

Ionenpaarbildung und Cyclisierungsreaktionen an koordinierten Oxalamidinen

Peer Fehling^a, Manfred Döring^{*a}, Falk Knoch^b, Rainer Beckert^c und Helmar Görts^d

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Jena^a,
August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena, Deutschland

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen^b,
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen, Deutschland

Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Jena^c,
Humboldtstraße 10, 07743 Jena, Deutschland

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe „CO₂-Chemie“^d,
Lessingstraße 12, 07743 Jena, Deutschland

Eingegangen am 1. August 1994

Key Words: Sodium oxalamidines / 2-Imidazolidinone / Ionic molybdenum carbonyl complexes

Ion Pairing and Cyclization on Coordinatively Bound Oxalamidines

The tetraphenyloxalamidine ligand of complex **8a** reacts easily in the presence of bases with elementorganic dichlorides (R₂Cl₂) to form coordinated metallacycles. The cyclization with phosgene gives the (CO)₄Mo-coordinated 1,3-diphenyl-4,5-bis(phenylimino)-2-imidazolidinones **10**. In contrast to the reaction forming the piperazine derivative **2**, the reaction of **8a** with oxalyl chloride also proceeds to **10** by decarbonylation. The product of this cyclization, (CO)₄Mo(OCTPOA) (**10**), and two possible intermediates, the dinuclear sodium salts Na₂(THF)₈[(CO)₄Mo(HTPOA)]₂ (**11a**) and Na₂(THF)₄·

[(CO)₄Mo(EtO₂COCTTOA)]₂ (**15**) have been characterized by X-ray analyses. **11a** contains the coordinated oxalaminate anion. The structure of the ionic complex **15** shows the simultaneous attack at both sp³-hybridized nitrogen atoms and the selective formation of the five-membered 2-imidazolidinone heterocycle by coordination of the oxalamidine. Both sodium complexes **11a** and **15** are dimeric and centrosymmetric ion pairs. Complex **11a** contains two C≡O–Na–O≡C bridges while compound **15** has a central [Na₂O₂] four-membered ring consisting of sodium alcololate bridges.

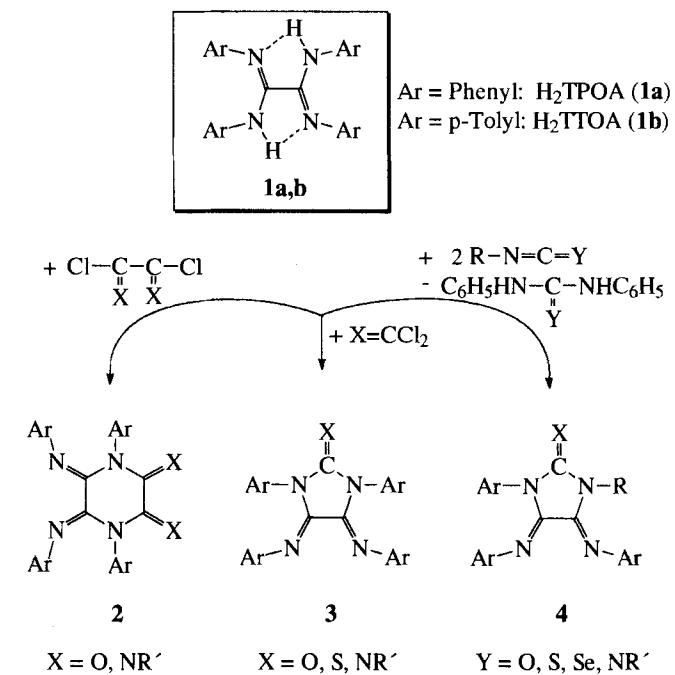
Tetraaryloxalamidine **1a**, **b** reagieren mit C₂-Bausteinen wie Oxalylchlorid oder Oxalsäurebis(phenylimidoyl)-chlorid zu den Piperazin-Derivaten **2**; mit C₁-Reagenzien (Phosgen, Thiophosgen und Phenylisonitrildichlorid) oder Isocyanaten entstehen die Imidazolidine **3** oder **4**^[1–3] (Schema 1).

Bei der Darstellung von Sila- oder Metallacyclen mit Imidazolidinstruktur versagt dieses Reaktionsprinzip, ein Zugang gelingt aber auf folgenden Wegen: a) Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-tetraphenyloxalamidin **5** unter Phasentransferkatalyse zum Diazasilolidindiimin **6** (Gl. 1)^[4], b) Cyclosilylierung von **1a** mit Me₂Si(NMe₂)₂^[4,5], c) Cyclisierung an koordinierten Oxalamidinen.

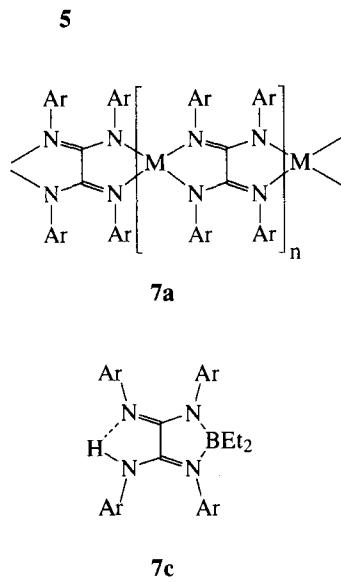
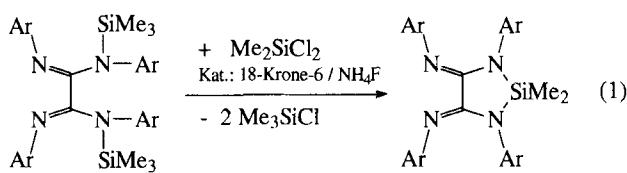
Die Koordinationschemie der Tetraaryloxalamidine **1a**, **b** ist durch die Chemie seiner Anionen bekannt. So wurden Oxalamidinat-Dianionen in den koordinationspolymeren bzw. dimeren Komplexen **7a** und **7b** als Brückenliganden und das chelatgebundene Monoanion in der bororganischen Verbindung **7c** beschrieben^[6,7]. Wie wir kürzlich mitteilten, können Tetraaryloxalamidine auch als Neutralliganden in der Art der 1,4-Diaza-1,3-butadiene am (CO)₄-Mo-Rumpf **8a**, **b** koordinieren^[8].

Die Verbindungen **8a**, **b** reagieren mit NaN(SiMe₃)₂ zu ionogenen **11a**, **b** (chelatgebundenes Oxalamidinat-Anion) und **12a**, **b**, worin ein Oxalamidinat-Dianion zwei (CO)₄Mo-Fragmente verknüpft. Die ionischen Komplexe

Schema 1



11a, **b** und **15**, letzterer ist aus **11b** durch Umsetzung mit Oxalesterchlorid und NaN(SiMe₃)₂ zugänglich, stellen In-

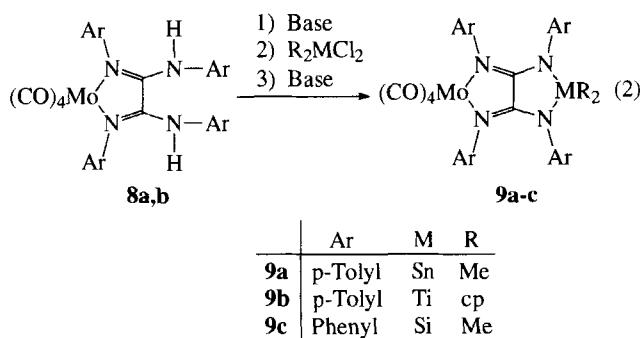


termediate der 2-Imidazolidinon-Bildung am koordinativ gebundenen Oxalamidin dar.

