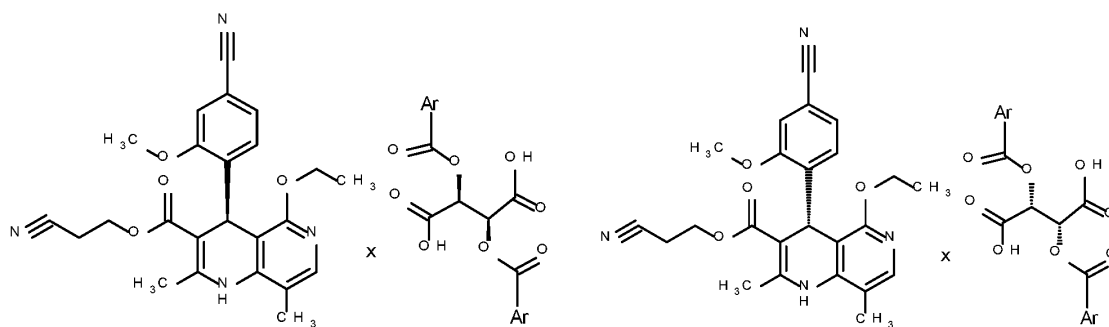


Patentansprüche

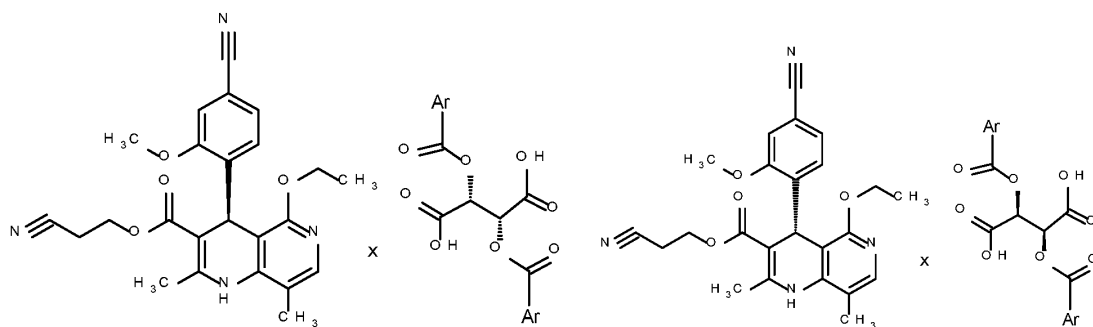
1. Diastereomerensalz gemäß der Formel



5

(V a),

(V b),



(V c),

oder

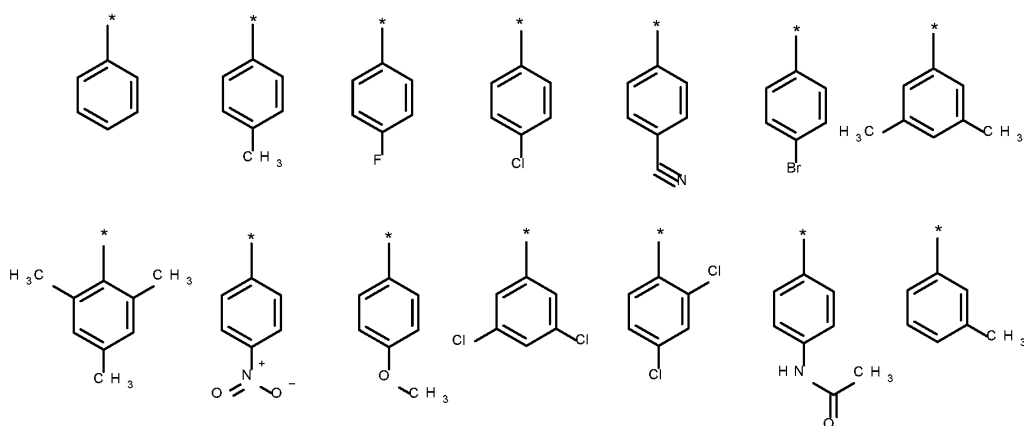
(V d)

worin Ar für einen unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroaryl steht.

