

REAKTIONEN AN NICKEL(II)KOORDINIERTEN N-ACYLTHIOHARNSTOFFEN MIT SÄURECHLORIDEN: EIN EINFACHER ZUGANG FÜR NEUE THIOHARNSTOFF-DERIVATE

L. BEYER* und J. HARTUNG

Sektion Naturwissenschaft der Technischen Hochschule Leipzig, Karl-Liebknecht-Str. 132,
DDR-7030 Leipzig, DDR

und

R. WIDERA

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Liebigstr. 18, DDR-7010 Leipzig, DDR

(Received in Germany 25 February 1983)

Zusammenfassung - An Übergangsmetalle koordinierte *N,N*-dialkyl-substituierte *N'*-Benzoylthioharnstoffe reagieren mit elektrophilen Agenzien anders als die nichtkoordinierten Liganden. Aus den Nickel(II)chelaten 1 entstehen beim Umsatz mit organischen Säurechloriden *RCOCl* *N',N'*-diacylierte Thioharnstoffe 2 und mit Thionylchlorid *N*-(Aminothiocarboxyl)benzimidchloride 3. Aus 3 leiten sich durch Chlorsubstitution weitere neue Thioharnstoff-Derivate ab: durch Reaktion mit Natriumalkoholat bilden sich *N*-(Aminothiocarboxyl)-benzimidester 4, mit Ammoniak bzw. Aminen entstehen *N*-(Aminothiocarboxyl)-benzamidine 5 und mit Natriumsulfid-nonahydrat *N*-(Thiobenzoyl)-thioharnstoffe 6. Mittels ¹H-NMR-, ESCA- und Massenspektren werden die Strukturen diskutiert.

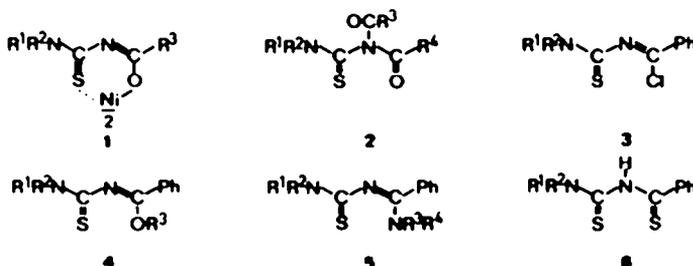
Abstract The reaction of transition metal coordinated *N,N*-dialkylsubstituted *N'*-benzoyl thioureas with electrophilic agents differs from the reaction of the non-coordinated ligands. The nickel(II)chelates 1 form with organic acid chlorides *RCOCl* the *N',N'*-diacylated thioureas 2 and with thionyl chloride the *n*-(amino-thiocarbonyl)benzimid chlorides 3. The substitution of the chlorine in 3 yields new derivatives of thiourea: by the reaction of alcoholates *N*-(aminothiocarboxyl)benzimidates 4 were formed, with ammonia and with amines, *N*-(aminothiocarboxyl)benzamidines 5 were formed, and with sodium sulphide, *N*-(thiobenzoyl)thioureas 6 were formed. The structure of the products was described by ¹H-NMR-spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) and mass spectroscopy.

Die Reaktionen der *N*-Acylthioharnstoffe mit elektrophilen Reaktanden, wie z.B. Säurechloriden, führen in der Regel nicht zu einheitlichen Produkten. Es entstehen Gemische, oder primär gebildete Produkte der Reaktion lagern sich in stabilere um, so dass deren Trennung und Strukturaufklärung zusätzliche Probleme stellen. Dem kann prinzipiell begegnet werden, indem geeignete Katalysatoren in die Reaktion einbezogen werden oder von durch Schutzgruppen fixierten tautomeren Anordnungen ausgegangen wird.¹ Zur letzteren Gruppe kann man im übertragenen Sinne die im folgenden beschriebenen Reaktionen metallkoordinierter *N*-Acylthioharnstoffe mit elektrophilen Partnern zählen.

Reaktionen an koordinierten Liganden nutzen sowohl den elektronischen als auch den sterisch dirigierenden Einfluss des Zentralmetalls im Sinne einer

gezielten Änderung der Bindungssituation am Liganden und seiner räumlichen Lagefixierung aus. Die am Metall gebundenen Ligatortome können überdies gegen einen Angriff durch einen Reaktionspartner geschützt bzw. blockiert werden. Diese Faktoren ermöglichen somit am koordinierten Liganden eine andere Reaktionsführung als am freien Liganden.

