

Darstellung von phosphorhaltigen Heterocyclen aus 2-Aminonicotinsäure[☆]

Ralf Sonnenburg, Ion Neda, Axel Fischer, Peter G. Jones und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

Eingegangen am 6. Juli 1994

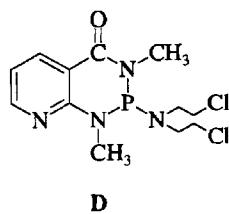
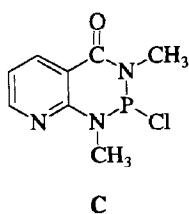
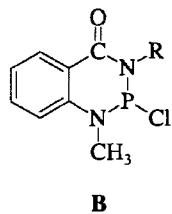
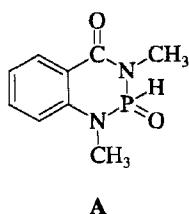
Key Words: Aminonicotinamide / Diazaphosphorinanones

Synthesis of Phosphorus-Containing Heterocycles from 2-Aminonicotinic Acid

The reaction of 2-aminonicotinic acid with ethyl chloroformate, followed by alkylation with NaH/MeI and decarboxylation with methylamine, led to *N*-methyl-2-(methylamino)nicotinamide (3). Treatment of 3 with PCl₃ in the presence of triethylamine gave the phosphorinanone 4. Substitution of chlorine in 4 by the dimethylamino-, *N,N,N'*-trimethylethylene diamino-, or bis(2-chloroethyl)amino group furnished 5–7. Hydrolysis of 4 with small amounts of water formed the phosphoryl derivative 8 as the hydrochloride. The spirophosphoranes 9 and 10 were produced by reaction of 5 with hexafluoroacetone and tetrachloro-*o*-benzoquinone, respectively. In order to evaluate its coordination ability, the *N,N,N'*-trimethylethylenediamino-substituted diazaphos-

phorinanone 6 was allowed to react with the tetracarbonyl norbornadiene derivatives of chromium(0) and molybdenum(0). The *cis*-substituted tetracarbonyl complexes 12 and 13 were formed. In the reaction of 7 with dichloro(1,5-cyclooctadiene)platinum(II) the *cis*-disubstituted complex 15 was formed. A comparison of benzo- and pyrido-annulated phosphorinanones was made, and their differences were discussed. In the case of the compounds 2, 7, and 9 single-crystal X-ray structure analyses were performed. In 9 the heterocycle C and N atoms are coplanar (the phosphorus lies 60 pm outside the plane); P and N(2) are displaced in 7 to the same side of the plane of the remaining four atoms.

Die Darstellung von 1,3,2-Diazaphosphorinan-4-on-Derivaten vom Typ A wurde erstmals von Coppola et al.^[1,2] beschrieben. Über ähnliche Umsetzungen wurde von Chen und Bao^[3,4] berichtet. Dabei handelte es sich jedoch ausschließlich um λ^3 -Phosphorverbindungen. Das erste λ^3 -Phosphorderivat mit dem 1,3,2-Diazaphosphorinan-4-on-Gerüst (Typ B; R = CH₃) wurde von Neda et al.^[5] dargestellt. In der Folgezeit wurden zahlreiche *N*-substituierte λ^3 -Phosphorverbindungen des Typs B erhalten sowie Substitutions- und Oxidationsreaktionen an diesen Derivaten untersucht^[5–10].



Dabei wurden unterschiedlich substituierte 5,6-Benzo- und 5,6-Naphtho-diazaphosphorinanon-Derivate untersucht, jedoch wurden bisher keine Versuche mit Pyridodi-

azaphosphorinanonen unternommen. Daher war es von Interesse herauszufinden, ob ein Pyrido- anstelle des Benzo-Anellanden im 1,3,2-Diazaphosphorinan-4-on-Gerüst B aufgrund des stärkeren Elektronenzugs zu unterschiedlichem Reaktionsverhalten führt.

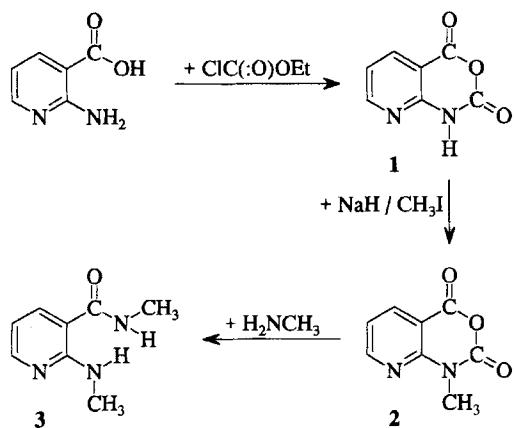
Verbindung C bietet ein weites Spektrum als Vorstufe zur Darstellung neuer phosphorsubstituierter Pyrido[3,2-*e*]-1,3,2-diazaphosphorinan-4-one. Aufgrund der bekannten cytostatischen Wirkung von alkylierenden Bis(2-chlorethyl)amino-substituierten Verbindungen ist dabei die Darstellung und Untersuchung des Diazaphosphorinans D von besonderem Interesse.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese verschiedener 2-aminosubstituierter Pyrido[3,2-*e*]-1,3,2-diazaphosphorinan-4-one sowie einige oxidative Additionsreaktionen mit Wasserstoffperoxid, Hexafluoracetone und Tetrachlor-*o*-benzoquinon sowie Komplexierungsreaktionen mit Chrom- und Molybdäncarbonylen.

Ergebnisse und Diskussion

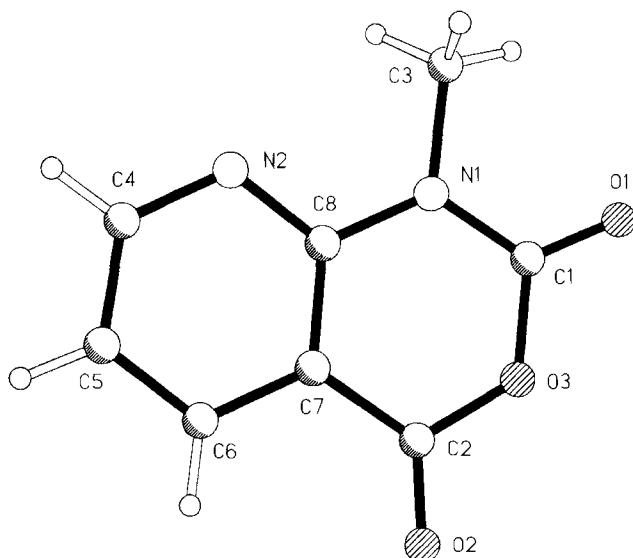
Darstellung von 1–3

Außer nach der bekannten Methode (aus 2-Carbamoylnicotinsäure mit Bleitetraacetat^[11]) konnte das Anhydrid 1 auch durch Umsetzung von 2-Aminonicotinsäure mit Chlorameisensäure-ethylester in guter Ausbeute dargestellt werden. Methylierung am Stickstoff-Atom mit NaH/MeI lieferte Verbindung 2. Durch anschließende Spaltung des Anhydrids mit Methylamin wurde das Ausgangsprodukt 3 zur Synthese der Diazaphosphorinanon-Derivate dargestellt.



Die Struktur von 2 wurde außer durch spektroskopische Untersuchungen durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1).

Abb. 1. Das Molekül von Verbindung 2 im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: N(2)–C(8) 132.9(6), N(2)–C(4) 133.8(6), C(2)–O(3)–C(1) 125.1(4), C(8)–N(2)–C(4) 116.6(4)

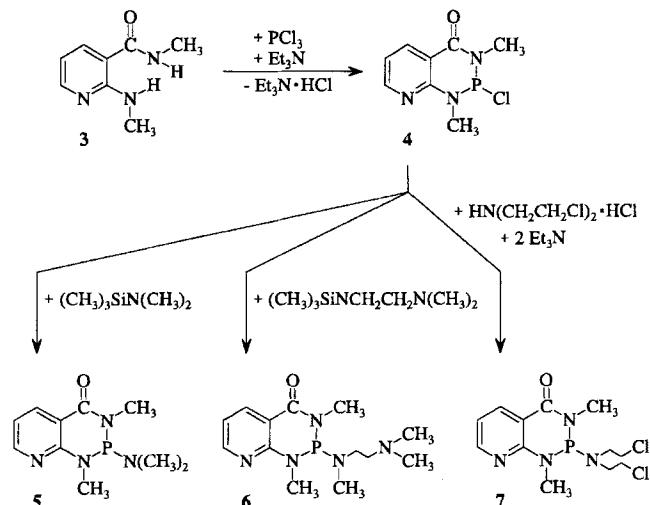


Die beiden kondensierten Heterocyclen in 2 sind nahezu planar. Die Abweichung von einer durch O3, N1, N2, C1, C2, C4, C5, C6, C7 und C8 gelegten Ebene beträgt nur 1.0 pm. N1 besitzt planaren Charakter; es ragt nur 1.3 pm aus einer durch seine α -Substituentenatome C1, C3 und C8 gelegten Ebene heraus. Die Bindungslängen N2–C4 und N2–C8 entsprechen denen in Pyridin (133.6, 134.7)^[28]. Der Winkel C4–N2–C8 ist mit 116.6(4) $^\circ$ ebenso groß wie der in Pyridin^[28].

