

Ketenimin-Mangankomplexe. – 1,3-Dipolaroide CCN-Bausteine für Fünfring-N-Heterocyclen $\bar{C}-C-N-C-X$ ($X = O, S, NR$)

Rudolf Aumann* und Heinrich Heinen

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 20. Juni 1988

Keywords: 1,3-Dipolaroid CCN building blocks / Imidazolidines / Ketenimine and aminocarbene manganese complexes / Oxazolidines / Thiazolidines

Aminocarbon-Mangankomplexe **5a–g** mit fünfgliedrigen Heterocyclen $\bar{C}-C-N-C-X$ ($X = O, S, NCH_3, NC_6H_5$) als Liganden werden aus drei sehr variablen C_1 - (Carben-), $C\equiv N$ - (Isocyanid-) und $C=X$ -Bausteinen erhalten, z.B. durch Drei-Komponenten-Reaktionen des Carben-Mangankomplexes **1** mit dem Isocyanid **2** und ungesättigten Substraten $R^1R^2C=X$ **4** ($R^1, R^2 = H, CH_3, C_6H_5, O, S, NC_6H_5$). Die Heterocyclen werden über eine gemeinsame Zwischenstufe, den Ketenimin-Mangankomplex **3**, aufgebaut, der sich im geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt aus **1** und **2** bildet. Der CCN-Ligand von **3** addiert wie ein 1,3-Dipol an polarisierte $C=X$ -Bindungen von **4** zu **5**. Aus **5** lassen sich die heterocyclischen Liganden unter Umwandlung der $Mn=C$ - in $Y=C$ -Bindungen ($Y = O, S, Se$) leicht abspalten. So entstehen bei Einwirkung von $KMnO_4$ im Zweiphasensystem Ether/Wasser Oxazolidinone **6a,b**, ein Thiazolidinon **6c** bzw. Imidazolidinone **6d–g**. Bei Einwirkung von elementarem Schwefel oder Selen bilden sich entsprechende Derivate mit $S=C$ - bzw. $Se=C$ -Bindungen.

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 32¹⁾. – Ketenimine Manganese Complexes. – 1,3-Dipolaroid CCN Building Blocks for the Synthesis of Five-Membered N-Heterocycles $\bar{C}-C-N-C-X$ ($X = O, S, NR$)

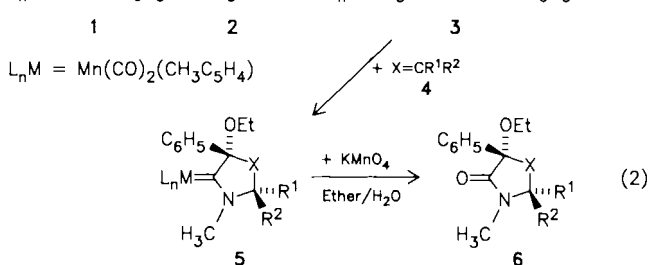
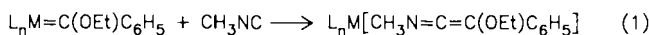
Aminocarbene manganese complexes **5a–g** with five-membered heterocyclic ligands $\bar{C}-C-N-C-X$ ($X = O, S, NCH_3, NC_6H_5$) are obtained from three highly variable C_1 - (carbene-), $C\equiv N$ - (isocyanide-), and $C=X$ building blocks, e.g. by three-component reactions of the carbene manganese complex **1** with the isocyanide **2** and a variety of unsaturated substrates $R^1R^2C=X$ **4** ($R^1, R^2 = H, CH_3, C_6H_5, O, S, NC_6H_5$). The reactions proceed via an intermediate ketenimine manganese complex **3**, which is formed in the rate determining step from **1** and **2**. The CCN ligand of **3** adds to polarized $C=X$ bonds of **4** like a 1,3-dipole to give **5**. From **5** the heterocyclic ligands may be easily disengaged by transformations of the $Mn=C$ into $Y=C$ bonds ($Y = O, S, Se$). On reaction with $KMnO_4$ in water/ether $O=C$ bonds are generated with formation of oxazolidinones **6a,b**, a thiazolidinone **6c**, and imidazolidinones **6d–g**, respectively. With elementary sulfur or selenium the corresponding $S=C$ and $Se=C$ derivatives are obtained.

Ketenimin-Mangankomplexe sind aus Carben-Mangankomplexen und Isocyaniden leicht zugänglich^{1,2)}. Sie sind thermisch stabiler als entsprechende Komplexe von Chrom, Molybdän oder Wolfram²⁾ und zeigen eine ausgeprägte Neigung zu metallinduzierten 1,3-Additionen der CCN-Einheit^{2,3)} des Keteniminliganden an (polarisierte) $C=X$ -Bindungen ($X = O, S, NCH_3, NC_6H_5$) unter Bildung von Aminocarbon-Mangankomplexen, die fünfgliedrige Heterocyclen $\bar{C}-C-N-C-X$ als Ligand enthalten [Gl. (1)]. Diese lassen sich leicht vom Metall abspalten. Somit ermöglicht unser Verfahren die Darstellung fünfgliedriger Heterocyclen aus drei sehr variablen C_1 -, $C\equiv N$ - und $C=X$ -Bausteinen, die sich zudem recht einfach in Drei-Komponenten-Reaktionen miteinander verknüpfen lassen. Dazu werden in der Regel bei 20°C 1:1:1-Mischungen von **1**, **2** und **4** hergestellt und daraus nach 2–3 d die Komplexe **5** isoliert.

Prinzipiell bestehen zahlreiche Möglichkeiten zur Freisetzung heterocyclischer Liganden aus **5** bzw. deren Übertragung auf andere Substrate unter Funktionalisierung an der $Mn=C$ -Bindung⁴⁾. Z.B. wurden die Komplexe **5** im Zweiphasensystem Ether/Wasser mit $KMnO_4$ oxidiert und

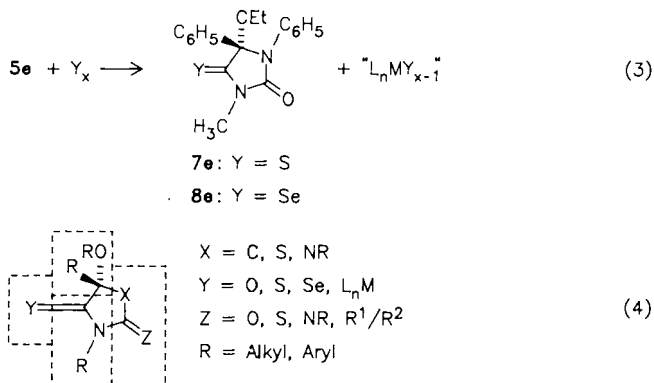
so die $Mn=C$ - in eine $O=C$ -Funktion umgewandelt [Gl. (2)]. Der Endpunkt dieser Reaktion läßt sich gut erkennen, so daß eine „Überoxidation“ leicht vermieden wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung heterocyclischer Liganden aus **5** bietet die Umsetzung mit elementarem



4, 5, 6	a	b	c	d	e	f	g
X	O	O	S	NCH ₃	NC ₆ H ₅	NC ₆ H ₅	NC ₆ H ₅
R ¹ , R ²	H,	CH ₃ ,	=S	=O	=O	=S	=NC ₆ H ₅
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅					

Schwefel oder (metallischem) Selen in THF. Hierbei bilden sich aus der Mn=C- (regiospezifisch) S=C- bzw. Se=C-Bindungen. Dies wurde exemplarisch gezeigt durch Umwandlung von **5e** in **7e** bzw. **8e**. Da **7e** ein Regioisomer von **6f** ist, wird die Effizienz des „Baukastenprinzips“ bestätigt, das in (4) zusammengefaßt ist.



