



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1568 06

Int.Cl.³

3(51) C 07 D213/85

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

1) W P C 07 D/ 2282 58 f	(22) 13.03.81	(44) 22.09.82
--------------------------	---------------	---------------

1) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK;DD;

2) PESEKE, KLAUS, DR. SC. DOZ., SCHOENHUSEN, ULRIKE, DIPL.-CHEM.;DD;

3) siehe (72)

4) W.-PIECK-UNI ROSTOCK, DIRK. F. FORSCHG. 2500 ROSTOCK 1, SCHWAANSCH STR. 2

4) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIBROMMETHYLSULFONYLPYRIDINCARBONITRILEN

7) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren fuer die Herstellung der

Aryl-2,5-dibrom-6-methylsulfonyl-pyridin-3-carbonitrile zu entwickeln. Die Dibrommethylsulfonylpyridincarbonitrile der

gemeinen Formel III, in der R fuer einen gegebenenfalls alkyl-,alkoxy- oder halogensubstituierten Phenylrest

steht, koennen durch Umsetzung der Butadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung

besitzt, mit Brom zu den Dibrommethylthiopyridincarbonitrilen der allgemeinen Formel II, in der R wie oben

definiert ist, und deren nachfolgende Oxidation hergestellt werden. Diese Dibrommethylsulfonylpyridincarbonitrile

koennen als organische Zwischenprodukte fuer weitere Synthesen verwendet werden. Sie eignen sich insbesondere zur

Herstellung kondensierter Heterocyklen.

Verfahren zur Herstellung von Dibrommethylsulfonylpyridincarbonitrilen

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Aryl-2,5-dibrom-6-methylsulfonyl-pyridin-3-carbonitrilen.

Diese Dibrommethylsulfonylpyridincarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie eignen sich insbesondere zur Darstellung kondensierter Heterocyclen.

10

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

4-Aryl-2,5-dibrom-6-methylsulfonyl-pyridin-3-carbonitrile sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

15 Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung dieser 4-Aryl-2,5-dibrom-6-methylsulfonyl-pyridin-3-carbonitrile zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

20 Die Dibrommethylsulfonylpyridincarbonitrile der allgemeinen Formel III, in der R für einen gegebenenfalls alkyl-, alkoxy- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, können durch Umsetzung der Butadiendicarbonitrile der all-

gemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Brom zu den Dibrommethylthiopyridincarbonitrilen der allgemeinen Formel II, in der R wie oben definiert ist, und deren nachfolgende Oxidation hergestellt werden.

5 Die Umsetzungen der Butadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel I mit Brom werden in organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in halogenierten Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Das Molverhältnis von Butadiendicarbonitril und Brom beträgt 1:2. Die Reaktionstemperaturen liegen um 20°C. Die Reaktionszeiten betragen 10 5 bis 24 Stunden. Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze erfolgt durch Einengen im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus einem organischen Lösungsmittel.

Die Darstellung der Butadiendicarbonitrile I erfolgt 15 nach einem bekannten Verfahren [K.Peseke, Z.Chem. 17, 288 (1977)].

Die Oxidation der Dibrommethylthiopyridincarbonitrile der allgemeinen Formel II wird am günstigsten mit Kaliumpermanganat in Eisessig/Wasser durchgeführt. Dazu 20 werden die Dibrommethylthiopyridincarbonitrile II in der Hitze in Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung fügt man eine gesättigte wäßrige Kaliumpermanganatlösung unter Rühren hinzu, bis die violette Farbe bestehen bleibt. Eine Entfärbung der Reaktionsmischung erfolgt mit einer 25 wäßrigen Natriumsulfitlösung. Dadurch wird die Ausfällung der Dibrommethylsulfonylpyridincarbonitrile der allgemeinen Formel III vervollständigt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser kann eine weitere Reinigung durch Umkristallisation aus Eisessig erfolgen.

30 Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

2,5-Dibrom-4-phenyl-6-methylthio-pyridin-3-carbonitril

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 und kristallisiert den Niederschlag aus Eisessig um.

Ausbeute: 73% d.Th.

Schmelzpunkt: 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

Ausführungsbeispiel 2

2,5-Dibrom-4-(p-chlor-phenyl)-6-methylthio-pyridin-3-carbonitril

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: 70% d.Th.

Schmelzpunkt: 173-175°C

$C_{13}H_7Br_2ClN_2S$ (418,6)

Ber. C 37,30 H 1,68 N 6,69

Gef. C 37,60 H 1,52 N 6,97

Ausführungsbeispiel 3

2,5-Dibrom-6-methylsulfonyl-4-phenyl-pyridin-3-carbonitril

0,005 mol 2,5-Dibrom-6-methylthio-4-phenyl-pyridin-3-carbonitril werden in 50 ml heißem Eisessig gelöst. Man versetzt unter Rühren portionsweise mit einer gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat, bis die violette Farbe bestehen bleibt. Dabei fällt ein kristalliner Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird durch Zugabe einer wässrigen Natriumsulfitlösung entfärbt. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht diesen mit Wasser und kristallisiert ihn aus Eisessig um.

228258 1

Ausbeute: 73% d.Th.

Schmelzpunkt: 248-250°C
(Zersetzung)

$C_{13}H_8Br_2N_2O_2S$ (416,1)

Ber. C 37,52 H 1,93 N 6,73

5 Gef. C 37,81 H 2,20 N 6,99

Ausführungsbeispiel 4

2,5-Dibrom-4-(p-chlor-phenyl)-6-methylsulfonyl-pyridin-3-carbonitril

10 0,005 mol 2,5-Dibrom-4-(p-chlor-phenyl)-6-methylthio-pyridin-3-carbonitril werden mit Kaliumpermanganat umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 3 beschrieben.

Ausbeute: 53% d.Th.

Schmelzpunkt: 272-277°C
(Zersetzung)

$C_{13}H_7Br_2ClN_2O_2S$ (450,6)

15 Ber. C 34,65 H 1,56 N 6,21

Gef. C 34,62 H 1,71 N 6,31

Erfindungsanspruch

- Verfahren zur Herstellung von Dibrommethylsulfonylpyridin-
carbonitrilen der allgemeinen Formel III, in der R für
einen gegebenenfalls alkyl-, alkoxy- oder halogensubsti-
5 tuierten Phenylrest steht, gekennzeichnet dadurch, daß
Butadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der
R die obige Bedeutung besitzt, mit Brom zu Dibrommethyl-
thiopyridincarbonitrilen der allgemeinen Formel II, in
der R wie oben definiert ist, umgesetzt und diese nach-
10 folgend oxidiert werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

