

# S-(N-(Thiocarbamoyl)benzimidido)- dithiocarbamidsäureester

B. Olk und L. Beyer\*

Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig,  
D-04103 Leipzig, Bundesrepublik Deutschland

**Zusammenfassung.** Die Synthese der Titelverbindungen **3** ( $R^1 = R^2 = C_2H_5; n-C_4H_9$ ) durch Reaktionen von N-(N',N'-Diethylthiocarbamoyl)-benzimidoylchlorid (**2**) mit Natriumdialkyldithiocarbamaten (**1**) in Aceton wird beschrieben. Die niedrigen Ausbeuten (bis 25% d.Th.) sind durch Nebenreaktionen bedingt. Die Strukturen der Verbindungen werden durch IR-,  $^1H$ -NMR-,  $^{13}C$ -NMR- und Massenspektren bestätigt. Nebenreaktionen werden  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch verfolgt und die Ergebnisse diskutiert.

## S-(N-(Thiocarbamoyl)benzimidido)dithiocarbamic Esters

**Summary.** The synthesis of the title compounds **3** ( $R^1 = R^2 = C_2H_5; n-C_4H_9$ ) by reactions of N-(N',N'-diethylthiocarbamoyl)benzimidoylchloride (**2**) with sodiumdialkyldithiocarbamates (**1**) in acetone is described. The low yields (<25%) are caused by the occurrence of side reactions. The structures of the compounds were confirmed by IR,  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR, and mass spectroscopy. Side reactions were detected by  $^{13}C$  NMR spectroscopy; the results are discussed.

**Keywords.** S-(N-(Thiocarbamoyl)benzimidido)dithiocarbamic esters; Synthesis;  $^{13}C$  NMR spectroscopy; Side reactions.

## Einleitung

Gegenstand dieser Arbeit sind Untersuchungen zur Synthese von S-(N-(Thiocarbamoyl)benzimidido)dithiocarbamidsäureestern (**3**) aus N-Thiocarbamoyl-benzimidoylchloriden (**2**: N-(N',N'-Diethylthiocarbamoyl)-benzimidoylchlorid; [1, 2]) und Dithiocarbamaten (**1**; [3]) und zu dabei ablaufenden Nebenreaktionen, deren Produkte sich vorteilhaft ohne Isolierung *in situ*  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch analysieren lassen. Die Verbindungen **3** sollten potentiell als schwefelreiche Extraktionsneutralliganden gegenüber Edelmetallionen [4, 5] von Interesse sein.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der Titelverbindungen erfolgt durch Umsetzung von N-Thiocarbamoylbenzimidoylchlorid mit den Natriumsalzen der entsprechenden Dithiocarbamate in Aceton (Schema 1).



**Tabelle 1.** Reaktionsbedingungen zur Syntheseoptimierung von **3a**

Badtemperatur (°C) während der Zugabe von <b>2</b> <sup>1</sup>	Gesamtreaktionsdauer (h)	Badtemperatur (°C) während der Reaktion	Lösungsmittel	Molverhältnis <b>2</b> : <i>dtc</i> <sup>2</sup>	Ausbeute an <b>3a</b> (% d.Th.)
40	2	40	Aceton	1:1	5.5
17	3	17	Aceton/CH <sub>3</sub> OH 1:1	1:1	~5 <sup>3</sup>
18	18	18	Aceton	1:1	13.6
22	48	25	Aceton	1:1	21.8
30	20	24	Aceton	1:2	24.5

<sup>1</sup> Bei 0.01-molaren Ansätzen erfolgte die Zugabe von **2** innerhalb von 15 min; <sup>2</sup> es wurde Natriumdiethyldithiocarbamat-trihydrat eingesetzt; <sup>3</sup> nach <sup>1</sup>H-NMR

