

# СТРУКТУРА СОКРИСТАЛЛИЗАТА 1,3,5,7-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛОКТАГИДРО-1*H*,4*aH*- ИМИДАЗО[4',5':5,6]ДИОКСИНО[2,3-*d*]ИМИДАЗОЛА С 1,3-ДИ-*трет*-БУТИЛИМИДАЗОЛ-2-ОНОМ И 1,3-ДИ-*трет*-БУТИЛИМИДАЗОЛИН-2-ИЛИДЕНОМ

© 2020 г. А. М. Чернышева<sup>а</sup>, А. В. Вировец<sup>б</sup>, Е. В. Пересыпкина<sup>б</sup>, А. Ю. Тимошкин<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199043 Россия

<sup>б</sup> Университет Регенсбурга, Регенсбург, 93040 Германия

\*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Поступило в Редакцию 6 апреля 2020 г.

После доработки 6 апреля 2020 г.

Принято к печати 15 апреля 2020 г.

Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура сокристаллизата простого эфира имидазолидина (1,3,5,7-тетра-*трет*-бутилоктагидро-1*H*,4*aH*-имидазо[4',5':5,6]диоксино[2,3-*d*]имидазола) с 1,3-ди-*трет*-бутилимидазол-2-оном и 1,3-ди-*трет*-бутилимидазолин-2-илиденом как продукта окисления-гидролиза комплекса 1,3-ди-*трет*-бутилимидазолин-2-илидена с  $\text{AlH}_3$ .

**Ключевые слова:** имидазолидин, имидазол-2-он, имидазолин-2-илиден, N-гетероциклический карбен, реакционная способность

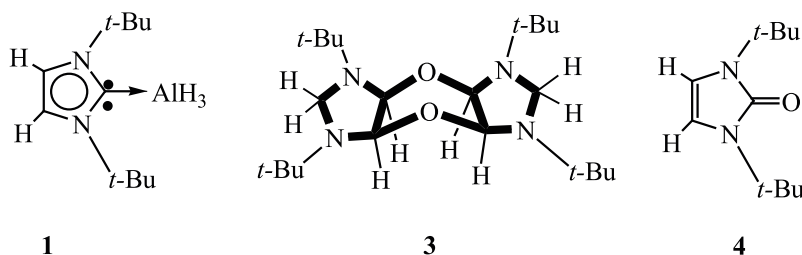
DOI: 10.31857/S0044460X20090061

Благодаря относительной стабильности и хорошей растворимости в органических растворителях комплексы N-гетероциклических карбенов (NHC) с гидридом алюминия  $\text{AlH}_3$  ( $\text{NHC} \cdot \text{AlH}_3$ ) были предложены для использования в органическом синтезе в качестве реагентов для гидродефторирования фторароматики и фторолефинов [1]. В избытке свободного карбена комплексы претерпевают перестройку с расширением или раскрытием цикла [2]. В случае объемных заместителей при атомах азота имидазолиденового кольца в поляр-

ных растворителях и в твердой фазе наблюдается изомеризация нормального комплекса в аномальный, в котором кислота Льюиса  $\text{AlH}_3$  присоединена к атому  $\text{C}^4$  имидазольного кольца карбена [3].

Нами обнаружена способность комплекса  $(t\text{-Bu})_2\text{Im}:\text{AlH}_3$  **1** [ $(t\text{-Bu})_2\text{Im}$ : – 1,3-ди-*трет*-бутилимидазолин-2-илиден **2**] образовывать окисленную форму карбена – простой эфир **3** имидазолидина  $(t\text{-Bu})_2\text{Im}$  и имидазол-2-она **4** (схема 1). Производное имидазолидина с кислородными мостиками и нитро- и нитроиминогруппами было

Схема 1.



Кристаллографические данные сокристаллизата соединений  $(3)_2 \cdot 4 \cdot 2$  и детали эксперимента

Параметр	Значение
Формула	$2(C_{22}H_{44}N_4O_2) \cdot (C_{11}H_{20}N_2O) \cdot (C_{11}H_{20}N_2)$
$M$	584.9
$T$ , К	90(2)
Длина волны излучения, Å	1.54184 (CuK $_{\alpha}$ )
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$
$a$ , Å	10.3045(2)
$b$ , Å	11.8654(3)
$c$ , Å	15.8336(3)
$\alpha$ , град	99.946(2)
$\beta$ , град	108.487(2)
$\gamma$ , град	97.571(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1772.01(7)
$Z$	1
$d_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.096
$\mu(\text{CuK}_{\alpha})$ , мм <sup>-1</sup>	0.543
$F(000)$	648.0
Область сканирования по $\theta$ , град	7.72–148.028
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 12$ $-14 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 19$
Измерено отражений	12577
Независимых отражений $I > 2\sigma(I)$	6885 ( $R_{\text{int}} = 0.0236$ )
Добротность по $F^2$	1.051
$R$ -Факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0377$ , $wR_2 = 0.1002$
$R$ -Факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0448$ , $wR_2 = 0.1028$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	-0.27/0.30