Im folgenden zeigen wir diesen Sachverhalt am Beispiel der koordinierten *N,N*-dialkylsubstituierten *N'*-Benzoylthioharnstoffe 1 auf, wobei in verblüffend einfacher Weise neue Thioharnstoffderivate durch Reaktion mit Säurechloriden zugänglich werden: mit Säurechloriden *R-COCl* entstehen *N',N'*-diacylierte Thioharnstoffe² 2 mit Thionylchlorid entstehen *N*-(Aminothiocarboxyl)benzimidchloride 3,^{3,4} aus denen sich in Folgereaktionen *N*-(Aminothiocarboxyl)-



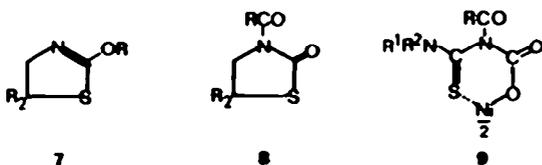
benzimidioester 4 und *N*-(Aminothiocarboxyl)-benzamidine⁵ 5 sowie *N'*-Thiobenzoyl-thioharnstoffe⁶ 6 ableiten lassen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

N,N'-Diacylierte Thioharnstoffe 2

N,N-Dialkylierte bzw. arylierte *N'*-Benzoylthioharnstoffe bzw. *N'*-Carbalkoxythioharnstoffe koordinieren an Übergangsmetallionen als Chelatliganden unter Deprotonierung über ihre Schwefel- und Sauerstoffligatoren unter Bildung von kristallinen, stabilen Innerchelaten 1.^{7,8} An den Nickel(II)chelaten erfolgt die Reaktion mit organischen Säurechloriden $R^4\text{-COCl}$ in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur unter Bildung von 2 (Tabelle 1) und eines nickelchloridhaltigen Produktes in guter Ausbeute und hoher Reinheit.

Die *N,N,N',N'*-tetrasubstituierten Verbindungen 2 ($R^1 = R^2$ Alkyl, Cyclo(hetero)alkyl; $R^3 = \text{Ph}$, OAlk; $R^4 = \text{Ph}$, CH_3) mit der angegebenen Substituentenkombination sind bisher nicht bekannt. Einseitig *N*,-diacylierte Thioharnstoffe $H_2N(\text{COR})(\text{COR})$ mit $R = \text{OAlk}$, CH_3 , Ph werden auf andere Weise dargestellt.⁹

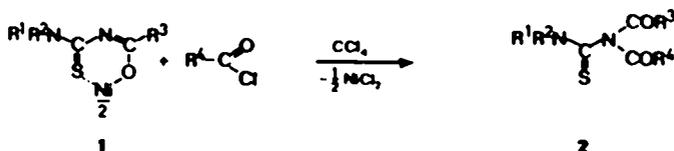


Die bezüglich einiger Strukturelemente mit 1 (für $R^3 = \text{OEt}$) formal vergleichbaren 2-Alkoxy-2-oxazoline 7 reagieren mit RCOCl bei Ringerhaltung unter elektrophiler Addition des Acylrestes am Stickstoffatom und RCl -Abspaltung zu *N*-Acyl-oxazolidin-2-onen 8,¹ während andere cyclische Imidosäureester in Abhängigkeit von der Substituentenposition mit Säurechloriden ringgespalten werden können.¹⁰ Die in Analogie zu der bei 1 beschriebenen Reaktion aus 1 (für $R^3 = \text{OEt}$) erwarteten Säurekomplexe 9 werden, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, nicht gebildet, sondern es entstehen die Verbindungen 2. Im Chelatring bei 1 erfolgt bei

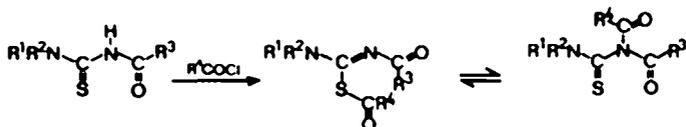
elektrophile Angriff des Acylrestes RCO' am Chelatringstickstoff eine bevorzugte Aufnahme des Chlors durch das elektrophile Metallatom, Schwächung der Metall-Ligatoratom-Bindung und daraus folgende eine Zerstörung des nicht mehr elektronisch delokalisierten Chelatringes. Die dargestellten Verbindungen 2 sind farblos kristallin. Als Strukturbeweis für die erfolgte *N*-Acylierung sei das ESCA-Spektrum (Ref. $\text{Cl}1s$ 285.0 eV) der Verbindungen 2a und 2c angeführt: 2a: $\text{N}1s$ 400.4 eV; $\text{S}2p$ 162.0 eV; 2c: $\text{N}1s$ 400.7 eV; $\text{S}2p$ 162.0 eV. Der $\text{S}2p$ -Wert entspricht dem Bindungszustand des Schwefels in der Thiocarboxyleinheit $\text{C}=\text{S}$; und das einzige Signal für die $\text{N}1s$ -Elektronenbindungsenergie

steht in Einklang mit dem Bindungszustand $-\text{N}-$. Der Erwartungswert für $\text{N}1s$ in $=\text{N}-$ bei einem möglichen *S*-Acylierungsprodukt liegt wesentlich niedriger ($\sim 398\text{--}399$ eV). Ausserdem ergibt das IR-Spektrum (in KBr) für die repräsentative Verbindung 2c das Vorliegen einer einzigen scharfen ν_{CO} -Bande bei 1705 cm^{-1} entsprechend der Äquivalenz der beiden Benzoylreste.

