

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 144 409

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int.Cl.<sup>3</sup>

(11) 144 409 (44) 15.10.80 3(51) C 07 D 239/26  
C 09 K 3/34  
(21) WP C 07 D / 215 058 (22) 20.08.79

- 
- (71) siehe (72)
- (72) Zaschke, Horst, Dr.sc. Dipl.-Chem.; Demus, Dietrich,  
Dr.sc. Dipl.-Chem., DD
- (73) siehe (72)
- (74) Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg, BfN/S,  
4020 Halle, Domplatz 4

- 
- (54) Verfahren zur Herstellung von  
5-Alkyl-2-[4-acyloxy-phenyl]-pyrimidinen

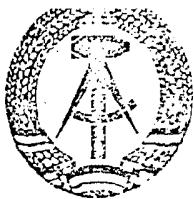
---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 5-Alkyl-2-[4-acyloxy-phenyl]-pyrimidinen. Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer kristallin-flüssiger Substanzen. Es wurde gefunden, daß kristallin-flüssige 5-Alkyl-2-[4-acyloxy-phenyl]-pyrimidine der allgemeinen Formel hergestellt werden können durch Umsetzen von 4-Hydroxy-benzamidinhydrochlorid mit  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -dimethylamino-acrolein zu 5-Alkyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-pyrimidin sowie anschließende Veresterung mit einem reaktionsfähigen Säurederivat, vorzugsweise Säurechlorid. - Formel -

8 Seiten

100 100 100

AEP 857



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 144 409

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int.Cl.<sup>3</sup>

(11) 144 409 (44) 15.10.80 3(51) C 07 D 239/26  
C 09 K 3/34

(21) WP C 07 D / 215 058 (22) 20.08.79

---

(71) siehe (72)

(72) Zaschke, Horst, Dr.sc. Dipl.-Chem.; Demus, Dietrich,  
Dr.sc. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg, BfN/S,  
4020 Halle, Domplatz 4

---

(54) Verfahren zur Herstellung von  
5-Alkyl-2-[4-acyloxy-phenyl]-pyrimidinen

---

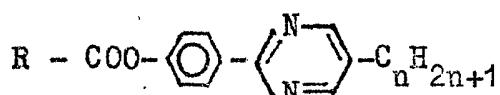
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 5-Alkyl-2-[4-acyloxy-phenyl]-pyrimidinen. Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung neuer kristallin-flüssige Substanzen. Es wurde gefunden, daß kristallin-flüssige 5-Alkyl-2-[4-acyloxy-phenyl]-pyrimidine der allgemeinen Formel hergestellt werden können durch Umsetzen von 4-Hydroxy-benzamidinhydrochlorid mit  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -dimethylamino-acrolein zu 5-Alkyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-pyrimidin sowie anschließende Veresterung mit einem reaktionsfähigen Säurederivat, vorzugsweise Säurechlorid. - Formel -

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von neuen kristallin-flüssigen 5-Alkyl-2-4-acyloxy-phenyl-pyrimidinen.

5 Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß kristallin-flüssige 5-Alkyl-2-4-acyloxy-phenyl-pyrimidine der allgemeinen Formel



wobei  $R = R^1 - \text{C}_6\text{H}_4 -$ ,  $- \text{C}_6\text{H}_4 - N C_{n+2n+1}$

10  $R^1 = C_{n+2n+1} \text{H}_2, C_{n+2n+1} \text{O}, C_{n+2n+1} \text{OCOO}, C_{n+2n+1} \text{COO};$

$C_{n+2n+1} \text{S}, F, Cl, Br, NO_2, CN, CF_3$

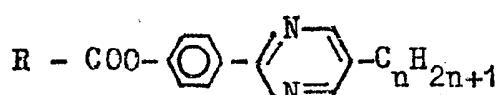
mit  $n = 1$  bis 10 bedeuten, hergestellt werden können durch Umsetzen von 4-Hydroxy-benzamidin-hydrochlorid 1 mit  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -dimethylamino-acrolein 2 bei höherer Temperatur in Gegenwart von Natriummethylat zu 5-Alkyl-2-4-hydroxy-phenyl-pyrimidin 3 sowie anschließende Veresterung mit einem reaktionsfähigen Säurederivat, vorzugsweise einem Säurechlorid, nach dem allgemeinen Schema:

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung von neuen kristallin-flüssigen 5-Alkyl-2-[-4-acyloxy-phenyl]-pyrimidinen.

