

Phosphorhaltige Kohlenhydrate, XVI¹⁾

Ringerweiterung von Furanose-Ringen zu 1,2λ⁵-Oxaphosphorinanen

Joachim Thiem^{a)}*, Michael Günther^{a)}, Hans Paulsen^{a)} und Jürgen Kopf^{b)}

Institut für Organische Chemie und Biochemie^{a)} und Institut für Anorganische und Angewandte Chemie^{b)} der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 10. Dezember 1976

Die *Abramov*-Reaktion von 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranose (1) mit Dimethylphosphit führt unter innerer Umesterung zum blockierten 1,2λ⁵-Oxaphosphorinan 2. Die Röntgenstrukturanalyse des Tosylats 3 ergibt zwei symmetrieunabhängige Moleküle A und B in der Elementarzelle. Die Tosyloxygruppe nimmt in beiden Molekülen unterschiedliche Stellungen zum Heterosechring ein. Der Ring in A liegt in einer fast idealen Bootkonformation B_{1,4}(D) vor, der Ring in B ist in Richtung auf eine Twistbootkonformation ²S₄(D) verdreht. Der Phosphorylsauerstoff steht axial, die Phosphonomethylgruppe äquatorial. ¹H-NMR-Spektren bei 270 MHz führen zur Aufklärung aller Kopplungsparameter. Die Konformation in Lösung entspricht einer leicht verdrillten Bootkonformation.

Phosphorus-containing Carbohydrates, XVI¹⁾

Ring Expansion of Furanose Rings to 1,2λ⁵-Oxaphosphorinanes

The *Abramov* reaction of 2,3:5,6-di-*O*-isopropylidene- α -D-mannofuranose (1) with dimethyl phosphite yields the blocked 1,2λ⁵-oxaphosphorinane 2 by intramolecular transesterification. The X-ray analysis of the tosylate 3 gives evidence of two types of symmetry independent molecules, A and B, in the unit cell. These differ in the relative position of the tosyloxy group and the hetero six-membered ring. The latter adopts a nearly ideal boat conformation B_{1,4}(D) in A, and is twisted towards a scow conformation ²S₄(D) in B. The phosphoryl oxygen is found in axial, the phosphonomethyl group in equatorial position. ¹H NMR spectra at 270 MHz allow a complete assignment of all couplings. The conformation in solution is consistent with a slightly distorted boat conformation.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung von Kohlenhydratphosphonaten mit der Dialkylphosphonogruppe an C-1 der Saccharideinheit²⁾ haben wir die *Abramov*-Reaktion auf offenkettige selektiv blockierte Saccharide mit freier Aldehydgruppe angewandt. Die erhaltenen offenkettigen 1-Phosphono-Saccharide ließen sich jedoch auch nach Entblockierung nicht in Pyranosyl- oder Furanosylphosphonate überführen³⁻⁶⁾.

¹⁾ XV. Mitteil.: J. Thiem, D. Rasch und H. Paulsen, Chem. Ber. 109, 3588 (1976).

²⁾ H. Paulsen und J. Thiem, Chem. Ber. 106, 3850 (1973).

³⁾ H. Paulsen, W. Greve und H. Kuhne, Tetrahedron Lett. 1971, 2109.

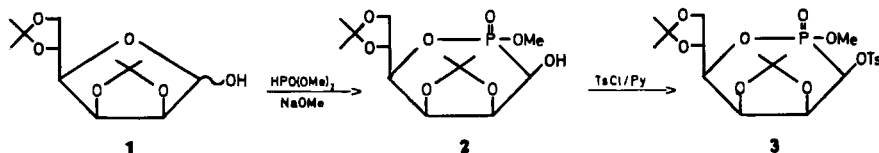
⁴⁾ H. Paulsen und W. Greve, Chem. Ber. 106, 2124 (1973).

⁵⁾ H. Paulsen und H. Kuhne, Chem. Ber. 107, 2635 (1974).

⁶⁾ H. Paulsen und H. Kuhne, Chem. Ber. 108, 1239 (1975).

Es wurde daher versucht, die *Abramov*-Reaktion mit solchen geschützten Zuckerderivaten vorzunehmen, bei denen in einer Furanoseform eine freie anomere Hydroxylgruppe vorliegt.

Als geeignete Verbindung bot sich die 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranose (**1**)⁷⁾ an. Die Umsetzung von **1** mit Dimethylphosphit unter Natriummethylatkatalyse führt überraschend nicht zu dem erwarteten 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden-1-*C*(*R* oder *S*)-dimethylphosphono-D-mannit mit freien Hydroxylgruppen an C-1 und C-4, sondern in glatter Reaktion unter innerer Umesterung zu dem kristallinen 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden-1-methylphosphono-D-mannit- δ -phoston (**2**)⁸⁾. Ein weiteres zu etwa 15% anfallendes Isomeres konnte bisher nicht kristallisiert und genauer charakterisiert werden. Die Tosylierung von **2** liefert das gut kristallisierende Monotosylat **3**.



In den 1,2 λ^5 -Oxaphosphorinanen **2** und **3** finden sich sechs Chiralitätszentren, wovon eines durch das chirale Phosphoratom repräsentiert wird. Die Konfiguration an den chiralen C-Atomen C-2 bis C-5 ist aus **1** bekannt. Unklar bleibt die Stellung der Hydroxylgruppe an C-1 in **2** bzw. der Tosyloxygruppe in **3**, sowie die Anordnung der Substituenten am chiralen Phosphoratom. Danach könnte der Phosphorylsauerstoff eine axiale oder äquatoriale Stellung einnehmen und an C-1 die Hydroxylgruppe in **2** (bzw. die Tosyloxygruppe in **3**) ebenfalls axial oder äquatorial angeordnet sein. Mithin stehen für die 1,2 λ^5 -Oxaphosphorinane **2** oder **3** vier isomere Strukturen zur Diskussion.

Das 270 MHz-NMR-Spektrum von **2** und **3** läßt eine eindeutige Zuordnung aller Protonen zu (s. Tab. 4). Es zeigte sich, daß nur noch eine Methoxygruppe ($\delta = 3.83$ ppm d, 3H) am Phosphor gebunden ist. Die Protonen der anderen funktionellen Gruppen sind beobachtbar. Mehrdeutig ist dagegen die Auswertung der Kopplungskonstanten $^3J_{1,2}$ hinsichtlich der Konfiguration am C-1, die somit mit Hilfe des Spektrums nicht festzulegen ist. Gleichfalls ungeklärt bleibt die Stereochemie am Phosphor, da **2** und **3** im Bereich der P=O-Schwingung im IR-Spektrum starke Kohlenhydratgerüstschwingungen aufweisen. Bei einfachen Phosphorinanen soll im IR-Spektrum eine P=O-Schwingung bei axialer Stellung des Phosphorylsauerstoffs bei 1260 cm^{-1} , bei äquatorialer Stellung bei 1290 cm^{-1} zu finden sein⁹⁾. Beide offenen Strukturprobleme veranlaßten uns, eine Röntgenstrukturanalyse von **3** durchzuführen.

