



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2021 207 925.3**

(22) Anmeldetag: **23.07.2021**

(43) Offenlegungstag: **26.01.2023**

(51) Int Cl.: **C07D 209/40** (2006.01)

C09B 57/00 (2006.01)

(71) Anmelder:
**Continental Reifen Deutschland GmbH, 30165
Hannover, DE**

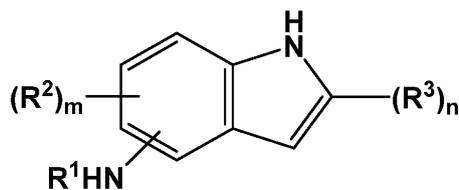
(72) Erfinder:
**Jacob, Andreas, Dr., 30419 Hannover, DE; Dauer,
David-Raphael, Dr., 30419 Hannover, DE;
Strohmeier, Julian, Dr., 30419 Hannover, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verbindung, Verfahren zu deren Herstellung sowie Verwendung der Verbindung als
Alterungsschutzmittel und/oder Ozonschutzmittel und/oder Farbstoff**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Verbindung, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung der Verbindung als Alterungsschutzmittel und/oder Ozonschutzmittel und/oder Farbstoff.

Die erfindungsgemäße Verbindung weist die folgende Formel I) auf:



wobei R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzyl- und linearen, verzweigten und cyclischen aliphatischen C₁ bis C₁₂-Resten.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Verbindung, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung der Verbindung als Alterungsschutzmittel und/oder Ozonschutzmittel und/oder Farbstoff.

[0002] Es ist bekannt, dass in Fahrzeugreifen und technischen Gummiartikeln polymere Materialien, wie insbesondere Kautschuke, eingesetzt werden.

Naturkautschuk, synthetische Polymere (wie IR, BR, SSBR, ESBR, etc.) aber auch natürliche sowie synthetische Öle, Fette und Schmiermittel unterliegen bei längerer Lagerung und vor allem in der Zielanwendung, die oft bei höheren Temperaturen abläuft, Oxidationsreaktionen, die sich nachteilig auf die ursprünglichen gewünschten Eigenschaften auswirken. Je nach Art des Polymers werden die Polymerketten, bis hin zu einer Verflüssigung des Materials, verkürzt oder es kommt zur nachträglichen Härtung des Werkstoffes.

[0003] Alterungsschutzmittel tragen daher maßgeblich zur Langlebigkeit von Fahrzeugreifen und anderen technischen Gummiartikeln bei. Bekannte Alterungsschutzmittel sind aromatische Amine, wie beispielsweise 6-PPD (N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin), IPPD (N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin) oder SPPD (N-(1-phenylethyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin).

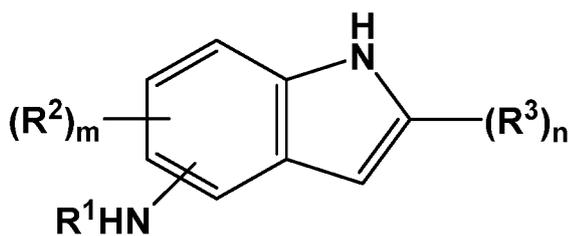
[0004] Diese Moleküle können mit Sauerstoff oder Ozon oder gebildeten Radikalen, wie Alkyl-, Alkoxy- und Alkylperoxyradikalen, reagieren und diese somit abfangen und somit die Kautschuke etc. vor weiteren Oxidationsreaktionen schützen. Nachteilig an dieser Substanzklasse ist allerdings der Verdacht, dass diese krebserregend sein könnten.

[0005] Alterungsschutzmittel, die insbesondere mit Ozon reagieren und dieses abfangen, werden auch als „Ozonschutzmittel“ oder „Antiozonant“ bezeichnet.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neuartige Verbindung bereitzustellen, die insbesondere als Alterungsschutzmittel in Fahrzeugreifen oder anderen technischen Gummiartikeln verwendet werden kann und zwar mit einem geringeren Gefahrenpotential bei hinreichender Löslichkeit in der jeweiligen Matrix, beispielsweise und insbesondere im Polymer. Hierdurch soll unter Verringerung der Gesundheitschädlichkeit ein weiterhin optimaler Schutz vor Sauerstoff und Ozon gewährleistet werden sowie die Tendenz zum Ausblühen (engl. „Blooming“) verhindert werden.

[0007] Gelöst wird die Aufgabe durch die erfindungsgemäße Verbindung gemäß Anspruch 1. Ferner wird die Aufgabe durch die Verwendung der Verbindung als Alterungsschutzmittel und/oder Ozonschutzmittel gelöst. Die Verbindung gemäß Anspruch 1 kann ferner als Farbstoff verwendet werden. Ferner wird die Aufgabe durch erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindung gelöst.

[0008] Die Verbindung gemäß Anspruch 1 weist die allgemeine Formel I) auf:



wobei R^1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzyl- und linearen, verzweigten und cyclischen aliphatischen C_1 - bis C_{12} -Resten; und

wobei R^2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen, verzweigten und cyclischen aliphatischen C_1 - bis C_{12} -Resten, sowie Aryl-Resten, Cyano-Resten, Halogen-Resten, wobei Fluor, Brom und Chlor bevorzugt sind, Ether-Resten und Thioether-Resten; und

wobei m den Wert 0 oder 1 oder 2 oder 3 annimmt, wobei die Reste R^2 im Fall von m gleich 2 oder 3 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind; und

wobei R^3 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen, verzweigten und cyclischen aliphatischen C_1 - bis C_{12} -Resten, sowie Aryl-Resten, Cyano-Resten, Halogen-Resten, wobei Fluor, Brom und Chlor bevorzugt sind, Ether-Resten und Thioether-Resten, und wobei n den Wert 0 oder 1 annimmt.

