

Chemie polyfunktioneller Moleküle

C *. Synthese und Röntgenstrukturanalyse von Dicarbonylnitrosyl-(5-diphenylphosphino-uracil)cobalt(– I) · Methanol(1/2)

Jochen Ellermann*, Eberhard Köck,

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

Helmuth Zimmermann und Martin Gomm

Institut für Angewandte Physik, Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg, Bismarckstr. 10, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. Oktober 1987)

Abstract

The compound dicarbonylnitrosyl-(5-diphenylphosphino-uracil)cobalt(– I) · methanol(1/2) was prepared by the reaction of $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ with 5-(diphenylphosphino)uracil in tetrahydrofuran and recrystallized from methanol. The complex was identified from its ^1H NMR, IR, and mass spectra, and studied by X-ray crystallography. It crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with a 8.755(1), b 16.549(8), c 16.319(3) Å, β 91.97(2)° and $Z = 4$. The structure was refined on the basis of 3504 reflections to $R = 0.059$. The Co atom is four-coordinated in a slightly distorted tetrahedral geometry. The 5-(diphenylphosphino)uracil ligand coordinates through the P atom. One NO and two CO groups occupy the other three sites. The Co–P, Co–NO and two Co–CO distances are 2.231(1), 1.641(3), 1.755(3) and 1.774(3) Å, respectively. In the crystal, methanol molecules connect the uracil moieties by hydrogen bonds in a one-dimensional arrangement along the a axis.

Zusammenfassung

Die Verbindung Dicarbonylnitrosyl-(5-diphenylphosphino-uracil)cobalt(– I) · Methanol(1/2) wurde durch Reaktion von $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ mit 5-(Diphenylphos-

* XCIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

phino)uracil in Tetrahydrofuran und anschliessendem Umkristallisieren aus Methanol dargestellt. Anhand von $^1\text{H-NMR}$, IR und Massenspektren, sowie einer Röntgenstrukturanalyse wurde der Komplex charakterisiert. Dieser kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit a 8.755(1), b 16.549(8), c 16.319(3) Å, β 91.97(2)° und $Z = 4$. Die Strukturverfeinerung erfolgte auf der Basis von 3504 Reflexen bis zu einem R -Wert von 0.059. Das Co-Atom wird von vier Atomen in Form eines leicht verzerrten Tetraeders umgeben. Der Ligand 5-(Diphenylphosphino)uracil koordiniert über das Phosphoratom. Die drei übrigen Koordinationsstellen werden von einer NO-Gruppe und zwei CO-Gruppen besetzt. Der Co-P, Co-NO und die beiden Co-CO Abstände sind 2.231(1), 1.641(3), 1.755(3) bzw. 1.774(3) Å lang. Im Kristall verknüpfen Methanolemoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen die Uracilmolekülteile zu einer eindimensionalen Kette parallel zur Kristallachse a .

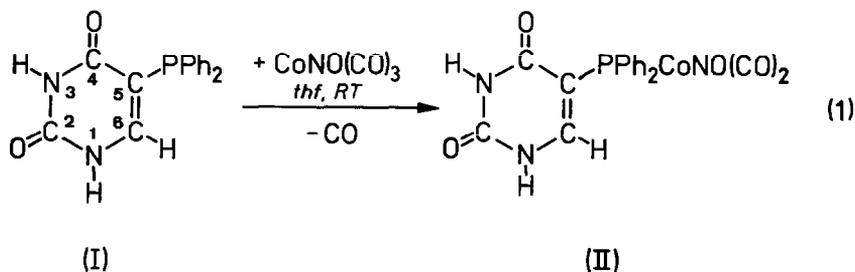
Einleitung

Bei der Untersuchung der Komplexe 5-(Diphenylphosphino)uracil-pentacarbonylmetall(0) mit den Metallen Cr, Mo und W, zeigte sich bei allen Verbindungen eine besondere Lichtempfindlichkeit [2]. Für eine Röntgenstrukturanalyse waren sie nicht geeignet. Es wurde daher versucht, lichtstabilere Komplexe zu synthetisieren. Hierfür erschienen aufgrund früherer Erfahrungen [3] Komplexe des Cobaltnitrosylcarbonyls besonders geeignet.

