Bis[1,3-dimethylbarbituryl(5)]sulfid – Struktur und Reaktionen

Bis[1,3-dimethylbarbituryl(5)]sulfide – Structure and Reactions

Norbert Kuhn, Cäcilia Maichle-Mößmer, Manfred Steimann und Kamal Sweidan

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn. E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **61b,** 521 – 527 (2006); eingegangen am 2. Februar 2006

Bis[1,3-dimethylbarbituryl(5)]sulfide (**3**, $[BarbH]_2S$, BarbH = 1,3-dimethylbarbitur-5-yl) was obtained from 1,3-dimethylbarbituric acid (**2**) and SCl_2 or $SOCl_2$. The compound **3** reacted with 2,3-dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (**7**, Im) to give the imidazolium salts [ImH][BarbH-S-Barb] (**8**) and $[ImH]_2$[Barb-S-Barb] (**9**) in which the ions are linked by hydrogen bonds. From **3** and triphenylphosphane, the zwitterionic compound Barb-S-PPh_3 (**10**) was obtained. The crystal structures of the compounds **3**, **8**, **9** and **10** were discussed.

Key words: Heterocycles, Imidazoles, Barbituric Acid, Hydrogen Bond, Crystal Structure

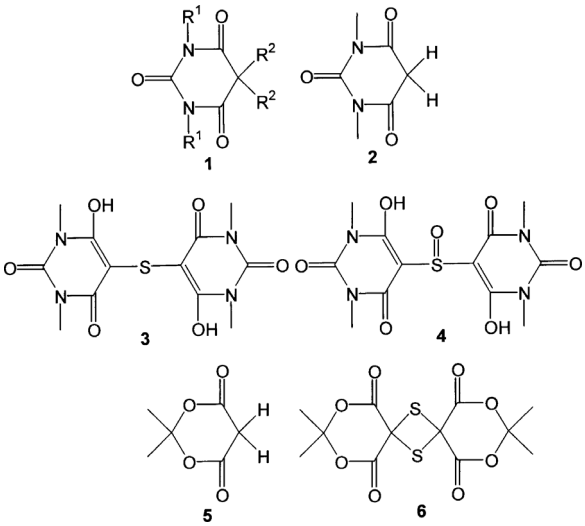
Einleitung

Neben ihrer Bedeutung als pharmazeutische Wirkstoffe haben Derivate der Barbitursäuren (**1**) als multifunktionelle organische Verbindungen große Beachtung in der organischen Synthesechemie gefunden [1]. Die Umsetzung von **2** mit Thionylchlorid führt zur überraschenden Bildung der Titelverbindung **3**, deren Zusammensetzung und Konstitution, neben der elementaranalytischen Charakterisierung, jedoch nur durch den Vergleich mit dem bei der Umsetzung von **2** mit Dischwefeldichlorid erhaltenen Produkt belegt ist [2]. Insbesondere ist der Ablauf des zur Bildung von **3** aus dem mutmaßlichen Primärprodukt **4** erforderlichen Reduktionsschrittes unbekannt.

Wir konnten zuvor zeigen, dass sich durch Reaktion der mit **2** verwandten Meldrumsäure (**5**) mit Schwefeldichlorid das zugehörige 1,3-Dithietan **6** problemlos aufbauen lässt [3]. Im Zuge unserer Untersuchungen zur Chemie heterozyklischer Säuren [4] haben wir uns für den Verlauf der Umsetzung von **2** mit Schwefeldichlorid und Thionylchlorid sowie für die Eigenschaften des Reaktionsprodukts interessiert.

Zur Reaktion der 1,3-Dimethylbarbitursäure mit Thionylchlorid und Schwefeldichlorid

Die von Gompper *et al.* beschriebene Umsetzung von **2** mit überschüssigem Thionylchlorid zu **3** [2] konnten wir problemlos nachvollziehen. Die potentielle Zwischenstufe **4** konnten wir hierbei nicht nachweisen. Die Umsetzung von **2** mit Schwefeldichlorid im Verhältnis 2 : 1 führt gleichfalls, wie erwartet, in guten Ausbeuten zu **3**.



Schema 1.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum (MAS) der in allen gängigen Lösungsmitteln schwerlöslichen Verbindung **3** belegt dessen Enol-Struktur durch die Signallage für C^5 bei 87.7 ppm. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei $m/z = 343$ und schließt das Vorliegen des gleichfalls denkbaren Sulfoxids **4** aus.

Zur Absicherung des Befundes haben wir eine Einkristallstrukturanalyse von **3** durchgeführt

0932–0776 / 06 / 0500–0521 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $C_{12}H_{14}N_4O_6S$ (**3**), $C_{23}H_{34}N_6O_6S$ (**8**), $C_{34}H_{54}N_8O_6S$ (**9**) und $C_{24}H_{21}N_2O_3PS$ (**10**).

