

Zur Hydrolyse von 2,3-Dihydro-1,3-di-*tert*-butyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden. Die Kristallstruktur von 1,3-Di-*tert*-butyl-4,5-dimethylimidazoliumhydrogencarbonat [1]

On the Hydrolysis of 2,3-Dihydro-1,3-di-*tert*-butyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene. The Crystal Structure of 1,3-Di-*tert*-butyl-4,5-dimethylimidazolium Bicarbonate [1]

Ahmed Abu-Rayyan^{*a}, Qutaiba Abu-Salem^b, Norbert Kuhn^{*b}, Cécilia Maichle-Mößner^b, Manfred Steimann^b, Gerald Henkel^c

^a Jordan, Al Isra University, Faculty of Pharmacy

^b Tübingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität

^c Paderborn, Fachbereich Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 2007.

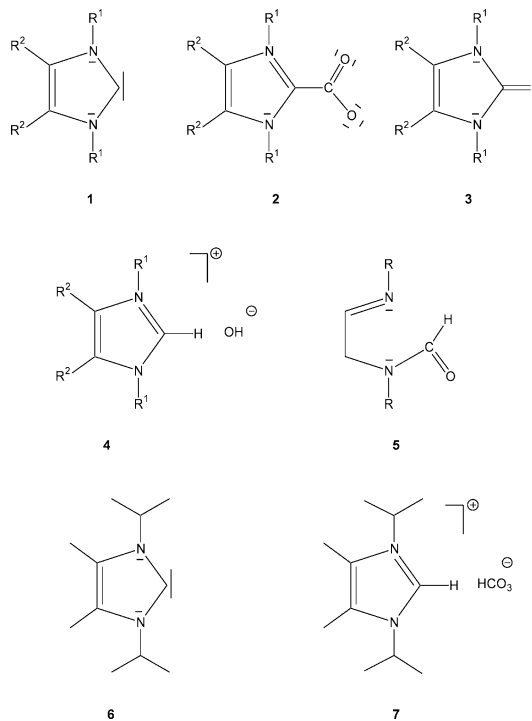
Abstract. 1,3-Di-*tert*-butyl-4,5-dimethylimidazolium bicarbonate (7), formed on the exposure of 2,3-dihydro-1,3-di-*tert*-butyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (6) towards air, is prepared on the reaction of 6 with ammonium bicarbonate; its crystal structure analysis

reveals the presence of dimeric bicarbonate anions linked to each other and to the imidazolium ions with hydrogen bonds.

Keywords: Carbenes; Carbonates; Hydrogen bonds; Crystal structures

2,3-Dihydroimidazol-2-ylidene (1) [2] gelten als luftempfindlich und werden deshalb vorzugsweise unter Schutzgas gehandhabt. Während ihre Umsetzung mit Kohlendioxid in glatter Reaktion zum CO₂-Addukt 2 führt [3], sind die zyklischen Harnstoffe 3 mit Disauerstoff auch in der angeregten Singulett-Form nicht zugänglich [4, 5]. Durch Addition von Wasser an 1 ist die Bildung stabiler Hydrate, etwa in Form von Imidazoliumhydroxiden (4), bislang nicht beobachtet worden. Als Endprodukt der in wasserhaltigen Lösungsmitteln langsam verlaufenden Hydrolyse haben wir Produktgemische erhalten; Denk et al. isolierten das Formamid 5 (R = *tert*-Bu), vermutlich als Folge der Spaltung des Imidazolium-Ions durch die bei der Protonierung des zugehörigen Carbens 1 (R¹ = *tert*-C₄H₉; R² = H) freigesetzte Hydroxid-Base [4].

