

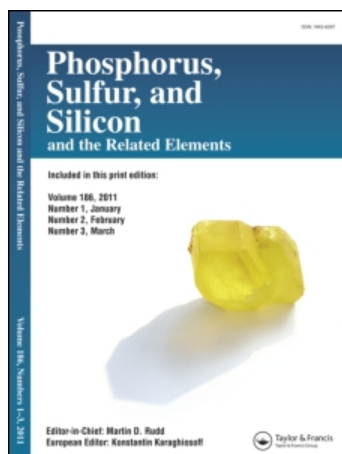
This article was downloaded by:

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 III:^{1,2} Bis-L-menthylthiophosphorylchlorid Kristall- und Molekülstruktur, NMR-Daten

Roland Boese^a; Gerhard Hägele^b; Wolfgang Kückelhaus^b; Jürgen Seega^b; Gudrun Tossing^b; Horst Schneiders^c

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen-GHS, ^b Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf, Düsseldorf ^c Bruker Analytische Meßtechnik GmbH,

To cite this Article Boese, Roland , Hägele, Gerhard , Kückelhaus, Wolfgang , Seega, Jürgen , Tossing, Gudrun and Schneiders, Horst(1986) 'MENTHYLSUBSTITUIERTE PHOSPHORVERBINDUNGEN III:^{1,2} Bis-L-menthylthiophosphorylchlorid Kristall- und Molekülstruktur, NMR-Daten', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 28: 3, 351 – 360

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608072827

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608072827>

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 III:^{1,2} Bis-L-menthylthiophosphorylchlorid Kristall- und Molekülstruktur, NMR-Daten

ROLAND BOESE*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen-GHS

GERHARD HÄGELE*, WOLFGANG KÜCKELHAUS, JÜRGEN
SEEGA und GUDRUN TOSSING

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

HORST SCHNEIDERS

Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten-Fo

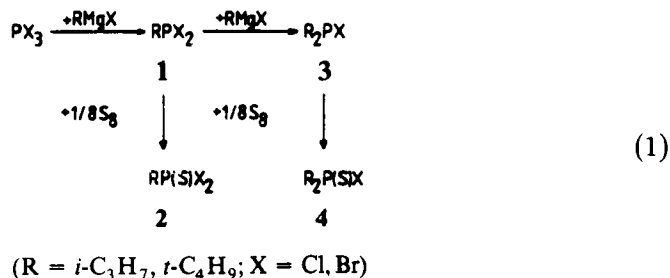
(Received March 24, 1985; in final form November 19, 1985)

Bis-L-menthylthiophosphorylchloride crystallizes trigonally in space group $P3_1$. Diastereotopic l-menthyl groups arrange in an all-*trans*-chain $C_5-C_4-C_3-P-C_3'-C_4'-C_5'$. 1H - and ^{13}C -NMR-studies in 1D- and 2D-techniques reveal the stereospecific data for pro-R- and pro-S-menthyl groups.

Bis-L-menthylthiophosphorylchlorid, $M_2P(S)Cl$, kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P3_1$. Diastereotopie l-Menthygruppen bilden mit dem pseudopropchiralen Phosphor eine All-Trans-Kette $C_5-C_4-C_3-P-C_3'-C_4'-C_5'$. 1H - und ^{13}C -NMR in 1D- und 2D-Techniken ermitteln die stereospezifischen Parameter für die pro-R- und pro-S-Menthygruppen.

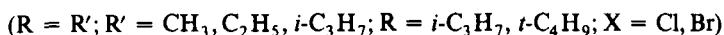
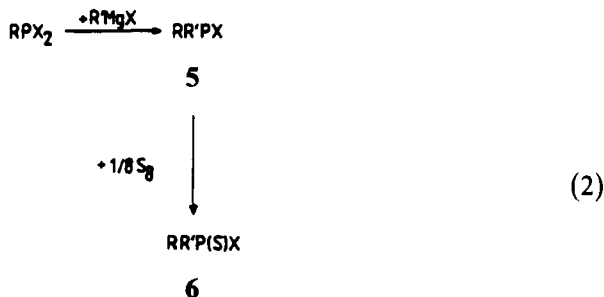
EINLEITUNG

Grignardreagentien sterisch sperriger Alkylhalogenide reagieren temperaturgesteuert selektiv mit Phosphortrihalogeniden zu den mono- und bisalkylierten Halogenphosphanderivaten. Sekundärreaktionen mit elementarem Schwefel machen hieraus die entsprechenden Thiophosphorylverbindungen zugänglich:

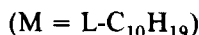
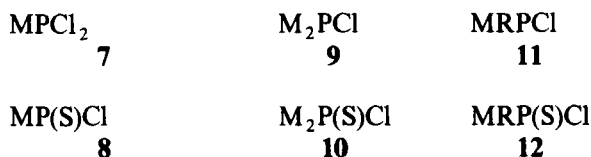


*Author to whom correspondence should be addressed.

