

*Journal of Organometallic Chemistry*, 366 (1989) 197–213  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09594

## Chemie Polyfunktioneller Moleküle

### CII \*. Metallpentacarbonyl- und Cobaltnitrosylcarbonyl-Komplexe eines Diphenylphosphin-substituierten Cyclophosphamids. Röntgenstrukturanalyse des Bis(dicarbonylnitrosylcobalt)-Derivats

Jochen Ellermann \*, Norbert Will und Falk Knoch

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 28. Oktober 1988)

#### Abstract

Treatment of  $rac-(Ph_2PCH_2CH_2)_2N-\overline{P(O)NH(CH_2)_3O}$  (**2**) with  $M(CO)_5THF$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) gives the bimetallic complexes  $rac-[(OC)_5MPPh_2CH_2CH_2]_2N-\overline{P(O)NH(CH_2)_3O}$  (**3a-c**). The reaction of **2** with  $Co(CO)_3NO$  yields the analogous cobalt complex  $rac-[(OC)_2Co(NO)PPh_2CH_2CH_2]_2N-\overline{P(O)NH(CH_2)_3O}$  (**4**). In boiling toluene **4** reacts, under elimination of CO, to give the bicyclic compound  $rac-(OC)(ON)Co(PPh_2CH_2CH_2)_2N-\overline{P(O)NH(CH_2)_3O}$  (**5**). The complexes have been characterized by  $^1H$ ,  $^{31}P$  and  $^{13}C$  NMR, IR, Raman and mass spectroscopy as far as possible. The crystal structure of **4** has been determined by X-ray diffraction studies. The crystals are monoclinic, space group  $P2_1/c$  with  $a$  1296.6(4),  $b$  1745.2(5),  $c$  1974.2(8) pm,  $\beta$  105.73(3)° and  $Z = 4$ . The molecule consists of an organophosphorus six-membered ring. Each dicarbonylnitrosylcobalt group is coordinated by the diphenylphosphine group of both of the sidechains. In the crystal each *R*-enantiomer is connected with its *S*-enantiomer by hydrogen bonds.

#### Zusammenfassung

Die Umsetzung von  $rac-(Ph_2PCH_2CH_2)_2N-\overline{P(O)NH(CH_2)_3O}$  (**2**) mit  $M(CO)_5THF$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) ergibt die bimetallicen Komplexe  $rac-[(OC)_5MPPh_2CH_2CH_2]_2N-\overline{P(O)NH(CH_2)_3O}$  (**3a-c**). Die Reaktion von **2** mit  $Co(CO)_3NO$  liefert den analogen Cobalt-Komplex  $rac-[(OC)_2Co(NO)PPh_2CH_2$

\* CI. Mitteilung siehe Ref. 1.

$\text{CH}_2]_2\text{N}-\overline{\text{P}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}}$  (4). Beim Erhitzen in Toluol geht 4 unter CO-Eliminierung in den bicyclischen Komplex  $\text{rac}-(\text{OC})(\text{ON})\text{Co}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\overline{\text{P}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}}$  (5) über. Die Verbindungen wurden soweit möglich durch  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{31}\text{P}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR-, Raman- und Massen-Spektren charakterisiert. Die Kristallstruktur von 4 wurde röntgenographisch gelöst. 4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Zelldimensionen  $a$  1296.6(4),  $b$  1745.2(5),  $c$  1974.2(8) pm,  $\beta$  105.73(3)° und  $Z = 4$ . Das Molekül besteht aus einem phosphororganischem Sechsring. Je eine Dicarboxylnitrosylcobalteinheit wird über die Phosphoratome der beiden exocyclischen Diphenylphosphingruppen koordiniert. Im Kristallverband lagern sich jeweils ein *R*- und ein *S*-Enantiomeres über Wasserstoffbrückenbindungen zusammen.

## Einleitung

Seit für 5-Fluoruracil eine Aktivität als Antitumormittel festgestellt wurde [2], sind C(5)-substituierte Uracile als potentielle Chemotherapeutika von Interesse [3,4]. Wir beschrieben kürzlich Synthese [5], Röntgenstrukturanalyse [6] und Komplexchemie [7,8] von 5-(Diphenylphosphino)uracil, das auf Grund pharmakologischer Untersuchungen [5] jedoch keine Antitumorwirkung besitzt. Auch in dem Cytostatikum *rac*-Cyclophosphamid ( $\pm$ )-2-[*N,N*-Bis(2-chlorethyl)amino]-tetrahydro-2*H*-1,3,2-oxazaphosphorin-2-oxid (1) [9] gelang es uns die beiden Chloratome durch Diphenylphosphingruppen zu ersetzen und 2 zu synthetisieren [1]. Es lag nun nahe das komplexchemische Verhalten von 2 gegenüber, im Pearson'schen Sinne, "weichen Säuren" wie Metallcarbonylen und Metallnitrosylcarbonylen zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst nur über das Reaktionsverhalten von 2 gegenüber  $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ; THF = Tetrahydrofuran) und  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  berichtet.

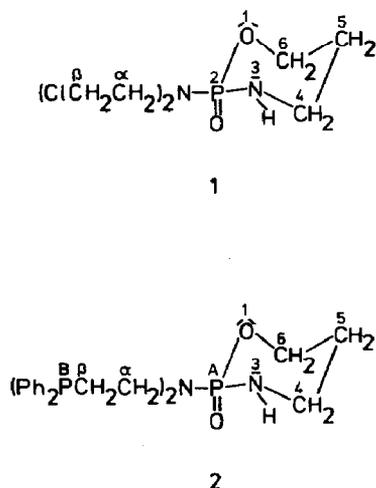
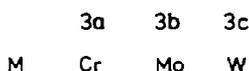
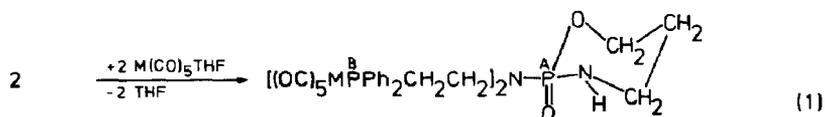


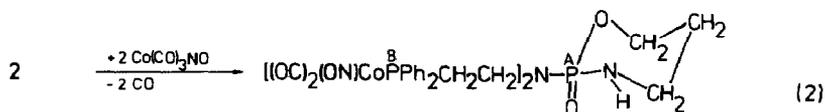
Fig. 1. Formelbilder von *rac*-Cyclophosphamid 1 und des Liganden 2.

## Präparative Ergebnisse

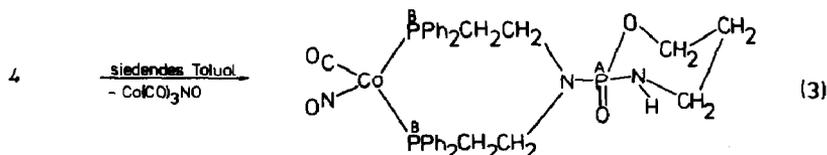
Bestrahlt man die Metallhexacarbonyle  $M(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in THF mit UV-Licht, so bilden sich die Komplexe  $M(\text{CO})_5\text{THF}$ . Das ebenfalls in THF gelöste **2** wird sodann zu den Lösungen von  $M(\text{CO})_5\text{THF}$  in THF zugetropft. Obwohl **2** und  $M(\text{CO})_5\text{THF}$  jeweils im Molverhältnis 1/3 umgesetzt werden, reagieren die Partner entsprechend Gl. 1 nur im Molverhältnis 1/2 miteinander, d.h. **2** koordiniert erwartungsgemäß nur mit den "weichen"  $P_B$ -Donatoren unter Bildung von **3a-c**.