	3	**8**	**9**	**10**
Summenformel	$C_{12}H_{14}N_4O_6S$	$C_{23}H_{34}N_6O_6S$	$C_{34}H_{54}N_8O_6S$	$C_{24}H_{21}N_2O_3PS$
Formelgewicht [g/mol]	342.33	522.62	702.91	448.46
Messtemperatur [K]	213(2)	213(2)	213(2)	213(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_12_12_1$
a [Å]	8.335(2)	12.862(3)	10.205(2)	9.879(2)
b [Å]	8.669(2)	13.105(3)	22.155(4)	14.163(3)
c [Å]	11.701(2)	19.604(4)	17.238(3)	15.090(3)
α [°]	104.13(3)	90	90	90
β [°]	91.67(3)	99.10(3)	104.89(3)	90
γ [°]	117.78(3)	90	90	90
V [Å^3]	715.2(2)	3263(1)	3767(1)	211.2(7)
Z	2	4	4	4
μ(Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]	0.266	0.138	0.139	0.259
Θ-Bereich	3.08 – 31.07	2.36 – 20.00	2.11 – 26.08	3.06 – 28.06
Strukturlösung und Verfeinerung		Direkte Methoden, ShelXTL V5.1(NT)		
Restelektronendichte (min, max) eÅ^{-3}	+0.622, −0.448	+0.600, −0.331	+0.408, −0.259	+0.392, −0.236
Gesamtzahl der Reflexe				
Symmetrieunabhängige Reflexe	5403	3854	36522	6588
Beobachtet $[I > 2\sigma(I)]$	4564	3050	7416	5074
Zahl der Variablen	265	352	659	365
$R1[I > 2\sigma(I)]$	0.0548	0.0843	0.0497	0.0406
$wR2$ [alle Daten]	0.1543	0.2530	0.1358	0.0984

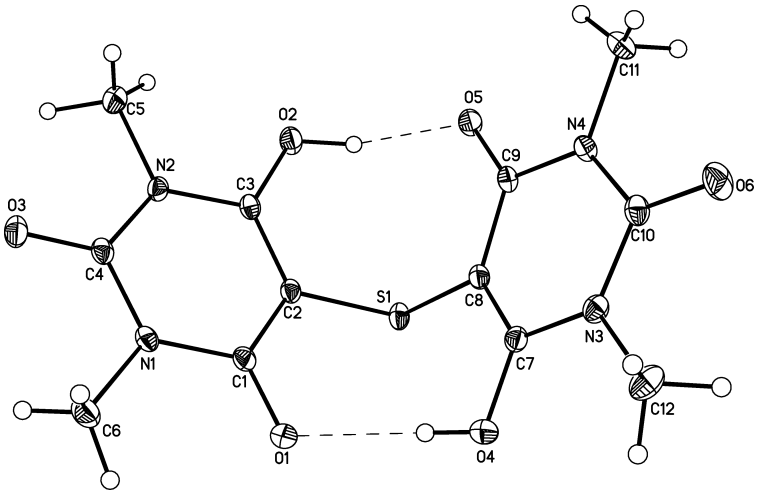


Abb. 1. Ansicht des Moleküls von $C_{12}H_{14}N_4O_6S$ (**3**) im Kristall.

(Abb. 1, Tab. 1 und 2). Das Resultat zeigt die Enolstruktur des Moleküls mit einander gegenüber liegenden Carbonyl- und Hydroxo-Gruppen, die durch unsymmetrische Wasserstoffbrücken verbunden sind [O(1)-H(4) 1.91(1), O(4)-H(4) 0.81(1), O(2)-H(2) 0.93(1), O(5)-H(2) 1.79(1) Å; O(1)-H(4)-O(4) 167(1), O(2)-H(2)-O(5) 162(1) °]. Hieraus resultieren CO-Einfach- und Doppelbindungen [C(1)-O(1) 1.246(3), C(3)-O(2) 1.311(2), C(7)-O(4) 1.316(2), C(9)-O(5) 1.240(2) Å], wobei Letztere gegenüber denen der Harnstoff-Fragmente deutlich aufgeweitet sind [C(4)-O(3) 1.218(2), C(10)-O(6) 1.222(3) Å]. In den Sechsringen sind nur die C-C-Bindungslängen entsprechend ihrer Enol-Struktur alternierend [C(1)-C(2) 1.420(3), C(2)-C(3) 1.370(3) Å], während die C-N-Bindungslängen eine „symmetrische“ Elektronenverteilung abbilden [1.371(2) – 1.391(3) Å, vgl. Tab. 2]. Die Strukturparameter in der Umgebung des Schwefelzentrums entsprechen der Erwartung für organische Dia-

Tab. 2. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{12}H_{14}N_4O_6S$ (**3**).