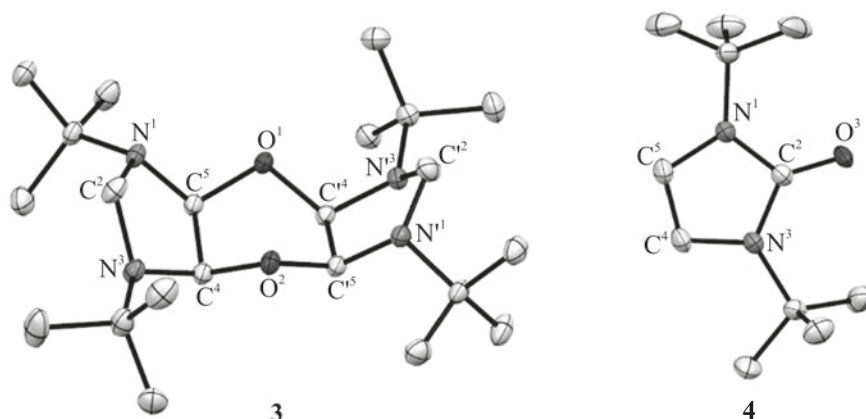
предложено как материал с высокой плотностью энергии [4], а замещенные имидазол-2-оны проявляют противораковую активность [5].

В ходе эксперимента по кристаллизации комплекса **1** в гексане при  $-27^\circ\text{C}$  через 2 месяца вместо комплекса **1** неожиданно образовались кристаллы, имеющие брутто-формулу  $C_{66}H_{128}N_{12}O_5$  и представляющие собой сокристаллизат 1,3,5,7-тетра-*трет*-бутилоктагидро-1*H*,4*aH*-имидазо[4',5':5,6]диоксино[2,3-*d*]имидазола **3** с 1,3-ди-*трет*-бутилимидазол-2-оном **4** и 1,3-ди-*трет*-бутилимидазолин-2-илиденом **2**. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в кристалле молекулы **2** и **4** в равных долях (50:50) разделяют между собой одну общую двукратную кристаллографическую позицию в пространственной группе  $P\bar{1}$  (см. таблицу). На это указывает наличие в структуре атома кислорода  $O^3$ , занимающего 50% кристаллографической позиции (см. рисунок). С учетом этой довольно необычной разупорядочен-

ности состав элементарной ячейки сокристаллизата должен быть записан как  $(3)_2 \cdot 4 \cdot 2$ .

Молекула соединения **3** состоит из двух имидазолидиновых циклов, соединенных двумя мостиковыми атомами кислорода по атомам  $C^4$  и  $C^5$  каждого фрагмента (рисунок, *a*); таким образом образуются три конденсированных гетероцикла. Центральный шестичленный гетероцикл имеет конформацию, близкую к *ванне*: углы  $C^4O^2C^5'$  и  $C^4'O^1C^5$  практически тетраэдрические ( $109.5^\circ$ ), а торсионный угол  $C^5'C^4'C^5C^4$  невелик и составляет  $15.8^\circ$ . Из-за потери сопряжения в цикле имидазолидиновые кольца обладают конформацией асимметричного *конверта*, в отличие от плоского кольца молекулы **2**.

Согласно литературным данным, к настоящему времени структурно охарактеризован лишь один циклический эфир **5**, содержащий связанные кислородными мостиками имидазолидиновые фраг-



Общий вид молекул соединений **3** и **4** в структуре сокристаллизата (**3**)<sub>2</sub>·**4**·**2**. Атом O<sup>3</sup> занимает 50% кристаллографической позиции. Эллипсоиды атомных смещений приведены с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны

