



PATENTSCHRIFT 146 291

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 146 291 (44) 04.02.81 Int. Cl.³ 3(51) C 07 C 149/243
(21) WP. C 07 C / 214 125 (22) 05.07.79

(71) siehe (72)

(72) Peseke, Klaus, Dr.sc.nat., DD; Berge, Hans, Prof. Dr.habil.,
DD; Aguila, Miguel, Dipl.-Chem., CU

(73) siehe (72)

(74) Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Direktorat für Forschung,
Büro für Schutzrechte, 2500 Rostock 1, Universitätsplatz 1

(54) Verfahren zur Herstellung von Divinylthioethern

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 2,2'-Bis(alkoxycarbonyl)-1,1'-bis(alkyl- bzw. arylamino)-2,2'-dicyano-divinylthioethern zu entwickeln. Die Divinylthioether der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest und R¹ für einen Alkylrest, einen gegebenenfalls halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Phenylrest stehen, können durch Umsetzung der 3-Mercapto-acrylsäure-ester der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ wie oben definiert sind, mit 30%igem Wasserstoffperoxid hergestellt werden. Die Divinylthioether der allgemeinen Formel II können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere für die Herstellung neuartiger heterocyclischer Verbindungen geeignet. - Formeln I und II -

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Bis(alkoxycarbonyl)-1,1'-bis(alkyl- bzw. aryl-amino)-2,2'-dicyano-divinylthioethern.

Diese Divinylthioether können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere für die Herstellung neuartiger heterocyclischer Verbindungen geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

2,2'-Bis(alkoxycarbonyl)-1,1'-bis(alkyl- bzw. aryl-amino)-2,2'-dicyano-divinylthioether sind bisher in der Dissertation B von K. Peseke, Universität Rostock 1974, beschrieben worden. Sie entstehen in Ausbeuten von ca. 8% d.TH. neben anderen Produkten bei der Umsetzung von 2,4-Bis(alkoxycarbonyl-cyano-methylen)-1,3-dithietanen mit Aminen. Sie können von diesen Produkten nur durch mühselige fraktionierte Kristallisation getrennt werden.

Nach dem Verfahren der DD-Patentanmeldung WP C 07 C / 206 990 erfolgt die Herstellung dieser Divinylthioether aus 3-Alkyl- bzw. Arylamino-2-cyano-3-mercapto-acrylsäureestern und p-Toluensulfochlorid, das in äquimolaren Mengen eingesetzt werden muß und nicht wieder regenerierbar ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung der Divinylthioether zu entwickeln, das die Verwendung von p-Toluensulfochlorid umgeht.

5 Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Divinylthioether der allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest und R¹ für einen Alkylrest, einen gegebenenfalls halogen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Phenylrest stehen, können durch Umsetzung der 3-Mer-
10 capto-acrylsäureester der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ wie oben definiert sind, mit 30%-igem Wasserstoffperoxid hergestellt werden.

Die Umsetzungen werden in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise in Eisessig, bei Temperaturen von
15 10° bis 50°C vorgenommen. Die Reaktionszeiten betragen 4 bis 24 Stunden. Die 3-Mercapto-acrylsäureester werden zunächst in dem Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Erhitzen, gelöst. Nach dem Abkühlen auf die Reaktionstemperatur wird das 30%-ige Wasserstoffperoxid unter Rüh-
20 ren hinzugefügt. Die Divinylthioether II kristallisieren nach Beendigung der Umsetzung aus der Reaktionsmischung aus. Nach dem Abfiltrieren kann durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser weiteres Produkt erhalten werden. Die Rohprodukte werden aus organischen Lösungsmitteln
25 umkristallisiert.

Ausführungsbeispiel

1,1'-Di(p-anisidino)-2,2'-dicyano-2,2'-bis(ethoxycarbonyl)-divinylthioether

0,01 Mol 3-(p-Anisidino)-2-cyano-3-mercapto-acrylsäure-
30 ethylester werden in 50 ml Eisessig in der Hitze gelöst.

214125

Nach dem Abkühlen auf 20°C werden unter Rühren 2,5 ml 30%-iges Wasserstoffperoxid hinzugefügt. Man läßt 12 Stunden bei 20°C stehen, filtriert ab und fällt aus der Mutterlauge durch Zugabe von Wasser weiteres Produkt. Die Rohprodukte werden aus Eisessig umkristallisiert.

5 Ausbeute: 55% d.Th.

Schmelzpunkt: 164-168°C

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Divinylthioethern der
allgemeinen Formel II, in der R für einen Alkylrest
und R¹ für einen Alkylrest, einen gegebenenfalls halo-
5 gen-, alkyl- oder alkoxy-substituierten Phenylrest ste-
hen, gekennzeichnet dadurch, daß 3-Mercapto-acrylsäure-
ester der allgemeinen Formel I, in der R und R¹ wie
oben definiert sind, mit 30%-igem Wasserstoffperoxid
umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