Zur Vermeidung der Ringspaltung sowie zum Nachweis der durch Wasser erfolgten Protonierung haben wir das Carben 6 in feuchtem Tetrahydrofuran gelöst und das freigesetzte Hydroxidion mit Kohlendioxid abgefangen. Hierbei bildete sich das Hydrogencarbonat-



Schema 1

Salz 7, das präparativ jedoch besser durch Umsetzung von 6 mit Ammoniumhydrogencarbonat zugänglich ist. Vermutlich wird die

* Dr. A. Abu-Rayyan
Faculty of Pharmacy, Al Isra University
P.O. Box 22 and 33
Al Isra University Post Office
11622 Jordan
E-mail: ahmadrayyan@yahoo.com

Prof. Dr. N. Kuhn
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18
D-72076 Tübingen
Fax: +49 (0)7071 29 5224
E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

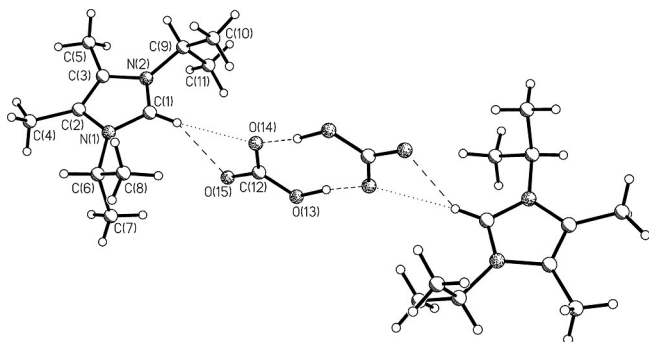


Abb. 1 Ansicht der Ionenpaare von $C_{12}H_{22}N_2O_3$ (**7**) im Kristall.

rasche Reaktion von **6** mit Wasser in Gegenwart von Kohlendioxid sowohl durch die Absenkung des pH-Wertes der wässrigen Lösung wie auch durch die Verschiebung des Protolysegleichgewichts durch die Bildung des Hydrogencarbonat-Ions beeinflusst.

Die Einkristallstrukturanalyse von **7** (Abb. 1) zeigt das Vorliegen von über symmetrische, angenähert lineare Wasserstoffbindungen zu dimeren Einheiten verbrückten Hydrogencarbonat-Ionen [O(13)-H(2) 1.20(5), H(2)-O(14a) 1.48(5) Å; O(13)-H(2)-O(14a) 170(2)°], mit denen die Imidazoliumionen gleichfalls über Wasserstoffbindungen verknüpft sind [C(1)-H(1) 0.94(2), H(1)-O(14) 2.62(2), H(1)-O(15) 2.27(5) Å; C(1)-H(1)-O(14) 174(1), C(1)-H(1)-O(15) 133(1)O(14)-H(1)-O(15) 53(1)°]. Die Anbindung des Imidazolium-Ions erfolgt hierbei, zusätzlich zur Einbindung des "freien" Sauerstoffatoms O(15), durch eine schwache, nahezu linear gestaltete Wechselwirkung des Wasserstoffatoms H(1) mit dem an der Dimerisierung des Anions beteiligten Sauerstoffatom O(14). Im CO_3 -Gerüst ist die CO-Bindung zum nicht in die Dimerisierung des Anions eingebundenen Sauerstoffatom O(15) merklich verkürzt [C(12)-O(13) 1.309(2), C(12)-O(14) 1.284(2), C(12)-O(15) 1.238(2) Å]. Diesen Befund sowie die sichtbare Aufweitung der den O-H-O-Fragmenten zugehörigen O-C-O-Winkel [O(13)-C(12)-O(14) 117.9(2), O(13)-C(12)-O(15) 120.4(2), O(14)-C(12)-O(15) 121.6(2)°] sehen wir in Zusammenhang mit einer gegenüber dem dimeren Hydrogencarbonat nur schwachen Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit dem Imidazoliumion.

Die Strukturparameter der Wasserstoffbrücken liegen im Erwartungsbereich solcher Wechselwirkungen, wie sie analog in den Festkörperstrukturen dimerer organischer Carbonsäuren sichtbar werden [6]. In der reichen Strukturchemie von Carbonat- und Hydrogencarbonat-Salzen einwertiger Kationen und ihrer Hydrate [7] bildet hingegen die Dimerisierung über nahezu symmetrische Paare von O-H-O-Brücken die Ausnahme [8]. Die Struktur des Kations von **7** entspricht der Erwartung [9].

