

Hans-Jürgen Schönherr und Hans-Werner Wanzlick

Chemie nucleophiler Carbene, XX<sup>1)</sup>

## HX-Abspaltung aus 1.3-Diphenyl-imidazoliumsalzen. Quecksilbersalz-Carben-Komplexe

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 6. November 1969)

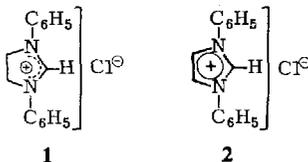
Es werden einige 1.3-Diphenyl-imidazoliumsalze (**6a–d**) dargestellt und der Einfluß des Anions auf die Protonenbeweglichkeit diskutiert. Das Perchlorat **6a** wird mit Phenylsulföl (Kalium-tert.-butylat) zu dem Betain **19**, mit Quecksilbersalzen zu den Quecksilbersalz-Carben-Komplexen **12**, **13** und **14** umgesetzt. Die Bildungsmechanismen von **12–14** werden diskutiert.

Chemistry of Nucleophilic Carbenes, XX<sup>1)</sup>

### HX-Elimination from 1,3-Diphenylimidazolium Salts. Mercury Salt Carbene Complexes

Some 1,3-diphenylimidazolium salts (**6a–d**) are synthesized, and the influence of the anion on the mobility of the proton is discussed. The perchlorate **6a** reacts with phenyl isothiocyanate to give the betaine **19**, and the reaction of **6a** with mercury salts results in the formation of the mercury salt carbene complexes **12**, **13** and **14**. The mechanisms of formation of **12–14** are discussed.

1.3-Disubstituierte Imidazoliumsalze sind bisher noch nicht Gegenstand von HX-Abspaltungen gewesen. *Olofson*<sup>2)</sup> fand beim H/D-Austausch des 1.3-Dimethylimidazoliumjodids mit D<sub>2</sub>O eine beachtliche Beweglichkeit des C-2-Protons. Sie wird im 1.3-Diphenylimidazoliumchlorid (**1**)<sup>3)</sup> noch um die Größenordnung 10<sup>3</sup> übertroffen. Uns interessierte die Frage, um wieviel die Protonenbeweglichkeit und damit zusammenhängend die „Carben-Stabilisierung“<sup>4)</sup> beim Übergang vom Imidazoliumsystem des Salzes **1** zum Imidazoliumsystem des Salzes **2** noch gesteigert werden kann.



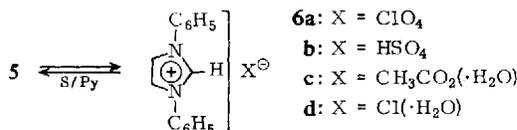
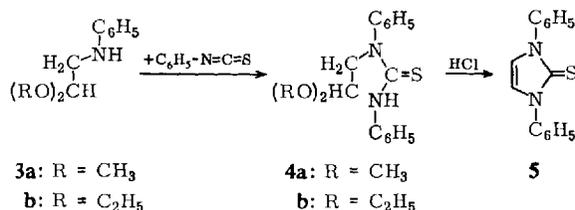
<sup>1)</sup> XIX. Mittell.: R. Walentowski und H.-W. Wanzlick, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> R. A. Olofson, L. R. Thompson und J. S. Michelman, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1865 (1964).

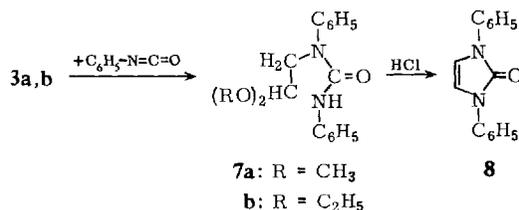
<sup>3)</sup> W. Hafferl, R. Lundin und L. I. Ingraham, Biochemistry **2**, 1298 (1963).

<sup>4)</sup> H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. **74**, 129 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 75 (1962).

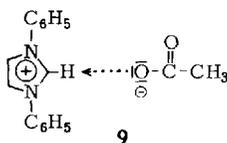
Die Imidazoliumsalze **6** (vgl. auch Kurzmittlung<sup>5)</sup>) sind verhältnismäßig leicht zugänglich. Durch Ringschluß der aus den Anilinoacetalen **3** mit Phenylsenfölen erhaltenen Thioharnstoffe **4** mit konz. Salzsäure<sup>6)</sup> erhält man das Imidazolthion **5**. Mit 30proz. Wasserstoffperoxid/Eisessig<sup>7)</sup> oder Salpetersäure<sup>8)</sup> reagiert das Thion **5** zu dem Salz **6b**<sup>9)</sup>.



Analog zur Synthese des Thions **5** gelingt aus den Anilinoacetalen **3** und Phenylisocyanat über die Harnstoffe **7** auch die Darstellung<sup>10)</sup> des Imidazolons **8**.



