



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **234 666 A1**

4(51) C 07 C 87/62

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 07 C / 268 972 1	(22)	01.11.84	(44)	09.04.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	Karl-Marx-Universität Leipzig, 7010 Leipzig, Goethestraße 3–5, DD
(72)	Dietz, Fritz, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Pulst, Manfred, Dr. rer. nat.; Weißenfels, Manfred, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

---

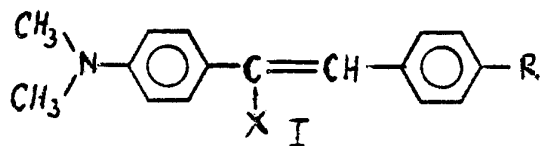
**(54) Verfahren zur Herstellung von einfachen und substituierten 4-Dimethylamino-alpha-halogenstilbenen**

---

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der organischen Synthesechemie und hat ein Verfahren zum Ziel, einfache und substituierte 4-Dimethylamino- $\alpha$ -halogenstilbene aus einfach zugänglichen Ausgangsstoffen herzustellen. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, indem aus 4-Dimethylaminobenzaldehyd und einem aromatischen Aldehyd wie Benzaldehyd, Anisaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd o. dgl. in einer Benzoinkondensation die Benzoinen hergestellt werden, diese mit Zinn und Salzsäure zu den Desoxybenzoinen reduziert werden, die unter den Bedingungen einer Vilsmeier-Reaktion mit Phosphoroxidchlorid bzw. Phosphoroxidbromid und Dimethylformamid in Chloroform nach 2 bis 4,5 Stunden bei 70 °C bis 75 °C die substituierten 4-Dimethylamino- $\alpha$ -halogenstilbene ergeben. Die Verbindungen sind farblos und ergeben bei kurzzeitiger UV-Bestrahlung intensiv gefärbte Produkte, was eine Anwendung für Informationsaufzeichnungszwecke möglich erscheinen läßt.

### Erfindungsanspruch:

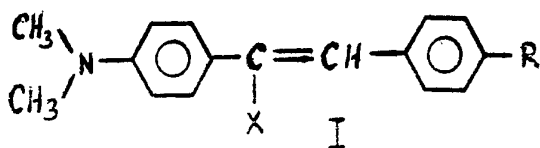
Verfahren zur Herstellung von einfachen und substituierten 4-Dimethylamino- $\alpha$ -halogenstilbenen der allgemeinen Formel I



in der R Wasserstoff, Methoxy- oder Chlorsubstituenten sein können, und X für Cl, Br steht, **gekennzeichnet dadurch**, daß p-Dimethylaminobenzaldehyd mit einem aromatischen Aldehyd wie Benzaldehyd, Anisaldehyd, p-Chlor-benzaldehyd o. dgl. in ethanolischer Lösung in Gegenwart von Kaliumcyanid einer Benzoinkondensation unterworfen werden, die gebildeten Benzoinen mit Zinn und Salzsäure zu den Desoxybenzoinen reduziert werden, und diese unter den Bedingungen einer Vilsmeier-Reaktion mit Phosphoroxidchlorid bzw. Phosphoroxidbromid und Dimethylformamid in Chloroform in 2 bis 4,5 Stunden bei 70°C bis 75°C in die substituierten 4-Dimethylamino- $\alpha$ -halogenstilbene überführt werden, die aus der Reaktionsmischung nach Hydrolyse mit Natriumacetatlösung mit Chloroform extrahiert werden und daraus als kristalline Verbindungen erhalten und durch Umkristallisieren gereinigt werden.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung substituiertes und nicht substituiertes 4-Dimethylamino- $\alpha$ -halogenstilbene der allgemeinen Formel I, in der R Wasserstoff, Methoxy- oder Chlorsubstituenten und X für Cl, Br steht:



Die Salze, z.B. Perchlorate, der Verbindungen des Typs I sind potentiell dazu geeignet, in einer photochemischen Reaktion zu dimerisieren und durch HCl-Eliminierung in farbige Produkte (Cyaninfarbstoffe) überzugehen, was diese Stoffe für Informationsaufzeichnungszwecke geeignet erscheinen läßt.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

