

## 2,3-Dihydro-2-methoxyethylimino-1,3-dimethylimidazole – ein neuer hemilabil koordinierender Chelatligand [1]

2,3-Dihydro-2-methoxyethylimino-1,3-dimethylimidazole  
– a Novel Hemilabile Coordinating Chelate Ligand [1]

Norbert Kuhn, Martin Grathwohl, Christiane Nachtigal und Manfred Steimann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. N. Kuhn. E-mail: kuhn@uni-tuebingen.de

Herrn Prof. Dr. Gerhardt Pausewang zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **56 b**, 704–710 (2001); eingegangen am 28. März 2001

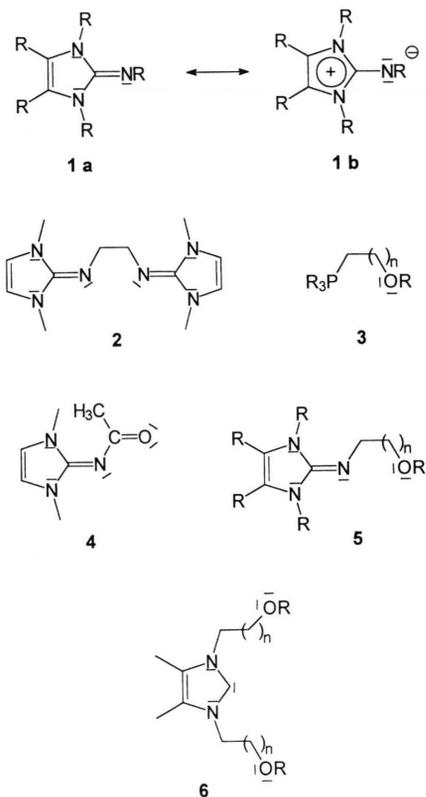
Imidazoles, Rhodium, Palladium

The bifunctional 2,3-dihydro-2-methoxyethylimino-1,3-dimethylimidazole ( $C_8H_{15}N_3O$ , **10**) is obtained from the reaction of methoxyethyl tosylate (**7**) and 2,3-dihydro-2-imino-1,3-dimethylimidazole (**8**) followed by deprotonation in good yield. **10** reacts with  $\{(COD)RhCl\}_2$  (COD = 1,5-cyclooctadiene) to give the imine complex  $(C_8H_{15}N_3O)Rh(COD)Cl$  (**11**), which is converted into the chelate complex  $[(C_8H_{15}N_3O)Rh(COD)]BF_4$  (**12**) on treatment with  $AgBF_4$ . The imine complex  $(C_8H_{15}N_3O)_2PdCl_2$  (**13**) is formed through the reaction of **10** with  $(PhCN)_2PdCl_2$ . The X-ray structures of **11**, **13** and  $2 C_8H_{15}N_3O \cdot H_2PdCl_4$  (**15**) are reported.

### Einleitung

2,3-Dihydro-2-iminoimidazole und ihre Anionen (**1**) weisen infolge der Bereitschaft des heterozyklischen Rings zur Übernahme einer positiven Formalladung (**1b**) eine vergleichsweise hohe Stickstoff-Basizität auf; sie sind deshalb zur Bildung stabiler Metallkomplexe geeignet [2, 3]. Erwartungsgemäß führt der Einbau des Imin-Fragments in ein Chelatsystem (**2**) zu einer nochmals verbesserten Komplexstabilität [4].

Die Verwendung hemilabil koordinierender Liganden erbringt in der katalyseorientierten Komplexchemie Vorteile wegen ihrer charakteristischen Befähigung zur reversiblen Öffnung freier Koordinationsstellen; dies konnte vor allem am Beispiel der sog. Etherphosphane (**3**) gezeigt werden [5]. Als Alternative zu dem von uns bereits beschriebenen Acetylimino-Liganden **4** [6] haben wir den Aufbau von Alkoxyethylimininen **5** und ihre Koordination an katalyserelevante Metallzentren in Angriff genommen; dies ergänzt unsere laufenden Untersuchungen zur Chemie Alkoxyalkyl-funktionalisierter Carbene **6** [7].



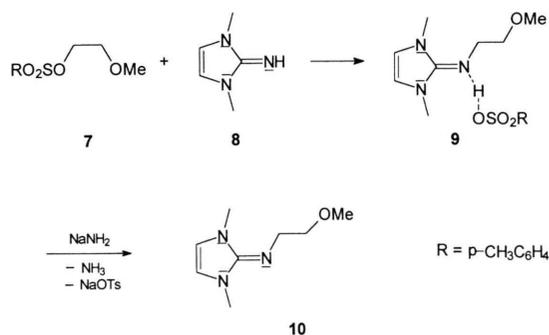
### Synthese von 2,3-Dihydro-2-methoxyethylimino-1,3-dimethylimidazol

Beim Aufbau von 2,3-Dihydro-2-methoxyethylimino-1,3-dimethylimidazol (**10**) konnten wir auf die bei der Darstellung von **2** erworbenen Kenntnisse [4] zurückgreifen; hierbei hatte sich zur Knüpfung der C-N-Bindung die Umsetzung des Imins **8** [2] mit dem zugehörigen Alkyltosylat bewährt.

