

Thiocarbonyl-Ylide des 1,3-Diazacyclopentadiens und des Cyclopentadiens

Peter Gronski und Klaus Hartke*

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

Eingegangen am 23. März 1977

Die Thioharnstoffe **10** reagieren mit 4,5-Dicyan-2-diazo-2*H*-imidazol (**11**) unter Stickstoff-Eliminierung zu den Isothiuronium-*S*-4,5-dicyano-2-imidazoliden **8**. Bei 0°C läßt sich die labile Reaktionszwischenstufe in Form der Isothiuronium-*S*-azo(4,5-dicyano-2-imidazolid) **12** abfangen. In analoger Weise setzen sich die Thioharnstoffe **10** mit den Phenylodonium-tricyanocyclopentadieniden **17** und **19** zu den Isothiuronium-*S*-tricyanocyclopentadieniden **18** und **20** um. Auf Grund der spektroskopischen Daten sind die thermisch sehr stabilen Thiocarbonyl-Ylide **8**, **18** und **20** als Betaine zu formulieren.

Thiocarbonyl Ylides of 1,3-Diazacyclopentadiene and of Cyclopentadiene

The reaction of the thioureas **10** with 4,5-dicyano-2-diazo-2*H*-imidazole (**11**) leads to elimination of nitrogen with formation of the isothiuronium *S*-4,5-dicyano-2-imidazolides **8**. At 0°C the isothiuronium *S*-azo(4,5-dicyano-2-imidazolides) **12** can be isolated as labile intermediates. In a similar way the thioureas **10** combine with the phenylodonium tricyanocyclopentadienides **17** and **19** to give the isothiuronium *S*-tricyanocyclopentadienides **18** and **20**, respectively. The spectroscopic data indicate that the thermally very stable thiocarbonyl ylides **8**, **18**, and **20** should be correctly formulated as betaines.

In Anlehnung an eine grundlegende Arbeit von Huisgen¹⁾ werden Verbindungen mit dem Strukturelement **1** als Thiocarbonyl-Ylide bezeichnet. Sie treten in der Regel nur als unbeständige, nicht isolierbare Zwischenstufen auf²⁾. Erst wenn durch geeignete Nachbargruppen der Elektronendichteunterschied am α - und α' -Kohlenstoffatom entscheidend verringert wird, gelangt man zu stabilen Vertretern. Daß in solchen push-pull-Thiocarbonyl-Yliden mit ausgeprägtem Betaincharakter keine Thiiranbildung zu erwarten ist, wurde kürzlich auch von Arduengo und Burgess³⁾ theoretisch begründet. Die mit den Thiocarbonyl-Yliden formal vergleichbaren Substanzen wie **2** – **5** verdanken ihre Stabilität u. a. dem Auftreten von Partialladungen gleichen Vorzeichens an den Nachbaratomen X und Y⁴⁾, wie dies in **6** zum Ausdruck kommt.

Wir haben kürzlich über die nur als Zwischenstufe nachweisbaren Thiocarbonyl-Ylide des Fluorens **7** berichtet⁵⁾ und beschreiben nachstehend die leicht isolierbaren und

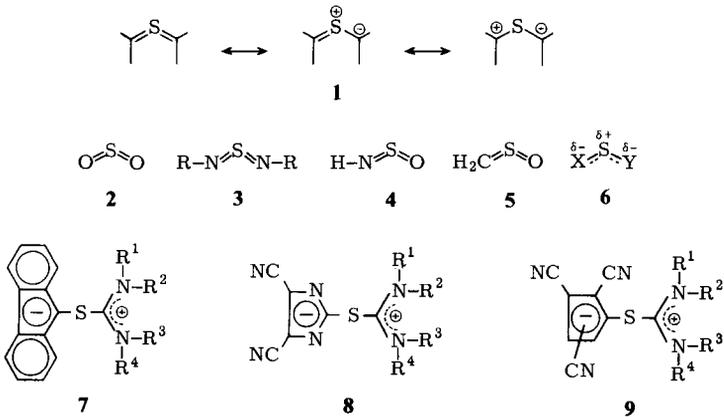
¹⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963).

²⁾ R. M. Kellogg, *Tetrahedron* **32**, 2165 (1976).

³⁾ A. J. Arduengo und E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5021 (1976).

⁴⁾ Für einen elektronenspektroskopischen Vergleich s. E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus und B. Solouki, *Angew. Chem.* **88**, 380 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 383 (1976).

⁵⁾ P. Gronski, K. Hartke, H. Burzlaff, R. Böhme und A. Shaukat, *Chem. Ber.* **110**, 3689 (1977).



thermisch sehr stabilen Thiocarbonyl-Ylide des 1,3-Diazacyclopentadiens **8** und des Cyclopentadiens **9**⁶⁾.

