

PATENTSCHRIFT 149 365

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 149 365 (44) 08.07.81 3(51) C 07 D 409/04
(21) WP C 07 D / 219 476 (22) 06.03.80

(71) siehe (72)

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

(73) siehe (72)

(74) Technische Universität Dresden, Direktorat Forschung,
8027 Dresden, Mommsenstraße 13

(54) Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-6-cumaryl-(3')-
thiopyryliumsalzen

(57) Derartige Verbindungen können Bedeutung als Farbstoffe und biologisch aktive Verbindungen sowie als Lichtabsorber in der Elektrophotographie und bei anderen Aufzeichnungsverfahren erlangen. Mit der Erfindung soll erreicht werden, die bisher unbekannten 2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumsalze zugänglich zu machen. Dies geschieht erfindungsgemäß in der Weise, daß 3-(1'-Chlor-4'-cyan-6-oxadienyl-1'.3')-cumarine mit Dithiocarbaminaten und einer Säure HZ oder daß 3-(1'-Thiocarbonyl-3'-amino-propen-2')-cumarine mit substituierten Acetonitrilen unter Zusatz einer Base und anschließender Cyclisierung durch eine Säure HZ zu den 2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumsalzen des Typs I umgesetzt werden. Die Erfindung ist in der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie im wissenschaftlichen Gerätebau einsetzbar. - Formel I -



Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumsalzen

Int.Cl. C07D 335/00

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumsalzen. Derartige Verbindungen können Bedeutung als Farbstoffe und biologisch aktive Verbindungen sowie als Lichtabsorber in der Elektrophotographie und bei anderen Aufzeichnungsverfahren erlangen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

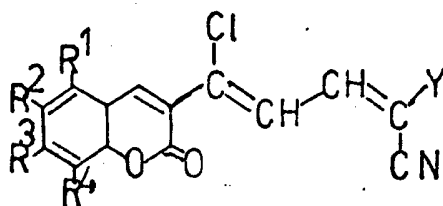
2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumsalze sind bisher unbekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bisher unbekannten 2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumsalze als Farbstoffe und biologisch aktive Verbindungen aus einfach herstellbaren Ausgangsprodukten zugänglich zu machen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

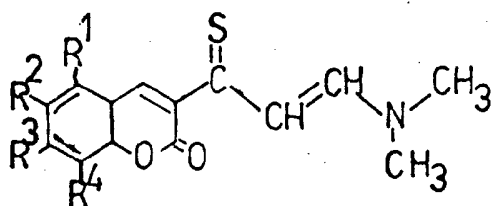
Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu finden, um die bisher unbekannten 2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumsalze in einfacher Weise herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß 3(1'-Chlor-4-cyan-butadienyl-1'.3')-cumarine des Typs I.



I

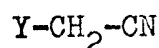
mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumdithiocarbaminaten
und einer Säure HZ

oder, daß 3-(1'-Thiocarbonyl-3'-amino-propen-2')-cuma-
rine des Typs II.



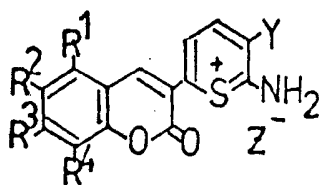
II

mit substituierten Acetonitrilen des Typs III.



III

wobei Y die Cyano-, Carbamoyl-, Carbalkoxy- oder Benz-
imidazolylgruppe bedeutet, unter Zusatz einer Base, wie
Alkalihydroxyd, Alkoxylat, Ammoniak oder tertiären Aminen
und anschließender Cyclisierung durch eine Säure HZ
zu den 2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumsalzen des Typs IV



IV

umgesetzt werden, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder
verschieden sind und Wasserstoff, einen Alkyl- oder
Heteroarylrest, die Hydroxy- oder Alkoxygruppe, ein
Halogenatom oder eine Aminfunktion bzw. zusammen einen
oder zwei, möglicherweise stickstoffhaltige, Ringe und
 Z^- ein Säurerestanion, wie zB ClO_4^- , Cl^- , Br^- oder HSO_4^-
darstellen.

Ausführungsbeispiele

Nachstehend wird die Erfindung anhand von den in der Tabelle als Ausführungsbeispiele aufgeführten 2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumsalzen erläutert, die nach folgenden Varianten hergestellt wurden.