Dem Fachmann ist klar, dass im Fall von n gleich 0 (null) anstelle des R^3 ein Wasserstoffatom an das ent-

sprechende Kohlenstoffatom des Indol-Gerüsts gebunden ist. Ebenso sind im Fall von m gleich 0 oder 1 oder 2 alle übrigen freien Positionen am Benzolring des Indol-Gerüsts Wasserstoffatome.

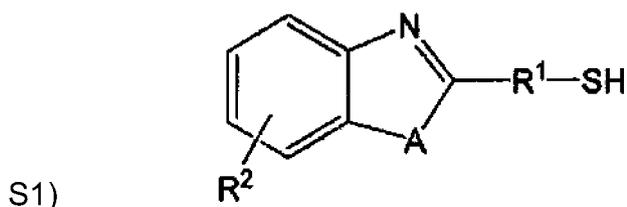
Dem Fachmann ist ebenfalls klar, dass die Darstellung der Verknüpfungen von $(R^2)_m$ und R^1HN in den Benzolring des Indol-Gerüsts bedeutet, dass diese Gruppen jeweils an jeder Stelle am Benzolring angeordnet sein können, außer natürlich nicht beide gleichzeitig an derselben Position, was schon aufgrund der Vierbindigkeit des Kohlenstoffatoms des Benzolrings ausgeschlossen wäre.

Bezeichnungen derart wie „ C_1 - bis C_{12} -Reste“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass Reste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen gemeint sind. Unabhängig davon wird „ C_1 “ auch als Bezeichnung der Position des höchstoxidierten Kohlenstoffatoms bzw. der höchsten Priorität nach der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention (CIP) verwendet. Dem Fachmann ist im jeweiligen Kontext klar, was gemeint ist.

[0009] Die erfindungsgemäße Verbindung ist ein Indol-Derivat und weist gegenüber bekannten Alterungsmitteln auf Basis von Anilin (mögliches Spaltprodukt von 6-PPD) ein geringeres Gefahrenpotential auf. Vergleicht man hierzu die Sicherheitsdatenblätter der Grundkörper Anilin bzw. Indol, so fällt auf, dass Indol im Gegensatz zu Anilin weder erbgutschädigend noch mutagen ist. Gerade bei einer technischen Anwendung wie in Fahrzeugreifen oder anderen Gummiprodukten ist dies ein entscheidender Vorteil, da durch Abrieb bzw. andere Abbauprozesse die Gummiinhaltsstoffe freigesetzt werden können. Zudem geht von den Oxidationsprodukten des 6-PPD eine besondere Gefahr für den Silberlachs aus. Es ist also anzunehmen, dass dies generell für aquatisches Leben gilt (Tian et al, Science, 2020 Z. Tian, Science, 2021, 371 (6525), 185-189).

[0010] Indol-Derivate dagegen werden in pharmazeutischen Zusammensetzungen oder Zusammensetzungen für die Hautpflege vorgeschlagen, wie in der US 20200339581 A1 bzw. JP 2004196699A offenbart.

[0011] Die JP06147585B2 offenbart Indol-Derivate der Formel S1)



wobei R^1 und R^2 in der JP06147585B2 anders als vorliegend definiert sind.

[0012] Gegenüber Indol-Derivaten aus dem Stand der Technik wie in Formel S1) dargestellt, weist die erfindungsgemäße Verbindung den Vorteil auf, dass sie keine vulkanisierbaren Gruppen (wie -SH) aufweist, die eine Anbindung an Gummi bzw. Polymere ermöglichen. Durch eine Anbindung wären die Moleküle lokal gebunden und könnten somit nicht an einer entfernten liegenden Stelle wirken, an der oxidativer Stress stattfindet. Durch eine Anbindung würden die Moleküle somit nicht ihren vollen Schutz als Alterungsmittel und/oder Ozonschutzmittel entfalten.

[0013] Von der Erfindung sind sämtliche vorteilhafte Ausgestaltungen, die sich unter anderem in den Patentansprüchen widerspiegeln, umfasst. Insbesondere sind von der Erfindung auch Ausgestaltungen umfasst, die sich durch Kombination unterschiedlicher Merkmale unterschiedlicher Abstufungen bei der Bevorzugung dieser Merkmale ergeben, sodass auch eine Kombination eines ersten als „bevorzugt“ bezeichneten Merkmals oder im Rahmen einer vorteilhaften Ausführungsform beschriebenen Merkmals mit einem weiteren als z. B. „besonders bevorzugt“ bezeichneten Merkmal von der Erfindung umfasst ist.

[0014] Bevorzugt ist n gleich 1 und R^3 ausgewählt aus aliphatischen und aromatischen Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugt ist n gleich 1 und R^3 ein cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aliphatischer oder cyclischer aromatischer Rest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. Der Rest R^3 kann somit besonders bevorzugt ein gesättigter aliphatischer oder ein ungesättigter aliphatischer oder ein aromatischer Rest sein, der cyclisch ist.

[0015] Ganz besonders bevorzugt ist R^3 ausgewählt aus Phenyl- und Cyclohexyl-Resten. Hiermit ergibt sich eine besonders vorteilhafte Löslichkeit dieser erfindungsgemäßen Verbindungen in Kautschukmischungen, insbesondere für Fahrzeugreifen und andere technische Gummiartikel.

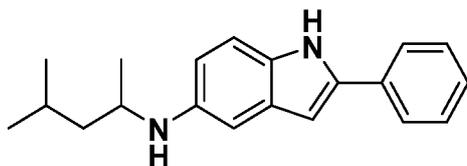
[0016] Es ist bevorzugt, dass R¹ über ein tertiäres Kohlenstoffatom an das Stickstoffatom (N) gebunden ist. Damit ist das C₁-Atom bevorzugt ein tertiäres Kohlenstoffatom. Unter dem Begriff „tertiäres Kohlenstoffatom“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Kohlenstoffatom zu verstehen, welches an nur ein Wasserstoffatom gebunden ist.