Experimenteller Teil

Sämtliche Untersuchungen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. 2,3-Dihydro-1,3-di-*tert*-butyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**6**) wurde nach Literaturangaben [10] erhalten.

$C_{12}H_{22}N_2O_3$ (**7**). Eine Lösung von 0.3 g (1.66 mmol) **6** in 25 ml THF wurde bei $-75^\circ C$ mit 0.132 g (1.67 mmol) Ammoniumhydrogencarbonat versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der

resultierende Feststoff wurde abgetrennt, mehrfach mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Aceton/Dimethylsulfoxid/Diethylether: 0.32 g (90 %), farblose Kristalle. – Elementaranalyse für $C_{12}H_{22}N_2O_3$ (242.32 g/mol): gef. (ber.) C 59.30 (59.48), H 8.82 (9.15), N 11.23 (11.56) %.

1H -NMR (DMSO- d_6): δ = 1.40 (d, 12 H, $CHMe_2$, 3J = 6.6 Hz), 2.19 (s, 6 H, 4,5-Me), 4.47 (sept, 2 H, $CHMe_2$), 9.42 (s, 1 H, 2-H), HCO_3^- nicht beobachtet. ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ = 7.8 (4,5-Me), 22.1 ($CHMe_2$), 49.6 ($CHMe_2$), 125.7 (C2), 131.4 (C4,5), 158.2 (HCO_3^-).

Kristallstrukturanalyse von **7**: $C_{12}H_{22}N_2O_3$, $M = 242.32$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 8.536(2)$, $b = 16.682(3)$, $c = 18.927(4)$ Å, $V = 2695(1)$ Å 3 , $Z = 8$, $D_c = 1.194$ Mg/m 3 , Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 150$ K, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung (volle Matrix), Schweratome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop auf gefundenen Positionen verfeinert, ein Extinktionsparameter, ein Skalierungsfaktor, Θ -Bereich der Datensammlung 3.21 bis 29.27° , Kristalldimensionen $0.31 \times 0.22 \times 0.19$ mm. 23723 gesammelte Reflexe, davon 3644 unabhängig [$R(int.) = 0.1207$]. GooF = 1.156, $R1$ [$I > 2\sigma(I)$] 0.0648, $wR2$ (alle Daten) = 0.1382. STOE IPDS, SHELXL-97. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (<http://www.ccdc.cam.ac.uk> Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 677146 angefordert werden.

Wir danken Herrn Dr. P. Haiß für die Durchführung von Literaturrecherchen.

- [1] Derivate des Imidazols, 68. Teil 67 dieser Serie: N. Kuhn, Q. Abu-Salem, K. Eichele, C. Maichle-Möbmer, H. Schubert, Z. Kristallogr. zur Veröffentlichung eingereicht.
- [2] Übersicht: M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725; W. A. Herrmann, Ch. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109* 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162; A. J. Arduengo, III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913; D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39; C. J. Carmalt, A. H. Cowley, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *50*, 1; N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829.
- [3] N. Kuhn, C. Maichle-Möbmer, M. Steimann, G. Weyers, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54b*, 427.
- [4] M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 242.
- [5] K. Ishiguro, K. Hirabayashi, T. Nojima, Y. Sawaki, *Chem. Lett.* **2002**, 796.
- [6] G. R. Desiraju, Th. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York 1999.
- [7] Vgl. z.B. R. L. Sass, R. F. Scheuerman, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 77; C. S. Choi, A. D. Mighell, *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 2874; V. Cirpus, A. Adam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1197; A. Adam, V. Cirpus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2023; V. Cirpus, J. Wittrock, A. Adam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 533.
- [8] I. Nitta, Y. Tomiie, C. H. Koo, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 292.
- [9] N. Kuhn, C. Maichle-Möbmer, M. Steimann, K. Sweidan, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 101; N. Kuhn, K. Eichele, M. Steimann, A. Al-Sheikh, B. Doser, Ch. Ochsenfeld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2268.
- [10] N. Kuhn, Th. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.