

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 D / 324 884 3	(22)	06.01.89	(44)	30.05.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Universitätsplatz 1, Rostock, 2500, DD
(72)	Peseke, Klaus, Doz. Dr. sc.; Heide, Gudrun, Dr. rer. nat, DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Dihydrodiazaphenalenderivaten
------	---

(55) Phenalenderivate; Cyclohexanderivate; Malononitrile; Thioether; Diazaphenalene

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von

4,6,7,9-Tetrakis(alkylthio)-2,3-dihydro-5,8-diaza-phenalenen. Erfindungsgemäß können die Dihydrodiazaphenalenderivate durch allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest steht, durch Umsetzung der substituierten Cyclohexyldenmalononitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Bromwasserstoff hergestellt werden. Diese Dihydrodiazaphenalenderivate können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie eignen sich insbesondere zur Herstellung weiterer substituierter Dihydrodiazaphenalenderivate mit potentiell biologisch-aktiven Eigenschaften.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Dihydrodiazaphenalenderivaten der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest steht, **gekennzeichnet dadurch**, daß Cyclohexylidenmalononitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Bromwasserstoff umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4,6,7,9-Tetrakis(alkylthio)-2,3-dihydro-5,8-diaza-phenalenen. Diese Dihydrodiazaphenalenderivate können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie eignen sich insbesondere zur Herstellung weiterer substituierter Dihydrodiazaphenalenderivate mit potentiell biologisch-aktiven Eigenschaften.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

4,6,7,9-Tetrakis(alkylthio)-2,3-dihydro-5,8-diaza-phenalene sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens für die Herstellung pharmazeutischer Wirkstoffe.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, auf der Basis von 2,6-Bis-[bis(alkylthio)methylen]cyclohexylidenmalononitrilen ein Verfahren für die Herstellung von 4,6,7,9-Tetrakis(alkylthio)-2,3-dihydro-5,8-diaza-phenalenen zu entwickeln.

Erfindungsgemäß können die Dihydrodiazaphenalenderivate der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest steht, durch Umsetzung der substituierten Cyclohexylidenmalononitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Bromwasserstoff hergestellt werden.

Die Umsetzungen werden in aprotischen organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Chloroform, vorgenommen. Die Lösungsmittel müssen ebenso wie der eingesetzte Bromwasserstoff wasserfrei sein. Im einzelnen verfährt man so, daß zunächst die Cyclohexylidenmalononitrile der allgemeinen Formel I in dem Lösungsmittel gelöst werden und dann in diese Lösung trockener Bromwasserstoff eingeleitet wird. Die Reaktionstemperaturen reichen von 0 bis 30°C. Die Reaktionszeiten betragen in Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen 5 bis 60 Minuten. Die Reaktionsprodukte fallen aus den Reaktionsmischungen in kristalliner Form aus. Durch Einengen der Mutterlauge können die Ausbeuten erhöht werden. Zur weiteren Reinigung werden die Produkte aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Ausführungsbeispiel 1

2,3-Dihydro-4,6,7,9-tetrakis(methylthio)-5,8-diaza-phenalen

In eine Lösung von 0,0025 mol/mol 2,6-Bis[bis(methylthio)methylen]cyclohexylidenmalononitril leitet man für 10 Minuten getrockneten Bromwasserstoff ein. Der ausgefallene kristalline Niederschlag wird abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge kann weiteres Produkt erhalten werden. Die Rohprodukte werden aus Eisessig umkristallisiert.

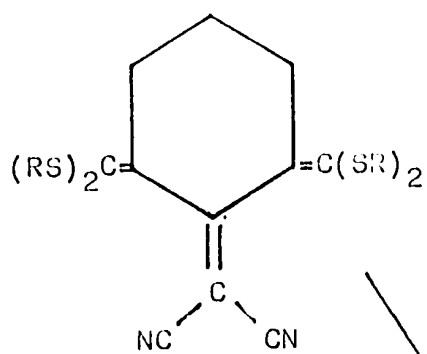
Ausbeute: 91% d. Th. Schmelzpunkt: 197–199°C

Ausführungsbeispiel 2

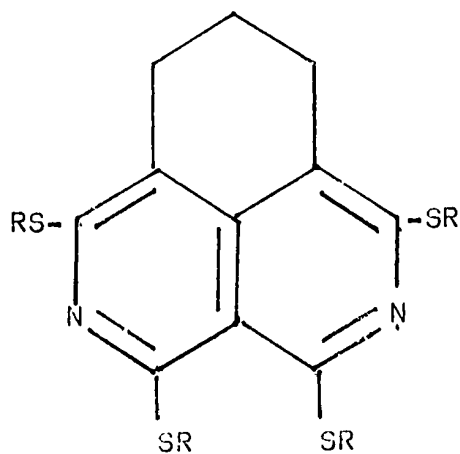
2,3-Dihydro-4,6,7,9-tetrakis(ethylthio)-5,8-diaza-phenalen

0,0025 mol/mol 2,6-Bis[bis(ethylthio)methylen]cyclohexylidenmalononitril werden mit Bromwasserstoff umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 88% d. Th. Schmelzpunkt: 117–119°C



I



II