[0017] Besonders bevorzugt ist R¹ ein verzweigter oder cyclischer Alkyl-Rest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wiederum bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen. Hierbei ist bevorzugt zumindest eine Verzweigung am C₁-Atom vorhanden, also an dem an das Stickstoffatom (N) gebundene Kohlenstoffatom, womit das C₁-Atom ein tertiäres Kohlenstoffatom ist.

[0018] Ganz besonders bevorzugt ist R¹ ausgewählt aus 1,3-Dimethylbutyl- und Cyclohexyl-Resten, wiederum ganz besonders bevorzugt ist R¹ ein 1,3-Dimethylbutyl-Rest.

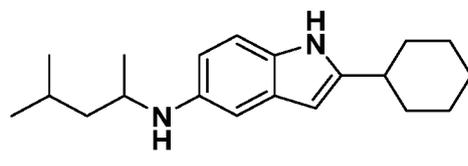
Bevorzugt ist m gleich 0 (null).

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Verbindung die Struktur gemäß Formel II) auf:



[0020] Mit der Verbindung gemäß Formel II) kann, insbesondere in Polymeren, ein optimaler Schutz vor Oxidation und somit Alterung erzielt werden. Gleichzeitig ist die Verbindung gemäß Formel II) deutlich weniger gesundheitsschädlich als z. B. 6-PPD oder andere Vertreter dieser Substanzklasse, wie einleitend aufgeführt.

[0021] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Verbindung die Struktur gemäß Formel III) auf:



[0022] Mit der Verbindung gemäß Formel III) kann, insbesondere in Polymeren, sogar eine weitere Verbesserung des Schutzes vor Oxidation und somit Alterung erzielt werden. Gleichzeitig ist die Verbindung gemäß Formel III) deutlich weniger gesundheitsschädlich als z. B. 6-PPD oder andere Vertreter dieser Substanzklasse, wie einleitend aufgeführt.

Im Vergleich zu 6-PPD ist die Verbindung gemäß Formel III) somit ein besseres und gleichzeitig gesundheits- und umweltfreundlicheres Alterungsschutzmittel.

[0023] Die erfindungsgemäße Verbindung gemäß Formel I) bzw. Formel II) und Formel III) bzw. sämtlicher obiger Ausführungen ist besonders als Alterungsschutzmittel und/oder Ozonschutzmittel in Fahrzeugreifen und/oder technischen Gummiartikeln, wie insbesondere einer Luftfeder, eines Balgs, Förderbands, Gurtes, Riemens, Schlauchs, Gummibands, Profils, einer Dichtung, einer Membran, taktilen Sensoren für medizinische Anwendungen oder Roboteranwendungen, oder einer Schuhsohle oder Teilen davon, und/oder Ölen und/oder Schmierstoffen geeignet.

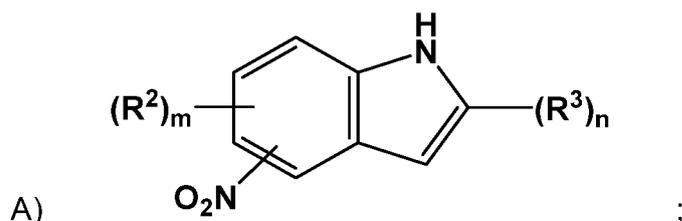
[0024] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung als Alterungsschutzmittel und/oder Ozonschutzmittel in Fahrzeugreifen und/oder technischen Gummiartikeln, wie insbesondere einer Luftfeder, eines Balgs, Förderbands, Gurtes, Riemens, Schlauchs, Gummibands, Profils, einer Dichtung, einer Membran, taktilen Sensoren für medizinische Anwendungen oder Roboteranwendungen, oder einer Schuhsohle oder Teilen davon, und/oder Ölen und/oder Schmierstoffen.

[0025] Zur Verwendung der Verbindung gemäß Formel I) bzw. Formel II) und Formel III) bzw. sämtlicher obiger Ausführungen in den genannten Artikeln oder Stoffen wird diese in einer Zusammensetzung verwendet und in dieser eingemischt verwendet. Bei Fahrzeugreifen oder anderen technischen Gummiartikeln ist dies insbesondere eine Kautschukmischung.

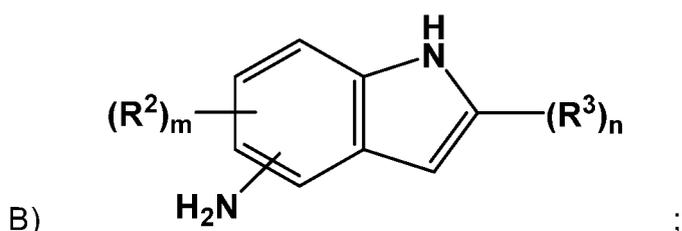
[0026] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindung gemäß Formel I) bzw. Formel II) und Formel III) bzw. sämtlicher obiger Ausführungen als Farbstoff in Fasern und/oder Polymeren und/oder Papier und/oder in (Streich-)Farben und Lacken.

[0027] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung gemäß Formel I), welches die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

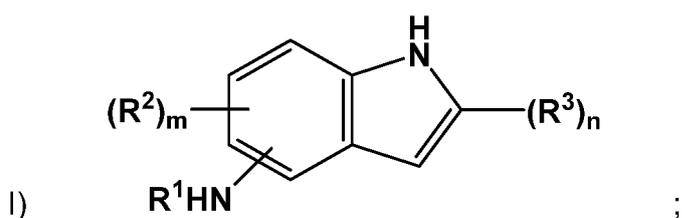
a) Bereitstellung der Verbindung gemäß Formel A)



b) optional Umsetzung der Verbindung gemäß Formel A) mit Wasserstoff zu der Verbindung gemäß Formel B)

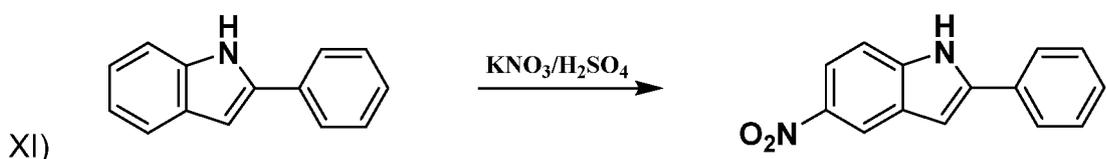


c) Umsetzung der Verbindung gemäß Formel A) oder Formel B) mit Wasserstoff oder einem Hydrierungsreagenz, insbesondere einem Hydrid, und einem Keton oder Aldehyd ($R^1=O$), bevorzugt Keton, insbesondere und bevorzugt Methylisobutylketon, zu der Verbindung gemäß Formel I)



[0028] Für die Reste R^1 , R^2 , R^3 sowie n und m gelten sämtliche obige Ausführungen. Auch hier ist bevorzugt n gleich 1 und bevorzugt m gleich null.

