Synthese, Struktur, Tautomerie und Reaktivität von Methantrisamidinen

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

N,N'-chelatisierende, monoanionische Amidinatliganden wurden im letzten Jahrzehnt intensiv untersucht, da ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften sehr einfach variiert werden können,^[1] was sie für die Synthese maßgeschneiderter Komplexe in der Katalyse und den Materialwissenschaften begünstigt.^[2] Zu unserer Überraschung sind multifunktionale Liganden mit mehr als zwei Amidinatliganden, sogenannte Polyamidine, dagegen weitgehend unbekannt, obwohl diese vielversprechende Kandidaten für die Synthese (hetero)multimetallischer Komplexe mit verbesserten katalytischen Eigenschaften sind. Zudem wurden neutrale aromatische Tetraamidine in der Krebsforschung aufgrund ihrer Antiproteinasaktivität untersucht.^[3] Leider wurden bis heute nur einige wenige, nahezu ausnahmslos phenylverbrückte, Polyamidine synthetisiert, während die Zahl der Polyamidine, in denen die Amidingruppen über ein einzelnes Zentralatom verknüpft sind, auf zwei Me₂Si- und CH₂-verbrückte Derivate beschränkt ist.^[4,5] Im Gegensatz dazu sind das isoelektronische Tetranitromethan C(NO₂)₄ und Tetramethylmethan-tetracarboxylat C(COOMe)₄ seit langem bekannt.^[6]

Abbildung 1. Temperaturabhängiger ¹H NMR-Spektrenverlauf der Reaktion von **1a** mit Wasser in C₆D₆ (**1a** ■, **2a** ▲, C(Ni-Pr)₂ ●).

Wir synthetisierten kürzlich verschiedene Tetraamidinatmethan-komplexe {C[C(NR)₂ZnMe]₄} (R = *i*-Pr **1a**; Ph **1b**, Et **1c**, Cy **1d**) durch Reaktion von ZnMe₂ mit Carbodiimiden bei erhöhter Temperatur und untersuchten ihre Reaktivität.^[7,8] Aufgrund unseres Interesses an den entsprechenden neutralen tetradentaten Methantetra-

amidinen untersuchten wir die kinetisch-kontrollierte Hydrolyse dieser Zinkamidinatkomplexe. Temperaturabhängige *in situ* ¹H-NMR-Studien (Abb. 1) der Reaktion von **1a** mit Wasser in C₆D₆ zeigten einen unerwarteten Reaktionsverlauf. **1a** ist bei Raumtemperatur nahezu hydrolysestabil, während ab 55 °C (*i*-PrN)₂C und das Methantrisamidin **2a** gebildet werden. Obwohl das erwartete Tetraamidin C[C(NR)N(R)H]₄ nicht detektiert wird, kann dessen Bildung als Reaktionsintermediat nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Vergleichbare Reaktionen wurden für die isoelektronischen C(NO₂)₄ und C(COOMe)₄, die unter basischen Bedingungen zu Ag⁺[C(NO₂)₃]⁻ und HC(COOMe)₃ abgebaut werden, gefunden.^[9] Im Gegensatz dazu wurden analoge Carbodiimideliminierungsreaktionen lediglich bei der thermischen Zersetzung von Metallamidinatkomplexen (Cu, Al) bei Temperaturen oberhalb von 200 °C beobachtet.^[10] Die niedrigeren Reaktionstemperaturen bei der Zersetzung von **1a** legen jedoch einen alternativen intramolekularen Zerfallsmechanismus nahe (SI).

