

2,3-Dihydro-1,3,4,5-tetraisopropylimidazol-2-yliden

2,3-Dihydro-1,3,4,5-tetraisopropylimidazol-2-ylidene

Dieter Bläser^a, Roland Boese^a, Martin Göhner^b, Florian Herrmann^b, Norbert Kuhn^b und Markus Ströbele^b

^a Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen, Universitätsstraße 2, D-45117 Essen, Germany

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

Reprint requests to Prof. Dr. N. Kuhn. E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **2014**, *69b*, 71 – 76 / DOI: 10.5560/ZNB.2014-3265

Received September 27, 2013

Professor Otto J. Scherer zum 80. Geburtstag gewidmet

2,3-Dihydro-1,3,4,5-tetraisopropylimidazol-2-ylidene (**1d**) is obtained from 1,3,4,5-tetraisopropylimidazolin-2-thion (**2d**) and potassium in excellent yield. On comparison with 2,3-dihydro-1,3-diethyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (**1b**) and 2,3-dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (**1c**), **2d** exhibits a markedly decreased reactivity towards electrophiles which can be explained by differences in the molecular structures in the crystal.

Key words: N-Heterocyclic Nucleophilic Carbenes, Synthesis, Reactivity, X-Ray Crystallography

Einleitung

Die Erforschung heterozyklischer Carbene [1] hat seit der Isolierung der 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidene (**1**) als erste stabile Vertreter [2–4] dieser Substanzklasse eine stürmische Entwicklung genommen [5–12]. Der stark nukleophile Charakter dieser durch Entschwefelung der zugehörigen Imidazolinthione (**2**) bzw. Deprotonierung der Imidazoliumkationen (**3**) leicht zugänglichen Singulett-Carbene hat insbesondere ihre Verwendung als Liganden in der metallorganischen katalyseorientierten Komplexchemie begünstigt [13].

Die Stabilisierung dieser Carbene ist sowohl durch thermodynamische wie auch durch kinetische Effekte denkbar. Hierbei förderlich ist der $-I$ - bzw. $+M$ -Effekt der mit dem Carbenkohlenstoff verbundenen Substituenten sowie der sterische Anspruch der in direkter Nachbarschaft, d. h. in 1,3-Stellung befindlichen Substituenten. Den Eigenschaften der in 4,5-Stellung befindlichen Substituenten sollte demnach nur geringes Gewicht zukommen. Insofern überrascht der Einfluss der Chlorosubstituenten in **1** ($R^1 = \text{Mes}$, $R^2 = \text{Cl}$), das als luftstabil beschrieben wird [14]. Die strukturanalytisch belegte Existenz

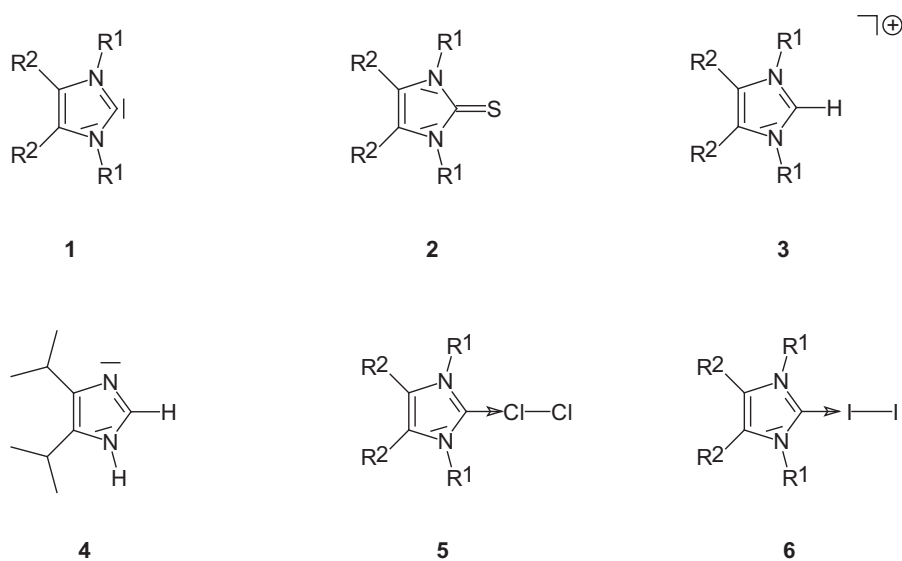
des 4,5-Diisopropylimidazols (**4**) [15] und die hierdurch mögliche Positionierung zweier Isopropyl-Substituenten in 4,5-Stellung des Imidazolrings veranlasste uns, die Eigenschaften eines entsprechend substituierten Carbens zu untersuchen.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften von 2,3-Dihydro-1,3,4,5-tetra-isopropylimidazol-2-yliden

