

Stabile Tellur-Ylide: Darstellung und Reaktivität von Diorganyltelluronium-4,5-dicyanimidazol-2-yliden

Günther Tappeiner, Benno Bildstein und Fritz Sladky*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck,
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck, Österreich

Eingegangen am 17. September 1990

Key Words: Tellurium ylides / Diorganyltelluronium 4,5-dicyanoimidazole-2-ylides, stability of, reactivity of, Stevens rearrangement / Imidazole, 2-(methyltelluro)- / Imidazolide, 2-(methyltelluronio)-

Stable Tellurium Ylides: Synthesis and Reactivity of Diorganyltelluronium 4,5-Dicyanoimidazol-2-ylides

Diorganyl tellurides R_2Te ($R = Me, Me_3SiCH_2, Ph$) react with 2-diazo-4,5-dicyano-2*H*-imidazole (**1**) at $-30^\circ C$ to form the title compounds **2–4**. The ylides **3** and **4** are thermally stable up to their melting points of 159 and $243^\circ C$, resp., whereas **2** undergoes a modified Stevens rearrangement at $190^\circ C$ with formation of a 2-(methyltelluro)imidazole (**10**). The reactivity of

2–4 is determined by an extreme charge separation between the onium centre and the ylide entity. No Wittig reactivity is observed, alkylation occurs at the imidazole nitrogen and carbanions lead to tetraorganyl tellurium compounds with limited stability.

Die thermische Zersetzung von Diazoverbindungen liefert Carbene, welche durch Reagenzien mit verfügbaren, freien Elektronenpaaren zu Alkyliden mit weniger häufigen Onium-Atomen abgefangen werden können. Auf diese Weise konnten Antimon¹-, Bismuth²- und Selen³-Ylide erhalten werden. Auch die Darstellung eines stabilen Tellur-Ylids basierte auf diesem auch als „Diazomethode“ bezeichneten Reaktionsprinzip. Lloyd et al.⁴ zersetzten Diazotetraphenylcyclopentadien in Diphenyltelluran und erhielten unter Stickstoffabgabe das nur durch Schmelzpunkt, UV-Spektrum und Massenspektrum mit schwachem Molekül-Ion charakterisierte Diphenyltelluronium-tetraphenylcyclopentadien-ylid. In weiterer Folge beschäftigten sich Sadekov et al.⁵ mit der Darstellung, Charakterisierung und Reaktivität stabiler Diorganyltelluronium-4,4-dimethylcyclohexan-2,6-dion-1-ylide. Die Diazomethode kam dabei allerdings nicht zur Anwendung. Erst Lloyd et al.⁶ griffen wiederum auf diese Methode zurück, um das bereits zuvor von der sowjetischen Arbeitsgruppe erhaltene Diphenyltelluronium-4,4-dimethylcyclohexan-2,6-dion-1-ylid darzustellen. Durch Verwendung von Bis(hexafluoracetylacetato)kupfer(II) als Katalysator konnte dabei die Reaktionstemperatur unter der Zersetzungstemperatur des Diazo-Edukts gehalten werden.

Instabile Tellur-Ylide wurden von Osuka et al.⁷ nach der „Salz“-Methode durch Deprotonierung von Triorganyltelluronium-Salzen dargestellt. Die Ylide wurden in diesen Arbeiten nicht isoliert, sondern in situ mit organischen Carbonylverbindungen zur Reaktion gebracht.

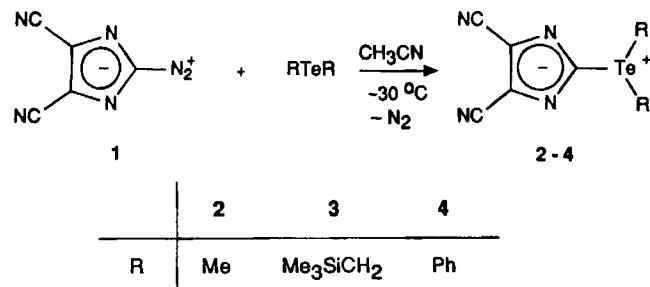
Darstellung von Diorganyltelluronium-4,5-dicyanimidazol-2-yliden

Im Zuge unserer Untersuchungen zur Synthese stabiler Telluronium-Ylide nach der Diazomethode war als entschei-

dendes Stabilitätskriterium für die Zielverbindungen eine möglichst geringe negative Ladungsdichte am ylidischen Kohlenstoffatom zu gewährleisten. Die Stabilität von Phosphor- und Schwefel-Yliden basiert zu einem großen Teil auf einem über π - σ -Wechselwirkung erfolgenden Ladungsdichtetransfer vom Ylidkohlenstoff- zum Onium-Atom⁸. Diese Möglichkeit ist wegen der niedrigen Elektronegativität und der geringen Neigung des Tellurs zur Ausbildung von Doppelbindungen stark eingeschränkt. Als Alternative bietet sich die Delokalisierung der anionischen Ladungsdichte innerhalb der Ylid-Einheit an. Wir konzentrierten unsere Bemühungen deshalb auf den 4,5-Dicyanimidazol-Rest, der einerseits durch die Akzeptorsubstituenten in 4,5-Stellung und andererseits durch die Möglichkeit der Ausbildung eines π -Elektronensextetts im Ring zur Delokalisierung negativer Ladung geeignet ist. Außerdem stand mit 2-Diazo-4,5-dicyano-2*H*-imidazol (**1**) eine reaktive Vorstufe zur Verfügung⁹. Die außergewöhnlichen Fähigkeiten des Dicyanimidazol-Rests zur Stabilisierung ansonsten instabiler Ylide sind durch die Zersetzung von **1** in Lösungen der jeweiligen Halogenbenzole unter Bildung der vorher unbekannten Chloronium- bzw. Bromonium-Ylide in Form des Phenylchloronium- und Phenylbromonium-4,5-dicyanimidazol-2-ylids belegt⁹. Weiterhin haben Gronski und Hartke¹⁰ eine Reihe hochschmelzender Thiocarbonyl-Ylide verschiedener Harnstoffe dargestellt, die als carbanionische Ylideinheit den Dicyanimidazol-Rest enthalten.

