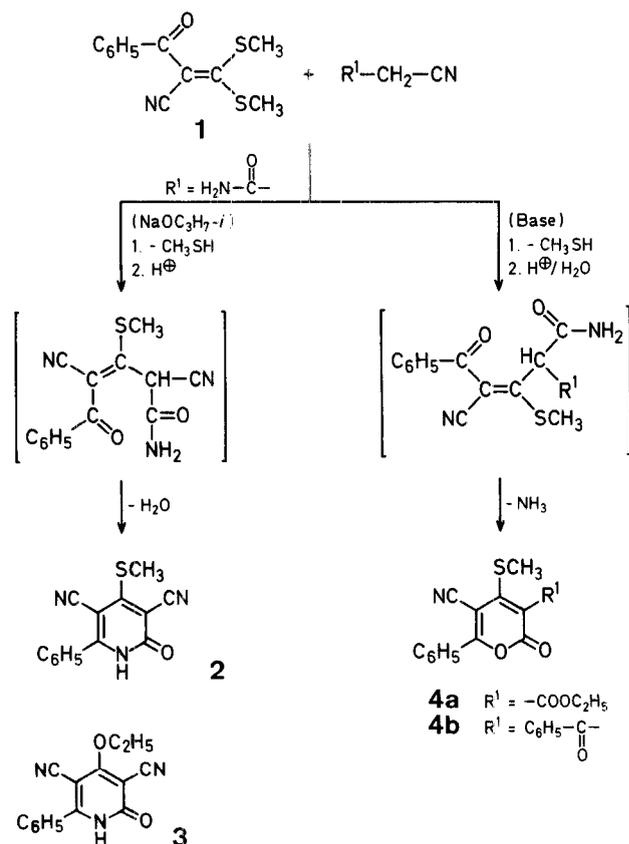


Reaktionen von 2-Benzoyl-3,3-bis[methylthio]-acrylnitril mit *CH*-aciden Verbindungen

W.-D. RUDORF*, M. AUGUSTIN

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (DDR), Weinbergweg 16, DDR-4020 Halle/Saale

In den Acylcyanoketen-*S,S*-acetalen¹ läßt sich eine Methylthio-Gruppe nicht nur durch Amine², sondern auch durch Verbindungen mit einem nucleophilen C-Atom substituieren. Das als Modellsubstanz verwendete 2-Benzoyl-3,3-bis[methylthio]-acrylnitril (**1**) erweist sich je nach den



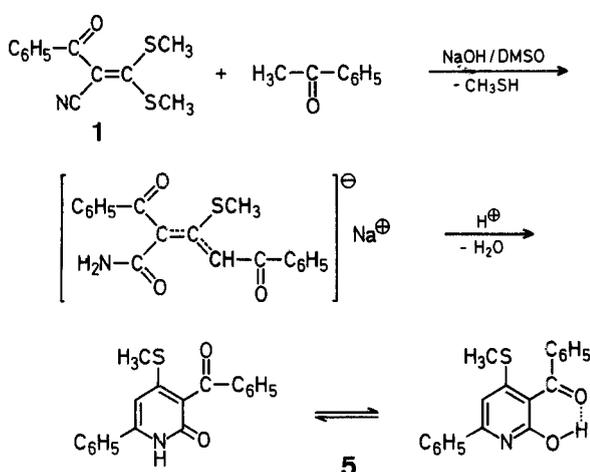
Umsetzungsbedingungen und der Art der verwendeten *CH*-aciden Komponenten als geeigneter C_3 -Baustein für die Synthese von 2(1*H*)-Pyridonen oder 2-Pyronen.

Werden äquimolare Mengen **1**, Cyanoacetamid und Natrium-isopropoxid in Isopropanol unter Rückfluß erhitzt, so erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels und Ansäuern des Rückstandes in sehr guter Ausbeute 3,5-Dicyano-4-methylthio-6-phenyl-2(1*H*)-pyridon (**2**).

Unter gleichen Bedingungen entsteht mit ethanolischer Natrium-ethoxid-Lösung ein untrennbares Gemisch von **2** und der entsprechenden 4-Ethoxy-Verbindung **3**, wie N.M.R.-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Trotz verlängerter Reaktionszeit gelang nur eine sehr unvollständige (25%) Umwandlung von **2** in **3**. Über ähnliche Ergebnisse ist berichtet worden³.

Entgegen den Erwartungen bleibt die Umsetzung von **1** mit Ethyl-cyanoacetat bzw. Benzoylacetonitril nicht auf der Stufe des Substitutionsproduktes stehen. Partielle Hydrolyse der aus der *CH*-aciden Verbindung stammenden Nitril-Gruppe und anschließende Ammoniak-Abspaltung führen zu den 5-Cyano-4-methylthio-6-phenyl-2-pyronen (**4**), deren Struktur mit den ¹H-N.M.R.- und Massenspektren in Übereinstimmung steht.

Die Reaktion von Acetophenon mit **1** führt im System Natriumhydroxid/Dimethyl-sulfoxid bei Raumtemperatur ebenfalls zu einem 2(1*H*)-Pyridon (**5**). Die Cyclisierung ist nur zu erklären, wenn die Nitril-Gruppe intermediär zur Carboxamid-Gruppe hydrolysiert wird. Das in DMSO-*d*₆ aufgenommene ¹H-N.M.R.-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 12.26$ ppm, das auf eine intramolekulare O—H...O=C-Wasserstoff-Brücke hinweist.



