



Doctoral Thesis

## Beitrag zur Synthese von chiralen, polymergebundenen Phosphinoxiden

**Author(s):**

Dimmler, Andreas Jakob

**Publication Date:**

1981

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000250188> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 6896

BEITRAG ZUR SYNTHESE VON CHIRALEN,  
POLYMERGEBUNDENEN PHOSPHINOXIDEN

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

Andreas Jakob Dimmler

dipl. Chem. ETH

geboren am 25. Mai 1951

von Zürich

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. P. Rys, Referent

Prof. Dr. H. Zollinger, Korreferent

1981

## ZUSAMMENFASSUNG

Um das enantioelektive Adsorptionsverhalten von polymergebundenen, chiralen Phosphinoxiden gegenüber racemischen Substraten zu verstehen, ist es von Interesse, den Einfluss der Substituenten am Phosphor auf dieses Adsorptionsverhalten zu studieren. Zu diesem Zwecke ist es wünschbar, verschiedene polymergebundene, chirale Phosphinoxide zu synthetisieren.

Im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit wurden die Herstellungsmethoden für polymere Reagentien im allgemeinen und im Hinblick auf den Einbau von am Phosphoratom chiralen Phosphinoxiden in eine Polystyrolmatrix im speziellen diskutiert.

Im praktischen Teil der Arbeit wurden die Einsatzmöglichkeiten und Grenzen jener Synthesemethode untersucht, welche für die Herstellung von polymergebundenen, chiralen Phosphinoxiden am geeignetsten erschien. Die grundlegende Reaktion dieser Methode ist die Umsetzung eines polymergebundenen Grignard-Reagens mit einem chiralen O-Alkyl-phosphinat. Die Resultate dieser Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Modellstudien zeigten, dass O-Alkyl-cyclohexylmethylphosphinate sich im allgemeinen nur schlecht oder gar nicht mit Phenylmagnesiumbromid zu Cyclohexylmethylphenylphosphinoxid umsetzen lassen. Einzig O-Methylcyclohexylmethylphosphinat gibt eine befriedigende Ausbeute.
- Die Synthese von chiralem O-Methyl-cyclohexylmethylphosphinat wurde auf dem Wege einer reversiblen Derivatisierung von racemischem O-Methyl-cyclohexylmethylphosphinat versucht. Dazu eignet sich die reversible

Carboxylierung zu (O-Methylcyclohexylmethylphosphinato)-essigsäure. Der stereospezifische Verlauf der Carboxylierung und der Decarboxylierung wurde an O-(-)-Methylcyclohexylmethylphosphinat gezeigt.

- Die Racematspaltung der genannten Phosphinatoessigsäure wurde entweder mit chiralen Alkoholen über die Bildung der Ester oder mit chiralen Aminen über die Bildung der Ammoniumsalze oder der Amide versucht. Einzig aus dem Diastereomerengemisch des mit (+)-Neomenthylamin gebildeten Amids konnte eines der beiden Diastereomeren rein gewonnen werden.
- Die Versuche zur Spaltung dieses diastereomerenreinen Amids sind nicht gelungen. Sowohl Pyrolyse, als auch O-Methylierung des Amids mit Methyliodid/Silberperchlorat führten zur Racemisierung am Phosphor. Das Amid ergab mit Natriumhydrid/Schwefelkohlenstoff Produkte, deren Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die Reagentien Stickstofftetroxid und Nitrosoniumtetrafluoroborat vermochten das Amid nicht zu spalten.

ABSTRACT

The enantioelektive adsorption behavior of polymer-bound, chiral phosphine oxides against racemic substrates is influenced by the nature of substituents on phosphorus. In the present study general methods of preparation of polymer-bound reagents are discussed in order to apply them to the synthesis of polymer-bound, chiral phosphine oxides. The most promising reaction to synthesic polymer-bound phosphine oxides seems to be the reaction of a polymer-bound Grignard-reagent with O-alkyl-phosphinates.

- Model studies revealed strong leaving-group dependence of the yield in the reaction of phenylmagnesiumbromide with O-alkyl-cyclohexylmethylphosphinates. Only O-methyl-cyclohexylmethylphosphinates gave sufficient yields.
- The synthesis of chiral O-methyl-cyclohexylmethylphosphinate was attempted by reversible derivatization of racemic O-methyl-cyclohexylmethylphosphinate by means of a carboxylation reaction yielding (O-methyl-cyclohexylphosphinato)-acetic acid. The stereospecific course of both the carboxylation and the decarboxylation was demonstrated on O-(-)-menthyl-cyclohexylmethylphosphinate.
- The resolution of the above mentioned phosphinatoacetic acid was attempted by the formation of salts and amides with chiral amines, and by the formation of esters with chiral alcohols. Only with the amid of (+)-neomenthylamine one diastereomer was obtained purely.

- The cleavage of the diastereomerically pure amide was not successful. Both pyrolysis and O-methylation of the amide with methyl iodide/silver perchlorate were racemizing at phosphorus. The reaction with sodium hydride/carbon disulfide yielded products not yet identified. The amide bond was not affected by nitrogen tetroxide or nitrosoniumtetrafluoroborate.