Darstellung von 4–7

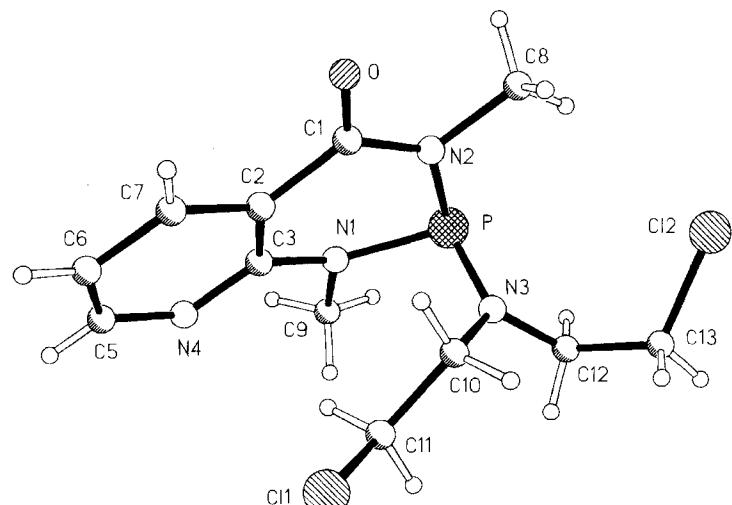
Analog zur Darstellung der 5,6-Benzo-anellierte Verbindung B ($\text{R} = \text{CH}_3$)^[5] wurde das Diazaphosphorinanon 4 durch Umsetzung von 3 mit Phosphortrichlorid dargestellt. Aufgrund der starken Basizität des Pyridinrings mußte der

entstehende Chlorwasserstoff mit Triethylamin abgefangen werden.



Die Umsetzung von 4 mit trimethylsilylierten Aminen lieferte unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan die entsprechenden aminosubstituierten Verbindungen 5 und 6. Die Darstellung von 7 erfolgte durch Umsetzung von 4 mit Bis(2-chlorethyl)amin-hydrochlorid. ^{31}P -NMR-spektroskopisch lassen sich die Reaktionen anhand der charakteristischen Hochfeldverschiebung bei der Substitution des Chlor-gegen die Aminosubstituenten leicht verfolgen. Es werden nur geringe Unterschiede zu den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Parametern der entsprechenden 5,6-Benzo-anellierten Verbindungen^[5–10] beobachtet. Die Röntgenstrukturanalyse von 7 (Abb. 2) zeigt ungewöhnlich große C–Cl-Bindungsabstände, was zu guter cytostatischer Wirksamkeit Anlaß geben könnte.

Abb. 2. Das Molekül von Verbindung 7 im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P–N(3) 167.5(2), P–N(2) 172.4(2), P–N(1) 171.1(2), Cl(1)–C(11) 179.3(2), Cl(2)–C(13) 179.3(2), N(3)–C(12) 146.3(2), N(3)–C(10) 145.7(2); N(3)–P–N(2) 102.76(8), N(3)–P–N(1) 106.37(8), N(2)–P–N(1) 96.82(8)

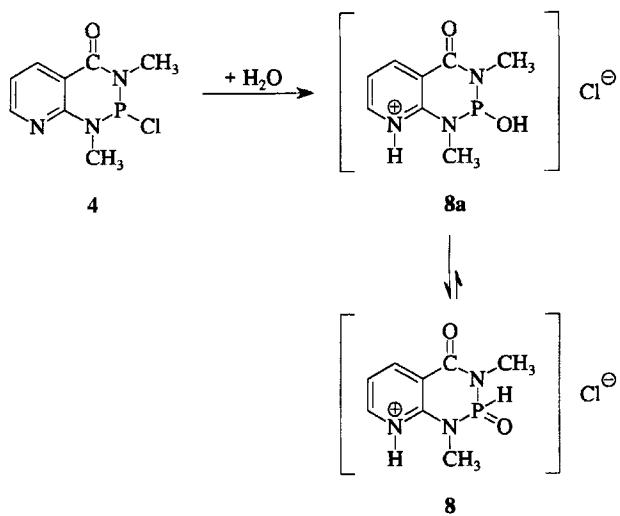


Verbindung 7 ist isostrukturell mit dem homologen 5,6-Benzo-1,3-dimethyl-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-1,3,2-benzo-

diazaphosphorinan-4-on^[10]. Demzufolge sind auch die Molekülgeometrien recht ähnlich: N3 besitzt planaren Charakter, es liegt nur 4.9 pm außerhalb einer durch die α -Atome seiner Substituenten gelegten Ebene. Der Heterocycus besitzt 1,3-diplanare Konformation. P liegt 56.6, N2 20.5 pm auf der gleichen Seite außerhalb einer durch N1, C1, C2 und C3 gelegten Ebene. Die mittlere Abweichung von dieser Ebene beträgt 0.6 pm. Das Phosphor-Atom liegt 75.0 pm außerhalb einer durch die drei Substituenten-Stickstoff-Atome gelegten Ebene. Die Bindungslängen der beiden 2-Chlorethyl-Gruppierungen in **7** unterscheiden sich mit C11–Cl1 sowie C13–Cl2 179.3(2) pm kaum von denen in 2-[Bis(2-chlorethyl)amino]-1,3-dimethyl-1,3,2-benzodiazaphosphorinan-4-on [C11–Cl1 sowie C13–Cl2 178.9(5) pm].

Darstellung von **8**

Durch Hydrolyse von **4** in Ether wurde **8** als Hydrochlorid erhalten. Eine Abspaltung von Chlorwasserstoff aus **8** mit Triethylamin gelang nicht, da Triethylamin-hydrochlorid aufgrund ähnlicher Löslichkeitseigenschaften nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden konnte.

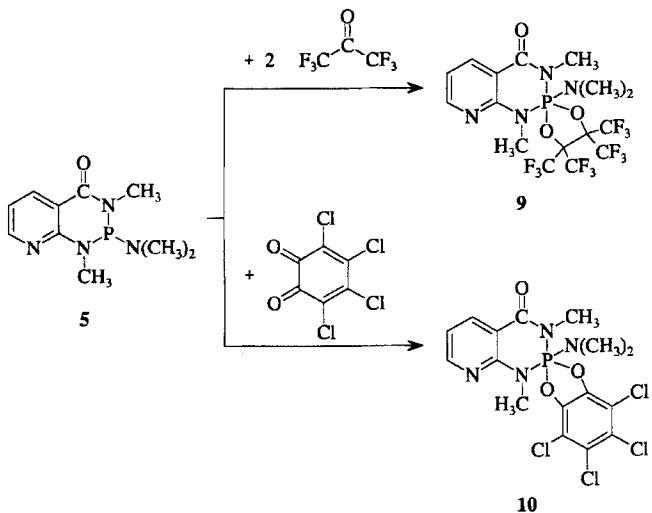


In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Coppola, Mansukhani^[11] und Neda et al.^[5] wurde auch bei dieser Umsetzung ausschließlich die Oxo-Form **8** mit einer $^1J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten von 660 Hz beobachtet. ^1H -NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen sowie die Elementaranalyse zeigen, daß **8** als Hydrochlorid vorliegt.