Die Salze **6a**, **6b** und **6c** (Darstellung von **6a** und **6c** durch Anionenaustausch aus **6b** mit NaClO<sub>4</sub> bzw. Bariumacetat) zeigen bei der Reaktion mit Schwefel/Pyridin unter gleichen Bedingungen bemerkenswerte Unterschiede. Die Ausbeute an Thion **5**



<sup>5)</sup> H.-W. Wanzlick und H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **80**, 154 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 141 (1968).

<sup>6)</sup> A. Wohl und W. Marckwald, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 568 (1889).

<sup>7)</sup> W. H. Mills, L. M. Clark und J. A. Aeschlimann, *J. chem. Soc. [London]* **123**, 2362 (1923).

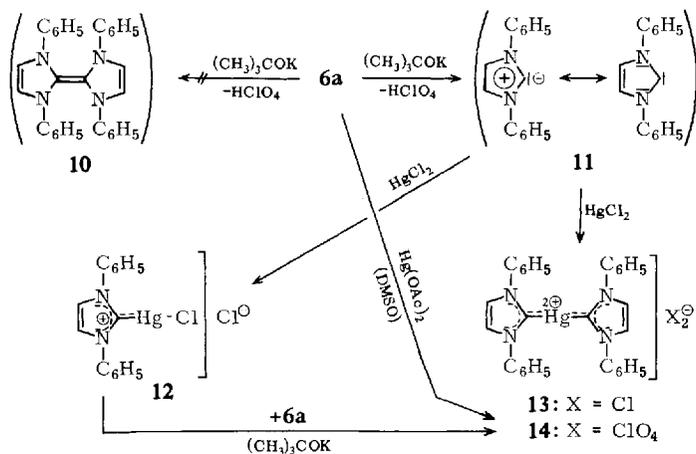
<sup>8)</sup> A. Wohl und W. Marckwald, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 1353 (1889).

<sup>9)</sup> Unter Lichteinfluß verfärbt sich **5** an der Kristalloberfläche violett. Es hat sich, wie man dünnschichtchromatographisch nachweisen kann, das Imidazoliumsalz **6b** gebildet. 1.3.4.5-Tetraaryl-2H-imidazolthione-(2) finden als Photoleitfähigkeitssubstanzen zur Herstellung von photoelektrisch empfindlichen Schichten Verwendung; vgl. hierzu K. W. Klüpfel, H. R. Stumpf, H. Behmenburg, W. Neugebauer, O. Süss und M. Tomanek, *dtsch. Bundes-Pat.* 1060713, *C. A.* **55**, 20735b (1961).

<sup>10)</sup> W. Marckwald, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2357 (1892).

nimmt in der Reihe **6a** (21%) → **6b** (50,5%) → **6c** (78%) zu. In Einklang damit stehen die NMR-Befunde (Dimethylsulfoxid- $d_6$ ) für die Protonen in 2-Stellung:  $\tau$  -0,29, -0,64, -1,54. Unter dem Gesichtspunkt der  $\alpha$ -Eliminierung betrachtet ist im Falle des Salzes **6c** das Proton durch die Basizität des Acetat-Anions stärker beansprucht (**9**) als beispielsweise das Proton im Perchlorat **6a**<sup>11</sup>). Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>12</sup>) nimmt die H/D-Austauschgeschwindigkeit am 1,4-Diäthyl-tetrazolium-Kation mit steigender Nucleophilie des Anions zu.

Während **6a** mit Triäthylamin – selbst nach mehrstündigem Erhitzen – keine Veränderung erfährt, erfolgt mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylsulfoxid (DMSO) die HX-Abspaltung offenbar momentan und bereits bei Raumtemperatur. Ein Dimeres **10**, dem 2,2'-Bis-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliden] (**21**) entsprechend, das sich unter diesen Bedingungen aus **1** glatt bildet<sup>13</sup>), entsteht *nicht*. Man erhält eine dunkelrote Lösung (ein entsprechender 1/Kalium-tert.-butylat-Ansatz bleibt farblos), in der wir das (wahrscheinlich nur kurzzeitig beständige) Carben **11** vermuten. Definierte Substanzen konnten – mit Ausnahme geringer Mengen (durch Oxydation bei der Aufarbeitung entstandenem) **8** – aus der roten Lösung nicht isoliert werden.



Fügt man zur dunkelroten Lösung eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid in DMSO, so beobachtet man eine deutliche Aufhellung der Lösung. Spaltet man HX in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid ab, so bleibt die Lösung farblos; es bilden sich sogleich Carben-Komplexe, je nach eingesetzter  $HgCl_2$ -Menge **12** oder **13**. Ohne Zusatz starker Basen (Kalium-tert.-butylat/DMSO) findet mit  $HgCl_2$  keine Umsetzung statt, wohl aber mit Quecksilber(II)-acetat, das mit **6a** in DMSO ohne weiteren Basenzusatz zu **14** reagiert<sup>5</sup>). **14** kann auch aus **6a**, **12** und Kalium-tert.-butylat erhalten werden.

