

HANS-WERNER WANZLICK und BARBARA KÖNIG

Chemie nucleophiler Carbene, VII¹⁾

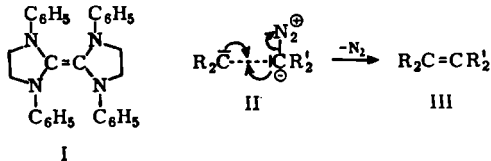
Reaktion des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)] mit 9-Diazo-fluoren und Schwefel

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 23. Juni 1964)

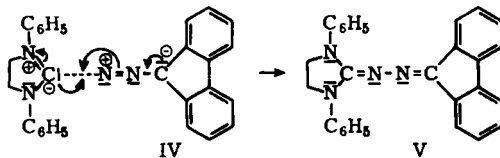
Das „Dimere“ I setzt sich mit 9-Diazo-fluoren zum Azin V um. Mit Schwefel wird 1.3-Diphenyl-imidazolidin-thion-(2) erhalten. Diese Befunde werden mit Forschungsergebnissen von H. REIMLINGER und A. SCHÖNBERG et. al. verglichen.

Das „Dimere“ I reagiert in der Regel in Form seiner Carbenhälften, die dabei infolge Resonanzstabilisierung ausgeprägt *nucleophile* Qualitäten entfalten. Da H. REIMLINGER vor kurzem zeigen konnte, daß *elektrophile* Carbene (z. B. Dichlorcarben) mit *Diazoalkanen* unter N₂-Eliminierung und glatter Bildung der Äthylene III im



Sinne von II reagieren^{2,3)}, schien es reizvoll und wichtig, das Verhalten des „Dimeren“ I gegenüber Diazoalkanen zu prüfen. Wir wählten das auch von H. REIMLINGER mit sehr gutem Erfolg verwandte 9-Diazo-fluoren (IV) (das z. B. mit Dichlorcarben 80% β,β -Dichlor- α,α -biphenylen-äthylen ergibt²⁾). Die Umsetzung von IV mit I verlief glatt und eindeutig: in 80-proz. Ausbeute entstand das Azin V.

Wie wir einer vor kurzem erhaltenen Privatmitteilung entnehmen konnten, hat H. REIMLINGER im Zuge seiner Untersuchungsreihe „Reaktion der Carbene mit Diazoalkanen“ die zu V führende Umsetzung von I mit IV ebenfalls studiert⁴⁾.



1) VI. Mittel.: H.-W. WANZLICK und H. AHRENS, Chem. Ber. 97, 2447 [1964].

2) Angew. Chem. 74, 153 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 156 [1962].

3) Chem. Ber. 97, 339 [1964].

4) Vgl. H. REIMLINGER, Chem. Ber. 97, 3503 [1964], vorstehend.

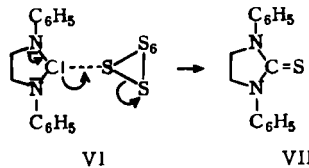
Der primär nucleophile Angriff des 1.3-Diphenyl-imidazolidinylidens-(2) auf 9-Diazo-fluoren im Sinne des unteren Pfeiles läßt (nach dem Ladungsausgleich, obere Pfeile) die Azin-Bildung erwarten. Der Angriff eines *elektrophilen* Carbens auf IV erfolgt dagegen primär am negativierten Kohlenstoffatom (unterer Pfeil in II) und löst damit die N₂-Eliminierung und Äthylen-Bildung (III) (obere Pfeile in II) aus.

Der tiefgreifende Unterschied zwischen elektrophilem und nucleophilem Carben wird hier deutlich, besonders auch bei Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen: Während die Reaktion II → III bei *Raumtemperatur* bereits unter N₂-Abspaltung verläuft, setzt sich I mit IV — bei *ca. 140°* — *ohne* N₂-Eliminierung um.

