(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) **209 442**

Int.Cl.³ 3(51) **C 07 C149/237**

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2422 682 (22) 05.08.82 (44) 09.05.84

(71) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK;DD;
(72) PESEKE, KLAUS,DOZ. DR. SC.;SCHOENHUSEN, ULRIKE,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;BOHN, INGE;DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CHLORMETHYLTHIOBUTADIENDICARBONITRILEN

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 2-Aryl-3-brom- bzw. 3-chlor-4-(chlormethylthio)-4-methylthio-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitrilen zu entwickeln. Die Chlormethylthiobutadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest und X für ein Halogenatom stehen, können durch Umsetzung der Butadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R und X die obige Bedeutung besitzen, mit Sulfurylchlorid hergestellt werden. Diese Chlormethylthiobutadiendicarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere zur Herstellung heterocyclischer Verbindungen geeignet.

242268 2

Verfahren zur Herstellung von Chlormethylthiobutadiendicarbonitrilen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Aryl-3-brom- bzw. 3-chlor-4-(chlormethylthio)-4-methylthio-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitrilen.
Diese Chlormethylthiobutadiendicarbonitrile können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere zur Herstellung heterocyclischer Verbindungen geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

2-Aryl-3-brom- bzw. 3-chlor-4-(chlormethylthio)-4-methylthio-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 von 2-Aryl-3-brom- bzw. 3-chlor-4-(chlormethylthio)-4-methylthio-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitrilen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Chlormethylthiobutadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest und X für

-DD WG 1989*027134

ein Halogenatom stehen, können durch Umsetzung der Butadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R und X die obige Bedeutung besitzen, mit Sulfurylchlorid hergestellt werden.

Die Umsetzungen werden in einem aprotischen organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in absolutem Chloroform, durchgeführt. Man setzt die Butadiendicarbonitrile I und Sulfurylchlorid im Molverhältnis 1:1 in Gegenwart einer geringen Menge Azobisisobutyronitril um. Die Reaktionstemperaturen liegen bei den Siedepunkten der verwendeten Lösungsmittel. Die Reaktionszeiten betragen 4 bis 8 Stunden. Das Aufarbeiten erfolgt durch Einengen der Reaktionsmischung im Vakuum. Die zurückbleibenden öligen Rückstände kristallisieren bei Zugabe von Ethanol. Die erhaltenen kristallinen Rohprodukte können durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkoholen, weiter gereinigt werden.

Die verwendeten Butadiendicarbonitrile I können leicht aus Alkylidenmalononitrilen hergestellt werden [K.Peseke, Z.Chem. 17, 288 (1977)].

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

3-Brom-4-(chlor-methylthio)-4-methylthio-2-phenyl-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril

0,01 mol 3-Brom-4,4-bis(methylthio)-2-phenyl-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril werden in 10 ml absolutem Chloroform gelöst. Nach der Zugabe von 0,84 ml (0,01 mol) Sulfurylchlorid und einer Spatelspitze Azobisisobutyronitril wird die Reaktionsmischung 6 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Man engt die Reaktionsmischung im Vakuum ein, versetzt den öligen Rückstand mit Ethanol und läßt zur Kristallisation bei 20°C stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 41% d.Th. Schmp. 102-103°C

$C_{14}H_{10}BrClN_2S_2$ (385,7) Ber. C 43,59 H 2,61 N 7,26
Gef. C 43,70 H 2,80 N 7,23

IR (Nujol): CN = 2235 cm^{-1};
^{1}H-NMR (Aceton-d_6): SCH_3 2,32, SCH_2 5,20, Aromatenprotonen 7,58 ppm.

Ausführungsbeispiel 2

3-Brom-4-(chlor-methylthio)-2-(p-chlor-phenyl)-4-methylthio-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril

0,01 mol 3-Brom-2-(p-chlor-phenyl)-4,4-bis(methylthio)-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril und 0,84 ml (0,01 mol) Sulfurylchlorid werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 45% d.Th. Schmp. 99-101°C

$C_{14}H_9BrCl_2N_2S_2$ (420,2) Ber. C 40,01 H 2,15 N 6,66
Gef. C 39,80 H 1,90 N 6,59

Ausführungsbeispiel 3

3-Chlor-4-(chlor-methylthio)-4-methylthio-2-phenyl-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril

0,01 mol 3-Chlor-4,4-bis(methylthio)-2-phenyl-buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril und 0,84 ml (0,01 mol) Sulfurylchlorid werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 24% d.Th. Schmp. 91-93°C

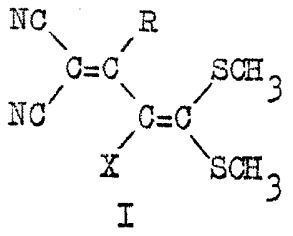
$C_{14}H_{10}Cl_2N_2S_2$ (341,3) Ber. C 49,26 H 2,95 N 8,20
Gef. C 49,20 H 2,90 N 8,32

IR (Nujol): 2240 cm^{-1} (CN);
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): SCH_3 2,25, SCH_2 4,97, Aromatenprotonen 7,57 ppm.

Erfindungsanspruch

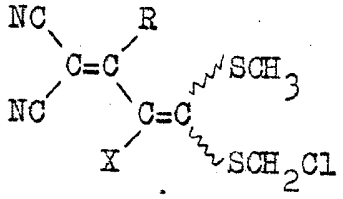
Verfahren zur Herstellung von Chlormethylthiobutadiendicarbonitrilen der allgemeinen Formel II, in der R für einen gegebenenfalls alkoxy-, alkyl- oder halogensubstituierten Phenylrest und X für ein Halogenatom stehen, gekennzeichnet dadurch, daß Butadiendicarbonitrile der allgemeinen Formel I, in der R und X die obige Bedeutung besitzen, mit Sulfurylchlorid umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln



I

SO_2Cl_2 →



II