

## Über die Reaktion von 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden mit Schwefelkohlenstoff

William S. Sheldrick<sup>a</sup>, Alexander Schönberg<sup>b\*</sup>, Erich Singer<sup>b</sup> und Philipp Eckert<sup>b</sup>

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH,  
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim<sup>a</sup>, und

Technische Universität Berlin<sup>b</sup>,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

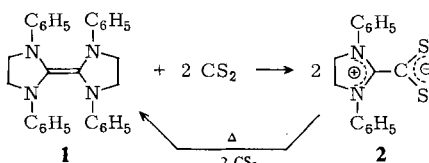
Eingegangen am 27. Februar 1980

1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden (**1**) reagiert mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung einer roten Verbindung, deren Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse im Sinne des Betains **2** aufgeklärt wurde.

### The Reaction of 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinylidene with Carbon Disulfide

1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinylidene (**1**) reacts with carbon disulfide to give a red compound, the constitution of which was demonstrated by X-ray analysis to be that of the betaine **2**.

1,1',3,3'-Tetrasubstituierte 2,2'-Biimidazolidinylidene haben, seit *Wanzlick* und *Schikora*<sup>1)</sup> den ersten Vertreter dieses Typs, das Phenylderivat **1**, beschrieben, großes Interesse gefunden. Ursache dieses Interesses ist die ungewöhnliche Reaktivität dieser Verbindungen, die mit Sauerstoff, Alkoholen, C–H- oder N–H-aciden Verbindungen usw. unter Spaltung der zentralen Doppelbindung reagieren<sup>2,3)</sup>. Wir beschreiben im folgenden eine weitere Umsetzung dieser Art. 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden (**1**) liefert mit Schwefelkohlenstoff rote Lösungen, aus denen sich bei Raumtemperatur oder im Kühlschrank gut ausgebildete, rote Kristalle abscheiden. Die Elementaranalyse der Kristalle entsprach der Summenformel  $[C_8H_7NS]_n$ . Danach war die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes entweder (1:2 CS<sub>2</sub>) oder (1/2 1:CS<sub>2</sub>).



Ein bei 70 eV und einer Einlaßtemperatur von 165 °C gemessenes Massenspektrum<sup>4)</sup> zeigte einen Molekülpeak bei  $m/e = 444$ , der der Molmasse des Ausgangsmaterials **1** entspricht, neben einem Peak bei  $m/e = 76$  für Schwefelkohlenstoff. Im Gegensatz dazu fand sich in einem bei 120 °C Einlaßtemperatur gemessenen Massenspektrum nur ein

Molekülpeak bei  $m/e = 298$ , der mit der Summenformel  $C_{16}H_{14}N_2S_2$  des Reaktionsproduktes **2** übereinstimmt. Diese Abhängigkeit der Massenspektren von der Einlaßtemperatur ist auf eine Pyrolyse von **2** zurückzuführen. Die Sublimation von **2** im Hochvakuum lieferte **1** zurück.

Wir haben daher eine Röntgenstrukturanalyse von **2** durchgeführt, über die im zweiten Teil dieser Arbeit berichtet wird.

Eine **2** analoge Konstitution wurde ohne Beweis für die roten Einwirkungsprodukte von Schwefelkohlenstoff auf 1,1',3,3'-Tetraalkyl-2,2'-biimidazolidinylidene postuliert<sup>5)</sup>.

Abschließend möchten wir noch darauf hinweisen, daß auch 1,1',3,3'-Tetra-1-naphthyl-2,2'-biimidazolidinyliden mit Schwefelkohlenstoff reagiert. Wir konnten jedoch keine sinnvollen Analysenwerte für das Reaktionsprodukt erhalten.

