

This article was downloaded by:

On: 30 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>

MENTHYLSUBSTITUIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN V^{1,2} R_(P)-TERT.-BUTYL-1-MENTHYLTHIOPHOSPHORYLCHLORID KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR, MNDO-RECHNUNGEN UND NMR-DATEN

Roland Boese^a, Gerhard Hägele^b, Wolfgang Kückelhaus^b, Gudrun Tossing^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen-GHS, ^b Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf, Düsseldorf

To cite this Article Boese, Roland , Hägele, Gerhard , Kückelhaus, Wolfgang and Tossing, Gudrun(1985) 'MENTHYLSUBSTITUIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN V^{1,2} R_(P)-TERT.-BUTYL-1-MENTHYLTHIOPHOSPHORYLCHLORID KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR, MNDO-RECHNUNGEN UND NMR-DATEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 25: 1, 103 — 116

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508074264

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508074264>

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.

MENTHYLSUBSTITUIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN V^{1,2}

R_(P)-TERT.-BUTYL-1-MENTHYLTHIOPHOS- PHORYLCHLORID KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR, MNDO-RECHNUNGEN UND NMR-DATEN

ROLAND BOESE*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen-GHS

GERHARD HÄGELE,* WOLFGANG KÜCKELHAUS und GUDRUN TOSSING

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität
Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf*

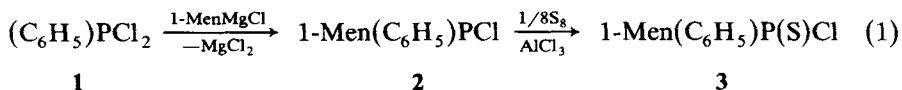
(Received January 14, 1985)

$R_{(P)}$ -tert.-butyl-1-menthylthiophosphorylchloride crystallizes orthorhombic in space group $P2_12_12_1$. Similar to $(1\text{-Men})_2P(S)Cl^3$ the alkyl groups arrange in all-trans-chain $C_5-C_4-C_3-P-C_{11}-C_{12}$. The molecular structure of 1-Men(r - C_4H_9) $P(S)Cl$ is optimized by MNDO-calculations. 1H - and ^{13}C -NMR studies reveal stereospecific NMR-data.

R_(P)-tert.-Butyl-1-menthylthiophosphorylchlorid, 1-Men(*t*-C₄H₉)P(S)Cl, kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe P2₁2₁2₁. Die Alkylreste bilden mit dem chiralen Phosphor eine all-trans-Kette C₅-C₄-C₃-P-C₁₁-C₁₂. Wir vergleichen die Struktur von 1-Men(*t*-C₄H₉)P(S)Cl mit der von (1-Men)₂P(S)Cl, in dem eine analoge all-trans-Konformation vorliegt.³ Mittels MNDO-Rechnungen wird die molekulare Geometrie von 1-Men(*t*-C₄H₉)P(S)Cl optimiert, ¹H und ¹³C-Kernresonanzexperimente liefern stereospezifische NMR-Parameter.

EINLEITUNG

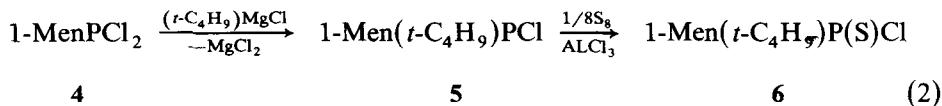
¹H-, ³¹P- und vor allem ¹³C-NMR-spektroskopische Daten der Menthylverbindungen *l*-Men(R)P(X)Cl (R = CH₃, C₂H₅, *i*-C₃H₇, *t*-C₄H₉, C₆H₅, 1-C₁₀H₁₉ und *d*-C₁₀H₁₉; X = :, S) geben Auskunft über Konfiguration und Konformation dieser stereochemisch interessanten Verbindungsklasse. Im Falle des 1-Menthylphenylthiophosphorylchlorids, das nach Gleichung 1 zugänglich wird



charakterisierten wir die P-Epimerenpaare von 2 und 3 durch NMR-spektroskopische Methoden. Während die in einem halogenau austauschbedingten P-Epi-

*Author to whom all correspondence should be addressed.

merisierungsprozeß befindlichen Formen von **2** nicht getrennt werden können, gelang es uns, das $S_{(P)}$ -1-Men(C_6H_5)P(S)Cl rein zu isolieren und Kristall- sowie Molekülstruktur im festen Zustand zu bestimmen. Eine Interpretation der 1H -NMR-Daten von $S_{(P)}$ -**3** und $R_{(P)}$ -**3** zeigt, daß sich die in Lösung befindlichen stabilsten Rotameren in auffallender Weise durch die relative Lage ihrer Phenylgruppen unterscheiden. Dies gibt Anlaß zu differenzierten Aromateneffekten, deren Kenntnis künftig zur Konfigurations- und Konformationsanalyse herangezogen werden kann. Um unser Verständnis der Zusammenhänge von Konfiguration am Phosphor, intramolekularer Rotation um die P—C(Menthyl)-Achse sowie der NMR-Parameter nichtaromatisch substituierter Derivate des Typs 1-MenRP(X)Cl zu vertiefen, wandten wir uns der Synthese von 1-Men(t - C_4H_9)P(X)Cl [X = :(freies Elektronenpaar), S] zu. Die gesuchten Modellsubstanzen werden nach Gleichung (2) erhalten:



1-Menthyl dichlorophosphoran **4** setzt sich in Ether bei -38°C mit tert.-Butylmagnesiumchlorid zu tert.-Butyl-1-menthylchlorophosphoran **5** um. Die farblose Flüssigkeit vom K_p $318^\circ\text{C}/0.9$ Torr fällt mit 77% Ausbeute an. Eine 40%ige Lösung von **5** in $C_6D_5CD_3$ wird im 36.43 MHz $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum überraschenderweise nur durch ein Singulett bei 133.0 ppm gekennzeichnet. Hier stehen offenbar $R_{(P)}$ - und $S_{(P)}$ -Form von **5** in einem raschen Epimerisierungsprozeß, den wir für die Beispiele 1-Men(R)PCl (R = CH_3 , C_2H_5 , t - C_3H_7 und C_6H_5) an anderer Stelle beschreiben.⁴ Das Reaktionsprodukt **5** addiert Schwefel bei ca. 150°C in exothermer Reaktion, wobei sich die beiden P-epimeren Formen des tert.-Butyl-1-menthylthiophosphorylchlorids **6** bilden. Im 36.43 MHz $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches beobachtet man nun zwei Signale mit $\delta_P(\mathbf{6-I}) = 132.6$ ppm und $\delta_P(\mathbf{6-II}) = 128.7$ ppm. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird bewiesen, daß die Tieffeldform I $S_{(P)}$ -, die Hochfeldform II $R_{(P)}$ -Konfiguration aufweist. **6-R**_(P) und **6-S**_(P) fallen primär im Verhältnis 68 : 32 an. Nach Destillation bei 161° – $162^\circ\text{C}/1.3$ Torr findet man das $R_{(P)}/S_{(P)}$ -Gemisch im Verhältnis von 73 : 27 mit einer Ausbeute von 47%. Verlustreiches Umkristallisieren aus Isopropanol führte letztlich zur reinen $R_{(P)}$ -Form, einem Festkörper vom F_p 61°C mit einer Endausbeute von 19%.

KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

Experimentelle Arbeiten

Ein Datenkristall von **6** ($0.35 \times 0.30 \times 0.15$ mm) wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Mit den Zelldimensionen $a = 10.446(1)$ Å, $b = 10.675(2)$ Å, $c = 15.233(4)$ Å und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ kristallisiert 1-Men(t - C_4H_9)P(S)Cl in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$; $Z = 4$, $V = 1698.7(6)$ Å 3 , $D_x = 1.15$ g/cm 3 , $F_{000} = 312$, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha\text{-Strahlung, Graphitmonochromator}) = 1$ cm $^{-1}$. Die Datensammlung nach der

2θ : ω -scan-Methode bei variabler scan-Geschwindigkeit von $2^\circ/\text{min}$ ($I \leq 150$ counts/sec) bis $30^\circ/\text{min}$ ($I > 2500$ counts/sec) und einem Verhältnis von Meßzeit Peak zu Untergrund wie 1:1 ergab einen Datensatz von 4059 unabhängigen Reflexen ($3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), von denen 3270 beobachtet wurden ($F_0 \geq 3.5\sigma(F)$). Die Strukturbestimmung nach direkten Methoden, die Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode und die Darstellungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programm-system⁵ auf einem NOVA 3/12-Rechner (Data General). Die Atomlagen der Wasserstoffatome wurden berechnet und als starre Gruppen (C—H-Abstand 0.96 Å; H—C—H-Winkel 109.5°) verfeinert. Ihre isotropen Temperaturfaktoren betragen das 1.2-fache des U_{ij} -Tensors der zugehörigen C-Atome. $R = 0.042$, $R_w = 0.043$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0009F^2$. Ein verfeinerter Faktor, mit dem die $\Delta f''$ -Werte multipliziert wurden, konvergierte gegen 1.18(19), wodurch die korrekte absolute Konfiguration der angegebenen Atomkoordinaten bestätigt wurde. Die maximale Restelektronendichte betrug $0.37 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Kristall- und Molekülstruktur

Die Kristallstruktur von $R_{(P)}\text{-1-Men}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ wird in Abbildung 1 illustriert. Abbildung 2 stellt das Grundskelett von Schweratomen in **6** dar, das in Abbildung 3 durch Wasserstoffatome erweitert wird.

Das von uns isolierte P-Epimere besitzt tatsächlich $R_{(P)}$ -Konfiguration wie hier direkt aus der (1R, 3R, 4S)-Struktur des 1-Menthylrests abgeleitet werden kann. Auffallend ist eine nahezu all-trans-Konformation der Kette

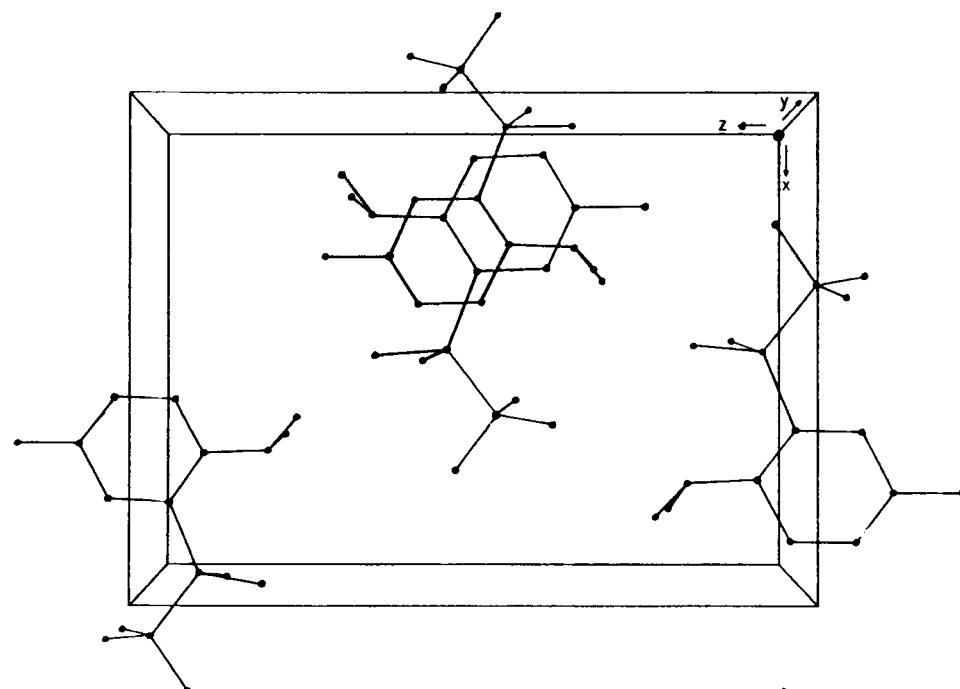


ABBILDUNG 1 Kristallstruktur des $R_{(P)}\text{-1-Men}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$.

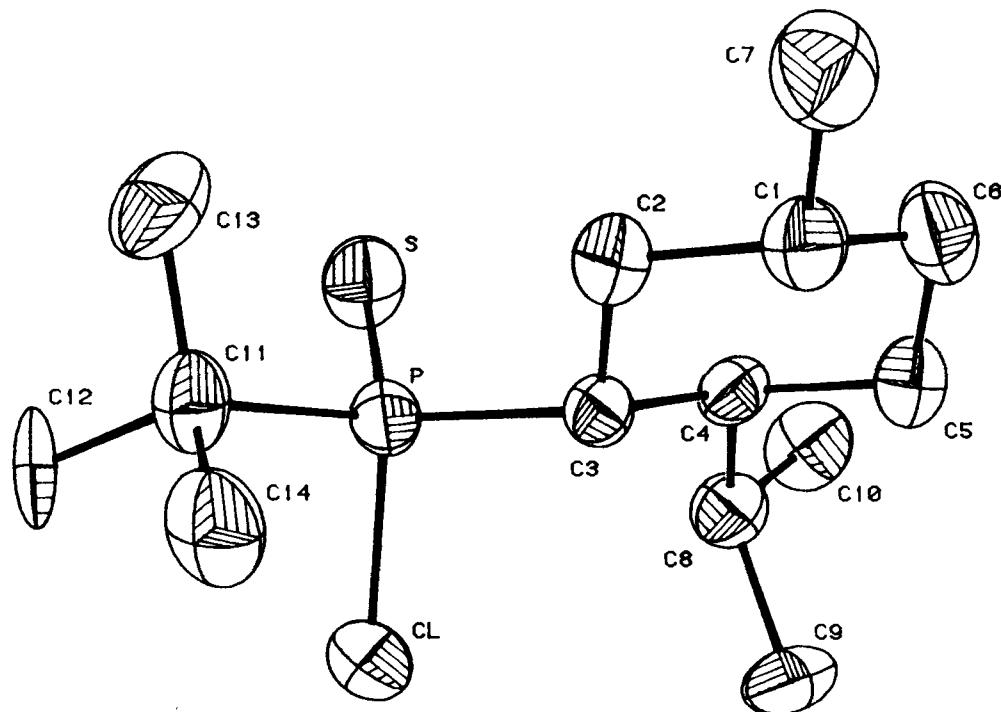


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur des $R_{(P)}$ -1-Me(t - C_4H_9)P(S)Cl ohne H-Atome. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen dargestellt.

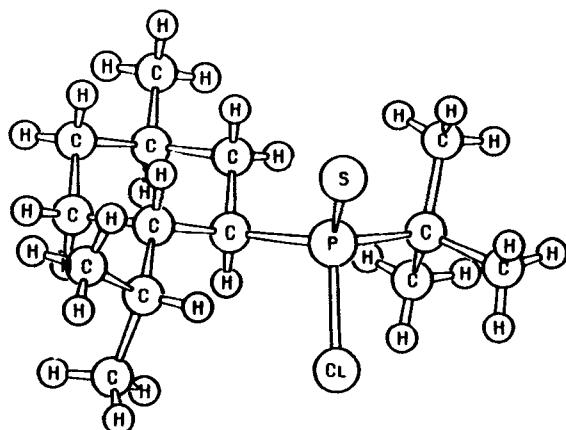


ABBILDUNG 3 Molekülstruktur des $R_{(P)}$ -1-Me(t - C_4H_9)P(S)Cl incl. H-Atome.

