

C–H···O-Brückenbindungen in Imidazolium-Carboxylaten [1]

C–H···O Hydrogen Bonds in Imidazolium Carboxylates [1]

Ahmed Abu-Rayyan^a, Qutaiba Abu-Salem^b, Norbert Kuhn^b, Căcilia Maichle-Mößner^b, Eyad Mallah^b und Manfred Steimann^b

^a Al Isra Private University, Faculty of Pharmacy, P. O. Box 22, 23, Al Isra University Post Office, 11622 Jordan

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

Reprint requests to Dr. A. Abu-Rayyan. E-mail: ahmadrayyan@yahoo.com or Prof. Dr. N. Kuhn. E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **2008**, *63b*, 1015 – 1019; received April 15, 2008

2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (**1**) reacts with benzoic acid to give the corresponding 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium benzoate salt **2**. Similarly, 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium formiate (**3**) is obtained from **1** and ammonium formiate. In crystals of **2**, the anions are linked to the imidazolium ions by monofunctional O···H–C bonds while in **3** bifurcated O···H–C bonds are observed. In 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium hydrogenoxalate (**4**), obtained from **1** and oxalic acid, hydrogen bonds connect both imidazolium ions to the hydrogenoxalate ions in a bifurcated mode as well as the anions to each other.

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

Einleitung

Schwache Wasserstoff-Brückenbindungen finden als Steuerungskriterium in der Organischen Strukturchemie zum Verständnis des Kristallaufbaus zunehmend Beachtung [2]. Hierbei kommt C–H···O-Brücken wegen deren Relevanz für biochemische Strukturen eine besondere Bedeutung zu [3].

Die Bedeutung der Sauerstoff-Basizität (Akzeptorstärke) und C–H-Azidität (Donorstärke) der am Aufbau der C–H···O-Brücke beteiligten Fragmente für den H–O-Abstand und somit die Bindungsstärke ist ausführlich diskutiert worden [4]. Trotz geringer C–H-Azidität bilden jedoch 2H-Imidazolium-Ionen

[5] selbst mit Anionen geringer O-Akzeptorkapazität überraschend stabile C–H···O-Brücken [6, 7].

Die Bedeutung des „Chelateffekts“ beim Einbau bifunktioneller Akzeptoranionen konnten wir kürzlich sichtbar machen [8]. In diesem Zusammenhang interessieren wir uns für den Einfluss des Chelateffekts bifunktioneller O–H-azider Organoanionen auf die Strukturchemie zugehöriger Kontaktionenpaare und berichten nachfolgend über Synthese und Struktur entsprechender Imidazolium-Salze.

Synthese und Strukturen von Imidazolium-Salzen organischer Oxosäuren

Die direkte Reaktion des stabilen Carbens **1** [9] mit C–H-aziden Verbindungen und Carbonsäuren eröffnet einen bequemen Zugang zu 2H-Imidazolium-Salzen organischer Anionen [5]. Durch Umsetzung von **1** mit Benzoesäure haben wir 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumbenzoat (**2**) in sehr guten Ausbeuten in Form stabiler, farbloser Kristalle erhalten. Die Kristallstrukturanalyse von **2** (Tab. 1 und 2, Abb. 1) zeigt das Vorliegen von Kontaktionenpaaren, in denen das Anion monofunktionell, d. h. über nur eines der Sauerstoffatome, mit dem in 2-Stellung befindlichen Wasserstoffatom des Kations verbunden ist. Die Struktur der Wasserstoffbrückenbindung [C(1)–H(1) 1.01(1), O(111)···H(1) 2.16(1) Å; C(1)–H(1)···O(111) 179(1)°] ist bemerkenswert wegen des sehr kurzen O–H-Abstands und der fast linearen Gestalt der Wasserstoffbrücke; der Abstand des verbrückenden Wasserstoffatoms zum an der Brücke nicht beteiligten Sauerstoffatom O(112) beträgt 2.46(1) Å. Die C–O-Bindungslängen der Carboxylat-Gruppe werden durch die monofunktionelle Anbindung von O(111)

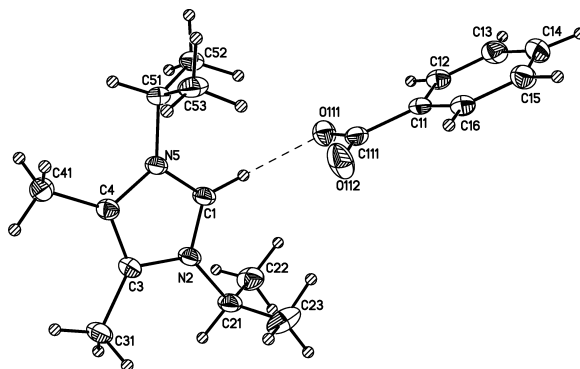


Abb. 1. Ansicht des Ionenpaares von **2** im Kristall.

