

This article was downloaded by:  
On: 29 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### DARSTELLUNG UND KRISTALLSTRUKTUREN EINIGER GOLD(I)-KOMPLEXVERBINDUNGEN MIT MONO- UND BIS(2-CHLORETHYL)AMINO-SUBSTITUIERTEN PHOSPHINLIGANDEN

Axel Fischer<sup>a</sup>, Ion Neda<sup>a</sup>, Peter G. Jones<sup>a</sup>, Reinhard Schmutzler<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig

**To cite this Article** Fischer, Axel , Neda, Ion , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(1994) 'DARSTELLUNG UND KRISTALLSTRUKTUREN EINIGER GOLD(I)-KOMPLEXVERBINDUNGEN MIT MONO- UND BIS(2-CHLORETHYL)AMINO-SUBSTITUIERTEN PHOSPHINLIGANDEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 91: 1, 103 — 127

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509408021937

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021937>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# DARSTELLUNG UND KRISTALLSTRUKTUREN EINIGER GOLD(I)-KOMPLEXVERBINDUNGEN MIT MONO- UND BIS(2-CHLORETHYL)AMINO- SUBSTITUIERTEN PHOSPHINLIGANDEN

AXEL FISCHER, ION NEDA, PETER G. JONES  
und REINHARD SCHMUTZLER\*

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

(Received June 2, 1994)

The synthesis and characterization of a new class of compounds with potential anti-tumour-effect is described. The reactions of seven different P-mono- and bis-(2-chloroethyl)amino-substituted heterocyclic compounds with tetrahydrothiophenechlorogold(I) were carried out under mild conditions to form the corresponding  $\lambda^4$ P-phosphine-gold(I) complexes **2**, **4**, **6**, **10**, **12**, **14** and **16**. With the exception of **6**, all compounds show high stability towards air and moisture. The 5,6-benzo-2-[bis(2-chloroethyl)amino]-3-(2-chloroethyl)-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-one-chlorogold(I) complex **6** was slowly hydrolyzed by residual moisture with formation of bis(2-chloroethyl)ammonium chloride **7** and the oxygen bridged species **8**. Compounds **4**, **7**, **8**, **10**, **12** and **16** were characterized by single crystal X-ray analysis. No short intermolecular Au-Au contacts are observed. The average C—Cl bond length, which is important for ready heterolysis and therefore for potential biological effects, is 178 pm.

**Key words:** Mono- and bis(2-chloroethyl)amino-substituted ligands, gold(I)-complexes, anti-tumour effect, single crystal X-ray structure analysis.

## EINLEITUNG

Goldverbindungen finden bereits seit dem Altertum Verwendung in der Humanmedizin. Schon 2500 v. Chr. benutzte man in China "Aurum potabile," ein angeblich Unsterblichkeit verleihendes Elixier; im mittelalterlichen Europa wurde Gold als Allheilmittel angesehen.<sup>1</sup> Aber erst in der Neuzeit wurde die therapeutische Wirkung von Goldverbindungen auf ein naturwissenschaftliches Fundament gestellt. 1890 entdeckte Robert Koch die bakteriostatische Wirkung von K[Au(CN)<sub>2</sub>] auf den Erreger der Tuberkulose.<sup>2</sup> In der Folgezeit wurde eine Reihe von Goldverbindungen mit dem Ziel entwickelt, bei gleicher oder gesteigerter therapeutischer Wirksamkeit die auf der Schwermetalltoxizität des Goldes beruhenden Nebeneffekte zu minimieren. In den 1920er Jahren wurde von den Ärzten Landé und Forestier ein neues medizinisches Anwendungsfeld für Goldverbindungen erschlossen<sup>3,4</sup>: Arthritispatienten applizierte Gold(I)thiolat-Komplexe zeigten therapeutische Wirkung, die, wie man heute annimmt, auf der Stabilisierung lysosomaler Membranen beruht und weniger von der Natur des Liganden, als vielmehr von Gold(I) selbst abhängt. Vermutlich spielt hierbei die hohe Affinität von Gold(I) zu Schwefel, der z. B. im proteinogenen Cystein vorkommt, eine Rolle. In Abb.

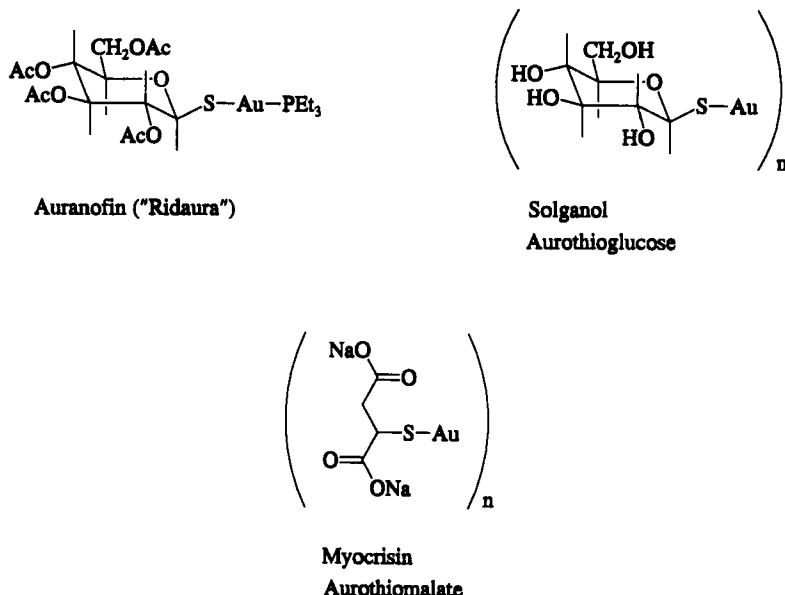


ABBILDUNG 1 Goldhaltige Antiarthritika.

1 sind heute gebräuchliche Antiarthritika aufgeführt, darunter einige herkömmliche, teilweise polymere Gold(I)thiolat-Komplexe sowie das 1985 zugelassene, im Gegensatz zu den meisten anderen Präparaten oral applizierbare, phosphorhaltige 2,2,4,6-Tetrakis-O-acetyl-1-thio-β-D-glucopyranosido-gold(I)triethylphosphin "Auranofin" (Abb. 1).

Im Gegensatz zum antiarthritischen Effekt ist die cytostatische Wirkung von Gold(I)-Komplexen maßgeblich durch die Natur des Liganden beeinflussbar. Ein Grund hierfür ist in der für die Zellpermeabilität entscheidenden Molekülgröße zu suchen. Während einige polymere Gold(I)thiolate nahezu unwirksam sind, zeigen analoge phosphorhaltige monomere Komplexe der Form (RS)Au(PEt<sub>3</sub>) extreme Cytotoxizität.<sup>1</sup> Die Cancerogenität und die Mutagenität von Gold(I)-Komplexen sind hingegen vergleichsweise gering, da Gold(I) zu den potentiellen Donatoratomen N und O in Human-DNA gemäß dem Pearson-Konzept<sup>5</sup> nur eine geringe Affinität aufweist. Ein weiterer Vorteil von Gold(I)-Komplexverbindungen in der Krebstherapie besteht in der im Vergleich zu Platin ("Cisplatin," herkömmliches Cytostatikum) weitaus geringeren Schwermetalltoxizität. Obwohl die cancerostatische Wirkung von Gold(I)-Komplexen noch nicht vollständig erklärbar ist, spielen vermutlich sowohl Gold(I) als auch das koordinierende Ligandenmolekül eine Rolle. Ist der freie Ligand cytotoxisch, jedoch unter *in vivo*-Bedingungen nicht hinreichend lange stabil, kann die Komplexierung mit Gold(I) zum einen diese Stabilität gewährleisten und zum anderen den Transport durch lipophile Zellmembranen erleichtern. Beide Anforderungen erfüllende Verbindungen sind Phosphin-Gold(I)-Komplexe, wie z.B. [Au(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl (mit tetrae-

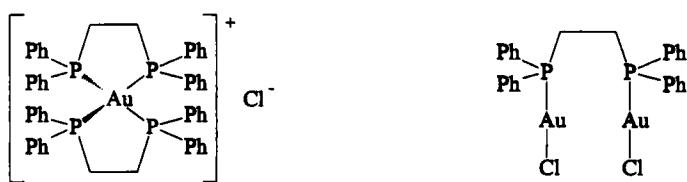


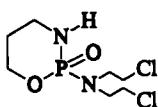
ABBILDUNG 2 Zwei Phosphin-Gold(I)-Komplexe.

drisch koordiniertem Gold(I))<sup>6-8</sup> und  $[(\text{AuCl})_2\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]$  (mit linear koordiniertem Gold(I))<sup>9</sup> (Abb. 2).

Eine weitere, völlig andere Klasse von Verbindungen, die seit langem in der Krebstherapie eingesetzt werden, sind die dem N-Lost verwandten cyclischen N-Phosphoramidester unter Beteiligung von Bis(2-chlorethyl)amin. Die herausragende Rolle spielt in diesem Zusammenhang das Cyclophosphamid (Abb. 3).<sup>10-27</sup>

Die cancerostatische Wirkung dieser Verbindungsklasse wird von dem alkylierenden Effekt hervorgerufen, der auf der leichten *in vivo*-Heterolyse der Chlor-Kohlenstoff Bindung beruht. Die auf diese Weise entstehenden Bis-Carbenium-Ionen können im biologischen Milieu Stickstoffatome der Guaningruppen der RNS und der DNS elektrophil angreifen und so zur Mutagenese führende "cross-link"-Bindungen benachbarter Molekülstränge bilden (Abb. 4).<sup>10,12,14,20,27</sup>

In vorausgegangenen Arbeiten haben I. Neda *et al.* über Synthese und Eigenschaften von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dionen mit dem Gerüst A,<sup>28-30</sup> 5,6-Benzo-1,3,2-diazaphosphorinan-4-onen mit dem Gerüst B,<sup>31,32</sup>



Cyclophosphamid

ABBILDUNG 3 Cyclophosphamid.

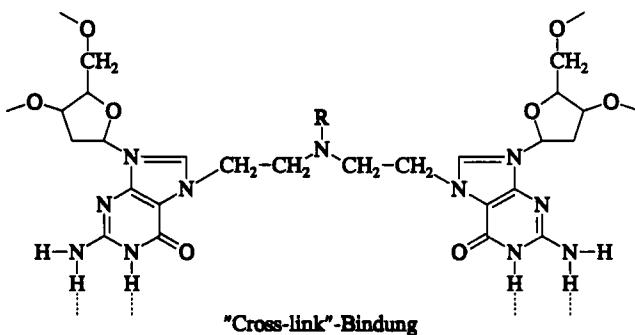


ABBILDUNG 4 "Cross-link"-Bindung.

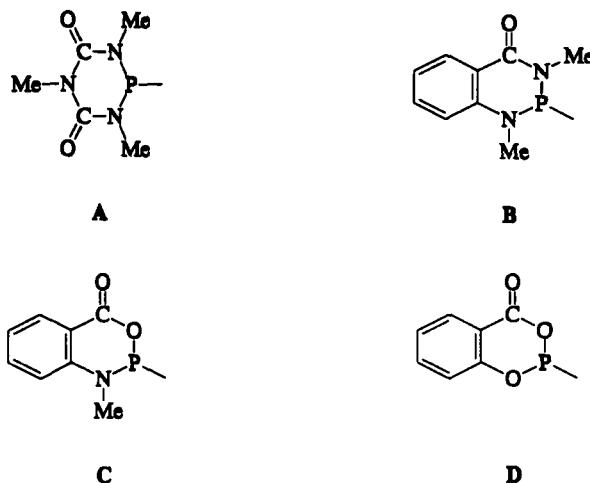


ABBILDUNG 5 Ligandensysteme A–D.