Über chemische und NMR-spektroskopische Eigenschaften der prochiralen Systeme 1–4 wurde an anderer Stelle berichtet.^{3,4} Verbindungen mit chiralem Phosphorzentrum werden in Analogie zu (1) durch konsekutiv selektive Grignardreaktionen erhalten.⁴



Ersetzt man den achiralen Rest R in 1–6 (X = Cl) durch die chirale Sonde eines L-Menthylrests (M), so resultieren stereochemisch und kernresonanzspektroskopisch interessante Modellsysteme:^{1,2,5}



Die Verbindungen zeichnen sich durch prochirale (7, 8), pseudoprochirale (9, 10) und chirale (11, 12) Phosphoratome aus. Wir fanden, daß die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Menthylreste sowie die ³¹P-NMR-Parameter der Verbindungen in charakteristischer Weise durch Substituenten am Phosphoratom und die Molekülkonformation bestimmt werden.² Unter Bezug auf die von uns kristallographisch charakterisierte R_(p)-Form des M(*t*-C₄H₉)P(S)Cl⁶ kann in Serien des Typs MRP(S)Cl die absolute Konfiguration des Phosphorzentrums aus NMR-Parametern abgeleitet werden. Für die bis-L-menthylsubstituierten Verbindungen M₂PCl und M₂P(S)Cl erwartet man aufgrund der Diastereotopie 2 nichtäquivalente Menthylgruppen mit individuellen ¹H- und ¹³C-Resonanzen und Kopplungskonstanten des Typs ⁿJ_{HH}, ⁿJ_{CH}, ⁿJ_{PH}, ⁿJ_{PC}. Während ein rascher Halogenaustausch in der Lösungsphase für eine effektive Äquivalenz der Menthylreste bei M₂PCl sorgt, beobachtet man für M₂P(S)Cl wie bei M₂P(CH₃)⁷ die erwartete diastereotopie. Eine gruppenspezifische Korrelation der Resonanzsignale ist nicht trivial. Zum besseren Verständnis der stereochemischen und kernresonanzspektroskopischen Befunde bestimmen wir im folgenden Kristall- und Molekülstruktur des Bis-L-menthylthiophosphorylchlorids 10.

KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

EXPERIMENTELLE ARBEITEN

Das farblose $M_2P(S)Cl$ **10** wird nach^{1,2} dargestellt und aus Ligroin vom Sdp 30–50°C umkristallisiert bis ein Schmp. von 138–140°C resultiert. Ein Kristall von **10** mit den Abmessungen $0.28 \times 0.11 \times 0.05$ mm wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die Verfeinerung von 19 zentrierten und indizierten Reflexen ($16^\circ < 2\theta < 24^\circ$) ergab die Zelldimensionen von $a = b = 8.518(1)$ Å, $c = 26.638(4)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 1673.5(6)$ Å³. $M_2P(S)Cl$ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P3_1$. Die zu $P3_1$ enantiomorphe Raumgruppe $P3_2$ konnte ausgeschlossen werden, da das Molekül L-Menthylreste enthält. $Z = 3$, $D_x = 1.12$ g/cm³, $F_{000} = 618$, μ (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator) = 3.3 cm⁻¹. Die Datensammlung nach der 2θ : ω -96step-scan-Methode mit variabler scan-Geschwindigkeit von 1.5–30°/min (Minimum bei $I < 150$ counts/sec, Maximum bei $I > 2500$ counts/sec) und einem Verhältnis der Meßzeit Peak zu Untergrund wie 1:0.2 erbrachte einen Datensatz, ausgewertet mit Profilfitting nach einem erlernten Profil,^{8,9} von 2282 unabhängigen Intensitäten ($3^\circ < 2\theta < 50^\circ$), von denen 2172 als beobachtet behandelt wurden ($F_0 > 3\sigma(F)$). Die Strukturlösung nach direkten Methoden, die Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode und die Darstellungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programmsystem¹⁰ auf einem NOVA 3/12-Rechner von 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, wobei die primären, sekundären und tertiären Wasserstoffatome jeweils gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren erhielten. $R = 0.037$, $R_w = 0.040$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00033F^2$. Die maximale Restelektronendichte betrug $0.33e/\text{Å}^3$.

Kristall- und Molekülstruktur. Die Kristallstruktur von $M_2P(S)Cl$ ist in Abbildung 1 dargestellt, Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur von **10**.

Atomkoordinaten und die anisotropen Temperaturfaktoren der Schweratome, die Ortskoordinaten der Wasserstoffatome sowie die wichtigsten Bindungslängen und Bindungs- und Torsionswinkel sind in Cambridge, Crystallographic Data Centre, UK hinterlegt und können bei den Autoren erfragt werden.

Eine Unterscheidung zwischen Cl und S ist aufgrund der Beugungsdaten nicht möglich. Das Vertauschen der Streufaktoren von Cl und S ergab ebenfalls keine signifikanten Unterschiede in den verfeinerten R-Werten. In Übereinstimmung mit den gefundenen Schwingungsellipsoiden, deren größte Hauptachsen orthogonal zu den Bindungsachsen stehen, schießen wir auf das Vorliegen einer statistischen Fehlordnung und führen die Mischatome $(Cl, S)_1$ und $(Cl, S)_2$ ein. Siehe dazu Abbildung 2, in der die Molekülgeometrie des $L_2P(S)Cl$ dargestellt und die im folgenden verwendete Numerierung der Atome festgelegt wird.

Anhand stereospezifischer MNR-Parameter haben wir festgestellt, daß $M_2P(S)Cl$ in gelöster Phase über diastereotopie Menthylreste verfügt, von denen das links im bild befindliche pro-S-Menthylsystem als "Ring 1" und die rechte pro-R-Menthylgruppe als "Ring 2" bezeichnet wird.