### Röntgenstrukturanalyse von **2**

**2** ( $C_{16}H_{14}N_2S_2$ ) kristallisiert orthorhombisch  $P2_12_1$  mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten  $a = 776.9(1)$ ,  $b = 1720.1(2)$ ,  $c = 1093.7(1)$  pm,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{ber}} = 1.36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Die Intensitätsdaten wurden auf einem Synthes-Diffraktometer (Typ  $P2_1$ ) in  $\theta$ - $2\theta$ -Betrieb ( $3.5 \leq 2\theta \leq 135.5^\circ$ ) mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154.178$  pm) gemessen. 1351 unabhängige Reflexe mit  $F^2 \geq 1.5 \sigma(F^2)$  wurden für die Strukturanalyse verwendet. Eine empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 30.7 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde angebracht; hierbei waren die Kristalldimensionen  $0.37 \times 0.02 \times 0.41$  mm. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und zu  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.065$  verfeinert. Die Gewichte waren durch die Gleichung  $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2)^{-1}$

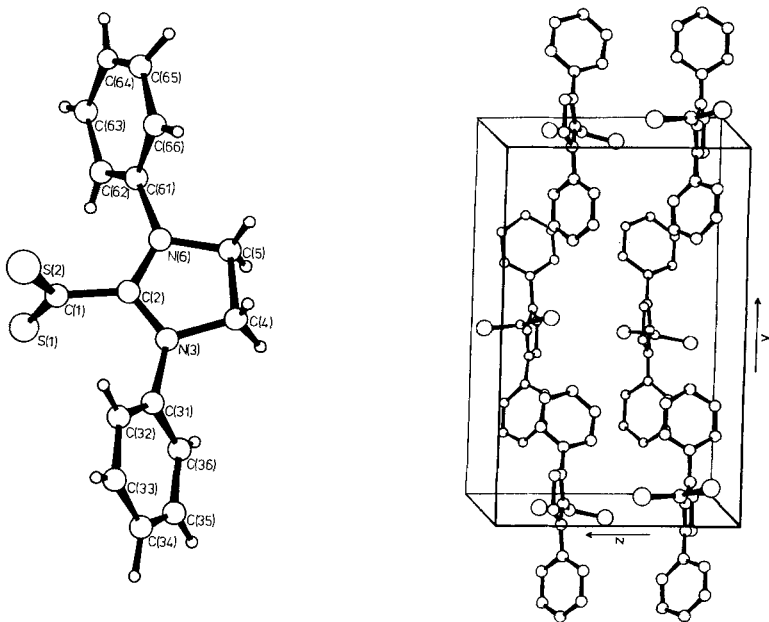


Abb. 1. Molekülstruktur und Kristallgitter von **2**

Tab. 1. Lageparameter der Atome in 2 ( $\cdot 10^4$ )

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
S(1)	4589(2)	-176(1)	4955(2)	C(33)	6755(8)	-2572(3)	7174(6)
S(2)	4549(2)	92(1)	7687(2)	C(34)	7479(7)	-3011(3)	6265(6)
C(1)	5450(6)	-28(3)	6322(5)	C(35)	8394(8)	-2669(3)	5336(6)
C(2)	7376(5)	-7(3)	6326(5)	C(36)	8594(8)	-1868(3)	5315(5)
N(3)	8385(5)	-622(2)	6289(5)	C(61)	7706(6)	1436(3)	6359(5)
C(4)	10204(8)	-400(3)	6391(9)	C(62)	6815(8)	1708(3)	5356(6)
C(5)	10128(7)	478(3)	6397(8)	C(63)	6472(8)	2502(3)	5278(6)
N(6)	8288(5)	644(2)	6413(5)	C(64)	7060(10)	2997(3)	6182(7)
C(31)	7922(7)	-1427(3)	6266(5)	C(65)	7905(9)	2712(3)	7183(7)
C(32)	6952(7)	-1763(3)	7187(6)	C(66)	8226(7)	1921(3)	7284(6)

Tab. 2. Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm} \cdot 10^7$ ) in der Form

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hlc^{*}a^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})]$$

