

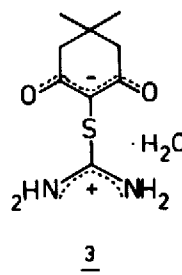
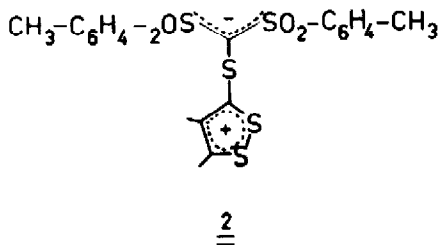
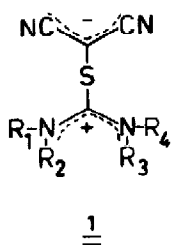
NEUE STABILE THIOCARBONYLYLIDE

Peter Gronski und Klaus Hartke *

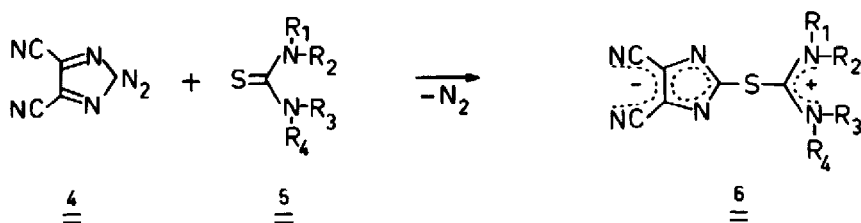
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittel-
chemie der Universität Marburg, 3550 Marburg/Lahn

(Received in Germany 2 September 1976; received in UK for publication 27 September 1976)

Thiocarbonylylide sind in der Regel reaktive Zwischenstufen, die unter Valenzisomerisierung zu Thiiranen abreagieren oder mit 1,3-Dipolarophilen unter Bildung von Cycloadditionsprodukten abzufangen sind¹⁾. Die ersten stabilen Thiocarbonylylide der Struktur 1 wurden u. W. von Middleton²⁾ durch Umsetzung von 2,2-Dicyan-3,3-bis(trifluormethyl)oxiran mit Thioharnstoffen erhalten. Weitere Beispiele des Typs 2 synthetisierten Tamagaki und Oae³⁾ aus Trithionen und Bis(toloylsulfonyl)diazomethan. Kürzlich beschrieben Koser und Yu⁴⁾ das stabile 3 als Reaktionsprodukt von Phenylidimedonyljodon mit Thioharnstoff.



Wir haben aus 2-Diazo-4,5-dicyan-2H-imidazol (4)⁵⁾ und den Thioharnstoffen 5 eine Reihe neuer Thiocarbonylylide 6 gewinnen können, die sich durch eine überraschend hohe thermische Stabilität auszeichnen. Sie entstehen leicht bei Raumtemperatur aus äquimolaren Mengen von 4 und 5 in Acetonitril. Je nach eingesetztem Thioharnstoff verlaufen diese Umsetzungen mehr oder minder exotherm und teilweise unter recht stürmischer Stickstoffentwicklung.

