

## Komplexbildung und selektive Cyclisierung substituierter Oxalamidine

Manfred Döring\*, Peer Fehling, Helmar Görts und Wolfgang Imhof

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität

Rainer Beckert und Dirk Lindauer

Jena, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Friedrich-Schiller-Universität

Eingegangen am 03. August bzw. 07. September 1999

Herrn Prof Egon Uhlig zum 70. Geburtstag gewidmet

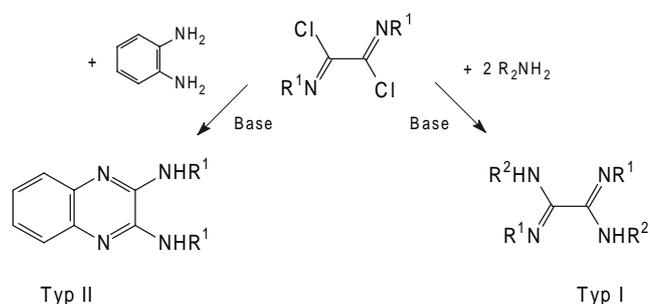
**Keywords:** Cyclizations, Molybdenum, Synthetic Methods, Amidines, Complexation

## Complexation and Selective Cyclization of Substituted Oxalamidines

**Abstract.** Crystallographic data for the acyclic benzylic substituted oxalamidine **3** and the alkyl substituted oxalamidine **4** reveal different structures for compound **3** (*s-trans(E/E)*configuration and intramolecular hydrogen bridges) and compound **4** (*s-cis(E/E)*configuration without hydrogen bridges). On the basis of the different configurations of these isomeric oxalamidines, the complexation on a  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -fragment varies remarkably: Complex formation of ligand **3** takes place at the  $\text{sp}^2$ -hybridized nitrogen atoms by rotation of the central C–C-axis, isomerisation of the C=N bonds, and by breaking of the hydrogen bridges. Because of the steric hindrance in **4**, the initiating coordination should occur on the  $\text{sp}^3$ -nitrogen atoms, followed by an intramolecular proton transfer and rehybridization. This complexation is favoured in the cases of cyclic oxalamidines. The molecular structures of the

oxalamidines **3** and **4**, their  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -complexes **5**, **6**, and of the coordination compound of the cyclic 2,3-bis(phenyl-amino)chinoxaline **8** were unambiguously clarified by X-ray analysis. The cyclization of the different substituted oxalamidines **3** and **4** by phosgene or thiophosgene in the presence of  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  in THF proceeds regioselectively to the asymmetric 2-imidazolidinones and -thiones **11** and **14**, respectively. In contrast to **3**, **4** cyclizes in toluene selectively to the isomeric symmetric 2-imidazolidinthione **13**. Furthermore, the cyclization on the co-ordinated oxalamidines with oxalyl chloride provides exclusively the co-ordinated 2-imidazolidinones **12** and **15**, which retain the substituent pattern of the starting complexes **5** and **6** – the  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -fragment acts as a protecting group.

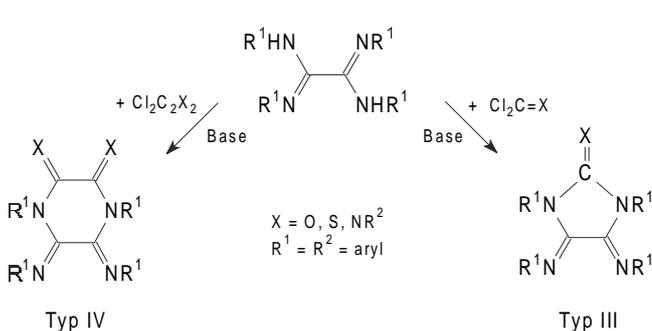
Die Aminolyse von Bis(arylimidoyl)-dichloriden der Oxalsäure führt mit monofunktionellen Aminen zu acyclischen Oxalamidinen [1, 2]. Mit Dianionen werden häufig unter nucleophilem 1,2-Angriff am Imidoylchlorid Heterocyclen mit Oxalamidin-Substruktur erhalten [3]. Die Synthese der offenkettigen Oxalamidine (Typ 1) erfolgt unter Retention der Hybridisierung der Stickstoffatome [2, 4]. Bei der Umsetzung der Imidoylchloride der Oxalsäure mit *o*-Phenylendiamin kommt es dagegen unter 1,3-Protonenwanderung zu einer In-



**Schema 1** Aminolyse der Bis(arylimidoyl)-dichloride der Oxalsäure

version der Hybridisierung an den Stickstoffatomen, da das heteroaromatische 2,3-Diaminochinoxalin energetisch bevorzugt ist (Typ 11) [3]. Allgemein bildet die Umsetzung der Bis(imidoyl)-dichloride mit Dinucleophilen einen leichten Zugang zu einer Vielzahl heterocyclischer Systeme mit interessanten biologischen Aktivitäten bzw. zu Naturstoffen [5, 6].

Die Oxalamidine der Typen I und II sind ihrerseits Synthone und eröffnen durch Umsetzung mit C1- (Kohlensäurederivate) bzw. C2-Bausteinen (Oxalsäurederi-



**Schema 2** Cyclisierungsreaktionen an Tetraaryloxalamidinen

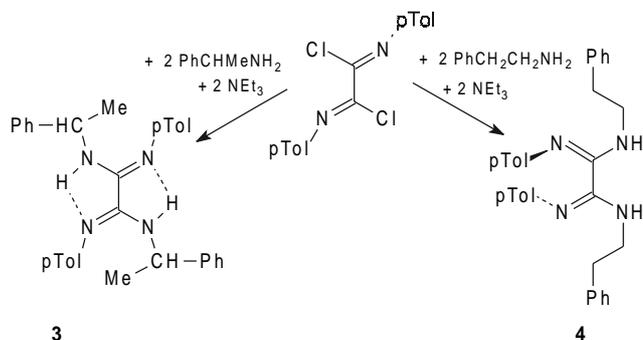
vate) den Zugang zu einer Reihe von Fünf- und Sechsringheterocyclen (Typ III und IV), wie dies am Beispiel der Tetraaryloxalamidine gezeigt werden konnte [7].

Neben der Möglichkeit der acyclischen Oxalamidine als anionische Brückenliganden zu fungieren [8], besitzen sowohl die Oxalamidine als auch die daraus gebildeten Heterocyclen der Typen III und IV eine potentielle 1,4-Diaza-1,3-dien-Substruktur, was eine interessante Komplexchemie als Neutralliganden eröffnet [9]. Wir konnten durch Koordination des neutralen Tetraphenylloxalamidins **1** an einem  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Rumpf **2** zeigen, daß im Verlauf dieser Koordination eine Drehung des Liganden um die zentrale C–C-Bindung erfolgt und somit das Oxalamidin unter Verlust der intramolekularen Wasserstoffbrücken aus der *s-trans*(*Z/Z*)-Form in die *s-cis*(*Z/Z*)-Form übergeht (Schema 3) [10].

Im Folgenden wird die Koordinationschemie unterschiedlich substituierter Oxalamidine und deren Auswirkung auf Cyclisierungsreaktionen beschrieben.

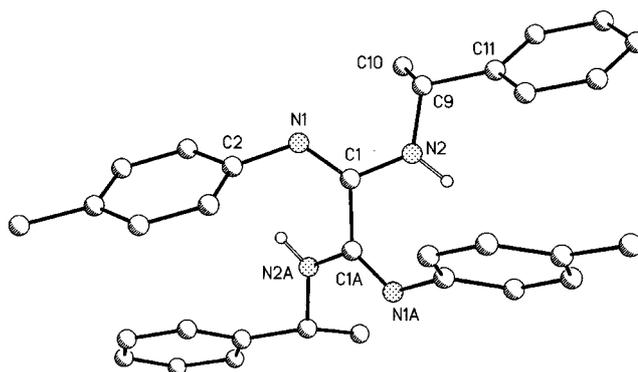
### Komplexchemie unterschiedlich substituierter Oxalamidine

Durch Aminolyse gemäß Schema 1 werden aus dem Bis(*p*-tolylimido)yl-dichlorid der Oxalsäure und zwei Äquivalenten (*R,S*)-1-Phenylethylamin bzw. 2-Phenylethylamin in Gegenwart einer Base die offenkettigen Oxalamidine Di(*p*-tolyl)-di[(*R,S*)-1-phenylethyl]-oxalamidin (**3**) bzw. Di(*p*-tolyl)-di(2-phenylethyl)-oxalamidin (**4**) erhalten. Diese Oxalamidine weisen in Tetrahydrofuran eine ausgeprägte Moleküldynamik auf, was sich in relativ großen Linienbreiten in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren manifestiert [2]. Anders gestalten sich die Verhältnisse im Festkörper: Für beide Verbindungen wurde nur eine mögliche tautomere Spezies isoliert. Wie die zugehörigen Röntgenkristallstrukturanalysen bestätigen, verläuft die Amidinsynthese erwartungsgemäß unter Erhalt der vorgegebenen Stickstoffhybridisierung (Schema 3).