Darstellung von **9** und **10**

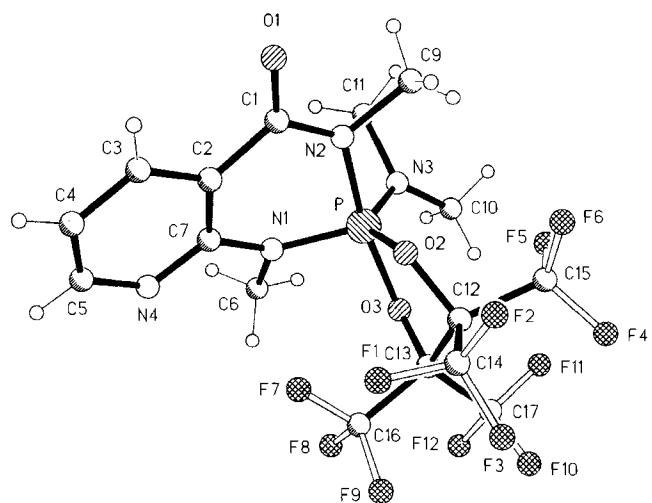
Die Umsetzung von **5** mit Hexafluoraceton sowie mit Tetrachlor-*o*-benzochinon führte erwartungsgemäß unter oxidativer Addition zu den λ^5 -Phosphor-Derivaten **9** und **10**^[10].

Die $\delta(^3\text{P})$ -Werte für **9** und **10** sind für Verbindungen mit pentakoordiniertem Phosphor charakteristisch^[12]. Aufgrund der Raumerfüllung des Diazaphosphorinan-Ringsystems können die Trifluormethylgruppen in **9** keine äquivalenten Positionen einnehmen. Das Auftreten von zwei Septetts im ^{19}F -NMR-Spektrum gab den Hinweis auf die



chemische Nichtäquivalenz der CF_3 -Gruppen, was durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde (Abb. 3).

Abb. 3. Das Moleköl von Verbindung **9** im Kristall. Die Räden sind willkürlich gewählt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P–N(3) 163.4(4), P–N(1) 167.5(3), P–O(2) 167.9(3), P–O(3) 172.7(3), P–N(2) 176.7(4); N(3)–P–N(1) 110.1(2), N(3)–P–O(2) 132.5(2), N(1)–P–O(2) 117.4(2), N(3)–P–O(3) 89.8(2), N(1)–P–O(3) 94.6(2), O(2)–P–O(3) 85.82(14), N(3)–P–N(2) 94.3(2), N(1)–P–N(2) 95.1(2), O(2)–P–N(2) 82.7(2), O(3)–P–N(2) 167.5(2)



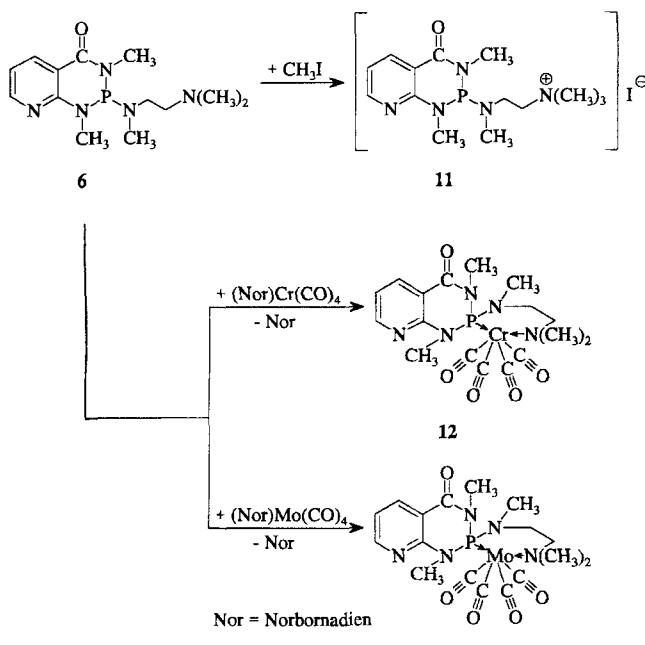
Verbindung **9** ist isostrukturell mit dem homologen 5,6-Benzo-2-(dimethylamino)-1,3-dimethyl-8,8,9,9-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-diaza-7,10-dioxa-2 λ^5 -phosphaspiro-[4.5]decan-4-on^[10] (im folgenden „Spiroketon A“ genannt). Wie in diesem ist auch in **9** die Koordinationsgeometrie am Phosphor-Atom verzerrt trigonal-bipyramidal, P liegt nur 0.9 pm außerhalb einer durch die äquatorial angeordneten Atome O2, N1 und N3 gelegten Ebene. Große Abweichungen von ideal trigonal-bipyramidaler Geometrie zeigen wie im Spiroketon A beispielsweise die Winkel O3–P–N2 mit 167.5(2) und N3–P–O2 mit 132.5(2) $^\circ$.

Die Abstände zu den axialen Bindungspartnern sind mit 176.7(4) (P–N2), 172.7(3) pm (P–O3) erwartungsgemäß größer als die äquatorialen Bindungslängen P–O2

[167.9(3)] und P–N1 [167.5(3)]. P–N3 liegt mit 163.4(4) pm ebenfalls im Trend, ist jedoch hier um rund 10 pm länger als in 7. Der Heterocycle besitzt wie der des verwandten Spiroketons A eine Konformation, in der P außerhalb einer durch N1, N2, C1, C2 und C7 gelegten Ebene liegt. Die Auslenkung des Phosphoratoms-Atoms beträgt 59.5 pm, die mittlere Abweichung von dieser Ebene 2.4 pm. Wie im Spiroketon A liegen auch hier paarweise verschiedene konfigurierte CF₃-Gruppen vor: Die Torsionswinkel P–O2–C12–C14 (−151.3°) und P–O3–C13–C17 (−151.1°) sind ähnlich; die Torsionswinkel P–O2–C12–C15 und P–O3–C13–C16 sind mit 93.5° im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch.

Darstellung von 11–13

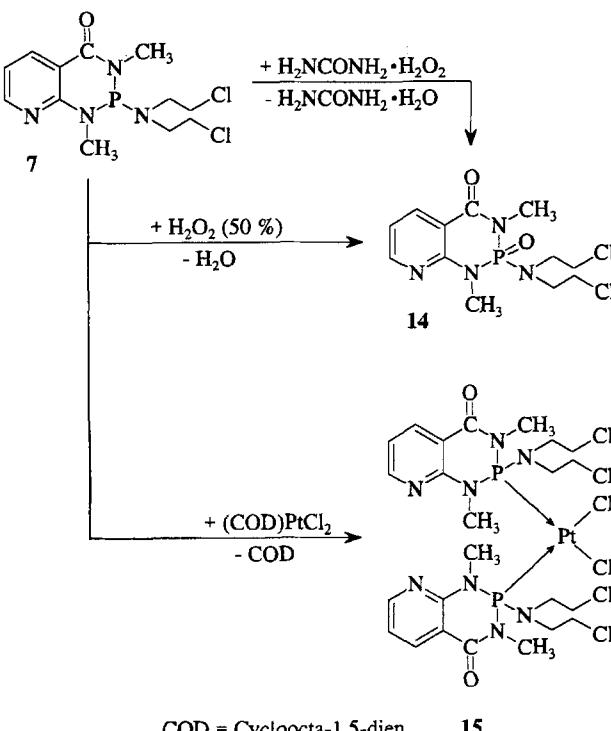
Die Umsetzung von 6 mit Methyljodid lieferte in Übereinstimmung mit der Darstellung der 5,6-Benzo-anellierte Verbindung^[5] nur das Ammoniumsalz 11. Eine Quaternisierung am Phosphor- oder Pyrido-Stickstoff-Atom konnte nicht beobachtet werden^[5,14]. Das Ammoniumiodid 11 wurde NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert.



Chelatkomplexe von Übergangsmetallcarbonylen und λ^3 -Phosphorverbindungen mit dem (Dimethylamino)ethylmethylamino-Substituenten sind bereits eingehend untersucht worden^[5,13–15]. Dabei wurde je nach Substituenten am Phosphor Koordination über ein Phosphor- und ein Stickstoff-Atom, über zwei Stickstoff-Atome oder nur über das Phosphor-Atom beobachtet. Bei der Umsetzung von 6 mit (Nor)M(CO)₄ [M = Cr, Mo; Nor = 2,5-Norbornadien] wurden die Chelatkomplexe 12 und 13 NMR-, massen- und IR-spektroskopisch eindeutig als *cis*-disubstituierte Tetra-carbonyl-Derivate mit Koordination über das Phosphor- und das Stickstoff-Atom der Dimethylamino-Gruppierung charakterisiert.

Darstellung von 14 und 15

Die Umsetzung von 7 mit Wasserstoffperoxid-Harnstoff-(1:1)-Addukt sowie mit 50proz. Wasserstoffperoxid-Lösung ergab, analog zur Oxidation der 5,6-Benzo-anellierten Verbindung^[16], die Phosphorylverbindung 14.



