

Synthese, Struktur, Tautomerie und Reaktivität von Methantrisamidinen**

Benjamin Gutschank, Stephan Schulz,* Michael Marcinkowski, Georg Jansen, Heinz Bandmann, Dieter Bläser und Christoph Wölper

N,N'-chelatisierende, monoanionische Amidinatliganden wurden im letzten Jahrzehnt intensiv untersucht, da ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften sehr einfach variiert werden können,^[1] was sie für die Synthese maßgeschneiderter Komplexe in der Katalyse und den Materialwissenschaften begünstigt.^[2] Multifunktionelle Liganden mit mehr als zwei Amidinatfunktionen, so genannte Polyamidine, sind dagegen weitgehend unbekannt, obwohl sie vielversprechend für die Synthese (hetero)multimetallischer Komplexe mit verbesserten katalytischen Eigenschaften sind. Zudem wurden neutrale aromatische Tetraamidine in der Krebsforschung aufgrund ihrer Antiproteinaseaktivität untersucht.^[3] Allerdings wurden bis heute nur einige wenige (nahezu ausnahmslos phenylverbrückte) Polyamidine synthetisiert, wobei die Zahl der Polyamidine, in denen die Amidingruppen über ein einzelnes Zentralatom verknüpft sind, auf zwei Me_2Si - und CH_2 -verbrückte Derivate beschränkt ist.^[4,5] Die zueinander isoelektronischen Verbindungen $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ und $\text{C}(\text{COOMe})_4$ sind hingegen seit Langem bekannt.^[6]

Wir synthetisierten in früheren Arbeiten verschiedene Methantetraamidinatkomplexe $\{\text{C}[\text{C}(\text{NR})_2\text{ZnMe}_4]\}$ ($\text{R} = \text{iPr}$ (**1a**); Ph (**1b**), Et (**1c**), Cy (**1d**); Cy = Cyclohexyl) durch Reaktion von ZnMe_2 mit Carbodiimidinen bei erhöhter Temperatur und untersuchten ihre Reaktivität.^[7,8] Wegen unseres Interesses an den entsprechenden neutralen mehrzähnigen Methantetraamidinen untersuchten wir die kinetisch kontrollierte Hydrolyse dieser Zinkamidinatkomplexe. Temperaturabhängige In-situ-¹H-NMR-spektroskopische Studien (Abbildung 1) der Reaktion von **1a** mit Wasser in C_6D_6 zeigten einen unerwarteten Reaktionsverlauf. **1a** ist bei Raumtemperatur nahezu hydrolysestabil, während ab 55°C $\text{C}(\text{NiPr})_2$ und das Methantrisamidin **2a** gebildet werden. Obwohl das erwartete Tetraamidin $\text{C}[\text{C}(\text{NR})\text{N}(\text{R})\text{H}]_4$ nicht detektiert wird, kann seine Bildung als Reaktionsintermediat nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Vergleichbare Reaktionen wurden für die isoelektronischen Verbindungen $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ und $\text{C}(\text{COOMe})_4$, die unter basischen Bedingungen

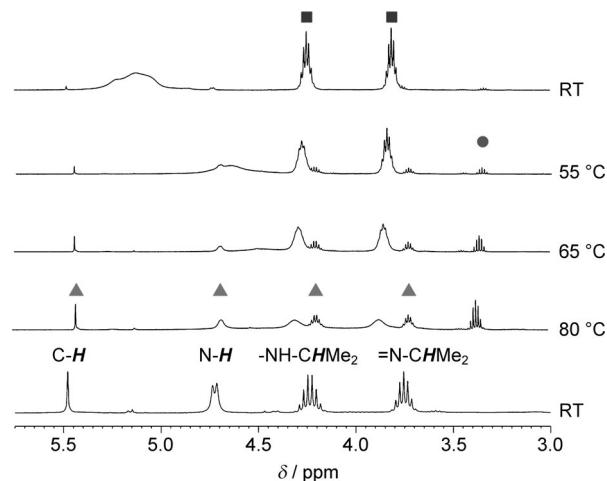


Abbildung 1. Temperaturabhängiger ¹H-NMR-Spektrenverlauf der Reaktion von **1a** mit Wasser in C_6D_6 (**1a** ■, **2a** ▲, $\text{C}(\text{NiPr})_2$ ●).

zu $\text{Ag}^+[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$ bzw. $\text{HC}(\text{COOMe})_3$ abgebaut werden, gefunden.^[9] Im Unterschied dazu wurden analoge Carbodiimid-Eliminierungen lediglich bei der thermischen Zersetzung von Metallamidinatkomplexen (Cu, Al) bei Temperaturen > 200°C beobachtet.^[10] Die niedrigeren Reaktionstemperaturen bei der Zersetzung von **1a** lassen jedoch auf einen alternativen intramolekularen Zerfallsmechanismus schließen (siehe Hintergrundinformationen (SI)).