4,5-Benzo-1,3,2-oxazaphosphorinan-6-onen mit dem Gerüst C<sup>33</sup> und 5,6-Benzo-1,3,2-dioxaphosphorinan-4-onen mit dem Gerüst D<sup>34</sup> berichtet (Abb. 5).

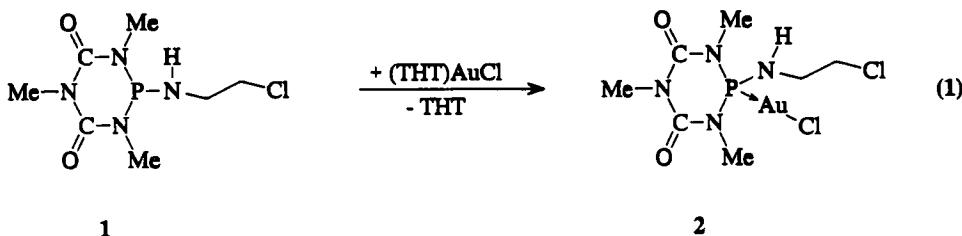
Viele dieser Spezies wurden zu P-bis(2-chlorethyl)aminosubstituierten Derivaten umgesetzt,<sup>28,29,31,32,34,35</sup> von einigen wurde das Reaktionsverhalten gegenüber Übergangsmetallverbindungen studiert und Komplexverbindungen synthetisiert.<sup>36–38</sup> Die Möglichkeit, auf einfacherem Wege durch Umsetzung eines geeigneten Phosphins mit Tetrahydrothiophenchlorogold(I)<sup>39–42</sup> Phosphin-Gold(I)-Komplexverbindungen darzustellen, veranlaßte uns zur Synthese und Untersuchung von Verbindungen, die im Molekül die zwei cancerostatisch völlig verschiedenen wirksamen Zentren Bis(2-chlorethyl)amino-Gruppe (in zwei Fällen eine Mono-(2-chlorethyl)amino-Gruppe) und Gold(I) aufweisen. Im folgenden werden Synthese und Charakterisierung von sieben Phosphin-Gold(I)-Komplexverbindungen und die Bildung zweier Nebenprodukte beschrieben. Besondere Bedeutung kommt dabei der Röntgenstrukturanalyse zu, die zur Strukturaufklärung von sechs potentiell biologisch aktiven Verbindungen herangezogen wurde.

## DISKUSSION

Alle Umsetzungen verliefen zwischen äquimolaren Mengen der Reaktanten unter milden Bedingungen mit guten Ausbeuten. Die durch den –I Effekt der Chloratome erwartete geringere Nukleophilie des Phosphoratoms wirkte sich auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht negativ aus. Umsetzungen mit analogen P-dialkylaminosubstituierten Spezies verliefen mit vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit. Die meisten Verbindungen kristallisierten leicht bei Temperaturerniedrigung der Mutterlösung oder durch isothermes Verdampfen des Lösungsmittels. Mit Ausnahme von 6 zeigten alle untersuchten Komplexverbindungen gute Luft- und Hydrolysebeständigkeit. Einige Verbindungen schmolzen unter Zersetzung. In den

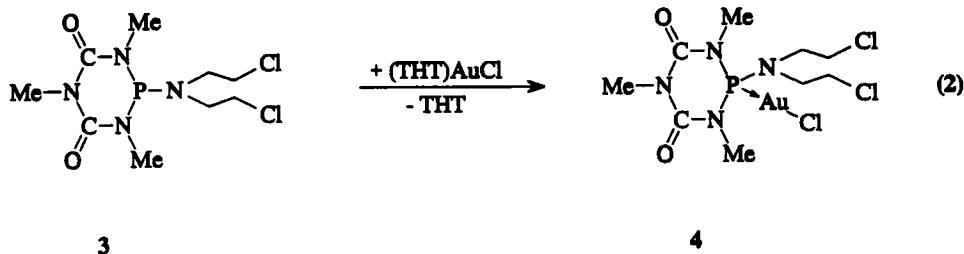
Massenspektren war nicht in jedem Fall ein Peak eines goldhaltigen Fragmentes zu beobachten; in diesen Fällen wurde auf eine Diskussion verzichtet. Die  $\delta(P)$ -Werte der Komplexverbindungen sind in jedem Fall gegenüber denen der freien Liganden erwartungsgemäß leicht tieffeldverschoben. Die  $^3J(PC)$ -Kopplungskonstanten aller Komplexverbindungen unterscheiden sich nicht signifikant von denen der freien Liganden.

Die Darstellung von 2-(2-Chlorethyl)amino-1,3,5-trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion-chlorogold(I) **2** verlief gemäß Gl. (1):



Der  $\delta(P)$ -Wert von **2** ist mit 79.56 ppm gegenüber dem des freien Liganden **1** (70.62 ppm) tieffeldverschoben. Im Massenspektrum sind neben dem intensitätsschwachen Molpeak lediglich Fragmente ohne Gold zu beobachten. Die Züchtung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse gelang nicht.

Die Darstellung von 2-[Bis(2-chlorethyl)amino]-1,3,5-trimethyl-1,3,5,2-triaza-phosphorinan-4,6-dion-chlorogold(I) **4** erfolgte nach Gl. (2):



Der  $\delta(P)$ -Wert von **4** ist mit 92.85 ppm gegenüber dem des freien Liganden **3** (82.31 ppm) tieffeldverschoben. Diese Differenz entspricht in etwa der für das Paar 2/freier Ligand **1** beobachteten. Auch für **4** ist der intensitätsschwache Molpeak im Massenspektrum das einzige goldhaltige Fragment. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

## **DISKUSSION DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 4 (Abb. 6, Tab. 1)**

Das Phosphoratom besetzt das Zentrum eines verzerrten Tetraeders. Die Winkel betragen von  $99.3(3)$  [N1—P—N3] bis  $115.9(3)^\circ$  [N1—P—Au]. Alle Ringatome mit Ausnahme des Phosphors liegen nahezu in einer Ebene (Die mittlere Abweichung von einer durch N1, N2, N3, C1 und C2 gelegten Ebene beträgt nur  $1.1$

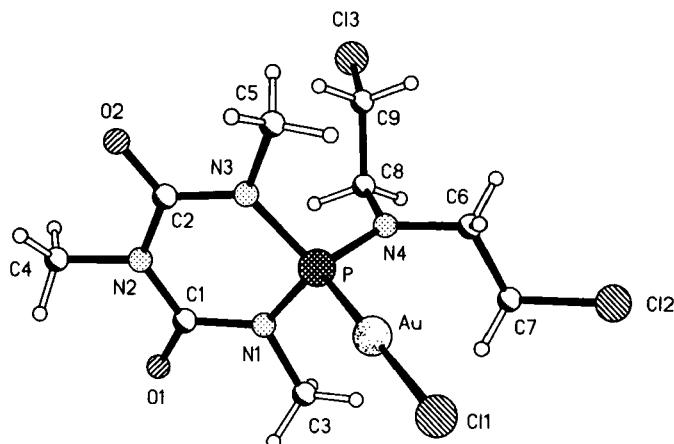


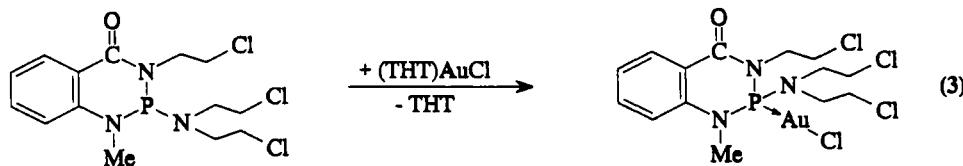
ABBILDUNG 6 Die Struktur von Verbindung 4 im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt.

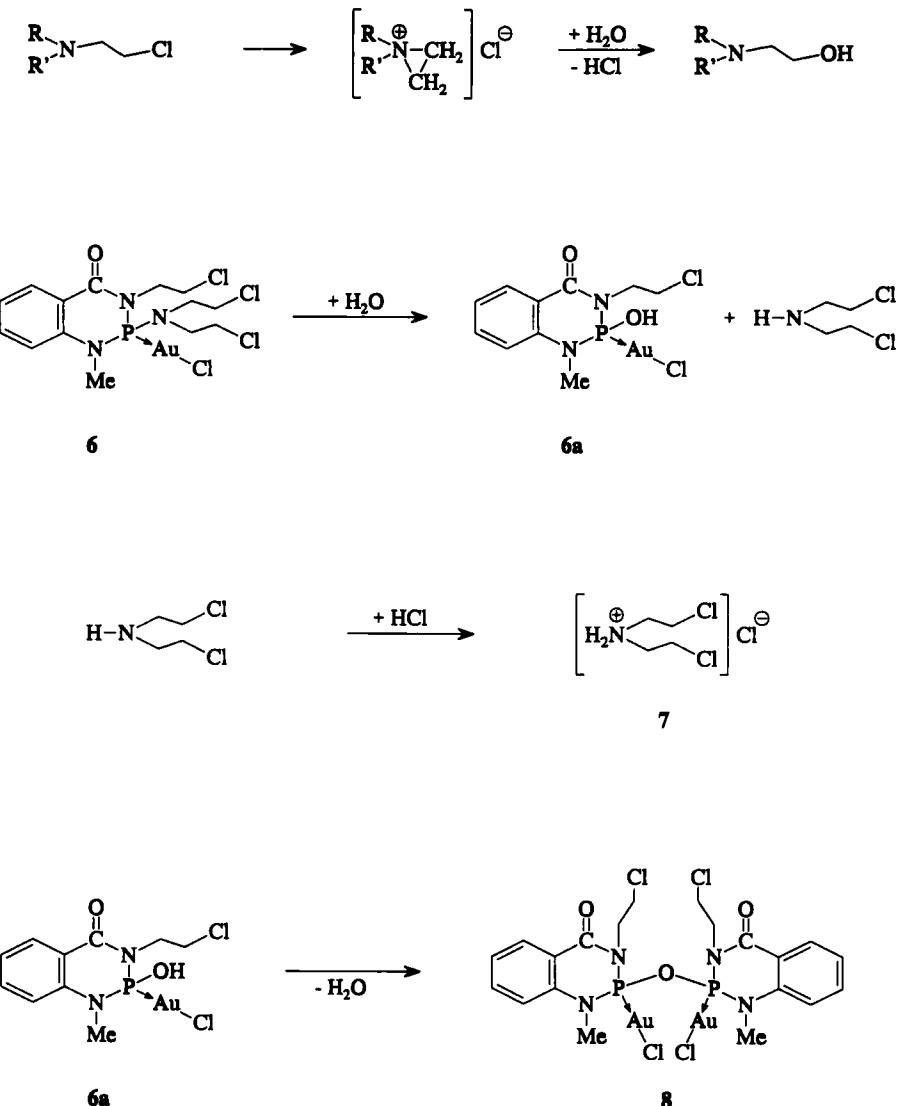
TABELLE 1  
Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ] für Verbindung 4

Au-P	220.8(2)	Au-Cl(1)	227.8(2)
P-N(4)	164.5(8)	P-N(1)	168.2(7)
P-N(3)	168.6(8)	Cl(2)-C(7)	178.2(9)
C1(3)-C(9)	177.1(10)		
P-Au-Cl(1)	179.24(9)	N(4)-P-N(1)	106.3(4)
N(4)-P-N(3)	106.9(4)	N(1)-P-N(3)	99.3(3)
N(4)-P-Au	112.0(3)	N(1)-P-Au	115.9(3)
N(3)-P-Au	115.3(2)		

(pm); das Phosphoratom liegt 18.3 pm außerhalb dieser Ebene. In 3 liegt eine ähnliche Konformation vor, jedoch liegt das Phosphoratom hier 29.0 pm außerhalb einer durch die restlichen Ringatome gelegten Ebene.<sup>28</sup> Die P—N Bindungsabstände sind signifikant kürzer als die in 3: Die endocyclischen P—N Bindungsabstände betragen 168.2(7) [P—N1], 168.6(8) pm [P—N3] (4) bzw. 171.6(2) (3); die exocyclischen 164.8(5) (4) bzw. 167.1(2) pm [P—N4]. Zur vergleichenden Strukturdiskussion s. u..

