

**4-Benzimino-3-phenyl-1,3-selenazetidin-2-thion  
und 4-Benzimino(ethoxycarbimino)-3-phenyl-1,3-thiazetidin-2-thione**

K. Rosenbaum und L. Beyer

Leipzig, Fachbereich Naturwissenschaften der Technischen Hochschule

R. Szargan, I. Uhlig und K.-H. Hallmeier

Leipzig, Fachbereich Chemie der Universität

Eingegangen am 3. August bzw. 24. August 1992

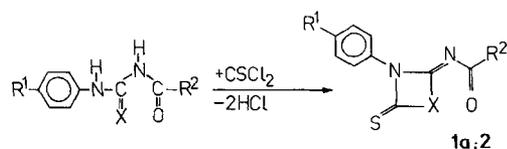
**4-Benzimino-3-phenyl-1,3-selenazetidine-2-thione and 4-Benzimino(ethoxycarbimino)-3-phenyl-1,3-thiazetidine-2-thiones**

Substituierte 1,3-Selenazetidine sind bisher nicht bekannt. Reaktionen von N,N'-diarylsubstituierten und von 3-(6-methoxy-pyridin)-substituierten Thioharnstoffen sowie von N'-Phenyl-p-toluolsulfonylthioharnstoff mit Thiophosgen zu den entsprechend substituierten 4-Imino-1,3-thiazetidin-2-thionen sind beschrieben [1, 2]. Unsubstituierte 4-Imino-1,3-thiazetidin-2-thione konnten bei der Neutralisation des Kaliumsalzes von N-Cyanodithiocarbamidin [3] nachgewiesen werden. 4-Imino-1,3-thiazetidin-2-thione werden als Zwischenstufen bei der Isothiocyanatsynthese aus Carbodimid und Dischwefelkohlenstoff bei erhöhten Temperaturen [4] und bei der Kondensation von Dialkylcyanamid mit Dischwefelkohlenstoff zu 2,6-Bis-(dialkylamino)-4-dialkylthiocarbonyl-1,3,5-thiazetidin [5] angenommen.

Ausgehend von der Umsetzung N',N'-disubstituierter N-Benzoyl-seleno(thio)harnstoffe mit Thiophosgen zu N-Seleno- bzw. N-Thiocarbonyl-benzimidoylchloriden [6], setzen wir N'-monoarylsubstituierte Analoga unter ähnlichen Reaktionsbedingungen um.

**Ergebnisse und Diskussion**

N'-Monoarylsubstituierte N-Benzoylseleno(thio)harnstoffe reagieren in Aceton mit Thiophosgen unter Eliminierung von zwei Molen Chlorwasserstoff zu 4-Benzimino-1,3-selenazetidin-2-thionen **1a** bzw. 4-Benzimino-1,3-thiazetidin-2-thionen **2a, 2b**:

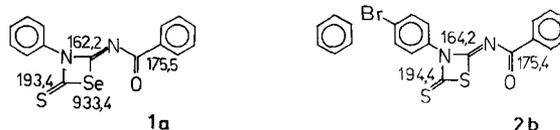


4-Benzimino-1,3-selenazetidin-2-thion **1a** stellt dabei den ersten Vertreter eines 1,3-Selenazetidins dar.

N-Thiocarbamoylurethan reagiert in analoger Weise mit Thiophosgen zu **2c**.

Die entstandenen Produkte **1a** und **2a – 2c** wurden durch NMR-, IR- und Massenspektroskopie sowie XPS- und XANES-Analyse charakterisiert (Tabellen 1 und 2).

Die Zuordnung der Signale für die chemischen Verschiebungen (in ppm) in den <sup>13</sup>C- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren für zwei ausgewählte Verbindungen **1a** und **2b** ist im Formelschema 2 ersichtlich.



