

N-(AMINO-THIOCARBONYL)-BENZIMIDCHLORIDE

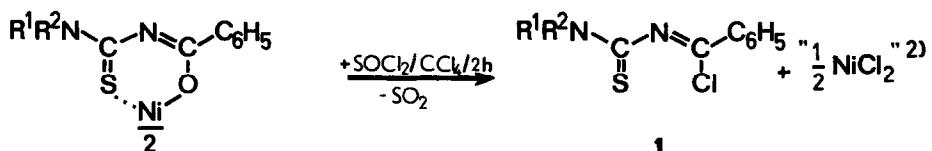
Lothar Beyer* und Roland Widera

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität

7010 Leipzig, DDR

Summary: The reaction of nickel(II)chelates of N,N'-disubstituted N-benzoyl-thioureas with thionylchloride in a non polar solvent yields N-(amino-thiocarbonyl)-benzimide 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 ¹⁾ mit Thionylchlorid im Molverhältnis 1:2 in Tetrachlorkohlenstoff bei mäßig erhöhter Temperatur:



1a³⁾: R¹ = R² = C₂H₅: 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_{C=N} 1640 cm⁻¹.

¹H-NMR ⁴⁾ δ (ppm): 8,12-7,55 m C₆H₅ ; 3,90 q u. 3,45 q ⁵⁾ CH₃-CH₂-N- ; 1,26 t u. 1,12 t ⁵⁾ CH₃-CH₂-N- .

1b³⁾: R¹R² = -(CH₂)₂O(CH₂)₂- : Fp: 119-121 °C (Aceton); Ausb.: 50 % d.Th.

IR(KBr): ν_{C=N} 1635 cm⁻¹. ¹H-NMR ⁴⁾ δ (ppm): 8,12-7,28 m C₆H₅;

4,78-3,32 m C₄H₈NO .

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, $R^1R^2N-C(=N-CO-C_6H_5)Cl$ ⁶⁻⁹.

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

ten H. HARTMANN, J. LIEBSCHER und P. CZERNEY^{11,12}) in guter Ausbeute je nach Substituentenwahl R entweder 2-Phenyl-4,6-bis(dialkylamino)-3,5-diaza-pyryliumsalze 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 Liganden¹³) 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 "NiCl₂" bezeichnete feste Reaktionsprodukt enthält noch organische Bestandteile.
- 3) Alle neuen Verbindungen lieferten zutreffende Elementaranalysen und Massenspektren.
- 4) Die Spektren wurden in $DMSO-d_6$ (1a) und $CDCl_3$ (1b) gegen Hexamethyl-disiloxan als innerem Standard aufgenommen.
- 5) Bei Raumtemperatur treten infolge einer Behinderung der freien Rotation im $N=C=S$ -Bindungssinkrement Verdoppelungen der Protonensignale der C_2H_5 -Gruppen auf (vgl. dazu ¹⁴).
- 6) R. Neidlein, E. Heukelbach, *Tetrahedron Letters* 2 (1965) 149.
- 7) H. Bredereck 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)