



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 205 160

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 07 D277/68

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2382 062

(22) 17.03.82

(44) 21.12.83

(71) siehe (72)

(72) MAYER, ROLAND, PROF.DR.HABIL.DIPL.-CHEM.; THIEL, WILFRIED, DR.RER.NAT.DIPL.-CHEM.;  
VIOLA, HORST, DR.RER.NAT.DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) TECHN.-UNIVERSITAET DIREKTORAT F. FORSCHUNG BFSN 8027 DRESDEN MOMMSENSTRASSE 13

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BENZTHIAZOL-2-THIOCARBONSAEUREDERIVATEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Benzthiazol-2-thiocarbonsäure, die als Zwischenprodukte für weitere Heterocyclen, z. B. für optische Aufheller, und als Wirksubstanzen in der Photochemie und Pflanzenschutzchemie von Interesse sind. Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren für die Herstellung von Benzthiazol-2-thiocarbonsäurederivaten der Formel I zu entwickeln, das ohne Anwendung des umweltunfreundlichen und korrosiven Thionylchlorids bzw. der sehr stark giftigen Blausäureverbindungen durchgeführt werden kann und darüber hinaus auch die bisher unbekannten Benzthiazol-2-dithiocarbonsäureverbindungen liefert. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß Benzthiazole der Formel II, worin Z = Halogen, SH, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>R, SSR<sup>1</sup>, S-Halogen, SNR<sup>1</sup> (mit R<sup>1</sup> = Aryl, Alkyl, Aralkyl) und Y = Halogen, NO<sub>2</sub>, CN, OR, R (R = Alkyl, Aryl) bedeuten, mit elementarem Schwefel bzw. Polysulfiden in Gegenwart von Basen, vorteilhaft in einem Lösungsmittel und gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkylierungsmittels, in Benzthiazol-2-thiocarbonsäurederivate der Formel I, worin X = NH<sub>2</sub>, NHR, NR<sub>2</sub>, S<sup>-</sup>, SH, SR, OR (mit R = Aryl, Alkyl, Aralkyl) und Y = Halogen, NO<sub>2</sub>, CN, OR, R (R = Alkyl) bedeuten, umgesetzt werden. Formeln I und II

# Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Benzthiazol-2-thiocarbonsäure-derivaten

Int.Cl. C 07 D 277

C 07 C 153

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Benzthiazol-2-thiocarbonsäure, die als Zwischenprodukte für weitere Heterocyclen, z.B. für optische Aufheller, und als Wirksubstanzen in der Photochemie und Pflanzenschutzchemie von Interesse sind.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Neben der Darstellung von Benzthiazol-2-thiocarbonsäureanilid durch Cyclisierung von N,N'-Diphenyldithiooxamid (Chem.Ber. 37, 3727) und der Darstellung von Benzthiazol-2-thiocarbonsäureamid durch Sulphydrolyse von 2-Cyanobenzthiazol oder dessen Derivaten, wobei die Herstellung letzterer Verbindungen die Anwendung von Blausäure oder Blausäurederivaten erforderlich macht, existiert nur eine allgemeine Methode nach der verschiedene N-substituierte Benzthiazol-2-thiocarbonsäureamide hergestellt werden können. Dabei wird 2-Methylbenzthiazol mit Thionylchlorid an der Methylgruppe halogeniert und anschließend mit Aminen in Thioamide überführt /Heterocycles 6, 941 (1977)/. Die Anwendung von Thionylchlorid bringt aber Probleme mit sich, da saure Gase wie SO<sub>2</sub> und HCl emittiert werden. Zudem erhält man nach diesem Verfahren keine Benzthiazol-2-dithiocarbonsäuren bzw. -ester.

14 JUN 1982\*016021

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren für die Herstellung von Benzthiazol-2-thiocarbonsäure und deren Derivate der Formel I zu entwickeln, das ohne Anwendung des umwelt-unfreundlichen und korrosiven Thionylchlorids bzw. der stark giftigen Blausäureverbindungen durchgeführt werden kann und darüber hinaus auch die bisher unbekannten Benzthiazol-2-dithiocarbonsäureverbindungen liefert.