Der Dicyanimidazol-Rest erweist sich auch zur Stabilisierung von Tellur-Yliden als geeignet. Durch Umsetzung von Diorganyltelluranen (R_2Te) mit äquimolaren Mengen von **1** in Acetonitril können unter Stickstoffabspaltung die Diorganyltelluronium-4,5-dicyanimidazol-2-ylide **2–4** als erste Beispiele von Tellur-Yliden mit heterocyclischer Ylideinheit isoliert werden (Schema 1, Tab. 1).

Schema 1

Tab. 1. NMR-Daten von 2, 3, 4^{a)}

	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	¹²⁵ Te-NMR
2	2.3 (s, 6H, Me)	10.6 (Me) 115.8 (CN) 120.6 (C-4,5, Im) 140.4 (C-2, Im)	521 ^{b)}
3	0.1 (s, 18H, SiMe ₃) 2.2 (d, 2H, CH ₂) 2J(HH)=12.6 Hz 2.6 (d, 2H, CH ₂) 2J(HH)=12.6 Hz	-0.1 (SiMe ₃) 15.8 (CH ₂) 115.6 (CN) 123.1 (C-4,5 Im) 134.0 (C-2, Im)	530
4	7.5 (m, 6H, Ph) 7.8 (m, 4H, Ph)	114.8 (CN) 121.1 (C-4,5, Im) 144.1 (C-2, Im) 128.5 (C-1, Ph) 129.6 (C-3, Ph) 131.0 (C-4, Ph) 134.6 (C-2, Ph)	721

^{a)} Lösungsmittel [D₆]DMSO. — ^{b)} ²J(TeH) = 24.3 Hz.

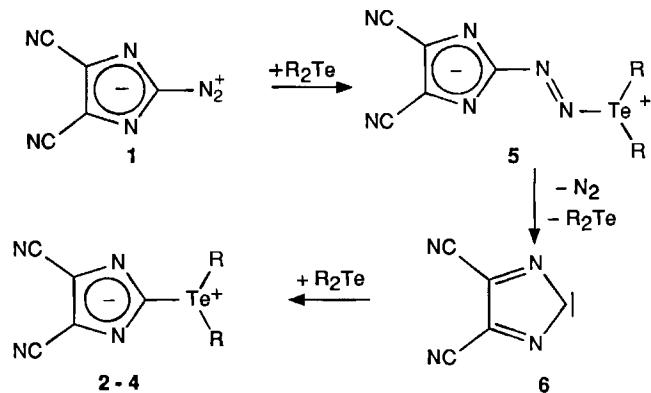
Bei Verwendung von Diorganytelluranen mit sterisch anspruchsvolleren Organylresten [*t*Bu, (Me₃Si)₂CH] konnten keine Imidazol-2-ylide isoliert werden. In diesen Fällen kommt es zu einer langsamen Zersetzung von 1 zu einem nicht näher untersuchten Produktgemisch, während das eingesetzte Diorganytelluran quantitativ rückgewonnen wird.

Reaktionsmechanismus

Die bei ca. 50% liegenden Ausbeuten an 2–4 können mit einem Reaktionsverlauf erklärt werden, in dem R₂Te einerseits als Zersetzungskatalysator für 1 und andererseits als Abfangreagenz für das aus 1 entstehende Imidazolcarben dient. Zunächst wird durch nucleophilen Angriff des Diorganytellurans am endständigen Stickstoffatom der Diazogruppe von 1 ein instabiles Telluran-Azin (5) gebildet. Im zweiten Schritt zerfällt 5 unter Bildung von N₂ in R₂Te und Dicyanimidazolcarben 6. Im letzten Schritt wird 6 durch R₂Te zum Ylid abgefangen (Schema 2).

Gestützt wird dieser Reaktionsmechanismus durch die Tatsache, daß 1 zur Ausbildung von Azinen mit Verbindungen, welche Elemente mit freien Elektronenpaaren besitzen, befähigt ist, so bei der Darstellung eines stabilen Phosphan-Azins aus Triphenylphosphan und 1¹². Imidazol

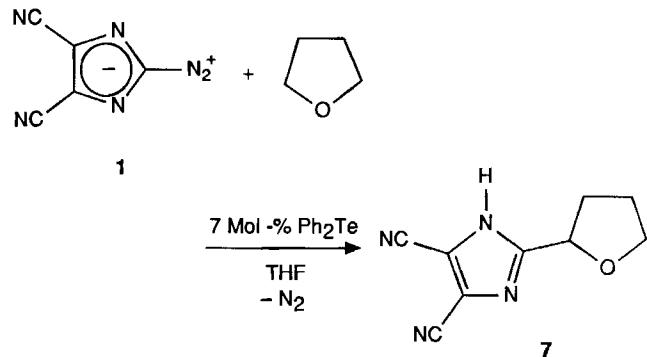
Schema 2



R = Alkyl, Aryl

1 wird bereits durch geringe Mengen (7 Mol-%) Diphenyltelluran (Ph₂Te) in THF-Lösung bei Raumtemperatur unter N₂-Abgabe katalytisch zersetzt. Als Ergebnis einer Insertion des intermedier entstehenden 6 in die α -C – H-Bindung des Lösungsmittels THF kann dabei das bislang nicht beschriebene 4,5-Dicyan-2-(tetrahydrofuran-2-yl)-1*H*-imidazol (7) in 80proz. Ausbeute isoliert werden. THF-Lösungen von 1 sind ohne Gegenwart von R₂Te bei Raumtemperatur unter Luftausschluß unbegrenzt haltbar.

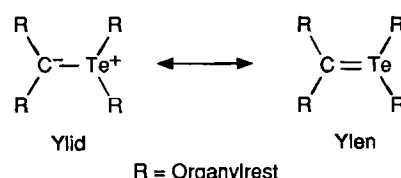
Schema 3



Bindungsverhältnisse in 2–4

Die Bindungsverhältnisse in Tellur-Yliden werden wie in Yliden mit anderen Onium-Atomen durch die „Ylid-Ylen“-Mesomerie wiedergegeben¹³ (Schema 4).

Schema 4



In 2–4 kommt der Ylid-Grenzstruktur zweifellos größeres Gewicht zu. Dies kann mit Hilfe der in Tab. 1 zusammengefaßten ¹²⁵Te-NMR-Verschiebungen belegt werden.

