



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 242 809 A1

4(51) C 07 D 405/04

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 283 026 2

(22) 20.11.85

(44) 11.02.87

(71) Technische Universität Dresden, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13, DD

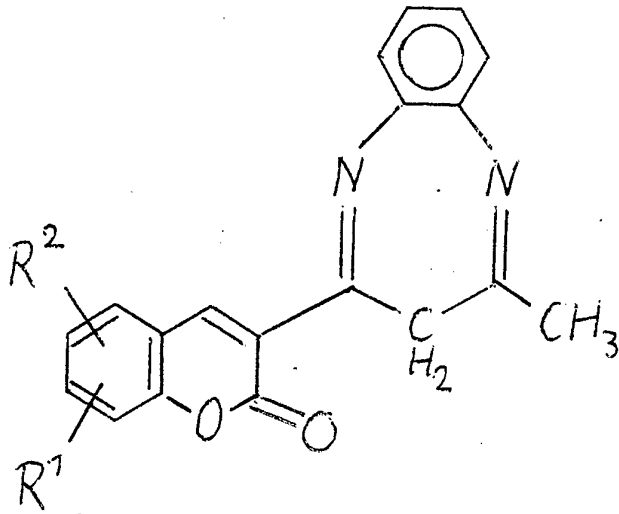
(72) Hirsch, Bodo, Prof. Dr. habil., DD; Höfgen, Norbert, Dipl.-Chem., DD; Litauszli, László, HU

(54) Verfahren zur Herstellung von 3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-cumarinen

(57) Es wird ein technologisch sehr einfaches, auf leicht zugängigen Ausgangsstoffen basierendes Verfahren zur Herstellung von 3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-cumarinen, die als Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Verbindungen verwendet werden können, beschrieben.  
3-Acetoacetylcumarine werden in Ethanol mit o-Phenylendiamin umgesetzt.

### Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-cumarinen, **gekennzeichnet dadurch**, daß 3-Acetoacetylcumarine in Ethanol mit o-Phenylendiamin zu Verbindungen der Formel



$R^1, R^2 = -H, -Cl, -Br, -NO_2, -OH$  u. a.  
umgesetzt werden.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-cumarinen. Diese Substanzen können als Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Verbindungen verwendet werden.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

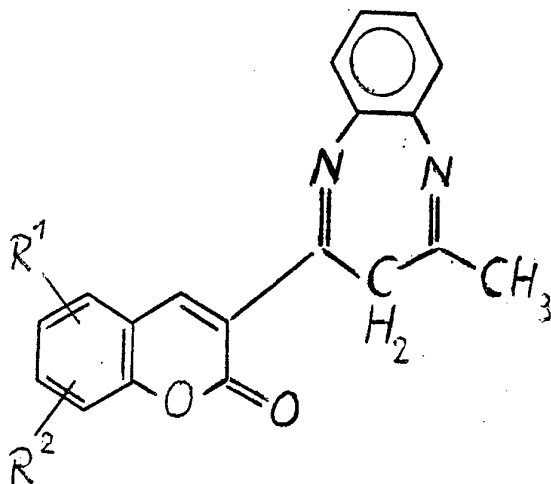
Es sind keine technische Lösungen bekannt.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bisher unbekannt 3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-cumarine zugänglich zu machen.

### Darstellung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein technologisch einfaches Verfahren auf der Basis leicht zugänglicher Ausgangsstoffe zur Herstellung von 3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-cumarinen zu schaffen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß 3-Acetoacetylcumarine in Ethanol mit o-Phenylendiamin umgesetzt werden.



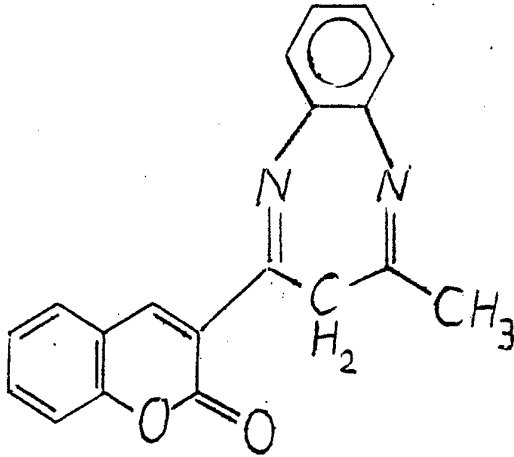
$R^1, R^2 = -H, -Cl, -Br, -NO_2, -OH$  u. a.