Die Titelverbindung (**1d**, $R^1 = R^2 = \text{Isopropyl}$) lässt sich, analog zu einem zuvor beschriebenen Verfahren [4], durch Umsetzung des entsprechenden Imidazolinthions **2d**, über dessen Synthese und Eigenschaften wir an anderer Stelle berichten [16], mit Kalium in sehr guten Ausbeuten in Form farbloser Kristalle gewinnen und durch Vakuumsublimation bzw. Umkristallisation aus Tetrahydrofuran reinigen. **1d** zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum für C^2 die für die Substanzklasse charakteristische Signallage bei tiefem Feld ($\delta = 209.9$).

Die gegenüber **1a–c** beim Kontakt mit Luft deutlich robustere Verbindung **1d** reagiert mit Elektrophilen mittlerer Stärke nur langsam und unvollständig. Zur Ermittlung der relativen Reaktivität



	a	b	c	d
R ¹ =	Me	Et	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr
R ² =	Me	Me	Me	<i>i</i> Pr

haben wir die von uns zuvor gefundenen Umsetzungen der Carbene mit Hexachlorethan [17, 18] bzw. Iod [19, 20] verwendet. Die Testreaktion eines 1:1:1-Gemischs aus **1c** (R¹ = Isopropyl, R² = Methyl), **1d** (R¹, R² = Isopropyl) und Hexachlorethan in Diethylether (12 h bei Raumtemp.) ergab nach vollständiger Abreaktion des Hexachlorethans die Bildung der Dichloraddukte **5c** und **5d** im Verhältnis 2 : 1, während nach der analogen Reaktion der Carbene mit Iod in Toluol (12 h bei Raumtemp.) die Diiodaddukte **6c** und **6d** im Verhältnis 10 : 1 nachgewiesen wurden.

Auf der Suche nach der Ursache dieses Befunds haben wir deshalb die Kristallstruktur von **1d** ermittelt und das Ergebnis mit den Strukturen von **1a** [3] und den von uns zuvor beschriebenen Verbindungen **1b** und **1c** verglichen.

Die Kristallstrukturen der 2,3-Dihydro-1,3,4,5-tetraalkylimidazol-2-ylidene **1b–d**

Mit Ausnahme von **1a** [3] liegen von 2,3-Dihydro-1,3,4,5-tetraalkylimidazol-2-ylidenen bislang keine strukturanalytischen Untersuchungen vor. Wir

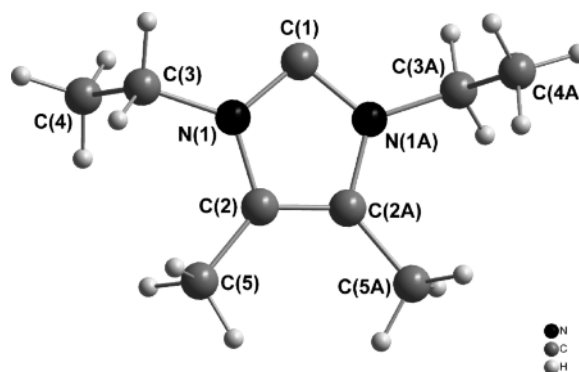
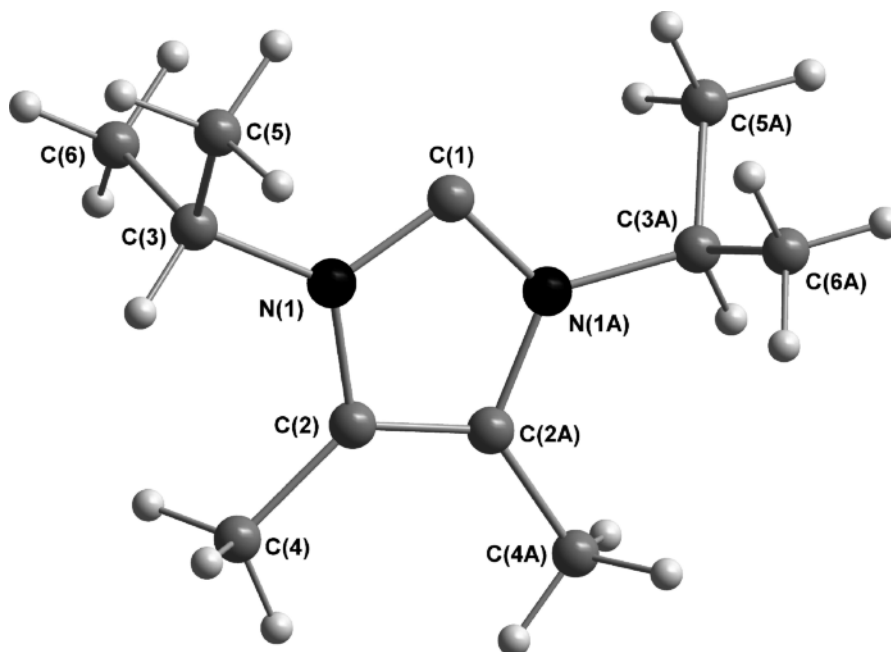
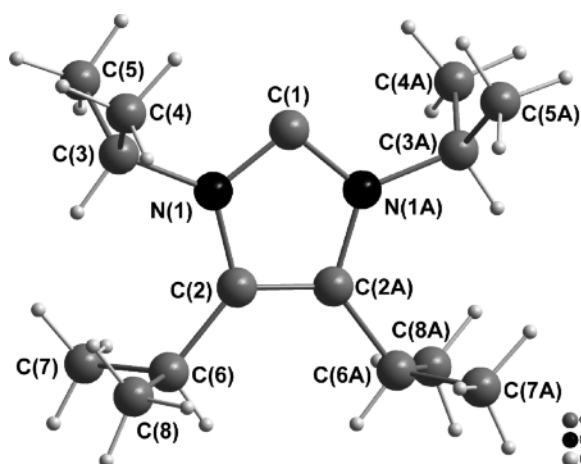