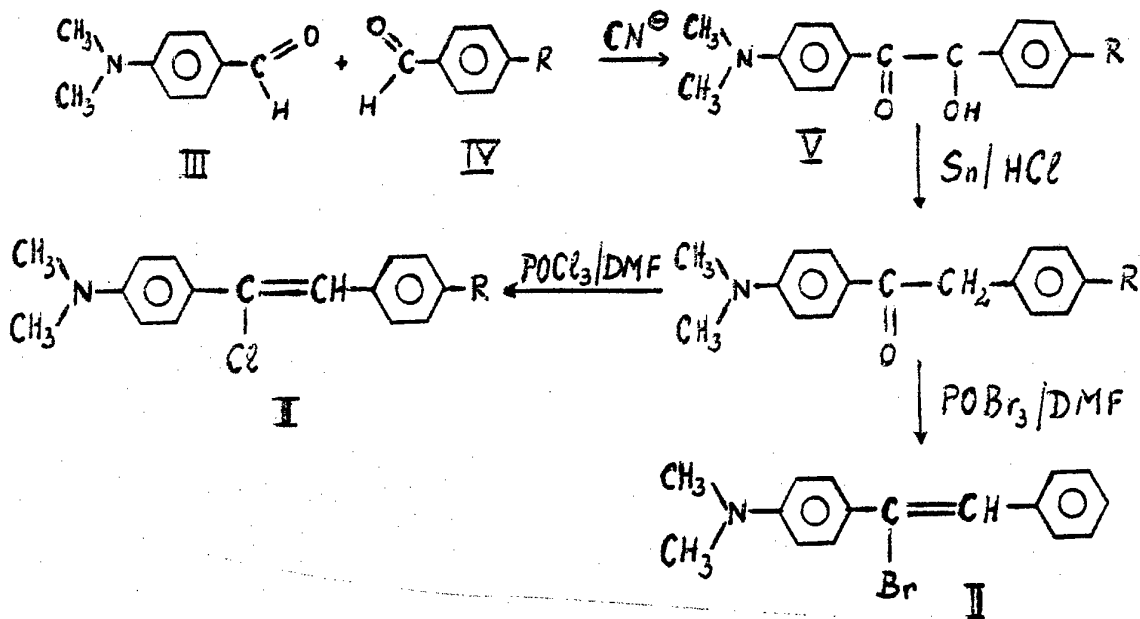
4-Dimethylamino- $\alpha$ -halogenstilbene wie 4-Dimethylamino- $\alpha$ -chlorstilbene oder 4-Dimethylamino- $\alpha$ -bromstilben sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Die üblichen Stilbensynthesen (z. B. Dehydratisierung von 1,2-Diphenylethanolen, Wittig-Reaktion) sind zur Herstellung der Verbindungen I und II nicht anwendbar, weil die entsprechenden Ausgangsstoffe nicht in der gewünschten Weise reagieren und andere denkbare Synthesemethoden (z. B. Addition von Halogenwasserstoff an 4-dimethylaminosubstituiertes Tolan, Addition von Halogen an 4-Dimethylamino-Stilben und anschließende Dehydrohalogenierung) die Darstellung einheitlicher, isomerenfreier Produkte nicht garantieren.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, 4-Dimethylamino- $\alpha$ -halogenstilbene wie 4-Dimethylamino- $\alpha$ -chlorstilbene und 4-Dimethylamino- $\alpha$ -bromstilbene wegen ihrer potentiellen Verwendungsmöglichkeit zu Informationsaufzeichnungszwecken aus einfach zugänglichen Ausgangsstoffen herzustellen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, 4-Dimethylamino- $\alpha$ -halogenstilbene wie 4-Dimethylamino- $\alpha$ -bromstilbene sowie 4-Dimethylamino- $\alpha$ -chlorstilbene aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen in technisch einfacher Weise herzustellen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man p-Dimethylaminobenzaldehyd der Formel III mit p-substituierten aromatischen Benzaldehyden der Formel IV, in der R Wasserstoff, Methoxy- oder Chlorsubstituenten bedeuten, in ethanolischer Lösung in Gegenwart von Kaliumcyanid einer Benzoinkondensation unterwirft, die gebildeten Benzoinen der Formel V mit Zinn und konzentrierter Salzsäure zu den Desoxybenzoinen der Formel VI reduziert und diese durch eine Vilsmeier-Reaktion mit Phosphoroxidchlorid (bzw. Phosphoroxidbromid im Falle der 4-Dimethylamino- $\alpha$ -bromstilbene) und Dimethylformamid in Chloroform in 2 bis 4,5 Stunden bei 70°C bis 75°C in die 4-Dimethylamino- $\alpha$ -chlorstilbene I bzw. in 4-Dimethylamino- $\alpha$ -bromstilbene II überführt. Nach Hydrolyse mit Natriumacetatlösung und Aufarbeitung der Chloroformlösung werden kristalline Verbindungen erhalten. Die Produkte werden durch Umkristallisieren aus Ethanol oder n-Hexan gereinigt.