Bemerkenswert erscheint, daß bei der Bildung von **3b** und **3c** in Spuren *cis*- $M(\text{CO})_4$ -Derivate und in geringer Menge in THF schwerlösliche *fac*- $M(\text{CO})_3$ -Komplexe entstehen. Während letztere wegen ihrer Schwerlöslichkeit schon bald aus der Reaktionslösung ausfallen und so von **3b,c** gut abgetrennt werden können, ist eine Entfernung der Spuren an  $M(\text{CO})_4$ -Derivaten, wegen vergleichbarer Löslichkeiten mit **3b,c**, nicht möglich. Allerdings sind diese Verunreinigungen mit  $M(\text{CO})_4$ -Komplexen so gering, daß sie elementaranalytisch bei **3b,c** nicht ins Gewicht fallen. Lediglich in den IR- und Raman-Spektren von **3b,c** beobachtet man die für *cis*- $M(\text{CO})_4P_2$ -Koordinationspolyeder ( $C_{2v}$ ) charakteristische  $\nu(\text{CO})$ -Bande ( $A_1$ ) bei etwa  $2020 \text{ cm}^{-1}$  mit äusserst geringer Intensität. Dementsprechend wirkt **2** in diesen  $M(\text{CO})_4$ -Derivaten als chelatisierender, zweizähliger  $P_{(B)}$ -Donor. Die abgetrennten *fac*- $M(\text{CO})_3$ -Derivate wurden ebenfalls schwingungsspektroskopisch identifiziert [ $\nu(\text{CO})$ : etwa bei  $1915 \text{ sst}$  ( $A'$ ),  $1810 \text{ sst}$  und  $1775 \text{ sst}$  ( $A' + A''$ ), lokale lokale Symmetrie  $C_s$ ]. In ihnen fungiert **2** als dreizähliger, chelatisierender  $P_{(B)2}N$ -Donor.



4



5

Tabelle 1

270 MHz-<sup>1</sup>H- und 109 MHz-<sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR-Daten von *rac*-[(OC)<sub>5</sub>MPPPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N-P(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O (3a: M = Cr, 3b: M = Mo, 3c: M = W), *rac*-[(OC)<sub>2</sub>(ON)CoPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N-P(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O (4) und von *rac*-(OC)(ON)Co(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-P(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O (5) im Vergleich mit *rac*-(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-P(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O (2) (Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>)

Zuordnung	2	3a	3b	3c	4	5
C(5)H <sub>2</sub>	1.75 m	1.59 m	2H	2H	2H	2H
NH	2.50 s,br	2.11 s,br	1H	1H	1H	1H
C(β)H <sub>2</sub>	2.36 m	2.48 m	4H	4H	4H	2H
C(4)H <sub>2</sub>	3.12 m	3.24 m	1H	1H	1H	1H
	3.43 m					
C(α)H <sub>2</sub>	3.32 m	2.93 m	<sup>b</sup>	2.96 m	<sup>b</sup>	<sup>b</sup>
C(6)H <sub>2</sub>	4.18 m	3.97 m	1H	3.96 m	1H	1H
	4.44 m	4.25 m	1H	4.23 m	1H	1H
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.45 m } 7.53 m }	7.43 m	20H	7.42 m	7.44 m } 7.52 m }	7.34 m } 7.51 m } 7.64 m }
P <sub>A</sub>	12.19 s	1P	11.84 s	1P	11.91 s	13.04 s
P <sub>B</sub>	-21.26 s	2P	41.50 s	2P	3.07 s	44.45 br
					12.01 s	
					39.48 br	
					<sup>d</sup>	<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Die Multipletts der C(4)H<sub>2</sub>- und C(α)H<sub>2</sub>-Gruppen überlagern, Gesamtintegration: 6H. <sup>b</sup> Das zweite Multiplett der C(4)H<sub>2</sub>-Gruppe und das C(α)H<sub>2</sub>-Multiplett fallen zusammen, Gesamtintegration 5H. <sup>c</sup> <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>183</sup>W) = 239 Hz. <sup>d</sup> Integration nicht mehr exakt zu ermitteln, siehe Text.

Tabelle 2

68 MHz-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten von *rac*-[(OC)<sub>5</sub>MPPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N-P(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O (3a: M = Cr, 3b: M = Mo, 3c: M = W), *rac*-[(OC)<sub>2</sub>(ON)CoPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-N-P(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O (4) und von *rac*-(OC)(ON)Co(PPH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>N-P(O)NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O (5) im Vergleich mit dem freien Liganden *rac*-(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NP(O)NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O (2) (Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>; δ in ppm; J in Hz)

Zuordnung	2		3a		3b		3c		4		5		<sup>n</sup> J( <sup>n</sup> P <sub>X</sub> O)	
	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	n	X
C(5)	26.41 d	5.9	26.16 d	4.1	26.22 d	6.3	26.16 d	6.2	26.22 d	6.3	26.28 d	3.8	3	A
C(β)	28.48 dd	13.2	32.64 d	18.7	32.79 d	18.6	33.40 d	22.8	31.62 d	20.8	30.15 d	19.8	1	B
		1.5											3	A
C(4)	42.96 d	3.0	42.10 m	<sup>a</sup>	42.14 m	<sup>a</sup>	42.10 m	<sup>a</sup>	42.26 d	3.6	41.87 m	<sup>a</sup>	2	A
C(α)	43.19 dd	26.5	42.56 m	<sup>a</sup>	42.83 m	<sup>a</sup>	43.15 m	<sup>a</sup>	43.48 dd	12.5	44.44 m	<sup>a</sup>	2	B
		4.1								4.2			2	A
C(6)	68.04 d	7.7	68.20 d	8.3	68.24 d	6.2	68.24 d	6.2	68.29 d	8.3	67.81 d	6.1	2	A
C(m)	129.11 d	7.4	129.53 d	8.3	129.51 d	10.4	129.51 d	10.4	129.50 d	8.3	128.85 d	7.4	3	B
											128.97 d	9.2	3	B
											129.10 d	9.2	3	B
											129.25 d	10.2	3	B
C(p)	129.31 s		131.00 s		130.91 s		131.12 s		131.00 s		129.63 s			
											129.90 s			
											130.09 s			
											130.25 s			
C(o)	133.32 d	19.0	132.31 d	12.5	132.48 d	14.6	132.49 d	12.5	132.53 d	12.4	132.28 d	11.1	2	B
							132.56 d	12.5	132.65 d	12.4	132.81 d	12.9	2	B
											132.97 d	9.2	2	B
											132.51 d	12.9	2	B
C(i)	138.57 d	11.7	135.66 d	35.2	136.21 d	35.3	135.70 d	41.5	135.06 d	37.4	siehe		1	B
			135.72 d	35.2	136.27 d	35.3	135.79 d	41.5	135.24 d	37.4	Text		1	B
C(CO)									209.75	sehr				
										breit	n.b.			
C(CO <sub>cis</sub> )			217.21 d	12.5	206.14 d	8.3	197.40 d	8.3 <sup>b</sup>					2	B
C(CO <sub>trans</sub> )			221.76 d	8.3	210.47 d	22.8	199.63 d	20.7 <sup>c</sup>					2	B

<sup>a</sup> <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P<sub>X</sub>-<sup>13</sup>C) nicht mehr aufgelöst. <sup>b</sup> <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) = 124.4 Hz. <sup>c</sup> <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) nicht sichtbar, siehe Text. Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett, zentriert, n.b. = nicht beobachtet.