2a wurde durch Sublimation bei 80°C gereinigt. Das ¹H-NMR-Spektrum enthält ein Singulett ($\delta = 5.37$ ppm, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) der zentralen CH-Gruppe, während das NH-Signal ($\delta = 4.63$ ppm) wegen der ³J_{HH}-Kopplung zur CH_{iPr} -Gruppe als Dublett erscheint. Dynamische ¹H-NMR- und DEPT-Experimente (DEPT = distortionless enhancement by polarization transfer) zwischen -40 und +100°C zeigten keine CH-NH-Tautomerisierung der zentralen C-H-Einheit. Im Unterschied dazu bilden sich bei der Hydrolyse von **1b** beide tautomeren Formen – $[\text{C}(\text{NPh})\text{N}(\text{Ph})\text{H}]_2[\text{C}(\text{HNPh})_2]$ (**2b**) und $\text{HC}[\text{C}(\text{HNPh})\text{NPh}]_3$ (**2c**) – und damit die ersten strukturell charakterisierten CH-NH-Tautomere eines acyclischen Amidins. Obwohl die N,N'-Tautomerisierung von Amidinen in der Vergangenheit intensiv untersucht wurde,^[11] wurde die Existenz eines CH-NH-Tautomerengleichgewichts lediglich indirekt nachgewiesen, und zwar durch das Auftreten einer kurzlebigen En-1,1-diamin-Spezies, die jedoch nicht isoliert werden konnte.^[12] Dagegen wurde ein cyclisches En-1,1-diamin NMR-spektroskopisch charakterisiert.^[13] Das postulierte N-H-Tautomer von Acetamidin spielt eine zentrale Rolle bei der Diels-Alder-Reaktion von Tetrazinderi-

[*] B. Gutschank, Prof. S. Schulz, M. Marcinkowski, Prof. G. Jansen, Dipl.-Ing. H. Bandmann, D. Bläser, Dr. C. Wölper
Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstraße 5–7, S07 S03 C30, 45117 Essen (Deutschland)
E-Mail: stephan.schulz@uni-due.de

[**] S. Schulz dankt der Universität Duisburg-Essen für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205030> zu finden.

vaten zu Aminopyridazinen,^[14] während ein cyclisches Keten-*N,N*-acetal als Schlüsselkomponente bei der Synthese von Tetraazafulvalenen durch oxidative Kupplung angesehen wird.^[15]

Farblose Einkristalle wurden aus einer Lösung in Cyclohexan/CH₂Cl₂ (**2b**) oder durch Aufbewahren einer CH₃CN-Lösung bei -10°C (**2c**) erhalten (Abbildung 2).^[16] Das sp²-hybridisierte C1-Atom in **2b** ist von drei weiteren C-Atomen in einer trigonal-planaren Anordnung umgeben (die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der vier C-Atome von der besten Ebene beträgt 0.0044 Å). Die C1-C2- und C1-C3-Bindungen sind kürzer als eine typische C-C-Einfachbindung (1.54 Å), während der C1-C4-Abstand gegenüber einer C-C-Doppelbindung (1.34 Å) aufgeweitet ist, was auf eine Delokalisation der π -Elektronen schließen lässt. Analoge Beobachtungen werden für beide C4-N-Bindungen gemacht, die jeweils kürzer als eine typische C(sp²)-N(sp³)-Einfachbindung sind (1.43 Å). Dagegen liegt je eine C-N-Bindung an C2 und C3 im Bereich einer C-N-Doppelbindung

(1.29 Å), während die beiden anderen gut mit dem Mittelwert einer C-N-Einfachbindung für R(H)N-CR=NR-Einheiten übereinstimmen (CSD-Suche; 1.372(28) Å). Die Strukturparameter des Moleküls passen sehr gut zu der H-Position, die in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden wurde. Die Konformation des Moleküls wird durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrücken unterstützt.

Das zentrale Kohlenstoffatom (C1) in **2c** bindet an drei Amidineinheiten und ein weiteres H-Atom, das in der Differenz-Fourier-Synthese eindeutig gefunden wurde und dessen Position in Einklang mit den übrigen Strukturparametern ist. Die C-C-Bindungslängen sind im Bereich typischer C-C-Einfachbindungen, und die C-C1-C-Bindungswinkel betragen ca. 113°. C1 ragt leicht aus der C2/C3/C4-Ebene heraus (0.4180(12) Å), was auf eine sp³-Hybridisierung hinweist, wobei die gegenüber dem Tetraederwinkel leicht vergrößerten C-C1-C-Bindungswinkel auf den größeren sterischen Anspruch der Amidingruppen zurückzuführen sind. Die C-N-Bindungslängen liegen im typischen Bereich für Einfach- und Doppelbindungen.