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
S(1)	47(1)	76(1)	73(1)	-11(1)	-14(1)	-8(1)
S(2)	45(1)	63(1)	75(1)	-6(1)	17(1)	4(1)
C(1)	30(2)	28(2)	62(3)	-7(2)	-2(3)	0(2)
C(2)	30(2)	32(2)	46(3)	-4(2)	0(2)	-2(2)
N(3)	28(2)	28(2)	67(4)	4(2)	0(2)	3(2)
C(4)	28(3)	40(3)	123(7)	-3(4)	2(4)	-2(2)
C(5)	25(3)	42(3)	114(6)	10(4)	3(4)	2(2)
N(6)	25(2)	29(2)	73(4)	7(2)	-1(2)	-4(2)
C(31)	34(2)	29(2)	55(4)	5(2)	0(3)	1(2)
C(32)	43(3)	40(2)	49(4)	5(3)	9(3)	-1(2)
C(33)	50(3)	40(3)	58(4)	7(3)	6(3)	-8(2)
C(34)	49(3)	33(2)	60(4)	-4(3)	-11(3)	2(3)
C(35)	52(3)	44(3)	59(4)	-11(3)	5(3)	4(3)
C(36)	50(3)	42(3)	46(4)	-4(3)	6(3)	2(2)
C(61)	29(2)	28(2)	54(4)	5(2)	-1(3)	1(2)
C(62)	49(3)	40(3)	54(4)	0(3)	-4(3)	0(2)
C(63)	56(3)	48(3)	65(5)	14(3)	-4(3)	11(3)
C(64)	70(4)	31(3)	80(5)	4(3)	14(4)	7(3)
C(65)	67(4)	39(3)	73(5)	-12(3)	3(4)	-10(3)
C(66)	47(3)	45(3)	54(4)	5(3)	-2(3)	-5(2)

Tab. 3. Lageparameter der Wasserstoffatome ( $\cdot 10^4$ ) mit isotropen Temperaturfaktoren ( $\text{pm} \cdot 10^7$ ) von 2

	x/a	y/b	z/c	U		x/a	y/b	z/c	U
H(41)	10558(90)	-547(32)	7313(27)	73(11)	H(35)	8866(76)	-3015(26)	4595(35)	68(6)
H(42)	11171(64)	-632(33)	5779(47)	73(11)	H(36)	9238(70)	-1619(26)	4544(35)	68(6)
H(51)	11285(51)	751(32)	6705(60)	73(11)	H(62)	6262(74)	1328(26)	4686(40)	68(6)
H(52)	10435(94)	609(34)	5445(26)	73(11)	H(63)	5644(61)	2652(28)	4518(34)	68(6)
H(32)	6371(72)	-1420(26)	7889(39)	68(6)	H(64)	6955(81)	3593(14)	5909(50)	68(6)
H(33)	6161(73)	-2751(27)	8000(31)	68(6)	H(65)	8515(70)	3100(24)	7824(40)	68(6)
H(34)	7333(72)	-3632(12)	6320(46)	68(6)	H(66)	9117(61)	1695(27)	7948(41)	68(6)

gegeben. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden unter der Bedingung  $d(\text{C}-\text{H}) = 108 \pm 2$  pm zusammen mit zwei gemeinsamen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Kristallographische Berechnungen wurden mit SHELX (G. M. Sheldrick) sowie mit eigenen Programmen (W. S. S.) durchgeführt. Die Lageparameter der Nichtwasserstoffatome sind aus Tab. 1 zu entnehmen, deren anisotropen Temperaturfaktoren aus Tab. 2. Tab. 3 gibt die Lageparameter der Wasserstoffatome wieder, Tab. 4 die Bindungsabstände und -winkel. Die Strukturfaktorliste ist auf Wunsch bei den Autoren (W. S. S.) abrufbar.

Abb. 1 zeigt eine perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **2**. Aus den Bindungsabständen und -winkeln ist eine Betainstruktur für **2** zu entnehmen. Annähernde  $C_2$ -Symmetrie wird für das Molekül beobachtet. C(2), N(3) und N(6) weisen eine trigonale Koordination auf. Der Fünfring zeigt nur sehr kleine Abweichungen von der Planarität. Folgende Abstände von der Kleinsten-Quadrat-Ebene werden ermittelt: C(2)  $-0.1$ , N(3)  $-1.6$ , C(4)  $2.4$ , C(5)  $-2.5$ , N(6)  $1.7$  pm. Wahrscheinlich aus sterischen Gründen steht die  $\text{CS}_2$ -Ebene nicht senkrecht, sondern um  $79.2^\circ$  zum Fünfring. Kurze nicht bindende Abstände von 291 und 297 pm werden zwischen S(1) und H(62) bzw. S(2) und H(32) beobachtet. Die Phenylringe sind um  $59.6$  bzw.  $121.1^\circ$  zum Fünfring gewinkelt.

