

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 KONFORMATIONSANALYSE EINES AMINOSUBSTITUIERTEN 5-BROM-5-NITRO-1,3,2λ⁴DIOXAPHOSPHORINAN-DERIVATES DURCH EINKRISTALL-RÖNTGENSTRUKTURANALYSE¹

Ion Neda^a; Thomas Kaukorat^a; Axel Fischer^a; Peter G. Jones^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany

To cite this Article Neda, Ion , Kaukorat, Thomas , Fischer, Axel and Jones, Peter G.(1993) 'DARSTELLUNG UND KONFORMATIONSANALYSE EINES AMINOSUBSTITUIERTEN 5-BROM-5-NITRO-1,3,2λ⁴DIOXAPHOSPHORINAN-DERIVATES DURCH EINKRISTALL-RÖNTGENSTRUKTURANALYSE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 85: 1, 153 — 160

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308038194

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308038194>

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 KONFORMATIONSANALYSE EINES AMINOSUBSTITUIERTEN 5-BROM-5-NITRO- 1,3,2 λ^4 -DIOXAPHOSPHORINAN-DERIVATES DURCH EINKRISTALL-RÖNTGENSTRUKTURANALYSE¹

ION NEDA,* THOMAS KAUKORAT, AXEL FISCHER
 und PETER G. JONES

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

(Received October 12, 1993)

The synthesis of **3** is the first of a λ^5 -phosphorus compound containing the 5-bromo-5-nitro-1,3,2 λ^5 -dioxaphosphorinane ring system. The careful hydrolysis of **3** furnished the 2-amino-substituted 5-bromo-5-nitro-2-oxo-1,3,2 λ^4 -dioxaphosphorinane **5**, which was isolated as one of the two possible configurational isomers. The configuration was established by spectroscopic methods (NMR, IR), and an X-ray structure determination confirmed the unusual equatorial position of the amino substituent.

Key words: 5-Bromo-5-nitro-1,3,2-dioxaphosphorinanes; X-ray crystal structure; conformational analysis.

EINLEITUNG

1,3,2-Dioxaphosphorinan-Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten am Phosphoratom sind wiederholt beschrieben worden (vgl. z.B. Lit.²). Derartige Verbindungen mit NO₂- und Halogensubstituenten am Kohlenstoffatom C5 (Abbildung 1) sind dagegen in geringerer Zahl bekannt.^{2–10} Das 5-Brom-5-nitro-1,3,2-dioxaphosphorinan-Ringsystem als Bestandteil von Verbindungen des Typs A/B gab Anlaß zu einer Reihe von Untersuchungen^{2,5–9} über Struktur und Konformationsisomerie dieser Verbindungen. Es zeigte sich, daß die Lage des Gleichgewichts Sessel-Sessel (A, B) stark vom Substituenten R am Phosphoratom abhängt¹¹:

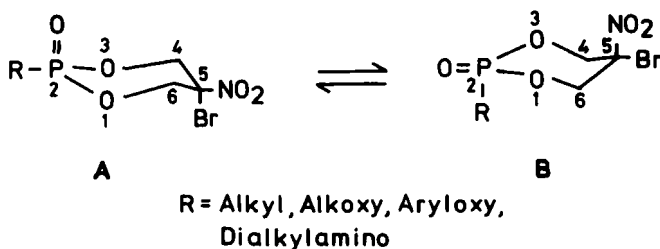


ABBILDUNG 1 Konformationsgleichgewicht Sessel-Sessel (A, B) in 5-Brom-5-nitro-2-oxo-2-R-1,3,2-dioxaphosphorinan-Derivaten.