Strukturbestimmung von **3**

Für die Strukturbestimmung erwies sich das Monotosylat **3** des 1,2 λ^5 -Oxaphosphorinans **2** als geeignet. Durch Umkristallisieren aus Methanol/Diisopropylether konnten brauchbare Einkristalle vom Schmelzpunkt $191 - 193\text{ }^\circ\text{C}$ gewonnen werden.

⁷⁾ O. Th. Schmidt, *Methods Carbohydr. Chem.* **2**, 318 (1963).

⁸⁾ Trivialname. Der rationelle Name für **2** ist: (2*R*)-6-(1',2'-Dihydroxyethyl)-3,4,5-trihydroxy-1',2':4,5-di-*O*-isopropyliden-2-methoxy-D-glycero-D-talo-1,2 λ^5 -oxaphosphorin-2-on.

⁹⁾ K. C. Lee und W. G. Bentrude, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2775; J.-P. Majorall, R. Pujoe, J. Navech und F. Mathis, ebenda **1971**, 3755.

Tab. 1. Kristalldaten der Verbindung 3

Summenformel:	$C_{20}H_{29}O_{10}PS$
Mol.-Masse	492,487 [g · mol ⁻¹]
Raumgruppe:	$P2_12_12_1$
Anzahl der Formeleinheiten:	8
Berechnete Dichte:	1,34 [g · cm ⁻³]
Gemessene Dichte (Schwebemethode):	1,36 [g · cm ⁻³]
F(000) :	2080
Linearer Absorptionskoeffizient μ [Mo-K α]:	2,51 [cm ⁻¹]
Gitterkonstanten:	$a = 2210,7(6)$ [pm] $b = 1830,6(5)$ [pm] $c = 1204,7(3)$ [pm] $V = 4875,7 \times 10^6$ [pm ³]
Zellvolumen:	
Wellenlänge Mo-K α_1 :	70,9261 [pm]
Meßtemperatur:	20 °C

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten der Moleküle A und B der Verbindung 3 (Standard-Abweichungen in Klammern. Die angegebenen Werte der Atomkoordinaten sind mit 10⁴ für die schweren Atome und mit 10³ für die H-Atome multipliziert worden ¹³⁾.)

Atom	Molekül A			Atom	Molekül B		
	x	y	z		x	y	z
S1	2369(1)	431(1)	10652(2)	S51	4262(1)	7625(1)	6998(2)
P1	3776(1)	2036(1)	8026(1)	P51	4681(1)	7254(1)	3707(2)
O1	2826(2)	1072(2)	10277(3)	O51	4401(2)	7518(2)	5808(4)
O2	2824(2)	2500(2)	11781(4)	O52	4503(2)	5962(3)	4776(4)
O3	2975(2)	3515(2)	10369(4)	O53	5223(2)	5737(2)	3570(4)
O4	2912(2)	2780(2)	8462(3)	O54	5062(2)	7026(2)	2903(3)
O5	2223(3)	3519(3)	6889(6)	O55	6162(2)	7462(3)	1796(4)
O6	2394(2)	4688(2)	7283(4)	O56	5961(3)	6291(3)	4444(5)
O7	3780(2)	2070(2)	9306(3)	O57	4046(2)	7549(3)	3439(3)
O8	3134(2)	1587(2)	7778(3)	O58	5078(2)	8274(3)	3740(4)
O9	2191(3)	588(3)	11780(5)	O59	5987(2)	7663(3)	7540(4)
O10	1915(2)	375(2)	9818(5)	O60	5040(3)	7198(3)	7462(4)
O11	2573(2)	1682(3)	9744(5)	O51	4898(3)	7158(4)	8051(5)
O2	2336(3)	224(3)	10491(6)	O52	5029(3)	6351(4)	5031(6)
O3	2122(2)	2971(3)	9863(5)	O53	5436(3)	6114(4)	4119(5)
O4	2268(2)	2919(3)	8634(5)	O54	5632(3)	6744(4)	3914(5)
O5	2108(3)	3635(4)	8038(6)	O55	6016(3)	6502(4)	2386(6)
O6	2443(3)	4236(4)	8291(6)	O56	5715(4)	6008(4)	4151(7)
O7	2751(3)	3263(3)	11372(6)	O57	4702(3)	5093(4)	4205(7)
O8	3152(3)	3599(3)	11516(6)	O58	4223(3)	5073(5)	3429(8)
O9	2330(4)	3380(4)	12361(6)	O59	4913(4)	4744(4)	7058(8)
O10	2384(4)	4196(4)	6416(7)	O60	6191(4)	7001(5)	595(7)
O11	1906(4)	4416(4)	5591(7)	O61	6855(5)	7003(7)	217(8)
O12	2991(4)	4111(7)	5891(9)	O62	5809(5)	7534(8)	22(9)
O13	3603(3)	1060(4)	7449(6)	O63	4756(5)	8934(5)	3474(9)
O14	2835(3)	312(5)	10389(6)	O64	4839(5)	8529(4)	6749(9)
O15	3026(3)	598(4)	9576(6)	O65	4438(5)	8638(6)	6804(8)
O16	3373(4)	-1209(4)	9536(6)	O66	5646(4)	9332(5)	6633(9)
O17	3558(3)	-1560(4)	10486(7)	O67	5244(5)	9927(5)	6342(9)
O18	3404(3)	-1246(5)	11566(6)	O68	6621(4)	9734(7)	6273(9)
O19	3053(3)	-646(4)	11566(6)	O69	4429(4)	9023(6)	6497(8)
O20	3927(4)	-2256(4)	10415(7)	O70	5467(5)	10653(6)	6133(9)
H1	221(2)	154(3)	919(4)	H51	527(2)	743(3)	529(4)
H2	198(2)	200(3)	1098(4)	H52	519(2)	622(3)	584(4)
H3	167(2)	304(3)	957(4)	H53	591(2)	603(3)	448(4)
H4	203(2)	252(3)	824(4)	H54	589(2)	710(3)	375(4)
H5	164(2)	373(3)	822(4)	H55	640(2)	683(3)	266(4)
H61	298(2)	419(3)	947(4)	H561	524(2)	609(3)	144(4)
H62	225(2)	458(3)	892(4)	H562	584(2)	550(3)	159(4)
H61	325(2)	416(3)	1167(4)	H581	431(2)	435(3)	300(4)
H62	354(2)	349(3)	1074(4)	H582	417(2)	548(3)	284(4)
H63	368(2)	364(3)	1215(4)	H583	383(2)	491(3)	387(4)
H61	428(2)	321(3)	1308(4)	H591	452(2)	456(3)	550(4)
H62	491(2)	314(3)	1209(4)	H592	523(2)	430(3)	562(4)
H63	223(2)	399(3)	1263(4)	H593	506(2)	431(3)	454(4)
H111	199(2)	502(3)	545(4)	H611	701(2)	753(3)	55(4)
H112	145(2)	436(3)	595(4)	H612	691(2)	681(3)	-59(4)
H113	193(2)	419(3)	489(4)	H613	724(2)	663(3)	78(4)
H121	322(2)	499(3)	554(4)	H621	588(2)	738(3)	-86(4)
H122	299(2)	369(3)	518(4)	H622	598(2)	809(3)	10(4)
H123	321(2)	391(3)	566(4)	H623	594(2)	750(3)	17(4)
H131	351(2)	78(3)	670(4)	H631	507(2)	938(3)	358(4)
H132	373(2)	64(3)	801(4)	H632	440(2)	897(3)	398(4)
H133	398(2)	18(3)	736(4)	H633	459(2)	859(3)	463(4)
H15	289(2)	-35(3)	883(4)	H65	575(2)	821(3)	704(4)
H16	346(2)	-144(3)	872(4)	H66	615(2)	945(3)	664(4)
H18	558(2)	-154(3)	885(4)	H67	432(2)	1165(3)	606(4)
H19	291(2)	-45(3)	1233(4)	H69	394(2)	692(3)	645(4)
H201	410(2)	-235(3)	957(4)	H701	524(2)	1119(3)	586(4)
H202	469(2)	-197(3)	1037(4)	H702	594(2)	1075(3)	632(4)
H203	369(2)	-72(3)	1067(4)	H703	538(2)	1060(3)	701(4)