In den Infrarotspektren von **1a, 2a – 2c** belegt eine intensive Schwingungsbande zwischen 1680 cm<sup>-1</sup> – 1705 cm<sup>-1</sup> die Carbonylgruppierung. Die ν<sub>CN</sub>-Schwingungen liegen im Bereich zwischen 1620 cm<sup>-1</sup> – 1650 cm<sup>-1</sup> (Tab. 1) und entsprechen den für 4-Imino-1,3-thiazetidin-2-one angegebenen Werten [7].

Die Fragmentierungen in den 70 eV-Massenspektren der Verbindungen **2a – 2c** (Tab. 1) sind mit den in der Literatur [2] für 4-Imino-1,3-thiazetidin-2-thionen beschriebenen in Übereinstimmung. Durch Abspaltung von CSSe bzw. CS<sub>2</sub> aus den jeweiligen Molekülonen werden die Fragmente M/e

	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>1a</b>	Se	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>2a</b>	S	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>2b</b>	S	Br	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>2c</b>	S	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

**Tabelle 1** Charakterisierung der 4-Benzimino(ethoxycarbimino)-3-phenyl-1,3-selena(thia)-azetidin-2-thione (**1a**, **2a** – **2c**)

Nr.	Schmp. [°C]	Summenformel Molmasse ber./ Molmasse gef. mass. sp.	Elementaranalyse ber./ gef. [%]					IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]		MS (m/e) (rel. Int. %)	Aus- beute [% d. Th.]
			C	H	N	Se	S	νCO	νCN		
<b>1a</b>	111 – 113 <sup>a)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> OSSe 345, 25/ 346	52,18 52,21	2,92 3,20	8,11 8,21	22,87 21,39	9,28	1680	1625	346 (1; M <sup>+</sup> + H); 314 (0,1) 269 (0,1); 256 (0,5); 222 (2); 135 (7); 119 (4); 105 (100); 77 (45)	45
<b>2a</b>	100 – 102 <sup>b)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> 298,367 298	60,38 60,18	3,38 3,86	9,39 9,48		21,49 21,38	1680	1620	298 (0,2M <sup>+</sup> ); 222 (3); 135 (27); 105 (100); 77 (91)	12
<b>2b</b>	181 – 184 <sup>b)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> Br 377,25/ 376	47,75 47,45	2,40 2,60	7,42 7,17		17,00 16,97	1690	1630	376 (7; M <sup>+</sup> ); 318 (2); 302 (20); 213 (50); 197 (9); 135 (6); 105 (100); 77 (52)	73
<b>2c</b>	95 – 96 <sup>b)</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> 266,32/ 266	49,61 49,56	3,78 4,15	10,52 10,70		24,52 23,44	1705	1650	266 (2; M <sup>+</sup> ); 221 (1); 190 (14); 146 (7); 135 (49); 118 (100); 91 (12) 87 (24); 77 (42)	35

umkristallisiert aus <sup>a)</sup> Aceton, <sup>b)</sup> Ethanol

**Tabelle 2** Zuordnung der Elektronenbindungsenergien E<sub>b</sub> (eV) von 4-Benzimino(ethoxycarbimino)-3-phenyl-1,3-selena(thia)-azetidin-2-thionen **1a**, **2a** – **2c** und die SK-Absorptionsenergien (eV)

Nr.	E <sub>b</sub> (eV)					SK-Absorptionen (eV)				
	S2p (=S)	(-S-)	Se3p (-Se-)	N1s (=N-)	(-N-)					
<b>1a</b>	163,1		162,9	399,1	400,1	2469,3	2471,5	2474,0	2476,2	2485,0
<b>2a</b>	162,9	164,5		399,1	401,0	2469,3	2471,8	2474,2	2478,0	
<b>2b</b>	162,7	164,4		398,9	400,8	2469,3	2471,9	2474,3	2477,2	
<b>2c</b>	163,7	164,8		398,7	400,3	2469,4	2471,6	2474,1	2477,1	2486,7

222 (bei **1a** und **2a**), 302 (**2b**) und 190 (**2c**) gebildet. Strukturbeweisend sind ferner das Fragmentation m/e 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, zugleich Basispeak für **1a**; **2a**; **2b**) und das Fragmentation C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCS<sup>+</sup> (**2a** – **2c**) (Tab. 1).