10

2. Diastereomerensalz nach Anspruch 1, wobei Ar für eine der Formeln

-91-

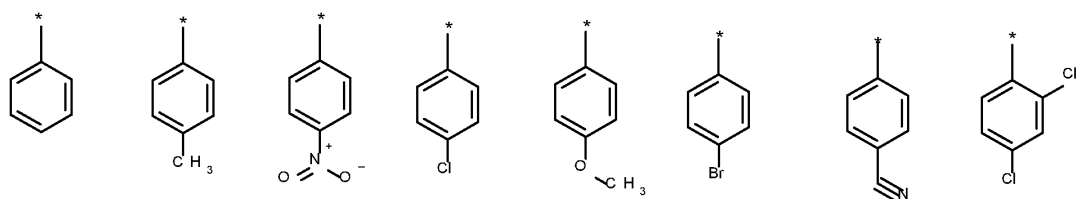


steht, worin * für die Verknüpfungsstelle steht.

3. Diastereomerensalz nach Anspruch 1 oder 2, wobei

5

Ar für eine der Formeln



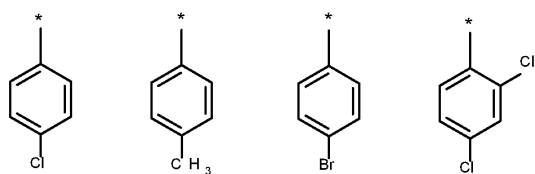
steht,

worin * für die Verknüpfungsstelle steht.

10

4. Diastereomerensalz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei

Ar für eine der Formeln



steht,

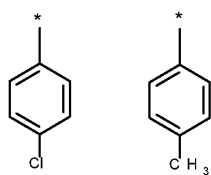
worin * für die Verknüpfungsstelle steht.

15

5. Diastereomerensalz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei

Ar für eine der Formeln

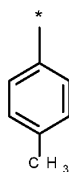
-92-



steht, worin * für die Verknüpfungsstelle steht.

6. Diastereomerensalz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei

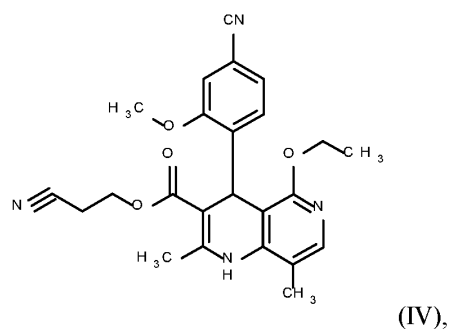
Ar für



5 steht, worin * für die Verknüpfungsstelle steht.

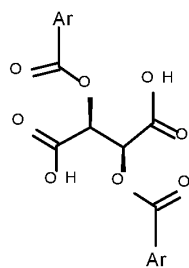
7. Verfahren zur Herstellung des Diastereomeren-Salzes (Va), (Vb), (Vc) und/oder (Vd) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, umfassend den Schritt (i)

(i) Racematspaltung von racemischen 2-cyanoethyl (4S)-4-(4-cyano-2-methoxy-phenyl)-5-ethoxy-2,8-dimethyl-1,4-dihydro-1,6-naphthyridine-3-carboxylat der Formel (IV)



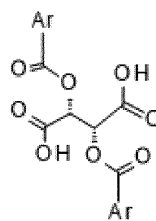
(IV),

mit einem chiralen substituierten Weinsäureester der Formel (IIIa) oder (IIIb)



(IIIa)

oder

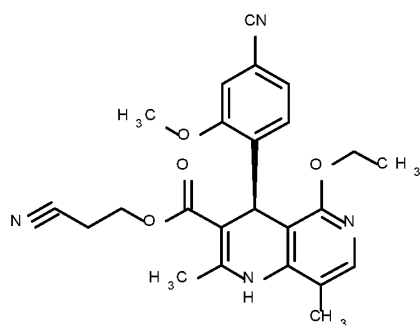


(IIIb),

15

wobei Ar für unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroraryl steht.