[C 516/76, Tab. 2]

Die Verbindung 3 kristallisierte in farblosen Nadeln von rhombischer Symmetrie. Die systematischen Auslöschungen ergaben die Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Gitterkonstanten und andere kristallographische Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

An einem Kristall der Größe $0.5 \times 0.5 \times 0.7$ mm wurden die Intensitäten mit einem computer-gesteuerten Einkristalldiffraktometer der Fa. Hilger and Watts (Y 290) unter Verwendung von Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung nach bekannter Meßtechnik¹⁰⁾ bestimmt. Es standen insgesamt 3923 symmetrieunabhängige Strukturamplituden zur Verfügung.

Das Phasenproblem konnte mit Hilfe der Direktmethode unter Benutzung des Programms MULTAN 74¹¹⁾ gelöst werden. Anschließend wurde die Struktur nach bekannter Technik¹⁰⁾ vervollständigt und verfeinert. Der endgültige R -Faktor ($R = \sum_{hkl} ||F_o| - |F_c|| / \sum_{hkl} |F_o|$) beträgt 0.058 bzw. ($R_w = [\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_{hkl} w|F_o|^2]^{1/2}$) 0.052 für alle 3923 Reflexe.

Sämtliche kristallographischen Berechnungen wurden an der Rechenanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Hamburg durchgeführt. Die endgültigen Atomkoordinaten sind in der Tab. 2 angegeben¹²⁾.

Diskussion der Struktur

Die räumliche Anordnung der Atome in den Molekülen A und B der Verbindung 3¹³⁾ wurde mit Hilfe des Programms ORTEP¹⁴⁾ gezeichnet und ist in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Die Ellipsoide begrenzen den Bereich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%. Die Wasserstoffatome wurden mit einem willkürlichen Temperaturfaktor von $B = 1.0$ gezeichnet.

Die Bindungslängen und -winkel der vorliegenden Struktur wurden mit Hilfe der Programme ABWI¹⁵⁾ und XANADU¹⁶⁾ berechnet. Das Atomnumerierungsschema und die Bindungsbezeichnungen sind in der Abb. 3 dargestellt. Die dazugehörigen Bindungslängen und -winkel der beiden Moleküle sind in der Tab. 3 wiedergegeben.

Abb. 1 und 2 zeigt, daß es sich bei den beiden symmetrieunabhängigen Molekülen A und B um unterschiedliche Konformere des Isomeren 3 handelt. Sie unterscheiden sich durch die abweichende Orientierung der Tosyloxygruppe. Im Molekül A sind die Atome C1 und C14 mit einem Interplanarwinkel C1–O1...S1–C14 von 150° nahezu antiperiplanar angeordnet, wobei Oxaphosphorinring und Benzolring möglichst weit voneinander entfernt stehen. Durch den relativ kleinen Interplanarwinkel H1–C1...O1–S1 (-35°) weisen in dieser Konformation die beiden Sulfurylsauerstoffatome einen großen Abstand von den Sauerstoffatomen am Oxaphosphorinring O2, O7 und O8 auf.

Im Molekül B ist durch die Verdrehung der Seitenkette um die Achse C51...O51 um $+15^\circ$ und um O51...S51 um -80° (bezogen auf A) der Abstand der Sulfurylsauerstoffatome von O52, O57 und O58 noch vergrößert. Der Benzolring nähert sich so der Phosphonomethylgruppe, die dieser Bewegung durch eine Drehung um die Achse P51–O58 um -14° auszuweichen scheint.

¹⁰⁾ P. Köll und J. Kopf, Chem. Ber. **109**, 3346 (1976).

¹¹⁾ MULTAN 74. Modifiziertes Programmsystem nach G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect A **27**, 368 (1971), von P. Main, M. M. Woolfson und L. Lessinger, University of York, England, und G. Germain und J.-P. Declercq, Université de Louvain, Belgien.

¹²⁾ Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturamplituden wird von den Autoren auf Wunsch versandt.

¹³⁾ Eine Tabelle mit Temperaturfaktoren sowie eine Zeichnung der Moleküle in der Elementarzelle kann auf Wunsch von den Autoren zur Verfügung gestellt werden.

¹⁴⁾ C. K. Johnson, Programm ORTEP: ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1966.

¹⁵⁾ K. Hoffmann, Programm ABWI, Dissertation, Univ. Hamburg 1972.

¹⁶⁾ P. Roberts und G. Sheldrick, Programm XANADU, Program for Crystallographic Calculations, Cambridge, England 1975.

