

N-[THIO(SELENO)CARBAMOYL]BENZIMIDOYLCHLORIDE AUS
 N-BENZOYLTHIO(SELENO)HARNSTOFFEN UND THIOPHOSGEN

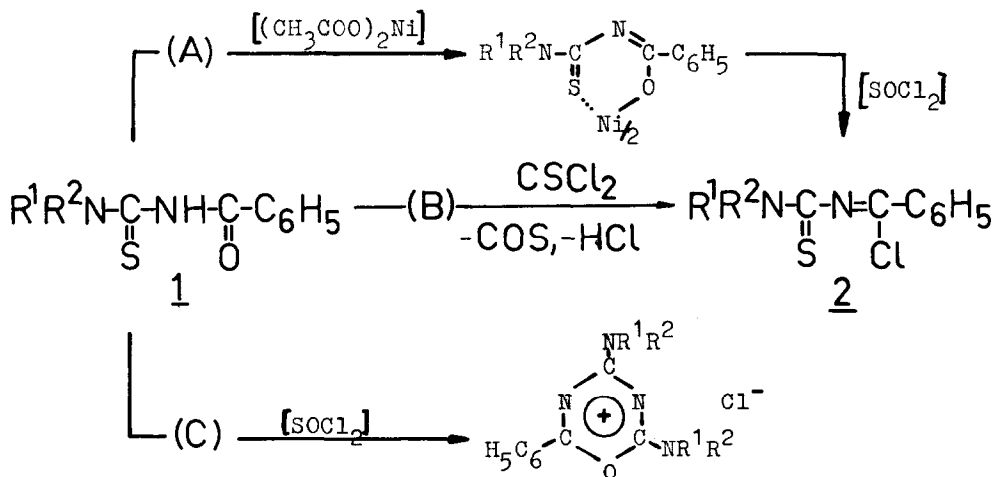
G. Weber,* J. Hartung und L. Beyer

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

Abstract: Reactions of thiophosgene with N-benzoylthio(seleno)ureas 1 and 3 yield the N-[thio(seleno)carbamoyl]benzimidoylchlorides 2 and 4.

Für die lange gesuchten und als potente Synthone erschlossenen N-(Thiocarbamoyl)benzimidoylchloride 2 war bislang die Reaktion nickelkoordinierter, S-maskierter N-Acylthioharnstoffliganden mit Thionylchlorid (A) der einzige bekannte Zugang^{1,2}. Die Umsetzung der "freien" N-Benzoylthioharnstoffe 1 mit den üblichen Halogenierungsmitteln wie Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid u.a. führt wegen des bevorzugten nucleophilen Angriffs am Thiocarbonylschwefel und der sich anschließenden Reaktionen zu anderen, meist heterocyclischen Verbindungen, wie z.B. den substituierten 1,3,5-Oxadiaziniumsalzen³ (C).

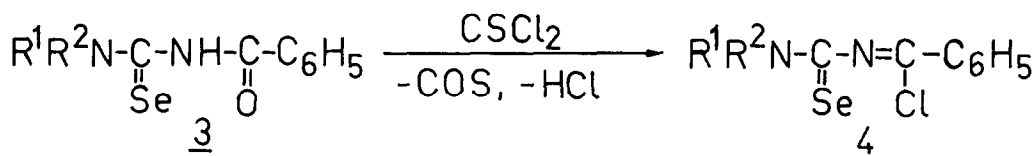
Wie wir nun fanden, ist der Umsatz von N-Benzoylthioharnstoffen 1 mit Thiophosgen, CSeCl₂, in präparativ einfacher Weise geeignet, die Titelverbindungen 2 in guter Ausbeute zugänglich zu machen (B):



In aprotisch dipolaren Lösungsmitteln wie Aceton ist die Reaktion bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten beendet (Ausbeute 45 - 75%). Bei der Verwendung von unpolaren Solventien wie Toluol werden Reaktionsdauer und Ausbeute durch den Zusatz von Hilfsbasen (Triethylamin, Natriumhydrid) günstig beeinflusst. Durch die verstärkte Bildung von Nebenprodukten liegen die Ausbeuten trotzdem unter denen in Aceton gefundenen.

N-Benzoylthioharnstoffe 1 mit $R^1 = \text{Alkyl}$, Aryl und $R^2 = \text{H}$ liefern in der Reaktion mit Thiophosgen keine Benzimidoylchloride.

N-(Selenocarbamoyl)benzimidoylchloride 4 wurden bisher nicht beschrieben. Auch die Versuche zur Darstellung nach (A) schlugen fehl. Die Selenverbindungen 4 können jedoch in analoger Weise (B) aus N-Benzoylselenoharnstoffen 3 und Thiophosgen dargestellt werden:



Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 2 und 4 am Beispiel 4a⁴
 N-(N',N'-Diethylamino-selenocarbonyl)benzimidoylchlorid (4, $R^1=R^2=\text{C}_2\text{H}_5$)
 1,4 g (5 mmol) N-(N',N'-Diethylamino-selenocarbonyl)benzamid 3a werden in 10 ml Aceton gelöst. Innerhalb von 5 Minuten tropft man 0,6 g (5 mmol) Thiophosgen in 5 ml Aceton zu, rührt noch 15 Minuten und filtriert. Der beim Einengen ausgefallene, orangefarbene Niederschlag wird abgetrennt, mit wenig Aceton gewaschen und getrocknet. Es kann aus n-Hexan oder Aceton umkristallisiert werden.

Tabelle 1. N-[Thio(seleno)carbamoyl]benzimidchloride

Verb.	R^1R^2N	Ausbeute	Schmp. °C (n-Hexan)
<u>2a</u>	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2N$	45	108-110
<u>2b</u>	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)N$	72	130-133
<u>2c</u>	Morph.	70	121-123
<u>4a</u>	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2N$	47	106-108 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClSeN}_2$ (301,68)
<u>4b</u>	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)N$	30	118-120 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClSeN}_2$ (335,71)

Literatur und Anmerkungen:

1. L. Beyer und R. Widera, Tetrahedron Letters 23, 1881 (1982)
2. L. Beyer, J. Hartung und R. Widera, Tetrahedron 40, 405 (1984)
3. H. Hartmann, J. Liebscher und P. Czerney, Tetrahedron 41, 5371 (1985)
4. analytische Daten für 4a: Ber. C 47,77 H 5,01 Cl 11,75 N 9,29; Gef. C 47,90 H 5,14 Cl 11,98 N 9,25; IR (KBr, cm^{-1}): 1640, 1510, 1205, 1080, 905, 765, 680; MS (70 eV, m/e): 302 (M^+ , 12), 267 (6), 230 (2), 196 (7), 164 (25), 162 (14), 150 (14), 103 (37), 77 (37), 72 (100); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,16 (3H, t), 1,35 (3H, t), 3,41 (2H, q), 4,06 (2H, q), 7,33-8,20 (5H, m)

(Received in Germany 15 April 1988)