Die Umsetzung von 5,6-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-3-(2-chlorethyl)-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on 5 mit Tetrahydrothiophenchlorogold(I) unter Bildung der Komplexverbindung 6 verlief nach Gl. (3):





SCHEMA 1

Auch hier ist eine Tieffeldverschiebung des  $\delta(\text{P})$ -Wertes der Komplexverbindung (**6**: 99.80 ppm) gegenüber dem der Ausgangsverbindung (**5**: 92.47 ppm) zu beobachten. Wie bei **2** und **4** ist im Massenspektrum außer dem Molpeak geringerer Intensität kein goldhaltiges Fragment zu beobachten. Die Züchtung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse gelang nicht. Einer der wenigen nach 1 d aus der Reaktionslösung abgeschiedenen Kristalle (s. u. und Schema 1) wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen, das Produkt erwies sich als Bis(2-chlorethyl)ammoniumchlorid **7**.

## DISKUSSION DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 7 (Abb. 7a, 7b; Tab. 2)

7 kristallisiert mit sechs Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eines der Bis(2-chlorethyl)ammoniumchloridMoleküle zeigt  $C_2$ -Symmetrie; N2 liegt auf einer zweizähligen Achse. Die an die quaternären Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloridionen aus: N1—H1A … Cl5, N1 … Cl5 311 pm, H1A … Cl5 221 pm, N1—H1A … Cl5 166°; N1—H1B … Cl4, N1 … Cl4 309 pm, H1B … Cl4 218 pm, N1—H1B … Cl4 171°; N2—H2A … Cl4, N2 … Cl4 313 pm, H2A … Cl4 223 pm, N2—H2A … Cl4 167°. Die Reste werden durch die Wasserstoffbrückenbindungen zu Zickzackketten par-

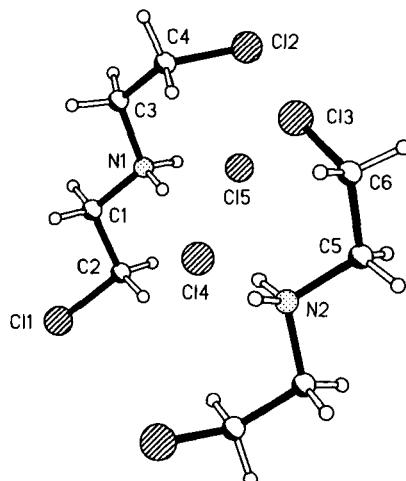


ABBILDUNG 7a Die Struktur von Verbindung 7 im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt. Nur die asymmetrische Einheit ist numeriert.

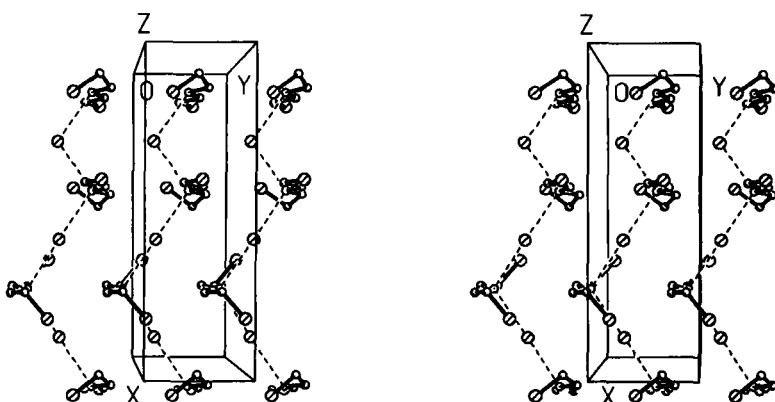


ABBILDUNG 7b Packungsbild von Verbindung 7 ohne Wasserstoffatome. Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt.

TABELLE 2  
Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ] für Verbindung 7

C1(1)-C(2)	178.2 (3)	C1(2)-C(4)	177.9 (4)
C1(3)-C(6)	179.3 (4)	N(1)-C(1)	149.1 (4)
N(1)-C(3)	149.6 (4)	N(2)-C(5)	149.5 (4)
C(1)-C(2)	150.6 (5)	C(3)-C(4)	150.4 (4)
C(5)-C(6)	150.2 (5)		
C(1)-N(1)-C(3)	112.8 (2)	C(5)-N(2)-C(5) #1	110.7 (3)
N(1)-C(1)-C(2)	110.0 (3)	C(1)-C(2)-Cl(1)	109.0 (2)
N(1)-C(3)-C(4)	112.5 (3)	C(3)-C(4)-Cl(2)	112.7 (2)
N(2)-C(5)-C(6)	113.8 (3)	C(5)-C(6)-Cl(3)	112.3 (2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+3/2, y, -z+1/2

allel zur x-Achse verknüpft, wobei die hydrophilen Bereiche ( $\text{NH}_2/\text{Cl}$ ) bei  $z \sim 0.25, 0.75, 1.25, \dots$  liegen (Abb. 7b). Zur vergleichenden Strukturdiskussion s.u..

Nach weiterer Lagerung der Mutterlauge (6 d bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ) von **6** wurden Kristalle des Goldkomplexes **8** (s. u. und Schema 1) gewonnen, von denen einer einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurde. Die entstandene Menge von **8** reichte zu einer  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung nicht aus; auch für die Mutterlauge war kein signifikanter  $\delta(\text{P})$ -Wert zuzuordnen.

## DISKUSSION DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON **8** (Abb. 8, Tab. 3)

**8** kristallisiert als Dichlormethan-Solvat. Beide Phosphoratome besetzen die Zentren von verzerrten Tetraedern; die Winkel betragen von 101.3(6) [ $\text{O}_2-\text{P}-\text{N}2$ ] bzw. 100.2(6) [ $\text{O}_2-\text{P}'-\text{N}2'$ ] bis 115.9(5) [ $\text{N}1-\text{P}-\text{Au}$ ] bzw. 117.6(5) [ $\text{N}2'-\text{P}'-\text{Au}'$ ]. Der Bindungswinkel  $\text{P}'-\text{O}_2-\text{P}$  am verbrückenden Sauerstoffatom ist mit 137.7(6) $^{\circ}$  stark aufgeweitet. Dieser Wert in Verbindung mit den kurzen Phosphor-Sauerstoff Bindungsabständen [ $\text{P}-\text{O}_2$  162.1(10),  $\text{P}'-\text{O}_2$  161.5(10) pm] deutet auf einen durch gute Elektronendelokalisationsmöglichkeiten innerhalb des Fragmentes  $\text{P}-\text{O}-\text{P}'$  hervorgerufenen teilweisen Doppelbindungscharakter der  $\text{P}-\text{O}$  Bindungen hin. Für die Heterocyclen lassen sich die besten Ebenen durch die Atome N1, C1, C2 und C3 bzw. N1', C1', C2' und C3' legen; die mittleren Abweichungen von diesen Ebenen betragen 0.1 bzw. 0.4 pm. Außerhalb dieser Ebenen liegen P (64.1) und N2 (25.3 pm) bzw. P' (73.6) bzw. N2' (21.1 pm). Die Benzolkerne (C2 bis C7 bzw. C2' bis C7') bilden zueinander einen Diederwinkel von 35.1 $^{\circ}$ . Zur vergleichenden Strukturdiskussion s. u..

Der Bildung des Hydrolyseproduktes **7** ging vermutlich die abhängig vom Reaktionsmedium nach einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ - oder  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus ablaufende Cyclisierung der Ethylaminogruppierung unter HCl-Austritt und Bildung eines Aziridin(ium)ringes voraus<sup>10</sup> (Schema 1 oben). Die Röntgenstrukturanalyse von **8** zeigte ein Produkt,

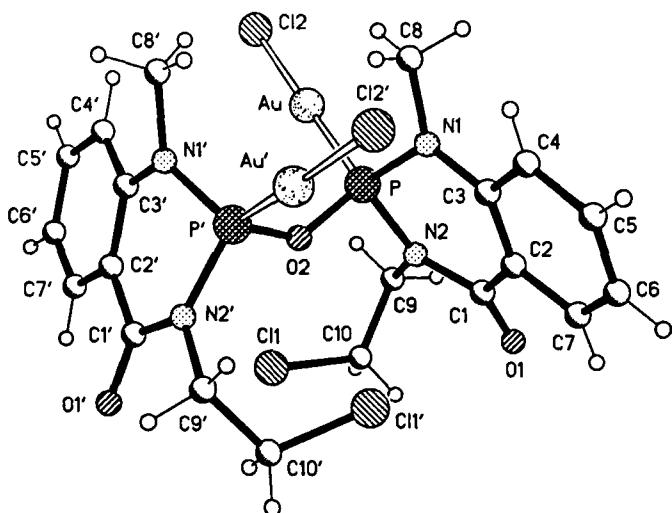


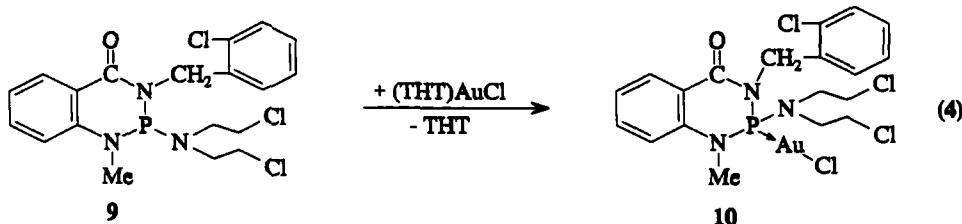
ABBILDUNG 8 Die Struktur von Verbindung 8 im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt.