Abbildung 1. Ansicht des Moleküls von C₉H₁₆N₂ (**1b**) im Kristall.

haben deshalb die Kristallstruktur der Titelverbindung **1d** bestimmt, um der Frage ihrer reduzierten Reaktivität aus Sicht von Strukturparametern der Moleküle nachzugehen. Zum Vergleich wurden Kristallstrukturanalysen auch von **1b** und **1c** durchgeführt (Abbildungen 1–3, Tabellen 1–4).

Das Ergebnis zeigt für **1b**, **1c** und **1d** die bereits für **1a** [3] gefundene charakteristische Verengung

Abbildung 2. Ansicht des Moleküls von $C_{11}H_{20}N_2$ (**1c**) im Kristall.Abbildung 3. Ansicht des Moleküls von $C_{15}H_{28}N_2$ (**1d**) im Kristall.

des Bindungswinkels am Carben-Kohlenstoffatom mit dem der Delokalisierung der π -Elektronen entsprechenden Ausgleich der ringständigen Bindungslängen [N(1)–C(1)–N(1A) 101.93(7)–102.9(2)°; C(1)–N(1) 135.4(2)–137.14(7), N(1)–C(2) 139.3(2)–140.56(8), C(2)–C(2A) 135.1(3)–137.3(4) pm]. Die Ebenen der in guter Näherung

planaren Fünfringe enthalten sämtliche hieran gebundenen Atome. Auch die durch die Substituenten gebildeten Winkel C(1)–N(1)–C_{subst.} [120.18(16)–122.76(5)°] und N(1)–C(2)–C_{subst.} [123.4(1)–126.09(17)°] ergeben keine Sonderstellung von **1d**, abgesehen von der gegenüber **1c** etwas stärkeren Verkippung der Isopropylgruppen in Richtung auf die durch den fehlenden Substituenten am Carbenkohlenstoff gebildete Lücke.

In **1c** und **1d** liegen bezüglich der Orientierung der Stickstoff-ständigen Isopropylgruppen vergleichbare Strukturen vor. Der Abstand zwischen den Carben-Kohlenstoffatomen und den dem Isopropyl-Substituenten zugehörigen Methyl-Kohlenstoffatomen [**1c**: C(1)···C(5) 293.4(3), C(1)···C(6) 314.6(2) pm; **1d**: C(1)···C(4) 300.2(3), C(1)···C(5) 299.0(2) pm] liegt im Bereich der van-der-Waals-Grenze und lässt die Gegenwart schwacher Wasserstoffbrücken vermuten.

Schlussbemerkung

Das eingangs erwähnte unterschiedliche Reaktionsverhalten der Carbene **1c** und **1d** gegenüber Elektrophilen lässt sich mit Unterschieden in ihrer Molekülstruktur nicht erklären. Die Ursache wird je-

Tabelle 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von C₉H₁₆N₂ (**1b**), C₁₁H₂₀N₂ (**1c**) und C₁₅H₂₈N₂ (**1d**).