Zur Untersuchung einer möglichen Lösungsmittelabhängigkeit der Gleichgewichtslage von **2b** und **2c** wurden temperaturabhängige NMR-spektroskopische Experimente in C₆D₆ und CD₃CN durchgeführt. Im unpolaren C₆D₆ liegt vorzugsweise **2b** (> 85%) über den kompletten Temperaturbereich (25–75°C) vor. Die ¹³C-NMR und DEPT90-Spektren zeigen wegen des schnellen intramolekularen Protonenaustauschs zwischen der Amino- und Iminogruppe lediglich vier verbreiterte Phenylsignale. Die π -Elektronen der C-C-Doppelbindung sind demzufolge über die gesamte planare C₄-Einheit delokalisiert, was die ausgesprochene Stabilität von **2b** erklärt. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **2b** zeigt charakteristische Signale des Endiamidin-C-Atoms (δ = 84.96 ppm), der Amidin-C-Atome (δ = 153.74 ppm) und des Endiamin-C-Atoms (δ = 143.53 ppm). Dagegen zeigen die NMR-Spektren von **2b** im polaren CD₃CN beim Erwärmen von 25 auf 75°C eine relative Zunahme von **2c**. Da aber wegen der schlechten Löslichkeit von **2c** hohe Temperaturen erforderlich sind, lässt diese Beobachtung eher auf einen Lösungsmittelleffekt (z.B. Polarität) als auf eine Temperaturabhängigkeit schließen. Die relative Konzentration beider Tautomere wird demnach teilweise durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst.^[17]

Die relative Stabilität der N-H- und C-H-Tautomere (**2b** bzw. **2c**) wurde mithilfe dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie (DFT+D3) untersucht.^[18] Nach Konvergenz der Geometrieoptimierungen wies **2b** C₂-Symmetrie und **2c** C₃-Symmetrie auf. In **2c** ist die Methingruppe von Phenylgruppen mit H_{ortho}–C_{meta}-Abständen von 2.87 Å umgeben (Einkristallröntgenstrukturanalyse (XRD): 2.98, 3.02, 3.13 Å), was den stabilisierenden Einfluss der drei CH- π -Kontakte belegt. Der berechnete C1-C2-Abstand (1.545 Å) und der C2-C1-C3-Winkel (113.2°) stimmen sehr gut mit der Kristallstruktur überein. Die verbleibenden drei Phenylgruppen zeigen keine CH- π - oder π - π -Stabilisierungen, aber je eines ihrer H_{ortho}-Atome ist Teil eines nahezu planaren H-C-C-N-C-N-Sechsringss und lediglich 2.28 Å vom benachbarten N-Atom entfernt. Drei NH–N-Kontakte (2.55 Å) zwischen den C(NHPh)(NPh)-Gruppen führen zu einer weiteren