Ergebnisse und Diskussion

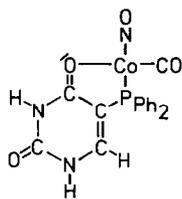
Präparative Ergebnisse

Setzt man Cobaltnitrosyltricarbonyl mit 5-(Diphenylphosphino)uracil (I) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur gemäss Gl. 1 um, so erhält man Dicarbonylnitrosyl-(5-diphenylphosphino-uracil)cobalt(-I) (II) in sehr guten Ausbeuten. Aus Methanol kristallisiert II mit zwei Solvatmolekülen in roten Nadeln (IIa) aus.



Massenspektren

Das EI-Massenspektrum von IIa zeigt kein Molekülion, sondern lediglich Molekülbruchstücke. Als höchste Massenzahl wurde im FD-Spektrum nur das ($M^+ - \text{CO}$)-Ion gefunden, für das die Chelatstruktur III anzunehmen ist.



(III)

¹H-NMR-Spektrum

Die ¹H-NMR-Daten bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung IIa. Die Lage der ermittelten Protonensignale entsprechen weitestgehend den chemischen Verschiebungen, die bereits bei den Pentacarbonyl-Komplexen [2] beobachtet wurden. Beachtenswert erscheint jedoch die Lage des OH-Protonen-Signals des Methanols bei 3.09 ppm, das in der Nähe der dazugehörigen CH₃-Gruppe bei 3.30 ppm liegt. Weitere ¹H-NMR-Daten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

IR-Spektrum

Die charakteristischen Infrarotbanden von IIa lassen sich nach Aussonderung der lagekonstanten Phenylschwingungen [4–6] unter zur Hilfenahme der Schwingungsspektren von 5-(Diphenylphosphino)uracil [7] und dessen Metallcarbonylderivaten [2] recht gut zuordnen. Lediglich bezüglich der Zuordnung der Deformationsschwingungen des Solvatmethanols bestehen einige Unsicherheiten (nähere Angaben im experimentellen Teil), da ihre Absorptionsbanden in den Bereich der δ (NH)-Banden [7] fallen. Versuche, durch Austausch von CH₃OH gegen CD₃OD (Umkristallisieren von IIa aus CD₃OD) hier zu eindeutigen Aussagen zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Das IR-Spektrum des aus CD₃OD erhaltenen Produkts zeigt nämlich, dass CD₃OD offensichtlich nur in geringem Umfang in das Gitter von IIa eingebaut wird (Es sind kaum ν(CD₃)-Absorptionen zwischen 2100 und 2300 cm⁻¹ zu beobachten). Dagegen scheinen aber die OH-Protonen des Solvatmethanols und die NH-Gruppen partiell deuteriert zu werden, denn die Intensitäten dieser Absorptionen nehmen deutlich ab. Demgemäß konnten die bereits früher für I [7] auf Grund von Deuterierungsversuchen getroffenen Zuordnungen auch bei IIa weitgehend bestätigt werden.

Aus dem Auftreten von zwei ν(OH)-Valenzschwingungsbanden bei 3460 und 3370 cm⁻¹ (Detailangaben im experimentellen Teil) folgt, dass beide Solvatmoleküle in Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sein müssen. Auf Grund der Daten der Röntgenstrukturanalyse kann die breite Bande bei 3460 cm⁻¹ der kurzen H-Brücke OH(1M) ··· O(4) und die schärfere Absorption bei 3370 cm⁻¹ der längeren Wasserstoffbrücke OH(2M) ··· O(4) zugeordnet werden (vgl. Tab. 1). Auch die beiden NH-Gruppen des Uracilrings sind, wie aus den breiten Absorptionen bei 3220 und 3160 cm⁻¹ folgt, in Wasserstoffbrückenbindungen gebunden. Aussagen über die Art der verschiedenen Wasserstoffbrückensysteme ermöglichte jedoch erst die Röntgenstrukturanalyse. Entsprechend den Erwartungen für einfach phosphinsubstituierte Cobaltnitrosylcarbonyle [3,8] liefert IIa zwei intensive ν(CO)-Absorptionen bei 2030 und 1965 cm⁻¹ und eine sehr starke, breite ν(NO)-Bande bei 1738 cm⁻¹. Letztere besitzt eine starke Schulter bei 1755 cm⁻¹, die auf Grund der Deu-

