

## Thiocarbonyl-Ylide des Fluorens

Peter Gronski und Klaus Hartke\*

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn, und

Hans Burzlaff\*, Reinhild Böhme und Ali Shaukat

Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Kristallographie,  
Loewenichstr. 22, D-8520 Erlangen

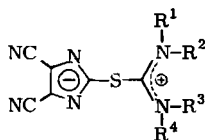
Eingegangen am 20. Januar 1977

Aus 9-Bromfluoren (**5**) und verschiedenen Thioharnstoffen **6** bilden sich die entsprechenden Thiuroniumsalze **7**, teilweise erst unter dem Gleichgewichtsverschiebenden Einfluß von Silberkationen (**7f**, **g**). Durch Deprotonierung entstehen entweder die instabilen, spektroskopisch nachweisbaren Thiocarbonyl-Ylide **3e–g**, die schnell in Thioharnstoff und 9,9'-Bifluorenyliden (**8**) zerfallen oder die Isothioharnstoffe **10a–d**, die in Lösung mit ihren tautomeren Thiocarbonyl-Yliden **3a–d** im Gleichgewicht stehen. Eine Röntgenstrukturanalyse von **10a** bestätigt das ausschließliche Vorliegen der Isothioharnstoffstruktur in kristalliner Form.

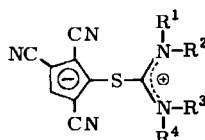
### Thiocarbonyl Ylides of Fluorene

9-Bromofluorene (**5**) reacts with a number of thioureas **6** to form the thiuronium salts **7**; **7f**, **g** are only obtained after the addition of silver nitrate. Deprotonation of **7e–g** leads to the unstable thiocarbonyl ylides **3e–g**, which decompose to generate the corresponding thioureas and 9,9'-bifluorenylidene (**8**). Deprotonation of **7a–d** yields the isothioureas **10a–d**, which form an equilibrium with their tautomeric thiocarbonyl ylides **3a–d**. An X-ray analysis of **10a** confirms the structure as isothiourea in the crystalline state.

Kürzlich haben wir Thiocarbonyl-Ylide der Struktur **1** und **2** hergestellt und damit die geringe Zahl stabiler Vertreter dieser Substanzklasse erhöht<sup>1)</sup>. Bei **1** und **2** handelt es sich um „push-pull“-Systeme, deren ausgeprägter Betain-Charakter vermutlich für ihre überraschend hohe thermische Stabilität verantwortlich sein dürfte. Fehlen hingegen Delokalisierungsmöglichkeiten für die positive und negative Partialladung an den beiden zum Schwefel  $\alpha$ -ständigen C-Atomen, dann treten Thiocarbonyl-Ylide nur als unbeständige, nicht isolierbare Zwischenstufen auf<sup>2)</sup>. Daher haben wir nach Beispielen gesucht, die zwischen den geschilderten Extremen liegen, um so qualitative Vorstellungen über das zur Stabilisierung notwendige Ausmaß der Ladungsdelokalisierung zu erhalten.



1

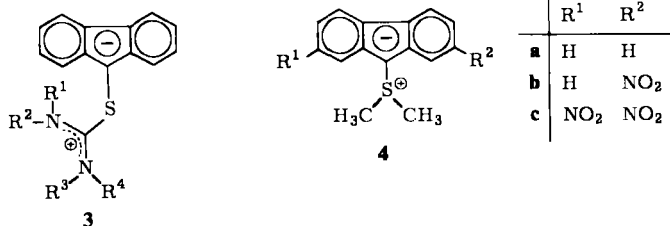


2

<sup>1)</sup> P. Gronski und K. Hartke, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4139.

<sup>2)</sup> R. M. Kellog, *Tetrahedron* **32**, 2165 (1976).

Einfache theoretische Überlegungen veranlaßten uns, das Fluorenylssystem auszuwählen, da im zugehörigen Thiocarbonyl-Ylid **3** das zum Schwefel benachbarte Fluorenyl-C-Atom eine gegenüber **1** und **2** deutlich erhöhte Ladungsdichte aufweisen sollte. Während die schon lange bekannten S-Ylide des Fluorens **4**<sup>3,4)</sup> zum Teil eine beachtliche Stabilität besitzen, handelt es sich bei den von uns dargestellten Yliden **3** um reaktive Zwischenstufen. Sie sind jedoch spektroskopisch nachweisbar, insbesondere dann, wenn sie in geringer Konzentration als Partner tautomerer Gleichgewichte mit Isothioharnstoffen auftreten<sup>4a)</sup>.



## A. Synthesen

In verschiedenen Lösungsmitteln (z. B. Ethanol, Acetonitril, Chloroform) lassen sich ausgehend von 9-Bromfluoren (**5**) und den Thioharnstoffen **6** die entsprechenden Thiuroniumbromide **7a–e** in guter Ausbeute gewinnen. Die Salze **7f** und **g** konnten wir erst unter dem gleichgewichtsverschiebenden Einfluß von Silber-Kationen darstellen, die als Nitrat zugesetzt wurden.

Behandelt man die an den N-Atomen vollalkylierten Thiuroniumsalze <sup>5)</sup> **7e–g** in wasserfreien aprotischen Lösungsmitteln (CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN) mit einer Base wie Triethylamin, so bilden sich die in Lösung tiefroten Thiocarbonyl-Ylide **3** als reaktive Zwischenstufen. Sie zerfallen bei Raumtemperatur gemäß dem Reaktionsschema innerhalb von 15–30 Sekunden quantitativ in Thioharnstoff **6** und 9,9'-Bifluorenyliden (**8**).

Durch Deprotonierung bei Temperaturen von –30 bis –50°C läßt sich die Lebensdauer von **3** so weit verlängern, daß ihr indirekter spektroskopischer Nachweis möglich wird. Nach Zugabe einer überschüssigen Menge Triethylamin zu einer Lösung von **7e** in Acetonitril bei –35°C ist nämlich das Signal des Methinprotons an C-9 (ehemals bei  $\delta = 5.62$ ) verschwunden, während sich die NCH<sub>3</sub>-Resonanz bei  $\delta = 3.32$  nicht verändert hat. Daneben erkennt man bei  $\delta = 3.00$  bereits das allmählich anwachsende Singulett des N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoffs (**6e**), eines der Zerfallsprodukte des Thion-Ylids. Die unveränderte Lage der NCH<sub>3</sub>-Signale läßt sich durchaus mit der betainartigen Struktur **3e** vereinbaren. Wahrscheinlicher ist es jedoch, daß diese Resonanz dem Thiuroniumsalz **7e** zukommt und **3e** nur in einer geringen, NMR-spektroskopisch nicht direkt nachweisbaren Gleichgewichtskonzentration gebildet wird. Hierfür spricht auch die Lage des CH<sub>2</sub>-Quadrupletts des zugesetzten Triethylamins, das keine erkennbare Tieffeld-