Bei der Formulierung der Umsetzung von I mit IV ließen wir uns von den heutigen Vorstellungen der *Phosphazin-Bildung*⁵⁾ leiten.

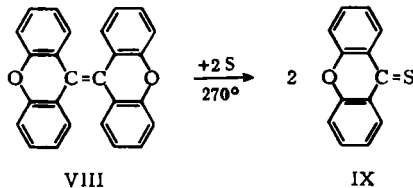
DIE REAKTION MIT SCHWEFEL

Die Umsetzung des „Dimeren“ I mit elementarem Schwefel führt glatt zum 1.3-Diphenyl-imidazolidin-thion-(2) (VII). Im Einklang mit bisherigen Reaktionserfahrungen am „Dimeren“ I und mit modernen Formulierungen von polaren Reaktionen des Schwefels⁶⁾ formulieren wir den Primärschritt der VII-Bildung als nucleophilen Angriff der Carbenhälfte auf die S₈-Molekel (VI).



Die Umsetzung vollzieht sich in Pyridin bereits bei Raumtemperatur; bei 50° ist sie in wenigen Stunden beendet. Das in der Literatur bisher nur einmal erwähnte⁷⁾ 1.3-Diphenyl-imidazolidin-thion-(2) (VII) wurde zum Vergleich aus 1.2-Dianilino-äthan und Schwefelkohlenstoff dargestellt.

A. SCHÖNBERG zeigte im Jahre 1925, daß Bixanthylen (VIII) beim Erhitzen mit Schwefel glatt Xanthion (IX) liefert⁸⁾.



⁵⁾ Vgl. R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **67**, 454 [1955].

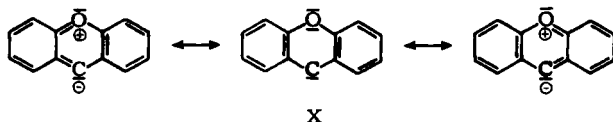
⁶⁾ Vgl. M. SCHMIDT, *Angew. Chem.* **73**, 394 [1961]. Siehe auch (Mechanismus der Triarylphosphinsulfid-Bildung) H. GOETZ, F. NERDEL und E. BUSCH, *Liebigs Ann. Chem.* **665**, 14 [1963].

⁷⁾ F. B. ZIENTY, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1388 [1946]. Bei dieser Bildung von VII (aus *N*-Formyl-1.2-dianilino-äthan und Schwefel) wird möglicherweise ebenfalls der Schritt VI durchlaufen.

⁸⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **58**, 1793 [1925].

Später wurde gezeigt, daß Dithiobixanthylen, Biflavenylen und Dithiobiflavenylen⁹⁾ und *N,N'*-Dimethyl-biacriden¹⁰⁾ unter analogen Bedingungen (240 bis 290°) die gleiche Spaltung erleiden¹¹⁾. E. BAYER und B. KRÄMER¹²⁾ haben vor kurzem zwei weitere Biflavenylene entsprechend umgesetzt. Besonders bemerkenswert sind folgende Tatbestände:

Es werden nur bestimmte Doppelbindungssysteme gespalten¹³⁾. Alle spaltbaren Systeme haben mit dem „Dimeren“ I die Möglichkeit der Resonanzstabilisierung in der Carbenhälfte gemeinsam, was am Beispiel des Xanthylen-(9) (X) formuliert sei.



Man darf vermuten, daß bei diesen Umsetzungen Carbene die entscheidende Rolle spielen. Diese Vermutung erfährt durch Beobachtung von Anomalien bei der Molekulargewichtsbestimmung („bei höheren Temperaturen“) an methoxylierten Biflavenylenen¹²⁾ eine bemerkenswerte Stütze. Jedenfalls muß man jetzt, besonders nach den Erfahrungen am „Dimeren“ I, diese Alternative zu früheren mechanistischen Vorstellungen⁹⁾ in Erwägung ziehen. Die kritische Gegenfrage, ob bei diesen Reaktionen die Carbenhälften wirklich „frei“ auftreten, eine Frage, die natürlich auch für die Chemie des „Dimeren“ I zu stellen ist, besteht ebenfalls zu Recht.