Thiocarbonyl-Ylide des 1,3-Diazacyclopentadiens

Die hohe Reaktivität der Fluoren-thiocarbonyl-Ylide **7** geht vermutlich auf eine zu geringe Elektronendelokalisierung im Fluorenteil und damit auf eine zu große Ladungsdichte an C-9 des Fluorens zurück. Wir haben daher nach Fünfringsystemen gesucht, die eine negative Ladung wirksamer stabilisieren können. In dieser Absicht setzten wir zunächst 4-Diazo-3,5-dimethylpyrazol^{7,8)} mit Thioharnstoffen um. Tetramethylthioharnstoff reagierte zwar bei 50°C in wasserfreiem Acetonitril unter N₂-Entwicklung, jedoch ließen sich nur Tetramethylharnstoff, 3,5-Dimethylpyrazol und unverbrauchter Thioharnstoff isolieren. Mehr Erfolg hatten wir mit 4,5-Dicyan-2-diazo-2H-imidazol (**11**), das erstmals von Webster⁹⁾ dargestellt und zur Synthese von Halogen-Yliden verwendet worden war¹⁰⁾. **11** setzt sich bei 20–60°C innerhalb einiger Stunden mit den Thioharnstoffen **10** vollständig um und ermöglicht die Isolierung der thermisch sehr stabilen Thiocarbonyl-Ylide **8**. Dabei werden die Azoverbindungen **12** als Zwischenstufen durchlaufen, die sich von den reaktiveren offenkettigen Thioharnstoffen in hoher Ausbeute isolieren und analytisch eindeutig charakterisieren lassen, wenn man bei 0°C arbeitet.

Die Thiocarbonyl-Ylide **8** müssen von ihren Elektronenspektren her (vgl. exp. Teil) farblose Substanzen sein. Sie fallen jedoch in Form rötlicher Kristalle an, die in einigen Fällen auch nach häufigem Umkristallisieren – chromatographische Methoden versagen wegen der hohen Polarität – nicht von Spuren farbiger Nebenprodukte (eventuell Azofarbstoffe) befreit werden konnten. Ihr Anteil ist allerdings so gering, daß die Roh-

⁶⁾ Kurzmitteilung: P. Gronski und K. Hartke, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4139.

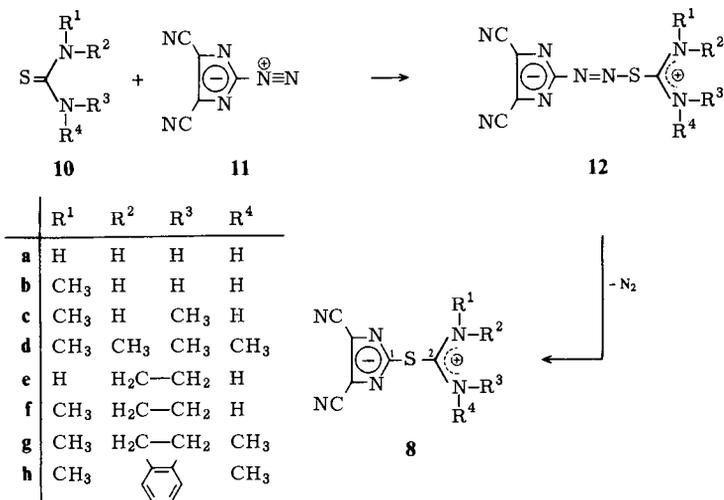
⁷⁾ Darstellung: H. P. Patel und J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4589.

⁸⁾ Für Reaktionen vgl. G. Fukata, Y. Kawazoe und T. Taguchi, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1199, sowie *Yakugaku Zasshi* **94**, 23, 31, 36 (1974) [*Chem. Abstr.* **80**, 108437p, 108435m, 108434k (1974)].

⁹⁾ Du Pont de Nemours (Erf. O. W. Webster), US-Pat. 3770764 (6. Nov. 1973) [*Chem. Abstr.* **80**, 47996w (1974)].

¹⁰⁾ W. A. Sheppard und O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2695 (1973).

produkte bereits analysenrein anfallen und auch im NMR-Spektrum keine Verunreinigungen erkennen lassen.



Aussagen zur Ladungsverteilung in den Thiocarbonyl-Ylide **8** kann man den verschiedenen spektroskopischen Daten entnehmen. So zeigt ein Vergleich des CH₃-Signals in den ¹H-NMR-Spektren ([D₆]DMSO) von Tetramethylthioharnstoff (**10d**) ($\delta = 3.00$), dem Thiocarbonyl-Ylid **8d** ($\delta = 3.14$) und einem echten Isothiuroniumsalz wie *S*-(9-Fluorenyl)-*N,N,N',N'*-tetramethylisothiuroniumbromid⁵⁾ ($\delta = 3.21$), daß die chemische Verschiebung der CH₃-Gruppen in **8d** der eines Isothiuroniumsalzes weitgehend entspricht. Dies wird noch deutlicher, wenn man das Imidazolidinthon **10g** [$\delta = 2.96$ (CH₃) und 3.46 (CH₂)] dem Thiocarbonyl-Ylid **8g** [3.04 (CH₃) und 3.90 (CH₂)] und dem Isothiuroniumsalz *S*-(9-Fluorenyl)-*N,N'*-dimethyl-2-imidazolidinthonium-nitrat⁵⁾ [3.09 (CH₃) und 3.96 (CH₂)] gegenüberstellt.