Die Komplexe **3a–c** sind sehr lichtempfindlich und müssen daher unter  $N_2$  im Dunkeln aufbewahrt werden. Bei **3a** empfiehlt sich zusätzlich noch eine Kühlung auf  $-20^\circ C$ , da **3a** andernfalls trotz Lichtausschluß innerhalb von 4 Wochen in einen *cis*- $Cr(CO)_4$ -Komplex übergeht, dessen charakteristische  $\nu(CO)$ -Banden sich bei 2000<sub>m</sub>, 1885<sub>Sch</sub> und 1855<sub>sst</sub>  $cm^{-1}$  (KBr) finden. Wegen ihrer Lichtempfindlichkeit sind **3a–c** für Röntgenstrukturanalysen nicht geeignet. Es wurde daher versucht lichtstabilere Komplexe zu synthetisieren. Auf Grund früherer Erfahrungen [8,10] erschienen hierfür Komplexe des Cobaltnitrosylcarbonyls besonders geeignet.

Setzt man Cobaltnitrosyltricarbonyl im großen Überschuß mit **2** in THF bei Raumtemperatur gemäß Gl. 2 um, so erhält man **4** in guten Ausbeuten. Aus einer Lösung von **4** in Toluol/*n*-Hexan konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Erhitzen von **4** in siedendem Toluol führt nach einer gängigen Methode [10] entsprechend Gl. 3 zu dem bicyclischen Komplex **5**.

### Massenspektren

Die Massenspektren (EI oder FD) zeigen nur für **3a** das Molekülion. Bei allen anderen Komplexen wird als höchste Massenzahl jeweils nur das  $(M^+ - CO)$ -Ion gefunden.

### $^1H$ -, $^{31}P\{^1H\}$ - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren

In Tab. 1 sind die 270-MHz- $^1H$ - und 109-MHz- $^{31}P\{^1H\}$ -NMR- und in Tab. 2 die 68-MHz- $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten von **2**, **3a–c**, **4** und **5** gegenübergestellt. Die Bezeichnungen der verschiedenen H-, P- und C-Signale beziehen sich auf die Ziffern und Buchstaben in den Formelbildern.

Bezüglich der Zuordnung der  $^1H$ -NMR-Signale des Oxazaphosphorinrings und bezüglich der Kopplungsverhältnisse kann auf Literaturangaben [11,12] verwiesen werden. Ebenso wurden die Resonanzen der H-Atome der Seitenketten bereits eindeutig zugeordnet [1].

In den fünf Metallkomplexen sind die chemischen Verschiebungen der Methylen- und der Phenylprotonensignale gegenüber **2** nur wenig verändert. Dagegen sind die Resonanzen der NH um bis zu 0.4 ppm hochfeldverschoben. Das jeweils zu erwartende zweite  $C(4)H_2$ -Multipllett [1] wird bei **3a–c**, **4** und **5** von den  $C(\alpha)H_2$ -Resonanzen überlagert. Die Integration über diese Signalgruppe entspricht folglich 5 H-Atomen.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **3a** erkennt man bei 0.9 und 1.25 ppm noch zwei, in Tab. 2 nicht aufgeführte, Signale sehr geringer Intensität, die wohl aliphatischen Verunreinigungen zuzuordnen sind. Bei **4** erscheinen entsprechende Signale ebenfalls bei 0.9 und 1.27 ppm und noch zusätzlich eines bei 2.37 ppm.

Die Singulets der  $P_A$  von **3a–c**, **4** und **5** in den  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren sind gegenüber dem freien Liganden **2** nahezu lagekonstant. Dagegen werden die  $P_B$ -Atome durch die Komplexbildung stark entschirmt. Die Hochfeldverschiebung in der Reihe Cr, Mo, W entspricht den Erwartungen [13].

Das Singulett der  $P_B$  von **3c** zeigt ein symmetrisches Satellitenpaar infolge Kopplung des Phosphors mit dem  $^{183}W$ -Isotop ( $I = 1/2$ ). Die Größe der Kopplungskonstante  $J(^{31}P-^{183}W) = 239$  Hz, die denen ähnlicher Phosphinwolframpentacarbonylkomplexen entspricht [14], beweist die direkte Koordination der  $P_B$ -Atome an das Metall [7,15].

Die  $P_B$  von **4** geben ein sehr breites Signal mit einer Halbwertsbreite von ca. 560 Hz, wodurch eine exakte Integration über die verschiedenen Phosphor-Resonanzen nicht mehr möglich ist. Diese Verbreiterung beruht auf dem hohen Quadrupolmoment ( $I = 7/2$ ) des am Phosphin-Phosphor gebundenen  $^{59}\text{Co}$ -Kerns [16,17].

Die  $P_B$ -Signale von **5** sind ebenfalls etwas verbreitert, was eine exakte Integration unmöglich macht. Zusätzlich beobachtet man noch einen kleinen, in Tab. 1 nicht erwähnten, Peak bei ca. 30 ppm, der wohl den  $P_B$  eines Oxidationsprodukt [1]  $(\text{OC})(\text{ON})\text{Co}[\text{PPh}_2(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{N}-\overline{\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_3\text{O}}$  zuzuordnen ist.

Die Zuordnung der Resonanzen der verschiedenen Kohlenstoffatome in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a-c**, **4** und **5** erfolgt problemlos anhand der Intensitäten und der chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale im Vergleich mit denen des freien Liganden **2** [1].

Im Spektrum von **3a** findet man zusätzliche Peaks geringer Intensität bei 14.7, 23 und 34.8 ppm und in dem von **4** mehrere C-Signale mit etwas höherer Intensität bei 14.8, 22.1, 23.3, 32.3, 126, 129, 129.8 und 130.7 ppm, die nicht zu den anderen passen und in Tab. 2 weggelassen wurden. Anscheinend handelt es sich um die C-Resonanzen der bereits oben angesprochenen Verunreinigungen. Sie müssen phosphorfrei sein, da das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum keine zusätzlichen Resonanzen zeigt.

Alle  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen sind infolge  $^nJ(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen zu Dubletts aufgespalten. Im Falle des C(4) und der C( $\alpha$ )-Kohlenstoffe von **3a-c** und von **5** sind diese Kopplungen allerdings so klein, daß die Signale nur noch als Multipletts anzusprechen sind.

Durch die Metallkoordination der  $P_B$  ändern sich die Kopplungskonstanten in deren nächster Umgebung wie auch durch die 4-fach-Koordination der  $P_B$  im Oxidationsprodukt von **2**, nämlich  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{N}-\overline{\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2)_3\text{O}}$  (**6**) [1] sehr stark. Es gilt:  $^1J[\text{P}(\text{B})\text{C}] > ^2J[\text{P}(\text{B})\text{C}]$  [18,19]. Das hat zur Folge, daß für **3a-c**, **4** und **5**, wie bei **6**, die C( $\beta$ ) als ein Dublett mit großer Kopplungskonstante beobachtet werden (eine  $^3J[\text{P}(\text{A})-\text{C}]$ -Kopplung wie bei **2** ist nicht mehr erkennbar), und daß die C( $\alpha$ ) von **3a-c** und von **5** durch die starke Abnahme der  $^2J[\text{P}(\text{B})-\text{C}]$ -Werte Multipletts ergeben, die nur bei starker Spreizung die Form eines Doppeldubletts erkennen lassen. Kopplungskonstanten sind hier nicht mehr bestimmbar. Für **4** ist  $^2J[\text{P}(\text{A})-\text{C}]$  und  $^2J[\text{P}(\text{B})-\text{C}]$  noch so groß, daß die C( $\alpha$ )-Resonanzen als Doppeldublett erscheinen.

Durch die Koordination der  $P_B$  an die Metallatome wird das C( $\beta$ )-Dublett um 2–5 ppm tieffeldverschoben [18,19], die anderen Alkyl-C-Resonanzen sind nahezu lagekonstant.