Ergebnisse und Diskussion

Cyclisierungsreaktion am koordinierten Oxalamidin

Die Komplexe $(CO)_4Mo(H_2TPOA)$ (**8a**) und $(CO)_4Mo(H_2TTOA)$ (**8b**) reagieren unter Einwirkung von Basen [LDA, LiN(SiMe₃)₂, NaN(SiMe₃)₂] gemäß Gleichung (2) mit Verbindungen des Typs R_2MCl_2 in guten Ausbeuten zu den koordinierten Metallacyclen **9a–c**.

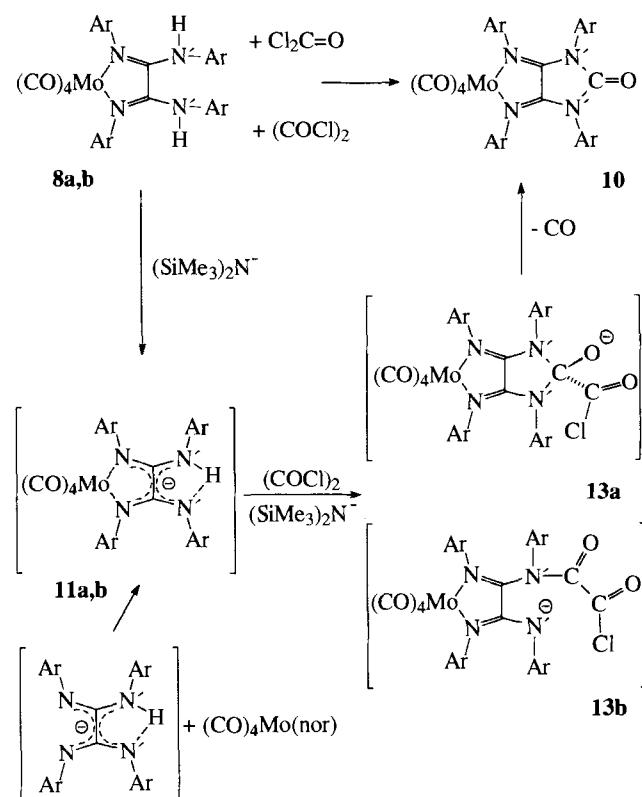


In der Verbindung **9b** liegt das Titan im Gegensatz zum dinuklearen Komplex **7b**, worin zwei Titan(III)-Ionen durch das Oxalamidinat-Dianon verbrückt werden, vierwertig vor und bildet somit ein Bis(cyclopentadienyl)titan-diamid, vergleichbar den Bis(cyclopentadienyl)titan-Endiamiden^[9].

Auch die Reaktion von **8a** mit Phosgen führt unter dem Einfluß von Basen zum Cyclisierungsprodukt $(CO)_4Mo(OCTPOA)$ (**10**). Dasselbe Produkt wird im Gegensatz

zur Reaktion des freien Oxalamidins (vgl. Schema 1) unter Decarbonylierung auch mit Oxalylchlorid erhalten (Schema 2).

Schema 2

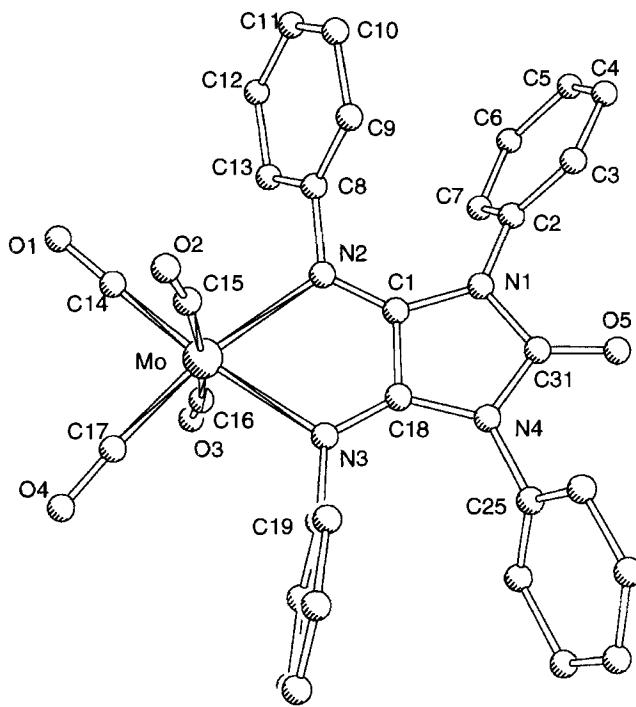


Beim Vergleich der Molekülstrukturen von **8a** und **10** (Abb. 1) ist zu erkennen, daß sich die Bindungsverhältnisse im Komplex im Gefolge des Ringschlusses zum 2-Imidazolidinon nur gering verändern.

Aufgrund der Fünfringbildung in **10** wird eine Verengung der nunmehr endocyclischen Winkel N4–C18–C1 (105.3°) und N1–C1–C18 (106.7°) gegenüber 120.9° in **8a** und eine Aufweitung des Innerchelatwinkels in **10** um ca. 4° beobachtet (Tab. 1). Der Winkel N–Mo–N bleibt jedoch in den Verbindungen $(CO)_4Mo(H_2TPOA)$ und $(CO)_4Mo(OCTPOA)$ nahezu konstant (71.5 bzw. 72.7°). Er ändert sich auch in den Verbindungen $Na_2(THF)_8[(CO)_4Mo(HTPOA)]_2$ (**11a**), $Na_2(THF)_8(TTOA)[Mo(CO)]_2$ (**12b**) und $Na_2(THF)_4[(CO)_4Mo(EtO₂COCTTOA)]_2$ (**15**) (Tab. 1), die als Zwischenprodukte der Cyclisierungsreaktion am koordinativ fixierten Oxalamidin anzusehen sind, nicht. Auch in den vergleichbaren 1,4-Diazadien-Komplexen ist der N–Mo–N-Winkel mit 72° bestimmt worden (Tab. 1)^[10].

Bei einem Bindungswinkel N–Mo–N von 72° wird offenbar bei den hier interessierenden Komplexen ein Energieminimum erreicht. Diese Beziehung zwischen Energieminimum und Bindungswinkel scheint eine der Ursachen für den anomalen Verlauf der Reaktion zu sein: H_2TPOA (**1a**) bildet mit Oxalylchlorid das Diimino-dioxo-piperazin-Derivat **2** (Schema 1)^[11]. H_2TPOA , koordiniert am $(CO)_4Mo$ -

Abb. 1. Molekülstruktur von $(CO)_4Mo(OCTPOA)$ (**10**) (das im Kristall vorhandene THF-Molekül ist aus Übersichtsgründen weggelassen). Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$] (s. auch Tab. 1): C1–C18 148.2(12), C31–O5 119.6(11), N1–C31 138.4(11), N4–C31 141.4(11), C14–O1 114.9(12), C16–O1 113.7(12); N1–C31–N4 106.5(7), N1–C31–O5 127.3(8), C14–Mo–C17 83.3(4), C15–Mo–C16 170.6(4)



Rumpf in **8a**, reagiert mit Oxalylchlorid unter Decarbonylierung zum Komplex **10**.

Der Piperazin-Sechsring **2** ($X = O$) wird, gemessen am Imidazolidin-Fünfring OCTPOA (**3**, Ar = Phenyl, $X = O$) einen längeren N'–N'- und einen kürzeren N–N-Abstand aufweisen. Anders ausgedrückt: Im Komplex **10** werden

endocyclische Winkel im Imidazolidin-Fünfring von 105.3 und 106.7° gefunden. Diese sind in einem starren Piperazin-Ring mit Elektronendelokalisierung (**2**) aufgeweitet. Dadurch müßte in einem hypothetischen Komplex $(CO)_4Mo$ (**2**), konstante Mo–N-Abstände vorausgesetzt, ein N–Mo–N-Winkel kleiner 70° existieren. Erwartungsgemäß konnte keine Koordination der Piperazin-Derivate **2** im Gegensatz zu den Imidazolidin-Derivaten **3** am $(CO)_4Mo$ -Rumpf gefunden werden.

