



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **229 408 A1**

4(51) C 07 D 417/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 270 369 0

(22) 06.12.84

(44) 06.11.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

(72) Jauer, Ernst-Adolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mayer, Roland, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Thiel, Wilfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Dost, Hermann, Dipl.-Chem.; Menzel, Heidrun, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von 2-Hetaryl-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamiden (II)**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Hetaryl-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamiden, die als biocide Substanzen oder Bausteine für Folgeprodukte von Interesse sind. Ziel der Erfindung ist ein neues Verfahren zur Herstellung von 2-Hetaryl-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamiden, das die Herstellung von 2,5-Dimethyl-1,3,4-thiadiazol bzw. dessen Halogen- und Alkoxyderivaten umgeht. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß ein 1,1-Dithiooxalsäureesteramid mit einem Hetarylthiohydrazid in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels cyclokondensiert wird.

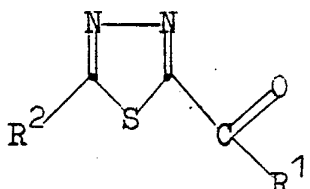
VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2676

Verfahren zur Herstellung von 2-Hetaryl-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamiden (II)

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Hetaryl-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamiden der Formel



I,

in der R¹ = NH₂, NHR, NR₂ (R = Alkyl, Aryl)
und R² = Hetarylrest bedeuten, die als biocide Substanzen
oder als Bausteine für Folgeprodukte von Interesse sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bisher sind 2-Hetaryl-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureverbindungen nur durch Kondensation von 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dicarbonsäureverbindungen mit einem Äquivalent eines 1,2-disubstituierten bifunktionellen Aromaten dargestellt worden (vgl. Liebigs Ann. Chem. 1980, 1216 - 1231). Die dabei verwendeten

2,5-Bis-trialkoxymethyl-1,3,4-thiadiazole wurden durch Photo-perchlorierung des aus der Reaktion von Acetaldehyd, Hydrazin und Schwefel erhältlichen oxidationsempfindlichen 2,5-Dimethyl-1,3,4-thiadiazols mit Natriumalkoholat dargestellt. Es zeigte sich, daß die Bildung des 2,5-Dimethyl-1,3,4-thiazols und dessen Chlorierung nicht unproblematisch ist.

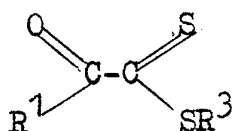
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung von 2-Hetaryl-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamiden zu entwickeln, das die Darstellung von 2,5-Dimethyl-1,3,4-thiadiazol bzw. dessen vorstehend genannten Derivaten umgeht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, 2-Hetaryl-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamide der Formel I aus geeignet funktionalisierten Oxalsäuren und Hetarylverbindungen zu synthetisieren.

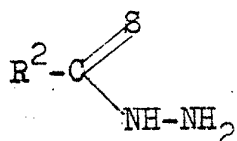
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein 1,1-Dithiooxalsäureester der Formel



II,

in der $\text{R}^1 = \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$)

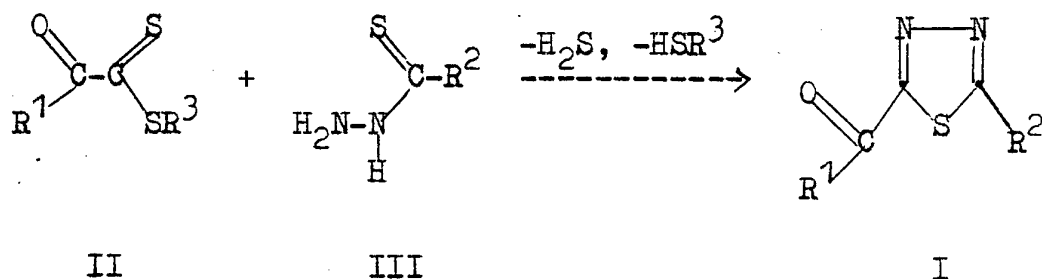
und $\text{R}^3 = \text{Alkyl}$ bedeutet, mit einem Hetarylthiohydrazid der Formel



III,

in der R^2 die oben genannte Bedeutung hat, unter Verwendung

eines Lösungsmittels zu den Verbindungen der Formel I cyclo-kondensiert wird. Dabei läuft eine Reaktion nach folgendem Schema ab:



Als Lösungsmittel eignen sich besonders protische Verbindungen.

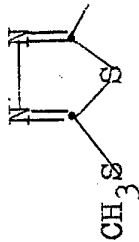
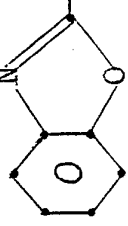
Ausführungsbeispiel

Allgemeine Vorschrift

0,005 Mol 1,1-Dithiooxalsäureester der Formel II und 0,005 Mol Hetarylthiohydrazid der Formel III werden etwa 5 Stunden in 30 ml Ethanol am Rückfluß gekocht, bis die H_2S -Entwicklung beendet ist. Nach dem Abkühlen wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt und umkristallisiert.

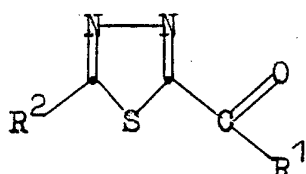
In der nachfolgenden Tabelle sind einige nach dieser Vorschrift erhaltene Verbindungen der Formel I mit den Ausbeuten in % der Theorie, den Rohschmelzpunkten, den Schmelztemperaturen der umkristallisierten Substanzen und dem zum Umkristallisieren eingesetzten Lösungsmittel aufgeführt.

Tabelle: Substituenten und Ausbeuten bei der Herstellung von Verbindungen der Formel I

Bei- spiel	R ¹ Substituenten	R ²	Ausb. in %	Roh- schmelz- punkt °C	Umkristalli- sation aus	Schmelz- punkt °C
1	2	3	4	5	6	7
1	NHC ₆ H ₅		80	220 - 238	Xylol	239 - 240
2	NH- 	"	90	199 - 204	Propanol	201 - 203
3	NH ₂	"	85	275 - 281	DMF	275 - 277
4	NH- 		95	253 - 262	Xylol	263 - 265
5	NH ₂	"	90	262 - 268	DMF	266 - 268

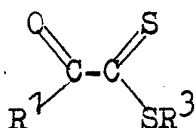
Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 2-Hetaryl-1,3,4-thiadiazol-5-carbonsäureamiden der Formel



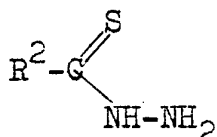
(I),

in der $R^1 = \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2$ ($R = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$)
und $R^2 = \text{Hetarylrest}$ bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß
ein 1,1-Dithiooxalsäureester der Formel



(II),

in der R^1 die oben genannte Bedeutung hat und
 $R^3 = \text{Alkyl}$ ist, mit einem Hetarylthiohydrazid der Formel



(III),

in der R^2 die oben genannte Bedeutung hat, in Gegenwart eines
organischen Lösungsmittels cyclokondensiert wird.