2a wurde durch Sublimation bei 80 °C gereinigt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett (5.37 ppm, Toluol-d₈) der zentralen CH-Gruppe, während die NH-Resonanz (4.63 ppm) als Dublett aufgrund der ³J_{HH}-Kopplung zur CH_{*i*-Pr} Gruppe erscheint. Dynamische ¹H-NMR und DEPT Experimente zwischen -40 und +100 °C zeigten keine CH-NH Tautomerisierung der zentralen C-H Einheit. Im Gegensatz dazu bilden sich bei der Hydrolyse von **1b** mit [C(NPh)N(Ph)H]₂[C(HNPh)₂] **2b** und HC[C(NHPh)NPh]₃ **2c** beide tautomeren Formen. **2b** und **2c** repräsentieren die ersten strukturell charakterisierten CH-NH Tautomere eines azyklischen Amidins. Obwohl die N,N'-Tautomerisation von Amidinen in der Vergangenheit intensiv untersucht wurde,^[11] wurde die Existenz eines CH-NH Tautomerengleichgewichts lediglich indirekt bewiesen durch das Auftreten einer kurzlebigen En-1,1-Diamin Spezies, welche jedoch nicht isoliert werden konnte.^[12] Dagegen wurde ein zyklisches En-1,1-diamin NMR-spektroskopisch charakterisiert.^[13] Das postulierte N-H-Tautomer von Acetamidin spielt eine zentrale Rolle in der Diels-Alder-Reaktion von Tetrazinderivaten zu Aminopyridazinen,^[14] während ein zyklische Keten-N,N-acetal als Schlüsselkomponente bei der Synthese von Tetraazafulvalenen durch oxidative Kupplung angesehen wird.^[15]

Farblose Einkristalle wurden aus einer Lösung in Cyclohexan/CH₂Cl₂ (**2b**) bzw. durch Lagerung einer CH₃CN-Lösung bei -10 °C (**2c**) erhalten.^[16] Das sp²-hybridisierte C1-Atom in **2b** ist von drei weiteren C-Atomen in einer trigonal-planaren Anordnung umgeben (r.m.s. Abweichung der vier C-Atome von der besten Ebene beträgt 0.0044 Å). Die C1-C2 und C1-C3 Bindungen sind kürzer als eine typische C-C-Einfachbindung (1.54 Å), während der C1-C4 Abstand gegenüber einer C-C-Doppelbindung (1.34 Å) aufgeweitet ist, was auf eine Delokalisation der π-Elektronen hinweist. Analoge Beobachtungen werden für beide C4-N Bindungen gemacht, die jeweils kürzer als eine typische C(sp²)-N(sp³) Einfachbindung sind (1.43 Å). Im Gegensatz dazu liegen je eine C-N Bindung an C2 und C3 im Bereich einer C-N Doppelbindung (1.29 Å), während die beiden anderen gut mit dem Mittelwert einer C-N Einfachbindung für R(H)N-CR=NR Einheiten übereinstimmen (CSD-Suche; 1.372(28) Å). Die Strukturparameter des Moleküls passen sehr gut

[*] B. Gutschank, Prof. S. Schulz*, M. Marcinkowski, Prof. G. Jansen, Dipl. Ing. H. Bandmann, D. Bläser, Dr. C. Wölper
Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstr. 5-7, S07 S03 C30, D-45117 Essen
Fax: (+) 201-183 3830
E-mail: stephan.schulz@uni-due.de

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

Weiterführende Information zu diesem Artikel sind erhältlich im WWW unter <http://www.angewandte.org> oder vom Autor.

zu der H-Position, die in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden wurde. Die Konformation des Moleküls wird durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen unterstützt.

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

Abbildung 2. Molekülstruktur von **2b** (links) und **2c** (rechts); Thermal ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome mit frei gewähltem Radius, Phenyl-H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **2b**: C(1)-C(2) 1.486(2), C(1)-C(3) 1.476(2), C(1)-C(4) 1.391(2), N(1)-C(2) 1.374(2), N(2)-C(2) 1.294(2), N(5)-C(4) 1.372(2), N(6)-C(4) 1.373(2), C(4)-C(1)-C(3) 121.38(13), C(4)-C(1)-C(2) 120.64(14), C(3)-C(1)-C(2) 117.97(14), N(2)-C(2)-N(1) 122.51(14), N(5)-C(4)-N(6) 119.16(14); N5-H3...N3, d(H...A) 1.93 Å, <(DH...A) 138.6, N6-H2...N2, d(H...A) 1.97 Å, <(DH...A) 137.0; **2c**: C(1)-C(2) 1.5356(14), C(1)-C(3) 1.5345(14), C(1)-C(4) 1.5341(15), N(1)-C(2) 1.2819(14), N(2)-C(2) 1.3644(14), C(4)-C(1)-C(3) 113.04(8), C(4)-C(1)-C(2) 112.37(9), C(3)-C(1)-C(2) 113.21(9), N(1)-C(2)-N(2) 121.88(10).

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

Die relative Stabilität der N-H (**2b**) und C-H (**2c**) Tautomere wurden mittels dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie (DFT+D3) untersucht.^[18] Nach Konvergenz der Geometrieoptimierungen wies **2b** C₂-Symmetrie auf, während **2c** C₃-Symmetrie zeigte.

