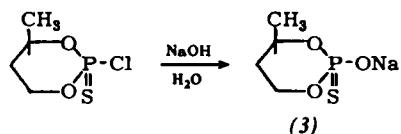


Hydrolyse des Chlorids in 92-proz. Ausbeute hergestellt. Die Isomeren wurden durch Kristallisation getrennt.



cis- und *trans*-(3) unterscheiden sich ebenfalls in den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren.

$\delta = 1.27 \text{ ppm} (\text{CH}_3, \text{q})$ $\delta = 1.28 \text{ ppm} (\text{CH}_3, \text{q})$
 (gemessen in D₂O mit DSS als internem Standard)
 $J_{\text{H}-\text{CH}_3} = 6.2 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}-\text{CH}_3} = 6.2 \text{ Hz}$
 $J_{\text{P}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3} = 2 \text{ Hz}$ $J_{\text{P}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3} = 1.7 \text{ Hz}$
 $\delta_{\text{31P}} = -112.9 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{31P}} = -120 \text{ ppm}$
 (gemessen in H₂O mit 80-proz. H₃PO₄ als externem Standard)
 (zwei Signale, um 60 Hz getrennt) (zwei Signale, um 48 Hz getrennt)
 (Zuordnung zur *cis*- und *trans*-Form s. [7].)

Alle Verbindungen zeigen gute Elementaranalysen. Die ³¹P-NMR-Messungen wurden an einem Perkin-Elmer-R 10-Spektrometer in Verbindung mit einem Northern Scientific NS 544 Digital Memory Oscilloscope durchgeführt.

Eingegangen am 2. April 1969 [Z 992a]

[*] Doz. Dr. M. Mikolajczyk
 Institut für Organische Chemie
 der Polnischen Akademie der Wissenschaften
 Łódź 40, Źwirki 36 (Polen)
 Dr. H. M. Schiebel
 Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik
 33 Braunschweig-Stöckheim, Mascheroder Weg 1

[**] M. M. dankt dem Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin in Göttingen für ein einjähriges Stipendium.

[1] R. F. Hudson u. M. Green, Angew. Chem. 75, 47 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 11 (1963); H. E. McEven, Topics in Phosphorus Chemistry 2, 1 (1965); J. Michalski, Bull. Soc. chim. France 4, 1109 (1967).

[2] J. Michalski, M. Mikolajczyk u. J. Omelanczuk, Tetrahedron Letters 1965, 1779; J. Michalski, M. Mikolajczyk, B. Młotkowska u. J. Omelanczuk, Tetrahedron 25, 1743 (1969).

[3] F. Eckstein u. H. Gindl, Chem. Ber. 101, 1670 (1968); F. Eckstein, FEBS-Letters 2, 85 (1969).

[4] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart 1964, Bd. XII/2, S. 610. Das Chlorid (1c), Fp = 62–65 °C, wurde aus 2-Mercapto-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan-2-thion und Phosphorpentachlorid erhalten.

[5] Wir bezeichnen die Thiophosphorsäure mit zueinander *cis*-stehender Methylgruppe und Schwefelatom als *cis*-Säure.

[6] R. S. Edmundson u. A. J. Lambie, J. chem. Soc. (London) B 1967, 577.

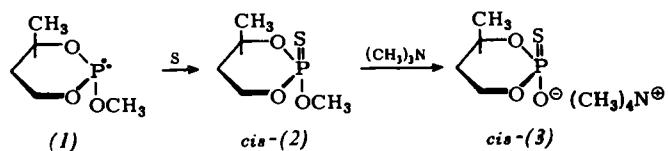
[7] M. Mikolajczyk, Angew. Chem. 81, 495 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 7 (1969).

Stereospezifische Synthese des *cis*-2-Hydroxy-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-thions [**]

Von M. Mikolajczyk [*]

Das Natriumsalz des [1] 2-Hydroxy-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-thions (Natrium-1-methyltrimethylenethionophosphat) [1] kann in zwei geometrischen Formen existieren, die sich in den ¹H- und den ³¹P-NMR-Spektren unterscheiden. Um die NMR-Daten der Isomeren zuzuordnen und die verlustreiche fraktionierende Kristallisation des Gemisches von *cis*- und *trans*-Verbindung zu vermeiden, synthetisierten wir das Tetramethylammoniumsalz der *cis*-Thiophosphorsäure (3) [1a].