TABELLE I
Atomkoordinaten der Schweratome

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
P	0.7603(1)	0.0024(1)	0.4365(1)
Cl	0.8904(1)	-0.0102(1)	0.3343(1)
S	0.5854(1)	-0.0197(1)	0.3992(1)
C1	0.7979(3)	0.2915(3)	0.6207(2)
C2	0.7638(3)	0.1657(2)	0.5786(2)
C3	0.7978(2)	0.1601(2)	0.4809(2)
C4	0.7278(2)	0.2675(2)	0.4312(2)
C5	0.7642(3)	0.3926(2)	0.4750(2)
C6	0.7313(3)	0.3970(3)	0.5715(2)
C7	0.7662(4)	0.2916(3)	0.7186(2)
C8	0.7455(3)	0.2732(2)	0.3307(2)
C9	0.8766(3)	0.3196(3)	0.3026(2)
C10	0.6391(3)	0.3520(3)	0.2888(2)
C11	0.8194(3)	-0.1273(2)	0.5080(2)
C12	0.8190(4)	-0.2476(3)	0.4525(3)
C13	0.7254(4)	-0.1466(3)	0.5841(2)
C14	0.9553(3)	-0.1020(3)	0.5413(3)

$C_5-C_4-C_3-P-C_{11}-C_{12}$, die wir auch analog im Bis-1-menthylthiophosphorylchlorid³ nachweisen konnten. Die für eine Interpretation der Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten $^2J_{PC}$ wichtigen Diederwinkel betragen $Cl-P-C_3-C_2$ 152.7°, $Cl-P-C_3-C_4$ -84.6°, $S=P-C_3-C_2$ -85.2° und $S=P-C_3-C_4$ 37.6°. Das Menthylskelett weist drei äquatoriale Substituenten P, C₇ und C₈ auf. Der Isopropylrest an C₄ ist in Hinblick auf die C₄-C₈-Achse so orientiert, daß C₉

TABELLE II
Anisotrope Thermalparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P	37(1)	33(1)	47(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
Cl	60(1)	52(1)	61(1)	-8(1)	15(1)	6(1)
S	40(1)	49(1)	81(1)	-3(1)	-13(1)	-3(1)
C ₁	51(1)	44(1)	46(2)	-7(1)	-1(1)	-5(1)
C ₂	47(1)	38(1)	50(2)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C ₃	33(1)	32(1)	44(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C ₄	35(1)	34(1)	49(1)	4(1)	2(1)	-1(1)
C ₅	58(2)	34(1)	57(2)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C ₆	62(2)	38(1)	62(2)	-11(1)	-0(1)	1(1)
C ₇	89(2)	61(2)	53(2)	-9(1)	2(2)	-7(2)
C ₈	50(1)	45(1)	45(1)	5(1)	2(1)	-0(1)
C ₉	59(2)	76(2)	61(2)	4(2)	14(2)	-9(2)
C ₁₀	65(2)	62(2)	60(2)	16(2)	-1(2)	6(1)
C ₁₁	56(2)	34(1)	64(2)	6(1)	-13(1)	-1(1)
C ₁₂	83(2)	33(1)	86(2)	1(1)	-15(2)	2(1)
C ₁₃	85(2)	54(2)	70(2)	18(1)	-2(2)	-12(2)
C ₁₄	64(2)	53(2)	87(2)	1(2)	-27(2)	7(1)

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form

$$-2\pi(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots).$$

TABELLE III

Atomkoordinaten der Wasserstoffatome und isotrope Thermalparameter (\AA^2)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
H _{1ax}	0.8890	0.3026	0.6180	0.058
H _{2ax}	0.6724	0.1602	0.5840	0.056
H _{2eq}	0.8031	0.1014	0.6134	0.056
H _{3ax}	0.8890	0.1662	0.4743	0.042
H _{4ax}	0.6378	0.2562	0.4411	0.047
H _{5ax}	0.8548	0.4030	0.4678	0.059
H _{5eq}	0.7200	0.4569	0.4430	0.059
H _{6ax}	0.6402	0.3857	0.5748	0.066
H _{6eq}	0.7541	0.4756	0.5979	0.066
H _{7a}	0.7901	0.3684	0.7471	0.080
H _{7b}	0.8077	0.2225	0.7472	0.080
H _{7c}	0.6751	0.2811	0.7220	0.080
H ₈	0.7371	0.1901	0.3073	0.055
H _{9a}	0.9420	0.2758	0.3346	0.074
H _{9b}	0.8840	0.4079	0.3135	0.074
H _{9c}	0.8865	0.3036	0.2410	0.074
H _{10a}	0.6524	0.3578	0.2265	0.071
H _{10b}	0.6420	0.4343	0.3141	0.071
H _{10c}	0.5571	0.3148	0.3001	0.071
H _{12a}	0.8864	-0.2433	0.4098	0.071
H _{12b}	0.7387	-0.2608	0.4232	0.071
H _{12c}	0.8350	-0.3159	0.4920	0.071
H _{13a}	0.7248	-0.0780	0.6249	0.077
H _{13b}	0.7593	-0.2198	0.6124	0.077
H _{13c}	0.6396	-0.1630	0.5647	0.077
H _{14a}	0.9599	-0.0312	0.5800	0.075
H _{14b}	1.0136	-0.0903	0.4933	0.075
H _{14c}	0.9779	-0.1766	0.5729	0.075

TABELLE IV

Bindungslängen (\AA)

P—Cl	2.071(1)	C ₈ —C ₉	1.518(4)
P—S	1.928(1)	C ₈ —C ₁₀	1.533(4)
P—C ₃	1.857(2)	C ₈ —H ₈	0.960(0)
P—C ₁₁	1.866(3)	C ₉ —H _{9a}	0.960(0)
C ₁ —C ₂	1.531(4)	C ₉ —H _{9b}	0.960(0)
C ₁ —C ₆	1.520(4)	C ₉ —H _{9c}	0.960(0)
C ₁ —C ₇	1.528(4)	C ₁₀ —H _{10a}	0.960(0)
C ₁ —H _{1ax}	0.960(0)	C ₁₀ —H _{10b}	0.960(0)
C ₂ —C ₃	1.530(4)	C ₁₀ —H _{10c}	0.960(0)
C ₂ —H _{2ax}	0.960(0)	C ₁₁ —C ₁₂	1.538(4)
C ₂ —H _{2eq}	0.960(0)	C ₁₁ —C ₁₃	1.533(5)
C ₃ —C ₄	1.556(3)	C ₁₁ —C ₁₄	1.532(4)
C ₃ —H _{3ax}	0.960(0)	C ₁₂ —H _{12a}	0.960(0)
C ₄ —C ₅	1.541(3)	C ₁₂ —H _{12b}	0.960(0)
C ₄ —C ₈	1.543(4)	C ₁₂ —H _{12c}	0.960(0)
C ₄ —H _{4ax}	0.960(0)	C ₁₃ —H _{13a}	0.960(0)
C ₅ —C ₆	1.510(4)	C ₁₃ —H _{13b}	0.960(0)
C ₅ —H _{5ax}	0.960(0)	C ₁₃ —H _{13c}	0.960(0)
C ₅ —H _{5eq}	0.960(0)	C ₁₄ —H _{14a}	0.960(0)
C ₆ —H _{6ax}	0.960(0)	C ₁₄ —H _{14b}	0.960(0)
C ₆ —H _{6eq}	0.960(0)	C ₁₄ —H _{14c}	0.960(0)
C ₇ —H _{7a}	0.960(0)		
C ₇ —H _{7b}	0.960(0)		
C ₇ —H _{7c}	0.960(0)		

TABELLE V

Bindungswinkel (°)