Setzt man die nichtkoordinierten *N,N*-dialkylsubstituierten *N'*-Benzoylthioharnstoffe mit organischen Säurechloriden RCOCl unter den gleichen Reaktionsbedingungen um, so entstehen prinzipiell Gemische *S*- und *N*-acylierter Formen. Diese Reaktionsführung ist ursächlich bedingt durch den elektrophilen Primärangriff des Acylrestes am nicht durch eine Metallkoordination beanspruchten Schwefel mit verhältnismässig hoher π -Elektronendichte¹¹ und nachfolgend nicht vollständig verlaufende Umacylierung, wie vielfach in der Literatur beschrieben¹² und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbar. So finden wir z.B. bei der Umsetzung des *N*-Morpholinothiocarboxyl-benzamids mit Acetylchlorid ($R^4 = \text{CH}_3$) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes Signale für die CH_3 , CO -Anordnung bei $\delta = 2.30$ ppm ($\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$) und $\delta = 2.01$ ppm ($\text{S}-\text{CO}-\text{CH}_3$) (siehe auch Lit.^{13,14}). Eine Umkristallisation solcher Gemische aus Ethanol bewirkt eine *S*-Deacylierung unter Rückbildung des Ausgangsproduktes, das sich durch Umstetzung mit Nickel(II)acetat zu 1 identifizieren lässt, und eine partielle *S-N*-Umacylierung. Der Vorteil der hier be-



Schema 1.



Schema 2.

Tabelle 1. Charakterisierung von *N,N'*-diacylierten Thioharnstoffen, 2, *N*-(Aminothiocarbonyl)benzimidchloriden, 3, und *N*-(Thiobenzoyl)thioharnstoffen, 6

Nr.	Summenformel Molmasse (mass. sp.)	R ¹ R ² N	R ³	R ⁴	Schmp ^o (umkrist.)	Ausbeute % (ber.)gef.	C	H	N	S	Cl
2a	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₂ S 322.4(322)	Morph.	OEt	Ph	85-90 (Ethanol)	62	(55.89)	5.63	8.69)		
2b	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂ S 260.3(260)	Morph.	OEt	CH ₃	55-57 (Ethanol)	46	(46.16)	5.72	8.45		
2c	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂ S 354.4(354)	Morph.	Ph	Ph	156-157	44	(45.78)	6.22	10.76)		
3a	C ₁₀ H ₁₁ N ₂ SCl 226.7(226)	(CH ₃) ₂ N	—	—	94-95 (Aceton)	35	(64.38)	5.12	7.90)	14.14	15.63)
3b	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ SCl 254.8(254)	Et ₂ N	—	—	109 (Aceton)	51	(52.98)	4.89	11.53	14.32	16.05)
3c	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ OSCl 268.8(268)	Morph.	—	—	119-121 (Aceton)	50	(56.57)	5.93	11.00	12.37	13.92)
3d	C ₁₃ H ₁₇ N ₂ SCl 266.5(266)	Piper.	—	—	99-101 (Aceton)	39	(53.62)	4.87	10.42	12.74	13.25)
6a	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ S ₂ 252.4(252)	Et ₂ N	—	—	93-96 (<i>i</i> -Propanol)	79	(58.53)	5.68	10.50	12.03	13.32)
6b	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ S ₂ 264.4(264)	Piper.	—	—	93-95 (<i>i</i> -Propanol)	34	(58.58)	5.37	10.65	12.00	13.15)
6c	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ S ₂ O 266.4(266)	Morph.	—	—	123-125 (<i>i</i> -Propanol)	77	(57.10)	6.39	11.10	25.40)	
							(57.02)	6.25	11.34	25.32	
							(59.05)	6.10	10.60	24.25)	
							57.33	5.80	10.52	24.00	
							(54.10)	5.30	10.51	24.07)	
							54.07	5.15	10.23	24.05	

schriebenen Methode der Acylierung koordinierter *N*-Acylothioharnstoffe liegt somit in der Eindeutigkeit der Reaktionsführung.