In **2c** wird die Methingruppe von Phenylgruppen mit H_{ortho}-C_{meta}-Abständen von 2.87 Å umgeben (XRD 2.98, 3.02, 3.13 Å), was den stabilisierenden Einfluss der drei CH-π-Kontakte belegt. Der berechnete C1-C2-Abstand (1.545 Å) und der C2-C1-C3-Winkel (113.2°) stimmen sehr gut mit der Kristallstruktur überein. Die verbleibenden drei Phenylgruppen zeigen keine CH-π- oder π-π-Stabilisierungen, aber je eines ihrer H_{ortho}-Atome ist Teil eines nahezu planaren H-C-C-N-C-N-Sechsrings und lediglich 2.28 Å vom benachbarten N-Atom entfernt. Drei NH...N-Kontakte (2.55 Å) zwischen den C(NHPh)(NPh)-Gruppen führen zu einer weiteren Stabilisierung dieser Struktur. **2b** zeigt zwei CH-π-Kontakte mit H_{ortho}-C_{para}-Abständen von 2.87 Å (XRD 2.87, 2.90 Å), einen π-π-Kontakt in der typischen parallelverschobenen Anordnung zweier Phenylringe an benachbarten C(NHPh)(NPh)-Resten und zwei 1.80 Å kurze NH...N-Bindungen (XRD 1.93, 1.97 Å), die **2b** gegenüber **2c** um 10.6 kJ/mol stabilisieren. Der berechnete C1-C2-Abstand (1.475 Å) stimmt sehr gut mit den experimentellen Werten (C1-C2 1.486(2), C1-C3 1.476(2) Å) überein, während der C1-C4-Abstand von 1.420 Å auf einen etwas höheren Einfachbindungsanteil der berechneten Struktur hinweist (XRD 1.391(2) Å). Die DFT+D3 Energiedifferenz stimmt gut mit dem in *ab initio*-Rechnungen mittels Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) für die DFT+D3-Geometrien gefundenem Wert von 12.3 kJ/mol überein.^[19] Unter Berücksichtigung des auf DFT+D3-Niveau erhaltenen größeren Dipolmoments von **2c** (2.42 Debye) im Vergleich zu **2b** (0.97 Debye) ist diese Energiedifferenz klein genug um zu erklären, warum **2b** vorzugsweise, aber nicht ausschließlich, in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet wird, während **2c** in polaren Solventien dominiert (*vide supra*).

Ersatz der Phenylgruppen durch H-Atome gefolgt von Geometrieoptimierung und Schwingungsfrequenzberechnung auf DFT+D3-Niveau lieferte ein C₂-symmetrisches N-H- und ein C₃-symmetrisches C-H-Tautomer als echte Minima auf der Potentialenergiefläche.^[20] Das N-H-Tautomer ist mit 23.8 kJ/mol energetisch bevorzugt, in guter Übereinstimmung mit der MP2-Energiedifferenz von 22.1 kJ/mol für die DFT+D3-Geometrien, welche sich bei Nachoptimierung der Molekülstrukturen auf dem MP2-Niveau nur leicht auf 23.1 kJ/mol verändert. Der π-π-Kontakt zwischen benachbarten C(NHPh)(NPh)-Gruppen, der in **2b** beobachtet wurde, wird durch zwei NH...N-Kontakte mit einem N...H-Abstand von 2.50 Å ersetzt. Das Fehlen von CH-π-Kontakten erklärt die größere Energiedifferenz zwischen beiden Tautomeren verglichen mit **2b/2c**. Nach Aufhebung der Beschränkung auf C₃-Symmetrie wurde für das C-H-Tautomer eine zweite, energetisch tieferliegende C₁-symmetrische Struktur gefunden (siehe SI). Auf DFT+D3-Niveau liegt diese Struktur um 20.9 kJ/mol über dem N-H-Tautomer, während sie auf dem MP2-Niveau lediglich um 16.1 kJ/mol höher liegt (17.1 kJ/mol nach MP2-Nachoptimierung beider Strukturen).

