farbkuppler für das purpurfarbige Teilbild farbenfotografischer Mehrschichtenbilder besonders geeignet, da die daraus gebildeten Farbstoffe ein günstiges Absorptionsverhalten aufweisen und eine relativ hohe Beständigkeit gegenüber Licht und Säuren besitzen.

Das Ziel der Erfindung besteht darin, einen Syntheseweg anzugeben, nach dem Benzo-bis-imidazopyrazole in guten Ausbeuten erhalten werden können, die bei der oxidativen Farbkupplung zwei Azomethingruppierungen ausbilden (Formel II).

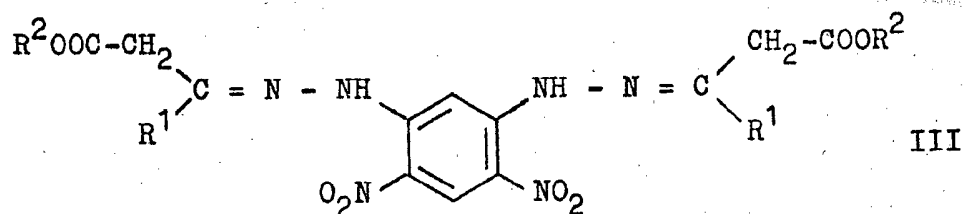


Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat die Aufgabe, in technisch einfacher und leicht zu beherrschender Weise die Synthese von Benzo-bis-imidazopyrazolen zu ermöglichen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß zunächst ein β -Ketocarbonsäureester in bekannter Weise mit 1,5-Dihydrazino-2,4-dinitrobenzen in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels wie Ethanol oder dgl. und einer Säure wie Salzsäure, Perchlorsäure oder dgl. umgesetzt wird.

Die sich bildende Verbindung der Formel III



in der R^1 eine Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder heterocyclische Atomgruppe ist, gegebenenfalls substituiert durch Halogen, eine Hydroxy-, Alkoxy-, Aroxy-, Amino- oder Acylaminogruppe, R^2 eine Alkyl- oder Arylgruppe darstellt, wird separiert. Eine Reinigung kann in an sich bekannter Weise, z. B. durch fraktionierte Kristallisation erfolgen.

Ein so oder auf anderem Wege erhaltenes Hydrazone wird erfindungsgemäß in Essigsäure gelöst und mit einem Metallkatalysator oder einem Metallkatalysatorenngemisch bei einer Tem-

peratur 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.

Überraschenderweise erfolgt dabei der Ringschluß an beiden Hydrazongruppen, so daß ein Benzo-bis-imidazopyrazol entsteht.

Die Essigsäure wird 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 4 Std. in einer Inertgasatmosphäre unter Rückfluß zu erhitzen.

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Beispiel

2,8-Diphenyl-benzo[1,2-c:5,4-c'] bis(1H-imidazo[1,2-b] pyrazol)

2,28 g (0,01 mol) 1,5-Dihydrazino-2,4-dinitrobenzen werden in 20 ml 35 proz. Perchlorsäure gelöst. Dazu gibt man unter Rühren 3,84 g (0,02 mol) Benzoylessigsäureethylester in 20 ml Ethanol. Der sich sofort bildende Niederschlag wird nach 1 Std. abgesaugt und aus Essigsäure umkristallisiert; orange Nadeln.

5,77 g (0,01 mol) des erhaltenen Hydrazons werden in 100 ml Essigsäure unter Zusatz von 0,1 g Platinoxid bei 20 °C hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff wird unter Inertgasatmosphäre vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat unter fortgesetztem Durchleiten von Stickstoff 4 Std. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Essigsäure bis zur beginnenden Kristallisation abdestilliert und die Reaktionsmischung abgekühlt. Der anfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet.

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

Tabelle 1 Hydrazone der allgemeinen Formel III

R^1	R^2	Ausbeute (% d.Th.)	Fp. (°C)
CH_3	C_2H_5	66	144-146 (EtOH)
C_6H_5	C_2H_5	70	180-182 (AcOH)
$C_6H_4-OC_6H_5(o)$	CH_3	50	186-188 (AcOH)

Tabelle 2 Benzo-bis-imidazopyrazole der allgemeinen Formel I

R^1	Ausbeute (% d.Th.)	Fp. (°C)
CH_3	38	Zers. > 225
C_6H_5	54	Zers. > 240
$C_6H_4-OC_6H_5(o)$	47	278-280 (AcOH)

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Benzo-bis-imidazopyrazolen durch Umsetzen von β -Ketocarbonsäureestern mit 1,5-Dihydrazino-2,4-dinitrobenzen in Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels und einer Mineralsäure und nachfolgender Isolierung des entstandenen Hydrazons, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrazon in Eisessig unter Zugabe eines Metallkatalysators oder Metallkatalysatorenngemisches bei 20-70°C und bei Normal- oder erhöhtem Druck hydriert wird, vom Katalysator abfiltriert wird, die Lösung unter 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 4 Stunden in einer Inertgasatmosphäre unter 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 Palladium/tierkohle verwendet werden.