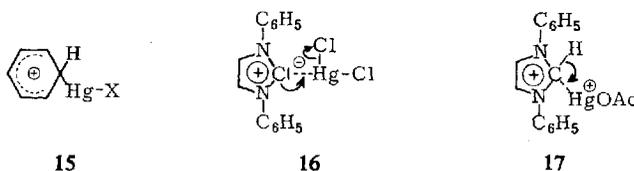
<sup>11</sup>) Eine entsprechende Wechselwirkung zwischen Carbanionen und Kationen („Gegenionen“) beschreibt H. F. Ebel, Fortschritte chem. Forschung (Organische Chemie) **12**, 390 (1969).

<sup>12</sup>) A. C. Rochat und R. A. Olofson, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 3377.

<sup>13</sup>) D. M. Lemal und K. I. Kawano, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1761 (1962).

Die Quecksilbersalz-Carben-Komplexe **12**, **13** und **14** sind gegen Säuren sehr stabil, werden aber durch Schwefelwasserstoff (in DMSO) momentan in Quecksilbersulfid und die Salze **6** zerlegt<sup>5)</sup>.

Die zu **12**, **13** und **14** führenden Reaktionen sind nur formal den klassischen Merkurierungen an die Seite zu stellen. Bei der normalen Merkurierung eines aromatischen Systems wird der für elektrophile aromatische Substitution typische  $\sigma$ -Komplex durchlaufen<sup>14)</sup> (siehe Formelbild **15**). Die Quecksilberverbindungen **12**, **13** und **14** dürften dagegen im Zuge einer  $S_E1$ - bzw.  $S_E2$ -Reaktion (**16** und **17**) entstehen.



Während bei der normalen elektrophilen aromatischen Substitution ein zunächst nicht bewegliches Proton durch  $\sigma$ -Komplex-Bildung (**15**) beweglich wird (und dann die Eliminierung erfährt), ist das 2-ständige Proton der Salze **6** bereits vor der Reaktion beweglich, womit die Voraussetzung für echte  $S_E$ -Reaktionen (**16** und **17**) gegeben ist.

Der Quecksilbersalz-Carben-Komplex **14** wurde genauer untersucht. Er zeigt im NMR gegenüber dem Salz **6a** eine Signalverschiebung<sup>5)</sup> für die Protonen ( $\tau$  1.47  $\rightarrow$  1.71) an den C-Atomen 4 und 5 und die Phenylprotonen ( $\tau$  1.95–2.5  $\rightarrow$  2.2–2.7) zu höheren Feldern. Öfele<sup>15)</sup> beobachtete beim Übergang vom 1.3-Dimethyl-imidazolium-Kation zum Carben-Liganden im 1.3-Dimethyl- $\Delta^4$ -imidazolinyliiden-(2)-penta-carbonylchrom Entsprechendes.

Nach Kirmse<sup>16)</sup> sind für die Veränderungen der Protonensituationen in den Carben-Komplexen von Übergangsmetallen im NMR im wesentlichen folgende drei Effekte verantwortlich zu machen: a) Die dominante Donatorwirkung des Carben-Liganden zum Übergangsmetall, b) die Übergangsmetall-Kohlenstoff-Rückbindung („back-donation“) und c) die mit b) konkurrierende Stickstoff-Kohlenstoff-Rückbindung. Der damit gegebene partielle Doppelbindungscharakter der C-Hg-Bindung (wie auch der beiden C<sup>2</sup>-N-Bindungen) ist aus der Röntgenstrukturanalyse<sup>17a)</sup> von **14** abzulesen. Der Abstand der C<sup>2</sup>-Hg-Bindung ist mit 2.059 Å<sup>17b)</sup> kürzer als der C-Hg-Abstand (2.10 Å) im vergleichbaren Bis(*p*-brom-phenyl)-quecksilber<sup>18)</sup>, dessen C-Hg-Bindung durch den Bromsubstituenten auch keine echte Quecksilber-Aromaten-Einfachbindung mehr darstellt. Der Doppelbindungsanteil ergibt sich außerdem aus den Bindungslängen im Imidazolring. Die C<sup>2</sup>-N<sup>1</sup>- und C<sup>2</sup>-N<sup>3</sup>-Abstände von 1.330 Å im Durchschnitt entsprechen den Erwartungen für N=C-Bindungen. Die Abstände

<sup>14)</sup> W. Kitching, *Organometallic Chem. Rev.* **3**, 35 (1968).

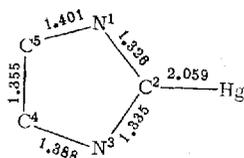
<sup>15)</sup> K. Öfele, *J. organometallic Chem.* **12**, P 42 (1968).

<sup>16)</sup> Vgl. W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, S. 124, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969.

<sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> P. Luger und G. Ruban, in Vorbereitung. <sup>17b)</sup> Der mittlere Fehler für alle Bindungslängen beträgt  $\pm$  0.019 Å.

<sup>18)</sup> H. de Laszlo, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 884 (1934).