S(1)-C(2)	1.749(2)	S(1)-C(8)	1.755(2)
N(1)-C(1)	1.389(2)	N(1)-C(4)	1.389(3)
N(1)-C(6)	1.468(3)	N(2)-C(3)	1.371(2)
N(2)-C(4)	1.383(3)	N(2)-C(5)	1.470(3)
N(3)-C(7)	1.372(3)	N(3)-C(10)	1.390(3)
N(3)-C(12)	1.470(3)	N(4)-C(10)	1.381(3)
N(4)-C(9)	1.391(3)	N(4)-C(11)	1.471(3)
O(1)-C(1)	1.246(3)	O(2)-C(3)	1.311(2)
O(3)-C(4)	1.218(2)	O(4)-C(7)	1.316(2)
O(5)-C(9)	1.240(2)	O(6)-C(10)	1.222(3)
C(1)-C(2)	1.420(3)	C(2)-C(3)	1.370(3)
C(7)-C(8)	1.372(3)	C(8)-C(9)	1.422(3)
C(2)-S(1)-C(8)	101.71(9)	C(1)-N(1)-C(4)	123.30(16)
C(1)-N(1)-C(6)	119.24(18)	C(4)-N(1)-C(6)	117.18(17)
C(3)-N(2)-C(4)	121.55(17)	C(3)-N(2)-C(5)	120.69(17)
C(4)-N(2)-C(5)	117.41(16)	C(7)-N(3)-C(10)	121.48(17)
C(7)-N(3)-C(12)	121.20(19)	C(10)-N(3)-C(12)	117.32(19)
C(10)-N(4)-C(9)	123.95(17)	C(10)-N(4)-C(11)	116.92(18)
C(9)-N(4)-C(11)	119.13(18)	O(1)-C(1)-N(1)	119.22(18)
O(1)-C(1)-C(2)	124.32(18)	N(1)-C(1)-C(2)	116.46(18)
C(3)-C(2)-C(1)	120.14(17)	C(3)-C(2)-S(1)	120.41(15)
C(1)-C(2)-S(1)	119.30(15)	O(2)-C(3)-C(2)	124.91(17)
O(2)-C(3)-N(2)	114.78(17)	C(2)-C(3)-N(2)	120.30(17)
O(3)-C(4)-N(2)	120.85(19)	O(3)-C(4)-N(1)	121.96(19)
N(2)-C(4)-N(1)	117.19(16)	O(4)-C(7)-C(8)	124.77(19)
O(4)-C(7)-N(3)	114.77(18)	C(8)-C(7)-N(3)	120.47(18)
C(7)-C(8)-C(9)	120.20(18)	C(7)-C(8)-S(1)	120.98(15)
C(9)-C(8)-S(1)	118.78(15)	O(5)-C(9)-N(4)	119.60(18)
O(5)-C(9)-C(8)	124.20(18)	N(4)-C(9)-C(8)	116.20(17)
O(6)-C(10)-N(4)	122.2(2)	O(6)-C(10)-N(3)	121.0(2)
N(4)-C(10)-N(3)	116.83(17)		

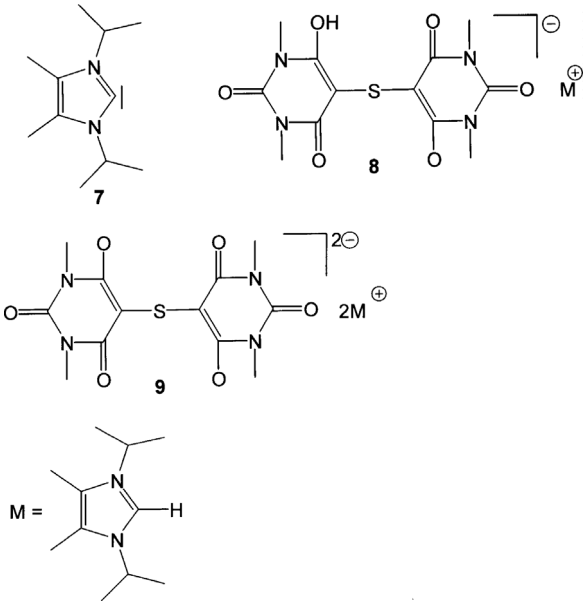
Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{23}H_{34}N_6O_6S$ (**8**).

S(1)-C(2)	1.767(5)	S(1)-C(8)	1.758(6)
N(1)-C(4)	1.379(8)	N(1)-C(3)	1.412(7)
N(1)-C(5)	1.466(7)	N(2)-C(4)	1.364(7)
N(2)-C(1)	1.384(7)	N(2)-C(6)	1.448(7)
N(3)-C(10)	1.362(7)	N(3)-C(7)	1.391(7)
N(3)-C(12)	1.482(7)	N(4)-C(9)	1.399(7)
N(4)-C(10)	1.398(7)	N(4)-C(11)	1.439(7)
O(1)-C(3)	1.199(7)	O(2)-C(4)	1.232(7)
O(3)-C(1)	1.300(6)	O(4)-C(7)	1.262(6)
O(5)-C(10)	1.220(6)	O(6)-C(9)	1.259(6)
C(1)-C(2)	1.355(7)	C(2)-C(3)	1.447(8)
C(7)-C(8)	1.422(8)	C(8)-C(9)	1.391(8)
C(2)-S(1)-C(8)	106.1(2)	C(4)-N(1)-C(3)	126.0(5)
C(4)-N(1)-C(5)	115.9(5)	C(3)-N(1)-C(5)	118.2(5)
C(4)-N(2)-C(1)	122.0(5)	C(4)-N(2)-C(6)	117.3(5)
C(1)-N(2)-C(6)	120.2(5)	C(10)-N(3)-C(7)	124.1(5)
C(10)-N(3)-C(12)	117.4(5)	C(7)-N(3)-C(12)	118.5(5)
C(9)-N(4)-C(10)	123.6(5)	C(9)-N(4)-C(11)	119.7(4)
C(10)-N(4)-C(11)	116.7(5)	O(3)-C(1)-C(2)	125.4(5)
O(3)-C(1)-N(2)	114.3(5)	C(2)-C(1)-N(2)	120.3(5)
C(1)-C(2)-C(3)	121.7(5)	C(1)-C(2)-S(1)	119.9(4)
C(3)-C(2)-S(1)	118.3(4)	O(1)-C(3)-N(1)	120.1(5)
O(1)-C(3)-C(2)	126.9(5)	N(1)-C(3)-C(2)	113.1(5)
O(2)-C(4)-N(2)	122.3(5)	O(2)-C(4)-N(1)	121.3(6)
N(2)-C(4)-N(1)	116.4(5)	O(4)-C(7)-N(3)	116.3(5)
O(4)-C(7)-C(8)	125.8(5)	N(3)-C(7)-C(8)	117.9(5)
C(7)-C(8)-C(9)	120.2(5)	C(7)-C(8)-S(1)	118.2(4)
C(9)-C(8)-S(1)	121.5(4)	O(6)-C(9)-N(4)	116.4(5)
O(6)-C(9)-C(8)	125.8(5)	N(4)-C(9)-C(8)	117.8(5)
O(5)-C(10)-N(3)	123.1(5)	O(5)-C(10)-N(4)	120.8(5)
N(3)-C(10)-N(4)	116.0(5)		

