

Notiz / Note

Beiträge zur Chemie des Imidazols, III^[1]

2-Telluroimidazoline – stabile Tellurocarbonyl-Verbindungen

Norbert Kuhn*, Gerald Henkel und Thomas Kratz

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule,
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg

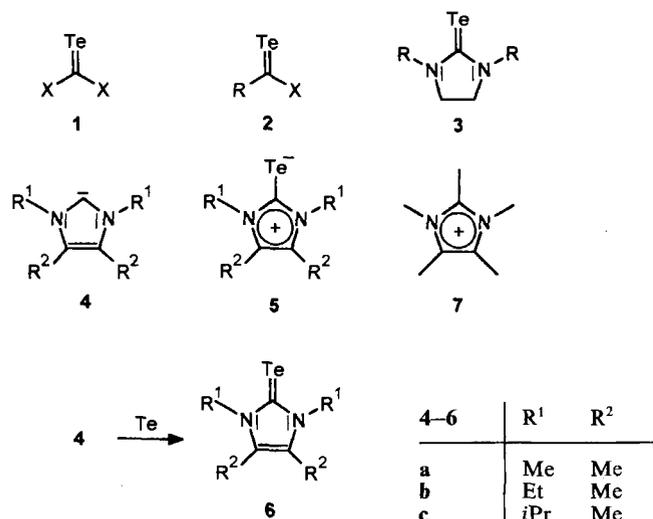
Eingegangen am 4. Dezember 1992

Key Words: 2-Telluroimidazolines / ¹²⁵Te NMRImidazole Chemistry, III^[1]. – 2-Telluroimidazolines – Stable Tellurocarbonyl Compounds

2-Telluroimidazolines **6** are obtained as stable solids from the imidazol-2-ylidenes **4** and tellurium in good yields. The X-ray structure of **6c** reveals the relevance of the mesomeric struc-

ture **5** [$d(\text{C}1-\text{Te}) = 2.087(4) \text{ \AA}$] which is confirmed by the up-field shift in the ¹²⁵Te NMR spectra ($\delta < -150$).

Telluroaldehyde und Telluroketone (**1**, X = H, R) haben an der in den letzten Jahren zügig erfolgten Entwicklung der Organotellurchemie^[2] nur geringen Anteil; auf Grund ihrer geringen Stabilität ist der Nachweis ihrer Existenz bislang nur durch Koordination an Metallzentren^[3] oder durch Abfangreaktionen^[4] geführt worden. Auch die Resonanzstabilisierung in Tellurocarbonsäure-Derivaten (**2**, X = OR^[5], NR₂^[6]) sowie in cyclischen Telluroharnstoffen **3**^[7] hat die einwandfreie spektroskopische und strukturelle Charakterisierung des Tellurocarbonyl-Fragments nicht ermöglicht^[8]. Die ungewöhnliche Befähigung des mittlerweile in Form stabiler Carbene^[1,9] **4** isolierbaren Imidazol-2-yliden-Systems zur Übernahme positiver Formalladungen im Sinne einer ylidartigen Grenzstruktur **5** eröffnet hier eine neue Perspektive. Tatsächlich reagieren die Carbene **4a-c**^[11] mit Tellur zu den Telluroimidazolinen **6a-c**. Die in fast quantitativer Ausbeute als hellgrüne Feststoffe anfallenden Substanzen sind in fester Form wie in Lösung unter Ausschluss von Licht und Luft tagelang unzersetzt haltbar.



Eine Delokalisierung der π -Elektronen gemäß **5** zeigt sich tatsächlich in der aus Kristallstrukturdaten ermittelten Molekülge-