Besonderes Verhalten zeigen Verbindungen mit R = Dialkylamino. Während in diesen Fällen bevorzugt das Konformer A mit axialer P=O- und äquatorial gebundener Aminogruppe gebildet wird, liegen die entsprechenden Verbindungen

mit R = Wasserstoff oder Alkoxy bevorzugt in der Konformation B mit äquatorialer P=O-Gruppe und axialem Rest R vor.¹²⁻¹⁴

Die Unterscheidung zwischen axialer und äquatorialer Anordnung der P=O-Gruppierung kann leicht über die Streckschwingung der Phosphorylgruppe im IR-Spektrum erfolgen.¹⁵ Die Absorptionsbande bei äquatorialer Anordnung B erscheint bei höherer Wellenzahl als bei axialer Anordnung A. Diese Methode erweist sich als sehr wirkungsvoll bei der Untersuchung der Stereochemie und der Bestimmung von Konformationsgleichgewichten in phosphorylhaltigen Ringssystemen.¹⁶⁻²¹

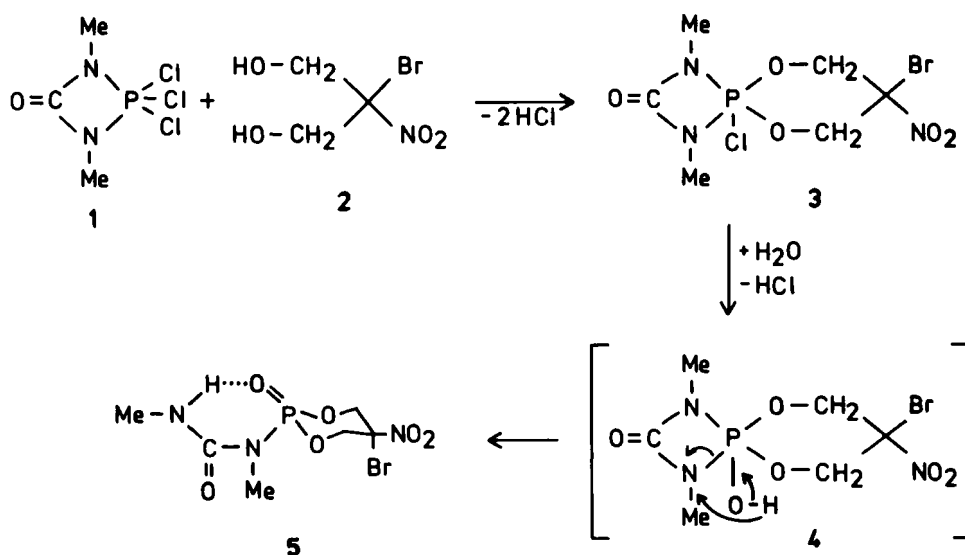
³¹P NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen zusätzlich signifikante Hochfeldverschiebungen der Resonanzen^{12,13,22} für Konformere des Typs B (Abbildung 1), verglichen mit denen des Typs A.

In dieser Arbeit wird die Bildung einer dialkylaminosubstituierten Verbindung des Typs A (Abbildung 1) beschrieben. Das Konformer A konnte rein isoliert werden, und es wurde erstmals durch eine Röntgenstrukturanalyse die schon früher durch IR-Spektroskopie vorgeschlagene Konfiguration von 2-aminosubstituierten Verbindungen dieses Typs bestätigt. Die Orientierung der Substituenten am Phosphoratom wird mit der in ähnlichen 1,3,2-Oxazaphosphorinanderivaten verglichen.

Es existieren nur sehr wenige Dioxaphosphorinverbindungen, die durch Röntgenstrukturanalyse strukturell aufgeklärt wurden (vgl. z.B. Lit.^{23,24}).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Spirophosphoran **3** wurde in bekannter Weise² durch Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1,3,2λ⁵-diazaphosphetidin-4-on, **1** mit 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol **2** nach Schema I erhalten:



SCHEMA I

Verbindung **3** stellt die erste bekannte Verbindung mit pentavalentem Phosphoratom im 5-Brom-5-nitro-1,3,2-dioxaphosphorinan-Ringsystem dar.

Die P—Cl-Gruppe in **3** weist ein großes synthetisches Potential auf. Die Umsetzung von **3** mit Wasser sollte zeigen, ob die Stabilität des vier- bzw. sechsgliedrigen Ringes in **3** ausreicht, um das Chloratom gegen die Hydroxylgruppe auszutauschen, ohne daß das spirocyclische System zerstört wird.