Auffallendes Merkmal der $M_2P(S)Cl$ -Struktur ist eine all-trans-Kette der Atome $C_5-C_4-C_3-P-C_3'-C_4'-C_5'$, die wir auch im Falle des $M(t-C_4H_9)P(S)Cl$ fanden.⁶ Die beiden Menthylringe unterscheiden sich durch ihre Anordnung relativ zum $(Cl, S)_1P(Cl, S)_2$ -Zentrum:

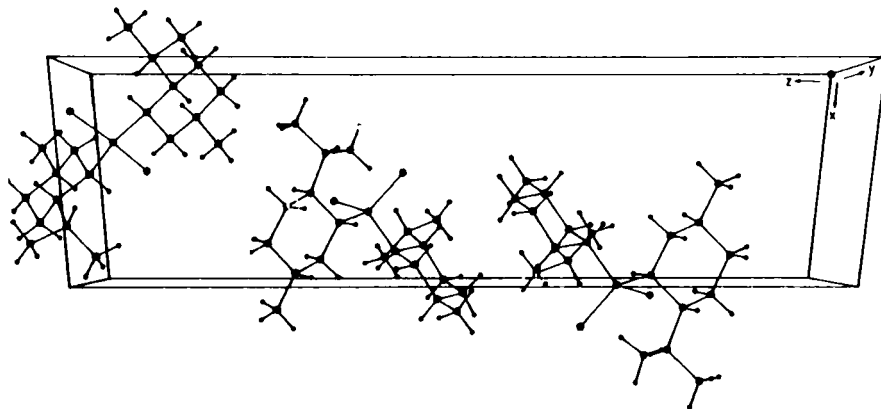


ABBILDUNG 1 Kristallstruktur des Bis-L-Menthylthiophosphorylchlorids.

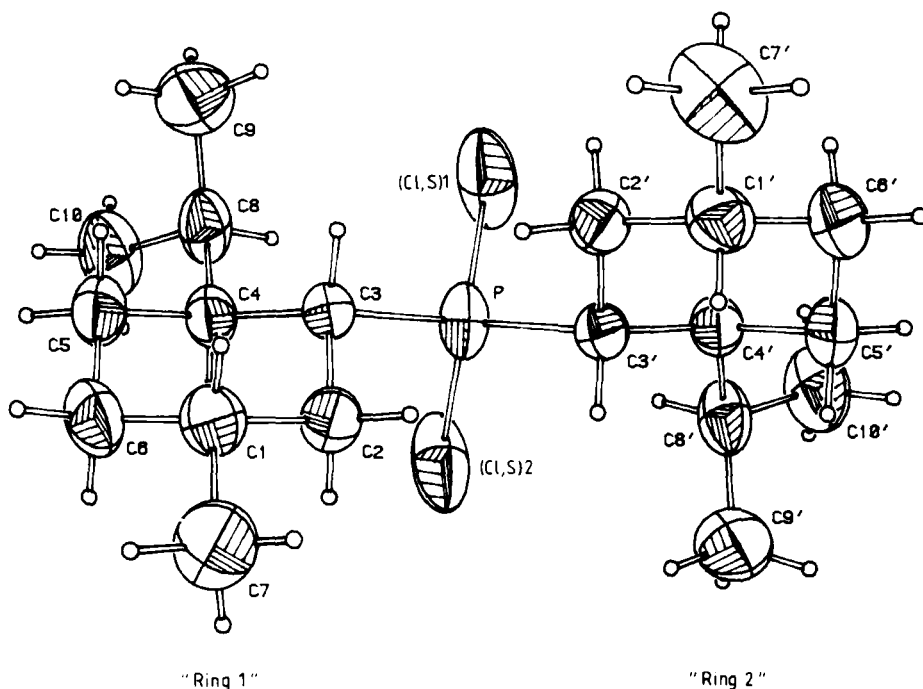


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur des Bis-L-Menthylthiophosphorylchlorids; Die thermischen Schwingungsellipsoide sind mit 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen dargestellt.

C_2 in Ring 1 steht trans zu $(Cl, S)_1$ (164.8°), gauche zu $(Cl, S)_2$ (-70.0°) und $C_{3'}$ (49.8°) aus Ring 2. $C_{2'}$ in Ring 2 steht trans zu $(Cl, S)_2$ (164.8°), gauche zu $(Cl, S)_1$ (-69.8°) und C_3 (49.9°) aus Ring 1. Jeder Menthylring zeichnet sich durch diastereotopie Methylgruppen, C_9 und C_{10} bzw. $C_{9'}$ und $C_{10'}$ aus. C_9 steht gauche zu C_3 und C_5 während C_{10} trans zu C_3 und gauche zu C_5 orientiert ist. Analoges gilt für die mit (') indizierten $C_{9'}$ und $C_{10'}$ in Ring 2, doch ist der Abstand $C_{8'}-C_{10'}$ in Ring 2 um $0.035\text{\AA}$ kleiner als C_8-C_{10} in Ring 1.

Die Diastereotopie beider Menthylreste dokumentiert sich zudem in einer Reihe spezifischer Unterschiede: So betragen die Valenzwinkel $(Cl, S)_1-P-C_3$ 112.3° und $(Cl, S)_2-P-C_3$ 104.4° während für $(Cl, S)_1-P-C_{3'}$ 104.1° und $(Cl, S)_2-P-C_{3'}$ 112.3° gefunden werden. Ebenfalls auffällig erscheinen die Diederwinkel $(Cl, S)_1-P-C_3-H_3$ (47.0°), $(Cl, S)_2-P-C_{3'}-H_{3'}$ (172.0°), $(Cl, S)_2-P-C_3-H_3$ (172.7°) und $(Cl, S)_1-P-C_{3'}-H_{3'}$ (46.6°). Bis-L-menthylthiophosphorylchlorid **10** wird ferner durch die relativ dicht gepackte Kristallstruktur charakterisiert, wodurch im Molekül bemerkenswert kleine Inter-ringdistanzen für $H_{2eq}-H_{2eq'}$ ($2.193\text{\AA}$) und $H_{2eq}-H_{3ax'}$ ($2.231\text{\AA}$) resultieren.