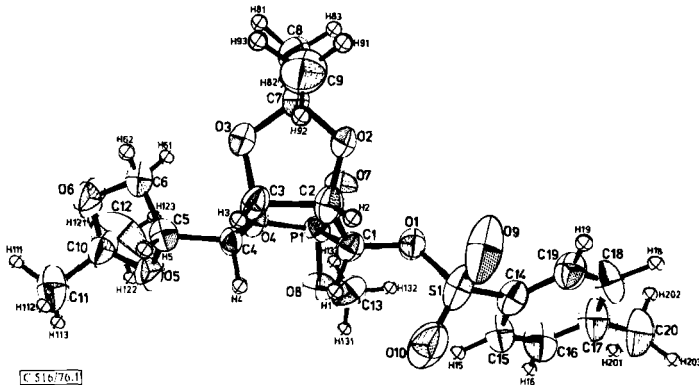


Abb. 1. Perspektivische Ansicht des Moleküls A von 3

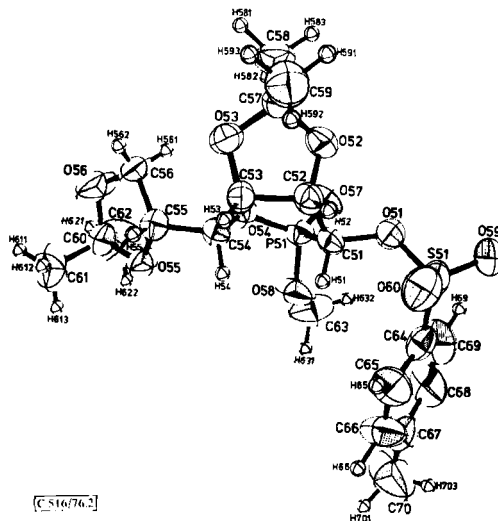


Abb. 2. Perspektivische Ansicht des Moleküls B von 3

In beiden Konformeren stehen Phosphorylsauerstoff und Phosphonmethylgruppe fast ekliptisch (Interplanarwinkel: $O7-P1 \cdots O8-C13 = 10^\circ$; $O57-P51 \cdots O58-C63 = -4^\circ$) zueinander. Diese Anordnung ist offenbar wegen der antiparallelen Ausrichtung der Bindungsdipole besonders günstig.

Bemerkenswert ist die nahezu ideale Bootkonformation $B_{1,4}$ des Oxaphosphorinringes im Molekül A. Die Atome C2, C3, O4 und P1 liegen praktisch in einer Ebene, aus der die gegenüberliegenden Atome C1 und C4 nach unten herausragen. Demgegenüber nimmt der Oxaphosphorinring im Molekül B eine verdrillte Konformation ein. Sie kann näherungsweise als eine Twistbootkonformation (Scew) 2S_4 beschrieben werden, bei der die Atome C51, C53, O54 und P51 eine Ebene bilden, aus der die Atome C52

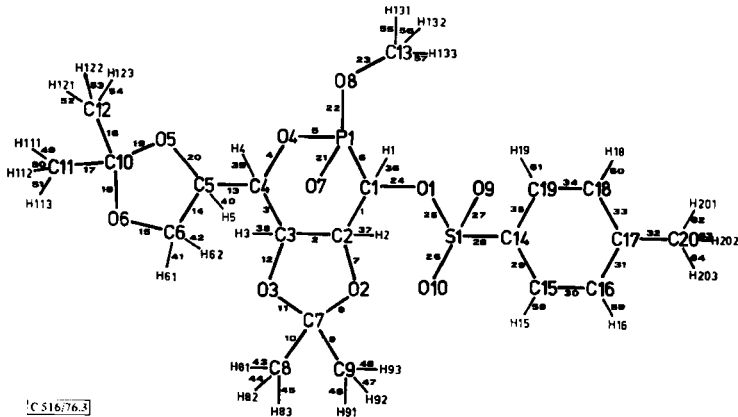


Abb. 3. Atomnumerierungsschema und Bindungsbezeichnungen im Molekül A von 3. Die Atomnumerierung im Molekül B ergibt sich durch Addition mit 50 (bzw. 500 bei einigen H-Atomen)

Tab. 3. Bindungslängen und -winkel in 3 (in [pm] bzw. Grad; Standard-Abweichungen, bezogen auf die letzte Stelle, in Klammern)

BINDUNG MOLEKÜL A		MOLEKÜL B		BINDUNG MOLEKÜL A		MOLEKÜL B		BINDUNG MOLEKÜL A		MOLEKÜL B	
1	= 149,2(8)	150,7(10)	23	= 140,4(8)	137,7(11)	45	= 107(3)	106(3)	5)		
2	= 159,4(8)	157,1(10)	24	= 142,2(7)	145,7(8)	46	= 98(3)	107(3)	5)		
3	= 151,3(8)	153,7(10)	25	= 161,5(4)	158,1(5)	47	= 108(3)	101(3)	5)		
4	= 146,2(6)	145,0(8)	26	= 142,6(6)	142,8(7)	48	= 113(3)	104(3)	5)		
5	= 156,4(8)	157,1(8)	27	= 143,7(6)	143,0(5)	49	= 114(3)	105(3)	5)		
6	= 152,7(6)	151,5(7)	28	= 175,3(6)	175,7(8)	50	= 109(3)	104(3)	5)		
7	= 143,4(8)	141,2(8)	29	= 137,2(10)	134,7(10)	51	= 104(3)	107(3)	5)		
8	= 142,3(7)	144,5(9)	30	= 137,8(11)	133,3(14)	52	= 104(3)	109(3)	5)		
9	= 152,3(6)	152,1(12)	31	= 137,6(11)	144,8(14)	53	= 117(3)	105(3)	5)		
10	= 147,6(11)	147,0(11)	32	= 151,6(11)	144,0(14)	54	= 105(3)	106(3)	5)		
11	= 143,1(8)	145,2(8)	33	= 139,3(11)	142,4(14)	55	= 106(3)	108(3)	5)		
12	= 140,3(7)	138,5(8)	34	= 134,8(11)	139,6(16)	56	= 103(3)	105(3)	5)		
13	= 153,6(9)	152,7(10)	35	= 139,8(10)	131,6(12)	57	= 108(3)	108(3)	5)		
14	= 145,1(10)	153,8(11)	36	= 106(3)	99(3)	58	= 108(3)	111(3)	5)		
15	= 142,2(9)	142,7(10)	37	= 108(3)	107(3)	59	= 109(3)	108(3)	5)		
16	= 135,4(3)	140,7(11)	38	= 101(4)	103(3)	60	= 110(3)	102(3)	5)		
17	= 150,5(12)	149,6(14)	39	= 102(3)	101(3)	61	= 104(3)	109(3)	5)		
18	= 148,3(13)	150,1(16)	40	= 107(3)	107(3)	62	= 110(3)	115(3)	5)		
19	= 140,3(8)	140,7(10)	41	= 104(3)	104(3)	63	= 106(3)	110(3)	5)		
20	= 142,3(9)	144,0(9)	42	= 101(3)	98(3)	64	= 105(3)	108(3)	5)		
21	= 145,8(5)	144,6(5)	43	= 104(3)	113(3)						
22	= 157,2(4)	156,0(6)	44	= 104(3)	104(3)						

