

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

210 263

Int.Cl.³

3(51) C 07 D213/85

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2435 365

(22) 28.09.82

(44) 06.06.84

(71) WILHELM-PIECK-UNIVERSITÄT ROSTOCK; DD;

(72) PESEKE, KLAUS, DOZ. DR. SC., SCHOENHUSEN, ULRICH, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIBROMNICOTINONITRILEN

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 4-Aryl-2,5-dibrom-6-methylthio-nicotinonitrilen zu entwickeln. Diese Dibromnicotinonitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, können durch Umsetzung der Butadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt und R¹ für ein Wasserstoff- oder ein Bromatom steht, mit Brom hergestellt werden. Die Dibromnicotinonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung kondensierter Heterocyclen.

Verfahren zur Herstellung von Dibromnicotinonitrilen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Aryl-2,5-dibrom-6-methylthio-nicotino-nitrilen.

5 Diese Dibromnicotinonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung kondensierter Heterocyclen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

10 4-Aryl-2,5-dibrom-6-methylthio-nicotino-nitrile sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

15 Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 4-Aryl-2,5-dibrom-6-methylthio-nicotino-nitrilen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

20 Die Dibromnicotinonitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, können durch Umsetzung der Butadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt und R¹ für ein Wasserstoff- oder ein Bromatom steht, mit Brom hergestellt werden.

- 104 -

Die Umsetzungen werden in organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in Chloroform, durchgeführt. Die Butadien-dicarbonitrile I werden mit Brom im Molverhältnis 1:2 zur Reaktion gebracht. Die Reaktionstemperatur liegt um 20°C, die Reaktionszeiten betragen 8 bis 20 Stunden. Das Aufarbeiten der Reaktionsmischungen erfolgt durch Einengen im Vakuum und Aufnehmen des öligen Rückstandes in Ethanol. Die auskristallisierten Reaktionsprodukte können nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Ethanol zur weiteren Reinigung aus Eisessig umkristallisiert werden.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

2,5-Dibrom-6-methylthio-4-phenyl-nicotinonitril

0,01 mol 4,4-Bis(methylthio)-2-phenyl-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril werden in 20 ml Chloroform gelöst. Man versetzt unter Umschütteln mit 0,02 mol Brom, rührt 6 Stunden bei 20°C und läßt 12 Stunden bei 20°C stehen. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum eingeeengt und der ölige Rückstand in wenig Ethanol aufgenommen. Man läßt zur Kristallisation stehen, filtriert ab, wäscht mit Ethanol und kristallisiert den Niederschlag aus Eisessig um.

Ausbeute: 2,8 g (73% d.Th.) Schmp. 178-181°C

$C_{13}H_8Br_2N_2S$ (384,1) Ber. C 40,64 H 2,09 N 7,29
Gef. C 40,71 H 2,05 N 7,56

IR (Nujol): CN 2235 cm^{-1} ;

NMR ($CDCl_3$): SCH_3 2,52, Aromatenprotonen 7,28 ppm;

MS (70 e V, 290°C): m/e (%) = 382, 384, 386 (43, 81, 43; M^{+}), 303, 305 (100, 75; M-Br), 77 (37; C_6H_5).

Ausführungsbeispiel 2

2,5-Dibrom-6-methylthio-4-phenyl-nicotinonitril

- 5 0,01 mol 3-Brom-4,4-bis(methylthio)-2-phenyl-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril und 0,02 mol Brom werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.
Ausbeute: 2,14 g (51% d.Th.)

Ausführungsbeispiel 3

2,5-Dibrom-4-(p-chlor-phenyl)-6-methylthio-nicotinonitril

- 10 0,01 mol 2-(p-Chlor-phenyl)-4,4-bis(methylthio)buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril und 0,02 mol Brom werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.
Ausbeute: 2,95 g (70% d.Th.) Schmp. 173-175°C
15 $C_{13}H_7Br_2ClN_2S$ (418,6) Ber. C 37,30 H 1,68 N 6,69
Gef. C 37,60 H 1,52 N 6,97

Ausführungsbeispiel 4

2,5-Dibrom-4-(p-chlor-phenyl)-6-methylthio-nicotinonitril

- 20 0,01 mol 3-Brom-2-(p-chlor-phenyl)-4,4-bis(methylthio)-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril und 0,01 mol Brom werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.
Ausbeute: 3,0 g (79% d.Th.)

Ausführungsbeispiel 5

- 25 2,5-Dibrom-4-(p-methoxy-phenyl)-6-methylthio-nicotinonitril

0,01 mol 2-(p-Methoxy-phenyl)-4,4-bis(methylthio)buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril und 0,02 mol Brom werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 1,6 g (39% d.Th.)

Schmp. 159-161°C

$C_{14}H_{10}Br_2N_2OS$ (414,1) Ber. C 40,60 H 2,43 N 6,76

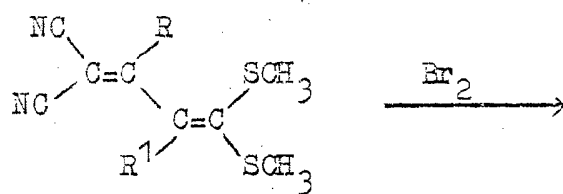
Gef. C 40,60 H 2,40 N 6,74

IR (Nujol): CN 2240 cm^{-1} ;

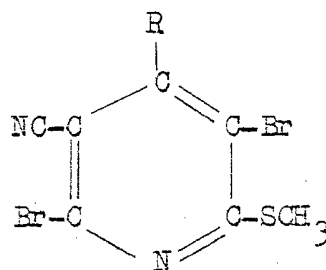
5 NMR ($CDCl_3$): $SOCH_3$ 2,52, OCH_3 3,76, Aromatenprotonen
7,17 ppm.

Erfindungsanspruch

5 Verfahren zur Herstellung von Dibromnicotinonitrilen der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, gekennzeichnet dadurch, daß Butadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt und R¹ für ein Wasserstoff- oder ein Bromatom steht, mit Brom umgesetzt werden.



I



II