[0029] Beispielsweise und bevorzugt handelt es sich bei der in Schritt a) bereitgestellten Verbindung um 2-Phenyl-5-nitro-1 H-indol. Diese wird bevorzugt wie in EP 1571142 beschrieben und kurz im Reaktionsschema gemäß Formel XI) dargestellt - aus 2-Phenyl-1 H-indol synthetisiert:



wobei KNO_3 bekanntermaßen für Kaliumnitrat und H_2SO_4 für Schwefelsäure stehen.
Die Verbindung 2-Phenyl-1H-indol ist kommerziell erhältlich.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Schritt b) durchgeführt. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung mit Wasserstoff in Schritt b) unter Verwendung eines Hydrierungskatalysators und bevorzugt bei Raumtemperatur, wobei zuvor Wasserstoff bevorzugt mit einem Druck von 1,3 bis 1,6 bar, insbesondere zum Beispiel 1,5 bar, aufgedrückt wird und anschließend für 1 bis 20 Stunden, bevorzugt 8 bis 13 Stunden, insbesondere zum Beispiel 12 Stunden, gerührt wird.

Die Umsetzung mit Wasserstoff in Schritt b) kann in einem für die vergleichsweise hohen Drücke geeigneten Behälter, wie insbesondere einem Autoklaven oder einem anderem Druckreaktor erfolgen. Alternativ kann der Wasserstoff auch über einen Ballon über dem Reaktionskolben bereitgestellt werden.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Schritt b) in einem für die vergleichsweise hohen Drücke geeigneten Behälter, wie insbesondere einem Autoklaven oder einem anderem Druckreaktor.

[0031] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Verbindung gemäß Formel A) direkt gemäß Schritt c) mit Wasserstoff (H_2) oder einem Hydrierungsreagenz, insbesondere einem Hydrid, und einem Keton oder Aldehyd ($\text{R}^1=\text{O}$), bevorzugt Keton, insbesondere und bevorzugt Methylisobutylketon, zu der Verbindung gemäß Formel I) umgesetzt. Hierbei wird im Fall von Wasserstoff besonders bevorzugt Platin (Pt) als Katalysator verwendet, und zwar bevorzugt auf Kohle (Pt/C), s. auch Ausführungen unten.

[0032] Unter „Hydrierungsreagenz“ wird eine Verbindung verstanden, die eine Hydrierung ermöglicht. Hierzu zählen wie dem Fachmann bekannt Hydride, insbesondere Metallhydride.

Ein geeignetes Hydrid ist z. B. Natriumborhydrid.

Wasserstoff wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht zusätzlich unter „Hydrierungsreagenz“ gelistet, da es explizit als Alternative genannt ist. Natürlich sind dennoch sämtliche Reagenzien unter „Hydrierungsreagenz“ umfasst, die in situ Wasserstoff bilden, welches die Hydrierung bewirkt.

[0033] Für den Fall, dass R^1 ein Cyclohexyl-Rest ist, wird als umzusetzendes Keton (Keton-Derivat von R^1) Cyclohexanon verwendet. Hierbei kann die Umsetzung in Schritt c) statt mit Wasserstoff mit einem Hydrierungsreagenz, also insbesondere einem Hydrid wie z.B. Natriumborhydrid, NaBH_4 erfolgen. Als Lösungsmittel wird beispielsweise und bevorzugt Essigsäure verwendet.

[0034] Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Schritt c) mit Wasserstoff und dem Keton oder Aldehyd, bevorzugt Keton, unter Verwendung eines Hydrierungskatalysators und bevorzugt bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C, insbesondere zum Beispiel 60 °C. Bevorzugt wird Wasserstoff mit einem Druck von 15 bis 25 bar, insbesondere zum Beispiel 20 bar, aufgedrückt und bevorzugt anschließend für 1 bis 20 Stunden, bevorzugt 8 bis 13 Stunden, insbesondere zum Beispiel 10 Stunden, gerührt.

Bei dem Keton in Schritt c) handelt es sich um das Keton-Derivat des späteren Restes R^1 ; Bei einem Aldehyd entsprechend um das Aldehyd-Derivat.

Der Einfachheit halber wird verkürzt die Formel $\text{R}^1=\text{O}$ für das Aldehyd oder Keton verwendet, da der Rest R^1 der Teil ist, der nach der Reaktion mit dem Aldehyd oder Keton am Stickstoffatom verbleibt.

Bevorzugt wird hierbei das Keton Methylisobutylketon verwendet.

[0035] Bevorzugt erfolgt die Umsetzung mit Wasserstoff in Schritt c) in einem für die vergleichsweise hohen Drücke geeigneten Behälter, wie insbesondere einem Autoklaven oder einem anderem Druckreaktor.

[0036] Das Lösungsmittel in Schritt c) kann entweder das Keton oder Aldehyd sein, wenn dieses in flüssiger Form vorliegt, oder ein inertes Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol sein, insbesondere wenn das Keton oder Aldehyd in fester Form vorliegt. Im letzteren Fall wird das Keton oder Aldehyd nur in stöchiometrischen Mengen als Reaktant eingesetzt.