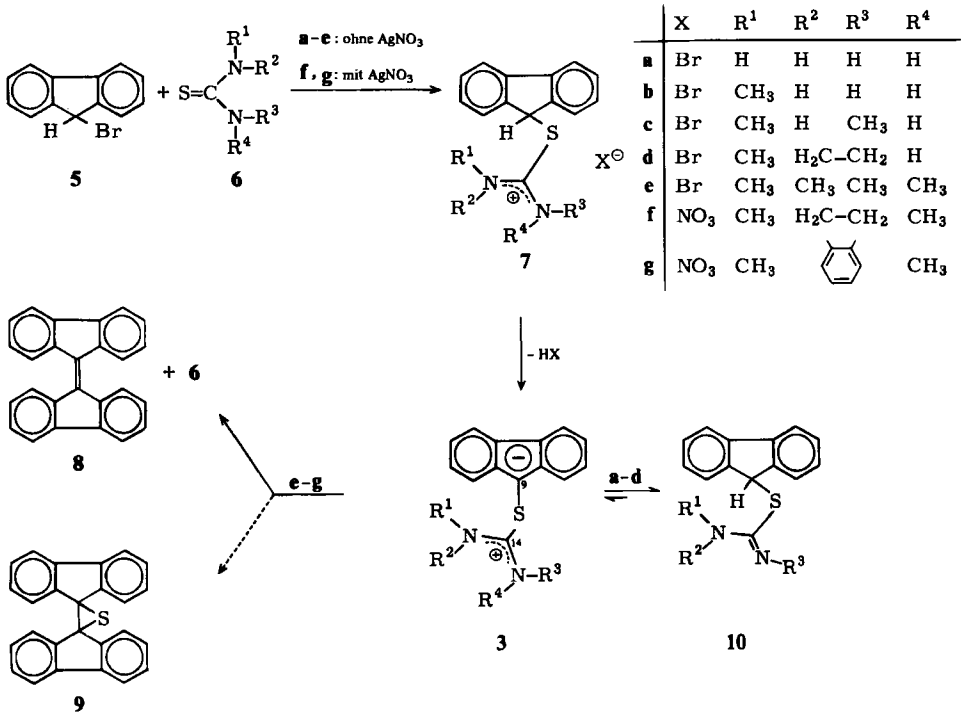
<sup>3)</sup> C. K. Ingold und J. A. Jessop, J. Chem. Soc. **1930**, 713.

<sup>4)</sup> E. D. Hughes und K. I. Kuriyan, J. Chem. Soc. **1935**, 1609.

<sup>4a)</sup> Anmerkung bei der Korrektur (12. 9. 1977): In einer vor wenigen Wochen erschienenen Arbeit sind D. Lloyd, R. W. Millar, H. Lumbroso und C. Liégeois, Tetrahedron **33**, 1379 (1977), zu ähnlichen Schlußfolgerungen über die Struktur der Thiocarbonyl-Ylide des Fluorens gekommen.

<sup>5)</sup> **7d** und **f** sowie ihre Deprotonierung mit Triethylamin wurden vor wenigen Wochen von A. J. Arduengo und E. M. Burgess, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5020 (1976), in einer Kurzmitteilung erwähnt.

verschiebung in Richtung des Triethylammonium-Kations erfährt, selbst wenn man nur stöchiometrische Mengen an Triethylamin zur Deprotonierung verwendet. Lösungen von Triethylamin und Triethylammoniumsalz in Acetonitril weisen infolge schnellen Protonenaustausches  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nämlich nur ein gemeinsames Quadruplett und Triplet auf, jedoch ist die Tieffeldverschiebung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe gegenüber reinem Triethylamin dem Anteil an Triethylammoniumionen proportional.



Bei der Deprotonierung von **7g** ließ sich überraschenderweise das Thiiran **9** als Nebenprodukt isolieren.

Interessante Eigenschaften zeigen auch die Isothioharnstoffe **10a-d**, die in unmittelbarer Nähe des aciden, methinständigen Protons ein basisches Zentrum besitzen und daher durch Tautomerisierung Thiocarbonyl-Ylide bilden können. Sie lassen sich leicht nach Deprotonierung der Thiuroniumsalze **7a-d** mit der äquivalenten Menge Natriumhydrogencarbonat oder Natriumhydroxid in Form farbloser, kristalliner Substanzen erhalten. Lediglich **10d** fiel dabei als gelbliches Öl an und konnte nicht analytisch rein gewonnen werden.

Daß die kristallinen Substanzen **10a-c** im festen Zustand ausschließlich als Isothioharnstoffe vorliegen, zeigt die später beschriebene Röntgenstrukturanalyse am Beispiel von **10a**. Bei diesem Isothioharnstoff sprechen bereits die kurzwellige Lage und die geringe Halbwertsbreite der antisymmetrischen ( $3440\text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrischen  $\text{NH}$ -Valenzschwingung ( $3340\text{ cm}^{-1}$ ) im IR-Spektrum (KBr) für die Struktur.

## B. Thiocarbonyl-Ylide in tautomeren Gleichgewichten

Einen ersten Hinweis auf die mögliche Existenz der Thiocarbonyl-Ylide **3** als Tautomere der Isothioharnstoffe **10** gaben die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10a**–**c** in protischen deuterierten Lösungsmitteln wie  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Sie zeigten deutlich, daß das 9-H-Atom des Fluorengerüstes bereits unmittelbar nach dem Lösen ausgetauscht war. Zum Nachweis des vermuteten Tautomerengleichgewichtes dienten besonders die Isothioharnstoffe **10b** und **c**, da an ihnen problemlos spektroskopische Untersuchungen in Solventien unterschiedlicher Polarität durchgeführt werden konnten.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten verschiedener Isothioharnstoffe **10**

Verb.	$\delta\text{NH}$	$\delta\text{9-H}$	Lösungsmittel
<b>10a</b>	6.57 (4H)		$[\text{D}_6]\text{DMSO}$ in unpolaren Solventien zu schlecht löslich
<b>10b</b>	5.03 (2H)	5.40 (1H)	$\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ $[\text{D}_6]\text{DMSO}$
<b>10c</b>	3.74 (1H)	5.38 (1H)	$\text{CCl}_4$ $[\text{D}_6]\text{DMSO}$
<b>10d</b>		6.12 (1H)	$\text{CCl}_4$

Wie man den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten in Tab. 1 entnehmen kann, werden in unpolaren Lösungsmitteln für stickstoffständige Protonen (soweit vorhanden) und das 9-H-Atom getrennte Signale erhalten, während im polaren, aprotischen  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  die entsprechenden Resonanzen zusammenfallen. Dies läßt sich zwanglos damit erklären, daß in polaren Lösungsmitteln ein für die NMR-Zeitskala schneller Austausch über die hier stabilisierte Betainform **3** möglich ist. Diese Schlußfolgerung wird vor allem dadurch bekräftigt, daß bei den von uns untersuchten Thiuroniumsalzen nie ein Austausch des 9-H in protischen, deuterierten Lösungsmitteln wie  $\text{CD}_3\text{OD}$  beobachtet wurde, obwohl er hier wegen der höheren CH-Acidität prinzipiell leichter erfolgen müßte als bei dem eingangs erwähnten Experiment mit den Isothioharnstoffen.

Ebenso lassen sich den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten einiger Isothioharnstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln Hinweise für das Vorliegen der Betainform **3** entnehmen.

Tab. 2.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten verschiedener Isothioharnstoffe **10**

Verb.	$\delta\text{C-9}$	$\delta\text{C-14}$	$\delta\text{CH}_3$	$J_{\text{C-9-H}}$ [Hz]	Lösungsmittel
<b>10a</b>	48.4 (s)	162.1			$[\text{D}_7]\text{DMF}$ in unpolaren Solventien zu schlecht löslich
<b>10b</b>	48.8 (d) 46.8 <sup>a)</sup>	159.0 156.1	30.1 (q) 31.6 (q)	141.8	$\text{CDCl}_3$ $[\text{D}_6]\text{DMSO}$
<b>10c</b>	48.5 (d) 46.8 (d)	152.5 151.9	33.6 <sup>a)</sup> 31.5 <sup>a)</sup> 34.9 <sup>a)</sup>	144.8 147.7	$\text{CDCl}_3$ $[\text{D}_6]\text{DMSO}$

<sup>a)</sup> Unschärf.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, erscheint bei **10a** und **b** in polaren, den Austausch fördernden Solventien das C-9-Atom im gekoppelten Spektrum jeweils als Singulett (s) bzw. als unscharfes Signal, im relativ unpolaren  $\text{CDCl}_3$  ist bei **10b** dagegen das erwartete Dublett (d) zu finden. Dieser Austausch wird mit zunehmender *N*-Alkylierung der Isothioharnstoffgruppierung langsamer, wie der Übergang von **10a**  $\rightarrow$  **10c** zeigt, denn bei **10c** wird das C-9-Signal auch in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  als Dublett registriert. Vermutlich sind hierfür sterische Faktoren verantwortlich, wenn der Austausch vornehmlich intramolekular erfolgt.