3,5-Dicyano-4-methylthio-6-phenyl-2(1*H*)-pyridon (**2**):

Zu einer Lösung von Natrium (0.23 g, 0.01 mol) in Isopropanol (30 ml) gibt man nacheinander Cyanoacetamid (0.84 g, 0.01 mol) und 2-Benzoyl-3,3-bis[methylthio]-acrylnitril (**1**; 2.5 g, 0.01 mol) und erhitzt das Gemisch 1 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert, abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute: 2.2 g (82%); F: 244–246 °C.

$C_{14}H_9N_3OS$ ber. C 62.91 H 3.39 N 15.72 (267.3) gef. 62.66 3.64 15.47

M.S.: $m/e = 267$ (M^+).

I.R. (KBr): $\nu = 3150$ (NH); 2225 (CN); 1660 cm^{-1} (CO).

U.V. (Methanol): $\lambda_{max} = 260$ nm ($\log \epsilon = 4.26$); 346 (3.91).

¹H-N.M.R. (DMSO-*d*₆): $\delta = 3.21$ (s, 3H, SCH₃); 7.9 ppm (m, 5 H_{arom}).

5-Cyano-3-ethoxycarbonyl-4-methylthio-6-phenyl-2-pyron (**4a**):

Zu einer Lösung von Ethyl-cyanoacetat (2.26 g, 0.02 mol) in Dimethyl-sulfoxid (30 ml) gibt man nacheinander wasserfreies Kaliumcarbonat (4.15 g, 0.03 mol) und 2-Benzoyl-3,3-bis[methylthio]-acrylnitril (**1**; 2.5 g, 0.01 mol). Das Gemisch wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, danach in Eiswasser (200 ml) gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Nach längerem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert; Ausbeute: 1.7 g (54%); F: 125–127 °C.

$C_{16}H_{13}NO_4S$ ber. C 60.95 H 4.16 N 4.44 (315.3) gef. 61.16 4.16 4.26

M.S.: $m/e = 315$ (M^+ , 52%); 300 (21); 287 (60); 269 (81); 259 (19); 258 (21); 241 (39); 226 (42); 215 (48); 185 (16); 105 (100).

I.R. (KBr): $\nu = 2230$ (CN); 1730, 1710 cm^{-1} (CO).

U.V. (Methanol): $\lambda_{max} = 267.5$ nm ($\log \epsilon = 4.10$); 308 (3.96).

¹H-N.M.R. (DMSO-*d*₆): $\delta = 1.60$ (t, 3H, CH₃); 2.96 (s, 3H, SCH₃); 4.64 (q, 2H, CH₂); 7.96–8.18 ppm (m, 5 H_{arom}).

3-Benzoyl-5-cyano-4-methylthio-6-phenyl-2-pyron (**4b**):

Man löst Natrium (0.23 g, 0.01 mol) in Methanol (10 ml) und gibt Benzoylacetonitril (1.45 g, 0.01 mol) zu. Nach 30 min wird 2-Benzoyl-3,3-bis[methylthio]-acrylnitril (**1**; 2.5 g, 0.01 mol) eingetragen. Die Lösung wird 72 h bei Raumtemperatur gerührt, dann mit Wasser verdünnt, angesäuert, das Produkt **4b** abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute: 1.22 g (35%); F: 192–194 °C.

$C_{20}H_{13}NO_3S$ ber. C 69.15 H 3.78 N 4.03 (347.4) gef. 69.26 3.70 3.93

M.S.: $m/e = 347$ (M^+ , 96%); 332 (92); 319 (80); 302 (58); 286 (93); 268 (84); 242 (84); 208 (29); 186 (39); 105 (100).

I.R. (KBr): $\nu = 2225$ (CN); 1715, 1675 cm^{-1} (CO).

U.V. (Methanol): $\lambda_{max} = 260$ nm ($\log \epsilon = 3.47$); 312 (3.23).

¹H-N.M.R. (DMSO-*d*₆): $\delta = 2.74$ (s, 3H, SCH₃); 7.84–8.40 ppm (m, 10 H_{arom}).

3-Benzoyl-4-methylthio-6-phenyl-2(1*H*)-pyridon (**5**):

Acetophenon (1.32 g, 0.011 mol), Natriumhydroxid (0.9 g, 0.022 mol) und 2-Benzoyl-3,3-bis[methylthio]-acrylnitril (**1**; 2.5 g, 0.01 mol) werden in Dimethyl-sulfoxid (60 ml) gelöst. Man rührt das Gemisch 4 h bei Raumtemperatur, verdünnt mit Wasser (100 ml), säuert mit verdünnter Salzsäure an, saugt das Produkt **5** ab und kristallisiert es aus Ethanol um; Ausbeute: 0.64 g (20%); F: 232–233 °C.

$C_{19}H_{13}NO_2S$ ber. C 71.00 H 4.71 N 4.36 (321.4) gef. 71.13 4.41 4.10

M.S.: $m/e = 321$ (M^+).

I.R. (CHCl₃): $\nu = 3400, 3170$ (NH); 1640, 1605 cm^{-1} (CO).

U.V. (Methanol): $\lambda_{max} = 250$ nm ($\log \epsilon = 4.40$); 330 (3.87).

¹H-N.M.R. (DMSO-*d*₆): $\delta = 2.81$ (s, 3H, SCH₃); 6.98 (s, 1H, CH); 7.74–8.20 (m, 10 H_{arom}); 12.26 ppm (br s, 1H, O—H...O=C).

Herrn Professor H. Schubert zum 60. Geburtstag gewidmet.

Eingang: 14. April 1980

¹ W.-D. Rudolf, M. Augustin, *German Patent (DDRP)* 119041 (1976); *C. A.* **86**, 155 386 (1977).

² W.-D. Rudolf, M. Augustin, *J. Prakt. Chem.* **319**, 545 (1977).

³ R. R. Rastogi, A. Kumar, H. Ila, H. Junjappa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1978**, 549.