**Schema 3** Aminolyse des Oxalimidoylchlorides mit 1-Phenyl- und 2-Phenylethylamin

Das benzylsubstituierte Oxalamidin **3** liegt vergleichbar dem Tetraphenylloxalamidin **1** in einer transoiden Anordnung vor [10], jedoch wird im Gegensatz dazu das *E/E*-Isomere bezüglich der C=N-Bindungen gefunden. Die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken, die im oberen Bereich der Erwartungswerte liegen ( $\text{N1-N2a}$  bzw.  $\text{N2-N1a} = 2.96 \text{ \AA}$ ), wird nur durch Torsion um die zentrale C1–C1a-Achse ( $\text{N2-C1-C1a-N2a} = 41.3^\circ$ ) möglich (Abb. 1).



**Abb. 1** Molekülstruktur von *s-trans*(*E/E*)-Di(*p*-tolyl)-di[(*R*)-1-phenylethyl]-oxalamidin (**3**)

Überraschenderweise wird für das isomere 2-phenylethylsubstituierte Oxalamidin **4** eine stark verdrillte *s-cis*(*E/E*)-Anordnung (Torsionswinkel  $\text{N3-C1-C2-N1} = 67.6^\circ$ ) im Kristall gefunden (Abb. 2). Die starke Verdrillung des Moleküls begründet sich in der sterischen Hinderung der *p*-Tolylgruppen, die aufgrund der (*E/E*)-Isomerie der C=N-Bindungen hervorgerufen wird. Als Folge dieser Molekülgeometrie werden keinerlei intra- oder intermolekulare Wasserstoffbrücken beobachtet. Spektroskopische Untersuchungen in Donorlösungsmitteln zeigten jedoch, daß die synclinale Konformation zugunsten der durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und Ladungsdelokalisierung erzielten Energiekompensation aufgegeben werden kann [2, 11]. Trotz unterschiedlicher molekularer Strukturen weisen die zentralen Bindungslängen der Oxalamidine relativ ähnliche Werte auf (Tab. 1).

Grundsätzlich wird die Moleküldynamik der freien Oxalamidine in Lösung durch eine koordinative Fixierung eingefroren. Dies wird durch einen Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Liganden und deren Komplexverbindungen deutlich: Die Spektren der Oxalamidine zeichnen sich allgemein aufgrund gekoppelter Prototropie- und Konformerengleichgewichte durch große Linienbreiten aus, welche sich durch Temperaturvariation oder den Einsatz Wasserstoffbrücken brechender Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, nur unwesentlich verringern [2]. Erwartungsgemäß findet man in den Spektren der  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Komplexe der Oxalamidine vergleichsweise geringe Linienbreiten.

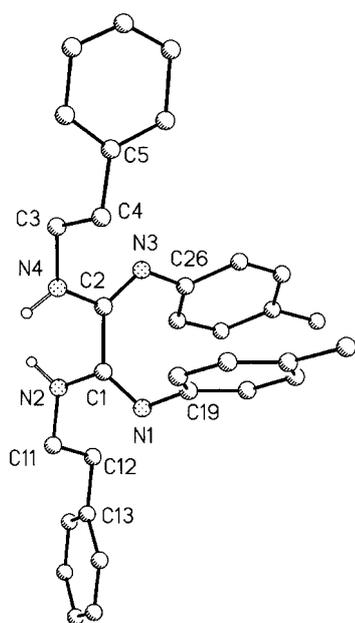
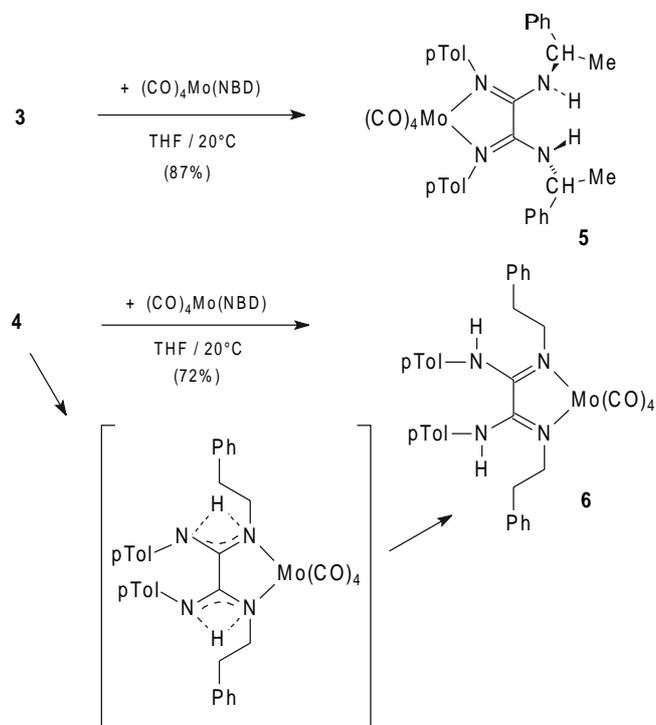


Abb. 2 Molekülstruktur von *s-cis(E/E)*-Di(*p*-tolyl)-di(2-phenylethyl)-oxalamidin (**4**)

Wegen der unterschiedlichen Strukturen unterscheidet sich jedoch die Koordinationschemie der beiden isomeren Oxalamidine **3** und **4**, die durch Komplexbildung der Neutralliganden an ein  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Fragment (Koordination der 1,4-Diazadien-Substruktur) untersucht wurde. Dabei führen unterschiedliche Synthesebedingungen, wie die Substitution zweier Moleküle Kohlenmonoxid aus Molybdänhexacarbonyl unter Rückfluß in Toluol oder die schonende Substitution von 2,5-Norbornadien aus  $(\text{CO})_4\text{Mo}(2,5\text{-Norbornadien})$  bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran stets zum selben, einheitlichen Produkt. Letztere Synthesemethode erzielt jedoch erwartungsgemäß die höheren Ausbeuten.

Durch komplexchemische Fixierung des benzylsubstituierten Oxalamidins **3** im Komplex **5** wird dieses nicht nur in Analogie zur Koordination von **1** [10] in die *cisoid*e Konformation durch Aufbrechen der beiden intramolekularen Wasserstoffbrücken und Drehung um die zentrale C–C-Achse überführt, sondern gleichzeitig geht das (*E/E*)- in das (*Z/Z*)-Isomere über (Schema 4). Wegen der geringen Energiebarriere läuft diese Isomerisierung, wie auch bei der Koordination von Schiff-Basen und Oximen beobachtet, unproblematisch ab [12]. Ganz anders stellt sich die Koordination des isomeren alkylsubstituierten Oxalamidins **4** dar. Infolge der Komplexbildung findet eine paarweise Umhybridisierung der Stickstoffatome des Oxalamidins **4** statt. Das  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Fragment ist in **6** nunmehr an die 2-Phenylethylgruppen tragenden  $\text{sp}^2$ -Stickstoffatome koordiniert. Einen ersten Hinweis auf diese strukturelle Besonderheit liefert ein Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **5** und **6**. Während im Spektrum von **5** für die NH-

Protonen erwartungsgemäß ein Dublett erscheint, welches sich aus der Kopplung mit dem Benzyl-Proton erklärt ( $^3J_{\text{HH}} = 10 \text{ Hz}$ ), findet man für das NH-Signal in **6** nur ein Singulett. Die Röntgenstrukturanalysen von **5** und **6** bestätigen die Strukturvorschläge auf Basis der NMR-Daten (Abb. 3, 4).