Cl—P—S	113.1(0)	C ₄ —C ₅ —C ₆	113.1(2)	C ₈ —C ₁₀ —H _{10a}	110.1(2)
Cl—P—C ₃	101.2(1)	C ₄ —C ₅ —H _{5ax}	107.0(1)	C ₈ —C ₁₀ —H _{10b}	108.2(2)
Cl—P—C ₁₁	100.0(1)	C ₄ —C ₅ —H _{5eq}	106.3(1)	C ₈ —C ₁₀ —H _{10c}	110.2(2)
S—P—C ₃	114.7(1)	C ₆ —C ₅ —H _{5ax}	109.4(2)	H _{10a} —C ₁₀ —H _{10b}	109.5(0)
S—P—C ₁₁	113.2(1)	C ₆ —C ₅ —H _{5eq}	111.3(1)	H _{10a} —C ₁₀ —H _{10c}	109.5(0)
C ₃ —P—C ₁₁	113.0(1)	H _{5ax} —C ₅ —H _{5eq}	109.5(0)	H _{10b} —C ₁₀ —H _{10c}	109.5(0)
C ₂ —C ₁ —C ₆	109.7(2)	C ₁ —C ₆ —C ₅	110.6(2)	P—C ₁₁ —C ₁₂	107.3(2)
C ₂ —C ₁ —C ₇	111.1(2)	C ₁ —C ₆ —H _{6ax}	109.5(2)	P—C ₁₁ —C ₁₃	109.2(2)
C ₂ —C ₁ —H _{1ax}	108.7(1)	C ₁ —C ₆ —H _{6eq}	109.1(1)	P—C ₁₁ —C ₁₄	111.6(2)
C ₆ —C ₁ —C ₇	112.4(2)	C ₅ —C ₆ —H _{6ax}	105.8(2)	C ₁₂ —C ₁₁ —C ₁₃	107.6(2)
C ₆ —C ₁ —H _{1ax}	110.0(2)	C ₅ —C ₆ —H _{6eq}	112.2(1)	C ₁₂ —C ₁₁ —C ₁₄	109.4(2)
C ₇ —C ₁ —H _{1ax}	104.8(2)	H _{6ax} —C ₆ —H _{6eq}	109.5(0)	C ₁₃ —C ₁₁ —C ₁₄	111.5(3)
C ₁ —C ₂ —C ₃	112.8(2)	C ₁ —C ₇ —H _{7a}	112.7(2)	C ₁₁ —C ₁₂ —H _{12a}	109.3(2)
C ₁ —C ₂ —H _{2ax}	104.4(1)	C ₁ —C ₇ —H _{7b}	110.2(2)	C ₁₁ —C ₁₂ —H _{12b}	112.4(2)
C ₁ —C ₂ —H _{2eq}	107.3(1)	C ₁ —C ₇ —H _{7c}	105.5(2)	C ₁₁ —C ₁₂ —H _{12c}	106.8(2)
C ₃ —C ₂ —H _{2ax}	108.2(1)	H _{7a} —C ₇ —H _{7b}	109.5(0)	H _{12a} —C ₁₂ —H _{12b}	109.5(0)
C ₃ —C ₂ —H _{2eq}	114.2(1)	H _{7a} —C ₇ —H _{7c}	109.5(0)	H _{12a} —C ₁₂ —H _{12c}	109.5(0)
H _{2ax} —C ₂ —H _{2eq}	109.5(0)	H _{7b} —C ₇ —H _{7c}	109.5(0)	H _{12b} —C ₁₂ —H _{12c}	109.5(0)
P—C ₃ —C ₂	109.9(2)	C ₄ —C ₈ —C ₉	113.6(2)	C ₁₁ —C ₁₃ —H _{13a}	113.0(2)
P—C ₃ —C ₄	113.0(2)	C ₄ —C ₈ —C ₁₀	110.4(2)	C ₁₁ —C ₁₃ —H _{13b}	102.3(2)
P—C ₃ —H _{3ax}	103.4(1)	C ₄ —C ₈ —H ₈	108.7(1)	C ₁₁ —C ₁₃ —H _{13c}	112.9(2)
C ₂ —C ₃ —C ₄	109.6(2)	C ₉ —C ₈ —C ₁₀	110.9(2)	H _{13a} —C ₁₃ —H _{13b}	109.5(0)
C ₂ —C ₃ —H _{3ax}	109.3(1)	C ₉ —C ₈ —H ₈	106.2(2)	H _{13a} —C ₁₃ —H _{13c}	109.5(0)
C ₄ —C ₃ —H _{3ax}	111.4(1)	C ₁₀ —C ₈ —H ₈	106.2(2)	H _{13b} —C ₁₃ —H _{13c}	109.5(0)
C ₃ —C ₄ —C ₅	108.2(2)	C ₈ —C ₉ —H _{9a}	109.9(2)	C ₁₁ —C ₁₄ —H _{14a}	112.9(2)
C ₃ —C ₄ —C ₃	117.1(2)	C ₈ —C ₉ —H _{9b}	110.1(2)	C ₁₁ —C ₁₄ —H _{14b}	111.0(2)
C ₃ —C ₄ —H _{4ax}	106.9(1)	C ₈ —C ₉ —H _{9c}	108.4(2)	C ₁₁ —C ₁₄ —H _{14c}	104.3(2)
C ₅ —C ₄ —C ₈	111.5(2)	H _{9a} —C ₉ —H _{9b}	109.5(0)	H _{14a} —C ₁₄ —H _{14b}	109.5(0)
C ₅ —C ₄ —H _{4ax}	106.4(1)	H _{9a} —C ₉ —H _{9c}	109.5(0)	H _{14a} —C ₁₄ —H _{14c}	109.5(0)
C ₈ —C ₄ —H _{4ax}	106.1(1)	H _{9b} —C ₉ —H _{9c}	109.5(0)	H _{14b} —C ₁₄ —H _{14c}	109.5(0)

nahezu gauche zu C₃ und C₅, C₁₀ gauche zu C₅ aber trans zu C₃ angeordnet ist. Die Methylgruppe 9 liegt also näher am Phosphorzentrum als CH₃—10 ($r_{PC_9} = 4.135 \text{ \AA}$ und $r_{PC_{10}} = 4.538 \text{ \AA}$). Die Atomkoordinaten und anisotropen Thermalparameter der Schweratome von **6** sind in Tabelle I und II wiedergegeben. Tabelle III zeigt die Ortskoordinaten der Wasserstoffatome. Über Bindungslängen und Bindungswinkel informiert Tabelle IV und V, während die zum Verständnis der NMR-Parameter relevanten Diederwinkel in Tabelle VI aufgelistet sind.

MNDO-Rechnungen zur Optimierung der Molekülgeometrie des R_(P)-tert.-Butyl-1-menthylthiophosphorylchlorids

Zum Vergleich mit röntgenographisch ermittelten Strukturdaten haben wir die molekulare Geometrie des R_(P)-1-Men(*t*-C₄H₉)P(S)Cl mittels semiempirischer Rechnungen optimiert. Wir bedienten uns der MNDO-Methode,⁶ die im Programm MNDOC⁷ implementiert und für Phosphor und Schwefel parameterisiert ist.⁸ Um alle internen Koordinaten des Moleküls als unabhängige Parameter berücksichtigen zu können, haben wir die Programmversion QCPE-Nr. 438 auf 130 optimierbare Variablen erweitert und in kompatibler Form für den TELEFUNKEN-Rechner TR

TABELLE VI

Diederwinkel ($^{\circ}$)