Kennzeichnung der Grundbausteine der Heterocyclen 5–8

Der langsamste Schritt beim stufenweisen Aufbau N-heterocyclischer Liganden in **5** ist die Bildung des Ketenimin-komplexes **3** gemäß Gl. (1). Die Addition von **3** and **4** erfolgt in der Regel rasch, falls letztere keine sterisch besonders anspruchsvollen Substituenten aufweisen. Hierzu einige Beispiele:

a) Benzaldehyd (**4a**)³⁾ oder Acetophenon (**4b**) liefern Oxazolidinyliden-Mangankomplexe **5a, b**. Diese weisen zwei Chiralitätszentren auf. Entsprechend erhält man jeweils ca. 3:1-Diastereomeren-Gemische.

b) Ein Thiazolidinyliden-Komplex **5c** wird durch Addition von Schwefelkohlenstoff (**4c**) gebildet.

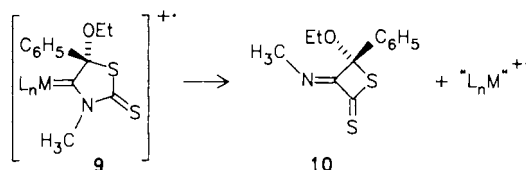
c) Bifunktionelle Moleküle, wie Methylisocyanat (**4d**), Phenylisocyanat (**4e**) oder Phenylisothiocyanat (**4f**) werden spezifisch an der C=N-Bindung zu Imidazolidinen **5d–f** addiert, nicht jedoch an der C=O- bzw. C=S-Bindung zu Oxazolidinen bzw. Thiazolidinen.

d) Diphenylcarbodiimid (**4g**) addiert glatt, Dicyclohexylcarbodiimid hingegen erweist sich (vermutlich aus sterischen Gründen) unter den sonst angewandten Reaktionsbedingungen als inert.

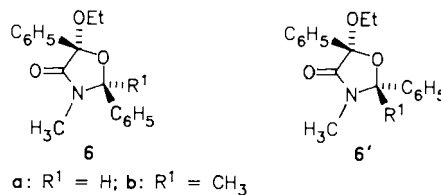
Die Strukturen der Aminocarben-Mangankomplexe **5** lassen sich spektroskopisch ermitteln. Die chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffe liegen bei den Oxazolidinyliden- (**5a**: $\delta = 271.6$), Thiazolidinyliden- (**5c**: $\delta = 303.0$) und Imidazolidinyliden-Komplexen (**5d**: $\delta = 290.4$) in dem für Aminocarben-Mangankomplexe erwarteten Bereich.

Bei der oxidativen Zersetzung von **5** erhaltene Heterocyclen **6** haben anstelle der ursprünglichen Mn=C- eine O=C-Gruppe, die sich anhand von IR- und ¹³C-NMR-Spektren leicht nachweisen läßt (**6a**: 1746 cm^{-1} , $\delta = 166.5$; **6c**: 1734 cm^{-1} , $\delta = 171.75$; **6d**: 1726 cm^{-1} , $\delta = 169.6$). Lediglich bei der Oxidation des Thiazolidinkomplexes **5c** erhält man zusätzlich zum (erwarteten) Hauptprodukt **6c** ein Nebenprodukt **10**. Dieses zeigt im IR-Spektrum keine

$\nu(\text{C}=\text{O})$ -, wohl aber eine $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung (bei 1687 cm^{-1}) und weist laut Massenspektrum die gleiche Bruttozusammensetzung auf wie der Ligand von **5c** sowie Fragmentierungen unter Abspaltung von CH_3NC , $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OEt})\text{CS}$ und CS . Wir ordnen dieser Verbindung daher versuchsweise eine Vierringstruktur **10** zu und gehen davon aus, daß diese durch Ringkontraktion eines bei der Oxidation von **5c** zunächst gebildeten Radikalkations **9** entstanden ist.



Die Konfigurationen der aus den diastereomeren Komplexen **5a** und **b** erhaltenen Oxazolidinone **6/6'a** und **b** wurden aufgrund von ¹H-NMR-Daten zugeordnet. Die Resonanzsignale von **R**¹ in **6'a** und **b** sind gegenüber **6a** und **b** durch Anisotropie-Effekte der Phenylgruppen um jeweils 0.22 bzw. 0.16 ppm (bei 300 MHz) nach höherem Feld verschoben. Gleichsinnige Verschiebungen machen sich bei den Signalen der OEt-Gruppen bemerkbar. Demnach entsteht bei der Addition von Benzaldehyd oder Acetophenon an **3** bevorzugt das sterisch stärker gehinderte Isomer **6a** bzw. **6b**, in dem beide Phenylgruppen sich auf der gleichen Seite des Fünfrings befinden.



Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und "Gated-decoupling"-Messungen). – IR-Spektren: Digilab FTS 45. – MS-Spektren: Finnigan MAT 312. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. – Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100. – Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. – Petroletherfraktion: 40–60°C. – R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests.

Dicarbonyl(5-ethoxy-3-methyl-2,5-diphenyl-4-oxazolidinyliden)-(methylcyclopentadienyl)mangan (**5a** und **5'a**): Zu 325 mg (1.00 mmol) **1** in 2 ml trockenem Hexan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C 41 mg (1.00 mmol) **2** in 2 ml trockenem *n*-Hexan und 106 mg (1.00 mmol) Benzaldehyd (**4a**). Nach 3 d bei 20°C ist **1** zu ca. 80–90% verbraucht (DC-Tests, 1: $R_f = 0.6$ in Petrolether/Dichlormethan 4:1). Die Reaktionslösung zeigt eine deutliche Farbaufhellung nach hellgelb. Es scheidet sich ein ca. 3:1-Gemisch (laut ¹H-NMR-Spektrum) von **5a** und **5'a** ab

(300–350 mg, 64–74%, gelbes Öl, das bei -15°C langsam kristallin erstarrt, Schmelzbereich $110-130^{\circ}\text{C}$). Die Mutterlauge enthält noch **5a**/**5'a** = ca. 3:1, zusätzlich jedoch nicht-umgesetzte Ausgangskomponenten **1**–**3**. Die Diastereomeren lassen sich durch fraktionierende Kristallisation nahezu rein erhalten. Hierzu dekantiert man, nimmt das Öl in 5 ml Hexan auf und erhält daraus bei -15°C zunächst ockergelbe Kristalle von **5a**, die mit ca. 5% an Diastereomer **5'a** verunreinigt sind. In der zugehörigen Mutterlauge reichert sich **5'a** auf ca. 80% an. Eine chromatographische Trennung beider Isomere ist nicht möglich ($R_f = 0.2$ in Petrolether/Ether 95:5).