TABELLE 3  
Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ] für Verbindung 8

Au-P	220.5 (4)	Au-Cl(2)	227.5 (4)
P-O(2)	162.1 (10)	P-N(1)	164.6 (12)
P-N(2)	167.4 (12)	C1(1)-C(10)	176 (2)
O(2)-P'	161.5 (10)	Au'-P'	221.8 (4)
Au'-Cl(2')	228.9 (4)	P'-N(1')	163.8 (12)
P'-N(2')	167.6 (12)	C1(1')-C(10')	177 (2)
<hr/>			
P-Au-Cl(2)	178.7 (2)	O(2)-P-N(1)	106.7 (6)
O(2)-P-N(2)	101.3 (6)	N(1)-P-N(2)	103.0 (6)
O(2)-P-Au	112.6 (4)	N(1)-P-Au	115.9 (5)
N(2)-P-Au	115.8 (5)	P'-O(2)-P	137.7 (6)
P'-Au'-Cl(2')	174.3 (2)	O(2)-P'-N(1')	105.0 (6)
O(2)-P'-N(2')	100.2 (6)	N(1')-P'-N(2')	102.5 (6)
O(2)-P'-Au'	112.6 (4)	N(1')-P'-Au'	116.8 (5)
N(2')-P'-Au'	117.6 (5)		

das vermutlich durch Kondensation von zwei Molekülen **6a** entstanden war. **6a** wiederum könnte durch von Restfeuchtigkeit verursachte Hydrolyse am Phosphoratom von **6** entstanden sein. Das hierbei freigesetzte Bis(2-chlorethyl)amin fungierte als HCl-Fänger und reagierte dabei zum Hydrochlorid **7** (Schema 1).

Eine weitere Gold(I)-Komplexverbindung (**10**) mit einem Liganden mit dem 5,6-Benzo-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on-Gerüst **9** wurde gemäß Gl. (4) dargestellt:



Der  $\delta(P)$ -Wert von **10** beträgt 99.27 ppm und unterscheidet sich erwartungsgemäß kaum von dem von **6**. Der freie Ligand **9** zeigt einen  $\delta(P)$ -Wert von 91.74 ppm; auch hier wird wieder eine vergleichbare Tieffeldverschiebung beobachtet. Das Produkt fiel teilweise kristallin an; jedoch war die mangelnde Kristallgröße für die Röntgenstrukturanalyse unbefriedigend. Da weitere Versuche, **10** umzu-kristallisieren fehlgeschlagen, wurde eine sehr kleine Tafel von **10** für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse verwendet. Der mangelnden Qualität der Daten entsprechend sind die Standardabweichungen für die Bindungsabstände und -winkel für **10** recht hoch.

### DISKUSSION DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON **10** (Abb. 9, Tab. 4)

Das Phosphoratom besitzt verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie; die Winkel betragen von 101.5(10) [N2—P—N3] bis 114.7(8) $^{\circ}$  [N2—P—Au]. Im Heteroclycus liegen die Atome N2, N3, C1, C2 und C3 in etwa in einer Ebene; die mittlere

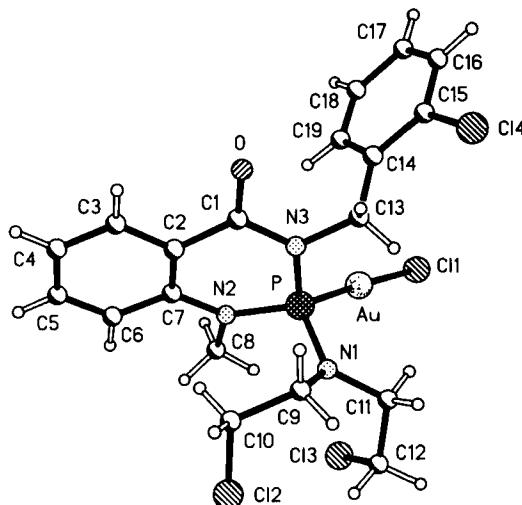


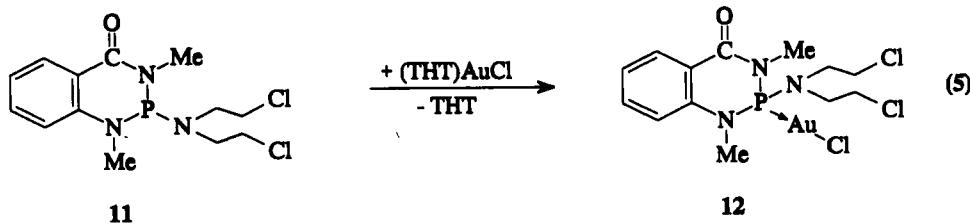
ABBILDUNG 9 Die Struktur von Verbindung **10** im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt.

TABELLE 4  
Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ] für Verbindung **10**

Au-P	222.8 (7)	Au-Cl (1)	228.2 (7)
P-N (2)	164 (2)	P-N (1)	166 (2)
P-N (3)	169 (2)	Cl (4)-C (15)	174 (3)
C (10)-Cl (2)	178 (2)	C (12)-Cl (3)	180 (2)
P-Au-Cl (1)		110.0 (10)	
N (2)-P-N (3)		105.4 (10)	
N (2)-P-Au		110.0 (8)	
N (3)-P-Au		114 (2)	

Abweichung von dieser Ebene beträgt 3.6 pm. Das Phosphoratom liegt 22.7 pm außerhalb dieser Ebene. Die aromatischen Systeme stehen nahezu senkrecht aufeinander, sie bilden zueinander einen Diederwinkel von 93.8°. Zur vergleichenden Strukturdiskussion s.u..

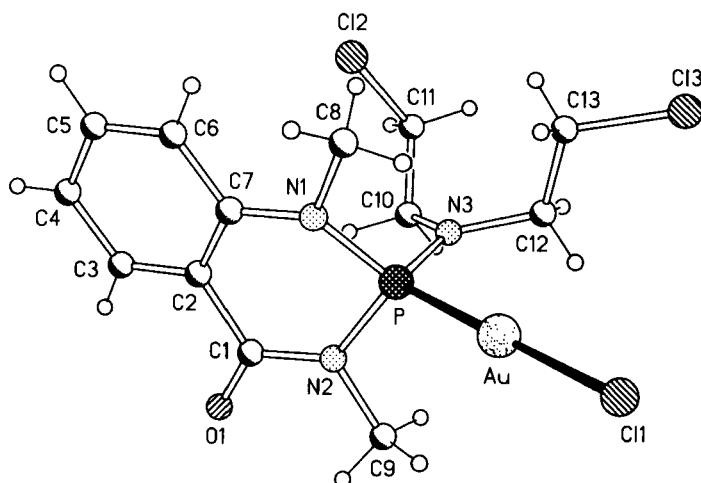
Verbindung **12** ist das erste Glied einer Reihe verwandter Komplexe (**12**, **14**, **16**). In **14** und **16** werden die den Phosphoratomen benachbarten  $\text{NCH}_3$ -Gruppen in **12** formal gegen Sauerstoffatome sukzessiv ausgetauscht. Die Darstellung von **12** verlief nach Gl. (5):



Der  $\delta(P)$ -Wert von **12** (99.95 ppm) illustriert die strukturelle Verwandtschaft zu **6** und **10**. Die strukturellen Unterschiede zwischen diesen drei Komplexverbindungen beginnen erst in  $\gamma$ -Stellung zum Phosphoratom, die elektronischen Einflüsse z. B. des elektronenziehenden  $\alpha$ -Chloratoms ( $\delta$ -Stellung in bezug auf Phosphor) in **10** sind gering. Auch bei **12** zeigt sich im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum die typische Tieffeldverschiebung der Resonanz der Komplexverbindung gegenüber der des freien Liganden (**11**: 93.84 ppm).

## **DISKUSSION DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 12 (Abb. 10, Tab. 5)**

**12** kristallisiert als Dichlormethansolvat. Das Phosphoratom besetzt das Zentrum eines verzerrten Tetraeders; die Winkel betragen von 99.7(7) [N1—P—N2] bis



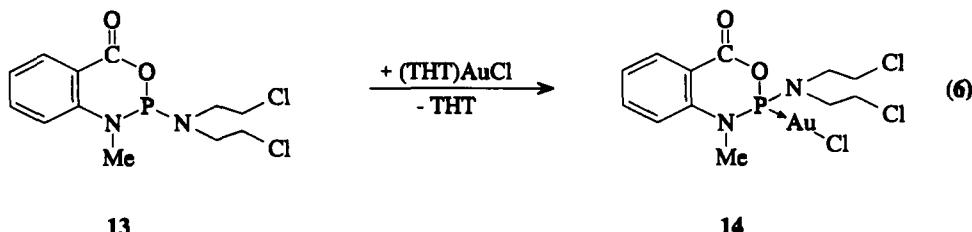
**ABBILDUNG 10** Die Struktur von Verbindung 12 im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt.

TABELLE 5  
Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ] für Verbindung 12

Au-P	222.1(4)	Au-Cl(1)	229.1(4)
P-N(3)	164.9(13)	P-N(1)	167.1(13)
P-N(2)	168.7(12)	Cl(2)-C(11)	178(2)
Cl(3)-C(13)	179(2)		
P-Au-Cl(1)	179.3(2)	N(3)-P-N(1)	111.7(7)
N(3)-P-N(2)	106.0(6)	N(1)-P-N(2)	99.7(7)
N(3)-P-Au	110.3(5)	N(1)-P-Au	112.5(4)
N(2)-P-Au	116.1(5)		

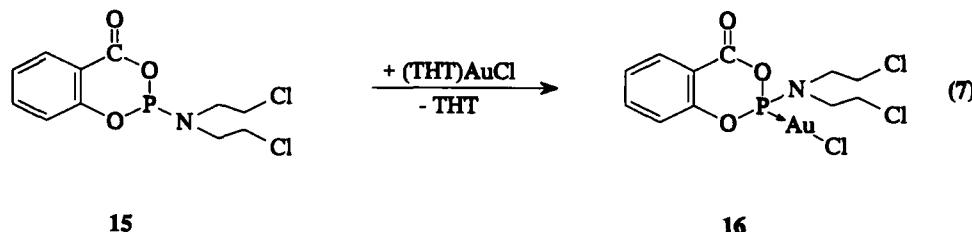
116.1(5) $^{\circ}$  [N2—P—Au]. Auch im Heterocyclus von 12 liegen alle Ringglieder außer P in etwa in einer Ebene. (P liegt 41.8 pm außerhalb dieser Ebene, die mittlere Abweichung von dieser Ebene beträgt 3.3 pm). Zur vergleichenden Strukturdiskussion s.u..

Die Umsetzung von 4,5-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-3-methyl-1,3,2-oxaza-phosphorinan-6-on 13 mit Tetrahydrothiophenchlorogold(I) verlief nach Gl. (6):



Der  $\delta(P)$ -Wert von 14 (123.81 ppm) ist entsprechend dem formalen Austausch einer  $\text{NCH}_3$ -Gruppe gegen ein das Phosphoratom stärker elektronisch entschirmendes Sauerstoffatom gegenüber dem von 12 um ca. 24 ppm tieffeldverschoben. Der  $\delta(P)$ -Wert des freien Liganden 13 beträgt 117.44 ppm. Die Differenz [ $\delta(P)$ -Wert 14- $\delta(P)$ -Wert 12] ist nur rund halb so groß wie die entsprechenden Differenzen in Diazaphosphorinansystemen.

Das letzte Glied der homologen Reihe bildet das nach Gl. (7) synthetisierte 5,6-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-1,3,2-dioxaphosphorinan-4-on-chlorogold(I) 16.