Auch die IR-Spektren sprechen eindeutig für eine Isothiuronium-Struktur im kationischen Teil der Thiocarbonyl-Ylide **8**. Um dies zu verdeutlichen, sind in der Abb. verschiedene charakteristische Banden von **8** den entsprechenden Thioharnstoffen (TH) und Methylisothiuroniumsalzen (MTS) gegenübergestellt worden. Die Bandenzuordnung erfolgte nach *Jensen* und *Nielsen*¹¹⁾. Wenn eine exakte Zuordnung zweifelhaft erschien, wurden alle in Frage kommenden Banden ohne nähere Kennzeichnung mit aufgeführt. Beim Übergang vom Thioharnstoff zum Isothiuroniumsalz erfahren vor allem die A-Bande (entspricht Amid-II-Bande) und die B-Bande ($\nu_{as}NCN$ gekoppelt mit ν_{CS} und δ_{NH_2}) eine deutliche Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Wie die Abb. zeigt, trifft diese Beobachtung in gleichem Maße für die Thiocarbonyl-Ylide **8** zu.

Schwieriger erscheint eine qualitative Interpretation der in Tab. 1 zusammengefaßten ¹³C-NMR-Daten über die chemische Verschiebung der beiden zum Schwefel α -ständigen C-Atome 1 und 2, denn sie hängt nicht nur von der Ladung, sondern auch von der Bindungsordnung des betreffenden C-Atoms ab. Die beobachtete Variation an C-1 (d. h.

¹¹⁾ K. A. *Jensen* und P. H. *Nielsen*, *Acta Chem. Scand.* **20**, 597 (1966).

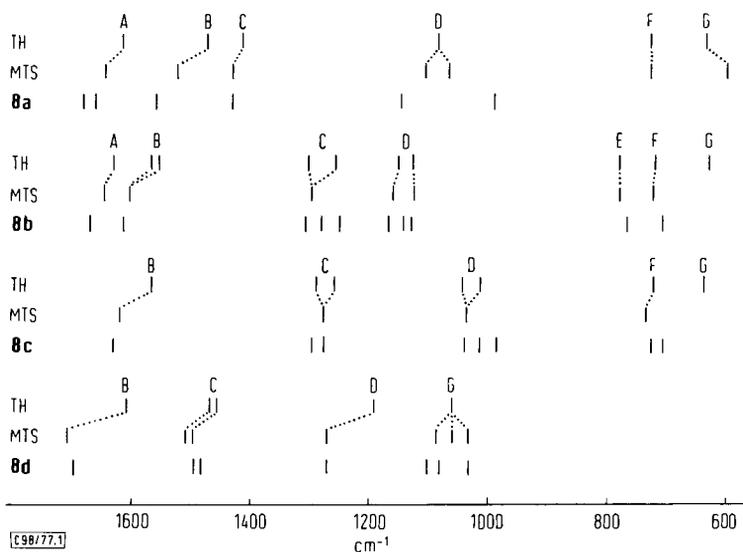
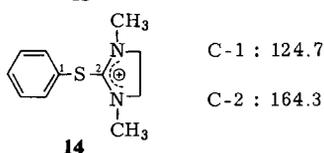
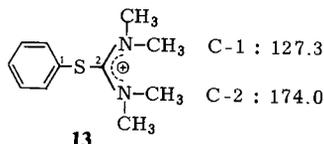


Abb.: IR-Spektroskopischer Vergleich charakteristischer Banden von Thioharnstoffen, Methylisothiuroniumsalzen und **8** (TH = zugehöriger Thioharnstoff, MTS = zugehöriges Methylisothiuroniumsalz)

im anionischen Teil) ist mit 5.1 ppm relativ gering. Entsprechendes gilt für das C-2 (d. h. für den kationischen Teil) mit 8.9 ppm, wenn man von **8h** absieht, das wegen seines Benzimidazolium-Systems ohnehin aus der Systematik herausfällt. Interessanterweise zeigen die zum Vergleich herangezogenen *S*-Phenylisothiuroniumsalze **13** und **14** (vermessen in CDCl_3)¹²⁾ praktisch dieselben chemischen Verschiebungen für C-2 wie die entsprechenden Thiocarbonyl-Ylide **8d** und **g**. Selbst die diamagnetische Verschiebung von C-1 beim Übergang von **13** nach **14** findet sich auch im Vergleich von **8d** mit **8g**. Damit sprechen auch die ¹³C-Verschiebungen für eine betainartige Struktur von **8**.