rylsulfide [S(1)-C(2) 1.749(2), S(1)-C(8) 1.755(2) Å; C(2)-S(1)-C(8) 101.71(9)°].

Deprotonierung von Bis[1,3-dimethylbarbituryl(5)]sulfid mit 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden

2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**7**) [5] reagiert als starke Base mit zahlreichen Verbindungen der Hauptgruppenelemente [6]. Mit **3** erfolgt schrittweise Deprotonierung zu den Salzen **8** und **9**. Die Kristallstrukturanalyse von **8** (Abb. 2, Tab. 1 und 3) zeigt den Angriff der Base auf eine der Wasserstoffbrücken im Sinne einer Verbrückung beider Sechsringfragmente durch das Imidazolium-Ion [O(1)-H(14) 2.39(1), O(6)-H(14) 2.39(1), C(14)-H(14) 0.930(7), O(1)-H(14)-O(6) 100(1), O(1)-H(14)-C(14) 136(1), O(6)-H(14)-C(14) 123(1) °], während sich die zweite Wasserstoffbrücke deutlich aufgeweitet zeigt [O(3)-H(4) 1.29(1), O(4)-H(4) 1.197(7) Å, O(3)-H(4)-O(4) 160(1)°]; wegen der schlechten Qualität der Strukturanalyse



Schema 2.

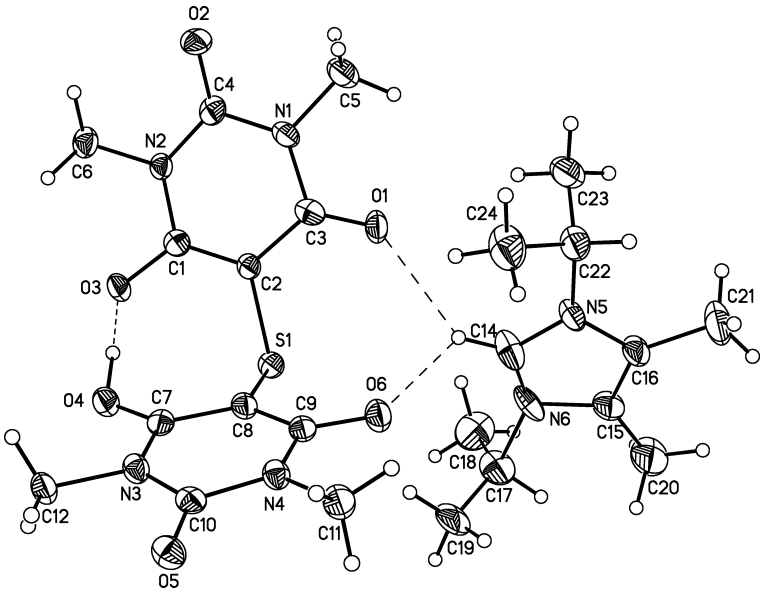


Abb. 2. Ansicht der Ionen von $C_{23}H_{34}N_6O_6S$ (**8**) im Kristall.

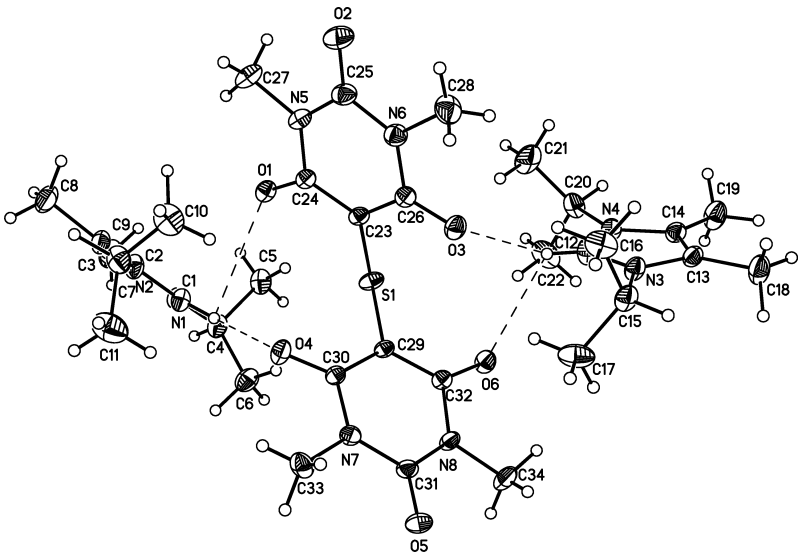


Abb. 3. Ansicht der Ionen von $C_{34}H_{54}N_6O_6S$ (**9**) im Kristall.

sollen die Bindungslängen und -winkel im Einzelnen nicht diskutiert werden.