Zusätzlich zu diesem sterischen Faktor sollte eine geringere Elektronendichte an den exocyclischen Diazadien-Stickstoff-Atomen in **2** aufgrund des Elektronenzugs der Dioxadien-Gruppierung vorherrschen.

Diese Faktoren führen ganz allgemein zu einer selektiven Cyclisierungsreaktion von am $(CO)_4Mo$ -Rumpf koordinierten Oxalamidinen. Die Reaktion kann einen cyclischen (**13a**) oder einen nichtcyclischen Zwischenzustand (**13b**) gemäß Schema 2 durchlaufen, wobei die elektronischen Verhältnisse und der „Biß“ den Reaktionsweg bestimmen.

Komplexchemische Zwischenprodukte der Cyclisierung

$Mo(CO)_6$ reagiert mit $NaN(SiMe_3)_2$ unter $(Me_3Si)_2O$ -Abspaltung zu Pentacarbonylcyanomolybdän $[(CO)_5MoCN]^-$ ^[11,12].

Im Falle des Oxalamidin-Komplexes **8a** wird keine Reaktion am koordinierten Kohlenmonoxid beobachtet. Es wird das Natriumsalz $Na_2(THF)_8[(CO)_4Mo(HTPOA)]_2$ (**11a**) unter Deprotonierung des Oxalamidins gebildet. Eine alternative, direkte Darstellung von **11a** gelingt durch Umsetzung des Oxalamidin-Natriumsalzes ($NaHTPOA$) mit (Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)tetracarbonylmolybdän ($CO)_4Mo(nor)$, wie in Schema 2 wiedergegeben. Die ionische Verbindung **11a** liegt kristallin als Ionenpaar vor, wobei je-

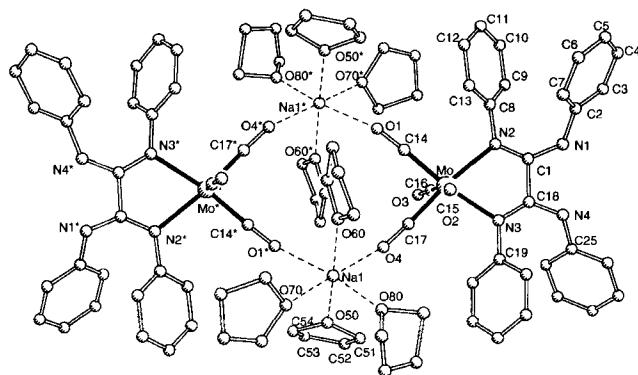
Tab. 1. Zentrale Abstände und Winkel in Oxalamidin- und 1,4-Diaza-1,3-butadien-(CO)₄Mo-Komplexen

Komplex	Mo-N (pm)	C=N (pm)	C-N (pm)	Innerchelat- winkel N=C-C ($^\circ$)	Außenchelat- winkel N-C-C ($^\circ$)	N-Mo-N ($^\circ$)	Mo-C (pm) trans	Mo-C (pm) cis	Lit.
$(CO)_4Mo(H_2TPOA)$ 8a	226.0(2)	129.2(3)	135.9(3)	114.4(2)	129.9(2)	71.5(1)	203.9(4)	195.0(2)	[8]
$(CO)_4Mo(OCTPOA)$ 10	224.7(7) 228.6(7)	127.4(10) 127.8(10)	136.6(10) 138.4(10)	117.6(7) 118.8(7)	106.7(7) 105.3(7)	72.7(2)	200.7(11) 199.3(10)	193.7(10) 194.0(10)	
$Na_2(THF)_8[(CO)_4Mo(HTPOA)]_2$ 11a	226.4(8) 227.4(8)	130.6(14) 131.4(13)	133.4(14) 135.2(14)	114.7(9) 116.8(9)	112.8(8) 111.6(8)	72.0(2)	202.0(9) 204.7(9)	194.1(10) 194.2(10)	
$Na_2(THF)_8(TTOA)[(CO)_4Mo]_2$ 12b	223.7(7) 226.7(7)	131.4(14) 131.4(13)	133.5(13) 135.1(13)	112.9(12) 116.5(12)	-	71.3(2)	200.4(11) 200.9(11)	192.3(9) 193.3(9)	[8b,20]
$Na_2(THF)_4[(CO)_4Mo(EtO_2COCTTOA)]_2$ 15	227.6(4) 228.4(4)	129.5(5) 130.7(5)	135.1(5) 136.0(5)	117.7(4) 118.6(4)	107.9(4) 108.3(4)	72.7(1)	201.8(6) 202.2(6)	193.9(5) 194.7(6)	
$(CO)_4Mo(iDAD)$ ^[a]	226.4(5) 226.6(4)	128.5(6) 129.5(6)	-	117.0(4) 118.0(4)	-	72.1(2)	207.0(6) 205.5(6)	198.2(6) 196.8(6)	[9]
$(CO)_4Mo(ppDAD)$ ^[b]	220.9(3) 224.5(3)	127.2(7) 128.4(7)	-	118.4(5) 118.7(5)	-	72.2(1)	203.6(6) 203.4(6)	195.4(6) 195.4(6)	[9]

^[a] iDAD: 1,4-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien. – ^[b] ppDAD: 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien.

weils zwei $[(CO)_4Mo(HTPOA)]^-$ -Einheiten durch zwei $C\equiv O-Na-O=C$ -Brücken verknüpft sind (Abb. 2).

Abb. 2. Molekülstruktur von $Na_2(THF)_8[(CO)_4Mo(HTPOA)]_2$ (11a). Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$] (s. auch Tab. 1): C14–O1 117.2(12), C15–O2 114.9(12), C16–O3 113.6(13), C17–O4 116.7(13), Na1–O4 244.9(8), Na1–O1* 256.2(8), Na1–O60 234.8(7), Na1–O70 233.1(9), C1–C13 152.1(10); C14–Mo–C17 85.8(4), C15–Mo–C16 168.3(5), Mo–C14–O1 177.4(8), Mo–C16–O3 169.1(10), Na1–O4–C17 146.2(5), Na1–O1*–C14* 150.4(6), O1*–Na1–O4 100.2(3), O70–Na1–O80 87.3(5)