	2	3	4
Summenformel	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₂	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O ₄
Formelgewicht [g · mol ⁻¹]	302.41	226.32	270.33
Messtemperatur [K]	223(2)	223(2)	223(2)
Wellenlänge [Å]	1.54184	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.106(1)	7.830(1)	11.780(5)
<i>b</i> [Å]	10.822(4)	7.830(1)	11.460(3)
<i>c</i> [Å]	14.083(1)	20.957(4)	10.772(2)
β [°]	109.06(1)	90	105.69(3)
<i>V</i> [Å ³]	1743.9(2)	1284.9(4)	1399.9(10)
<i>Z</i>	4	4	4
μ(MoK _α) [mm ⁻¹]	0.594	0.080	0.095
θ-Messbereich	5.27–64.97	3.25–26.34	3.49–31.11
Strukturlösung und Verfeinerung	Direkte Methoden, SHELXTL V5.1 (NT)		
Symmetrieunabhängige Reflexe	3806	1308	2769
Beobachtet [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	2954	1170	2548
Zahl der Variablen	304	119	260
<i>R</i> 1 [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.055	0.051	0.053
<i>wR</i> 2 [alle Daten]	0.157	0.094	0.156
Restelektronendichte (min/max) e · Å ⁻³	+0.30/−0.17	+0.14/−0.13	+0.36/−0.33

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von C₁₈H₂₅N₂O₂ (**2**), C₁₂H₂₂N₂O₂ (**3**) und C₁₃H₂₂N₂O₄ (**4**).

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von C₁₈H₂₅N₂O₂ (**2**).

C(1)–N(2)	1.333(2)	C(1)–N(5)	1.334(2)
C(3)–C(4)	1.359(3)	C(3)–N(2)	1.396(2)
C(4)–N(5)	1.394(2)	C(11)–C(12)	1.384(3)
C(11)–C(16)	1.395(3)	C(11)–C(111)	1.516(3)
C(12)–C(13)	1.388(3)	C(13)–C(14)	1.378(4)
C(14)–C(15)	1.375(3)	C(15)–C(16)	1.383(3)
C(111)–O(112)	1.233(3)	C(111)–O(111)	1.252(2)
N(2)–C(1)–N(5)	108.28(17)	C(4)–C(3)–N(2)	106.57(15)
C(3)–C(4)–N(5)	106.86(16)	O(112)–C(111)–O(111)	125.2(2)
C(1)–N(2)–C(3)	109.20(15)	C(1)–N(5)–C(4)	109.09(15)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von C₁₂H₂₂N₂O₂ (**3**).

O(9)–C(8)	1.234(2)	N(1)–C(3)	1.329(2)
N(1)–C(2)	1.390(2)	C(2)–C(2) ^{#1}	1.363(4)
C(3)–N(1)–C(2)	109.14(17)	C(2) ^{#1} –C(2)–N(1)	106.60(10)
N(1)–C(3)–N(1) ^{#1}	108.5(3)	O(9) ^{#1} –C(8)–O(9)	129.2(3)

Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome:

^{#1} *y*, *x*, *−z*.

kaum beeinflusst; die Verengung des zugehörigen Bindungswinkels ist auffällig [C(111)–O(111) 1.252(2), C(111)–O(112) 1.233(3) Å; O(111)–C(111)–O(112) 117.0(1)°].