Im Kristall des Imidazolium-Salzes **9** (Abb. 3, Tab. 1 und 4) sind nun sämtliche Enolat-Sauerstoffatome durch Imidazolium-Ionen in Form von dreifach koordinierten Wasserstoffatomen verbrückt [C(1)-H(1) 0.93(1), O(1)-H(1) 2.98(1), O(4)-H(1) 2.22(1). C(12)-H(12) 0.842(3), O(3)-H(12) 2.21(1), O(6)-H(12) 2.93(1) Å; O(1)-H(1)-O(4) 98(1), C(1)-H(1)-O(1) 81(1), C(1)-H(1)-O(4) 162(1), O(3)-H(12)-O(6) 90(1), C(12)-H(12)-O(3) 150(1), C(12)-H(12)-O(6) 118(1) °]. Hierdurch wird die in **3** beobachtete Differenzierung der C-O-Bindungen in Enol- und Ketofragmente zugunsten einer „symmetrischen“ Gestaltung vermindert [C(24)-O(1) 1.237(2), C(25)-O(2) 1.227(3), C(26)-O(3) 1.240(2), C(30)-O(4) 1.240(2), C(31)-O(5) 1.226(2), C(32)-O(6) 1.236(2) Å]. Innerhalb der Sechsringe sind die C-C-Bindungslängen ausgeglichen [C(23)-C(24) 1.409(3), C(23)-C(26) 1.398(3), C(29)-C(30) 1.398(3), C(29)-C(32) 1.405(3) Å]. Die C-N-Bindungslängen

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{34}H_{54}N_8O_6S$ (**9**).

S(1)-C(29)	1.759(2)	S(1)-C(23)	1.763(2)
O(1)-C(24)	1.237(2)	O(2)-C(25)	1.227(3)
O(3)-C(26)	1.240(2)	O(4)-C(30)	1.240(2)
O(5)-C(31)	1.226(2)	O(6)-C(32)	1.236(2)
N(5)-C(25)	1.365(3)	N(5)-C(24)	1.426(3)
N(5)-C(27)	1.457(3)	N(6)-C(25)	1.370(3)
N(6)-C(26)	1.411(3)	N(6)-C(28)	1.461(3)
N(7)-C(31)	1.363(3)	N(7)-C(30)	1.429(2)
N(7)-C(33)	1.456(3)	N(8)-C(31)	1.362(3)
N(8)-C(32)	1.424(3)	N(8)-C(34)	1.459(3)
C(23)-C(26)	1.398(3)	C(23)-C(24)	1.409(3)
C(29)-C(30)	1.398(3)	C(29)-C(32)	1.405(3)
C(29)-S(1)-C(23)	108.45(9)	C(25)-N(5)-C(24)	124.36(17)
C(25)-N(5)-C(27)	116.5(2)	C(24)-N(5)-C(27)	118.8(2)
C(25)-N(6)-C(26)	124.42(18)	C(25)-N(6)-C(28)	117.8(2)
C(26)-N(6)-C(28)	117.6(2)	C(31)-N(7)-C(30)	124.33(16)
C(31)-N(7)-C(33)	116.31(19)	C(30)-N(7)-C(33)	119.35(19)
C(31)-N(8)-C(32)	124.72(16)	C(31)-N(8)-C(34)	117.11(19)
C(32)-N(8)-C(34)	118.17(19)	C(26)-C(23)-S(1)	120.99(15)
C(24)-C(23)-S(1)	116.19(14)	O(1)-C(24)-C(23)	127.29(18)
O(1)-C(24)-N(5)	116.91(17)	C(23)-C(24)-N(5)	115.78(17)
O(2)-C(25)-N(5)	121.4(2)	O(2)-C(25)-N(6)	122.2(2)
N(5)-C(25)-N(6)	116.46(19)	O(3)-C(26)-C(23)	126.62(19)
O(3)-C(26)-N(6)	116.83(18)	C(23)-C(26)-N(6)	116.55(18)
C(30)-C(29)-C(32)	122.10(17)	C(30)-C(29)-S(1)	120.77(14)
C(32)-C(29)-S(1)	116.87(14)	O(4)-C(30)-C(29)	126.90(18)
O(4)-C(30)-N(7)	116.84(17)	C(29)-C(30)-N(7)	116.22(16)
O(5)-C(31)-N(8)	121.66(19)	O(5)-C(31)-N(7)	122.09(19)
N(8)-C(31)-N(7)	116.24(17)	O(6)-C(32)-C(29)	127.73(18)
O(6)-C(32)-N(8)	116.38(17)	C(29)-C(32)-N(8)	115.86(16)

der Harnstoff-Fragmente [N(5)-C(25) 1.365(3), N(6)-C(25) 1.370(3), N(7)-C(31) 1.363(3), N(8)-C(31) 1.362(3) Å] sind gegenüber den Weiteren [N(5)-C(24) 1.426(3), N(6)-C(26) 1.411(3), N(7)-C(30) 1.429(2), N(8)-C(32) 1.424(3) Å] deutlich verkürzt.