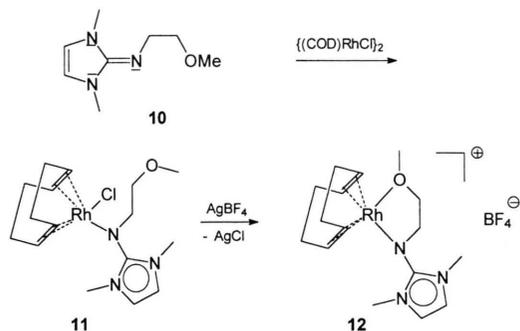
Das zur Synthese der Titelverbindung erforderliche Tosylat **7** ist aus Tosylchlorid und 2-Methoxyethanol leicht zugänglich (vgl. Exp. Teil). Die Reaktion mit **8** erfolgt bereits bei Raumtemperatur, wobei zunächst die isolierbare Zwischenstufe **9** gewonnen wird. Die mäßigen Ausbeuten erklären sich aus der Folgereaktion, in der das unumgesetzte Imin **8**, vermutlich in einer Gleichgewichtsreaktion, die Zwischenstufe unter Bildung der Zielverbindung **10** deprotoniert; der Einsatz eines doppelten Überschusses an **8** erbrachte infolge von Trennproblemen keine wesentliche Verbesserung. Die nachgeschaltete Deprotonierung von **9** mittels Natriumamid in Tetrahydrofuran verläuft problemlos und in sehr guten Ausbeuten unter Bildung des Methoxyalkylimins **10** in Form eines schwach gelben, hygroscopischen Öls.

diums für die katalytische Steuerung organischer Synthesen [8] legt die Anbindung des Imino-Liganden **10** an diese Komplexzentren nahe. Hierbei wird im ersten Schritt eine monofunktionelle Koordination über das exozyklische Stickstoffatom des Liganden angestrebt, um nachfolgend auf dem Wege der Chlorid-Abstraktion eine Koordinationsstelle für die Etherfunktion zu schaffen.

Die Umsetzung von **10** mit  $\{(COD)RhCl\}_2$  führt unter Spaltung der Chlorbrücken zum einkernigen Rhodium-Komplex **11**, in dem der Ligand **10** über die Imino-Funktion mit dem Metallzentrum verbunden ist. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum wird die Koordination, abgesehen von einer geringfügigen Verschiebung der Signallage von  $NCH_2$ , kaum abgebildet.



Zur Absicherung der monofunktionellen Koordination haben wir von **11** eine Kristallstruktur



Die NMR-Daten von **9** und **10** (vgl. Exp. Teil) sind gegenüber Vergleichssubstanzen unauffällig. Die Kristallstrukturanalyse des **9** vermutlich analogen Tetrachloropalladat-Salzes wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

### Rhodium(I)- und Palladium(II)-Komplexe des 2,3-Dihydro-2-methoxyethylimino-1,3-dimethylimidazols

Die herausragende Bedeutung der Komplexe des einwertigen Rhodiums und zweiwertigen Palla-

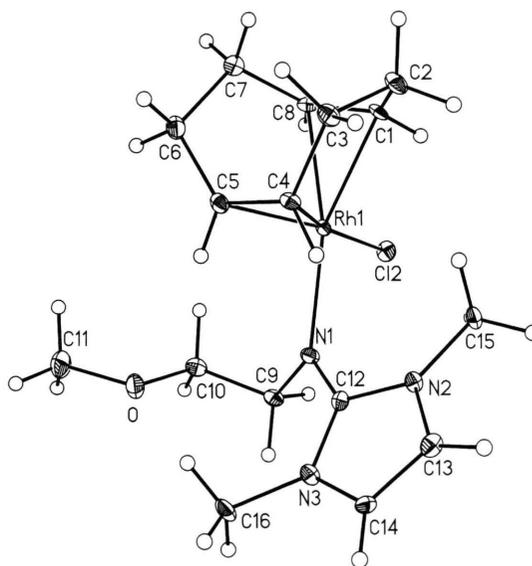


Abb. 1. Ansicht der Struktur von **11** im Kristall.

Tab. 1. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von **11**, **13**, und **15**.