Die ^{125}Te -NMR-Signale von **2–4** sind mit denen von „äußeren“ Telluroniumsalzen mit fehlender kovalenter Bindung zwischen kationischer Telluronium-Einheit und anionischem Gegenion vergleichbar. So unterscheidet sich z. B. die Lage des ^{125}Te -NMR-Signals von Trimethyltelluronium-iodid ($\delta = 443$; Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ¹⁴) und Triphenyltelluronium-iodid ($\delta = 788$; DMSO¹⁵) nur um 84 bzw. 67 ppm von der für **2** bzw. **4** ermittelten. **2–4** sind demzufolge als „innere“ Telluroniumsalze mit starker Ladungstrennung zwischen kationischem Oniumzentrum und der damit kovalent verbundenen, anionischen Ylid-Einheit aufzufassen.

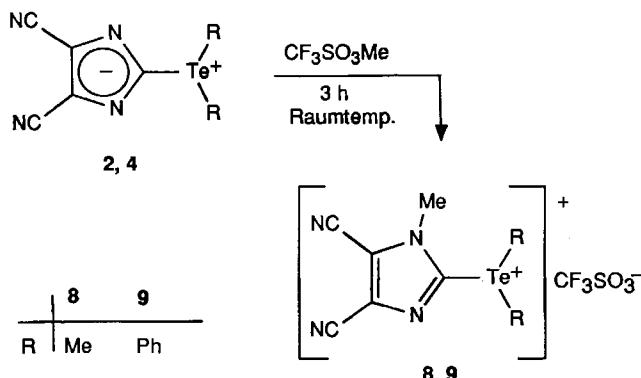
Reaktivität gegenüber organischen Carbonylverbindungen

Phosphor-Ylide reagieren mit Aldehyden und Ketonen in der „Wittig“-Reaktion zu Olefinen und Triphosphanoxiden¹⁶. Schwefel-Ylide zeigen diesbezüglich eine andere Reaktivität. Unter Abgabe von Diorganysulfanen reagieren sie mit organischen Carbonylverbindungen zu Oxiranen¹⁷. Voraussetzung für beide Reaktivitäten ist eine erhöhte Ladungsdichte am anionischen Ylidkohlenstoff. In durch Resonanz stabilisierten Yliden ist diese Bedingung nicht erfüllt. **2** und **4** reagieren deshalb weder mit 4-Chlor-Benzaldehyd noch mit Benzophenon.

Alkylierung und Protonierung

Wie Ylide mit anderen Hauptgruppenelementen als Oniumzentrum¹⁸ können auch **2** und **4** durch Alkylierung in Oniumsalze übergeführt werden. Die Alkylierung erfordert im vorliegenden Fall wegen der starken Delokalisierung der anionischen Ladung innerhalb der Ylid-Einheit allerdings drastische Bedingungen. Die Methylierung gelingt nur mit und in Trifluormethansulfonsäure-methylester ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$). Außerdem erfolgt die Alkylierung nicht am Ylidkohlenstoff wie bei anderen Yliden¹⁸, sondern am Iminostickstoff in Ringposition 1 unter Bildung von **8** und **9** (Schema 5).

Schema 5



Ein Vergleich der in Tab. 2 angeführten ^{125}Te -NMR-Daten der „äußeren“ Telluroniumsalze **8, 9** mit den entsprechenden Werten der „inneren“ Te-Salze **2, 4** (Tab. 1) belegt

auch hier die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse am Te-Atom aufgrund ähnlicher ^{125}Te -NMR-Verschiebungen.

Um Aussagen über die Basizität der in dieser Arbeit dargestellten Ylide treffen zu können, wurden Versuche zur Protonierung von **4** unternommen. **4** löst sich in stark sauren Systemen wie Trifluoressigsäure, konz. HCl in EtOH oder HClO_4 in EtOH. Außerdem wird für das ^{125}Te -NMR-Signal eine Tieffeldverschiebung um 40–50 ppm gegenüber **4** festgestellt. Beim Versuch, die protonierte Spezies durch Einengen der Lösungen oder durch Ausfällen zu isolieren, wird allerdings nur nicht protoniertes Edukt rückgewonnen.

Tab. 2. NMR-Daten von **8, 9**^{a,b)}

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{125}\text{Te-NMR}$
8	2.5 (s, 6H, Te-Me) 4.0 (s, 3H, N-Me)	14.3 (Te-Me) 36.2 (N-Me) 108.0 (C-4, Im) 111.9 (C-5, Im) 115.7 (CN) 122.2 (CN) 140.9 (C-2, Im)	579 c)
9	4.2 (s, 3H, N-Me) 7.6 (m, 6H, Ph) 7.8 (m, 4H, Ph)	37.7 (N-Me) 108.3 (C-4, Im) 112.1 (C-5, Im) 118.8 (CN) 125.7 (CN) 139.1 (C-2, Im) 131.8 (C-3, Ph) 134.0 (C-4, Ph) 135.9 (C-1, Ph) 136.1 (C-2, Ph)	753

^{a)} Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. — ^{b)} Gegen-Ion Trifluormethansulfonat (F_3CSO_3^-). $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -71.8$ (CFCl_3). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 120.6$ [$q, ^1\text{J}(\text{CF}) = 322.1$ Hz]. — ^{c)} $^2\text{J}(\text{TeH}) = 26.3$ Hz.

Stevens-Umlagerung

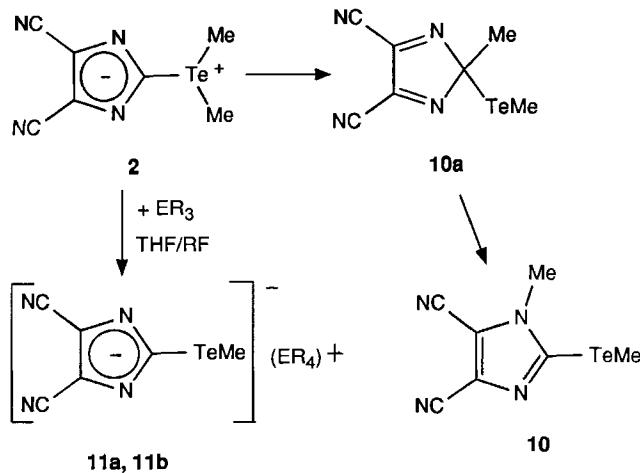
Stabilisierte Dialkylsulfonium-Ylide lassen sich in thermisch induzierten 1,2-sigmatropen Umlagerungen, die auch als Stevens-Umlagerungen bezeichnet werden, unter Alkylgruppenwanderung zu Diorganysulfanen isomerisieren¹⁹. Dimethylsulfonium-bis(ethoxycarbonyl)methylylid lagert sich auf diese Weise bei 230°C zu 2-Methyl-2-(methylthio)malonsäure-diethylester um²⁰. Auch **2** zeigt ein ähnliches Verhalten, indem es beim Erhitzen auf 190°C zu 4,5-Dicyan-1-methyl-2-(methyltelluro)-1*H*-imidazol (**10**) isomerisiert. Obwohl **10** ein [1,3]-Umlagerungsprodukt ist, erscheint es naheliegend, daß zunächst im Zuge einer Stevens-Umlagerung 4,5-Dicyan-2-methyl-2-(methyltelluro)-2*H*-imidazol (**10a**) als Zwischenstufe gebildet wird, welche unter den Reaktionsbedingungen zum Imidazol **10** isomerisiert (Schema 6).