N-(Aminothiocabonyl)benzimidchloride 3

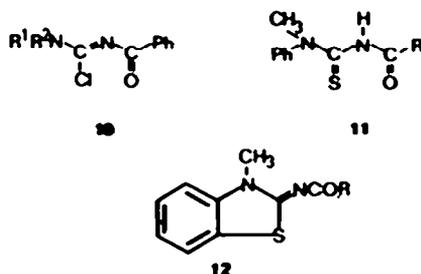
Thionylchlorid, SOCl_2 , verhält sich gegenüber koordinierten *N,N*-dialkylsubstituierten *N'*-Benzoylthioharnstoffen 1 (z.B. $\text{R}^1 = \text{Ph}$) völlig anders als die organischen Säurechloride RCOCl . So werden nicht die erwarteten substituierten Sulfondiamide gebildet, sondern die Titelverbindungen 3 entsprechend folgendem Reaktionsschema:^{3,4}

Entscheidend für diesen Reaktionsverlauf ist die durch das Nickelatom ausgelöste Polarisierung der Carbonylgruppe (ein experimenteller Beweis dafür ist die erheblich bathochrom verschobene ν_{CO} -Bande im IR-Spektrum von 1 gegenüber dem freien Liganden¹⁵), die das andere elektrophile Angriffszentrum neben dem positiven Zentralmetall am Carbonylkohlenstoff für das zweite Chloratom verstärkt. Diese Polarisierung ermöglicht ausserdem den Abgang des thermodynamisch bildungsbegünstigten Schwefeldioxids aus dem Carbonylsauerstoff und der SO-Gruppe des Thionylchlorids. Durch die Ausbildung einer dativen Bindung des Ligandschwefels an das Metallatom erniedrigt sich, ESCA-spektroskopisch nachweislich,¹⁶ die Elektronendichte an diesem Schwefelatom, wodurch Thionylchlorid nicht mehr primär dort elektrophil attackieren kann, so wie es im nicht-koordinierten Liganden der Fall ist.

Freie *N,N*-disubstituierte *N'*-Benzoylthioharnstoffe reagieren nämlich nach Untersuchungen von Liebscher, Hartmann und Czerney¹⁷ mit Thionylchlorid zu 4,6-(Bis-dialkylamino)-2-phenyl-3,5-

diaz-pyrylium-Salzen, wobei als äusserst reaktive, instabile Zwischenprodukte *N*-Benzoylchlorformamidine 10,^{18,20} postuliert werden,¹¹ weil Thionylchlorid bevorzugt am Thioharnstoffschwefel angreift.

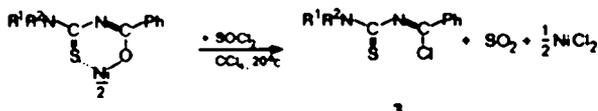
Im Sonderfall $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, entsteht bei der Reaktion von *N*-Phenyl-*N*-methyl-*N'*-acylthioharnstoff 11 mit SOCl_2 3-Methyl-2-acylamino-benzthiazolin 12.^{11,17}



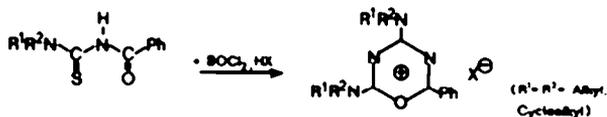
N-(Aminothiocabonyl)benzimidchloride 3 sind gelbe, kristalline, im Kühlschrank über längere Zeit haltbare Verbindungen (Tabelle 1).

Derivate von *N*-(Aminothiocabonyl)benzimidchloriden

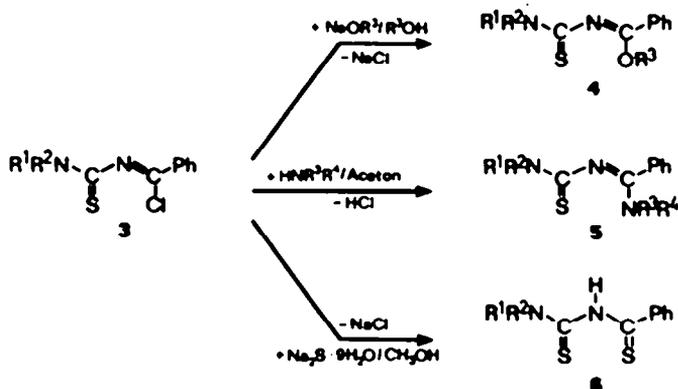
Durch Austausch des leicht abgängigen Chlors in 3 gegen geeignete Reste R sind eine Reihe von neuen Verbindungen leicht darstellbar, die das Thioharnstoffgrundgerüst enthalten und interessante Anwendungsaspekte u.a. als Chelatbildner 5 und 6 erkennen lassen. Als erste Beispiele dieser Art beziehen wir uns auf die nachfolgenden Verbindungsklassen 4, 5 und 6 in Schema 5:



Schema 3.