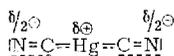
$N^1-C^5$  und  $N^3-C^4$  sind mit 1.395 Å (Mittelwert) erheblich länger, besitzen also geringere Bindungsordnung; der aromatische Charakter des Imidazolringes ist durch die Hg-C-Rückbindung partiell aufgehoben. Der  $C^4-C^5$ -Abstand im Komplex **14**



entspricht fast der Bindungslänge der Doppelbindungen im Cyclopentadien von 1.35 Å<sup>19)</sup>. Weiterhin kann man aus der Lage des  $ClO_4^-$ -Tetraeders ablesen, daß die positive Ladung über  $N^1$ ,  $C^2$ ,  $N^3$  und Hg verteilt sein muß. Der  $ClO_4^-$ -Tetraeder liegt

mit einer seiner Flächen parallel zur  C-Hg-Ebene und hat seinen geringsten

Abstand zum Quecksilber ( $Hg \cdots O = 2.960$  Å). Quecksilber(II)-cyanid erweist sich durch die Rückbindung des Quecksilbers als stabiler Molekülkomplex (**18**). Der C-Hg-Abstand von 1.986 Å<sup>20)</sup> ist für eine Einfachbindung zu kurz, der C-N-Abstand von 1.186 Å<sup>20)</sup> dagegen für eine  $C \equiv N$ -Bindung ( $C-N_{HCN} = 1.153$  Å<sup>21)</sup>) zu lang.



18

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>22)</sup> des Pentacarbonyl-(2.3-diphenyl-cyclopropenyli- den)-chroms(0)<sup>23)</sup> weist ebenfalls auf einen Doppelbindungsanteil in der C-Cr-Bindung hin, und die Abstände im Dreiring unterscheiden sich von denen des Triphenylcyclopropenylium-Kations<sup>24)</sup>.

Ein interessanter Vergleich ergibt sich bei der Gegenüberstellung der Reaktions- produkte aus dem Salz **6a** und Phenylsenföl (in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat) einerseits und aus dem Dimeren **21** und Phenylsenföl (bei 165°) andererseits. Während das aus **6a** resultierende Carben **11** zum Betain **19** führt<sup>25, 26)</sup>, bleibt die Reaktion des Dimeren **21** mit Phenylsenföl beim 1:1-Addukt nicht stehen; im Zuge einer sich anschließenden 1.3-dipolaren Addition bildet sich **22**<sup>27-29)</sup>. Die entsprechende Sekun-

19) V. Schomaker und L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1769 (1939).

20) R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 1, S. 373, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1965.

21) A. E. Douglas und D. Sharma, J. chem. Physics **21**, 448 (1953).

22) G. Huttner, S. Schelle und O. S. Mills, Angew. Chem. **81**, 536 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 515 (1969).

23) K. Öfele, Angew. Chem. **80**, 1032 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 950 (1968).

24) Die Abstände im Salz **6a** werden z. Zt. bestimmt; vgl. l. c. 17a).

25) H.-J. Schönherr und H.-W. Wanzlick, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

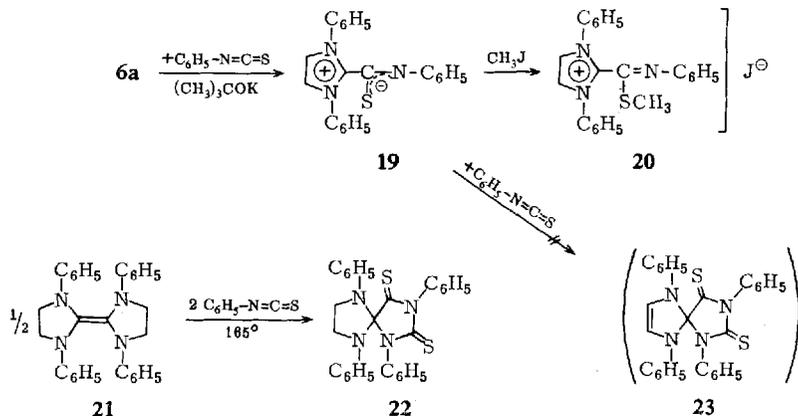
26) T. Eicher, S. Hünig und P. Nikolaus, Chem. Ber. **102**, 3176 (1969).

27) H.-W. Wanzlick und B. Lachmann, unveröffentlicht.

28) H. E. Winberg und D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2776 (1965).

29) Beim Thiamin werden beide Reaktionsmöglichkeiten beobachtet (A. Takamizawa, K. Hirai und S. Matsumoto, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4027).

därreaktion bleibt bei **19** aus, wahrscheinlich weil die Bildung von **23** die Aufhebung des aromatischen Imidazolsystems bedeuten würde. Zum Strukturbeweis wurde **19** mit Methyljodid zu dem Salz **20** alkyliert<sup>28)</sup>.



H/D-Austauschmessungen<sup>30)</sup> an den Salzen **1** ( $\cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und **6d** ( $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ergaben ein um  $10^2 - 10^3$  beweglicheres C2-Proton im Salz **6d**. Das zurückbleibende Carben **11** erfährt durch das aromatische System eine Stabilisierung<sup>31)</sup>. In den Quecksilbersalz-Carben-Komplexen bleibt der aromatische Charakter partiell, im Betain **19** offenbar ganz erhalten. Die Stabilität des Imidazoliumsystems und eine gewisse (aus Modellbetrachtungen zu entnehmende) sterische Hinderung dürften auch das Ausbleiben einer Dimeren-Bildung (**10**) verursachen<sup>25)</sup>.