5 Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß kristallin-flüssige 5-Alkyl-2-[-4-acyloxy-phenyl]-pyrimidine der allgemeinen Formel



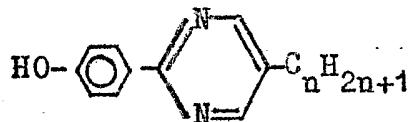
wobei  $R = R^1 - \text{C}_6\text{H}_4 -$ ,  $- \text{C}_6\text{H}_4 - N\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

10  $R^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}^0, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}OCOO, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}COO;$

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}S, F, Cl, Br, NO_2, CN, CF_3$

mit  $n = 1$  bis 10 bedeuten, hergestellt werden können durch Umsetzen von 4-Hydroxy-benzamidin-hydrochlorid 1 mit  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -dimethylamino-acrolein 2

15 bei höherer Temperatur in Gegenwart von Natriummethylat zu 5-Alkyl-2-[-4-hydroxy-phenyl]-pyrimidin 3 sowie anschließende Veresterung mit einem reaktionsfähigen Säurederivat, vorzugsweise einem Säurechlorid, nach dem allgemeinen Schema:

Tabelle 1

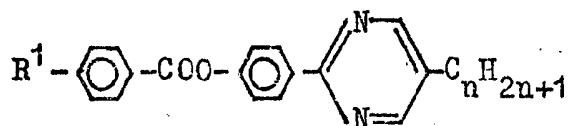
n	Ausbeute %	F °C
5	89	131
	95	95
	93	88
	96	79

Beispiel 2

Herstellung der 5-n-Alkyl-2-[4-(4-subst-benzoyloxy)-phenyl]-pyrimidine (R = R<sup>1</sup>--)

Zu einer Natriummethylatlösung von 0,23 g (0,01 Atome) Natrium in 30 ml abs. Methanol werden unter Rühren 0,01 Mol  $\underline{\text{Z}}$  und 0,02 Mol substituiertes Benzoylchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und über Nacht stehen gelassen. Nach Zugabe von Wasser wird ausgeäthert, der Ätherextrakt gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Aktivkohle behandelt und danach zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird aus n-Hexan mehrmals umkristallisiert bzw. an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (Aktivitätsstufe 1) mit Äther oder Methylenechlorid chromatographiert und nach Entfernen des Lösungsmittels aus n-Hexan kristallisiert.

Tabelle 2



	R <sup>1</sup>	n	Ausb. %	K	N	I
5	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	5	73	• 57	• 157	•
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	6	70	• 43	• 147	•
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	7	95	• 64	• 150	•
	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -	8	78	• 75,5	• 142,5	•
10	CH <sub>3</sub> O-	6	90	• 116	• 196,5	•
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O-	6	81	• 103	• 187	•
	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O-	6	86	• 72,5	• 166	•
15	CH <sub>3</sub> -	6	81	• 99	• 165	•
	Br-	6	90	• 120	• 181	•
	Cl-	6	88	• 118	• 182	•
	F-	6	75	• 116,5	• 149	•
	CH <sub>3</sub> S-	6	68	• 110	• 141	•
	CH <sub>3</sub> COO-	6	65	• 83	• 195	•
	CH <sub>3</sub> OCOO-	6	55	• 88	• 200 S N	•
	CF <sub>3</sub>	6	68	• 102	• 151.160,5	•
20	NO <sub>2</sub>	7	78	• 147	• 223.229	•
	CN	8	70	• 144	• 159,5.240	N

Hierbei bedeuten:

K = kristallin-fest

N = nematisch

I = isotrop-flüssig

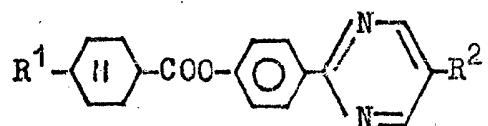
25 Unwandlungstemperaturen in °C

Beispiel 3

Herstellung der 5-Alkyl-2-[4-(4-subst.-cyclohexyl-carbonyloxy)-phenyl]-pyrimidine

Die Synthese und Reinigung erfolgt analog Vorschrift 2  
unter Einsatz von 4-subst.-Cyclohexancarbonsäurechloriden.

Tabelle 3

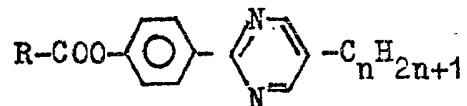


	R¹	R²	Ausb. %	K	N	I
10	CH <sub>3</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	72	. 98	. 141	.
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	80	. 97	. 185	.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung kristallin-flüssiger  
5-Alkyl-2-[4-acyloxy-phenyl]-pyrimidine der all-  
gemeinen Formel

5



wobei R = R<sup>1</sup>--, --, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>

R<sup>1</sup> = C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OCOO,

C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COO, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>S, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>,

CN, CF<sub>3</sub>;

10

mit n = 1 bis 10 bedeuten,

gekennzeichnet dadurch,  
daß 4-Hydroxy-benzamidin-hydrochlorid 1 mit α-Alkyl-  
β-dimethylamino-acrolein 2 bei erhöhter Temperatur  
in Gegenwart von Natriummethylat zu 5-Alkyl-2-[4-

15

hydroxy-phenyl]-pyrimidin 3 umgesetzt und dieses  
mit einem reaktionsfähigen Säurederivat, vorzugs-  
weise einem Säurechlorid, verestert wird.