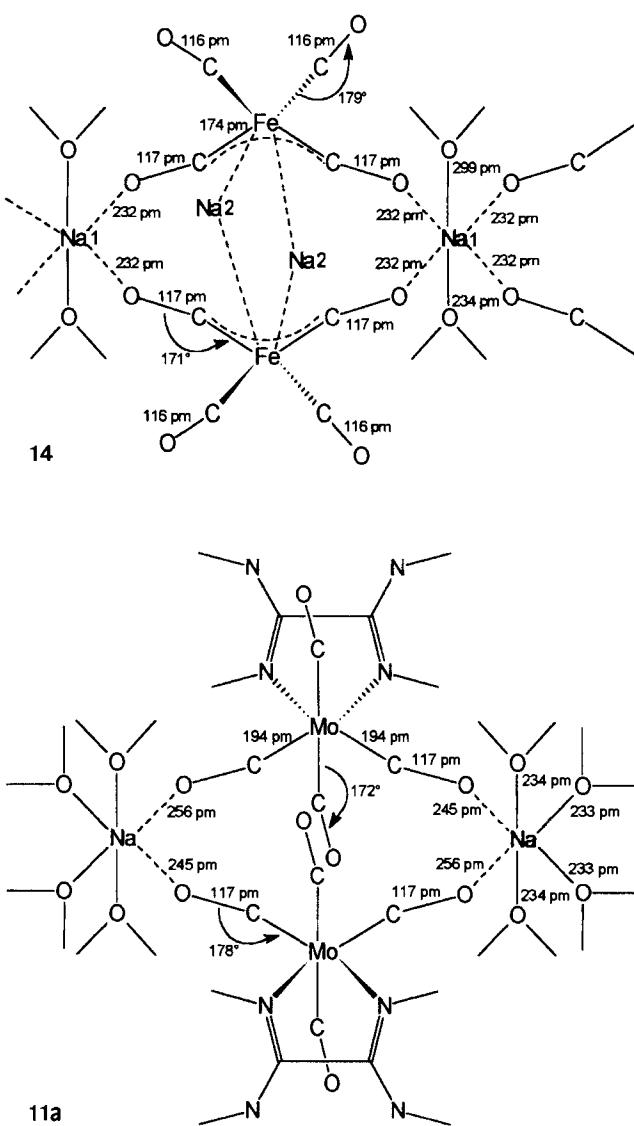


Die gefundenen Na–O-Abstände in 11a sind, verglichen mit den bisher beobachteten Natrium-Isocarbonyl-Abständen (231–258 pm)^[13], mit 245 und 256 pm relativ lang und bedingen nur eine geringfügige Aufweitung der $C\equiv O$ -Bindungslängen^[14] [*cis*-($C\equiv O$) 117.2(12) und 116.7(13) pm – die adäquaten $C\equiv O$ -Abstände in 8a und 10 liegen bei 115.6(3)^[8] bzw. 114.9(12) pm (Abb. 1)].

Das verbrückende Strukturelement wird ebenfalls im Collman'schen Salz $Na_2[Fe(CO)_4] \cdot 1.5$ Dioxan (14) (Abb. 3) gefunden^[15], worin allerdings Natrium-Ionen unterschiedlicher koordinativer Umgebung vorliegen (Na1, Na2). Na1 bildet in 14 vier Bindungen zu Carbonylsauerstoff-Atomen aus. Die Na–O-Abstände sind mit ca. 232 pm erheblich kürzer als im Komplex 11a mit nur zwei Na–O=C-Bindungen pro Natrium-Ion (Abb. 3). Die schwache Koordination der Na1-Ionen in 14 im Gegensatz zu Na2, welche ungewöhnlich stabile Wechselwirkungen zu den C–Fe–C-Funktionen aufweisen, bedingt eine relativ leichte Abdissoziation ersterer, so daß in polaren Lösungsmitteln solvatisierte Na^+ - und $[Na-Fe(CO)_4]^-$ -Ionen vorliegen^[16].

Verbindung 11a reagiert in THF sehr schnell mit Elektrophilen wie Phosgen oder Oxalylchlorid; eine Voraussetzung ist das Vorliegen solvatisierter Na^+ - und $[(CO)_4Mo(HTPOA)]^-$ -Ionen. Die im Kristall koordinationspolymere Verbindung 12b liegt in THF vollständig gelöst vor, was auf eine Dissoziation nunmehr in Na^+ - und $[(CO)_4Mo(TTOA)-(CO)_4Mo]^{2-}$ -Ionen schließen läßt. Besteht die Möglichkeit der Bildung einer veränderten Koordinationssphäre um die Natrium-Ionen, wie eine direkte Natrium-Alkoholatsauerstoff-Wechselwirkung im Komplex 15 (Abb. 4), so wird diese gegenüber der Ausbildung schwacher Natrium-Isocarbonyl-Bindungen favorisiert^[17]. Die Umkoordinierung infolge elektrophiler Cyclisierung am koordinierten Oxalamidinat (11 → 15) erfolgt in THF über die freien, solvatisierten Ionen.

Abb. 3. Gegenüberstellung der zentralen Ringstrukturen in $Na_2[Fe(CO)_4] \cdot 1.5$ Dioxan (14)^[15] und $Na_2(THF)_8[(CO)_4Mo(HTPOA)]_2$ (11a)



Die NMR-Daten für beide ionische Komplexe 11b und 12b sind nahezu identisch. Charakteristisch ist eine Tieffeldverschiebung der Signale der Carbonylkohlenstoff-Kerne und vor allem der Kohlenstoff-Atome der zentralen Oxalamidinat-Einheit gegenüber den ungeladenen Komplexen 8 und 10 sowie den unkoordinierten Oxalamidinaten ($NaHTTOA$) und (Na_2TTOA) im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 2). Die starke Tieffeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale der Oxalamidinat-Einheiten infolge Komplexierung an ein $(CO)_4Mo$ -Fragment ($\Delta\delta = 14-20$) weist auf eine vorzugsweise σ -Donorwirkung der Oxalamidinat-Liganden hin. 1,4-Diaza-1,3-butadiene zeigen infolge dominierender π -Acidität den umgekehrten Effekt^[18]. Eine Mittelstellung nehmen die 2-Pyridincarboxaldimine^[18] und die ungeladenen Oxalamidine und davon abgeleitete Imidazolidine^[8] ein, deren vergleichbare ^{13}C -NMR-Signale infolge koordinativer Anbindung nur gering Tieffeld-verschoben sind ($\Delta\delta = 1-8$, s.a. Tab. 2).

Tab. 2. Vergleich der chemischen Verschiebungen charakteristischer ^{13}C -NMR-Daten

	trans-C≡O	cis-C≡O	C=N	Lit.
H ₂ TPOA 1a	-	-	146.7	[8]
(CO) ₄ Mo(H ₂ TPOA) 8a	223.2	203.7	151.2	[8]
OCTPOA	-	-	137.8	[8]
(CO) ₄ Mo(OCTPOA) 10	222.0	203.2	145.2	
Na(HTTOA)	-	-	146.6	
Na ₂ (THF) ₈ [(CO) ₄ Mo(HTTOA)] ₂ 11b	225.2	207.5	166.7	
Na ₂ (TTOA)	-	-	152.7	
Na ₂ (THF) ₈ [(CO) ₄ Mo(HTTOA)] ₂ 12b	225.0	207.0	166.8	
Na ₂ (THF) ₈ [(CO) ₄ Mo(EtO ₂ COCTTOA)] ₂ 15	223.3	204.8	145.3	
iDAD ^a	-	-	159.1	[18]
(CO) ₄ Mo(iDAD)	233.4	202.4	155.8	[18]
iPYC ^b	-	-	158.2	[18]
			154.1	
(CO) ₄ Mo(iPYC)	223.4	204.0	159.5	[18]
	222.8	203.6	153.7	

^a [a] iDAD: 1,4-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien. – ^b [b] iPYC: 2-Pyridincarboxaldehyd-isopropylimin.

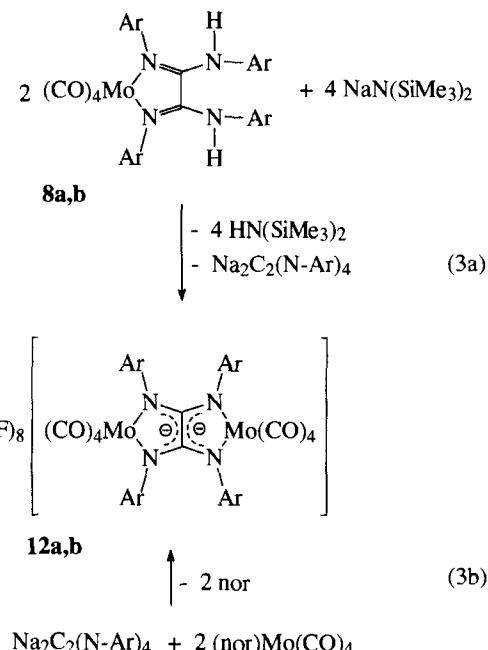
Eine weitere, entscheidende Veränderung geht durch die Bildung des koordinierten Oxalamidinats selbst vor sich. Die Phenylgruppen am sp^3 -hybridisierten Stickstoff in der Komplexverbindung (CO)₄Mo(H₂TPOA) (**8a**) sind nach „innen“ gerichtet und stehen dazu parallel^[8]. Dies erschwert einen elektrophilen Angriff auf der Seite der nichtkoordinierten Stickstoff-Atome, wie er für die Heterocyclenbildung notwendig ist. Ursache dafür sollte die verminderte Drehbarkeit um die C–N-Einfachbindungen durch die konjugative Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den beiden sp^3 -hybridisierten Stickstoff-Atomen mit den C=N-Doppelbindungen sein [Verkürzung der C–N-Einfachbindungen in **8a** (135.9 pm) gegenüber den Standardwerten]^[19].