In den Röntgenphotoelektronenspektren (XPS) von **2a** – **2c** wurden die Signale E<sub>b</sub>N1s(-N-): 400,3 eV – 401,0 eV; E<sub>b</sub>N1s(-N=): 398,7 eV–399,1 eV und (E<sub>b</sub>S2p(-S-): 164,4 eV – 164,8 eV; E<sub>b</sub>S2p(=S): 162,7 eV – 163,7 eV gefunden, wonach zwei unterschiedlich gebundene Stickstoffatome im Verhältnis 1 : 1 und zwei unterschiedlich gebundene Schwefelatome vorliegen.

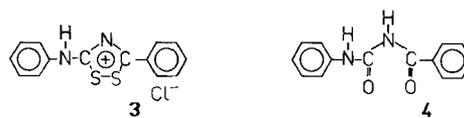
Für **1a** sind ebenfalls die beiden unterschiedlichen N1s-Werte (400,1 eV und 399,1 eV) charakteristisch. Im XP-Spektrum erscheint ein Schwefelsignal für die S2p-Elektronenbindungsenergie (=S) bei 163,1 eV. Die Se3p-Elektronenbindungsenergie (-Se-) beträgt 162,9 eV; vgl. die Se3p-Elektronenbindungsenergie (=Se) von N'-Phenyl-N-benzoylselenoharnstoff bei 160,7 eV.

In den SK-Absorptionsspektren von **1a** und **2** treten jeweils drei schmale Absorptionslinien und eine breite Bande im Nahkantenbereich auf (Tab. 2). Die diskreten Absorptionslinien entsprechen den Übergängen in Zustände, die durch antibindende π\*- bzw. σ\*-Orbitale charakterisiert werden, wobei das Maximum im Bereich von 2469,3 eV vor allem π\*-Anteile widerspiegelt. Die relativen Intensitäten

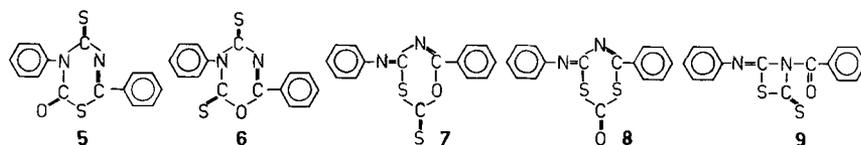
der einzelnen Linien können durch die Winkelspannung im Ring beeinflusst sein. Übergänge, die infolge des im Vierring gebundenen Schwefelatoms entstehen, tragen zusätzlich zur Intensität des Peaks 2471,7 + 0,2 eV bei.

Thiophosgen greift elektrophil unter Chlorwasserstoffeliminierung am Thiocarbonylschwefel bzw. am Selenocarbonylselen an. Beim Ringschluß wird ein weiteres Mol Chlorwasserstoff eliminiert (vgl. [8]).

Bei der Reaktion von N-Benzoyl-N'-phenyl-thioharnstoff mit Thiophosgen wurden neben **2a** noch 3-Anilino-5-phenyl-1,2,4-dithiazoliumchlorid (**3**) und N'-Phenyl-N-benzoyl-harnstoff (**4**) [8] isoliert.



Das Entstehen von **4** läßt sich durch Reaktion des intermediär aus **2a** infolge thermischer Eliminierung von CS<sub>2</sub> gebildeten N-Benzoylcarbodiimids mit Spuren von Wasser erklären. Dieser Befund wird durch die Abhängigkeit der Ausbeute an **4** bei definiert variiertem Wassergehalt der Reaktionslösung gestützt.