Demethylierung

2 überträgt eine seiner am Oniumzentrum befindlichen Methylgruppen auf Triphenylphosphan oder Triethylamin unter Bildung des entsprechenden Phosphonium- **11a** bzw. Ammoniumsalzes **11b** (Schema 6).

11a und **11b** sind lichtunempfindliche, begrenzt luftstabile und in wässriger 2 N HCl quantitativ protonierbare Vertre-

Schema 6

11a: $ER_3 = PPh_3$; $(ER_4)^+ = (MePPPh_3)^+$ 11b: $ER_3 = NEt_3$; $(ER_4)^+ = (MeNEt_3)^+$

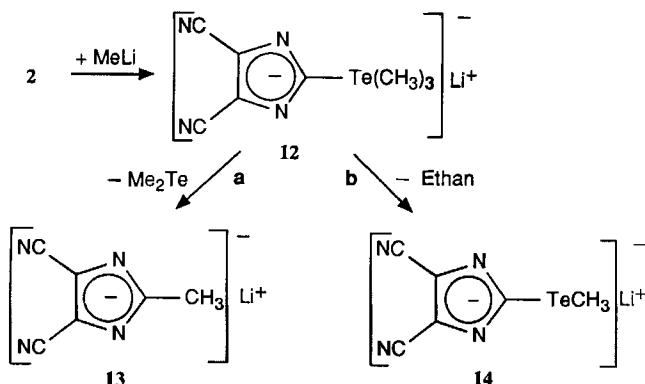
ter der wenig untersuchten²¹⁾ α -carbanionischen Diorganyl-tellurane.

2 entspricht in dieser Reaktivität jener von Dimethyl- und Arylmethyltelluronium-4,4-dimethylcyclohexan-2,6-dion-1-ylid⁵⁾ und auch von „äußerem“ Telluroniumsalzen. Trimethyltelluronium-iodid ist z.B. in einer Triphenylphosphanschmelze zu Dimethyltelluran demethylierbar²²⁾.

Reaktivität gegenüber Carbanionen

„Äußere“, also ionisch aufgebaute Telluroniumsalze reagieren mit Carbanionen zu Tellurtetraorganyle^{15,23)}. Die „inneren“ Telluroniumsalze 2–4 sollten somit als Edukte für die Darstellung anionischer Tellurtetraorganyle geeignet sein.

Schema 7

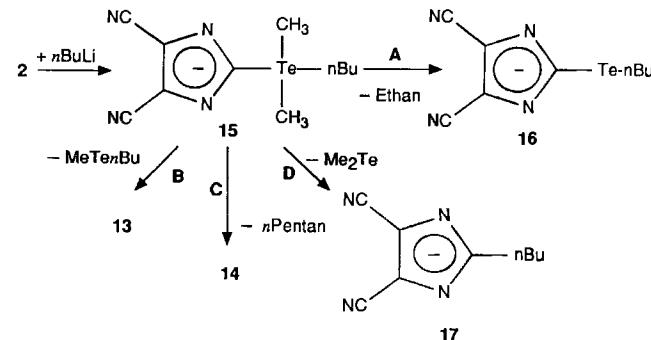


Wird 2 im Molverhältnis 1:1 mit MeLi umgesetzt, ist im Produktgemisch allerdings keine Tellur(IV)-Spezies nachweisbar. Die Reaktion liefert hingegen Dimethyltelluran (Me_2Te) und Lithium-4,5-dicyano-2-methylimidazolid (13) als Hauptprodukte.

Zwei Reaktionswege können zur Bildung dieser Produkte führen. Entweder greift das Carbanion in einer S_N -Reaktion nucleophil am Ylidkohlenstoff von 2 unter Abspaltung von Me_2Te und Bildung von 13 an, oder die Reaktion verläuft über das Tellurtetraorganyl 12 als instabile Zwischenstufe. In weiterer Folge käme es dann zur Zersetzung von 12 über die beiden in Schema 7 vorgeschlagenen Wege zu 13 bzw. 14. Die im Zersetzungsweg b geforderte Bildung von Ethan bzw. 14 konnte von uns allerdings nicht beobachtet werden.

Das Auftreten eines Tellurtetraorganyls bei der Umsetzung von 2 mit Alkyllithiumverbindungen konnte jedoch experimentell abgesichert werden. Bei der Reaktion von 2 mit einem Moläquivalent $nBuLi$ kommt es mit großer Wahrscheinlichkeit zur intermediären Bildung des instabilen Tellurtetraorganyls 15, dem die vier in Schema 8 angegebenen Zersetzungswägen offenstehen. Mit Ausnahme von Zersetzungsweg A konnten für B, C und D, sämtliche Reaktionsprodukte entweder isoliert oder ^{125}Te -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

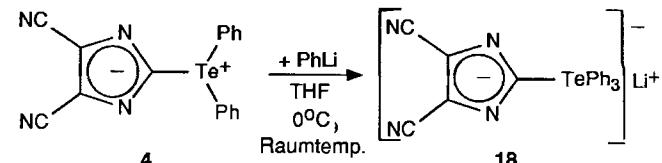
Schema 8



Tetraaryltellurverbindungen weisen eine höhere thermische Stabilität als Tellurtetraalkyle auf. $TePh_4$ ²⁴⁾ und Tetrakis(pentafluorphenyl)tellur²⁵⁾ zersetzen sich z.B. erst oberhalb 100 °C, $TeBu_4$ ²³⁾ und $TeMe_4$ ¹⁵⁾ hingegen bereits bei Raumtemperatur. Durch Reaktion von PhLi mit 4 versuchten wir deshalb, eine Tellur(IV)-Verbindung mit einer im Vergleich zu 12 und 15 erhöhten Stabilität darzustellen unter der Annahme, daß sich der Dicyanimidazol-Rest wie ein Arylligand verhält.