5a (Hauptprodukt): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.72, 7.19$ (2:8, je m, 2 C_6H_5); 5.79 (1H, s, 2-H); 3.90, 3.88, 3.78, 3.73 (je 1H, MeCp), 3.49 (2H, diastereotope OCH_2), 3.16 (NCH_3), 1.66 (3H, s, CH_3 MeCp), 1.26 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 271.6$ ($\text{Mn}=\text{C}$); 233.7, 233.1 [1:1, $\text{Mn}(\text{CO})_2$]; 140.85, 135.6 (1:1, je C-1 C_6H_5); 130.1, 129.0, 128.2, 128.0, 127.65, 127.5, 127.3, 126.6 (Intensitäten unklar, da teilweise dynamisch verbreiterte Signale, 2 C_6H_5); 121.2 (C-5), 101.5 (C-2), 99.4 (C-1 MeCp); 83.7, 83.55, 81.5, 81.3 [C-(2–5)MeCp]; 58.5 (OCH_2), 37.35 (NCH_3), 15.2 (CH_3 Et), 13.55 (CH_3 MeCp). – IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 1933 (100), 1871 (100). – MS (70 eV): m/z (%) 471 (M^{\oplus} , 16), 415 (M – 2 CO, 36), 370 (4, 415 – OEt), 309 (44, 415 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$), 268 (50), 211 (48), 105 (100).

5'a (Nebenprodukt): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.7-7.2$ (m, 2 C_6H_5); 5.68 (1H, s, 2-H); 4.02, 3.95, 3.80, 3.76 (je 1H, MeCp), 3.60 (2H, diastereotope OCH_2), 3.10 (NCH_3), 1.61 (3H, s, CH_3 MeCp), 1.21 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 270.8$ ($\text{Mn}=\text{C}$); 233.9, 232.9 [1:1, $\text{Mn}(\text{CO})_2$]; 140.8, 135.9 (1:1, je C-1 C_6H_5); 130–126 (Intensitäten unklar, da teilweise dynamisch verbreiterte Signale, die zudem von Signalen des Hauptprodukts überlagert sind), 121.9 (C-5), 101.9 (C-2), 99.3 (C-1 MeCp); 83.85, 83.2, 82.15, 81.7 [C-(2–5)MeCp]; 58.9 (OCH_2), 37.4 (NCH_3), 14.9 (CH_3 Et), 13.4 (CH_3 MeCp).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{MnNO}_4$ (471.5) Ber. C 66.24 H 5.56 N 2.97
Gef. C 66.25 H 5.63 N 3.07

Dicarbonyl(5-ethoxy-2,3-dimethyl-2,5-diphenyl-4-oxazolidinyliden)-(methylcyclopentadienyl)mangan (5b und 5'b): Zu 325 mg (1.00 mmol) **1** in 2 ml trockenem Hexan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C 41 mg (1.00 mmol) **2** in 2 ml trockenem *n*-Hexan und 120 mg (1.00 mmol) Acetophenon (**4b**). Nach 3 d bei 20°C ist **1** zu ca. 80–90% verbraucht (DC-Tests, **1**: $R_f = 0.3$ in Petrolether/Dichlormethan 1:1). Es scheidet sich ein ca. 3:1-Diastereomergemisch aus **5b** und **5'b** ab (330 mg, 68%, gelbes Öl, das bei Zugabe von Impfkristallen rasch, sonst in Laufe einiger Wochen langsam kristallin erstarrt). Durch fraktionierende Kristallisation (Dichlormethan/Petrolether, 0°C) wurde **5b** rein erhalten, Schmp. 132°C .

5b (Hauptprodukt): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.65, 7.30$ (2:8, je m, 2 C_6H_5); 3.76, 3.72, 3.62, 3.53 (je 1H, MeCp), 3.50 (2H, diastereotope OCH_2), 3.26 (NCH_3), 1.77 (2- CH_3), 1.68 (3H, s, CH_3 MeCp), 1.25 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 271.75$ ($\text{Mn}=\text{C}$); 233.7 [2 C, $\text{Mn}(\text{CO})_2$]; 139.6, 139.4 (1:1, je C-1 C_6H_5); 129.55, 129.1, 128.8, 128.6, 127.7, 126.6 [1:3:1:2:1:2, C-(2–6) C_6H_5]; 120.4 (C-5), 105.4 (C-2), 99.4 (C-1 MeCp); 83.6, 82.85, 80.9, 80.75 [C-(2–5) MeCp]; 58.5 (OCH_2), 37.8 (NCH_3), 24.0 (2- CH_3), 15.4 (CH_3 Et), 14.0 (CH_3 MeCp). – IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 1933 (100), 1869 (100). – MS (70 eV): m/z (%) 485 (M^{\oplus} , 6), 429 (M – 2 CO, 20), 383 (4, 429 – OEt), 309 (20, 429 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$), 281 (17), 268 (22), 254 (10), 211 (28), 175 (6), 134 [12, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OEt})\text{C}$], 120 (20), 105 (76), 86 (64), 84 (100).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{MnNO}_4$ (485.5) Ber. C 66.80 H 5.81 N 2.89
Gef. C 66.73 H 5.71 N 2.85

5'b (Nebenprodukt): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.70, 7.30$ (2:8, je m, 2 C_6H_5); 3.82, 3.68, 3.65, 3.59 [je 1H, (2–5)-H MeCp], 3.50 (2H, diastereotope OCH_2), 3.24 (NCH_3), 1.70 (3H, s, 2- CH_3), 1.60 (3H, s, CH_3 MeCp), 1.21 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 271.3$ ($\text{Mn}=\text{C}$); 233.7 [2 C, $\text{Mn}(\text{CO})_2$]; 140.55, 132.9 (1:1, je C-1 C_6H_5); 129–126 (Intensitäten unklar, da teilweise dynamisch verbreiterte Signale, die zudem von Signalen des Hauptprodukts überlagert sind), 122.8 (C-5), 105.9 (C-2), 100.1 (C-1 MeCp); 83.4, 83.2, 80.9, 80.75 [C-(2–5) MeCp]; 58.8 (OCH_2), 37.5 (NCH_3), 24.7 (2- CH_3), 15.02 (CH_3 Et), 13.80 (CH_3 MeCp).

