(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) **1597 15**

Int.Cl.³ 3(51) **C 07 C149/243**

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2215 37 (22) 03.06.80 (44) 30.03.83

(71) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK, ROSTOCK 1;DD;
(72) PESEKE, KLAUS,DOZ. DR. SC.;BOHN, INGE;DD;
(73) siehe (72)
(74) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK, DIREKTORAT FUER FORSCHUNG, BFSR, 2500 ROSTOCK 1, SCHWAANSCHE STR. 2

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACRYLSAEUREESTERN

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein besseres Verfahren für die Herstellung von 3-Amino-2-cyano-3-mercapto-acrylsäureestern zu entwickeln. Die Acrylsäureester der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest steht, können durch Umsetzung der Cyanessigsäurederivate der allgemeinen Formel I, in der R wie oben definiert ist, mit Hydrazinhydrat hergestellt werden. Diese Acrylsäureester können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung polyfunktioneller Heterocyclen.

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Amino-2-cyano-3-mercapto-acrylsäureestern. Diese Acrylsäureester können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung polyfunktioneller Heterocyclen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

3-Amino-2-cyano-3-mercapto-acrylsäureester konnten bisher nur nach DD-WP 99 364 aus 1,3-Dithietan-2,4-diyliden-bis(cyanessigsäureestern) durch Umsetzung mit Ammoniak hergestellt werden. Diesem Verfahren haften einige Mängel an. So entstehen die Acrylsäureester-Derivate nur in sehr geringen Ausbeuten und sind außerdem noch verunreinigt. Eine Reinigung ist wegen der Zersetzlichkeit der Verbindungen nur sehr schwer möglich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein besseres Verfahren für die Herstellung von 3-Amino-2-cyano-3-mercapto-acrylsäureestern zu entwickeln, nach dem diese Verbindungen in guten Ausbeuten und hoher Reinheit erhalten werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Acrylsäureester der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest steht, können durch Umsetzung der Cyanessigsäurederivate der allgemeinen Formel I, in der R wie oben definiert ist, mit Hydrazinhydrat hergestellt werden.
Die Umsetzungen werden in einem protischen organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Alkoholen, vorgenommen. Die Cyanessigsäureester werden in diesen Lösungsmitteln suspendiert. Danach erfolgt die Zugabe des Hydrazinhydrats, das im Überschuß eingesetzt wird. Die Reaktion setzt spontan unter Stickstoffentwicklung schon bei Raumtemperatur ein. Man beendet die Umsetzung durch kurzes Erhitzen der Reaktionsansätze. Nach dem Abkühlen auf 20° wird mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Nach der Zugabe von wenig Wasser lösen sich die ausgefallenen Hydraziniumsalze und die Acrylsäureester II fallen aus. Sie liegen nach dem Abfiltrieren und Waschen mit wenig eiskaltem Wasser nahezu rein vor und können für weitere Umsetzungen eingesetzt werden. Beim Umkristallisieren aus Alkoholen tritt schon teilweise Zersetzung ein.
Die als Ausgangsprodukte verwendeten Perhydro-1,4,2,5-dithiadiazin-3,6-diyliden-bis(cyanessigsäureester) I können in hohen Ausbeuten nach DD-WP 107 695 gewonnen werden.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

3-Amino-2-cyano-3-mercapto-acrylsäure-methylester

0,005 mol Perhydro-1,4,2,5-dithiadiazin-3,6-diyliden-bis(cyanessigsäure-methylester) werden in 10 ml Methanol suspendiert. Man fügt 0,02 mol Hydrazinhydrat hinzu, erhitzt unter Umschütteln kurze Zeit auf 60°C, bis

die Stickstoffentwicklung abgeklungen ist, kühlt auf 20°C ab, säuert mit halbkonzentrierter Salzsäure an, versetzt mit 10 ml Wasser, filtriert ab und wäscht mit wenig eiskaltem Wasser nach.

Ausbeute: 50% d.Th. Schmelzpunkt: ab 150°C Zersetzung

Ausführungsbeispiel 2

3-Amino-2-cyano-3-mercapto-acrylsäure-ethylester

0,005 mol Perhydro-1,4,2,5-dithiadiazin-3,6-diyliden-bis(cyanessigsäure-ethylester) werden in 10 ml Ethanol suspendiert und mit 0,02 mol Hydrazinhydrat versetzt. Unter Umschütteln erhitzt man kurz zum Sieden und arbeitet nach dem Abkühlen auf, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

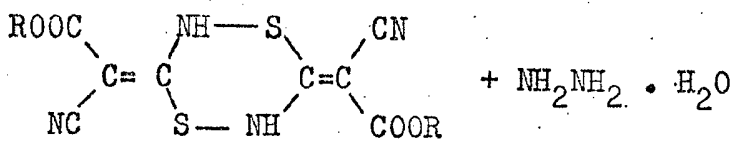
Ausbeute: 70% d.Th. Schmelzpunkt: ab 157°C Zersetzung

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäureestern der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest steht, gekennzeichnet dadurch, daß Cyanessigsäurederivate der allgemeinen Formel I, in der R wie oben definiert ist, mit Hydrazinhydrat umgesetzt werden.

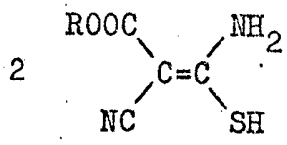
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Isolierung der Acrylsäureester II durch Ansäuern der Reaktionsmischung mit halbkonzentrierter Salzsäure und Versetzen mit wenig Wasser erfolgt.

Hierzu 1 Seite Formeln



I





II