	<b>11</b>	<b>13</b>	<b>15</b>
Molekülformel	C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>3</sub> ORh	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Pd	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Pd
Molekülgewicht (g/mol)	417.78	515.76	588.68
Temperatur (K)	173(2)	173(2)	173(2)
Meßgerät	Siemens P4	Siemens P4	Siemens P4
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/c	C2/c
a (Å)	10.415(2)	10.380(3)	21.90(2)
b (Å)	15.052(3)	13.084(5)	13.32(2)
c (Å)	11.499(4)	8.222(3)	10.38(3)
β (°)	106.82(2)	109.32(2)	104.8(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1725.6(8)	1053.8(6)	2927(10)
Z	4	2	4
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1.608	1.625	1.336
μ(Mo-K <sub>α</sub> ) (mm <sup>-1</sup> )	1.150	1.158	1.019
F(000)	864	528	1200
Kristallgröße (mm)	0.1 × 0.2 × 0.2	0.3 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.3 × 0.2
θ-Bereich	2.29 - 27.50	2.08 - 27.51	2.53 - 27.73
Indexbereich	h = +13, k = +19, l = ±14	h = ±13, k = ±17, l = ±10	h = ±28, k = ±15, l = +6
Gesammelte Reflexe	4922	9447	4216
Unabhängige Reflexe	3942	2424	1846
Beobachtete Reflexe (I > 2σ(I))	2707	2301	1375
Verfeinerung		— Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> —	
Goof	1.930	1.858	1.558
R1 (alle Daten)	0.0967	0.0248	0.0938
wR2 (alle Daten)	0.1578	0.0597	0.2306

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>3</sub>ORh (**11**). U<sub>eq</sub> ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Rh(1)	4153(1)	2062(1)	7571(1)	17(1)
Cl(2)	4615(2)	3622(1)	7771(2)	27(1)
N(1)	5938(6)	1849(4)	7069(5)	22(1)
N(2)	7281(6)	1223(4)	8918(5)	20(1)
N(3)	7801(6)	812(4)	7292(5)	25(1)
O	4975(6)	1418(4)	4360(5)	35(1)
C(1)	2960(7)	2158(4)	8773(6)	23(1)
C(2)	3052(8)	1316(5)	9502(7)	31(2)
C(3)	3233(8)	481(5)	8796(6)	29(1)
C(4)	3972(7)	681(4)	7869(6)	20(1)
C(5)	3292(7)	906(4)	6645(6)	26(1)
C(6)	1801(8)	966(5)	6143(6)	32(2)
C(7)	1165(8)	1584(6)	6906(7)	33(2)
C(8)	2125(6)	2271(5)	7601(6)	24(1)
C(9)	6128(7)	2354(5)	6051(6)	23(1)
C(10)	4996(7)	2272(5)	4881(6)	26(1)
C(11)	4009(9)	1366(7)	3208(7)	45(2)
C(12)	6938(6)	1331(4)	7694(6)	20(1)
C(13)	8340(7)	622(5)	9268(6)	27(1)
C(14)	8666(6)	375(5)	8283(6)	24(1)
C(15)	6783(7)	1741(5)	9759(6)	25(1)
C(16)	7673(8)	559(5)	6047(7)	31(2)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>ClN<sub>3</sub>ORh (**11**).

Rh(1)-C(1)	2.114(6)	Rh(1)-C(5)	2.100(6)
Rh(1)-C(8)	2.145(6)	Rh(1)-C(4)	2.123(6)
Rh(1)-N(1)	2.124(6)	Rh(1)-Cl(2)	2.396(2)
N(1)-C(12)	1.333(8)	N(1)-C(9)	1.457(8)
N(2)-C(12)	1.358(8)	N(2)-C(13)	1.392(9)
N(3)-C(12)	1.368(9)	N(3)-C(14)	1.397(9)
O-C(11)	1.415(9)	O-C(10)	1.416(9)
C(1)-C(8)	1.387(9)	C(1)-C(2)	1.508(9)
C(2)-C(3)	1.537(9)	C(3)-C(4)	1.514(9)
C(4)-C(5)	1.421(9)	C(5)-C(6)	1.495(9)
C(6)-C(7)	1.553(9)	C(7)-C(8)	1.498(9)
C(9)-C(10)	1.515(9)	C(13)-C(14)	1.326(9)
C(1)-Rh(1)-C(8)	38.0(3)	C(1)-Rh(1)-N(1)	156.1(2)
C(5)-Rh(1)-C(1)	98.2(3)	C(5)-Rh(1)-C(8)	81.5(3)
C(5)-Rh(1)-N(1)	90.9(2)	N(1)-Rh(1)-C(8)	165.8(2)
C(1)-Rh(1)-C(4)	82.2(3)	C(5)-Rh(1)-C(4)	39.3(3)
C(4)-Rh(1)-C(8)	90.4(3)	C(4)-Rh(1)-N(1)	91.2(2)
C(1)-Rh(1)-Cl(2)	90.6(2)	C(5)-Rh(1)-Cl(2)	154.9(2)
C(8)-Rh(1)-Cl(2)	91.5(2)	N(1)-Rh(1)-Cl(2)	90.4(2)
C(4)-Rh(1)-Cl(2)	165.7(2)	C(11)-O-C(10)	111.5(7)
C(9)-N(1)-Rh(1)	118.2(4)	C(12)-N(2)-C(13)	109.0(5)
C(12)-N(3)-C(14)	108.9(5)	N(1)-C(9)-C(10)	114.8(5)
O-C(10)-C(9)	111.2(6)	N(1)-C(12)-N(2)	124.0(6)
N(1)-C(12)-N(3)	129.7(6)	N(2)-C(12)-N(3)	106.3(5)
C(14)-C(13)-N(2)	108.3(6)	C(13)-C(14)-N(3)	107.5(6)

