



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 537

Int.Cl.³

3(51) C 07 C149/20

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2366 712

(22) 12.01.82

(44) 26.10.83

(71) siehe (72)

(72) MATSCHINER, HERMANN, PROF. DR. DIPL.-CHEM.; RUDOLF, WOLF-DIETER, DR. DIPL.-CHEM.;
RUETTINGER, HANS-HERMANN, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) MARTIN-LUTHER-UNI. BFNS 4020 HALLE DOMPLATZ 4

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 2-ALKYL (BZW. ARYL)THIO-3-ACYL-ACRYLSÄUREN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 2-Alkyl (bzw. Aryl)thio-3-acyl-acrylsäuren der allgemeinen Formel I, in der R^1 und R^3 gleich oder verschieden sind und Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl bedeuten und ferner R^2 für Alkyl, Cycloalkyl oder Wasserstoff steht. Ziel der Erfindung ist es, diese Verbindungen nach einem einfachen Verfahren herzustellen. Erfindungsgemäß werden sie durch elektrochemische Reduktion von Keten-S,S-acetalen in Gegenwart von Kohlendioxid erhalten. Die so hergestellten Verbindungen sind als Zwischenprodukte für die Synthese von Heterocyclen geeignet.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von 2-Alkyl(bzw. Aryl)thio-3-acyl-acrylsäuren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen 2-Alkyl(bzw. Aryl)thio-3-acyl-acrylsäuren der allgemeinen Formel I, in der R^1 und R^3 gleich oder verschieden sind und Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl bedeuten und ferner R^2 für Alkyl, Cycloalkyl oder Wasserstoff steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind als Zwischenprodukte für die Herstellung heterocyclischer Verbindungen geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Derartige 2-Alkyl(bzw. Aryl)thio-3-acyl-acrylsäuren sind in der Literatur nicht beschrieben. Bisher bekannt sind 3-Benzoyl-acrylsäuren /1/, die jedoch nicht auf diese Weise hergestellt wurden.

Elektrochemische Carboxylierungen durch reduktive Kopplung von Kohlendioxid an aktivierte Doppelbindungen oder elek-

/1/ Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Hauptwerk, Band 10, 726

trochemische Substitution von Halogen durch Kohlendioxid sind bekannt /2/.

Die elektrochemische Substitution einer Alkyl- oder Arylthiogruppe durch Kohlendioxid ist bisher nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue 2-Alkyl(bzw. Aryl)thio-3-acyl-acrylsäuren herzustellen.

Aufgabe der Erfindung ist ein einfaches Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen aus leicht zugänglichen Ausgangsprodukten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

2-Alkyl(bzw. Aryl)thio-3-acyl-acrylsäuren der allgemeinen Formel I werden erfindungsgemäß durch elektrochemische Reduktion von Keten-S,S-acetalen der allgemeinen Formel II, in der R^1 , R^2 und R^3 die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben, in Anwesenheit von Kohlendioxid in aprotischen Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäureamid, Dimethylsulfoxid, aromatischen und aliphatischen Estern oder Nitrilen, vorzugsweise Acetonitril, beim Potential der ersten Reduktionsstufe im Bereich von 1,5 bis 1,9 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode hergestellt (Gleichung 1).

Überraschend bei diesem Verfahren ist, daß eine Alkyl- oder Arylthiogruppe gegen eine Carboxylgruppe ausgetauscht wird, wobei die Doppelbindung erhalten bleibt.

Geeignete Leitsalze sind Tetraalkylammonium- oder Alkalisalze organischer und anorganischer Säuren, die im jeweiligen Lösungsmittel gut löslich sind.

Es ist vorteilhaft, Leitsalze mit solchen Kationen einzusetzen, die mit den Anionen der entstehenden Säure im Katholyten schwerlösliche Salze bilden und somit leicht abgetrennt werden können.

Als Kathodenmaterial eignen sich Metalle, vorzugsweise Blei, Platin oder Quecksilber, sowie Halbleiter, vorzugsweise Graphit.

Es ist günstig, die Elektrolyse in geteilten Zellen durchzuführen, um zu verhindern, daß die Reaktionsprodukte an der Anode oxidiert werden. Als Diaphragmen können sowohl poröse Materialien als auch Ionenaustauschermembranen benutzt werden. Es ist aber auch die Reduktion in einer ungeteilten Zelle möglich, beispielsweise durch Verwendung einer geeigneten Opferanode.

Das Verfahren ist sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchführbar.