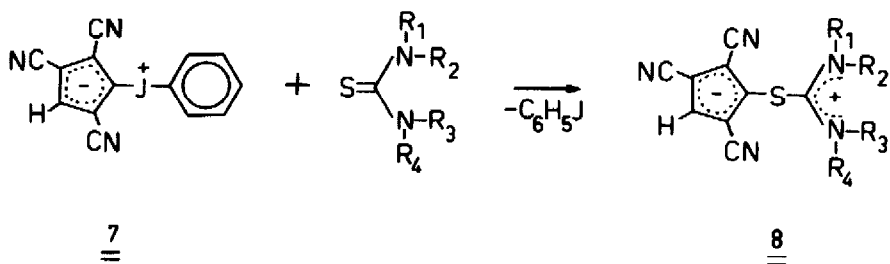


Die bisher bekannt gewordenen Strukturtypen 4-5 und 6 lassen vermuten, daß Thiocarbonylylide nur dann thermisch stabil und somit isolierbar sind, wenn sowohl die positive als auch die negative Ladung an den beiden zum Schwefel α -ständigen C-Atomen delokalisiert ist. Damit müssen die stabilen Thiocarbonylylide richtiger als Betaine formuliert werden, denn auch nach ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Aussage findet keine nennenswerte Wechselwirkung beider Ladungszentren über die Schwefelbrücke statt. Diese Delokalisierung wird beispielsweise durch die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der dem Schwefel benachbarten Kohlenstoffatome C-1 und C-2 verdeutlicht (s. Tab.). Während bei 6_e z. B. das C-Atom 2 eine Verschiebung von 167,95ppm aufweist, kommt das gleiche Atom in 6_h mit 146,32ppm bei deutlich höherem Feld zur Resonanz. Diesen Effekt führen wir auf zusätzliche Delokalisationsmöglichkeiten der positiven Ladung im Benzimidazolidiniumsystem zurück. Andererseits weisen im gleichen Molekül 6_h beide zum Schwefel α -ständigen C-Atome ähnliche Verschiebungen auf: C-1 143,97ppm und C-2 146,32ppm. Ein Vergleich mit analogen Daten der von Pugmire and Grant⁶⁾ untersuchten Kationen bzw. Anionen des Imidazols und Benzimidazols zeigt, daß ähnlich geringfügige Verschiebungsunterschiede immer dann beobachtet werden, wenn die formalen Ladungen in mesomeriestabilisierten, aromatischen Systemen delokalisiert sind.

Daß in ähnlicher Weise auch ein Cyclopentadienylsystem als Träger der negativen Teilladung in Frage kommt, konnten wir durch Synthese eines ersten Vertreters von Betainen des Typ 8 zeigen. Die Verbindung 8 läßt sich beispielsweise leicht durch Umsetzung von Tetramethylthioharnstoff mit dem Jodoniumylid 7⁷⁾ in Dioxan darstellen⁸⁾.

Tab. Analytische Daten der Thiocarbonylylide 6

	Schmp.	Ausbeute in % d.Th.	$\delta^{13}\text{C}$ in ppm, TMS intern Lösungsmittel DMSO-d ₆	
			C-1	C-2
<u>6a</u> 	350°	46,0	142,17	168,29
<u>6b</u> 	213°	48,5	141,77	165,25
<u>6c</u> 	350°	36,4	140,85	165,22
<u>6d</u> 	211°	47,6	144,57	172,19
<u>6e</u> 	251°	56,9	140,20	167,95
<u>6f</u> 	258°	47,4	139,52	167,17
<u>6g</u> 	224°	50,4	141,75	163,33
<u>6h</u> 	277°	39,1	143,97	146,32



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) J. Buter, P.W. Reynolds und R.M. Kellog, Tetrahedron Lett. 1974, 2901 und hier zitierte Literatur.
- 2) W.J. Middleton, J. Org. Chem. 31, 3731 (1966).
- 3) S. Tamagaki und S. Oae, Tetrahedron Lett. 1972, 1159.
- 4) G.F. Koser und Shwn-Meei Yu, J. Org. Chem. 41, 125 (1976).
- 5) O.W. Webster (du Pont de Nemours, E.J., and Co.), US-Patent Nr. 3770764 vom 6. Nov. 1973; C.A. 80, 47996 (1974).
- 6) R.J. Pugmire und D.M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1880 (1971).
- 7) K. Friedrich und W. Amann, Tetrahedron Lett. 1973, 3689.

An dieser Stelle möchten wir Herrn Doz. Dr. K. Friedrich für die Zusendung einer genauen Arbeitsvorschrift vor einer Veröffentlichung der experimentellen Details herzlich danken.

- 8) K. Hartke und P. Gronski, bisher unveröffentlicht.