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. SCHÖNBERG für ständige Bereitschaft zu wertvollem Erfahrungsaustausch, dem FONDS DER CHEMIE und der SCHERING AG für erfahrene Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Analysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

*1-Fluorenyliden-2-[1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)]-hydrazin (V)*¹⁴⁾: Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 1.11 g „Dimerem“ I in 45 ccm trockenem Xylol tropfte man innerhalb von 2 Stdn. die Lösung von 0.96 g *9-Diazo-fluoren* in 35 ccm Xylol. Anschließend wurde 16 Stdn. rückfließend gekocht, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der kristalline Rückstand aus 40° warmem trockenem Aceton umkristallisiert. Ausb. 1.65 g (79.7% d. Th.) *Azin V*. Gelbe Kristalle, Schmp. 189°.

$C_{28}H_{22}N_4$ (414.5) Ber. C 81.13 H 5.35 N 13.52 Gef. C 80.76 H 5.48 N 13.49

C 81.27 H 5.10 N 13.67¹⁵⁾

*1.3-Diphenyl-imidazolidin-thion-(2) (VII)*¹⁴⁾

a) Eine Mischung von 1.11 g „Dimerem“ I, 0.80 g Schwefel und 50 ccm Pyridin wurde 12 Tage gerührt (Magnetrührer). Die dann klare Lösung wurde i. Vak. konzentriert und der

⁹⁾ A. SCHÖNBERG und W. ASKER, J. chem. Soc. [London] 1942, 272.

¹⁰⁾ K. GLEU und R. SCHAARSMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1246 [1939].

¹¹⁾ Siehe auch A. SCHÖNBERG und K. JUNGHANS, Chem. Ber. 95, 2137 [1962].

¹²⁾ Chem. Ber. 97, 1057 [1964].

¹³⁾ Tetraaryl-äthylene und Bis-biphenylen-äthylene geben unter den o. a. Bedingungen keine Thioketone; s. A. SCHÖNBERG und S. NICKEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 2323 [1931].

¹⁴⁾ Die Operation wurde unter Reinststickstoff (Osram GmbH) durchgeführt.

¹⁵⁾ Privatmitteil. von H. REIMLINGER.

Rückstand durch Umkristallisation aus Aceton und Waschen mit viel Äther von überschüss. Schwefel befreit. Ausb. 1.08 g (85.0% d. Th.) *Thion VII*. Farblose Kristalle (aus Aceton/Äther), Schmp. 187–188° (Lit.⁷⁾: 189–190°).

b) Die Umsetzung unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch bei 50° (Badtemperatur) war nach 7 Stdn. beendet und ergab 1.10 g (86.6% d. Th.) *VII*.

c) Eine Mischung von 1.11 g „*Dimerem*“ I, 0.32 g Schwefel und 50 ccm Pyridin wurde 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung ergab 0.88 g (69.3% d. Th.) *VII*.

$C_{15}H_{14}N_2S$ (254.4) Ber. C 70.83 H 5.55 N 11.02 S 12.60
Gef. C 70.71 H 5.56 N 11.41 S 12.38

Darstellung des Vergleichspräparates: Eine Mischung von 4.0 g 1.2-Dianilino-äthan, 25 ccm Äthanol, 20 ccm Schwefelkohlenstoff und 1 g gepulvertem Kaliumhydroxid wurde 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man konzentrierte i. Vak., digerierte den breiigen Rückstand mit Wasser, 1 *n* HCl, nochmals mit Wasser und trocknete das bräunliche Rohprodukt (0.5 g = 10.4% d. Th.). Durch Umkristallisation aus Aceton/Äther wurde reines *Thion VII* erhalten, das in üblicher Weise mit dem unter a) bis c) erhaltenen Präparat identifiziert wurde.