Als Ausgangsverbindung diente die stabilere Form [1a] des 2-Methoxy-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-thions (1) [2, 3a] ($\delta_{\text{31P}} = -301.4 \text{ ppm}$), die bis 10 % mit dem anderen Isomeren ($\delta_{\text{31P}} = -292.8 \text{ ppm}$, gemessen in Äther mit 80-proz. H₃PO₄ als externem Standard), verunreinigt war. (1) lagert in stark exothermer Reaktion Schwefel an und geht in 2-Methoxy-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-thion (2) über (Kp = 78–80 °C/0.3 Torr; n_D²⁰ = 1.4922; Ausb. 80%). Nach der Addition ist das Verhältnis beider isomerer Thiophosphate (2) unverändert. Der letzte Schritt der Synthese ist die Umsetzung von (2) mit Trimethylamin in Benzol bei Raumtemperatur, die ausschließlich zum Tetramethylammonium-Salz der Thiophosphorsäure (3) führt (Fp = 205 bis 208 °C, Ausb. 75 %, NMR-Spektren: $\delta = 1.27 \text{ ppm} (\text{CH}_3)$ (gemessen in D₂O mit Natrium-2-trimethylsilylpropan-sulfonat (DSS) als internem Standard); $J_{\text{H}-\text{CH}_3} = 6.2 \text{ Hz}$; $J_{\text{P}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3} = 2 \text{ Hz}$; $\delta_{\text{31P}} = -112.8 \text{ ppm}$ (gemessen in H₂O mit 80-proz. H₃PO₄ als externem Standard)).



Da die Konfiguration am Phosphoratom bei der Entmethylierung von (2) nicht verändert wird und die Schwefelanlagerung an (1) stereospezifisch unter Retention verläuft [3], ist das Thiophosphat (3) das *cis*-Isomere.

Ferner fanden wir, daß sich das Tetramethylammonium-Salz der *cis*-Säure (3) auch durch Einwirkung von Trimethylamin in Benzol auf das 1:1-Gemisch der isomeren Thiophosphate (2) [4] darstellen läßt. Aus der Reaktionslösung fällt bei Raumtemperatur nach ca. 8–10 Stunden praktisch nur *cis*-(3) aus, das durch einmaliges Umkristallisieren aus n-Propanol/Aceton gereinigt werden kann. Durch Eindampfen des Filtrates und anschließende Destillation kann man das nicht umgesetzte *trans*-(2) isolieren. Aufgrund dieses Versuches konnten wir die NMR-Werte von *cis*- und *trans*-(2) zuordnen: *cis*-(2): $\delta_{\text{CH}_3} = 1.41 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{OCH}_3} = 3.82 \text{ ppm}$ (bei 100 MHz, gemessen in CDCl₃ mit TMS); $\delta_{\text{31P}} = -148.6 \text{ ppm}$ (gemessen in Äther); *trans*-(2): $\delta_{\text{CH}_3} = 1.39 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{OCH}_3} = 3.75 \text{ ppm}$ (bei 100 MHz, gemessen in CDCl₃ mit TMS); $\delta_{\text{31P}} = 141.4 \text{ ppm}$ (gemessen in Äther).

Der Unterschied in der Reaktivität der beiden (2)-Isomeren gegen Trimethylamin ist wahrscheinlich durch die Anwesenheit der Methylgruppe an C-4 bedingt, die den Angriff des Amins auf die Methoxygruppe des *trans*-Thiophosphats (2) sterisch hindert.

Eingegangen am 2. April 1969 [Z 992b]

[*] Doz. Dr. M. Mikolajczyk
 Institut für Organische Chemie
 der Polnischen Akademie der Wissenschaften
 Łódź 40, Źwirki 36 (Polen)
 M. M. dankt dem Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin in Göttingen für ein einjähriges Stipendium.

[**] Geometrische Isomerie bei cyclischen Monothiophosphorsäuren, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [1].

[1] M. Mikolajczyk u. H. M. Schiebel, Angew. Chem. 81, 494 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 7 (1969).

[1a] Wir bezeichnen die Thiophosphorsäure mit zueinander *cis*-stehender Methylgruppe und Schwefelatom als *cis*-Säure. Die stabilere Form von (1) liegt in der abgebildeten „*cisoiden*“ Konformation vor.

[2] D. Z. Denney u. D. B. Denney, J. Amer. chem. Soc. 88, 1830 (1966).

[3] a) W. E. McEven, Topics in Phosphorus Chemistry 2, 1 (1965); b) G. Aksnes, R. Eriksen u. K. Mellingen, Acta chem. scand. 21, 1028 (1967); c) G. Bentruude, J. H. Hargis u. P. E. Rusek, Chem. Commun. 1969, 296.

[4] Dieses Gemisch entsteht bei der Reaktion zwischen 2-Chlor-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-thion und Natriummethanolat in Methanol.