Schema 4.



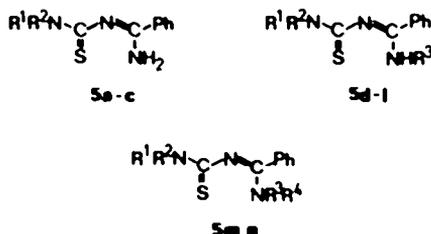
Schema 5.

Tabelle 2. Charakterisierung von *N*-(Aminothiocarbonyl)benzimidestern, 4

Nr.	Summenformel Molmasse(mass. sp.)	R ¹ R ² N	R ³	Schmp. ^o (umkrist.)	Ausbeute %	Analyse % (ber.)gef.		
						C	H	S
4a	C ₁₀ H ₁₀ ON ₂ S 250.4(250)	Et ₂ N	CH ₃	85-86 (n-Hexan)	80	62.36	7.24	11.19
4b	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ NS 264.4(264)	Et ₂ N	C ₂ H ₅	74-75 (n-Hexan)	76	63.59	7.73	10.94
4c	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ N ₂ S 264.3(264)	Morph.	CH ₃	148-149 (n-Hexan)	91	59.06	7.50	10.55
4d	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ S 278.4(278)	Morph.	C ₂ H ₅	127-128 (Ethanol)	65	58.97	6.10	10.32
4e	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₂ S 292.4(292)	Morph.	H ₂ C(CH ₃) ₂	129-130 (i-Propanol)	27	60.49	6.49	10.28
						61.61	6.89	9.58
						62.05	7.04	9.49

N-(Aminothiocarbonyl)benzimidester 4. Sie sind entsprechend Schema 5 durch Umsetzung von 3 mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung darstellbar. Wir erhielten 4 auch bei der Umsetzung von 3 mit Natriumsulfid-nonahydrat in Methanol. 4 sind aus Alkoholen oder *n*-Hexan umkristallisierbar und fallen dabei als kristalline, farblose bis schwachgelbliche Verbindungen an (Tabelle 2).

N-(Aminothiocarbonyl)benzamide 5. Durch Umsatz von 3 mit Ammoniak bzw. primären Aminen bzw. sekundären Aminen entstehen bei Gegenwart von Protonenfängern (Überschuss Ammoniak bzw. stöchiometrische Mengen Triethylamin) in Aceton unterschiedlich substituierte 5, die sofort (5a-c), bzw. nach Abfiltration des Triethylaminhydrochlorids (5d-e) und Einengen in guten Ausbeuten als schwach gelbliche oder farblose, meist kristalline Substanzen anfallen (Tabelle 3). Sie sind löslich in Alkohol, Chloroform und anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.



5a-c und 5d-l geben mit Übergangsmetallionen, z.B. Ni²⁺, Cu²⁺ u.a. erwartungsgemäss stabile Innerchelatekomplexe mit S,N-Koordination.²¹ In den N1s-ESCA-Spektren von 5d und 5m ist eine deutliche Aufspaltung im Intensitätsverhältnis 2:1, wie es die Atomzahlverhältnisse von (-N-) und (-N=)-Einheiten erwarten lassen, festzustellen (5d: N1s (N=) 398.3 eV; (-N-) 399.9 eV; 5m: N1s (N=) 398.1 eV, (-N-) 399.7 eV). Die N1s-Bindungsenergien sind zusammen mit den S2p-Werten im ESCA-Spektrum von 161.6 eV für 5d und 161.4 eV für 5m entsprechend einem Thiocarbonylschwefel (=S) hinreichender Beweis für die oben angegebene Struktur, die für 5d-l ein Protonenchelate ausschliesst.

N-(Thiobenzoyl)thioharnstoffe 6. Durch Ersatz des reaktiven Chlors in 3 gegen Schwefel mittels Natriumsulfid-nonahydrat in Methanol eröffnet sich ein präparativ einfacher Weg⁶ zu den Thioanalogen der als vorzügliche Chelatbildner⁷ und Extraktionsmittel²² eingeführten 1,1-dialkylierten 3-Benzoylthioharnstoffen. Die unabhängig angegebene alternative Synthesevariante²³ durch Grignardreaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Dialkylcarbamoylisothiocyanaten liefert die 1,1-dialkylierten 3-Thiobenzoylthioharnstoffe nur in geringer Ausbeute und ist präparativ ausserdem wesentlich aufwendiger. Als Hauptreaktionsprodukte wurden auf diesem Wege 5-Dialkylamino-1,2,4-dithiazol-3-thione nachgewiesen.^{24,25} Die Thiobenzoylierung von einseitig disubstituierten Thioharnstoffen mit Thiobenzoylthioglykolsäure gelang bisher nur im Falle des *N*-(Morpholinothiocarbonyl)thiobenzamids.^{23,26} Versuche zur