WINKEL MOLEKÜL A		MOLEKÜL B		WINKEL MOLEKÜL A		MOLEKÜL B		WINKEL MOLEKÜL A		MOLEKÜL B	
1, 2	= 112,5(6)	114,0(6)	12, 38	= 114(3)	119(3)	28, 35	= 120,0(6)	115,9(7)			
1, 6	= 112,1(4)	113,2(5)	13, 14	= 119,8(6)	117,8(6)	29, 30	= 119,2(7)	119,5(9)			
1, 7	= 108,3(6)	109,8(6)	13, 20	= 106,6(6)	105,4(6)	29, 35	= 120,2(7)	124,7(9)			
1, 24	= 112,7(3)	110,5(6)	13, 39	= 106(3)	106(3)	29, 58	= 119(3)	120(3)			
1, 36	= 106(3)	109(3)	13, 40	= 105(3)	107(3)	30, 31	= 121,6(8)	121,5(9)			
1, 37	= 108(2)	106(3)	14, 19	= 102,3(6)	101,8(6)	30, 58	= 122(3)	121(3)			
2, 3	= 110,4(5)	111,4(6)	14, 20	= 103,6(6)	104,6(6)	30, 59	= 118(3)	112(3)			
2, 7	= 103,4(5)	102,6(6)	14, 40	= 108(3)	109(3)	31, 32	= 120,4(8)	121,8(9)			
2, 12	= 102,6(5)	105,0(6)	14, 41	= 112(3)	111(3)	31, 33	= 117,8(8)	114,9(9)			
2, 37	= 113(3)	111(3)	14, 42	= 111(3)	108(3)	31, 59	= 120(3)	117(3)			
2, 38	= 109(3)	109(3)	15, 16	= 107,5(6)	111,3(6)	32, 33	= 121,7(5)	123,3(9)			
3, 4	= 110,8(5)	108,6(6)	15, 41	= 110(3)	108(3)	32, 62	= 112(3)	135(3)			
3, 12	= 110,5(5)	111,2(6)	15, 42	= 110(3)	112(6)	32, 63	= 112(3)	121(3)			
3, 13	= 110,7(5)	112,5(6)	16, 17	= 109,3(7)	107,8(8)	32, 64	= 113(3)	71(3)			
3, 38	= 110(3)	102(3)	16, 18	= 110,3(6)	111,0(9)	33, 34	= 121,4(8)	121,0(9)			
3, 39	= 113(3)	105(3)	16, 19	= 106,3(6)	107,7(6)	33, 60	= 116(3)	118(3)			
4, 2	= 118,7(4)	117,4(4)	17, 16	= 112,0(8)	112,8(5)	34, 35	= 119,6(7)	118,3(9)			
4, 13	= 107,8(5)	108,6(6)	17, 19	= 109,0(7)	109,8(8)	34, 60	= 123(3)	121(3)			
4, 39	= 107(3)	116(3)	17, 20	= 104(3)	104(3)	34, 61	= 120(3)	117(3)			
5, 6	= 101,8(3)	101,3(3)	17, 50	= 112(3)	116(3)	35, 61	= 120(3)	125(3)			
5, 21	= 114,9(3)	113,3(6)	17, 51	= 113(3)	103(3)	41, 42	= 111(4)	114(4)			
5, 22	= 109,8(3)	109,8(6)	18, 19	= 109,2(3)	107,5(8)	43, 44	= 114(4)	109(4)			
6, 21	= 116,9(3)	117,4(4)	18, 24	= 112(3)	101(3)	43, 45	= 110(4)	104(4)			
6, 22	= 102,5(3)	100,2(4)	18, 53	= 111(3)	112(3)	44, 45	= 110(4)	112(4)			
6, 24	= 105,6(4)	106,7(5)	18, 54	= 99(3)	108,4(6)	46, 47	= 109(4)	106(4)			
6, 36	= 107(3)	107(3)	19, 23	= 113(3)	113(3)	46, 48	= 109(4)	113(4)			
7, 8	= 109,0(5)	106,8(6)	20, 40	= 113(3)	113(3)	47, 48	= 104(4)	106(4)			
8, 37	= 114(3)	111(3)	21, 22	= 113,4(4)	116(4)	49, 50	= 108(4)	109(4)			
8, 9	= 110,0(4)	110,9(7)	22, 21	= 118,6(7)	122,9(4)	49, 51	= 111(4)	109(4)			
8, 10	= 109,2(6)	106,8(7)	23, 55	= 113(3)	112(3)	50, 51	= 109(4)	108(4)			
8, 11	= 103,1(5)	102,2(6)	23, 56	= 117(3)	104(3)	52, 53	= 105(4)	105(4)			
9, 10	= 113,1(5)	118,3(8)	24, 27	= 109(3)	111(3)	53, 54	= 112(4)	108(4)			
9, 11	= 110,5(6)	108,8(7)	24, 28	= 117,3(4)	118,0(4)	53, 58	= 107(4)	112(4)			
9, 46	= 116(3)	107(3)	24, 36	= 113(3)	110(3)	53, 59	= 105(4)	109(4)			
9, 47	= 109(3)	117(3)	25, 28	= 107,1(4)	107,1(4)	53, 57	= 111(4)	111(4)			
9, 48	= 109(3)	103(3)	25, 27	= 106,7(3)	103,4(3)	56, 57	= 109(4)	107(4)			
10, 11	= 110,4(6)	108,7(7)	25, 28	= 99,8(3)	104,6(3)	62, 63	= 109(4)	104(4)			
10, 43	= 108(3)	109(3)	26, 27	= 115,7(4)	115,7(4)	62, 64	= 108(4)	108(4)			
10, 44	= 110(3)	111(3)	26, 28	= 110,2(4)	108,5(4)	63, 64	= 107(4)	109(4)			
10, 45	= 115(3)	110(3)	27, 28	= 111,3(4)	109,6(4)						
11, 12	= 112,0(5)	109,2(6)	28, 29	= 119,7(6)	119,3(7)						

C 516/76. Tab. 3

nach oben und C54 nach unten herausragen. Bei einer idealen Twistbootkonformation sollten ebenfalls die Atome C52, C53, C54 und P51 in einer Ebene liegen, aus der O54 und C51 nach oben bzw. nach unten herausstehen ($^{\circ}\text{S}_1$). Wie jedoch eine Berechnung der besten Ebenen zeigt, tritt eine Abweichung von der Twistbootkonformation $^2\text{S}_4$ und der Bootkonformation $\text{B}_{1,4}$ auf. Demnach dürfte die vorliegende Konformation auf dem Pseudorotationsweg zwischen Boot- und Twistbootkonformation $\text{B}_{1,4}$ und $^2\text{S}_4$ liegen.