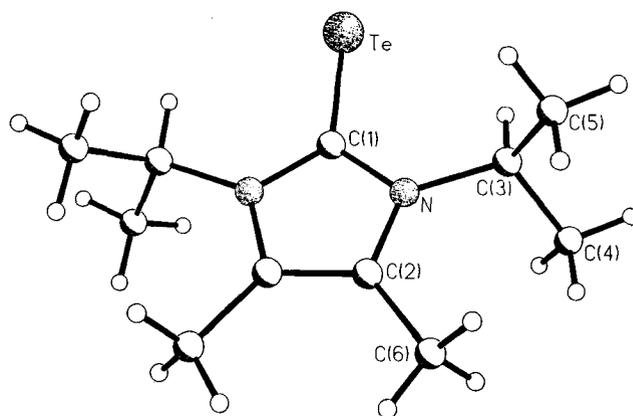


Abb. 1. Ansicht der Molekülstruktur von **6c** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C(1)–N 1.355(3), C(1)–Te 2.087(4), C(2)–C(2') 1.360(4), C(2)–C(6) 1.493(4), C(2)–N 1.394(3), C(3)–C(4) 1.517(4), C(3)–C(5) 1.504(4), C(3)–N 1.485(3), N–C(1)–N' 106.7(3), N–C(1)–Te 126.6(1), C(2)–C(2)–C(6) 128.0(1), C(2)–C(2)–N 107.0(1), C(6)–C(2)–N 125.0(2), C(4)–C(3)–C(5) 111.9(2), C(4)–C(3)–N 112.9(2), C(5)–C(3)–N 111.5(2), C(1)–N–C(2) 109.7(2), C(1)–N–C(3) 122.7(2), C(2)–N–C(3) 127.6(2)

metrie von **6c** (Abb. 1). Hier ist die formale Kohlenstoff–Tellur-Doppelbindung gegenüber dem Erwartungswert von ca. 1.90 \AA ^[10] mit $2.087(4) \text{ \AA}$ drastisch bis an die Bereichsgrenze der Einfachbindung (2.123 \AA) aufgeweitet^[11]. Die Bindungsgeometrie des Fünfrings ist bezüglich der Bindungslängen [C1–N $1.355(3)$, C2–N $1.394(3)$, C2–C2' $1.360(4) \text{ \AA}$] trotz des Wechsels der Substituenten gegenüber **4a**^[9b] wie auch dem Pentamethylimidazolium-Ion **7**^[12] nur geringfügig verändert; dies belegt die für beide Substanzen diskutierte Delokalisierung der π -Elektronen über den gesamten Fünfring auch für die Telluroimidazoline **6**. Als zusätzliche Begründung für die Aufweitung der C–Te-Bindung kann die durch die Orientierung der Isopropyl-Gruppen mögliche Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Tellurzentrum^[13,14] diskutiert werden (C3–H3A, 1.080 , Te...H3A 2.745 \AA , C3–H3A...Te 120.8°).

Dieser Befund wird in Lösung von der ^{125}Te -Kernresonanz bestätigt. Hier erscheinen für **6** die Signale bei vergleichsweise hohem Feld ($\delta = -167.82$ bis -200.03), jedoch deutlich außerhalb des von den Phosphan-Telluriden ($\delta \approx -800$) abgedeckten Bereichs^[15]; diese können infolge der auch dort diskutierten Resonanzstabilisierung der formalen Element–Tellur-Doppelbindung als auch Sicht des Tellurs nächste chemische Verwandte gelten^[16]. Offensichtlich ist die Delokalisierung der π -Elektronen gemäß **5** für die Signallage wesentlich, wie die Gegenüberstellung des stark entschirmten Tellurocarbonyl-esters **2** ($R = t\text{Bu}$, $X = \text{OSiMe}_3$; ^{125}Te -NMR: $\delta = 1418$) belegt^[15]. Ein Vergleich^[17] mit Verschiebungswerten von Selenocarbonyl-Verbindungen im ^{77}Se -NMR-Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit den dort am hochfeldigen Bereichsende angesiedelten Selenoharnstoffen, bei denen im Gegensatz zu Selenoketonen kein starker Einfluß von paramagnetischen Effekten auf die Verschiebung sichtbar wird^[18]. In den ^{13}C -NMR-Spektren der Telluroimidazoline **6** ist die Hochfeldverschiebung für C2 ($\delta \approx 130$) im Vergleich mit den Carbenen **4** ($\delta \approx 210$) wie auch den entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen^[1,19] ($\delta \approx 160$) auffällig.