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}$  (**13**).  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Pd(1)	5000	5000	5000	19(1)
Cl(1)	4175(1)	4780(1)	2023(1)	29(1)
N(1)	6880(1)	4394(1)	5200(2)	23(1)
N(2)	6570(1)	2626(1)	5662(2)	26(1)
N(3)	8414(1)	3312(1)	7437(2)	28(1)
O(1)	8646(1)	6515(1)	3930(2)	32(1)
C(1)	7943(2)	5152(1)	5324(2)	25(1)
C(2)	7508(2)	5873(1)	3793(2)	28(1)
C(3)	7265(1)	3525(1)	6072(2)	22(1)
C(4)	9285(2)	4054(1)	8628(2)	37(1)
C(5)	8413(2)	2273(1)	7848(3)	33(1)
C(6)	7278(2)	1858(1)	6760(2)	32(1)
C(7)	5299(2)	2469(1)	4271(3)	32(1)
C(8)	8290(2)	7308(2)	2686(3)	35(1)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}$  (**13**).

Pd(1)-N(1)	2.062(1)	Pd(1)-Cl(1)	2.328(1)
N(1)-C(3)	1.332(2)	N(1)-C(1)	1.463(2)
N(2)-C(3)	1.363(3)	N(2)-C(6)	1.388(2)
N(3)-C(3)	1.370(2)	N(3)-C(5)	1.401(2)
O(1)-C(8)	1.416(2)	O(1)-C(2)	1.423(2)
C(1)-C(2)	1.517(2)	C(5)-C(6)	1.336(3)
N(1)-Pd(1)-N(1) <sup>#1</sup>	180.0(1)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	92.6(1)
N(1) <sup>#1</sup> -Pd(1)-Cl(1)	87.4(1)	Cl(1) <sup>#1</sup> -Pd(1)-Cl(1)	180.0(1)
C(3)-N(1)-C(1)	117.1(1)	C(3)-N(1)-Pd(1)	118.6(1)
C(1)-N(1)-Pd(1)	114.6(1)	C(3)-N(2)-C(6)	109.9(1)
C(3)-N(3)-C(5)	109.0(1)	C(8)-O(1)-C(2)	111.3(1)
N(1)-C(1)-C(2)	110.7(1)	N(1)-C(3)-N(2)	124.3(1)
N(1)-C(3)-N(3)	129.8(1)	N(2)-C(3)-N(3)	105.8(1)
C(6)-C(5)-N(3)	107.7(2)	C(5)-C(6)-N(2)	107.6(1)

Symmetrietransformation für äquivalente Atome:

<sup>#1</sup>  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ .

uranalyse durchgeführt (Tab. 1 - 3, Abb. 1 [9]). Das Ergebnis bestätigt den einkernigen Aufbau mit angenähert planarer Koordinationsgeometrie des Metallzentrums. Die Einzelwerte der Koordinationssphäre [Rh-Cl 2.396(2), Rh-C(1) 2.090(7), Rh-C(4) 2.15(1), Rh-C(5) 2.111(9), Rh-C(8) 2.121(6)  $\text{\AA}$ ] entsprechen der aus zahlreichen Strukturbeispielen des (COD)RhCl-Fragments [10] abgeleiteten Erwartung (vgl. z. B. die Struktur des Anions [(COD)RhCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [11] sowie von {(COD)RhCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub> [12]). Der Rh-N-Abstand liegt mit 2.130(9)  $\text{\AA}$  eher an der Obergrenze des für Rh(I)-N(sp<sup>2</sup>) beobachteten Bereichs (vgl. z. B. die Geometrie des Komplextyps cis Rh(CO)<sub>2</sub>(L)Cl; L =

Imidazol, Pyrazol [13]). Die Winkelsumme am koordinierenden Stickstoffatom (359.8°) weist diesem eine planare Koordinationsgeometrie zu. Die exozyklische C-N-Bindung [N(1)-C(12) 1.33(1)  $\text{\AA}$ ] ist, wie auch die Geometrie des Fünfrings (vgl. Tab. 3), anderen Koordinationsverbindungen der 2,3-Dihydro-2-iminoimidazole [3, 4] vergleichbar.