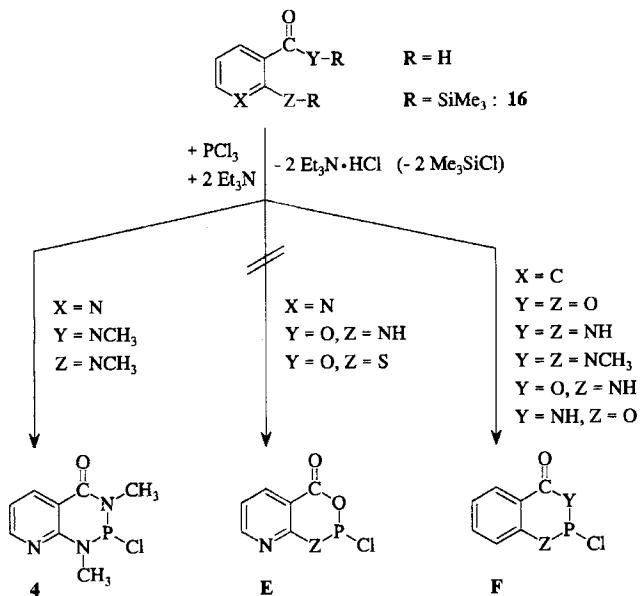
Das Koordinationsverhalten von Pyrido-anellierten Diaza-phosphorinanonen im Vergleich zu den entsprechenden Benzo-anellierten Derivaten^[16] sollte am Beispiel der Umsetzung von 7 mit (COD)PtCl₂ (COD = 1,5-Cyclooctadien) überprüft werden. Entgegen den Beobachtungen von Grund und Kepler^[17] wurde keine Koordination an Platin über das Pyrido-Stickstoff-Atom beobachtet, welche sich durch eine Tieffeldverschiebung der ¹H-NMR-Werte der Pyrido-Protonen gegenüber den Werten der Ausgangsverbindung äußern sollte. Aufgrund nahezu identischer ³¹P-NMR-Werte von 15 und des entsprechenden Benzo-anellierten Derivats^[24] sowie der elementaranalytischen Zusammensetzung wurde Verbindung 15 eindeutig als Diphosphor-substituierter *cis*-Dichloroplatin(II)-Komplex charakterisiert.

Eine ²J(PP)-Kopplung über das Metall-Atom, wie sie trotz identischer Liganden bei einem Dimethylamino-substituierten Benzodiazaphosphorinanon^[18,19] beobachtet wurde, trat nicht auf.

Versuch der Darstellung von Pyrido-anellierten Oxaza- und Oxathiaphosphorinanonen

Umsetzungen von Phosphortrichlorid mit Salicylsäure^[20], Anthranilsäure^[21] sowie deren Amiden^[22–23] sind bereits ausführlich beschrieben worden. Dabei wurden erwartungsgemäß die entsprechenden Dioxa-, Diaza- und Oxazaphosphorinanone gebildet (Struktur F). Eine analoge

Reaktion von 2-Amino- oder 2-Thio-nicotinsäure in Phosphortrichlorid sowie in Toluol unter Zusatz von Triethylamin als Hilfsbase konnte nicht realisiert werden (Struktur E). Auch die Umsetzung der bis-trimethylsilylierten Thionicotinsäure **16**^[24] mit PCl_3 führte nicht zu einer Reaktion. Der höhere Elektronenzug des Pyrido- anstelle des Benz-Anellanden scheint die Nucleophilie des Aminostickstoff- bzw. Schwefel-Atoms derart zu erniedrigen, daß mit Phosphortrichlorid keine Reaktion zu E eintritt. Erst die Aktivierung des Stickstoff-Atoms durch eine elektronenschiebende Methylgruppe führt zu einer Umsetzung unter Bildung von **4**.



Den Firmen *Asta Medica AG*, *BASF AG*, *Bayer AG*, *Degussa AG* und *Hoechst AG* wird für die Bereitstellung von Chemikalien, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Beihilfe gedankt.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und experimentelle Details der spektroskopischen Methoden (NMR, IR, MS) entsprechen den in Lit.^[6] angegebenen. Die Bezeichnung „i. Vak.“ bezieht sich auf einen Druck von 0.1 Torr.

Ausgangsverbindungen: Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0)^[25], Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän(0)^[25], *N,N,N'*-Trimethyl-*N*'-(trimethylsilyl)ethylendiamin^[26], Dichloro(1,5-cyclooctadien)-platin(II)^[27]. Alle weiteren Chemikalien waren kommerziell erhältlich.

Darstellung von 1: Eine Suspension von 15 g (0.109 mol) 2-Aminonicotinsäure in 200 ml Chlorameisensäure-ethylester wurde insgesamt 12 h bei 110°C gerührt, wobei das sich zersetzende Lösungsmittel durch weitere 200 ml Chlorameisensäure-ethylester portionsweise ersetzt wurde. Der Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt, dreimal mit je 50 ml Chloroform gewaschen und i. Vak. getrocknet. Der grüne Feststoff wurde als **1** charakterisiert; Ausb. 11.5 g (64.5%), Schmp. 208°C (Zers.). – IR (DMSO): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3253 (st) (NH), 1789 (st) (CO), 1741 (st) (CO). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 200.1 MHz): δ = 7.31 [dd, ³J(HH) = 4.8/7.8 Hz, *m*-ArH], 8.31 [dd, ³J(HH) = 7.8, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, *p*-ArH], 8.66 [dd, ³J(HH) = 4.8, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, *o*-ArH], 12.28 (s, NH). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 50.3 MHz): δ =

106.7–155.9 (5 s, C₅H₃N), 152.9 [s, CC(:O)O], 159.5 [s, NC(:O)O]. – EI-MS, *m/z* (%): 164 (30) [M]⁺, 120 (100) [M – CO₂]⁺, 93 (50) [C₅H₄N]H⁺, 92 (35) [M – CO₂ – CO]⁺, 91 (8) [(C₅H₃N)N]⁺, 79 (8) [C₅H₅N]⁺. – C₇H₄N₂O₃ (164.1): ber. C 51.23, H 2.46, N 17.07; gef. C 50.63, H 2.50, N 17.01.

Darstellung von 2: Zu einer Suspension von 3.2 g (19.5 mmol) **1** in 100 ml *N,N*-Dimethylformamid wurden portionsweise 0.66 g (22 mmol) Natriumhydrid (80% in Mineralöl, mit Pentan gewaschen) gegeben. Nach beendeter Wasserstoff-Entwicklung wurde die Reaktionsmischung noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 3.4 g (24 mmol) Methyliodid während 20 min zugetropft, und es wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wurde i. Vak. auf 1/3 ihres Volumens eingeengt und mit 70 ml eiskaltem Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde abgefiltert, dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan wurde **2** in Form von braunen Nadeln erhalten. Ausb. 1.80 g (52%), Schmp. 162°C. – IR (DMSO): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1786 (st) (CO), 1733 (st) (CO). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 200.1 MHz): δ = 3.51 (s, CH₃), 7.38 [dd, ³J(HH) = 4.9 Hz, 7.7 Hz, *m*-ArH], 8.39 [dd, ³J(HH) = 7.7, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, *p*-ArH], 8.78 [dd, ³J(HH) = 4.9, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, *o*-ArH]. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 50.3 MHz): δ = 30.0 (s, CH₃), 107.9–155.4 (5 s, C₅H₃N), 152.7 [s, CC(:O)O], 158.5 [s, NC(:O)O]. – EI-MS, *m/z* (%): 178 (44) [M]⁺, 134 (62) [M – CO₂]⁺, 106 (46) [M – CO₂ – CO]⁺, 105 (10) [M – CO₂ – NCH₃]⁺, 79 (100) [C₅H₅N]⁺. – C₈H₆N₂O₃ (178.15): ber. C 53.94, H 3.39, N 15.73; gef. C 54.71, H 3.36, N 15.51.