Es ist bekannt, daß z. B. Diazaphosphetidinone oder auch Dioxaphospholane der allgemeinen Formen C, D oder E (Abbildung 2) leicht mit protischen Reagenzien unter Ringspaltung reagieren.^{25–27}

Im Falle der Umsetzung von **3** mit Wasser wurde gleiches Verhalten beobachtet. In einem ersten Reaktionsschritt erfolgte die Substitution des Chloratoms in **3** gegen die Hydroxylgruppe unter Ausbildung der nicht isolierbaren Zwischenverbindung **4**. Die Existenz von **4** wurde ³¹P NMR-spektroskopisch wahrscheinlich gemacht. Sofort nach Zusammengeben der Reaktionspartner **3** und Wasser wurde ein ³¹P NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen. Ein Resonanzsignal bei δ 40,5 ppm wurde aufgrund seiner chemischen Verschiebung dem Intermediat **4** zugeordnet. Ein zweites, kleines Signal bei δ 5,25 ppm wurde nach 30 min Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur zum Hauptsignal. Fünf Stunden nach Reaktionsbeginn zeigte das ³¹P NMR-Spektrum ausschließlich die Resonanz bei δ 5,25 ppm, die dem Reaktionsprodukt **5** zugeordnet wurde. Die Bildung von **5** erfolgt damit vermutlich über das Spirohydroxyphosphoran **4**, das sich durch Spaltung einer P—N-Bindung des gespannten Vierrings, Wanderung von Wasserstoff und Ausbildung der Phosphorylgruppe in die monocyclische λ^4 P(V)-Verbindung **5** umlagert (vgl. Schema I).

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung (¹H, ¹³C, ³¹P) von **5** in Lösung liefert keine Anzeichen für das Vorliegen unterschiedlicher Konformere A und B. Im IR-Spektrum von **5** (als KBr-Preßling) werden neben der N—H-Schwingung bei 3380 cm⁻¹ zwei charakteristische Banden bei 1580 und 1350 cm⁻¹ registriert, die der NO₂-Gruppierung zugeordnet werden. Die P=O-Streckschwingung liegt mit 1290 cm⁻¹ im typischen Bereich.

Eindeutige Informationen über die Konformation von **5** im festen Zustand ließen sich erst durch eine Röntgenstrukturanalyse gewinnen (Abbildung 3 und Tabellen I und II). Sie zeigt das Vorliegen von **5** in einer Sesselkonformation vom Typ A. Axial konfiguriert sind das Phosphorylsauerstoffatom sowie der Bromsubstituent an C5; die Nitrogruppe an C5 und der Aminosubstituent am Phosphor nehmen eine äquatoriale Position ein; die Torsionswinkel O3—P····C5—Br und N1—P····C5—N3

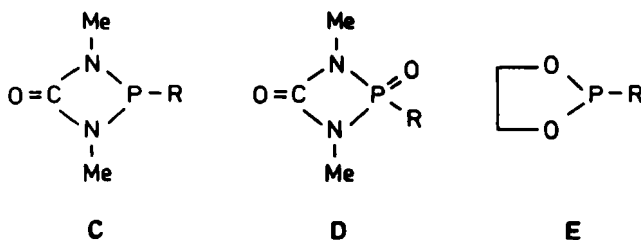


ABBILDUNG 2 Allgemeine Form substituierter Diazaphosphorinanone (C, D) und Dioxaphospholane (E).

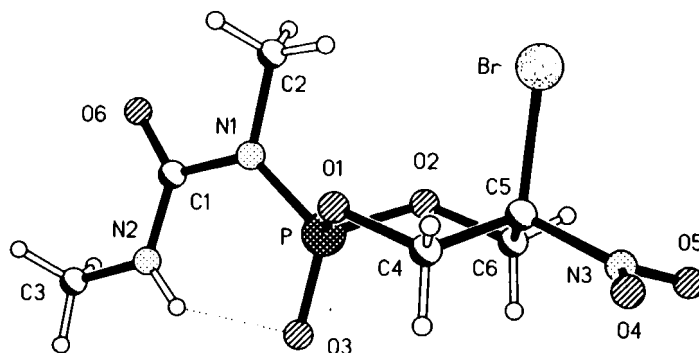


ABBILDUNG 3 Das Molekül von Verbindung 5 im Kristall. Radien sind willkürlich.