Bevorzugt wird ein Keton oder Aldehyd, besonders bevorzugt Keton, in flüssiger Form als Lösungsmittel verwendet. Hierdurch kann auf eine zusätzliche Substanz, wie Toluol oder Xylol, verzichtet werden.

[0037] Bevorzugt wird in den Verfahrensschritten, in denen eine Umsetzung mit Wasserstoff erfolgt, ein geeigneter Katalysator, im Rahmen der vorliegenden Erfindung als „Hydrierungskatalysator“ bezeichnet, verwendet.

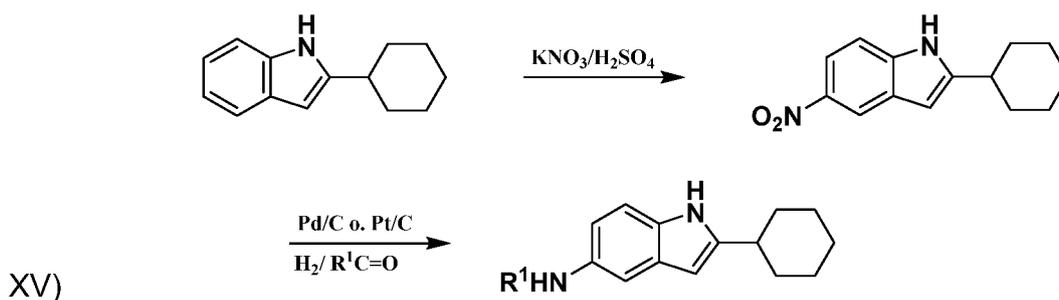
[0038] Bevorzugt ist der Hydrierungskatalysator ein Edelmetallkatalysator, wie insbesondere Palladium (Pd) oder Platin (Pt). Bevorzugt wird das Edelmetall auf Kohle (C) eingesetzt, wie Palladium auf Kohle (Pd/C).

Ferner können auch andere bekannte Katalysatoren, wie Raney-Nickel oder Kupferchromit verwendet werden.

[0039] Bevorzugt ist bei dem oben genannten Verfahren der Rest R^3 ein Phenylrest.

[0040] Gemäß bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung werden in Schritt c) eine Temperatur von 100 °C oder höher, besonders bevorzugt 120 °C oder höher, insbesondere 120 °C bis 200 °C, beispielsweise 120 °C und/oder ein Wasserstoffdruck von größer als 25 bar, beispielsweise 40 bar, eingestellt. Hierbei entsteht als weitere Verbindung die Verbindung gemäß Formel III), welche besonders vorteilhafte Eigenschaften als Alterungsschutzmittel aufweist.

[0041] Eine alternative Darstellungsrouten für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I) mit der Variante, dass R^3 ein aliphatischer Rest, insbesondere und bevorzugt ein Cyclohexyl-Rest ist, zeigt das Schema gemäß Formel XV) am Beispiel von R^3 gleich Cyclohexyl (und somit n gleich 1):



2-Cyclohexyl-1-indole und dessen Herstellung ist bekannt, s. Zhou et al, Synthesis 2017, 49(16), 3662-3669. Dieses wird nitriert und anschließend einer reduktiven Alkylierung unterworfen, wobei bevorzugt ebenfalls das Keton oder Aldehyd, besonders bevorzugt Keton, von R^1 , bevorzugt Methylisobutylketon, verwendet wird. Ferner wird ebenfalls bevorzugt ein Wasserstoffdruck von 15 bis 25 bar, insbesondere und beispielsweise 20 bar eingestellt. Der Fachmann nimmt ggf. eine Anpassung des Drucks zu ggf. höherem Druck als 25 bar vor.

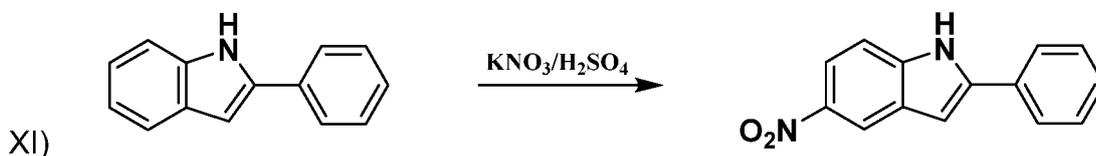
Auch diese Reaktion findet bevorzugt in einem Autoklaven oder in einem anderen Druckreaktor statt.

Die dargestellte Route zeigt somit ein alternatives Herstellungsverfahren der Verbindung gemäß Formel III).

[0042] Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

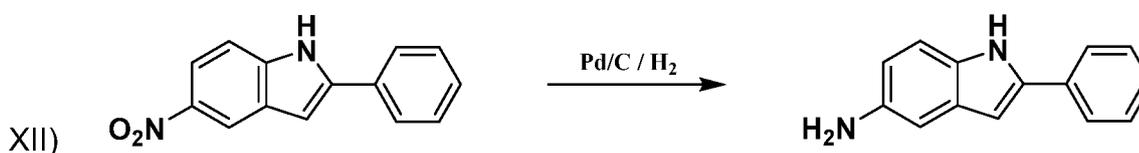
[0043] Die Verbindung gemäß Formel II) als bevorzugte Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel I) wurde auf folgende Weise hergestellt:

[0044] Zunächst wurde die Substanz 2-Phenyl-5-nitro-1H-indol - wie in EP 1571142 beschrieben und kurz im Reaktionsschema gemäß Formel XI) dargestellt - synthetisiert:



wobei KNO_3 bekanntermaßen für Kaliumnitrat und H_2SO_4 für Schwefelsäure steht.