	1,3-Diethyl- 4,5-dimethylimidazol- 2-yliden (1b)	1,3-Diisopropyl- 4,5-dimethylimidazol- 2-yliden (1c)	1,3,4,5-Tetraiso- propylimidazol- 2-yliden (1d)
Summenformel	C ₉ H ₁₆ N ₂	C ₁₁ H ₂₀ N ₂	C ₁₅ H ₂₈ N ₂
Formelgewicht [g mol ⁻¹]	152.24	180.29	236.39
Messtemperatur [K]	120(1)	230(2)	230(2)
Wellenlänge [pm]	71.073	71.073	71.073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	C2/c	Pccn	C2/c
Zelldimensionen			
<i>a</i> [pm]	1551.5(5)	927.3(1)	1754.0(3)
<i>b</i> [pm]	692.3(2)	927.3(1)	810.3(1)
<i>c</i> [pm]	878.4(3)	1348.9(2)	1114.3(3)
β [°]	93.12(3)	90.0	107.23(2)
Volumen [nm ³]	0.9421(5)	1.1599(3)	1.5126(5)
<i>Z</i>		4	
Dichte (ber.) [g cm ⁻³]	1.07	1.03	1.04
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.1	0.1	0.1
<i>F</i> (000), <i>e</i>	336	400	528
Kristallgröße	0.3 [∅, mm]	0.50 × 0.40 × 0.40 mm ³	0.2 × 0.2 × 0.2 mm ³
Θ -Bereich [°]	2.63–44.97	2.67–24.70	2.43–24.68
Indexbereich	–30 ≤ <i>h</i> ≤ 30, –9 ≤ <i>k</i> ≤ 13, –17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, –15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –8 ≤ <i>k</i> ≤ 9, –11 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gesammelte Reflexe	5673	11 358	2399
Unabhängige Reflexe/ <i>R</i> _{int}	3866/0.0352	986/0.0466	1247/0.0485
Vollständigkeit des Datensatzes [%]	99.7	99.6	96.5
Strukturlösung und Verfeinerung		Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Anzahl der Daten/Parameter	2859/52	986/101	1247/134
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.024	1.091	0.842
<i>R</i> -Werte <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0567/0.1520	0.0327/0.0814	0.0451/0.0904
<i>R</i> -Werte <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0785/0.1711	0.0375/0.0843	0.0809/0.0987
Restelektronendichte min/max [e Å ⁻³]	0.55/–0.35	0.13/–0.08	0.49/–0.12

Tabelle 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von C₉H₁₆N₂ (**1b**).^a

N(1)–C(1)	137.14(7)
N(1)–C(2)	140.56(8)
N(1)–C(3)	146.08(8)
C(1)–N(1A)	137.14(7)
C(2)–C(2A)	136.5(1)
C(2)–C(5)	149.67(9)
C(3)–C(4)	152.4(1)
C(1)–N(1)–C(2)	113.23(5)
C(1)–N(1)–C(3)	122.76(5)
C(2)–N(1)–C(3)	123.95(5)
N(1A)–C(1)–N(1)	101.93(7)
C(2A)–C(2)–N(1)	105.81(3)
C(2A)–C(2)–C(5)	130.56(4)
N(1)–C(2)–C(5)	123.62(6)
N(1)–C(3)–C(4)	112.10(5)

^a Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome:
(A) $-x+1, y, -z+3/2$.

Tabelle 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von C₁₁H₂₀N₂ (**1c**).^a

C(1)–N(1A)	135.6(2)
C(1)–N(1)	135.6(2)
N(1)–C(2)	139.3(2)
N(1)–C(3)	146.7(2)
C(2)–C(2A)	135.0(3)
C(2)–C(4)	149.1(2)
C(3)–C(5)	150.5(3)
C(3)–C(6)	151.0(4)
N(1A)–C(1)–N(1)	102.6(1)
C(1)–N(1)–C(2)	112.7(1)
C(1)–N(1)–C(3)	122.6(1)
C(2)–N(1)–C(3)	124.6(1)
C(2A)–C(2)–N(1)	105.95(7)
C(2A)–C(2)–C(4)	130.65(8)
N(1)–C(2)–C(4)	123.4(1)
N(1)–C(3)–C(5)	111.8(2)
N(1)–C(3)–C(6)	109.1(2)
C(5)–C(3)–C(6)	111.4(2)

^a Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome:
(A) $-x+1/2, y+1/2, z$.

