



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 319

Int.Cl.³

3(51) C 07 D285/12

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2369 643

(22) 26.01.82

(44) 19.10.83

(71) WILHELM-PIECK-UNIVERSITAET ROSTOCK;DD;

(72) GOERGES, SIGRID,DIPL.-CHEM.;KRISTEN, HELMUT,PROF. DR. RER. NAT. ET AGR. HABIL.;
PESEKE, KLAUS,DOZ. DR. SC.;DD;

(73) siehe (72)

(74) WILHELM-PIECK- UNIVERSITAET ROSTOCK BFSR 2500 ROSTOCK 1 SCHWAANSCHER STR. 2

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON THIADIAZOLINEN

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren für die Herstellung von 5-Alkyl- bzw. -arylamino- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden-cyaneessigsäure-alkylestern bzw. -cyanacetamiden zu entwickeln. Die Thiadiazoline der allgemeinen Formel III, in der R für einen Alkoxyrest oder eine Aminogruppe und R¹ für einen Alkyl- oder Arylrest stehen, können durch Umsetzung der Dithietane der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Thiosemicarbazidderivaten der allgemeinen Formel II, in der R¹ wie oben definiert ist, hergestellt werden. Die Thiadiazoline der allgemeinen Formel III können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere zur Herstellung von weiteren Heterocyclen geeignet.

Verfahren zur Herstellung von Thiadiazolinen

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5-Alkyl- bzw. -arylamino- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden-cyanessigsäure-alkylestern bzw. -cyanacetamiden. Diese Thiadiazoline können als organische Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden. Sie sind insbesondere zur Herstellung weiterer Heterocyclen geeignet.

10 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

5-Alkyl- bzw. -arylamino- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden-cyanessigsäure-alkylester bzw. -cyanacetamide sind bisher noch nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

20 Die Thiadiazoline der allgemeinen Formel III, in der R für einen Alkoxyrest oder eine Aminogruppe und R^1 für einen Alkyl- oder Arylrest stehen, können durch Umsetzung der Dithietane der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Thiosemicarbazidderivaten der allgemeinen Formel II, in der R^1 wie oben definiert

26 JAN 1982 * 986063

ist, hergestellt werden.

Die Umsetzungen werden in organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise in Alkohol-Chloroform-Gemischen oder Dimethylformamid durchgeführt. Es ist zweckmäßig, die Komponenten der allgemeinen Formel I und II im Molverhältnis 1:2 umzusetzen. Die Reaktionstemperaturen liegen in der Regel bei den Siedetemperaturen der verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische. Die Reaktionszeiten betragen wenige Minuten bis zu 5 Stunden.

Die Isolierung der Thiadiazoline III erfolgt in einigen Fällen durch Abkühlen der Reaktionsmischungen. Dabei kristallisieren die Thiadiazoline aus, die zur weiteren Reinigung aus organischen Lösungsmitteln umkristallisiert werden können. Andererseits sind die Thiadiazoline durch Einengen der Reaktionsmischungen i.Vak. und Durcharbeiten des Rückstandes mit Wasser zu erhalten. Eine weitere Reinigung der Produkte kann durch Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln erfolgen.

20 Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

5-Ethylamino- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden-cyanessigsäure-methylester

0,005 mol 1,3-Dithietan-2,4-diyliden-bis(cyanessigsäuremethylester) und 0,01 mol 4-Ethyl-thiosemicarbazid werden in einer Mischung von 10 ml Methanol und 10 ml Chloroform 4 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Man läßt auf 15°C abkühlen, filtriert ab, wäscht den Niederschlag nacheinander mit Methanol und wenig Chloroform und kristallisiert aus Dioxan um.

Ausbeute: 58% d.Th.

Schmelzpunkt: 233-235°C (Z.

$C_8H_{10}N_4O_2S$ (226,3) Ber. C 42,46 H 4,46 N 24,76

Gef. C 42,17 H 4,61 N 24,38

1H -NMR (DMSO- D_6): NCH_2CH_3 1,13, NCH_2CH_3 3,19, OCH_3 3,73 ppm.