Dicarbonyl(5-ethoxy-3-methyl-5-phenyl-2-thioxo-4-thiazolidinyliden)-(methylcyclopentadienyl)mangan (5c): Zu 325 mg (1.00 mmol) **1** in 2 ml trockenem Hexan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C 41 mg (1.00 mmol) **2** in 2 ml trockenem *n*-Hexan und 76 mg (1.00 mmol) CS_2 (**4c**). Nach 3 d bei 20°C ist **1** zu ca. 80–90% verbraucht (DC-Tests, **1**: $R_f = 0.6$ in Petrolether/Dichlormethan 4:1). Die Lösung wird dabei tiefrot. Bei -78°C scheidet sich **5c** ab (ca. 400 mg, 91%, rotes Öl, das bei Zugabe von Impfkristallen rasch, sonst in Laufe einiger Wochen langsam kristallin erstarrt unter Abscheidung kugelförmiger orange und federförmiger, grünlich schillernder Kristalle, bei denen es sich jedoch laut IR-Spektrum um die gleiche Verbindung handelt), Schmelzbereich $70-96^{\circ}\text{C}$ (!), $R_f = 0.8$ in Petrolether/Dichlormethan (1:1), 95% rein laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.16, 7.00$ (2:3, je m, C_6H_5), 4.14, 4.05, 3.92, 3.84 [je 1, je m, (2–5)-H MeCp]; 4.22 (3H, s, NCH_3); 3.39, 3.25 (je 1H, diastereotope OCH_2); 1.54 (3H, CH_3 MeCp), 1.14 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 303.0$ ($\text{Mn}=\text{C}$); 232.6, 232.1 [1:1, $\text{Mn}(\text{CO})_2$]; 200.3 (C=S), 143.9 (C-1 C_6H_5); 128.0, 127.4, 126.3 (2:1:2, C_6H_5); 107.1 (C-2), 103.15 (C-1 MeCp); 87.4, 87.1, 86.4, 86.1 [je 1 C, C-(2–5) MeCp]; 60.2 (OCH_2); 42.7 (NCH_3), 14.9 (CH_3 Et), 13.3 (CH_3 MeCp). – IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 1962 (80), 1954 (50), 1906 (100). – MS (70 eV): m/z (%) 441 (M^{\oplus} , 6), 385 (12, M – 2 CO), 341 (4, 385 – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 339 (5, 385 – OEt), 309 (14), 268 (24), 229 (10), 211 (40), 175 (16), 134 (42, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Mn}$), 105 (82, COC_6H_5), 55 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{MnNO}_3\text{S}_2$ (441.5) Ber. C 54.42 H 4.57 N 3.17
Gef. C 54.72 H 4.62 N 3.44

Dicarbonyl(5-ethoxy-1,3-dimethyl-2-oxo-5-phenyl-4-imidazolidinyliden)-(methylcyclopentadienyl)mangan (5d): Zu 325 mg (1.00 mmol) **1** in 2 ml trockenem Hexan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C 41 mg (1.00 mmol) **2** in 2 ml trockenem *n*-Hexan und 57 mg (1.00 mmol) Methylisocyanat (**4d**). Nach 3 d bei 20°C ist **1** zu ca. 80–90% verbraucht (DC-Tests, **1**: $R_f = 0.6$ in Petrolether/Dichlormethan 4:1). Man beobachtet eine deutliche Farbaufhellung, wobei sich **5d** als gelbes Öl abscheidet (330 mg, 78%, über 90% rein laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). Man chromatographiert (Säule, Kieselgel, Petrolether/Dichlormethan 1:4, $R_f = 0.2$ in Petrolether/Dichlormethan 1:1) und erhält gelbe Kristalle von **5d**, Schmp. 79°C (aus Petrolether bei -15°C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.30, 7.10$ (je m, C_6H_5); 4.20, 4.16, 4.00, 3.77 [je 1H, je m, (2–5)-H MeCp]; 3.65 (3H, s, NCH_3); 3.20, 2.83 (je 1H, diastereotope OCH_2); 1.57 (3H, CH_3 MeCp), 1.13 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 290.4$ ($\text{Mn}=\text{C}$); 233.4, 232.5 [1:1, $\text{Mn}(\text{CO})_2$]; 152.5 (C=O); 139.7 (C-1 C_6H_5); 128.45, 127.9, 126.1 [2:1:2, C-(2–6) C_6H_5]; 101.2, 100.0 (1:1, C-5 Imidazolidin und C-1 MeCp); 85.4, 85.3, 84.8, 84.4 [je 1 C, C-(2–5) MeCp]; 57.4 (OCH_2); 34.2 (3- CH_3), 25.5 (1- CH_3), 13.3 (CH_3 MeCp). – IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 1952 (80), 1890 (100); $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1761 (20). – MS (70 eV): m/z (%) 422 (M^{\oplus} , 10), 366 (40, M – 2 CO), 337 (48), 322 (28, 366 – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 320 (24, 366 – OEt), 259 (42), 243

(20), 237 (22), 203 (20), 188 (40), 134 (64, C₆H₇Mn), 118 (58, C₆H₅CN-CH₃), 55 (100).

C₂₁H₂₃MnN₂O₄ (422.4) Ber. C 59.72 H 5.49 N 6.63
Gef. C 59.95 H 5.51 N 6.71

Dicarbonyl(5-ethoxy-3-methyl-2-oxo-1,5-diphenyl-4-imidazolindinyliden)(methylcyclopentadienyl)mangan (5e): Zu 325 mg (1.00 mmol) **1** in 2 ml trockenem Hexan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C 41 mg (1.00 mmol) **2** in 2 ml trockenem *n*-Hexan und 119 mg (1.00 mmol) Phenylisocyanat (**4e**). Nach 3 d bei 20°C ist **1** zu ca. 80–90% verbraucht (DC-Tests, **1**: R_f = 0.6 in Petrolether/Dichlormethan 4:1). Man beobachtet eine deutliche Farbaufhellung, wobei sich **5e** kristallin abscheidet, 370–400 mg (76–83%), gelbe Nadeln, Schmp. 135°C (aus Dichlormethan/Petrolether 1:10 bei –15°C), R_f = 0.3 (in Petrolether/Dichlormethan 1:1). – ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.95, 6.45 (1:1, bei 25°C breit, 2,6-H C₆H₅); 7.37 (2H, „d“, 2,6-H C₆H₅), 7.1–7.0 [6H, m, je (3–5)-H C₆H₅]; 4.06, 3.86, 3.76 [2:1:1, je m, (2–5)-H MeCp]; 3.70 (3H, s, NCH₃); 3.37, 3.17 (je 2H, diastereotope OCH₂); 1.59 (3H, CH₃ MeCp), 1.07 (3H, t, CH₃ Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 290.4 (Mn=C); 233.2, 232.0 [1:1, Mn(CO)₂]; 151.5 (C=O); 139.75, 136.1 (je C-1 C₆H₅); 128.3, 127.65, 126.6 [2:1:2, C-(2–6) 5-C₆H₅]; 126.0, 122.8, 119.8 [2:1:2, letztere dynamisch verbreitert, C-(2–6) NC₆H₅]; 101.35, 102.35 (1:1, C-5 Imidazolidin und C-1 MeCp); 85.25, 85.15, 84.2 [1:1:2, C-(2–5) MeCp]; 57.7 (OCH₂), 34.6 (NCH₃), 13.2 (CH₃ MeCp). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν(C≡O) 1952 (80), 1892 (100); ν(C=O) 1751 (20). – MS (70 eV): m/z (%) 484 (M⁺, 10), 428 (40, M – 2 CO), 399 (45), 384 (22, 428 – C₂H₄O), 383 (18, 428 – OEt), 321 (26), 250 (12), 180 (40, C₆H₅CN – C₆H₅), 134 (C₆H₇Mn), 55 (100).