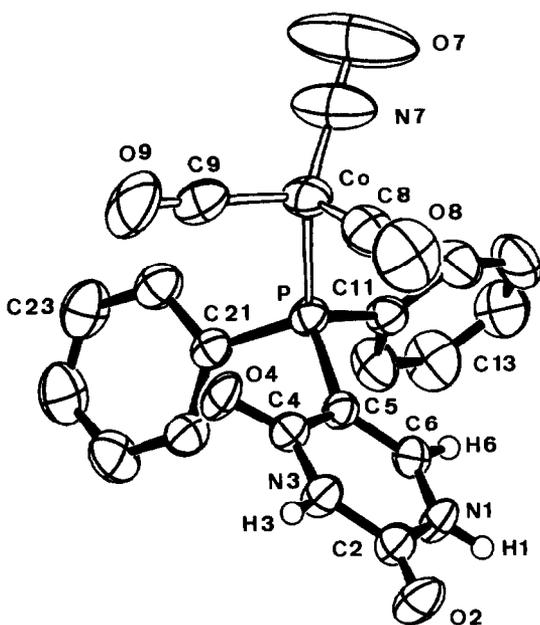


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von IIa (ohne Solvatmoleküle und Phenylwasserstoffatome); die thermischen Schwingungsellipsoide für alle Nichtwasserstoffatome geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% wieder.

terierungsversuche zweifelsfrei einer Schwingung mit δ (NH...O)-Charakter zugeordnet werden kann. Sie entspricht der sog. Amid-I-Bande von sekundären Amiden [9]. Zu niedrigen Wellenzahlen ist die $\nu(\text{NO})$ -Bande von einer starken Schulter bei 1713 cm^{-1} $\nu(\text{C}(2)=\text{O})$ flankiert. Die $\nu(\text{C}(4)=\text{O})$ -Absorption ist im Festkörper-IR-Spektrum aufgespalten ($1650_{\text{st}} + 1638_{\text{Sch}}\text{ cm}^{-1}$), da von der C(4)=O(4)-Gruppe zwei Arten von Wasserstoffbrückenbindungen ausgehen (Fig. 2). Da diese H-Brücken in einer THF-Lösung von IIa nicht mehr existieren, findet man in dem entsprechenden IR-Lösungsspektrum nur noch eine $\nu(\text{C}(4)=\text{O})$ -Bande, die mit 1687 cm^{-1} erwartungsgemäss auch um 40 cm^{-1} kurzweilig verschoben auftritt. Weitere charakteristische IR-Absorptionen von IIa werden im experimentellen Teil genannt.

Röntgenstrukturanalyse

Die Molekülstruktur von IIa ist ohne die Solvatmoleküle in Fig. 1 mit den entsprechenden Atomsymbolen wiedergegeben. Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Atomkoordinaten und die äquivalent-isotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome können der Tabelle 3 im experimentellen Teil entnommen werden.

Wie in Fig. 1 erkennbar, wird das Zentrum des Moleküls von einem Phosphoratom gebildet, das mit einem Uracilring, zwei Phenylringen und einer Cobaltnitrosyldicarbonylgruppe verknüpft ist. Die vier mit dem Phosphor verbundenen Atome liegen dabei an den Eckpunkten eines verzerrten Tetraeders.

In dem Liganden I sind die drei Kohlenstoffatome um den Phosphor trigonal pyramidal angeordnet [10]. Bei der Koordination wurden die C–P–C-Winkel erwartungsgemäss nur geringfügig aufgeweitet, was bisherigen Beobachtungen entspricht [11]. Auffällig an den Phosphor–Kohlenstoff-Abständen ist die grosse Differenz zwischen P–C(11) (1.835(2) Å) und P–C(21) (1.806(3) Å). Eine durch die Atome C(5), C(11) und C(21) gedachte Ebene schliesst mit dem Uracilring einen Winkel von 35.5° ein, während sie vom Phenylring 1 unter 62.8°, vom Phenylring 2 unter 58.4° geschnitten wird. Die drei Ringebenen sind ähnlich denen eines Propellers angeordnet; eine solche Staffelung findet sich ebenso in dem vergleichbaren Molekül Dicarboxylnitrosyltriphenylphosphincobalt(–I) [11]. Wie Berechnungen zeigen, sind die Phenylringe eben; der Uracilring ist ebenfalls innerhalb einer maximalen Abweichung von 0.09 Å planar.