Schema 4 Komplexbildung der isomeren Oxalamidine **3** und **4**

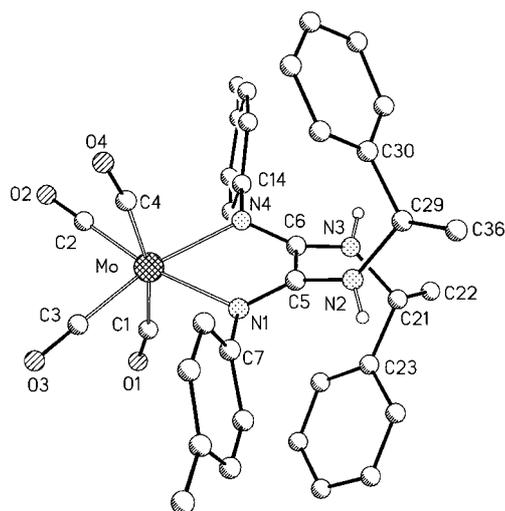
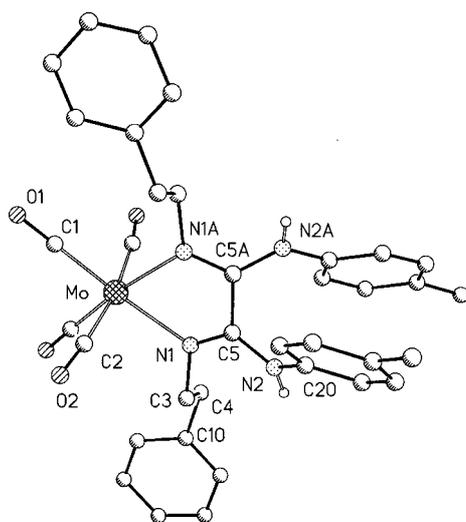


Abb. 3 Molekülstruktur von  $(\text{CO})_4\text{Mo}\{\text{di}(p\text{-tolyl})\text{-di}[(R,S)\text{-1-phenylethyl}]\text{-oxalamidin}\}$  (**5**). Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) (s. auch Tab. 1): Mo–C3 2,012(7), Mo–C4 1,947(9), C3–O1 1,143(9), C4–O2 1,156(10); C1–Mo–C4 167,0(3), C2–Mo–C3 89,0(3), N1–C5–C6 114,1(5), N2–C5–C6 119,6(5).

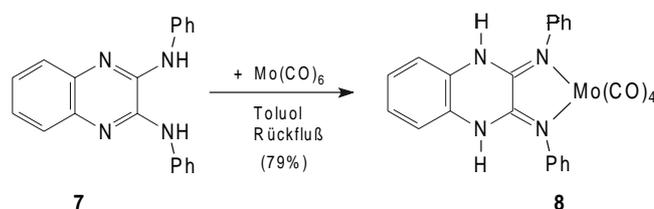


**Abb. 4** Molekülstruktur von  $(\text{CO})_4\text{Mo}[\text{di}(p\text{-tolyl})\text{-di}(2\text{-phenylethyl})\text{-oxalamidin}]$  (**6**) (die im Kristall vorhandenen THF-Moleküle sind aus Übersichtsgründen weggelassen) Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) (s. auch Tab. 1): Mo–C1 1,932(7), Mo–C2 1,998(7), C1–O1 1,170(9), C2–O2 1,161(9); C1–Mo–C1a 169,9(4), C2–Mo–C2a 1,699(4), N1–C5–C5a 114,3(4), N2–C5–C5a 1,194(5).

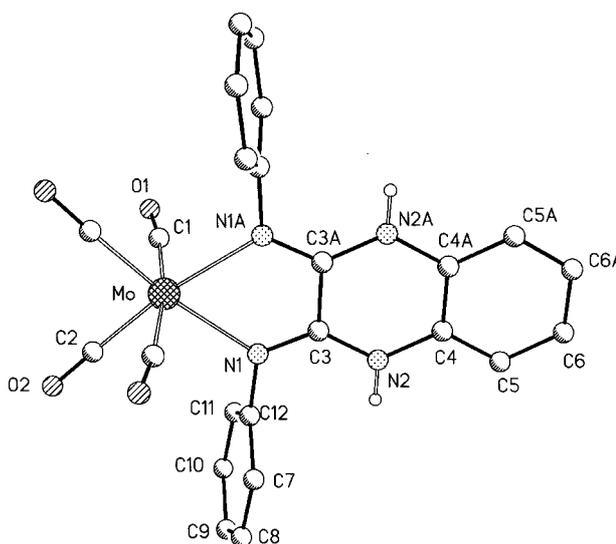
Die Molekülstruktur der Verbindung **5** ist vergleichbar mit der des Komplexes **2** (fast orthogonale Anordnung der Tolylringe zum Chelatfünfring). Allerdings ist eine erhebliche Verdrillung im koordinierten Oxalamidin (Torsionswinkel: N1–C1–C2–N3 =  $33^\circ$ ) aufgrund der sterischen Hinderung der räumlich anspruchsvollen 1-Phenylethylreste zu beobachten. Die Phenylringe der 1-Phenylethyl-Einheiten befinden sich jeweils oberhalb und unterhalb einer Ebene, die durch die Atome des Fünfrings Mo–N2–C1–C2–N3 beschrieben wird. Sie nehmen damit den größtmöglichen Abstand zueinander und zu den *p*-Tolylgruppen ein.

Anders verhält es sich im Komplex **6**: Die Phenylringe, nunmehr nicht direkt an das  $\text{sp}^2$  hybridisierte Stickstoffatom gebunden, sind nahezu planparallel oberhalb und unterhalb der Ebene des Chelatrings angeordnet. Die fast parallelen *p*-Tolylringe stehen orthogonal zu den Phenylringen und befinden sich zu diesen diametral ober- und unterhalb der Chelatrings-Ebene, jedoch versetzt, so daß kein  $\pi$ -stacking auftritt. Die Bindungsabstände der zentralen MoC2N4-Einheiten sind mit denen im analogen Tetraphenylloxalamidin-Komplex vergleichbar, wie auch die Abstände in den Molybdäncarbonyl-Fragmenten (Tab. 1, Abb. 3, 4). Der Grund für das von bisherigen Befunden abweichende Verhalten von **4** bei der Komplexbildung (Umpolung des Moleküls und koordinative Fixierung auf der Seite der Alkylgruppen) ist in der *s-cis(E/E)*-Konfiguration zu suchen: Die synperiplanare Konformation verhindert die Ausbildung der energetisch favorisierten 1,4-Was-

serstoffbrücke [13], und die Stellung der *p*-Tolylgruppen eine Wechselwirkung der nucleophilen  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Stickstoffatome mit dem  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Rumpf. Primär sollte deshalb das Molybdän über die freien, weniger nucleophilen Elektronenpaare der  $\text{sp}^3$ -Stickstoffatome koordinieren, wie dies z.B. vom Komplex  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{tetramethylethylendiamin})$  bekannt ist [14]. Diese ausschließlich auf  $\sigma$ -Donorität beruhende Koordination bewirkt einerseits eine Verringerung der Basizität der  $\text{sp}^3$ -Stickstoffatome und bringt andererseits die NH-Protonen in eine für eine heteroallylische Protonenwanderung sterisch günstige Position. Wegen der größeren Basizität der Tolygruppen-tragenden Iminostickstoffe N1 und N3 im Liganden **4** stabilisiert sich das System durch 1,3-Protonenwanderung und Umhybridisierung, welche ihrerseits die Anbindung des  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Fragmentes über eine *s*-Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Wechselwirkung energetisch begünstigt [10].



**Schema 5** Koordination des 2,3-Bis(phenylamino)chinoxalins (**7**)



**Abb. 5** Molekülstruktur von  $(\text{CO})_4\text{Mo}[2,3\text{-bis}(\text{phenylimino})\text{-}1,4\text{-dihydrochinoxalin}]$  (**8**) (die im Kristall vorhandenen THF-Moleküle sind aus Übersichtsgründen weggelassen) Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) (s. auch Tab. 1): Mo–C1 2,004(7), Mo–C2 1,939(5), C1–O1 1,390(2), C2–O2 1,390(2); C1–Mo–C1a 171,4(4), C2–Mo–C2a 90,0(3), N1–C3–C3a 115,6(2), N2–C3–C3a 117,6(2).