Ein weiterer Effekt sei wieder am Beispiel von **10b** erläutert. Vergleicht man die Verschiebungswerte der zum Schwefel  $\alpha$ -ständigen C-Atome und des Methyl-Kohlenstoffs in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, so läßt sich hieraus ein gewisser Trend ablesen: Beim Übergang zum polarerer Lösungsmittel erfolgt eine Hochfeldverschiebung des C-14-Signals und eine Tieffeldverschiebung des  $\text{NCH}_3$ -Signals. Letztere entspricht den Beobachtungen anderer Autoren<sup>6,7)</sup> an Thioharnstoffen und Thiuroniumsalzen und kann auf das Vorhandensein der Betainform im Tautomerengleichgewicht zurückgeführt werden. Die auf den ersten Blick besonders verständlich erscheinende Verschiebungstendenz des C-9- und die überraschende Hochfeldverschiebung des C-14-Signals muß für die Beweisführung allerdings ausgeklammert werden. Bekanntlich ist der von der Größenordnung her entscheidende paramagnetische Verschiebungsanteil eines Kohlenstoffatoms von der Ladungs- und der Bindungsordnung des betreffenden Zentrums abhängig<sup>8)</sup>. Da sich diese Terme gegenseitig kompensieren können, ist die resultierende Verschiebung nicht ohne weiteres vorhersagbar. Andererseits gibt es bezüglich der hier interessierenden C-9-Resonanz weder geeignetes Vergleichsmaterial noch eine korrelierende Rechnung.

Faßt man die vorstehenden Beobachtungen zusammen, so sprechen sie alle für die Ausbildung eines Tautomerengleichgewichtes zwischen Isothioharnstoff und Thiocarbonyl-Ylid im Sinne von **10**  $\rightleftharpoons$  **3**, wenn man die kristallinen Isothioharnstoffe in polaren Solventien auflöst. Dieses Gleichgewicht sollte stark zugunsten der Isothioharnstoffform verschoben sein. Weitergehende Aussagen werden durch die ungünstige Gleichgewichtslage und die schnelle Zersetzung in polaren Lösungsmitteln erschwert, für die vermutlich die Thiocarbonylform verantwortlich ist.

Pyridinium-<sup>9)</sup>, Sulfonium-<sup>10)</sup> und Arsonium-fluorenylide<sup>11)</sup> ergeben bei der Umsetzung mit Nitrosobenzol das Aniloxid **11**. Entsprechend reagiert auch *N*-Fluorenylguanidin<sup>12)</sup>. Diese Beobachtung wird von den zuletzt genannten Autoren als chemischer Beweis für das Vorliegen eines Guanidinium-fluorenylid-Tautomerer gewertet.

Auch wenn nach unseren Vorstellungen dieses Ergebnis keine sicheren Rückschlüsse zuläßt, so könnte zumindest die Bildung von **11** bei den von uns untersuchten Gleichgewichten als weiterer Hinweis auf die Betainform **3** gelten. Tatsächlich fällt das Aniloxid in guter Ausbeute bei der beispielhaft mit dem Isothioharnstoff **10b** durchgeführten Reaktion an.

<sup>6)</sup> H. O. Kalinowski und H. Kessler, *Org. Magn. Reson.* **6**, 305 (1974).

<sup>7)</sup> H. O. Kalinowski und H. Kessler, *Org. Magn. Reson.* **7**, 128 (1975).

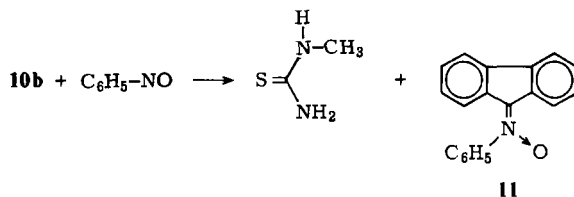
<sup>8)</sup> R. J. Pugmire und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 697 (1968).

<sup>9)</sup> A. W. Johnson und R. B. LaCount, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 417 (1961).

<sup>10)</sup> A. W. Johnson, *J. Org. Chem.* **28**, 252 (1963).

<sup>11)</sup> A. W. Johnson und J. O. Martin, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 1726.

<sup>12)</sup> D. Lloyd und R. W. Millar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 266.



## C. Röntgenstrukturanalyse von 10a

### Strukturbestimmung und -verfeinerung

Nach mikroskopischen und morphologischen Untersuchungen lagen in dem Kristallmaterial zwei Modifikationen vor, eine monokline mit flächenreichen, klaren und gut ausgebildeten idiomorphen Kristallen und eine triklin mit flächenarmen, leicht getrübt Individuen.

a) Die *monokline Modifikation* besitzt die Raumgruppe  $P2_1/c$  und die Gitterkonstanten  $a_0 = 7.594 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 19.630 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 8.199 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.2^\circ$ , also ein Zellvolumen von  $1194 \text{ \AA}^3$ . In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül (Röntgendichte  $\rho = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$ ).

Tab. 3. Koordinaten und Temperaturfaktoren der monoklinen Struktur von 10a

xyz				$B_{1k}$				xyz				$B_{1k}$			
S	0.6951 (1) 0.1568 (0) 0.2662 (1)	0.0123 (1)	-0.0013 (0) 0.0026 (0)	0.0028 (1) -0.0022 (0) 0.0159 (1)	C10	0.2027 (3) 0.3166 (1) 0.4372 (3)	0.0171 (4)	-0.0016 (1) 0.0022 (1)	0.0033 (3) -0.0006 (1) 0.0157 (3)	C11	0.1108 (3) 0.3746 (1) 0.3713 (3)	0.0227 (5)	-0.0016 (1) 0.0021 (1)	0.0067 (3) -0.0005 (1) 0.0178 (4)	
N1	0.4748 (2) 0.0573 (1) 0.1759 (2)	0.0158 (3)	-0.0017 (1) 0.0025 (1)	0.0039 (2) -0.0009 (1) 0.0161 (2)	N2	0.6998 (2) 0.0565 (1) 0.0310 (2)	0.0206 (4)	-0.0035 (1) 0.0032 (1)	0.0082 (3) -0.0031 (1) 0.0199 (3)	C12	0.9478 (3) 0.3695 (1) 0.2578 (3)	0.0235 (5)	0.0003 (1) 0.0021 (1)	0.0059 (3) 0.0011 (1) 0.0169 (4)	
C1	0.6260 (2) 0.0831 (1) 0.1411 (2)	0.0134 (3)	-0.0007 (1) 0.0020 (1)	0.0003 (2) -0.0002 (1) 0.0121 (3)	C13	0.8737 (3) 0.3065 (1) 0.2070 (2)	0.0178 (4)	0.0001 (1) 0.0025 (1)	0.0023 (3) 0.0005 (1) 0.0132 (3)	C14	0.9658 (2) 0.2485 (1) 0.2716 (2)	0.0140 (3)	-0.0005 (1) 0.0020 (0)	0.0027 (2) -0.0001 (1) 0.0110 (3)	
C2	0.9197 (2) 0.1746 (1) 0.2325 (2)	0.0122 (3)	-0.0012 (1) 0.0023 (1)	0.0020 (3) 0.0008 (1) 0.0125 (3)	C3	0.0708 (2) 0.1373 (1) 0.3476 (2)	0.0130 (3)	-0.0005 (1) 0.0019 (0) 0.0134 (3)	0.0040 (3) -0.0005 (1) 0.0134 (3)						
C4	0.0965 (3) 0.0683 (1) 0.3748 (3)	0.0175 (4)	-0.0004 (1) 0.0022 (1)	0.0063 (3) -0.0003 (1) 0.0178 (4)											
C5	0.2468 (3) 0.0466 (1) 0.4912 (3)	0.0208 (5)	0.0015 (1) 0.0023 (1)	0.0077 (3) 0.0011 (1) 0.0199 (4)	H1	0.793 (4) 0.078 (1) 0.012 (3)	4.2 (6)		H7	0.473 (3) 0.422 (1) 0.156 (3)			3.6 (6)		
C6	0.3689 (3) 0.4066 (1) 0.0773 (3)	0.0166 (4)	-0.0017 (1) 0.0032 (1)	0.0034 (3) -0.0011 (1) 0.0176 (4)	H2	0.423 (3) 0.021 (1) 0.118 (3)	2.0 (5)		H8	0.427 (3) 0.303 (1) 0.110 (2)			2.0 (5)		
C7	0.3440 (3) 0.3377 (1) 0.0502 (3)	0.0134 (4)	0.0003 (1) 0.0030 (1)	0.0016 (3) 0.0000 (1) 0.0160 (4)	H3	0.431 (3) 0.073 (1) 0.262 (3)	2.4 (5)		H9	0.322 (3) 0.182 (1) 0.018 (3)			2.1 (5)		
C8	0.1936 (2) 0.1847 (1) 0.4353 (2)	0.0121 (3)	-0.0005 (1) 0.0022 (1)	0.0033 (3) 0.0000 (1) 0.0128 (3)	H4	0.918 (3) 0.164 (1) 0.112 (2)	1.0 (4)		H10	0.164 (3) 0.421 (1) 0.409 (3)			1.9 (4)		
C9	0.1294 (2) 0.2531 (1) 0.3872 (2)	0.0130 (3)	-0.0009 (1) 0.0020 (1)	0.0031 (2) -0.0002 (1) 0.0123 (3)	H5	0.009 (3) 0.034 (1) 0.314 (2)	1.7 (4)		H11	0.882 (3) 0.412 (1) 0.216 (3)			2.3 (5)		
					H6	0.264 (3) 0.499 (1) 0.016 (3)	2.1 (5)		H12	0.759 (3) 0.305 (1) 0.126 (3)			2.1 (5)		