Der Befund zeigt, daß die erste strukturelle und spektroskopische Charakterisierung der Tellurocarbonyl-Funktion nicht durch Stabilisierung der Kohlenstoff–Tellur-Doppelbindung, sondern vielmehr durch deren Abbau möglich wurde. Die Telluroimidazoline **6** sind somit als Verwandte der Tellurolate anzusehen. Im Gegensatz hierzu sind sie nicht an die Präsenz eines Metallzentrums gebunden, so daß die vom Tellurat übernommenen Ladung der Folgechemie uneingeschränkt zur Verfügung steht.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dipl.-Ing. W. Riemer und J. Bitter (Mülheim) für die Durchführung von Messungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. – NMR: Jeol PMX 60 SI (^1H -NMR), Bruker WM 400 (^{13}C -NMR) und Bruker WM 300 (^{125}Te -NMR).

1,3,4,5-Tetramethyl-2-telluroimidazolin (6a): Eine Lösung von 497 mg (4 mmol) **4a** in 30 ml Tetrahydrofuran wird unter Lichtschutz bei 0°C mit 561 mg (4.4 mmol) Tellur versetzt und 10 min gerührt. Die filtrirte Lösung wird i. Vak. auf ein Drittel ihres Volumens eingeeengt, mit 20 ml *n*-Pentan versetzt und auf -40°C gekühlt; Ausb. 917 mg (91%), hellgrüne Kristalle, Schmp. (Zers.) 186°C . – ^1H -NMR (60 MHz, C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 3.25$ (s, 6H; NCH_3), 1.24 (s, 6H; 4,5- CH_3). – ^{13}C -NMR (100.61 MHz, C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 130.98$ (C-2), 124.34 (C-4,5), 37.38 (NCH_3), 9.23 (4,5- CH_3). – ^{125}Te -NMR (94.69 MHz, C_6D_6 , TeMe_2 ext.): $\delta = -168.13$. – $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Te}$ (251.81): ber. C 33.39, H 4.81, N 11.13; gef. C 33.87, H 5.03, N 11.37.

1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-2-telluroimidazolin (6b): 609 mg (4 mmol) **4b**, sonst wie bei **6a**; Ausb. 1.01 g (90%), hellgrüne Kristalle, Schmp. (Zers.) 162°C . – ^1H -NMR (60 MHz, C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 3.93$ (q, 4H; CH_2CH_3 ; $^3J = 7.2$ Hz), 1.40 (s, 6H; 4,5- CH_3), 1.05 (t, 6H; CH_2CH_3). – ^{13}C -NMR (100.61 MHz, C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 126.80$ (C-2; C_7D_8 , 203 K), 124.22 (C-4,5), 45.03 (CH_2CH_3), 14.66 (CH_2CH_3), 9.08 (4,5- CH_3). – ^{125}Te -NMR (94.69 MHz, C_6D_6 , TeMe_2 ext.): $\delta = -200.03$. – $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Te}$ (279.87): ber. C 38.62, H 5.77, N 10.01; gef. C 38.89, H 5.85, N 10.16.

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-telluroimidazolin (6c): 721 mg (4 mmol) **4c**, sonst wie bei **6a**; Ausb. 1.16 g (94%), hellgrüne Kristalle, Schmp. (Zers.) 198°C . – ^1H -NMR (60 MHz, C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 6.11$ [sept, 2H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; $^3J = 7.0$ Hz], 1.61 (s, 6H; 4,5- CH_3),

1.07 [d, 12H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. – ^{13}C -NMR (100.61 MHz, C_6D_6 , TMS int.): $\delta = 132.07$ (C2; C_7D_8 , 203 K), 125.78 (C-4,5), 56.61 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 20.77 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 10.43 (4,5- CH_3). – ^{125}Te -NMR (94.69 MHz, C_6D_6 , TeMe_2 ext.): $\delta = -167.82$. – $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Te}$ (307.93): ber. C 42.90, H 6.56, N 9.10; gef. C 43.34, H 6.81, N 9.15.