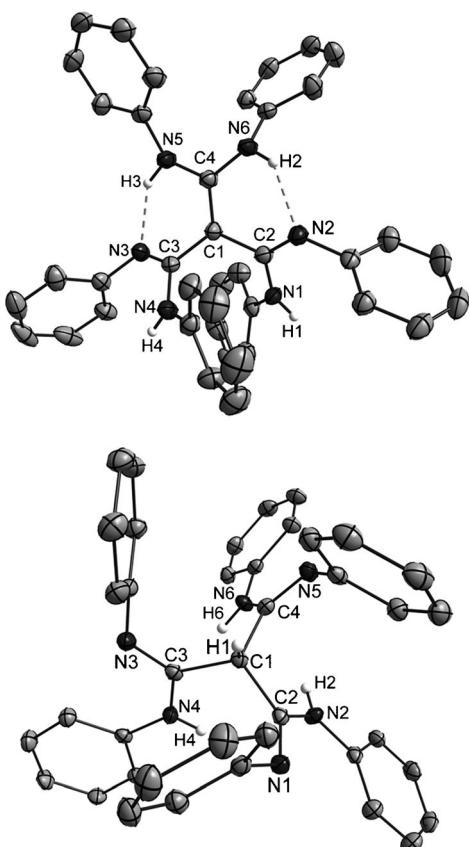


Abbildung 2. Molekülstruktur von **2b** (oben) und **2c** (unten); Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome mit frei gewähltem Radius, Phenyl-H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **2b**: C1-C2 1.486(2), C1-C3 1.476(2), C1-C4 1.391(2), N1-C2 1.374(2), N2-C2 1.294(2), N5-C4 1.372(2), N6-C4 1.373(2), H3–N3 1.93, H2–N2 1.97, C4-C1-C3 121.38(13), C4-C1-C2 120.64(14), C3-C1-C2 117.97(14), N2-C2-N1 122.51(14), N5-C4-N6 119.16(14), N5-H3–N3 138.6, N6-H2–N2 137.0. **2c**: C1-C2 1.5356(14), C1-C3 1.5345(14), C1-C4 1.5341(15), N1-C2 1.2819(14), N2-C2 1.3644(14), C4-C1-C3 113.04(8), C4-C1-C2 112.37(9), C3-C1-C2 113.21(9), N1-C2-N2 121.88(10).

Stabilisierung dieser Struktur. **2b** zeigt zwei CH- π -Kontakte mit H_{ortho}...C_{para}-Abständen von 2.87 Å (XRD: 2.87, 2.90 Å), einen π - π -Kontakt in der typischen parallelverschobenen Anordnung zweier Phenylringe an benachbarten C(NHPh)-(NPh)-Resten und zwei 1.80 Å kurze NH...N-Bindungen (XRD: 1.93, 1.97 Å), die **2b** gegenüber **2c** um 10.6 kJ mol⁻¹ stabilisieren. Der berechnete C1-C2-Abstand (1.475 Å) stimmt sehr gut mit den experimentellen Werten (C1-C2 1.486(2)), C1-C3 1.476(2) Å überein, während der C1-C4-Abstand von 1.420 Å auf einen etwas höheren Einfachbindungsanteil der berechneten Struktur hinweist (XRD: 1.391(2) Å). Die DFT+D3-Energiedifferenz ist in guter Übereinstimmung mit dem in Ab-initio-Rechnungen mithilfe der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) für die DFT+D3-Geometrien gefundenen Wert von 12.3 kJ mol⁻¹.^[19] Unter Berücksichtigung des auf DFT+D3-Niveau erhaltenen größeren Dipolmoments von **2c** (2.42 Debye) im Vergleich zu **2b** (0.97 Debye) ist diese Energiedifferenz klein genug, um zu erklären, warum **2b** vorzugsweise, aber nicht ausschließlich, in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet wird, während **2c** in polaren Solventien dominiert (siehe oben).

Ersatz der Phenylgruppen durch H-Atome, gefolgt von Geometrieoptimierung und Schwingungsfrequenzberechnung auf DFT+D3-Niveau, lieferte ein C₂-symmetrisches N-H- und ein C₃-symmetrisches C-H-Tautomer als echte Minima auf der Potentialenergiefläche.^[20] Das N-H-Tautomer ist mit 23.8 kJ mol⁻¹ energetisch bevorzugt, in guter Übereinstimmung mit der MP2-Energiedifferenz von 22.1 kJ mol⁻¹ für die DFT+D3-Geometrien, die sich bei Nachoptimierung der Molekülstrukturen auf dem MP2-Niveau nur leicht auf 23.1 kJ mol⁻¹ verändert. Der π - π -Kontakt zwischen benachbarten C(NHPh)(NPh)-Gruppen, der in **2b** beobachtet wurde, wird durch zwei NH...N-Kontakte mit einem N...H-Abstand von 2.38 Å ersetzt. Das Fehlen von CH- π -Kontakten erklärt die größere Energiedifferenz zwischen beiden Tautomeren gegenüber dem Wert für **2b/2c**. Nach Aufhebung der Beschränkung auf C₃-Symmetrie wurde für das C-H-Tautomer eine zweite, energetisch tiefer liegende, C₁-symmetrische Struktur gefunden (siehe SI). Auf DFT+D3-Niveau liegt diese Struktur um 20.9 kJ mol⁻¹ über dem N-H-Tautomer, auf dem MP2-Niveau hingegen lediglich um 16.1 kJ mol⁻¹ (17.1 kJ mol⁻¹ nach MP2-Nachoptimierung beider Strukturen).

