



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 227 133 A1

4(51) C 07 C 149/237
C 07 C 149/273

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 267 440 1

(22) 20.09.84

(44) 11.09.85

(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 Cyclohexylidencyanessigsäurederivaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,6-Bis[bis(alkylthio)methylen]cyclohexylidencyanessigsäurederivaten. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 2,6-Bis[bis(alkylthio)methylen]cyclohexylidencyanessigsäurederivaten zu entwickeln. Die Cyclohexylidencyanessigsäurederivate der allgemeinen Formel III, in der R für einen Alkyl- oder Aralkylrest und X für eine Cyano- oder Carbalkoxygruppe stehen, können durch Umsetzung der Cyanessigsäurederivate der allgemeinen Formel I, in der X die obige Bedeutung besitzt, mit Kohlenstoffdisulfid und Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel II, in der Y für ein Halogenatom oder einen Alkoxysulfonylrest steht, in Gegenwart von Natriumhydrid hergestellt werden. Die Cyclohexylidencyanessigsäurederivate können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung heterocyclischer Verbindungen.

1

Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylidencyanessig- säurederivaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,6-Bis[bis(alkylthio)methylen]cyclohexylidencyanessigsäurederivaten.

Diese Cyclohexylidencyanessigsäurederivate können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung heterocyclischer Verbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

2,6-Bis[bis(alkylthio)methylen]cyclohexylidencyanessigsäurederivate sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 2,6-Bis[bis(alkylthio)methylen]cyclohexylidencyanessigsäurederivaten zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Cyclohexylidencyanessigsäurederivate der allgemeinen Formel III, in der R für einen Alkyl- oder Aralkylrest und X für eine Cyano- oder Carbalkoxygruppe stehen, können durch Umsetzung der Cyanessigsäurederivate der allgemeinen Formel I,

in der X die obige Bedeutung besitzt, mit Kohlenstoffdisulfid und Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel II, in der Y für ein Halogenatom oder einen Alkoxysulfonyloxyrest steht, in Gegenwart von Natriumhydrid umgesetzt werden.

Die Umsetzungen der Cyclohexylidencyanessigsäurederivate I, die nach bekannten Methoden (F.S.Prout, J.Org.Chem. 18, 928 (1953)) hergestellt werden können, mit Kohlenstoffdisulfid und dem Alkylierungsmittel in Gegenwart der Base können in aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in Tetrahydrofuran, vorgenommen werden.

Im einzelnen verfährt man folgenderweise: Aus dem Cyclohexylidencyanessigsäurederivat I und Natriumhydrid (Molverhältnis zweckmäßigerweise 1:2) wird in dem Lösungsmittel das Dinatriumsalz von I bereitet. Zu dieser Mischung fügt man dann Kohlenstoffdisulfid (1 Äquivalent bezogen auf I) und gleichzeitig einen Überschuß an Alkylierungsmittel (4 - 6 Äquivalente bezogen auf I) hinzu. Die Reaktionstemperaturen betragen 5-30°C. Die Reaktionszeiten reichen in Abhängigkeit von den verwendeten Reaktionstemperaturen von 30 Minuten bis zu 10 Stunden. Die Aufarbeitung erfolgt durch Versetzen der Reaktionsmischung mit wenig Methanol und anschließend mit wenig Eisessig. Nach dem Einengen im Vakuum wird der Rückstand mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene Öl wird in Chloroform aufgenommen. Durch Einengen der Chloroformextrakte wird ein Sirup erhalten, der bei der Zugabe von Ethanol kristallisiert. Nach dem Abfiltrieren kann das Rohprodukt durch Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln weiter gereinigt werden.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

2,6-Bis[bis(methylthio)methylen]cyclohexylidenmalononitril

0,01 mol Cyclohexylidenmalononitril wird in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Man versetzt diese Lösung unter Rühren und Kühlen auf 0°C mit 0,02 mol Natriumhydrid, fügt anschließend ebenfalls unter Rühren bei 0°C eine Mischung aus 0,01 mol Kohlenstoffdisulfid und 0,05 mol Methyljodid hinzu

- 2 -

und rührt danach noch 30 Minuten bei 0°C. Nach 10-stündigem Stehen bei 20°C wird die Reaktionsmischung mit wenig Methanol versetzt und anschließend mit Eisessig angesäuert. Man engt im Vakuum ein, fügt zu dem Rückstand 50 ml Wasser hinzu und extrahiert die gebildete Mischung dreimal mit je 50 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Man nimmt den Rückstand in wenig heißem Ethanol auf und läßt zur Kristallisation stehen. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 23% d.Th.

Schmelzpunkt: 155-156°C

(gelbe Nadeln)

$C_{15}H_{18}N_2S_4$ (354,56) Ber. C 50,81 H 5,12 N 7,90 S 36,17
Gef. C 50,78 H 5,30 N 8,08 S 36,64

Ausführungsbeispiel 2

2,6-Bis[bis(ethylthio)methylen]cyclohexylidenmalononitril

0,01 mol Cyclohexylidenmalononitril, 0,02 mol Natriumhydrid, 0,01 mol Kohlenstoffdisulfid und 0,05 mol Ethyliodid werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 20% d.Th.

Schmelzpunkt: 100-102°C

$C_{19}H_{26}N_2S_4$ (410,67) Ber. C 55,56 H 6,38 N 6,82 S 31,29
Gef. C 55,50 H 6,60 N 6,73 S 30,32

Ausführungsbeispiel 3

2,6-Bis[bis(methylthio)methylen]cyanessigsäure-methylester

0,01 mol Cyclohexylidencyanessigsäure-methylester, 0,02 mol Natriumhydrid, 0,01 mol Kohlenstoffdisulfid und 0,05 mol Methyljodid werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

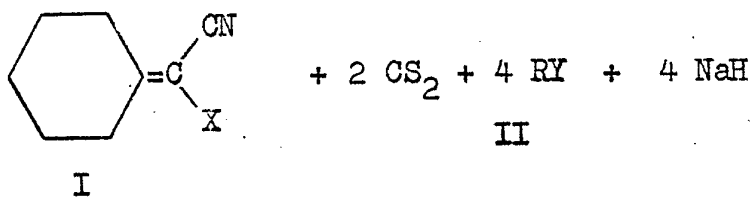
Ausbeute: 12% d.Th.

Schmelzpunkt: 165-166°C

Erfindungsanspruch

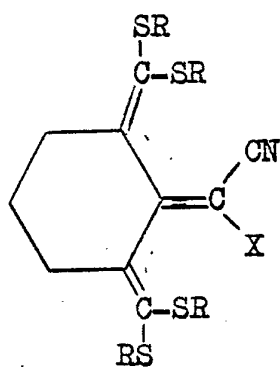
Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylidencyanessigsäurederivaten der allgemeinen Formel III, in der R für einen Alkyl- oder Aralkylrest und X für eine Cyano- oder Carbalkoxygruppe stehen, gekennzeichnet dadurch, daß Cyanessigsäurederivate der allgemeinen Formel I, in der X die obige Bedeutung besitzt, mit Kohlenstoffdisulfid und Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel II, in der Y für ein Halogenatom oder einen Alkoxysulfonyloxyrest stehen, in Gegenwart von Natriumhydrid umgesetzt werden.

- Hierzu 1 Seite Formeln -



II

$- 4 \text{NaX}$
 $- 4 \text{H}_2$



III