1,3-Dimethylbarbiturat-Salze organischer Kationen

1,3-Dimethylbarbiturate Salts of Organic Cations

Norbert Kuhn, Cäcilia Maichle-Mößmer, Elke Niquet, 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, 715-719 (2005); eingegangen am 14. April 2005

Professor Roland Boese zum 60. Geburtstag gewidmet

The barbiturate salts 2-amino-1,3-dimethylimidazolium N,N'-dimethylbarbiturate (8) and 1,3diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium N,N'-dimethylbarbiturate (10) are obtained from N,N'dimethylbarbituric acid (6) and 2-imino-1,3-dimethylimidazoline (7) or 2,3-dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (9) in good yields. Their crystal structures reveal the presence of strong interionic N-H-O (8) and C-H-O (10) hydrogen bonds to give dimeric (8) and monomeric (10) ion pairs. These pairs are linked by weak C-H-O hydrogen contacts to give three-dimensional networks.

Key words: Heterocycles, Barbituric Acid, Hydrogen Bonds, Crystal Structure

Einleitung

Derivate der Barbitursäure (1) [1] finden wegen Ihrer Bedeutung für die Physiologische Chemie [2] seit langer Zeit große Beachtung. Wegen ihrer hohen Polarität und grundsätzlichen Befähigung, bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken (vgl. hierzu [3]) Donor- wie auch Akzeptorfunktionen anzubieten, ist die Strukturchemie des festen Zustandes der Säuren und ihrer Cokristallisate eingehend studiert worden (vgl. [4] und dort zitierte Literatur).

In den zurückliegenden Jahren haben wir die Chemie anorganischer Derivate der mit 1 verwandten Meldrumsäure (2) erforscht [5-7] und hierbei auch die Struktur eines organischen Salzes (3) diskutiert [8]. Nachfolgend berichten wir über die Strukturchemie zweier organischer Barbiturat-Salze unter Berücksichtigung der dort auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen.

Synthese und Struktur von 2-Amino-1,3-dimethylimidazolium-N,N'-dimethylbarbiturat (8) und 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-N,N'-dimethylbarbiturat (10)

Wie auch für 2 beobachtet [9] zeigen Barbitursäuren im festen Zustand keine Neigung zur Enolisierung



[4, 10]. Diese kann jedoch in Gegenwart starker Basen für beide Säuren (4, 5) erzwungen werden. Die Umsetzung der N,N'-Dimethylbarbitursäure (6) mit 2-Imino-1,3-dimethyl-imidazolin (7) [11] ergibt das Salz 8 in sehr guter Ausbeute als farblosen, luftbeständigen

0932-0776 / 05 / 0700-0715 \$ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1.	Kristalldate	n und Angal	oen zu den	Kristallstrukturen
$C_{11}H_1$	₇ N ₅ O ₃ (8) u	nd C17H28N	₄ O ₃ (10).	

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen $[{\rm \AA}]$ und -winkel $[^{\circ}]$ von $C_{11}H_{17}N_5O_3$ (8).

	8	10	
Summenformel	C ₁₁ H ₁₇ N ₅ O ₃	C17H28N4O3	
Formelgewicht [g/mol]	267.30	336.43	
Kristallgröße [mm ³]	0.6 imes 0.3 imes 0.3	0.7 imes 0.6 imes 0.4	
Meßtemperatur [K]	223(2)	223(2)	
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	
Raumgruppe	Pbca	$P2_{1}/c$	
a [Å]	14.026(3)	12.625(3)	
<i>b</i> [Å]	7.908(2)	10.046(2)	
<i>c</i> [Å]	23.341(5)	15.6052(3)	
β [°]		111.81(3)	
V [Å ³]	2588.9(9)	1837.5(6)	
Ζ	8	4	
μ (Mo-K _{α}) [mm ⁻¹]	0.103	0.085	
$D_{\rm x} [\rm g \cdot \rm cm^{-3}]$	1.372	1.216	
Θ-Bereich	3.08 - 30.98	3.31 - 31.05	
Strukturlösung	- Direkte Methoden -		
und Verfeinerung			
Gesamtzahl der Reflexe	5167	6548	
Symmetrieunabh. Reflexe	4112	5845	
Beobachtete Reflexe	2295	3611	
$(I > 2\sigma(I))$			
Zahl der Variablen	241	330	
$R1[I > 2\sigma[I)]$	0.0515	0.0542	
wR2 (alle Daten)	0.1370	0.1536	
Restelektronendichte/ e·Å-3	0.230, -0.196	0.299, -0.216	