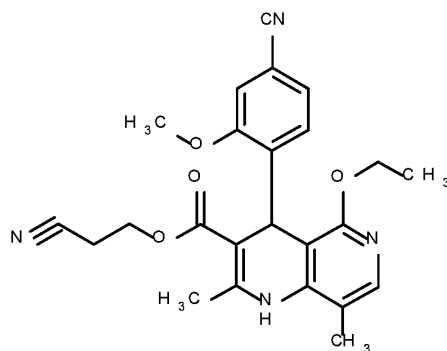
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Racematspaltung in Schritt (i) bei einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 50°C erfolgt.
9. Verfahren zur Herstellung von 2-cyanoethyl (4S)-4-(4-cyano-2-methoxy-phenyl)-5-ethoxy-2,8-dimethyl-1,4-dihydro-1,6-naphthyridine-3-carboxylat der Formel (IVa)



(IVa),

umfassend die Schritte (i) und (iii):

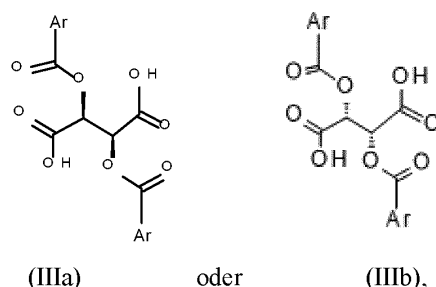
- (i) Racematspaltung von racemischen 2-cyanoethyl (4S)-4-(4-cyano-2-methoxy-phenyl)-5-ethoxy-2,8-dimethyl-1,4-dihydro-1,6-naphthyridine-3-carboxylat der Formel (IV)



(IV),

mit einem chiralen substituierten Weinsäureester der Formel (IIIa) oder (IIIb)

-94-



wobei eines oder mehrere der Diastereomerensalze (Va), (Vb), (Vc) und/oder (Vd) erhalten wird,
 wobei Ar für unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroraryl steht, und

(iii) Umsetzen des in Schritt (i) erhaltenen Diastereomerensalz zu der Verbindung nach Formel (IVa).

10. Verfahren nach Anspruch 9, umfassend den Schritt (iii):

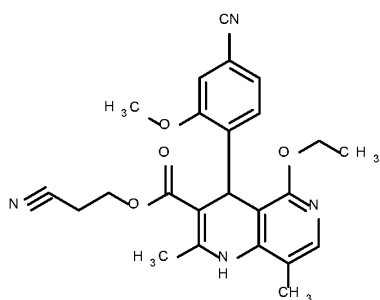
(iii) Behandeln des in Schritt (i) erhaltenen Diastereomeren-Salzes (Va), (Vb), (Vc) und/oder (Vd) mit einer Base.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei in Schritt (iii) die Base eine anorganische Base ist und ausgewählt ist aus Ammoniak, Natronlauge, Lithiumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Lithiumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Ammoniumphosphat, Natriumhydroxid, Natriumphosphat, Kaliumphosphat.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei in Schritt (ii) das Lösungsmittel oder das Lösungsmittelgemisch bei einer Temperatur von 0°C bis 60°C anschließend durch Zugabe der organischen oder anorganischen Base einen pH-Wert von 6,9 bis 8,0, bevorzugt einen pH-Wert von 7,0 bis 7,5, besonders bevorzugt pH 7,1 einstellt.

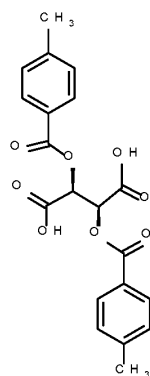
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei das Racemat (IV)

-95-



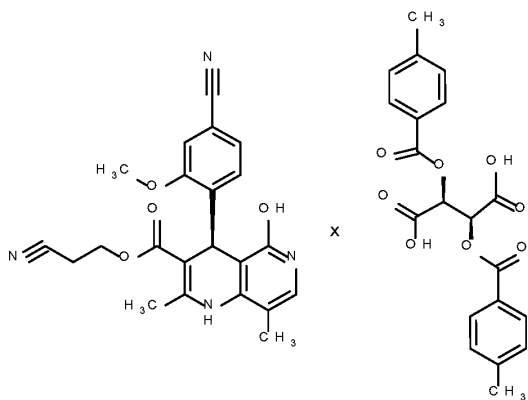
(IV),

in Schritt (i) mit (+) Di-p-tolyl-D-Weinsäure der Formel (IIIa')



(IIIa'),

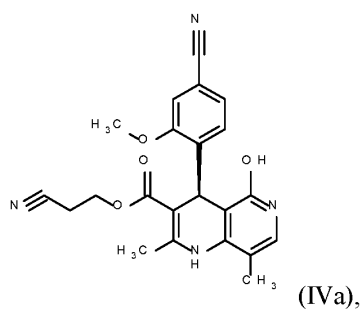
in einem Brantwein/Wasser Gemisch zu dem Diastereomerensalz (Va)