Gegenüber I [10] fallen die Bindungsabstände im Uracilring geringfügig länger bzw. kürzer aus, wobei jedoch keine Systematik erkennbar ist. Die auftretenden Winkel liegen im Rahmen der dafür üblichen Werte. Desweiteren verhalten sich Winkel und Abstände innerhalb der Phenylringe den Erwartungen entsprechend (C–C-Mittelwert: 1.376 Å, C–C–C-Mittelwert: 120°).

Der Co–P-Abstand von 2.231(1) Å liegt im Bereich der hierfür gefundenen Werte [11–14]. Bei Dicarboxylnitrosyltriphenylphosphincobalt(–I) [11,12] konnte zwischen NO und CO nicht unterschieden werden. Für IIa war jedoch eine klare Differenzierung möglich. Die gefundenen Abstände (Co–C(8) 1.755(3), Co–C(9) 1.774(3), C(8)–O(8) 1.139(4), C(9)–O(9) 1.132(3), Co–N 1.641(3), N(7)–O(7) 1.150(4) Å) stimmen mit Untersuchungen an vergleichbaren Verbindungen [13,15,16] gut überein. Die Carbonylgruppen, sowie die Nitrosylgruppe sind nahezu linear. Durchaus bemerkenswert sind die P–Co–C-Winkel mit ca. 99°; diese sind damit um ca. 10° kleiner als der Tetraederwinkel während der P–Co–N-Winkel mit 116° um ca. 7° grösser ist als erwartet. Wie die weiteren am Co auftretenden Winkel zeigen, sind die beiden Carbonylgruppen von der Nitrosylgruppe leicht abgerückt. Der im Vergleich zu den Carbonylsauerstoffatomen O(8) und O(9) nahezu doppelt so hohe äquivalent-isotrope Temperaturfaktor für O(7), kann in der Nachbarschaft der Atome H(23) und H(13) begründet sein (O(7)···H(23) 2.62(2), O(7)···H(13) 2.71(2) Å). Zwei getrennte Positionen konnten jedoch für das Sauerstoffatom O(7) nicht aus der Differenzen-Fourier-Rechnung erhalten werden.

Figur 2 zeigt die Vernetzung der Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen. Hierbei wirken die Solvatmoleküle Methanol als verbindende Elemente. Entlang der Kristallachse *a* findet eine Verknüpfung der Moleküle über die H-Brücken N(1)–H···O(1M)–H···O(4) zu eindimensionalen Ketten statt. Je zwei benachbarte Ketten sind durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen N(3)–H···O(2M)–H···O(4) an den Inversionszentren (1/2 1/2 0) und (0 0 1/2) zusammengehalten. Die Werte der intermolekularen Abstände liegen dabei in der für ein solches System charakteristischen Grössenordnung (vgl. Tabelle 1).

Wie erwartet sind die H-Brückenbindungen O(4)···H–O(1M), O(4)···H–O(2M), N(1)–H···O(1M) und N(3)–H···O(2M) nahezu linear. Die beiden Solvatmoleküle Methanol zeigen keinerlei Besonderheit hinsichtlich Abständen und Winkeln [17,18]. Die hohen Temperaturfaktoren für beide Methanolmoleküle werden durch die langsame Freisetzung der Solvatmoleküle verursacht.