N(1)-C(4)	1.376(2)	C(4)-N(1)-C(3)	123.65(14)
N(1)-C(3)	1.413(2)	C(4)-N(2)-C(1)	123.48(15)
N(2)-C(4)	1.377(2)	C(7)-N(3)-C(8)	108.52(15)
N(2)-C(1)	1.412(2)	C(7)-N(4)-C(9)	108.61(15)
N(3)-C(7)	1.351(2)	O(1)-C(1)-C(2)	126.29(15)
N(3)-C(8)	1.395(2)	C(2)-C(1)-N(2)	116.42(15)
N(4)-C(7)	1.339(2)	C(3)-C(2)-C(1)	123.28(15)
N(4)-C(9)	1.393(2)	O(3)-C(3)-C(2)	125.83(15)
N(5)-C(7)	1.325(2)	C(2)-C(3)-N(1)	116.32(15)
O(1)-C(1)	1.252(2)	N(1)-C(4)-N(2)	116.78(14)
O(2)-C(4)	1.229(2)	N(5)-C(7)-N(4)	126.62(16)
O(3)-C(3)	1.255(2)	N(5)-C(7)-N(3)	125.68(16)
C(1)-C(2)	1.388(2)	N(4)-C(7)-N(3)	107.66(14)
C(2)-C(3)	1.387(2)	C(9)-C(8)-N(3)	107.31(17)
C(8)-C(9)	1.328(3)	C(8)-C(9)-N(4)	107.90(17)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{17}H_{28}N_4O_3$ (10).

N(1)-C(4)	1.374(2)	C(4)-N(1)-C(1)	123.91(13)
N(1)-C(1)	1.417(2)	C(4)-N(2)-C(3)	124.53(13)
N(2)-C(4)	1.378(2)	C(7)-N(3)-C(8)	109.07(12)
N(2)-C(3)	1.419(2)	C(7)-N(4)-C(9)	108.78(12)
N(3)-C(7)	1.330(2)	O(1)-C(1)-C(2)	126.25(17)
N(3)-C(8)	1.388(2)	C(2)-C(1)-N(1)	116.37(14)
N(4)-C(7)	1.329(2)	C(1)-C(2)-C(3)	123.27(15)
N(4)-C(9)	1.390(2)	O(3)-C(3)-C(2)	127.23(15)
O(1)-C(1)	1.247(2)	C(2)-C(3)-N(2)	115.50(14)
O(2)-C(4)	1.227(2)	N(1)-C(4)-N(2)	116.13(14)
O(3)-C(3)	1.245(2)	N(4)-C(7)-N(3)	108.64(13)
C(1)-C(2)	1.393(2)	C(9)-C(8)-N(3)	106.58(13)
C(2)-C(3)	1.394(2)	C(8)-C(9)-N(4)	106.92(12)
C(8)-C(9)	1.358(2)		



Abb. 1. Ansicht des Ionenpaars von 8 im Kristall.

Feststoff. Die Kristallstrukturanalyse (Tab. 1 [12]) zeigt das Vorliegen von dimeren Einheiten, in denen die in 4,6-Stellung der Anionen befindlichen Sauerstoffatome mit den Protonen der Aminofunktionen der



Abb. 2. Schwache Interionische Wechselwirkungen von 8 im Kristall.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\degree]$ der Wasserstoffbrückenbindungen von $C_{11}H_{17}N_5O_3$ (8).

N(5)-H(5A)	0.873	N(5)-H(5B)	0.890
H(5A)-O(3A)	2.006	H(5B)-O(1)	1.978
H(5A)-N(5)-H(5B)	117.8	N(5)-H(5A)-O(3A)	170.1
N(5)-H(5B)-O(1)	169.1		
C(8B)-H(8AB)	0.983	O(2BA)-H(8AB)	2.522
C(8B)-H(8AB)-O(2BA)	145.8		
C(9B)-H(9AB)	0.883	O(1)-H(9AB)	2.489
C(9B)-H(9AB)-O(1)	158.5		
C(10B)-H(10H)	0.965	O(2BA)-H(10H)	2.512
C(10B)-H(10H)-O(2BA)	155.5		
C(11B)-H(11H)	0.914	O(3A)-H(11H)	2.780
C(11B)-H(11H)-O(3A)	130.8		

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Wasserstoffbrückenbindungen von $C_{17}H_{28}N_4O_3$ (10).