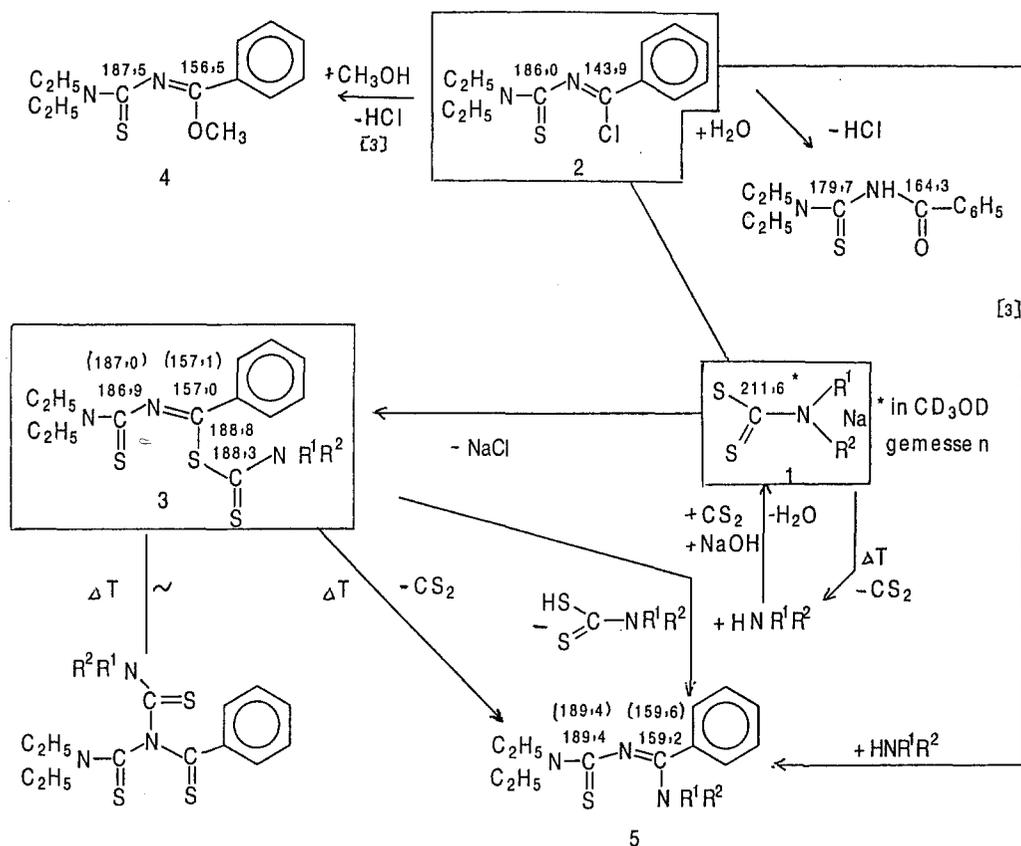
Pentan) kristallisieren. Die gelben Kristalle von **3** werden mehrmals mit dem gleichen Lösungsmittel gewaschen und sodann an der Luft getrocknet.

Die Strukturen der Verbindungen **3** wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-, IR- und MS-Spektren sowie durch Elementaranalysen aufgeklärt.

Struktursichernd ist die Beobachtung von zwei Signalen in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren für die nicht äquivalenten C=S- Anordnungen im Bereich zwischen 187 und 189 ppm. Charakteristisch ist auch die Lage des <sup>13</sup>C-NMR-Signals der -N=C(R<sup>1</sup>)-S – Einheit (Benzimido-thio-Gruppierung) bei 157 ppm. Das Signal des C-Atoms der -N=C(R<sup>1</sup>)-N – Gruppierung in offenkettigen und cyclischen Amidinen erscheint dagegen tieffeldverschoben im Verschiebungsbereich zwischen 158 und 169 ppm [8]. Benzimidoester zeigen das <sup>13</sup>C-Signal des -N=C(R<sup>1</sup>)-OR – Fragments (R = Alkyl) bei Verschiebungswerten unterhalb von 157 ppm. So liegt das <sup>13</sup>C-Signal des C-Atoms der -N=C(Phenyl)-OMe-Gruppe im N-(N',N'-Diethylthiocarbamoyl)benzimidoo-methylester **4** (s. Schema 2; [1]) bei 156.5 ppm. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie erlaubt damit eine schnelle Identifizierung möglicher Reaktionsprodukte bei der Reaktion von Imidoylchloriden mit N-, O- und S-Nucleophilen unterschiedlicher Struktur.