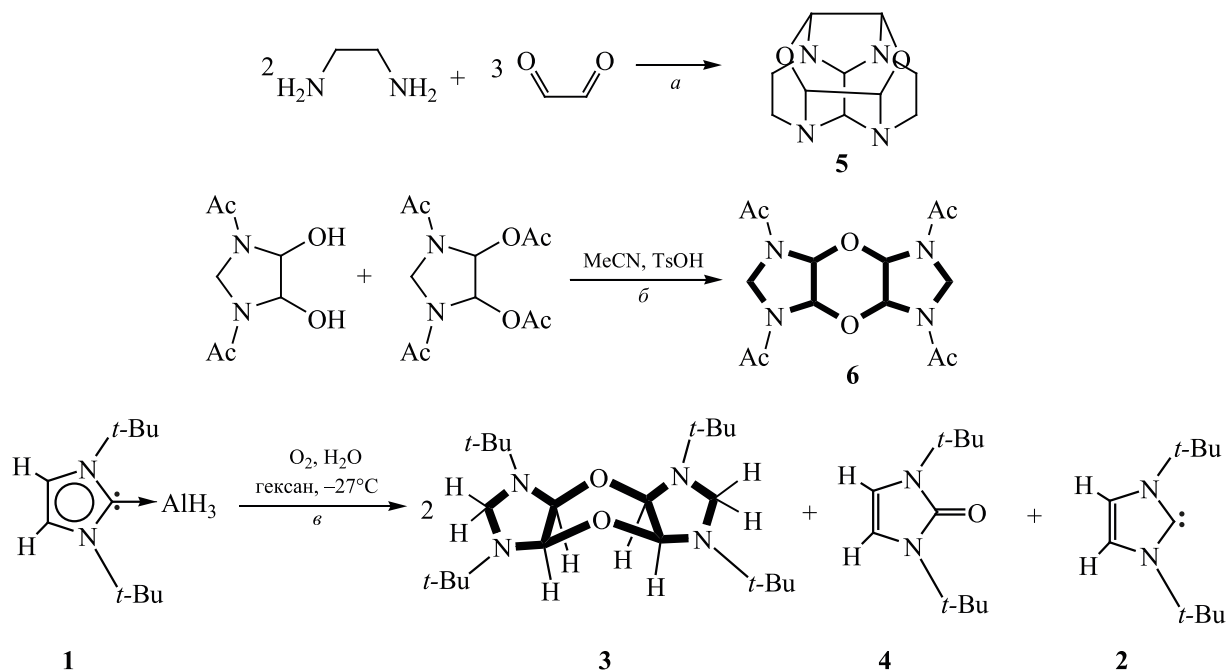
менты (схема 2, *a*) [6]. Это соединение, полученное из этилендиамина и глиоксаля (2:3), представляет собой клетку, составленную из пяти-, шести- и семичленных гетероциклов. Длина связи C<sup>4</sup>–C<sup>5</sup> имидазолидинового фрагмента в молекуле-клетке на 0.01 Å короче соответствующей связи в молекуле **3**, а длины связей С–О хорошо согласуются с найденными для соединения **3**.

Образование соединения **3** – беспрецедентный пример реакционной способности ННС-карбенов имидазолиевого ряда. Для получения подобного циклического эфира 1,3,5,7-тетраацетилоктаги-

дро-1*H*,4*aH*-имидазо[4',5':5,6]диоксино[2,3-*d*]-имидазола **6** ранее использовали конденсацию 1,3-диацетилимидазолидин-4,5-диола и 1,3-диацетилимидазолидин-4,5-диилдиацетата (схема 2, *b*) [7].

Образование имидазол-2-она **4** в условиях эксперимента особенно примечательно, так как карбен **2**, в отличие от других стабильных N-гетероциклических карбенов, не окисляется кислородом воздуха [8]. На воздухе он лишь медленно гидролизуется, в результате чего происходит раскрытие цикла и образование формамида [8].

Схема 2.



Кроме того, карбен **2** инертен и к другим окислителям, таким как CuO, Cu<sub>2</sub>O или HgO, даже при продолжительном нагревании. Окисление карбена кислородом катализируется CuCl [8]. Для синтеза имидазол-2-онов было предложено окисление имидазолиевых солей кислородом воздуха в присутствии меди в дихлорметане, однако выходы имидазол-2-онов с объемистыми заместителями малы, так как реакция, предположительно, идет через образование промежуточного медного комплекса [9].

Имидазол-2-он **4** ранее получен карбонилированием 1,4-ди-*трет*-бутил-1,4-диаза-1,3-бутадиена с помощью Fe(CO)<sub>5</sub> или Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>. Однако в результате этой реакции получается смесь веществ, из которой кетон **4** может быть выделен только хроматографическим разделением [10]. В другом варианте карбонилирования, проводившемся при высоком давлении CO с добавлением каталитического количества Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, также требовалось хроматографическое (ВЭЖХ) разделение реакционной смеси [11]. Соединение **4** было зафиксировано как один из продуктов фотоионизации карбена **2** пикосекундным лазером [12]. Кроме того, оно образуется как продукт термического разложения комплекса 2·N<sub>2</sub>O в толуоле при 65°C наряду с N<sub>2</sub>, карбеном **2** и N<sub>2</sub>O [13]. Как единственный продукт реакции кетон **4** был получен с хорошим выходом (65%) восстановлением 1,4-ди-*трет*-бутил-1,4-диаза-1,3-бутадиена двумя эквивалентами лития с последующим взаимодействием с этилхлорформиатом (ClCOOEt) [8].