Wir nahmen an, daß die interessante Molekülgeometrie des $M_2P(S)Cl$ auch Anlaß zu stereochemisch relevanten NMR-Parametern geben könnte und unterzogen das Modellsystem einer ausführlichen 1H - und ^{13}C -NMR-Studie.

KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

EXPERIMENTELLE ARBEITEN

$M_2P(S)Cl$ wurde zu 10% in C_6D_6 gelöst, mit TMS als Referenz versetzt, im Vakuum durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen entgast und in 5 mm sowie 10 mm NMR-Röhrchen abgeschmolzen. 400 MHz 1H - und 100.577 MHz ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem Hochfeldspektrometer WP400 der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH Rheinstetten aufgenommen. 2D-NMR-Spektren wurden mit gleichem Gerät vermessen. Experimentelle Details zu ^{13}C - 1H - 11 und 1H - 1H -Shiftkorrelationen¹² sowie

den J-aufgelösten ^1H -NMR-Spektren¹³ und DEPT-Spektren¹⁴ können bei den Autoren erfragt werden. Bei Vorarbeiten wurden 360 MHz ^1H - ^1H -Doppelresonanzspektren mit dem WP360 der Bayer-AG, Leverkusen durch Herrn Dr. Wendisch bestimmt. Phosphorresonanzspektroskopische Untersuchungen erfolgten mit dem Bruker HX90R der Universität Düsseldorf.

^1H -NMR-spektroskopische Ergebnisse. Zur Bezeichnung der ^1H - und ^{13}C -Spins wird die in Abbildung 2 eingeführte Nomenklatur verwendet. Das Phosphoratom der Modellverbindung ist pseudoprochiral. Bildlich gesprochen "sieht" der Menthylrest in Ring 1 eine MP(S)Cl -Struktur mit S_{P} -, Ring 2 dahingegen mit R_{P} -Konfiguration. Dies führt zu einer Differenzierung ringspezifischer Datensätze für je 13 ^1H - und 10 ^{13}C -Positionen. In Abbildung 3 erkennt man den charakteristischen Habitus eines 400 MHz ^1H -NMR-Spektrums von Bis-L-menthylthiophosphorylchlorid. Durch Vergleich mit Mono-menthylthiophosphorylchloriden des Typs MRP(S)Cl ($\text{R} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$ und C_6H_5)^{2,6} können lediglich Erwartungsbereiche der auffälligen Resonanzen von $\text{H}_8, \text{H}_{8'}, \text{H}_{2\text{eq}}, \text{H}_{2\text{eq}'}$, sowie der Methylgruppen $\text{C}_7, \text{C}_{7'}, \text{C}_9, \text{C}_{9'}, \text{C}_{10}$ und $\text{C}_{10'}$ erkannt werden. Eine ringinterne und darüber hinaus stereochemisch ringspezifische Zuordnung ist noch nicht möglich.

Durch ^1H - ^1H -Doppelresonanz konnte zunächst eine Verknüpfung der Methyl- und Methinresonanzen getroffen werden. Wie weiter unten bewiesen wird, gehören die Resonanzen bei 1.003 ppm, 0.941 ppm und 3.511 ppm zum Menthylrest 1. Ring 2 wird durch die entsprechenden Daten 0.853 ppm, 0.964 ppm und 2.875 ppm charakterisiert.

Eleganter können die ringinternen Beziehungen durch 2DNMR-Techniken bestimmt werden. ^1H - ^1H -Shiftkorrelationen¹² über COSY-Experimente¹⁵ mit 90° und, wie in Abbildung 4 dargestellt, 45° Mischungspulsen, verknüpfen nahezu vollständig die individuellen Protonenresonanzen der diastereotopen Menthylringsysteme. Lediglich die stark überlappenden Signale der Methylgruppen $\text{CH}_3\text{-7}$ und $\text{CH}_3\text{-7'}$ sowie der Methinprotonen H_1 und H_1' entziehen sich einer Korrelation mit den restlichen Protonenresonanzen. Man kann jedoch eindeutig feststellen, daß die beiden Signale bei 1.132 ppm und 0.781 ppm bzw. 1.101 ppm und 0.798 ppm durch zwei voneinander unabhängige $\text{CH}_3\text{—CH}$ -Fragmente verursacht werden.

Nur wenige H—H— und P—H -Kopplungskonstanten können dem komplexen ^1H -NMR-Spektrum der Abbildung 3 direkt entnommen werden. Die Projektion eines J-aufgelösten ^1H -2DNMR-Spektrums¹³ liefert jedoch bequem die gesuchten $^nJ_{\text{PH}}$ -Daten.

