

1 Inhaltsverzeichnis

2	EINLEITUNG	3
2.1	Allgemeines	3
2.1.1	Katalyse	3
2.1.2	Die Liaison von Phosphanliganden und Edelmetallen	3
2.1.3	Bifunktionelle Thioharnstoffderivate in der Organokatalyse	6
2.2	Das [2.2]Paracyclophan	7
2.2.1	Allgemeines	7
2.2.2	Stereochemie von [2.2]Paracyclophanderivaten	8
2.2.3	[2.2]Paracyclophanliganden in der Katalyse	9
2.3	Zielsetzung der Arbeit	12
3	HAUPTTEIL	13
3.1	Synthese neuer bifunktioneller Thioharnstoffderivate und deren Evaluierung in der asymmetrischen Organokatalyse	13
3.1.1	Allgemeines	13
3.1.2	Synthese bifunktioneller planar-chiraler Thioharnstoffderivate	14
3.1.3	Synthese eines β -Pinen-basierten Thioharnstoffderivates	21
3.1.4	Evaluierung der neuen Thioharnstoffderivate	23
3.2	Synthese neuer [2.2]Paracyclophanbisphosphane	26
3.2.1	Allgemeines	26
3.2.2	Synthese der Gemphos-Liganden	27
3.2.3	Synthese der Phanephos-Derivate	38
3.3	Synthese neuer planar-chiraler Monophosphane	41
3.3.1	Allgemeines	41
3.3.2	Synthese der Monophosphane	42
3.4	Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen	53
3.4.1	Allgemeines	53
3.4.2	Suzuki-Kupplungen	55
3.4.3	Sonogashira-Kupplungen	57
3.4.4	Buchwald-Hartwig-Amidierung	58
3.4.5	Thioharnstoff als H_2S -Surrogat in Kreuzkupplungen	69
3.5	Untersuchung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen	73
3.5.1	Allgemeines	73
3.5.2	Vergleiche der katalytischen Aktivität in der Amidierung	74
3.5.3	Strukturelle Charakterisierung definierter Palladiumkomplexe	76
3.5.4	Elektronische Eigenschaften der Bisphosphane	81
3.5.5	Einfluss von elektronischen Eigenschaften auf die katalytische Aktivität	84

4	ZUSAMMENFASSUNG	100
4.1	Neue bifunktionelle Thioharnstoffderivate	100
4.2	Neue Phosphanliganden für C-N- und C-S-Kreuzkupplungen	100
4.3	Untersuchung von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen	102
4.4	Ausblick	103
5	EXPERIMENTELLER TEIL	104
5.1	Allgemeines	104
5.1.1	Analytik	104
5.1.2	Lösungsmittel und Reagenzien	108
5.1.3	Präparatives Arbeiten	109
5.2	Synthese und Charakterisierung der Verbindungen	110
5.3	Kristallographische Daten	197
6	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	211
7	LITERATUR	213
8	ANHANG	222
8.1	Publikationsliste	222
8.2	Lebenslauf	224
8.3	Danksagung	225