(1,3-Diethyl-1,3-dihydro-4,5-dimethyl-2H-imidazol-2-yliden)-diiodtellur(II) [1]

(1,3-Diethyl-1,3-dihydro-4,5-dimethyl-2H-imidazol-2-ylidene)diiodotellurium(II) [1]

Norbert Kuhn^{a,*}, Thomas Kratz^a, Gerald Henkel^b^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen^b Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr. 1, D-47048 Duisburg

Herrn Prof. Dr. Fritz Beck zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51b**, 295–297 (1996); eingegangen am 21. Juli 1995

Tellurium, Carbene, Iodine Reaction, X-Ray

The carbene adduct **5** is formed from the 2-telluroimidazoline **4** and iodine. The X-ray structure analysis reveals a dimeric structure in the solid state.

Carben-Addukte der Schwefel(II)-Halogenide (**1**) sind durch direkte Umsetzung von Imidazol-2-ylidenen mit SX_2 ($X = Cl$ [2]) oder durch Oxidation von 2-Thioimidazolinen mit Brom ($X = Br$ [3]) zugänglich; mit Iod hingegen werden Charge-Transfer-Addukte (**2**) gebildet [4]. Nach der koordinationschemischen Stabilisierung von SeI_2 in **3** [5,6] haben wir uns für die Eigenschaften der analogen Tellurverbindung interessiert.

Die Umsetzung des 2-Telluroimidazolins **4** [7] mit einem Äquivalent I_2 liefert in glatter Reaktion das Carben-Addukt **5**, das jedoch, anders als **3**, in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol nur geringfügig löslich ist. Aus Pyridin erhaltene Kristalle enthalten ein Molekül des Lösungsmittels pro Formeleinheit $C_{18}H_{32}I_4N_4Te_2$.

Die Kristallstrukturanalyse (Tab. I und II, Abb. 1) zeigt **5** als Dimeres, in dem jeweils zwei in T-Form vorliegende Monomere über unsymmetri-

Tab. I. $[(C_9H_{16}N_2)_2Te_2I_4] \cdot C_5H_5N$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)^a.

Atom	x	y	z	U
Te	0.00623(2)	0.38336(1)	0.64450(1)	0.0189(1)
I(1)	0.02092(2)	0.34230(2)	0.40977(2)	0.0260(1)
I(2)	−0.00073(2)	0.39709(2)	0.87593(2)	0.0299(1)
N(1)	−0.0927(2)	0.1548(2)	0.6236(2)	0.020(1)
N(2)	0.0976(2)	0.1539(2)	0.6899(2)	0.018(1)
C(1)	0.0033(2)	0.2172(2)	0.6550(2)	0.018(1)
C(2)	−0.0599(3)	0.0505(2)	0.6385(3)	0.024(1)
C(3)	0.0597(3)	0.0498(2)	0.6798(3)	0.024(1)
C(4)	−0.2150(3)	0.1917(3)	0.5809(3)	0.026(1)
C(5)	−0.2999(3)	0.2051(3)	0.6698(3)	0.040(1)
C(6)	−0.1459(3)	−0.0379(3)	0.6131(3)	0.039(1)
C(7)	0.1423(3)	−0.0397(3)	0.7127(3)	0.038(1)
C(8)	0.2217(2)	0.1891(3)	0.7283(3)	0.024(1)
C(9)	0.3047(3)	0.1992(3)	0.6365(3)	0.033(1)
C(10)	0.0729(6)	0.0842(4)	0.9727(4)	0.068(2)
C(11)	0.0490(7)	−0.0838(4)	1.0525(4)	0.080(2)
C(12)	0.1227(5)	0.0009(5)	1.0253(4)	0.073(2)

^a Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

sche Iod-Brücken miteinander verbunden sind. Hierbei resultiert für das Tellur die aus zahlreichen Komplexen des Typs L_2TeX_2 [8] bekannte verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie (C(1)-Te-I(1) 83.6(1), C(1)-Te-I(2) 89.8(1), I(1)-Te-I(1A) 89.8(1), I(1A)-Te-I(2) 96.9(1)°). Die zentrale Te_2I_2 -Einheit ist nahezu planar und rechteckig gebaut (Te-I(1)-Te(A) 90.2(1)°). Gegenüber der exozyklischen Bindung Te-I(2) (2.897(1) Å) sind die Bindungen des Te-I-Vierrings deutlich länger (Te-I(1) 2.989(1), Te-I(1A) 3.564(1) Å). Die mittlere Ebene des Vierrings Te_2I_2 bildet mit der des heterozyklischen Fünfrings einen Winkel von 104.9°.