P—C ₃ —C ₂ —C ₁	-177.4	H _{3ax} —C ₃ —P—C ₁₁	-69.9	H _{12b} —C ₁₂ —C ₁₁ —C ₁₄	+171.6
P—C ₃ —C ₄ —C ₅	-178.9	H _{3ax} —C ₃ —C ₂ —C ₁	-64.5	H _{12c} —C ₁₂ —C ₁₁ —P	+170.2
P—C ₃ —C ₄ —C ₈	+54.2	H _{3ax} —C ₃ —C ₄ —C ₅	+65.1	H _{12c} —C ₁₂ —C ₁₁ —C ₁₃	+52.8
Cl—P—C ₃ —C ₂	+152.7	H _{3ax} —C ₃ —C ₄ —C ₈	-61.8	H _{12c} —C ₁₂ —C ₁₁ —C ₁₄	-68.5
Cl—P—C ₃ —C ₄	-84.6	H _{4ax} —C ₄ —C ₃ —P	-64.6	H _{13a} —C ₁₃ —C ₁₁ —P	+68.5
Cl—P—C ₁₁ —C ₁₂	+56.6	H _{4ax} —C ₄ —C ₃ —C ₂	+58.4	H _{13a} —C ₁₃ —C ₁₁ —C ₁₂	-175.3
Cl—P—C ₁₁ —C ₁₃	-172.9	H _{4ax} —C ₄ —C ₅ —C ₆	-56.8	H _{13a} —C ₁₃ —C ₁₁ —C ₁₄	-55.4
Cl—P—C ₁₁ —C ₁₄	-63.3	H _{4ax} —C ₄ —C ₈ —C ₉	-167.0	H _{13b} —C ₁₃ —C ₁₁ —P	-174.0
S—P—C ₃ —C ₂	-85.2	H _{4ax} —C ₄ —C ₈ —C ₁₀	-41.7	H _{13b} —C ₁₃ —C ₁₁ —C ₁₂	-57.8
S—P—C ₃ —C ₄	+37.6	H _{5ax} —C ₅ —C ₄ —C ₃	-62.8	H _{13b} —C ₁₃ —C ₁₁ —C ₁₄	+62.1
S—P—C ₁₁ —C ₁₂	-64.0	H _{5ax} —C ₅ —C ₄ —C ₈	+67.3	H _{13c} —C ₁₃ —C ₁₁ —P	-56.4
S—P—C ₁₁ —C ₁₃	+52.3	H _{5ax} —C ₅ —C ₆ —C ₁	+61.1	H _{13c} —C ₁₃ —C ₁₁ —C ₁₂	+59.8
S—P—C ₁₁ —C ₁₄	+176.1	H _{5eq} —C ₅ —C ₄ —C ₃	-179.8	H _{13c} —C ₁₃ —C ₁₁ —C ₁₄	+179.7
C ₁ —C ₂ —C ₃ —C ₄	+57.8	H _{5eq} —C ₅ —C ₄ —C ₈	-49.8	H _{14a} —C ₁₄ —C ₁₁ —P	-65.7
C ₁ —C ₆ —C ₅ —C ₄	-58.2	H _{5eq} —C ₅ —C ₆ —C ₁	-177.8	H _{14a} —C ₁₄ —C ₁₁ —C ₁₂	+175.7
C ₂ —C ₁ —C ₆ —C ₅	+55.4	H _{6ax} —C ₆ —C ₁ —C ₂	-60.9	H _{14a} —C ₁₄ —C ₁₁ —C ₁₃	+56.8
C ₂ —C ₃ —P—C ₁₁	+46.6	H _{6ax} —C ₆ —C ₁ —C ₇	+63.2	H _{14b} —C ₁₄ —C ₁₁ —P	+57.7
C ₂ —C ₃ —C ₄ —C ₅	-55.9	H _{6ax} —C ₆ —C ₅ —C ₄	+60.4	H _{14b} —C ₁₄ —C ₁₁ —C ₁₂	-60.9
C ₂ —C ₃ —C ₄ —C ₈	+177.2	H _{6eq} —C ₆ —C ₁ —C ₂	+179.3	H _{14b} —C ₁₄ —C ₁₁ —C ₁₃	-179.8
C ₃ —P—C ₁₁ —C ₁₂	+163.4	H _{6eq} —C ₆ —C ₁ —C ₇	-56.6	H _{14c} —C ₁₄ —C ₁₁ —P	+175.6
C ₃ —P—C ₁₁ —C ₁₃	-80.3	H _{6eq} —C ₆ —C ₅ —C ₄	+179.7	H _{14c} —C ₁₄ —C ₁₁ —C ₁₂	+56.9
C ₃ —P—C ₁₁ —C ₁₄	+43.5	H _{7a} —C ₇ —C ₁ —C ₂	-177.5	H _{14c} —C ₁₄ —C ₁₁ —C ₁₃	-61.9
C ₃ —C ₂ —C ₁ —C ₆	-56.9	H _{7a} —C ₇ —C ₁ —C ₆	+59.2	H _{1ax} —C ₁ —C ₂ —H _{2ax}	+179.4
C ₃ —C ₂ —C ₁ —C ₇	+178.3	H _{7b} —C ₇ —C ₁ —C ₂	-55.0	H _{1ax} —C ₁ —C ₂ —H _{2eq}	-63.2
C ₃ —C ₄ —C ₅ —C ₆	+57.8	H _{7b} —C ₇ —C ₁ —C ₆	-178.3	H _{1ax} —C ₁ —C ₆ —H _{6ax}	+179.6
C ₃ —C ₄ —C ₈ —C ₉	+73.7	H _{7c} —C ₇ —C ₁ —C ₂	+63.1	H _{1ax} —C ₁ —C ₆ —H _{6eq}	+59.8
C ₃ —C ₄ —C ₈ —C ₁₀	-160.9	H _{7c} —C ₇ —C ₁ —C ₆	-60.2	H _{1ax} —C ₁ —C ₇ —H _{7a}	-60.3
C ₄ —C ₃ —P—C ₁₁	+169.4	H ₈ —C ₈ —C ₄ —C ₃	-44.3	H _{1ax} —C ₁ —C ₇ —H _{7b}	+62.3
C ₅ —C ₄ —C ₈ —C ₉	-51.6	H ₈ —C ₈ —C ₄ —C ₅	-169.6	H _{1ax} —C ₁ —C ₇ —H _{7c}	-179.6
C ₅ —C ₄ —C ₈ —C ₁₀	+73.8	H _{9a} —C ₉ —C ₈ —C ₄	-48.3	H _{2ax} —C ₂ —C ₃ —H _{3ax}	-179.5
C ₅ —C ₆ —C ₁ —C ₇	+179.4	H _{9a} —C ₉ —C ₈ —C ₁₀	+173.3	H _{2eq} —C ₂ —C ₃ —H _{3ax}	+58.3
C ₆ —C ₅ —C ₄ —C ₈	-172.1	H _{9b} —C ₉ —C ₈ —C ₄	+72.3	H _{3ax} —C ₃ —C ₄ —H _{4ax}	+179.4
H _{1ax} —C ₁ —C ₂ —C ₃	+63.4	H _{9b} —C ₉ —C ₈ —C ₁₀	-52.7	H _{4ax} —C ₄ —C ₅ —H _{5ax}	-177.4
H _{1ax} —C ₁ —C ₆ —C ₅	-64.2	H _{9c} —C ₉ —C ₈ —C ₄	+167.8	H _{4ax} —C ₄ —C ₅ —H _{5eq}	+65.6
H _{2ax} —C ₂ —C ₁ —C ₆	+60.3	H _{9c} —C ₉ —C ₈ —C ₁₀	+67.2	H _{4ax} —C ₄ —C ₈ —H ₈	+74.9
H _{2ax} —C ₂ —C ₁ —C ₇	-64.5	H _{10a} —C ₁₀ —C ₈ —C ₄	-177.9	H _{5ax} —C ₅ —C ₆ —H _{6ax}	+179.7
H _{2ax} —C ₂ —C ₃ —P	+67.6	H _{10a} —C ₁₀ —C ₈ —C ₉	-51.0	H _{5ax} —C ₅ —C ₆ —H _{6eq}	-61.0
H _{2ax} —C ₂ —C ₃ —C ₄	-57.2	H _{10b} —C ₁₀ —C ₈ —C ₄	-58.4	H _{5eq} —C ₅ —C ₆ —H _{6ax}	-59.2
H _{2eq} —C ₂ —C ₁ —C ₆	+176.5	H _{10b} —C ₁₀ —C ₈ —C ₉	+68.5	H _{5eq} —C ₅ —C ₆ —H _{6eq}	+60.1
H _{2eq} —C ₂ —C ₁ —C ₇	+51.7	H _{10c} —C ₁₀ —C ₈ —C ₄	+61.4		
H _{2eq} —C ₂ —C ₃ —P	-54.6	H _{10c} —C ₁₀ —C ₈ —C ₉	-171.6		
H _{2eq} —C ₂ —C ₃ —C ₄	-179.4	H _{12a} —C ₁₂ —C ₁₁ —P	-71.4		
H _{3ax} —C ₃ —P—Cl	+36.1	H _{12a} —C ₁₂ —C ₁₁ —C ₁₃	+171.2		
H _{3ax} —C ₃ —P—S	+158.2	H _{12a} —C ₁₂ —C ₁₁ —C ₁₄	+49.9		
		H _{12b} —C ₁₂ —C ₁₁ —P	+50.3	H ₈ —C ₈ —C ₁₀ —H _{10a}	+64.2
		H _{12b} —C ₁₂ —C ₁₁ —C ₁₃	-67.1	H ₈ —C ₈ —C ₁₀ —H _{10b}	-176.3
		H _{12b} —C ₁₂ —C ₁₁ —C ₁₄	-67.1	H ₈ —C ₈ —C ₁₀ —H _{10c}	-56.5

