



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

205 894

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/ 2422 705

(22) 05.08.82

(44) 11.01.84

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

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

(73) siehe (72)

(74) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK, DIREKTORAT FUER FORSCHUNG, BFSR, 2500 ROSTOCK 1, SCHWAANSCHER STR. 2

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUBSTITUIERTEN 2-CHLOR-NICOTINONITRILEN

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 6-Aryl-2-chlor-4-methylthio-nicotinonitrilen zu entwickeln. Die substituierten 2-Chlor-nicotinonitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, können durch Umsetzung der Pentadientetracarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Salzsäure hergestellt werden. Diese substituierten 2-Chlor-nicotinonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen eingesetzt werden. Sie eignen sich besonders zur Darstellung kondensierter Heterocyclen.

242270 5

Verfahren zur Herstellung von substituierten
2-Chlor-nicotinonitrilen

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 6-Aryl-2-chlor-4-methylthio-nicotinonitrilen. Diese substituierten 2-Chlor-nicotinonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen eingesetzt werden. Sie eignen sich besonders zur Darstellung kondensierter Heterocyclen.

10 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

6-Aryl-2-chlor-4-methylthio-nicotinonitrile sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

15 Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 6-Aryl-2-chlor-4-methylthio-nicotinonitrilen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

20 Die substituierten 2-Chlor-nicotinonitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, können durch Umsetzung der Pentadientetracarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Salzsäure hergestellt werden.

- Die Umsetzungen werden in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Alkoholen, durchgeführt. Man verfährt so, daß zunächst die Pentadientetracarbonitrile der allgemeinen Formel I in dem organischen Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Erwärmen, aufgelöst werden. Danach erfolgt die Zugabe von konzentrierter Salzsäure. Die Reaktionstemperaturen liegen bei den Siedepunkten dieser Mischungen. Die Reaktionszeiten betragen 10 bis 30 Minuten. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischungen auf 20°C kristallisieren die Reaktionsprodukte aus. Sie weisen nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen schon eine recht gute Reinheit auf. Eine weitere Reinigung kann durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln erfolgen.
- Die Herstellung der Pentadientetracarbonitrile kann sehr bequem nach schon bekannten Verfahren erfolgen [K.Peseke, J.prakt.Chem. 323, 499-505 (1981)] .

Ausführungsbeispiele

20 Ausführungsbeispiel 1

2-Chlor-4-methylthio-6-phenyl-pyridin-3-carbonitril

- 0,005 mol 2-Methylthio-4-phenyl-penta-1,4-dien-1.1.5.5-tetracarbonitril werden in 20 ml Ethanol gelöst und mit 10 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten unter Rückflußkühlung erhitzt und anschließend auf 20°C abgekühlt. Man filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Ethanol um.

Ausbeute: 81% d.Th. Schmp. 134-136°C

- 30 $C_{13}H_9ClN_2S$ (260,7) Ber. C 59,88 H 3,48 N 10,74
Gef. C 59,90 H 3,60 N 10,78

IR (Nujol): CN 2230 cm^{-1} ;

1H -NMR ($CDCl_3$): $SCCH_3$ 2,16, =CH 7,26, Aromatenprotonen 7,60 ppm.

Ausführungsbeispiel 2

2-Chlor-6-(p-chlor-phenyl)-4-methylthio-pyridin-3-carbonitril

5 0,005 mol 4-(p-Chlor-phenyl)-2-methylthio-penta-1,4-dien-1.1.5.5-tetracarbonitril und 10 ml konzentrierte Salzsäure werden in 20 ml Ethanol umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 61% d.Th.

Schmp. 188-190°C

10 $C_{13}H_8Cl_2N_2S$ (295,2) Ber. C 52,89 H 2,73 N 9,49
Gef. C 53,00 H 3,00 N 9,77

Ausführungsbeispiel 3

2-Chlor-6-(p-methoxy-phenyl)-4-methylthio-pyridin-3-carbonitril

15 0,005 mol 4-(p-Methoxy-phenyl)-2-methylthio-penta-1,4-dien-1.1.5.5-tetracarbonitril und 10 ml konzentrierte Salzsäure werden in 20 ml Ethanol umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 72% d.Th.

Schmp. 164-166°C

20 $C_{14}H_{11}ClN_2OS$ (290,8) Ber. C 57,82 H 3,81 N 9,63
Gef. C 58,00 H 3,60 N 9,48

Erfindungsanspruch

5 Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Chlor-nicotinonitrilen der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogen-substituierten Phenylrest steht, gekennzeichnet dadurch, daß Pentadientetracarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Salzsäure umgesetzt werden.

242270 5

