DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **241 901 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

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

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 281 992 5 (22) 23.10.85 (44) 07.01.87

(71) Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Direktorat für Forschung, 2500 Rostock 1, Schwaansche Straße 2, DD
(72) Peseke, Klaus, Doz. Dr. sc., DD; Zayas, Odalys, Dipl.-Chem., CU; Quincoses Suarez, Jose, Dr. rer. nat., CU

(54) Verfahren zur Herstellung von Butadiendicarbonitrilen

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 4,4-Bis(alkylthio)-2-(2-aryl-ethyl)-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitrilen zu entwickeln. Die Butadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel III, in der R für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Alkoxyrest, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe und R^1 für einen Alkylrest stehen, können durch Umsetzung der Butendicarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R wie oben definiert ist, mit Kohlenstoffdisulfid und Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel II, in der R^1 die obige Bedeutung besitzt und X für ein Halogenatom oder einen Alkylsulfatorest steht, in Gegenwart von Natriumhydrid hergestellt werden. Die Butadiendicarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung spezieller Nicotinonitrile, die potentielle biologische Aktivität aufweisen.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Butadiendicarbonitrilen der allgemeinen Formel III, in der R für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Alkoxyrest, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe und R^1 für einen Alkylrest stehen, **gekennzeichnet dadurch,** daß Butendicarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R wie oben definiert ist, mit Kohlenstoffdisulfid und Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel II, in der R^1 die obige Bedeutung besitzt und X für ein Halogenatom oder einen Alkylsulfatorest steht, in Gegenwart von Natriumhydroxid umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4,4-Bis(alkylthio)-2-(2-aryl-ethyl)-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitrilen. Diese Butadiendicarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere geeignet zur Herstellung spezieller Nicotinonitrile, die potentielle biologische Aktivität aufweisen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

4,4-Bis(alkylthio)-2-(2-aryl-ethyl)-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitrile sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung dieser Butadiendicarbonitrile zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Butadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel III, in der R für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Alkoxyrest, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe und R^1 für einen Alkylrest stehen, können durch Umsetzung der Butendicarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R wie oben definiert ist, mit Kohlenstoffdisulfid und Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel II, in der R^1die obige Bedeutung besitzt und X für ein Halogenatom oder einen Alkylsulfatorest steht, in Gegenwart von Natriumhydrid hergestellt werden.
Die Umsetzungen werden in einem aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise in absolutem Tetrahydrofuran, durchgeführt. Im einzelnen wird so verfahren, daß zunächst die Butendicarbonitrile I in dem Lösungsmittel aufgelöst werden und dann die Zugabe von Kohlenstoffdisulfid und dem Alkylierungsmittel II erfolgt. Danach fügt man unter Umrühren portionsweise in einer Argon-Atmosphäre Natriumhydrid hinzu.
Die Butendicarbonitrile I und Natriumhydrid werden im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Kohlenstoffdisulid und das Alkylierungsmittel sollten im Überschuß eingesetzt werden.
Die Reaktionstemperaturen betragen 10–40 °C. Die Reaktionszeiten reichen in Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen von 30 Minuten bis zu 8 Stunden.
Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung zunächst mit wenig Methanol und danach mit wenig Essigsäure versetzt. Dann wird die Mischung in Chloroform oder Benzen aufgenommen. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wird weitgehend eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgetrennt. Man sammelt die einheitlichen Fraktionen, engt sie im Vakuum ein und nimmt den Rückstand in wenig heißem Methanol oder Ethanol auf. Nach Filtration kristallisieren aus den heißen Lösungen beim Abkühlen die Verbindungen III aus. Sie können durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkoholen weiter gereinigt werden.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1
4,4-Bis(methylthio)-2-(2-phenyl-ethyl)buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril
0,02 mol 2-Methyl-4-phenyl-but-1-en-1,1-dicarbonitril werden in 25 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Man fügt zu dieser Lösung 2,4 ml Kohlenstoffdisulfid und 6 ml Methyliodid hinzu und versetzt die erhaltene Mischung unter Rühren in einem Argonstrom portionsweise mit 0,04 mol Natriumhydrid (in Form einer 50%igen Suspension in Mineralöl). Danach wird noch 30 Minuten bei 20 °C und dann 3 Stunden bei 40 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf 20 °C wird diese nacheinander mit wenig Methanol und Essigsäure versetzt. Man engt im Vakuum ein, nimmt den Rückstand in 100 ml Benzen auf, wäscht die Mischung dreimal mit je 50 ml Wasser und trocknet sie dann mit Magnesiumsulfat. Die Lösung wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen. Man trennt die gelösten Reaktionsprodukte an einer Aluminiumoxid-Säule mit Benzen als Laufmittel. Die einheitlichen Hauptfraktionen werden gesammelt, im Vakuum eingeengt und in wenig heißen Ethanol aufgenommen. Man filtriert und läßt die Lösung zur Kristallisation stehen. Nach dem Abfiltrieren wird erneut aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb.: 25 % d. Th. Schmp.: 103–106 °C

$C_{16}H_{16}N_2S_2$ (300,46)	Ber.: C 63,96	H 5,37	N 9,32	S 21,35
	Gef.: C 64,13	H 5,80	N 8,90	S 21,20

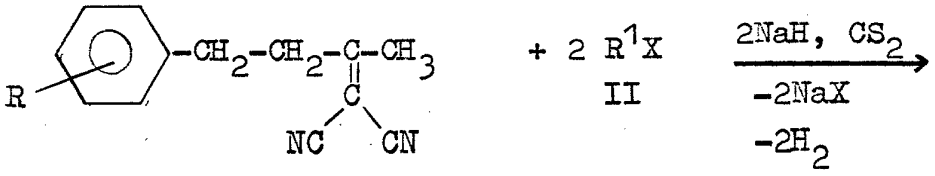
Ausführungsbeispiel 2

2-[2-(p-Methoxy-phenyl)ethyl]-4,4-bis(methylthio)buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril

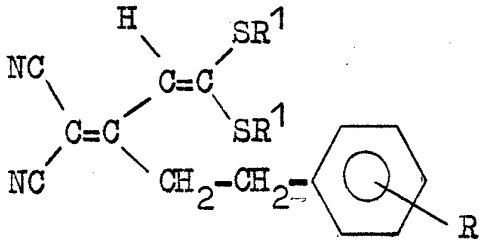
0,02 mol 4-(p-Methoxy-phenyl)-2-methyl-but-1-en-1,1-dicarbonitril, 2,4 ml Kohlenstoffdisulfid, 6 ml Methyliodid und 0,04 mol Natriumhydrid werden in 25 ml absolutem Tetrahydrofuran bei 20 °C 30 Minuten umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben. Es entfällt das dreistündige Erhitzen auf 40 °C.

Ausb.: 30 % d. Th. Schmp.: 97–98 °C

$C_{17}H_{18}N_2OS_2$ (330,48)	Ber.: C 61,79	H 5,49	N 8,48	S 19,41
	Gef.: C 61,82	H 5,45	N 8,48	S 19,39


R
-CH2-CH2-C-CH3
C
NC
CN
+ 2 R1X
II
2NaH, CS2
-2NaX
-2H2

I


H
SR1
NC
C=C
C=C
SR1
NC
CH2-CH2-
R

III