C₂₆H₂₅MnN₂O₄ (484.5) Ber. C 64.47 H 5.20 N 5.78
Gef. C 64.69 H 5.39 N 5.96

Dicarbonyl(5-ethoxy-3-methyl-1,5-diphenyl-2-thioxo-4-imidazolindinyliden)(methylcyclopentadienyl)mangan (5f): Zu 325 mg (1.00 mmol) **1** in 2 ml trockenem Hexan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C 41 mg (1.00 mmol) **2** in 2 ml trockenem *n*-Hexan und 135 mg (1.00 mmol) Phenylisothiocyanat (**4f**). Nach 3 d bei 20°C ist **1** zu ca. 80–90% verbraucht (DC-Tests, **1**: R_f = 0.6 in Petrolether/Dichlormethan 4:1). Man beobachtet eine Farbaufhellung, wobei sich **5f** kristallin abscheidet, 460 mg (92%), rote Kristalle, Schmp. 138°C aus Dichlormethan/Petrolether (1:10) bei –15°C, R_f = 0.6 (in Petrolether/Dichlormethan 1:1). – ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.50, 6.50 (2H, breit, 2,6-H 5-C₆H₅), 6.80 (2H, „d“, 2,6-H NC₆H₅), 7.00 [6H, m, 2 (3–5)-H C₆H₅]; 4.39, 4.22, 4.08, 3.76 [je 1, je m, (2–5)-H MeCp]; 4.17 (3H, s, NCH₃); 3.49, 3.25 (je 1H, diastereotope OCH₂); 1.61 (3H, CH₃ MeCp), 1.19 (3H, t, CH₃ Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 286.8 (Mn=C); 233.6, 232.6 [1:1, Mn(CO)₂]; 177.3 (C=S); 140.0, 137.35 (je C-1 C₆H₅); 128.0, 127.5 (2:1, C-3,5; C-4 NC₆H₅); 126.9, 125.8 (1:1, je breit C-2,6 NC₆H₅); 128.2, 127.6, 127.4 (2:1:2, 5-C₆H₅); 106.0 (C-5), 102.2 (C-1 MeCp); 86.8, 86.5, 86.2, 85.6 [je 1 C, C-(2–5) MeCp]; 57.9 (OCH₂); 39.0 (NCH₃), 14.65 (CH₃ Et), 13.3 (CH₃ MeCp). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν(C≡O) 1955 (80), 1898 (100). – MS (70 eV): m/z (%) 500 (M⁺, 6), 444 (32, M – 2 CO), 415 (26, 444 – Et), 400 (18, 444 – C₂H₄O), 337 (14), 320 (16), 266 (12), 243 (18), 180 (30, C₆H₅CN – C₆H₅), 134 (40, C₆H₇Mn), 55 (100).

C₂₆H₂₅MnN₂O₃S (500.5) Ber. C 62.40 H 5.03 N 5.60
Gef. C 62.73 H 5.29 N 5.73

Dicarbonyl[5-ethoxy-3-methyl-1,5-diphenyl-2-(phenylimino)-4-imidazolindinyliden](methylcyclopentadienyl)mangan (5g): Zu 325 mg (1.00 mmol) **1** in 2 ml trockenem Hexan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man bei 20°C 41 mg (1.00 mmol) **2** in 2 ml trockenem *n*-Hexan und 194 mg (1.00 mmol)

Diphenylcarbodiimid (**4g**). Nach 3 d bei 20°C ist **1** zu ca. 80–90% verbraucht (DC-Tests, **1**: R_f = 0.6 in Petrolether/Dichlormethan 4:1). Man beobachtet eine deutliche Farbaufhellung, wobei sich **5g** kristallin abscheidet, 430–450 mg (77–81%), gelbe Kristalle, Schmp. 155 aus Dichlormethan/Petrolether (1:10) bei –15°C, R_f = 0.4 (in Petrolether/Dichlormethan 1:1). – ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.70, 6.95 (1:3, je m breit, je 2,6-H C₆H₅), 6.70 (2H, „t“, 3,5-H C₆H₅), 6.50 (9H, m breit); 4.03, 4.10, 3.90, 3.79 [je 1, je m, (2–5)-H MeCp]; 4.01 (3H, s, NCH₃); 3.58, 3.49 (je 1H, diastereotope OCH₂); 1.64 (3H, CH₃ MeCp), 1.27 (3H, t, CH₃ Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 284.9 (Mn=C); 233.8, 232.8 [1:1, Mn(CO)₂]; 145.4, 143.5, 140.6, 135.9 (1:1:1:1, C=N und 3 C-1 C₆H₅); 127.7, 127.5, 127.3, 126.6, 125.6, 125.2, 121.8, 121.65 (2:1:4:2:2:1:2:1, 3 C₆H₅); 105.5 (C-5), 100.5 (C-1 MeCp); 85.2, 85.1, 84.0, 83.7 [je 1 C, C-(2–5) MeCp]; 57.65 (OCH₂); 36.7 (NCH₃), 14.75 (CH₃ Et), 13.4 (CH₃ MeCp). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν(C≡O) 1946 (80), 1886 (100); ν(C=N) 1672 (20). – MS (70 eV): m/z (%) 559 (M⁺, 8), 503 (32, M – 2 CO), 475 (20, 503 – Et), 459 (22, 503 – C₂H₄O), 458 (20, 503 – OEt), 442 (40), 397 (6), 380 (30), 325 (24), 324 (30), 237 (10), 180 (50, C₆H₅CN – C₆H₅), 134 (42, C₆H₇Mn), 55 (100).