4 reagiert mit einem Moläquivalent PhLi mit großer Wahrscheinlichkeit zunächst zu 18 (Schema 9). Im Reaktionsgemisch lassen sich keine Zersetzungspprodukte analog zu den in Schema 8 diskutierten nachweisen.

Schema 9

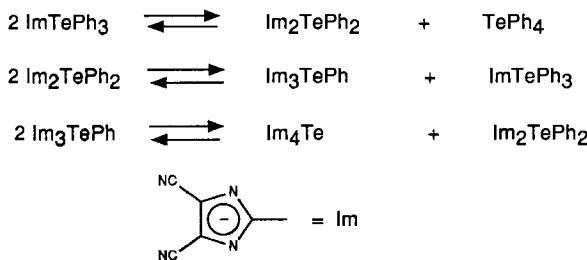


Allerdings gelang weder die Isolierung noch ein direkter NMR-spektroskopischer Nachweis von 18. Die Reaktionslösungen zeigen unmittelbar nach Zugabe von PhLi trotz

Abkühlung auf -50°C im ^1H -, ^{13}C - und ^{125}Te -NMR-Spektrum, neben Signalen für TePh_4 , nur stark verbreiterte Signale.

Diese experimentellen Befunde sind am besten mit dem auf die Bildung von **18** folgenden Auftreten von rasch ablaufenden Ligandenaustauschgleichgewichten erklärbar (Schema 10). Außer der Abtrennung eines Teils des gebildeten TePh_4 gelang jedoch die Isolierung von anderen Reaktionsprodukten nicht.

Schema 10



Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in absoluten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR: Bruker AM 300, TMS (1H, 13C), Me₂Te (125Te), 85proz. H₃PO₄ (31P) als Standards. – MS (EI, 70 eV): Varian MAT CH 7, *m/z* bezogen auf ¹³⁰Te. – 2-Diazo-4,5-dicyan-2H-Imidazol¹¹⁾ (**1**), Dimethyltelluran²²⁾ (Me₂Te), Bis[(trimethylsilyl)methyl]telluran²⁶⁾ [(Me₃SiCH₂)₂Te], Diphenyltelluran²⁷⁾ (Ph₂Te), Di-*tert*-butyltelluran²⁸⁾ (*t*Bu₂Te), Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]telluran²⁶⁾ [(Me₃Si)₂CH₂Te] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Dimethyltelluronium-4,5-dicyanimidazol-2-ylid (2): Zu einer Suspension von 0.79 g (5.00 mmol) Me_2Te in 5 ml CH_3CN wird bei -30°C unter Rühren eine Lösung von 0.72 g (5.00 mmol) **1** in 5 ml CH_3CN getropft. Die anfänglich gelbliche Suspension verfärbt sich während der Zugabe unter N_2 -Entwicklung zu einer tiefroten Lösung. Nach beendeter Zugabe dauert die Gasentwicklung, während man langsam auf Raumtemp. anwärmst, 3 h an. Dabei sondert sich **2** als amorpher Feststoff aus der Lösung ab. Absaugen an der Luft liefert 0.67 g (2.44 mmol, 49%) **2**, rötlicher Feststoff. Umkristallisieren aus CH_3CN ergibt farblose, analysenreine Kristalle. Schmp. $186\text{--}189^\circ\text{C}$. — MS (210°C): m/z (%) = 276 (29) [M^+], 261 (18) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 145 (100) [MeTe^+].

C₇H₆N₄Te (273.8) Ber. C 30.71 H 2.21 N 20.47
Gef. C 30.3 H 2.2 N 20.1

Bis[(trimethylsilyl)methyl]telluronium-4,5-dicyanimidazol-2-ylid (3): 2.12 g (7.00 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Te}$ in 7 ml CH_3CN und 1.01 g (7.00 mmol) 1 in 7 ml CH_3CN werden wie bei 2 umgesetzt. Ausb. 1.23 g (2.95 mmol, 42%) 3, rötlicher, amorpher Feststoff. SC an Kieselgel 60 (Merck) mit EtOAc als Eluens und nachfolgende Umkristallisation aus Toluol liefert farblose, analysenreine Kristalle. Schmp. 154–159°C (Zers.). — MS (190°C): m/z (%) = 420 (18) [M^+], 405 (36) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 333 (39) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{SiMe}_3$].

C₁₃H₂₂N₄Si₂Te (414.1) Ber. C 37.34 H 5.30 N 13.40
Gef. C 37.5 H 5.1 N 13.4

Diphenyltelluronium-4,5-dicyanimidazol-2-ylid (**4**): 1.41 g (5.00 mmol) **Ph₂Te** in 5 ml CH₃CN und 0.72 g (5.00 mmol) **1** in 5 ml CH₃CN werden wie bei **2** umgesetzt. Ausb. 0.93 g (2.35 mmol, 47%). **4**, rötlicher Feststoff. Umkristallisieren aus CH₃CN liefert farblose,

analysenreine Kristalle. Schmp. 240–243°C (Zers.). — MS (270°C): m/z (%) = 400 (8) [M^+], 323 (33) [$M^+ - Ph$], 284 (81) [Ph_2Te^+].

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Te}$ (397.9) Ber. C 51.32 H 2.53 N 14.08
Gef. C 51.4 H 2.4 N 13.8

Versuch der Darstellung von Di-tert-butyltelluronium- und Bis-[bis(trimethylsilyl)methyl]telluronium-4,5-dicyanimidazol-2-ylid: Zu einer Suspension von 0.24 g (1.00 mmol) *t*Bu₂Te bzw. 0.39 g (1.00 mmol) [(Me₃Si)₂CH]₂Te in 10 ml CH₃CN wird bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 0.14 g (1.00 mmol) **1** in 5 ml CH₃CN getropft. Eine schwache, 6 h andauernde Gasentwicklung setzt ein. Die Farbe der Lösung verändert sich nach Dunkelrot-braun. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergibt einen rotbraunen, ölichen Rückstand, aus dem 0.22 g (0.90 mmol) *t*Bu₂Te bzw. 0.36 g (0.92 mmol) [(Me₃Si)₂CH]₂Te [¹²⁵Te-NMR (CHCl₃): *t*Bu₂Te: $\delta = 979$, [(Me₃Si)₂CH]₂Te: $\delta = 166$; Vergleich mit Originalproben] durch dreimaliges Auswaschen mit Petrolether (50–70°C)/Et₂O (9:1) zurückgewonnen werden können. Der verbleibende rotbraune Rückstand besteht aus einem nicht weiter untersuchten Gemisch mehrerer Komponenten.