Während beim Übergang vom 2-Selenoimidazolin [9] zum SeI_2 -Addukt **3** eine merkliche Aufweitung des CSe-Abstandes beobachtet wird, ist die in **5** vorliegende Bindungslänge C(1)-Te mit 2.120(3) Å gegenüber der in 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-telluroimidazolin [7] nahezu unverändert; dies gilt auch für die Geometrie des heterozyklischen Fünfrings. Als Ursache dieser Divergenz vermuten wir die bereits an anderer Stelle [7]

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn.

Tab. II. $[(C_9H_{16}N_2)_2Te_2I_4] \cdot C_5H_5N$: Abstände [Å] und Winkel [°]^a.

Abstände		Winkel	
Te - I(1)	2.989(1)	I(1) - Te - I(2)	173.2(1)
Te - I(2)	2.897(1)	I(1) - Te - C(1)	83.6(1)
Te - C(1)	2.120(3)	I(1) - Te - I(1')	89.8(1)
		I(2) - Te - C(1)	89.8(1)
		I(2) - Te - I(1')	96.9(1)
		C(1) - Te - I(1')	171.1(1)
I(1) - Te'	3.564(1)	Te - I(1) - Te'	90.2(1)
C(1) - N(1)	1.345(3)	Te - C(1) - N(1)	125.9(2)
		Te - C(1) - N(2)	126.9(2)
		N(1) - C(1) - N(2)	107.1(2)
N(1) - C(2)	1.383(4)	C(1) - N(1) - C(2)	110.0(2)
N(2) - C(4)	1.470(4)	C(1) - N(1) - C(4)	125.2(2)
		C(2) - N(1) - C(4)	124.9(2)
C(2) - C(3)	1.360(4)	N(1) - C(2) - C(3)	106.7(3)
C(2) - C(6)	1.482(5)	N(1) - C(2) - C(6)	123.2(3)
		C(3) - C(2) - C(6)	130.1(3)
C(3) - C(7)	1.488(5)	N(2) - C(3) - C(2)	107.1(2)
		N(2) - C(3) - C(7)	122.5(3)
		C(2) - C(3) - C(7)	130.4(3)
N(2) - C(1)	1.349(3)	C(1) - N(2) - C(3)	109.2(2)
N(2) - C(3)	1.390(4)	C(1) - N(2) - C(8)	125.4(2)
N(2) - C(8)	1.466(4)	C(3) - N(2) - C(8)	125.4(2)
C(4) - C(5)	1.513(5)	N(1) - C(4) - C(5)	111.4(3)
C(8) - C(9)	1.525(5)	N(2) - C(8) - C(9)	111.9(2)
C(10) - C(11')	1.339(9)	C(12) - C(10) - C(11'')	117.7(5)
C(11) - C(12)	1.404(9)	C(12) - C(11) - C(10'')	121.6(5)
C(12) - C(10)	1.337(8)	C(10) - C(12) - C(11)	120.7(6)

^a Symmetrietransformation: (') , -x, 1-y, 1-z; (') , -x, -y, 2-z.

diskutierte Bedeutung der zwitterionischen Grenzstruktur zur Beschreibung der Bindungssituation in **4**, die dort, anders als in den entsprechenden Verbindungen des Selen [9], für die Chalkogenocarbonyl-Gruppe den Charakter einer polaren Einfachbindung erzeugt.