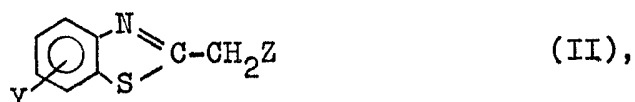
## Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Benzthiazol-2-thiocarbonsäure-derivate der allgemeinen Formel I,



worin  $X = NH_2, NHR, NR_2, S^-, SH, SR, OR$  (mit  $R = \text{Alkyl, Aryl, Aralkyl}$ ) und  $Y = \text{Halogen, } NO_2, CN, OR, \text{Alkyl, Aryl}$  bedeuten, aus 2-Halogenmethylbenzthiazolen bzw. deren Abkömmlingen zu synthetisieren.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß Benzthiazole der Formel II,



worin  $Z = \text{Halogen, } SH, S_2O_3Na, S_2O_3R, SSR, S\text{-Halogen, } SNR_2$  (mit  $R = \text{Aryl, Alkyl, Aralkyl}$ ) und  $Y = \text{Halogen, } NO_2, CN, OR$  und  $R$  ( $R = \text{Alkyl}$ ) bedeuten, mit elementarem Schwefel bzw. Polysulfiden in Gegenwart von Basen, wie Alkali- und Erdalkalialkoholaten oder -hydroxiden oder vorzugsweise Aminen, in Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkoholen, Ethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid bzw. deren Gemischen, bei Temperaturen bis  $200^\circ C$ , in der Regel aber unter  $100^\circ C$ , gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkylierungsmittels, umgesetzt werden. Bei Verwendung von Basen, die nicht in das Endprodukt eingehen (z.B. Triethylamin) entstehen

238206 2 - 3 -

die analogen Dithiosäuren, die nach Zusatz eines Alkylierungsmittels in die leicht isolierbaren Benzthiazol-2-thiocarbonsäureester überführt werden können. Bei Anwendung von primären und sekundären Aminen entstehen Benzthiazol-2-thiocarbonsäureamide. Diese werden auch bei der Umsetzung der Dithioester mit primären oder sekundären Aminen erhalten.

## Ausführungsbeispiele

## Beispiel 1

## Benzthiazol-2-dithiocarbonsäuremethylester

3,65 g 2-Chlormethylbenzthiazol (gelöst in 10 ml DMF) werden unter Rühren in eine Mischung von 2 g Schwefel, 6 g Triethylamin und 20 ml DMF getropft. Nach 3-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur werden 20 ml Ethanol zugesetzt und enthaltene Feststoffe abgetrennt. Zur klaren Lösung werden unter Kühlung 3,5 g Methyljodid gegeben. Der Dithioester kristallisiert innerhalb 5 min aus, wird abgetrennt und mit wenig Ethanol gewaschen. Man erhält 4,0 g, F. 174-177 °C. Nach Umkristallisation aus Ethanol werden 3,3 g, F. 178,5-179 °C, isoliert.

## Beispiel 2

## Benzthiazol-2-thiocarbonsäuremorpholid

Zu 2 g Schwefel, 5,2 g Morpholin und 20 ml DMF werden langsam 3,65 g 2-Chlormethylbenzthiazol gegeben. Es wird weitere 3 h gerührt. Anschließend wird das Thioamid durch Zugabe von etwa 500 ml Wasser gefällt. Nach Abtrennung und Umkristallisation der Festsubstanz werden 4,0 g Thioamid, F. 140-142 °C (Ethanol), erhalten.

## Beispiel 3

## Benzthiazol-2-thiocarbonsäurepiperidid

Analog Beispiel 2 wird beim Einsatz von Piperidin (anstelle Morpholin) das Thiopiperidid, F. 103-105 °C, erhalten.

## Beispiel 4

## Benzthiazol-2-thiocarbonsäurepyrrolidid

Analog Beispiel 2 wird beim Einsatz von Pyrrolidin (anstelle Morpholin) das Thiocarbonsäurepyrrolidid, F. 136-137,5 °C, erhalten.

## Beispiel 5

## Benzthiazol-2-thiocarbonsäure-N,N-dimethylamid

Analog Beispiel 2 wird bei Verwendung von Dimethylamin das Benzthiazol-2-thiocarbonsäuredimethylamid, F. 108-109,5 °C, erhalten.

## Beispiel 6

## Benzthiazol-2-thiocarbonsäurebenzylamid

0,5 g Benzthiazol-2-di-thiocarbonsäuremethylester werden 5 ml Ethanol angelöst und mit einem geringen Überschuß an Benzylamin versetzt. Die Umsetzung ist vollständig, wenn das Gemisch eine klare gelbe Farbe angenommen hat. Die Reaktion kann durch leichtes Erwärmen beschleunigt werden. Das auskristallisierende Thioamid wird aus Ethanol umkristallisiert. Es werden mindestens 0,4 g Benzthiazol-2-thiocarbonsäurebenzylamid, F. 147-150 °C, isoliert.

