



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1963
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 294 941 A5

5(51) C 07 D 407/04
C 07 D 309:34
C 07 D 307:42

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 D / 341 271 0

(22) 05.06.90

(44) 17.10.91

(71) Universität Rostock, Universitätsplatz 1, O - 2500 Rostock, DE

(72) Peseke, Klaus, Doz. Dr. sc., DE; Quincoces Suarez, Jose, Dr. rer. nat., CU; Almeida Saavedra, Manuel, Dipl.-Chem., CU

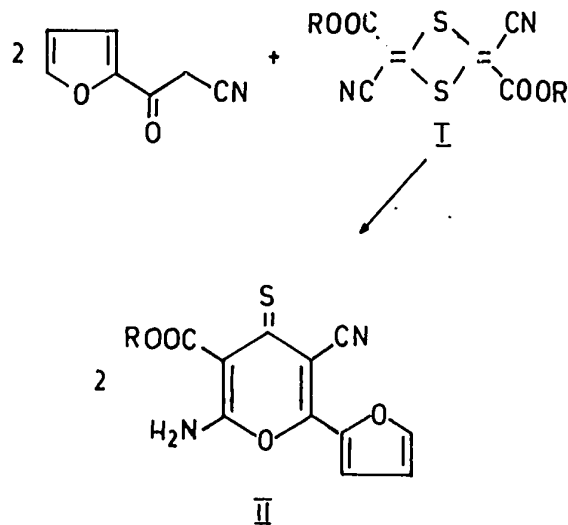
(73) Universität Rostock, O - 2500 Rostock, DE; Universidad Central, Santa Clara, Kuba, CU

(74) Universität Rostock, Direktorat für Forschung/BfSR, Schwaansche Straße 2, O - 2500 Rostock, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Pyrancarbonsäureestern

(55) Pyrancarbonsäureester; Pyrancarbonitrile;
Furanderivate; 1,3-Dithietane

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pyrancarbonsäureestern. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 2-Amino-5-cyano-6-(fur-2-yl)-4-thioxo-4H-pyran-3-carbonsäureestern zu entwickeln. Diese Pyrancarbonsäureester können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet für die Darstellung spezieller kondensierter Heterocyclen. Erfindungsgemäß können die Pyrancarbonsäureester der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest steht, durch Umsetzung des Furoylacetonitrils mit den 1,3-Dithietanderivaten der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, in Gegenwart von Basen hergestellt werden. Formel



Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Pyrancarbonsäureestern der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest steht, **gekennzeichnet dadurch**, daß Furoylacetonitril mit 1,3-Dithietanderivaten der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, in Gegenwart von Basen umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-5-cyano-6-(fur-2-yl)-4-thioxo-4H-pyran-3-carbonsäureestern. Diese Pyrancarbonsäureester können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Darstellung spezieller kondensierter Heterocyclen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

2-Amino-5-cyano-6-(fur-2-yl)-4-thioxo-4H-pyran-3-carbonsäureester sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens für die Herstellung neuer pharmazeutischer Wirkstoffe.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, auf der Basis von Furoylacetonitril eine Synthese von 2-Amino-5-cyano-6-(fur-2-yl)-4-thioxo-4H-pyran-3-carbonsäureestern zu ermöglichen.

Erfindungsgemäß können die Pyrancarbonsäureester der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest steht, durch Umsetzung des Furoylacetonitrils mit den 1,3-Dithietanderivaten der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, in Gegenwart von Basen hergestellt werden.

Die Umsetzungen werden in organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in Dimethylformamid, in Gegenwart einer Base, vorzugsweise Kaliumcarbonat, vorgenommen. Wenn die Base unlöslich ist, sollten die Reaktionsmischungen gerührt werden. Die Reaktionstemperaturen reichen von 10 bis 20°C. In Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen betragen die Reaktionszeiten wenige Minuten bis zu 2 Stunden.

Aus den Reaktionsmischungen wird durch Zugabe von Wasser und Neutralisation mit verdünnter Mineralsäure das Reaktionsprodukt ausgefällt. Eine Reinigung erfolgt durch Umkristallisation.

Ausführungsbeispiele**Ausführungsbeispiel 1**

2-Amino-5-cyano-6-(fur-2-yl)-4-thioxo-4H-pyran-3-carbonsäuremethylester

Eine Mischung von 0,005 mol 1,3-Dithietan-2,4-diyliden-bis-(cyanessigsäure-methylester), 0,01 mol Furoylacetonitril, 2 g Kaliumcarbonat und 10 ml Dimethylformamid wird 10 Minuten bei 25°C gerührt. Man versetzt danach die Reaktionsmischung mit 50 ml Wasser, neutralisiert mit halbkonzentrierter Salzsäure, filtriert den gebildeten Niederschlag ab, wäscht diesen mit Wasser und kristallisiert ihn aus Dimethylformamid/Ethanol um.

Ausb.: 36% d. Th. Schmp.: 229-230°C
 $C_{12}H_8N_2O_4S$ (276,3) Ber. C 52,17; H 2,92; N 10,14
 Gef. C 51,88; H 2,80; N 9,65

IR (KBr): NH 3330, CN 2230, CO 1695 cm^{-1}

Ausführungsbeispiel 2

2-Amino-5-cyano-6-(fur-2-yl)-4-thioxo-4H-pyran-3-carbonsäureethylester

0,005 mol 1,3-Dithietan-2,4-diyliden-bis(cyanessigsäure-ethylester) und 0,01 mol Furoylacetonitril werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausb.: 40% d. Th. Schmp.: 210-212°C
 $C_{13}H_{10}N_2O_4S$ (290,3) Ber.: C 53,79; H 3,47; N 9,65; S 11,05
 Gef.: C 53,50; H 3,50; N 9,65; S 10,83