Bei Reaktionen des N-(N',N'-Diethylthiocarbamoyl)benzimidoylchlorids(**2**) mit Dithiocarbamaten ist, entsprechend dem S<sub>N</sub>1-Charakter dieser Substitutionsreaktion, mit der Bildung von Nebenprodukten zu rechnen. Zudem sollten die Verbindungen **3** bei thermischer Belastung auch leicht 1,3-Thiocarbamoyl-Umlagerungsreaktionen vom S-Atom zum N-Atom im Sinne der *Mumm*- Umlagerung [9] zugänglich sein (Schema 2).

Erhitzt man beispielsweise das Reaktionsgemisch aus **2** und Natriumdibutylthiocarbamat **1** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) nach 20-stündiger Reaktion bei 20 °C abschließend noch weitere 4 Stunden auf 50 °C (Badtemperatur), so zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Rohkristallisats neben den Signalen von **3b** weitere Signale von Neben- und Umlagerungsprodukten (für die Charakterisierung von Neben- und Umlagerungsprodukten sind Signale im Bereich zwischen 150 und 210 ppm relevant, da in diesem Bereich C-Signale von C=S- und C=N-Gruppen erscheinen, die u.a. auch Gerüstumlagerungen unter Wanderung der Thiocarbamoylgruppe indizieren). So findet man Resonanzen bei 158.2 ppm, 159.6 ppm, 168.0 ppm,



**Schema 2.** Reaktion von **2** mit O-, N- und S- Nucleophilen; ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen von Substitutionsprodukten ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-C}_4\text{H}_9$ )  $\text{CDCl}_3$ , TMS,  $\delta(\text{ppm})$ )

189,4 ppm und 208,3 ppm. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei 159,6 und 189,4 ppm belegen die Bildung des N-(N',N''-Diethylthiocarbamoyl)-N',N'-dibutylbenzamidins (**5**) [1]. Da bei beschriebener Umsetzung mit einem Überschuß an **1** gearbeitet wurde, ergeben sich drei denkbare Fälle, die für die Bildung des Amidins zu diskutieren sind:

Das überschüssige Dithiocarbamat **1** (doppeltmolare Menge) zerfällt in Umkehrung der Bildungsreaktion bei der abschließenden Temperaturerhöhung in der oben angegebenen Reaktionsmischung in  $\text{CS}_2$  und N,N-Dibutylamin. Dieses substituiert das Dithiocarbamat anion in **3b** und reagiert mit noch nicht umgesetztem **2** zum Amidin **5**. Demnach müßte die Amidinbildung durch Vermeidung eines Überschusses an **1** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-C}_4\text{H}_9$ ) und abschließender Temperaturerhöhung vermindert werden können. Daß dies nicht der Fall ist, konnte in einer wiederholten Umsetzung mit Reaktionsführung bei einer Badtemperatur zwischen 18 und 22 °C (Gesamtreaktionsdauer: 24 Stunden) und Einsatz einer äquimolaren Menge an **1** bewiesen werden. Bei dem erhaltenen Reaktionsprodukt, einem braunen Öl, handelt es sich ausschließlich um N-(N',N''-Diethylthiocarbamoyl)-N',N'-dibutylbenzamidin (**5**). Daß andererseits auch nicht der Überschuß an eingesetztem **1** für die

Bildung des Amidins allein verantwortlich ist, beweist die Bildung von **3b** auch bei Verwendung einer doppelmolaren Menge an **1**.

Eine weitere Möglichkeit für die Bildung des Amidins besteht in der CS<sub>2</sub>-Abspaltung aus **3b** bei Temperaturerhöhung. Damit ist zwar die Amidinbildung bei Temperaturerhöhung erklärlich, aber die ausschließliche Amidinbildung bei der Reaktion äquimolarer Mengen von **2** und **1** bei Raumtemperatur findet keine schlüssige Erklärung.