Zur Bestimmung des Energieunterschieds zwischen dem (unbeobachteten) N-H- und dem C-H-Tautomer (**2a**) des iPr-substituierten Trisamidins wurde ein Konformerenscan mit einem Molekülmechanik-Kraftfeld für beide Tautomere durchgeführt. Die 12 energetisch günstigsten N-H-Tautomere und die 15 niedrigsten C-H-Tautomere wurden anschließend auf DFT+D3-Niveau mit einem Basissatz von Split-Valence-Qualität nachoptimiert. Jeweils zwei der energetisch am tiefsten liegenden Tautomerstrukturen wurden anschließend auf DFT+D3-Niveau mit einem triple-zeta-Basissatz reoptimiert. Ein C₁-symmetrisches Konformer von **2a** liegt um 1.9 kJ mol⁻¹ niedriger als alle N-H-Tautomerkonforme, von denen das tiefstliegende C₂-Symmetrie aufweist. Das nächste Konformer von **2a** (C₁-Symmetrie) wurde bei 2.0 kJ mol⁻¹ gefunden, während die Energie des nächsten N-

H-Tautomerenkonformers (C₁) um 5.6 kJ mol⁻¹ über dem tiefsten Konformer von **2a** liegt. Die Energiedifferenz zwischen den niedrigsten Konformeren beider Tautomere wächst auf MP2-Niveau auf 3.3 kJ mol⁻¹ an (ohne Nachoptimierung der DFT+D3-Strukturen), was aber zu klein ist, um die experimentell beobachtete, ausschließliche Bildung von **2a** zu erklären. Allerdings beträgt das Dipolmoment von **2a** 2.42 Debye (DFT+D3), während das der beiden N-H-Tautomerenkonforme mit 1.02 und 1.07 Debye deutlich kleiner ist. Die bevorzugte Bildung des C-H-Tautomers **2a** resultiert daher vermutlich aus Wechselwirkungen mit benachbarten Dipolen oder einer polarisierbaren Umgebung.

Die Iminfunktionen der Methantrisamidine sind gute Protonenakzeptoren, was die Reaktion von **2b** mit zwei Äquivalenten Essigsäure zu [C(C(HNPh)₂)₃]²⁺[[CH₃COO]⁻]₂ (**3**) belegt (SI). Kristalle von **3**, das in der triklinen Raumgruppe P1 kristallisiert, wurden aus einer Lösung in Et₂O bei -30°C erhalten. Der auffälligste Strukturunterschied zwischen **2b** und dem Methantrisamidiniumdikation **3** liegt in den nahezu gleichlangen C-C-Bindungen innerhalb der trigonal-planaren C₄-Einheit (C1-C2 1.417(2) Å, C1-C3 1.4440(19) Å, C1-C4 1.4464(19) Å). Die kurze C1-C2-Bindung kann durch die Orientierung der N-C-N-Einheit relativ zur zentralen C₄-Einheit erklärt werden. Die N1/C2/N2-Ebene liegt nahezu coplanar zur C1/C2/C3/C4-Ebene (26.51(15)°), was eine effektivere π -Elektronendelokalisation als bei den zwei anderen Amidinatgruppen (40.27(13)°, 43.38(10)°) ermöglicht und die leicht verlängerten C2-N-Bindungen sowie die leicht verkürzte C1-C2-Bindung erklärt.

Die polaren N-H-Gruppen in **2a-c** lassen sich zudem metallieren. So reagiert **2a** mit AlMe₃ und iBu₂AlH unter Eliminierung von Methan bzw. H₂ und quantitativer Bildung von HC[C(NiPr)₂AlR₂]₃ (R = Me (**4a**), iBu (**4b**)), deren Identität mithilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆) durch das Fehlen des NH-Signals und das Auftreten des charakteristischen CH-Signals belegt wurde. Kristalle von **4a** und **4b** wurden aus verschiedenen Solventien erhalten, wobei ihre geringe Qualität nur Aussagen zur Konnektivität zuließ. Das zentrale C-Atom ist jeweils sp³-hybridisiert, und die Amidinatgruppen binden chelatisierend an die AlR₂-Einheit.

Im Unterschied dazu reagiert **2b** mit der vierfachen Menge AlMe₃ quantitativ zu C[C(NPh)₂AlMe₂]₂ [C(N(Ph)AlMe₂)₂] (**4c**). Gelbe Kristalle von **4c** wurden aus einer Lösung in Toluol bei -30°C erhalten. **4c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit C1 und C2 auf einer zweizähligen Drehachse (Abbildung 3). Eine Amidinatgruppe (N1-C2-N1#1) verbrückt zwei AlMe₂-Einheiten, während die beiden anderen Amidinatgruppen je eine AlMe₂-Gruppe chelatisieren. Die C-Atome der Amidinatgruppen binden in einer trigonal-planaren Anordnung an das zentrale C-Atom (C1), wobei es zur Bildung einer langen und (symmetriebedingt) zweier kurzer C-C-Bindungen kommt. Die π -Elektronen sind über die gesamte N3-C3-C1-C3#1-N3#1-Einheit delokalisiert. Die C-N-Bindungslängen innerhalb dieser beiden Amidinatgruppen differieren wegen der unterschiedlichen Koordinationszahlen der N-Atome, während die identischen C-N-Bindungslängen innerhalb der N1-C2-N1#1-Einheit auf ein delokalisiertes π -Elektronensystem hinweisen.