Durch Umsetzung mit AgBF<sub>4</sub> läßt sich **11** in das Komplexsalz **12** überführen. Die Koordination der Methoxy-Funktion wird an einer geringfügigen Tieffeldverschiebung der Signallage des OCH<sub>2</sub>-Fragments im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sichtbar.

Die Umsetzung des Imins **10** mit (PhCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> ergibt in glatter Reaktion den Palladium-Komplex **13**, in dem die Imino-Liganden zueinander erwartungsgemäß wie auch in der Ausgangsverbindung in trans-Stellung angeordnet sind. Die Einkristallstrukturanalyse von **13** (Tab. 1, 4, 5, Abb. 2 [9]) zeigt für die Geometrie des koordinierten Imin-Liganden gegenüber **11** keine nennenswerten Abweichungen [N(1)-C(3) 1.332(3), N(1)-C(1) 1.463(1)  $\text{\AA}$ , C(3)-N(1)-C(1) 117.1(1)°, weitere Werte vgl. Tab. 5]. Bindungslängen und -winkel der Koordinationssphäre des Metallzentrums [Pd-Cl(1) 2.327(9), Pd-N(1) 2.061(7)  $\text{\AA}$ , weitere Werte vgl. Tab. 5] entsprechen der Erwartung. Die NMR-Daten von **13** sind denen von **11** vergleichbar.

Versuche zur Chlorid-Abstraktion aus **13** waren bislang nicht erfolgreich; anstelle der Zielverbin-

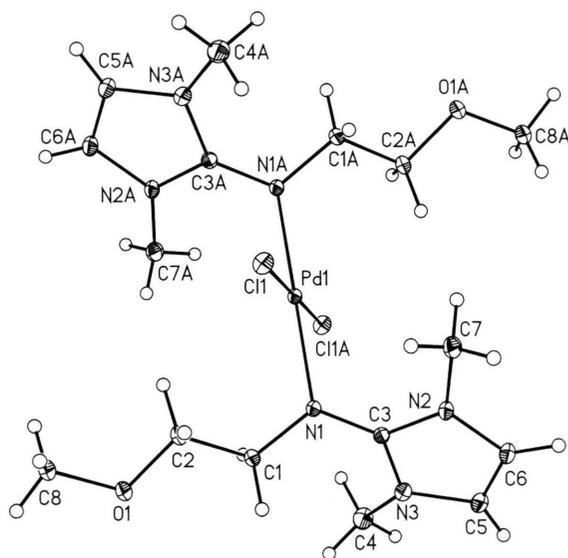
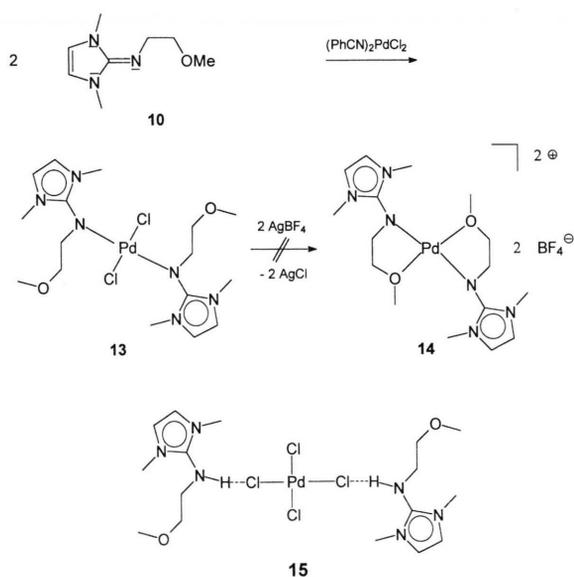


Abb. 2. Ansicht der Struktur von **13** im Kristall.

