

ALIGOSTATISCHE UND MONOLIGOSTATISCHE REAKTIONSCYCLEN IN DER  
PHOSPHORORGANISCHEN CHEMIE

R. Luckenbach

Organisch-chemisches Institut der Universität D-65-Mainz

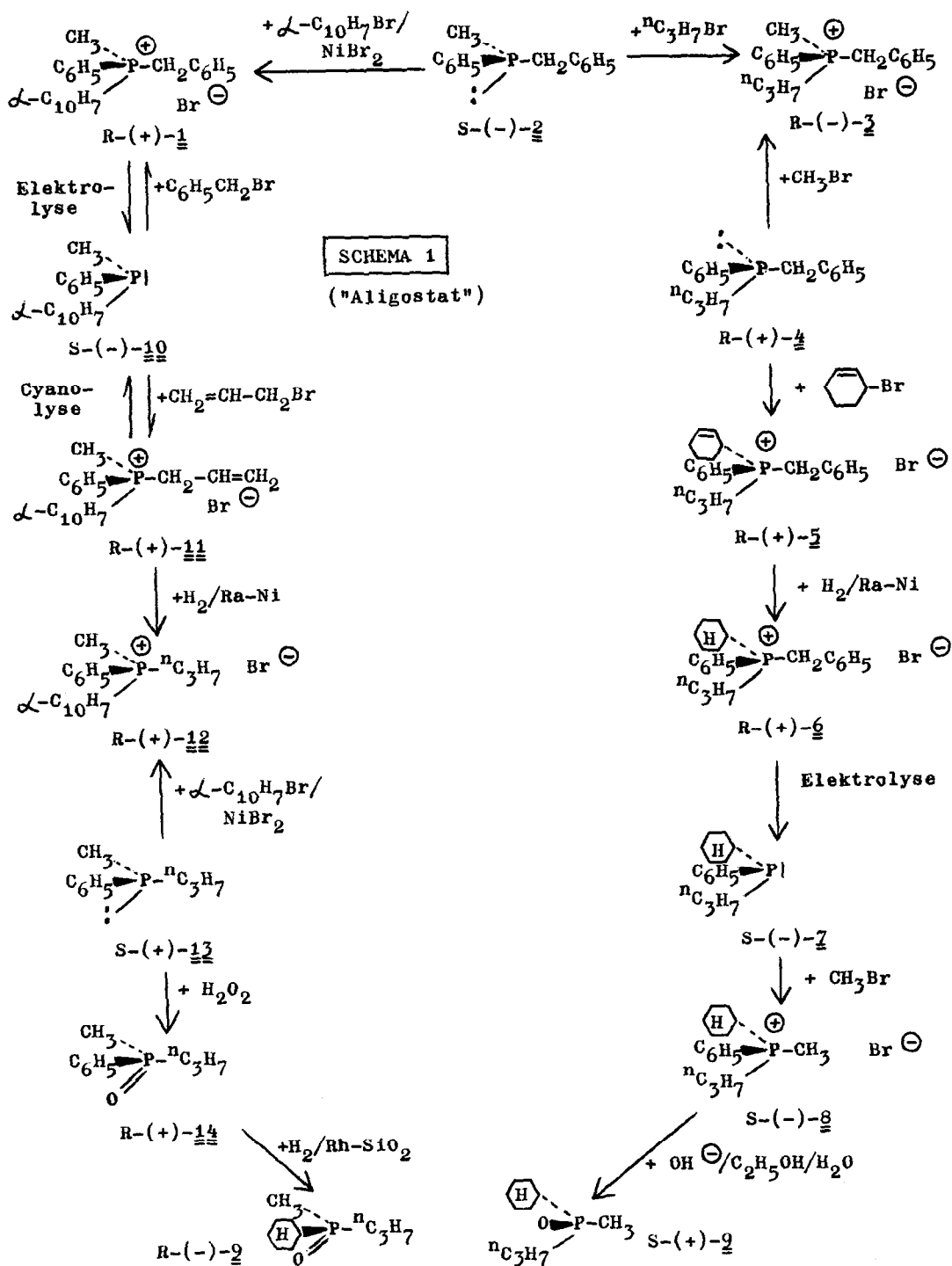
(Received in Germany 23 December 1973; received in UK for publication 23 January 1974)