Wir danken Herrn Doz. Dr. A. Mannschreck für wertvolle Diskussion, Herrn Dr. G. Ruban und Herrn P. Luger für die Überlassung von Werten aus der Röntgenstrukturanalyse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Schering AG und dem Consortium für Elektroindustrie (München) für erfahrene Hilfe.

## Beschreibung der Versuche

Die Analysen wurden in der Mikroanalytischen Abteilung unseres Instituts unter Leitung von Frau Dr. U. Faass angefertigt<sup>32)</sup>. Die IR-Spektren wurden (soweit nicht anders vermerkt) in KBr im Beckman IR 9 gemessen. Herrn Dr. D. Schumann verdanken wir die Aufnahme der Massenspektren (MS; aufgenommen im AEI MS 9). Die NMR-Spektren (TMS als innerer Standard) stammen von den Geräten Varian HA 100 bzw. A 60 (hinter den  $\tau$ -Werten stehen in Klammern die zugehörigen Protonenzahlen). Die Schmp. wurden zum Teil auf der Kofler-Heizbank gemessen.

*N*-[2.2-Dimethoxy-äthyl]-anilin (**3a**): Zu einer Suspension von 25 g feingepulvertem Natriumamid in 50 ccm absol. Äther wurden unter Stickstoff durch den Kühler 70 ccm Chloracetaldehyd-dimethylacetal und im Laufe von 10 Min. 91 ccm frisch dest. Anilin in 50 ccm absol. Äther hinzugefügt. Es setzte sofort eine lebhaft NH<sub>3</sub>-Entwicklung ein, wobei das

<sup>30)</sup> Für die Messungen bedanken wir uns bei Herrn Dr. A. Mannschreck und Frau G. Rissmann, Heidelberg.

<sup>31)</sup> H.-W. Wanzlick und B. Lachmann, Z. Naturforsch. **24b**, 574 (1969).

<sup>32)</sup> Die Hg-Bestimmungen wurden nach einer verbesserten Methode ausgeführt; vgl. hierzu 1. c. <sup>25)</sup>.

Reaktionsgemisch eine dunkelrote Farbe annahm. Nach  $1/2$  Stde. Erwärmen auf dem Wasserbad und Abdestillieren des Äthers wurde der ölige Rückstand 30 Min. auf dem Ölbad bei  $150^\circ$  digeriert. Nach Zugabe von Wasser wurde das Gemisch einige Male mit Äther extrahiert. Die getrockneten und eingedampften Ätherextrakte ergaben nach fraktionierter Destillation 42.7 g (75%) eines hellgelben Öls, Sdp.<sub>13</sub> 144–148°, Sdp.<sub>3</sub> 118–120°.

*N*-[2.2-Diäthoxy-äthyl]-anilin (**3b**): Nach der für **3a** beschriebenen Methode<sup>33)</sup> wurden aus 25 g Natriumamid, 75 ccm Chloroacetaldehyd-diäthylacetal und 91 ccm Anilin in absol. Äther 51 g (77.3%) eines gelben Öls erhalten, Sdp.<sub>14</sub> 156–159.5° (Lit.<sup>33)</sup>: Sdp.<sub>0.2 0.3</sub> 92–94°.

*N*-[2.2-Dimethoxy-äthyl]-*N,N'*-diphenyl-thioharnstoff (**4a**): Ein Gemisch aus 43 g **3a** und 37 g Phenylsenföl wurde 36 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle (9 g Diphenylthioharnstoff) wurden filtriert. Nach Zugabe von Äthanol kristallisierte das ölige Filtrat. Es wurde aus Ligroin(80–110°)/Äthanol (8 : 1) umkristallisiert, Ausb. 37 g (49%), Schmp. 92.5°.

IR (CCl<sub>4</sub>): –NH– 3385,  $\text{>C=S}$  1380–1320/cm (Doppelbande).

NMR (CCl<sub>4</sub>): m  $\tau$  2.50–3.00 (10), s 3.08 (1), t 5.11 (1;  $J = 5.5$  Hz), d 5.83 (2;  $J = 5.5$  Hz), s 6.70 (6).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (316.4) Ber. C 64.53 H 6.37 N 8.85 S 10.13  
Gef. C 64.52 H 6.32 N 8.80 S 9.98

*N*-[2.2-Diäthoxy-äthyl]-*N,N'*-diphenyl-thioharnstoff (**4b**): 20 g **3b** wurden mit 15 g Phenylsenföl 4 Tage in einem offenen Gefäß bei Raumtemp. stehengelassen. Der entstandene Kristallkuchen wurde aus Äthanol umkristallisiert: 31 g (88%) lange Nadeln, Schmp. 92°.