TABELLE I
Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für Verbindung 5

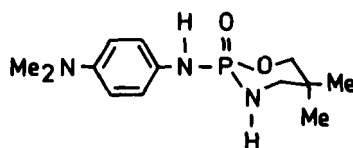
P-O(1)	158.1 (3)	P-O(2)	158.7 (3)
P-O(3)	146.7 (3)	P-N(1)	162.9 (4)
Br-C(5)	193.8 (4)	O(1)-C(4)	145.4 (5)
O(2)-C(6)	144.4 (5)	O(4)-N(3)	121.5 (5)
O(5)-N(3)	122.1 (5)	O(6)-C(1)	121.4 (5)
N(1)-C(1)	144.7 (6)	N(1)-C(2)	148.0 (6)
N(2)-C(1)	132.8 (6)	N(2)-C(3)	146.2 (6)
N(3)-C(5)	151.6 (5)	C(4)-C(5)	152.5 (6)
C(5)-C(6)	152.8 (6)		
O(1)-P-O(2)	103.0(2)	O(1)-P-O(3)	114.1(2)°
O(2)-P-O(3)	113.8(2)	O(1)-P-N(1)	104.9(2)
O(2)-P-N(1)	103.9(2)	O(3)-P-N(1)	115.7(2)
P-O(1)-C(4)	116.8(2)	P-O(2)-C(6)	117.6(2)
P-N(1)-C(1)	126.9(3)	P-N(1)-C(2)	118.2(3)
C(1)-N(1)-C(2)	114.7(3)	C(1)-N(2)-C(3)	119.9(4)
O(4)-N(3)-O(5)	124.4(4)	O(4)-N(3)-C(5)	118.2(4)
O(5)-N(3)-C(5)	117.4(4)	O(6)-C(1)-N(1)	117.8(4)
O(6)-C(1)-N(2)	125.3(4)	N(1)-C(1)-N(2)	116.9(4)
O(1)-C(4)-C(5)	108.8(3)	Br-C(5)-N(3)	107.1(3)
Br-C(5)-C(4)	110.0(3)	N(3)-C(5)-C(4)	108.3(3)
Br-C(5)-C(6)	109.5(3)	N(3)-C(5)-C(6)	108.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)	113.5(3)	O(2)-C(6)-C(5)	108.7(3)

betragen 179.8° bzw. 178.5°. Die ungewöhnliche äquatoriale Konfiguration eines Aminosubstituenten am Phosphoratom eines 1,3,2λ⁴*P*-Oxazaphosphorinanderivates wurde bereits von W. G. Bentrude *et al.* am 2-(4-Dimethylamino)anilino-2-oxo-5,5-dimethyl-1,3,2λ⁴-oxazaphosphorinan **6** beobachtet²⁸ und als Auswirkung des anomeren Effekts²⁸⁻³¹ gedeutet, der möglicherweise auch für die Geometrie in **5** verantwortlich ist.

Die P—N-Bindungslänge (162.9(4) pm) in **5** stimmt im Rahmen experimenteller Genauigkeit mit der in **6** überein und erhärtet die Annahme, daß in diesen Sys-

TABELLE II
Atomkoordinaten ($\times 10^5$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter
(pm^2) für Verbindung 5

	x	y	z	U(eq)
P	2116 (2)	5493 (1)	3880.1 (6)	201 (3)
Br	1121.0 (7)	2334.8 (4)	3221.8 (3)	303 (2)
O (1)	3698 (5)	4757 (2)	3374 (2)	233 (9)
O (2)	443 (5)	4575 (2)	4212 (2)	205 (9)
O (3)	3443 (5)	6169 (3)	4465 (2)	266 (9)
O (4)	6250 (6)	1757 (3)	4274 (2)	437 (13)
O (5)	3422 (6)	1625 (3)	5005 (2)	470 (13)
O (6)	-1647 (5)	7776 (3)	2850 (2)	360 (11)
N (1)	386 (6)	6205 (3)	3276 (2)	249 (11)
N (2)	1272 (7)	8033 (3)	3772 (2)	391 (14)
N (3)	4357 (7)	2046 (3)	4475 (2)	281 (13)
C (1)	-81 (7)	7412 (4)	3288 (2)	264 (13)
C (2)	-1016 (8)	5569 (4)	2677 (3)	305 (15)
C (3)	935 (11)	9262 (4)	3802 (3)	514 (21)
C (4)	4896 (7)	3788 (3)	3737 (2)	219 (13)
C (5)	3076 (7)	3008 (3)	4049 (2)	209 (12)
C (6)	1529 (7)	3603 (3)	4593 (2)	213 (12)



