

PATENTCHRIFT 141673

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 141 673 (44) 14.05.80 Int.Cl.³ 3(51) C 07 D 311/08
(21) WP C 07 D / 211 143 (22) 21.02.79

(71) siehe (72)

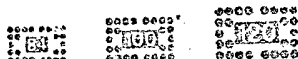
(72) Czerney, Peter, Dipl.-Chem.; Hartmann, Horst,
Dr.rer.nat.habil. Dipl.-Chem.; Liebscher, Jürgen,
Dr.sc.nat. Dipl.-Gwl., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Carl Zeiss Jena, Büro für Schutzrechte, 6900 Jena,
Carl-Zeiss-Straße 1

(54) Verfahren zur Herstellung von
3(1'-Chlor-4'-cyan-butadienyl-1',3')-cumarinen

(57) Derartige Verbindungen können Bedeutung als Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen bzw. biologisch aktiven Verbindungen erlangen. Mit der Erfindung soll erreicht werden, die bisher unbekannten 3(1'-Chlor-4'-cyan-butadienyl-1',3')-cumarine zugänglich zu machen. Dies geschieht erfindungsgemäß in der Weise, daß 3-Chlor-3-cumaryl-(3)-propen-(2)-iminiumsalze bzw. -aldehyde mit substituierten Acetonitrilen zu den 3(1'-Chlor-4'-cyan-butadienyl-1',3')-cumarinen des Typs I, wobei Y die Cyano-, Carbamoyl- oder Carbalkoxygruppe darstellt, umgesetzt werden. Die Erfindung ist in der chemischen und pharmazeutischen Industrie einsetzbar. - Formel I -



Titel: Verfahren zur Herstellung von 3(1'-Chlor-4'-cyan-butadienyl-1',3')-cumarinen

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3(1'-Chlor-4'-cyan-butadienyl-1',3')-cumarinen. Derartige Verbindungen können Bedeutung als Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen und biologisch aktiven Verbindungen erlangen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

3 (1'-chlor-4'-cyan-butadienyl-1', 3')-cumarine sind bisher unbekannt.

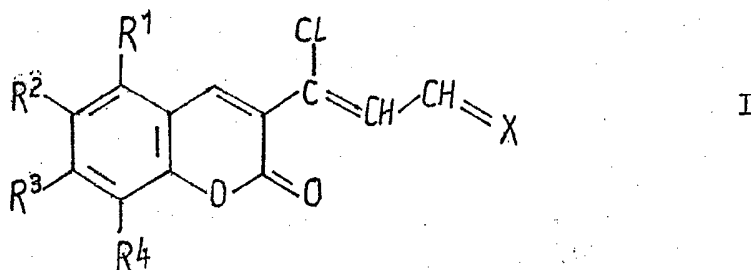
Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, die bisher unbekannten 3(1'-chlor-4'-cyan-butadienyl-1',3')-cumarine als Vorstufen für Farbstoffe und biologisch aktive Verbindungen zugänglich zu machen.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Aufgabe der Erfindung ist es, die bisher unbekannten 3(1'-Chlor-4'-cyan-butadienyl-1',3')-cumarine in einfacher Weise herzustellen.

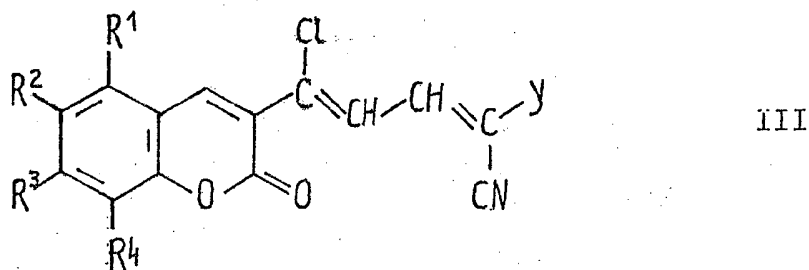
Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß
3-Chlor-3-cumaryl-(3)-propen-(2)-iminiumsalze bzw.
-aldehyde des Typs I,



5 wobei X ein Sauerstoffatom oder eine Iminiumsalzgruppierung
bedeutet, mit substituierten Acetonitrilen des Typs II



zu den 3(1'-chlor-4'-cyan-butadienyl-1',3')-cumarinen
des Typs III



10 umgesetzt werden, wobei R¹, R², R³ und R⁴ gleich
oder verschieden sind und Wasserstoff, einen Alkyl-,
Aryl- oder Heteroarylrest, die Hydroxy- oder
Alkoxygruppe, ein Halogenatom oder eine Aminfunktion
bzw. zusammen einen oder zwei, möglicherweise stick-
stoffhaltige, Ringe bedeuten und Y die Cyano-,
Carbamoyl- oder Carbalkoxygruppe darstellt.

Ausführungsbeispiele:

Nachstehend wird die Erfindung anhand von den in der Tabelle 1 als Ausführungsbeispiele aufgeführten 3(1'-Chlor-4'-cyan-butadienyl-1',3')-cumarinen
5 erläutert, die nach den folgenden Varianten hergestellt werden.