Zersetzung von 1 in THF unter Ph_2Te -Katalyse: Zu einer Lösung von 0.72 g (5.00 mmol) **1** in 10 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemp. 0.10 g (0.06 ml, 0.35 mmol) Ph_2Te gegeben. Die Lösung verfärbt sich unter langsamer, 8 h dauernder Gasentwicklung dunkelrot. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefert ein dunkelrotes Öl, das laut DC (Laufmittel CH_2Cl_2 /EtOAc 9:1) neben **7** als Hauptprodukt ($R_f = 0.78$) auch Spuren Ph_2Te ($R_f = 0.92$) und **4** ($R_f = 0.25$) enthält. SC an Kieselgel 60 (Merck) mit CHCl_3 /EtOAc (9:1) als Eluens ergibt 0.76 g (4.00 mmol, 80%) **7**, leicht gelbliche Kristalle, Schmp. 103–105°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 2.1$ (m, 4H, 3-, 4-H), 4.1 (m, 2H, 2-H), 4.5 (s, 1H, NH), 6.1 (dd, $J = 6.4, 4.1$ Hz, 1H, 1-H). – MS (110°C): m/z (%) = 188 (68) [M^+], 160 (21) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 117 (100), [$\text{M}^+ - \text{THF}$].

C₉H₈N₄O (188.2) Ber. C 57.44 H 4.28 N 29.77
Gef. C 57.2 H 4.3 N 29.9

Umsetzungen von 2 und 4 mit 4-Chlorbenzaldehyd bzw. Benzophenon: Klare, farblose Lösungen von 274 mg (1.000 mmol) 2 bzw. 398 mg (1.000 mmol) 4 und 141 mg (1.000 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd bzw. 182 mg (1.000 mmol) Benzophenon werden unter Rühren in jeweils 10 ml THF 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach diesem Zeitraum sind die Reaktionslösungen weiterhin farblos klar. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefert in allen Fällen farblose, amorphe Festsubstanzen, aus welchen die Carbonylverbindungen mit Et₂O quantitativ ausgewaschen werden. Die Identität der in Et₂O unlöslichen Ylide 2 und 4 wird durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit jenen der Originalproben belegt.

(4,5-Dicyan-1-methyl-1*H*-imidazol-2-yl)dimethyltelluronium-trifluormethansulfonat (8): Zu 822 mg (3.00 mmol) 2 werden bei Raumtemp. 5 ml (7.84 g, 46.4 mmol) frisch destilliertes $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Me}$ gegeben. Die milchig-weiße Suspension wird 5 h bei Raumtemp. gerührt. Entfernen des überschüssigen $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Me}$ i. Vak. liefert in quantitativer Ausb. 8, farblose Kristalle, Schmp. 200–202°C (Zers.). — MS (260°C): m/z (%) = 310 (20) [M^+], 276 (100) [$\text{M}^+ - \text{MeF}$], 261 (83) [$\text{M}^+ - \text{MeF} - \text{MeI}$], 145 (75) [MeTe^+].

$\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{STe}$ (437.9) Ber. C 24.69 H 2.07 N 12.79
Gef. C 24.9 H 2.0 N 12.6

(4,5-Dicyan-1-methyl-1*H*-imidazol-2-yl)diphenyltelluronium-trifluormethansulfonat (**9**): 1.194 g (3.00 mmol) **4** werden mit 5 ml (7.84 g, 46.4 mmol) frisch destilliertem $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Me}$ wie bei **8** umgesetzt. Quantitative Ausb. an **9**, farblose Kristalle, Schmp. 158–162°C (Zers.). – MS (260°C): m/z (%) = 434 (15) [M^+ –

$\text{CF}_2\text{SO}_3]$, 415 (15) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3$], 400 (12) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{Me}$], 338 (27) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{Ph}$], 284 (100) (Ph_2Te^+).

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{STe}$ (562.0) Ber. C 40.61 H 2.33 N 9.97
Gef. C 40.9 H 2.3 N 10.0

Versuche zur Basizität von 4: 398 mg (1.00 mmol) 4 werden in 3 ml Trifluoressigsäure, 3 ml konz. HCl/EtOH (1:1) und in 3 ml HClO_4 /EtOH (1:1) eingetragen, wobei sich farblose klare Lösungen bilden. Aufnahme von ^{125}Te -NMR-Spektren von allen drei Lösungen ergibt jeweils Signale zwischen $\delta = 760$ und 770 (4 $\delta = 721$). In allen drei Fällen wird 4 nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. quantitativ rückgewonnen. Verdünnen der Lösungen mit EtOH oder Et₂O auf das dreifache ihres Volumens liefert ebenfalls 4.

Isomerisierung von 2 zu 4,5-Dicyan-1-methyl-2-(methyltelluro)-1H-imidazol (10): 548 mg (2.00 mmol) 2 werden ohne Lösungsmittel 10 min auf 190 °C erhitzt. Der anfänglich farblose Feststoff verfärbt sich ab ca. 160 °C zunächst leicht gelblich und nach Erreichen der 190 °C unter Durchschmelzen nach Dunkelrot. Beim Abkühlen auf Raumtemp. erstarrt die Schmelze zu einer dunkelroten, glasartigen Masse. SC an Kieselgel 60 (Merck) mit $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ (9:1) als Eluens ergibt 449 mg (3.40 mmol, 85%) farbloses 4,5-Dicyan-2-methyl-1H-imidazol (13 + H^+), Schmp. 226–227 °C (Lit.²⁹ 230–231 °C). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.9$ (s, 3H, Me), 4.8 (s, 1H, NH). — MS (130 °C): m/z (%) = 132 (100) [M^+], 117 (31) [$\text{M}^+ - \text{Me}$].

