Interionische C–H···O-Brückenbindungen in 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-nitrodiethylmalonat [1]

Interionic C–H···O Hydrogen Bonds in 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-nitrodiethylmalonate [1]

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

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

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

Z. Naturforsch. **2007**, *62b*, 101 – 103; eingegangen am 14. August 2006

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium 2-nitrodiethylmalonate (**2**) was obtained from 2,3-dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (**1**) and 2-nitrodiethylmalonate; its crystal structure reveals the presence of interionic bifurcated C–H···O hydrogen bonds.

Key words: Hydrogen Bonds, Crystal Structure, Imidazoles, Heterocycles

Kristallstrukturen organischer Verbindungen werden durch C–H···O-Wechselwirkungen wesentlich beeinflusst [2]. Ein Vergleich des umfangreich vorliegenden Datenmaterials weist der Nitrogruppe gegenüber der Carbonylgruppe die deutlich schwächere Donorfunktion zu. Auf der Seite der Akzeptorfunktion haben sich die hierdurch auch technisch bedeutsamen 2H-Imidazoliumionen [3], deren Strukturchemie eingehend beschrieben wurde [4], als zur Ausbildung stabiler C–H···O-Brücken besonders geeignet erwiesen.

Durch Umsetzung des 2-Nitromalonsäurediethylesters mit dem stark basischen 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**1**) [5] haben wir das Imidazoliumsalz **2** in guten Ausbeuten in Form gelber Kristalle erhalten. Die Kristallstrukturanalyse (Tabellen 1 und 2, Abb. 1 [6]) zeigt ein Ionenpaar, in dem das Anion über zwei Sauerstoffatome jeweils einer Carboxylatfunktion und der Nitrogruppe mit dem in 2-Stellung des heterozyklischen Rings befindlichen Wasserstoffatom H(1a) verbunden ist. Hierbei sind die Ebenen des Fünfrings sowie die des angenähert planaren Fragments O(1)C(13)C(12)N(3)O(5) nahezu orthogonal angeordnet (Interplanarwinkel 89.2(9) °).

Eine nähere Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen [C(1)–H(1a) 0.92(1), H(1a)···O(1) 2.43(1), H(1a)···O(5) 2.40(1) Å, O(1)···H(1a)···O(5) 69.9(2)°] ergibt für den der Carboxylat-Gruppe zugehörigen Abstand eine gegenüber Literaturwerten [7] deutliche Aufweitung; einen sehr kleinen Wert haben wir mit 2.048 Å in einem Imidazolium-Barbiturat

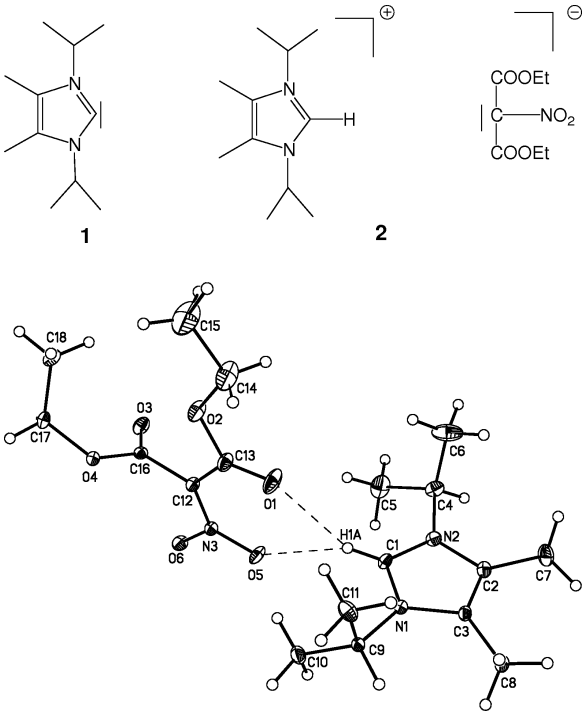

Abb. 1. Ansicht der Struktur des Ionenpaars von **2** im Kristall.

gefunden [8]. Hingegen ist der Abstand von H(1a) zum der Nitrogruppe zugehörigen Sauerstoffatom O(5) gegenüber dem Erfahrungsbereich organischer Nitroverbindungen (*ca.* 2.60 Å [7]) deutlich verkürzt und erreicht den von uns in einem Imidazoliumnitrat

0932–0776 / 07 / 0100–0101 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $C_{18}H_{31}N_3O_6$ (**2**).

Summenformel	$C_{18}H_{31}N_3O_6$
Formelgewicht [g/mol]	385.46
Kristallgröße [mm^3]	$0.45 \times 0.20 \times 0.15$
Messtemperatur [K]	173
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	15.013(3)
b [Å]	8.922(2)
c [Å]	16.375(3)
β [°]	101.40(3)
V [Å^3]	2150.1(7)
Z	4
μ (Mo-K_α) [mm^{-1}]	0.089
D_x [g cm^{-1}]	1.191
θ-Bereich	5.12 – 25.68
Strukturlösung und	Direkte Methoden
Verfeinerung	SHELXTL V5.1 (NT)
Gesamtzahl der Reflexe	13885
Symmetrieunabhängige Reflexe	4036
Beobachtet [$I \geq 2\sigma(I)$]	3042
Zahl der Variablen	369
$R1[I \geq 2\sigma(I)]$	0.0651
$wR2$ [alle Daten]	0.1243
Restelektronendichte [e Å^{-3}]	+0.207, −0.168

gefundenen Wert (2.367(3) Å [9]). Die sonstigen Bindungslängen im Anion zeigen hinsichtlich einer Differenzierung zwischen „koordinierenden“ und „nicht-koordinierenden“ Donorfunktionen [vgl. z. B. C(13)–O(1) 1.212(3), C(16)–O(3) 1.203(3) Å] nur geringfügige Unterschiede; dies spricht für eine hauptsächlich elektrostatisch bedingte Natur der O···H-Wechselwirkungen.