C₃₂H₃₀MnN₃O₃ (559.6) Ber. C 68.69 H 5.40 N 7.51
Gef. C 68.92 H 5.53 N 7.50

5-Ethoxy-3-methyl-2,5-diphenyl-4-oxazolidinon (6a und 6'a): 236 mg (0.50 mmol) **5a/5'a** (3:1) in 10 ml Ether werden in einem Zentrifugenglas mit 10 ml Wasser und ca. 50 mg Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransfer-Katalysator unterschichtet. Unter Rühren versetzt man bei 20°C portionsweise (jeweils ca. 100 mg) mit insgesamt 1.00 g KMnO₄ im Lauf von ca. 45 min. Dabei bildet sich unter lebhafter Gasentwicklung und leichtem Temperaturanstieg ein brauner, voluminöser Niederschlag (Mangandioxid). Die Reaktion ist beendet, wenn die violette Farbe von KMnO₄ bestehen bleibt. Anhand von DC-Tests wird geprüft, ob der Ausgangskomplex vollständig verbraucht ist. Beim Zentrifugieren der Reaktionsmischung erfolgt klare Phasentrennung. Man pipettiert die Etherlösung ab, trocknet mit Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel (20°C, 15 Torr) und erhält 135 mg (91%) **6a/6'a** als farbloses Öl, Reinigung durch Kugelrohrdestillation bei 0.05 Torr, laut ¹H-NMR-Spektrum ein 3:1-Diastereomerenmischung, **6a** R_f = 0.5, **6'a** R_f = 0.2, jeweils in Dichlormethan/Ether (10:1).

6a (Hauptprodukt): ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.90 (2H, „d“, 2,6-H C₆H₅), 7.10–7.00 [8H, m, (3–5)-H C₆H₅, (2–6)-H C₆H₅], 5.70 (1H, s, 2-H); 3.55, 3.30 (je 1H, diastereotope OCH₂); 2.26 (3H, s, NCH₃), 1.09 (3H, t, CH₃ Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 166.5 (C=O); 136.5, 136.0 (je C-1, 2 C₆H₅); 129.9, 128.7, 127.9, 127.7, 127.6, 127.2 (1:1:2:2:2:2, 2 C₆H₅); 102.1 (C-5), 90.0 (C-2), 59.0 (OCH₂), 26.1 (NCH₃), 15.3 (CH₃ Et). – IR (KBr), cm⁻¹ (%): ν(C=O) 1746. – MS (70 eV): m/z (%) 297 (M⁺, 0.1), 269 (4, M – 28), 252 (10, M – OEt), 147 (95, 252 – C₆H₅CO), 119 (100, 147 – CO), 118 (96, C₆H₅CN – CH₃), 105 (90, C₆H₅CO).

C₁₈H₁₉NO₃ (297.4) Ber. C 72.71 H 6.44 N 4.71
Gef. C 72.71 H 6.56 N 4.83

6'a (Nebenprodukt): ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.90 (2H, „d“, 2,6-H C₆H₅), 7.10–7.00 [8H, m, (3–5)-H C₆H₅, C₆H₅], 5.48 (1H, s, 2-H); 3.4, 3.35 (je 1H, diastereotope OCH₂); 2.24 (3H, s, NCH₃), 1.07 (3H, t, CH₃ Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 166.0 (C=O); 137.0, 136.8 (je C-1, 2 C₆H₅); 129.8–127.0 (2 C₆H₅); 102.5 (C-5), 90.0 (C-2), 59.2 (OCH₂), 26.0 (NCH₃), 15.1 (CH₃ Et).

5-Ethoxy-2,3-dimethyl-2,5-diphenyl-4-oxazolidinon (6b und 6'b): 243 mg (0.50 mmol) **5b/5'b** (3:1) in 10 ml Ether werden in einem Zentrifugenglas wie oben beschrieben mit KMnO₄ oxidiert. Man erhält 118 mg **6b/6'b** (95%), farbloses Öl, Reinigung durch Kugel-

rohrdestillation bei 0.05 Torr, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein ca. 3:1-Gemisch.

6b (Hauptprodukt): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.62 (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 7.20 [8H, m, (3–5)-H C_6H_5 , C_6H_5]; 3.44, 3.14 (je 1H, diastereotope OCH_2); 2.40 (3H, s, NCH_3), 1.88 (3H, s, 2- CH_3), 1.07 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 165.4 (C=O); 139.5, 136.2 (je C-1, 2 C_6H_5); 128.9, 128.5, 128.4, 127.7, 127.3, 126.45 (1:1:2:2:2:2, 2 C_6H_5); 101.45 (C-5), 93.0 (C-2), 58.15 (OCH_2), 25.5 (NCH_3), 15.4 (CH_3 Et). – IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1740. – MS (70 eV): m/z (%) 296 (0.5, M – CH_3), 283 (10, M – C_2H_4), 267 (14, M – OEt), 238 (2), 161 (80, 267 – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$), 133 [50, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CNCH}_3$], 118 (96, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN} - \text{CH}_3$), 105 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$).

6b (Nebenprodukt): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.68 (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 7.40 (je 1H, 2,6-H C_6H_5), 7.20 [6H, m, (3–5)-H 2 C_6H_5], 3.05 (diastereotope OCH_2), 2.49 (3H, s, NCH_3), 1.72 (3H, s, 2- CH_3), 0.87 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 165.3 (C=O); 140.2, 136.95 (je C-1, 2 C_6H_5); 128.55–127.2 [C-(2–5) 2 C_6H_5], 101.45 (C-5), 93.0 (C-2), 58.3 (OCH_2), 25.6 (NCH_3), 15.0 (CH_3 Et).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (311.4) Ber. C 73.29 H 6.80 N 4.50
Gef. C 73.26 H 7.05 N 4.53

5-Ethoxy-3-methyl-5-phenyl-2-thio-4-thiazolidinon (6c) und 4-Ethoxy-3-(methylimino)-4-phenyl-2-thietanthion (10): 220 mg (0.50 mmol) **5c** in 10 ml Ether werden in einem Zentrifugenglas wie oben beschrieben mit KMnO_4 oxidiert. Man erhält 128 mg **6c/8** (96%), farbloses Öl, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein ca. 20:1-Gemisch. Dieses wird durch Chromatographie getrennt (Kieselgel, Säule 20 \times 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 1:4). **6c**: farblose Kristalle, Schmp. 32°C aus Petrolether/Ether (20:1) bei –78°C, R_f = 0.8; **10**: Schmp. 45°C aus Petrolether/Ether (20:1) bei –78°C, R_f = 0.4.