Tab. 1. ¹³C-NMR- δ -Werte ($[\text{D}_6]$ DMSO) von **8**

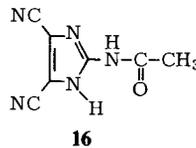
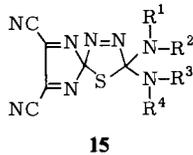
	C-1	C-2		C-1	C-2
a	142.2	168.3	e	140.2	168.0
b	141.8	165.3	f	139.5	167.2
c	140.9	165.2	g	141.8	163.3
d	144.6	172.2	h	144.0	146.3



Das bei der Umsetzung der Thioharnstoffe **10** mit 4,5-Dicyan-2-diazo-2*H*-imidazol (**11**) gebildete Zwischenprodukt kann entweder als „Kupplungsprodukt“, d. h. als Azoverbindung **12**, oder als 1,3-dipolares Additionsprodukt, d. h. als Spiroverbindung **15**, for-

¹²⁾ R. J. Pugmire und D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc. **90**, 697 (1968).

muliert werden. Spektroskopische Untersuchungen an gelöstem **12** (z. B. ^{13}C - oder ^1H -Messungen) lassen sich wegen spontaner Zersetzung nicht durchführen. In den Massenspektren fehlt selbst bei Aufnahmen auf der Basis der Felddesorption das Signal des Molekül-Ions M^+ . Diesem am nächsten kommt das Ion der Thiocarbonyl-Ylide **8** mit $\text{M}^+ - 28$. Außerdem stimmt das Fragmentierungsmuster im wesentlichen mit dem von **8** überein. Die IR-Spektren der Zwischenprodukte mit ihren charakteristischen A- und B-Banden sprechen jedoch eindeutig für ein Isothiuroniumsalz und damit für die Azostruktur **12**.



Gelegentlich beobachteten wir in den ^1H -NMR-Spektren der Rohprodukte von **8** ein sehr schwaches Signal bei $\delta = 2.13$. Dies geht auf das 2-Acetylamino-4,5-imidazolidicarbonitril (**16**) zurück, das durch Reaktion von **11** mit dem Lösungsmittel – vermutlich über ein Nitriliumsalz mit anschließender Hydrolyse – gebildet wird. Bei Zersetzung von **11** in Acetonitril ohne Zusatz von Thioharnstoff entsteht es in größerer Ausbeute.

Thiocarbonyl-Ylide des Cyclopentadiens

Die bisherigen Erfahrungen lehren, daß stabile Thiocarbonyl-Ylide des Cyclopentadiens nur dann zu erwarten sind, wenn die negative Ladung im 5-Ring noch zusätzlich durch elektronegative Substituenten wie Cyangruppen stabilisiert wird. Aus diesem Grunde haben wir die erstmals von *Friedrich* und *Amann*^{13,14)} erwähnten Phenyliodonium-tricyanocyclopentadienide **17** und **18** mit den Thioharnstoffen **10** umgesetzt und mit unterschiedlichem Erfolg die gewünschten Thiocarbonyl-Ylide **18** und **20** erhalten. Je polarer das Solvens wegen der Löslichkeitseigenschaften des Thioharnstoffes gewählt werden mußte, um so höher lag die Reaktionstemperatur und um so geringer waren die Ausbeuten.

Die so erhaltenen Thiocarbonyl-Ylide **18** und **20** zeichnen sich durch eine ähnliche thermische Stabilität aus wie die Thiocarbonyl-Ylide **8**. Von ihren spektroskopischen Daten her müssen sie ebenfalls als typische Betaine formuliert werden. So zeigen beispielsweise die *N*-Methylgruppen von **20b** ($\delta = 3.13$) und die NCH_3 - sowie NCH_2 -Gruppen von **20d** ($\delta = 3.05$ und 3.90) im ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) chemische Verschiebungen, wie sie für Isothiuroniumsalze charakteristisch sind. Entsprechendes läßt sich aus den IR-Spektren ableiten mit den A- und B-Banden in charakteristischer Lage bei hohen Frequenzen.

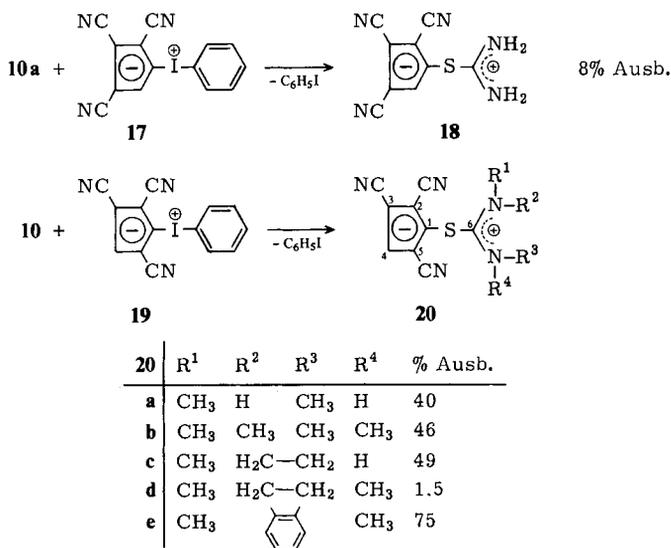
Einige wichtige ^{13}C -NMR-Daten der Thiocarbonyl-Ylide **18** sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die chemische Verschiebung von C-6 im Isothiuroniumteil entspricht innerhalb einer Bandbreite von 2 Hz derjenigen der strukturanalogen Thiocarbonyl-Ylide **8**. Die Zuordnung der Signale von C-1 und C-2 wurde über die Kopplung mit 4-H getroffen, denn in

¹³⁾ K. *Friedrich* und W. *Amann*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3689.