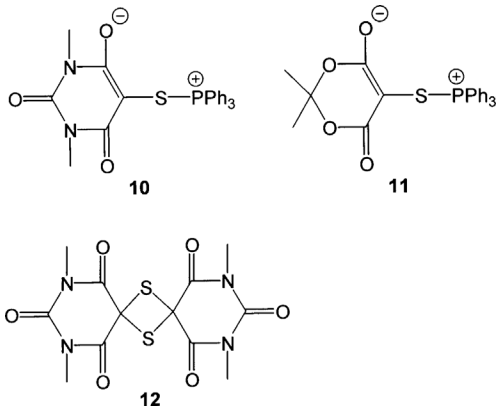
Der Wechsel in der Verbrückung der Sechsringfragmente in **8** [S(1)-C(2) 1.767(5), S(1)-C(8) 1.758(6) Å; C(2)-S(1)-C(8) 106.1(2)°] und **9** [S(1)-C(23) 1.7631(19), S(1)-C(29) 1.7593(19) Å; C(23)-S(1)-C(29) 108.45(9)°] gegenüber **3** bewirkt in den Anionen eine deutliche Aufweitung der C-S-C-Winkel ohne nennenswerte Änderung der zugehörigen Bindungslängen. Die Struktur der Imidazolium-Kationen entspricht Literaturvorgaben [6].

Reaktion von Bis[1,3-dimethylbarbituryl(5)]sulfid mit Triphenylphosphan

Anders als mit dem Carben **7** erfolgt der nukleophile Angriff der „weichen“ Base Triphenylphosphan auf das Schwefelzentrum von **3**. Hierbei wird neben der zwitterionischen Verbindung **10** ein Äquivalent der Barbitursäure **2** freigesetzt.

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{24}H_{21}N_2O_3PS$ (**10**).

S(1)-C(1)	1.740(2)	S(1)-P(1)	2.095(1)
P(1)-C(7)	1.783(3)	P(1)-C(19)	1.804(2)
P(1)-C(13)	1.806(2)	N(1)-C(3)	1.377(3)
N(1)-C(4)	1.410(3)	N(1)-C(6)	1.460(4)
N(2)-C(3)	1.375(4)	N(2)-C(2)	1.416(3)
N(2)-C(5)	1.467(4)	O(1)-C(4)	1.236(3)
O(2)-C(3)	1.225(3)	O(3)-C(2)	1.230(3)
C(1)-C(4)	1.411(4)	C(1)-C(2)	1.420(4)
C(1)-S(1)-P(1)	100.82(9)	C(7)-P(1)-C(19)	109.73(12)
C(7)-P(1)-C(13)	107.85(11)	C(19)-P(1)-C(13)	109.67(12)
C(7)-P(1)-S(1)	108.48(8)	C(19)-P(1)-S(1)	110.08(9)
C(13)-P(1)-S(1)	110.98(9)	C(3)-N(1)-C(4)	124.4(2)
C(3)-N(1)-C(6)	117.2(3)	C(4)-N(1)-C(6)	118.4(3)
C(3)-N(2)-C(2)	124.4(2)	C(3)-N(2)-C(5)	116.9(2)
C(2)-N(2)-C(5)	118.7(2)	C(4)-C(1)-C(2)	123.7(2)
C(4)-C(1)-S(1)	117.9(2)	C(2)-C(1)-S(1)	118.28(19)
O(3)-C(2)-N(2)	118.8(2)	O(3)-C(2)-C(1)	126.3(2)
N(2)-C(2)-C(1)	114.9(2)	O(2)-C(3)-N(2)	121.1(3)
O(2)-C(3)-N(1)	121.7(3)	N(2)-C(3)-N(1)	117.2(2)
O(1)-C(4)-N(1)	118.3(2)	O(1)-C(4)-C(1)	126.3(2)
N(1)-C(4)-C(1)	115.3(2)		



Schema 3.

Die Kristallstrukturanalyse von **10** (Abb. 4, Tab. 1 und 5) zeigt anhand der Bindungslängen des Sechsrings [C(1)-C(2) 1.420(4), C(2)-N(2) 1.416(3), N(2)-C(3) 1.375(4), C(3)-N(1) 1.377(3), N(1)-C(4) 1.410(3), C(4)-C(1) 1.411(4) Å] sowie der exozyklischen C-O-Bindungen [C(2)-O(3) 1.230(3), C(4)-O(1) 1.236(3), C(3)-O(2) 1.225(3) Å] trotz fehlender Kristallsymmetrie eine nahezu „symmetrische“ Elektronenverteilung im Sinne einer zwitterionischen Struktur. Die Gegenüberstellung des analogen Derivats der Meldrumsäure (**11**) [3] belegt für die Fragmente Ph_3P-C-S erwartungsgemäß eine gute Übereinstimmung der Bindungslängen und -winkel

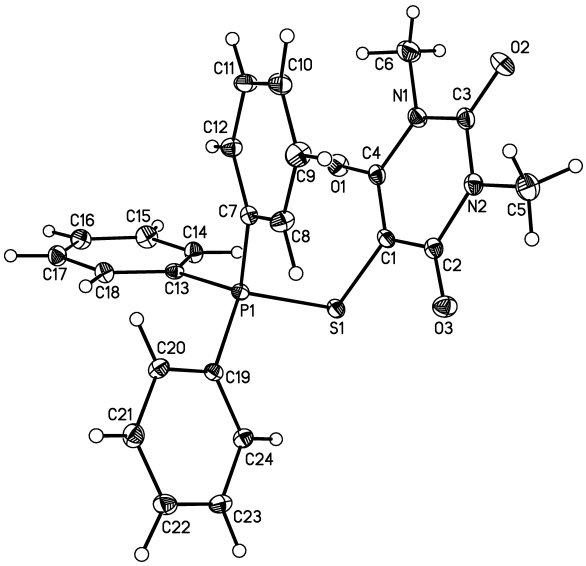


Abb. 4. Ansicht des Moleküls von $C_{24}H_{21}N_2O_3PS$ (**10**) im Kristall.

