



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 235 255 A1

4(51) C 07 C 149/237

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 273 883 6

(22) 07.03.85

(44) 30.04.86

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

(72) Peseke, Klaus, Doz. Dr. sc.; Heide, Gudrun, Dipl.-Chem.; Michalik, Manfred, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Acrylsäurederivaten

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 3-Alkylthio-3-(2-dicyanomethylen-cyclohexyl)-2-cyano-acrylsäurederivaten zu entwickeln. Die Acrylsäurederivate der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkyl- bzw. Aralkylrest und X für eine Cyano- oder Alkoxycarbonylgruppe stehen, können durch Umsetzung von Cyclohexylidenmalononitril mit den Acrylsäurederivaten der allgemeinen Formel I, in der R und X die obige Bedeutung besitzen, hergestellt werden. Diese Acrylsäurederivate können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet für die Herstellung von heterocyclischen Verbindungen, die potentielle biologische Wirkungen aufweisen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäurederivaten der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkyl- bzw. Aralkylrest und X für eine Cyano- oder Alkoxycarbonylgruppe stehen, **gekennzeichnet dadurch**, daß Cyclohexylidenmalononitril mit Acrylsäurederivaten der allgemeinen Formel I, in der R und X die obige Bedeutung besitzen, umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umsetzungen in Gegenwart von Basen durchgeführt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Alkylthio-3-(2-dicyanomethylen-cyclohexyl)-2-cyano-acryl-säurederivaten.

Diese Acrylsäurederivate können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet für die Herstellung von heterocyclischen Verbindungen, die potentielle biologische Wirkungen aufweisen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

3-Alkylthio-3-(2-dicyanomethylen-cyclohexyl)-2-cyanoacrylsäurederivate sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 3-Alkylthio-3-(2-dicyanomethylen-cyclohexyl)-2-cyano-acrylsäurederivaten zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Acrylsäurederivate der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkyl- bzw. Aralkylrest und X für eine Cyano- oder Alkoxycarbonylgruppe stehen, können durch Umsetzung von Cyclohexylidenmalononitril mit den Acrylsäurederivaten der allgemeinen Formel I, in der R und X die obige Bedeutung besitzen, hergestellt werden.

Die Umsetzungen werden in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Dimethylformamid, in Gegenwart von Basen, vorzugsweise von Kaliumcarbonat, vorgenommen. Die Reaktionstemperaturen betragen 100–160°C. Die Reaktionszeiten reichen in Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen von 2–30 Minuten. Es ist zweckmäßig, die Reaktionsmischungen zu rühren. Nach Beendigung der Umsetzungen werden die Reaktionsmischungen abgekühlt, mit Wasser versetzt und unter Umrühren mit verdünnten Mineralsäuren angesäuert. Die ausgefallenen Niederschläge werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkoholen, umkristallisiert.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

2-Cyano-3-(2-dicyanomethylen-cyclohexyl)-3-methylthioacrylnitril

Eine Lösung von 0,01 mol Cyclohexylidenmalononitril und 0,01 mol 2-Cyano-3,3-bis(methylthio)-acrylnitril in 10 ml Dimethylformamid wird mit 2 g Kaliumcarbonat versetzt. Man erhitzt die Mischung unter Umrühren 2 Minuten unter Rückfluß, läßt die Reaktionsmischung auf 20°C abkühlen, versetzt sie nacheinander unter Umrühren mit 200 ml Wasser und mit halbkonzentrierter Salzsäure, bis ein pH-Wert von 3–4 erreicht ist. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser mehrmals gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb.: 78% d. Th. Schmp.: 116–120°C (Zers.)

C₁₄H₁₂N₄S (268,3) Ber. C 62,66 H 4,51 N 20,88 S 11,95

Gef. C 62,70 H 4,55 N 20,62 S 11,72

IR (Nujol): CN = 2235 cm⁻¹;

¹H-NMR (CDCl₃): SCH₃ 2,45; 2 × CH₂ 1,56–2,05; CH₂ 2,05–2,34; CH₂ 2,34–2,65; CH 4,63 ppm.

Ausführungsbeispiel 2

2-Cyano-3-(2-dicyanomethylen-cyclohexyl)-3-methylthioacrylsäure-methylester

0,01 mol Cyclohexylidenmalononitril, 0,01 mol 2-Cyano-3,3-bis(methylthio)-acrylsäure-methylester und 2 g Kaliumcarbonat werden in 10 ml Dimethylformamid umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausb.: 45% d. Th. Schmp. 125–130°C (Zers.)

C₁₅H₁₅N₃O₂S (301,4) Ber. C 59,78 H 5,02 N 13,94 S 10,64

Gef. C 60,00 H 4,81 N 13,52 S 10,34

IR (Nujol): CN = 2220, CO = 1720 cm⁻¹;

¹H-NMR (CDCl₃): COOCH₃ 3,73, 3,81; SCH₃ 2,28, 2,34; 2 × CH₂ 1,56–2,08; 2 × CH₂ 2,08–2,70; CH 4,51, 4,62 ppm.

Ausführungsbeispiel 3

2-Cyano-3-(2-dicyanomethylen-cyclohexyl)-3-methylthioacrylsäure-ethylester

0,01 mol Cyclohexylidenmalononitril, 0,01 mol 2-Cyano-3,3-bis(methylthio)-acrylsäure-ethylester und 2 g Kaliumcarbonat werden in 10 ml Dimethylformamid umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausb.: 24% d. Th. Schmp. 117–122°C (Zers.)

C₁₆H₁₇N₃O₂S (315,4) Ber. C 60,93 H 5,43 N 13,32 S 10,17

Gef. C 60,70 H 5,50 N 13,44 S 10,02

IR (Nujol): CN = 2220, CO = 1720 cm⁻¹;

¹H-NMR (CDCl₃): COOCH₂CH₃ 1,25, 1,30; COOCH₂ 4,17, 4,26; SCH₃ 2,27, 2,34; 2 × CH₂ 1,56–2,08; 2 × CH₂ 2,08–2,70; CH 4,56, 4,69 ppm.