Tabelle 3. Charakterisierung von *N*-(Aminothiocarbonyl)benzamidinen. 5

Nr.	Summenformel Molmasse(mass. sp.)	R'R''N	R'R''N	Schmp. ^(a)	Ausbeute %	C	H	N	S
						Analyse % (ber.)gef.			
5a	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ S 235,3(235)	Et ₂ N	H ₂ N	99-100	87	(61,23	7,28	17,85	13,62)
5b	C ₁₇ H ₁₅ ON ₂ S 249,3(249)	Morph.	H ₂ N	135-136	80	(57,80	6,06	16,85	12,86)
5c	C ₁₇ H ₁₇ N ₂ S 247,4(247)	Piper.	H ₂ N	89-91	53	(63,11	6,92	16,98	12,96)
5d	C ₁₈ H ₂₁ N ₂ S 311,4(311)	Et ₂ N	H, Ph, N	101-102	71	(69,41	6,79	13,49	10,29)
5e	C ₁₈ H ₂₀ O ₂ N ₂ S 356,4(356)	Et ₂ N	H(p-NO ₂ -Ph)N	160	28	(60,66	6,65	15,72	8,99)
5f	C ₁₄ H ₂₁ N ₂ S 263,4(263)	Et ₂ N	H, Et, N	112-114	76	(63,84	8,04	15,95	12,17)
5g	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ S 312,4(312)	Et ₂ N	H(o-pyr)N	122-124	30	(65,36	6,45	17,94	10,26)
5h	C ₁₈ H ₁₉ ON ₂ S 325,4(325)	Morph.	H, Ph, N	126-127	77	(66,43	5,88	12,91	9,85)
5i	C ₁₈ H ₁₇ O ₂ N ₂ S 370,4(370)	Morph.	H(p-NO ₂ -Ph)N	180-182	68	(58,36	4,90	15,13	8,66)
5j	C ₁₉ H ₂₁ N ₂ OS 339,4(339)	Morph.	H(p-CH ₃ -Ph)N	145	44	(67,22	6,24	12,38	9,44)
5k	C ₁₈ H ₁₉ N ₂ OS 277,4(277)	Morph.	H, Et, N	120-121	53	(60,61	6,90	15,15	11,54)
5l	C ₁₈ H ₂₁ N ₂ S 323,4(323)	Piper.	H, Ph, N	135-137	58	(70,55	6,54	12,99	9,91)
5m	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ S 291,4(291)	Et ₂ N	Et ₂ N	58-59	69	(65,93	8,64	14,42	11,00)
5n	C ₁₈ H ₁₇ O ₂ N ₂ S 319,4(319)	Morph.	Morph.	125, 5-126, 5	88	(60,15	6,62	13,15	10,03)
						60,01	6,18	13,09	10,00)

^aumkristallisiert aus Ethanol; 5f und 5l aus Methanol

Darstellung von **6** aus Thiobenzoylchlorid, Kaliumrhodanid und sekundären Aminen in Aceton in Analogie zur Synthese der *N*-(Benzoyl)thioharnstoffe²⁷ blieben ebenfalls erfolglos.²⁸ Die Thioacylierung von Thiobenzamid mit Dialkylthiocarbonylchloriden erfolgt am Schwefel, so dass auf diesem Wege²⁸ die Verbindungen **6** nicht zugänglich sind. Die oben angegebene Synthesemethode ist deshalb vorteilhaft. Wie bereits erwähnt, lässt sich allerdings in dem verwendeten Thioylisierungsmedium die Konkurrenzreaktion zu **4** und damit eine Ausbeuteminderung nicht ausschließen. Beide Produkte kann man jedoch gut trennen, da **4** bereits beim Aufnehmen der vom Lösungsmittel befreiten Reaktionsmischung mit Wasser als farbloses Öl, das schnell kristallisiert, anfällt, während **6** erst danach beim Ansäuern des alkalischen Filtrats mit Essigsäure als gelber, kristalliner, aus Isopropanol umkristallisierbarer, Feststoff erhalten wird (Tabelle 1).

EXPERIMENTELLER TEIL

Nickel(II)chelatekomplexe 1

Die Darstellung und Reinigung von Bis(1,1-dialkyl-3-benzoyl-thioureato)nickel(II)¹⁹ und von Bis(*N,N*-dialkylaminothiocarbonyl)ethylureato)nickel(II)⁹ (für **2a** und **2b**) erfolgte nach Literaturangaben.