In der näheren Umgebung des O(2)-Atoms befindet sich lediglich das Phenyl-Wasserstoffatom H(26) (2.52(2) Å) in linearer Anordnung. Aufgrund dessen scheint

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -Winkel (°) von IIa mit Standardabweichungen in Klammern

Co-P	2.231(1)	C(6)-H(6)	0.93(2)
Co-N(7)	1.641(3)	C(6)-N(1)	1.355(3)
Co-C(8)	1.755(3)		
Co-C(9)	1.774(3)	<i>Phenylringe</i>	
N(7)-O(7)	1.150(4)		
C(8)-O(8)	1.139(4)	P-C(11)	1.835(2)
C(9)-O(9)	1.132(3)	P-C(21)	1.806(3)
N(1)-H(1)	0.81(2)	C-C	1.352-1.399(4)
N(1)-C(2)	1.365(3)	C-C(Mittelwert)	1.376
C(2)-O(2)	1.206(3)	C-H	0.89-0.99(3)
C(2)-N(3)	1.384(3)	C-H(Mittelwert)	0.94
N(3)-H(3)	0.82(2)		
N(3)-C(4)	1.369(3)	<i>Methanolmoleküle</i> ^a	
C(4)-O(4)	1.238(3)		
C(4)-C(5)	1.440(3)	O(1M)-C(1M)	1.344(5)
C(5)-P	1.814(2)	O(1M)-H(1M)	0.75(3)
C(5)-C(6)	1.346(3)	O(2M)-C(2M)	1.386(4)
		O(2M)-H(2M)	0.77(3)
		C-H(Mittelwert)	0.91
<i>Intermolekulare Abstände</i> ^b			
N(1)-H...O(1M)	2.753(3) (i)	O(7)...H(13)	2.71(2) (ii)
N(3)-H...O(2M)	2.758(3) (ii)	O(8)...H(13)	2.90(2) (iii)
O(4)...H-O(1M)	2.811(3) (i)	O(8)...H(12)	2.92(2) (iii)
O(4)...H-O(2M)	2.875(3) (i)	O(8)...H(21M)	2.98(4) (iii)
O(2)...H(26)	2.52(2) (ii)	O(9)...H(6)	2.36(2) (i)
O(7)...H(23)	2.62(2) (ii)	O(9)...H(24)	3.13(3) (iii)
P-Co-N(7)	116.68(8)	N(1)-C(2)-N(3)	113.4(2)
P-Co-C(8)	99.36(6)	H(3)-N(3)-C(4)	118(1)
P-Co-C(9)	99.66(6)	C(2)-N(3)-C(4)	126.5(2)
N(7)-Co-C(8)	118.9(2)	O(4)-C(4)-C(5)	124.2(2)
C(8)-Co-C(9)	102.4(1)	N(3)-C(4)-C(5)	116.0(2)
C(9)-Co-N(7)	116.6(1)	P-C(5)-C(6)	101.8(4)
Co-N(7)-O(7)	177(3)	C(4)-C(5)-C(6)	118.0(2)
Co-C(8)-O(8)	178(3)	H(6)-C(6)-C(5)	125(1)
Co-C(9)-O(9)	179(3)	C(5)-C(6)-N(1)	122.2(2)
Co-P-C(5)	112.84(6)		
Co-P-C(11)	114.44(7)	<i>Phenylringe</i>	
Co-P-C(21)	117.97(8)	C-C-C	117.8(2)-121.0(3)
C(5)-P-C(11)	103.27(9)	C-C-C(Mittelwert)	120.0
C(11)-P-C(21)	103.0(1)		
C(21)-P-C(5)	103.6(1)	<i>Methanolmoleküle</i>	
H(1)-N(1)-C(2)	114.7(9)	C(1M)-O(1M)-H(1M)	120(2)
C(6)-N(1)-C(2)	123.8(2)	C(2M)-O(2M)-H(2M)	125(2)
O(2)-C(2)-N(3)	122.8(2)	H-C-H(Mittelwert)	108
<i>Intermolekulare Winkel</i>			
H(1)...O(1M)-C(1M)	120.1(8)	O(2)...H(26)-C(26)	162(4)
H(3)...O(2M)-C(2M)	116.1(7)	O(4)...H(1M)-O(1M)	167(8)
H(1M)...O(4)-H(2M)	71.9(6)	O(4)...H(2M)-O(2M)	165(8)
		O(9)...H(6)-C(6)	157(3)

^a M kennzeichnet die Solvatmoleküle Methanol, wobei H(1M) und H(2M) der entsprechenden OH-Gruppe angehört. ^b Symmetrieeoperationen: (i) x, y, z ; (ii) $-x, -y, -z$; (iii) $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; (iv) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$.

