



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

211 341

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/ 2435 373

(22) 28.09.82

(44) 11.07.84

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

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

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUBSTITUIERTEN DIHYDROPYRIDINCARBONITRILEN

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 4-Aryl-6-methylthio-2-oxo-1,2-dihydropyridin-3-carbonitrilen zu entwickeln. Die substituierten Dihydropyridincarbonitrile 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 die obige Bedeutung besitzt, mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure hergestellt werden. Diese substituierten Dihydropyridincarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet für die Herstellung einer ganzen Reihe weiterer Dihydropyridinderivate.

Verfahren zur Herstellung von substituierten
Dihydropyridincarbonitrilen

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von 4-Aryl-6-methylthio-2-oxo-1,2-dihydro-pyridin-3-
carbonitrilen.

Diese substituierten Dihydropyridincarbonitrile können
als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen
verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet für
10 die Herstellung einer ganzen Reihe weiterer Dihydro-
pyridinderivate.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

4-Aryl-6-methylthio-2-oxo-1,2-dihydro-pyridin-3-carbo-
nitrile sind bisher noch nicht bekannt.

15 Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Her-
stellung von 4-Aryl-6-methylthio-2-oxo-1,2-dihydro-
pyridin-3-carbonitrilen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

20 Die substituierten Dihydropyridincarbonitrile der all-
gemeinen 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 die obige Bedeutung besitzt, mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure hergestellt werden.

Die Umsetzungen werden in organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar sind, durchgeführt. Am besten geeignet sind Alkohole. Man führt die Reaktionen mit einem Überschuß an konzentrierter Salzsäure oder 48%iger Bromwasserstoffsäure durch. Die Reaktionstemperaturen liegen bei den Siedepunkten der Alkohol-Säure-Mischungen. Die Reaktionszeiten betragen 60 Minuten bis zu 4 Stunden. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischungen auf 20°C kristallisieren die substituierten Dihydropyridincarbonitrile in hohen Ausbeuten aus. Sie können durch Umkristallisieren aus Alkoholen weiter gereinigt werden.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

6-Methylthio-2-oxo-4-phenyl-1,2-dihydro-pyridin-3-carbonitril

0,005 mol 4,4-Bis(methylthio)-2-phenyl-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril werden in 20 ml Ethanol gelöst, mit 15 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und 2 Stunden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf 20°C kristallisiert eine farblose Substanz aus, die abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 83% d.Th.

Schmp. 263-270°C (Z.)

$C_{13}H_{10}N_2OS$ (242,3) Ber. C 64,44 H 4,16 N 11,66

Gef. C 64,60 H 4,20 N 11,47

IR (Nujol): CN 2225, CO 1645, NH 3280 cm^{-1} ;

1H -NMR (DMSO- d_6): SCH₃ 2,56, =CH 6,38, Aromatenprotonen und NH 7,52 ppm;

MS (70 eV, 290°C): m/e(%) = 242 (100, M⁺).

Ausführungsbeispiel 2

6-Methylthio-2-oxo-4-phenyl-1,2-dihydro-pyridin-3-carbonitril

- 5 0,005 mol 4,4-Bis(methylthio)-2-phenyl-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril werden in 20 ml Ethanol mit 15 ml 48%-iger Bromwasserstoffsäure umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.
Ausbeute: 79% d.Th. Schmp. ab 260°C (Z.)

Ausführungsbeispiel 3

- 10 4-(p-Chlor-phenyl)-6-methylthio-2-oxo-1,2-dihydro-pyridin-3-carbonitril
0,005 mol 2-(p-Chlor-phenyl)-4,4-bis(methylthio)buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril und 15 ml 48%ige Bromwasserstoffsäure werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.
15 Ausbeute: 80% d.Th. Schmp. 284-289°C
 $C_{13}H_9ClN_2OS$ (276,7) Ber. N 10,12
Gef. N 10,11

Erfindungsanspruch

5

Verfahren zur Herstellung von substituierten Dihydropyridincarbonitrilen 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 Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