Tab. 4. Molekülgeometrie von **2**

Bindungslängen (pm)			
C(1) - S(1)	165.7(5)	C(1) - S(2)	166.2(5)
C(2) - C(1)	149.7(6)	N(3) - C(2)	131.7(6)
N(6) - C(2)	133.0(6)	C(4) - N(3)	146.8(7)
C(31) - N(3)	143.1(6)	C(5) - C(4)	151.3(8)
N(6) - C(5)	145.8(7)	C(61) - N(6)	143.7(6)
C(32) - C(31)	138.4(8)	C(36) - C(31)	138.9(8)
C(33) - C(32)	139.9(7)	C(34) - C(33)	137.1(8)
C(35) - C(34)	137.3(8)	C(36) - C(35)	138.7(7)
C(62) - C(61)	137.9(8)	C(66) - C(61)	137.3(8)
C(63) - C(62)	139.3(8)	C(64) - C(63)	138.2(9)
C(65) - C(64)	136.8(10)	C(66) - C(65)	138.7(7)

Bindungswinkel ( $^\circ$ )			
S(2) - C(1) - S(1)	131.3(3)	C(2) - C(1) - S(1)	114.2(4)
C(2) - C(1) - S(2)	114.5(4)	N(3) - C(2) - C(1)	125.1(4)
N(6) - C(2) - C(1)	123.6(4)	N(6) - C(2) - N(3)	111.3(4)
C(4) - N(3) - C(2)	111.2(4)	C(31) - N(3) - C(2)	128.9(4)
C(31) - N(3) - C(4)	119.7(4)	C(5) - C(4) - N(3)	102.9(4)
N(6) - C(5) - C(4)	103.5(4)	C(5) - N(6) - C(2)	110.9(4)
C(61) - N(6) - C(2)	129.0(4)	C(61) - N(6) - C(5)	119.6(4)
C(32) - C(31) - N(3)	121.9(5)	C(36) - C(31) - N(3)	116.5(5)
C(36) - C(31) - C(32)	121.5(4)	C(33) - C(32) - C(31)	117.9(5)
C(34) - C(33) - C(32)	120.7(5)	C(35) - C(34) - C(33)	120.9(5)
C(36) - C(35) - C(34)	119.8(5)	C(35) - C(36) - C(31)	119.2(5)
C(62) - C(61) - N(6)	120.8(5)	C(66) - C(61) - N(6)	117.0(5)
C(66) - C(61) - C(62)	121.9(4)	C(63) - C(62) - C(61)	118.5(5)
C(64) - C(63) - C(62)	119.8(6)	C(65) - C(64) - C(63)	120.7(5)
C(66) - C(65) - C(64)	120.1(6)	C(65) - C(66) - C(61)	118.9(6)

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

*1,3-Diphenylimidazolium-2-dithiocarboxylat* (2): 2.00 g (4.5 mmol) **1** wurden unter Reinstickstoff in 200 ml analysenreinem Schwefelkohlenstoff gelöst. Die bald rötliche Lösung wurde im verschlossenen Kolben einen Monat in der Dunkelheit stehengelassen. Nach Filtrieren und Waschen mit Ether erhielt man 0.85 g (31%) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 225 – 232°C, nach Umkristallisieren aus 800 ml Isopropylalkohol bei 20°C 0.65 g (24%) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 236°C.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (298.3) Ber. C 64.42 H 4.73 N 9.39 S 21.46  
Gef. C 64.31 H 4.99 N 9.33 S 21.39

MS<sup>4</sup>) (Einlaßtemperatur 120°C): *m/e* = 298 (39, M<sup>+</sup>), 253 (54), 223 (25), 222 (35, M – CS<sub>2</sub>), 221 (43), 194 (86, 222 – CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 119 (25), 118 (22), 117 (40), 104 (21), 91 (51, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>), 78 (21), 77 (75, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 76 (100, CS<sub>2</sub><sup>+</sup>), 58 (32).

## Literatur

- 1) *H.-W. Wanzlick* und *E. Schikorra*, *Angew. Chem.* **72**, 494 (1960), und *Chem. Ber.* **94**, 2389 (1961).
- 2) *H.-W. Wanzlick*, *Angew. Chem.* **74**, 129 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 75 (1962).
- 3) *D. M. Lemal* in *S. Patai*, *The Chemistry of the Amino Group*, S. 701, Interscience, New York 1968.
- 4) Die Massenspektren wurden mit einem MAT 711 der Fa. Varian aufgenommen.
- 5) *H. E. Winberg* und *D. D. Coffman*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2776 (1965).

[61/80]