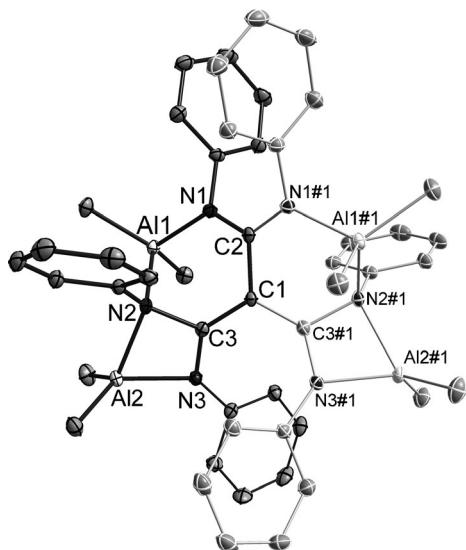


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4c** (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt, die asymmetrische Einheit ist mit dunklen Bindungen gezeigt, C1 und C2 liegen auf einer zweizähligen Achse). Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: #1-x+1, y, -z+1/2: C1-C2 1.506(2), C1-C3 1.4191(15), N2-C3 1.4470(15), N3-C3 1.3257(16), N1-C2 1.3404(13), Al1-N1 1.9199(11), Al1-N2 1.9984(11), Al2-N3 1.9268(11), Al2-N2 1.9967(11), C3#1-C1-C3 120.55(16), C3#1-C1-C2 119.73(8), C3-C1-C2 119.73(8), N1-C2-N1#1 125.02(16), N1-C2-C1 117.49(8), N3-C3-C1 132.19(12), N3-C3-N2 105.46(10), C1-C3-N2 122.29(11), C2-N1-C4 120.32(11), C2-N1-Al1 125.64(9), C4-N1-Al1 113.22(8), C3-N2-C(10) 120.94(10), C3-N2-Al2 89.32(7), C(10)-N2-Al2 112.40(8), C3-N2-Al1 101.14(7), C(10)-N2-Al1 112.80(8), Al2-N2-Al1 118.29(5), C3-N3-C(16) 132.96(11), C3-N3-Al2 96.09(8), C(16)-N3-Al2 129.65(8), N1-Al1-N2 90.67(5), N3-Al2-N2 68.46(4).

Die Methantrisamidine $\{\text{HC}[\text{C}(\text{NR})\text{NHR}]\}_3$ ($\text{R} = \text{iPr}$ (**2a**), Ph (**2c**) und das En-1,1-diamidin-2,2-diamin $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})\text{NHPh}]_2\}_2[\text{C}(\text{NHPh})_2]\}$ (**2b**) wurden durch Hydrolyse der entsprechenden vierkernigen Zinkkomplexe in einer bislang unbeobachteten Carbodiimid-Eliminierung synthetisiert. Mit den N-H- (**2b**) und C-H-Tautomeren (**2c**) gelang erstmals der strukturelle Nachweis der N,C-Tautomerie in Amidinen. Die relative Gleichgewichtslage von **2b** und **2c** kann in Lösung durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst werden. Quantenchemische Rechnungen belegen, dass das N-H-Tautomer im Falle der Ph- und H-substituierten Trisamidine jeweils energetisch gegenüber dem C-H-Tautomer begünstigt ist, während im Falle des iPr-substituierten Komplexes das C-H-Tautomer energetisch gegenüber dem N-H-Tautomer leicht bevorzugt ist. Reaktivitätsstudien zeigen, dass sich einerseits diese neuartigen Liganden an den Lewis-basischen Imin-N-Atomen protonieren lassen und andererseits die N-H-Funktionen durch Reaktion mit metallorganischen Verbindungen metalliert werden können.