Röntgenstrukturanalyse von 6c^[20]: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, 150 K, empirische Absorptionskorrektur, SHELXTL-PLUS-Programm, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung; $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Te}$, Molmasse 307.89, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 10.420(7)$, $b = 11.653(9)$, $c = 12.278(9)$ Å, $\beta = 103.63(4)^\circ$, $V = 1331$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.537$ gcm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.21$ mm⁻¹, Transmissionsbereich 0.335–0.267, Kristalldimensionen $0.52 \times 0.45 \times 0.43$ mm, ω -Scan, $2\Theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 1452 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0231$ (0.0323) für 1402 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 68 Variable, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen fixiert, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter.

[1] 2. Teil dieser Serie: N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561–562.

[2] Übersicht: *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 1 und 2, John Wiley & Sons, Chichester, **1986/1987**; K. Irgolic, *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie* (D. Klamann, Hrsg.), E12b, Georg Thieme, Stuttgart, **1990**.

[3] Vgl. z. B. W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfister, M. J. Ziegler, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 331–332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 314–315; W. Paul, H. Werner, *ibid.* **1983**, *95*, 333–334 und **1983**, *22*, 316–317; H. Fischer, S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, C63–C65.

[4] Zu Abfangreaktionen mit Dienen vgl. G. Erker, R. Hock, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 181–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 179–180; M. Segi, T. Koyama, Y. Takata, T. Nakajima, S. Suga, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8749–8751.

[5] [5a] A. G. Barrett, D. H. R. Barton, R. W. Read, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 645–647. – [5b] A. G. M. Barrett, R. W. Read, D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1980**, 2191–2195. – [5c] T. Severengiz, W. W. du Mont, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 820–821.

[6] K. A. Lerstrup, L. Henriksen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1102–1103.

[7] M. F. Lappert, T. R. Martin, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 635–637; M. Z. Gurshovich, V. El'tsov, *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, *39*, 941–942.

[8] Hingegen liegt die strukturanalytische Charakterisierung eines den Tellurocarbonyl-Liganden enthaltenden Osmium-Komplexes vor: G. R. Clark, K. Marsden, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 393–410.

[9] [9a] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363. – [9b] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Diaz, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530–5534.

[10] Vgl. hierzu I. Hargittai, B. Rozsondai in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 1, John Wiley & Sons, Chichester, **1986**, S. 63–155.

[11] In Einzelfällen wird der für **6c** beobachtete Wert von der formalen Einfachbindung unterboten, vgl. z. B. R. D. Brown, J. D. Crofts, *Chem. Phys.* **1973**, *1*, 217–219; M. M. Mangion, E. A. Meyers, *Cryst. Struct. Commun.* **1973**, *2*, 629–635.

[12] N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 1706–1712.

[13] Wasserstoffbrücken unter Beteiligung des Tellurs konnten bislang experimentell nicht nachgewiesen werden, vgl. hierzu T. B. Rauchfuss in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, John Wiley & Sons, Chichester, **1987**, 339–347.

[14] In Selenocarbonyl-Verbindungen wird durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken eine markante Aufweitung der C–Se-Bindung beobachtet, vgl. z. B. J. S. Rutherford, C. Calvo, *Z. Kristallogr.* **1969**, *128*, 229–258; S. Hauge, *Acta Chem. Scand.* **1979**, *A33*, 317–322; W. B. Wright, E. A. Meyers, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 1173–1180.

[15] N. Kuhn, G. Henkel, H. Schumann, R. Fröhlich, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1010–1018.

- ^[16] Übersicht: W. W. du Mont, R. Hensel, S. Kubiniok, L. Lange in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, John Wiley & Sons, Chichester, **1987**, 591–656.
- ^[17] Zur linearen Korrelation der chemischen Verschiebungen in den ⁷⁷Se- und ¹²⁵Te-NMR-Spektren strukturanaloger Verbindungen siehe H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2416–2418.
- ^[18] W. Gombler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, *36*, 1561–1565; E. R. Cullen, F. S. Guzic Jr., C. J. Murphy, T. C. Wong, K. K. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7055–7057.
- ^[19] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch., Teil B*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- ^[20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57604, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[437/92]