Zu beachten ist schließlich, daß **1** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen bereits partiell in CS<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>NH und NaOH zerfallen ist, wodurch die direkte Reaktion des freigesetzten Amins mit **2** (s. Schema 2) zu **5** und andererseits eine Ausbeuteverminderung durch Nebenreaktionen, z.B. mit dem Lösungsmittel, erfolgt.

Daraus folgt, daß für die Bildung der Dithiocarbamidsäureester **3** die Einhaltung des oben beschriebenen Temperaturregimes entscheidend und Wasser auszuschließen ist. Daß neben der Reaktionsführung die Basizität der eingesetzten Dithiocarbamate am N-Atom eine erhebliche Bedeutung hat, wird dadurch nahegelegt, daß es bisher nicht gelang, Dimethyldithiocarbamat (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>) und N,N-(Tetramethylen)-dithiocarbamat (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-) mit **2** zu den entsprechenden Verbindungen **3** umzusetzen. In beiden Reaktionen werden unter Abspaltung von CS<sub>2</sub> Amidine gebildet.

## Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden auf einem Spektrometer Varian GEMINI 300, die IR-Spektren auf einem Spektrometer Perkin-Elmer 1310 und die MS-Spektren auf einem V6-12-250 GC-MS (Fa. V6 MASSLAB) Spektrometer aufgenommen. Die Verbindungen **4** und **5** standen für die vergleichenden <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Verfügung. Sie wurden nach [1] synthetisiert.

### *S*-(N-(Thiocarbamoyl)benzimidodithiocarbamidsäureester (**3**, allgemeine Arbeitsvorschrift)

0.02 mol Dithiocarbamat (Natriumsalz, **1**) werden in 100 ml Aceton gelöst. Unter Inertgas tropft man zu dieser Lösung unter Rühren während 15 min bei einer Badtemperatur von maximal 35 °C eine Lösung von 0.01 mol N-(N',N'-Diethylthiocarbamoyl)benzimidoylchlorid (**2**) in 50 ml Aceton. Anschließend rührt man 20 Stunden bei einer Badtemperatur zwischen 18 und maximal 25 °C. Nach Filtration durch eine G4-Fritte wird das gelbe Filtrat i. Vak. (Badtemperatur maximal 25 °C) eingengt, wobei gelbe Öle anfallen, die bereits bei Raumtemperatur kristallisieren können. Zur Vervollständigung der Kristallisation werden die erhaltenen Rohprodukte mit 40–60 ml eines organischen Lösungsmittels versetzt (siehe unten), das abgeschiedene Kristallinat mehrmals mit dem gleichen Lösungsmittel gewaschen und nach Abfiltrieren durch eine G4-Fritte trocken gesaugt.

### *N,N*-Diethyl-*S*-(*N'*(*N''*,*N''*)diethylthiocarbamoyl)benzimidodithiocarbamidsäureester (**3a**; C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (367.60))

Ber.: C 55.55 (gef.: 55.44), H 6.85 (6.35), N 11.43 (11.22), S 26.17 (25.71); 24.5%; zitronengelbe Kristalle; Fp.: 122–127 °C (Rohprodukt mit 40 ml Methanol versetzt); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): 1.13 (t, -CH<sub>3</sub>, 3H), 1.32 (t, -CH<sub>3</sub>, 3H), 1.33 (t, -CH<sub>3</sub>, 3H), 1.36 (t, -CH<sub>3</sub>, 3H), 3.69 (q, -CH<sub>2</sub>-, 2H), 3.84 (q, -CH<sub>2</sub>-, 2H), 3.90 (q, -CH<sub>2</sub>-, 2H), 3.97 (q, -CH<sub>2</sub>-, 2H), 7.34–7.46 (m, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *meta*-H u. *para*-H, 3H), 7.84–7.89 (m, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *ortho*-H, 2H) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): 11.2 (-CH<sub>3</sub>), 11.9 (-CH<sub>3</sub>), 13.2 (-CH<sub>3</sub>), 13.7 (-CH<sub>3</sub>), 45.7 (-CH<sub>2</sub>-), 46.6 (-CH<sub>2</sub>-), 48.2 (-CH<sub>2</sub>-), 49.4 (-CH<sub>2</sub>-), 128.2, 129.1, 131.2, 138.0 (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 157.0 (-N=C-S),

186.9 (N=C=S-N=), 188.3 (-S-C=S-N) ppm; IR (KBr): 2976, 1598, 1510, 1488, 1272  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/e = 251$  (100%), 219 (8%), 116 (43%).