[0045] Anschließend wurde hieraus wie folgendermaßen dargestellt 2-Phenyl-5-amino-1H-indol synthetisiert:



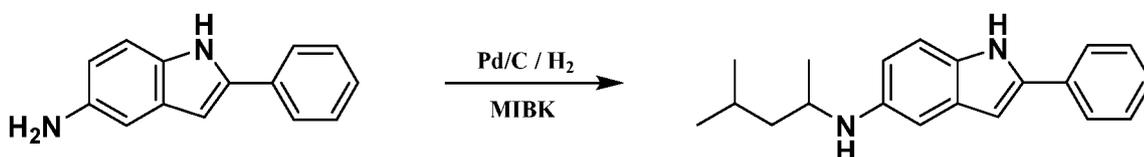
[0046] In einen Edelstahlautoklaven, der mit einem Tefloninliner bestückt wurde, wurden 1.50 g (6.30 mmol, 1 Äq) 2-Phenyl-5-nitro-1H-indol, 0.53 g Palladium auf Kohle (Pd/C) (5%) (0.4 g auf 4.67 mmol Substrat) und 20.0 mL trockenes Ethanol eingewogen. Anschließend wurden 1.5 bar Wasserstoff (H₂) aufgedrückt und bei Raumtemperatur (RT) für 12 Stunden rühren gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der überschüssige Wasserstoff abgelassen und die Suspension über Celite® filtriert sowie mit Ethanol nachgewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt und mit wenig Dichlormethan (DCM) aufgeschlämmt. Der Feststoff wurde filtriert, mit wenig DCM nachgewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein gräulicher bis hellbrauner Feststoff erhalten; Ausbeute 0.75 g (57 % d. Th.).

[0047] ¹H-NMR (engl. „nuclear magnetic resonance“) (500 MHz, DMSO-d₆) δ = 11.02 (s, 1H), 7.79 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.42 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.26 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 6.67 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.62 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 4.47 (s, 2H).

[0048] ESI-MS (Elektrosprayionisation Massenspektrometrie) [M+H]⁺ = 209.

[0049] Anschließend wurde hieraus wie folgendermaßen in Formel XIII) dargestellt die Zielverbindung 2-Phenyl-5-(1,3-Dimethylbutylamino)-1H-indol (Verbindung gemäß Formel II) synthetisiert:

XIII)



[0050] In einen Edelstahlautoklaven, der mit einem Tefloninliner bestückt wurde, wurden 0.35 g (2.34 mmol, 1 Äq) 2-Phenyl-5-amino-1H-indol, 0.18 g Palladium auf Kohle (5%) (0.4 g auf 4.67 mmol Substrat) und 20.0 mL Methylisobutylketon (MIBK) eingewogen. Anschließend wurde 20 bar Wasserstoff aufgedrückt und bei 60°C für 10 Stunden rühren gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der überschüssige Wasserstoff abgelassen und die Suspension über Celite® filtriert sowie mit Ethanol nachgewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt und im Vakuum getrocknet. Es wurde eine Reinheit von 98% erzielt. Bei nicht ausreichender Reinheit kann die Substanz durch Kristallisation aus Cyclohexan (bevorzugt) oder an Kieselgel (Cyclohexan/EE (Essigester) 10:1) aufgereinigt werden. Gräulicher bis violetter Feststoff; Ausbeute 0.42 g (85 % d. Th.) nach Säulenchromatographie bzw. 0.48 g (98 % d. Th.) ohne Aufarbeitung.

[0051] ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ = 11.03 (s, 1H), 7.79 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.42 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.26 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.65 (d, J = 1.3 Hz, 1H), 6.60 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 6.54 (dd, J = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 4.56 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 3.44 (dq, J = 8.6, 6.4 Hz, 1H), 1.78 (dp, J = 13.5, 6.7 Hz, 1H), 1.49 (dt, J = 13.8, 7.0 Hz, 1H), 1.22 (dt, J = 13.5, 6.9 Hz, 1H), 1.10 (d, J = 6.1 Hz, 3H), 0.94 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 0.89 (d, J = 6.6 Hz, 3H).

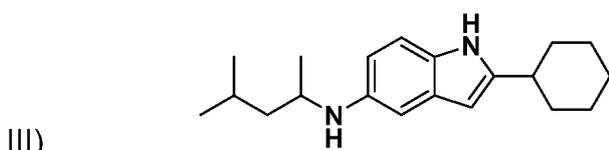
[0052] ¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ = 142.6, 137.4, 133.2, 131.1, 130.0, 129.2, 127.3, 125.0, 113.0, 112.1, 100.9, 98.2, 46.9, 46.7, 25.1, 23.4, 23.1, 21.3.

ESI-MS [M+H]⁺ = 293.

Schmelzpunkt: 125°C.

[0053] Bei Temperaturen von 100 °C oder höher, insbesondere 120 °C oder höher, insbesondere 120 °C bis 200 °C, beispielsweise 120 °C, entsteht insbesondere die ebenfalls erfindungsgemäße Verbindung gemäß Formel III) als Hydrierungsprodukt, die sich durch Säulenchromatographie abtrennen lässt.

Es handelt sich hierbei um 2-Cyclohexyl-5-(1,3-Dimethylbutylamino)-1H-indol:



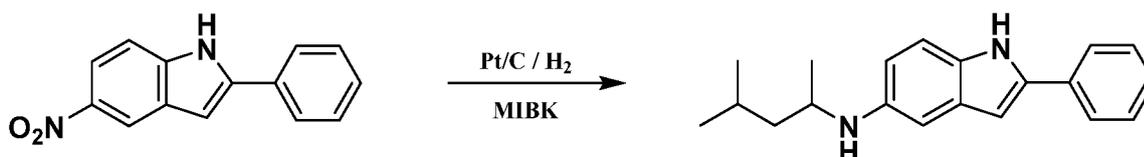
III)

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ = 10.33 (s, 1H), 6.98 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.52 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 6.40 (dd, J = 8.4, 2.1 Hz, 1H), 5.85 (s, 1H), 4.34 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 3.43 - 3.36 (m, 1H), 2.67 - 2.57 (m, 1H), 2.02 - 1.95 (m, 2H), 1.82 - 1.66 (m, 4H), 1.49 - 1.14 (m, 7H), 1.06 (d, J = 6.2 Hz, 3H), 0.91 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 0.87 (d, J = 6.6 Hz, 3H).