Eingegangen am 27. Juni 2012
Online veröffentlicht am 20. September 2012

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Strukturaufklärung · Röntgenbeugung · Tautomerie

- [1] a) J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219; b) F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183; c) M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985.
- [2] a) K. A. Schug, W. Lindner, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 67; b) M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 157.
- [3] a) C. Nastruzzi, R. Gambari, *Cancer Lett.* **1990**, *50*, 93; b) R. R. Tidwell, L. L. Fox, J. D. Geratz, *Biochim. Biophys. Acta Enzymol.* **1976**, 445, 729.
- [4] a) J.-A. Gautier, M. Miocque, C. C. Farnoux, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, **1975**, S. 283; b) R. L. Shriner, F. W. Neumann, *Chem. Rev.* **1944**, *35*, 351.
- [5] a) A. Kraft, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **1998**, 1085; b) A. Kraft, *Perkin Trans. 1* **1999**, 705; c) S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newland, E. J. Gabe, F. L. Lee, *Chem. Commun.* **1989**, 744; d) S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson, J. C. Dewan, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 54; e) A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5000; f) R. T. Boeré, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 161; g) J. Grundy, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 178; h) J. R. Hagadorn, J. Arnold, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1729; i) H. Kawaguchi, T. Matsuo, *Chem. Commun.* **2002**, 958; j) J. F. Li, L. H. Weng, X. H. Wei, D. S. Liu, *Dalton Trans.* **2002**, 1401; k) C. T. Chen, L. H. Rees, A. R. Cowley, M. L. H. Green, *Dalton Trans.* **2001**, 1761; l) H. A. Jenkins, D. Abeysekera, D. A. Dickie, J. A. C. Clyburne, *Dalton Trans.* **2002**, 3919; m) S.-D. Bai, J.-P. Guo, D.-S. Liu, W.-Y. Wong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4903; n) J. R. Babcock, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. C. Fettinger, L. R. Sita, *Organometallics* **1999**, *18*, 5729.
- [6] a) F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc. Trans.* **1910**, 97, 2099; b) R. Scholl, W. Egerer, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, 397, 301.
- [7] a) M. Münch, U. Flörke, M. Bolte, S. Schulz, D. Gudat, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1535; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1512; b) S. Schmidt, S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, *Organometallics* **2009**, *28*, 4371; c) S. Schmidt, B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4464.
- [8] a) B. Gutschank, S. Schulz, U. Westphal, D. Bläser, R. Boese, *Organometallics* **2010**, *29*, 2093; b) B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, C. Wölper, *Organometallics* **2010**, *29*, 6133.
- [9] a) M. Göbel, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1043; b) R. Scholl, W. Egerer, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, 397, 301.
- [10] a) T. Whitehorne, J. P. Coyle, A. Mahmood, W. H. Monillas, G. Yap, S. Barry, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3240; b) A. L. Brazeau, Z. Wang, C. N. Rowley, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2276.
- [11] a) C. Berndt, T. Kaempchen, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1101; b) J. Oszczapowicz, E. Raczyńska, J. Osek, *J. Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 9; c) E. Raczyńska, *Perkin Trans. 2* **1986**, 1189; d) E. D. Raczyńska, R. Gawinecki, *Trends Org. Chem.* **1998**, *7*, 85.
- [12] a) M. Pfau, M. Chiriacescu, G. Revial, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 327; b) K. Sung, S.-H. Wu, R.-R. Wu, S.-Y. Sun, *Org. Chem.* **2002**, *67*, 4298; c) K. Ito, Y. Kizuka, Y. Hirano, *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 583.
- [13] J. Goerdeler, R. Sappelt, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2064.
- [14] H. P. Figeys, A. Mathy, A. Dralants, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 655.
- [15] a) J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert, *Synthesis* **1996**, 1302; b) D. Müller, R. Beckert, J. Weston, W. Günther, H. Görls, M. Friedrich, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4551.
- [16] Bruker-AXS-D8-Kappa-Diffraktometer mit APEX2-Detektor (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $T = 100(1) \text{ K}$). Die Strukturen wurden mithilfe Direkter Methoden gelöst (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467) und gegen F^2