Variante A

0.015 Mol eines aus CS_2 und Benzylamin dargestellten Dithiocarbaminats in 10 ml Methanol, werden unter Erwärmen auf 60°C und unter Rühren portionsweise mit 0.01 Mol eines 3(1'-Chlor-4'-cyan-butadienyl-1'.3')-cumarins des Typs I versetzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung werden 4 ml 70%ige Perchlorsäure zugegeben, anschließend das Endprodukt abgesaugt und umkristallisiert.

Variante B

Je 0.01 Mol 3-(1'-Thiocarbonyl-3'-amino-propen-2')-cumin vom Typ II und 0.01 Mol des substituierten Acetonitrils vom Typ III werden in 20 ml Methanol gelöst. Die Mischung wird daraufhin mit einer Lösung von 0.01 Mol Natrium in 10 ml Methanol versetzt und nach einstündigem Stehen bei Raumtemperatur mit 70%iger Perchlorsäure vorsichtig angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und umkristallisiert.

Variante C

Die Arbeitsweise erfolgt analog Variante B, jedoch wird anstelle des Methanols, Äthanol als Lösungsmittel verwendet.

Variante D

0.01 Mol 3-(1'-Thiocarbonyl-3'-aminopropen-2')-cumarin vom Typ II und 0.01 Mol des substituierten Acetonitrils vom Typ III werden in 20 ml Eisessig etwa 10 Minuten auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung versetzt man mit 70%iger Perchlorsäure. Das bald darauf ausfallende Endprodukt wird abgesaugt und umkristallisiert.

Tabellarische Übersicht über die hergestellten
2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumperchlorate
vom Typ IV

Ausf. Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Y	Schmp. ¹⁾	Ausb. Ver. % d.Th.
1	H	H	H	H	CN	290	78/A 64/S
2	H	H	H	H	Benzimid- azolyl-(2)	326	83/A 57/C
3	H	H	H	H	COOC ₂ H ₅	276 ²⁾	92/A
4	(CH=CH) ₂		H	H	COOC ₂ H ₅	278 ²⁾	87/A 70/D
5	(CH=CH) ₂		H	H	Benzimid- azolyl-(2)	335	81/A
6	H	H	N(CH ₂) ₄	H	CN	360 ³⁾	53/A
7	H	H	N(C ₂ H ₅) ₂	H	CN	300 ³⁾	70/A

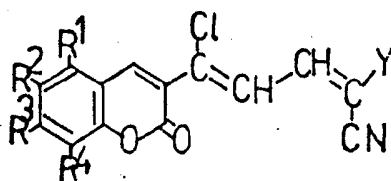
1) Umkristallisiert aus Acetonitril

2) Umkristallisiert aus Äthanol

3) Umkristallisiert aus Eisessig

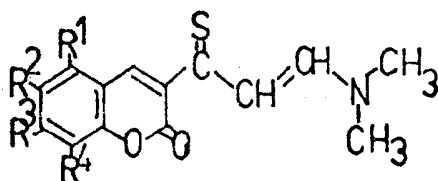
Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß 3(1'-Chlor-4'-cyan-butadienyl-'3')-cumarine des Typs I



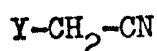
I

mit Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumdithiocarbaminaten und einer Säure HZ
oder, daß 3-(1'-Thiocarbonyl-3'-amino-propen-2')-cumarine des Typs II



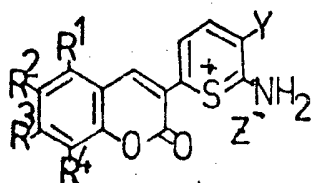
II

mit substituierten Acetonitrilen des Typs III



III

wobei Y die Cyano-, Carbamoyl-, Carbalkoxy- oder Benzimidazolylgruppe bedeutet, unter Zusatz einer Base, wie Alkalihydroxyd, Alkoxylat, Ammoniak oder tertiären Aminen und anschließender Cyclisierung durch eine Säure HZ zu den 2-Amino-6-cumaryl-(3')-thiopyryliumsalzen des Typs IV



IV

umgesetzt werden, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, einen Alkyl- oder Heteroarylrest, die Hydroxy- oder Alkoxygruppe, ein Halogenatom oder eine Aminfunktion bzw. zusammen einen oder zwei, möglicherweise stickstoffhaltige Ringe und Z^- ein Säurerestanion, wie zB. ClO_4^- , Cl^- , Br^- oder HSO_4^- darstellen.