Die Ursache für das Vorliegen einer Boot- bzw. Scew-Konformation gegenüber einem normalen Sessel läßt sich verstehen. Zum einen kann der Substituent an C-4 die energetisch günstigste äquatoriale Position einnehmen, zum anderen besitzt C-1 nicht wie bei Pyranosen ein Sauerstoffatom als Ringnachbarn, sondern das weit weniger elektronegative Phosphoratom mit anderer Dipolverteilung. Auf diese Weise kommt hier der anomere Effekt, der die axiale Position begünstigt, nicht zur Wirkung, und der Substituent an C-1, die Tosyloxygruppe, bevorzugt die äquatoriale Position. Weiterhin wurde bei 1,3,2 λ^5 -Dioxaphosphorinanen^{17, 18)} und bei 1,2 λ^5 -Oxaphosphorinanen¹⁹⁾ zwar gefunden, daß 2-O-Alkylsubstituenten die axiale Stellung bevorzugen, daß aber schon geringe Substituenteneffekte am Ring genügen, den Alkoxyrest eine äquatoriale Position einnehmen zu lassen²⁰⁾. Die geringe Axiophilie derartiger Reste wurde mit einem doppelten anomeren Effekt der beiden Sauerstoffe in Dioxaphosphorinanen erklärt^{21, 22)}. Entsprechend sollte im vorliegenden Fall mit nur einem Ringsauerstoffatom ein geringerer anomerer Effekt vorliegen, so daß die äquatoriale Stellung der Methoxygruppe energetisch günstig ist. Es liegen auch Befunde vor, nach denen schon sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten in der Lage sind, Dioxaphosphorinane in Boot- und Twistbootkonformationen zu überführen²³⁾.

Der ankondensierte 1,3-Dioxolanring trägt auch dazu bei, daß das 1,2 λ^5 -Oxaphosphorinan 3 keine Sesselform ausbildet. In derartigen Ringen findet sich mit 41° als maximalem Verdrillungswinkel²⁴⁾ ein Wert, der deutlich unterhalb des Interplanarwinkels von *cis*-Diolen in Pyranosen liegt, was zu Verzerrungen in einem ankondensierten Sechsring führt. In einigen Fällen sind hierdurch bedingt auch Twistbootkonformationen nachgewiesen worden^{25–27)}.

Im Molekül A beträgt der Interplanarwinkel $\text{O2} - \text{C2} \cdots \text{C3} - \text{O3} = -5^\circ$, so daß diese vier Atome praktisch in einer Ebene liegen, aus der C7 unter einem Winkel von ca. 30° *exo*-ständig herausragt. Hier nimmt also der 2,3-O-Isopropylidenring eine etwas abge-

¹⁷⁾ D. W. White, G. K. McEwen, R. B. Bertrand und J. G. Verkade, J. Chem. Soc. B 1971, 1454; J. A. Mosbo und J. G. Verkade, J. Am. Chem. Soc. 95, 204 (1973).

¹⁸⁾ W. G. Bentrude und J. G. Harris, Chem. Commun. 1969, 1113.

¹⁹⁾ J. Songstad, Acta Chem. Scand. 21, 1681 (1967); K. Bergesen und T. Vikane, ebenda 25, 1147 (1971).

²⁰⁾ W. S. Wadsworth jr., S. Larsen und H. L. Horten, J. Org. Chem. 38, 256 (1973).

²¹⁾ E. E. Nifantev, I. S. Nasonovskii und A. A. Borisenko, J. Gen. Chem. USSR 40, 1239 (1970); russ. S. 1248 [C. A. 74, 52895t (1971)].

²²⁾ L. D. Hall und R. B. Malcolm, Can. J. Chem. 50, 2092 (1972).

²³⁾ R. S. Edmundson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 1660.

²⁴⁾ R. U. Lemieux, J. D. Stevens und R. R. Fraser, Can. J. Chem. 40, 1955 (1962).

²⁵⁾ B. Coxon und H. G. Fletcher jr., J. Am. Chem. Soc. 85, 2637 (1963).

²⁶⁾ B. Coxon und L. D. Hall, Tetrahedron 20, 1685 (1964).

²⁷⁾ R. D. King und W. G. Overend, Carbohydr. Res. 9, 423 (1969).

flachte, nur wenig verdrillte Envelope-Konformation a4E ein. Im Molekül B nimmt diese Verdrillung auf -11° zu, womit eine ${}^a4T_{a5}$ -Twistkonformation vorliegt.

Der 5,6-*O*-Isopropylidenring im Molekül A weist mit einem Interplanarwinkel C5–O5...C10–O6 von nur 3° eine b2E -Konformation auf, während im Molekül B der entsprechende Winkel C55–O55...C60–O56 auf 10° ansteigt. Damit sollte hier eine ${}^b2T_{b1}$ -Konformation vorliegen, wie sich auch an Hand der besten Ebene ableiten läßt. Die ungewöhnlich kleinen Interplanarwinkel zwischen den Ringatomen (max. 24°) weisen auf eine erhebliche Abflachung des Ringes hin.

Die Bindungslängen und -winkel liegen im üblichen Bereich. Lediglich die Bindungen C1–C2, C51–C52 und C5–C6 sind auffällig verkürzt, dagegen C2–C3 und C52–C53 vergrößert.

Konformation von 2 und 3 in Lösung

Während Pyranosederivate in Lösung überwiegend als Gemisch zweier alternativer, in einem dynamischen Inversionsgleichgewicht befindlicher Sesselkonformationen vorliegen^{28,29}, ist dies bei Verbindungen mit ankondensierten Ringsystemen nicht mehr der Fall. So sind bei derartigen Derivaten Deformationen des Sessels in Richtung auf eine Twistbootkonformation oder Bootkonformation zu erwarten. Im vorliegenden Fall liegt nicht nur ein deformierendes 1,3-Dioxolansystem am Heterosechtring kondensiert vor, sondern es ist auch ein tetrakoordiniertes Phosphoratom mit anderen Bindungslängen und -winkeln (endocyclischer Winkel um Phosphor: $101-102^\circ$; um Kohlenstoff: $110-114^\circ$; Länge der P–C-Bindung: $181.5-182.8$ pm; der C–C-Bindung: 149.2 bis 149.4 pm) an Stelle eines Kohlenstoffs Bestandteil des Sechsrings. Abweichungen vom Tetrahydropyransystem sind zu erwarten, die auch in Lösung zur Bevorzugung von Bootkonformationen bei 2 und 3 führen können.