IR (CCl<sub>4</sub>): –NH– 3390,  $\text{>C=S}$  1380–1320/cm (Doppelbande).

NMR (CCl<sub>4</sub>): m  $\tau$  2.50–2.97 (10), s 3.00 (1), t 4.96 (1;  $J = 5.5$  Hz), d 5.86 (2;  $J = 5.5$  Hz), qq 6.41 (4;  $J = 7$  u. 3 Hz), t 8.83 (6;  $J = 7$  Hz).

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (344.5) Ber. C 66.25 H 7.02 N 8.13 S 9.31  
Gef. C 66.49 H 7.04 N 8.20 S 9.33

### 1.3-Diphenyl-imidazolthion-(2) (**5**)

a) Aus **4a**: 25 g **4a** wurden mit 75 ccm konz. Salzsäure 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Darauf wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mehrere Male mit Wasser gewaschen. Zweimal aus Äthanol umkrist.: 9.0 g (45%) farblose Kristalle, Schmp. 161°.

b) Aus **4b**: 20 g **4b** wurden mit 50 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Schon nach 2 Stdn. fiel aus der Lösung ein Öl aus, das gegen Ende der Reaktion erstarrte. Nach Aufarbeitung wie oben erhielt man 9.7 g (66%) **5** vom Schmp. 161°.

IR:  $\text{>C=S}$  1365–1340/cm.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): m  $\tau$  2.25–2.70 (10), s 2.54 (2).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S (252.3) Ber. C 71.40 H 4.79 N 11.10 S 12.71  
Gef. C 71.55 H 4.83 N 11.14 S 12.74

Unter Lichteinfluß nimmt **5** eine violette Farbe an. Nach dünnschichtchromatographischer Isolierung kann man IR-spektroskopisch **6b** nachweisen.

2-Methylmercapto-1.3-diphenyl-imidazolium-jodid: Durch 30 Min. Erhitzen von **5** mit überschüssigem Methyljodid. Aus Äthanol Schmp. 212–214° (Zers.).

IR: CH<sub>3</sub>S 2940/cm.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): s  $\tau$  1.60 (2), m 2.15–2.35 (10), s 7.92 (3).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>J (394.3) Ber. C 48.74 H 3.83 J 32.13 N 7.11 S 8.13  
Gef. C 48.62 H 3.83 J 32.87 N 7.17 S 8.94

<sup>33)</sup> A. Wohl und N. Lange, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4799 (1907).

*1.3-Diphenyl-imidazolium-hydrogensulfat (6b)*: 16.2 g **5** wurden in 100 ccm Eisessig gelöst. Zu der eisgekühlten Lösung wurden vorsichtig 10 ccm *Perhydrol* getropft. Nach 1 Stde. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Zweimal aus wenig Äthanol: 8.0 g (39%) lange Nadeln vom Schmp. 168°.

IR: 1550,  $\text{HSO}_4^\ominus$  1240—1150/cm.

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$   $\tau$  -0.65 (1;  $J = 1.5$  Hz), d 1.10 (2;  $J = 1.5$  Hz), m 1.57—2.17 (10), 3.4 (breit,  $\text{HSO}_4^\ominus$ )<sup>34</sup>.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{]HSO}_4$  (318.4) Ber. C 56.59 H 4.43 N 8.80 S 10.07

Gef. C 56.85 H 4.53 N 8.99 S 10.16

*1.3-Diphenyl-imidazolium-perchlorat (6a)*: 38 g **5** wurden unter Eiskühlung tropfenweise mit 50 ccm 36proz. *Salpetersäure* ( $d = 1.220$ ) versetzt und noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die beim Stehenlassen über Nacht ausgefallenen Kristalle wurden auf dem Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Aus Chloroform/Äthanol (4 : 1) Ausb. an **6b** (Schmp. 168°) 23.4 g (49%). Aus der Mutterlauge und den Waschwässern konnten mit methanolischer *Natriumperchlorat*-Lösung 18 g (37%) des *Perchlorats* **6a** gefällt werden, aus Äthanol Rauten vom Schmp. 170°.

IR: 1555,  $\text{ClO}_4^\ominus$  1150—1050/cm.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  245 nm ( $\epsilon = 14600$ )<sup>35</sup>.

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$   $\tau$  -0.29 (1;  $J = 1.5$  Hz), d 1.47 (2;  $J = 1.5$  Hz), m 1.95—2.50 (10).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{]ClO}_4$  (320.7) Ber. C 56.17 H 4.09 Cl 11.05 N 8.73

Gef. C 56.16 H 4.11 Cl 11.13 N 8.48

*1.3-Diphenyl-imidazolium-acetat, Hydrat (6c)*: 2.35 g **6b** wurden in wenig Wasser gelöst. Nach Zugabe von 1.89 g *Bariumacetat* in Wasser wurde über Nacht stehengelassen und vom *Bariumsulfat* dekantiert. Das Dekantat wurde eingengt. **6c** kristallisierte aus Aceton in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 107—107.5° (Zers.), Ausb. 1.85 g (84%).