Darstellung von 3: In eine Lösung von 2.8 g (15.7 mmol) **2** in 100 ml Dioxan wurde während 30 min Methylamin geleitet (1 Blase/s). Durch Eiskühlung wurde die Temp. der Lösung unter 40°C gehalten. Nach beendeter Gaseinleitung wurde 10 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend unlösliches abgefiltert. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockene eingeengt, der rotbraune Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung 10 h durch Rühren mit 5 g Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der zähflüssige Rückstand kristallisierte nach zweitägigem Trocknen i. Vak. zu dem hellbraunen Feststoff **3**. Ausb. 2.30 g (89%), Schmp. 55°C. – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3466 (st) (NH), 3355 (st) (NH), 2941 (st) (NCH₃), 2900 (st) (NCH₃), 1649 (st) (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 2.91, 2.97 [2 d, ³J(HH) = 4.8/4.9 Hz NHCH₃, C(:O)NHCH₃], 6.26, 7.94 [br, NHCH₃, C(:O)NHCH₃], 6.42 [dd, ³J(HH) = 4.9 Hz, 7.6 Hz, *m*-ArH], 7.51 [dd, ³J(HH) = 7.6, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, *p*-ArH], 8.19 [dd, ³J(HH) = 4.9, ⁴J(HH) = 1.8 Hz, *o*-ArH]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 26.6, 27.9 [2 s, NHCH₃, C(:O)NHCH₃], 110.1–158.5 (5 s, C₅H₃N), 169.1 [s, C(:O)]. – EI-MS, *m/z* (%): 165 (100) [M]⁺, 135 (36) [M – NHCH₃]⁺, 108 (34) [(C₅H₄N)NHCH₃]⁺, 106 (38) [(C₅H₃N)NCH₃]⁺, 79 (68) [C₅H₅N]⁺. – C₈H₁₁N₃O (165.2): ber. C 58.17, H 6.71, N 25.44; gef. C 58.20, H 6.90, N 25.53.

Darstellung von 4: Zu einer Lösung von 2.2 g (13.3 mmol) **3** und 3.04 g (30 mmol) Triethylamin in 100 ml Toluol wurden 1.83 g (13.5 mmol) Phosphortrichlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlung auf Raumtemp. das entstandene Triethylamin-hydrochlorid abgefiltert. Nach Abkondensation des Lösungsmittels i. Vak. und Trocknen wurde **4** als dunkelbrauner Feststoff erhalten. Ausb. 1.99 g (65%), Schmp. 97°C. – IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1671 (st) (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 3.03, 3.18 [2 d, ³J(PH) = 15.3 Hz, 17.1 Hz, N(CH₃)PNCH₃], 6.92 [dd, ³J(HH) = 4.8 Hz, 7.8 Hz, *m*-ArH], 8.27 [dd, ³J(HH) = 7.8, ⁴J(HH) = 1.9 Hz, *p*-ArH], 8.33 [dd, ³J(HH) = 4.8, ⁴J(HH) = 1.9 Hz, *o*-ArH]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 32.3, 33.7 [2 d, ²J(PC) = 37.6/37.3 Hz,

$N(CH_3)PNCH_3]$, 114.1–152.6 (4 s, C_5H_3N), 153.2 [d, $^2J(PC) = 10.6$ Hz, NCNP], 163.7 [d, $^2J(PC) = 8.4$ Hz, PNC(:O)]. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 81.0 MHz): $\delta = 125.6$ (s). – EI-MS, m/z (%): 229 (30) [M^+], 194 (100) [$M - Cl^+$], 165 (8) [$M - Cl - NCH_3^+$], 137 (20) [$M - Cl - C(:O)NCH_3^+$], 106 (6) [$(C_5H_3N)NCH_3^+$], 79 (12) [$C_5H_5N^+$]. – $C_8H_9ClN_3OP$ (229.6): ber. C 41.85, H 3.95, N 18.30; gef. C 41.57, H 4.29, N 17.81.

Darstellung von 5: Zu einer Lösung von 2.2 g (9.6 mmol) **4** in 50 ml Dichlormethan wurden 1.18 g (10.0 mmol) (Dimethylamino)trimethylsilan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend wurden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde in 30 ml Diethylether gelöst, Unlösliches über eine Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel von der rotbraunen Lösung i. Vak. entfernt. Der verbleibende braune Feststoff wurde als **5** charakterisiert. Ausb. 2.10 g (92%), Schmp. 43°C. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1636 (st) (CO). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 200.1 MHz): $\delta = 2.47$ [d, $^3J(PH) = 8.9$ Hz, $PN(CH_3)_2$], 3.08, 3.18 [2 d, $^3J(PH) = 11.8/12.6$ Hz, CH_3NPNCH_3], 6.87 [dd, $^3J(HH) = 5.4$ Hz, 7.1 Hz, $m-ArH$], 8.40 (m, o-, p-ArH). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.3 MHz): $\delta = 32.4$, 33.4 [2 d, $^2J(PC) = 36.0$ Hz, 36.9 Hz, $N(CH_3)PNCH_3$], 37.2 [d, $^2J(PC) = 18.3$ Hz, $PN(CH_3)_2$], 112.3–152.0 (4 s, C_5H_3N), 155.3 [d, $^2J(PC) = 10.2$ Hz, NCNP], 164.7 [d, $^2J(PC) = 9.4$ Hz, PNC(:O)]. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 81.0 MHz): $\delta = 92.3$ (s). – EI-MS, m/z (%): 238 (14) [M^+], 194 (100) [$M - N(CH_3)_2^+$], 165 (8) [$M - N(CH_3)_2 - NCH_3^+$], 137 (36) [$M - N(CH_3)_2 - C(:O)NCH_3^+$], 79 (8) [$C_5H_5N^+$], 60 (38) [$PNCH_3^+$]. – $C_{10}H_{15}N_4OP$ (238.2): ber. C 50.41, H 6.35, N 23.52; gef. C 50.31, H 6.67, N 23.13.

Darstellung von 6: Zu einer Lösung von 1.9 g (8.3 mmol) **4** in 20 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 10 min 1.45 g (8.3 mmol) *N,N,N',N'*-Trimethyl-*N'*-(trimethylsilyl)ethylendiamin getropft. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, und anschließend wurden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Das Produkt **6** blieb als braunes, zähflüssiges Öl zurück. Ausb. 1.82 g (73%). – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1638 (st) (CO). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 200.1 MHz): $\delta = 2.16$ [s, $N(CH_3)_2$], 2.30 [t, $^3J(HH) = 7.1$ Hz, $CH_2CH_2N(CH_3)_2$], 2.39 [d, $^3J(PH) = 6.5$ Hz, $PN(CH_3)CH_2$], 3.02 [dt, $^3J(PH) = 10.9$, $^3J(HH) = 7.1$ Hz, $PN(CH_3)CH_2CH_2$], 3.14, 3.24 [2 d, $^3J(PH) = 11.9/12.8$ Hz, CH_3NPNCH_3], 6.86 [dd, $^3J(HH) = 3.9$ Hz, 6.0 Hz, $m-ArH$], 8.40 (m, o-, p-ArH). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.3 MHz): $\delta = 32.4$, 33.2 [2 d, $^2J(PC) = 34.7/33.5$ Hz, $N(CH_3)PNCH_3$], 34.9 [d, $^2J(PC) = 11.0$ Hz, $PN(CH_3)CH_2$], 45.4 [s, $N(CH_3)_2$], 48.9 [d, $^2J(PC) = 27.2$ Hz, $PN(CH_3)CH_2$], 58.1 [s, $CH_2N(CH_3)_2$], 112.3–152.1 (4 s, C_5H_3N), 155.5 [d, $^2J(PC) = 10.8$ Hz, NCNP], 164.7 [d, $^2J(PC) = 9.4$ Hz, PNC(:O)]. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 81.0 MHz): $\delta = 91.4$ (s). – EI-MS, m/z (%): 295 (0.8) [M^+], 223 (26) [$M - CH_2CH_2N(CH_3)_2^+$], 194 (56) [$M - CH_3NCH_2CH_2N(CH_3)_2^+$], 165 (6) [$M - CH_3NCH_2CH_2N(CH_3)_2 - NCH_3^+$], 137 (100) [$(C_5H_3N)N(CH_3)P^+$], 78 (6) [$C_5H_4N^+$]. – $C_{13}H_{22}N_5OP$ (295.3): ber. C 52.87, H 7.51, N 23.71; gef. C 52.51, H 7.81, N 23.32.