6

ABBILDUNG 4 Formel von 2-(4-Dimethylamino)anilino-2-oxo-5,5-dimethyl-1,3,2-oxazaphosphorinan 6.

temen äquatoriale P—N-Bindungen kürzer sind als axiale. Verbindung 6 zeigt einen längeren P=O-Abstand (148.4 pm)²⁸ als analoge Verbindungen mit äquatorialer P=O-Bindung (147.3 bzw. 147.2 pm).²⁸ Die für 5 gefundene Bindungslänge P—O3 widerspricht mit nur 146.7(3) pm diesem Trend. Wie bei den Analoga aus Lit.²⁸ ist die Koordinationsgeometrie am Phosphor verzerrt tetraedrisch. Die Werte der entsprechenden Bindungswinkel liegen in einem Intervall von 103.0(2)° (O1—P—O2) bis 115.7(2)° (O3—P—N1) und sind damit in etwa im Einklang mit den in Lit.²⁸ beschriebenen Verzerrungen. Es wird eine intramolekulare N2—H2D·····O3-Wechselwirkung beobachtet, mit H2D·····O3 200.0 pm und N2—H2D·····O3 141.3°.

In Abbildung 5 sind die zwei Konformere F und G der als Cyclophosphamid³² bekannten Verbindung 2-(bis 2-Chlorethyl)amino-2-oxo-1-hydro-1,3,2-oxazaphosphorinan im Vergleich zu einem Dioxaphosphorinan H dargestellt.

Während für das Oxazaphosphorinan (Cyclophosphamid) in Lösung die zwei Konformere F und G nebeneinander vorliegen,³³ wird für das Dioxaphosphorinan 5 NMR-spektroskopisch nur das Konformer H nachgewiesen. Die Festkörperstruk-

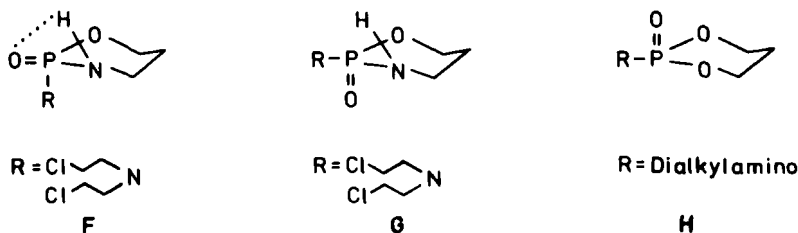


ABBILDUNG 5 Strukturisomere von 2-Bis-(2-chlorethyl)amino-2-oxo-1-hydro-1,3,2-oxazaphosphorinan (F, G) und 2-Dialkylamino-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphorinan (H)

tur von Cyclophosphamid wurde mehrfach bestimmt^{14,34–37} und unterscheidet sich ebenfalls von der des Dioxaphosphorinans **5**. Während für Cyclophosphamid das Konformer F mit axial gebundenem Bis(2-chlorethyl)aminorest und äquatorialer Anordnung des Phosphorylsauerstoffatoms nachgewiesen wurde, zeigte das Ergebnis der an **5** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse umgekehrte Verhältnisse. Obwohl die Bildung der Konformere A bzw. G und H thermodynamisch günstiger sein sollte als die Bildung der Konformere B bzw. F, wird im Falle des Cyclophosphamid im festen Zustand Konformer F begünstigt. Der Grund dafür liegt vermutlich in der Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, die stabilisierend auf das Molekül wirkt und das Konformer F auf Kosten des sonst thermodynamisch stabileren Konformers G entstehen läßt.³³ In G ist eine $\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkung aus sterischen Gründen nicht möglich. Da der sechsgliedrige Heterocyclus in **5**, im Gegensatz zu dem des Cyclophosphamids, an Stelle der N—H-Gruppierung ein Sauerstoffatom trägt, kann eine derartige Stabilisierung nicht erfolgen. Die Röntgenstrukturanalyse an **5** zeigt statt dessen eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom der N(Me)H-Gruppe und dem Phosphorylsauerstoffatom unter Ausbildung eines spirocyclischen Systems (vgl. Abbildung 3).