Die Struktur wurde mit dem Programmsystem CRYSTAN<sup>13)</sup> unter Anwendung der Quadrupolmethode<sup>14)</sup> bestimmt, es verblieb eine Lösung. Die Struktur ließ sich nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem *R*-Wert von 0.056 verfeinern, in der folgenden Differenzen-Fourier-Synthese wurden alle H-Atome eindeutig gefunden. In der anschließenden Verfeinerungsrechnung wurden die Wasserstofflagen mit isotropen Temperaturfaktoren mitverfeinert, es ergab sich schließlich ein *R*-Wert von 0.040. Die Endkoordinaten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

b) Die *trikline Modifikation* besitzt die Raumgruppe  $P\bar{1}$  und die Gitterkonstanten  $a_0 = 14.577 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 10.713 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 8.224 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 108.3^\circ$ ,  $\beta = 102.9^\circ$ ,  $\gamma = 93.3^\circ$ . Bei zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit ergibt sich als Röntgendichte  $\rho = 1.36 \text{ g cm}^{-3}$ .

Die Struktur wurde mit dem Programmsystem CRYSTAN<sup>13)</sup> nach der symbolischen Additions-methode bestimmt, es verblieben drei Lösungen, von denen eine auf Anhieb beide Moleküle vollständig zeigte. Nach dem Least-Squares-Verfahren ließ sich das Modell zunächst bis zu einem *R*-Wert von 0.145 verfeinern. In zwei anschließenden Differenzen-Fourier-Synthesen wurden alle H-Atome gefunden, doch zeigten in der dann vorgenommenen Verfeinerungsrechnung einige der Wasserstoffatome ungewöhnlich hohe Temperaturfaktoren. Als Ursache ist die schlechtere Beschaffenheit der Kristalle anzusehen, es ließ sich nur ein *R*-Wert von 0.081 erreichen. Die Koordinaten der triklinen Struktur sind in Tab. 4, 5 zusammengestellt.

Tab. 4. Koordinaten und Temperaturfaktoren der triklinen Struktur von 10a, Molekül (a)

xyz		$B_{ik}$		xyz		$B_{ik}$		
S	0.2777 (1) 0.9445 (1) 0.6250 (1)	0.0045 (1)	0.0013 (1) 0.0162 (2)	0.0026 (1) 0.0003 (2) 0.0164 (3)	C <sub>10</sub>	0.3935 (3) 0.1478 (5) 0.3235 (6)	0.0069 (3) 0.0059 (5) 0.0304 (9)	
N <sub>1</sub>	0.1111 (2) 0.0050 (3) 0.6356 (4)	0.0038 (2)	0.0022 (3) 0.0153 (5)	0.0009 (3) 0.0034 (5) 0.0154 (8)	C <sub>11</sub>	0.4113 (3) 0.2778 (5) 0.3432 (6)	0.0106 (4) 0.0098 (5) 0.0305 (10)	
N <sub>2</sub>	0.2168 (2) 0.0984 (3) 0.9080 (4)	0.0053 (2)	0.0003 (3) 0.0130 (5)	0.0033 (3) 0.0023 (5) 0.0180 (8)	C <sub>12</sub>	0.4947 (4) 0.3331 (4) 0.3244 (6)	0.0171 (5) 0.0071 (5) 0.0139 (7)	
C <sub>1</sub>	0.1984 (2) 0.0284 (4) 0.7437 (5)	0.0050 (3)	0.0017 (3) 0.0103 (5)	0.0036 (4) 0.0048 (6) 0.0163 (9)	C <sub>13</sub>	0.4317 (3) 0.7441 (4) 0.7207 (6)	0.0111 (4) 0.0043 (4) 0.0151 (6)	
C <sub>2</sub>	0.3921 (3) 0.9858 (4) 0.7891 (5)	0.0042 (3)	0.0008 (3) 0.0141 (6)	0.0019 (4) 0.0036 (6) 0.0157 (10)	C <sub>14</sub>	0.4526 (3) 0.8766 (4) 0.7410 (5)	0.0061 (3) 0.0026 (3) 0.0144 (6)	
C <sub>3</sub>	0.4516 (3) 0.1063 (4) 0.7941 (5)	0.0052 (3)	0.0003 (3) 0.0132 (6)	0.0008 (4) 0.0038 (6) 0.0151 (10)				
C <sub>4</sub>	0.4314 (3) 0.2353 (4) 0.8310 (6)	0.0078 (3)	-0.0003 (4) 0.0144 (6)	0.0006 (5) 0.0052 (7) 0.0225 (12)	H <sub>1</sub>	0.275 (2) 0.108 (3) 0.968 (5)	4.2 H <sub>7</sub>	
C <sub>5</sub>	0.5006 (4) 0.6695 (4) 0.1731 (6)	0.0132 (5)	-0.0048 (5) 0.0160 (7)	-0.0002 (6) 0.0052 (7) 0.0227 (13)	H <sub>2</sub>	0.060 (2) 0.052 (3) 0.675 (5)	5.7 H <sub>8</sub>	
C <sub>6</sub>	0.4162 (3) 0.7026 (5) 0.2142 (6)	0.0095 (4)	-0.0068 (5) 0.0231 (8)	0.0007 (6) 0.0060 (8) 0.0232 (13)	H <sub>3</sub>	0.091 (2) 0.969 (3) 0.517 (4)	3.1 H <sub>9</sub>	
C <sub>7</sub>	0.3940 (3) 0.8308 (4) 0.2492 (6)	0.0075 (3)	-0.0037 (4) 0.0229 (8)	0.0011 (5) 0.0045 (8) 0.0190 (12)	H <sub>4</sub>	0.378 (2) 0.254 (4) 0.907 (4)	0.4 H <sub>10</sub>	
C <sub>8</sub>	0.4638 (3) 0.5272 (4) 0.2466 (5)	0.0058 (3)	-0.0005 (4) 0.0183 (7)	0.0003 (4) 0.0036 (7) 0.0142 (10)	H <sub>5</sub>	0.362 (3) 0.861 (5)	6.8 H <sub>11</sub>	
C <sub>9</sub>	0.4636 (3) 0.0680 (4) 0.2779 (5)	0.0045 (3)	0.0031 (4) 0.0204 (7)	0.0014 (4) 0.0038 (7) 0.0147 (10)	H <sub>6</sub>	0.513 (3) 0.563 (4) 0.150 (6)	9.4 H <sub>12</sub>	
								0.368 (3) 0.623 (5) 0.199 (7)
								0.333 (4) 0.875 (5) 0.269 (7)
								0.327 (4) 0.106 (5) 0.348 (7)
								0.365 (4) 0.344 (5) 0.378 (8)
								0.513 (2) 0.415 (3) 0.337 (4)
								0.364 (4) 0.710 (5) 0.738 (7)

[C20777] tab. 4

<sup>13)</sup> H. Burzlaff, R. Böhme und M. Gomm, Acta Crystallogr., Sect. A 31, Suppl. 277 (1975).