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{Te}$ (273.8) Ber. C 30.71 H 2.21 N 20.47
Gef. C 30.8 H 2.2 N 20.6

Demethylierung von 2 zu Methyltriphenylphosphonium-4,5-dicyan-2-(methyltelluro)imidazolid (11a): 821 mg (3.00 mmol) 2 und 787 mg (3.00 mmol) Ph_3P werden unter Rühren in 10 ml THF 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der klaren, leicht gelblichen Lösung auf Raumtemp. und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird ein leicht gelbliches Öl erhalten, welches sich bei Zugabe von 5 ml Et₂O verfestigt. Dreimaliges Waschen mit jeweils 10 ml Et₂O ergibt 1.217 g (2.270 mmol; 76%) 11a, hydrolyseempfindliche, begrenzt luftstabile Festsubstanz. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 2.1$ (s, 3H, TeMe), 2.9 [d, $^2J(\text{PH}) = 14$ Hz, 3H, PMe], 7.7 (m, 9H, Ph), 7.9 (m, 6H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = -17.4$ (TeMe), 9.4 [d, $^1J(\text{PC}) = 58$ Hz, PMe], 117.1 (C-4, -5, Im), 120.1 [d, $^1J(\text{PC}) = 88.5$ Hz, C-1, Ph], 121.6 (CN), 128.9 (C-2, Im), 131.0 [d, $^2J(\text{PC}) = 13$ Hz, C-2, Ph], 133.0 [d, $^3J(\text{PC}) = 10.4$ Hz, C-3, Ph], 135.8 [d, $^4J(\text{PC}) = 2.7$ Hz, C-4, Ph]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 22.0$ (MePh_3P^+). — $^{125}\text{Te-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 267$ [$^2J(\text{TeH}) = 22.5$ Hz].

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{PTe}$ (536.0) Ber. C 56.02 H 3.95 N 10.45
Gef. C 55.6 H 4.2 N 10.1

Demethylierung von 2 zu Triethylmethylammonium-4,5-dicyan-2-(methyltelluro)imidazolid (11b): 821 mg (3.00 mmol) 2 und 304 mg (3.00 mmol, 0.420 ml) Et_3N werden in 10 ml THF 3 d unter Rückfluß erhitzt. 11b wird wie 11a isoliert. 761 mg (2.03 mmol, 68%) 11b, leicht gelbliche, hydrolyseempfindliche, begrenzt luftstabile Festsubstanz. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.4$ (t, $J = 7$ Hz, 9H, NCH_2CH_3), 2.1 (s, 3H, TeMe), 3.0 (s, 3H, NMe), 3.4 (q, $J = 7$ Hz, 6H, NCH_2CH_3). — $^{125}\text{Te-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 258$ [$^2J(\text{TeH}) = 22.5$ Hz].

Umsetzung von 2 mit MeLi: Zu einer Lösung von 1.09 g (4.00 mmol) 2 in 10 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemp. 2.5 ml (4.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von MeLi in Et₂O getropft. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei Raumtemp. weitergerührt, wobei eine Farbänderung nach Orange auftritt. Anschließend wird Me_2Te

zusammen mit dem Lösungsmittel in ein zweites Reaktionsgefäß umkondensiert und dort durch Zugabe von 0.5 ml MeI als Me_2TeI gefällt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 989 mg (3.30 mmol, 82.5%) Me_2TeI . — $^1\text{H-NMR}$ ([D_6]DSO): $\delta = 2.3$ (s, 9H) (Lit.²⁰ 2.33). — $^{125}\text{Te-NMR}$ ([D_6]DMSO): $\delta = 447$ (Lit.²⁷ 443).

Der im ersten Reaktionsgefäß nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des Me_2Te verbliebene orange, ölige Rückstand wird mit 2 N HCl hydrolysiert. Extraktion mit Et₂O, Trocknen mit Na_2SO_4 , Entfernen des Lösungsmittels liefert eine orange Festsubstanz. SC an Kieselgel 60 (Merck) mit $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ (9:1) als Eluens ergibt 449 mg (3.40 mmol, 85%) farbloses 4,5-Dicyan-2-methyl-1H-imidazol (13 + H^+), Schmp. 226–227 °C (Lit.²⁹ 230–231 °C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.9$ (s, 3H, Me), 4.8 (s, 1H, NH). — MS (130 °C): m/z (%) = 132 (100) [M^+], 117 (31) [$\text{M}^+ - \text{Me}$].

Umsetzung von 2 mit nBuLi: Zu einer Lösung von 1.09 g (4.00 mmol) 2 in 10 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemp. 1.6 ml (4.0 mmol) einer 2.5 M Lösung von nBuLi in n-Hexan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird 30 min bei Raumtemp. gerührt, wobei eine Farbänderung nach Gelborange auftritt. Eine $^{125}\text{Te-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ergibt 3 Signale. Eines für Me_2Te bei $\delta = 0$, eines für $n\text{BuTeMe}$ bei $\delta = 110$ (Lit.³⁰ 103) und eines für Lithium-4,5-dicyan-2-(methyltelluro)imidazolid (14) bei $\delta = 269$ (Lit.³¹ 267). Me_2Te und $n\text{BuTeMe}$ werden zusammen mit dem Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der rote, ölige Rückstand wird mit 2 N HCl hydrolysiert. Extraktion mit Et₂O, Trocknen mit Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergibt eine orange Festsubstanz. SC an Kieselgel 60 (Merck) mit n-Hexan/EtOAc (3:1) ergibt als erste Bande 226 mg (1.300 mmol, 32.5%) 2-Butyl-4,5-dicyan-1H-imidazol (17 + H^+), Schmp. 147–151 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9$ (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, Me), 1.4 (m, 2H, Bu), 1.8 (m, 2H, Bu), 3.3 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, Im-CH₂). — MS (170 °C): m/z (%) = 174 (100) [M^+], 117 (43) [$\text{M}^+ - \text{Bu}$].

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4$ (174.2) Ber. C 62.05 H 5.79 N 32.16
Gef. C 62.1 H 5.7 N 32.2

Als zweite Bande werden 4,5-Dicyan-2-(methyltelluro)-1H-imidazol (14 + H^+) und 4,5-Dicyano-2-methyl-1H-imidazol (13 + H^+) gemeinsam erhalten. Durch nochmalige SC an Kieselgel 60 (Merck) mit n-Hexan/EtOAc (10:1) wird dieses Produktgemisch aufgetrennt.