Nach der Bildung der ionischen Spezies **11a** stehen die Phenylgruppen nach „außen“ in gleicher Weise wie im koordinierten Heterocyclus in **10**. Damit wird der elektrophile Angriff sterisch ermöglicht und zugleich die Nucleophilie infolge Anionenbildung am Stickstoff-Atom erhöht. Die negative Ladung im Oxalamidinat (HTPOA)[–] ist nicht lokalisiert. Die Längen der vier zentralen C–N-Abstände des zweizähnigen Oxalamidinat-Liganden in **11a** nähern sich an (vgl. dazu die C–N-Bindungslängen im Komplex **8a**, Tab. 1) und weisen nahezu die gleichen Werte wie im verbrückend koordinierten Oxalamidinat-Dianion in **12b** auf (Tab. 1)^[8b,20]. Zusätzlich bildet sich zwischen N1 und N4 eine intramolekulare Wasserstoffbrücke aus. Somit wird das koordinierte Oxalamidinat-Anion im Komplex **11a** mit dem am R₂B-Fragment gebundenen in **7c** vergleichbar^[7].

Gibt man zu den Komplexen **8a, b** NaN(SiMe₃)₂ im Verhältnis 1:2, so bilden sich die ionischen Verbindungen **12a, b** (Gl. 3a). Als Nebenprodukte werden die Dinatriumsalze der Oxalamidine isoliert. **12a, b** sind besser durch direkte Umsetzung der Oxalamidin-Dinatriumsalze mit (CO)₄Mo(nor) zugänglich (Gl. 3b)^[8b,20].

In **12b** verbrückt das Tetra-*p*-tolyloxalamidinat-Dianion (TTOA)^{2–} zwei Mo(CO)₄-Einheiten. Die Abstände der C–N-Bindungen der inneren Oyalamidinat-Einheit unterscheiden sich nur geringfügig (Tab. 1) und entsprechen denen im Neutralkomplex cp₂Ti(TTOA)Ticp₂ **7b** (C–N = 132.8, 133.3 pm)^[6c]. Die Natrium-Ionen in **12b** besitzen die

gleiche koordinative Umgebung wie in Verbindung **11a**, und somit wird im Kristall durch Ionenpaarbildung eine Kette erzeugt^[20].



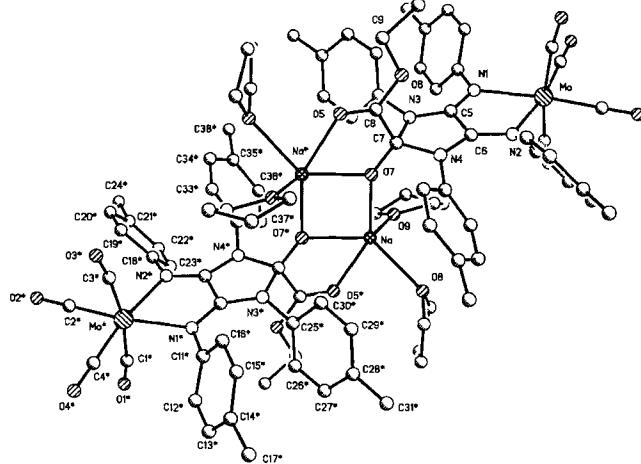
Um den elektrophilen Angriff auf die sp^3 -hybridisierten Stickstoff-Atome im komplexgebundenen Oxalamidinat in **11b** zu charakterisieren, wurde als Reaktionspartner anstelle von Oxalylchlorid Oxalsäure-ethylester-chlorid (EtO₂COCl) verwendet. Es gelang nunmehr, die Cyclisierungsreaktion auf der Stufe des komplexgebundenen 2-Hydroxy-2-imidazolidincarbonsäure-ethylester-Anions **15** abzufangen. Die Darstellung von **15** gelang auf zwei Wegen, einmal durch die Reaktion von **1b** mit zwei Äquivalenten NaN(SiMe₃)₂ und einem Oxalesterchlorid in Gegenwart von (CO)₄Mo(nor) und zum anderen ausgehend von Komplex **11b** durch stöchiometrische Umsetzung mit Oxalesterchlorid und NaN(SiMe₃)₂. Durch die Isolierung von **15** konnte gezeigt werden, daß die Cyclisierung gemäß Schema 2 über einen synchronen, elektrophilen Angriff auf beide nichtkoordinierte Stickstoff-Atome verläuft und die postulierte Zwischenstufe (**13a**) durchlaufen wird. Dies geschieht im Gegensatz zur Cyclisierung am freien Oxalamidin, wobei von einem elektrophilen Erstangriff auf das nucleophilere, sp^2 -hybridisierte Stickstoff-Atom ausgegangen wird^[1–4]. Im Verlauf der Cyclisierungsreaktion am *koordinierten* Oxalamidin findet ein sp^2 - sp^3 -Hybridisierungswechsel am elektrophilen Kohlenstoff-Atom des Oxalesterchlorids statt. Charakteristisch für **15** sind der kurze Abstand C7–O7 (128.7 pm), der lange C–C-Abstand in der Oxalester-Einheit in 2-Stellung, C7–C8 (156.7 pm) und die besonders langen endocyclischen Abstände C7–N3 und C7–N4 [152.8(5) bzw. 151.9(5) pm] (Abb. 4) im Vergleich zu **10** [138.4(11) bzw. 141.4(11) pm] (Abb. 1). Diese Bindungsverhältnisse weisen nach, daß die Oxalester-Einheit in keine Ringkonjugation einbezogen ist. Die separierte, negative Ladung auf dem exocyclischen Alkoholat-Sauerstoff hat auch spektroskopische Konsequenzen: Im ^{13}C -NMR-Spektrum

trum findet man die Signale für die Carbonyl- und die zentralen Oxalamidin-Kohlenstoffe in dem für koordinierte, ungeladene Oxalamidine (**8a, b**) und davon abgeleitete Heterocyclen (**10**) charakteristischen Bereich (Tab. 2) und nicht mehr zu tieferem Feld verschoben, wie in den ionischen Komplexen **11a, b** und **12a, b** der Oxalamidinate.

15 stellt ein direktes Zwischenprodukt der Cyclisierung dar: Durch Versetzen des ionischen Komplexes **15** mit einer äquimolaren Menge Chlorwasserstoff in Diethylether wird unter Freisetzung von Kohlenmonoxid und Ethanol die Bildung von **10** beobachtet. Der Alkohol konnte gaschromatographisch in stöchiometrischen Mengen nachgewiesen werden, wobei das im Komplex **15** enthaltene THF als Vergleichssubstanz diente.

Die Dimerisierung im kristallinen Komplex **15** wird über einen Na_2O_2 -Vierring mit nahezu gleichen Na–O-Abständen erreicht (Abb. 4).

