

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Homogene metallorganische Komplexkatalyse	1
1.2	Asymmetrische Katalyse	2
1.3	Homogene asymmetrische Katalyse	6
1.4	Chirale Phosphorliganden	10
1.5	Phosphoramidit-Liganden	12
1.5.1	Synthese von Phosphoramidit-Liganden	13
1.5.2	Ausgewählte Anwendung von Phosphoramidit-Liganden in der asymmetrischen Katalyse	16
1.6	Asymmetrische Hydrovinylierung	19
1.6.1	Nickel-katalysierte asymmetrische Hydrovinylierung	20
1.6.2	Ligandenentwicklung anhand der Nickel-katalysierten Hydrovinylierung von Styrol	22
1.6.3	Mechanismus der Hydrovinylierung von Styrol	28
1.6.4	Mögliche Anwendungen der Hydrovinylierung mit Phosphoramidit-Liganden	31
1.7	Cycloisomerisierung	35
1.7.1	Nickel-katalysierte Cycloisomerisierung	36
1.7.2	Asymmetrische Nickel-katalysierte Cycloisomerisierung	40
1.7.3	BINOL-basierte monodentate Phosphoramidite in der Ni-katalysierten Cycloisomerisierung	44
1.7.4	TADDOL-basierte monodentate Phosphoramidite in der Ni-katalysierten Cycloisomerisierung	45
1.7.5	Chirale monodentate Spirophosphoramidit-Liganden in der Cycloisomerisierung	47
1.7.6	Mechanismus der Cycloisomerisierung	49
2	AUSGANGSSITUATION, MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	50
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	52
3.1	Ligandensynthese	52
3.1.1	Erster Schritt zur Synthese der Liganden – Synthese des Imins	54
3.1.2	Zweiter Schritt zur Synthese der Liganden – Die Hydrierung des Imins	56
3.1.3	Dritter Schritt zur Synthese der Liganden – Umsetzung zum Hydrochlorid	58
3.1.4	Vierter Schritt zur Synthese der Liganden – Umsetzung zur PCl_2 -Komponente	61
3.1.5	Fünfter Schritt zur Synthese der Liganden – Darstellung des Phosphoramidites	61
3.2	Hydrovinylierung	69
3.2.1	Optimierung der Hydrovinylierung	69
3.2.2	Hydrovinylierung von Styrol	77
3.2.3	Hydrovinylierung von 1,3-Cyclohexadien	90
3.2.4	Vergleich von Ergebnissen aus Experiment und Simulation der Hydrovinylierung von Styrol	94
3.3	Cycloisomerisierung	104

3.3.1	Cycloisomerisierung von Diethyldiallylmalonat	104
3.3.2	Cycloisomerisierung von <i>N,N</i> -diallyl-4-methylbenzensulfonamid	112
4	ZUSAMMENFASSUNG	116
5	EXPERIMENTELLER TEIL	123
5.1	Allgemeine Anmerkungen	123
5.1.1	Arbeiten unter Schutzgas	123
5.1.2	Trockene Lösungsmittel	123
5.1.3	Kommerziell erhältliche Reagenzien	124
5.2	Analytische Methoden	124
5.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift	126
5.4	Synthese von literaturbekannten Verbindungen	132
5.5	Synthese von Ligandenvorstufen	136
5.5.1	Synthese des chiralen Imins als Ligandenvorstufe	136
5.5.2	Synthese der chiralen sekundären Amine als Ligandenvorstufe	154
5.5.3	Synthese der chiralen Hydrochloriden als Ligandenvorstufe	158
5.5.4	Synthese der Phosphoramidit-Liganden	185
5.6	Synthese von Metall-Präkursoren	238
5.7	Nickel-Katalysierte asymmetrische Hydrovinylieung	243
5.7.1	Hydrovinylieung von Styrol (42)	243
5.7.2	Hydrovinylieung von Cyclohexa-1,3-dien (168)	245
5.8	Nickel-katalysierte asymmetrische Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen	246
5.8.1	Cycloisomerisierung von Diethyl-2,2-diallylmalonat	246
5.8.2	Cycloisomerisierung von <i>N,N</i> -diallyl-4-methylbenzenesulfonamid	248
6	LITERATURVERZEICHNIS	250
7	DANKSAGUNG	262