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsbedingungen: Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff (beheizter BTS-Katalysator, BASF AG, Ludwigshafen; anschließende Trocknung mit Silicagel und Sicapent) als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet³⁸ und über Molekularsieb gelagert. Mit "im Vakuum" ohne weitere Druckangabe ist ein Druck von 0.1 mm Hg (0.1 Torr) gemeint.

NMR-Spektren: Die NMR-Spektren wurden auf dem Gerät Bruker AC 200 (^1H bei 200.1 MHz, ^{13}C bei 50.3 MHz, ^{31}P bei 81.0 MHz) aufgenommen. Hochfeldverschiebungen sind mit negativem, Tieffeldverschiebungen mit positivem Vorzeichen gegenüber TMS (bei ^1H - und ^{13}C -) und H_3PO_4 (bei ^{31}P -NMR-Spektren) angegeben. Bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dienten die Restprotonensignale bzw. die ^{13}C -Resonanzsignale der Lösungsmittel als Standard.

Massenspektren: Das Massenspektrum wurde auf dem Gerät Finnigan MAT 8400 bei 70 eV aufgenommen.

IR-Spektren: IR-Spektren wurden auf einem Nicolet 320 FT-IR-Spektrometer aufgenommen.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden im analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig aufgenommen.

Ausgangsverbindungen: 1,3-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1,3,2 λ^5 -diazaphosphetidin-4-on wurde nach einer Literaturvorschrift³⁹ synthetisiert. 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol ist käuflich erhältlich (Fa. Fluka Chemie AG).

Darstellung von 2-Chlor-1,3-dimethyl-7-brom-7-nitro-1,3-diaza-5,9-dioxa-5 λ^3 -phosphaspiro[3.5]nonan-4-on 3. Zu einer Lösung von 4.0 g (17.9 mmol) **1** in 50 ml Dichlormethan wurden bei R.T. 3.56 g (17.9 mmol) **2** gegeben. Unter Rühren wurde 4h Stickstoff durch die Reaktionslösung geleitet, um den entstehenden Chlorwasserstoff auszutreiben. Anschließend wurde die Lösung im Vakuum auf die Hälfte seines Volumens eingengt. Dabei fiel ein weißer Feststoff aus. Zur Vervollständigung der Fällung wurde die Suspension 1 d bei -35°C aufbewahrt. Es wurde filtriert, der Rückstand zweimal mit jeweils 10 ml Diethylether gewaschen und aus Dichlormethan/Diethylether (Volumenverhältnis 1:2) umkristallisiert.

Ausbeute: 2.38 g (38%); Schmp.: 155°C .

^1H NMR in CDCl_3 , δ : 2.83 (d, CH_3N , $^3J(\text{PH}) = 4.63$ Hz); 3.11 (d, CH_3N , $^3J(\text{PH}) = 8.70$ Hz); 4.95–5.28 (m, CH_2). — ^{31}P NMR in CDCl_3 , δ : -38.20 (s).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrClN}_3\text{O}_3\text{P}$ (350.49) Ber. C 20.56 H 2.88 N 11.98 P 8.84%

Ger. C 20.77 H 3.15 N 11.77 P 8.84%

Darstellung von 5-Brom-5-nitro-2-oxo-2-R-1,3,2 λ^4 -dioxaphosphorinan (R = N(H)MeC(:O)NMe) 5. Zu einer Lösung von 2.74 g (7.8 mmol) **3** in 50 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 30 min eine Mischung von 0.14 g (7.8 mmol) Wasser in 10 ml Chloroform getropft. Kurz nach Zusammengeben der Reaktanden wurde ein ^{31}P NMR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen. Ein Signal bei $\delta(\text{P}) -40.51$ wurde der nicht isolierbaren, als Zwischenprodukt entstehenden Verbindung **4** zugeordnet. Nach 5 h Rühren bei R.T. wurde als einzige Resonanz im ^{31}P NMR-Spektrum der Reaktionslösung das Signal für die Phosphorylverbindung **5** beobachtet. Daraufhin wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 20 ml Dioxan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.52 g (20%); Schmp.: 172°C .