6c (Hauptprodukt): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.50 (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 7.20 [3H, m, (3–5)-H C_6H_5]; 3.51, 3.25 (je 1H, diastereotope OCH_2); 3.14 (3H, s, 3- CH_3), 1.18 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 197.1 (C=S), 171.75 (C-4), 136.6 (C-1 C_6H_5); 129.2, 127.9, 126.5, 127.8, 124.2 (1:1:1:1:1:1, die beiden letzten Signale sind bei 25°C verbreitert, C_6H_5); 96.8 (C-5), 62.0 (OCH_2), 30.7 (3- CH_3), 14.7 (CH_3 Et). – IR (KBr), cm^{-1} (%): $\nu(\text{C}^d=\text{O})$ 1734 (100), $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1298 (80)? – MS (70 eV): m/z (%) 267 (M^\oplus , 52), 224 (8), 223 (28, M – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 222 (18, M – OEt), 166 (20, 223 – CH_3NCO), 122 (32, 166 – CS), 121 (42, 166 – HCS), 105 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2$ (267.4) Ber. C 53.91 H 4.90 N 5.24
Gef. C 53.58 H 4.88 N 5.09

10 (Nebenprodukt): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.55 (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 7.10–7.00 [3H, m, (3–5)-H C_6H_5]; 3.52, 3.22 (je 1H, diastereotope OCH_2); 2.74 (3H, s, NCH_3), 1.11 (3H, t, CH_3 Et). – IR (KBr), cm^{-1} (%): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1687 (100), 1757 (10) (Verunreinigung?), $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1076 (30)? – MS (70 eV): m/z (%) 251 (M^\oplus , 10), 207 (28, Isotopenmuster für 2 S, M – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 166 (36, 207 – CH_3NC oder $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OEt})\text{CS}$, diagnostisch für Vierring), 122 (44, 166 – CS), 121 (56, 166 – HCS), 105 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NOS}_2$ (251.4) Ber. C 57.34 H 5.21 N 5.57
Gef. C 58.44(!) H 5.20 N 5.77

5-Ethoxy-1,3-dimethyl-5-phenyl-2,4-imidazolidindion (6d): 211 mg (0.50 mmol) **5d** in 10 ml Ether werden in einem Zentrifugenglas wie oben beschrieben mit KMnO_4 oxidiert. Man erhält 118 mg **6d** (95%), farbloses Öl, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ca. 90% rein. Aus Petrolether/Ether (8:1) bei –78°C erhält man farblose Kristalle von **6d**, Schmp. 75°C, R_f = 0.6, in Dichlormethan/Ether (1:10). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.30 (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 7.10–7.00 [3H, m, (3–5)-H C_6H_5]; 3.22, 3.08 (je 1H, diastereotope OCH_2); 2.76 (3H, s, 3- CH_3), 2.51 (3H, s, 1- CH_3), 1.09 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 169.6 (C-4), 155.3 (C-2), 134.9

(C-1 C_6H_5); 129.5, 129.0, 126.1 (1:1:3, C_6H_5); 91.40 (C-5), 59.2 (OCH_2), 23.95 (3- CH_3), 14.8 (2 C, 1- CH_3 und CH_3 Et). – IR (KBr), cm^{-1} (%): $\nu(\text{C}^d=\text{O})$ 1774, $\nu(\text{C}^d=\text{O})$ 1726 (40). – MS (70 eV): m/z (%) 248 (M^\oplus , 6), 220 (10), 219 (29), 204 (100, M – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 203 (80, M – OEt), 191 (44, M – CH_3NCO), 175 (20), 171 (30), 162 (40), 143 (44), 134 (52), 119 (30), 118 (74, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCH}_3$), 105 (80), 104 (70), 77 (84), 70 (44).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (248.3) Ber. C 62.89 H 6.50 N 11.28
Gef. C 63.05 H 6.57 N 11.56

5-Ethoxy-3-methyl-1,5-diphenyl-2,4-imidazolidindion (6e): 242 mg (0.50 mmol) **5e** in 10 ml Ether werden in einem Zentrifugenglas wie oben beschrieben mit KMnO_4 oxidiert. Man erhält 121 mg **6e** (78%), farblose Kristalle, Schmp. 107°C aus Ether/Petrolether (1:4) bei –78°C, R_f = 0.3 in Petrolether/Dichlormethan (1:4). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.65, 7.40 (je 2H, je „d“, je 2,6-H C_6H_5), 7.10–6.90 (5H, m), 6.82 (1H, „t“, 4-H C_6H_5), 3.33 (2H, diastereotope OCH_2), 2.76 (3H, s, 3- CH_3), 1.07 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 166.4 (C-4), 153.8 (C-2); 135.85, 135.0 (1:1, je C-1 C_6H_5); 129.0, 128.6, 128.5, 126.2, 124.7, 119.9 (1:2:2:2:1:2, 2 C_6H_5); 92.9 (C-5), 59.6 (OCH_2), 24.20 (3- CH_3), 14.5 (CH_3 Et). – IR (KBr), cm^{-1} (%): $\nu(\text{C}^d=\text{O})$ 1784 (20), $\nu(\text{C}^d=\text{O})$ 1722 (100). – MS (70 eV): m/z (%) 310 (M^\oplus , 62), 266 (10, M – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 207 (10), 176 [88, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OEt})\text{CNCO}$], 149 (10, 176 – C_2H_4 oder CO), 119 (20, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$), 105 (90), 84 (70), 77 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (310.4) Ber. C 69.66 H 5.85 N 9.03
Gef. C 69.40 H 5.93 N 9.14

5-Ethoxy-3-methyl-1,5-diphenyl-2-thio-4-imidazolidinon (6f): 250 mg (0.50 mmol) **5f** in 10 ml Ether werden in einem Zentrifugenglas wie oben beschrieben mit KMnO_4 oxidiert. Man erhält 94 mg **6f** (58%), farblose Kristalle, Schmp. 119°C aus Ether/Petrolether (1:3) bei –15°C, R_f = 0.6 in Petrolether/Dichlormethan (1:4). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.20, 7.13 (je 2H, je „d“, je 2,6-H C_6H_5), 7.10–6.90 (6H, m), 3.47 (2H, diastereotope OCH_2), 3.23 (3H, s, 3- CH_3), 1.09 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 182.5 (C=S), 169.0 (C-4); 135.9, 129.1 (1:1, je C-1 C_6H_5); 129.1, 128.4, 128.3, 127.7, 126.1 (1:3:2:2:2, 2 C_6H_5); 93.9 (C-5), 60.2 (OCH_2), 27.7 (3- CH_3), 14.5 (CH_3 Et). – IR (KBr), cm^{-1} (%): $\nu(\text{C}^d=\text{O})$ 1755 (100), 1714 (10)?, $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1116 (30)? – MS (70 eV): m/z (%) 326 (M^\oplus , 100), 282 (24, M – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 281 (44, M – OEt), 225 (8, 282 – CH_3NCO), 221 (10), 180 (44, 225 – HCS), 132 (40), 105 (100). $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (326.4) Ber. C 66.23 H 5.56 N 8.58
Gef. C 66.37 H 5.69 N 8.48

5-Ethoxy-3-methyl-1,5-diphenyl-2-(phenylimino)-4-imidazolidinon (6g): 280 mg (0.50 mmol) **5g** in 10 ml Ether werden in einem Zentrifugenglas wie oben beschrieben mit KMnO_4 oxidiert. Man erhält 163 mg **6g** (84%), farblose Kristalle, Schmp. 120°C aus Ether/Petrolether (1:5) bei –78°C, R_f = 0.2 in Petrolether/Dichlormethan (1:4). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.36 (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 7.10–6.90 (3H, m), 6.77 (2H, „t“, 6.60–6.50 (8H, m); 3.65, 3.53 (je 1H, diastereotope OCH_2), 3.14 (3H, s, 3- CH_3), 1.15 (3H, t, CH_3 Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 168.1 (C-4), 146.0 (C=N); 142.7, 136.6, 135.5 (1:1:1, je C-1 C_6H_5); 128.6, 128.05, 128.0, 127.9, 127.6, 126.4, 125.4, 125.3, 121.8 (1:2:2:2:2:2:1:1:2, 3 C_6H_5), 94.3 (C-5), 59.4 (OCH_2), 26.0 (3- CH_3), 14.5 (CH_3 Et). – IR (KBr), cm^{-1} (%): $\nu(\text{C}^d=\text{O})$ 1757 (30), $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1670 (100). – MS (70 eV): m/z (%) 385 (M^\oplus , 100), 341 (22, M – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 340 (30, M – OEt), 280 (6), 252 (8), 224 (12), 180 (46), 158 (10), 158 (10), 133 (12), 132 (20), 120 (20), 105 (50).