<sup>14)</sup> H. Burzlaff und R. Böhme, Acta Crystallogr., Sect. A 31, Suppl. 18 (1975).

Tab. 5. Koordinaten und Temperaturfaktoren der triklinen Struktur von 10a, Molekül (b)

xyz		$\bar{h}_{1k}$		xyz		$\bar{h}_{1k}$				
S	0.1147 (1) 0.8023 (1) 0.9280 (1)	0.0072 (1)	0.0004 (1) 0.0081 (1)	0.0052 (1) 0.0021 (1) 0.0163 (2)	C <sub>10</sub>	0.0868 (3) 0.3286 (4) 0.5663 (5)	0.0072 (3) 0.0005 (3) 0.0089 (5)	0.0033 (4) 0.0003 (6) 0.0182 (10)		
N <sub>1</sub>	0.1153 (2) 0.0358 (3) 0.1474 (4)	0.0078 (3)	0.0007 (3) 0.0067 (4)	0.0060 (4) 0.0021 (5) 0.0244 (9)	C <sub>11</sub>	0.1814 (3) 0.3258 (4) 0.5758 (6)	0.0071 (3) 0.0017 (3) 0.0118 (6)	0.0042 (5) 0.0036 (7) 0.0246 (12)		
N <sub>2</sub>	0.0584 (2) 0.8716 (3) 0.2398 (4)	0.0068 (2)	0.0008 (2) 0.0102 (4)	0.0053 (3) 0.0020 (5) 0.0154 (8)	C <sub>12</sub>	0.2480 (3) 0.4298 (4) 0.6970 (6)	0.0056 (3) 0.0031 (3) 0.0145 (6)	0.0057 (5) 0.0074 (7) 0.0267 (12)		
C <sub>1</sub>	0.0922 (2) 0.9070 (3) 0.1290 (5)	0.0047 (3)	0.0010 (3) 0.0105 (5)	0.0021 (4) 0.0016 (5) 0.0122 (9)	C <sub>13</sub>	0.2219 (3) 0.5377 (4) 0.8154 (5)	0.0056 (3) 0.0018 (3) 0.0114 (6)	0.0032 (4) 0.0047 (6) 0.0189 (10)		
C <sub>2</sub>	0.0794 (2) 0.6360 (3) 0.9253 (4)	0.0051 (3)	0.0001 (3) 0.0077 (5)	0.0021 (4) 0.0025 (5) 0.0115 (9)	C <sub>14</sub>	0.1269 (3) 0.5383 (3) 0.8069 (5)	0.0060 (3) 0.0012 (3) 0.0083 (4)	0.0021 (4) 0.0030 (5) 0.0120 (9)		
C <sub>3</sub>	0.0253 (2) 0.4173 (3) 0.1547 (5)	0.0049 (3)	0.0010 (3) 0.0086 (5)	0.0024 (4) 0.0052 (5) 0.0149 (9)						
C <sub>4</sub>	0.1036 (3) 0.3678 (4) 0.1038 (5)	0.0059 (3)	0.0017 (3) 0.0114 (6) 0.0132 (10)	0.0034 (4) 0.0056 (6) 0.0132 (10)	H <sub>1</sub>	0.048 (2) 0.787 (3) 0.215 (4)	2.4	H <sub>7</sub>	0.268 (2) 0.607 (3) 0.401 (4)	3.9
C <sub>5</sub>	0.1935 (3) 0.4395 (4) 0.1992 (5)	0.0055 (3)	0.0024 (3) 0.0141 (6)	0.0037 (5) 0.0090 (7) 0.0244 (12)	H <sub>2</sub>	0.142 (3) 0.075 (4) 0.054 (6)	11.0	H <sub>8</sub>	0.130 (2) 0.690 (3) 0.495 (4)	2.5
C <sub>6</sub>	0.2030 (3) 0.5562 (4) 0.3405 (5)	0.0056 (3)	-0.0008 (3) 0.0136 (6)	0.0011 (5) 0.0057 (7) 0.0236 (12)	H <sub>3</sub>	0.086 (3) 0.091 (4) 0.217 (5)	6.8	H <sub>9</sub>	0.032 (2) 0.258 (3) 0.476 (4)	3.8
C <sub>7</sub>	0.1246 (3) 0.6055 (4) 0.3893 (5)	0.0062 (3)	-0.0003 (3) 0.0104 (5)	0.0019 (4) 0.0046 (6) 0.0176 (10)	H <sub>4</sub>	0.099 (3) 0.630 (3) 0.044 (4)	2.0	H <sub>10</sub>	0.209 (3) 0.243 (4) 0.498 (6)	8.1
C <sub>8</sub>	0.0352 (3) 0.5351 (3) 0.2956 (5)	0.0053 (3)	-0.0001 (3) 0.0087 (5)	0.0019 (4) 0.0039 (5) 0.0137 (9)	H <sub>5</sub>	0.096 (2) 0.282 (3) 0.996 (4)	2.5	H <sub>11</sub>	0.317 (2) 0.430 (3) 0.708 (4)	1.1
C <sub>9</sub>	0.0587 (2) 0.4360 (3) 0.6818 (5)	0.0057 (3)	0.0009 (3) 0.0067 (5)	0.0026 (4) 0.0034 (5) 0.0133 (9)	H <sub>6</sub>	0.247 (2) 0.407 (3) 0.147 (4)	0.9	H <sub>12</sub>	0.272 (2) 0.615 (3) 0.902 (4)	4.2

[C20777, Tab. 5]

## Struktur- und Molekülbeschreibung

Ein Vergleich der Gitterkonstanten zeigt eine große formale Ähnlichkeit beider Strukturen. Verdoppelt man die *a*-Gitterkonstante der monoklinen und die *b*-Gitterkonstante der triklinen Struktur, so erhält man nahezu gleichgroße und gleichgeformte Parallelepipede. Die Ursache für die Relation zwischen den *b*-Gitterkonstanten liegt in der Orientierung der Fluorengruppe.

In der monoklinen Struktur liegt sie parallel zu der von *a* und *b* aufgespannten Ebene mit der Längsausdehnung in Richtung *b*. Ihr Schwerpunkt befindet sich etwa bei  $(0 \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  (s. Abb. 1). Durch die  $2_1$ -Schraubenachse in  $(0 \ y \ \frac{1}{2})$  wird der Schwerpunkt nach  $(0 \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4})$  bewegt, so daß in *b*-Richtung Ketten von Fluorengruppen entstehen, an denen die Isothioharnstoffgruppen alternierend in  $-a$ - bzw.  $+a$ -Richtung zeigen. Die Gleitspiegelebene *c* in  $y = \frac{1}{4}$  bewegt den Schwerpunkt von  $(0 \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$  nach  $(0 \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4})$  und ändert die Orientierung für eine grobe Betrachtung nur unwesentlich. Diese Anordnung läßt sich dann nach 7.6 Å translatorisch in *a*-Richtung wiederholen.