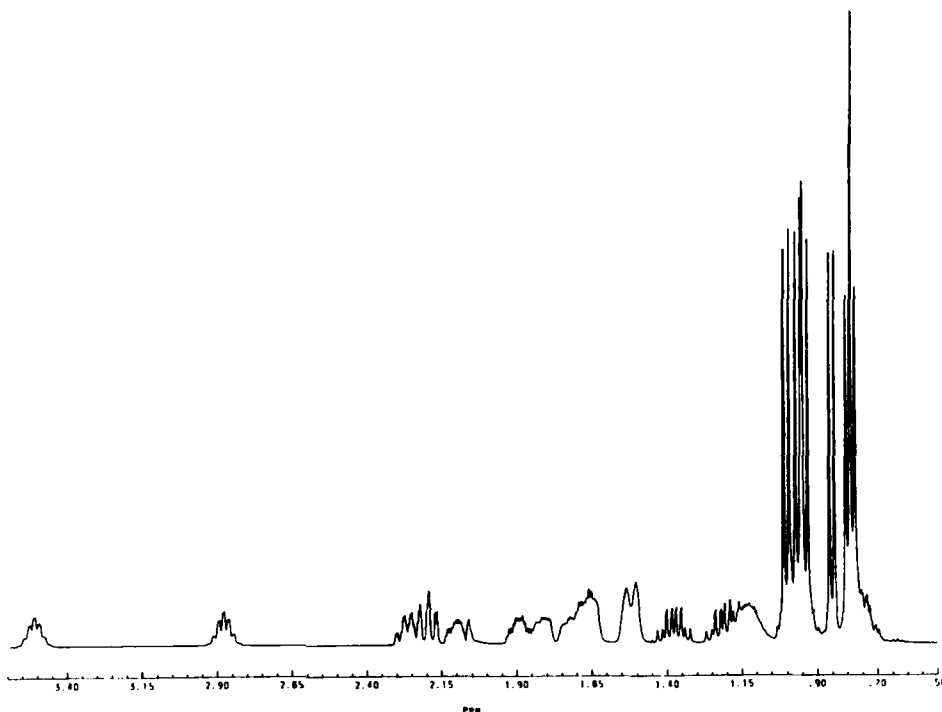


ABBILDUNG 3 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum von $\text{M}_2\text{P(S)Cl}$; 10% in C_6D_6 vs. TMS.

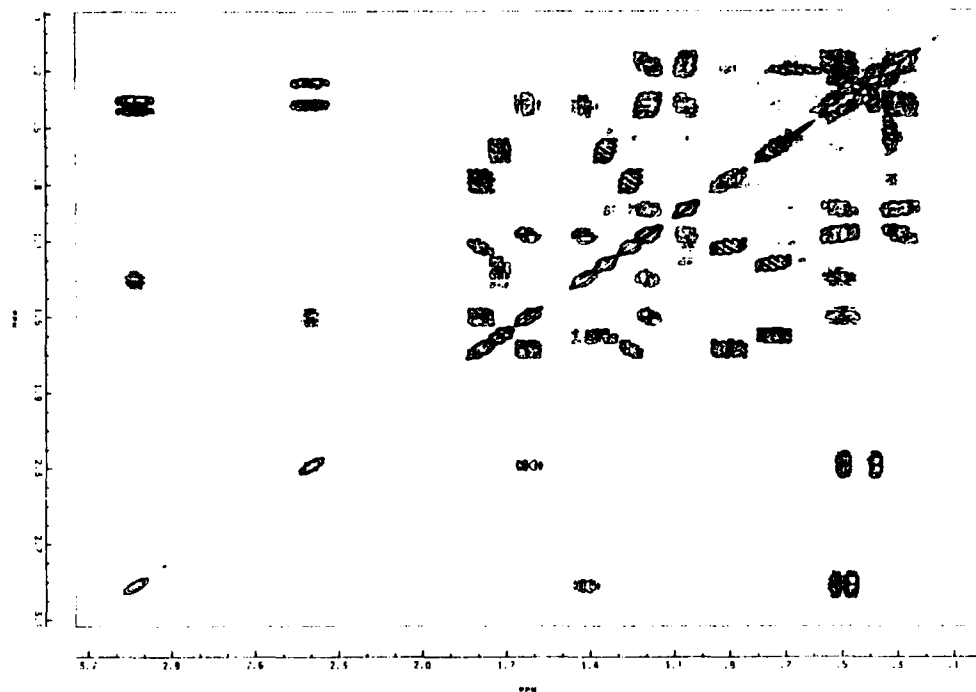


ABBILDUNG 4 ^1H - ^1H -Shiftkorrelation von $\text{M}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$; 45° Mischungsimpuls; 10% in C_6D_6 vs. TMS.

Mit Tabellen I und II werden die ^1H -NMR Parameter des Bis-L-menthylthiophosphorylchlorids vorgestellt.

^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen. Abbildung 5 stellt das protonenentkoppelte 100.577 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum der Modellverbindung dar. Durch DEPT-Spektroskopie¹⁴ wird in Abbildung 6 eine Klassifizierung der CH_3 -, CH_2 - und CH -Resonanzen getroffen. Durch Vergleich mit Monomenthylverbindungen des Typs $\text{MRP}(\text{S})\text{Cl}$ ^{2,6} können überdies Erwartungsbereiche für die 2×10 verschiedenen

TABELLE I

Chemische Verschiebung δ_{H} (vs. TMS) in ppm 400 MHz ^1H -NMR-Daten; 10% $\text{M}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ in C_6D_6
 $\Delta\delta_{\text{H}} = \delta_{\text{H}_i} - \delta_{\text{H}_i'}$

H_i	Ring 1 $\delta_{\text{H}_i'}$	Ring 2 $\delta_{\text{H}_i'}$	$\Delta\delta_{\text{H}}$
$\text{H}_{1\text{ax}}$	1.132	1.101	0.031
$\text{H}_{2\text{ax}}$	1.378	1.215	0.163
$\text{H}_{2\text{eq}}$	1.718	1.800	-0.082
H_3	2.191	2.264	-0.073
H_4	1.891	2.094	-0.203
$\text{H}_{5\text{ax}}$	0.987	0.975	0.012
$\text{H}_{5\text{eq}}$	1.691	1.656	0.035
$\text{H}_{6\text{ax}}$	0.736	0.755	-0.019
$\text{H}_{6\text{eq}}$	1.537	1.507	0.030
$\text{CH}_3\text{-7}$	0.781	0.798	-0.017
H_8	3.511	2.875	0.636
$\text{CH}_3\text{-9}$	1.003	0.853	0.150
$\text{CH}_3\text{-10}$	0.941	0.964	-0.023