Darstellung von 7: Zu einer Lösung von 4.2 g (18.3 mmol) **4** und 4.05 g (40 mmol) Triethylamin in 100 ml Dichlormethan wurden 3.27 g (18.3 mmol) Bis(2-chlorethyl)amin-hydrochlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde in 150 ml Diethylether gelöst, und über eine Fritte wurden Schwebstoffe abgetrennt. Nach 1 d bei –20°C kristallisierte **7** aus der Lösung in Form hellbrauner Kristalle aus. Ausb. 4.37 g (71%), Schmp. 71°C. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1639 (st) (CO). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 200.1 MHz): $\delta = 3.11$ –3.38 [m, $N(CH_2CH_2Cl)_2$], 3.16, 3.26 [2 d, $^3J(PH) = 12.3/13.3$ Hz, $N(CH_3)PNCH_3$], 6.91 [dd,

$^3J(HH) = 4.9/7.5$ Hz, *m-ArH*], 8.40 (m, o-, p-ArH). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.3 MHz): $\delta = 33.0$, 34.2 [2 d, $^2J(PC) = 37.0/37.9$ Hz, $N(CH_3)PNCH_3$], 42.0 [d, $^3J(PC) = 2.8$ Hz, $PN(CH_2CH_2Cl)_2$], 49.3 [d, $^2J(PC) = 19.1$ Hz, $PN(CH_2CH_2Cl)_2$], 112.2–152.5 (4 s, C_5H_3N), 154.8 [d, $^2J(PC) = 11.0$ Hz, NCNP], 164.4 [d, $^2J(PC) = 9.5$ Hz, PNC(:O)]. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 81.0 MHz): $\delta = 91.6$ (s). – EI-MS, m/z (%): 334 (3.5) [M^+], 271 (1.5) [$M - CH_2CH_2Cl^+$], 194 (100) [$M - N(CH_2CH_2Cl)_2^+$], 165 (8) [$M - N(CH_2CH_2Cl)_2 - NCH_3^+$], 137 (22) [$(C_5H_3N)N(CH_3)P^+$], 79 (8) [$C_5H_5N^+$]. – $C_{12}H_{17}Cl_2N_4OP$ (335.2): ber. C 43.00, H 5.11, N 16.71; gef. C 43.01, H 5.10, N 16.57.

Darstellung von 8: Eine Lösung von 1.2 g (5.2 mmol) in 20 ml Diethylether wurde mit 0.1 g (5.5 mmol) Wasser versetzt und 1 d bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgefiltert, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt **8** wurde als farbloser Feststoff erhalten. Ausb. 1.15 g (89%), Schmp. 127°C. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2385 (m) (PH), 1677 (st) (CO). – 1H -NMR ($CDCl_3/[D_6]DMSO$, 4:1, 200.1 MHz): $\delta = 3.27$, 3.41 [2 d, $^3J(PH) = 8.5/9.0$ Hz, $N(CH_3)PNCH_3$], 7.13 [dd, $^3J(HH) = 4.8/7.7$ Hz, $m-ArH$], 8.00 [d, $^1J(PH) = 659.7$ Hz, $P(O)H$], 8.42 [dd, $^3J(HH) = 7.7$, $^4J(HH) = 1.9$ Hz, *p-ArH*], 8.53 [dd, $^3J(HH) = 4.8$, $^4J(HH) = 1.9$ Hz, *o-ArH*], 11.85 (br, $C_5H_3N^+H$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3/[D_6]DMSO$, 50.3 MHz): $\delta = 34.2$, 35.6 [2 d, $^2J(PC) = 32.5/32.2$ Hz, $N(CH_3)PNCH_3$], 115.1–152.9 (4 s, C_5H_3N), 154.2 [d, $^2J(PC) = 10.1$ Hz, NCNP], 164.7 [d, $^2J(PC) = 8.3$ Hz, PNC(:O)]. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3/[D_6]DMSO$, 81.0 MHz): $\delta = 2.66$ (s). – EI-MS, m/z (%): 211 (100) [$M - HCl^+$], 196 (6) [$M - CH_3 - HCl^+$], 183 (20) [$M - C(:O) - HCl^+$], 165 (22) [$M - OH - NCH_3 - HCl^+$], 153 (18) [$(C_5H_3N)N(CH_3)PO^+$], 134 (10) [$C(:O)(C_5H_3N)N(CH_3)$]⁺, 106 (14) [$(C_5H_3N)NCH_3^+$], 79 (24) [$C_5H_5N^+$]. – $C_{8}H_{11}ClN_3O_2P$ (247.6): ber. C 38.80, H 4.48, N 16.97; gef. C 38.25, H 4.34, N 16.80.

Darstellung von 9: Zu einer Lösung von 0.5 g (2.1 mmol) **5** in 20 ml Dichlormethan wurden in einem dickwandigen Glasrohr mit Teflon-Hahn bei –196°C 1.66 g (10 mmol) Hexafluoraceton kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemp. erwärmt und 4 d gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Als Rückstand erhielt man einen hellbraunen Feststoff, welcher in Diethylether gelöst und die Lösung über eine Umkehrfritte von unlöslichem getrennt wurde. Nach 1 d bei –20°C wurde **9** in Form farbloser Kristalle aus der Lösung erhalten. Ausb. 0.92 g (76%), Schmp. 122°C. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1649 (m) (CO). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 200.1 MHz): $\delta = 2.95$ [d, $^3J(PH) = 11.9$ Hz, $PN(CH_3)_2$], 3.09, 3.29 [2 d, $^3J(PH) = 11.3/10.7$ Hz, $N(CH_3)PNCH_3$], 7.03 [dd, $^3J(HH) = 4.8/7.5$ Hz, $m-ArH$], 8.44 (m, o-, p-ArH). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50.3 MHz): $\delta = 31.9$, 34.0 [2 s, $N(CH_3)PNCH_3$], 41.7 [d, $^2J(PC) = 4.8$ Hz, $PN(CH_3)_2$], 81.9 [m, $OC(CF_3)_2$], 117.3–153.6 (5 s, C_5H_3N), 118.5 (m, CF_3), 160.6 [s, $C(:O)$]. – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$, 188.3 MHz): $\delta = -67.6$ [sept, $^4J(FF) = 16.4$ Hz, CF_3], –69.1 [sept, $^4J(FF) = 16.4$ Hz, CF_3], –31.1 (s). – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 81.0 MHz): $\delta = -570$ (6) [M^+], 551 (10) [$M - F^+$], 526 (100) [$M - N(CH_3)_2^+$], 501 (14) [$M - CF_3^+$], 388 (12) [$M - 2 CF_3 - N(CH_3)_2^+$], 210 (12) [$M - OC_2(C_4F_{12}) - N(CH_3)_2^+$], 194 (52) [$M - O_2C_2(C_4F_{12}) - N(CH_3)_2^+$], 79 (8) [$C_5H_5N^+$]. – $C_{16}H_{15}F_2N_4O_3P$ (570.3): ber. C 33.70, H 2.65, N 9.82; gef. C 33.83, H 2.68, N 9.81.

Darstellung von 10: Zu einer Lösung von 0.5 g (2.1 mmol) **5** in 20 ml Dichlormethan wurde bei 0°C innerhalb von 15 min eine Lösung von 0.52 g (2.1 mmol) Tetrachlor-*o*-benzochinon in 10 ml Dichlormethan getropft. Das Reaktionsgemisch änderte dabei

seine Farbe von rotbraun nach schwarz. Die Lösung wurde auf Raumtemp. erwärmt und 1 d gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. bis auf 1 ml entfernt, und 30 ml Diethylether wurden zugegeben. Der entstandene Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt, dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhielt **10** als hellbraunen Feststoff, Ausb. 0.80 g (81%), Schmp. 187°C. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1647 (st) (CO). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ = 2.85 [d, ³J(PH) = 12.2 Hz, PN(CH₃)₂], 3.22, 3.43 [2 d, ³J(PH) = 8.4/10.3 Hz, N(CH₃)PNCH₃], 7.03 [dd, ³J(HH) = 4.7/7.6 Hz, *m*-ArH], 8.42 (m, *o*-, *p*-ArH). – ¹³C-NMR (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ = 33.3, 36.1 [2 s, N(CH₃)PNCH₃], 40.3 [d, ²J(PC) = 5.3 Hz, PN(CH₃)₂], 112.5–152.2 (11 s, C₅H₃N + C₆Cl₄O₂), 165.6 [s, PNC(:O)]. – ³¹P-NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ = -29.8 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 482 (10) [M]⁺, 438 (34) [M – N(CH₃)₂]⁺, 254 (22) [M – OC₆Cl₄]⁺, 210 (100) [M – OC₆Cl₄ – N(CH₃)₂]⁺, 194 (38) [M – O₂C₆Cl₄ – N(CH₃)₂]⁺, 106 (24) [(C₅H₃N)NCH₃]⁺, 79 (28) [C₅H₅N]⁺. – $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$ (484.1): ber. C 39.70, H 3.12, N 11.57; gef. C 39.29, H 3.36, N 11.77.