(Va),

umgesetzt wird, und anschließend in Schritt (iii) Cyanoethanolester (IVa)

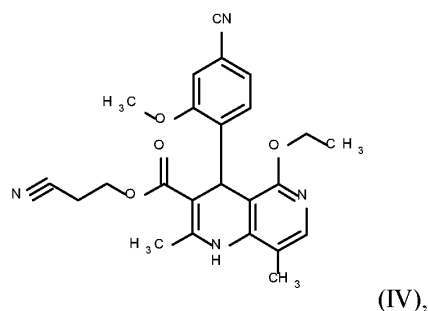
-96-



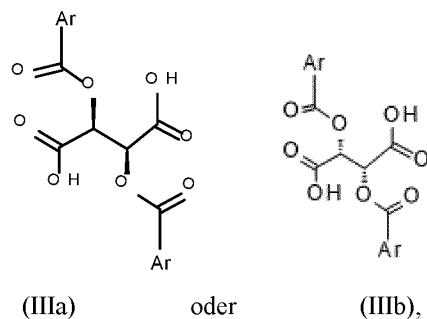
unter Einsatz von Natriumphosphat ebenfalls in einem Branntwein/Wasser Gemisch freigesetzt wird.

14. Verfahren zur Herstellung Verfahren zur Herstellung von (4S)-4-(4-Cyano-2-methoxyphenyl)-5-ethoxy-
 2,8-dimethyl-1,4-dihydro-1,6-naphthyridin-3-carbox-amid der Formel (Ia), umfassend die Schritte (i),
 (iii), (v), und (vi):

- (i) Racematspaltung von racemischen 2-cyanoethyl (4S)-4-(4-cyano-2-methoxy-phenyl)-5-ethoxy-
 2,8-dimethyl-1,4-dihydro-1,6-naphthyridine-3-carboxylat der Formel (IV)



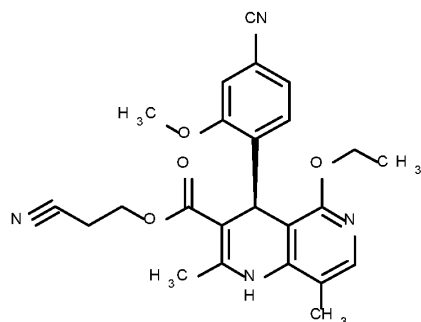
mit einem chiralen substituierten Weinsäureester der Formel (IIIa) oder (IIIb)



-97-

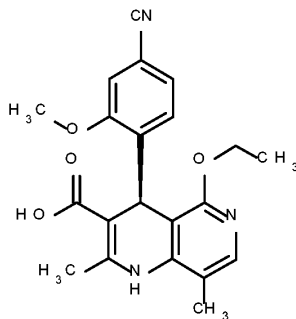
wobei eines oder mehrere der Diastereomerensalze (Va), (Vb), (Vc) und/oder (Vd) erhalten wird, wobei Ar für unsubstituiertes oder substituiertes Aryl oder Heteroraryl steht,

- 5 (iii) Umsetzen des in Schritt (i) erhaltenen Diastereomeren-Salzes zu der Verbindung nach Formel (IVa)



(IVa),

- (v) Verseifen der Verbindung nach Formel (IVa) in einem THF/Wasser Gemisch (2:1) mit Natronlauge zu der Verbindung der Formel (VIIa)



(VIIa),

- (vi) Umsetzen der Verbindung der Formel (VIIa) in THF als Lösungsmittel zuerst mit 1,1-Carbodiimidazol und katalytischen Mengen 4-(Dimethylamino)pyridin, nach Zugabe von Hexamethyldisilazan für 16-24 Stunden unter Rückfluss erhitzt und dann mit einem THF/Wasser Gemisch versetzt, so dass die Verbindung nach Formel (Ia) erhalten wird.

- 15 **15.** Verwendung eines oder mehrerer Diastereomerensalze (Va), (Vb), (Vc) und/oder (Vd) in einem Verfahren zur Herstellung der Verbindung nach Formel (IVa) oder (IVb), (VIIa) oder (Ia).