Die Kristallstruktur von 1,3-Dicyclohexyl-4,5-dimethylimidazolium-Dicyanomethylid [1]

The Crystal Structure of 1,3-Dicyclohexyl-4,5-dimethylimidazolium Dicyanomethylide [1]

Norbert Kuhn, Manfred Steimann und Kamal Sweidan

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

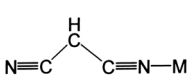
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn.
E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **60b,** 123 – 124 (2005);
eingegangen am 13. August 2004

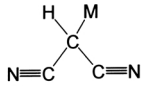
Professor Klaus-Peter Zeller zum 60. Geburtstag gewidmet

The crystal structure of 1,3-dicyclohexyl-4,5-dimethylimidazolium dicyanomethylide (**6**, [ImH][HC(CN)$_2$]), obtained from the carbene Im and malodinitrile, reveals the presence of ion pairs connected by NHC hydrogen bonds.

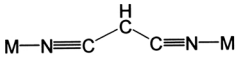
Key words: Heterocycles, Hydrogen Bonds, Nitriles, Crystal Structures



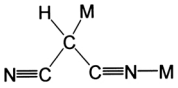
1



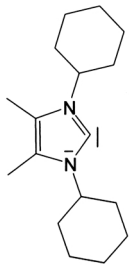
2



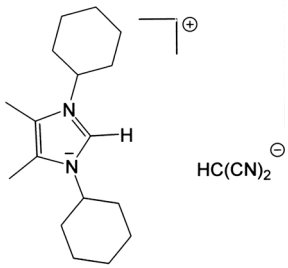
3



4



5



6

Für die Koordination des Dicyanomethylid-Ions an Metallzentren werden die Strukturtypen **1** – **4** berichtet (vgl. [2] und dort zitierte Literatur), wobei sich für **1** [3], **3** [4] und **4** [2] strukturanalytische Belege finden. Die Befähigung von 2*H*-Imidazolium-Ionen zum Aufbau von Ionenpaaren unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen hat in letzter Zeit im Hinblick auf die Bedeutung ionischer Flüssigkeiten Beachtung gefunden [5]. In Fortsetzung unserer Untersuchungen über schwache Wechselwirkungen interessieren wir uns für den Aufbau von Imidazolium-Salzen schwach nukleophiler Anionen [1, 6].

Durch Umsetzung des Carbens **5** mit Malonsäuredinitril ist das Salz **6** in guten Ausbeuten zugänglich. Die Kristallstrukturanalyse von **6** (Abb. 1, Tabellen 1 und 2) belegt für die interionische Wechselwirkung den Strukturtyp **1**. Hierin sind die Ionen über eine angenähert lineare Wasserstoffbrückenbindung verknüpft [C(1)-H(1) 0.930(3), H(1)-N(4) 2.280(2) Å; C(1)-H(1)-N(4) 166.5(1)°]. Die Struktur des Anions ist durch die monofunktionelle Anbindung des Kations wenig beeinflußt [C(18)-C(19) 1.383(2), C(18)-C(20) 1.387(2), C(19)-N(4) 1.1582(16), C(20)-N(3) 1.157(2) Å; C(19)-C(18)-C(20) 121.81(11), C(18)-C(19)-N(4) 178.25(12), C(18)-C(20)-N(3) 177.98(14)°]. Bindungslängen und -winkel des

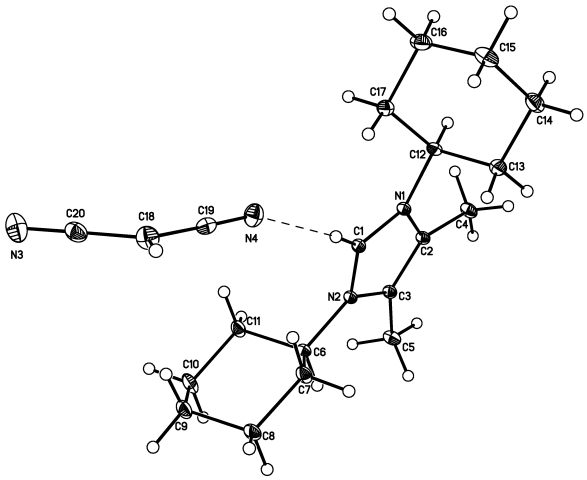


Abb. 1. Ansicht des Ionenpaars von $C_{20}H_{30}N_4$ (**6**) im Kristall.

0932–0776 / 05 / 0100–0123 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $C_{20}H_{30}N_4$ (**6**).