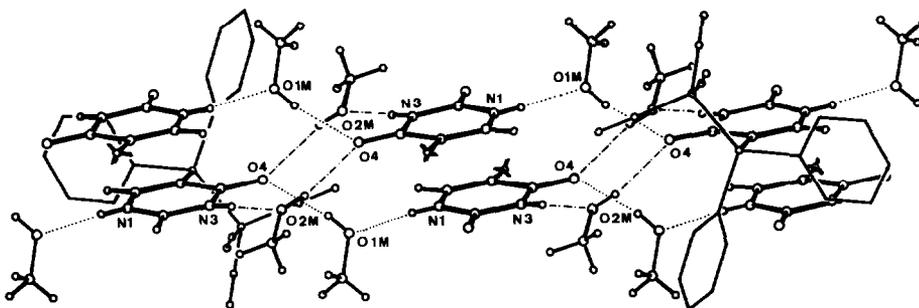


Fig. 2. Wasserstoffbrückensystem im Kristall; bis auf zwei repräsentative Vertreter am Bildrand wurden die Phenylringe und die $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$ -Gruppen nicht eingezeichnet.

die Carbonylgruppe $\text{C}=\text{O}(2)$ des Uracilringes keine wesentlich Rolle bei der Verknüpfung im Festkörper zu spielen. Der lineare, intermolekulare Abstand $\text{C}(6)-\text{H}(6) \cdots \text{O}(9)$ von $3.232(3)$ Å liegt in der Größenordnung einer $(\text{C}-\text{H} \cdots \text{O})$ -Wasserstoffbrückenbindung [19]. Das Sauerstoffatom $\text{O}(8)$ besitzt jedoch erst bei ca. 2.9 Å Phenyl-Wasserstoffatome als nächste Nachbarn.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in reiner Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet, destilliert und N_2 gesättigt. Der Ligand 5-(Diphenylphosphino)uracil (I) wurde nach Lit. 7 dargestellt und $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ nach Lit. 20. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert.

IR-Spektren: Zeiss IMR 16 und 25. ^1H -NMR-Spektren: JEOL JNM-PX 270. Massenspektren: Varian MAT 212 (IXE-5 Quelle, EI, FD).

Dicarbonyl-nitrosyl-(5-diphenylphosphino-uracil)cobalt(-I) · Methanol(1/2) (IIa)

1.30 g (7.52 mmol) $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ werden in einem auf -180°C gekühlten Schlenkrohr eingefroren, mit einer Lösung von 0.9 g (3.04 mmol) I in 40 ml THF versetzt, eingefroren und im Vakuum auf Raumtemperatur langsam erwärmt. Das Lösungsmittel wird nach 24 h Rühren bei Raumtemp. unter verminderten Druck bis zur Trockene abdestilliert und der Rückstand aus 8 ml Benzol umkristallisiert. Man erhält hellbraunes Dicarbonyl-nitrosyl-(5-diphenylphosphino-uracil)cobalt(-I) (II), das sehr gut löslich in THF, Methanol, sowie DMSO, gut löslich in Aceton, löslich in Benzol und nur wenig löslich in Pentan bzw. CCl_4 ist. Ausb.: 1.1 g (81%). Zers. ab ca. 103°C (kontinuierliche Verfärbung). MS (FD, Benzol) m/z , 413 [$M - \text{CO}$]. Analyse. Gef.: C, 49.95 ; H, 2.99 ; N, 8.97 . $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{CoN}_3\text{O}_5\text{P}$ (441.23) ber.: C, 49.00 ; H, 2.97 ; N, 9.52% . Durch Umkristallisieren von II aus Methanol erhält man IIa in roten Nadeln. Zers. ab ca. 80°C (Zerfall der Kristalle unter Abgabe von Methanol). ^1H -NMR (THF- d_6): δ 3.09 (s, 2H , OH), 3.30 (s, 6H , CH_3), 7.30 (d, 1H , C(6)-H), 7.50 (m, 10-H , C_6H_5), 10.30 (s, 1H , N(1)-H), 10.50 ppm (s, 1H , N(3)-H). IR (KBr): $\nu(\text{OH}(1\text{M}) \cdots \text{O}(4))$ 3460s-m , br; $\nu(\text{OH}(2\text{M}) \cdots \text{O}(4))$ 3370s-m ; $\nu(\text{NH} \cdots \text{O})$ 3220s-m , 3160m , br; $\nu(\text{C}(6)-\text{H}(6))$ 3125s-m ; $\nu(\text{CH})\text{Ph}$ 3060s-m , 3015s-m ; $\nu(\text{CH}_3)$ 2948s-m , 2812s-m ; $\nu(\text{CO})$ 2030st (A'), 1965sst (A''); $\delta(\text{NH} \cdots \text{O})/\text{Amid I}$ 1755st