Кристаллическая структура свободного имидазол-2-она **4** определена ранее [8]. Основные структурные характеристики согласуются с данными, полученными в настоящей работе для соединения **4** в составе сокристаллизата (3)<sub>2</sub>·4·2. Поскольку в кристаллической структуре молекулы **2** и **4** перекрываются, длины связей C<sup>2</sup>-N<sup>1</sup> и C<sup>2</sup>-N<sup>3</sup> (см. рисунок) имеют значения, промежуточные между наблюдаемыми в неокисленном карбене **2** [14] и приведенными для соединения **4** [8]: 1.357(7) < 1.3724(14) < 1.375(3) Å и 1.367(7) < 1.3771(13) < 1.381(3) Å для связей с N<sup>1</sup> и N<sup>3</sup> соответственно. Аналогично длина связи C<sup>2</sup>-O<sup>3</sup> в комплексе также слегка укорочена {1.2212(19) Å против 1.237(3) [8]}.

Образование циклического эфира имидазолидина **3** в условиях эксперимента раскрывает неис-

следованную реакционную способность ННС-карбенов имидазолидинового ряда. Выявление роли кислорода и влаги воздуха при образовании соединения **3**, а также AlH<sub>3</sub> и продуктов его превращения – возможных катализаторов окисления или гидролиза – требует дальнейших исследований. Учитывая простоту синтеза комплекса **1** [3], его окисление или гидролиз (схема 2, в) – потенциальный путь синтеза простых эфиров имидазолидина.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции и последующие операции проводили в атмосфере сухого аргона с использованием Braun Glove Box и линии Шленка. Карбен 1,3-ди-*трет*-бутилимидазолин-2-илиден **2** получен по стандартной методике из соответствующей имидазолиевой соли [14]. LiAlH<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, 95%) использовали без дополнительной очистки. Растворители – диэтиловый эфир (ЧДА), толуол (Ч), гексан (Ч) – предварительно осушали с использованием системы очистки растворителей MBRAUN MB-SPS-800, выдерживанием растворителей над натрием с бензофеноном и последующей перегонкой. Все растворители дегазировали многократным повторением цикла замораживания-размораживания при непрерывной откачке непосредственно перед использованием. Комплекс **1** карбена **2** с AlH<sub>3</sub> синтезировали из свободного карбена **2** и LiAlH<sub>4</sub> [3].

Рентгеноструктурный анализ полученных монокристаллов проведен на четырехкружном монокристалльном дифрактометре Rigaku Oxford Diffraction SuperNova, оборудованном рентгеновской трубкой с медным анодом и системой зеркальной фокусировки. В процессе дифракционного эксперимента образец непрерывно обдувался потоком азота с температурой 90 К. Оптимизация стратегии дифракционного эксперимента, сбор и анализ данных осуществляли при помощи программного пакета CrysAlisPro [15]. Структуры решены с помощью программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении с помощью программы SHELXL-2018/3 [16, 17]. Длины связей (Å) и углы (град) в соединении **3**: C<sup>4</sup>-C<sup>5</sup> 1.5508(13), C<sup>4</sup>-C<sup>5'</sup> 1.5482(14), C<sup>5</sup>-O<sup>1</sup> 1.4319(11), O<sup>1</sup>-C<sup>4'</sup> 1.4364(11), C<sup>4</sup>-O<sup>2</sup> 1.4420(12), O<sup>2</sup>-C<sup>5'</sup> 1.4321(12), N<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> 1.4632(14), C<sup>2</sup>-N<sup>3</sup> 1.4676(13), N<sup>1</sup>-C<sup>2'</sup> 1.4638(13), C<sup>2</sup>-N<sup>3'</sup> 1.4655(14);

C<sup>4</sup>O<sup>1</sup>C<sup>5</sup> 109.47(7), C<sup>5</sup>O+<sup>2</sup>C<sup>4</sup> 109.48(7), C<sup>5</sup>C<sup>4</sup>C<sup>5</sup>C<sup>4</sup> 15.820; в соединении **4**: C<sup>2</sup>–O<sup>3</sup> 1.221(2), N<sup>1</sup>–C<sup>2</sup> 1.3724(14), C<sup>2</sup>–N<sup>3</sup> 1.3771(13), N<sup>3</sup>–C<sup>4</sup> 1.3923(14), C<sup>4</sup>–C<sup>5</sup> 1.3378(17), C<sup>5</sup>–N<sup>1</sup> 1.3956(14).