Bei **5** treten die Resonanzen der C( $\alpha$ ) und C( $\beta$ ) verdoppelt auf, d. h. diese C-Atome sind in den beiden Seitenketten wegen der unterschiedlichen Substituenten am Cobalt nicht magnetisch äquivalent.

Wegen diastereotoper Phenylringe [20] sind in den Komplexen **3a-c** und **4** die *ipso*-C-Resonanzen alle, und die *ortho*-C-Signale teilweise verdoppelt. Bei dem bicyclischen Komplex **5** beobachtet man wegen der unterschiedlichen Substituenten NO und CO am Cobalt zusätzlich eine nochmalige Verdopplung, so daß man, und zwar für alle  $^{13}\text{C}$ -Phenylring-Resonanzen, schließlich jeweils vier Signale findet. Allerdings sind die Resonanzen der C(*i*) nur sehr schlecht aufgelöst, so daß ihre genaue Bestimmung schwierig ist. Wir nehmen an, daß sie bei 137.51 ( $J = 32.1$ ), 137.92 ( $J = 32.1$ ), 139.41 ( $J = 36.8$ ) und 139.55 ppm ( $J = 32.8$  Hz) erscheinen.

Die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe der  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Reste erscheinen im Vergleich

Tabelle 3

Charakteristische Schwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von *rac*-(OC)<sub>2</sub>MPPPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N-P(O)NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O **3a**: M = Cr, **3b**: M = Mo, **3c**: M = W)

	3a						3b						3c					
	IR		Raman		IR		Raman		IR		Raman		IR		Raman			
	KBr	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	fest	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	KBr	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	fest	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	KBr	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	fest	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	KBr	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	fest	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		
$\nu(\text{NH})$	3210s,br				3200m					3200s,br				3200s,br				
$\nu(\text{CO})$ A <sub>1</sub>	2057m-st	2060 s-m	2059m	2065m,p	2070st	2070m	2069s-m	2074m,p	2065m-st	2071m	2069m	2072m,p	2065m-st	2071m	2069m	2072m,p		
B <sub>1</sub>	1983s-m	1980 s-m,Sch	1984sst	1984m-st,dp	1985m-st	1990s-m	1977sst	1990m,dp	1976m-st	1980s-m	1971sst	1981m-st,dp	1976m-st	1980s-m	1971sst	1981m-st,dp		
A <sub>1</sub>	1935st,Sch	1945 Sch	1946m	1945m,tp	1965Sch	1936s	1936s	1940s-m,br,tp	1950Sch <sup>a</sup>	1935s	1919m	1932m,br,tp	1950Sch <sup>a</sup>	1935s	1919m	1932m,br,tp		
E	1915sst	1925 sst	1927Sch	1931m,dp	1930sst	1932sst	1925s-m	1932sst	1923Sch	1925s-m	1904s-m	1908Sch,dp	1923Sch	1935sst	1904s-m	1908Sch,dp		
			1920m		1870Sch		1909s-m <sup>a</sup>		1905sst				1905sst					
			1902m <sup>a</sup>															
$\nu(\text{P=O})$	1203st				1205st				1206m				1206m					
$\delta(\text{MCO})$	673st		680s		605m-st				598m				598m					
	650st				580st		587s		572m-st				572m-st					
	533s		541s															
$\nu(\text{MC})$ A <sub>1</sub>	463m		464m	470m,p			428m-st	429m,p			443m-st	447m-st,p			443m-st	447m-st,p		
			397sst	398sst,p			416m-st	409m,p			434Sch				434Sch			
A <sub>1</sub>					374m-st		407m-st				425m	429m-st,p			425m	429m-st,p		
							377s		378m									
$\nu(\text{MP})$			195s-m				181s-m				175s-m				175s-m			
			185Sch				160s-m				168Sch				168Sch			

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit, p = polarisiert, dp = depolarisiert, tp = teilweise polarisiert. <sup>a</sup> Kristallefekte.

zu den entsprechenden Metallhexacarbonylen tieffeldverschoben [21,22] und weisen ein Intensitätsverhältnis von 4/1 auf. Auch diese Signale sind durch  $^2J(\text{P}-\text{C})$ -Kopplung über das Metall hinweg Dubletts, wobei für die Mo- und W-Verbindung die *trans*- größer als die *cis*-Kopplungskonstante ist [21–23]. Beim Cr-Komplex ist diese Beziehung umgekehrt [22,23].

Im Fall von **3c** erkennt man für die *cis*-C(CO) jeweils ein Satellitenpaar zu jedem Signal dieses Dubletts durch Kopplung des Kohlenstoffes mit einem  $^{183}\text{W}$ -Isotop mit einer Kopplungskonstante von 124.4 Hz. Die analogen Dubletts durch Kopplung von  $^{183}\text{W}$  mit den *trans*-C(CO), die ca. 140 Hz betragen sollten [21,24], werden nicht mehr beobachtet, da sie im Grundrauschen untergehen. Demzufolge ist die Integration über diese Kohlenstoffatome, die nur für diesen Fall durchgeführt wurde, nicht 4/1, sondern größer, nämlich 4.5/1.

Die C-Resonanzen der vier CO-Gruppen von **4** erscheinen bei ca. 210 ppm als sehr breiter Peak. Dies ist, wie für das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **4** bereits erwähnt, auf das große Quadrupolmoment von  $^{59}\text{Co}$  ( $I = 7/2$ ) zurückzuführen. Das Signal des Kohlenstoffes der CO-Gruppe von **5** konnte wegen der zu erwartenden Verbreiterung nicht mehr beobachtet werden.

### Schwingungsspektren

Die IR- und Raman-Spektren von **2** wurden bereits ausführlich zugeordnet [1]. Auf eine erneute Angabe dieser Ligandenbanden kann weitgehend verzichtet werden, zumal bei der Koordination von **2** an die  $\text{M}(\text{CO})_5$ -,  $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ - bzw.  $\text{Co}(\text{CO})$ -(NO)-Gruppen sich diese hinsichtlich Lage und relativer Intensität kaum verändern. Die wichtigsten Schwingungsbanden sind von **3a–c** in Tabelle 3 und von **4** und **5** in Tabelle 4 zusammengestellt. Von **4** und **5** konnten keine Raman-Spektren aufgenommen werden, da sich diese Substanzen im Laserlicht zersetzten.

Die Spektren von **3a–c** werden von den charakteristischen  $\nu(\text{CO})$ -Banden der  $\text{PM}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeder (lokale Symmetrie  $C_{4v}$  [25]), und den dazugehörenden  $\delta(\text{MCO})$ - und  $\nu(\text{MC})$ -Schwingungen beherrscht, von denen allerdings nicht alle beobachtet werden [26,27]. Raman-Polarisationsmessungen erlauben eine eindeutige Rassenzuordnung.

Die IR-Spektren von **4** und **5** entsprechen hinsichtlich der  $\nu(\text{CO})$ - und  $\nu(\text{NO})$ -Banden den Erwartungen [10,28–30]. Die  $\nu(\text{NO})$ -Banden von diphosphinsubstituierten Cobaltnitrosyl-carbonyl-Komplexen sind stark lösungsmittelabhängig [31]. So wird auch die  $\nu(\text{NO})$  von **5** um fast  $20\text{ cm}^{-1}$  zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

Die relativ niedrige Lage und verbreiterte Kontur der  $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen in den Festkörper-IR-Spektren der fünf Metallkomplexe **3a–c**, **4** und **5** deuten auf schwache Wasserstoffbrückenbindungen hin. Es ist anzunehmen, daß sich je ein *R*- mit seinem *S*-Enantiomeren, wie für **4** röntgenographisch bewiesen, zusammenlagern (Fig. 3).