Diese zweite Möglichkeit der koordinativen Anbindung von Oxalamidinen als 1,4-Diaza-1,3-diene unter Protonentransfer stellt keinen Sonderfall dar, sondern wird zur bestimmenden Reaktion bei der Komplexbildung von NH-aciden cyclischen Amidinen. So führt zum Beispiel sowohl die Umsetzung von *o*-Phenylendiamin mit Bis(phenylimido)l-dichlorid der Oxalsäure (Schema 1, Typ 11) als auch die Aminolyse des 2,3-Dichlorchinoxalins mit Anilin zum gleichen heteroaromatischen Produkt, dem 2,3-Bis(phenylamino)chinoxalin (**7**) [15]. Der heteroaromatische Zustand des Ringsystems ist mit seiner Resonanzstabilisierung energetisch im Vergleich zu einer möglichen Konjugation infolge transoider Doppelbindungen begünstigt. Durch Koordination an ein  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Fragment wird in **7** ein doppelter heteroallylischer Protonentransfer initiiert, so daß ein exocyclisch-cisoides 1,4-Diazadien-System im koordinierten Liganden des Komplexes **8** entsteht, was durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte (Abb. 5). Die Komplexbildung des Neutralliganden **7** erfolgte ausschließlich durch Umsetzung mit Molybdänhexacarbonyl in siedendem Toluol, anscheinend ist ein höherer Energieeintrag notwendig, um die Aromatizität zugunsten des protropen Liganden in **8** aufzuheben (Schema 5).

### Cyclisierungsreaktionen an substituierten Oxalamidinen

Bei der Cyclisierung von acylischen Tetraaryloxalamidinen bilden sich gemäß Schema 2 mit Phosgen bzw. seinen Heteroderivaten Imidazolidin-2-one (Typ III), mit

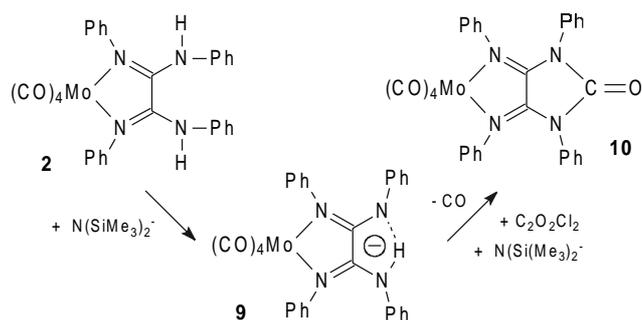
Oxalylchlorid hingegen Piperazinderivate vom Typ IV. Wir konnten zeigen, daß auch mit am  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Fragment koordinierten Tetraphenylloxalamidin **2** Cyclisierungsreaktionen ablaufen (Schema 6) [16]. Als Intermediat entsteht dabei der ionische Komplex **9**, der nunmehr sowohl durch die elektronischen als auch die sterischen Verhältnisse einen elektrophilen Angriff der Säurechloride von der zur Koordination entgegengesetzten Seite des Oxalamidins erlaubt.

Infolge der koordinativen Fixierung am  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Rumpf wird weiterhin eine Regioselektivität der Ringbildung gefunden: Bei einem Bindungswinkel N–Mo–N von ca.  $72^\circ$  wird offenbar ein Energieminimum der Komplexbildung für 1,4-Diazadien-Komplexe erreicht [16, 17], so daß dieser Winkel auch in den über eine Diazadien-Einheit koordinierten Oxalamidin-Komplexen beibehalten wird (Tab. 1). Die Folge dieser relativ starren Koordination ("Biß") ist die regioselektive Bildung von Fünfringen mit Oxalylchlorid an koordinierten Oxalamidinen, die mit einem synchronen Angriff eines Kohlenstoffatoms an beiden nucleophilen Stickstoffatomen (cyclischer Übergangszustand) und anschließende Decarbonylierung einhergeht. Trotz dieser starren Koordination werden auch Liganden mit sterisch anspruchsvollen Gruppen koordiniert (**3**, **5**), da selbst eine starke Verdrillung um die zentrale C–C-Bindung im Liganden (Tab. 1, Torsionswinkel) zu stabilen Komplexen führt und gemeinsam mit der beobachteten Ionenbildung ausreichend Flexibilität für Cyclisierungsreaktionen gegeben ist.

Schwierig gestalten sich die Verhältnisse der Cyclisierungsreaktionen mit unterschiedlich substituierten

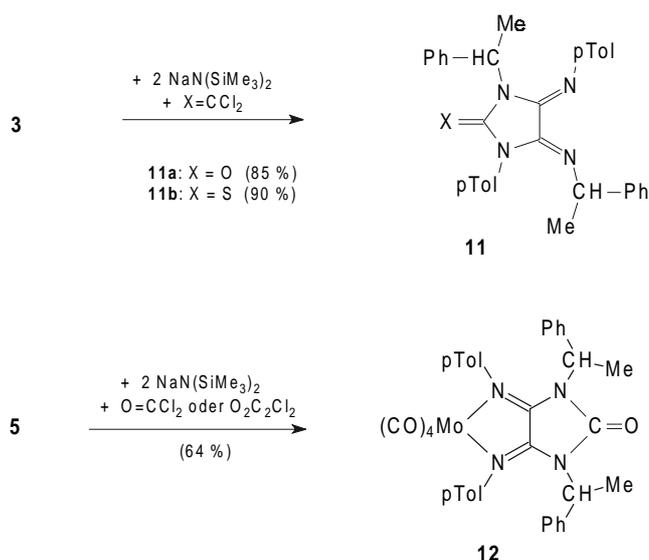
**Tab. 1** Zentrale Abstände und Winkel in Oxalamidinen und deren  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Komplexverbindungen

Verbindung	C=N (Å)	C–N (Å)	N–C <sub>arom.</sub> (Å)	N–C (Å)	Zentrale C–C (Å)	Mo–N (Å)	Torsions- winkel (°) N–C–C–N	N–Mo–N (°)	Lit.
Tetraphenylloxalamidin ( <b>1</b> )	1,283(1)	1,413(1)	1,413(1)	1,413(1)	1,518(1)	–	0	–	[10]
$(\text{CO})_4\text{Mo}$ (tetraphenyl- oxalamidin) ( <b>2</b> )	1,292(3)	1,359(3)	1,448(4)	1,422(3)	1,511(4)	2,260(2)	14,2(2)	71,5(1)	[10]
Di( <i>p</i> -tolyl)-di[( <i>R</i> )-1-phenyl- ethyl]-oxalamidin ( <b>3</b> )	1,276(2)	1,357(2)	1,411(2)	1,466(2)	1,532(2)	–	41,3(2)	–	
$(\text{CO})_4\text{Mo}$ {di( <i>p</i> -tolyl)- di[( <i>R,S</i> )-1-phenylethyl]- oxalamidin} ( <b>5</b> )	1,286(8)	1,355(7)	1,439(8)	1,489(8)	1,513(7)	2,266(5) 2,278(6)	33,0(9)	71,6	
Di( <i>p</i> -tolyl)-di(2-phenyl- ethyl)-oxalamidin ( <b>4</b> )	1,283(3)	1,348(4)	1,405(4)	1,448(4)	1,521(4)	–	67,6(1)	–	
$(\text{CO})_4\text{Mo}$ {di( <i>p</i> -tolyl)- di(2-phenylethyl)-oxal- amidin} ( <b>6</b> )	1,300(8)	1,363(8)	1,417(9)	1,482(9)	1,496(9)	2,253(6)	22,8(8)	71,6(3)	
$(\text{CO})_4\text{Mo}$ [2,3-bis(phenyl- imino)-1,4-dihydro- chinoxalin- $N^2,N^3$ ] ( <b>8</b> )	1,288(5)	1,355(5)	1,416(4)	1,391(5)	1,478(7)	2,242(3)	3,3(5)	70,6(2)	
$(\text{CO})_4\text{Mo}$ {tetra- <i>p</i> -tolyl-oxal- amidinat}Na(THF) <sub>4</sub> ( <b>9</b> )	1,30(1) 1,31(1)	1,33(1) 1,35(1)	1,43(1) 1,42(1)	1,41(1) 1,42(1)	1,52(1)	2,264(8) 2,274(8)	4,7(9)	72,0(2)	[16]
$(\text{CO})_4\text{Mo}$ [1,3-diphenyl-4,5- bis(phenylimino)-2- imidazolidinon- $N^4,N^5$ ] ( <b>10</b> )	1,27(1) 1,28(1)	1,37(1) 1,38(1)	1,43(1) 1,44(1)	1,46(1) 1,45(1)	1,48(1)	2,247(7) 2,286(7)	12,2(8)	72,7(2)	[16]