[0054] ¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ = 145.38, 142.01, 129.69, 129.45, 111.36, 110.85, 101.47, 95.68, 47.12, 46.72, 37.33, 33.05, 26.36, 26.23, 25.06, 23.37, 23.06, 21.29.
ESI-MS [M+H]⁺ = 299.

[0055] Alternativ konnte die erfindungsgemäße Verbindung gemäß Formel II) als Ausführungsform der Verbindung gemäß Formel I) auf folgende Weise - wie in Formel XIV) dargestellt direkt aus 2-Phenyl-5-nitro-1H-indol synthetisiert werden:

XIV)



[0056] In einen Edelstahlautoklaven, der mit einem Tefloninliner bestückt wurde, wurden 0.50 g (2.01 mmol, 1 Äq) 2-Phenyl-5-nitro-1H-indol, 0.17 g Platin auf Kohle (Pt/C) (5%) (0.4 g auf 4.67 mmol Substrat) und 20.0 mL Methylisobutylketon eingewogen. Anschließend wurde 20 bar Wasserstoff aufgedrückt und bei 60°C für 10 Stunden rühren gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde der überschüssige Wasserstoff abgeblasen und die Suspension über Celite® filtriert sowie mit Ethanol nachgewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt und im Vakuum getrocknet. Gräulicher bis violetter Feststoff; Ausbeute 0.57 g (92 % d. Th.).

[0057] ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ = 11.03 (s, 1H), 7.79 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.42 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.26 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.65 (d, J = 1.3 Hz, 1H), 6.60 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 6.54 (dd, J = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 4.56 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 3.44 (dq, J = 8.6, 6.4 Hz, 1H), 1.78 (dp, J = 13.5, 6.7 Hz, 1H), 1.49 (dt, J = 13.8, 7.0 Hz, 1H), 1.22 (dt, J = 13.5, 6.9 Hz, 1H), 1.10 (d, J = 6.1 Hz, 3H), 0.94 (d, J = 6.7 Hz, 3H), 0.89 (d, J = 6.6 Hz, 3H).

[0058] ¹³C-NMR (126 MHz, DMSO-d₆) δ = 142.6, 137.4, 133.2, 131.1, 130.0, 129.2, 127.3, 125.0, 113.0, 112.1, 100.9, 98.2, 46.9, 46.7, 25.1, 23.4, 23.1, 21.3.
ESI-MS [M+H]⁺ = 293.

Messung der Oxidations-Induktions-Zeit (OIT, engl. „oxidation induction time“)

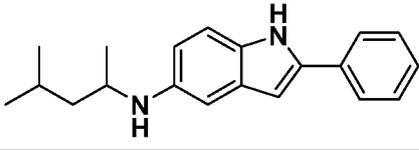
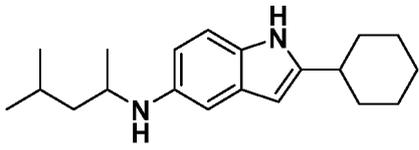
[0059] Die Verbindungen gemäß Formel II) und III) wurden durch Messung der Oxidations-Induktions-Zeit unter Laborbedingungen auf ihre potenzielle Schutzwirkung als Alterungsschutzmittel untersucht.

[0060] Hierzu wurden die Verbindungen gemäß Formel II) und III) sowie 6-PPD jeweils zusammen mit einem Polymer (flüssiges synthetisches Polyisopren (IR), LIR-50, Fa. Kuraray, Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung M_w = 54.000 g/mol, Glasübergangstemperatur T_g = -63°C) bei konstanter Temperatur (180°C) erhitzt bis Oxidation eintrat (Starttemperatur 35 °C, Aufheizen auf 170°C mit einer Heizrate von 20 K/min (Kelvin pro Minute), Aufheizen auf 180°C mit einer Heizrate von 1 K/min; Spülgas: Stickstoff (N₂) mit einem Volumenstrom von 50 mL/min). Die Probe wurde 5 Minuten bei 180°C isotherm unter N₂-Atmosphäre gehalten und anschließend wurde auf O₂-Atmosphäre (mit einem Volumenstrom von 50 mL/min) umgestellt. Die Oxidation wurde über einen Peak mittels DSC (dynamische Differenzkalorimetrie; engl. „differential scanning calorimetry“) ermittelt.

[0061] Gemessen wurde die Zeit in Minuten bis zur Oxidation.

Die Ergebnisse sind im Vergleich zu dem bekannten Alterungsschutzmittel 6-PPD in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Substanz	[min]
6-PPD	116±10
II) 	105±10
III) 	205±10

[0062] Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit von \pm (Plusminus) 10 Minuten zeigt sich, dass die Verbindung gemäß Formel II) ein adäquater Ersatz für die gesundheitsschädlichere Verbindung 6-PPD ist. Mit der Verbindung gemäß Formel III) wird sogar eine deutlich bessere Schutzwirkung erzielt, da es länger dauert, bis das Polymer durch Sauerstoff zersetzt wird.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

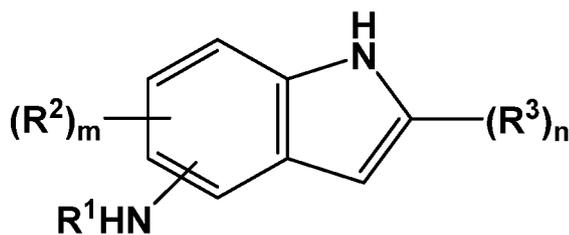
Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 20200339581 A1 [0010]
- JP 2004196699 [0010]
- JP 06147585 B2 [0011]
- EP 1571142 [0029, 0044]

Patentansprüche

1. Verbindung gemäß Formel I):



wobei R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzyl- und linearen, verzweigten und cyclischen aliphatischen C₁- bis C₁₂-Resten; und wobei R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen, verzweigten und cyclischen aliphatischen C₁- bis C₁₂-Resten, sowie Aryl-Resten, Cyano-Resten, Halogen-Resten, wobei Fluor, Brom und Chlor bevorzugt sind, Ether-Resten und Thioether-Resten; und wobei m den Wert 0 oder 1 oder 2 oder 3 annimmt, wobei die Reste R² im Fall von m gleich 2 oder 3 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind; und wobei R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen, verzweigten und cyclischen aliphatischen C₁- bis C₁₂-Resten, sowie Aryl-Resten, Cyano-Resten, Halogen-Resten, wobei Fluor, Brom und Chlor bevorzugt sind, Ether-Resten und Thioether-Resten, und wobei n den Wert 0 oder 1 annimmt.