### Röntgenstrukturanalyse des Cobalt-Komplexes **4**

Figur 2 zeigt die Molekülstruktur des *R*-Enantiomeren von **4** (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen). Die Bezeichnung der verschiedenen Atome erfolgt ausnahmsweise nicht entsprechend dem Nomenklaturregeln wie in den vorherigen Abschnitten.

Tabelle 4

Charakteristische Schwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{rac-}\{(\text{OC})_2(\text{ON})\text{CoPPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}_2\text{N}-\overline{\text{P}}(\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{O}$  (4) und von  $\text{rac-}(\text{OC})(\text{ON})\text{Co}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\overline{\text{P}}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}$  (5)

Zuordnung	4		5	
	IR		IR	
	KBr	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	KBr	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
$\nu(\text{NH})$	3240s-m,br		3170s-m,br	
$\nu(\text{CO})$ A'	2028st	2028m	1939Sch <sup>a</sup> 1927sst	1940m-st
A''	1970sst	1970st	1706sst 1691Sch <sup>a</sup>	
$\nu(\text{NO})$ A'	1747st	1745st		1687m-st
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1220st		1198m-st	
$\delta(\text{CoNO})$			665s	
und			650s	
$\delta(\text{CoCO})$	572m		600s-m	
	540s-m		543s-m	
$\nu(\text{CoN})$ bzw. $\nu(\text{CoC})$	482m		480m	

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter, br = breit. <sup>a</sup> Kristalleffekte.

Der phosphororganische Sechsring besitzt, wie in vielen Cyclophosphamid-Derivaten [1,32–37], Sesselkonformation mit axialem P=O und equatorialem NH. Das exocyclische N-Atom ist nahezu planar und die beiden Diphenylphosphinoethyl-Gruppen mit den daran koordinierten Dicarboxylnitrosylcobalt-Einheiten stehen, wie die Chloratome von 1 [33–37] bzw. die  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})$ -Reste von 6 [1], *anti* zueinander.

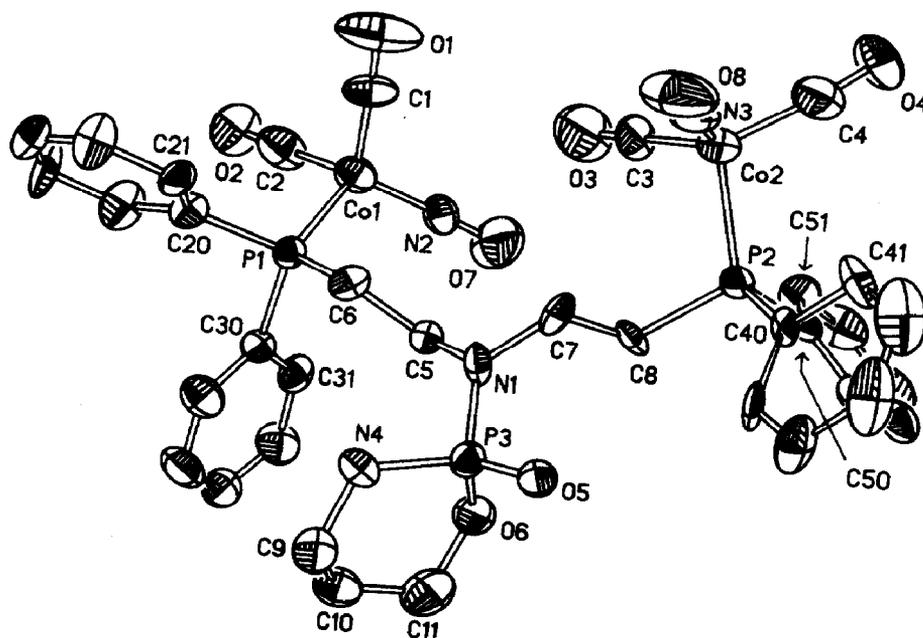


Fig. 2. Molekülstruktur des *R*-Enantiomeren von 4.

Die Atomabstände und Winkel im Ligandenteil von **4** stimmen gut mit denen des Cyclophosphamids und seiner Derivate überein [1,33–37]. Die  $\text{PCo}(\text{CO})_2(\text{NO})$ -Gruppen bilden leicht verzerrte Tetraeder, deren Bindungslängen und -winkel keine großen Differenzen zu denen der wenigen bekannten Strukturen analoger Cobalt-Verbindungen zeigen [8,38,39]. In Tab. 5 sind die wichtigsten Atomabstände und Winkel aufgelistet. Betrachtet man andere Cobaltcarbonyl- und -nitrosylphosphinverbindungen, so sind auch dort die entsprechenden Co–C-, Co–N-, Co–P-, C–O- und N–O-Abstände sehr ähnlich zu denen von **4** [8,40–42].

Tabelle 5

Ausgewählte Atomabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von **4** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

Co(1)–P(1)	221.1(5)	Co(2)–P(2)	221.6(6)
Co(1)–C(1)	178.0(23)	Co(2)–C(3)	175.7(25)
Co(1)–C(2)	177.6(22)	Co(2)–C(4)	176.7(23)
Co(1)–N(2)	168.3(23)	Co(2)–N(3)	170.4(29)
C(1)–O(1)	112.1(22)	C(3)–O(3)	109.2(25)
C(2)–O(2)	113.9(21)	C(4)–O(4)	113.3(21)
N(2)–O(7)	113.1(23)	N(3)–O(8)	113.7(29)
P(1)–C(6)	186.8(18)	P(2)–C(8)	186.2(17)
P(1)–C(20)	183.2(18)	P(2)–C(40)	183.3(18)
P(1)–C(30)	182.7(18)	P(2)–C(50)	184.0(16)
C(5)–C(6)	155.6(25)	C(7)–C(8)	152.3(24)
C(5)–N(1)	145.5(22)	C(7)–N(1)	146.3(23)
N(1)–P(3)	163.2(15)	P(3)–N(4)	165.6(15)
P(3)–O(5)	146.9(12)	P(3)–O(6)	157.4(14)
O(6)–C(11)	146.1(32)	N(4)–C(9)	146.3(28)
C(9)–C(10)	146.2(35)	C(10)–C(11)	141.1(34)
C(1)–Co(1)–C(2)	105.6(10)	C(3)–Co(2)–C(4)	113.9(11)
C(1)–Co(1)–N(2)	113.6(11)	C(3)–Co(2)–N(3)	116.2(14)
C(2)–Co(1)–N(2)	121.0(11)	C(4)–Co(2)–N(3)	110.0(11)
P(1)–Co(1)–C(1)	99.7(7)	P(2)–Co(2)–C(3)	102.3(9)
P(1)–Co(1)–C(2)	104.2(7)	P(2)–Co(2)–C(4)	109.7(7)
P(1)–Co(1)–N(2)	110.4(8)	P(2)–Co(2)–N(3)	103.6(8)
Co(1)–C(1)–O(1)	174.6(22)	Co(2)–C(3)–O(3)	176.5(34)
Co(1)–C(2)–O(2)	177.8(22)	Co(2)–C(4)–O(4)	174.9(22)
Co(1)–N(2)–O(7)	176.9(24)	Co(2)–N(3)–O(8)	177.6(29)
Co(1)–P(1)–C(6)	115.5(7)	Co(2)–P(2)–C(8)	112.1(7)
Co(1)–P(1)–C(20)	113.5(6)	Co(2)–P(2)–C(40)	114.9(6)
Co(1)–P(1)–C(30)	117.7(7)	Co(2)–P(2)–C(50)	117.2(6)
C(6)–P(1)–C(20)	103.9(8)	C(8)–P(2)–C(40)	105.4(8)
C(6)–P(1)–C(30)	101.7(8)	C(8)–P(2)–C(50)	101.5(8)
C(20)–P(1)–C(30)	102.6(8)	C(40)–P(2)–C(50)	104.2(8)
P(1)–C(6)–C(5)	110.4(12)	P(2)–C(8)–C(7)	113.2(13)
C(6)–C(5)–N(1)	110.2(15)	C(8)–C(7)–N(1)	112.7(15)
C(5)–N(1)–C(7)	116.1(15)	C(5)–N(1)–P(3)	121.8(12)
C(7)–N(1)–P(3)	119.8(12)	N(1)–P(3)–N(4)	104.5(8)
N(1)–P(3)–O(6)	104.6(8)	N(1)–P(3)–O(5)	111.1(7)
O(6)–P(3)–O(5)	114.6(8)	N(4)–P(3)–O(6)	102.7(8)
N(4)–P(3)–O(5)	118.0(8)	P(3)–N(4)–C(9)	118.2(14)
N(4)–C(9)–C(10)	113.2(20)	C(9)–C(10)–C(11)	114.9(23)
C(10)–C(11)–O(6)	113.1(20)	C(11)–O(6)–P(3)	120.6(14)