Das Formiatsalz **3** ist auf gleichem Wege erhältlich. Die Kristallstrukturanalyse (Tab. 1 und 3, Abb. 2) zeigt hier jedoch das Vorliegen einer „symmetrischen“ Verknüpfung der Ionen über eine gegabelte Wasserstoffbrücke [H(3)···O(9) 2.33(2) Å; O(9)···H(3)···O(9A) 57(1)°]; hierbei stehen die Ebenen der Ionen zueinander nahezu orthogonal [N(1)C(3)H(3)/O(9)C(8)O(9A)

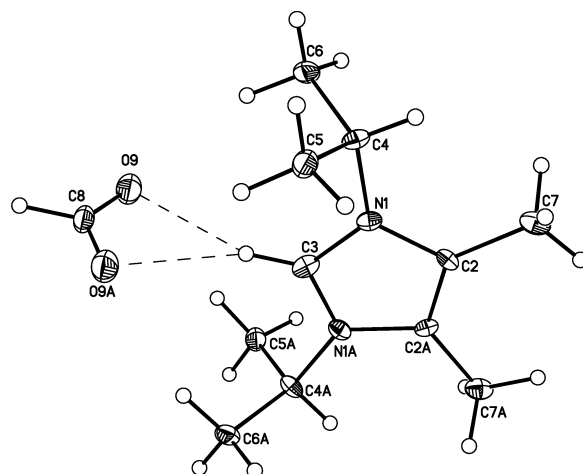
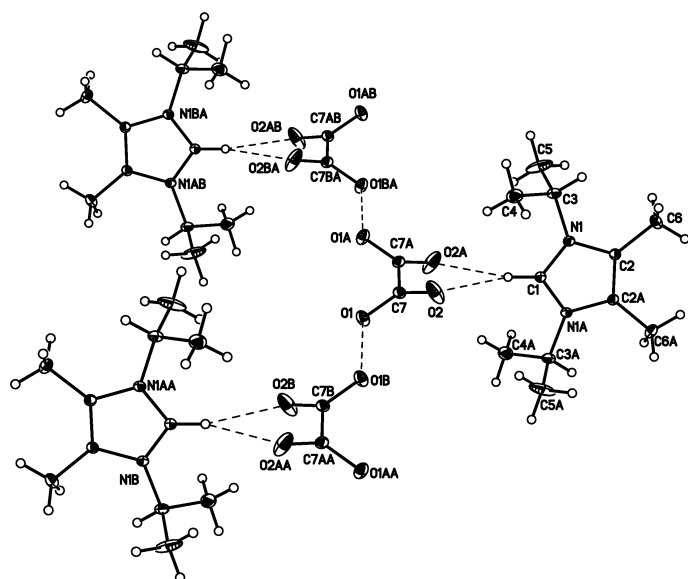


Abb. 2. Ansicht des Ionenpaares von **3** im Kristall.

89(1)°]. Das Wasserstoffatom des Formations ist nicht in eine Wasserstoffbrücke eingebunden.

Analog zu **2** und **3** ist das Oxalatsalz **4** durch Umsetzung von **1** mit Oxalsäure in Form farbloser Kristalle in guten Ausbeuten zugänglich. Die Kristallstrukturanalyse von **4** (Tab. 1 und 4, Abb. 3) zeigt die bifunktionelle, d.h. über zwei Sauerstoffatome verschiedener Carboxylatgruppen erfolgende Anbindung des Anions an das in 2-Stellung des Imidazolrings befindliche Wasserstoffatom. Hierbei liegen die geometrischen Mitten der C–C-Bindung des Anions, der ringständigen C–C-Bindung sowie die Atomlage C(1) auf einer zweizähligen kristallographischen

Abb. 3. Ansicht der Ionen von **4** im Kristall.Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (**4**).

N(1)–C(1)	1.323(4)	N(1)–C(2)	1.388(4)
O(1)–C(7)	1.269(4)	O(2)–C(7)	1.211(4)
C(2)–C(2) ^{#1}	1.351(6)	C(7)–C(7) ^{#1}	1.531(6)
C(1)–N(1)–C(2)	108.7(3)	N(1) ^{#1} –C(1)–N(1)	109.0(4)
C(2) ^{#1} –C(2)–N(1)	106.8(2)	O(2)–C(7)–O(1)	125.1(3)
O(2)–C(7)–C(7) ^{#1}	118.6(2)	O(1)–C(7)–C(7) ^{#1}	116.2(2)

Symmetrietransformation zur Erzeugung equivalenter Atome:

^{#1} 1 – x, y, 0.5 – z.