Darstellung von 11: Zu einer Lösung von 0.43 g (1.5 mmol) **6** in 10 ml Diethylether wurde bei -20°C innerhalb von 10 min eine Lösung von 0.21 g (1.5 mmol) Methyljodid in 10 ml Diethylether getropft. Die Lösung wurde auf Raumtemp. erwärmt und 12 h gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde über eine Umkehrfritte abgetrennt, dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt **11** wurde als farbloser Feststoff erhalten, Ausb. 0.48 g (73%), Schmp. 110°C (Zers.). – ¹H-NMR (CD_3CN , 200.1 MHz): δ = 2.33 [d, ³J(PH) = 5.8 Hz, PN(CH₃)CH₂], 3.03 [s, N(CH₃)₃], 3.09, 3.21 [2 d, ³J(PH) = 12.0/12.9 Hz, N(CH₃)PNCH₃], 3.36 [m, PN(CH₃)CH₂CH₂], 6.92 [dd, ³J(HH) = 4.9/7.6 Hz, *m*-ArH], 8.32 (m, *o*-, *p*-ArH). – ¹³C-NMR (CD_3CN , 50.3 MHz): 32.5, 32.8 [2 d, ²J(PC) = 29.2/28.5 Hz, N(CH₃)PNCH₃], 36.6 [d, ²J(PC) = 6.5 Hz, PN(CH₃)CH₂], 47.0 [d, ²J(PC) = 8.2 Hz, PN(CH₃)CH₂], 54.4 [s, N(CH₃)₃], 65.6 [s, CH₂N(CH₃)₃], 112.9–153.3 (5 s, C₅H₃N), 164.3 [d, ²J(PC) = 3.0 Hz, PNC(:O)]. – ³¹P-NMR (CD_3CN , 81.0 MHz): δ = 94.1 (s). – $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{IN}_5\text{OP}$ (437.3): ber. C 38.46, H 5.76, N 16.02; gef. C 38.40, H 5.83, N 15.47.

Darstellung von 12: Eine Lösung von 0.43 g (1.5 mmol) **6** in 10 ml Dichlormethan wurde mit einer Lösung von 0.38 g (1.5 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) in 10 ml Dichlormethan versetzt. Die Lösung wurde 56 h bei Raumtemp. gerührt, und anschließend wurden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml Diethylether suspendiert, die Suspension 1 h bei Raumtemp. gerührt und der gebildete Niederschlag über eine Umkehrfritte abgetrennt. Nach dreimaligem Waschen mit je 5 ml Diethylether und Trocknen i. Vak. wurde **12** als gelber Feststoff erhalten. Ausb. 0.47 g (68%), Schmp. 169°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2013 (m) (CO), 1908 (sh) (CO), 1893 (st) (CO), 1860 (m) (CO), 1651 (st) (CO). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ = 2.63 [s, N(CH₃)₂], 2.77 [d, ³J(PH) = 5.6 Hz, PN(CH₃)CH₂], 3.21, 3.29 [2 d, ³J(PH) = 8.1/9.6 Hz, N(CH₃)PNCH₃], 3.40 (m, CH₂CH₂), 6.87 (m, *m*-ArH), 8.31 (m, *o*-, *p*-ArH). – ¹³C-NMR (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ = 29.1, 31.3 [d, ²J(PC) = 9.1/9.8 Hz, N(CH₃)PNCH₃], 35.9 [d, ²J(PC) = 8.0 Hz, PN(CH₃)CH₂], 49.2 [d, ²J(PC) = 11.2 Hz, PN(CH₃)CH₂], 58.9 [d, ³J(PC) = 7.2 Hz, N(CH₃)₂], 68.1 [d, ³J(PC) = 7.7 Hz, CH₂N(CH₃)₂], 113.4–151.6 (5 s, C₅H₃N), 164.8 [d, ²J(PC) = 4.8 Hz, PNC(:O)], 215.2–221.8 [m, Cr(CO)₄]. – ³¹P-NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ = 168.26 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 459 (0.8) [M]⁺, 375 (1) [M – 3 CO]⁺, 347 (6) [M – 4 CO]⁺, 267 (4) [M – Cr(CO)₄ – C(:O)]⁺, 194 (100) [M – Cr(CO)₄ – N(CH₃)C₂H₄N(CH₃)₂]⁺, 137 (18) [(C₅H₃N)N(CH₃)P]⁺. – $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{CrN}_5\text{O}_5\text{P}$ (459.4): ber. C 44.45, H 4.83, N 15.25; gef. C 44.56, H 5.57, N 15.60.

Darstellung von 13: Eine Lösung von 0.43 g (1.5 mmol) **6** in 10 ml Dichlormethan wurde unter Lichtausschluß mit einer Lösung von 0.44 g (1.5 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän(0) in 10 ml Dichlormethan versetzt. Die Lösung wurde 56 h bei Raumtemp. gerührt, und anschließend wurden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml Diethylether suspendiert, die Suspension 1 h bei Raumtemp. gerührt und der gebildete Niederschlag über eine Umkehrfritte abgetrennt. Nach dreimaligem Waschen mit je 5 ml Diethylether und Trocknen i. Vak. wurde **13** als brauner Feststoff erhalten. Ausb. 0.65 g (86%), Schmp. 141°C (Zers.). – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2021 (m) (CO), 1937 (sh) (CO), 1901 (st) (CO), 1867 (m) (CO), 1652 (st) (CO). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ = 2.72 [s, N(CH₃)₂], 2.87 [d, ³J(PH) = 5.8 Hz, PN(CH₃)CH₂], 3.14, 3.23 [2 d, ³J(PH) = 8.6/9.9 Hz, N(CH₃)PNCH₃], 3.45 (m, CH₂CH₂), 6.87 (m, *m*-ArH), 8.36 (m, *o*-, *p*-ArH). – ¹³C-NMR (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ = 28.9, 31.1 [2 d, ²J(PC) = 9.0/9.9 Hz, N(CH₃)PNCH₃], 35.7 [d, ²J(PC) = 7.8 Hz, PN(CH₃)CH₂], 49.8 [d, ²J(PC) = 11.4 Hz, PN(CH₃)CH₂], 58.4 [d, ³J(PC) = 7.5 Hz, N(CH₃)₂], 67.1 [d, ³J(PC) = 7.8 Hz, CH₂N(CH₃)₂], 112.8–152.4 (5 s, C₅H₃N), 165.0 [d, ²J(PC) = 4.9 Hz, PNC(:O)]. – ³¹P-NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ = 149.4 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 504 (0.4) [M]⁺, 476 (1) [M – CO]⁺, 448 (1.8) [M – 2 CO]⁺, 420 (0.6) [M – 3 CO]⁺, 392 (3) [M – 4 CO]⁺, 194 (100) [M – Mo(CO)₄ – N(CH₃)C₂H₄N(CH₃)₂]⁺, 137 (22) [(C₅H₃N)N(CH₃)P]⁺. – $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{MoN}_5\text{O}_5\text{P}$ (503.3): ber. C 40.57, H 4.41, N 13.92; gef. C 40.69, H 4.48, N 13.09.

Darstellung von 14

a) Einer Lösung von 1.50 g (4.5 mmol) **6** in 50 ml Dichlormethan wurden 1.13 g (12.0 mmol) Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt zugesetzt. Die Lösung wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt, filtriert, und vom Filtrat wurden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml Diethylether gelöst und die Lösung bei -20°C aufbewahrt. Nach 1 d fiel **14** als farbloser Feststoff aus der Lösung aus. Ausb. 1.26 g (80%), Schmp. 84°C.