TABELLE II

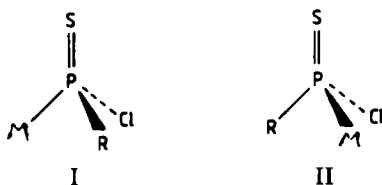
Kopplungskonstanten $^nJ_{PH}$ und $^nJ_{HH}$ in Hz 400 MHz 1H -NMR-Daten;
10% $M_2P(S)Cl$ in C_6D_6

	Ring 1	Ring 2
$^2J_{PH_3}$	0.0	7.4
$^3J_{PH_{2ax}}$	7.4	7.4
$^3J_{PH_{2eq}}$	7.4	6.2
$^3J_{PH_4}$	7.0	5.8
$^4J_{PH_1}$	2.5	2.1
$^4J_{PH_{seq}}$	3.3	3.3
$^5J_{PH_{6eq}}$	2.9	2.9
$^3J_{H_1H_7}$	6.2	6.2
$^3J_{H_1H_9}$	6.6	6.9
$^3J_{H_8H_{10}}$	7.0	6.9

Kohlenstofftypen gefunden werden. Doch gibt es 2^{10} verschiedene Permutationen für eine ringspezifische Korrelation mit den beiden diastereotopen Menthylresten.

Durch ^{13}C - 1H -Shiftkorrelationsspektren¹¹ werden die zu charakterisierenden ^{13}C -Positionen mit den zuvor identifizierten Protonen verknüpft. Wie Tabellen III und IV zeigen, werden die C_2 - bis C_5 - und C_8 - bis C_{10} -Typen eindeutig ermittelt, doch kann, wie im vorangegangenen Kapitel der 1H -NMR-Spektroskopie gezeigt, keine eindeutige Zuweisung des $CH_3(7)-CH(1)$ -Systems getroffen werden.

Diskussion der Befunde. Unsere Untersuchungen an den Menthylthiophosphorylchloriden $MRP(S)Cl$ ($R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, t-C_4H_9, C_6H_5$) haben gezeigt, daß signifikante ^{13}C -NMR-Parameter des Menthylskeletts stereospezifisch auf einen Wechsel der absoluten Konfiguration des zentralen Phosphoratoms reagieren. für die P-epimeren Formen I und II lassen sich folgende Regeln ableiten:



R	I	II
CH_3	$R_{(P)}$	$S_{(P)}$
C_2H_5	$R_{(P)}$	$S_{(P)}$
$i-C_3H_7$	$R_{(P)}$	$S_{(P)}$
$t-C_4H_9$	$S_{(P)}$	$R_{(P)}$
C_6H_5	$S_{(P)}$	$R_{(P)}$
Form I		Form II
$\delta C_4(I)$	>	$\delta C_4(II)$
$\delta C_8(I)$	>	$\delta C_8(II)$
$^2J_{PC_2(I)}$	>	$^2J_{PC_2(II)}$
$^3J_{PC_8(I)}$	<	$^3J_{PC_8(II)}$

Nach Inspektion der Daten von $M_2P(S)Cl$ und unter Regress auf die oben gezeigten Zusammenhänge kann Ring 1 mit der Menthylgruppe in $MRP(S)Cl$ -I-Formen identifiziert und als pro-S-Menthylrest charakterisiert werden.

Die Daten der chemischen Verschiebungen δC_i ($i = 2$ bis $5, 8, 9$) sind größer für die pro-S- als für die pro-R-Gruppe in Ring 1 bzw. 2. für C_6 und C_{10} gilt die umgekehrte Aussage. für C_1 und C_7 wird hier

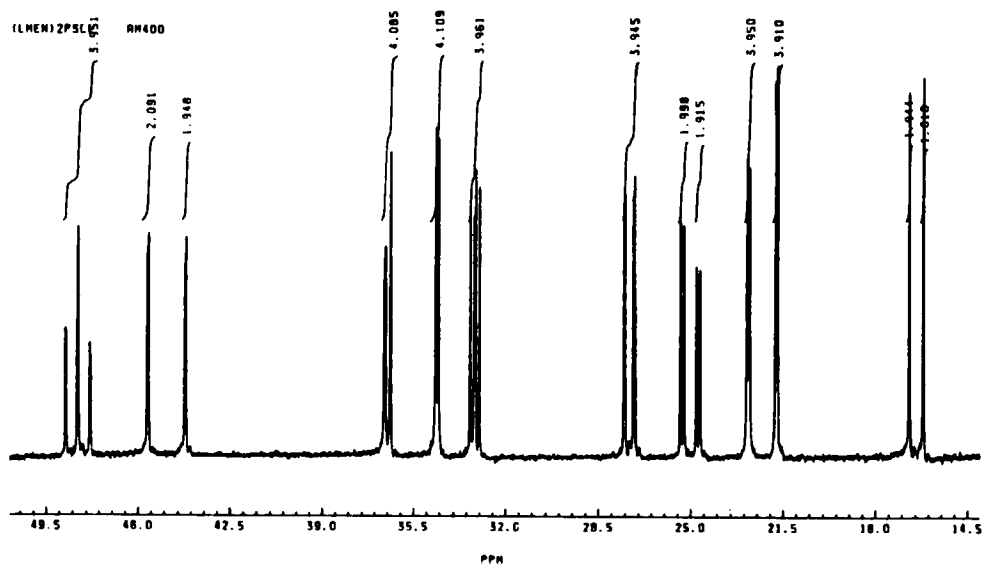


ABBILDUNG 5 $^{13}\text{C}\text{--}(\text{}^1\text{H})\text{--NMR}$ -Spektrum von $\text{M}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$; 10% in C_6D_6 vs. TMS.