¹⁴⁾ Wir danken Herrn Doz. Dr. K. *Friedrich* für die Zusendung einer genauen Herstellungsvorschrift aus Kalium-tricyanocyclopentadienid¹⁵⁾ und Phenyliodosodacetat vor einer Veröffentlichung der experimentellen Details.

¹⁵⁾ O. W. *Webster*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3046 (1966).

aromatischen Systemen ist die Kopplungskonstante zum *meta*-ständigen H ($^3J_{\text{CH}}$) stets am größten¹⁶⁾. Zwischen C-1 und C-2 ließ sich durch einen Vergleich mit der chemischen Verschiebung von C-1 in **8** differenzieren.



Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten ([D₆]DMSO) von **20**

	δ C-1	δ C-6	J _{C1,4H} [Hz]	J _{C2,4H} [Hz]	J _{C3,4H} /J _{C5,4H} [Hz]
20a	103.7	166.5	9.60	8.20	3.49/3.44
20b	112.5	174.2	9.23	7.58	3.79/3.33
20c	103.5	168.4			
20e	109.9	146.9			

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, dem Drägerwerk AG, Lübeck, für eine großzügige Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Geräte vgl. Lit.⁵⁾

Isothiuronium-S-4,5-dicyan-2-imidazolid (**8a**): 0.72 g (5 mmol) 4,5-Dicyan-2-diazo-2H-imidazol (**11**)⁹⁾ und 0.38 g (5 mmol) Thioharnstoff werden in 10 ml Acetonitril bei Raumtemp. solange gerührt, bis sich ein anfangs gelblicher Niederschlag vollständig unter N₂-Entwicklung aufgelöst hat. Man erwärmt ca. 5 min auf 60 °C, engt i. Vak. auf $\frac{1}{4}$ Gesamtvolumen ein und saugt ab. 0.44 g (46%) feine, rötliche Kristalle vom Schmp. > 350 °C. — IR (KBr): 3347 (breit, NH), 3228 (breit, NH), 2970 (breit), 2230 (CN), 2222 (CN), 1676, 1655, 1558, 1422, 1382, 1295, 1143, 988, 799, 697, 647 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 9.10 (s, breit, 2NH₂).

C₆H₄N₆S (192.2) Ber. C 37.05 H 2.10 N 43.72 S 16.68

Gef. C 37.51 H 2.04 N 43.82 S 16.25

¹⁶⁾ G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 100, Wiley-Interscience, New York 1972.

N-Methylisothiuronium-*S*-4,5-dicyan-2-imidazolid (**8b**): 0.72 g (5 mmol) **11**⁹⁾ und 0.45 g (5 mmol) *N*-Methylthioharnstoff werden in 10 ml Acetonitril unter Rühren solange schwach erwärmt, bis sich eine Gasentwicklung deutlich bemerkbar macht. Nach deren Beendigung erhitzt man noch ca. 5 min auf 60 °C, engt i. Vak. auf $\frac{1}{4}$ Gesamtvolumen ein und saugt ab. 0.50 g (49%) feine, rötliche Kristalle vom Schmp. 213 °C. – IR (KBr): 3280 (breit, NH), 3195 (breit, NH), 2800, 2232 (CN), 2225 (CN), 1665, 1612 (B-Bande), 1495, 1379, 1250, 1143, 988 (D-Bande), 767, 707, 670 (breit) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.93 (s, breit, CH₃), 9.21 (s, breit, NH₂), 9.38 (s, breit, NH).

C₇H₆N₆S (206.2) Ber. C 40.77 H 2.93 N 40.74 S 15.55
Gef. C 40.90 H 2.86 N 41.07 S 15.25

N,N'-Dimethylisothiuronium-*S*-4,5-dicyan-2-imidazolid (**8c**): 1.44 g (10 mmol) **11**⁹⁾ und 1.04 g (10 mmol) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff werden wie bei **8a** umgesetzt. 0.80 g (36%) feine rötliche Kristalle vom Schmp. > 350 °C. – IR (KBr): 3270 (NH), 3255 (NH), 2930, 2820, 2230 (CN), 1628 (B-Bande), 1545, 1398, 1291, 1131, 1036, 1011, 804, 705, 669 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.98 (s, breit, 2CH₃), 9.08 (s, breit, 2NH).

C₈H₈N₆S (220.3) Ber. C 43.63 H 3.66 N 38.16 S 14.56
Gef. C 43.64 H 3.66 N 38.32 S 14.84

N,N,N',N'-Tetramethylisothiuronium-*S*-4,5-dicyan-2-imidazolid (**8d**): 0.72 g (5 mmol) **11**⁹⁾ werden mit 0.66 g (5 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylthioharnstoff wie bei **8a** umgesetzt. 0.59 g (48%) schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 210–212 °C (aus Acetonitril). – IR (KBr): 3025, 2975, 2935, 2220 (CN), 2210 (CN), 1598 (B-Bande), 1502, 1449, 1395 (C-Bande), 1250, 1200, 1170 (D-Bande), 1108, 1061, 1055, 980, 869, 711, 699, 650 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.14 (s, 4CH₃).

