

3 Spezifikation der Chiralität am Phosphoratom

Ein Blick in die Literatur macht die Notwendigkeit dieser kurzen Passage deutlich. Exemplarisch soll hier das 2-Phenyl-1,3,2-oxazaphospholidin-2-oxid³⁰ **15** betrachtet werden, das auf die gleiche Art und Weise von *Jugé*³¹ und *Buono*³² synthetisiert wurde. Während *Jugé* das Phosphoratom in seinen Publikationen als (*R_P*)-konfiguriert beschreibt, spricht *Buono* von einer (*S_P*)-Konfiguration.

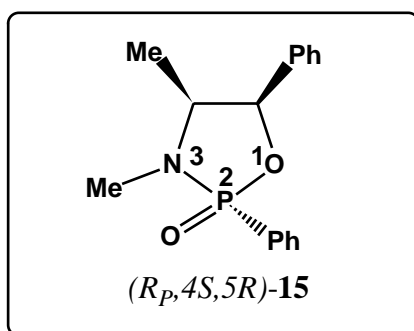


Abb. 6 Anwendung der *Cahn-Ingold-Prelog*-Nomenklatur auf das (*R_P*,*4S*,*5R*)-3,4-Dimethyl-2,5-diphenyl-1,3,2-oxazaphospholidin-2-oxid (*R_P*,*4S*,*5R*)-**15**.

Die Ursache für die Zuordnung entgegengesetzter Deskriptoren ist in der Vernachlässigung einer der vier Valenzbindungskonventionen der *Cahn-Ingold-Prelog*-Nomenklatur (CIP-System)³³ begründet, die festlegt, daß

»Beiträge von d-Orbitalen an die Bindungen quadriliganter Atome vernachlässigt werden.«

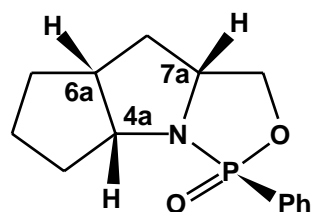
Basierend auf dieser Konvention müssen P=O-, P=S- etc. Bindungen in Phosphor(V)-Verbindungen formal als Einfachbindung betrachtet werden. Die Betrachtung der P=O-, P=S- etc. Bindungen als Doppelbindung würde die Anwendung der Konvention der Duplikatdarstellung erfordern, wodurch sich eine falsche Prioritätenreihenfolge ergäbe. Die korrekte Rangfolge der Prioritäten nach dem CIP-System für das Molekül **15** lautet also: (P)–O–C > "(P)=O" > (P)–N > (P)–Ph, d. h. der obigen Verbindung kommt somit am Phosphoratom die (*R*)-Konfiguration zu.

Bezeichnung der Stereochemie von phosphorhaltigen Octahydrocyclopenta[b]pyrrol-2-carbonsäure-Derivaten

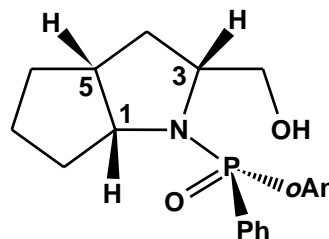
In dieser Arbeit wird um der Übersichtlichkeit willen für Phosphorderivate der Octahydrocyclopenta[b]pyrrol-2-carbonsäure folgende Schreibweise verwendet:

(all-Deskriptor, Deskriptor_P)

Der mit dem tiefgestellten Buchstabe *P* versehene Deskriptor beschreibt die Konfiguration am Phosphoratom des betrachteten phosphorhaltigen Octahydro-cyclopenta[b]pyrrol-2-carbonsäure-Derivats. Die Bezeichnung *all-Deskriptor*, hier als Beispiel *all-R*, beschreibt stets nur die Konfiguration der stereogenen Kohlenstoffatome des Octahydro-cyclopenta[b]pyrrol-Ringes, z. B.:



$(4aR, 6aR, 7aR) = (all-R)$



$(1R, 3R, 5R) = (all-R)$

Für den weiteren Verlauf dieser Arbeit ergibt sich somit für diese beiden Verbindungen die stereochemische Bezeichnung $(all-R, S_P)$ -, der noch die charakteristische Verbindungsnummer angehängt wird.

Aufklärung der Stereochemie an einem neu generierten Chiralitätszentrum am Phosphor

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen die Stereochemie an dem neu entstehenden Chiralitätszentrum am Phosphor der 2-Dimethyl-, 2-Phenyl- und 2-Alkyl-1,3,2-oxazaphospholidine ($R_P, 5S$)-**20c**, ($R_P, 8aS$)-**24e**, ($all-R, S_P$)-**26c** und ($all-R, S_P$)-**26d** (Kap. 4.1.3) sowie der 2-Phenyl-1,3,2-oxazaphospholidin-2-oxide ($R_P, 3aS$)- und ($S_P, 3aS$)-**34f** und ($R_P, 3aS$)-**34g** (Kap. 5.2.1) mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zuzuordnen. Die bevorzugte Konfiguration des 2-Phenyl-1,3,2-

oxazaphospholidins ($RS_P,4S$)-**24b** und damit auch die Stereochemie am Phosphoratom des 2-Phenyl-1,3,2-oxazaphospholidin-Boran-Komplexes ($S_P,4S$)-**31f** kann mit Hilfe von semiempirischen Rechnungen aufgeklärt werden (Kap. 5.1.1). Bei dem 2-Phenyl-1,3,2-oxazaphospholidin-2-oxid ($all-R,S_P$)-**34h** gelingt die Aufklärung der Konfiguration am P-Atom, indem diese Verbindung durch eine definierte Reaktion aus einem stereochemisch determinierten Edukt synthetisiert wird (Kap. 5.2.1). Hierüber ist dann auch die Bestimmung der Stereochemie am P-Atom der drei Stereoisomeren ($all-R,R_P$)-, ($all-S,S_P$)- und ($all-S,R_P$)-**34h** möglich. Bei diesen genannten Molekülen wird in der vorliegenden Arbeit bereits bei ihrer Synthese die jeweilige Konfiguration angegeben.