

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

(11) 144 409 (44) 15.10.80 Int. Cl.³ 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

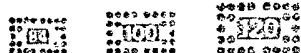
(73) siehe (72)

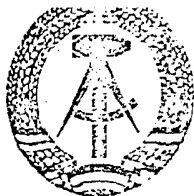
(74) Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg, BfN/S,
4020 Halle, Domplatz 4

(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 α -Alkyl- β -dimethylamino-acrolein zu 5-Alkyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-pyrimidin sowie anschließende Veresterung mit einem reaktionsfähigen Säurederivat, vorzugsweise Säurechlorid. - Formel -

8 Seiten





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

(11) 144 409 (44) 15.10.80 Int. Cl.³ 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 α -Alkyl- β -dimethylamino-acrolein zu 5-Alkyl-2-[4-hydroxy-phenyl]-pyrimidin sowie anschließende Veresterung mit einem reaktionsfähigen Säurederivat, vorzugsweise Säurechlorid. - Formel -

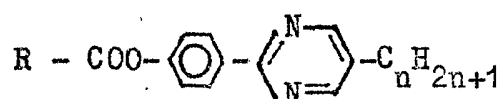


Ziel der Erfindung

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 $R = R^1 - \text{C}_6\text{H}_4 -$, $-\text{C}_6\text{H}_4 -$, $-\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$

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

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}$, 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 α -Alkyl- β -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:

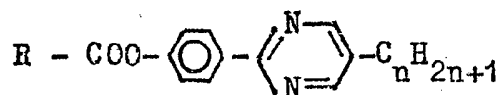
15

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

10

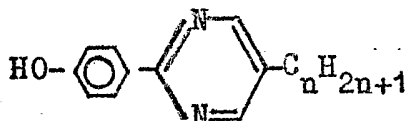
$R^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OCOO}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}$;

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}$, 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 α -Alkyl- β -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:

15

Tabelle 1



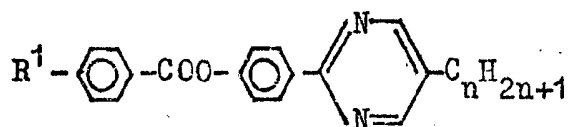
n	Ausbeute %	F °C
5	89	131
6	95	95
7	93	88
8	96	79

Beispiel 2

Herstellung der 5-n-Alkyl-2- $\left[4-(4\text{-subst-benzoyloxy})\text{-phenyl}\right]$ -pyrimidine ($R = R^1 - \text{C}_6\text{H}_4 -$)

Zu einer Natriummethylatlösung von 0,23 g (0,01 Atome) Natrium in 30 ml abs. Methanol werden unter Rühren 0,01 Mol 3 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 Na_2SO_4 und Aktivkohle behandelt und danach zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird aus n-Hexan mehrmals umkristallisiert bzw. an einer Al_2O_3 -Säule (Aktivitätsstufe 1) mit Äther oder Methylenchlorid chromatographiert und nach Entfernen des Lösungsmittels aus n-Hexan kristallisiert.

Tabelle 2



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

Hierbei bedeuten:

K = kristallin-fest

N = nematisch

I = isotrop-flüssig

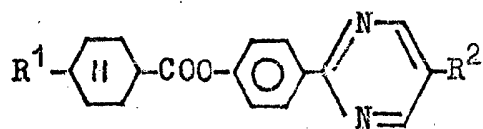
25 Umwandlungstemperaturen in °C

Beispiel 3

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

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

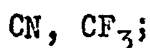
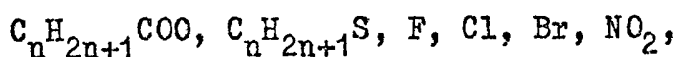
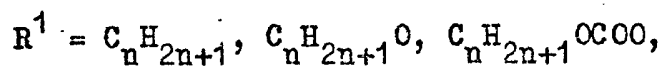
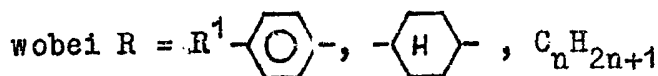
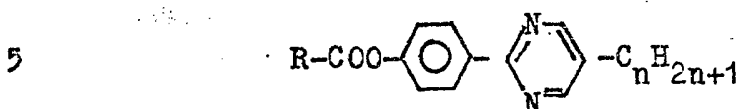
Tabelle 3



	R ¹	R ²	Ausb. %	K	N	I
	CH ₃ -	C ₆ H ₁₃	72	. 98	. 141	.
10	C ₅ H ₁₁ -	C ₅ H ₁₁ -	80	. 97	. 185	.

Erfindungsanspruch

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



10

mit $n = 1$ bis 10 bedeuten,

g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,

daß 4-Hydroxy-benzamidin-hydrochlorid 1 mit α -Alkyl-
 β -dimethylamino-acrolein 2 bei erhöhter Temperatur

15

in Gegenwart von Natriummethylat zu 5-Alkyl-2-[4-
hydroxy-phenyl]-pyrimidin 3 umgesetzt und dieses
mit einem reaktionsfähigen Säurederivat, vorzugs-
weise einem Säurechlorid, verestert wird.