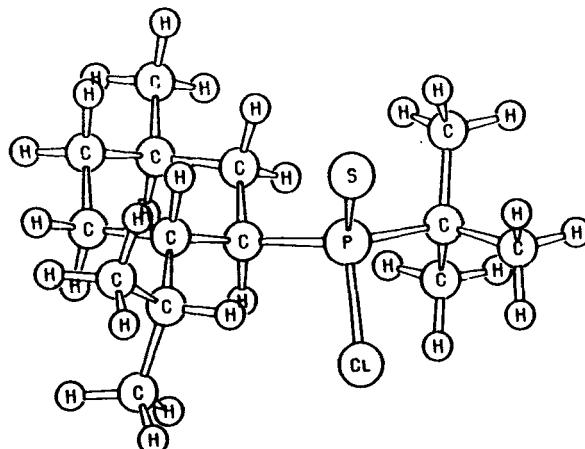


ABBILDUNG 4 Optimierte Molekülgeometrie des $R_{(P)}$ -1-Men(t -C₄H₉)P(S)Cl als Ergebnis der MNDO-Rechnung.

TABELLE VII

Gegenüberstellung signifikanter Diederwinkel ω_{obs} und ω_{calc} in $R_{(P)}$ -1-Men(t -C₄H₉)P(S)Cl

Diederwinkel	ω_{obs} (°)	ω_{calc} (°)
C ₄ —C ₃ —P—Cl	−84.6	−82.0
C ₄ —C ₃ —P—S	37.6	35.4
C ₄ —C ₃ —P—C ₁₁	169.4	166.9
C ₃ —P—C ₁₁ —C ₁₂	163.4	168.7
C ₃ —C ₄ —C ₈ —C ₉	73.7	73.5

445 konzipiert. Die optimierte Molekülstruktur des $R_{(P)}$ -1-Men(t -C₄H₉)P(S)Cl ist in Abbildung 4 dargestellt.

Ein Vergleich mit Abbildung 2 zeigt gute Übereinstimmung zwischen simulierter Molekülgeometrie und Festkörperstruktur. In Tabelle VII werden die signifikanten Torsionswinkel ω_{obs} den kalkulierten Werten ω_{calc} gegenübergestellt.

Bindungslängen und Bindungswinkel der Festkörpergeometrie werden durch MNDO-Rechnungen ebenso zufriedenstellend und ohne auffällige Abweichungen reproduziert.*

Sowohl kristallographische Untersuchungen als auch MNDO-Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß die bemerkenswerte Konformation der terminalen Isopropylgruppe des Menthylrests auch in nicht-phenylsubstituierten Menthylthiophosphorylchloriden auftritt. Daraus folgern wir, daß die magnetische Nichtäquivalenz der diastereotopen Methylgruppen CH₃-9 und CH₃-10 unabhängig vom Aromatenringstromeffekt auftritt.¹

*Einzelheiten über Bindungslängen und -winkel aus MNDO-Rechnungen sind bei den Autoren zu erfragen.

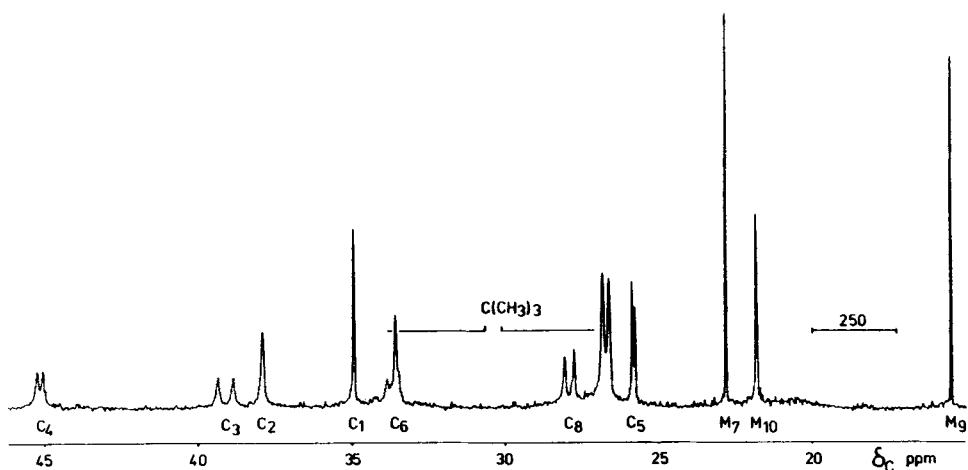


ABBILDUNG 5 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von tert.-Butyl-1-menthylchlorophosphan 5; 40% in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; 90.52 MHz.

KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE ARBEITEN

^{13}C -NMR-Untersuchungen

Abbildungen 5 und 6 zeigen die protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren von tert.-Butyl-1-menthylchlorophosphan 5 (40% in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) sowie des P-Epimerengemisches von tert.-Butyl-1-menthylthiophosphorylchlorid 6. Wie schon die ^{31}P -NMR-

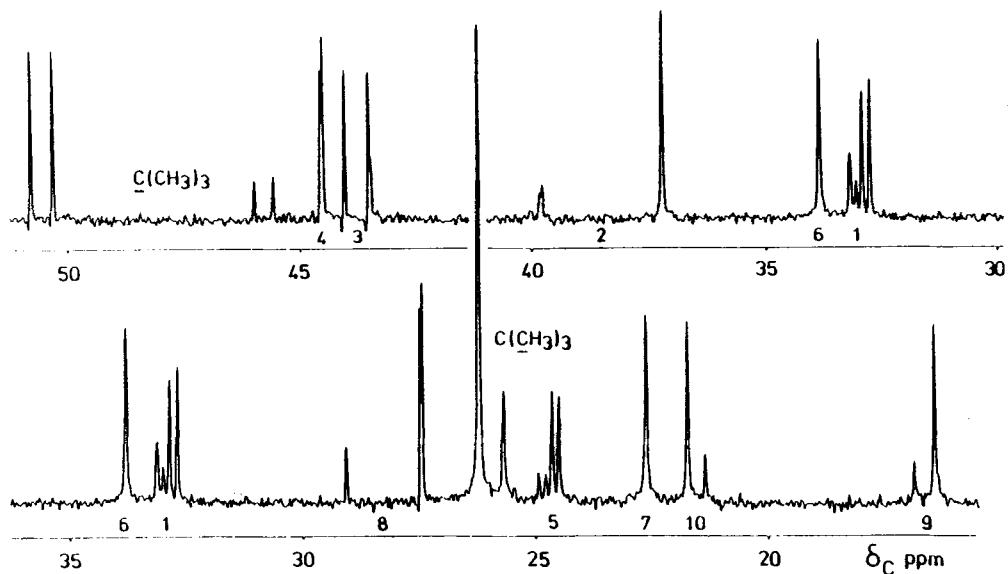


ABBILDUNG 6 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von tert.-Butyl-1-menthylthiophosphorylchlorid 6; 10% in C_6D_6 ; 90.52 MHz.