Ausführungsbeispiel 2

5-Methylamino- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden-cyanacetamid

5 0,05 mol 1,3-Dithietan-2,4-diyliden-bis(cyanacetamid)
und 0,01 mol 4-Methyl-thiosemicarbazid werden in 15
ml Dimethylformamid unter Umschütteln bis zur voll-
ständigen Auflösung erhitzt. Man engt die Reaktions-
mischung i.Vak. ein, verreibt den zurückbleibenden
Rückstand mit Wasser, filtriert ab, wäscht den Nieder-
schlag mit Ethanol und kristallisiert ihn aus Ethanol
10 um.

Ausbeute: 53% d.Th.

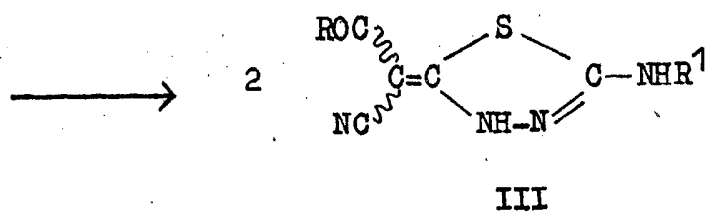
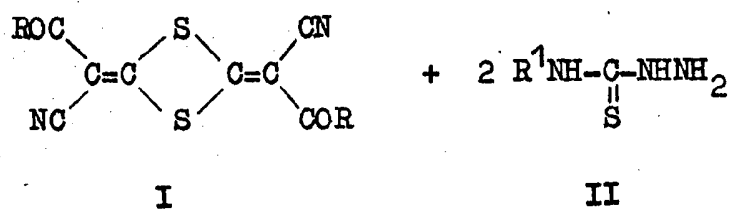
Schmelzpunkt: ab 225°C Z.

$C_6H_7N_5OS$ (197,2) Ber. C 36,54 H 3,58 N 35,51

Gef. C 36,21 H 3,80 N 35,35

Tabelle: Weitere dargestellte Thiadiazoline III

	R	R ¹	Zusammensetzung (Molmasse)	Analyse: Ber./Gef.			F °
				C	H	N	
5	OCH ₃	CH ₃	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂ S (212,2)	39,61	3,80	26,40	22
				39,71	4,02	25,92	23
	OCH ₃	C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₂ S (240,3)	44,99	5,05	23,32	22
10	OCH ₃	C ₄ H ₉	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₂ S (254,3)	45,00	5,21	23,26	23
				47,23	5,55	22,03	22
	OCH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₉ H ₁₀ N ₄ O ₂ S (238,3)	47,41	5,02	22,38	23
				45,36	4,23	23,52	23
	OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ S (274,3)	44,92	4,11	23,21	23
15	OC ₂ H ₅	CH ₃	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ S (226,3)	52,54	3,67	20,04	26
				52,41	3,52	19,75	26
	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₂ S (240,3)	42,46	4,46	24,76	24
				42,50	4,80	24,40	24
20	OC ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₂ S (254,3)	44,99	5,03	23,32	24
				45,21	5,30	23,62	24
	OC ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₁₁ H ₁₆ N ₄ O ₂ S (268,3)	47,23	5,55	22,03	23
				47,40	5,92	21,82	23
	OC ₂ H ₅	CH ₂ -CH=CH ₂	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₂ S (252,3)	49,23	6,01	20,88	23
25	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₂ S (288,3)	49,25	6,20	20,68	
				47,60	4,79	22,21	23
	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅		47,41	4,40	21,93	
	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅		54,15	4,20	19,43	21
				54,12	4,23	19,58	21



Erfindungsanspruch

5

Verfahren zur Herstellung von Thiadiazolinen der allgemeinen Formel III, in der R für einen Alkoxyrest oder eine Aminogruppe und R¹ für einen Alkyl- oder Arylrest stehen, gekennzeichnet dadurch, daß Dithietane der allgemeinen Formel I, in der R die obige Bedeutung besitzt, mit Thiosemicarbazidderivaten der allgemeinen Formel II, in der R¹ wie oben definiert ist, umgesetzt werden.