Die Reaktion ist nach 30 Minuten bis 5 Stunden beendet. Die Produkte werden mit Wasser ausgefällt. Von Vorteil ist, daß sich das Verfahren durch geringen apparativen Aufwand auszeichnet. Von besonderem ökonomischen Vorteil ist der geringe Zeit- und Energiebedarf.

#### Anwendungsbeispiele

##### Beispiel 1

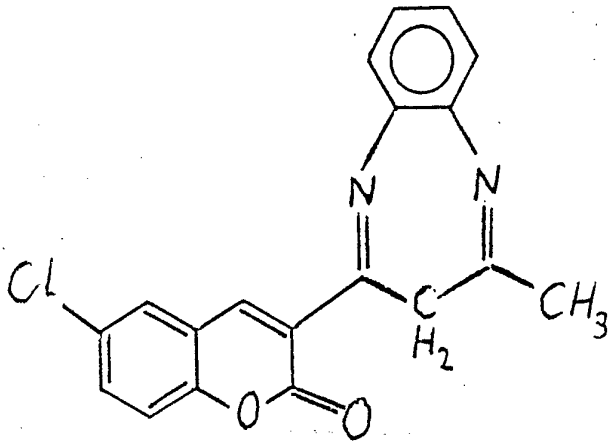
##### 3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-cumarin



2,3g (0,01 mol) 3-Acetoacetylcumarin werden mit 1,04g (0,01 mol) o-Phenylendiamin in 100 ml Ethanol 30 Min. am Rückfluß gekocht. Danach wird das Produkt durch Zugabe von 200 ml Wasser ausgefällt. Aus Ethanol umkristallisiert werden hellrote Kristalle vom Schmpkt. 178–179°C in einer Ausbeute von 95% erhalten.

##### Beispiel 2

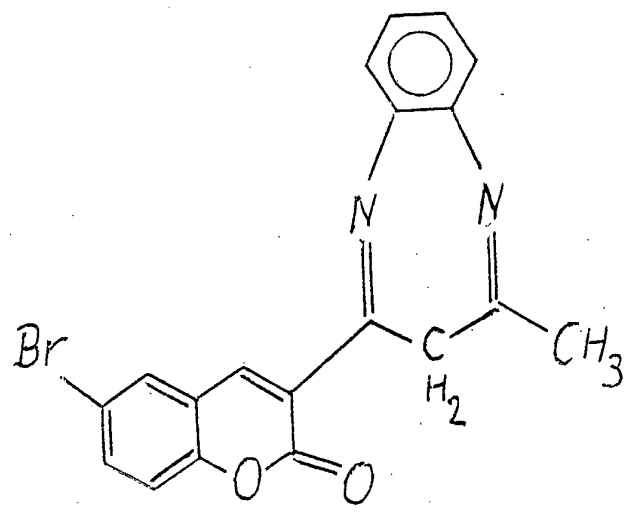
##### 3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-6-chlorcumarin



2,65g (0,01 mol) 3-Acetoacetyl-6-chlorcumarin werden mit 1,04g (0,01 mol) o-Phenylendiamin in 100 ml Ethanol 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wird das Produkt durch Zugabe von 200 ml Wasser ausgefällt. Aus Ethanol umkristallisiert werden sandfarbende Kristalle vom Schmpkt. 289–291°C/Zers. in einer Ausbeute von 77% d. Th. erhalten.

**Beispiel 3**

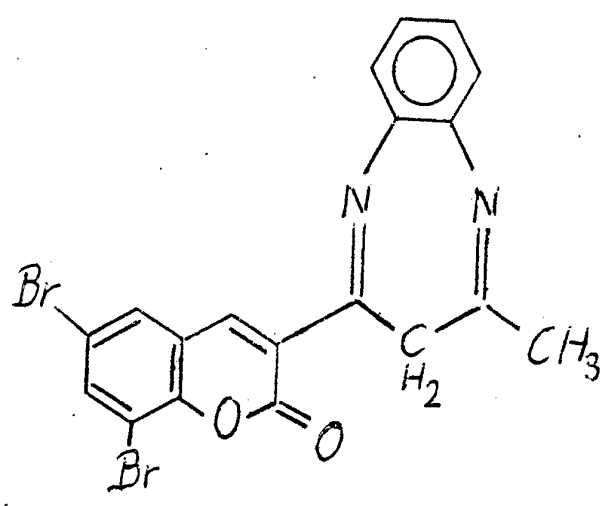
**3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-6-bromcumarin**