Die dargestellten Verbindungen sind farblos und erweisen sich als lichtempfindlich; sie liefern bei kurzzeitiger UV-Bestrahlung überraschenderweise farbige Produkte. Das macht sie als potentielle Materialien für ein Informationsaufzeichnungsverfahren geeignet.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

##### Darstellung von 4-Dimethylamino- $\alpha$ -chlorstilben

250 mmol Phosphoroxidchlorid werden unter Rühren langsam in die Lösung von 350 mmol Dimethylformamid und 90 ml Chloroform getropft, wobei die Temperatur durch Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Mischung unter 10°C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch bei Raumtemperatur 1 Stunde gerührt, danach werden 100 mmol 4-Dimethylamino- $\beta$ -desoxybenzoin in 100 ml Chloroform zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden auf 70°C bis 75°C erwärmt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches wird unter Kühlung mit 400 mmol Natriumacetat in 120 ml Wasser hydrolysiert. Die Hydrolyselösung soll durch Zugabe einiger Blättchen Kaliumhydroxid nach beendeter Hydrolyse deutlich alkalisch sein. Die Reaktionslösung wird mit Chloroform extrahiert, die Extraktionslösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Produkt kann aus dem Rückstand in kristalliner Form isoliert und aus Alkohol umkristallisiert werden.

Hellgelbe Kristalle, F.: 96–98°C, Ausbeute: 61% d. Th.

##### Beispiel 2

##### Darstellung von 4-Dimethylamino- $\alpha$ -bromstilben

200 mmol Phosphoroxidbromid werden unter Rühren langsam in ein Gemisch von 275 mmol Dimethylformamid und 85 ml Chloroform getropft, wobei die Temperatur durch Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Mischung unter 10°C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch bei Raumtemperatur 1 Stunde gerührt, danach werden 60 mmol 4-Dimethylamino- $\beta$ -desoxybenzoin in 65 ml Chloroform zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden lang auf 70°C bis 75°C erwärmt, wobei eine Rotfärbung, später eine rotbraune Farbe auftritt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches wird mit 270 mmol Natriumacetat in 90 ml destilliertem Wasser hydrolysiert, die Hydrolyselösung soll durch Zugabe von einigen Blättchen Kaliumhydroxid deutlich alkalisch sein, und die zu hydrolysierende Mischung soll unter 40°C gehalten werden. Das hydrolysierte Reaktionsgemisch wird mit Chloroform extrahiert, die Extraktionslösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Aus dem Rückstand kristallisiert eine schwarze Kristallmasse, die mit Methanol gewaschen und mehrmals aus n-Hexan umkristallisiert wird. Gelbe, nadelförmige Kristalle, F.: 86–88°C, Ausbeute: 38% d. Th.

**Tabelle 1:** Reaktionszeiten, Ausbeuten und Schmelzpunkte für gemäß Beispiel 1 dargestellte unterschiedlich substituierte 4-Dimethylamino- $\alpha$ -halogenstilbene I

R	X	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)	F. (°C)
H	Cl	3	61	96–98
OCH <sub>3</sub>	Cl	2,5	19	97–99
Cl	Cl	4,5	61	146
H	Br	3	38	86–88