Drehachse, woraus eine symmetrische Anordnung dieser Wasserstoffbrücken resultiert [C(1)–H(1) 0.93(1), H(1)–O(2) 2.56(1) \AA , C(1)–H(1)···O(2) 146(1), O(2)–H(1)···O(2A) 67(1) $^\circ$]. Die Hydrogenoxalat-ionen sind ihrerseits über Wasserstoffbrücken zu polymeren Strängen verknüpft; die Lage des zugehörigen Wasserstoffatoms wurde nicht gefunden [O(1)···O(1B) 2.61(1) \AA].

Diskussion

Benzoessäure und Ameisensäure liegen im festen Zustand beide als über O···H···O-Brücken verbundene Dimere vor [10, 11]. Angesichts dieses Befunds überrascht das Resultat der Strukturbestimmungen von **2** und **3**, in denen die interionischen Wasserstoffbrücken einen unterschiedlichen Verknüpfungsmodus aufweisen. Unter Berücksichtigung der geringen Energiedifferenzen der beiden Strukturtypen [2] führen wir diesen Unterschied auf Packungseffekte der Ionen im Kristall zurück. In beiden Ver-

bindungen entspricht die Struktur der Anionen der Erwartung.

Die Strukturen der Oxalsäure [12, 13], ihres Dihydrats [14] sowie ihrer Salze [12, 15–17] waren Gegenstand umfangreicher und teilweise lange zurückliegender Untersuchungen. Besondere Beachtung fand hierbei die meist kristallographisch bedingte Planarität des Oxalat-Fragments, von der nur die Ammonium- und 4,4'-Bipyridyl-derivate nennenswerte Abweichungen zeigen [15, 17]. In **4** finden wir einen Interplanarwinkel der CO_2 -Fragmente von 48.5(4) $^\circ$, während der zugehörige C–C-Abstand im Normbereich liegt [C(7)–C(7A) 1.531(6) \AA]. Offensichtlich liegen auch die geringen Energiedifferenzen der Konformeren des Oxalations im Bereich der Packungsenergie; dies wird durch die kürzlich beschriebene Kristallstruktur von $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4,4'$ -bipy, in der zwei kristallographisch unabhängige Oxalatfragmente sowohl planare wie auch nichtplanare Strukturen aufweisen [17], bestätigt. Von Interesse ist auch die über die „Diketofunktion“ erfolgte Verknüpfung des Oxalations mit dem Gegenion, während die Ausbildung der Polymerstränge durch Wasserstoffbrücken zwischen den Anionen über die „Alkoholatfunktionen“ der Carboxylatgruppen erfolgt [C(7)–O(1) 1.269(4), C(7)–O(2) 1.211(4) \AA]. Dieser Befund erklärt sich aus der Tendenz, die Ladungszentren jeweils größter Ladungsdichte miteinander zu verbinden.

In den Verbindungen **2–4** entspricht die Geometrie der Wasserstoffbrücken C–H···O dem Literaturbe-

fund [2]. Die Struktur der Imidazolium-Ionen ist der in mittlerweile zahlreich gefundenen Strukturen [1, 6–8, 18] vergleichbar.

Experimenteller Teil

Sämtliche Experimente wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**1**) wurde nach Literaturangaben [9] erhalten.

CCDC 685299 (**2**), CCDC 685300 (**3**) und CCDC 685301 (**4**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderungen: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-benzoat (**2**)

Eine Lösung von 0.62 g (3.44 mmol) **1** in 30 mL Diethylether wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.42 g (3.44 mmol) Benzoesäure in 20 mL Diethylether versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 0.92 g (89 %), farblose Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.58$ (d, $^3J = 7.2$ Hz, 12 H, 1,3- CHMe_2), 2.29 (s, 6 H, 4,5-Me), 4.48 (sept, 2 H, 1,3- CHMe_2), 5.27 (m, 5 H, Ph), 2-H nicht beobachtet. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.3$ (4,5-Me), 21.4 (1,3- CHMe_2), 49.9 (1,3- CHMe_2), 125.7, 126.6, 128.7, 140.2 (Ph), 128.3 ($\text{C}^{4,5}$), 131.3 (C^2), 169.4 (CO). – Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (302.42): ber. C 71.49, H 8.67, N 9.26; gef. C 71.41, H 8.61, N 9.13.

