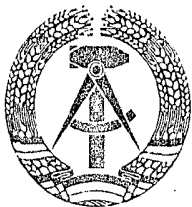


(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 317

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 79/12

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2369 233

(22) 25.01.82

(44) 19.10.83

(71) HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN, DD

(72) LIEBSCHER, JUERGEN, DR. SC. NAT. DIPL.-GWL. DOZ.;

HARTMANN, HORST, DR. RER. NAT. HABIL. DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) HUMBOLDT-UNIVERSITAET ZU BERLIN DIREKTORAT F. FORSCHUNG 1086 BERLIN UNTER DEN
LINDEN 6

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1-ARYL-1-CHLORO-4-NITRO-1,3-BUTADIENEN

(57) Derartige Verbindungen können Bedeutung für die Herstellung biologisch wirksamer Präparate erlangen. Mit der Erfindung soll erreicht werden, die bisher unbekanntenen 1-Aryl-1-chloro-4-nitro-1,3-butadiene in einfacher Weise herzustellen. Dies geschieht erfindungsgemäß in der Weise, daß 3-Chlor-2-propeniminiumsalze oder β -Chlorvinylaldehyd mit Nitromethan in Gegenwart einer Base oder mit Salzen von Nitromethan zu den 1-Aryl-1-chloro-4-nitro-1,3-butadienen des Typs I umgesetzt werden. Die Erfindung ist in der chemischen bzw. pharmazeutischen Industrie einsetzbar. Formel I

Verfahren zur Herstellung von 1-Aryl-1-chloro-4-nitro-1,3-butadienen

Int. Cl. C 07C 79/06

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Aryl-1-chloro-4-nitro-1,3-butadienen.

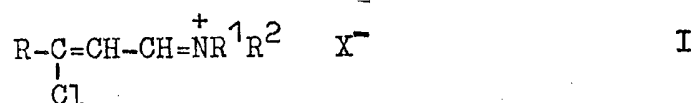
Derartige Verbindungen können Bedeutung als biologisch wirksame Präparate erlangen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bisher unbekanntes 1-Aryl-1-chloro-4-nitro-1,3-butadiene zugänglich zu machen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

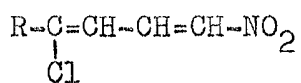
Aufgabe der Erfindung ist es ein einfaches Verfahren zur Herstellung von 1-Aryl-1-chloro-4-nitro-1,3-butadienen zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß 3-Chlor-2-propeniminiumsalze vom Typ I



oder 3-Chlorvinylaldehyde vom Typ II



mit Nitromethan in Gegenwart einer Base, wie z.B. Natriumethanolat oder NaH, zu den 1-Aryl-1-chloro-4-nitro-1,3-butadienen des Typs III,



III

wobei R einen Arylrest, R¹ und R² gleich oder verschieden Alkyl oder Aryl bzw. R¹R² zusammen eine Tetramethylen-, Pentamethylen- oder 3-Oxapentamethylengruppe und X einen Säurerest, wie z.B. Cl, PO₂Cl₂, ClO₄ oder HSO₄ darstellen, umgesetzt werden. Dabei ist es möglich, anstelle des Nitromethans auch Salze des Nitromethans, wie z.B. NaCH₂NO₂ einzusetzen und auf eine zusätzliche Basenkatalyse zu verzichten.

Ausführungsbeispiele

Die nach den verschiedenen Varianten hergestellten 1-Aryl-1-chloro-4-nitro-1,3-butadiene vom Typ III sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Variante A

0,01 Mol 3-Chlor-2-propeniminiumsalz vom Typ I werden mit 6 ml Acetonitril und 0,83 g NaCH_2NO_2 versetzt. Man erhitzt die Mischung langsam unter Rühren bis zum Sieden und läßt dann abkühlen. Das Endprodukt vom Typ III wird abgesaugt und umkristallisiert.

Variante B

Analog Variante A, jedoch werden anstelle des 3-Chlor-2-propeniminiumsalzes vom Typ I 0,01 Mol β -Chlorvinylaldehyd vom Typ II verwendet.

Variante C

0,01 Mol 3-Chlor-2-propeniminiumsalz vom Typ I werden zusammen mit 0,83 g NaCH_2NO_2 in 7 ml Dimethylformamid gelöst. Man läßt die Mischung 10 Minuten stehen und verdünnt dann mit Wasser. Das Endprodukt vom Typ III wird abgesaugt und umkristallisiert.

Variante D

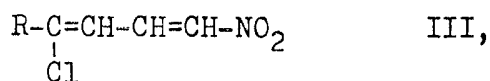
Zu einer Lösung von 0,23 g Natrium in 10 ml Ethanol werden 0,61 g Nitromethan gegeben. Man versetzt die Mischung mit 0,01 Mol 3-Chlor-2-propeniminiumsalz vom Typ I und erhitzt 10 Minuten zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird das Endprodukt vom Typ III abgesaugt und umkristallisiert.

Tabelle 1: Hergestellte 1-Aryl-1-chloro-4-nitro-1,3-butadiene vom Typ III

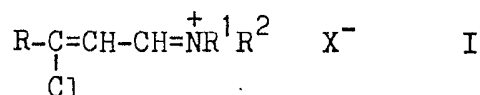
R	Schmp./°C	Ausb./Var.	R ¹	R ²	X
p-BrC ₆ H ₄	160-162 (Acetonitril)	55/A	(CH ₃) ₂		ClO ₄
		79/C	(CH ₃) ₂		ClO ₄
		52/A			
		48/B	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂		ClO ₄
p-NO ₂ C ₆ H ₄	164-166 (Ethanol)	36/A	(CH ₃) ₂		ClO ₄
		31/A	(CH ₂) ₄		ClO ₄
p-CH ₃ C ₆ H ₄	122-123 (Methanol)	41/A	(CH ₃) ₂		ClO ₄
		36/D	(CH ₃) ₂		Cl
		38/A	CH ₃	C ₆ H ₅	
B-C ₁₀ H ₇	127-129 (Ethanol)	60/A	(CH ₃) ₂		ClO ₄
		56/A	(CH ₂) ₅		ClO ₄

Erfindungsanspruch

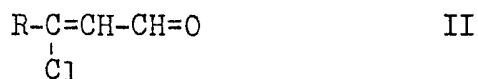
Verfahren zur Herstellung von 1-Aryl-1-chloro-4-nitro-1,3-butadienen der allgemeinen Formel III



in der R einen Arylrest darstellt, gekennzeichnet dadurch, daß ein 3-Chlor-2-propeniminiumsalz der allgemeinen Formel I



mit der für R erklärten Bedeutung und in der R¹ und R² gleich oder verschieden Alkyl oder Aryl oder R¹R² zusammen eine Tetramethylen-, Pentamethylen- oder 3-Oxapentamethylengruppe und X einen Säurerest, wie zum Beispiel Cl, PO₂Cl₂, ClO₄ oder HSO₄ darstellen, oder ein β-Chlorvinylaldehyd der allgemeinen Formel II



mit der für R angegebenen Bedeutung mit Nitromethan in Gegenwart einer Base, beispielsweise Natriumethanolat oder NaH, oder mit einem Salz des Nitromethans, wie zum Beispiel NaCH₂NO₂, ohne zusätzliche Basenkatalyse umgesetzt wird.