

N-(AMINO-THIOCARBONYL)-BENZIMIDCHLORIDE

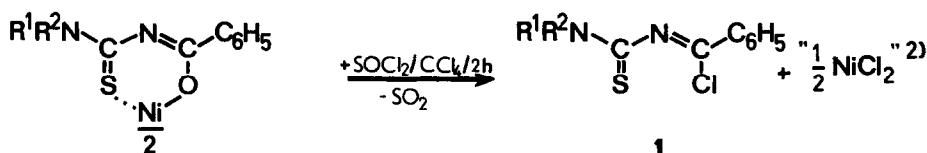
Lothar Beyer\* und Roland Widera

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität

7010 Leipzig, DDR

**Summary:** The reaction of nickel(II)chelates of N',N'-disubstituted N-benzoylthioureas with thionylchloride in a non polar solvent yields N-(amino-thiocarbonyl)-benzimid chlorides.

Einen einfachen Zugang für diese bisher nicht beschriebenen Titelverbindungen, die als Schlüsselsubstanzen in 4+2- polaren Cycloadditionsreaktionen zur Heterocyclensynthese und zur Darstellung neuer Chelatbildner mit der Thioharnstoffsequenz von hohem Interesse sind, fanden wir in der Reaktion nickel(II)koordinierter N-Benzoylthioharnstoffe <sup>1)</sup> mit Thionylchlorid im Molverhältnis 1:2 in Tetrachlorkohlenstoff bei mäßig erhöhter Temperatur:



**1a<sup>3)</sup>**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: Fp: 109 °C (Aceton); Ausb.: 49 % d. Th.

ESCA-Spektrum (Ref. C1s 285,0 eV): N 1s 399,5 eV ( - N = ); 400,5 eV

( - N - ); S 2p 162,0 eV ( = S ) . IR(KBr): ν<sub>C=N</sub> 1640 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR <sup>4)</sup> δ (ppm): 8,12-7,55 m C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ; 3,90 q u. 3,45 q <sup>5)</sup> CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N- ;  
 1,26 t u. 1,12 t <sup>5)</sup> CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-N- .

**1b<sup>3)</sup>**: R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- : Fp: 119-121 °C (Aceton); Ausb.: 50 % d.Th.

IR(KBr): ν<sub>C=N</sub> 1635 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR <sup>4)</sup> δ (ppm): 8,12-7,28 m C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;

4,78-3,32 m C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO .

Die N-(Amino-thiocarbonyl)-benzimidchloride **1** sind gelbe, über längere

Zeit beständige und in der Regel kristallin anfallende Stoffe. Insofern unterscheiden sie sich deutlich von den vergleichbaren und als instabil beschriebenen N-Benzoyl-chlorformamidinen,  $R^1R^2N-C(=N)-CO-C_6H_5$  (6-9).

Beim Umsatz der nichtkoordinierten N,N'-disubstituierten N-Benzoylthioharnstoffe,  $R^1R^2N-C(=NH)-C(=O)-C_6H_5$  (10), mit Thionylchlorid in Ethylenchlorid erhielt

ten H. HARTMANN, J. LIEBSCHER und P. CZERNEY<sup>11,12)</sup> in guter Ausbeute je nach Substituentenwahl R entweder 2-Phenyl-4,6-bis(dialkylamino)-3,5-diazapyryliumsalze oder 3-Alkyl-2-benzoyl-imino-benzthiazoline. Entscheidend für den gegenüber dem freien Liganden anderen Reaktionsablauf am Chelatkomplex sind nach unserer Ansicht die veränderten elektronischen Verhältnisse des koordinierten Liganden (13) und der daraus resultierende nucleophile Angriff des  $SOCl_2$  am Carbonylkohlenstoff.

#### Literatur und Anmerkungen

- 1) L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig, R. Kirmse, H. Hartmann und J. Liebscher, J. prakt. Chem. 317 (1975) 829.
- 2) Das als "NiCl<sub>2</sub>" bezeichnete feste Reaktionsprodukt enthält noch organische Bestandteile.
- 3) Alle neuen Verbindungen lieferten zutreffende Elementaranalysen und Massenspektren.
- 4) Die Spektren wurden in DMSO-d<sub>6</sub> (1a) und CDCl<sub>3</sub> (1b) gegen Hexamethyldisiloxan als innerem Standard aufgenommen.
- 5) Bei Raumtemperatur treten infolge einer Behinderung der freien Rotation im N=C=S-Bindungsinkrement Verdoppelungen der Protonensignale der C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen auf (vgl. dazu 14).
- 6) R. Neidlein, E. Heukelbach, Tetrahedron Letters 2 (1965) 149.
- 7) H. Brederick und R. Richter, Chem. Ber. 99 (1966) 2454.
- 8) E. Kühle, Angew. Chem. 81 (1969) 18.
- 9) J. Herrmann, Diss. Univ. Halle, 1973.
- 10) H. Hartmann und I. Reuther, J. prakt. Chem. 315 (1973) 144.
- 11) H. Hartmann, J. Liebscher und P. Czerney, WP (DDR) 138 206 v. 17.10.79, CA 92: 129874 n.
- 12) J. Liebscher, H. Hartmann und P. Czerney, Z. Chem. 17 (1977) 152.
- 13) Y.V. Salyn, E.K. Zumadilov, V.I. Nefedov, R. Scheibe, G. Leonhardt, L. Beyer u. E. Hoyer, Z. anorg. allg. Chem. 432 (1977) 275.
- 14) E. Kleinpeter und L. Beyer, J. prakt. Chem. 317 (1975) 938.

(Received in Germany 23 December 1981)