Der ( $\delta$ )P-Wert von 16 ist gegenüber dem des freien Liganden ebenfalls tieffeldverschoben, mit 147.23 ppm zeigt 16 erwartungsgemäß den höchsten ( $\delta$ )P-Wert aller untersuchten Verbindungen.

## DISKUSSION DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON **16** (Abb. 11, Tab. 6)

Das Phosphoratom besetzt auch in **16** das Zentrum eines verzerrten Tetraeders; die Winkel betragen von  $99.6(4)$  [ $\text{O}1-\text{P}-\text{O}2$ ] bis  $117.5(4)^\circ$  [ $\text{N}-\text{P}-\text{Au}$ ]. Die Konformation des Heterocyclus ist der in **10** und **12** ähnlich und verschieden zu der von **8**. Die Abweichung des Phosphoratoms von einer durch die übrigen Ringglieder gelegten Ebene ist in **16** mit  $59.5$  pm besonders deutlich. Die mittlere Abweichung von dieser Ebene ( $\text{O}1$ ,  $\text{O}2$ ,  $\text{C}1$ ,  $\text{C}2$  und  $\text{C}7$ ) beträgt  $4.4$  pm. Zur vergleichenden Strukturdiskussion s.u..

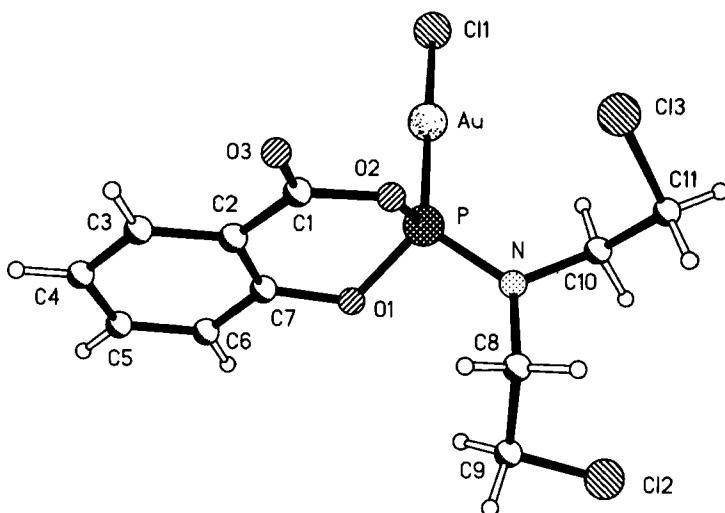


ABBILDUNG 11 Die Struktur von Verbindung **16** im Kristall. Die Radien sind willkürlich gewählt.

TABELLE 6  
Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für Verbindung **16**

<b>Au-P</b>	<b>219.4 (3)</b>	<b>Au-Cl (1)</b>	<b>228.2 (3)</b>
<b>P-N</b>	<b>160.4 (11)</b>	<b>P-O (1)</b>	<b>162.6 (8)</b>
<b>P-O (2)</b>	<b>163.8 (8)</b>	<b>Cl (2)-C (9)</b>	<b>174.2 (14)</b>
<b>C1 (3)-C (11)</b>	<b>179 (2)</b>		
<b>P-Au-Cl (1)</b>	<b>176.24 (12)</b>	<b>N-P-O (1)</b>	<b>101.5 (5)</b>
<b>N-P-O (2)</b>	<b>105.2 (5)</b>	<b>O (1)-P-O (2)</b>	<b>99.6 (4)</b>
<b>N-P-Au</b>	<b>117.5 (4)</b>	<b>O (1)-P-Au</b>	<b>115.0 (3)</b>
<b>O (2)-P-Au</b>	<b>115.6 (3)</b>		

## VERGLEICHENDE BETRACHTUNG VON BINDUNGSPARAMETERN DER MOLEKÜLSTRUKTUREN VON **4**, **7**, **8**, **10**, **12** UND **16** (Tab. 7)

Alle Chlor-Kohlenstoff-Bindungsabstände mit Ausnahme von  $\text{Cl}2-\text{C}9$  in **16** sind länger als der Standardwert<sup>43,44</sup> und sollten demnach die für die biologische *in vivo*-

TABELLE 7  
Einige Bindungsparameter für Verbindungen **4**, **7**, **8**, **10**, **12** und **16**

Verbindung	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Bindungsabstände C-Cl [pm]	177.1(10), 178.2(9)	178.2(3), 179.3(4)	176(2)
Bindungsabstand Au-P [pm]	220.8(2)	-	220.5(4), 221.8(4)
Bindungsabstand Au-Cl [pm]	227.8(2)	-	227.5(4), 228.9(4)
Intermol. Kontakte Au···Au [pm]	750	-	556 (intramol. 552)
<b>Pseudotorsionswinkel</b>			
C-C···C-C [°]	150.4	31.5, 32.9	-
Verbindung	<b>10</b>	<b>12</b>	<b>16</b>
Bindungsabstände C-Cl [pm]	178(2), 180(2)	178(2), 179(2)	174.2(14), 179(2)
Bindungsabstand Au-P [pm]	222.8(7)	222.1(4)	219.4(3)
Bindungsabstand Au-Cl [pm]	228.2(7)	229.1(4)	228.2(3)
Intermol. Kontakte Au···Au [pm]	383	472	648
<b>Pseudotorsionswinkel</b>			
C-C···C-C [°]	29.3	37.6	135.0

Aktivität von Bis-2-chlorethylamino-Verbindungen notwendige C—Cl Heterolyse erleichtern. Die Gold-Phosphor-Bindungsabstände weisen keine großen Unterschiede auf (**16**: 219.4 pm—**10**: 222.8 pm). Verglichen mit den Au—P Abständen von Vertretern des Typs  $[(\text{AuCl})_2\text{RR}'\text{PR}''\text{PR}']$  (z.B.: R,R' = Et, Ph; R'' =  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $=\text{CHCH}=$ , p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) sind die beobachteten Werte durchwegs um 2 bis 10 pm kleiner.<sup>45–50</sup> Die Bis(2-chlorethyl)aminogruppierung tritt in zwei unterschiedlichen Konformationen auf: (a) synperiplanar bis synclinal (Pseudotorsionswinkel C—C···C—C 29.3 bis 37.6°); (b) anticinal bis antiperiplanar (Pseudotorsionswinkel C—C···C—C 135.0 und 150.4°).

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff (BTS-Katalysator; BASF AG) als Schutzgas durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.<sup>51</sup> Mit "i. V." wird ein Druck von ca. 0.2 mm Hg bezeichnet. NMR-Spektren: AC 200 der Firma Bruker, <sup>1</sup>H: 200.1 MHz; <sup>13</sup>C: 50.3 MHz; <sup>31</sup>P: 81.0 MHz. Als Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurde CDCl<sub>3</sub> verwendet. Die Werte der chemischen Verschiebung sind in  $\delta$ -Einheiten (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, extern), 85%ige Phosphorsäure (<sup>31</sup>P, extern), die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt. Massenspektren wurden von der zentralen Einrichtung "Massenspektrometrie" der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig auf dem Gerät Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben.

Die Elementaranalysen wurden im Analytischen Laboratorium des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

*Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben synthetisiert:*

Tetrahydrothiophenchlorogold(I),<sup>39–42</sup> 2-(2-Chlorethyl)amino-1,3,5-trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion **1**,<sup>28</sup> 2-[Bis(2-chlorethyl)amino]-1,3,5-trimethyl-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion **3**,<sup>28</sup> 5,6-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-3-(2-chlorethyl)-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on **5**,<sup>32</sup> 5,6-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-3-(2'-chlorbenzyl)-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on **9**,<sup>52</sup> 5,6-Benzo-2-[Bis(2-chlorethyl)amino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on **11**,<sup>31</sup> 4,5-Benzo-2[bis(2-chlorethyl)amino]-3-methyl-1,3,2-oxazaphosphorinan-6-on **13**,<sup>33</sup> 5,6-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-1,3,2-dioxaphosphorinan-4-on **15**.<sup>34</sup>

**Darstellung von Komplex 2:** Tetrahydrothiophenchlorogold(I) (0.76 g, 2.38 mmol) und 0.35 g (2.38 mmol) 1,3,5-Trimethyl-2-(2-chlorethyl)amino-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion **1** wurden in 30 ml Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt und trübe sich nach 30 min. Bei <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle war nach 1 d kein Eduktsignal mehr zu beobachten. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. auf 1/3 abkondensiert. Nach Zugabe von 10 ml Petrolether 60/70 und 7 d Lagerung bei –30°C fiel ein farbloser Niederschlag aus, der zweimal mit je 5 ml Petrolether 30/40 gewaschen wurde. Ausbeute 1.03 g (88.8%), Schmp. 120–122°C. - <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 3.12–3.20 (m, nicht aufgelöst, PNH), 3.25 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 11.3 Hz, PNCH<sub>3</sub>), 3.33 (s, (OC)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 3.34–3.56 (m, nicht aufgelöst, PNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl). - <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 30.60 (s, (OC)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 32.36 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 16.2 Hz, PNCH<sub>3</sub>), 42.42, 43.78 (2 d, <sup>2</sup>J(PC) = 5.5, 6.2 Hz, PNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 150.68 (s, C(=O)). - <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 79.56 (s). - EI-MS, m/z (%) 484 (<1) [M]<sup>+</sup>, 252 (6) [M—AuCl]<sup>+</sup>, 174 (100) [M—AuCl—N(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>, 60 (80) [PNCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.



Ber.	C 17.33	H 2.91	N 11.56
Gef.	C 16.69	H 2.75	N 11.33

**Darstellung von Komplex 4:** Einer Lösung von 0.35 g (1.09 mmol) Tetrahydrothiophenchlorogold(I) in 5 ml Dichlormethan wurde eine Lösung von 0.23 g (1.09 mmol) 1,3,5-Trimethyl-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-1,3,5,2-triazaphosphorinan-4,6-dion **3** in 5 ml Dichlormethan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur geführt. Nach <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle war nach 1 d nur eine marginale Umsetzung festzustellen. Wegen der unbekannten Thermostabilität des zu erwartenden Produktes wurde auf eine Erhöhung der Reaktionstemperatur verzichtet. Nach 30 d wurde im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum kein Eduktsignal mehr beobachtet. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden i. V. auf 1/3 des Volumens abgezogen. Nach Zugabe von 10 ml Petrolether 30/40 und 24 h Lagerung bei –30°C fiel ein farbloser Niederschlag aus, der zweimal mit je 5 ml Petrolether 30/40 gewaschen wurde. Ausbeute 0.55 g (92.8%), Schmp. 140–143°C (Zersetzung). Für die Röntgenstrukturanalyse wurden Kristalle durch Eindampfen der Mutterlauge bei Raumtemperatur gewonnen. - <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 3.24 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 11.6 Hz, PNCH<sub>3</sub>), 3.33 (s, (OC)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 3.36–3.63 (m, nicht aufgelöst, PN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 30.56 (s, (OC)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), 33.08 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 17.0 Hz, PNCH<sub>3</sub>), 40.93 (s, PNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 47.99 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 11.6 Hz, PNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl), 150.47 (s, C(=O)). - <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 92.85 (s). - EI-MS, m/z (%) 546 (<1) [M]<sup>+</sup>, 314 (3) [M—AuCl]<sup>+</sup>, 265 (16) [M—AuCl—CH<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>, 174 (8) [M—AuCl—N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 88 (77) [PNCH<sub>3</sub>C(=O)]<sup>+</sup>, 60 (100) [PNCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.



