



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6481

(11)

205 432

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/ 2400 074

(22) 20.05.82

(44) 28.12.83

(71) WILHELM-PIECK-UNIVERSITÄT ROSTOCK, DD

(72) PESEKE, KLAUS, DOZ. DR. SC.; DD; RODRIGUEZ PALACIO, ROSA, PROF. DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.; CU,

(73) siehe (72)

(74) WILHELM-PIECK-UNIVERSITÄT ROSTOCK, DIREKT. F. FORSCHUNG, 2500 ROSTOCK 1,
SCHWAANSCHER STR. 2

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PYRIDINCARBONITRILEN

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 2-Amino-4-aryl- bzw. hetaryl-6-methylthiopyridin-3-carbonitrilen zu entwickeln. Die Pyridincarbonitrile der allgemeinen Formel III, in der R für einen gegebenenfalls halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Phenyl- bzw. Hetarylrest und R¹ für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe stehen, können durch Umsetzung der Alkylidenmalononitrile der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ wie oben definiert sind, mit den N-(Arylsulfonyl)imino-dithiokohlensäure-dimethylestern der allgemeinen Formel II, in der R² für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe steht, in Gegenwart von Alkalien hergestellt werden. Diese Pyridincarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere zur Herstellung neuartiger kondensierter Heterocyclen geeignet. Formel III

Verfahren zur Herstellung von Pyridincarbonitrilen

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-4-aryl- bzw. hetaryl-6-methylthio-pyridin-3-carbonitrilen.

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

10 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

2-Amino-4-aryl- bzw. hetaryl-6-methylthio-pyridin-3-carbonitrile sind bisher nach dem Verfahren des DD-Patentes 142 546 zugänglich. Die Herstellung der betreffenden Pyridincarbonitrile erfolgt über den N-Cyano-
15 iminodithiokohlensäuredimethylester, der auf der Basis Cyanamid zu erhalten ist.

Ziel der Erfindung

20 Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung der 2-Amino-4-aryl- bzw. hetaryl-6-methylthio-pyridin-3-carbonitrile zu entwickeln, das die Synthese des N-Cyano-iminodithiokohlensäure-dimethylesters umgeht und auf dem leicht zugänglichen p-Toluensulfonamid bzw. anderen Arensulfonamiden basiert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Pyridincarbonitrile der allgemeinen Formel III,
in der R für einen gegebenenfalls halogen-, alkyl-
oder alkoxysubstituierten Phenyl- bzw. Hetarylrest
5 und R¹ für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe
stehen, können durch Umsetzung der Alkylidenmalono-
nitrile der allgemeinen Formel I, in der R und R¹
wie oben definiert sind, mit den N-(Arylsulfonylimino)-
dithiokohlensäure-dimethylestern der allgemeinen For-
10 mel II, in der R² für ein Wasserstoffatom oder eine
Alkylgruppe steht, in Gegenwart von Alkalien herge-
stellt werden.

Die Umsetzungen werden in einem organischen Lösungs-
mittel, vorzugsweise in Dimethylsulfoxid, in Gegen-
15 wart von Alkalien, vorzugsweise Kaliumcarbonat, durch-
geführt. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 100
und 160°C. Die Reaktionszeit beträgt nur wenige Minuten.
Es ist zweckmäßig, die Reaktionsmischungen zu rühren.
Die Aufarbeitung erfolgt durch Abkühlen auf 20°C, Ver-
20 setzen mit Wasser und Ansäuern mit Mineralsäuren. Die
Reaktionsprodukte fallen in der Regel als pastöse Nie-
derschläge an, sie können nach dem Durcharbeiten mit
Wasser aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert
werden.

25 Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

2-Amino-4-phenyl-6-methylthio-pyridin-3-carbonitril
Man suspendiert 0,01 mol N-(p-Tolylsulfonyl)imino-di-
thiokohlensäure-dimethylester, 0,01 mol 1-Phenyl-ethy-
30 lidenmalononitril und 2 g Kaliumcarbonat in 10 ml Di-
methylsulfoxid. Diese Mischung wird 2 Minuten unter Um-
schütteln und Rückflußkühlung auf 150°C erhitzt. Nach
dem Abkühlen auf 20°C versetzt man mit 50 ml Wasser,

säuert mit konzentrierter Salzsäure an und dekantiert. Die zurückbleibende Paste wird mehrmals mit Wasser durchgearbeitet. Den Rückstand kristallisiert man aus Ethanol um.

- 5 Ausbeute: 85% d.Th. Schmelzpunkt: 188-190°C
 $C_{13}H_{11}N_3S$ (241,3) Ber. N 17,42
 Gef. N 17,12
 IR (KBr): NH 3472, 3310, CN 2210 cm^{-1} ;
 1H -NMR (DMSO- d_6 , $CDCl_3$): CH_3S 2,52 (s), CH 6,51 (s),
 10 NH_2 6,91 (s), C_6H_5 7,50 (s);
 MS (m/e): 241 (M^{+}), 194 ($M - CH_3S$), 164 ($M - C_6H_5$),
 77 (C_6H_5).

Ausführungsbeispiel 2

- 2-Amino-4-(fur-2-yl)-6-methylthio-pyridin-3-carbonitril
 15 0,01 mol N-(Phenylsulfonyl)iminodithiokohlensäure-dimethylester und 0,01 mol 1-(Fur-2-yl)ethylidenmalononitril werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Produkt wird aus Dimethylsulf-oxid/Ethanol umkristallisiert.
- 20 Ausbeute: 74% d.Th. Schmelzpunkt: 181-183°C
 $C_{11}H_9N_3OS$ (231,3) Ber. C 57,12 H 3,92 N 18,17
 Gef. C 57,13 H 4,80 N 17,77
 IR (KBr): NH 3405, 3330, CN 2210 cm^{-1} ;
 1H -NMR (DMSO- d_6 , Pyridin- d_5): CH_3S 2,35 (s), CH 6,82 (s),
 25 NH_2 6,82 (s), Furan-3H 7,40 (d), -4H 6,71 (m), -5H 7,92 (d).

Erfindungsanspruch

- 5 Verfahren zur Herstellung von Pyridincarbonitrilen
der allgemeinen Formel III, in der R für einen gege-
benenfalls halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten
Phenyl- bzw. Hetarylrest und R^1 für ein Wasserstoff-
atom oder eine Alkylgruppe stehen, gekennzeichnet da-
durch, daß Alkylidenmalononitrile der allgemeinen For-
mel I, in der R und R^1 wie oben definiert sind, mit
10 den N-(Arylsulfonyl)imino-dithiokohlensäure-dimethyl-
estern der allgemeinen Formel II, in der R^2 für ein
Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe steht, in Gegen-
wart von Alkalien umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

240007