Tabelle 2

Kristalldaten und Aufnahmebedingungen

Summenformel; Molekulargewicht	$C_{20}H_{21}CoN_3O_7P$; 505.31
Kristallgröße (mm)	$0.46 \times 0.44 \times 0.22$
Gitterparameter	
a (Å)	8.755(1)
b (Å)	16.549(8)
c (Å)	16.319(3)
β (°)	91.97(2)
Zellvolumen (Å ³)	2363(3)
Dichte D_x (g/cm ³)	1.420
Raumgruppe	$P2_1/n$
Strahlung	Mo- K_{α} ; Graphitmonochromator
μ (cm ⁻¹); $F(000)$	8.32; 1040
Scan-Modus; Scan-Breite	$\omega - 2\theta$; $1.100^\circ + 0.345^\circ \tan \theta$
Anzahl der Intensitäten	14016
Anzahl der Reflexe	3504
Atomformfaktoren	aus IT [21]
Programm-Systeme	CRYSTAN [22], ORTEP-II [23]
R ; R_w	0.059; 0.034
Restelektronendichte	-0.25 bis 0.35 e Å ⁻³

Sch + ν (NO) 1738sst (A') + ν (C(2)=O) 1713st, Sch; ν (C(4)=O) 1650st + 1638Sch; ν (C(5)=C(6))Ur (= Uracil) 1610m-st; δ (NH...O)/ ν (C-N) [Amid II] [9] 1515s-m, δ (NH...O) oder/und δ_{as} (CH₃) 1488m, δ (NH...O) 1420m-st; δ (C(6)-H(6))Ur 1319m-st; δ (NH...O)/Amid III [9] 1238s-m; ν (Ring)Ur 1215m; (P-C₆H₅)-sens. 1094m + 1085 Sch; ν (Ring)Ur 920s; γ (NH...O)/Amid V 890Sch + 865m, br + 845 Sch; ν , δ (Ring)Ur 762m, 755s-m; cm⁻¹. IR (THF): ν (CO) 2035m-st (A'), 1980st (A''); ν (NO) 1742sst (A') + ν (C(2)=O) 1720st, Sch; ν (C(4)=O) 1687m-st; ν (C(5)=C(6))Ur 1610m cm⁻¹. Analyse: Gef.: C, 47.22; H, 3.97; N, 7.99. $C_{20}H_{21}CoN_3O_7P$ (505.31) ber.: C, 47.54; H, 4.19; N, 8.32%.

Strukturbestimmung

Die Kristalldaten und die Aufnahmebedingungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Während der Messung nahm die Intensität der Standardreflexe um 11% ab. Die Intensitäten wurden bezüglich der Absorption nicht korrigiert. Die Koordinaten der Co-, P-, O-, N-, sowie der C-Atome konnten mit direkten Methoden (ohne Solvatomoleküle) ermittelt werden. Solvatomoleküle und Wasserstoffatome wurden mit Differenzen-Fourier-Rechnungen lokalisiert. Im letzten Least-Squares-Zyklus wurden verfeinert: Skalenfaktor, Koordinaten, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Schweratome und isotrope für alle H-Atome. Die Koordinaten und der äquivalent-isotrope Temperaturfaktor können der Tabelle 3 entnommen werden.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52699, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 3