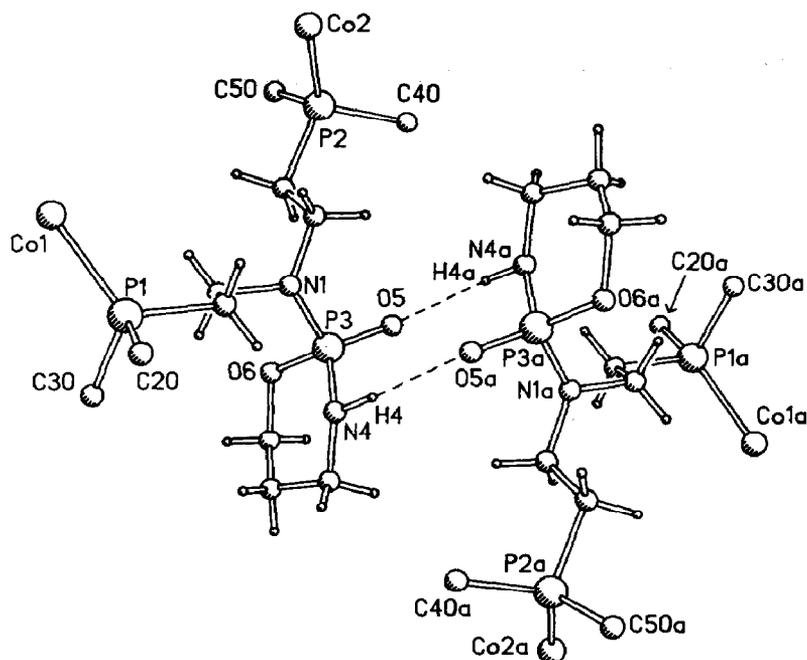


Fig. 3. Wasserstoffbrücken zwischen *R*- und *S*-Enantiomeren von **4** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Carbonyl- und Nitrosylliganden am Cobalt weggelassen. Von den Phenylringen werden nur die *ipso*-Kohlenstoffatome angegeben.

Im Kristall ist jeweils ein *R*- mit seinem *S*-Enantiomer durch ein kristallographisches Inversionszentrum  $i$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) über  $\text{NH} \cdots \text{O}=\text{P}$ -Wasserstoffbrücken verbunden (Fig. 3), wie es schon auf Grund des IR-Spektrums vermutet wurde. Der ( $\text{N} \cdots \text{O}$ )-Abstand beträgt 312 pm und ist deutlich größer als der von 284 bis 294 pm, wie er in anderen Cyclophosphamid-Derivaten beobachtet wird [35–37]. Der  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Winkel beträgt  $167^\circ$  und liegt im Bereich des Normalen.

### Experimenteller Teil

Der Ligand **2** wurde nach [1],  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  nach [43] synthetisiert. Alle Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$  als Schutzgas ausgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und  $\text{N}_2$ -gesättigt. C, H und N wurden mikroanalytisch bestimmt.  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: JEOL FT-JNM-GX 270 (Sämtliche Spektren wurden bei Raumtemp. registriert; die  $\delta$ -Werte sind durch D-Lock auf das Lösungsmittel bezogen und auf die gängigen Standardsubstanzen umgerechnet, positive  $\delta$ -Werte bei tiefem Feld). IR: Zeiss IMR 16 und 25, Perkin-Elmer 580 B und 983. Raman: Varian Cary 82, Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) der Fa. Spectra Physics. MS: Varian Mat 212 (IXE-5 Quelle, FD, EI). Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und sind unkorrigiert.

$\mu$ -{( $\pm$ )-2-[*N,N*-Bis(2-diphenylphosphinoethyl)amino]-tetrahydro-2*H*-1,3,2-oxazaphosphorin-2-oxid-*P,P'*]-bis[pentacarbonyl-chrom(0)] (**3a**)

470 mg (2.14 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden in 100 ml THF unter Rühren mit UV-Licht bis zur Entwicklung von 48 ml (2.14 mmol) CO (gemessen durch Wasserverdrängung)

bestrahlt. Zu der Lösung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  werden direkt 398 mg (0.71 mmol) **2**, gelöst in 30 ml THF, zugetropft. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck vollständig abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml Methanol aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit 15 ml Diethylether versetzt. Das schwach gelbliche **3a** wird abfiltriert und 4 h im Hochvakuum getrocknet. Es ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und THF gut, in Methanol mäßig und in Pentan unlöslich. Ausb. 420 mg (63%). Zers. ab  $170^\circ\text{C}$ .

MS (EI, 70 eV, Einlasstemp.  $250^\circ\text{C}$ , Quelltemp.  $100^\circ\text{C}$ , bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ ):  $m/e = 804$  (5%,  $M - 5\text{CO}$ ), 748 (<1%,  $M - 7\text{CO}$ ), 720 (<1%,  $M - 8\text{CO}$ ), 664 (1%,  $M - 10\text{CO}$ ), 612 (9%,  $M - 10\text{CO}$ , -Cr). MS (FD,  $\text{CHCl}_3$ , bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ ):  $m/e = 944$  ( $M^+$ ), 916 ( $M - \text{CO}$ ). Analyse: Gef.: C, 52.12; H, 3.73; N, 2.93.  $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_3$  (944.65) ber.: C, 52.13; H, 3.73; N, 2.97%.

$\mu\text{-}\{(\pm)\text{-}2\text{-}[N,N\text{-Bis}(2\text{-diphenylphosphinoethyl})\text{amino}]\text{-tetrahydro-}2H\text{-}1,3,2\text{-oxazaphosphorin-}2\text{-oxid-}P,P'\}\text{-bis[pentacarbonyl-molybdän}(0)]$  (**3b**)

729 mg (3.00 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  werden in 95 ml THF unter Rühren mit UV-Licht bis zur Entwicklung von 67 ml (3.00 mmol) CO bestrahlt. Zu der hellgelben Lösung von  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$  werden direkt 561 mg (1.00 mmol) **2**, gelöst in 25 ml THF, zugetropft. Die Lösung nimmt dabei einen gelblich-grünen Farbton an und nach 1 h Rühren fällt eine geringe Menge einer gelben unlöslichen Substanz aus, von der abfiltriert wird. Sie wird getrocknet und zeigt im IR-Spektrum die typischen Banden eines *fac*- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Derivats (s. allgem. Teil). Das Filtrat wird bei vermindertem Druck bis zur Trockne eingeeengt. Es wird in 10 ml Methanol aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit 5 ml Diethylether versetzt. Das nahezu farblose **3b** wird abfiltriert und 4 h im Hochvakuum getrocknet. Es ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und THF gut, in Methanol mäßig und in Pentan unlöslich. Ausb. 485 mg (49%). Zers. ab  $166^\circ\text{C}$ .