In der triklinen Struktur besitzen die Moleküle (a) eine ähnliche Orientierung, ihr Schwerpunkt liegt in  $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{4})$ . Durch das Symmetriezentrum in  $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$  geht der Schwerpunkt in  $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{3}{4})$  über, die Moleküle fallen in der Projektion übereinander, doch zeigen die Isothioharnstoffgruppen in  $+a$ - bzw.  $-a$ -Richtung (Abb. 2). Ihre Ebene steht in etwa senkrecht auf der Fluorenebene, so daß sich aufeinanderstoßende Gruppen räumlich behindern, und dies führt zur beobachteten Verdoppelung der *a*-Gitterkonstanten. Dagegen läßt sich die Anordnung in *b*-Richtung translatorisch wiederholen, so daß  $b_{\text{triklin}} \approx \frac{1}{2} b_{\text{monoklin}}$  wird.

In dieser Verteilung entsteht bei  $(0 \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$  eine so große räumliche Lücke, daß ein zweites Molekül (b) mit Längsausdehnung der Fluorengruppe in *a*-Richtung hineinpaßt.



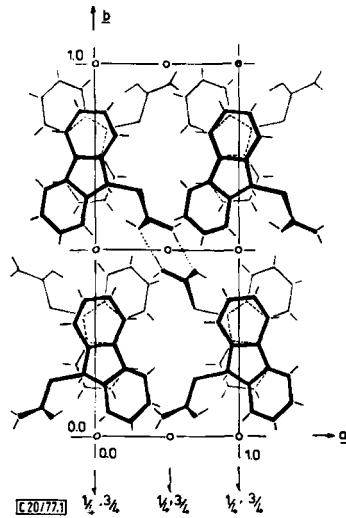


Abb. 1. Projektion der monoklinen Struktur von **10a** auf eine Ebene senkrecht zu  $c$

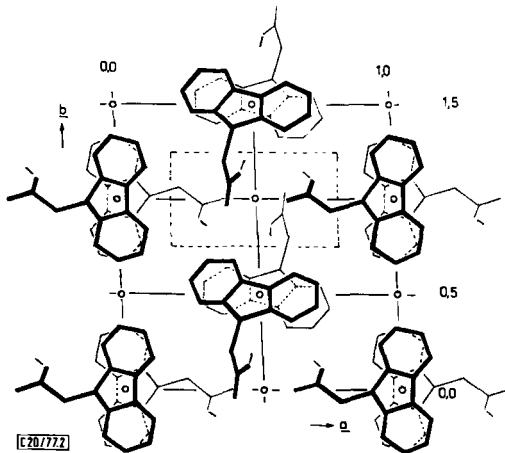


Abb. 2. Projektion der triklinen Struktur von **10a** auf eine Ebene senkrecht zu  $c$

In beiden Strukturen ist als wesentliche Ursache für die Kristallstruktur das Auftreten von Wasserstoffbrücken  $N-H \cdots N$  anzusehen. In der monoklinen Struktur sind jeweils zwei Moleküle durch diese Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Molekülpaar zusammengefaßt (s. Abb. 1 Mitte). Sie sind durch ein Symmetriezentrum symmetrisch äquivalent. Dadurch entstehen räumliche Behinderungen für die Lage des Wasserstoffatoms  $H1$ , so daß es zum eigenen Molekül hin in *cis*-Stellung gebracht wird.

In der triklinen Struktur bilden die Moleküle durch die Wasserstoffbrücken Ketten in Richtung der Gitterkonstanten  $c$ , die durch zusätzliche Wasserstoffbrücken zu einem Band verknüpft sind. Abb. 3 gibt einen Ausschnitt der Abb. 2 zum Verständnis dieses Sachverhalts wieder. Man kommt zunächst über die Wasserstoffbrücke  $N2(a) \cdots H2(b)$  vom Molekül (a) zum Molekül (b), anderer-

seits auch über die Brücke N2(b)···H3(a) vom Molekül (b) zum translationsgleichwertigen Molekül (a). Diese Kette wird über das Symmetriezentrum in der Mitte der Abbildung wiederholt, so daß zusätzliche neue Brücken von N2(b)···H2(a) entstehen. Das Molekül (a) bildet also zwei Wasserstoffbrücken über H2 und H3 aus, während das Molekül (b) nur eine Wasserstoffbrücke über H2(b) liefert. In dieser räumlichen Anordnung entsteht genug Platz, um das Wasserstoffatom H1 im (a)-Molekül aus der energetisch ungünstigen *cis*-Position in die *trans*-Lage wechseln zu lassen. Im Molekül (b) dagegen verhindern die Wasserstoffbrücken genau wie in der monoklinen Struktur den Lagenwechsel. Welchen Einfluß diese Wasserstoffbrückenbindungen haben, läßt sich daran ermesen, daß sich in der *cis*-Position die Wasserstoffatome H1 und H4 bis auf 2.07 Å nähern.

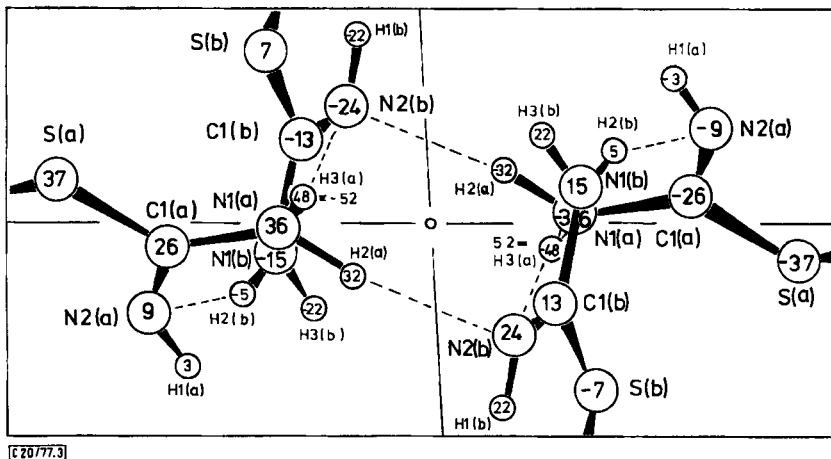


Abb. 3. Wasserstoffbrückenbindungen in der triklinen Struktur von **10a**, (a) = Molekül (a), (b) = Molekül (b), siehe Text. Die Zahlen in den Kreisen bedeuten z-Koordinaten multipliziert mit 100. Bei der Bindung N2(b)–H3(a) zeigt die Koordinatenrelation  $48 \equiv -52$  an, daß die Bindung zum translatorisch gleichwertigen Molekül erfolgt

Tab. 6 gibt eine Zusammenstellung der in dieser Struktur aufgefundenen Abstände für die Wasserstoffbrückenbindungen; sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit vergleichbaren Werten aus der Literatur<sup>15)</sup> überein. Der zu kleine Wert von 1.86 Å vergrößert sich unter Berücksichtigung der thermischen Schwingung auf 1.90 Å.

Tab. 6. Wasserstoffbrückenbindungen in **10a**

N'	Abstand (Å)	N	Abstand (Å)	H
N1	2.94	N2	2.04	H2
N1(b)	2.92	N2(a)	1.86	H2(b)
N1(a)	3.01	N2(b)	2.12	H3(a)
N1'(a)	3.09	N2(b)	2.12	H2(a)

Abb. 4 gibt Auskunft über Abstände und Winkel im Molekül. Wegen der geringeren Bestimmungsgenauigkeit wurden die Werte aus der triklinen Struktur nicht verwendet.

<sup>15)</sup> B. R. Penford und W. Lipscomb, Acta Crystallogr. **14**, 589 (1961).

Die Ebene der Fluorengruppe bildet einen Winkel von  $75^\circ$  mit der Ebene der Isothioharnstoffgruppe. Abb. 5 zeigt die Schwingungsellipsoide des Moleküls.