^1H NMR in $\text{DMSO}-d_6$, δ : 2.69 (d, $\text{CH}_2\text{—NH}$, $^3J(\text{HH}) = 4.28$ Hz); 2.97 (d, $\text{CH}_3\text{—NP}$, $^3J(\text{PH}) = 9.8$ Hz); δ 5.12–5.73 (m, CH_2); 7.35 (br, NH). — ^{13}C NMR in $\text{DMSO}-d_6$, δ : 27.01 (s, CH_3NH); δ 32.57 (d, CH_3NP , $^2J(\text{PC}) = 2.94$ Hz); 72.06 (d, CH_2 , $^2J(\text{PC}) = 8.85$ Hz); 80.90 (d, CBr , $^3J(\text{PC}) = 9.72$ Hz); δ 157.33 (d, $\text{C}(\text{O})$, $^2J(\text{PC}) = 6.3$ Hz). — ^{31}P NMR in $\text{DMSO}-d_6$, δ : 5.25 (s). — EI-MS: m/z (%): 333 (10) $[\text{M}]^+$, 275 (20) $[\text{M—MeN(H)CO}]^+$, 135 (12) $[\text{MeN(H)CONMePOH}]^+$, 70 (100) $[\text{C}_2\text{NO}_2]^+$, 42 (43) $[\text{CH}_2\text{CO}]^+$. — IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3380$, $\nu(\text{CO}) = 1670$, $\nu(\text{NO}_2) = 1580$ und 1350 , $\nu(\text{PO}) = 1290$, $\nu(\text{CBr}) = 540\text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrN}_3\text{O}_6\text{P}$ (332.05) Ber. C 21.70 H 3.33 N 12.65%

Gef. C 21.83 H 3.55 N 12.88%

Röntgenstrukturanalyse:

Kristalldaten: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrN}_3\text{O}_6\text{P}$, $M = 332.1$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$, $a = 572.0(2)$, $b = 1178.4(4)$, $c = 1767.2(5)$ pm, $\beta = 94.64(3)$, $V = 1.1873\text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.858\text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073$ pm, $\mu = 3.62\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 664$, $T = -95^\circ\text{C}$.

Datensammlung und -reduktion: Ein farbloses Prisma ca. $0.4 \times 0.1 \times 0.1$ mm wurde auf einen Glasfaden mit Inertöl (Typ RS 3000, Geschenk der Fa. Riedel de Haën) montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz) gebracht. Bis $2\theta_{\text{max}} 50^\circ$ wurden 3532 Intensitäten gemessen, von denen 2101 unabhängig ($R_{\text{int}} 0.031$) und 1589 signifikant ($>4\sigma(F)$) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im 2θ -Bereich $20\text{--}23^\circ$ verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe von Ψ -Scans durchgeführt (min./max. Transm. $0.71/0.92$).

Strukturlösung und -verfeinerung: Das Programmsystem SIEMENS SHELXTL-PLUS wurde verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf F verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem "Riding"-Modell berücksichtigt. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003F^2$. Der endgültige R -Wert war 0.037, mit wR (alle Daten) 0.042. 160 Parameter; $S 1.2$; max. $\Delta/\sigma 0.001$; max. $\Delta\rho 0.2 \times 10^{-4}\text{ e pm}^{-3}$. Atomkoordinaten sind in Tabelle II zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse (H-Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel, anisotrope Auslenkungsparameter, Strukturfaktoren) wurden deponiert beim Fachinformationsszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats sowie der Deponienummer CSD 57902 angefordert werden.