Abb. 4. Molekülstruktur von $\text{Na}_2(\text{THF})_4[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{EtO}_2\text{COCTO})_2]$ (**15**) (das zusätzlich je Moleküleinheit im Kristall vorhandene THF-Molekül ist aus Übersichtsgründen weggelassen). Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [$^\circ$] (s. auch Tab. 1): Na–O7 227.9(3), Na–O7* 229.4(3), Na–O5* 245.5(4), Na–O8 243.8(4), Na–O9 235.2(4), O1–C1 114.8(7), O2–C2 116.3(6), O5–C8 120.5(5), O6–C8 133.0(5), O7–C7 128.7(5), N3–C7 152.8(5), N4–C7 151.9(5), C5–C6 147.6(6), C7–C8 156.7(6); O7–Na–O7* 83.5(1), O7–Na*–O5 69.6(1), Na–O7–Na* 96.5(1), O7–C7–C8 112.4(4), O7–C7–N4 115.1(4), N3–C7–C8 105.1(3), O5–C8–C7 122.8(4), N3–C7–N4 99.2(3), C2–Mo–C4 87.3(2), C1–Mo–C3 173.4(2)



Dimere Natriumalkoholat-Strukturen sind unseres Wissens nach nur an zwei Beispielen beschrieben, Natrium-2,4,6-tris(trifluormethyl)phenolat $[\text{NaOC}_6(\text{CF}_3)_3\text{H}_2\text{(THF)}_2]_2$ ^[21] (zusätzlich schwache Na-F-Wechselwirkungen) und Natriumphenolat $[\text{Na}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{pmdta})]_2$ ^[22]. In letzterem Natriumalkoholat liegt ein $[\text{NaO}_5]$ -Polyeder vor. Auch im Komplex **15** ist das Natrium-Ion fünffach koordiniert. Die $[\text{NaO}_5]$ -Koordination wird gegenüber einer Weiterkondensation zu höheren Natriumalkoholat-Aggregaten^[23] durch die Chelatfunktion der exocyclischen Alkoholat-Ester-Gruppen in 2-Stellung des Imidazolidins begünstigt (Abb. 4). Der $[\text{NaO}_5]$ -Polyeder wird durch die Koordination zweier Moleküle THF vervollständigt.

Im Ergebnis des koordinationschemisch bedingten Cyclisierungsmechanismus werden selektive Hetero- und Metall-

acylen-Synthesen mit unterschiedlich substituierten Oxalamidinen möglich, die zur Zeit intensiv untersucht werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt; die Tetraaryloxalamidine **1a, b**^[24], deren $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Komplexe **8a, b**^[8], die silylierten Oxalamidine **5** und **6**^[4] und $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{nor})$ ^[25] wurden nach Literaturangaben erhalten. – IR: FTIR-Spektrometer Perkin-Elmer System 2000. – NMR: Bruker AC 200F (^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50.288 MHz); die chemische Verschiebung (δ -Skala) bezieht sich auf die Lösungsmittelsignale. – Gaschromatograph: Chrompack Kapillar-GC CP 9000, 50-m-Säule CP SIL 8. – Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Jena.

Die Natriumsalze des Tetra-*p*-tolyloxalamidins sind nach Versetzen von **1b** mit den entsprechenden stöchiometrischen Mengen $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF zugänglich; die NMR-Daten seien an dieser Stelle angegeben:

(NaHTTOA): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 1.83 (s, 12H, 4 *p*-CH₃), 6.77, 6.80 (d, 16H, C₆H₄), 8.11 (s, 1H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 146.6 (C=N), 128.9, 128.2, 121.4 (C₆H₄, 2 Kerne äquivalent), 20.1 (*p*-CH₃).

(Na_2TTOA): $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 2.15 (s, 12H, 4 *p*-CH₃), 6.67, 6.73 (d, 16H, C₆H₄). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 152.7 (C=N), 128.6, 125.8, 123.2 (C₆H₄, 2 Kerne äquivalent), 20.9 (*p*-CH₃).

Tetracarbonyl(2,2-dimethyl-*N,N'*,1,3-tetra-*p*-tolyl-1,3,2-diazastannolidin-4,5-diimin-*N*⁴,*N*⁵)molybdän (9a**):** Eine Lösung von 3.27 g **8b** (5 mmol) in 50 ml THF wird langsam mit 5 ml einer 1 M Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF bei 20°C versetzt. Die sofort eintretende Aufhellung zeigt die Bildung des Mononatriumsalzes an. Nach 15 min. Röhren tropft man eine Lösung von 1.10 g Dichlorodimethylstannan in 20 ml THF gefolgt von 5 ml obiger $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Lösung zu. Nach weiterem 4 stdg. Röhren wird klarfiltriert und auf 20 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 30 ml Diethylether und 30 ml *n*-Hexan wird ein gelborangefarbener, feinkristalliner Niederschlag erhalten; Ausb. 3.10 g (77.5%) **9a**. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 2.17 [s, 6H, (CH₃)₂Sn], 2.25 (s, 6H, 2 *p*-CH₃), 3.55 (s, 6H, 2 *p*-CH₃), 6.39, 6.43 (d, 4H, C₆H₄), 6.82, 6.87 (d, 4H, C₆H₄), 7.02 (s, 6H, C₆H₄), 8.00 (s, 2H, C₆H₄). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): δ = 223.2, 205.2 (C=O), 153.7 (C=N), 147.5, 137.9, 135.8, 134.2, 130.1, 129.6, 122.8, 121.8 (C₆H₄), 20.8, 20.6 (*p*-CH₃), 17.6 [(CH₃)₂Sn]. – IR (Nujol): v(C=O) = 1989, 1925, 1885, 1829; v(C=N) = 1602 cm⁻¹. – $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{MoN}_4\text{O}_4\text{Sn}$ (801.3): ber. C 53.96, H 4.28, N 6.99; gef. C 53.80, H 4.29, N 6.99.

Bis(*η*⁵-cyclopentadienyl)(tetracarbonylmolybdän)- $μ$ -[*N,N'*,*N'',N'''-tetra-*p*-tolyloxalamidinato(2-)-*N,N'*:*N'',N'''-Jiitan (9b**) wurde analog **9a** unter Verwendung von 1.25 g cp_2TiCl_2 mit 64% Ausb. (2.63 g) dargestellt. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 2.34 (s, 6H, 2 *p*-CH₃), 3.59 (s, 6H, 2 *p*-CH₃), 6.55 (s, 10H, C₅H₅), 6.60–7.72 (m, 16H, C₆H₄). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 223.1, 204.0 (C=O), 151.9 (C=N), 138.2, 129.9, 129.4, 128.6, 126.7, 125.6, 122.4, 122.1 (C₆H₄), 120.2 (C₅H₅), 21.5 (*p*-CH₃). – IR (Nujol): v(C=O) = 2002, 1949, 1889, 1820; v(C=N) = 1592 cm⁻¹. – $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{MoN}_4\text{O}_4\text{Ti}$ (830.6): ber. C 63.62, H 4.61, N 6.75; gef. C 63.68, H 4.69, N 6.69.****

Tetracarbonyl(2,2-dimethyl-*N,N'*,1,3-tetraphenyl-1,3,2-diazasilolidin-4,5-diimin-*N*⁴,*N*⁵)molybdän (9c**) wurde nach gleicher Vorschrift ausgehend von 2.99 g **8a** und unter Verwendung von 0.63 g**

Me_2SiCl_2 mit 85% Ausb. (2.78 g) dargestellt. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.25$ [s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], 6.50–7.25 (m, 20 H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 222.8$, 204.7 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 150.3 ($\text{C}=\text{N}$), 147.1, 135.8, 129.2, 128.0, 127.0, 126.6, 124.7, 122.7 (C_6H_5), –0.4 [$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$]. – IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 2004$, 1900, 1866, 1826; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1602 \text{ cm}^{-1}$. – $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{MoN}_4\text{O}_4\text{Si}$ (654.6): ber. C 58.71, H 4.00, N 8.56; gef. C 58.68, H 3.97, N 8.57.