	6
Summenformel	$C_{20}H_{30}N_4$
Formelgewicht [g/mol]	326.48
Messtemperatur [K]	173(2)
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	10.161(4)
b [Å]	12.581(5)
c [Å]	14.408(10)
β [°]	101.84(6)
V [Å^3]	1883(2)
Z	4
μ (Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]	0.069
D_x [g cm^{-3}]	1.151
θ-Bereich	2.17 – 27.56
Strukturlösung und Verfeinerung	direkte Methoden {ShelXtl V5.1 (NT)}
Gesamtzahl der Reflexe	16541
Symmetrieunabhängige Reflexe	4341
Beobachtete Reflexe $(I > 2\sigma(I))$	3891
Zahl der Variablen	220
$R1(I > 2(I))$	0.0430
$wR2$ (alle Daten)	0.1181
Restelektronendichte	+0.36, −0.22

Kations entsprechen der Struktur anderer 1,3-Dicyclohexylimidazolium-Ionen [7].

Die Anbindung des Dicyanomethylid-Ions an das Kation über CHN-Brückenbindungen entspricht der Vorhersage des VSEPR-Konzepts [8]. Komplexe des Strukturtyps **2** sollten durch Verwendung „weicher“ Metallzentren, beispielsweise des einwertigen Goldes, zugänglich sein.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{20}H_{30}N_4$ (**6**).

N(1)-C(1)	1.337(1)	C(1)-N(1)-C(2)	108.96(8)
N(1)-C(2)	1.389(1)	C(1)-N(1)-C(12)	125.56(8)
N(1)-C(12)	1.483(1)	C(1)-N(2)-C(3)	109.20(8)
N(2)-C(1)	1.335(1)	C(1)-N(2)-C(6)	124.85(8)
N(2)-C(3)	1.388(1)	N(2)-C(1)-N(1)	108.43(8)
N(2)-C(6)	1.483(1)	C(3)-C(2)-N(1)	106.82(8)
N(3)-C(20)	1.157(2)	C(3)-C(2)-C(4)	130.71(9)
N(4)-C(19)	1.158(2)	C(19)-C(18)-C(20)	121.81(11)
C(2)-C(3)	1.369(1)	N(4)-C(19)-C(18)	178.25(12)
C(18)-C(19)	1.383(2)	N(3)-C(20)-C(18)	177.98(14)
C(18)-C(20)	1.387(2)		

Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. **5** wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift [9] erhalten.

*$C_{20}H_{30}N_4$ (**6**)*

Eine Lösung von 0.6 g (2.3 mmol) **5** in 30 ml THF wird bei −10 °C mit 0.15 ml (2.3 mmol) Malonsäuredinitril versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der resultierende Feststoff wird aus Acetonitril/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: 0.65 g (87 %), farblose Kristalle. Schmp. 141 – 143 °C. – ^{13}C-NMR (CD_3CN): $\delta = 7.3$ (4,5-Me), 24.3, 24.7, 32.6, 56.7 (C_6H_{11}), 45.0 ($C(CN)_2$), 126.1 (C4,5), 129.5 (C2), 163.4 ($C(CN)_2$).

Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, U-K. (Fax +44-1223-336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http://www.Ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 250334 angefordert werden.

[1] Derivate des Imidazols, 60. 59. Teil dieser Serie: N. Kuhn, M. Richter, M. Steimann, M. Ströbele, K. Sweidan, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[2] J. Ruiz, V. Rodriguez, G. Lopez, J. Casabo, E. Molins, C. Miravittles, Organometallics **18**, 1177 (1999).

[3] K. Berhalter, U. Thewalt, J. Organomet. Chem. **332**, 123 (1987); K. Jens, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiss, Chem. Ber. **121**, 1201 (1987).

[4] G. Lopez, G. Sanchez, G. Garcia, J. Ruiz, M. Martinez-Ripoll, A. Vegas, J. A. Hermoso, Angew. Chem. Int. Ed. **30**, 716 (1991); W. Hiller, S. Frey, J. Strähle, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, K. Dehnicke, Chem. Ber. **125**, 87 (1992).

[5] P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 3772 (2000); R. Sheldon, Chem. Commun. 2399 (2001); J. Dupont, R. F. De Souza, P. A. Z. Suarez, Chem. Rev. **102**, 3667 (2002); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, Coord. Chem. Rev., im Druck.

[6] N. Kuhn, M. Steimann, M. Walker, Z. Naturforsch. **57b**, 248 (2002); N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, Z. Naturforsch. **57b**, 631 (2002); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. **57b**, 1195 (2002).

[7] N. Kuhn, K. Sweidan, unveröffentlichte Ergebnisse.

[8] R. G. Pearson, Chemical Hardness, Wiley-VCH, Weinheim (1997).

[9] N. Kuhn, T. Kratz, Synthesis 561 (1993).