Die Keten-S,S-acetale sind auf einfache Weise z.B. durch Umsetzung von Ketonen mit Schwefelkohlenstoff und anschließender Alkylierung leicht zugänglich /3/.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

2-Methylthio-3-benzoyl-acrylsäure

3 g 1-Benzoyl-2,2-bis(methylthio)-ethen werden in 140 ml absolutem Acetonitril gelöst und 2 g Tetraethylammoniumbromid zugegeben. Die Lösung wird unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxid in einer geteilten Elektrolysezelle mit Platinkathode, Ionenaustauscherdiaphragma und Aluminiumanode bei 1,5 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode bis zu einem Stromdurchgang von 2F/Mol elektrolysiert. Als Anolyt wird eine Lösung von 3 g Tetraethylammoniumbromid in 70 ml Acetonitril verwendet.

/3/ A. Thuillier u. J. Vialle, Bull. Soc. Chim. Fr. 1962,
2182

Nach der Elektrolyse wird das Acetonitril im Vakuum verdampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Die 2-Methylthio-3-benzoyl-acrylsäure fällt aus, wird abfiltriert und aus Benzen umkristallisiert.

Ausbeute: 2 g (67 %), Fp. 141 °C (Zers.)

Beispiel_2:

2-[Carboxy-methylthio-methylen]-tetralon-1

3 g 2-[Bis(methylthio)-methylen]-tetralon-1 werden analog Beispiel 1 elektrolysiert und aufgearbeitet.

Ausbeute: 1,5 g (50 %), Fp. 183 °C (Zers.)

Beispiel_3:

1-Methylthio-2-furoyl-acrylsäure

3 g 1-(Fur-2-oyl)-2,2-bis(methylthio)-ethen werden analog Beispiel 1 elektrolysiert und aufgearbeitet.

Ausbeute: 1,2 g (45 %), Fp. 159-161 °C (Zers.)

Beispiel_4:

2-Methylthio-3-acetyl-acrylsäure

3 g 1-Acetyl-2,2-bis(methylthio)-ethen werden analog Beispiel 1 elektrolysiert. Nach der Elektrolyse wird das Acetonitril im Vakuum verdampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Die 2-Methylthio-3-acetyl-acrylsäure wird aus der wäßrigen Lösung mit Ethylacetat extrahiert. Man engt den Extrakt im Vakuum ein und kristallisiert den Feststoff aus Chloroform um.

Ausbeute: 1,2 g (39 %), Fp. 124-125 °C (Zers.)

Erfindungsanspruch

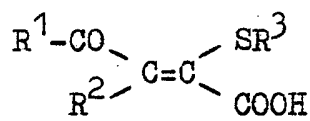
1. Verfahren zur Herstellung von neuen substituierten 2-Alkyl(bzw. Aryl)thio-3-acyl-acrylsäuren der allgemeinen Formel I, in der R^1 und R^3 gleich oder verschieden sind und Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl bedeuten und ferner R^2 für Alkyl, Cycloalkyl oder Wasserstoff steht, gekennzeichnet dadurch, daß Ketten-S,S-acetale der allgemeinen Formel II, in der R^1 , R^2 und R^3 die gleiche Bedeutung wie in Formel I haben, in Anwesenheit von Kohlendioxid in aprotischen Lösungsmitteln beim Potential der ersten Reduktionsstufe im Bereich von 1,5 bis 1,9 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode elektrochemisch reduziert werden.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäureamid, Dimethylsulfoxid, aromatische und aliphatische Ester oder Nitrile, vorzugsweise Acetonitril, verwendet werden.

3. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 2, gekennzeichnet dadurch, daß Leitsalze mit Kationen eingesetzt werden, die mit den Anionen der 2-Alkyl(bzw. Aryl)thio-3-acyl-acrylsäuren am Katholyten schwerlösliche Salze bilden.

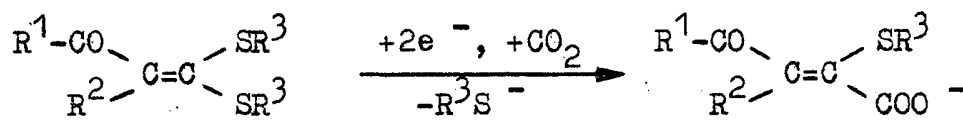
4. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß als Kathodenmaterialien Metalle, wie Platin, Blei und Quecksilber, oder Halbleiter, wie Graphit, eingesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln.



I

Gleichung 1:



II

III