Ber.	C 19.74	H 3.13	N 10.23
Gef.	C 19.17	H 3.19	N 9.81

Atomkoordinaten von **4** sind in Tabelle 8, Kristalldaten in Tabelle 14 aufgeführt.

TABELLE 8

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ]  
für Verb. 4

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Au	4306.0 (4)	4729.9 (2)	3201.0 (2)	17.1 (1)
P	2652 (2)	5235 (2)	2068.3 (12)	14.8 (4)
Cl (1)	5987 (3)	4193 (2)	4373.5 (14)	27.9 (5)
Cl (2)	6848 (3)	7639 (2)	3060 (2)	29.0 (5)
Cl (3)	-812 (4)	8037 (2)	812 (2)	36.7 (6)
O (1)	2441 (9)	3849 (5)	-224 (4)	29 (2)
O (2)	-1826 (8)	4169 (6)	1852 (5)	36 (2)
N (1)	3015 (8)	4766 (6)	1016 (4)	18.1 (13)
N (2)	356 (10)	4000 (6)	853 (5)	24 (2)
N (3)	574 (10)	4970 (5)	2181 (4)	20.7 (14)
N (4)	2776 (9)	6377 (5)	1936 (5)	17.5 (13)
C (1)	1953 (11)	4180 (6)	497 (5)	20 (2)
C (2)	-375 (11)	4370 (7)	1632 (6)	23 (2)
C (3)	4768 (11)	4845 (7)	686 (6)	26 (2)
C (4)	-703 (15)	3366 (8)	287 (7)	36 (2)
C (5)	-224 (9)	5283 (7)	3047 (5)	21 (2)
C (6)	3818 (10)	6950 (7)	2560 (6)	20 (2)
C (7)	5611 (12)	7036 (7)	2214 (6)	25 (2)
C (8)	1806 (12)	6868 (6)	1216 (5)	18 (2)
C (9)	249 (13)	7296 (9)	1610 (7)	37 (2)

**Darstellung von Komplex 6; Bildung von 7 und 8:** Tetrahydrothiophenchlorogold(I) (0.54 g, 1.67 mmol) und 0.65 g (1.67 mmol) 5,6-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-3-(2-chlorethyl)-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on 5 wurden in 12 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach wenigen Minuten war eine Farbänderung von braun nach gelb zu erkennen. Nach  $^{31}\text{P}$ -NMRspektroskopischer Reaktionskontrolle war nach 1 d kein Eduktsignal mehr zu beobachten. Nach der Abtrennung geringer Verunreinigungen wurde die Reaktionslösung 1 d bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Es fielen blaßgelbe Kristalle von 7 aus, von denen einer einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurde. Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend i. V. auf 1/2 abgezogen, 10 ml Petrolether 60/70 zugegeben und die so erhaltene Lösung 3 d bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Der nach dieser Zeit ausgefallene gelbe Feststoff (6) wurde dreimal mit je 4 ml Petrolether 60/70 gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.78 g (76.4%), Schmp. 160–163°C (Zers.). Da Umkristallisationsversuche (aus Dichlormethan/Petrolether durch Temperaturerniedrigung) von 6 nicht gelangen, wurde die Mutterlauge weitere 5 d bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Einer der wenigen dabei erhaltenen Kristalle (8) wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. NMR-Daten für das Hauptprodukt 6: -  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 3.48$  (d,  $^3\text{J}(\text{PH}) = 17.7$  Hz,  $\text{PNCH}_2$ ), 3.38–3.66 (m, nicht aufgelöst,  $\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ), 3.85–4.35 (m, nicht aufgelöst,  $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 6.95–8.20 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). - Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 6 konnte wegen unzureichender Löslichkeit nicht aufgenommen werden. -  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 99.80$  (s). - EI-MS, m/z (%) 613 (<1) [M] $^+$ , 381 (2) [M—AuCl] $^+$ , 241 (100) [M—AuCl—2N( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) $_2$ ] $^+$ , 178 (14) [M—AuCl—N( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) $_2$ —CHCH $_2\text{Cl}$ ] $^+$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{AuCl}_4\text{N}_3\text{OP}$  (615.1)  
Ber. C 27.34 H 3.12 N 6.83  
Gef. C 26.69 H 3.13 N 6.56

Atomkoordinaten von **7** sind in Tabelle 9, Kristalldaten in Tabelle 14 aufgeführt.

Atomkoordinaten von **8** sind in Tabelle 10, Kristalldaten in Tabelle 14 aufgeführt.

**Darstellung von Komplex 10:** 5,6-Benzo-1-methyl-3-(2'-chlorbenzyl)-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on **9** (0.73 g, 1.64 mmol) und 0.53 g (1.63 mmol) Tetrahydrothiophenchlorogold(I) wurden in 20 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle war nach 1 d kein Eduktsignal mehr zu beobachten. Nach Zugabe von 10 ml Petrolether 60/70 fiel ein farbloser Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, dreimal mit je 4 ml Petrolether 60/70 gewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute 1.04 g (93.8%), Schmp. 165–168°C (Zers.). Eine farblose Tafel des teilweise kristallin angefallenen Produktes wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. -  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 3.39–3.52 (m, nicht aufgelöst,  $\text{PNCH}_3$ ,  $\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ), 4.88–5.46 (m, nicht aufgelöst,  $\text{NCH}_2$ ), 7.01–8.30 (m, nicht aufgelöst,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). - Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte wegen unzureichender Löslichkeit nicht aufgenommen werden. -  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 99.27 (s).



Ber. C 33.70 H 3.12 N 6.20

Gef. C 33.70 H 3.09 N 6.06

Atomkoordinaten von **10** sind in Tabelle 11, Kristalldaten in Tabelle 15 aufgeführt.

**Darstellung von Komplex 12 (analog 10).** Ansatz: 0.52 g (1.56 mmol) 5,6-Benzo-1,3-dimethyl-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-1,3,2-diazaphosphorinan-4-on **11** und 0.50 g (1.56 mmol) Tetrahydrothiophenchlorogold(I). Ausbeute 0.77 g (87.5%), Schmp. 158–162°C (Zersetzung). Ein farbloser Kristall des teilweise kristallin angefallenen Produktes wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. -  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 3.29–3.57 (m, nicht aufgelöst,  $\text{PNCH}_3$ ,  $\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ), 6.95–8.20 (m, nicht aufgelöst,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). -  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 32.49, 35.63 (2 d,  $^2J(\text{PC})$  = 18.3, 21.1 Hz,  $\text{PNCH}_3$ ,  $\text{C}(\text{:O})\text{NCH}_3$ , Zuordnung nicht möglich), 41.35 (d,  $^3J(\text{PC})$  = 2.0 Hz,  $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 48.38 (d,  $^2J(\text{PC})$  = 10.9 Hz,  $\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 114.22–143.18 (6 s,  $\text{C}(\text{Ar})$ , 162.58 (d,  $^2J(\text{PC})$  = 2.1 Hz,  $\text{C}(\text{:O})$ )). -  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  = 99.95 (s).



Ber. C 27.56 H 3.20 N 7.42

Gef. C 27.88 H 3.41 N 7.18

TABELLE 9

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-4}$ ] für Verbindung **7**

	x	y	z	U(eq)
C1 (1)	3856.5 (7)	6346 (2)	4985.5 (5)	56.2 (3)
C1 (2)	4031.9 (8)	3516 (2)	751.8 (5)	52.4 (3)
C1 (3)	6559.4 (7)	905 (2)	841.1 (5)	46.6 (3)
C1 (4)	5838.6 (5)	2046 (2)	2916.6 (5)	32.6 (2)
C1 (5)	2500	1863 (2)	2500	34.9 (3)
N (1)	4168 (2)	5432 (5)	2590.5 (14)	24.5 (5)
N (2)	7500	-1260 (7)	2500	24.9 (7)
C (1)	4045 (2)	6771 (7)	3384 (2)	31.3 (7)
C (2)	3925 (2)	4701 (8)	4033 (2)	38.9 (8)
C (3)	4274 (2)	7383 (6)	1914 (2)	30.9 (7)
C (4)	4682 (2)	6131 (7)	1193 (2)	37.3 (8)
C (5)	7401 (2)	-2963 (7)	1758 (2)	34.6 (7)
C (6)	7447 (2)	-1419 (7)	980 (2)	39.2 (8)

TABELLE 10

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-4}$ ] für  
Verbindung 8

	x	y	z	U(eq)
Au	3833.2 (7)	2890.2 (6)	2408.6 (4)	31.2 (2)
P	4655 (5)	4718 (4)	1746 (2)	23.2 (8)
Cl (1)	8834 (5)	3822 (4)	2602 (3)	37.1 (10)
Cl (2)	3010 (5)	984 (4)	3067 (3)	46.0 (12)
O (1)	8064 (13)	5283 (12)	73 (7)	42 (3)
N (1)	3380 (14)	5830 (13)	1133 (7)	28 (3)
N (2)	6385 (15)	4530 (12)	1150 (8)	29 (3)
C (1)	6761 (19)	5507 (16)	444 (9)	29 (3)
C (2)	5526 (18)	6700 (15)	200 (9)	28 (3)
C (3)	3895 (18)	6879 (15)	526 (9)	28 (3)
C (4)	2766 (21)	8059 (16)	227 (11)	39 (4)
C (5)	3301 (22)	9076 (18)	-378 (11)	45 (4)
C (6)	4897 (21)	8912 (17)	-687 (10)	43 (4)
C (7)	6016 (21)	7735 (17)	-420 (11)	40 (4)
C (8)	1616 (17)	5933 (16)	1364 (10)	33 (4)
C (9)	7630 (18)	3300 (16)	1362 (10)	34 (3)
C (10)	9177 (19)	3437 (16)	1664 (10)	37 (4)
O (2)	5112 (11)	5453 (10)	2344 (6)	25 (2)
Au'	2526.6 (7)	8159.4 (6)	2343.2 (4)	30.6 (2)
P'	4162 (4)	6307 (4)	2959 (2)	22.7 (8)
Cl (1')	7323 (5)	7578 (4)	1519 (2)	39.1 (10)
Cl (2')	745 (5)	9946 (4)	1647 (3)	40.2 (10)
O (1')	7896 (12)	5457 (11)	4133 (6)	32 (2)
N (1')	3322 (14)	5273 (12)	3694 (7)	25 (3)
N (2')	5740 (14)	6436 (12)	3381 (7)	23 (2)
C (1')	6613 (17)	5394 (15)	3927 (8)	23 (3)
C (2')	5921 (18)	4199 (16)	4267 (9)	28 (3)
C (3')	4353 (19)	4123 (15)	4153 (9)	28 (3)
C (4')	3787 (19)	2990 (16)	4496 (9)	32 (3)
C (5')	4791 (20)	1903 (16)	4960 (10)	35 (4)
C (6')	6352 (20)	1944 (16)	5081 (9)	35 (4)
C (7')	6904 (19)	3071 (16)	4732 (9)	33 (3)
C (8')	1550 (17)	5326 (17)	3788 (10)	36 (4)
C (9')	6365 (17)	7676 (14)	3095 (8)	22 (3)
C (10')	7845 (17)	7611 (17)	2463 (8)	29 (4)
Cl (9)	-423 (7)	8741 (6)	4249 (5)	92 (2)
C (99)	-943 (20)	10364 (17)	3633 (11)	40 (4)
Cl (98)	-2888 (5)	10659 (4)	3312 (3)	43.0 (11)

