



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **216 455 A1**

3(51) C 07 D 213/85

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 252 218 8

(22) 22. 06. 83

(44) 12. 12. 84

(71) Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, 2500 Rostock 1, Universitätsplatz 1, DD

(72) Peseke, Klaus, Doz. Dr. sc.; Streichardt, Ilona, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Hydrazinopyridincarbonitrilen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydrazinopyridincarbonitrilen. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 4-Aryl-6-hydrazino-2-methylthio-pyridin-3-carbonitrilen zu entwickeln. Die Hydrazinopyridincarbonitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, können durch Umsetzung der Pyridincarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Hydrazinhydrat hergestellt werden. Diese Hydrazinopyridincarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind geeignet für die Synthese weiterer potentiell biologisch-aktiver Pyridinderivate. Formeln I u. II

Verfahren zur Herstellung von Hydrazinopyridincarbonitrilen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Aryl-6-hydrazino-2-methylthio-pyridin-3-carbonitrilen. Diese Hydrazinopyridincarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind geeignet für die Synthese weiterer potentiell biologisch-aktiver Pyridinderivate.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

4-Aryl-6-hydrazino-2-methylthio-pyridin-3-carbonitrile sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 4-Aryl-6-hydrazino-2-methylthio-pyridin-3-carbonitrilen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Hydrazinopyridincarbonitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, können durch Umsetzung der Pyridincarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Hydrazinhydrat hergestellt werden.

Die Umsetzungen werden in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Alkoholen, mit einem Überschuß an Hydrazinhydrat durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen bei den Siedepunkten der verwendeten Alkohole. Die Reaktionszeiten betragen in Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen 2 bis 10 Stunden.

Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt durch Abkühlen der Reaktionsmischungen auf 20°C. Dabei fallen die Hydrazinopyridincarbonitrile kristallin aus. Sie können nach dem Waschen mit Alkohol durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln weiter gereinigt werden.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

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

Man erhitzt 0,01 mol 6-Brom-2-methylthio-4-phenyl-pyridin-3-carbonitril mit 0,04 mol 85%-igem Hydrazinhydrat in 20 ml Ethanol 4 Stunden unter Rückflußkühlung. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf 20°C filtriert man die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht sie mit Ethanol und kristallisiert sie aus Ethanol um.

Ausbeute: 56% d.Th.

Schmp. 168-170°C

$C_{13}H_{12}N_4S$ (256,3) Ber. C 60,92 H 4,72 N 21,86 S 12,51
Gef. C 60,87 H 4,83 N 21,83 S 11,74

Ausführungsbeispiel 2

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

0,01 mol 6-Brom-4-(p-methoxy-phenyl)-2-methylthio-pyridin-3-carbonitril und 0,04 mol 85%-iges Hydrazinhydrat werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 41% d.Th.

Schmp. 175-177°C

$C_{14}H_{14}N_4OS$ (286,3) Ber. C 54,53 H 4,93 N 19,57 S 11,20
Gef. C 54,61 H 4,97 N 19,49 S 11,89

IR (Nujol): CN 2205 cm^{-1} ; 1H -NMR ($CDCl_3$): SCH₃ 2,53, OCH₃ 3,76, NH 4,02, CH 6,5, Aromatenprotonen 6,77-7,45 ppm.

Ausführungsbeispiel 3

4-(p-Brom-phenyl)-6-hydrazino-2-methylthio-pyridin-3-carbonitril

0,01 mol 6-Brom-4-(p-brom-phenyl)-2-methylthio-pyridin-3-carbonitril werden mit 0,04 mol 85%-igem Hydrazinhydrat umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben. Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 60% d.Th.

Schmp. 285-288°C

$C_{13}H_{11}BrN_4S$	(335,2)	Ber.	C 46,58	H 3,31	N 16,72	S 9,46
		Gef.	C 46,63	H 3,45	N 16,69	S 9,45

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Hydrazinopyridincarbonitrilen der allgemeinen Formel I, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, gekennzeichnet dadurch, daß Pyridincarbonitrile der allgemeinen Formel II, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Hydrazinhydrat umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