Aus den Vicinalkopplungen ${}^3J_{HH}$ wurden nach den modifizierten *Karplus*-Beziehungen von *Bochkov* et al.³⁰, in der die chemischen Verschiebungen der beteiligten Protonen berücksichtigt werden, und von *Horton* et al.²⁸, in der die Elektronegativitäten³¹ der unmittelbar benachbarten Substituenten herangezogen werden, die Interplanarwinkel φ der benachbarten Protonen für 3 berechnet³². Sie sind in Tab. 4 den aus den Kristalldaten ermittelten Winkeln ϑ gegenübergestellt.

Für die Paare 1-H/2-H und 2-H/3-H stimmen die berechneten Winkel mit den gemessenen recht gut überein. Der betreffende Molekülteil weist demnach in Lösung eine ähnliche Konformation wie im Kristall auf. Die recht kleine Kopplung ${}^3J_{3,4} = 1.7$ Hz deutet auf einen Interplanarwinkel $\varphi_{3,4} \approx 90^\circ$ hin. Nach Modellbetrachtungen kann ein solcher Winkel bei einer 3S_1 -Konformation eingenommen werden. Diese ergibt sich durch Verdrillung des Sechsrings von der 0S_1 -(entsprechend Molekül B) über die $B_{1,4}$ -Konformation (entsprechend Molekül A) hinaus.

²⁸) P. L. Durette und D. Horton, *Org. Magn. Reson.* **3**, 417 (1971), und vorhergehende Veröffentlichungen.

²⁹) H. Paulsen und H. Koebnick, *Chem. Ber.* **109**, 90 (1976), und vorhergehende Veröffentlichungen.

³⁰) L. G. Vorontsova und A. F. Bochkov, *Org. Magn. Reson.* **6**, 654 (1974).

³¹) J. P. Cavanaugh und B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **34**, 1099 (1961).

³²) Die in Lit.³⁰ verwendeten Winkel ψ (intercrossing line angles) wurden von uns auf die üblichen Interplanarwinkel φ nach $\cos \psi = +\frac{1}{2}(1 - \cos \varphi)$ für $0^\circ \leq \varphi \leq 82.8^\circ$ bzw. $\cos \psi = -\frac{1}{2}(1 - \cos \varphi)$ für $82.8^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ$ umgerechnet.

Tab. 4. Kopplungskonstanten J [Hz] und daraus berechnete Interplanarwinkel φ (Grad) von 2 und 3 sowie Interplanarwinkel ϑ (Grad) aus der Strukturbestimmung von 3

	J [Hz]	3	φ ^{30, 32)} 3	φ ²⁸⁾ 3	ϑ Molekül A	Molekül B
OH, 1-H	10.8	—				
OH, P	5.4	—				
1-H, 2-H	3.2	2.8	61; (103)	61; (113)	66	55
1-H, P	9.5	10.1				
2-H, 3-H	7.3	7.2	18; (134)	23; (146)	—6	—17
2-H, P	31.2	28.8			180	174
3-H, 4-H	1.7	1.7	74; 91	77; 98	—56	—43
3-H, P	0.8	0.9				
4-H, 5-H	7.5	7.5	19; 134	19; 148	68	62
4-H, P	5.0	5.3			—57	—42
5-H, 6-H	6.2	6.1	34; (125)	36; (136)	31	22
5-H, 6'-H	4.2	4.0	(53); 111	(52); 121	155	148
5-H, P	≈0.2	≈0.3				
6-H, 6'-H	9.0	9.1				
CH ₃ , P	10.7	11.2				

Die aus ${}^3J_{4,5} = 7.5$ Hz ermittelten Winkel weichen von den gemessenen Winkeln $\vartheta_{4,5}$ ab, jedoch liegt die Kopplung in einer Größenordnung, wie sie für frei drehbare Gruppen aufgefunden wird. Damit liegt die Vermutung nahe, daß das Molekül in Lösung um die C4–C5-Bindung ohne besondere Bevorzugung bestimmter Rotamerer frei beweglich ist.

Die Zuordnung der NMR-Daten (6,6'-H) zu den beiden Wasserstoffatomen H61 (H561) (*trans*-) bzw. H62 (H562) (*cis*-ständig bezüglich 5-H) erfolgt aus den Interplanarwinkeln φ . *cis*-Ständige Protonen eines Dioxolanringes können einen maximalen Winkel von 41° einnehmen²⁴⁾, so daß das Proton mit ${}^3J_{5,6} = 4$ Hz entsprechend 53° bzw. $111^\circ/121^\circ$ nur dem *trans*-ständigen H61 (H561) zugeordnet werden kann. Dennoch ist die Übereinstimmung dieser Winkel mit denen aus der Kristallstruktur unbefriedigend. Verstehen läßt sich diese Abweichung, wenn man berücksichtigt, daß zwischen *cis*-ständigen Protonen im pseudorotierenden 1,3-Dioxolanring Winkel von ca. -40° bis $+40^\circ$, zwischen *trans*-ständigen von ca. 80° bis 160° eingenommen werden. Bei einer anzunehmenden schnellen gegenseitigen Umwandlung dieser extremen Konformationen dürfte eine Mittelung der zugehörigen Kopplungswerte zulässig sein, die zu Winkeln φ von ca. 40° und ca. 120° führt, was eine bessere Übereinstimmung mit den gefundenen Werten ergibt.

Das vorliegende System weist als Besonderheit das Ringphosphoratom auf, das ebenfalls mit den Protonen koppelt und dessen Kopplung von der sterischen Anordnung abhängen sollte. Bei den bisher diskutierten Abhängigkeiten der Interplanarwinkel für die Fälle ${}^2J_{\text{PCH}}$ ³³⁾ und ${}^3J_{\text{PCCH}}$ ^{34, 35)} können offenbar Schlüsse nur dann gezogen werden, wenn chemisch ähnliche phosphororganische Verbindungen einer eng umgrenzten Substanzklasse miteinander verglichen werden. Aussagen über die Winkelabhängigkeit der Kopplungen können aber nur von weitgehend fixierten Systemen erhalten werden, eine Voraussetzung, die für 3 gegeben ist.

³³⁾ J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin und J. B. Robert, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 40.

³⁴⁾ A. A. Bothner-By und R. J. Cox, J. Phys. Chem. 73, 1830 (1969).

³⁵⁾ C. Benzera, J. Am. Chem. Soc. 95, 6890 (1973).