Zur Bestimmung des Energieunterschieds zwischen dem (unbeobachteten) N-H- und dem C-H-Tautomer (**2a**) des *i*-Pr-substituierten Trisamidins wurde ein Konformerenscan mit einem Molecular-Mechanics-Kraftfeld für beide Tautomere durchgeführt. Die 12 energetisch günstigsten N-H-Tautomere und die 15 niedrigsten C-H-Tautomere wurden dann auf DFT+D3-Niveau mit einem Basissatz von split-valence-Qualität nachoptimiert. Jeweils zwei der energetisch tiefsten Tautomerstrukturen wurden anschließend auf DFT+D3-Niveau mit einem triple-zeta Basissatz reoptimiert. Ein C₁-symmetrisches Konformer von **2a** liegt um 1.9 kJ/mol niedriger als alle N-H-Tautomerkonformere, deren tiefstliegendstes C₂-Symmetrie aufweist. Das nächste Konformer von **2a** (C₁-Symmetrie) wurde bei 2.0 kJ/mol gefunden, während die Ener-

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

C(3) 1.4191(15), N(2)-C(3) 1.4470(15), N(3)-C(3) 1.3257(16), N(1)-C(2) 1.3404(13), Al(1)-N(1) 1.9199(11), Al(1)-N(2) 1.9984(11), Al(2)-N(3) 1.9268(11), Al(2)-N(2) 1.9967(11), C(3)#1-C(1)-C(3) 120.55(16), C(3)#1-C(1)-C(2) 119.73(8), C(3)-C(1)-C(2) 119.73(8), N(1)-C(2)-N(1)#1 125.02(16), N(1)-C(2)-C(1) 117.49(8), N(3)-C(3)-C(1) 132.19(12), N(3)-C(3)-C(2) 105.46(10), C(1)-C(3)-N(2) 122.29(11), C(2)-N(1)-C(4) 120.32(11), C(2)-N(1)-Al(1) 125.64(9), C(4)-N(1)-Al(1) 113.22(8), C(3)-N(2)-C(10) 120.94(10), C(3)-N(2)-Al(2) 89.32(7), C(10)-N(2)-Al(2) 112.40(8), C(3)-N(2)-Al(1) 101.14(7), C(10)-N(2)-Al(1) 112.80(8), Al(2)-N(2)-Al(1) 118.29(5), C(3)-N(3)-C(16) 132.96(11), C(3)-N(3)-Al(2) 96.09(8), C(16)-N(3)-Al(2) 129.65(8), N(1)-Al(1)-N(2) 90.67(5), N(3)-Al(2)-N(2) 68.46(4).

Experimenteller Teil

Figure 3. Molekülstruktur von **4c** (Thermalellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt, die asymmetrische Einheit mit dunklen Bindungen gezeigt, C1 und C2 liegen auf einer Zweizähligen Achse). Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. #1 -x+1,y,-z+1/2: C(1)-C(2) 1.506(2), C(1)-

