



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

209 449

Int.Cl.³

3(51) C 07 D213/85

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2432 563

(22) 15.09.82

(44) 09.05.84

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

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

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HALOGENIERTEN PYRIDINCARBONITRILEN**

(57) Ziel der Erfindung es es, ein Verfahren für die Herstellung von 4-Aryl-2-brom-5-chlor-6-methylthio-pyridin-3-carbonitrilen zu entwickeln. Die halogenierten Pyridincarbonitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, können durch Umsetzung der Butadiencarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der Reihe R wie oben definiert ist, mit Brom hergestellt werden. Diese halogenisierten Pyridincarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie eignen sich insbesondere zur Herstellung kondensierter Heterocyclen.

Verfahren zur Herstellung von halogenierten Pyridin-carbonitrilen

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Aryl-2-brom-5-chlor-6-methylthio-pyridin-3-carbonitrilen.

Diese halogenierten Pyridincarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie eignen sich insbesondere zur Herstellung kondensierter Heterocyclen.

10

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

4-Aryl-2-brom-5-chlor-6-methylthio-pyridin-3-carbonitrile sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

15 Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 4-Aryl-2-brom-5-chlor-6-methylthio-pyridin-3-carbonitrilen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

20 Die halogenierten Pyridincarbonitrile 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 wie oben definiert ist, mit Brom hergestellt werden.

5 Die Umsetzungen werden in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in absolutem Chloroform, durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 10 und 30°C. In Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen betragen die Reaktionszeiten 6 bis 20 Stunden. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischungen erfolgt durch
10 Einengen im Vakuum zum Sirup. Dieser wird in heißem Ethanol aufgenommen. Beim Abkühlen dieser Lösungen erfolgt die Kristallisation der halogenierten Pyridin-carbonitrile II. Eine weitere Reinigung der Reaktionsprodukte kann durch Umkristallisation aus Eisessig erfolgen.
15

Die Herstellung der 2-Aryl-3-chlor-4,4-bis(methylthio)-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitrile kann nach einem vorgeschlagenen Verfahren aus den 2-Aryl-4,4-bis(methylthio)-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitrilen
20 [K.Peseke, Z.Chem. 17, 288 (1977)] durch Umsetzung mit Sulfurylchlorid erfolgen.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

25 2-Brom-5-chlor-6-methylthio-4-phenyl-pyridin-3-carbonitril

0,005 mol 3-Chlor-4,4-bis(methylthio)-2-phenyl-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril werden in 10 ml absolutem Chloroform gelöst. Man versetzt unter Umschütteln mit 0,6 ml Brom, rührt 2 Stunden bei 20°C und läßt 12 Stunden bei
30 20°C stehen. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum eingengt und der ölige Rückstand in heißem Ethanol aufgenommen. Man läßt zur Kristallisation stehen, filtriert ab und kristallisiert den Niederschlag aus Eisessig um. Ausbeute: 44% d.Th. Schmp. 190-190,5°C

35 $C_{13}H_8BrClN_2S$ (339,6) Ber. C 45,96 H 2,37 N 8,24
Gef. C 46,00 H 2,50 N 8,23

IR (Nujol): CN 2232 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): SCH_3 2,52, Aromatenprotonen 7,26 ppm.

Ausführungsbeispiele 2

- 5 2-Brom-5-chlor-4-(p-chlor-phenyl)-6-methylthio-pyridin-3-carbonitril
0,005 mol 3-Chlor-2-(p-chlor-phenyl)-4,4-bis(methylthio)-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril und 0,6 ml Brom werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.
Ausbeute: 69% d.Th. Schmp. 164-166°C
- 10 $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{S}$ (374,1) Ber. N 7,48
Gef. N 7,46

Erfindungsanspruch

5 Verfahren zur Herstellung von halogenierten Pyridin-carbonitrilen 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, mit Brom umgesetzt werden.

Hierzu 1 Blatt Formeln