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ (385.5) Ber. C 74.78 H 6.01 N 10.90
Gef. C 74.53 H 6.23 N 11.12

5-Ethoxy-3-methyl-1,5-diphenyl-4-thioxo-2-imidazolidinon (7e): 486 mg (1.00 mmol) **5e** und 640 mg (20 mmol) Schwefelpulver in 3 ml trockenem THF werden in einem luftdicht verschraubten 5-ml-Glasgefäß unter Rühren 2.5 d auf 100°C erwärmt. Die zunächst dunkelbraune Lösung wird dabei hellgelb, es scheidet sich ein brauner, metallhaltiger Feststoff ab. Man läßt abkühlen (20°C), wobei der Hauptanteil an nicht umgesetztem Schwefel ausfällt. Anhand eines DC-Tests läßt sich zeigen, daß die Lösung (neben geringen Mengen Schwefel) ausschließlich **7e** enthält ($R_f = 0.5$ in Petrolether/Dichlormethan 1:1). Man filtriert, dampft ein (20°C/15 Torr) und nimmt in 25 ml Ether auf. Bei -78°C kristallisiert hellgelbes **7e**, 305 mg (94%), Schmp. 142°C aus Petrolether/Dichlormethan (10:1) bei -78°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.63, 7.36$ (je 2H, je „d“, je 2,6-H C_6H_5), 7.05 (4H, m); 7.01, 6.86 (je 1H, je „t“, je 4-H C_6H_5); 3.40, 3.24 (je 1H, diastereotope OCH_2), 3.23 (3H, s, 3- CH_3), 1.12 (3H, t, CH_3 Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 199.6$ (C-4), 153.4 (C-2); 137.2, 136.2 (1:1, je C-1 C_6H_5); 129.1, 128.9, 128.6, 126.6, 125.3, 121.4 (1:2:2:2:1:2, 2 C_6H_5), 98.20 (C-5), 58.9 (OCH_2), 29.3 (3- CH_3), 15.15 (CH_3 Et). — IR (KBr), cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1749, $\nu(\text{C}=\text{S})$? 1354. — MS (70 eV): m/z (%) 326 (M^+ , 16), 282 (100, M - $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 249 (6, 282 - SH), 224 (6), 180 (20), 162 (8), 148 (10), 121 (12), 105 (60).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (326.4) Ber. C 66.23 H 5.56 N 8.58
Gef. C 66.28 H 5.69 N 8.37

5-Ethoxy-3-methyl-1,5-diphenyl-4-selenoxo-2-imidazolidinon (8e): 486 mg (1.00 mmol) **5e** und 2.37 g (30 mmol) metallisches Selen in 3 ml trockenem THF werden in einem luftdicht verschraubten 5-ml-Glasgefäß unter Rühren 5 d (!) auf 100°C erwärmt. Die zunächst dunkelbraune Lösung wird dabei hellgelb, es scheidet sich ein schwarzer, metallhaltiger Feststoff ab. Anhand eines DC-Tests läßt sich zeigen, daß die Lösung ausschließlich **8e** enthält ($R_f = 0.5$ in Petrolether/Dichlormethan 1:1). Man filtriert, dampft ein (20°C/15 Torr) und nimmt in 25 ml Ether auf. Bei -78°C kristallisiert hell-

gelbes **8e**, 283 mg (76%), Schmp. 135°C aus Petrolether/Dichlormethan (10:1) bei -78°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.65, 7.40$ (je 2H, je „d“, je 2,6-H C_6H_5), 7.03 (4H, m); 6.97, 6.83 (je 1H, je „t“, je 4-H C_6H_5); 3.49, 3.17 (je 1H, diastereotope OCH_2), 3.21 (3H, s, 3- CH_3), 1.09 (3H, t, CH_3 Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 204.3$ (C=Se), 153.15 (C=O); 136.5, 136.0 (1:1, je C-1 C_6H_5); 128.7, 128.6, 128.2, 126.2, 125.1, 121.2 (1:2:2:2:1:2, 2 C_6H_5), 101.1 (C-5), 58.3 (OCH_2), 31.5 (3- CH_3), 14.7 (CH_3 Et). — IR (KBr), cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1749. — MS (70 eV): m/z (%) 374 (M^+ für ^{80}Se , 40), 330 (46, M - OC_2H_5), 294 (20, M - Se), 265 (70, 294 - Et), 250 (84, 330 - Se), 214 (12), 105 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$ (373.3) Ber. C 57.91 H 4.86 N 7.50
Gef. C 58.12 H 5.02 N 7.48

CAS-Registry-Nummern

1: 113220-43-2 / **2:** 593-75-9 / **4a:** 100-52-7 / **4b:** 98-86-2 / **4c:** 75-15-0 / **4d:** 624-83-9 / **4e:** 103-71-9 / **4f:** 103-72-0 / **4g:** 622-16-2 / **5a:** 116928-05-3 / **5'a:** 117179-19-8 / **5b:** 116928-06-4 / **5'b:** 117020-29-8 / **5c:** 116928-07-5 / **5d:** 116928-08-6 / **5e:** 116928-09-7 / **5f:** 116928-10-0 / **5g:** 116928-11-1 / **6a:** 116927-94-7 / **6'a:** 116928-00-8 / **6b:** 116927-95-8 / **6'b:** 116928-01-9 / **6c:** 116927-96-9 / **6d:** 116927-97-0 / **6e:** 93879-71-1 / **6f:** 116927-98-1 / **6g:** 116927-99-2 / **7e:** 116928-03-1 / **8e:** 116928-04-2 / **10:** 116928-02-0

¹⁾ 31. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1739.

²⁾ Übersichtsartikel: R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988), im Druck.

³⁾ R. Aumann, E. Kuckert, H. Heinen, *Angew. Chem.* **97** (1985) 962; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 978; R. Aumann, E. Kuckert, *Chem. Ber.* **119** (1986) 156.

⁴⁾ K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.