MS (FD,  $\text{CHCl}_3$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ):  $m/e = 1008$  ( $M - \text{CO}$ ). Analyse: Gef.: C, 48.13; H, 3.69; N, 2.65.  $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_3$  (1032.54) ber.: C, 47.69; H, 3.42; N, 2.71%.

$\mu\text{-}\{(\pm)\text{-}2\text{-}[N,N\text{-Bis}(2\text{-diphenylphosphinoethyl})\text{amino}]\text{-tetrahydro-}2H\text{-}1,3,2\text{-oxazaphosphorin-}2\text{-oxid-}P,P'\}\text{-bis[pentacarbonyl-wolfram}(0)]$  (**3c**)

1056 mg (3.00 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  werden in 100 ml THF unter Rühren mit UV-Licht bis zur Entwicklung von 67 ml (3.00 mmol) CO bestrahlt. Zu der hellgelben Lösung von  $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$  werden direkt 561 mg (1.00 mmol) **2**, gelöst in 20 ml THF, zugetropft. Die Lösung nimmt dabei einen gelblich-grünen Farbton an und nach 1 h Rühren fällt wenig gelbe, unlösliche Substanz aus, von der abfiltriert wird. Sie wird getrocknet und zeigt im IR-Spektrum die typischen Banden eines *fac*- $\text{W}(\text{CO})_3$ -Derivats (s. allgem. Teil). Das Filtrat wird bei vermindertem Druck bis zur Trockne eingeeengt. Es wird in 10 ml Methanol aufgenommen und stark gerührt. Nach 2 h wird abfiltriert und das hellgelbe **3c** 4 h im Hochvakuum getrocknet. Es ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und THF gut, in Methanol wenig und in Pentan unlöslich. Ausb. 870 mg (72%). Zers. ab  $187^\circ\text{C}$ .

MS (EI, 70 eV, Einlasstemp.  $350^\circ\text{C}$ , Quelltemp.  $150^\circ\text{C}$ , bez. auf  $^{184}\text{W}$ ):  $m/e = 1180$  (2%,  $M - \text{CO}$ ), 1152 (2%,  $M - 2\text{CO}$ ), 1068 (2%,  $M - 5\text{CO}$ ), 928 (2%,  $M - 10\text{CO}$  sukz.), 744 (5%,  $M - 10\text{CO}$ , -W). MS (FD,  $\text{CHCl}_3$ , bez. auf  $^{184}\text{W}$ ):  $m/e = 1180$  ( $M - \text{CO}$ ). Analyse: Gef.: C, 40.78; H, 2.96; N, 2.23.  $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_3\text{W}_2$

(1208.36) ber.: C, 40.75; H, 2.92; N, 2.32%.

$\mu$ -{(±)-2-[N,N-Bis(2-diphenylphosphinoethyl)amino]-tetrahydro-2H-1,3,2-oxazaphosphorin-2-oxid-P,P'}-bis[dicarbonyl-nitrosyl-cobalt(-I)] (4)

561 mg (1.00 mmol) **2** werden in 20 ml THF gelöst und eingefroren. Darauf wird ein Überschuß von frisch hergestelltem  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  kondensiert. Man erwärmt auf Raumtemp. und rührt einen Tag. Danach wird das Lösungsmittel und das überschüssige  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  unter vermindertem Druck vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und **4** mit 30 ml n-Hexan ausgefällt. Das mikrokristalline **4** wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Aus dem Filtrat kristallisieren innerhalb von mehreren Tagen noch orange-rote Quader von **4** aus, von denen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde. **4** ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der höheren Aliphaten, gut bis sehr gut löslich. Ausb. 420 mg (49%). Schmp. 103 °C.

MS (FD,  $\text{CHCl}_3$ ):  $m/e = 822$  ( $M - \text{CO}$ ), 794 ( $M - 2\text{CO}$ ). Analyse: Gef.: C, 49.33; H, 4.41; N, 5.71.  $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{P}_3$  (850.47) ber.: C, 49.43; H, 4.15; N, 6.59%.

{(±)-2-[N,N-Bis(2-diphenylphosphinoethyl)amino]-tetrahydro-2H-1,3,2-oxazaphosphorin-2-oxid-P,P'}-[carbonyl-nitrosyl-cobalt(-I)] (5)

435 mg (0.51 mmol) **4** werden in 30 ml Toluol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vollständig eingeeengt. Die Substanz wird in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit 30 ml Pentan versetzt. **5** wird abfiltriert und 3 h im Hochvakuum getrocknet. Der rotbraune Komplex **5** ist in

Tabelle 6

Kristall- und Meßdaten von **4**

Summenformel	$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{P}_3$
Molmasse	850.47
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterparameter	$a$ 1296.6(4) pm $b$ 1745.2(5) pm $c$ 1974.2(8) pm $\beta$ 105.73(3) °
Zellvolumen $V$	$4300(3) \times 10^6$ pm <sup>3</sup>
Berechnete Dichte $d_{\text{ber}}$	1.31 g/cm <sup>3</sup>
Formeleinheiten $Z$	4
Strukturfaktor $F(000)$	1744
Strahlung	Mo- $K_\alpha$ (Graphitmonochromator, $\lambda$ 0.71073 Å)
Absorptionskoeffizient Mo- $K_\alpha$	8.94 cm <sup>-1</sup>
Meßbereich $\theta_{\text{max}}$	26 °
Scan-Modus	$\omega$
Scangeschwindigkeit	2–15 °/min
Gesamtzahl der Reflexe	9135
Zahl der symmetrieunabhängigen	
Reflexe mit $F > 5\sigma(F)$	2636
Verfeinerte Parameter	554
$R$	0.068
$R_w$	0.068

Tabelle 7

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **4** (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Co(1)	6934(2)	1116(2)	6553(2)	71(1)
Co(2)	2421(3)	1803(2)	4097(2)	88(2)
C(2)	7852(16)	628(12)	7252(12)	108(11)
O(2)	8417(15)	317(11)	7713(10)	128(10)
C(1)	5704(19)	1147(12)	6790(13)	83(11)
O(1)	4949(16)	1112(13)	6962(14)	181(15)
N(2)	6788(18)	863(12)	5710(13)	76(10)
O(7)	6679(19)	725(12)	5134(11)	161(13)
C(4)	1440(17)	1197(13)	3562(12)	111(12)
O(4)	784(16)	799(12)	3262(10)	158(11)
C(3)	3503(22)	1311(15)	4657(14)	112(13)
O(3)	4177(19)	1032(15)	5030(13)	201(15)
N(3)	1824(21)	2484(17)	4481(13)	95(13)
O(8)	1396(19)	2938(13)	4717(13)	165(14)
P(1)	7410(4)	2333(3)	6715(3)	47(2)
P(2)	3216(4)	2476(3)	3429(3)	51(2)
C(5)	6455(15)	2949(11)	5373(10)	55(8)
C(6)	6460(15)	3034(11)	6159(10)	56(8)
C(7)	4640(16)	3204(12)	4595(9)	57(8)
C(8)	4597(13)	2772(11)	3917(10)	53(8)
N(1)	5712(12)	3495(8)	4941(7)	56(6)
P(3)	6126(4)	4291(3)	4669(3)	53(2)
O(5)	5238(10)	4701(7)	4184(6)	64(5)
O(6)	7048(12)	4037(8)	4338(7)	79(7)
N(4)	6789(11)	4734(8)	5399(8)	54(7)
C(9)	7702(23)	5215(14)	5375(13)	92(12)
C(10)	8434(19)	4844(20)	5029(15)	105(15)
C(11)	7945(26)	4550(18)	4352(15)	105(16)
C(25)	8423(18)	2443(13)	8154(12)	92(11)
C(24)	8507(22)	2668(17)	8831(11)	112(14)
C(23)	7743(23)	3103(17)	8987(13)	106(15)
C(22)	6908(22)	3333(15)	8484(13)	101(13)
C(21)	6783(15)	3119(12)	7789(10)	63(9)
C(20)	7556(14)	2668(11)	7616(9)	54(8)
C(35)	9142(18)	3320(13)	6762(12)	79(11)
C(34)	10049(21)	3562(15)	6614(14)	97(13)
C(33)	10512(18)	3098(20)	6223(13)	97(14)
C(32)	10064(18)	2418(17)	5976(13)	93(12)
C(31)	9155(16)	2177(12)	6146(10)	66(9)
C(30)	8681(14)	2617(11)	6557(10)	52(8)
C(45)	3077(16)	4043(11)	3030(8)	63(8)
C(44)	2515(22)	4698(12)	2744(11)	88(11)
C(43)	1421(25)	4672(17)	2518(14)	112(15)
C(42)	903(24)	4022(19)	2558(15)	120(15)
C(41)	1418(16)	3358(15)	2826(11)	82(10)
C(40)	2526(14)	3364(10)	3070(8)	44(7)
C(55)	3417(15)	2369(12)	2041(11)	65(9)
C(54)	3649(16)	1973(15)	1501(12)	83(11)
C(53)	3956(20)	1235(16)	1553(16)	101(14)
C(52)	4012(20)	873(14)	2153(16)	96(13)
C(51)	3768(17)	1219(11)	2703(13)	75(10)
C(50)	3458(13)	1989(10)	2660(9)	48(7)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, THF und Methanol gut, in Diethylether und Pentan wenig löslich. Ausb. 235 mg (68%). Zers. ab 196°C.