Tab. 6. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}$  (**15**).  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Pd(1)	0.2500	0.2500	0.5000	27(1)
Cl(2)	0.1523(1)	0.0744(2)	0.4297(3)	38(1)
Cl(1)	0.2980(1)	0.1066(2)	0.4487(3)	38(1)
N(1)	0.1638(4)	0.2739(6)	-0.092(1)	28(3)
N(2)	0.1767(4)	0.1319(6)	0.013(1)	35(3)
N(3)	0.1576(4)	0.2707(6)	0.145(1)	36(3)
O(1)	0.0360(4)	0.3584(9)	0.005(1)	67(3)
C(1)	0.1635(4)	0.2319(7)	0.028(2)	39(5)
C(2)	0.1757(5)	0.2004(8)	-0.178(1)	34(3)
C(3)	0.1841(6)	0.1132(8)	-0.112(2)	37(4)
C(4)	0.1531(5)	0.3790(8)	-0.128(2)	45(4)
C(5)	0.1794(6)	0.0580(7)	0.122(1)	45(4)
C(6)	0.1339(5)	0.3685(7)	0.171(2)	42(3)
C(7)	0.0623(7)	0.369(1)	0.142(2)	66(5)
C(8)	-0.0315(7)	0.357(2)	-0.021(3)	117(9)

ung **14** wurden bei der Umsetzung von **13** mit  $\text{AgBF}_4$  unübersichtliche Substanzgemische erhalten, aus denen sich Kristalle der Zusammensetzung  $\mathbf{10} \cdot \text{H}_2\text{PdCl}_4$  (**15**) isolieren ließen.



Die Kristallstrukturanalyse von **15** (Tab. 1, 6, 7, Abb. 3 [9]) zeigt die für Wasserstoff-verbrückte  $\text{PdCl}_4$ -Fragmente charakteristische Anordnung (vgl. z. B. [14]); die Geometrie des koordinierten Liganden ist gegenüber **11** und **13** nahezu unverändert (vgl. Tab. 7).

Tab. 7. Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{Pd}$  (**15**).

Pd(1)-Cl(1)	2.308(4)	Pd(1)-Cl(2)	2.308(4)
N(1)-C(1)	1.36(2)	N(1)-C(2)	1.39(2)
N(2)-C(1)	1.38(1)	N(2)-C(3)	1.37(2)
N(3)-C(1)	1.36(2)	N(3)-C(6)	1.46(1)
C(2)-C(3)	1.34(2)	C(6)-C(7)	1.52(2)
O(1)-C(7)	1.40(2)	O(1)-C(8)	1.43(2)
Cl(2) <sup>#1</sup> -Pd(1)-Cl(2)	180.0(1)	Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	90.4(1)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1) <sup>#1</sup>	89.6(1)	Cl(1) <sup>#1</sup> -Pd(1)-Cl(1)	180.0(1)
C(1)-N(1)-C(2)	110(1)	C(3)-N(2)-C(1)	111(1)
C(1)-N(3)-C(6)	129(1)	N(3)-C(1)-N(1)	133(1)
N(3)-C(1)-N(2)	122(1)	N(1)-C(1)-N(2)	104(1)
C(3)-C(2)-N(1)	108(1)	C(2)-C(3)-N(2)	107(1)
N(3)-C(6)-C(7)	112(1)	O(1)-C(7)-C(6)	110(1)
C(7)-O(1)-C(8)	109(1)		

Symmetrietransformation für äquivalente Atome:

<sup>#1</sup>  $0.5 - x, 0.5 - y, 1 - z$

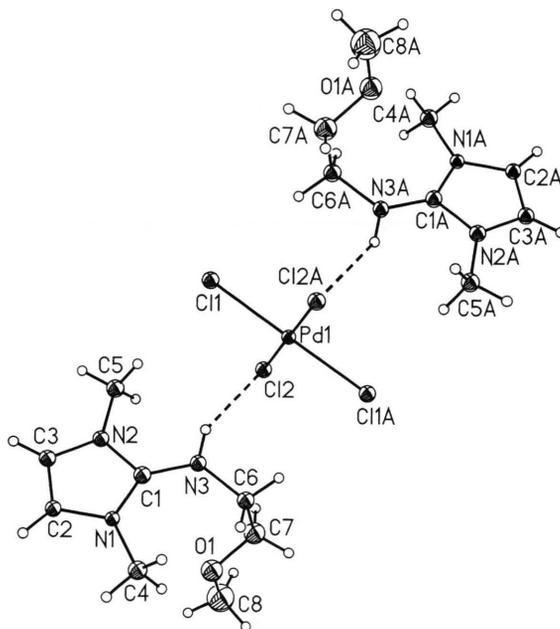


Abb. 3. Ansicht der Struktur von **15** im Kristall.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. 2,3-Dihydro-2-imino-1,3-dimethylimidazol (**8**) [2],  $\{(\text{COD})\text{RhCl}\}_2$  [15] und  $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$  [16] wurden nach Literaturangaben hergestellt. NMR-Spektren: Bruker AC 250. Massenspektren: Finnigan MAT 311 A. Röntgenstrukturanalysen: Siemens P4.

