



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 244 749 A1

4(51) C 07 D 213/82
C 07 D 213/57
C 07 D 211/82

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 285 356 6

(22) 24.12.85

(44) 15.04.87

(71) Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, 2500 Rostock 1, Schwaansche Straße 2, DD

(72) Peseke, Klaus, Doz. Dr. sc., DD; Rodriguez Palacio, Rosa, Dr. rer. nat., CU; Gonzales Feitot, Josefa, CU

(54) Verfahren zur Herstellung von Dihydropyridinylidenmalononitrilen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dihydropyridinylidenmalononitrilen. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 6-Aryl-3-cyano-1,2-dihydro-pyridin-2-yliden-malononitrilen zu entwickeln. Die Dihydropyridinylidenmalononitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl-, nitro- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, können durch Umsetzung der Butadiencarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt und X für eine Cyano- oder Alkoxycarbonylgruppe steht, mit dem 1-Amino-2-cyano-ethyliden-malononitril in Gegenwart von Basen hergestellt werden. Die Dihydropyridinylidenmalononitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere zum Aufbau kondensierter heterocyclischer Verbindungen geeignet.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Dihydropyridinylidenmalononitrilen der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl-, nitro- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, **gekennzeichnet dadurch**, daß Butadiencarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt und X für eine Cyano- oder Alkoxycarbonylgruppe besteht, mit dem 1-Amino-2-cyano-ethyliden, malononitril in Gegenwart von Basen umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 6-Aryl-3-cyano-1,2-dihydro-pyridin-2-yliden-malononitrilen. Diese Dihydropyridinylidenmalononitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere zum Aufbau kondensierter heterocyclischer Verbindungen geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

6-Aryl-3-cyano-1,2-dihydro-pyridin-2-yliden-malononitrile sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung dieser Dihydropyridinylidenmalononitrile zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Dihydropyridinylidenmalononitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl-, nitro- oder halogensubstituierten Phenylrest steht, können durch Umsetzung der Butadiencarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt und X für eine Cyano- oder Alkoxycarbonylgruppe steht, mit dem 1-Amino-2-cyano-ethyliden-malononitril in Gegenwart von Basen hergestellt werden.

Die Umsetzungen werden in organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in Dimethylformamid, in Gegenwart von Basen, vorzugsweise Kaliumcarbonat, durchgeführt. Es ist zweckmäßig, die Base im Überschuß einzusetzen. Wenn die Basen sich in den verwendeten Lösungsmitteln nicht vollständig auflösen, ist es erforderlich, die Reaktionsmischungen zu rühren.

Die Reaktionstemperaturen betragen 10–35°C, die Reaktionszeiten reichen in Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen von 30 Minuten bis zu 4 Stunden.

Nach Beendigung der Reaktion werden die Reaktionsmischungen mit Wasser versetzt und mit verdünnter Mineralsäure angesäuert. Die Rohprodukte werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zur Reinigung aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Ausführungsbeispiele**Ausführungsbeispiel 1**

3-Cyano-6-phenyl-1,2-dihydro-pyridin-2-yliden-malononitril

Man löst nacheinander 0,01 mol 4-Chlor-4-phenyl-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril und 0,01 mol 1-Amino-2-cyano-ethyliden, malononitril in 10 ml Dimethylformamid. Nach der Zugabe von 2 g Kaliumcarbonat zu dieser Mischung wird diese eine Stunde bei 25°C gerührt. Man versetzt die Reaktionsmischung danach nacheinander unter Umrühren mit 100 ml Wasser und 5 ml halbkonzentrierter Salzsäure. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 70 % d. Th. Schmelzpunkt: 280–283°C (Zers.)

C ₁₅ H ₈ N ₄ (244,3)	Ber.:	C 73,75	H 3,30	N 22,93
	Gef.:	C 72,86	H 3,70	N 21,97

IR (KBr): NH 3120, CN 2225, 2220, 2190 cm⁻¹;

¹H-NMR (DMSO-d₆): Aromatenprotonen 7,50 (m), CH 6,82 (d), 8,02 (d), NH 8,95 (s) ppm.

Ausführungsbeispiele 2

6-(p-Chlor-phenyl)-3-cyano-1,2-dihydro-pyridin-2-yliden-malononitril

0,01 mol 4-Chlor-4-(p-chlor-phenyl)-1-cyano-buta-1,3-dien-1-carbonsäure-ethylester und 0,01 mol 1-Amino-2-cyano-ethyliden-malononitril werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 80 % d. Th.

Schmelzpunkt: 285–287 (Zers.)

C₁₅H₇ClN₄ (287,7)

Ber.

C 64,64

H 2,53

N 20,10

Gef.

C 64,50

H 2,90

N 20,27

IR (KBr): NH 3220, CN 2230, 2220, 2200 cm⁻¹;

¹H-NMR (DMSO-d₆): Aromatenprotonen 7,55–7,75 (q), CH 6,85 (d), 8,07 (d), NH 7,35 (s) ppm.

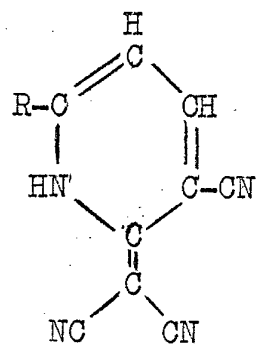
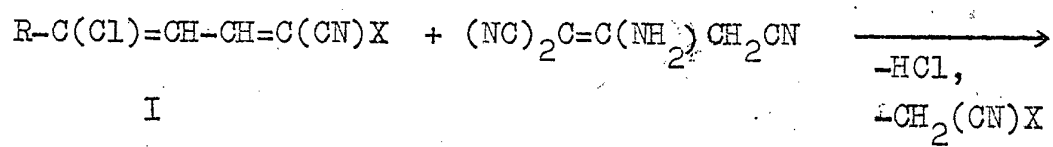
Ausführungsbeispiel 3

3-Cyano-6-(p-methoxy-phenyl)-1,2-dihydro-pyridin-2-yliden-malononitril

0,01 mol 4-Chlor-4-(p-methoxy-phenyl)-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril und 0,01 mol 1-Amino-2-cyano-ethyliden-malononitril werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 60 % d. Th.

Schmelzpunkt: 300–303 °C (Zers.)



II