C(7)-H(7A)	0.955	O(1)-H(7A)	2.048
C(7)-H(7A)-O(1)	163.6		
C(10)-H(10A)	0.974	O(3A)-H(10A)	2.417
C(10)-H(10A)-O(3A)	165.5		
C(13)-H(13E)	0.961	O(3A)-H(13E)	2.619
C(13)-H(13E)-O(3A)	150.6		
C(14)-H(14E)	0.978	O(3E)-H(14E)	2.5556
C(14)-H(14E)-O(3E)	140.3		
C(14)-H(14D)	1.001	O(3D)-H(14D)	2.607
C(14)-H(14D)-O(3D)	172.1		
C(15)-H(15B)	0.992	O(3D)-H(15B)	2.973
C(15)-H(15B)-O(3D)	178.1		
C(16)-H(16F)	0.994	O(3E)-H(16F)	2.497
C(16)-H(16F)-O(3E)	160.8		
C(16)-H(16D)	0.965	O(2B)H(16D)	2.793
C(16)-H(16D)-O(2B)	169.0		
C(17)-H(17D)	0.987	O(2C)-H(17D)	2.777
C(17)-H(17D)-O(23C)	159.1		

Kationen verknüpft sind (Abb. 1, Tab. 2). Zusätzlich existieren schwache Wechselwirkungen zwischen den in 2-Stellung des Kations befindlichen Sauerstoffatomen und den Protonen der Kationen in 4,5-Stellung wie auch deren N-Methylprotonen, wodurch für **8** eine Raumnetzstruktur aufgebaut wird (Abb. 2, Tab. 3). In der dimeren Einheit sind die Ebenen der Kationen wie auch der Anionen im Abstand von 3.77 bzw. 0.36 Å zueinander parallel angeordnet; die Ebenen der Imidazolium-Ionen bilden mit denen der Barbiturat-Ionen einen Winkel von 79.2°.

Die Umsetzung der 1,3-Dimethylbarbitursäure mit dem gegenüber 7 deutlich stärker basischen 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2yliden (9) [13] liefert in ebenso glatter Reaktion das Imidazoliumsalz 10. Dessen Kristallstrukturanalyse (Tab. 1 [12]) ergibt das Vorliegen von Ionenpaaren, in denen die Ionen nun, anders als in 8, durch einfache C-H-O-Brücken verknüpft sind (Abb. 3, Tab. 4). Auch



Abb. 3. Ansicht des Ionenpaars von 10 im Kristall.



Abb. 4. Schwache Interionische Wechselwirkungen von 10 im Kristall.

hier bewirken zusätzliche schwache Wechselwirkungen den Aufbau eines polymeren Systems im Kristall (Abb. 4, Tab. 5). Die Ringebenen des Ionenpaars sind gegeneinander um 74.5° verdreht.

Sonstige Bindungslängen- und winkel (Tab. 2 und 4) sowie NMR-Daten (vgl. Exp. Teil) von 8 und 10 liegen im Erwartungsbereich.

Schlußbemerkung

Anders als die meisten 1,3-Diketone zeigt die 1,3-Dimethylbarbitursäure keine Tendenz zur Enolisierung und ist deshalb in Substanz wie auch in Form ihrer Cokristallisate mit klasssischen H-Brücken-Donoren ausführlich untersucht worden [4]. Die Verwendung der stark basischen Heterozyklen 7 und 9 erzwingt nun im festen Zustand die Enolatbildung und ermöglicht



einen Vergleich der den Kristallaufbau dominierenden Wechselwirkungen.

Im 2-Aminoimidazoliumsalz 8 dominieren starke Wasserstoffbrücken des N-H-O-Typs; angesichts des bekannten Strukturbefunds im analogen Chloridsalz [11] überrascht die verbrückende Funktion der Aminogruppe nicht. Tatsächlich jedoch zeigt der Vergleich mit dem entsprechenden 2,6-Diaminopyridiniumsalz [4] die deutliche Bereitschaft zur monofunktionellen Verbrückung der Aminogruppe, wenn hierzu in Nachbarschaft weitere starke H-Donoren verfügbar sind. Demgegenüber entspricht die "monomere" Beschaffenheit des Ionenpaars in 10 der ausführlich untersuchten und auch im Hinblick auf ihre Anwendung als ionische Flüssigkeiten bedeutsamen Tendenz dieser Kationen zur Ausbildung von C-H-X-Brücken [14]. Die Detailunterschiede in der Geometrie der Brücken in 8 und 10 einerseits und der von Bertolasi et al. [4] vorgestellten Strukturen andererseits erscheinen uns nicht wesentlich. Jedenfalls sind Parallelen beim Aufbau der zusätzlichen, die Raumnetzstruktur erzeugenden schwachen Wechselwirkungen zu sehen; jedoch halten wir ihre Einordnung als Leitmotiv derzeit für verfrüht.

Beim Aufbau von Wasserstoffbrücken in **8** und **10** fallen die Vernachlässigung von C(2)O gegenüber C(4,6)O als Donor sowie die Nicht-Berücksichtigung von C(5)-H als Akzeptor auf. Dieser überraschende Befund bedarf zur Erklärung weiterer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin (7) [11] und 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (9) [13] und wurden nach Literaturangaben erhalten.

