



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **255 341 A1**4(51) **C 07 D 307/54**
C 07 D 307/56**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 298 278 3

(22) 23.12.86

(44) 30.03.88

(71) Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Universitätsplatz 1, Rostock, 2500, DD

(72) Peseke, Klaus, Doz. Dr. sc. nat., DD; Quincoses Suarez, José, Dr. rer. nat., CU; Zayas, Odalys, Dipl.-Chem.;
CU**(54) Verfahren zur Herstellung von Furanderivaten**(55) Furanderivate, 6-[Bis(alkylthio)methylen]-2-furfuryliden-cyclohexylidenmalononitrile,
Furfurylidencyclohexylidenmalononitrile, Kohlenstoffdisulfid

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von

6-[Bis(alkylthio)methylen]-2-furfuryliden-cyclohexylidenmalononitrilen. Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung dieser 6-[Bis(alkylthio)methylen]-2-furfuryliden-cyclohexylidenmalononitrile zu entwickeln. Die Furanderivate der allgemeinen Formel III, in der R für ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe oder ein Halogenatom und R¹ für einen Alkylrest stehen, können durch Umsetzung der Furfurylidencyclohexylidenmalonitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Natriumhydrid, Kohlenstoffdisulfid und Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel II, in der R¹ wie oben definiert ist und X für ein Halogenatom oder einen Alkylsulfatoresst steht, hergestellt werden. Die Furanderivate können als organische Zwischenprodukte für die Herstellung potentiell biologisch-aktiver Verbindungen verwendet werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Furanderivaten der allgemeinen Formel III, in der R für ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe oder ein Halogenatom und R¹ für einen Alkylrest stehen, **gekennzeichnet dadurch**, daß Furfurylidencyclohexylidenmalononitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Natriumhydrid, Kohlenstoffdisulfid und Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel II, in der R¹ wie oben definiert ist und X für ein Halogenatom oder ein Alkylsulfatores steht, umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zunächst die Natriumsalze der Furfurylidencyclohexylidenmalononitrile der allgemeinen Formel I dargestellt und diese dann mit einer Mischung aus Kohlenstoffdisulfid und den Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel II umgesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 6-[Bis(alkylthio)methylen]-2-furfuryliden-cyclohexylidenmalononitrilen.

Diese Furanderivate können als organische Zwischenprodukte für die Herstellung potentiell biologisch-aktiver Verbindungen verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

6-[Bis(alkylthio)methylen]-2-furfuryliden-cyclohexylidenmalononitrile sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Furanderivate der allgemeinen Formel III, in der R für ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe oder ein Halogenatom und R¹ für einen Alkylrest stehen, können durch Umsetzung der Furfurylidencyclohexylidenmalononitrile der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Natriumhydrid, Kohlenstoffdisulfid und Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel II, in der R¹ wie oben definiert ist und X für ein Halogenatom oder einen Alkylsulfatores steht, hergestellt werden.

Die Umsetzungen der Furfurylidencyclohexylidenmalononitrile mit Natriumhydrid, Kohlenstoffdisulfid und den Alkylierungsmitteln werden in aprotischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in Tetrahydrofuran, durchgeführt. Es ist zweckmäßig, zunächst aus dem Furfurylidencyclohexylidenmalononitril und dem Natriumhydrid das entsprechende Natriumsalz darzustellen. Die Herstellung der Natriumsalze erfordert bei ca. 20°C eine Zeit von einer Stunde. Danach erfolgt dann unter Rühren die Zugabe eines Überschusses einer Mischung von Kohlenstoffdisulfid und dem Alkylierungsmittel. Die Reaktionstemperaturen reichen von 10 bis 30°C. Die Reaktionszeiten betragen in Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen eine bis zu fünf Stunden.

Das Aufarbeiten der Reaktionsmischungen erfolgt durch Einrühren in Eiswasser, Extraktion mit Chloroform und Waschen der Chloroformextrakte mit Wasser. Nach dem Trocknen der Chloroformextrakte werden diese im Vakuum eingeeengt und der Rückstand an einer Aluminiumoxid-Säule (Aktivitätsstufe II-III) mit Benzen als Laufmittel getrennt. Man sammelt die einheitlichen gelben Fraktionen, engt sie im Vakuum ein und löst den Rückstand in heißem Ethanol. Beim Abkühlen dieser Lösung erfolgt Kristallisation.

Ausführungsbeispiel 1

2-Furfuryliden-6-[bis(methylthio)methylen]cyclohexylidenmalononitril

Man rührt eine Mischung von 0,5g Natriumhydrid (eingesetzt als ca. 50%ige Suspension in Weißöl), 2,24g (0,01 mol) 2-Furfuryliden-cyclohexyliden-malononitril und 10ml absolutem Tetrahydrofuran eine Stunde. Danach wird bei 20°C eine Mischung von 1,2ml Kohlenstoffdisulfid und 3ml Methyljodid hinzugefügt. Man rührt noch 3 Stunden bei 20°C, gießt die Reaktionsmischung dann vorsichtig unter Rühren in 250ml Eiswasser, extrahiert dreimal mit je 50ml Chloroform, wäscht die Chloroformextrakte dreimal mit je 50ml Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, engt im Vakuum zum Sirup ein, chromatographiert diesen an einer Säule von Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II-III) mit dem Laufmittel Benzen, vereinigt die einheitlichen Fraktionen und engt sie im Vakuum zum Sirup ein. Dieser wird in wenig heißem Ethanol aufgenommen. Man läßt die Lösung zur Kristallisation stehen, filtriert den Niederschlag ab und kristallisiert diesen nach dem Waschen mit Ethanol aus. Ethanol um. Ausbeute: 1,02g (30,4% d. Th.) Schmp.: 149-151°C

Ausführungsbeispiel 2

6-[Bis(ethylthio)methylen]-2-furfuryliden-cyclohexylidenmalononitril

0,5g Natriumhydrid, 2,24g (0,01 mol) 2-Furfuryliden-cyclohexyliden-malononitril, 1,2ml Kohlenstoffdisulfid und 3,2 ml Ethyliodid werden umgesetzt, wie unter Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Ausbeute: 1,22g (33,7% d. Th.) Schmp.: 67-69°C