## 1-Methoxy-2-p-toluolsulfonylethan (7)

Eine Lösung von 47.65 g (250 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid und 24 ml (300 mmol) 2-Methoxyethanol (wfr.) in 100 ml Dichlorethan wird bei 0 °C mit 55.5 ml (400 mmol) Triethylamin versetzt und nachfolgend 2 h bei R. T. gerührt. Nach Zugabe einer Mischung von 160 g Eis und 58 ml Salzsäure (conc.) wird die organische Phase abgetrennt, mehrfach mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (wfr.) getrocknet. Ausbeute nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak.: 33 g (57%), hellbraunes Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.25 (s, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 3.09 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.38 (m, 2 H, SOCH<sub>2</sub>), 3.98 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 7.17 - 7.61 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.1 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 58.3 (OCH<sub>3</sub>), 68.9 (SOCH<sub>2</sub>), 69.4 (OCH<sub>2</sub>), 127.6, 129.5, 132.4, 144.5 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>). – C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S (230.28 g/mol): ber. C 52.16, H 6.13; gef. C 52.55, H 6.27.

## 2,3-Dihydro-2-methoxyethylimino-1,3-dimethylimidazoliumtosylat (9)

Eine Lösung von 2.65 g (23.8 mmol) **8** in 70 ml Toluol wird mit 4.18 ml (23.8 mmol) **7** versetzt und nachfolgend 20 h bei R. T. gerührt. Nach Abtrennen des resultierenden Niederschlags (2-Amino-1,3-dimethylimidazoliumtosylat) wird die verbliebene Lösung i. Vak. zur Trockne eingengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Aceton: 3.04 g (37%), farbloser Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 2.33 (s, 3 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 3.25 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.45 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.56 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 3.57 (s, 6 H, N<sup>1,3</sup>-CH<sub>3</sub>), 6.99 (s, 2 H, C<sup>4,5</sup>-H), 7.20 - 7.67 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), NH nicht beobachtet. – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 21.3 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 34.5 (N<sup>1,3</sup>-CH<sub>3</sub>), 46.6 (NCH<sub>2</sub>), 59.1 (OCH<sub>3</sub>), 73.2 (OCH<sub>2</sub>), 119.5 (C<sup>4,5</sup>), 126.9, 129.8, 141.6, 143.8 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), C<sup>2</sup> nicht beobachtet. – MS (70 eV, EI): m/e = 169 [18%, M<sup>+</sup>], 138 [2%, M<sup>+</sup> - OCH<sub>3</sub>], 124 [100%, M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>], 111 [3%, M<sup>+</sup> - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>], 96 [13%, M<sup>+</sup> - NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>] und weitere Bruchstücke. – C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (341.43 g/mol): ber. C 52.77, H 6.79, N 12.31; gef. C 52.38, H 6.60, N 12.17.

## 2,3-Dihydro-2-methoxyethylimino-1,3-dimethylimidazol (10)

Eine Suspension von 84 mg (2.16 mmol) Natriumamid in 15 ml Tetrahydrofuran wird mit 738 mg (2.16 mmol) **9** versetzt und 12 h bei R. T. gerührt. Die filtrierte Lösung wird zur Trockne eingengt. Ausbeute: 340 mg (93%), hellbraunes Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.99 (s, 6 H, N<sup>1,3</sup>-CH<sub>3</sub>), 3.11 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.24 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.45 (m, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 6.08 (s, 2 H, C<sup>4,5</sup>-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

δ = 33.7 (N<sup>1,3</sup>-CH<sub>3</sub>), 47.1 (NCH<sub>2</sub>), 58.9 (OCH<sub>3</sub>), 76.3 (OCH<sub>2</sub>), 113.5 (C<sup>4,5</sup>), C<sup>2</sup> nicht beobachtet. – MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): m/e = 169 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O (169.23 g/mol): ber. C 56.78, H 8.93, N 24.83; gef. C 56.22, H 8.67, N 24.27.

(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O)(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)RhCl (11)

Eine Lösung von 180 mg (1.08 mmol) **10** in 15 ml Dichlormethan wird mit 265 mg (0.54 mmol) {(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)RhCl}<sub>2</sub> versetzt und 16 h bei R. T. gerührt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbliebene Rückstand wird mehrfach mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan / Diethylether: 365 mg (82%), gelbe Kristalle.

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 30.8, 31.8 (CH<sub>2</sub>, COD), 35.5 (N<sup>1,3</sup>-CH<sub>3</sub>), 51.2 (NCH<sub>2</sub>), 59.0 (OCH<sub>3</sub>), 75.1, 79.8 (CH, COD), 76.1 (OCH<sub>2</sub>), 115.6 (C<sup>4,5</sup>), C<sup>2</sup> nicht beobachtet. – C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>ClN<sub>3</sub>ORh (415.77 g/mol): ber. C 46.22, H 6.55, N 10.11; gef. C 45.95, H 6.21, N 9.89.