IR (Nujol): Kristallwasser 3380,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^\ominus$  1563, 1557/cm.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  244 nm ( $\epsilon = 14200$ )<sup>35</sup>.

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  -1.54 (1), s 0.91 (2), m 1.45—2.10 (10), 5.00 (2), s 8.00 (3).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{]C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (298.3) Ber. C 68.44 H 6.08 N 9.39

Gef. C 68.29 H 6.04 N 9.43

#### Reaktion von **6a**, **6b** und **6c** mit Schwefel

a) 1.00 g **6a** wurde mit 0.1 g *Schwefel* in 15 ccm absol. *Pyridin* 60 Min. unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt. Der eingengte Rückstand wurde mit Chloroform ausgezogen. Vom Extrakt-Rückstand kristallisierten aus Äthanol 150 mg (21%) **5**, Schmp. 161.5°.

b) 1.00 g **6b** wurde mit 0.1 g *Schwefel* nach a) umgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde unumgesetztes **6b** abfiltriert. Der Filtrat-Rückstand gab aus Äthanol 400 mg (50.5%) **5**.

c) 0.50 g **6c** wurden mit 60 mg *Schwefel* in 10 ccm absol. *Pyridin* nach a) umgesetzt. Aus Äthanol 330 mg (78%) **5**.

*N*-[2.2-Dimethoxy-äthyl]-*N,N'*-diphenyl-harnstoff (**7a**): 30 g **3a** wurden mit 21 g (Überschuß) *Phenylisocyanat* versetzt. Nach 1 tägigem Stehenlassen wurde der entstandene Kristallkuchen 2mal aus Ligroin (80—110°) umkristallisiert: 42 g (85%) farblose Nadeln vom Schmp. 77°.

<sup>34</sup>) Vgl. G. S. Reddy, R. T. Hobgood und J. H. Goldstein, J. Amer. chem. Soc. **84**, 336 (1962).

<sup>35</sup>) Die UV-Spektren wurden in Methanol mit dem Beckman DK-1A gemessen.

IR (CCl<sub>4</sub>): —NH— 3440, Amid I 1695, Amid II 1530/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): m τ 2.55—3.00 (10), s 3.91 (1), t 5.44 (1; *J* = 5.5 Hz), d 6.32 (2; *J* = 5.5 Hz), s 6.73 (6).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (300.4) Ber. C 67.98 H 6.71 N 9.33 Gef. C 68.40 H 6.68 N 9.46

*1,3-Diphenyl-imidazol-(-2) (8)*

a) Aus **7a**: 8.5 g **7a** wurden in 50 ccm 20proz. *Salzsäure* (*d* = 1.098) suspendiert und 4 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde der *cyclische Harnstoff 8* abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert: 6.4 g (95%) seidig schimmernde Blättchen vom Schmp. 197.5°.

b) Aus **3b**: 4.5 g **3b** wurden mit 2.8 g *Phenylisocyanat* 1 Tag stehengelassen. Das entstandene zähe Öl wurde mit 20 ccm 20proz. *Salzsäure* (*d* = 1.098) 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung analog a) Ausb. 4.8 g (96%) vom Schmp. 196°.

IR: >C=O 1690/cm.

NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): m τ 2.17—2.82 (10), s 2.72 (2).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (236.3) Ber. C 76.25 H 5.12 N 11.86 Gef. C 76.34 H 5.14 N 11.96

*Quecksilbersalz-Carben-Komplex 12*: Zu 2.0 g **6a** in 10 ccm absol. DMSO wurden 1.7 g *Quecksilber(II)-chlorid* in DMSO gegeben und 0.7 g *Kalium-tert.-butylat* in DMSO bei Raumtemp. unter Rühren zugetropft. **12** fiel dabei aus. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Wasser und dann mit wenig Äthanol ausgezogen. Aus DMSO 1.9 g (61%) **12** vom Schmp. 305—310° (Zers.; Dunkelfärbung ab ca. 280°).

IR: 1490, 1450, 1420/cm.

NMR (Trifluoressigsäure): s τ 2.26 (2), 2.32 (10).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ClHgN<sub>2</sub>]Cl (491.8) Ber. C 36.63 H 2.46 Cl 14.42 Hg 40.79 N 5.70  
Gef. C 36.13 H 2.42 Cl 13.27 Hg 40.85 N 5.59

*Quecksilbersalz-Carben-Komplex 13*: Zu 2.0 g **6a** und 0.85 g *Quecksilber(II)-chlorid* in 15 ccm absol. DMSO wurden 0.7 g *Kalium-tert.-butylat* (in wenig DMSO gelöst) getropft. Es entstand ein milchig weißer Niederschlag. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend. **13** ist nur in Trifluoressigsäure löslich. Ausb. 1.4 g (63%), Schmp. 290—295° (Zers.).

IR: 1490, 1450, 1440/cm.

NMR (Trifluoressigsäure): s τ 2.27 (2), 2.2—2.5 (10).