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-formiat (**3**)

Eine Lösung von 0.35 g (1.930 mmol) **1** in 25 mL Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur mit 0.122 g (1.923 mmol)

Ammoniumformiat versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. Der nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. verbleibende Rückstand wird mehrfach mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Aceton/Diethylether: 0.350 g (80 %), farblose Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.50$ (d, $^3J = 6.2$ Hz, 12 H, 1,3- CHMe_2), 2.30 (s, 6 H, 4,5-Me), 4.58 (sept, 2 H, 1,3- CHMe_2), 8.62 (s, 1 H, HCO_2), 9.54 (s, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.8$ (4,5-Me), 22.1 (1,3- CHMe_2), 49.6 (1,3- CHMe_2), 125.8 ($\text{C}^{4,5}$), 131.2 (C^2), 165.0 (HCO_2). – Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (226.32): ber. C 63.68, H 9.80, N 12.38; gef. C 63.25, H 9.85, N 12.13.

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-hydrogenoxalat (**4**)

Eine Lösung von 0.55 g (3.06 mmol) **1** in 20 mL Tetrahydrofuran wird bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.38 g (3.06 mmol) Oxalsäure in 30 mL Tetrahydrofuran versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Acetonitril/Diethylether: 0.76 g (92 %), farblose Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.58$ (d, $^3J = 7.2$ Hz, 12 H, 1,3- CHMe_2), 2.29 (s, 6 H, 4,5-Me), 4.49 (sept, 2 H, 1,3- CHMe_2), 8.06 (s, 1 H, OH), 8.61 (s, 1 H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.3$ (4,5-Me), 21.4 (1,3- CHMe_2), 49.2 (1,3- CHMe_2), 129.4 ($\text{C}^{4,5}$), 131.3 (C^2), 162.5 (CO). – Elementaranalyse für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (270.33): ber. C 57.76, H 8.20, N 10.36; gef. C 57.54, H 8.05, N 10.16.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem HCST (Jordanien) für die Förderung unserer Arbeiten.

- [1] Derivate des Imidazols, 69. 68. Teil dieser Serie: A. Abu-Rayyan, Q. Abu-Salem, N. Kuhn, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 823.
- [2] G. R. Desiraju, Th. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, Oxford **1999**.
- [3] M. C. Wahl, M. Sundaralingam, *Trends Biol. Sci.* **1997**, 22, 97.
- [4] Th. Steiner, *New J. Chem.* **1998**, 22, 1099.
- [5] Vgl. hierzu N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 829 und dort zitierte Literatur.
- [6] N. Kuhn, M. Richter, M. Steimann, M. Ströbele, K. Sweidan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2054.
- [7] N. Kuhn, C. Maichle-Mößmer, E. Niquet, M. Steimann, K. Sweidan, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 715.
- [8] N. Kuhn, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, K. Sweidan, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 101.
- [9] N. Kuhn, Th. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.
- [10] G. A. Sim, J. Monteath Robertson, T. H. Goodwin, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 157; G. Bruno, L. Randaccio, *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 1711; R. Boese, I. Steller, unveröffentlichte Ergebnisse; I. Steller, Diplomarbeit, Universität Essen, Essen **1992**.
- [11] F. Holtzberg, B. Post, I. Fankuchen, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 127.
- [12] S. B. Hendricks, *Z. Kristallogr.* **1935**, 91, 48.
- [13] E. G. Cox, M. W. Dougill, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4854.
- [14] J. D. Dunitz, J. Monteath Robertson, *J. Chem. Soc.* **1947**, 142; F. R. Ahmed, D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 385; G. E. Pringle, *Acta Crystallogr.*

- logr.* **1954**, 7, 716; Y. Wang, C. J. Tsai, W. L. Liu, L. D. Calvert, *Acta Crystallogr.* **1985**, B41, 131; D. Zobel, P. Luger, W. Dreissig, T. Koritsanszky, *Acta Crystallogr.* **1992**, B48, 837.
- [15] S. Hendricks, M. E. Jefferson, *J. Chem. Phys.* **1936**, 4, 102; G. A. Jeffrey, G. S. Parry, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4864.
- [16] G. A. Jeffrey, G. S. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5283.
- [17] J. A. Cowan, J. A. K. Howard, H. Puschmann, I. D. Williams, *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, o1240.
- [18] Vgl. z. B. N. Kuhn, M. Steimann, K. Sweidan, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 123; N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 398; N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, H.-J. Kolb, M. Ströbele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 914; N. Kuhn, K. Eichele, M. Steimann, A. Al-Sheikh, B. Doser, Ch. Ochsenfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2268.