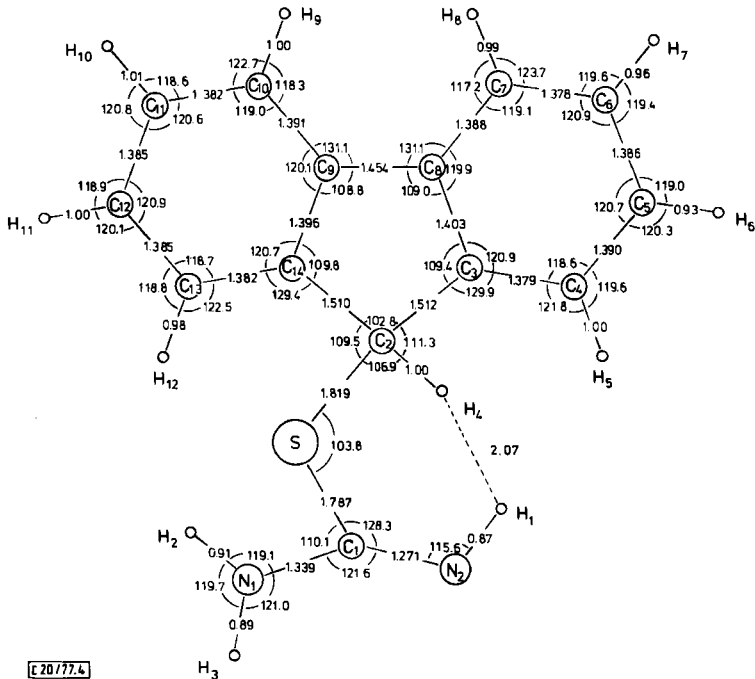


Abb. 4. Winkel und Abstände von **10a** (monoklin),  $\Delta(S-C) = 0.002 \text{ \AA}$ ,  $\Delta(C-C) = \Delta(C-N) = 0.003 \text{ \AA}$ ,  $\Delta(N-H) = \Delta(C-H) = 0.03 \text{ \AA}$ . Winkelfehler  $0.5^\circ$

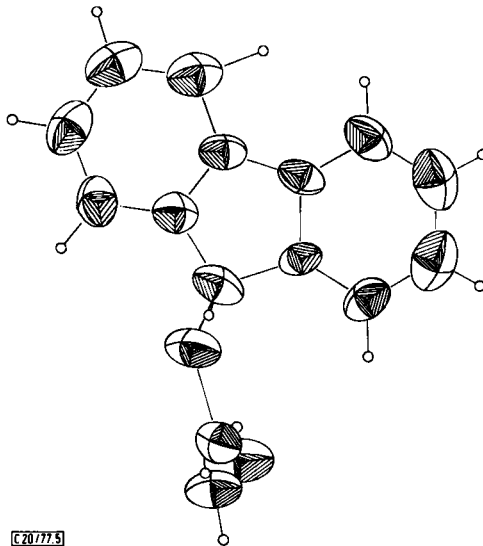


Abb. 5. Schwingungsellipsoide von **10a** (monoklin)

Für die Durchführung der kristallographischen Messungen möchten wir den Herren Dipl.-Phys. M. Gomm und Dr. G. Liehr sehr herzlich danken, außerdem sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung der Apparaturen zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrometer 257 (Perkin-Elmer). —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: T 60 bzw. A-60 A der Firma Varian ( $\delta$ -Skala, TMS intern). —  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: CFT-20 bzw. XL-100 der Firma Varian ( $\delta$ -Skala, TMS intern). — Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch 350 (Leitz), unkorrigiert.

*S*-(9-Fluorenyl)thiuronium-bromid (**7a**): Die Lösung von 4.9 g (20 mmol) **5** und 1.5 g (20 mmol) Thioharnstoff in 50 ml Ethanol wird 2 h unter Rückfluß gekocht und dann i. Vak. eingedampft. Aus Ethanol/Ether 5.0 g (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 229°C. — IR (KBr): 3180 (NH), 3060 (breit, NH), 1638 ( $\text{NH}_2$ ), 1438, 735  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 6.68 (s, 1H), 7.30–8.13 (m, 8H), 9.79 (d, 2NH<sub>2</sub>).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{S}$  (321.3) Ber. C 52.34 H 4.07 N 8.72 S 9.98  
Gef. C 52.54 H 3.97 N 8.82 S 9.78

*S*-(9-Fluorenyl)-*N*-methylthiuronium-bromid (**7b**): Die Lösung von 4.9 g (20 mmol) **5** und 1.8 g (20 mmol) *N*-Methylthioharnstoff in 50 ml Acetonitril wird 2 h unter Rückfluß gekocht, dann i. Vak. auf  $\frac{1}{3}$  Gesamtvolumen eingengt und der Niederschlag nach 1 h bei 0°C aus Acetonitril umkristallisiert. 6.10 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 210–212°C (Zers.). — IR (KBr): 3280 (breit, NH), 3040, 1640 ( $\text{NH}_2$ ), 1593, 1314, 730  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 3.09 und 3.16 (2s, CH<sub>3</sub>), 6.66 (s, 1H), 7.23–8.03 (m, 8H), 9.76 (br. s, NH<sub>2</sub>), 10.30 und 10.37 (2br. s, NH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{S}$  (335.3) Ber. C 53.73 H 4.51 N 8.36 S 9.56  
Gef. C 53.48 H 4.21 N 8.48 S 9.95

*S*-(9-Fluorenyl)-*N,N'*-dimethylthiuronium-bromid (**7c**): 4.9 g (20 mmol) **5** und 2.08 g (20 mmol) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff werden 12 h bei Raumtemp. in 50 ml Chloroform gerührt. Die Lösung wird auf  $\frac{1}{4}$  Gesamtvolumen eingengt und der Niederschlag aus Chloroform umkristallisiert. 6.9 g (98%) farblose Kristalle vom Schmp. 116°C. — IR (KBr): 3120 (NH), 1618 (NH), 1030, 739 und 730  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 2.96 (br. s, CH<sub>3</sub>), 3.13 (br. s, CH<sub>3</sub>), 6.55 (s, 1H), 7.25–8.08 (m, 8H), 9.83 (br. s, 2NH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{S}$  (349.3) Ber. C 55.01 H 4.91 N 8.02 S 9.18  
Gef. C 54.94 H 4.93 N 8.02 S 8.96

2-(9-Fluorenylthio)-1-methylimidazolium-bromid (**7d**): 4.9 g (20 mmol) **5** und 2.3 g (20 mmol) 1-Methyl-2-imidazolidinthion werden in 100 ml Ethanol 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach analoger Aufarbeitung wie bei **7a** 4.26 g (59%) farblose Kristalle vom Schmp. 185°C (Zers.). — IR (KBr): 3058, 2942 (CN), 1582 (NCN), 1527, 1448, 734  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 3.05 (s, CH<sub>3</sub>), 4.12 (s, 2CH<sub>2</sub>), 6.63 (s, 1H), 7.28–8.22 (m, 8H), 10.82 (br. s, NH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{S}$  (361.3) Ber. C 56.51 H 4.74 N 7.75 S 8.78  
Gef. C 56.42 H 4.75 N 7.58 S 9.10

*S*-(9-Fluorenyl)-*N,N,N',N'*-tetramethylthiuronium-bromid (**7e**): 4.9 g (20 mmol) **5** und 2.6 g (20 mmol) Tetramethylthioharnstoff werden in 100 ml Ethanol 2 h unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie bei **7a** liefert 5.4 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 193°C (Zers.). — IR (KBr): 1608 (NCN), 1445, 1255, 748  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 3.32 (s, 4CH<sub>3</sub>), 5.62 (s, 1H), 7.48–8.12 (m, 8H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{S}$  (377.4) Ber. C 57.29 H 5.60 N 7.42 S 8.49  
Gef. C 57.42 H 5.87 N 7.37 S 8.76