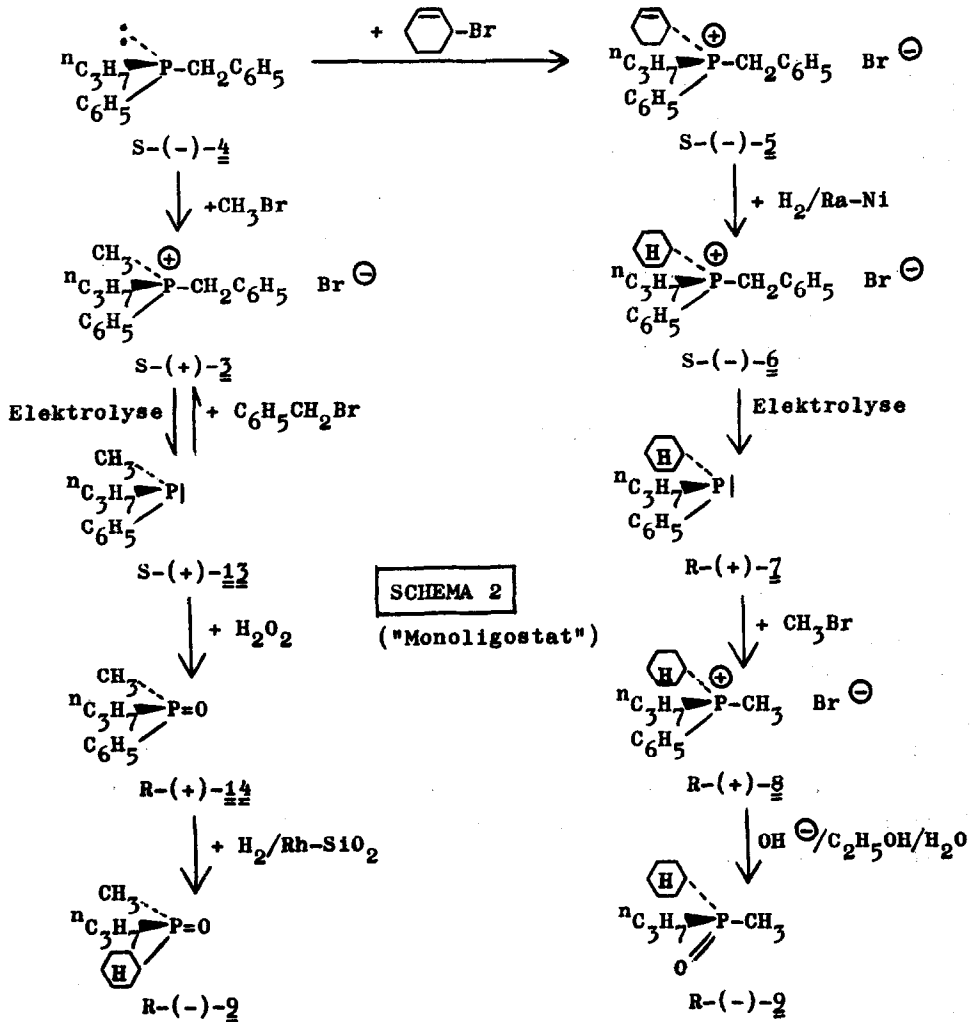
Über Systematik und Bedeutung stereochemischer Reaktionscyclen ist kürzlich von Cram und Mitarb. zusammenfassend berichtet worden <sup>1)</sup>. Bisher sind triligostatische, diligostatische und monoligostatische Reaktionscyclen experimentell verifiziert worden <sup>1-3)</sup>, d.h. solche Cyclen, in denen jede der jeweils beteiligten chiralen Verbindungen 3, 2 bzw. 1 gemeinsame(n) Liganden haben. Im Bereich chiraler Phosphorverbindungen existieren bisher lediglich Beispiele für triligostatische <sup>4)</sup> und diligostatische <sup>5,6)</sup> stereochemische Cyclen.

An dieser Stelle soll nun je 1 Beispiel für aligostatische (d.h. kein allen Chiromeren gemeinsamer Ligand; s. Schema 1) und monoligostatische (Schema 2) stereochemische Reaktionscyclen mit phosphororganischen Chiromeren angeführt werden; der im Schema 1 dargestellte aligostatische Reaktionscyclus ist das bislang einzige publizierte Beispiel für einen experimentell durchgeführten Cyclus dieser Art überhaupt.

Sämtliche in Schema 1 und 2 aufgeführten Reaktionen verlaufen unter Retention der Konfiguration am zentralen Phosphoratom <sup>4-7)</sup>, auch die Phosphinoxydspaltung von S-(-)-8 zu S-(+)-9 bzw. von R-(+)-8 zu R-(-)-9 <sup>7)</sup>.

Der "Aligostat" in Schema 1 enthält folglich eine "ligand metathesis" <sup>1-3)</sup>, da ja die beiden Antipoden R-(-)-9 und S-(+)-9 durch ausschließlich stereo-retentive Reaktionsschritte miteinander verbunden sind. Nach der Cram'schen Nomenklatur <sup>1-3)</sup> handelt es sich also bei der im Schema 1 dargestellten Reaktionsfolge um einen "14-reaction, aligostatic, antipodal reaction cycle with a ligand metathesis", während Schema 2 einen





"9-reaction, monoligostatic, podal reaction cycle without ligand metathesis" darstellt.

(Einzelheiten über die Ermittlung der absoluten Konfigurationen der in den beiden obigen Schemata angeführten chiralen Verbindungen sowie über die Stereochemie (sterischer Verlauf, Stereoselektivitätsgrad) der gezeigten Reaktionsschritte finden sich in Lit. 4,5,8,9.) -

Literatur:

- 1) D.J.Cram und J.M.Cram,  
Fortschr.Chem.Forsch. 31, 1 (1972)
- 2) T.R.Williams, R.E.Booms und D.J.Cram,  
J.Am.Chem.Soc. 93, 7338 (1971)  
T.R.Williams, A.Nudelman, R.E.Booms und D.J.Cram,  
J.Am.Chem.Soc. 94, 4684 (1972)
- 3) D.C.Garwood und D.J.Cram,  
J.Am.Chem.Soc. 92, 4575 (1970)
- 4) R.Luckenbach,  
Phosphorus 1, 223, 229, 293 (1972)
- 5) R.Luckenbach,  
Liebigs Ann.Chem. , im Druck
- 6) R.Luckenbach,  
Phosphorus 1, 229 (1972)  
R.Luckenbach,  
unveröffentlichte Versuche
- 7) siehe Fußnote <sup>4)</sup> in:  
R.Luckenbach,  
"Zur Stereochemie der konkurrierenden Abspaltung zweier aromatischer  
Liganden aus chiralen Phosphoniumsalzen mit Alkalihydroxyd",  
Phosphorus, im Druck (1973)
- 8) R.Luckenbach,  
Phosphorus 1, 77 (1971)  
R.Luckenbach,  
Dissertation, Univ. Mainz 1968
- 9) L.Horner und R.Luckenbach,  
Phosphorus 1, 73 (1971)