**Scheme 6** Cyclisierung am koordinierten Tetraphenylloxalamidin

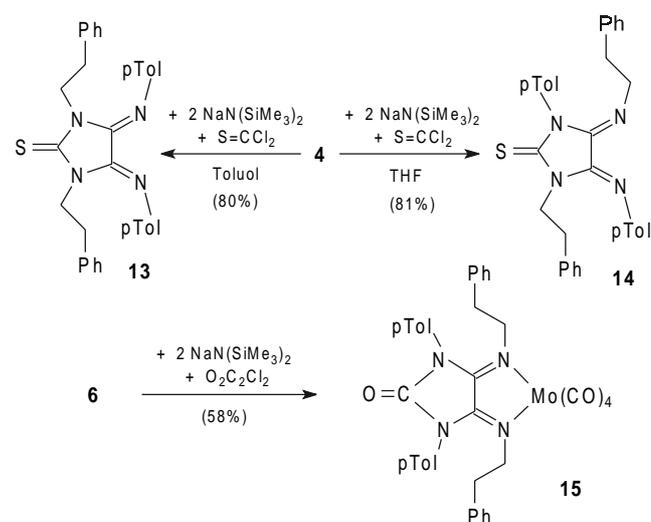
(aromatisch-aliphatisch) Oxalamidinen **3** und **4** dennoch, da die Bildung dreier Regioisomere prinzipiell möglich ist. Obgleich eine Cyclisierung in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase beobachtet wird, verlaufen die Reaktionen unter Verwendung von  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{Me}_3)_2]$ , wie bereits bei Cyclisierungen am Komplex **2** festgestellt [16], mit wesentlich besseren Ausbeuten. Überraschenderweise kommt hinzu, daß die Cyclisierungen der unterschiedlich substituierten Oxalamidine mit dieser Base ohne Bildung größerer Mengen an Nebenprodukten regioselektiv verlaufen. Zwar werden alle Regioisomere gebildet, jedoch stets eines in mindestens 80% Überschuß. Setzt man demgemäß das 1-Phenylethyl-substituierte Oxalamidin **3** mit Phosgen oder Thiophosgen unter Verwendung von  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{Me}_3)_2]$  gemäß Schema 7 um, erhält man das unsymmetrisch substituierten 2-Imidazolidinon **11a** bzw. Imidazolidin-2-thion **11b** in sehr guten Ausbeuten. Offenbar wird auch im Natriumsalz die *trans*-Stellung des Oxalamidins **3** beibehalten. Diese Regioselektivität ist weder durch den Wechsel des Lösungsmittels vom polaren THF zum unpolaren Tolu-



**Scheme 7** Cyclisierungsreaktionen am freien und koordinierten Oxalamidin **3**

ol, noch durch Temperaturvariationen zwischen  $-20$  bis  $50$  °C gravierend zu beeinflussen. Eine Veränderung der Chemo-selektivität gelingt durch koordinative Anbindung und anschließende Cyclisierung am Komplex gemäß Schema 6. Ausgehend vom Komplex **5**, worin der  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Rumpf als eine Schutzgruppe fungiert und die Iminstickstoffe blockiert, kann das koordinierte Oxalamidin regioselektiv zum symmetrisch substituierten, komplexgebundenen 2-Imidazolidinon **12** umgesetzt werden. Dabei führt wiederum sowohl der Einsatz von Phosgen, als auch der von Oxalylchlorid unter Decarbonylierung zum gleichen Produkt (Schema 7).

Für das *cis*oide, 2-phenylethyl-substituierte Oxalamidin **4** kann eine strukturbedingte Solvato-selektivität der Cyclisierung mit Thiophosgen nachgewiesen werden. In unpolaren Lösungsmitteln ist die *cis*oide Konformation, vergleichbar der im Kristall (Abb. 2), stabil, und diese wird scheinbar auch nicht durch Deprotonierung verändert. Als Ergebnis der Cyclisierung entsteht regioselektiv das kinetisch kontrollierte, symmetrisch substituierte, 2-Imidazolidinthion **13**. Der elektrophile Angriff ist wegen der *s-cis*(*E/E*)Konfiguration in **4** von der Seite der 2-phenylethylsubstituierten Stickstoffatome her favorisiert, eine vergleichbare Argumentation wurde zur selektiven Bildung des Komplexes **6** herangezogen. Wird hingegen in polaren Donorlösungsmitteln wie THF gearbeitet, erfolgt die selektive Bildung des thermodynamisch stabileren, unsymmetrisch substituierten, isomeren 2-Imidazolidinthions **14**. Offenbar kann eine Stabilisierung geladener Zwischenstufen mit geringen Inversionsbarrieren formal zu einer *trans*oiden Anordnung des Oxalamidins **4** führen, aus der heraus das 2-Imidazolidinthion **14** gebildet wird. Die Cyclisierung mit Oxalylchlorid am Komplex **6**,



**Scheme 8** Cyclisierungsreaktionen am freien und koordinierten Oxalamidin **4**

worin das Molekül **4** komplexchemisch umgepolt wurde, ergibt das komplexgebundene, zum Schwefelpendant **13** komplementäre, symmetrische Produkt **15** (Schema 8). Durch die beobachtete Solvato-selektivität der Cyclisierungsreaktionen und die Umpolung des Oxalamidins **4** durch Komplexbildung in **6** und anschließende Cyclisierung gelang es, alle drei möglichen Regioisomere **13**, **14**, **15** selektiv zu erzeugen.

Die Ablösung der koordinierten Imidazolidinone führt je nach Stärke der eingesetzten Säure zu den freien Heterocyclen, den partiell hydrolysierten Heterocyclen bzw. den Parabansäurederivaten. Letztere werden auch bei der sauren Hydrolyse der freien Imidazolidinone bzw. -thione erhalten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Die Synthese der  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Komplexe wurden in gereinigten und getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt; die Oxalamidine **3**, **4** [2], das 2,3-Bis(phenylamino)-chinoxalin (**7**) [15] und  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{NBD})$  (NBD = 2,5-Norbornadien) [18] wurden nach Literaturangaben erhalten. – IR: FTIR-Spektrometer Perkin-Elmer System 2000. – NMR: Bruker AC 200F (1H: 200 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50.288 MHz); die chemische Verschiebung ( $\delta$ -Skala) bezieht sich auf Lösungsmittelsignale. – MS: Quadrupol-Massenspektrometer Finnigan Mat S50 710. – Elementaranalysen: CHN-Automat Leco CHNS-932.

#### Tetracarbonyl- $\{N,N''\text{-di}(p\text{-tolyl})\text{-}N',N'''\text{-di}[(R,S)\text{-}1\text{-phenylethyl}]\text{-oxalamidin}\}$ molybdän (**5**)

2,37 g (5 mmol) Oxalamidin **3** werden in 20 ml THF gelöst, mit einer Lösung von 1,5 g (5 mmol)  $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{NBD})$  in 15 ml THF versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren über Kieselgur wird mit dem gleichen Volumen *n*-Hexan vorsichtig überschichtet. Nach einwöchigen Stehen fällt der  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Komplexe **5** in Form orangefarbener Kristalle an. Ausbeute nach Filtration, Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen im Vakuum 3,0 g (87%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): ( $\delta$ /ppm = 1,31, 1,34 (2d, 2H, 2  $\text{CH}_3$ ); 2,40 (s, 6H, 2*p*- $\text{CH}_3$ ); 4,62, 4,77 (2q, 2 H, 2CH); 5,05, 5,10 (2d, 2H, 2NH); 6,72–6,76 (2d, 4H, arom.), 7,03–7,36 (m, 14H, arom.). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): ( $\delta$ /ppm = 223,4, 204,1 (C=O); 155,8 (C=N); 145,4, 143,1, 136,2, 130,5, 129,6, 128,6, 126,1, 122,2 (arom.); 55,5 (CH); 22,9 (*p*- $\text{CH}_3$ ); 21,1 ( $\text{CH}_3$ ). – IR(Nujol):  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3334 (NH); 2008, 1888, 1867, 1814 (Carbonyl); 1627 (C=N).