b) In 50 ml Dichlormethan wurden 1.50 g (4.5 mmol) **6** gelöst, und 1.00 g (14.8 mmol H₂O₂) 50proz. Wasserstoffperoxidlösung wurde innerhalb von 30 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt, filtriert, die organische Phase mit einer Spritze abgetrennt und 1 d mit Natriumsulfat getrocknet. Vom Filtrat wurden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Das erhaltene gelbe Öl erstarrte nach 7 d bei -20°C zu dem blaßgelben Feststoff **14**. Ausb. 1.01 g (64%), Schmp. 81°C. – IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1671 (st) (CO). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ = 3.23, 3.36 [2 d, ³J(PH) = 17.3/17.8 Hz, N(CH₃)PNCH₃], 3.50 [m, N(CH₂CH₂Cl)₂], 3.61 [t, ³J(HH) = 5.8 Hz, N(CH₂CH₂Cl)₂], 7.06 [dd, ³J(HH) = 3.9/7.7 Hz, *m*-ArH], 8.46 (m, *o*-, *p*-ArH). – ¹³C-NMR (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ = 28.2, 30.4 [2 d, ²J(PC) = 3.7/3.9 Hz, N(CH₃)PNCH₃], 43.0 [s, PN(CH₂CH₂Cl)₂], 45.1 [d, ²J(PC) = 6.2 Hz, PN(CH₂CH₂Cl)₂], 111.8–151.8 (4 s, C₅H₃N), 153.9 [d, ²J(PC) = 7.3 Hz, NCNP], 163.8 [d, ²J(PC) = 4.3 Hz, PNC(:O)]. – ³¹P-NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ = 9.01 (s). – EI-MS, *m/z* (%): 350 (8) [M]⁺, 301 (42) [M – CH₂Cl]⁺, 244 (48) [M – (C₅H₃N)N(CH₃)₂]⁺, 210 (100) [M – N(CH₂CH₂Cl)₂]⁺, 153 (54) [(C₅H₃N)N(CH₃)PO]⁺, 106 (12) [(C₅H₃N)N(CH₃)₂]⁺. – $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}$ (351.2): ber. C 41.04, H 4.87, N 15.95; gef. C 41.26, H 4.86, N 15.73.

Darstellung von 15: Zu einer Lösung von 2.00 g (6.0 mmol) **6** in 50 ml Dichlormethan wurden 1.12 g (3.0 mmol) Dichloro(1,5-cyclooctadien)platin(II) gegeben. Die Lösung wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt, und anschließend wurden das Lösungsmittel und andere flüchtige Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Man erhielt **15** als

farblosen Feststoff. Aufgrund seiner geringen Löslichkeit konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Ausb. 2.11 g (75%), Schmp. 175°C (Zers.). – ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 200.1 MHz): $\delta = 3.13\text{--}3.27$ [m, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$], 3.43, 3.46 [2 d, $^3J(\text{PH}) = 4.5/4.6$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_3)\text{PNCH}_3$], 6.97 [dd, $^3J(\text{HH}) = 4.8/7.7$ Hz, $m\text{-ArH}$], 8.31 (m, $o\text{-, }p\text{-ArH}$). – ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = 88.3$ [s, $^1J(^{31}\text{P}^{195}\text{Pt}) = 3573$ Hz]. – EI-MS, m/z (%): 597 (0.4) [$\text{M} - 1$ Ligand] $^+$, 527 (0.7) [$\text{M} - 1$ Ligand – 2 Cl^-] $^+$, 194 (100) [$(\text{OC})(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$] $^+$, 137 (22) [$(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}$] $^+$, 106 (20) [$(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{N}(\text{CH}_3)$] $^+$. – $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Cl}_6\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (936.3): ber. C 30.79, H 3.66, N 11.97; gef. C 30.67, H 3.53, N 11.48.

Kristallstrukturanalysen: Datensammlung und -reduktion: Die Kristalle wurden in Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 bei Verbindung **2**, Stoe STADI4-Diffraktometer bei **7** und **9**, beide mit Siemens LT-2 Tieftemperaturzusatz) gebracht. Es wurde mit monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung gemessen. Für Verbindung **2** wurde die Orientierungsmatrix aus 50 Diffraktometerwinkeln im 2Θ -Intervall 20–24°, die Gitterkonstanten im Falle der Verbindungen **7** und **9** wurden aus $\pm\omega$ -Werten von ca. 55 Reflexen im 2Θ -Bereich 20–23° verfeinert. Die Kristalldaten der Verbindungen **2**, **7** und **9** sind in Tab. 1 aufgeführt. – Strukturlösung und -verfeinerung: Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F^2 (Programm SHELXL-92, G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen) verfeinert. Wasserstoff-Atome wurden mit einem Riding-Modell oder mit starren Methylgruppen berücksich-

tigt. Der hohe R -Wert bei **2** erklärt sich durch eine Satellitenkomponente, die alle Reflexe mit $l = 3n$ beeinflußte. Weitere Einzelheiten (Atomkoordinaten, Thermalparameter und Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponiernummern CSD-401226 (**2**), -401227 (**7**) und -401225 (**9**) angefordert werden.

* Herrn Professor Ekkehard Lindner zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [¹] G. M. Coppola, R. I. Mansukhani, *J. Heterocycl. Chem.* **1978**, *15*, 1169–1173.
- [²] G. M. Coppola, *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, *16*, 897–901.
- [³] R. Chen, R. Bao, *Synthesis* **1989**, 618–621.
- [⁴] R. Chen, R. Bao, *Synthesis* **1990**, 137–139.
- [⁵] I. Neda, T. Kaukorat, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1993**, *80*, 241–250.
- [⁶] I. Neda, H.-J. Plinta, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 333–340.
- [⁷] I. Neda, H.-J. Plinta, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **1995**, *71*, 65–74.
- [⁸] H.-J. Plinta, I. Neda, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **1994**, *69*, 51–55.
- [⁹] I. Neda, T. Kaukorat, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1993**, *80*, 173–179.
- [¹⁰] I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1993**, *78*, 271–287.
- [¹¹] A. L. J. Beckwith, R. J. Hickman, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 2756–2759.
- [¹²] V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. R. Van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* **1967**, *5*, 227–457.
- [¹³] G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, **1987**, S. 23–291 und 989–1066.
- [¹⁴] T. Kaukorat, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1265–1270.
- [¹⁵] T. Kaukorat, A. Fischer, P. J. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 301–307.
- [¹⁶] I. Neda, T. Kaukorat, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **1994**, *69*, 35–40.
- [¹⁷] G. Grund, B. K. Keppler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 198–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 186–188.
- [¹⁸] H. J. Plinta, I. Neda, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, *49*, 100–110.
- [¹⁹] F. B. Ogilvie, J. M. Jenkins, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1916–1923.
- [²⁰] R. Anschütz, W. Emery, *Liebigs Ann. Chem.* **1887**, 239, 301–313.
- [²¹] A. K. Kuliev, V. V. Moskva, D. A. Akhmedzade, E. B. Sakhnovskaya, M. M. Guseinova, *Zhur. Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 457–458.
- [²²] A. K. Kuliev, V. V. Moskva, D. A. Akhmedzade, M. A. Pudovik, *Zhur. Obshch. Khim.* **1986**, *56*, 2797–2798.
- [²³] A. K. Kuliev, V. V. Moskva, D. A. Akhmedzade, M. A. Pudovik, *Zhur. Obshch. Khim.* **1983**, *54*, 1671–1672.
- [²⁴] I. Neda, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [²⁵] M. A. Bennett, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2037–2045.
- [²⁶] R. Krebs, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 282–289.
- [²⁷] H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 411–428.
- [²⁸] D. Mootz, H.-G. Wussow, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 1517–1522.

[255/94]

Tab. 1. Kristalldaten der Verbindungen **2**, **7** und **9**

Verbindung	2	7	9
Formel	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OP}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}$
M_r	178.15	335.17	570.29
Kristallhabitus	Farblose Nadel	Gelbes Prisma	Farbloses Prisma
Kristallgröße [mm]	0.65 x 0.2 x 0.15	0.9 x 0.65 x 0.55	0.55 x 0.35 x 0.25
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Temperatur (°C)	-95	-130	-130
Gitterkonstanten :			
a [pm]	908.3(3)	931.3(2)	1883.4(7)
b [pm]	1184.8(3)	1299.4(3)	789.3(3)
c [pm]	712.5(3)	1290.7(3)	1603.8(6)
β [°]	98.12(3)	100.83(2)	114.19(3)
V [nm ³]	0.7591	1.5341	2.1748
Z	4	4	4
D_x [Mg m ⁻³]	1.559	1.451	1.742
$F(000)$	368	696	1144
μ [mm ⁻¹]	0.12	0.53	0.26
$2\theta_{\max}$ [°]	55	55	50
Zahl der Reflexe :			
gemessen	2984	4164	4149
unabhängig	1465	3533	3843
R_{int}	0.039	0.022	0.065
$R(F)$, beob. Reflexe)	0.084	0.043	0.060
$wR(F^2)$, alle Reflexe)	0.343	0.130	0.156
Zahl der Parameter	119	183	329
S	1.0	1.1	1.1
Max. Δ/σ	<0.001	0.002	<0.001
Max. $\Delta\rho$ [e pm ⁻³ x 10 ⁶]	0.46	0.33	0.29