[**10**: P(1)-S(1) 2.0954(9), S(1)-C(1) 1.740(2) Å; P(1)-S(1)-C(1) 100.82(9)°; **11**: P-S 2.0893(7), S-C 1.740(2) Å; P-S-C 102.49(6)°]. Auch die NMR-Daten von **10** [δ^{13}C 60.8; ^{31}P 46.7] und **11** [δ^{13}C 52.6; ^{31}P 46.2] sind für die Fragmente Ph_3P-S-C vergleichbar.

Schlussbemerkung

Die Bildung des Sulfans **3** aus der Barbitursäure **2** und SCl_2, S_2Cl_2 sowie $SOCl_2$ wirft Fragen auf, deren Beantwortung derzeit nur auf spekulativem Wege möglich ist. Anders als die verständliche Reaktion mit SCl_2 erfordert die Umsetzung von **2** mit S_2Cl_2 und $SOCl_2$ den Ablauf eines Redox-Prozesses, der im Falle von S_2Cl_2 die nahe liegende Bildung von Schwefel einschließen sollte. Hingegen bereitet der Nachweis der bei Einsatz von $SOCl_2$ erfolgten Reduktion des Sulfoxids **4** mit überschüssigen Thionylchlorid Probleme, da die Barbitursäure **2** mit dem dann vorliegenden Sulfurylchlorid gleichfalls rasch Reaktionen eingeht.

Entspricht die Deprotonierung von **3** mit starken Basen zu **8** bzw. **9** in Analogie zur Reaktion von **2** [7] der Erwartung auch bezüglich der Ausbildung schwacher Wasserstoffbindungen im Kristall [8], so überrascht der für organische Sulfane ungewöhnliche nukleophile Angriff der schwachen, aber „weichen“ Base Triphenylphosphan auf das Schwefelzentrum. Auch die nachfolgende Verschiebung von Wasserstoffatomen an die 5-Position des heterozyklischen Rings unter Aufgabe der O-H-Bindungen ist unerwartet.

Die scheinbar hohe Bildungstendenz von **3** mag mit der geringen Löslichkeit dieser Verbindung in allen gängigen Lösungsmitteln zusammenhängen, die die Weiterreaktion kinetisch behindert. Der Aufbau des zu **6** analogen Dithietans **12** durch Umsetzung von **3** mit SCl_2 ist uns nicht gelungen.

Untersuchungen zur Reaktion von Derivaten der Barbitursäure mit weiteren Oxiden und Halogeniden der Hauptgruppenelemente sind derzeit in Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**7**) wurde nach Literaturangaben erhalten [5].

Bei der Durchführung der Kristallstrukturanalysen wurden für [ImH][BarbH-S-Barb] (**8**) die Wasserstoffatomlagen auf berechneten Positionen verfeinert, bei den weiteren Strukturen in der Differenzfouriersynthese gefunden und ihre Lagen anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, The Director, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (http://www.ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-600412 (**3**), CCDC-600413 (**8**), CCDC-600414 (**9**) bzw. CCDC-600411 (**10**) angefordert werden.

$C_{12}H_{14}N_4O_6S$ (**3**)

Eine Lösung von 2.1 g (13.7 mmol) **2** in 15 ml THF wird bei −15 °C mit 1 ml (13.7 mmol) $SOCl_2$ versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. verbliebene Rückstand wird aus siedendem Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 1.91 g (82 %), farblose Kristalle, Schmp. 211 °C. Die Verbindung wird analog auch bei Verwendung von SCl_2 an Stelle von $SOCl_2$ erhalten. – ^{13}C-NMR (MAS): $\delta = 29.1$ (br, 1,3-Me), 87.7 (br, C^5), 150.1 (br, C^2), 165.5 (br, $C^{4,6}$). – MS (FAB): m/z (%) = 343 (100) [M^+], 309 (25) [M^+-S], 187 (32) [M^+ – $C_6H_7N_2O_3$] und weitere Bruchstücke. – Elementaranalyse für $C_{12}H_{14}N_4O_6S$ (342.33): ber. C 42.10, H 4.12, N 16.37; gef. C 42.43, H 4.23, N 16.68.