2. Verbindung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass n gleich 1 ist und R³ ausgewählt ist aus aliphatischen und aromatischen Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass n gleich 1 ist und R³ ein cyclischer, gesättigter oder ungesättigter, aliphatischer oder cyclischer aromatischer Rest mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

4. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass R¹ über ein tertiäres Kohlenstoffatom an das Stickstoffatom (N) gebunden ist.

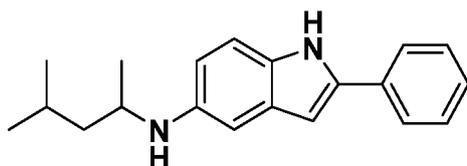
5. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass R¹ ein verzweigter Alkyl-Rest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, ist.

6. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass R¹ ausgewählt ist aus 1,3-Dimethylbutyl- und Cyclohexyl-Resten, wobei R¹ bevorzugt ein 1,3-Dimethylbutyl-Rest ist.

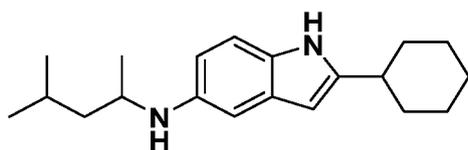
7. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass m gleich 0 (null) ist.

8. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass R³ ausgewählt ist aus Phenyl- und Cyclohexyl-Resten.

9. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie die Struktur gemäß Formel II) aufweist:



10. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie die Struktur gemäß Formel III) aufweist:



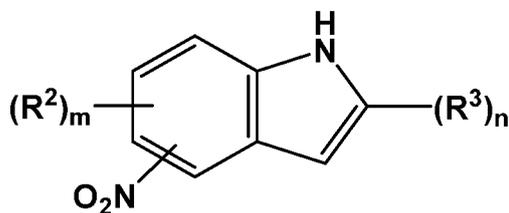
III)

11. Verwendung der Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Alterungsschutzmittel und/oder Ozonschutzmittel, insbesondere in Fahrzeugreifen oder technischen Gummiartikeln, wie insbesondere einer Luftfeder, eines Balgs, Förderbands, Gurtes, Riemens, Schlauchs, Gummibands, Profils, einer Dichtung, einer Membran, taktilen Sensoren für medizinische Anwendungen oder Roboteranwendungen, oder einer Schuhsohle oder Teilen davon, und/oder Ölen und/oder Schmierstoffen.

12. Verwendung der Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Farbstoff in Fasern und/oder Polymeren und/oder Papier und/oder in (Streich-) Farben und Lacken.

13. Verfahren zur Herstellung der Verbindung gemäß Formel I), welches die folgenden Verfahrensschritte umfasst:

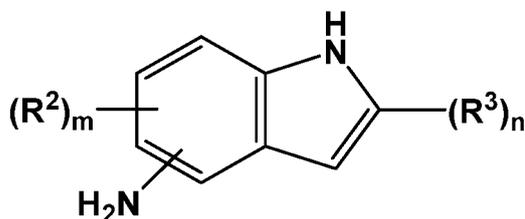
a) Bereitstellung der Verbindung gemäß Formel A)



A)

;

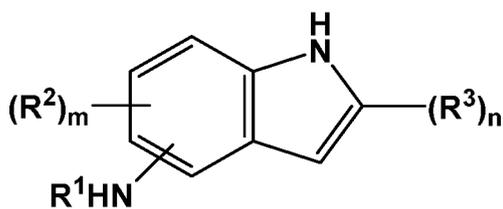
b) optional Umsetzung der Verbindung gemäß Formel A) mit Wasserstoff zu der Verbindung gemäß Formel B)



B)

;

c) Umsetzung der Verbindung gemäß Formel A) oder Formel B) mit Wasserstoff oder einem Hydrierungsreagenz und einem Keton oder Aldehyd, bevorzugt Keton, zu der Verbindung gemäß Formel I)



I)

,

wobei R¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzyl- und linearen, verzweigten und cyclischen aliphatischen C₁- bis C₁₂-Resten; und wobei R² ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen, verzweigten und cyclischen aliphatischen C₁- bis C₁₂-Resten, sowie Aryl-Resten, Cyano-Resten, Halogen-Resten, wobei Fluor, Brom und Chlor bevorzugt sind, Ether-Resten und Thioether-Resten; und wobei m den Wert 0 oder 1 oder 2 oder 3 annimmt, wobei die Reste R² im Fall von m gleich 2 oder 3 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind; und wobei R³ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen, verzweigten und cyclischen aliphatischen

C₁- bis C₁₂-Resten, sowie Aryl-Resten, Cyano-Resten, Halogen-Resten, wobei Fluor, Brom und Chlor bevorzugt sind, Ether-Resten und Thioether-Resten, und wobei n den Wert 0 oder 1 annimmt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung in Schritt c) mit Wasserstoff und dem Aldehyd oder Keton, bevorzugt Keton, unter Verwendung eines Hydrierungskatalysators und bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C erfolgt und Wasserstoff mit einem Druck von 15 bis 25 bar aufgedrückt wird und die Reaktion in einem Autoklaven oder in einem anderen Druckreaktor stattfindet.

Es folgen keine Zeichnungen