N,N'-Diacylierte Thioharnstoffe **2** (allgemeine Vorschrift): 0,05 mol **1** werden in ca 600 ml getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff aufgelöst und unter kräftigem Rühren mit 0,1 mol Säurechlorid RCOCl (**2a**, **2c**: R = Ph; **2b**: R = CH₃) versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min unter Rückfluss erhitzt und das erkaltete Reaktionsgemisch filtriert. Das Filtrat wird *i. Vak.* weitgehend eingengt, wobei farblose Kristalle ausfallen, die nach Umkristallisation an der Luft getrocknet werden.

N-(Aminothiocarbonyl)benzimidchloride **3** (allgemeine Vorschrift): 0,1 mol **1** werden in 600 ml getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemp. gelöst bzw. suspendiert. Dazu gibt man unter ständigem Rühren 0,2 mol Thionylchlorid in 50 ml, CCl₄ wopfenweise im Verlaufe einer halben Stunde hinzu. Bereits während der Reagenzzugabe beginnt sich an der Gefäßwand ein gelbgrüner Niederschlag abzuscheiden. Zur Vervollständigung der Reaktion kann noch eine halbe Stunde schwach erwärmt werden. Es wird abgesaugt, der Niederschlag mit 50 ml heissem CCl₄ gewaschen und die vereinigten gelben Filtrate auf weniger als die Hälfte des Volumens schonend eingengt, wobei sich gelbe Kristalle abscheiden. Diese sind hinreichend rein. Der Reinheitsgrad kann durch Umkristallisation aus geeigneten Lösungsmitteln (Aceton, Dioxan) insbesondere zur Entfernung noch anhaftenden Säurechlorids verbessert werden. Die Kristalle werden *i. Vak.* getrocknet und sind im Kühlschrank über längere Zeit haltbar.

N-(Aminothiocarbonyl)benzimidester **4** (allgemeine Vorschrift): 5 mmol **3** werden in 20 ml wasserfreiem Alkohol gelöst. Dazu gibt man bei Raumtemp. eine alkoholische Lösung von 5 mmol Natriumalkoholat. Anschliessend wird 2 h unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser aufgenommen, wobei sich ein Öl abscheidet, das nach Anreiben schnell kristallisiert. Die farblosen Kristalle werden nach dem Absaugen mit Wasser nachgewaschen und nach Trocknen an der Luft aus *n*-Hexan bzw. aus dem entsprechenden Alkohol umkristallisiert.

N-(Aminothiocarbonyl)benzamidine **5** (allgemeine Vorschrift): **5a-c**: 0,02 mol **3** werden in 40 ml Aceton gelöst. Dazu tropft man unter Kühlung und ständigem Rühren 10 ml 25% ige wässrige Ammoniaklösung. Nach Zugabe der halben Menge tritt ein farbloser Niederschlag auf, der sich bei weiterem Ammoniakzusatz wieder auflöst. Zur Ver-

vollständigung der Reaktion wird die Mischung dann 30 min am Rückfluss gehalten. Nach schonendem Einengen der Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens bilden sich zwei Phasen aus. Die ölige Phase ergibt nach kurzem Stehen oder Anreiben die jeweilige Verbindung **5** in hellgelben Kristallen, die nach Umkristallisation aus Ethanol an der Luft getrocknet werden.

5d-e: 0,01 mol **3** werden in 40 ml Aceton gelöst. Man vermischt diese Lösung mit 0,01 mol des primären Amins (**5d-1**) oder sekundären Amins (**5m, n**) in je 10 ml Aceton und 0,01 mol Triethylamin in 5 ml Aceton, das man unter Kühlen tropfenweise bei gutem Rühren hinzufügt. Zur Vervollständigung der Reaktion hält man die Mischung 2 h unter Rückfluss, wobei sich farblose Nadeln von Triethylaminhydrochlorid abzuscheiden beginnen. Nach Abkühlung auf Raumtemp. wird abfiltriert und das Filtrat *i. Vak.* eingengt. Das auskristallisierte Produkt fällt nach Umkristallisation aus Ethanol bzw. Methanol (Tabelle 3) in hellgelben Kristallen an.

N-(Thiobenzoyl)thioharnstoffe **6** (allgemeine Vorschrift): 1 mmol **3** werden in 40 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von 12 mmol Natriumsulfid-nonahydrat versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückfluss gehalten, danach das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt und der Rückstand in 20 ml Wasser aufgenommen. Aus dem öligen Gemisch kristallisiert nach wenigen Minuten **4** als Nebenprodukt aus. Davon wird abfiltriert und das Filtrat tropfenweise mit 5 ml Eisessig versetzt. Das sich bildende gelbe Öl kristallisiert durch Anreiben oder nach kurzem Stehen aus. Das Rohprodukt **6** wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Isopropanol umkristallisiert.