2-(9-Fluorenylthio)-1,3-dimethylimidazolium-nitrat (**7f**): 4.9 g (20 mmol) **5**, 2.6 g (20 mmol) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion und 3.4 g (20 mmol) Silbernitrat werden unter Lichtschutz in 100 ml Methanol 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird filtriert, i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus frisch destilliertem Acetonitril umkristallisiert. 3.0 g (42%) farblose Kristalle vom Schmp. 117–119 °C (Zers.). – IR (KBr): 2945, 1605 (NCN), 1358 (NO), 752 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.07 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 3.95 (s, 2 CH<sub>2</sub>), 5.62 (s, 1 H), 7.25–7.95 (m, 8 H).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (357.4) Ber. C 60.49 H 5.36 N 11.76 S 8.97  
Gef. C 60.11 H 5.27 N 11.83 S 8.88

2-(9-Fluorenylthio)-1,3-dimethyl-1H-benzimidazolium-nitrat (**7g**): 2.45 g (10 mmol) **5**, 1.78 g (10 mmol) 2,3-Dihydro-1,3-dimethyl-1H-benzimidazol-2-thion (**6g**) und 1.7 g (10 mmol) Silbernitrat werden unter Lichtschutz in 100 ml Methanol 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird i. Vak. eingedampft. Das verbleibende Öl kristallisiert auf Etherzusatz bei 0 °C. 1.18 g (29%) farblose Kristalle (aus Ethanol/Ether) vom Schmp. 127 °C. – IR (KBr): 3030, 1482, 1360 (NO), 733 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.92 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 5.83 (s, 1 H), 7.15–8.00 (m, 12 H).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (405.5) Ber. C 65.17 H 4.72 N 10.36 S 7.91  
Gef. C 65.29 H 4.78 N 10.44 S 7.90

9,9'-Bifluorenyliden (**8**): 3.77 g (10 mmol) **7e** in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden tropfenweise unter Rühren mit 1.0 g (10 mmol) wasserfreiem Triethylamin in 10 ml Methylenchlorid versetzt. Nach 1 h dampft man i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. 1.6 g (93%) rote Nadeln vom Schmp. 189–190 °C (Lit.<sup>16)</sup> 187–188 °C). – IR (KBr): 3045, 1442, 769, 715 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.73–7.66 (m, 12 H), 8.03–8.46 (m, 4 H).

Der gleichzeitig entstehende Thioharnstoff **6e** läßt sich im Rückstand vor dem Umkristallisieren <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen.

Die analoge Reaktionsfolge bei der Deprotonierung von **7f** und **g** wurde nur <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt.

Dispiro[fluoren-9,2'-thiiran-3',9''-fluoren] (**9**): 4.05 g (10 mmol) **7g** werden in 50 ml frisch destilliertem Acetonitril unter Erwärmen auf ca. 40 °C gelöst. In die noch warme Lösung läßt man unter Rühren 1.0 g (10 mmol) wasserfreies Triethylamin in 20 ml Acetonitril tropfen. Nach 1 h wird der gelblich-rote Niederschlag aus Benzol umkristallisiert. 0.15 g (10%) farblose Kristalle vom Schmp. 161–162 °C (Lit.<sup>17</sup>) 162–163 °C). – IR (KBr): 3050, 1445, 792, 740, 728 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>): δ = 7.03–7.86 (m).

C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>S (360.5) Ber. C 86.63 H 4.47 S 8.89 Gef. C 85.94 H 4.53 S 8.64

2-(9-Fluorenyl)isothioharnstoff (**10a**): Zu einer Lösung von 3.21 g (10 mmol) **7a** in 300 ml Wasser tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 0.84 g (10 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 5 ml Wasser, filtriert nach 1 h und kristallisiert aus Methylenchlorid um. 1.88 g (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 130 °C. – IR (KBr): 3440 (NH), 3340 (NH), 3055, 1623 (NH<sub>2</sub>), 1569, 1329, 1173, 722 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 6.57 (br. s, 4 H), 7.12–8.06 (m, 8 H).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S (240.3) Ber. C 69.97 H 5.03 N 11.66 S 13.34  
Gef. C 69.74 H 4.99 N 11.62 S 13.38

S-(9-Fluorenyl)-N-methylisothioharnstoff (**10b**): Aus 3.55 g (10 mmol) **7b** erhält man analog zu **10a** 2.20 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 112 °C (aus Ethanol/Wasser 1:1). – IR (KBr): 3345 (NH), 3180 (breit, NH), 2970, 1590, 1288, 1130, 734 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.86 (s, CH<sub>3</sub>), 6.25 (br. s, 3 H), 7.16–8.00 (m, 8 H).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S (254.4) Ber. C 70.83 H 5.55 N 11.01 S 12.61  
Gef. C 70.83 H 5.53 N 11.29 S 12.53

<sup>16)</sup> C. Graebe und B. v. Muntz, Liebigs Ann. Chem. **290**, 241 (1896).

<sup>17)</sup> N. Latif, I. Fathy, N. Mishriky und B. Haggag, Can. J. Chem. **44**, 629 (1966).

*S*-(9-Fluorenyl)-*N,N'*-dimethylisothioharnstoff (**10c**): Zu einer Lösung von 3.49 g (10 mmol) **7c** in 300 ml Wasser tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 0.84 g (10 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 5 ml Wasser und extrahiert mit insgesamt 200 ml CCl<sub>4</sub>. Der Rückstand der organischen Phase wird aus Petrolether umkristallisiert. 1.50 g (56%) farblose Nadeln vom Schmp. 119°C. — IR (KBr): 3200 (NH), 1595, 1510, 1440, 1398, 1255, 1159, 1012, 730 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO): δ = 2.93 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 6.07 (br. s, 2H), 7.23–8.10 (m, 8H).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S (268.4) Ber. C 71.60 H 6.01 N 10.43 S 11.95

Gef. C 71.64 H 6.14 N 10.44 S 12.01

2-(9-Fluorenylthio)-1-methyl-2-imidazolín (**10d**): Zu einer Lösung von 3.6 g (10 mmol) **7d** in 50 ml Wasser tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 0.4 g (10 mmol) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser, extrahiert mehrmals mit Ether, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dampft i. Vak. ein und entfernt Reste des Lösungsmittels mit der Ölpumpe. 2.27 g (81%) eines viskosen, rötlich-gelben Öls. — IR (Film): 3042, 2920, 1708, 1442, 735 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.67 (s, CH<sub>3</sub>), 3.53 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 6.12 (s, 1H), 6.98–7.87 (m, 8H).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S (280.4) Ber. C 72.82 H 5.75 N 9.99 S 11.43

Gef. C 71.67 H 5.84 N 9.82 S 10.88

*N*-(9-Fluorenyliden)anilin-*N*-oxid (**11**): 0.25 g (1.0 mmol) **10b** und 0.11 g (1.0 mmol) Nitrosobenzol werden in 10 ml Acetonitril 12 h bei Raumtemp. gerührt und i. Vak. auf  $\frac{1}{3}$  Gesamtvolumen eingedampft. Der Niederschlag wird aus Ethanol umkristallisiert. 0.21 g (77%) gelbe Nadeln vom Schmp. 195°C (Lit.<sup>9)</sup> 192–193°C). — IR (KBr): 3050, 1540, 1448, 1255, 952, 768, 725 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 5.82 (d, 1H), 6.78–8.10 (m, 12H).

#### Röntgenstrukturanalyse von **10a**

Die Kristalle wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg/Lahn hergestellt. Für die monokline Modifikation wurden die Integralintensitäten auf dem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Y 290 (Hilger & Watts) gemessen. Die 8995 Meßwerte lieferten nach Mittelung einen Satz von 2109 unabhängigen *F*-Werten. Die Integralintensitäten für die triklinische Modifikation wurden auf einem Diffraktometer PW 1100 (Philips) gemessen. Aus den 6532 Meßwerten erhielt man durch Mitteln für zentrosymmetrische Reflexe 3265 unabhängige *F*-Werte. Von diesen wurden die 2196 Reflexe bis  $\vartheta = 20^\circ$  für die abschließenden Verfeinerungsrechnungen verwendet. Alle Rechnungen wurden auf der Anlage PDP 11/45 am Lehrstuhl für Kristallographie des Instituts für Angewandte Physik der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Meßwerte stehen auf Anfrage zur Verfügung.

[20/77]