*N,N*-Dibutyl-S-(*N'*(*N''*,*N'''*diethylthiocarbamoyl)benzimidol)dithiocarbamidsäureester  
(**3b**;  $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{S}_3$  (423.71))

Ber.: C 59.53 (gef.: 59.65), H 7.85 (7.10), N 9.92 (9.84), S 22.70 (23.73); 11.8%; gelbe Kristalle; Fp.: 117–122 °C (Rohprodukt mit 60 ml *n*-Pentan versetzt und zur Entfernung überschüssigen Dithiocarbamats mit Ether/Wasser extrahiert);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): 0.88 (t, - $\text{CH}_3$ , 3H), 1.0 (t, - $\text{CH}_3$ , 3H), 1.20–1.32 (m, - $\text{CH}_2$ -, 2H), 1.33 (t, - $\text{CH}_3$ , 3H), 1.34 (t, - $\text{CH}_3$ , 3H), 1.35–1.48 (m, - $\text{CH}_2$ -, 2H), 1.50–1.60 (m, - $\text{CH}_2$ -, 2H), 1.70–1.80 (m, - $\text{CH}_2$ -, 2H), 3.70 (q, - $\text{CH}_2$ -, 2H), 3.74–3.85 (m, - $\text{CH}_2$ -, 4H), 3.98 (q, - $\text{CH}_2$ -, 2H), 7.34–7.46 (m, - $\text{C}_6\text{H}_5$ , *meta*-H u. *para*-H, 3H), 7.85–7.88 (m, - $\text{C}_6\text{H}_5$ , *ortho*-H, 2H) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): 11.9 (- $\text{CH}_3$ ), 13.2 (- $\text{CH}_3$ ), 13.75 (- $\text{CH}_3$ ), 13.79 (- $\text{CH}_3$ ), 20.1 (- $\text{CH}_2$ -), 28.0 (- $\text{CH}_2$ -), 30.6 (- $\text{CH}_2$ -), 45.7 (- $\text{CH}_2$ -), 46.6 (- $\text{CH}_2$ -), 53.7 (- $\text{CH}_2$ -), 55.1 (- $\text{CH}_2$ -), 128.2, 129.1, 131.2, 138.1 (- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 157.1 (-N=C-S), 187.0 (N=C=S-N=), 188.8 (-S-C=S-N) ppm; IR (KBr): 2961, 1603, 1517, 1485, 1263  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/e = 308$  (33%), 251 (34%), 172 (89%), 116 (73%), 72 (100%).

## Dank

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, die diese Arbeit unter der Projektnummer Be 1436/3-3 gefördert hat.

## Literatur

- [1] Beyer L, Hartung J, Widera R (1984) *Tetrahedron* **40**: 405
- [2] Beyer L, Hartung J, Köhler R (1991) *J Prakt Chem* **333**: 373
- [3] Kraatz U (1983) Dithiocarbamidsäure und Derivate. In: Houben-Weyl (Hrsg) *Methoden der Organischen Chemie*, E4, Bd 2. G Thieme, Stuttgart, S 458
- [4] Mühl P, Gloe K, Dietze F, Hoyer E, Beyer L (1986) *Z Chem* **26**: 81
- [5] Schuster M (1992) *Nachr Chem Tech Lab* **40**: 682
- [6] Ugi I, Beck F, Fetzer U (1962) *Chem Ber* **95**: 126
- [7] Bayer M (1988) Dissertation, Hamburg
- [8] Jackman LM, Jen T (1975) *J Am Chem Soc* **97**: 2811
- [9] Mumm O, Hesse H, Volquartz H (1915) *Ber Dtsch Chem Ges* **48**: 379

Received July 17, 1995. Accepted (revised) October 23, 1995