Variante A

0, 1 Mol 3-Chlor-3-cumaryl-(3)-propen-(2)-iminiumsalz
des Typs I ($X=\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_2 \text{ClO}_4^-$) und 0,1 Mol des
10 substituierten Acetonitrils vom Typ II werden in 120ml Eisessig suspendiert, mit 15ml Triäthylamin versetzt und 5-15 Minuten rückfließend erhitzt.

Die beim Abkühlen entstehenden Kristalle werden abgesaugt und das Filtrat zur Abscheidung von weiterem
15 Endprodukt mit Wasser verdünnt. Anschließend werden die vereinigten Filterrückstände umkristallisiert.

Variante B

Die Arbeitsweise erfolgt analog Variante A, jedoch werden anstelle der 3-Chlor-3-cumaryl-(3)-propen-(2)-
20 iminiumsalze vom Typ I

($X=\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_2 \text{ClO}_4^-$) 3-Chlor-3-cumaryl-(3)-propen-(2)-aldehyde vom Typ I ($X=0$) eingesetzt.

Variante C

Die Mischung von 0,1 Mol 3-Chlor-3-cumaryl-(3)-
25 propen-(2)-iminiumsalz vom Typ I

($X=\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_2 \text{ClO}_4^-$), 0,1 Mol substituiertes Acetonitril vom Typ II und 20 ml Methanol wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0,1 Mol 20%-iger Natronlauge versetzt. Das bald darauf ausfallende Endprodukt wird
30 rasch abgesaugt und umkristallisiert.

Variante D

Analog Variante C, jedoch werden anstelle der
3-Chlor-3-cumaryl-(3)-propen-(2)-iminiumsalze vom
Typ I

- 5 $(X=\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_2\text{ClO}_4^-)$ 3-Chlor-3-cumaryl-(3)-propen-(2)-
aldehyde vom Typ I (X=O) eingesetzt.

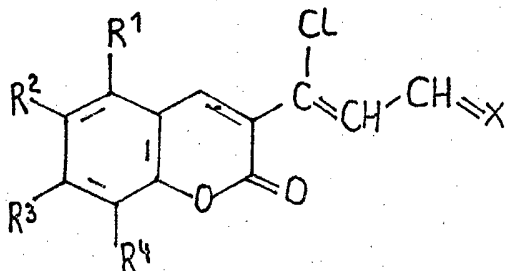
3443

Tabelle 1: Hergestellte 3(1'-Chlor-4'-cyan-butadienyl-1',3')-cumarine
vom Typ III

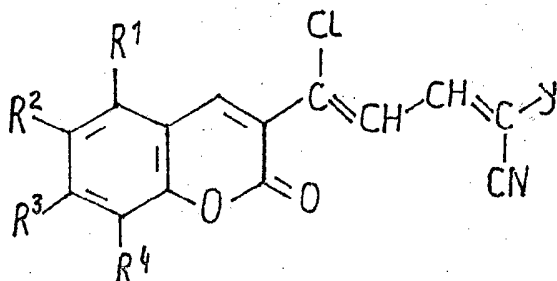
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	Schmp./°C (Umkrist.)	Ausb./Var. %d.Th.
1	H	H	H	H	CN	251 (Acetonitril)	82/A 76/B
2	H	H	H	H	CONH ₂	273 (Äthanol)	89/A 81/D
3	H	H	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	176 (Acetonitril)	91/A 85/C
4	(CH=CH) ₂	H	H	H	CN	274 (DMF)	70/A 61/D
5	H	H	N(CH ₃) ₂	H	CN	304-306 (DMF)	79/A 60/C
6	H	H	N(CH ₃) ₂	H	CONH ₂	303 (DMF)	87/A 85/B
7	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	CN	265 (Acetonitril)	89/A 82/B
8	H	H	N(C ₂ H ₄) ₂	H	CN	290 (Zers.) (DMF)	85/A 73/D
9	H	H	OCH ₃	H	CN	275 (Acetonitril)	96/A 79/C
10	H	H	H	OCH ₃	CN	235 (Acetonitril)	87/A 50/D
11	H	Br	H	H	CN	259 (Acetonitril)	92/A 80/B

(DMF = Dimethylformamid)

Verfahren zur Herstellung von 3(1'-Chlor-4'-cyan-
butadienyl-1',3')-cumarinen, gekennzeichnet dadurch,
daß 3-Chlor-3-cumaryl-(3)-propen-(2)-iminiumsalze
bzw. -aldehyde des Typs I,


$$\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CN}$$

zu den 3(1'-Chlor-4'-cyan-butadienyl-1',3')-
cumarinen des Typs III



umgesetzt werden, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, einen Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest, die Hydroxy- oder Alkoxygruppe, ein Halogenatom oder eine Aminfunktion bzw. zusammen einen oder zwei, möglicherweise stickstoffhaltige, Ringe bedeuten und Y die Cyano-, Carbamoyl- oder Carbalkoxygruppe darstellt.

15. 6. 1979
UE/Büt