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) mit äquivalent-isotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^2$) für alle Nichtwasserstoffatome; Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}^a$
Co(1)	8881(1)	1848(1)	6262(1)	5.3
P(1)	7174(1)	2229(1)	5291(1)	3.7
O(2)	4966(2)	5451(1)	6108(1)	6.2
O(4)	8868(2)	3834(1)	5377(1)	5.0
O(7)	8993(5)	218(1)	6696(3)	20.8
O(8)	8194(3)	3029(1)	7504(1)	11.0
O(9)	21643(2)	2519(1)	5595(2)	10.1
O(1M)	21484(2)	4405(2)	6241(2)	11.0
O(2M)	21251(3)	4024(1)	4224(1)	9.7
N(1)	4461(2)	4133(1)	5826(1)	4.4
N(3)	6911(2)	4622(1)	5757(1)	4.3
N(7)	8919(3)	884(2)	6498(2)	10.3
C(2)	5400(3)	4789(2)	5914(1)	4.5
C(4)	7493(3)	3894(1)	5520(1)	4.0
C(5)	6423(2)	3234(1)	5461(1)	3.5
C(6)	4946(3)	3391(1)	5601(1)	4.0
C(8)	8457(3)	2554(2)	7024(2)	6.6
C(9)	20564(3)	2255(2)	5849(2)	6.2
C(11)	5451(3)	1598(1)	5219(2)	4.2
C(12)	4606(3)	1521(2)	4493(2)	5.8
C(13)	3339(3)	1021(2)	4447(2)	7.3
C(14)	2923(3)	606(2)	5117(2)	7.3
C(15)	3714(3)	681(2)	5840(2)	7.7
C(16)	5005(3)	1180(2)	5889(2)	6.1
C(21)	7780(2)	2263(1)	4245(1)	4.0
C(22)	8739(3)	1660(2)	3963(2)	5.4
C(23)	9152(3)	1644(2)	3153(2)	6.9
C(24)	8643(4)	2229(2)	2621(2)	7.4
C(25)	7704(3)	2834(2)	2889(2)	6.3
C(26)	7281(3)	2855(2)	3690(2)	5.0
C(1M)	21207(4)	4714(3)	6983(2)	11.9
C(2M)	21709(4)	3403(2)	3718(2)	9.8

$$^a U_{\text{äq}} = (1/6\pi^2) \sum_i \sum_j \beta_{ij} (\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j).$$

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung und Förderung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

- 1 J. Ellermann, L. Brehm, E. Köck, E. Lindner, W. Hiller und R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 323.
- 2 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 307.
- 3 W. Hieber und J. Ellermann, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1643.
- 4 D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc. (London)* (1956), 1350.
- 5 J. Ellermann und L. Mader, *Spectrochim. Acta A*, 37 (1981) 449.
- 6 J. Ellermann, M. Lietz und K. Geibel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 492 (1982) 122.
- 7 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1165.

- 8 W.D. Horrocks, Jr. und R.C. Taylor, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 723.
- 9 H. Günzler und H. Böck, *IR-Spektroskopie, eine Einführung, Taschentext 43/44*, Verlag Chemie, Weinheim, 1975, S. 207.
- 10 H. Zimmermann, M. Gomm, J. Ellermann und E. Köck, *Acta Cryst. C*, 43 (1987) 1798.
- 11 D.L. Ward, C.N. Caughlan, G.E. Voecks und P.W. Jennings, *Acta Cryst. B*, 28 (1972) 1949.
- 12 V.G. Albano, P.L. Bellon und G. Ciani, *J. Organomet. Chem.*, 38 (1972) 155.
- 13 Y. Pérès, A. Kerkeni, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, F. Belanger-Gariépy und A.L. Beauchamp, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 397.
- 14 L. Falvello und M. Gerloch, *Acta Cryst. B*, 35 (1979) 2547.
- 15 R.A. Jones, M.H. Seeberger, A.L. Stuart, B.R. Whittlesey und T.C. Wright, *Acta Cryst. C*, 42 (1986) 399.
- 16 B.L. Haymor, J.C. Huffman und N.E. Butler, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 168.
- 17 G. Liehr, G. Szucsányi und J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 95.
- 18 K.J. Tauer und W.N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, 5 (1952) 606.
- 19 S.N. Vinogradov und R.H. Linnell, *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand-Reinhold, New York, London, 1971, S. 176–178, 230.
- 20 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1986.
- 21 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 22 H. Burzlaff, M. Gomm und H. Zimmermann, *CRYSTAN. A Crystallographic Program System for Minicomputers*. University of Erlangen, 1986.
- 23 C.K. Johnson, *ORTEPII. Report ORNL-5138*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1977.