ETH zürich

ETH Library

Synthese polymergebundener chiraler Phosphinoxide und Phosphine

Doctoral Thesis

Author(s):
Marti, Hans Rudolf

Publication date:
1978

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000131291

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. 6218

SYNTHESE POLYMERGEBUNDENER CHIRALER PHOSPHINOXIDE UND PHOSPHINE

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

HANS-RUDOLF MARTI
dipl. Chem. ETH
geboren am 20. April 1950
von Rüeggisberg BE

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. P. Rys, Referent
Prof. Dr. H. Zollinger, Korreferent

1978

6. ZUSAMMENFASSUNG

1) Es wurden folgende polymergebundene Reagenzien hergestellt:

- Poly-p-styrylmagnesiumbromid 51 wurde durch die Umsetzung von Poly-p-styryllithium 77 mit Magnesiumbromidtriätherat synthetisiert. Je nach Versuchsbedingungen konnten 2.5 - 4.0 mmol Grignardgruppen pro g eingesetztes Polystyrol eingebaut, d.h. 26 - 42% der aromatischen Ringe funktionalisiert werden.

- Das polymergebundene Grignardreagenz 51 wurde dazu verwendet, die optisch aktiven Polystyrylmethylphenylphosphinoxide 80(R), 80(S) und die Polystyrylanisylmethylphosphinoxide 81(R), 81(S) durch Reaktion mit optisch reinen Menthyl-methylphenylphosphinaten 56(R), 56(S) bzw. Menthyl-anisylmethylphosphinaten 61(R), 61(S) zu synthetisieren.

- Durch Reduktion der Polystyrylmethylphenylphosphinoxide 80(R) und 80(S) mit Trichlorsilan konnten die optisch aktiven Polystyrylmethylphenylphosphine 84(R) und 84(S) dargestellt werden.

2) Die polymergebundenen Phosphinoxide 80(R) und 80(S) zeigten ein stereoselektives Adsorptionsvermögen. So konnte durch Säulenchromatographie z.B. racemische Mandelsäure an Polystyrylmethylphenylphosphinoxid 80(S) die (+)-drehende Mandelsäure angereichert werden.

3) Das optisch aktive polymergebundene Phosphin 84(R) wurde als Ligand für Uebergangsmetallkatalysatoren verwendet. An folgenden zwei Reaktionen wurden die Reaktivitäten dieser Katalysatoren getestet:

- Rhodiumkatalysierte Hydrierung von α-Methoxystyrol und von drei Zimtsäurederivaten.

- Palladiumkatalysierte Hydrocarboxylierung von α-Methylstyrol. In dieser Reaktion wurde der Einfluss des Palladium/Phosphin-Verhältnisses auf die Isomerenverteilung der linearen und verzweigten Ester 3-Phenylbuttersäureäthylester 87 bzw. 2-Methyl-2-phenylpropionsäureäthylester 88 untersucht.

In beiden Reaktionen konnten geringe optische Aktivitäten (1 - 2%) der entstehenden Produkte erzielt werden.

ABSTRACT

Optically active polystyrenemethylphenyl- and polystyrene-anisylmethylphosphinoxides could be synthesized by the reaction of polystyrenemagnesiumbromide with optically active menthylphosphinates. The oxides showed a slight enantioselectivity in the chromatography of racemates such as mandelic acid. The optically active polymer-bound phosphinoxides were reduced to the phosphines by trichlorosilane and were used as ligands for the rhodium-catalyzed hydrogenation of cinnamic acid derivatives and α-methoxystyrene and the palladium-catalized hydrocarboxylation of α-methylstyrene. However, only little optical induction was found in the products.