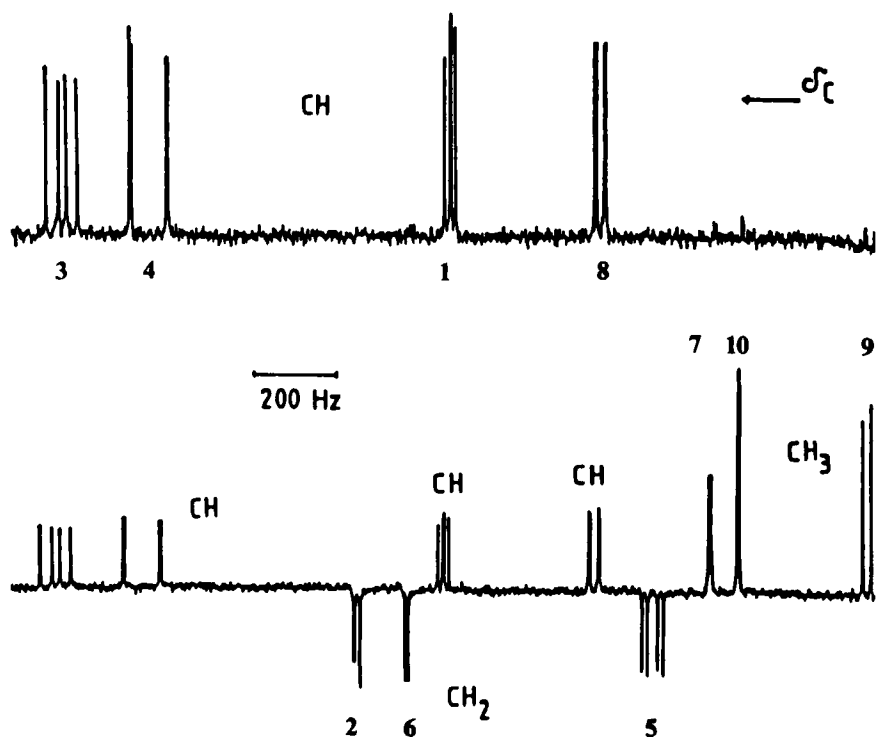


ABBILDUNG 6 62.86 MHz $^{13}\text{C}\text{--DEPT}$ -Spektrum von $\text{M}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$; 10% in C_6D_6 vs. TMS.

TABELLE III

Chemische Verschiebung δ_C (vs. TMS) in ppm 100.58 MHz ^{13}C -NMR-Daten; 10% $\text{M}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ in C_6D_6
 $\Delta_{\delta_C} = \delta_{C_i} - \delta_{C_{i'}}$

C_i	Ring 1 δ_{C_i}	Ring 2 $\delta_{C_{i'}}$	Δ_{δ_C}
C_1	33.29	33.09	0.20
C_2	36.62	36.40	0.22
C_3	48.54	48.08	0.46
C_4	45.64	44.22	1.42
C_5	25.34	24.73	0.61
C_6	34.56	34.66	-0.10
C_7	22.80	22.89	-0.09
C_8	27.52	27.16	0.36
C_9	16.71	16.19	0.52
C_{10}	21.73	21.80	-0.07

TABELLE IV

Kopplungskonstanten $^nJ_{\text{PC}}$ in Hz 100.58 MHz ^{13}C -NMR-Daten;
 10% $\text{M}_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ in C_6D_6

	Ring 1	Ring 2
$^1J_{\text{PC}_3}$	48.3	43.4
$^2J_{\text{PC}_2}$	4.5	0.0
$^2J_{\text{PC}_4}$	4.7	4.2
$^3J_{\text{PC}_1}$	15.3	14.6
$^3J_{\text{PC}_5}$	13.6	14.1
$^3J_{\text{PC}_8}$	3.9	4.2
$^4J_{\text{PC}_6}$	1.6	1.9
$^4J_{\text{PC}_7}$	0.0	0.0
$^4J_{\text{PC}_9}$	0.0	0.0
$^4J_{\text{PC}_{10}}$	0.0	0.0

noch keine eindeutige Aussage getroffen. Die stärksten Diastereotopieeffekte beobachtet man hierbei für die in einer All-trans-Konformation befindlichen C-Atome $\text{C}_5-\text{C}_4-\text{C}_3-\text{P}-\text{C}_3'-\text{C}_4'-\text{C}_5'$. Die beiden Methylreste einer jeden Isopropylgruppe in Ring 1 und Ring 2 bilden jeweils ein diastereotopes Paar. Die pro-S- CH_3 -9- und pro-S- CH_3 -9'-Gruppen liegen näher zum Phosphorzentrum als die pro-R- CH_3 -10- und pro-R- CH_3 -10'-Reste und zeichnen sich überdies durch geringere chemische Verschiebungen δ_C aus. Die CH_3 -9/ CH_3 -10-bzw. CH_3 -9'/ CH_3 -10'-Paare aus Ring 1 und Ring 2 reagieren umgekehrt auf die Konfiguration am $\text{MP}(\text{S})\text{Cl}$ -Zentrum: δ_C : CH_3 -9, 16.71 ppm, CH_3 -10, 21.73 ppm, CH_3 -9', 16.19 ppm, CH_3 -10', 21.80 ppm.