C₁₀H₁₂N₆S (248.3) Ber. C 48.37 H 4.87 N 33.84 S 12.91
Gef. C 48.43 H 4.82 N 34.70 S 12.73

2-Imidazolidinthionium-*S*-4,5-dicyan-2-imidazolid (**8e**): 0.72 g (5 mmol) **11**⁹⁾ und 0.51 g (5 mmol) 2-Imidazolidinthion werden in 10 ml Acetonitril unter Rühren solange erwärmt, bis eine stürmische Gasentwicklung eintritt. Nach 20 min engt man i. Vak. auf $\frac{1}{4}$ Gesamtvolumen ein und saugt ab. 0.70 g (57%) rosafarbene Kristalle vom Schmp. 251 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 3340 (NH), 3045, 2880, 2215 (CN), 1567, 1534, 1365, 1275, 1210, 1140, 1027, 985, 906, 738 (breit), 645 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.89 (s, 2CH₂), 9.78 (s, breit, 2NH).

C₈H₆N₆S (218.2) Ber. C 44.03 H 2.77 N 38.51 S 14.69
Gef. C 43.85 H 2.75 N 38.73 S 14.43

1-Methyl-2-imidazolidinthionium-*S*-4,5-dicyan-2-imidazolid (**8f**): 1.44 g (10 mol) **11**⁹⁾ und 1.16 g (10 mmol) 1-Methyl-2-imidazolidinthion werden in 10 ml Acetonitril bis zur beendeten Gasentwicklung bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wie bei **8a** 1.1 g (47%) schwach braungelbe Kristalle vom Schmp. 258 °C (aus Acetonitril). – IR (KBr): 3122 (breit, NH), 3020, 2950, 2225 (CN), 1583 (B-Bande), 1520, 1382, 1285, 1252, 1114 (breit), 712 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.05 (s, CH₃), 3.83 (AA'BB'-System, 2CH₂), 9.20 (s, breit, NH).

C₉H₈N₆S (232.3) Ber. C 46.54 H 3.47 N 36.18 S 13.80
Gef. C 46.48 H 3.36 N 36.21 S 14.04

1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthionium-*S*-4,5-dicyan-2-imidazolid (**8g**): 0.72 g (5 mmol) **11**⁹⁾ und 0.65 g (5 mmol) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion werden in 10 ml Acetonitril 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird filtriert. 0.62 g (50%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 223–225 °C (aus Acetonitril). – IR (KBr): 2936, 2220 (CN), 1595 (B-Bande), 1521, 1458, 1402, 1379, 1330, 1290, 1253, 1127, 977, 949, 759, 709, 650 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.04 (s, 2CH₃), 3.90 (s, 2CH₂).

C₁₀H₁₀N₆S (246.3) Ber. C 48.77 H 4.09 N 34.12 S 13.02
Gef. C 48.95 H 3.97 N 34.49 S 13.01

1,3-Dimethyl-2-benzimidazolinthionium-S-4,5-dicyan-2-imidazolid (8h): 1.44 g (10 mmol) **11**⁹⁾ und 1.78 g (10 mmol) 1,3-Dimethyl-2-benzimidazolinthion werden wie bei **8g** umgesetzt. 1.15 g (39%) rosafarbene Kristalle vom Schmp. 277 °C (aus Acetonitril/Ethanol 1:1). – IR (KBr): 3050, 3030, 3010, 2940, 2210 (CN), 1495, 1473, 1452, 1385, 1372, 1251, 1132, 1007, 970, 798, 760 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.13 (s, 2 CH₃), 7.90 (AA'BB'-System, 4H).

C₁₄H₁₀N₆S (294.3) Ber. C 57.13 H 3.42 N 28.55 S 10.89
Gef. C 57.29 H 3.31 N 29.13 S 11.15

Isothiuronium-S-azo(4,5-dicyan-2-imidazolid) (12a): 0.72 g (5 mmol) **11**⁹⁾ und 0.38 g (5 mmol) Thioharnstoff werden in 10 ml Acetonitril bei 0 °C 30 min gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und sofort i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. 0.98 g (89%) feine, gelbliche Kristalle vom Schmp. 142 °C (Zers.). – IR (KBr): 3328 (NH), 3290 (NH), 3100 (NH, breit), 2220 (CN), 1655, 1478, 1413, 1252, 1145, 1080, 1020, 848, 773, 669 (breit) cm⁻¹.

C₆H₄N₈S (220.2) Ber. C 32.72 H 1.83 N 50.88 Gef. C 32.64 H 1.76 N 50.89

N-Methylisothiuronium-S-azo(4,5-dicyan-2-imidazolid) (12b): 1.44 g (10 mmol) **11**⁹⁾ und 0.90 g (10 mmol) N-Methylthioharnstoff werden in 10 ml Acetonitril wie bei **12a** umgesetzt. 2.20 g (94%) feine, gelbliche Kristalle vom Schmp. 145 °C (Zers.). – IR (KBr): 3280 (breit, NH), 3050 (breit, NH), 2800, 2240 (CN), 1680, 1628, 1492 (breit), 1414, 1266, 1152, 1131, 1025, 835, 782, 738, 721, 660 (breit) cm⁻¹.