82 mg (0.32 mmol, 7.9%) 4,5-Dicyan-2-(methyltelluro)-1H-imidazol, Schmp. 63–65 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.2$ (s, 3H, Me), 8.7 (s, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.7$ (Me), 110.9 (C-Im), 121.9 (CN). — $^{125}\text{Te-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 292$ [$^2J(\text{TeH}) = 23.4$ Hz].

196 mg (1.480 mmol) 4,5-Dicyan-2-methyl-1H-imidazol. Analytische Daten siehe oben.

Umsetzung von 4 mit PhLi: Zu einer milchig-weißen Suspension von 1.19 g (3.00 mmol) 4 in 6 ml THF werden unter Rühren bei 0 °C 1.5 ml einer 2 M Lösung von PhLi in Cyclohexan/Et₂O (7:3) getropft. Im Verlauf der Zugabe löst sich einerseits der weiße Feststoff auf und andererseits verändert sich die Farbe der Lösung nach leuchtend Gelb. Nach beendeter Zugabe wird sofort auf –50 °C gekühlt und NMR-spektroskopisch ($^{125}\text{Te-NMR}$: ein Signal bei $\delta = 508$, TePh_4 zuzuordnen¹⁵) gemessen. Anschließendes Anwärmen auf Raumtemp. und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefert einen leuchtend gelben, ölichen Rückstand. Durch dreimaliges Waschen mit jeweils 5 ml Toluol wird ein Teil des TePh_4 (Identitätsbestätigung durch $^{125}\text{Te-NMR}$) abgetrennt. Der verbleibende farblose, amorphe Feststoff wird in [D_8]THF aufgenommen und nochmals NMR-spektroskopisch untersucht. — $^{125}\text{Te-NMR}$

([D₈]THF): δ = 371, 508 (TePh₄), 779. — ¹H-, ¹³C-NMR ([D₈]THF): stark verbreiterte, nicht eindeutig zuzuordnende Signale.

CAS-Registry-Nummern

1: 51285-29-1 / 2: 131407-16-4 / 3: 131407-17-5 / 4: 131407-18-6 / 7: 131407-19-7 / 8: 131407-21-1 / 9: 131407-23-3 / 10: 131407-24-4 / 11a: 131407-26-6 / 11b: 131407-27-7 / 13: 131407-28-8 / 14: 131407-29-9 / 17 (H⁺): 114772-25-7 / 18: 131407-31-3 / THF: 109-99-9 / Me₂Te: 593-80-6 / (Me₃SiCH₂)₂Te: 71010-01-0 / Ph₂Te: 1202-36-4 / 4,5-Dicyan-2-(methyltelluro)-1H-imidazol: 131407-30-2

- ¹⁾ D. Lloyd, M. I. C. Singer, *Chem. Ind. (London)* **1967**, 787.
- ²⁾ D. Lloyd, M. I. C. Singer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 1042.
- ³⁾ D. Lloyd, M. I. C. Singer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 390.
- ⁴⁾ B. H. Freeman, D. Lloyd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 924.
- ⁵⁾ V. I. Naddaka, I. D. Sadekov, A. A. Maksimenko, V. I. Minkin, *Sulfur Rep.* **8** (1988) 61.
- ⁶⁾ C. Glidewell, D. Lloyd, S. Metcalfe, *Synthesis* **1988**, 319.
- ⁷⁾ A. Osuka, H. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5109; A. Osuka, Y. Mori, H. Shimizu, H. Suzuki, *ibid.* **24** (1983) 2599.
- ⁸⁾ A. W. Johnson, *Ylide Chemistry*, Academic Press, New York-London 1966.
- ⁹⁾ W. A. Sheppard, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2695.
- ¹⁰⁾ P. Gronski, K. Hartke, *Chem. Ber.* **111** (1978) 272.
- ¹¹⁾ W. A. Sheppard, G. W. Gockel, O. W. Webster, K. Betterton, J. W. Timberlake, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1717.
- ¹²⁾ D. S. Donald, O. W. Webster, *Adv. Heterocycl. Chem.* **41** (1987) 1.
- ¹³⁾ N. N. Greenwood, A. Earnshaw in *Chemie der Elemente*, S. 705, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- ¹⁴⁾ H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2416.
- ¹⁵⁾ A. Auckenthaler, *Dissertation*, Univ. Innsbruck, 1984.
- ¹⁶⁾ D. J. Smith in *Comprehensive Organic Chemistry*, Bd. 2, S. 1312, Pergamon Press, Oxford 1979.
- ¹⁷⁾ C. R. Johnson in *Comprehensive Organic Chemistry*, Bd. 3, S. 247, Pergamon Press, Oxford 1979.
- ¹⁸⁾ P. K. Claus in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. E 11/2, S. 1419, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1985.
- ¹⁹⁾ Lit.¹⁸⁾, S. 1457.
- ²⁰⁾ W. Ando, T. Yogiura, S. Tozune, T. Migita, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2786.
- ²¹⁾ A. Krief in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (S. Patai, Ed.), Bd. 2, S. 753, J. Wiley & Sons, New York 1987.
- ²²⁾ N. Kuhn, P. Faupel, E. Zander, *J. Organomet. Chem.* **302** (1986) C4.
- ²³⁾ G. Wittig, H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **577** (1952) 39; D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Chem. Ber.* **101** (1968) 574.
- ²⁴⁾ S. Glover, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1980**, 1338.
- ²⁵⁾ S. C. Cohen, M. L. N. Reddy, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **11** (1968) 563.
- ²⁶⁾ A. Müller, B. Bildstein, F. Sladky, unveröffentlichte Ergebnisse (1986).
- ²⁷⁾ W. S. Haller, K. J. Irgolic, *J. Organomet. Chem.* **38** (1972) 97.
- ²⁸⁾ C. H. W. Jones, R. D. Sharma, *J. Organomet. Chem.* **255** (1983) 61.
- ²⁹⁾ D. W. Woodward, US Pat. 2534331 (1950) [Chem. Abstr. **45** (1951) p. 5191 h].
- ³⁰⁾ D. H. O'Brien, N. Dereu, C.-K. Huang, K. J. Irgolic, F. F. Knapp Jr., *Organometallics* **2** (1983) 305.
- ³¹⁾ G. Tappeiner, *Dissertation*, Univ. Innsbruck, 1990.

[315/90]