$C_{23}H_{34}N_6O_6S$ (**8**)

Eine Suspension von 0.50 g (1.5 mmol) **3** in 15 ml THF wird bei −10 °C mit einer Lösung von 0.27 g (1.5 mmol) **7** in 5 ml Diethylether versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abgetrennt und aus Acetonitril/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 0.54 g (69 %), farblose Kristalle. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.49$ (d,

12 H, 1,3$_{Im}$-CH*Me*$_2$, $^3J = 7.8$ Hz), 2.17 (s, 6 H, 4,5$_{Im}$-Me), 3.15 (s, 12 H, 1,3$_B$-Me), 4.59 (sept, 2 H, 1,3$_{Im}$-C*H*Me$_2$), 10.06 (s, 1 H, 2$_{Im}$-H), 4$_B$-OH nicht beobachtet. – ^{13}C-NMR (CDCl$_3$): $\delta = 9.4$ (4,5$_{Im}$-Me), 22.7 (1,3$_{Im}$-CH*Me*$_2$), 29.2 (1,3$_B$-Me), 51.9 (1,3$_{Im}$*C*HMe$_2$), 66.2 (C$^5{}_B$), 125.9 (C$^{4,5}{}_{Im}$), 135.8 (C$^2{}_{Im}$), 152.7 (C$^2{}_B$), 165.9 (C$^{4,6}{}_B$). – Elementaranalyse für $C_{23}H_{34}N_6O_6S$ (522.62): ber. C 52.86, H 6.56, N 16.08; gef. C 52.43, H 6.24, N 16.08.

$C_{34}H_{54}N_8O_6S$ (**9**)

Eine Suspension von 0.58 g (1.7 mmol) **3** in 15 ml THF wird bei −10 °C mit einer Lösung von 0.62 g (3.4 mmol) **7** in 5 ml Diethylether versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abgetrennt und aus Acetonitril/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 1.02 g (86 %), farblose Kristalle, Schmp. 164 °C. – ^{1}H-NMR (CDCl$_3$): $\delta = 1.52$ (d, 24 H, 1,3$_{Im}$-CH*Me*$_2$, $^3J = 8.0$ Hz), 2.18 (s, 12 H, 4,5$_{Im}$-Me), 3.12 (s, 12 H, 1,3$_B$-Me), 4.80 (sept, 4 H, 1,3$_{Im}$-C*H*Me$_2$), 10.64 (s, 2 H, 2$_{Im}$-H). – ^{13}C-NMR (CDCl$_3$): $\delta = 8.7$ (4,5$_{Im}$-Me), 27.4 (1,3$_{Im}$-CH*Me*$_2$), 27.5 (1,3$_B$-Me), 51.2 (1,3$_{Im}$CHMe$_2$), 81.0 (C$^5{}_B$), 124.4 (C$^{4,5}{}_{Im}$), 137.3 (C$^2{}_{Im}$), 153.7 (C$^2{}_B$), 163.1 (C$^{4,6}{}_B$). - Elementaranalyse für $C_{34}H_{54}N_8O_6S$ (702.91): ber. C 58.10, H 7.74, N 15.94; gef. C 58.43, H 7.45, N 15.98.

$C_{24}H_{21}N_2O_3PS$ (**10**)

Eine Suspension von 0.82 g (1.5 mmol) **3** in 15 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 0.62 g (2.4 mmol) Triphenylphosphan in 15 ml Dichlormethan versetzt und 12 h gerührt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. verbliebene Rückstand wird aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 0.49 g (73 %), hellgrüne Kristalle, Schmp. 157 °C. – ^{1}H-NMR (CDCl$_3$): $\delta = 3.09$ (s, 12 H, 1,3$_B$-Me) 7.50–7.85 (m, 15 H, Ph). – ^{13}C-NMR (CDCl$_3$): $\delta = 28.6$ (1,3$_B$-Me), 60.8 (C$^5{}_B$), 122.0 (d, C$^1{}_{Ph}$, $^1J = 75.4$ Hz), 129.8 (d, C$^{3,5}{}_{Ph}$, $^3J = 12.5$ Hz), 134.8 (d, C$^{2,6}{}_{Ph}$, $^2J = 6.3$ Hz), 153.3 (C$^2{}_B$), 165.0 (C$^{4,6}{}_B$). – Elementaranalyse für $C_{24}H_{21}N_2O_3PS$ (448.48): ber. C 64.27, H 4.72, N 6.25; gef. C 64.43, H 4.44, N 6.68.

Dank

Wir danken Herrn Dr. K. Eichele für hilfreiche Diskussionsbeiträge.

[1] J. T. Bojarski, J. L. Mokrocz, H. J. Barton, M. H. Paluchowska, Adv. Heterocyclic Chem. **38** 229 (1985); R. G. Sans, M. G. Chosaz, Pharmazie **43**, 827 (1988); J. B. Taylor, Modern Medical Chemistry, Prentice Hall, New York (1994); K. Undheim, T. Bennecke, A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, A. J. Boulton (Herausg.): Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 6, S. 93, Elsevier Pergamon, Oxford (1996); S. von Angerer, Science of Synthesis **16**, 379 (2004).

[2] R. Gompper, H. Euchner, H. Kast, Liebigs Ann. Chem. **675**, 151 (1964).

[3] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, M. Ströbele, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 1659 (2004).

[4] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. **60b**, 398 (2005); N. Kuhn, A. Kuhn, E. Niquet, M. Steimann, K. Sweidan, Z. Naturforsch. **60b**, 924 (2005) und dort zitierte Literatur.

[5] N. Kuhn, Th. Kratz, Synthesis 561 (1993).

[6] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, Coord. Chem. Rev. **249**, 829 (2004).

[7] N. Kuhn, C. Maichle-Mößmer, E. Niquet, M. Steimann, K. Sweidan, Z. Naturforsch. **60b**, 715 (2005).

[8] G. R. Desiraju, Th. Steiner, The Weak Hydrogen Bond, Oxford University Press, Oxford (1999).