$C_{11}H_{17}N_5O_3(\mathbf{8})$

Eine Lösung von 0.51 g (3.3 mmol) **6** in 15 ml THF wird bei -10 °C mit einer Lösung von 0.37 g (3.3 mmol) **7** versetzt und 12 h gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 0.79 g (90 %), farblose Kristalle; Schmp. 149 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.01$ (s, 6 H, 1,3-Me_{Im}), 3.45 (s, 6 H, 1,3-Me_B), 4.04 (s, 1 H, 5-H_B), 7.00 (s, 2 H, 4,5-H_{Im}), 7.87 (br s, 2 H, NH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 26.6$ (1,3-Me_B), 32.5 (1,3-Me_{Im}), 75.1 (C5_B), 116.4 (C4,5_{Im}), 146.1 (C2_{Im}), 153.6 (C2_B), 163.0 (C4,6_B). – Elementaranalyse für C₁₁H₁₇N₅O₃ (267.29): ber. C 49.38, H 6.36, N 26.19; gef. 49.63, H 6.44, N 26.02.

$C_{17}H_{27}N_4O_3$ (10)

Eine Lösung von 0.69 g (4.4 mmol) **6** in 15 ml THF wird bei -10 °C mit einer Lösung von 0.80 g (4.4 mmol) **9** versetzt und 12 h gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 1.38 g (93 %), farblose Kristalle; Schmp. 135 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.54$ (d, 12 H, CH*Me*₂; ³*J* = 6.9 Hz), 2.22 (s, 6 H, 4,5-Me_{Im}), 3.21 (s, 6 H, 1,3-Me_B), 4.51 (sept, 2 H, C*H*Me₂), 4.59 (s, 1 H, 5-H_B), 9.80 (s, 1 H, 2-H_{Im}). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.2$ (4,5-Me_{Im}), 22.2 (CH*Me*₂), 26.9 (1,3-Me_B), 50.5 (CHMe₂), 76.8 (C3_B), 125.8 (C4,5_{Im}), 131.9 (C2_{Im}), 153,6 (C2_B), 164.6 (C4,6_B). – Elementaranalyse für C₁₇H₂₇N₄O₃ (335.43): ber. C 60.87, H 8.11, N 16.70; gef. C 60.43, H 8.24, N 16.98.

- Übersicht: J. T. Bojarski, J. L. Mokrocz, H. J. Barton, M. H. Paluchowska, Adv. Heterocycl. Chem. 38, 229 (1985); K. Undheim, T. Bennecke, A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, A. J. Boulton (Hrsg.): in Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 6, S. 93, Elsevier Pergamon, Oxford (1996); S. von Angerer, Science of Synthesis 16, 379 (2004).
- [2] Vgl. hierzu R. G. Sans, M. G. Chosaz, Pharmazie 43, 827 (1988); J. B. Taylor, Modern Medical Chemistry, Prentice Hall, New York (1994).
- [3] G. R. Desiraju, The Crystal as a Supramolecular Entity, John Wiley & Sons, Chichester (1996); G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York (1997); G. R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, Oxford University Press, Oxford (1999) und dort zitierte Literatur.
- [4] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, New. J. Chem. 25, 408 (2001).
- [5] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. 58b, 381 (2003).
- [6] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 1245 (2003); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, M. Ströbele, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 1541 (2003).
- [7] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch.

58b, 817 (2003); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann, Z. Naturforsch. **59b**, 129 (2004); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, H.-J. Kolb, M. Richter, Z. Naturforsch. **59b**, 525 (2004); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, M. Ströbele, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 1659 (2004); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. **60b**, 305 (2005).

- [8] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. 58b, 481 (2003).
- [9] C.E. Pfluger, P.D. Boyle, J. Chem. Soc., Perkin 2 Trans. 1547 (1985).
- [10] J.-P. Bideau, P.V. Huong, S. Toure, Acta Crystallogr., Sect. B 32, 481 (1976).
- [11] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, D. Bläser, R. Boese, Z. Naturforsch. **50b**, 1779 (1995).
- [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (http://www.ccdc.cam.ac.uk/12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-272091 (8) bzw. CCDC-272090 (10) angefordert werden.
- [13] N. Kuhn, Th. Kratz, Synthesis 561 (1993).
- [14] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, Coord. Chem. Rev. 249, 829 (2005); R. Sheldon, Chem. Commun. 2399 (2001);
 P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. 112, 3926 (2000); Angew. Chem. Int. Ed. 39, 3772 (2000).