TABELLE VIII

¹³C-NMR-Daten; Chemische Verschiebungen δ_C in ppm vs. TMS. Beträge der Kopplungskonstanten (in Klammern) in Hz

C_i	1-Men(<i>t</i> -C ₄ H ₉)PCl ^a 5	1-Men(<i>t</i> -C ₄ H ₉)P(S)Cl ^b R _(P) - 6	1-Men(<i>t</i> -C ₄ H ₉)P(S)Cl ^b S _(P) - 6
C ₁	33.58(0.0)	32.82(0.0)	33.10(12.1)
C ₂	37.94(0.0)	37.21(0.0)	39.82(4.8)
C ₃	39.13(45.0)	43.81(45.8)	43.78(50.5)
C ₄	45.15(17.0)	44.56(4.3)	45.63(2.0)
C ₅	25.78(7.7)	24.59(13.3)	24.87(13.4)
C ₆	(34.96(0.0)	33.84(0.0)	33.17(0.0)
C ₇	22.76(0.0)	22.63(0.0)	23.63(0.0)
C ₈	27.88(27.3)	27.48(4.5)	29.09(2.9)
C ₉	15.40(0.0)	16.43(0.0)	16.86(0.0)
C ₁₀	21.76(0.0)	21.73(0.0)	21.34(0.0)
PC	33.72(24.6)	50.57(42.7)	45.80(36.9)
PCC	26.70(18.1)	26.42(0.0)	25.70(0.0)

^a40% in C₆D₅CD₃; 90.52 MHz.

^bP-Epimerengemisch: R_(P)-**6**/S_(P)-**6** = 63/27; 10% in C₆D₆; 90.52 MHz.

Befunde nahelegten, befinden sich die R_(P)- und S_(P)-Formen von **5** in raschem Epimerisierungsgleichgewicht durch Halogenaustausch.⁴ So sieht man in Abbildung 5 lediglich 10 charakteristische Resonanzen für das Chlorphosphan **5**. Die beiden P-Epimeren von **6** werden dagegen in Abbildung 6 klar differenziert. Numerische Angaben zu den δ_C - und $^2J_{PC}$ -Werten folgen in Tabelle VIII.

Man erkennt, daß die Kohlenstoffpositionen C₂, C₄, C₈ und das quartäre tert.-Butyl-C-Atom C₁₁ besonders sensiv auf den Konfigurationswechsel am Phosphor reagieren. In der S_(P)-Form des tert.-Butyl-1-methylthiophosphorylchlorids besitzen die C₂-, C₄-, C₈- und C₉-Atome größere, C₁₀ und C₁₁ dagegen kleinere δ_C -Werte als im korrespondierenden R_(P)-Epimeren. Man achte insbesondere auf das Indikatorpaar C₉ und C₁₀, die antithetisch auf den Konfigurationswechsel reagieren.

Geminale Phosphorkohlenstoffkopplungskonstanten $^2J_{PC_3C_i}$ ($i = 2, 4$) sprechen sensiv auf die relative Orientierung der phosphorverknüpften Substituenten an. Es gelten die Beziehungen:

$$\begin{aligned} ^2J_{PC_2}(S_{(P)}-\mathbf{6}) &> ^2J_{PC_2}(R_{(P)}-\mathbf{6}) \\ ^2J_{PC_4}(S_{(P)}-\mathbf{6}) &< ^2J_{PC_4}(R_{(P)}-\mathbf{6}) \\ ^2J_{PC_2}(S_{(P)}-\mathbf{6}) &> ^2J_{PC_4}(R_{(P)}-\mathbf{6}) \\ ^2J_{PC_4}(S_{(P)}-\mathbf{6}) &< ^2J_{PC_2}(R_{(P)}-\mathbf{6}) \end{aligned}$$

Obige Relationen finden wir ebenfalls für 1-Menthylphenylthiophosphorylchlorid **3**.

Berücksichtigt man die intramolekulare Rotation um die P—C₃-Achse, so können für R_(P)-**6** und S_(P)-**6** die in Abbildung 7 schematisierten, konventionellen Rotamere angenommen werden.

Transständige elektronegative Substituenten oder freie Elektronenpaare am Phosphor erniedrigen die Größe $^2J_{PC}$ stärker als in gauche-Position.^{1,2} Wir nehmen daher an, daß sich das S_(P)-Epimere von **6** in Lösung durch ein Rotameres entsprechend

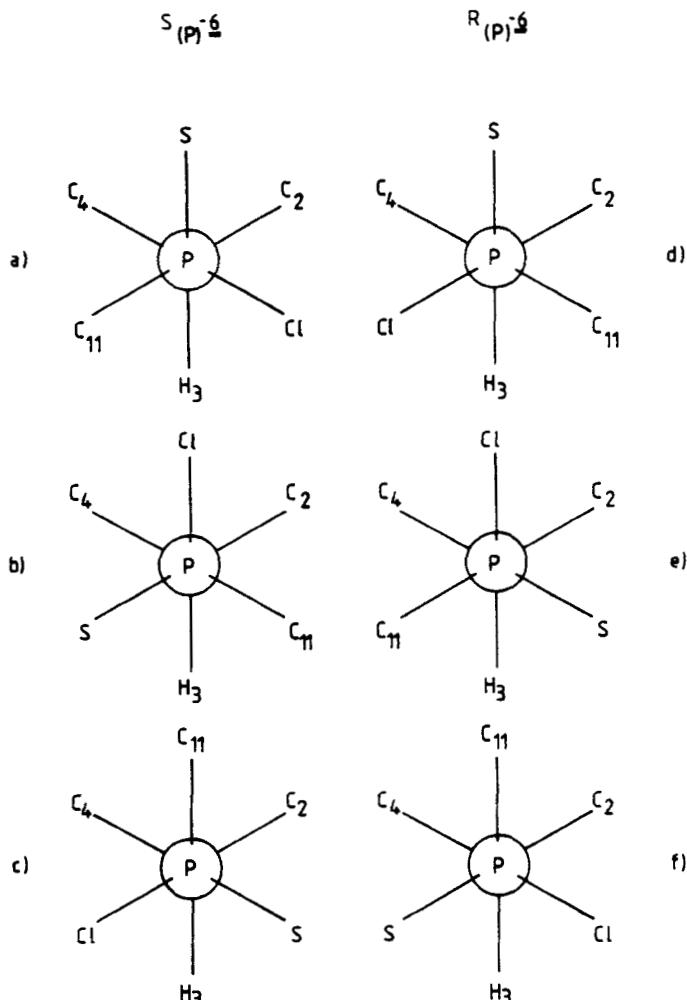


ABBILDUNG 7 Hypothetische Rotamere des $R_{(P)}$ - und $S_{(P)}$ -tert.-Butyl-1-menthylthiophosphorylchlorids.

Abbildung 6a beschreiben lässt, während die $R_{(P)}$ -Form mit Hilfe der Röntgenstruktur- und MNDO-Daten wiedergegeben wird.

Für die vicinalen Kopplungen $^3J_{PC_i}$ ($i = 1, 5, 8$) findet man im Derivat des trivalenten Phosphors eine "Anti-Karplus"-Beziehung: $^3J_{PC}^{\text{trans}} (5) < ^3J_{PC}^{\text{gauche}} (5)$. Die Thiophosphorylverbindung 6 verhält sich "Karplus-analog" für beide P-Epimere. Darüber hinaus gilt: $^3J_{PC_i}(S_{(P)}) < ^3J_{PC_i}(R_{(P)})$ ($i = 1, 8$).