TABELLE 11  
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-4}$ ] für  
Verbindung **10**

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
<b>Au</b>	<b>9667.2 (9)</b>	<b>8903.4 (7)</b>	<b>562.8 (9)</b>	<b>41.1 (3)</b>
<b>P</b>	<b>8944 (6)</b>	<b>9258 (4)</b>	<b>1764 (5)</b>	<b>37 (2)</b>
<b>C1 (1)</b>	<b>10386 (6)</b>	<b>8478 (4)</b>	<b>-664 (6)</b>	<b>46 (2)</b>
<b>C1 (4)</b>	<b>13689 (6)</b>	<b>8375 (5)</b>	<b>4930 (6)</b>	<b>58 (2)</b>
<b>O</b>	<b>10864 (15)</b>	<b>10601 (11)</b>	<b>4407 (13)</b>	<b>45 (4)</b>
<b>N (1)</b>	<b>8325 (17)</b>	<b>8351 (13)</b>	<b>2056 (16)</b>	<b>38 (4)</b>
<b>N (2)</b>	<b>7954 (17)</b>	<b>10097 (12)</b>	<b>1407 (16)</b>	<b>38 (4)</b>
<b>N (3)</b>	<b>10026 (17)</b>	<b>9630 (13)</b>	<b>2963 (15)</b>	<b>39 (4)</b>
<b>C (1)</b>	<b>9957 (22)</b>	<b>10406 (16)</b>	<b>3531 (20)</b>	<b>39 (4)</b>
<b>C (2)</b>	<b>8796 (21)</b>	<b>10949 (17)</b>	<b>3083 (19)</b>	<b>41 (4)</b>
<b>C (3)</b>	<b>8738 (22)</b>	<b>11669 (15)</b>	<b>3769 (21)</b>	<b>48 (5)</b>
<b>C (4)</b>	<b>7700 (23)</b>	<b>12211 (17)</b>	<b>3355 (22)</b>	<b>48 (5)</b>
<b>C (5)</b>	<b>6768 (22)</b>	<b>12041 (16)</b>	<b>2385 (22)</b>	<b>45 (5)</b>
<b>C (6)</b>	<b>6826 (22)</b>	<b>11368 (16)</b>	<b>1718 (21)</b>	<b>46 (5)</b>
<b>C (7)</b>	<b>7879 (22)</b>	<b>10804 (15)</b>	<b>2062 (20)</b>	<b>39 (4)</b>
<b>C (8)</b>	<b>7027 (23)</b>	<b>10094 (19)</b>	<b>276 (21)</b>	<b>62 (8)</b>
<b>C (9)</b>	<b>7978 (18)</b>	<b>8365 (17)</b>	<b>2956 (19)</b>	<b>43 (5)</b>
<b>C (10)</b>	<b>6836 (17)</b>	<b>8891 (17)</b>	<b>2808 (18)</b>	<b>43 (5)</b>
<b>C1 (2)</b>	<b>5476 (6)</b>	<b>8458 (6)</b>	<b>1745 (6)</b>	<b>75 (2)</b>
<b>C (11)</b>	<b>8401 (21)</b>	<b>7443 (15)</b>	<b>1653 (19)</b>	<b>44 (5)</b>
<b>C (12)</b>	<b>7168 (21)</b>	<b>7080 (15)</b>	<b>868 (17)</b>	<b>44 (6)</b>
<b>C1 (3)</b>	<b>6544 (6)</b>	<b>7717 (5)</b>	<b>-369 (6)</b>	<b>53 (2)</b>
<b>C (13)</b>	<b>11164 (20)</b>	<b>9090 (17)</b>	<b>3444 (20)</b>	<b>45 (5)</b>
<b>C (14)</b>	<b>12226 (22)</b>	<b>9484 (17)</b>	<b>3305 (21)</b>	<b>42 (4)</b>
<b>C (15)</b>	<b>13437 (22)</b>	<b>9177 (16)</b>	<b>3927 (20)</b>	<b>45 (5)</b>
<b>C (16)</b>	<b>14418 (23)</b>	<b>9512 (18)</b>	<b>3778 (22)</b>	<b>53 (5)</b>
<b>C (17)</b>	<b>14237 (24)</b>	<b>10149 (17)</b>	<b>2980 (23)</b>	<b>53 (5)</b>
<b>C (18)</b>	<b>13060 (24)</b>	<b>10451 (18)</b>	<b>2390 (22)</b>	<b>46 (5)</b>
<b>C (19)</b>	<b>12090 (24)</b>	<b>10153 (17)</b>	<b>2530 (21)</b>	<b>46 (4)</b>

Atomkoordinaten von **12** sind in Tabelle 12, Kristalldaten in Tabelle 15 aufgeführt.

**Darstellung von Komplex 14 (analog 10).** Ansatz: 0.97 g (3.02 mmol) 4,5-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-3-methyl-1,3,2-oxazaphosphorinan-6-on **13** und 0.97 g (3.02 mmol) Tetrahydrothiophen-chlorogold(I). Ausbeute 1.67 g (76.9%). **14** wurde als gelber Feststoff vom Schmp. 149–151°C erhalten.  
-  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.81$  (s,  $\text{PNCH}_3$ ), 3.73–3.88 (m, nicht aufgelöst,  $\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ), 7.23–8.07 (m, nicht aufgelöst,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). - Ein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte wegen unzureichender Löslichkeit nicht aufgenommen werden. -  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 123.81$  (s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{AuCl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  (553.6)

Ber. C 26.04 H 2.73 N 5.06

Gef. C 26.40 H 2.80 N 4.76

TABELLE 12

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] für Verbindung 12

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
Au	5142.8 (8)	5172.8 (3)	2108.4 (6)	28.7 (2)
P	7102 (5)	4496 (2)	2750 (4)	25.7 (10)
Cl (1)	3098 (5)	5863 (2)	1428 (4)	34.3 (10)
Cl (2)	7043 (7)	2843 (2)	3683 (5)	49.3 (14)
Cl (3)	1275 (5)	3735 (2)	349 (4)	42.8 (12)
O (1)	11977 (15)	4604 (5)	3387 (11)	42 (4)
N (1)	7599 (15)	4343 (5)	4293 (12)	25 (3)
N (2)	9084 (17)	4651 (6)	2733 (13)	31 (3)
N (3)	6464 (15)	3935 (5)	1844 (11)	23 (3)
C (1)	10635 (20)	4503 (7)	3567 (16)	29 (3)
C (2)	10684 (20)	4199 (7)	4748 (15)	28 (3)
C (3)	12235 (21)	3993 (7)	5524 (16)	30 (3)
C (4)	12405 (23)	3693 (7)	6655 (16)	34 (3)
C (5)	10899 (22)	3635 (7)	6969 (16)	35 (3)
C (6)	9364 (21)	3852 (7)	6197 (15)	30 (3)
C (7)	9175 (20)	4145 (7)	5064 (16)	27 (3)
C (8)	6116 (19)	4290 (7)	4745 (15)	35 (4)
C (9)	9085 (23)	4937 (8)	1522 (16)	39 (4)
C (10)	7628 (20)	3470 (7)	1823 (15)	30 (3)
C (11)	7061 (24)	2891 (7)	2098 (17)	38 (4)
C (12)	4703 (19)	3898 (6)	898 (14)	25 (3)
C (13)	3405 (19)	3730 (7)	1514 (16)	32 (4)
Cl (98)	6989 (13)	2246 (4)	9038 (7)	113 (3)
Cl (99)	6313 (10)	2730 (3)	6574 (5)	79 (2)
C (99)	7683 (27)	2733 (8)	8207 (21)	54 (6)

*Darstellung von Komplex 16 (analog 10).* Ansatz: 0.52 g (1.56 mmol) 5,6-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-1,3,2-dioxaphosphorinan-4-on 15 und 0.50 g (1.56 mmol) Tetrahydrothiophenchlorgold(I). Ausbeute 0.77 g (87.5%). Schmp. 158–162°C (Zersetzung). Ein Kristall des teilweise kristallin ausgefallenen Feststoffes 16 wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen -  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.33$ –3.68 (m, nicht aufgelöst,  $\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ ), 6.99–8.13 (m, nicht aufgelöst,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). - Ein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte wegen unzureichender Löslichkeit nicht aufgenommen werden. -  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = 147.23$  (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{AuCl}_3\text{NO}_3\text{P}$  (540.5)  
Ber. C 24.44 H 2.23 N 2.59  
Gef. C 24.42 H 2.27 N 2.50

Atomkoordinaten von 16 sind in Tabelle 13, Kristalldaten in Tabelle 15 aufgeführt.

#### Röntgenstrukturanalysen

#### Datensammlung und -reduktion:

Die Kristalle wurden in Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Stoe STADI-4 für 4, Siemens R3 für alle anderen Struk-

TABELLE 13  
Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] für Verbindung 16

	x	y	z	U (eq)
Au	3956.3(3)	863.8(6)	8424.9(2)	28.3(2)
P	4821(2)	2587(4)	8779.1(14)	28.0(7)
Cl (1)	3077(2)	-870(4)	7994(2)	40.1(7)
Cl (2)	5234(2)	7816(5)	7880(2)	49.6(9)
Cl (3)	3267(3)	4364(7)	9588(2)	79(2)
O (1)	5690(4)	2381(10)	8499(4)	28(2)
O (2)	5021(4)	2414(10)	9506(3)	29(2)
O (3)	5577(5)	1174(10)	10298(4)	33(2)
N	4665(6)	4496(13)	8673(5)	33(2)
C (1)	5572(7)	1389(15)	9765(6)	31(2)
C (2)	6127(6)	682(14)	9326(6)	29(2)
C (3)	6653(7)	-477(15)	9523(6)	34(3)
C (4)	7225(7)	-1092(15)	9151(6)	35(3)
C (5)	7261(7)	-537(15)	8541(6)	34(3)
C (6)	6750(7)	607(15)	8340(6)	31(2)
C (7)	6177(6)	1187(13)	8720(6)	27(2)
C (8)	5242(7)	5727(15)	8872(6)	33(3)
C (9)	5726(8)	6393(17)	8326(7)	40(3)
C (10)	3884(7)	5096(14)	8495(6)	31(3)
C (11)	3411(8)	5820(17)	8990(7)	44(3)

TABELLE 14  
Kristalldaten der Verbindungen 4, 7 und 8

Verbindung	4	7	$8 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Formel	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{AuCl}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{P}$	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{N}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2$
$M_r$	547.6	178.5	1049.0
Kristallhabitus	Farbloser Block	Farbloses Plättchen	Farbloses Prisma
Kristallgröße (mm)	0.8 x 0.6 x 0.55	0.5 x 0.25 x 0.05	0.2 x 0.1 x 0.05
Temperatur (°C)	-130	-100	-100
Raumgruppe	$\text{P}2_1\text{2}_1\text{2}_1$	$\text{P}2/\text{n}$	$\text{P}\bar{1}$
Gitterkonstanten :			
a (pm)	786.7(2)	1528.6(4)	851.1(4)
b (pm)	1427.8(6)	499.2(2)	1087.0(5)
c (pm)	1440.9(4)	1652.4(5)	1735.8(8)
$\alpha$ (°)	-	-	72.87(4)
$\beta$ (°)	-	92.41(2)	81.46(4)
$\gamma$ (°)	-	-	75.67(4)