- [2] a) K. A. Schug, W. Lindner, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 67; b) M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 157.
- [3] a) C. Nastruzzi, R. Gambhari, *Cancer Lett.* **1990**, 50, 93-102; b) R. R. Tidwell, L. L. Fox, J. D. Geratz, *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, 445, 729-738.
- [4] a) J.-A. Gautier, M. Miocque, C. C. Farnoux, in *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Vol. 1 (Eds: S. Patai), JOHN WILEY & SONS, London, **1975**, pp. 283-348. b) R. L. Shriner, F. W. Neumann, *Chem. Rev.* **1944**, 35(3), 351.
- [5] a) A. Kraft, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **1998**, 1085; b) A. Kraft, *Perkin Trans.* **1999**, 1, 705; c) S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newland, E. J. Gabe, F. L. Lee, *Chem. Commun.* **1989**, 744; d) S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson, J. C. Dewan, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 54; e) A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5000; f) R. T. Boeré, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 331, 161; g) J. Grundy, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 662, 178; h) J. R. Hagadorn, J. Arnold, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1729; i) H. Kawaguchi, T. Matsuo, *Chem. Commun.* **2002**, 958; j) J. F. Li, L. H. Weng, X. H. Wei, D. S. Liu, *Dalton Trans.* **2002**, 1401; k) C. T. Chen, L. H. Rees, A. R. Cowley, M. L. H. Green, *Dalton Trans.* **2001**, 1761; l) H. A. Jenkins, D. Abeysekera, D. A. Dickie, J. A. C. Clyburne, *Dalton Trans.* **2002**, 3919; m) S.-D. Bai, J.-P. Guo, D.-S. Liu, W.-Y. Wong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4903; n) J. R. Babcock, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. C. Fetting, L. R. Sita, *Organometallics* **1999**, 18, 5729.
- [6] a) F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1910**, 97, 2099-2102; b) R. Scholl, W. Egerer, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, 397, 301.
- [7] a) M. Münch, U. Flörke, M. Bolte, S. Schulz, D. Gudat, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1535; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1512; b) S. Schmidt, S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, *Organometallics* **2009**, 28, 4371; c) S. Schmidt, B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 28, 4464.
- [8] a) B. Gutschank, S. Schulz, U. Westphal, D. Bläser, R. Boese, *Organometallics* **2010**, 29, 2093; b) B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, C. Wölper, *Organometallics* **2010**, 29, 6133.
- [9] a) M. Göbel, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1043; b) R. Scholl, W. Egerer, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, 397, 301.
- [10] a) T. Whitehorne, J. P. Coyle, A. Mahmood, W. H. Monillas, G. Yap, S. Barry, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3240. b) A. L. Brazeau, Z. Wang, C. N. Rowley, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2276.
- [11] a) C. Berndt, T. Kaempchen, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1101. b) J. Oszczapowicz, E. Raczynska, J. Osek, *J. Magn. Reson. Chem.* **1986**, 24, 9. c) E. Raczynska, *Perkin Trans. II* **1986**, 1189. c) E. Raczynska, R. Gawinecki, *Trends Org. Chem.* **1998**, 7, 85.
- [12] a) M. Pfau, M. Chiriacescu, G. Revial, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 327. b) K. Sung, S.-H. Wu, R.-R. Wu, S.-Y. Sun, *Org. Chem.* **2002**, 67, 4298. c) K. Ito, Y. Kizuka, Y. Hirano, *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, 42, 583.
- [13] J. Goerdeler, R. Sappelt, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2064.
- [14] H. P. Figeys, A. Mathy, A. Dralants, *Synth. Commun.* **1981**, 11(8), 655.
- [15] a) J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert, *Synthesis* **1996**, 1302; b) D. Müller, R. Beckert, J. Weston, M. Günther, H. Görls, M. Friedrich, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4551.
- [16] Bruker AXS D8 Kappa Diffraktometer mit APEX2 Detektor (MoK α Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å; T = 100(1) K). Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467) und gegen F² verfeinert. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde nach dem Multi-Scan-Verfahren (Bruker AXS APEX2) durchgeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Methylwasserstoffatome als starre Gruppen und die Wasserstoffatome mittels eines Reitermodells. Die Positionen der NH und OH Wasserstoffatome wurden aus Differenz-Fourier-Synthese entnommen und mit Constraints verfeinert. (SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997 und shelXL, *A Qt GUI for SHELXL*. Siehe auch: Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112; C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, 44, 1281-1284) **2b**: [C₄₀H₃₄N₆], M = 598.73, farbloser Kristall (0.42 x 0.32 x 0.26 mm); monoklin, Raumgruppe Cc; a = 18.1738(16) Å, b = 10.3046(9) Å, c = 18.983(2) Å; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 113.163(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, V = 3268.4(6) Å³; Z = 4; $\mu = 0.073$ mm⁻¹; $\rho_{\text{ber.