Die N1s- und S2p-Elektronenspektren wurden mit dem Photoelektronenspektrometer VG ESCA III unter Verwendung von Mg K_α-Strahlung aufgenommen. Zur Kalibrierung diente die C1s-Linie 285,0 eV. Der Messfehler beträgt 0,1 eV. Die 70 eV-Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer CH 6-Varian Mat angefertigt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem 80 MHz-Spektrometer BS 480 C in CCl₄ gegen HMDS als innerem Standard erhalten.

Danksagung—Für sorgfältige experimentelle Mitarbeit danken wir Frau Dipl. Chem. H. Gäbler und Frl. Dipl. Chem. M. Walter. Dr. sc. R. Szargan, Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, gilt unser Dank für die Aufnahme und Auswertung der ESCA-Spektren.

LITERATUR

- ¹R. Widera und M. Mühlstädt, *J. Prakt. Chem.* **324**, 1005 (1982).
- ²L. Beyer, M. Walter und R. Widera, WP C07 C/236640 7 (DDR).
- ³L. Beyer und R. Widera, *Tetrahedron Letters* 1881 (1982).
- ⁴L. Beyer und R. Widera, WP C07 C/233605 (DDR).
- ⁵L. Beyer, R. Widera, F. Dietze, G. Steimecke und E. Hoyer, WP C07 D/2437045 (DDR).
- ⁶L. Beyer, R. Widera und E. Hoyer, *Z. Chem.* **21**, 415 (1981).
- ⁷L. Beyer, E. Hoyer, J. Liebscher und H. Hartmann, *Ibid.* **21**, 81 (1981).
- ⁸L. Beyer, *Ibid.* **20**, 268 (1980).
- ⁹A. E. Dixon und R. T. J. Kennedy, *J. Chem. Soc.* **117**, 82 (1920); A. E. Dixon und J. Taylor, *Ibid.* **117**, 720 (1920); D. C. Schroeder, *Chem. Rev.* **202** (1955).
- ¹⁰E. M. Fry, *J. Org. Chem.* **15**, 802 (1950).
- ¹¹P. Czerney, Diplomarbeit, TU Dresden (1978).
- ¹²L. P. J. Burton und J. D. White, *Tetrahedron Letters* 3147 (1980); E. Fujita, Y. Nagao, K. Seno, S. Takao, T. Miysaka, M. Kimura und W. H. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* 914 (1981).
- ¹³N. S. Bracca, L. F. Johnson und J. N. Shoolerey, *NMR Spectra Catalog* Vol. 1. Varian Associates (1962).

- ¹⁴L. M. Jackmann und S. Sternhell, *Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl. Pergamon Press, Oxford (1969).
- ¹⁵L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig, R. Kirmse, H. Hartmann und J. Liebscher, *J. Prakt. Chem.* **317**, 829 (1975).
- ¹⁶Y. V. Salyn, E. K. Zumadilov, V. I. Nefedov, R. Scheibe, G. Leonhardt, L. Beyer und E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432**, 275 (1977).
- ¹⁷H. Hartmann, J. Liebscher und P. Czerney, *Z. Chem.* **17**, 152 (1977).
- ¹⁸J. Herrmann, Dissertation, Univ. Halle (1973).
- ¹⁹K. Brodereck und R. Richter, *Chem. Ber.* **99**, 2454 (1966).
- ²⁰R. Neidlein und E. Heuckelbach, *Tetrahedron Letters* 149 (1965).
- ²¹L. Beyer und R. Widera, *Z. Chem.* **22**, 345 (1982).
- ²²P. Mühl, K. Gloe, L. Beyer, E. Enge, H. Eilenberger, E. Hoyer und H. Hartmann, WP B01 D/217377 (DDR).
- ²³E. Uhlemann, W. Hübner und E. Ludwig, *Z. Chem.* **21**, 413 (1981).
- ²⁴E. Uhlemann, W. Hübner und E. Ludwig, *Ibid.* **22**, 377 (1982).
- ²⁵J. Goerdeler und J. Ulmen, *Chem. Ber.* **105**, 1568 (1972).
- ²⁶E. Ludwig, Dissertation B, Pädagogische Hochschule Potsdam (1982).
- ²⁷H. Hartmann und I. Reuther, *J. Prakt. Chem.* **315**, 144 (1973).
- ²⁸G. Gäbler, Diplomarbeit, Karl-Marx-Universität Leipzig (1976).