Данные о кристаллической структуре депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC 1994225).

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант СПбГУ-DFG 12.65.44.2017, мероприятие 6 12.42.719.2017 и 28875246).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schneider H., Hock A., Jaeger A. D., Lentz D., Radius U.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 36. P. 4031. doi 10.1002/ejic.201800589
2. *Schneider H., Hock A., Bertermann R., Radius U.* // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. P. 12387. doi 10.1002/chem.201702166
3. *Chernysheva A.M., Weinhart M., Scheer M., Timoshkin A.Y.* // Dalton Trans. 2020. Vol. 49. P. 4665. doi 10.1039/C9DT04698D
4. *Jin X., Hu B., Lu W., Gao S., Liu Z., Lv C.* // RSC Adv. 2014. Vol. 4. P. 6471. doi 10.1039/c3ra46107f
5. *Xue N., Yang X., Wu R., Chen J., He Q., Yang B., Lu X., Hu Y.* // Bioorg. Med. Chem. 2008. Vol. 16. P. 2550. doi 10.1016/j.bmc.2007.11.048
6. *Gilardi R. D.* // Acta Crystallogr. (B). 1972. Vol. 28. P. 742. doi 10.1107/s0567740872003127
7. *Сизова Е.В., Сизов В.В., Целинский И.В.* // ЖОрХ. 2007. Т. 43. С. 599; *Sizova E.V., Sizov V.V., Tselinskii I.V.* // Russ. J. Org. Chem. 2007. Vol. 43. P. 596. doi 10.1134/S1070428007040185
8. *Denk M.K., Rodezno J.M., Gupta S., Lough A.J.* // J. Organomet. Chem. 2001. Vol. 617–618. P. 242. doi 10.1016/S0022-328X(00)00551-9
9. *Li D., Ollevier T.* // Org. Lett. 2019. Vol. 21. P. 3572. doi 10.1021/acs.orglett.9b00973
10. *Frühauf H.-W., Landers A., Goddard R., Krüger C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1978. Vol. 17. P. 64. doi 10.1002/anie.197800642
11. *Staal L.H., Polm L.H., Vrieze K.* // Inorg. Chim. Acta. 1980. Vol. 40. P. 165. doi 10.1016/S0020-1693(00)91998-4
12. *Schmitt H. C., Flock M., Welz E., Engels B., Schneider H., Radius U., Fischer I.* // Chem. Eur. J. 2017. Vol. 23. P. 3084. doi 10.1002/chem.201605027
13. *Theuergarten E., Bannenberg T., Walter M.D., Holschumacher D., Freytag M., Daniliuc C.G., Jones P.G., Tamm M.* // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. N 4. P. 1651. doi 10.1039/c3dt52742e
14. *Arduengo III A.J., Bock H., Chen H., Denk M., Dixon D.A., Green J.C., Herrmann W.A., Jones N.L., Wagner M., West R.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 6641. doi 10.1021/ja00094a020
15. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System, 2015, Yarnton, Oxfordshire, England.
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
17. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

## Co-Crystal Structure of 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyloctahydro-1*H*,4*aH*-imidazo[4',5':5,6]dioxino[2,3-*d*]imidazole with 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-one and 1,3-Di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene

A. M. Chernysheva<sup>a</sup>, A. V. Virovets<sup>b</sup>, E. V. Peresykina<sup>b</sup>, and A. Yu. Timoshkin<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199043 Russia

<sup>b</sup> University of Regensburg, Regensburg, 93040 Germany

\*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Received April 6, 2020; revised April 6, 2020; accepted April 15, 2020

Structure of imidazolidine ether co-crystallite (1,3,5,7-tetra-*tert*-butyloctahydro-1*H*,4*aH*-imidazo[4',5':5,6]-dioxino[2,3-*d*]imidazole) with 1,3-di-*tert*-butylimidazol-2-one and 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene was established by single crystal X-ray diffraction. The co-crystallite is formed as a result of the oxidation-hydrolysis of the 1,3-di-*tert*-butylimidazolin-2-ylidene complex with AlH<sub>3</sub>.

**Keywords:** imidazolidine, imidazol-2-one, imidazolin-2-ylidene, N-heterocyclic carbene, reactivity