Tetracarbonyl[1,3-diphenyl-4,5-bis(phenylimino)-2-imidazolidinon- N^4,N^5)molybdän, (CO)₄Mo(OCTPOA) · THF (10) erhielt man nach obiger Methode ausgehend von 5 mmol **8a** unter Verwendung von 5 ml einer 1 M Lösung von OCCl_2 in THF oder eines Gemisches von 0.63 g Oxalylchlorid und 10 ml THF mit 76% (2.64 g) bzw. 72% (2.52 g) Ausbeute. Kristalle, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhält man durch Überschichten einer Lösung von **10a** in THF/Ether mit *n*-Hexan. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 222.0$, 203.2 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 154.6 ($\text{C}=\text{O}$), 145.2 ($\text{C}=\text{N}$), 138.2, 131.4, 128.8, 128.3, 127.9, 127.5, 125.5, 121.7 (C_6H_5). – IR (Nujol): $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 2004$, 1905, 1878, 1835; $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1775$; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1630 \text{ cm}^{-1}$. – $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{MoN}_4\text{O}_6$ (696.6): ber. C 60.35, H 4.05, N 8.04; gef. C 60.11, H 3.95, N 8.20.

*Tetrakis(tetrahydrofuran)natrium(1+)-[tetracarbonyl-(N,N' , N'',N''' -tetra-*p*-tolyl-oxalamidinato(1-)- N,N'')molybdat(1-)], Na_2 (THF)₈[(CO)₄Mo(HTTOA)]₂ (11b)*

a) Zu einer Lösung von 3.27 g **8a** (5.0 mmol) in 40 ml THF tropft man bei 20°C 5 ml einer 1 M Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF. Nach 2stdg. Rühren wird filtriert und auf die Hälfte des Volumens eingeengt. Durch Zugabe von 10 ml Diethylether und 30

ml *n*-Hexan kristallisiert die Verbindung **11b** in orangefarbenen Plättchen. Ausb. 4.0 g (89%).

b) Man gibt eine Lösung von NaHTTOA , welche durch Zugabe von 5 ml einer 1 M Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF zu einer Lösung von 2.23 g **1b** (5.0 mmol) in 20 ml THF erhalten wurde, zu einer Lösung von 1.50 g (CO)₄Mo(nor) (5.0 mmol) und röhrt 2 h bei Raumtemp. Die Aufarbeitung erfolgte analog Vorschrift a) und lieferte 3.71 g **11b** (82%). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 1.97$ (s, 12 H, 4 *p*-CH₃), 6.35, 6.39 (d, 8 H, C_6H_4), 6.64, 6.68 (d, 8 H, C_6H_4). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 225.2$, 207.5 ($\text{C}\equiv\text{O}$), 166.7 ($\text{C}=\text{N}$), 154.2, 128.5, 127.4, 126.4 (C_6H_4), 20.9 (*p*-CH₃). – IR (THF): $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1988$, 1872, 1834, 1810; $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1607 \text{ cm}^{-1}$. – $\text{C}_{100}\text{H}_{122}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{16}$ (1920.0): ber. C 62.23, H 6.37, N 5.81; gef. C 61.79, H 6.19, N 6.08.

Analog wird $\text{Na}_2(\text{THF})_8[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{HTPOA})]_2$ (**11a**) aus **1a** erhalten.

Bis[tetrakis(tetrahydrofuran)natrium(1+)-[octacarbonyl- μ - $\{N,N',N'',N'''\text{-tetra-}p\text{-tolyl-oxalamidinato(2-)-}N,N''\text{:}N',N'''\}$ dimolybdat(2-)]], Na_2 (THF)₈(TTOA)[$\text{Mo}(\text{CO})_4$]₂ (12b)

a) Zu einer Lösung von 2.23 g (5.0 mmol) **1b** in 30 ml THF tropft man bei Raumtemp. 10 ml einer 1 M Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF. Nach 2stdg. Rühren versetzt man mit 3.0 g (CO)₄Mo(nor) (10 mmol), gelöst in 20 ml THF, und röhrt anschließend 4 h. Klarfiltrieren, Einengen auf die Hälfte des Volumens und Versetzen mit der dreifachen Menge *n*-Hexan liefern nach Abheben der ineinanderdiffundierten Lösungsmittel (4 d) 5.42 g orangefarbene Kristalle von **12b** (85%), die nach Trocknen bei –20°C i. Vak.

Tab. 3. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung

	10	11a	15	
Kristallmorphologie	schwarze Säulen	orangefarbene Platten	rote Quadere	
Summenformel	$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{MoN}_4\text{O}_6$	$\text{C}_{92}\text{H}_{108}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{16}$	$\text{C}_{96}\text{H}_{108}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{19}$	
Molekulargewicht M_r [g/mol]	696.57	1817.76	1913.80	
Einkristallmaße [mm ³]	0.60 x 0.40 x 0.40	0.80 x 0.50 x 0.50	0.40 x 0.38 x 0.36	
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	
Raumgruppe	$\text{P}2_1/n$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}2_1/n$	
Gitterparameter:	a [pm] b [pm] c [pm] α [$^\circ$] β [$^\circ$] γ [$^\circ$]	170.97(13) 146.40(20) 134.23(13) 90 93.22(1) 90	118.51(2) 136.23(3) 159.82(6) 68.30(2) 71.49(2) 77.41(2)	147.19(2) 224.38(3) 150.01(2) 90 92.34(1) $^\circ$ 90
V [10 ⁶ pm ³]	3360(11)	2265(2)	4950(2)	
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1.361	1.331	1.257	
Formeleinheiten Z	4	1	2	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.439	0.355	0.329	
Meßtemperatur [K]	293	200	183	
Meßbereich	3° < 2 Θ < 54°	3° < 2 Θ < 59°	4.5° < 2 Θ < 52.4°	
Meßgeschwindigkeit ω -scan (°/min)	3-30	3-30	3-30	
Zahl der gemessenen Reflexe	10100	12165	10303	
symmetrieunabhängige Reflexe	7409 ($R_{\text{int}} = 1.85\%$)	10755 ($R_{\text{int}} = 1.56\%$)	9916 ($R_{\text{int}} = 4.35\%$)	
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2900	6438	6480	
Anzahl der verfeinerten Parameter	290	517	574	
Übereinstimmungsfaktoren R	0.050	0.063	0.052	
R_w	0.047	0.097	0.069	
Restelektronendichte [epm ⁻³]	0.39	0.49	0.97	

analysenrein waren. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 1.96$ (s, 12 H, 4-*p*-CH₃), 6.34, 6.38 (d, 8 H, C₆H₄), 6.66, 6.70 (d, 8 H, C₆H₄). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 225.0$, 207.0 (C=O), 166.8 (C=N), 154.2, 127.4, 127.3, 126.4 (C₆H₄), 20.9 (*p*-CH₃). – IR (THF): $\nu(\text{C=O}) = 1995$, 1872, 1845, 1821; $\nu(\text{C=N}) = 1622 \text{ cm}^{-1}$. – $\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{16}$ (1483.4): ber. C 56.68, H 6.25, N 3.78; gef. C 56.34, H 6.13, N 3.96.

b) Zu einer Lösung von 3.25 g (5.0 mmol) **8b** in 30 ml THF werden 10 ml einer 1 M Lösung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF getropft. Die Farbe der Reaktionsmischung wechselt von dunkelrot nach orangegegelb. Durch Überschichten mit der dreifachen Menge *n*-Hexan werden gelbe und orangefarbene Kristalle erhalten. Durch mehrfache fraktionierende Kristallisation mit einem Gemisch THF/Diethylether/Hexan konnten beide Verbindungen getrennt werden.