MS (EI, 70 eV, Einlasstemp. 350°C, Quelltemp. 150°C):  $m/e = 649$  (2%,  $M - CO$ ), 619 ( $M - CO$ ,  $-NO$ ). MS (FD, CHCl<sub>3</sub>):  $m/e = 649$  ( $M - CO$ ). Analyse: Gef.: C, 56.11; H, 5.21; N, 5.90. C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>CoN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P<sub>3</sub> (677.50) ber.: C, 56.73; H, 5.21; N, 6.20%.

#### Röntgenstrukturanalyse von **4** [44]

Orange-rote quaderförmige Einkristalle von **4** wurden aus Toluol/n-Hexan gewonnen und einer mit den Abmessungen 0.50 × 0.30 × 0.20 mm<sup>3</sup> auf einem automatischem Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m/V) vermessen. Tabelle 6 enthält die Kristalldaten, Meßbedingungen und das Ergebnis der Verfeinerungen. Die Lösung der Struktur gelang mit den direkten Methoden [45].

Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und während der Verfeinerung festgehalten, die Wasserstoffe der Methylengruppen und der Aminogruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentralatom herumgedreht. Alle H-Atome sind isotrop mit gemeinsamen Temperaturfaktor. Die Lageparameter von **4** sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

#### Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der vorliegende Arbeit.

#### Literatur

- 1 J. Ellermann, F. Knoch, M. Moll und N. Will, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 C. Heidelberger, N.K. Chaudhuri, P.V. Danenberg, D. Mooren, L. Griesback, R. Duschinsky, R.J. Schnitzer, E. Plevin und J. Scheiner, Nature, 179 (1957) 663.
- 3 C. Heidelberger, P.V. Danenberg und R.G. Moran, Adv. Enzymol., 54 (1983) 57.
- 4 B. Ardalan und R. Glazer, Cancer Treat. Rev., 8 (1981) 157.
- 5 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1165; 1568.
- 6 H. Zimmermann, M. Gomm, J. Ellermann und E. Köck, Acta Crystallogr., Sect. C, 43 (1987) 1798.
- 7 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, J. Organomet. Chem., 309 (1986) 307.
- 8 J. Ellermann, E. Köck, H. Zimmermann und M. Gomm, J. Organomet. Chem., 345 (1988) 167.
- 9 W.J. Stec, Organophosphorus Chem., 13 (1982) 145.
- 10 W. Hieber und J. Ellermann, Chem. Ber., 96 (1963) 1643.
- 11 W.N. Setzer, A.E. Sopchik und W.G. Bentrude, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 2083.
- 12 W.G. Bentrude, R.O. Day, J.M. Holmes, G.S. Quinn, W.N. Setzer, A.E. Sopchik und R.R. Holmes, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 106.
- 13 P.E. Garrou, Chem. Rev., 81 (1981) 229.
- 14 S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 5573.
- 15 M. Baudler, F. Salzer und J. Hahn, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1529 und die dort zit. Lit.
- 16 H. Beurich und H. Vahrenkamp, J. Chem. Research (S), (1977) 98, J. Chem. Research (M), (1977) 1069.
- 17 H. Schumann und M. Meissner, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 594.
- 18 G.M. Bodner und M. Gaul, J. Organomet. Chem., 101 (1975) 63.
- 19 E. Vincent, L. Verdonk und G.P. van der Kelen, Spectrochim. Acta A, 36 (1980) 699.
- 20 K. Kashiwabara, I. Kinoshita, T. Ito und J. Fujita, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54 (1981) 725.
- 21 B.E. Mann, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 2012.
- 22 G.M. Bodner, Inorg. Chem., 14 (1975) 2694.

- 23 G.M. Bodner, M.P. May und L.E. McKinney, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1951.
- 24 G.M. Bancroft, L. Dignard-Bailey und R.J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3675.
- 25 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publishers, London, 1967, S. 98.
- 26 H. Gäbelein und J. Ellermann, *J. Organomet. Chem.*, 156 (1978) 389.
- 27 J. Ellermann, H.A. Lindner und H. Gäbelein, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) 39.
- 28 J. Ellermann und W. Wend, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 21.
- 29 E.M. Thorsteinson und F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3929.
- 30 R. Mawby, D. Morris, E.M. Thorsteinson und F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 27.
- 31 A. Foffani, A. Poletti und R. Cataliotti, *Spectrochim. Acta A*, 24 (1968) 1437.
- 32 Y.-E. Shih, J.-S. Wang und L.-K. Liu, *Heterocycles*, 24 (1986) 1599.
- 33 J.C. Clardy, J.A. Mosbo und J.G. Verkade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1163.
- 34 S. Garcia-Blanco und A. Perales, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 28 (1972) 2647.
- 35 N. Camerman und A. Camerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5038.
- 36 I.L. Karle, J.M. Karle, W. Egan, G. Zon und J.A. Brandt, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4803.
- 37 A. Camerman, H.W. Smith und N. Camerman, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 33 (1977) 678.
- 38 V.G. Albano, P.L. Bellon und G. Ciani, *J. Organomet. Chem.*, 38 (1972) 155.
- 39 D.L. Ward, C.N. Caughlan, G.E. Voecks und P.W. Jennings, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 28 (1972) 1949.
- 40 M. Aresta, D. Ballivet-Tkatchenko, M.C. Bonnet, R. Faure und H. Loiseleur, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2994.
- 41 R.A. Jones, M.H. Seeberger, A.L. Stuart, B.R. Whittlesey und T.C. Wright, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 42 (1986) 399.
- 42 Y. Peres, A. Kerkeni, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, F. Belanger-Gariepy und A.L. Beauchamp, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 397.
- 43 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd.3, S. 1986. F. Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 44 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53388, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 45 *SHELXTL-PLUS Users Manual for Nicolet R3/V and R3m/V Crystallographic Systems*, Copyright 1985 by Nicolet Instrument Corporation Madison, Wisconsin.