



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Enantioselektive Katalyse	1
1.2	Katalytische Hydrierung	2
1.3	Mechanismus	7
1.4	Monodentate Phosphorliganden	9
1.5	Sekundäre Phosphinoxide	13
1.5.1	Synthese von SPO-Liganden	14
1.5.2	Metall-Komplexe und Anwendungen	16
1.6	Enantioselektive Hydrierung von Iminen	19
1.7	Enantioselektive Hydrierung von Ketonen	20
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>Rhodium-katalysierte Hydrierung mit neutralen und anionischen monodentaten Phosphorliganden</b>	<b>24</b>
3.1	Synthese der Boratbausteine und sekundären Amine	24
3.2	Synthese der Liganden	26
3.3	Synthese der Substrate	29
3.3.1	Darstellung von ( <i>Z</i> )-2-Acetamido-zimtsäuremethylester	29
3.3.2	Darstellung der Enamide	29
3.4	Resultate	31
3.4.1	Hydrierung von Dimethylitaconat und ( <i>Z</i> )-2-Acetamido-zimtsäuremethylester	31
3.4.2	Hydrierung von Tiglinsäure	34
3.4.3	Hydrierung der Enamide	36
3.5	NMR-Studien	42
3.6	Synthese weiterer chiraler anionischer Liganden	45
3.6.1	Austausch des Gegenions	45
3.6.2	Weitere anionische Liganden	50
3.7	Derivate der Phosphonsäure	54
3.7.1	Synthese der Liganden	55
3.7.2	NMR-Untersuchungen	56
3.7.3	Hydrierergebnisse	64
3.8	Zusammenfassung und Ausblick	66



<b>4 Sekundäre Phosphinoxide</b>	<b>71</b>
4.1 Synthesen	71
4.1.1 Darstellung von SPO-Liganden	71
4.1.2 Darstellung des Katalysatorvorläufers	72
4.1.3 Darstellung der Substrate	72
4.2 Hydrierergebnisse	74
4.2.1 <i>In situ</i> -Hydrierung	75
4.2.2 Hydrierung mit isoliertem Iridium-SPO-Präkatalysator	79
4.2.3 Hydrierungen durch monodentate Liganden	80
4.3 Hydrierung von Acetophenon	82
4.3.1 Mit Iridium-Katalysatoren	82
4.3.2 Mit Nickel-Katalysatoren	85
4.3.3 Mit Eisen-Katalysatoren	90
4.3.4 Mit Kupfer-Katalysatoren	91
4.4 SPO-Liganden mit Xanthengerüst	95
4.4.1 Darstellung neuer Liganden	96
4.4.1.1 Synthese von <i>mono</i> -SPO-P,P-Liganden	96
4.4.1.2 Synthese des <i>bis</i> -SPO-Liganden	101
4.4.1.3 Synthese der SPO-P,N-Liganden	101
4.4.1.4 Synthese des Phosphinoxazolinliganden	102
4.4.2 Resultate der Xanthenliganden	104
4.4.2.1 Hydrierung von Acetophenon	104
4.4.2.2 Rhodium-katalysierte Hydrierung funktionalisierter Olefine	105
4.4.2.3 Iridium-katalysierte Hydrierung unfunktionalisierter Olefine	107
4.5 Hydrierergebnisse des Oxazolin-SPO-Liganden	109
4.6 Zusammenfassung und Ausblick	111
<b>5 Experimenteller Teil</b>	<b>115</b>
5.1 Allgemeines	115
5.1.1 Arbeitstechniken und Chemikalien	115
5.1.2 Analytische Methoden	115
5.2 Synthese der neutralen und anionischen Ligandbausteine	117
5.3 Synthese der monodentaten Liganden	125
5.4 Synthese weiterer anionischer Liganden	133
5.5 Synthese von Phosphonsäurederivaten	140



5.6	Synthese von Oxazolin-SPO-Liganden	144
5.7	Synthese von Xanthen-SPO-Liganden	146
5.8	Synthese von Phosphin-P,N-Liganden	161
5.9	Synthese von Metallkomplexen	165
5.10	Rhodium-katalysierte Hydrierung	168
5.10.1	Synthese von funktionalisierten Olefinen	168
5.10.2	Synthese des Boratadditivs	173
5.11	Synthese der Imine	174
5.12	Evaluierung diverser Katalysatoren	179
5.13	Analytische Daten der Hydrierprodukte	180
5.14	NMR-Studien	191
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>194</b>
6.1	Ergänzende Hydriertabellen	194
6.2	Abkürzungsverzeichnis	211
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>216</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>224</b>
	<b>Summary</b>	<b>226</b>