$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{MoN}_4\text{O}_4$  Ber.: C 63,33 H 5,02 N 8,21 (682,7) Gef.: C 63,60 H 5,19 N 8,10.

#### Tetracarbonyl- $\{N,N''\text{-di}(p\text{-tolyl})\text{-}N',N'''\text{-di}(2\text{-phenylethyl})\text{-oxalamidin}\}$ molybdän (**6**)

Die Synthese erfolgte analog zu Komplex **5** unter Verwendung 2,37 g (5 mmol) Oxalamidin **4** mit 74% Ausbeute 3,0 g

(72%) als Bis(tetrahydrofuranat). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): ( $\delta$ /ppm = 2,24 (s, 6H, 2*p*- $\text{CH}_3$ ); 3,21 (t, 4H, 2 $\text{CH}_2$ ); 4,01 (t, 4H, 2 $\text{CH}_2$ ); 5,23 (s, 2H, 2NH); 5,91, 5,95 (2d, 4H, arom.); 6,83, 6,87 (2d, 4H, arom.); 7,20–7,35 (m, 10H, arom.). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): ( $\delta$ /ppm = 223,3, 204,7 (C=O); 153,0 (C=N); 140,0, 136,8, 133,9, 130,0, 129,5, 129,4, 127,4, 119,5 (arom.); 59,5 ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}$ ); 37,2 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 20,8 (*p*- $\text{CH}_3$ ). – IR(Nujol):  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3401 (NH); 2001, 1882, 1855, 1827 (Carbonyl); 1659 (C=N).

$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{MoN}_4\text{O}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$  Ber.: C 63,92 H 6,05 N 6,76 (826,5) Gef.: C 63,79 H 5,91 N 6,74.

#### Tetracarbonyl- $\{2,3\text{-bis}(\text{phenylimino})\text{-}1,4\text{-dihydrochinoxalin-}N^2,N^3\}$ molybdän (**8**)

Zu einer Lösung von 1,56 g (5 mmol) 2,3-Bis(phenylamino)-chinoxalin (**7**) in 40 ml Toluol werden 1,32 g (5 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  gegeben und so lange unter Rückfluß gekocht, bis kein Kohlenmonoxid mehr entweicht (ca. 4 Stunden). Anschließend wird heiß über Kieselgur filtriert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur scheidet sich ein roter, feinkristalliner Niederschlag ab. Ausbeute nach Filtration, Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen im Vakuum 2,6 g (79%) **8** als Bis(tetrahydrofuranat). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ ): ( $\delta$ /ppm = 6,82–6,96 (m, 4H, arom.); 7,17–7,23 (m, 6H, arom.); 7,40–7,48 (m, 4H, arom.); 9,56 (s, 2H, 2 NH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$ ): ( $\delta$ /ppm = 222,5, 206,7 (C=O); 149,0 (C=N); 146,7, 130,5, 126,2, 123,9, 123,5, 115,4 (arom.). – IR (Nujol):  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 3335 (N–H); 2003, 1991, 1864, 1821 (Carbonyl); 1625 (C=N).

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{MoN}_4\text{O}_4 \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$  Ber.: C 57,80 H 4,82 N 8,43 (664,4) Gef.: C 57,54 H 4,61 N 8,69.

#### 1- $[(R)\text{-}1\text{-Phenylethyl}]\text{-}4\text{-}[(R)\text{-}1\text{-phenylethylimino}]\text{-}3\text{-}(p\text{-tolyl})\text{-}5\text{-}(p\text{-tolylimino})\text{-imidazolidin-}2\text{-on}$ (**11a**)

474 mg (1 mmol) des Oxalamidins **3** werden in 20 ml THF gelöst und mit 2 ml einer 1M-Lösung von  $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  in THF bei  $-20^\circ\text{C}$  versetzt. Nach fünfminütigen Rühren wird eine Lösung von 99 mg (1 mmol) Phosgen in 10 ml THF während 30 Minuten zugetropft. Nach weiteren 30 Minuten Rühren wird THF bei Raumtemperatur unter verminderten Druck abdestilliert. Umkristallisation aus *tert*-Butyl-methylether/*n*-Hexan liefert 425 mg (85%) **11a** als farblose Kristalle. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): ( $\delta$ /ppm = 1,28, 1,50 (2d, 6 H, 2 $\text{CH}_3$ ); 2,38, 2,42 (2s, 6H, 2*p*- $\text{CH}_3$ ); 4,53, 6,53 (2q, 2H, 2CH); 6,82, 6,88 (2d, 4H, arom.); 7,14–7,34 (m, 14H, arom.). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): ( $\delta$ /ppm = 154,6 (C=O); 147,1, 144,8 (C=N); 140,9, 139,3, 137,2, 135,1, 132,5, 130,1, 129,2, 128,2, 127,1, 126,7, 126,4, 126,2, 121,2 (arom.); 56,3, 56,0 (CH); 25,6, 25,4 (*p*- $\text{CH}_3$ ), 21,3, 21,2 ( $\text{CH}_3$ ). – MS:  $m/e$  (%) = 500[ $\text{M}^+$ ] (2); 397 (10); 293 (75); 159 (40); 132 (100); 91 (50); 77 (20). – IR(Nujol):  $\nu/\text{cm}^{-1}$  = 1739 (C=O); 1674, 1645 (C=N).

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}$  Ber.: C 79,20 H 6,40 N 11,20 (500,6) Gef.: C 79,13 H 6,40 N 11,12.

#### 1- $[(R)\text{-}1\text{-Phenylethyl}]\text{-}4\text{-}[(R)\text{-}1\text{-phenylethylimino}]\text{-}3\text{-}(p\text{-tolyl})\text{-}5\text{-}(p\text{-tolylimino})\text{-imidazolidin-}2\text{-thion}$ (**11b**)

Nach gleicher Vorschrift unter Verwendung von 115 mg (1 mmol) Thiophosgen wurden 465 mg (90%) **11b** erhalten. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): ( $\delta$ /ppm = 1,29, 1,48 (2d, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ); 2,40,

2,43 (2s, 6H, 2*p*-CH<sub>3</sub>); 4,41, 6,50 (2q, 2H, CH); 6,88, 6,91 (2d, 3H, arom.), 7,17–7,34 (m, 15H, arom.). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 182,4 (C=S); 146,7, 144,7 (C=N); 142,5, 139,7, 138,3, 134,9, 134,5, 132,6, 130,2, 130,2, 129,4, 129,2, 128,7, 128,2, 128,1, 126,8, 126,3, 126,1 (arom.); 56,4, 55,5 (CH); 25,7, 25,2 (*p*-CH<sub>3</sub>), 21,3, 21,2 (CH<sub>3</sub>). – MS: *m/e* (%) = 518 [M<sup>++2</sup>] (5); 516 [M<sup>+</sup>] (13); 411 (20); 308 (33); 262 (82); 145 (25); 133 (50); 105 (100). – IR(Nujol): ν/cm<sup>-1</sup> = 1 666, 1 650 (C=N), 1 270 (C=S).

C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>S Ber.: C 76,75 H 6,20 N 10,85 S 6,20  
(516,7) Gef.: C 76,85 H 6,16 N 10,72 S 6,21.