[(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O)(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)Rh]BF<sub>4</sub> (12)

Eine Lösung von 190 mg (0.46 mmol) **11** in 15 ml Dichlormethan wird mit 90 mg (0.46 mmol) AgBF<sub>4</sub> versetzt und 12 h bei R. T. gerührt. Die filtrierte Lösung wird zur Trockne eingengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan / Diethylether: 171 mg (80%), rotbrauner Feststoff.

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 31.2 (br s, CH<sub>2</sub> COD), 34.4 (N<sup>1,3</sup>-CH<sub>3</sub>), 46.3 (NCH<sub>2</sub>), 59.0 (OCH<sub>3</sub>), 72.1 (OCH<sub>2</sub>), 75.6, 78.6 (CH COD), 118.6 (C<sup>4,5</sup>), C<sup>2</sup> nicht beobachtet. – MS FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): m/e = 380. – C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>ORh (467.12 g/mol): ber. C 41.14, H 5.83, N 9.00; gef. C 40.87, H 5.61, N 8.82.

(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (13)

Eine Lösung von 0.84 g (4.95 mmol) **10** in 15 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.95 g (2.48 mmol) (PhCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> versetzt und nachfolgend 16 h bei R. T. gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Tetrahydrofuran gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan / Diethylether: 0.71 g (56%), rotbrauner Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.77 (s, 12 H, N<sup>1,3</sup>-CH<sub>3</sub>), 3.29 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 3.30 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>), 3.84 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.33 (s, 4 H, C<sup>4,5</sup>-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 35.7 (N<sup>1,3</sup>-CH<sub>3</sub>), 51.4 (NCH<sub>2</sub>), 59.0 (OCH<sub>3</sub>), 75.3 (OCH<sub>2</sub>), 116.0 (C<sup>4,5</sup>), 174.5 (C<sup>2</sup>). – MS (FD, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): m/e = 515. – C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Pd (515.78 g/mol): ber. C 37.26, H 5.86, N 16.29; gef. C 37.03, H 5.56, N 15.91.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau cand. chem. D. Dankbar und Herrn Dr. K. Eichele für ihre Mitarbeit sowie Herrn Prof. Dr. E. Lindner für die Überlassung von Chemikalien.

- 
- [1] Derivate des Imidazols 41. 40. Teil dieser Serie: N. Kuhn, M. Steimann und M. Walker, *Z. Naturforsch.* **56b**, 129 (2001).
- [2] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch.* **50b**, 1779 (1995).
- [3] Vgl. z. B. N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 554 (1997); N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, *ibid.* **623**, 769 (1997); N. Kuhn, U. Abram, C. Maichle-Mößner, J. Wiethoff, *ibid.* **623**, 1121 (1997).
- [4] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **53b**, 997 (1998); N. Kuhn, M. Grathwohl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] A. Baader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **108**, 27 (1991); E. Lindner, M. Schmid, P. Wegner, Ch. Nachtigal, M. Steimann, R. Fawzi, *Inorg. Chim. Acta* **296**, 103 (1999).
- [6] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Grathwohl, H. Kotowski, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 1937 (1998).
- [7] N. Kuhn, E. Niquet, M. Steimann, I. Walker, *Z. Naturforsch.* **54b**, 1181 (1999); N. Kuhn, I. Walker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Vgl. hierzu E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Pergamon, Oxford (1995).
- [9] Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC 163516 (**11**), CCDC 163517 (**13**) und CCDC 163515 (**15**) angefordert werden.
- [10] Übersicht: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol 13, Pergamon, Oxford (1995).
- [11] Vgl. z. B. M. C. Bonnet, I. Tkatchenko, R. Faure, H. Loiseleur, *New J. Chem.* **7**, 601 (1983); G. Vasapollo, A. Sacco, C. F. Nobile, M. A. Pellinghelli, M. Lanfranchi, *J. Organomet. Chem.* **312**, 249 (1986); P. Imhoff, C. J. Elsevier, *ibid.* **361**, C61 (1989).
- [12] J. A. Ibers, R. G. Snyder, *Acta Crystallogr.* **15**, 923 (1962); J. C. A. Boeyens, L. Denner, S. W. Orchard, I. Rencken, B. G. Rose, *S. Afr. J. Chem.* **39**, 229 (1986).
- [13] M. J. Decker, D. O. K. Fjeldsted, S. R. Stobart, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1525; F. Bonati, L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tejel, M. C. Apreada, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **369**, 253 (1989).
- [14] N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, Ch. Nachtigal, *Z. Kristallogr. NCS* **214**, 565 (1999).
- [15] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **28**, 88 (1990).
- [16] G. K. Anderson, M. Lin, *Inorg. Synth.* **28**, 60 (1990).