C₇H₆N₈S (234.2) Ber. C 35.89 H 2.58 N 47.84 Gef. C 36.07 H 2.55 N 47.95

N,N'-Dimethylisothiuronium-S-azo(4,5-dicyan-2-imidazolid) (12c): 1.44 g (10 mmol) **11**⁹⁾ und 1.04 g (10 mmol) N,N'-Dimethylthioharnstoff werden in 10 ml Acetonitril wie bei **12a** umgesetzt. 2.30 g (93%) feine gelbliche Kristalle vom Schmp. 115–117 °C (Zers.). – IR (KBr): 3328 (NH), 3270 (NH), 3170 (NH), 3060, 2940, 2220 (CN), 2212 (CN), 1636, 1512, 1405, 1247, 1174, 1143, 1010, 828, 696 cm⁻¹.

C₈H₈N₈S (248.3) Ber. C 38.70 H 3.25 N 45.13 Gef. C 38.61 H 3.12 N 44.99

N,N,N',N'-Tetramethylisothiuronium-S-azo(4,5-dicyan-2-imidazolid) (12d): 0.72 g (5 mmol) **11**⁹⁾ und 0.66 g (5 mmol) N,N,N',N'-Tetramethylthioharnstoff werden in 5 ml Acetonitril wie bei **12a** umgesetzt, 1.10 g (80%) feine, gelbliche Kristalle vom Schmp. 84 °C (Zers.). – IR (KBr): 2925, 2220 (CN), 2210 (CN), 1602, 1495, 1389, 1253, 1164, 1107, 868, 810 cm⁻¹.

C₁₀H₁₂N₈S (276.3) Ber. C 43.47 H 4.38 N 40.55 Gef. C 43.54 H 4.40 N 40.63

1-Methyl-2-imidazolidinthionium-S-azo(4,5-dicyan-2-imidazolid) (12f): 0.72 g (5 mmol) **11**⁹⁾ und 0.58 g (5 mmol) 1-Methyl-2-imidazolidinthion werden in 5 ml Acetonitril wie bei **12a** umgesetzt. 0.32 g (25%) feine, gelbliche Kristalle vom Schmp. 146 °C (Zers.). – IR (KBr): 3225 (breit, NH), 2222 (CN), 2212 (CN), 1579, 1500 (breit), 1410, 1320, 1279, 1145, 1100, 1018, 952, 830, 725 cm⁻¹.

C₉H₈N₈S (260.3) Ber. C 41.53 H 3.10 N 43.05 Gef. C 41.52 H 3.08 N 43.07

2-Acetylamino-4,5-imidazoldicarbonitril (16): 1.44 g (10 mmol) **11**⁹⁾ werden in 10 ml Acetonitril 12 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend saugt man den Niederschlag ab und kristallisiert aus Acetonitril um. 0.30 g (17%) farblose Kristalle vom Schmp. 291 °C. – IR (KBr): 3208 (breit, NH), 3080, 2980, 2235 (CN), 1691 (CO), 1601, 1308, 1252, 1177, 1052, 999, 773 (breit), 724 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.13 (s, CH₃), 11.84 (s, breit, NH).

C₇H₅N₅O (175.2) Ber. C 48.00 H 2.88 N 39.98 Gef. C 47.97 H 2.76 N 40.22

Isothiuronium-S-2,3,4-tricyanocyclopentadienid-hydrat (18 · H₂O): 1.72 g (5 mmol) Phenylisothiuronium-2,3,4-tricyanocyclopentadienid (**17**)¹⁴⁾ und 0.38 g (5 mmol) Thioharnstoff werden in 5 ml

Acetonitril 24 h auf einem Wasserbad von 65 °C unter Rückfluß gehalten. Anschließend dampft man i. Vak. ein und kristallisiert den verbleibenden Rest zunächst aus Acetonitril, dann aus Wasser um. 96 mg (8%) sandfarbene, feinste Plättchen vom Schmp. 266–268 °C. – IR (KBr): 3520 (OH), 3280 (breit), 3205 (breit, NH), 3095, 2710, 2220 und 2200 (CN), 1638 (breit, A-Bande), 1458, 1420 (C-Bande), 1362, 1168, 1122, 1052, 832, 720, 688 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 6.72 (s, 5-H), 8.68 (s, breit, 2NH₂).

C₉H₇N₅OS (233.3) Ber. C 46.34 H 3.02 N 30.02 Gef. C 45.94 H 2.80 N 28.72¹⁷⁾

N,N'-Dimethylisothiuronium-S-2,3,5-tricyclopentadienid (**20a**): 1.72 g (5 mmol) Phenyliodonium-2,3,5-tricyclopentadienid (**19**)¹⁴⁾ und 0.52 g (5 mmol) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff werden in 30 ml Chloroform + 20 ml Aceton 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Anschließend engt man i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Methanol um. 0.49 g (40%) bräunliche Kristalle vom Schmp. 258–259 °C. – IR (KBr): 3280 (breit, NH), 3104, 2960, 2205 und 2185 (CN), 1629 (B-Bande), 1510, 1478, 1425, 1351, 1328, 1280 (C-Bande), 1180, 1150, 1032 (D-Bande), 838, 719, 678 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.83, 2.86, 2.90, 3.09, 3.18 (verschieden intensive breite s, zusammen 2CH₃)¹⁸⁾, 7.07 (s, 4-H), 7.95 (s, breit, NH), 9.34 (s, breit, NH).