1H -NMR-Untersuchungen

Ohne Anwendung von 2D-NMR-Techniken⁹ können die komplexen 1H -NMR-Spektren nur teilweise ausgewertet werden. Tabelle IX gibt die Daten der leichter identifizierbaren Protonen H_3 , H_8 , $CH_3\text{-}7$, $CH_3\text{-}9$, $CH_3\text{-}10$ und $P\text{---}C(CH_3)_3$ wieder.

TABELLE IX

¹H-NMR-Daten; Chemische Verschiebungen δ_H in ppm vs. TMS. Beträge der Kopplungskonstanten (in Klammern) in Hz.

H_i	$R_{(P)}\text{-1-Men}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$		$S_{(P)}\text{-1-Men}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$
	II ^a	II ^b	I ^a
H_3	2.396		2.265
H_8	2.961		2.640
$\text{CH}_3\text{-7}$	0.719(6.1)	0.866(6.1)	0.785(6.4)
$\text{CH}_3\text{-9}$	0.856(6.9)	0.894(6.8)	0.727(6.9)
$\text{CH}_3\text{-10}$	0.996(6.7)	0.711(6.8)	0.957(6.6)
PCCH_3	1.245(18.5) ^c	1.075(12.8)	1.192(19.5) ^c

^a10% in C_6D_6 ; I/II = 80/20; 360 MHz.

^b40% in $C_6D_5CD_3$; 360 MHz.

^c J_{PH} .

Durch den Konfigurationswechsel von $S_{(P)}$ nach $R_{(P)}$ in **6** vermindert sich δ_H ($\text{CH}_3\text{-7}$). Die umgekehrte Aussage gilt für die chemischen Verschiebungen der übrigen, oben erwähnten Protonen. Ferner finden wir eine Verkleinerung der chemischen Verschiebungen δ_H für $\text{CH}_3\text{-7}$ und $\text{CH}_3\text{-9}$ beim Valenzwechsel des Phosphors von **5** nach **6**. $\text{CH}_3\text{-10}$ wird im umgekehrten Sinne beeinflußt. Zur Identifikation der $R_{(P)}$ - und $S_{(P)}$ -Formen von **6** kann ebenfalls ein Vergleich der Methylgruppen 7 und 9 dienen. Für $R_{(P)}\text{-1-Men}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ gilt: $\delta_H(\text{CH}_3\text{-7}) < \delta_H(\text{CH}_3\text{-9})$. Für das $S_{(P)}$ -Epimere finden wir den umgekehrten Befund.

EXPERIMENTELLE ARBEITEN

Wir führen alle Umsetzungen unter Schutzgasatmosphäre durch und verwenden dazu getrocknete Solventien. NMR-Spektren wurden mit Hilfe des 360 MHz Spektrometers WP360 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik aufgenommen. Für massenspektrometrische Untersuchungen stand ein Varian Mat 311 A zur Verfügung.

tert.-Butyl-1-methylchlorophosphoran **5**. 181.5 g (0.75 mol) 1-Menthylchlorophosphoran werden in 400 ml Ether gelöst vorgelegt. Bei -38°C werden innerhalb von 3 h 340 ml einer 2.2-molaren *tert*-Butylmagnesiumchlorid-Ether-Lösung zugetropft. Nach 2 h Röhren bei RT erhitzt man 1 h zum Rückfluß, gibt anschließend 40 ml Pyridin zu und filtriert über ein Schlenkrohr. Man wäscht viermal mit je 100 ml Ether und zieht das Lösungsmittel über eine 30 cm Vigreuxkolonne ab. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird sodann im Ölumpenvakuum über eine Zincke-Apparatur fraktioniert destilliert. Kp. $118^\circ\text{C}/0.9$ Torr, Ausbeute 151.0 g (77%). $C_{14}H_{28}\text{ClP}$ (262.8) Ber.: P, 11.79; Cl, 13.49. Gef.: P, 11.59; Cl, 13.42. EI-MS: (70 eV, 60 μA , QT = 195°C , PT = 125°C): m/e 262 (6.9%) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 40% in Toluol: δ_P = 133.0 ppm; unverd., $D_2\text{O}$ extern: δ_P = 132.2 ppm. ^1H -NMR: 5% in $C_6D_5CD_3$: δ_H = 0.711–2.686 ppm.

tert.-Butyl-1-menthylthiophosphorylchlorid **6**. 10.0 g (0.038 mol) **5** werden mit 1.3 g (0.041 mol) Schwefel, gelöst in 20 ml CS_2 , sowie einer katalytischen Menge $AlCl_3$ versetzt. Unter starkem Röhren wird das Gemisch langsam erhitzt, wobei das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen wird. Bei ca. 150°C Badtemperatur setzt plötzlich die Reaktion ein. Man röhrt noch 1 h bei 150°C und läßt dann abkühlen. Das Reaktionsprodukt wird mit 40 ml Ligroin 30/50 aufgenommen und vom überschüssigen Schwefel abfiltriert. Nach Abziehen des Ligroins wird im Ölumpenvakuum über eine Zincke-Apparatur fraktioniert destilliert. In der Vorlage erstarrt das Destillat zu 5.3 g klaren Kristallen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt die Epimerenverteilung $S_{(P)}\text{-I}/R_{(P)}\text{-II} = 68/32$. Nach der Destillation finden wir I/II = 27/73. Fraktionierte Kristallisation aus Isopropanol liefert eine Kristallfraktion der Zusammensetzung I/II = 10/90, aus der reines $R_{(P)}\text{-1-Men}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ durch weiteres Umkristallisieren aus Isopropanol mit einer Ausbeute von 2.1 g gewonnen wird. Kp.(I/II): $161\text{--}162^\circ\text{C}/1.3$ Torr; Fp.(II):

61°C; Ausbeute 5.3 g (47%). $C_{14}H_{28}ClPS$ (294.9) Ber.: S, 10.87; Cl, 12.02. Gef.: S, 11.40; Cl, 11.80; S, 11.20; Cl, 11.60. EI-MS: (70 eV, 60 μ A, QT = 170°C, PT = 25°C): m/e 294 (16.3%). $^{31}P(^1H)$ -NMR: 20% in Toluol: δ_P (27%I) = 134.8 ppm; δ_P (63%II) = 130.7 ppm; 5% in Toluol: δ_P (10%I) = 134.9 ppm; δ_P (90%II) = 130.7 ppm; 5% in *n*-Pentan: δ_P (II) = 128.1 ppm. 1H -NMR: 10% in C_6D_6 : δ_H = 0.719–2.960 ppm.

ANERKENNUNG

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für Personal- und Sachmittel. Dem Fonds der Chemischen Industrie gebührt Dank für die Förderung unserer Untersuchungen durch Sachbeihilfen.

LITERATUR

1. Teil IV, R. Boese, G. Hägele, W. Kückelhaus, J. Seega und G. Tossing, Publikation in Vorbereitung.
2. (a) G. Tossing, Dissertation, Universität Düsseldorf (1983); (b) W. Kückelhaus, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1984).
3. Teil III, R. Boese, G. Hägele, W. Kückelhaus, J. Seega und G. Tossing, Publikation in Vorbereitung.
4. R. Harris, C. Cresswell, G. Hägele und Mitarbeiter, Publikation in Vorbereitung.
5. Q. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Universität Göttingen (1981).
6. M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
7. W. Thiel, Programm MNDOC (Modified Neglect of Diatomic Overlap with Electron Correlation), QCPE-Nr. 438.
8. M. J. S. Dewar, M. L. McKee und H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3607 (1978).
9. G. Bodenhausen, R. Freeman und D. L. Turner, *J. Chem. Phys.*, **65**, 839 (1976).