*Tetracarbonyl*[1,3-*di*[(*R,S*)-1-phenylethyl]-4,5-bis(*p*-tolylimino)-imidazolidin-2-on-*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>5</sup>]*molybdän* (**12**)

Zu einer Lösung von 1.36 g (2 mmol) des Komplexes **5** in 30 ml THF werden bei Raumtemperatur langsam 2 ml einer 1M-Lösung von NaN[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> in THF getropft. Ein Farbwechsel von Rot nach Orange gelb zeigt die Bildung des Mononatriumsalzes von **5** an. Nach fünfzehnminütigem Rühren tropft man 2 ml einer 1M-Lösung von Phosgen in THF oder Oxalylchlorid in THF sowie anschließend nochmals 2 ml der 1M-Lösung von NaN[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> in THF bei 0 °C langsam zu und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach weiterem einstündigen Rühren wird über Kieselgur filtriert und mit 30 ml *n*-Hexan überschichtet. Nach einwöchigem Stehen fällt der (CO)<sub>4</sub>Mo-Komplex **12** in Form orangefarbener Kristalle an. Ausbeute nach Filtration, Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen im Vakuum 902 mg (64%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O): δ/ppm = 1,13 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>); 2,37 (s, 6H, 2*p*-CH<sub>3</sub>); 3,10 (q, 2H, 2CH); 6,50–7,40 (m, 18H, arom.). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O): δ/ppm = 223,6, 204,5 (C≡O); 158,4 (C=O), 149,7 (C=N), 145,8, 143,9, 137,2, 130,8, 130,0, 128,6, 126,7, 122,8 (arom.); 56,4 (CH); 23,0 (*p*-CH<sub>3</sub>); 22,0 (CH<sub>3</sub>). – IR(Nujol): ν/cm<sup>-1</sup> = 2 010, 1 987, 1 894, 1 823, (Carbonyl-Gruppen); 1 755 (C=O); 1 657 (C=N).  
C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>5</sub> Ber.: C 56,27 H 4,58 N 7,96  
(704,3) Gef.: C 56,04 H 4,69 N 7,91.

*1,3-Di*(2-phenylethyl)-4,5-bis(*p*-tolylimino)-imidazolidin-2-thion (**13**)

Die Darstellung erfolgt analog zu **11a**: Unter Verwendung von 474 mg (1 mmol) Oxalamidin **4** und 115 mg (1 mmol) Thiophosgen in Toluol wurden nach Chromatographie (Kieselgel, *tert*-Butyl-methylether) 413 mg (80%) **13** in Form eines gelbes Öls erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 2,21 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,94 [s(breit), 4H, 2 CH<sub>2</sub>]; 4,24 [s(breit), 4H, 2CH<sub>2</sub>-N]; 6,34, 6,78 [s(breit), 8H, arom.]; 7,19–7,24 (m, 10H, arom.). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 179,8 (C=S); 143,4 (C=N); 133,8, 129,0, 128,8, 128,4, 126,5, 120,0 (arom.); 44,5, 33,5, 31,9, 29,7 (CH<sub>2</sub>); 20,8 (*p*-CH<sub>3</sub>). – MS: *m/e* (%) = 516 [M<sup>+</sup>] (32); 321 (55); 175 (25); 145 (65); 105 (70); 91 (100). – IR(Nujol): ν/cm<sup>-1</sup> = 1 651 (C=N), 1 273 (C=S).  
C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>S ber.: C 76,75 H 6,20 N 10,85 S 6,20  
(516,7) gef.: C 76,91 H 6,19 N 10,80 S 5,98

*1*-(2-Phenylethyl)-4-(2-phenylethylimino)-3-(*p*-tolyl)-5-(*p*-tolylimino)-imidazolidin-2-thion (**14**)

Die Darstellung erfolgt analog zu **11a**: Unter Verwendung von 474 mg (1 mmol) Oxalamidin **4** und 115 mg (1 mmol) Thiophosgen in THF wurden nach Chromatographie (Kie-

selgel, *tert*-Butyl-methylether) 419 mg (81%) **14** in Form eines gelbes Öls erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 2,32, 2,38 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,42 [s(breit), 1H, CH<sub>2</sub>], 2,63 [t(breit), 1H, CH<sub>2</sub>], 2,87 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,93 [t(breit), 1H, CH<sub>2</sub>], 3,95 [t(breit), 1H, CH<sub>2</sub>], 4,42 (t, 2H, CH<sub>2</sub>); 6,61 [s(breit), 1H, arom.]; 6,72, 6,76, 6,82 (3d, 3H, arom.), 7,07–7,30 (m, 14H arom.). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 181,8 (C=S); 144,2, 143,4 (C=N); 140,4, 139,6, 138,9, 137,3, 135,4, 133,7, 132,4, 129,7, 129,4, 129,2, 128,7, 128,3, 128,0, 126,5, 120,0, 11 9,4, (arom.), 51,1, 50,4, 46,0, 44,2, 37,2, 37,0, 33,0 (CH<sub>2</sub>); 21,3, 20,8 (*p*-CH<sub>3</sub>). – MS: *m/e* (%) = 516 [M<sup>+</sup>] (4); 425 (8); 321 (30); 307 (25); 175 (25); 145 (45); 105 (100); 91 (80); 77 (25). – IR(Nujol): ν/cm<sup>-1</sup> = 1 663, 1 648 (C=N), 1 268 (C=S).  
C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>S Ber.: C 76,75 H 6,20 N 10,85 S 6,20  
(516,7) Gef.: C 76,81 H 6,21 N 10,67 S 6,25.

*Tetracarbonyl*[1,3-*di*(*p*-tolyl)-4,5-bis(2-phenylethylimino)-imidazolidin-2-on-*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>5</sup>]*molybdän* (**15**)

Die Darstellung erfolgte analog zu Komplex **12** unter Verwendung 1,65 g (2 mmol) des Komplexes **6** mit 817 mg (58%) Ausbeute an **15**. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O): δ/ppm = 2,28 (s, 6H, 2*p*-CH<sub>3</sub>); 3,21 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 4,20 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 6,02–7,40 (m, 18H, arom.). – <sup>13</sup>C-NMR(C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O): δ/ppm = 222,8, 204,5 (C≡O); 155,5 (C=O); 149,7 (C=N); 141,7, 138,8, 132,0, 131,3, 130,1, 129,3, 128,8, 127,2 (arom.); 56,8, 37,8 (CH<sub>2</sub>), 21,1 (*p*-CH<sub>3</sub>). – IR(Nujol): ν/cm<sup>-1</sup> = 2 006, 1 886, 1 870, 1 828 (Carbonyl); 1 775 (C=O); 1 656 (C=N).  
C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>MoN<sub>4</sub>O Ber.: C 56,27 H 4,58 N 7,96  
(704,3) Gef.: C 56,18 H 4,49 N 8,01.

Die Kristallstrukturbestimmungen erfolgten auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator) mittels Least-Squares-Verfeinerung der 2Θ-Werte von 25 ausgewählten Reflexen. Reflexintensitäten wurden in ω-2Θ Abtastung gemessen. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt [19], eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS [20]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenz-Fouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen Fo<sup>2</sup> verfeinert [21]. Die Wasserstoffatome wurden in der Verbindung **3** aus der Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der anderen Verbindungen wurden in geometrisch idealisierten Positionen berechnet und in die Verfeinerung mit dem 1,2- bzw. 1,5-fachen isotropen Temperaturfaktor des entsprechenden Nichtwasserstoffatoms, an dem das H-Atom gebunden ist, einbezogen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Das Programm XP [22] wurde für die Darstellung der Strukturen verwendet. – *Kristalldaten für 3* [23]: C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>, Mr = 474.63 g/mol, farblose Quader, Kristallgröße 0,56 × 0,40 × 0,40 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe C2, a = 18,969(3), b = 5,874(1), c = 14,983(2) Å, β = 129,72(1)°, V = 1284,1(3) Å<sup>3</sup>, T = 20 °C, Z = 2, ρ<sub>calcd.</sub> = 1.228 gcm<sup>-3</sup>, μ (Mo-K<sub>α</sub>) = 0,73 cm<sup>-1</sup>, F(000) = 508, insgesamt 4 783 Reflexe bis h(-28/28), k(-8/8), l(-22/14) im Bereich von 1,77° ≤ Θ ≤ 33,36° gemessen, Vollständigkeit Θ<sub>max</sub> = 92,8%, davon 4 335 symmetrieunabhängige Reflexe, R<sub>int</sub> 0.025, 3 391 Reflexe mit

$F_o > 4\sigma(F_o)$ , 231 Parameter, 1 Restraints,  $R^1_{\text{obs}} = 0,044$ ,  $wR^2_{\text{obs}} = 0,117$ ,  $R^1_{\text{all}} = 0,066$ ,  $wR^2_{\text{all}} = 0,129$ , GOOF = 1,019, Flack-parameter 3(2), Differenzelektronendichte Max und Min: 0,204/–0,267 e Å<sup>-3</sup>.