TABELLE 14 (Fortsetzung)

$V(\text{nm}^3)$	1.6185	1.2598	1.4819
$Z$	4	6	2
$D_x(\text{Mg m}^{-3})$	2.247	1.412	2.351
$F(000)$	1040	552	984
$\mu(\text{mm}^{-1})$	9.69	1.00	10.57
min./max. Transmission	0.61/0.92	0.69/0.81	0.70/0.96
$2\theta_{\text{max}}(^{\circ})$	60	55	50
Zahl der Reflexe:			
gemessen	7423	4099	5643
unabhängig	4579	2915	5215
$R_{\text{int}}$	0.107	0.029	0.073
$wR(F^2)$ (alle Refl.)	0.101	0.120	0.145
$R(F)$ (beob. Refl.)	0.047	0.041	0.048
Zahl der Parameter	184	110	345
$S$	1.0	1.0	1.0
Max. $\Delta/\sigma$	0.009	0.001	<0.001
Max. $\Delta\rho(\text{e pm}^{-3} \times 10^6)$	2.3	0.5	3.3

TABELLE 15  
Kristalldaten der Verbindungen **10**, **12** und **16**

Verbindung	<b>10</b>	<b>12 · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	<b>16</b>
Formel	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> AuCl <sub>4</sub> N <sub>3</sub> OP	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> AuCl <sub>5</sub> N <sub>3</sub> OP	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> AuCl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> P
$M_r$	677.1	651.5	540.5
Kristallhabitus	Farbloses Prisma	Farbloses Plättchen	Farbloser Block
Kristallgröße (mm)	0.4 x 0.1 x 0.015	0.4 x 0.3 x 0.05	0.3 x 0.25 x 0.2
Temperatur (°C)	-100	-100	-100
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	Pbca
Gitterkonstanten:			
$a(\text{pm})$	1200.2(6)	827.3(3)	1721.6(4)
$b(\text{pm})$	1481.3(7)	2380.6(7)	819.2(2)
$c(\text{pm})$	1370.9(7)	1119.2(4)	2195.8(4)
$\beta(^{\circ})$	115.31(7)-	110.28(3)	-
$V(\text{nm}^3)$	2.203	2.0676	3.0968
$Z$	4	4	8
$D_x(\text{Mg m}^{-3})$	2.041	2.093	2.319
$F(000)$	1304	1248	2032
$\mu(\text{mm}^{-1})$	7.25	7.85	10.13
min./max. Transmission	0.72/0.90	0.26/0.80	0.56/0.99

TABELLE 15 (Fortsetzung)

$2\theta_{\max}$ ( $^{\circ}$ )	50	50	50
<b>Zahl der Reflexe :</b>			
gemessen	4502	4464	2751
unabhängig	3836	2285	2736
$R_{\text{int}}$	0.278	0.046	-
$wR(F^2)$ (alle Refl.)	0.200	0.133	0.131
$R(F)$ (beob. Refl.)	0.065	0.043	0.043
<b>Zahl der Parameter</b>	<b>263</b>	<b>228</b>	<b>181</b>
<i>S</i>	1.1	1.1	1.1
Max. $\Delta \rho$	0.004	0.006	<0.001
Max. $\Delta \rho$ ( $e \text{ pm}^{-3} \times 10^6$ )	2.8	1.8	2.1

turbestimmungen, beide Geräte mit LT-2 Tieftemperaturzusatz). Die Orientierungsmatrices wurden aus Diffraktometerwinkeln von ca. 50 Reflexen im  $2\theta$ -Bereich  $20\text{--}23^{\circ}$ , die Gitterkonstanten für **4** aus  $\pm \omega$  Werten von 62 Reflexen im gleichen  $2\theta$ -Bereich verfeinert. Es wurde mit monochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung gemessen. Für **10** wurde eine Absorptionskorrektur mit dem Programm SHELXA, für die übrigen Strukturbestimmungen wurden Absorptionskorrekturen mit Hilfe von  $\psi$ -Scans vorgenommen. Die Kristalldaten der Verbindungen sind in den Tabellen 14 und 15 aufgeführt.

#### Strukturlösung und -verfeinerung:

Für die Strukturbestimmung von **7** wurde das Programm "SHELXL-93," für die übrigen Strukturbestimmungen das Programm "SHELXL-92" (beide G.M. Sheldrick, Universität Göttingen) verwendet. Die Strukturen von **4**, **8**, **12** und **16** wurden mit der Schweratommethode nach Patterson, die von **7** und **10** mit direkten Methoden gelöst. Es wurde anisotrop auf  $F^2$  verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell bzw. mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Für **4** wurde die absolute Struktur nach der Methode von H. D. Flack<sup>53</sup> mit  $x = -0.003(0.011)$  bestimmt.

Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen (H-Atom-Koordinaten, 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 401058–401063 für Verbindungen **4**, **7**, **8**, **10**, **12** und **16** angefordert werden.

#### DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe sowie der ASTA Medica AG, BASF AG, der BAYER AG, der DEGUSSA AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien. I. Neda dankt dem Arbeitsamt Braunschweig für eine ABM-Stelle.

#### LITERATUR

1. O. M. Ni Dhubhghaill and P. J. Sadler in "Metal Complexes in Cancer Chemotherapy," (ed. B. K. Keppler); VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 1993, s. 221 f.
2. nach [1], p. 223: R. Koch, *Deutsch. Med. Wochenschr.*, **16**, 756 (1927).
3. nach [1], p. 223: K. Landé, *Münchener Med. Wochenschr.*, **74**, 1132 (1927).
4. nach [1], p. 223: J. Forestier, *Bull. Mém. Soc. Méd. Hôp. (Paris)*, **53**, 323 (1929).
5. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581 (1968).
6. O. M. Ni Dhubhghaill, P. J. Sadler und R. Kuroda, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2913 (1990).
7. S. J. Berners-Price, C. K. Mirabelli, R. K. Johnson, M. R. Pattern, F. L. McCabe, L. F. Fauchette, C.-M. Sung, S. M. Mong, P. J. Sadler und S. T. Crooke, *Cancer Research*, **46**, 5486 (1986).

8. S. J. Berners-Price, G. R. Girard, D. T. Hill, B. M. Sutton, P. S. Jarrett, L. F. Faucette, R. K. Johnson, C. K. Mirabelli und P. J. Sadler, *J. Med. Chem.*, **33**, 1386 (1990).
9. C. K. Mirabelli, D. T. Hill, L. F. Faucette, F. L. McCabe, G. R. Girard, D. B. Bryan, B. M. Sutton, J. O'Leary Bartus, S. T. Crooke und R. K. Johnson, *J. Med. Chem.*, **30**, 2181 (1987).
10. D. L. Hill, "A Review of Cyclophosphamide"; Charles C. Thomas, Springfield, Ill., 1975.
11. H. Arnold und F. Bourdeaux, *Angew. Chem.*, **70**, 395 (1958).
12. P. Brookes und D. P. Lawley, *J. Chem. Soc.*, 3923 (1961).
13. N. Brock und H. J. Hohorst, *Naturwiss.* **49**, 610 (1962).
14. P. Brookes, *Cancer Research*, **26**, 1994 (1966).
15. J. C. Clardy, J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *Phosphorus*, **4**, 151 (1974).
16. W. Egan und G. Zon, *Tetrahedron Lett.*, 813 (1975).
17. H. J. Hohorst, V. Draeger, G. Peter und G. Voelcker, *Cancer Treat. Rep.*, **60**, 309 (1976); *C.A.* **85**, 13537 (1976).
18. G. Zon, S. M. Ludeman und W. Egan, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5785 (1977).
19. N. Brock und H. J. Hohorst, *Z. Krebsforsch.*, **88**, 185 (1977).
20. B. Menkes, R. Valceanu, I. Neda, O. Prelipceanu, I. Gheciu und Z. Garban, *Morphol. Embryol.*, **26**, 119 (1979); *C.A.* **94**, 114267 (1979).
21. S. M. Ludeman, G. Zon und W. Egan, *J. Med. Chem.*, **22**, 151 (1979).
22. O. M. Friedman, A. Myles und M. Colvin, *Adv. Cancer Chemotherapy*, **1**, 143 (1979); *C.A.* **91**, 117023 (1979).
23. D. W. White, D. E. Gibbs und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1937 (1979).
24. H. Lindemann und E. Harbers, *Drug Res.*, **12**, 2075 (1980); *C.A.* **94**, 58066 (1980).
25. N. E. Sladek, *Pharmacol. Ther.*, **37**, 301 (1988); *C.A.* **109**, 121813 (1988).
26. R. F. Borch und W. Canute, *J. Med. Chem.*, **34**, 3044 (1991).
27. R. F. Borch und R. R. Valente, *J. Med. Chem.*, **34**, 3052 (1991).
28. I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 443 (1993).
29. M. Farkens, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 853 (1993).
30. I. Neda, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 860 (1993).
31. I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **78**, 271 (1993).
32. I. Neda, H.-J. Plinta und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 333 (1993).
33. A. Fischer, I. Neda, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **83**, 135 (1993).
34. R. Gast, T. Kaukorat, I. Neda und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 867 (1993).
35. A. Fischer, I. Neda, T. Kaukorat, R. Sonnenburg, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 939 (1994).
36. T. Kaukorat, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **126**, 1265 (1993).
37. H.-J. Plinta, I. Neda und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 100 (1994).
38. A. Fischer, I. Neda, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 000 (1994).
39. R. J. Puddephatt, "The Chemistry of Gold"; Elsevier, Amsterdam (1978).
40. R. Usón, A. Laguna und A. Navarro, *Inorg. Chimica Acta*, **112**, 205 (1986).
41. R. Usón und A. Laguna, *Organomet. Synth.*, **3**, 322 (1989).
42. R. Usón, A. Laguna und M. Laguna, *Inorg. Synth.*, **26**, 85 (1990).
43. P. Rademacher, "Strukturen organischer Moleküle"; VCH, Weinheim (1987), p. 56.
44. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, S1 (1987).
45. F. W. B. Einstein und R. Restivo, *Acta Cryst.*, **B31**, 624 (1975).
46. D. R. Eggleston, D. F. Chodosh, G. R. Girard und D. T. Hill, *Inorg. Chim. Acta*, **108**, 221 (1985).
47. P. A. Bates und J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta*, **98**, 125 (1985).
48. M. K. Cooper, L. E. Mitchell, K. Henrick, M. McPartlin und A. Scott, *Inorg. Chim. Acta*, **84**, L9 (1984).
49. P. G. Jones, *Acta Cryst.*, **B36**, 2775 (1980).
50. A. L. Balch und E. Y. Fung, *Inorg. Chem.*, **29**, 4764 (1990).
51. D. D. Perrin und W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals," 3. Auflage; Pergamon Press; Oxford - New York - Beijing - Frankfurt - São Paulo - Sydney - Tokyo - Toronto (1988).
52. I. Neda, unveröffentlichte Ergebnisse.
53. H. D. Flack, *Acta Cryst.*, **A39**, 876 (1983).