DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 142541

Wirtschaftspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.[3]	
(11)	142 541	(44)	02.07.80	3(51)	C 07 C 149/42 C 07 C 149/415 C 07 C 121/54
(21)	WP C 07 C / 211 837	(22)	28.03.79		

(71) siehe (72)

(72) Peseke, Klaus, Dr.sc.nat.; Bohn, Inge, DD

(73) siehe (72)

(74) Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Direktorat für Forschung, Büro für Schutzrechte, 25 Rostock 1, Universitätsplatz 1

(54) Verfahren zur Herstellung von Benzen-1,3-dicarbonitrilen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten Benzen-1,3-dicarbonitrilen. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 2-Amino-4-aryl-6-methylthio-benzen-1,3-dicarbonitrilen zu entwickeln. Die Benzen-1,3-dicarbonitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls halogen-, alkyl- oder alkoxysubstituierten Phenylrest steht, können durch thermische oder basische Behandlung der Carbonsäureester der allgemeinen Formel I, in der R wie oben definiert ist und R^1 für einen Alkylrest steht, hergestellt werden. Die Benzen-1,3-dicarbonitrile der allgemeinen Formel II können als organische Zwischenprodukte verwendet werden. Sie sind insbesondere zur Herstellung benzokondensierter Heterocyclen geeignet. - Formeln I und II -

6 Seiten

Verfahren zur Herstellung von Benzen-1,3-dicarbonitrilen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-4-aryl-6-methylthio-benzen-1,3-dicarbonitrilen. Diese Benzen-1,3-dicarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere zur Herstellung benzokondensierter Heterocyclen geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

2-Amino-4-aryl-6-methylthio-benzen-1,3-dicarbonitrile sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung dieser Benzen-1,3-dicarbonitrile zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Benzen-1,3-dicarbonitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls halogen-, alkyl- oder alkoxysubstituierten Phenylrest steht, können durch thermische oder basische Behandlung der Carbonsäureester der allgemeinen Formel I, in der R wie oben definiert ist und R^1 für einen Alkylrest steht, hergestellt werden.

Die Cyclisierungen können einmal in einem polaren Lösungsmittel, vorzugsweise in Eisessig, durchgeführt werden. Es ist lediglich kurzzeitiges Erhitzen unter Rückfluß erforderlich. Beim Erkalten der Lösung kristallisieren die Benzen-1,3-dicarbonitrile II aus. Durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum können die Ausbeuten an II erhöht werden. Andererseits ist die Synthese der Benzen-1,3-dicarbonitrile möglich durch Erhitzen der Carbonsäureester mit Alkalien, Ammoniak oder basischen Aminen in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel. Nach dem Abkühlen, Ansäuern und Versetzen mit Wasser werden aus den Reaktionsmischungen die nahezu reinen Produkte II erhalten, die durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln gereinigt werden können.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

2-Amino-6-methylthio-4-phenyl-benzen-1,3-dicarbonitril

0,01 Mol 2,6,6-Tricyano-3-methylthio-5-phenyl-hexa-2,5-diensäure-ethylester werden in 20 ml Eisessig 5 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20°C filtriert man den Niederschlag ab und gewinnt durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum weiteres Produkt. Die vereinigten Rohprodukte werden aus Dimethylformamid/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 75% d.Th. Schmelzpunkt: 243-244°C

Ausführungsbeispiel 2

2-Amino-4-[p-methoxyphenyl]-6-methylthio-benzen-1,3-dicarbonitril

0,01 Mol 2,6,6-Tricyano-5-[p-methoxyphenyl]-3-methylthio-hexa-2,5-diensäure-methylester werden in einer Mischung von

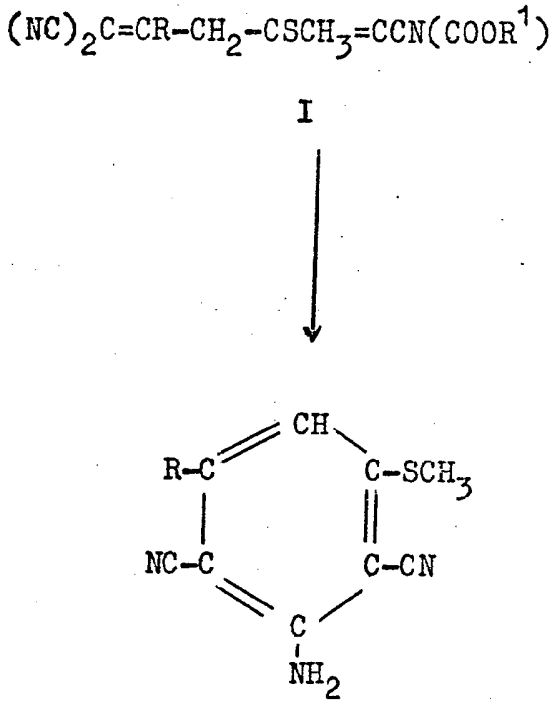
10 ml konzentrierter wässriger Ammoniaklösung und 20 ml Ethanol 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20°C, Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und Versetzen mit 100 ml Wasser filtriert man ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert das Rohprodukt aus Eisessig um.

Ausbeute: 80% d.Th. Schmelzpunkt: 207-209°C

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Benzen-1,3-dicarbonitrilen der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls halogen-, alkyl- oder alkoxysubstituierten Phenylrest steht, gekennzeichnet dadurch, daß Carbonsäureester der allgemeinen Formel I, in der R wie oben definiert ist und R^1 für einen Alkylrest steht, thermisch oder basisch behandelt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln


(NC)2C=CR-CH2-CSCH3=CCN(COOR1)
I
CH
R-C
C-SCH3
NC-C
C-CN
C
NH2
II