**Kristalldaten für 4** [23]: C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>, Mr = 474,63 g/mol, farblose Quader, Kristallgröße 0,45 × 0,43 × 0,41 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, a = 15,248(3), b = 10,699(2), c = 17,870(4) Å, β = 104,93(3)°, V = 2817(1) Å<sup>3</sup>, T = 20 °C, Z = 4, ρ<sub>calcd.</sub> = 1,119 gcm<sup>-3</sup>, μ (Mo-K<sub>α</sub>) = 0,66 cm<sup>-1</sup>, F(000) = 1016, insgesamt 6599 Reflexe bis h(–19/19), k(0/13), l(0/23) im Bereich von 1,57° ≤ Θ ≤ 27,42° gemessen, Vollständigkeit Θ<sub>max</sub> = 99,9%, davon 6399 symmetrieunabhängige Reflexe, R<sub>int</sub> = 0,035, 3364 Reflexe mit F<sub>o</sub> > 4σ(F<sub>o</sub>), 305 Parameter, R<sup>1</sup><sub>obs</sub> = 0,091, wR<sup>2</sup><sub>obs</sub> = 0,276, R<sup>1</sup><sub>all</sub> = 0,159, wR<sup>2</sup><sub>all</sub> = 0,326, GOOF 1,071, Differenzelektronendichte Max und Min: 0,909/–0,476 e Å<sup>-3</sup>.

**Kristalldaten für 5** [23]: C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, Mr = 682,61 g/mol, farblose Quader, Kristallgröße 0,40 × 0,38 × 0,30 mm<sup>3</sup>, trigonal, Raumgruppe P3(2), a = 10,208(1), b = 10,208(1), c = 29,061(3) Å, V = 2622,5(5) Å<sup>3</sup>, T = 20 °C, Z = 3, ρ<sub>calcd.</sub> = 1,297 gcm<sup>-3</sup>, μ (Mo-K<sub>α</sub>) = 4,17 cm<sup>-1</sup>, F(000) = 1056, insgesamt 4661 Reflexe bis h(0/1), k(0/1), l(–37/37) im Bereich von 1,40° ≤ Θ ≤ 27,37° gemessen, Vollständigkeit Θ<sub>max</sub> = 99,8%, davon 4613 symmetrieunabhängige Reflexe, 3718 Reflexe mit F<sub>o</sub> > 4σ(F<sub>o</sub>), 407 Parameter, 1 Restraints, R<sup>1</sup><sub>obs</sub> = 0,038, wR<sup>2</sup><sub>obs</sub> = 0,084, R<sup>1</sup><sub>all</sub> = 0,0623, wR<sup>2</sup><sub>all</sub> = 0,0926, GOOF = 1,078, Flack-parameter –0,02(5), Differenzelektronendichte Max und Min: 0,385/–0,294 Å<sup>-3</sup>.

**Kristalldaten für 6** [23]: C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, Mr = 826,8 g/mol, orange Plättchen, Kristallgröße 0,50 × 0,40 × 0,20 mm<sup>3</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe Pbcn, a = 18,030(8), b 11,460(6), c = 20,524(15) Å, V = 4241(3) Å<sup>3</sup>, T = 20 °C, Z = 4, ρ<sub>calcd.</sub> = 1,309 gcm<sup>-3</sup>, μ (Mo-K<sub>α</sub>) = 3,63 cm<sup>-1</sup>, F(000) = 1728, insgesamt 7993 Reflexe bis h(–9/23), k(–14/7), l(–26/26) im Bereich von 1,50° ≤ Θ ≤ 27,00° gemessen, Vollständigkeit Θ<sub>max</sub> = 99,8%, davon 4608 symmetrieunabhängige Reflexe, R<sub>int</sub> = 0,035, 1621 Reflexe mit F<sub>o</sub> > 4σ(F<sub>o</sub>), 249 Parameter, R<sup>1</sup><sub>obs</sub> = 0,043, wR<sup>2</sup><sub>obs</sub> = 0,034, R<sup>1</sup><sub>all</sub> = 0,132, wR<sup>2</sup><sub>all</sub> = 0,043, GOOF = 1,21, Differenzelektronendichte Max und Min: 0,46/–0,42 e Å<sup>-3</sup>.

**Kristalldaten für 8** [23]: C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> · 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, Mr = 520 g/mol, rote Quader, Kristallgröße 0,30 × 0,20 × 0,20 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 13,469(2), b = 20,317(4), c = 12,267(2) Å, β = 106,12(2)°, V = 3225(1) Å<sup>3</sup>, T = 20 °C, Z = 4, ρ<sub>calcd.</sub> = 1,369 gcm<sup>-3</sup>, μ (Mo-K<sub>α</sub>) = 4,46 cm<sup>-1</sup>, F(000) = 1368, insgesamt 3859 Reflexe bis h(–17/16), k(0/26), l(0/15) im Bereich von 1,87° ≤ Θ ≤ 27,45° gemessen, Vollständigkeit Θ<sub>max</sub> = 97,8%, davon 3688 symmetrieunabhängige Reflexe, R<sub>int</sub> = 0,043, 2646 Reflexe mit F<sub>o</sub> > 4σ(F<sub>o</sub>), 292 Parameter, 64 Restraints, R<sup>1</sup><sub>obs</sub> = 0,058, wR<sup>2</sup><sub>all</sub> = 0,148, R<sup>1</sup><sub>all</sub> = 0,089, wR<sup>2</sup><sub>all</sub> = 0,169, GOOF = 1,177, Differenzelektronendichte Maximum und Minimum: 0,426/–0,278 e Å<sup>-3</sup>.

## Literatur

- [1] A. Bauer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1907**, *40*, 2650
- [2] D. Lindauer, R. Beckert, M. Döring, P. Fehling, H. Görls, J. Prakt. Chem. **1995**, *337*, 143
- [3] D. Lindauer, R. Beckert, T. Billert, M. Döring, H. Görls, J. Prakt. Chem. **1995**, *337*, 508
- [4] G. Schwenker, H. Bösl, Pharmazie **1969**, *24*, 653
- [5] P. Langer, J. Wuckelt, M. Döring, R. Beckert, Eur. J. Org. Chem. **1998**, 1467
- [6] J. Wuckelt, M. Döring, P. Langer, R. Beckert, H. Görls, J. Org. Chem. **1999**, *64*, 365
- [7] R. Beckert, M. Gruner, J. Prakt. Chem. **1990**, *332*, 65
- [8] M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, J. Am. Chem. Soc. **1979**, *101*, 4740
- [9] G. van Koten, K. Vrieze, Adv. Organomet. Chem. **1982**, *21*, 151
- [10] M. Döring, H. Görls, R. Beckert, Z. Anorg. Allg. Chem. **1994**, *620*, 551
- [11] G. Scherer, H.-H. Limbach, J. Am. Chem. Soc. **1994**, *116*, 1230
- [12] M. Calligaris and L. Randaccio in Comprehensive Coordination Chemistry; G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Herausgeber); Pergamon Press: Oxford, U. K. 1987; Vol. 2, S. 716ff.
- [13] G. Scherer, H.-H. Limbach, J. Am. Chem. Soc. **1989**, *111*, 5946
- [14] S. L. Mukerjee, S. P. Nolan, C. D. Hoff, R. L. de la Vega, Inorg. Chem. **1988**, *27*, 81
- [15] R. Beckert, K. Waisser, C. Käßlinger, D. Lindauer, R. Walther, Pharmazie **1997**, *52*, 8
- [16] P. Fehling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, Chem. Ber. **1995**, *128*, 405
- [17] L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, L. M. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, B. D. Steffey, I. P. Rothwell, K. Foltz, J. C. Huffinan, J. Am. Chem. Soc. **1987**, *109*, 6068
- [18] M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1961**, 2037
- [19] MOLEN, An Interactive Structure Solution Procedure, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands 1990
- [20] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sect. A **1990**, *46*, 467
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXTL/PC, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison WI, 1992
- [23] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-132767 (3), CCDC-132769 (4), CCDC-132768 (5), CCDC-132826 (6) und CCDC-132770 (8), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Korrespondenzanschrift:

Doz. Dr. Manfred Döring

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Friedrich-Schiller-Universität Jena

August-Bebel-Str. 2

D-07743 Jena

Fax: Internat.code (0) 3641 948102

e-Mail: c5mado@rz.uni-jena.de