Das Entstehen von **3** beruht auf einer unvollständigen Oxidation des N-Benzoyl-N'-phenyl-thioharnstoffs durch das milde Oxidans  $\text{CSCl}_2$  in ähnlicher Weise wie in [9, 10] beschrieben.

Allerdings konnten zu **3** und **4** analoge Produkte, ausgehend von N-Benzoyl-N'-phenyl-selenoharnstoff, N-Benzoyl-N'-p-bromphenyl-thioharnstoff bzw. N-Thiocarbamoylurethan nicht isoliert werden.

Bei der Reaktion von N-Benzoyl-N'-phenyl-thioharnstoff mit Thiophosgen können die hypothetischen Produkte **5**–**9** anhand der kollektiven Auswertung der Röntgenphotoelektronenspektren und der Massen- und IR-spektroskopischen Daten definitiv ausgeschlossen werden.

Danach sollten im Falle von **6** ausschließlich ein  $\text{S}2\text{p}$ -Signal für den Thiocarbonylschwefel ( $=\text{S}$ ) und je ein  $\text{N}1\text{s}$ -Signal für Imino( $=\text{N}-$ )- und Amino( $-\text{N}-$ )-stickstoff auftreten. Für **7** werden zwei unterschiedliche  $\text{S}2\text{p}$ -Signale ( $=\text{S}$  und  $-\text{S}-$ ) sowie nur ein  $\text{N}1\text{s}$ -Signal ( $=\text{N}-$ ) erwartet. Für **8** würden ein  $\text{S}2\text{p}$ -Signal ( $-\text{S}-$ ) und ein  $\text{N}1\text{s}$ -Signal ( $=\text{N}-$ ) im XP-Spektrum aufzufinden sein. Die hypothetische Verbindung **5** ist zwar mit dem XP-Spektrum konkordant, widerspricht hingegen der massenspektroskopischen  $\text{CS}_2$ -Fragmentierung. Schließlich ist das Isomer **9** bei im Vergleich mit **2a** zu erwartenden identischen XPS-Daten und massenspektrometrischer  $\text{CS}_2$ -Abspaltung auszuschließen, weil bei **1a** das Fragment  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCSe}^+$  im 70 eV-Massenspektrum nicht nachweisbar ist.

Herrn Prof. Dr. J. Hormes gebührt Dank für die finanzielle und technische Unterstützung. Herrn Dr. F. Thiel danken wir für die Mitarbeit bei der Aufnahme der XANES-Spektren. Ebenfalls wird dem Fond der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung gedankt.

## Beschreibung der Versuche

### 4-Benzimino-3-phenyl-1,3-selenazetidin-2-thion (**1a**)

Man löst 5 mmol (1,6 g) N'-Phenyl-N-benzoylselenoharnstoff in 30 ml Aceton und tropft innerhalb von 5 min die äquimolare Menge (0,58 g) Thiophosgen in 10 ml Aceton zu. Dabei entwickelt sich Chlorwasserstoff, und Selen scheidet sich ab. Man rührt noch 10 min, trennt das abgeschiedene Selen ab und engt die Reaktionslösung schonend auf die Hälfte des Ausgangsvolumens ein. Dabei bilden sich gelbe Nadeln, die zweimal aus Aceton umkristallisiert werden. Ausbeute 45 % d. Th.

### 4-Benzimino-3-phenyl-1,3-thiazetidin-2-thion (**2a**) 4-Benzimino-3-(p-bromphenyl)-1,3-thiazetidin-2-thion (**2b**) und 4-Ethoxycarbimino-3-phenyl-1,3-thiazetidin-2-thion (**2c**)

0,01 mol N-Benzoyl-N'-aryl-thioharnstoff bzw. 0,01 mol N-Thiocarbamoylurethan (2,24 g) werden in jeweils 50 ml Aceton gelöst und tropfenweise mit der äquimolekularen Menge Thiophosgen (1,15 g) in 20 ml Aceton unter Rühren versetzt.

Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelrot, und es ist eine schwache Chlorwasserstoffentwicklung zu beobachten. Man rührt dann noch fünf Stunden bzw. zwei Stunden (im Falle des eingesetzten N-Thiocarbamoylurethans) unter leichtem Rückfluß. Nach etwa 30 min scheidet sich ein Niederschlag aus. Die Verbindungen **2a**–**2c** werden aus Methanol oder Acetonitril umkristallisiert. (s. Tab. 1).

Beim Einengen der Mutterlösung von umgesetztem N-Benzoyl-N'-phenyl-thioharnstoff erhält man ein Produktgemisch, das durch Umkristallisieren aus Chloroform und Methanol voneinander getrennt und dann gereinigt wird. Zuerst trennt man vom Salz **3** durch Lösen des Produktgemisches in Chloroform. Die beiden anderen Produkte **2a** und **4** fallen fraktioniert aus Methanol an.

Man erhält so 4-Benzimino-1,3-thiazetidin-2-thion (**2a**) (12 % d. Th.; Fp. 181–184 °C) und N'-Phenyl-N-benzoylthioharnstoff (**4**) (10–23 % d. Th., Fp. 203–204 °C [8]).

## Messungen

Die  $^{13}\text{C}$ - und die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren wurden an einem 300 MHz-Gerät der Fa. Bruker/MSK in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Im Falle von **2a** wurde Dimethylselenid als innerer Standard eingesetzt.

Die IR-Spektren wurden am IR-Spektrometer Specord M 80 der Fa. Carl-Zeiss-Jena in KBr aufgenommen.

Die 70 eV-Massenspektren wurden am Massenspektrometer CH 6 der Fa. Varian gefertigt.

Die ESCA-Messungen wurden am Gerät VG ESCA III mit Hilfe von  $\text{AlK}_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen.

Die XANES-Messungen wurden mit Synchrotron-Strahlung am Synchrotron ELSA am Physikalischen Institut der Universität Bonn durchgeführt.

## Literatur

- [1] a) M. Freund, H. Wolf, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24** (1892) 1456; b) H. Ulrich, B. Tucker, A.A.R. Sayigh, Tetrahedron **22** (1966) 1565
- [2] K.E. Fahrenholtz, W. Benz, J.F. Blount, T.H. Williams, J. Org. Chem. **45** (1980) 4219
- [3] G. Gattow, K. Klaeser, Z. anorg. allg. Chem. **434** (1977) 110
- [4] a) J. Goerdeler, H. Schenk, Chem. Ber. **98** (1965) 2654; b) H. Schenk, Chem. Ber. **99** (1966) 1258; c) J. Goerdeler, K. Jonas, Chem. Ber. **99** (1966) 3572
- [5] T. Tsuchiya, M. Yasumoto, I. Shibuya, M. Goto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1990**, 1218
- [6] G. Weber, J. Hartung, L. Beyer, Tetrahedron Lett. **29** (1988) 3475
- [7] a) J. Ojima, N. Inamoto, Chem. Commun. **1970**, 1629; b) J. Ochima, K. Akiba, N. Inamoto, Bull. Chem. Soc.

- Jpn. **46** (1973) 2559; c) O. Hritzoya, P. Kristian, Collect. Czech. Chem. Commun. **43** (1978) 3258
- [8] W. Ried, O. Möisinger, Chem. Ber. **111** (1978) 143
- [9] H. Hartmann, J. Liebscher, P. Czerney, Tetrahedron **41** (1985) 5371
- [10] E. Uhlemann, W. Petzold, L. Beyer, Z. Chem. **23** (1983) 230

## Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. habil. L. Beyer  
Fachbereich Chemie der Universität Leipzig  
Talstr. 35  
O-7010 Leipzig, Bundesrepublik Deutschland