Die Phosphor-Kohlenstoffkopplungskonstanten $^nJ_{\text{PC}}$ ($n = 1, 2$) sind vom Betrag her größer in Ring 1 als in Ring 2. Steht das Fragment $(\text{Cl}, \text{S})_1-\text{P}-\text{C}_3-\text{C}_2$ nahezu in trans-Position (Ring 1 164.3°), so wird eine geminale Kopplung von $^2J_{\text{PC}_2} = 4.5$ Hz registriert. für die gauchoid Beziehung (Ring 2 = 69.8°) verschwindet die Kopplung zu $^2J_{\text{PC}_2} = 0$ Hz.

Die vicinalen Kopplungen erfüllen die Beziehung zwischen $^3J_{\text{PC}_i}$ und dem Diederwinkel $\psi(\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_i)$: $^3J_{\text{PC}} = A \cos^2(\psi) + B \cos(\psi)$ Wir erhalten für

	C_1 und C_8		C_5 und C_8	
	A	B	A	B
Ring 1	13.60	-3.91	12.95	-3.54
Ring 2	14.59	-4.00	13.82	-3.57

Für Dimethyl-2-norbornylphosphansulfid leiten Quin *et al.* die Beziehung $^3J_{PC} = 12.6 \cos^2(\psi) - 1.2 \cos(\psi) + 0.8ab$.¹⁶

Die relative Konfiguration des MP(S)Cl-Zentrums beeinflußt die chemische Verschiebung δ_H . Für H_{2ax} , H_{5ax} , H_{6ax} , H_8 und CH_3 -9 gilt δ_{H_i} (Ring 1) $>$ δ_{H_i} (Ring 2). Die Umkehrung trifft zu für H_{2eq} , H_3 , H_4 , H_{5eq} , H_{6eq} und CH_3 -10.

Besonders betroffen von Diastereotopieeffekten sind die als stereospezifische Indikatoren dienenden Positionen:

	pro-S	pro-R
δ_{H_i}	Ring 1	Ring 2
H_{2ax}	1.378	1.275
H_{4ax}	1.891	2.094
H_8	3.510	2.875
CH_3 -9	1.003	0.853

Man kann zeigen, daß die kleineren δ_H -Werte mit größeren Abständen zwischen den betroffenen Protonenpositionen und dem Chloratom verbunden sind.

Wie auch schon für δ_C gezeigt, reagiert δ_H der Methylgruppen 9/9' bzw. 10/10' unterschiedlich stark und im umgekehrten Sinne auf die diastereotopen Positionen.

Auch einige Phosphorwasserstoffkopplungskonstanten lassen sich als Stereoindikatoren ansehen. So beträgt $^2J_{PH}$, (Ring 1) 0 Hz während $^2J_{PH}$, (Ring 2) 7.4 Hz aufweist.

In Lösung nimmt somit das Chlor die Position des (Cl, S)₁ und der Schwefel die des Mischatoms (Cl, S)₂ der Festkörperstruktur ein. Folglich unterscheiden sich die betroffenen Protonenpositionen durch Diederwinkel wie folgt: Cl—P—C₃—H₃ 47.0° bzw. Cl—P—C₃, 172.0° und S—P—C₃—H₃ 172.7° bzw. S—P—C₃—H₃, 46.6°. Steht der elektroneγαivere Substituent Cl trans zu H, so wird eine kleinere Kipplungskonstante $^2J_{PH}$ registriert. Dieser Befund trifft auch zu bei M(t-C₄H₉)P(S)Cl.^{2,6}

ANERKENNUNG

Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung NRW für Personal- und Sachmittel. Dank gebührt auch dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. In einer Vorphase unserer Untersuchungen war uns Herr Dr. D. Wendisch, Bayer AG Leverkusen, durch ¹H-¹H-DR-Spektren behilflich, wofür hier ausdrücklich eine Anerkennung ausgesprochen sein soll. Außerdem danken wir dem Gutachter für konstruktive Anregungen.

LITERATUR

1. Teil II: G. Hägele, W. Kückelhaus, J. Seega, G. Tossing, H. Kesler und R. Schuck, Publikation in Vorbereitung.
2. G. Tossing, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1983.
3. W. Kuchen und G. Hägele, *Chem. Ber.*, **103**, 2114 (1970); **103**, 2274 (1970); **103**, 2885 (1970).
4. W. Peters und G. Hägele, *Z. f. Naturforsch.*, **38b**, 96 (1983).
5. M. Feigel, G. Hägele, A. Hinke und G. Tossing, *Z. f. Naturforsch.*, **37b**, 1661 (1982).
6. R. Boese, G. Hägele, W. Kückelhaus, J. Seega und G. Tossing, Publikation in Vorbereitung.
7. R. Benn, *Org. Magn. Res.*, **21**, 60 (1983).
8. W. Clegg, *Acta Cryst.*, **A27**, 22 (1981).
9. R. Diamond, *Acta Cryst.*, **A25**, 43 (1969).
10. Q. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten. Universität Göttingen, 1981.
11. G. Bodenhausen und R. Freeman, *J. Magn. Reson.*, **28**, 471 (1977).
12. W. P. Aue, J. Karhan und R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4226 (1976).
13. G. Bodenhausen, R. Freeman und D. L. Turner, *J. Chem. Phys.*, **65**, 839 (1976).
14. D. M. Doddrell, D. T. Pegg und M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.*, **48**, 323 (1982).
15. L. Müller, A. Kumar und R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, **63**, 5490 (1975).
16. L. D. Quin, M. J. Gallagher, G. T. Cunkle und D. B. Chesnut, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3136 (1980).