



Valentin Köhler (Autor)
**Neue ionische Liganden für
Übergangsmetallkomplexe und deren Anwendung in
der asymmetrischen Katalyse**

Valentin Köhler

Neue ionische Liganden
für Übergangsmetallkomplexe
und deren Anwendung
in der asymmetrischen Katalyse



Cuvillier Verlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2246>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhalt

Einleitung	1
Aufgabenstellung	2
Phospheniumkationen als Liganden für Übergangsmetall-basierende Katalysatorsysteme	3
Untersuchungen an Bi- und Bisimidazolinliganden	8
Synthese des Biimidazolinliganden	8
Synthese des Diazachlorphosphins (6)	9
Versuch der Chloridabstraktion aus Verbindung 6	10
Versuch der Chloridabstraktion aus dem freien Liganden (6)	11
Versuch der Chloridabstraktion aus der vorkomplexierten Verbindung 6	17
Von chiralen Diaminen abgeleitete Phospheniumkationen	19
Synthese der Phospheniumkationen	19
Versuche zur Komplexbildung	24
Komplexierung mit Rhodiumverbindungen	26
Komplexierung der Phospheniumkationen mit Wilkinsons Katalysator	26
Versuch der Vorkomplexierung des Diazachlorphospholidins mit Wilkinsons Katalysator	28
Komplexierungsversuche mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	30
Diskussion der Untersuchungen mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	39
Zusammenfassung der aus den Experimenten abgeleiteten Aussagen	43
Anmerkungen zur vermuteten Bildung von $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$	44
Hydrierung von (<i>Z</i>)- α -Acetamidozimtsäuremethylester unter Einsatz von Phospheniumkationen und Wilkinsons Katalysator	45
Hydrierung von (<i>Z</i>)- α -Acetamidozimtsäuremethylester unter Einsatz eines Phospheniumkationliganden und $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BAR}_F$	47
Diskussion der Hydrierergebnisse	50
Komplexierung mit anderen Übergangsmetallverbindungen	51
Iridium (I)	51
Palladium	53
Pd(0)-Komplexvorläufer	53
Pd ₂ dba ₃	53
Pd(PPh ₃) ₄	55
Fazit der NMR-Rohr-Experimente mit Pd(0)-Spezies	58
Pd(II)-Komplexvorläufer	58
$[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$	58
$[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{OTf}$	59
$[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$	60
$[(\text{TMEDA})\text{PdMe}_2]$	62
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ als Pt(0)-Komplexvorläufer	62
Fazit der Untersuchungen über Phospheniumkationen und Ausblick auf mögliche Folgeuntersuchungen	65

Borabisoxazoline	68
Synthese: Möglichkeiten und Einschränkungen der Strukturvariation	68
Strukturelle Untersuchungen	75
Einfluss der Substituenten am Rückgrat in der Kupfer-	
katalysierten Cyclopropanierung von Styrol	75
Vergleich der Röntgenstrukturen der Cu(II)-Komplexe	80
Weitere Untersuchungen der elektronischen und strukturellen	
Eigenschaften der Borabisoxazolinliganden anhand von	
Palladiumallylkomplexen	85
NOESY-Untersuchungen der Palladiumallylkomplexe	88
Bestimmung der Konformation der Isopropylgruppen	88
Analyse der relativen Lage des Allylfragments	92
Versuche zur Palladium-vermittelten allylischen Alkylierung mit	
Borabisoxazolinliganden	95
Strukturelle Untersuchungen des Palladiumallylkomplexes 63	100
Kupferkatalysierte allylische Oxidation von Alkenen	106
Einsatz der Borabisoxazolinliganden	111
Oxidation von Cyclopenten	113
Versuch der Reaktionsbeschleunigung durch Bestrahlung der	
Reaktion	114
Versuchte Darstellung eines Silicium verbrückten Bisoxazolinliganden	116
Zusammenfassung	119
Experimenteller Teil	125
Allgemeines	125
Phospheniumkationen	128
Untersuchungen an Biimidazolin 2	128
Von chiralen Diaminen abgeleitete Phospheniumkationen	133
Synthese der Diamine	133
Synthese der Diazachlorphospholidine	137
Synthese der Phospheniumkationen	141
Darstellung von Metallprecursoren und Komplexen	147
Verschiedene Experimente	150
Komplexierungsstudien	157
[C1Rh(PPh ₃) ₃]	157
[Rh(COD)Cl] ₂ und abgeleitete Verbindungen	163
Iridium(I)	168
Palladium(0)-Komplexvorläufer	171
Palladium(II)-Komplexvorläufer	173
[Pt(PPh ₃) ₄] als Pt(0)-Komplexvorläufer	175
Hydrierung von (Z)- α -Acetamidozimtsäuremethylester	178
Borabisoxazoline	184
Synthese der 2H-Oxazoline	187
Darstellung der Borhalogenide	187
Synthese der Borabisoxazoline	191
Bisoxazolinliganden	199

Darstellung der Palladiumkomplexe	204
NMR-Untersuchung zur <i>syn-anti</i> -Isomerisierung	211
Versuchte katalytische Alkylierung unter Einsatz des Komplexes 59	211
Versuchte stöchiometrische Reaktionen mit Komplex 63	212
Darstellung der Kupferkomplexe	213
Cobalt vermittelte Reduktion von <i>trans</i> - β -Methylzimsäureethylester	214
Allylische Oxidation von Cyclohexen und Cyclopenten	216
Synthese eines Bisisonitrils	222
Kristallstrukturanalyse	223
Literaturverzeichnis	225
Abkürzungsverzeichnis	235