Die Strukturdaten der Wasserstoffbrücke in **2** sprechen somit für eine deutliche Lokalisierung der negativen Ladung des Anions auf dem in die Wasserstoffbrückenbindung eingebauten Sauerstoffatom der Nitrogruppe. Dies macht das Anion auch zu einem interessanten Liganden in der Komplexchemie.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. **1** wurde nach Literaturangaben erhalten [5].

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{18}H_{31}N_3O_6$ (**2**).

N(1)–C(1)	1.330(3)	C(1)–N(1)–C(3)	108.6(2)
N(1)–C(3)	1.387(3)	C(1)–N(2)–C(2)	108.6(2)
N(1)–C(1)	1.330(3)	O(5)–N(3)–O(6)	119.5(2)
N(1)–C(3)	1.387(3)	O(5)–N(3)–C(12)	122.6(2)
N(3)–O(5)	1.251(2)	O(6)–N(3)–C(12)	117.9(2)
N(3)–O(6)	1.274(2)	C(13)–O(2)–C(14)	116.9(2)
N(3)–C(12)	1.350(3)	C(16)–O(4)–C(17)	115.0(2)
O(1)–C(13)	1.213(3)	N(1)–C(1)–N(2)	109.0(2)
O(2)–C(13)	1.358(3)	C(3)–C(2)–N(2)	106.9(2)
O(2)–C(14)	1.448(4)	C(2)–C(3)–N(1)	106.9(2)
O(3)–C(16)	1.206(3)	N(3)–C(12)–C(13)	123.1(2)
O(4)–C(16)	1.337(3)	N(3)–C(12)–C(16)	116.2(2)
O(4)–C(17)	1.455(3)	C(13)–C(12)–C(16)	120.4(2)
C(2)–C(3)	1.359(3)	O(1)–C(13)–O(2)	121.7(2)
C(12)–C(13)	1.432(3)	O(1)–C(13)–C(12)	129.4(2)
C(12)–C(16)	1.488(3)	O(2)–C(13)–C(12)	108.9(2)
C(14)–C(15)	1.484(6)	O(2)–C(14)–C(15)	106.4(3)
C(17)–C(18)	1.497(4)	O(3)–C(16)–O(4)	123.8(2)
		O(3)–C(16)–C(12)	124.4(2)
		O(4)–C(16)–C(12)	111.7(2)
		O(4)–C(17)–C(18)	110.5(2)

$C_{18}H_{31}N_3O_6$ (2)

Eine Lösung von 0.81 g (4.5 mmol) **1** in 10 mL Diethylether wird bei −15 °C mit 0.78 mL (4.5 mmol) 2-Nitromalonsäurediethylester versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 1.48 g (86 %), gelbe Kristalle. Schmp. 156 °C. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.18 (t, ^3J = 7.2 Hz, 6 H, CH_2CH_3), 1.52 (d, ^3J = 7.0 Hz, 12 H, $CHMe_2$), 2.19 (s, 6 H, 4,5-Me), 4.10 (q, 4 H, CH_2CH_3), 4.39 (sept, 2 H, $CHMe_2$), 9.71 (s, 1 H, 1-H). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ = 8.2 (4,5-Me), 14.0 (CH_2CH_3), 21.9 ($CHMe_2$), 50.6 ($CHMe_2$), 59.0 (CH_2CH_3), 109.7 (CNO_2), 125.2 ($C^{4,5}$), 133.1 (C^2), 164.8 (*C*OOEt). – Elementaranalyse für $C_{18}H_{31}N_3O_6$ (385.46): ber. C 56.09, H 8.11, N 10.90; gef. C 55.81, H 7.65, N 11.35.

Dank

Wir danken Herrn Q. Abusalem, M. Sc., für seine hilfreiche Mitarbeit.

[1] Derivate des Imidazols, 66. 65. Teil dieser Serie: N. Kuhn, K. Eichele, M. Steimann, A. Al-Sheikh, B. Doser, Ch. Ochsenfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2268.

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

[3] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **1999**, *112*, 3926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *39*, 3772; R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399; J. Dupont, R. F. De Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

[4] Vgl. hierzu N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829, und dort zitierte Literatur.

[5] N. Kuhn, Th. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
[6] CCDC 621817 enthält die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten zu **2**. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
[7] Vgl. hierzu Th. Steiner, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1099.
[8] N. Kuhn, C. Maichle-Mößmer, E. Niquet, M. Steimann, K. Sweidan, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 715.
[9] N. Kuhn, M. Richter, M. Steimann, M. Ströbele, K. Sweidan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2054.