DANK

Wir danken der Firmen BAYER AG, BASF AG und HOECHST AG für Chemikalien-spenden und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

DANK

I. Neda dankt der Bundesanstalt für Arbeit für eine ABM-Stelle.

LITERATUR

1. Professor Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet.
2. R. Valceanu und I. Neda, *Phosphorus & Sulfur*, **8**, 131 (1980) und dort zitierte Literatur.
3. K. Bergesen und A. Berge, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1844 (1970).
4. B. A. Arbuzov, R. P. Arshinova, T. A. Guseva, T. A. Zeblikova, L. M. Kozbov und L. M. Shermergorn, *Zhur. Obshch. Khim.*, **45**, 1432 (1975).
5. R. Valceanu und I. Neda, *Rev. Chim.*, **27**, 933 (1976).
6. I. Neda und R. Valceanu, *Rev. Chim.*, **31**, 964 (1980).
7. R. Valceanu und I. Neda, *Rev. Chim.*, **31**, 1053 (1980).
8. I. Neda, I. Motoc, R. Valceanu und N. Valceanu, *Rev. Chim.*, **33**, 920 (1982).
9. R. Valceanu, N. Valceanu und I. Neda, *Rev. Chim.*, **34**, 880 (1983).
10. J. H. Billman, R. F. May und J. E. Heard, *J. Pharm. Sci.*, **57**, 1809 (1968).
11. I. Neda, *Phosphorus, Sulfur & Silicon*, **73**, 137 (1992).
12. J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 204 (1973).
13. J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4659 (1973).
14. J. C. Clardy, J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *Phosphorus*, **4**, 151 (1974).
15. M. Kainosho, T. Morofushi und A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 845 (1969).
16. J. P. Majoral und J. Navech, *Spectrochim. Acta Teil A*, **28**, 2247 (1972).
17. R. S. Edmundson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1660 (1972).
18. J. P. Majoral, R. Pujol, J. Navech und F. Mathis, *Tetrahedron Lett.*, 3755 (1971).
19. J. P. Majoral, R. Pujol und J. Navech, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 213 (1972).
20. J. P. Majoral, J. Navech und K. Pihloja, *Phosphorus*, **2**, 111 (1972).
21. E. I. Matrosov, A. A. Kryuchkov und E. E. Nifant'ev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 2587 (1975).
22. W. G. Bentrude und H. W. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4666 (1973).
23. D. Schomburg, H. Hacklin und G.-V. Röschenhaler, *Phosphorus and Sulfur*, **35**, 241 (1988).
24. R. R. Holmes und T. K. Prakasha, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **80**, 1 (1993).
25. K. W. Hansen und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, **4**, 1775 (1965).
26. R. F. Hudson und C. Brown, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 204 (1972).
27. J. Breker und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **123**, 1307 (1990).
28. W. G. Bentrude, W. N. Setzer, M. G. Newton, E. J. Meehan Jr., E. Ramli, M. Khan und S. Ealick, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **57**, 25 (1991).
29. A. J. Kirby, "The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen," A. Springer Verlag, New York, 1983.
30. W. G. Bentrude und W. N. Setzer in "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis," J. G. Verkade, L. D. Quin, Eds.; VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, 1987, Chapter 11.
31. T. S. Cameron, Z. Galdecki und J. Karolak-Wojciechowska, *Acta Cryst.*, **B32**, 492 (1976).
32. D. L. Hill, "A Review of Cyclophosphamide," Charles C. Thomas, Springfield, Ill. (1975).
33. D. W. White, D. E. Gibbs und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1937 (1979).
34. S. Garcia-Blanco und A. Perales, *Acta Cryst.*, **B28**, 2647 (1972).
35. J. C. Clardy, J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 1163 (1972).
36. I. L. Karle, J. M. Karle, W. Egan, G. Zon und J. A. Brandt, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4803 (1977).
37. D. A. Adamaik, R. Kinan, W. Saenger und W. J. Stec, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 330 (1977).
38. D. D. Perrin und W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals," 3rd Edition, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1988.
39. H. Ulrich und A. A. Sayigh, *J. Org. Chem.*, **30**, 2779 (1965).