Tabelle 4. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $C_{15}H_{28}N_2$ (**1d**).^a

C(1)–N(1A)	135.4(2)
C(1)–N(1)	135.4(2)
N(1)–C(2)	139.4(2)
N(1)–C(3)	146.8(3)
C(2)–C(2A)	137.3(4)
C(2)–C(6)	149.8(3)
C(3)–C(4)	150.5(3)
C(3)–C(5)	150.8(3)
C(6)–C(8)	152.1(3)
C(6)–C(7)	152.6(3)
N(1A)–C(1)–N(1)	102.9(2)
C(1)–N(1)–C(2)	113.0(2)
C(1)–N(1)–C(3)	120.2(2)
C(2)–N(1)–C(3)	126.8(2)
C(2A)–C(2)–N(1)	105.5(1)
C(2A)–C(2)–C(6)	128.4(1)
N(1)–C(2)–C(6)	126.1(2)
N(1)–C(3)–C(4)	110.4(2)
N(1)–C(3)–C(5)	110.6(2)
C(4)–C(3)–C(5)	111.8(2)
C(2)–C(6)–C(8)	113.3(2)
C(2)–C(6)–C(7)	113.8(2)
C(8)–C(6)–C(7)	111.4(2)

^a Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome: (A) $-x+1, y, -z+1/2$.

doch erkennbar beim Betrachten der Strukturen ihrer Derivate, in denen die Lücke am Carbenkohlenstoff durch Bindungspartner geschlossen wird. Zahlreiche Strukturbeispiele der Reaktionsprodukte von **1c** belegen eine Umorientierung der Isopropylgruppen im Sinne einer Drehung um die C–N-Bindung um *ca.* 180° [10]. Diese ist bei analogen Derivaten von **1d** wegen des Platzbedarfs der Kohlenstoff-ständigen Isopropylgruppen nicht möglich, so dass andere Anord-

nungsmuster der Isopropylgruppen gefunden werden müssen. Wir glauben deshalb, dass die Gegenwart der sperrigen Isopropylgruppen als Substituenten der ringständigen Kohlenstoffatome eine energetisch ungünstige Umorientierung der Substituenten bei der Ausbildung des Übergangszustands des elektrophilen Angriffs auf das Carben-Kohlenstoffatom erfordert. Hierüber wollen wir in Kürze berichten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. **1b** und **1c** [4] sowie **2d** [16] wurden nach Literaturangaben erhalten.

CCDC 952034 (**1b**), CCDC 859118 (**1c**) und CCDC 859081 (**1d**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

$C_{15}H_{28}N_2$ (**1d**)

Eine Lösung von 1000 mg (3.72 mmol) 1,3,4,5-Tetraisopropylimidazolin-2-thion (**2d**) in 50 mL Tetrahydrofuran wird mit 450 mg (11.51 mmol) Kalium versetzt und 1 h zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeengt und der verbliebene Rückstand aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Ausbeute: 801 mg (91%), farbloser Feststoff. – ¹H-NMR (C_6D_6): δ = 1.15 (d, 12 H, 4,5-CH(CH₃)₂, ³J = 7.2 Hz), 1.57 (d, 12 H, 1,3-CH(CH₃)₂, ³J = 6.5 Hz), 2.95 (sept, 2 H, 4,5-CH(CH₃)₂), 4.10 (sept, 2 H, 1,3-CH(CH₃)₂). – ¹³C-NMR (C_6D_6): δ = 22.1 (4,5-CH(CH₃)₂), 24.3 (4,5-CH(CH₃)₂), 25.1 (1,3-CH(CH₃)₂), 48.9 (1,3-CH(CH₃)₂), 129.6 (C^{4,5}), 209.9 (C²). – MS (FD, Diethylether): *m/z* (%) = 236.2 (100), [M]⁺. – Elementaranalyse für $C_{15}H_{28}N_2$ (236.23): ber. C 76.21, H 11.94, N 11.85; gef. C 76.05, H 12.47, N 11.52.

- [1] H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129.
 [2] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
 [3] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
 [4] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
 [5] M. Regitz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725.
 [6] W. A. Herrmann, Ch. Köcher, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.
 [7] A. J. Arduengo, III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.
 [8] D. Bourisson, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
 [9] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 1.
 [10] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829.
 [11] W. Kirmse, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 237.
 [12] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
 [13] Vgl. z. B. Th. Weskamp, V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 12.
 [14] A. J. Arduengo, III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Klasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742.

- [15] N. Kuhn, M. Steimann, M. Walker, *Z. Kristallogr., New Crystal Structures* **2001**, 216, 318.
- [16] M. Göhner, Dissertation, Universität Tübingen, Tübingen **2014**.
- [17] N. Kuhn, J. Fahl, R. Fawzi, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **1998**, 53b, 720.
- [18] N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, M. Göhner, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1721.
- [19] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1778.
- [20] N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, S. Schwarz, M. Steimann, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1799.