Ein Vergleich der Strukturen von **2**, **3** und **5** zeigt deutlich den Einfluß des Chalkogen-Atoms auf die Beschaffenheit der Chalkogen-Iod-Bindung: während infolge der geringen Elektronega-

Abb. 1. Ansicht von $C_{23}H_{37}I_4N_5Te_2$ ($2 \cdot 5 \cdot C_5H_5N$) im Kristall.

tivitätsdifferenz zum Schwefel nur Charge-Transfer-Wechselwirkungen bestehen, liegen zu den schweren Gruppennachbarn reguläre kovalente Bindungen vor. Im Falle des Tellurs führt die Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl zur Ausbildung von unsymmetrischen Iod-Brücken.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. NMR-Spektren: Bruker DRX 250 (¹H, ¹³C)

(1,3-Diethyl-1,3-dihydro-4,5-dimethyl-2H-imidazol-2-yliden)-diiodtellur(II) (**5**)

Eine Lösung von 1049 mg (3.83 mmol) **4** in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei 0°C mit 972 mg (3.83 mmol) Iod versetzt und 2 h gerührt. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum auf ein Drittel ihres Volumens eingengt. **5** kristallisiert nach Zugabe von 20 ml n-Pentan in roten Kristallen. Ausbeute 1760 mg (87%). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂; 250.13 MHz, TMS int.): δ = 4.38 (q, 4H, CH₂CH₃, 3J = 7.3 Hz), 2.27 (s, 6H, 4,5-CH₃), 1.53 (t, 6H, CH₂CH₃). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂; 62.90 MHz, TMS int.): δ = 128.6 (C-4,5), 117.7 (C-2), 47.7 (CH₂CH₃), 14.7 (CH₂CH₃), 9.8 (4,5-CH₃).

$C_9H_{16}I_2N_2Te$ (533.65)

Ber. C 20.26 H 3.02 N 5.25%,

Gef. C 20.12 H 3.11 N 5.33%.

Kristallstrukturuntersuchung von $2 \cdot 5 \cdot C_5H_5N$

Kristalldaten. Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Drehanodengenerator, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, Szintillationszähler, T = 150 K, empirische Absorptionskorrekturen; SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung

(volle Matrix); $C_{23}H_{37}N_5Te_2I_4$, Formelgewicht 1146.38, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.906(4)$, $b = 12.728(4)$, $c = 12.461(4)$ Å, $\beta = 94.95(3)^\circ$, $V = 1723.29$ Å³, $Z = 2$, $D_X = 2.209$ g · cm⁻³, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 5.30$ mm⁻¹, Transmissionsbereich 0.772 - 0.465, Kristalldimensionen ca. $0.55 \cdot 0.23 \cdot 0.19$ mm, ω -Scan, $2\theta_{max} = 54^\circ$, 3759 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0232$ (0.0290) für 3547 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 158 Varia-

ble, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Lagen (ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor), ein Extinktionsparameter, ein Skalierungsfaktor [10, 11].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

-
- [1] Derivate des Imidazols, 16. 15. Teil dieser Serie: N. Kuhn, R. Fawzi, T. Kratz, M. Steimann, G. Henkel, Phosphorus, Sulfur and Silicon, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [2] N. Kuhn, H. Bohnen, unveröffentlichte Ergebnisse; H. Bohnen, Dissertation, Universität Tübingen (1995).
- [3] A. J. Arduengo, III, E. M. Burgess, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5020 (1976); *ibid.* **99**, 2376 (1977).
- [4] F. Freeman, J. W. Ziller, H. M. Po, M. C. Keindl, J. Am. Chem. Soc. **110**, 2586 (1988).
- [5] N. Kuhn, T. Kratz, G. Henkel, Chem. Ber. **127**, 849 (1994).
- [6] Über einen analogen Bromo-Komplex wurde kürzlich berichtet: D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. VanDerveer, Y. T. Pang, R. L. Jones, K. L. Bergbauer, Heteroatom Chem. **4**, 409 (1993).
- [7] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, Chem. Ber. **126**, 2047 (1993).
- [8] Übersicht: Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Tellur Ergänzungsband B 3 (Hrsg.: G. Hantke), Springer, Berlin (1978).
- [9] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, Z. Naturforsch. **48b**, 973 (1993).
- [10] Weitere Kristallstrukturdaten können beim Fachinformationsdienst Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Lespoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 59210, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Zur Datensammlung und Datenreduktion vgl. H.-O. Stephan und G. Henkel, Z. Naturforsch. **49b**, 1620 (1994).