C₁₁H₉N₅S (243.3) Ber. C 54.31 H 3.72 N 28.78 S 13.18
Gef. C 54.25 H 3.50 N 28.68 S 13.51

N,N,N',N'-Tetramethylisothiuronium-S-2,3,5-tricyclopentadienid (**20b**): 1.72 g (5 mmol) **19**¹⁴⁾ und 0.66 g (5 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylthioharnstoff werden in 20 ml Dioxan bei 65 °C ca. 15 min gerührt. Anschließend läßt man abkühlen, gießt das Lösungsmittel ab, versetzt den roten, schmierigen Rückstand mit 15 ml Tetrahydrofuran und beschleunigt die beginnende Kristallisation durch Kratzen mit einem Glasstab. Der rötliche Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert. 0.62 g (46%) rötliche Kristalle vom Schmp. 186 °C. – IR (KBr): 3105, 2960, 2928, 2208 und 2190 (CN), 1595 (B-Bande), 1495, 1460 (breit), 1425, 1386 (C-Bande), 1252, 1202, 1160 (D-Bande), 1101, 1050, 928 (G-Bande), 868, 816, 803, 670 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.13 (s, 4CH₃), 6.90 (s, 4-H).

C₁₃H₁₃N₅S (271.4) Ber. C 57.54 H 4.83 N 25.81 S 11.82
Gef. C 56.97 H 4.70 N 25.82 S 11.92

1-Methyl-2-imidazolidinthionium-S-2,3,5-tricyclopentadienid (**20c**): 1.72 g (5 mmol) **19**¹⁴⁾ und 0.58 g (5 mmol) 1-Methyl-2-imidazolidinthion werden in 20 ml Chloroform 48 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab, versetzt den Rückstand mit 5 ml Dioxan, läßt ihn bis zur beendeten Kristallisation stehen und kristallisiert zweimal aus Acetonitril um. 0.63 g (49%) schwach rötliche Kristalle vom Schmp. 184–185 °C. – IR (KBr): 3400 (NH), 3265 (breit, NH), 3108, 2940, 2895, 2210 und 2182 (CN), 1582, 1515, 1477, 1428, 1325, 1289, 1163, 1105, 1052, 833, 675 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.13, 3.86 (m, AA'BB'-System, 4H), 7.03 (s, 4-H), 8.94 (s, breit, NH).

C₁₂H₉N₅S (255.3) Ber. C 56.45 H 3.55 N 27.43 S 12.56
Gef. C 56.27 H 3.57 N 27.61 S 12.55

1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthionium-S-2,3,5-tricyclopentadienid (**20d**): 1.72 g (5 mmol) **19**¹⁴⁾ und 0.65 g (5 mmol) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinthion werden in 10 ml Acetonitril 24 h auf einem Wasserbad von 65 °C unter Rückfluß erhitzt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab, versetzt den schwarzroten, schmierigen Rückstand mit soviel Methanol, daß er sich in der Hitze gerade löst, läßt 24 h stehen und kristallisiert den Niederschlag aus Methanol um. 19 mg (1.5%)

¹⁷⁾ Bessere Analysenwerte konnten trotz mehrfacher Umkristallisation und diversen Trocknungsversuchen nicht erzielt werden.

¹⁸⁾ Vermutlich verschiedene Rotamere von **20a**.

dunkelrote Kristalle vom Schmp. 218–220°C. – IR (KBr): 3108, 2985, 2930, 2210 und 2170 (CN), 1585, 1472, 1435, 1332, 1295, 1157, 948, 819 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 3.05$ (s, 2 CH_3), 3.90 (s, 2 CH_2), 6.96 (s, 4-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{S}$ (269.3) Ber. C 57.97 H 4.11 N 26.00 Gef. C 57.98 H 4.01 N 25.90

1,3-Dimethyl-2-benzimidazolinthionium-S-2,3,5-tricyclopentadienid (20e): 1.72 g (5 mmol) **19**¹⁴⁾ und 0.89 g (5 mmol) 1,3-Dimethyl-2-benzimidazolinthion werden in 20 ml Chloroform 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend engt man i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Acetonitril, dann aus Methanol um. 1.19 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 290–291°C. – IR (KBr): 3100, 3060, 3030, 2950, 2210 und 2175 (CN), 1610, 1478, 1429, 1143, 1018, 812, 802, 760 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 4.10$ (s, 2 CH_3), 6.86 (s, 4-H), 7.86 (m, arom. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{S}$ (317.4) Ber. C 64.33 H 3.49 N 22.06 S 10.10

Gef. C 64.20 H 3.37 N 21.97 S 9.97

[98/77]