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>HgN<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> (712.1) Ber. C 50.60 H 3.40 Cl 9.96 Hg 28.17 N 7.87  
Gef. C 49.20 H 3.41 Cl 9.78 Hg 28.54 N 8.00

*1,3-Diphenyl-imidazolium-chlorid, Hydrat (6d)*

a) Aus **12**: 0.60 g **12** wurden in DMSO gelöst. Es wurde *Schwefelwasserstoff* bis zur Sättigung eingeleitet, vom *Quecksilbersulfid* filtriert und eingedampft. **6d** kristallisierte durch Aufnehmen des Rückstands in Aceton aus. Aus Äthanol 265 mg (84.5%) vom Schmp. 226°.

IR: Kristallwasser 3440, 1560, 1470/cm.

NMR (Trifluoressigsäure): t τ 0.7 (1; *J* = 1.6 Hz), d 2.0 (2; *J* = 1.6 Hz), s 2.20 (10).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>]Cl·H<sub>2</sub>O (274.8) Ber. C 65.57 H 5.50 Cl 12.91 N 10.20  
Gef. C 65.27 H 5.48 Cl 12.51 N 10.13

b) Aus **13**: Analog **12** ergab auch **13** nach Einleiten von *Schwefelwasserstoff 6d*. Wegen der schlechten Löslichkeit von **13** in DMSO wurde auf die Ausbeutestimmung verzichtet.

*Quecksilbersalz-Carben-Komplex 14*

a) Aus **6a**: 4.0 g **6a** und 2 g *Quecksilber(II)-acetat* wurden 10 Min. bei 80° in 7.5 ccm DMSO umgesetzt. Beim Abkühlen auf Raumtemp. schieden sich Kristalle ab. Die Kristallisation wurde durch Zugabe von tert.-Butylalkohol vervollständigt. Aus wenig DMSO gut ausgebildete rechteckige Platten, Ausb. 5.0 g (95%), Schmp. ca. 370° (Zers.; Dunkelfärbung ab ca. 250°).

b) Aus **12**: 1.0 g **12** und 0.65 g **6a** wurden in der lösenden Menge absol. DMSO gelöst. Dazu wurden 0.3 g *Kalium-tert.-butylat* in DMSO getropft. Der nach Einengen verbliebene Rückstand wurde mit DMSO ausgezogen. Der Filtrerrückstand (bestehend aus **13**) wurde nicht weiter gereinigt. Aus dem Filtrat kristallisierten 0.70 g (48%) reines **14** (übereinstimmendes IR-Spektrum mit nach a) dargestelltem **14**), Schmp. 365° (Zers.).

IR: 1490, 1455, 1440,  $\text{ClO}_4^-$  1160—1050/cm.

NMR (DMSO- $d_6$ ): s  $\tau$  1.71 (4), m 2.2—2.7 (20).

MS: *m/e* 741, 740, 739, 738 (—  $\text{HClO}_4$ , Hg-Isotope), 220 (Carbenligand).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{HgN}_4\text{J}_2\text{ClO}_4$  (840.1) Ber. C 42.89 H 2.88 Cl 8.44 Hg 23.88 N 6.67  
Gef. C 42.47 H 3.12 Cl 8.39 Hg 22.84 N 6.64

0.50 g **14** in 8 ccm DMSO/Wasser (2:1) ergaben nach Einleiten von *Schwefelwasserstoff* 0.35 g (92%) **6a** (übereinstimmendes IR-Spektrum).

*Betain 19*: Zu 2.0 g **6a** und 1.2 g *Phenylsenföl* in wenig absol. Dimethylformamid wurde eine bei 30° gehaltene Lösung von 0.8 g *Kalium-tert.-butylat* in 50 ccm absol. tert.-Butylalkohol unter Rühren und unter Stickstoff getropft. Dann wurde eingedampft und der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebene zähe Öl erstarrte auf Zugabe von Methanol. Aus Methanol kristallisierten 1.1 g (49%) vom Schmp. 208—210° (Zers.).

IR: 1520, 1495, 1440/cm.

NMR (DMSO- $d_6$ ): s  $\tau$  1.88 (2), m 2.05—2.50 (10), m 2.7—3.3 (5).

MS: *m/e* 355, 220 (— *Phenylsenföl*).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$  (355.5) Ber. C 74.34 H 4.82 N 11.82 S 9.02  
Gef. C 73.67 H 4.96 N 11.70 S 8.79

*Reaktion von 19 mit Methyljodid*: **19** ergab mit überschüssigem *Methyljodid 2-[Methylmercapto-phenylimino-methyl]-1,3-diphenyl-imidazolium-jodid* (**20**). Schmp. 218—220° (Zers.; Äthanol).

IR (Chloroform):  $\text{CH}_3\text{S}$  2940; 1580, 1495/cm.

NMR (DMSO- $d_6$ ): s  $\tau$  1.31 (2), m 2.1—3.6 (15), s 7.91 (3).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{SJ}$  (497.3) Ber. C 55.54 H 4.05 J 25.52 N 8.45 S 6.45  
Gef. C 55.45 H 4.09 J 24.30 N 8.50 S 6.99

[420/69]