verfeinert. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde nach dem Multi-Scan-Verfahren (Bruker AXS APEX2) durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Methylwasserstoffatome als starre Gruppen und die Wasserstoffatome mithilfe eines Reitermodells. Die Positionen der NH- und OH-Wasserstoffatome wurden aus Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit Constraints verfeinert (SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997 und shelXle, *A Qt GUI for SHELXL*; siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112; C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Ditttrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281). **2b**: $[C_{40}H_{34}N_6]$, $M = 598.73$, farbloser Kristall ($0.42 \times 0.32 \times 0.26 \text{ mm}^3$); monoklin, Raumgruppe Cc ; $a = 18.1738(16) \text{ \AA}$, $b = 10.3046(9) \text{ \AA}$, $c = 18.983(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 113.163(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3268.4(6) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\mu = 0.073 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{\text{per.}} = 1.217 \text{ g cm}^{-3}$; 37607 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 59^\circ$), 8129 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0333$); 415 Parameter, Flack-Parameter $x = -0.7(15)$; größtes max./min. in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 0.249 e \AA^{-3} – $-0.245 \text{ e \AA}^{-3}$; max./min. Transmission $0.75/0.68$; $R_1 = 0.0435$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten) = 0.1076. Wegen der hohen Standardabweichung von x konnte die absolute Struktur nicht zuverlässig bestimmt werden. **2c**: $[C_{40}H_{34}N_6 \cdot C_2H_3N]$, $M = 639.79$, farbloser Kristall ($0.24 \times 0.18 \times 0.13 \text{ mm}^3$); triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 12.3438(7) \text{ \AA}$, $b = 13.3509(7) \text{ \AA}$, $c = 13.4235(8) \text{ \AA}$; $\alpha = 60.586(2)^\circ$, $\beta = 67.453(3)^\circ$, $\gamma = 66.088(3)^\circ$, $V = 1713.77(17) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $\mu = 0.075 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{\text{per.}} = 1.240 \text{ g cm}^{-3}$; 28355 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$), 10184 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0234$); 442 Parameter; größtes max./min. in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 0.394 e \AA^{-3} – $-0.222 \text{ e \AA}^{-3}$; max./min. Transmission $0.75/0.67$; $R_1 = 0.0460$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten) = 0.1192. **3**: $[C_{40}H_{34}N_6 \cdot 2(C_2H_3O_2) \cdot 2(H_2O)]$, $M = 754.87$, schwach gelber Kristall ($0.18 \times 0.15 \times 0.12 \text{ mm}^3$); triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 10.5079(11) \text{ \AA}$, $b = 13.5325(15) \text{ \AA}$, $c = 16.2636(19) \text{ \AA}$; $\alpha = 110.849(5)^\circ$, $\beta = 92.152(5)^\circ$, $\gamma = 111.876(5)^\circ$, $V = 1966.6(4) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $\mu = 0.086 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{\text{per.}} = 1.275 \text{ g cm}^{-3}$; 33622 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), 6990 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0405$); 505 Parameter; größtes max./min. in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 0.229 e \AA^{-3} – $-0.263 \text{ e \AA}^{-3}$; max./min. Transmission $0.75/0.69$; $R_1 = 0.0355$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten) = 0.0883. Die Wasserstoffatome an C72 und C82 wurden als idealisiert über zwei Positionen fehlgeordnete Methylgruppen verfeinert. **4c**: $[C_{48}H_{54}AL_4N_6]$, $M = 822.89$, gelber Kristall ($0.25 \times 0.10 \times$

0.08 mm^3); monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $a = 17.4755(9) \text{ \AA}$, $b = 15.5339(8) \text{ \AA}$, $c = 18.5007(11) \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 116.831(2)^\circ$, $V = 4481.6(4) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\mu = 1.145 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{\text{per.}} = 1.220 \text{ g cm}^{-3}$; 23163 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$), 6861 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0334$); 263 Parameter; größtes max./min. in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 0.499 e \AA^{-3} – $-0.235 \text{ e \AA}^{-3}$; max./min. Transmission $0.75/0.66$; $R_1 = 0.0398$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten) = 0.1087. CCDC 868839 (**2b**), CCDC 868842 (**2c**), CCDC 868841 (**3**) und CCDC 868840 (**4c**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich..

- [17] Detaillierte Informationen siehe SI.
- [18] Die Molekülgeometrien von **2b** und **2c** wurden ausgehend von den Einkristallstrukturdaten auf DFT-Niveau unter Einbeziehung einer Dispersionsenergiekorrektur der dritten Generation (DFT+D3; a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104 mit verschärften Konvergenzschwellen und einem verbesserten DFT-Integrationsgitter optimiert. Verwendet wurden das BLYP-Austausch-Korrelationsfunktional (b) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, *123*, 714; c) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385; d) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; e) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785) sowie ein Basissatz von triple-zeta-valence-Qualität (def2-TZVP; f) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297) mit dem zugehörigen Hilfsbasissatz (g) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057) in der resolution-of-the-identity-Näherung (RI), wie implementiert im Turbomole V6.3 (TURBOMOLE V6.3 2009, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; erhältlich unter <http://www.turbomole.com>; h) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; i) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; j) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183).
- [19] MP2-Rechnungen mit Korrelation der Valenzelektronen wurden in der RI-Näherung mit einem vergrößerten Orbitalbasissatz (def2-TZVPP) und dem zugehörigen Hilfsbasissatz durchgeführt (F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143).
- [20] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103.