## Beispiel 7

## Benzthiazol-2-thiocarbonsäure-N-methylamid

Analog Beispiel 6 werden mit alkoholischer Methylaminlösung 0,3 g Benzthiazol-2-thiocarbonsäure-N-methylamid, F. 118-120 °C, erhalten.

## Beispiel 8

## Benzthiazol-2-thiocarbonsäure-N-ethylamid

Analog Beispiel 6 werden mit alkoholischer Ethylaminlösung 0,3 g Benzthiazol-2-thiocarbonsäure-N-ethylamid, F. 91-92,5 °C, erhalten.

## Beispiel 9

## Benzthiazol-2-thiocarbonsäuremorpholid

Analog Beispiel 6 werden mit Morpholin 0,4 g Benzthiazol-2-thiocarbonsäuremorpholid, F. 140-142 °C, erhalten.

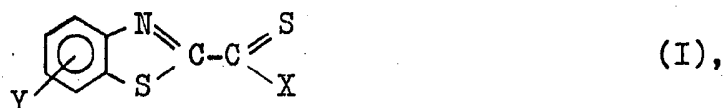
## Beispiel 10

## Benzthiazol-2-thiocarbonsäurepiperidid

Analog Beispiel 6 werden mit Piperidin mindestens 0,25 g Benzthiazol-2-thiocarbonsäurepiperidid, F. 103-105 °C, erhalten.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Benzthiazol-2-thiocarbon-säurederivaten der Formel I,



worin  $\text{X}=\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{SR}$ ,  $\text{OR}$  (mit  $\text{R}=\text{Aryl}$ ,  $\text{Alkyl}$ ,  $\text{Aralkyl}$ ) und

$\text{Y}=\text{Halogen}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{R}$  ( $\text{R}=\text{Alkyl}$ ,  $\text{Aryl}$ )

bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß Benzthiazole der allgemeinen Formel II



worin  $\text{Z}=\text{Halogen}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3\text{R}$ ,  $\text{SSR}^1$ ,  $\text{S-Halogen}$ ,  $\text{SNR}_2^1$  (mit  $\text{R}^1=\text{Aryl}$ ,  $\text{Alkyl}$ ,  $\text{Aralkyl}$ )

und  $\text{Y}=\text{Halogen}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{R}$  ( $\text{R}=\text{Alkyl}$ ,  $\text{Aryl}$ ) bedeuten, mit elementarem Schwefel bzw. Polysulfiden in Gegenwart von Basen, vorteilhaft in einem Lösungsmittel und gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkylierungsmittels, umgesetzt werden.

- 1.1. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß beim Einsatz von Ammoniak, primären und sekundären Aminen als Basen Thioamide der Formel I ( $\text{X}=\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$ ) erhalten werden.
- 1.2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß bei der Umsetzung der Verbindungen II mit elementarem Schwefel und tertiären Aminen Dithiosäuren der Formel I ( $\text{X}=\text{S}^-$ ,  $\text{SH}$ ) entstehen, die als solche, in Form ihrer Salze oder nach Zugabe eines Alkylierungsmittels als Dithioester der Formel I ( $\text{X}=\text{SR}$ ) isoliert werden können.
- 1.3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die bei der Umsetzung der Verbindungen II mit elementarem Schwefel und tertiären Amin unter Zugabe eines Alkylierungsmittels gebildeten Dithioester mit Ammoniak, pri-

2 3 0 2 0 0 2

mären und sekundären Aminen in Thioamide der Formel I  
( $X = \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2$ ) überführt werden.

- 1.4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel Wasser, Alkohole, Ether, aromatische Kohlenwasserstoffe und polar aprotische Verbindungen, wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Hexamethylphosphorsäuretriamid bzw. deren Gemische, verwendet werden.
- 1.5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Basen Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Alkali- oder Erdalkalialkoholate, Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine Anwendung finden.
- 1.6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Alkylierungsmittel organische Halogenverbindungen, wie Alkyl- oder Aralkylhalogenide, die gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen enthalten können, oder halogenfreie Alkylierungsmittel, z.B. Dialkylsulfate bzw. Sulfonsäurealkylester, eingesetzt werden.