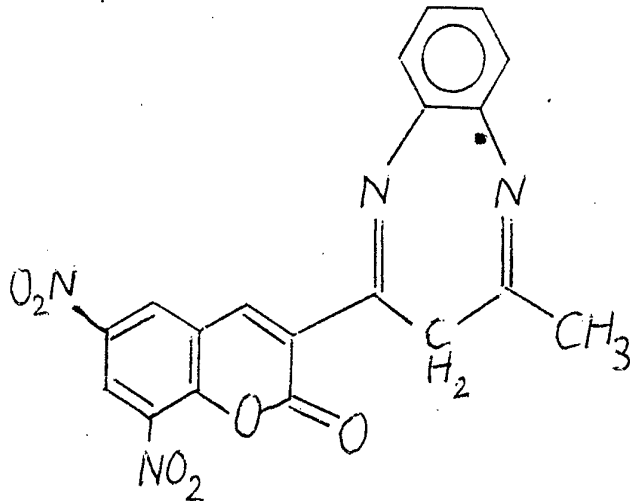
3,08 g (0,01 mol) 3-Acetoacetyl-6-bromcumarin werden mit 1,04 g (0,01 mol) o-Phenylendiamin in 100 ml Ethanol 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wird das Produkt durch Zugabe von 200 ml Wasser ausgefällt. Aus Ethanol umkristallisiert werden ockerfarbene Kristalle vom Schmpkt. 293–294°C/Zers. in einer Ausbeute von 72% d. Th. erhalten.

**Beispiel 4**

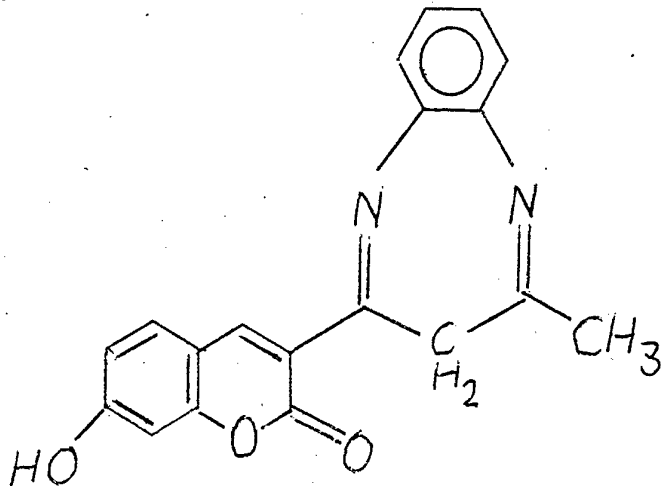
**3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-6,8-dibromcumarin**



3,88 g (0,01 mol) 3-Acetoacetyl-6,8-dibromcumarin werden mit 1,04 g (0,01 mol) o-Phenylendiamin in 100 ml Ethanol am Rückfluß gekocht. Danach wird das Produkt durch Zugabe von 200 ml Wasser ausgefällt. Aus 60%igem Ethanol umkristallisiert werden ockerfarbene Kristalle vom Schmpkt. 166–167°C in einer Ausbeute von 73% d. Th. erhalten.

**Beispiel 5****3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-6,8-dinitrocumarin**

3,22 g (0,01 mol) 3-Acetoacetyl-6,8-dinitrocumarin werden mit 1,04 g (0,01 mol) o-Phenylendiamin in 100 ml Ethanol 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Danach wird das Produkt mit 200 ml Wasser ausgefällt. Aus Ethanol umkristallisiert werden ockerfarbene Kristalle vom Schmpkt. 320°C/Zers. in einer Ausbeute von 40% d. Th. erhalten.

**Beispiel 6****3-(7-Methyl-2,3-benzo-6H-1,4-diazepin-5-yl)-7-hydroxycumarin**

2,46 g (0,01 mol) 3-Acetoacetyl-7-hydroxycumarin werden mit 1,04 g (0,01 mol) o-Phenylendiamin in 100 ml Ethanol 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Danach werden 50 ml Ethanol abdestilliert und das Produkt mit 400 ml Wasser ausgefällt. Aus 75%igem Ethanol umkristallisiert werden braune Kristalle vom Schmpkt. 142–143°C in einer Ausbeute von 56% d. Th. erhalten.