}} = 1.217$ g cm⁻³; 37607 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 59^\circ$), 8129 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0333$); 415 Parameter, Flack-Parameter x = -0.7(15); größtes max./min. in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 0.249 eÅ⁻³/-0.245 eÅ⁻³; max./min. Transmission 0.75/0.68; $R_1 = 0.0435$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (all data) = 0.1076. Aufgrund der hohen Standardabweichung von x konnte die absolute Struktur nicht zuverlässig bestimmt werden. **2c**: [C₄₀H₃₄N₆ * C₂H₃N], M = 639.79, farbloser Kristall (0.24 x 0.18 x 0.13 mm); triklin, Raumgruppe P-1; a = 12.3438(7), b = 13.3509(7), c = 13.4235(8) Å; $\alpha = 60.586(2)^\circ$, $\beta = 67.453(3)^\circ$, $\gamma = 66.088(3)^\circ$, V = 1713.77(17) Å³; Z = 2; $\mu = 0.075$ mm⁻¹; $\rho_{\text{ber.}} = 1.240$ g cm⁻³; 28355 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$), 10184 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0234$); 442 Parameter; größtes max./min. in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 0.394 eÅ⁻³/-0.222 eÅ⁻³; max./min. Transmission 0.75/0.67; $R_1 = 0.0460$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (all data) = 0.1192. **3**: [C₄₀H₃₆N₆, 2(C₂H₃O₂), 2(H₂O)], M = 754.87, schwach gelber Kristall (0.18 x 0.15 x 0.12 mm); triklin, Raumgruppe P-1; a = 10.5079(11) Å, b = 13.5325(15) Å, c = 16.2636(19) Å; $\alpha = 110.849(5)^\circ$, $\beta = 92.152(5)^\circ$, $\gamma = 111.876(5)^\circ$, V = 1966.6(4) Å³; Z = 2; $\mu = 0.086$ mm⁻¹; $\rho_{\text{ber.}} = 1.275$ g cm⁻³; 33622 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), 6990 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0405$); 505 Parameter; größtes max./min. in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 0.229 eÅ⁻³/-0.263 eÅ⁻³; max./min. Transmission 0.75/0.69; $R_1 = 0.0355$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (all data) = 0.0883. Die Wasserstoffatome an C72 und C82 wurden als idealisiert über zwei Positionen fehlgeordnete Methylgruppen verfeinert. **4c**: [C₄₈H₅₄Al₄N₆], M = 822.89, gelber Kristall (0.25 x 0.10 x 0.08 mm); monoklin, Raumgruppe C2/c; a = 17.4755(9) Å, b = 15.5339(8) Å, c = 18.5007(11) Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 116.831(2)^\circ$, V = 4481.6(4) Å³; Z = 4; $\mu = 1.145$ mm⁻¹; $\rho_{\text{ber.}} = 1.220$ g cm⁻³; 23163 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$), 6861 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0334$); 263 Parameter; größtes max./min. in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 0.499 eÅ⁻³/-0.235 eÅ⁻³; max./min. Transmission 0.75/0.66; $R_1 = 0.0398$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (all data) = 0.1087. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als "supplementary publication no. CCDC-868839 (**2b**), CCDC-868842 (**2c**), CCDC-868841 (**3**) und CCDC-868840 (**4c**)" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB21EZ (Fax: (+44)1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] Detaillierte Information befinden sich im elektronischen Anhang.
- [18] Die Molekülgeometrien von **2b** und **2c** wurden ausgehend von den Einkristallstrukturdaten auf DFT Niveau unter unter Einbeziehung einer Dispersionsenergiekorrektur der dritten Generation (DFT+D3; S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104/1-18.) mit verschärften Konvergenzschwellen und einem verbesserten DFT-Integrationsgitter optimiert. Verwendet wurden das BLYP Austausch-Korrelationsfunktional (a) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. A* **1929**, 123, 714; b) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098. d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.) sowie ein Basissatz von triple-zeta-valence-Qualität (def2-TZVP; F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.) mit dem zugehörigen Hilfsbasissatz (F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057.) in der resolution-of-the-identity-Näherung (RI) wie implementiert im Turbomole V6.3 (TURBOMOLE V6.3 2009, Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; erhältlich unter <http://www.turbomole.com>; a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346; c) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9183.).
- [19] MP2-Berechnungen mit Korrelation der Valenzelektronen wurden in der RI-Näherung mit einem vergrößerten Orbitalbasissatz (def2-TZVPP) und dem zugehörigen Hilfsbasissatz durchgeführt (F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1998**, 294, 143).
- [20] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 103.

Methantrisamidine

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

Synthese, Struktur, Tautomerie und
Reaktivität von Methantrisamidinen

Beide tautomeren Formen eines Methantrisamidins wurden erstmalig strukturell charakterisiert und ihre vielfältige Reaktivität als Protonenakzeptoren und als multi-anionische Liganden demonstriert.

This text is made available via DuEPublico, the institutional repository of the University of Duisburg-Essen. This version may eventually differ from another version distributed by a commercial publisher.

DOI: 10.1002/ange.201205030

URN: urn:nbn:de:hbz:464-20201112-094323-0

This is the **peer reviewed version** of the following article: Angew. Chem. 2012, 24, 11051-11055 which has been published in final form at:
<https://doi.org/10.1002/ange.201205030>

All rights reserved.