So findet sich für die Kopplung ${}^2J_{1,P} = 10.1$ (9.5 in **2**) Hz ein mittlerer Wert, wie er für ähnliche Kopplungen erwartet werden kann. Die Kopplung über vier Bindungen ${}^4J_{5,P} \approx 0.3$ (0.2) Hz ist kleiner als die ${}^4J_{3,P} = 0.9$ (0.8) Hz. Während die erstere als ${}^4J_{HCCOP}$ anzusehen ist, sind für die zweite zwei Kopplungswege ${}^4J_{HCCOP}$ oder ${}^4J_{HCCCP}$ zu diskutieren. Eine vergrößerte Kopplung ist in diesem Fall verständlich, wenn man Überlegungen folgt³⁶⁾, nach denen in derartigen Fällen die Beiträge beider Wege sich annähernd additiv verhalten.

Von besonderem Interesse sind die Werte ${}^3J_{2,P} = 28.8$ (31.2) Hz und ${}^3J_{4,P} = 5.3$ (5.0) Hz, bei denen es sich um Vicinalkopplungen handelt, für die *Karplus*-artige Beziehungen diskutiert werden, wie z. B. die Kurve von *Benezra*³⁵⁾, die an sterisch fixierten α -Hydroxyphosphonaten abgeleitet wurde. Die Kopplung ${}^3J_{4,P}$ für die gemessenen Winkel $\vartheta - 57^\circ$ bzw. -42° steht mit dieser Beziehung in Einklang, während die Kopplung ${}^3J_{2,P}$ für 180° bzw. 174° leicht nach unten abweicht. Angesichts der relativ starken Streuung der Werte in diesem Winkelbereich und der noch recht geringen Anzahl von vorliegenden Daten kann aber die Übereinstimmung mit unseren Werten als befriedigend angesehen werden.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß für **3** im Kristall und in Lösung übereinstimmend eine mehr oder minder verdrillte Bootkonformation angetroffen wird. Die Seitenkette an C-4 und die Konformation der 5,6-*O*-Isopropylidengruppe ist in Lösung jedoch weitgehend flexibel.

Herrn Prof. Dr. E. Weiß sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Überlassung des Einkristalldiffraktometers.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen werden dünn-schichtchromatographisch auf Kieselgel 60 GF₂₅₄ (Merck) verfolgt. Laufmittelsysteme: Benzol/Aceton/Methanol (8:1:1) (A); Benzol/Aceton (4:1) (B). Anfärbung: Anilin/Diphenylamin/Phosphorsäure. Die Anfärbung der Phostone erfordert Erhitzen auf über 250°C. Schmelzpunkte auf dem Kofler-Heiztischmikroskop (unkorrigiert). NMR-Spektren: Perkin-Elmer R 32 (90 MHz); Bruker WH 270 (270 MHz). — IR-Spektren: Perkin-Elmer Spectrometer 257. — Optische Drehungen: Perkin-Elmer Polarimeter 241 in 1-dm-Küvetten.

2,3:5,6-Di-O-isopropyliden-1-methylphosphono-D-mannit- δ -phoston (**2**): 2.6 g (10 mmol) **1** in 2.5 ml Dimethylphosphit werden mit einer Lösung von 400 mg Natrium in 5 ml Methanol versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. 20 ml Amberlite IR 120 (H⁺) und 40 ml Amberlyst A 26 (OH⁻) werden zugegeben und 30 min gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende Sirup in 300 ml heißem Benzol aufgenommen und von dem zurückbleibenden Öl dekantiert. Die Benzolphase wird mit Diisopropylether zur Trübe versetzt. Nach langsamem Abkühlen auf 5°C scheiden sich im Laufe von 3 d 970 mg **2** in Form feiner Nadelrosetten ab. Mehrfache Wiederholung der Prozedur liefert weitere 900 mg **2**. Gesamtausb. 55%. Weitere Reinigung für analytische Zwecke erfolgt durch erneutes Umkristallisieren aus Benzol/Diisopropylether oder durch Sublimation bei 0.03 Torr/120°C. Schmp. 186–190°C (Zers. ab 170°C); $[\alpha]_D^{21} = +25.3$ ($c = 0.8$, CHCl₃).

³⁶⁾ N. K. Kochetkov, E. E. Nifantev, M. P. Koroteev, Z. K. Zhane und A. A. Borisenko, *Carbohydr. Res.* **47**, 221 (1976).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): OH $\delta = 3.53$ dd, 1-H 4.13 ddd, 2-H 4.76 ddd, 3-H 4.51 ddd, 4-H 3.84 ddd, 5-H 4.35 dddd, 6-H 4.12 dd, 6'-H 3.97 dd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 1.35 s, 1.37 s, 1.41 s, 1.54 s, CH_3OP 3.83 ppm d. *J*-Werte siehe Tab. 4.

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{P}$ (338.3) Ber. C 46.16 H 6.85 P 9.16 Gef. C 46.15 H 6.91 P 8.27

2,3:5,6-Di-O-isopropyliden-1-methylphosphono-1-O-p-tolylsulfonyl-D-mannit- δ -phoston (3): 940 mg (2.78 mmol) **2** in 10 ml Pyridin werden unter Kühlung mit 1.3 g (6.8 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 4 ml Chloroform versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 1 g Natriumhydrogencarbonat wird weitere 3 h gerührt, dann filtriert und mit Toluol (viermal je 10 ml) abgezogen. Der schwach gelbe ölige Rückstand wird an 60 g Kieselgel 60 mit Eluens A chromatographisch gereinigt. Ausb. 754 mg (55%) **3** als farbloser Sirup, der nur sehr langsam kristallisiert. Umkristallisation aus Benzol/Diisopropylether liefert feine Nadelrosetten. Langsames Eindunsten einer Lösung von **3** in Methanol/Diisopropylether ergibt dickere Nadeln, zum großen Teil verwachsen, zum Teil aber auch Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse tauglich sind. Schmp. 191–193 °C (Zers. ab 180 °C); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +50.3^\circ$ ($c = 0.9$, CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1-H $\delta = 5.01$ dd, 2-H 4.85 ddd, 3-H 4.53 ddd, 4-H 3.84 ddd, 5-H 4.33 dddd, 6-H 4.09 dd, 6'-H 3.91 dd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 1.32 s, 1.34 s, 1.41 s, 1.54 s, CH_3OP 3.59 d, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ 2.45 s, C_6H_4 7.3–8.0 ppm m. *J*-Werte siehe Tab. 4.

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_{10}\text{PS}$ (492.5) Ber. C 48.78 H 5.94 P 6.29 S 6.51
Gef. C 48.57 H 5.94 P 5.42 S 6.12

[516/76]