*Tetracarbonyl(2-hydroxy-1,3-di-*p*-tolyl-4,5-bis(*p*-tolylimino)-2-imidazolidincarbonsäure-ethylester)molybdän-Natriumsalz, $\text{Na}_2(\text{THF})_4[(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{EtO}_2\text{COCTTOA})_2 \cdot \text{THF}]$ (15)*

a) Eine Mischung aus 0.68 g Oxalsäure-ethylester-chlorid (5 mmol) und 10 ml THF tropft man bei -30°C zu einer Lösung von 5 mmol Na_2TTOA in 20 ml THF. Nach 30min. Röhren bei dieser Temp. versetzt man mit 1.5 g $(\text{CO})_4\text{Mo}(\text{nor})$, gelöst in 20 ml THF. Nach weiterem 4stdg. Röhren, wobei die Mischung langsam Raumtemp. erreicht, wird klarfiltriert, auf 30 ml eingeengt und mit 90 ml *n*-Hexan überschichtet. Ausb. nach 4 d 2.98 g rote Kristalle (63%) von **15**. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 1.35$ (t, 3 H, CH₃), 2.13 (s, 12 H, *p*-CH₃), 3.10 (q, 2 H, CH₂), 6.00–7.50 (m, 16 H, C₆H₄). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$): $\delta = 223.3$, 204.8 (C=O), 152.5 (C=O), 149.6 (C–O), 145.3 (C=N), 137.5, 134.4, 132.0, 129.1, 128.6, 126.8, 123.1 (C₆H₄, 2 Kerne äquivalent), 63.6 (CH₂), 21.0, 20.9 (*p*-CH₃), 14.4 (CH₃). – IR (Nujol): $\nu(\text{C=O}) = 2004$, 1933, 1878, 1817; $\nu(\text{C=O}) = 1735$; $\nu(\text{C=N}) = 1604 \text{ cm}^{-1}$. – $\text{C}_{96}\text{H}_{106}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{Na}_2\text{O}_{19}$ (1913.8): ber. C 60.25, H 5.58, N 5.86; gef. C 59.88, H 5.67, N 6.08.

b) **15** wird in vergleichbaren Ausbeuten auch durch Umsetzung von 5 mmol **11b** mit äquimolaren Mengen Oxalsäure-ethylester-chlorid und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -78°C in THF nach Aufarbeitung gemäß a) erhalten.

Röntgenstrukturanalysen (Tab. 3): Messung geeigneter Kristalle der Verbindungen **10** und **11a** auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4) bzw. **15** auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden durchgeführt; Absorptionskorrekturen erfolgten nicht. Die Strukturen wurden mittels direkten Methoden (SHELXLTL-PLUS: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988) gelöst. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop verfeinert. Die H-Atome konnten durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401022 (**10**), CSD-401023 (**11a**) und CSD-58393 (**15**), der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

- [¹] R. Beckert, M. Gruner, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 65–82.
 [²] R. Beckert, R. Mayer, *J. Prakt. Chem.* **1982**, *324*, 227–236.
 [³] R. Beckert, R. Mayer, *J. Prakt. Chem.* **1980**, *322*, 273–280.
 [⁴] [^{4a}] R. Beckert, S. Vorwerk, D. Lindauer, M. Döring, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 1386–1390. – [^{4b}] S. Vorwerk, Diplomarbeit, Universität Jena, 1992.

- [⁵] M. Maringgele, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 277–281.
 [⁶] [^{6a}] W. E. Hofman, M. Jacobs, G. Kenepohl, D. W. Parrot, P. Reed, T. R. Stout, *Proc. Indiana Acad. Sci.* **1969**, *79*, 129–133; *Chem. Abstr.* **1970**, *73*, 126513v. – [^{6b}] E. Papavil, M. Papavil, A. Kleinstein, I. Gabe, V. Macovei, *Analele Stiint. Univ. Jasi Sect. I* **1964**, *10c*, 115–124; *Chem. Abstr.* **1965**, *63*, 14351h. – [^{6c}] M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4740–4742.
 [⁷] [^{7a}] S. Trofimenco, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2139–2140. – [^{7b}] S. Trofimenco, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7014–7016.
 [⁸] [^{8a}] M. Döring, H. Görls, R. Beckert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 551–560. – [^{8b}] Diese Ergebnisse sind ein Teil der Habilitationsschrift von M. Döring, „Ligandreaktionen an Komplexverbindungen“, Universität Jena, 1994.
 [⁹] [^{9a}] D. Walther, G. Kreisel, R. Kirmse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *487*, 149–160. – [^{9b}] S. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Nicolai, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Organometallics* **1985**, *4*, 1896–1898. – [^{9c}] 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. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6068–6076. – [^{9d}] J. Scholz, M. Dikan, D. Stöhl, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2279–2285. – [^{9e}] J. R. Bocarsly, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1986**, *5*, 2380–2381.
 [¹⁰] H. tom Dieck, Th. Mack, K. Peters, H.-G. von Schnerring, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1983**, *38*, 568–579.
 [¹¹] [^{11a}] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 25–29. – [^{11b}] U. Wannagat, H. Seyffert, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 457–458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 438–439.
 [¹²] [^{12a}] R. E. Marginn, U.S.-Patent **1964**, 3.136.799; *Chem. Abstr.* **1964**, *61*, 7044c. – [^{12b}] D. Seyferth, N. Kahlen, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1080–1082.
 [¹³] [^{13a}] H. Deng, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1189–12291. – [^{13b}] N. Hu, G. Nie, Z. Jin, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 137–143. – [^{13c}] A. Alvanipur, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 295–300. – [^{13d}] L. M. Clarkson, W. Clegg, N. C. Norman, A. J. Tucker, P. M. Webster, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2653–2660. – [^{13e}] A. S. C. Chan, H.-S. Shieh, J. R. Hill, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 171–179. – [^{13f}] M. K. Cooper, P. A. Duckworth, K. Henrick, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2357–2364. – [^{13g}] G. Faccinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, A. R. Zanari, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3002–3007. – [^{13h}] A. L. Balch, M. M. Olmstead, D. P. Oram, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4309–4312.
 [¹⁴] M. Y. Daresbourg, *Progr. Inorg. Chem.* **1985**, *33*, 221–272.
 [¹⁵] [^{15a}] H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2434–2439. – [^{15b}] R. G. Teller, R. G. Finke, J. P. Collman, H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1104–1111.
 [¹⁶] [^{16a}] J. P. Collman, J. N. Cawse, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5905–5906. – [^{16b}] J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 342–347. – [^{16c}] J. P. Collman, R. G. Finke, J. N. Cawse, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2515–2526.
 [¹⁷] F. R. Askham, K. M. Carroll, P. M. Briggs, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1994**, *13*, 2139–2141.
 [¹⁸] [^{18a}] R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, 133–143. – [^{18b}] L. H. Staal, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *26*, 255–262.
 [¹⁹] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1–S19.
 [²⁰] M. Döring, J. Wuckelt, E. Uhlig, F. Knoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
 [²¹] S. Brooker, F. T. Edelmann, T. Kottke, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, D. Stalke, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 144–146.
 [²²] [^{22a}] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1565–1587. – [^{22b}] M. Geissler, Dissertation, Universität Hamburg, 1987.
 [²³] [^{23a}] T. Greisser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3388–3396. – [^{23b}] J. E. Davies, J. Kopf, E. Weiss, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1982**, *38*, 2251–2253. – [^{23c}] G. E. Hartwell, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1257–1262.
 [²⁴] A. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 2650–2662.
 [²⁵] M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2037–2044.

[311/94]