



Marc Schönleber (Autor)

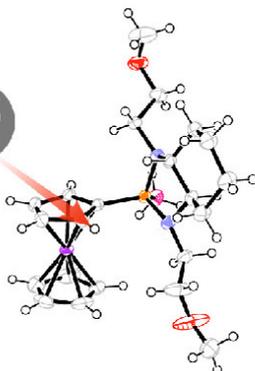
# Chirale P,N- und P,P-Liganden: Synthese und Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse



Marc Schönleber

Chirale P, - und P, -Liganden:  
Synthese und Anwendungen in der  
asymmetrischen Katalyse

1.0 eq. *s*BuLi,  
DEF, 0 °C, 2h  
> 99% conv.  
> 99% de



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2500>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Inhaltsverzeichnis

## 1 Einleitung

---

Allgemeines	3
Asymmetrische Katalyse	3
Literatur	5

## 2 Synthese neuer P,N-Liganden

---

Allgemeines	9
Aufgabenstellung	11
Synthesestrategie	12
Synthese von substituierten, chiralen Diaminen	13
Synthese von Oxazolinalkohol <b>15</b>	16
Synthese von Phosphorchloriditen	16
Synthese von P,N-Liganden	18
Literatur	21

## 3 Enantioselektive Hydrierungen von prochiralen Olefinen und Iminen

---

Synthese von Iridium-Komplexen	25
Optimierung der Katalyse-Bedingungen	27
Hydrierung mit variabler Katalysator-Menge bei konstantem Druck	27
Hydrierung mit variablem Druck und 1.0 bzw. 0.50 mol% Katalysator	29
Ergebnisse der Hydrierungen	30
(E)-1,2-Diphenylpropen <b>40</b>	32
(E)-2-(4-Methoxyphenyl)phenylpropen <b>45</b>	33
(E)- / (Z)-2-(4-Methoxyphenyl)but-2-en (E)- / (Z)- <b>47</b>	34
2-(4-Methoxyphenyl)buten <b>48</b>	36
6-Methoxy-1-methyl-3,4-dihydronaphthalin <b>46</b>	37
N-(1-Phenylethyliden)anilin <b>44</b>	38
(E)-2-Methyl-3-phenylprop-2-enol <b>49</b> / 3-Methyl-cyclohexenon <b>50</b>	38
β-Methylzimtsäureethylester <b>42</b>	39
(E)- / (Z)-3-Methyl-5-phenyl-2-pentensäure-ethylester (E)- / (Z)- <b>54</b>	40
(E)-3,4,4-Trimethyl-2-pentensäure-ethylester <b>51</b>	42
(E)-2-Methyl-3-phenyl-2-propensäure-ethylester <b>53</b>	43
(E)-2-Methyl-2-propensäure-benzylester <b>52</b>	44
Itaconsäure-dimethylester <b>55</b> / (E)-2-Methyl-fumarsäure-dimethylester	
<b>56</b> / (Z)-2-Methyl-maleinsäure-dimethylester <b>57</b>	44
Zusammenfassung und Ausblick	45
Literatur	46

#### 4 **Synthese neuer *P,P*-Liganden und Metall-Komplexe**

---

<i>Allgemeines</i>	49
Aufgabenstellung	50
<i>Synthesestrategie</i>	51
<i>Synthese von substituierten, chiralen Diaminen</i>	52
<i>Synthese von <i>P,P,P',P'</i>-Tetra(diethylamino)-1,2-diphosphinoethan <b>89</b></i>	54
<i>Synthese der <i>P,P</i>-Liganden</i>	55
<i>Herstellung von Metall-Komplexen</i>	58
<i>Ergebnisse der Katalysen</i>	60
Palladium-katalysierte allylische Alkylierung	60
Rhodium-kat. Hydrierung von <i>N</i> -Acetamidozimtsäuremethylester	62
<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	63
<i>Literatur</i>	64

#### 5 **Untersuchungen zur stereoselektiven Lithiierung von Ferrocenen**

---

<i>Allgemeines</i>	69
<i>Ortho- und Meta-Metallierung von monosubstituierten Ferrocenen</i>	69
Aufgabenstellung	75
<i>Synthesestrategie</i>	76
<i>Synthese von chiralen Aminen bzw. Diaminen</i>	77
<i>Synthese von Chlorphosphinen</i>	80
<i>Synthese von monosubstituierten Ferrocenen</i>	81
<i>Erste Lithiierungsversuche</i>	85
<i>Substitutionsversuche am Ferrocen</i>	87
Lithiierungsversuche mit 2-Ferrocenyl-1,3-dimethyl[1,3,2]diazaphospholidin ( <b>170</b> )	87
Lithiierungsversuche mit 2-Ferrocenyl-1,3-dimethyl[1,3,2]diazaphospholidin-Boran ( <b>170BH<sub>3</sub></b> )	90
Lithiierungsversuche mit dem borangeschützten Bis-( <i>N</i> -diethylamino)-phosphin-Derivat <b>168BH<sub>3</sub></b>	94
Lithiierungsversuche mit dem borangeschützten Bis(morpholino)-phosphin-Derivat <b>171BH<sub>3</sub></b>	97
Lithiierungsversuche mit weiteren, von chiralen Diaminen abgeleiteten Ferrocenylphosphinen	100
Lithiierungsversuche mit dem von <i>N,N',N'</i> -Trimethylethylendiamin abgeleiteten Derivat <b>175</b>	102
Lithiierungsversuche mit (3 <i>aR</i> ,7 <i>aR</i> )-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-ferrocenyl-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ][1,3,2]diazaphosphol-Boran ( <b>167BH<sub>3</sub></b> )	105
Lithiierungsversuche mit Methoxymethylpyrrolidin-Derivat <b>177BH<sub>3</sub></b>	115
Lithiierungsversuche mit weiteren, von chiralen Aminen bzw. Diaminen abgeleiteten Ferrocenylphosphinen mit zusätzlichen Koordinationsstellen	127
Lithiierungsversuche mit den von (-)-Ephedrin abgeleiteten, borangeschützten Derivaten <b>179BH<sub>3</sub></b> und <b>208BH<sub>3</sub></b>	128
<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	130
<i>Literatur</i>	134

## 6 **NMR-spektroskopische Untersuchungen von lithiierten Ferrocenderivaten**

---

<i>Allgemeines</i>	141
Aggregate der Organolithium-Verbindungen	141
Aufgabenstellung	143
<i>Lithiierte Intermediate – Stabilitäten und Spektren</i>	143
NMR-Experimente mit (3 <i>aR</i> ,7 <i>aR</i> )-Octahydro-1,3-bis(2-methoxyethyl)-2-ferrocenyl-1 <i>H</i> -benzo[ <i>d</i> ][1,3,2]diazaphosphol-Boran ( <b>167BH<sub>3</sub></b> )	143
NMR-Experimente mit dem Methoxymethyl-pyrrolidin-Derivat <b>177BH<sub>3</sub></b>	147
Modellvorstellungen zur stereoselektiven <i>ortho</i> -Lithiierung in <b>167BH<sub>3</sub></b> und <b>177BH<sub>3</sub></b>	160
<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	164
<i>Literatur</i>	166

## 7 **Zusammenfassung und Abstract**

---

<i>Zusammenfassung</i>	171
<i>Abstract</i>	173

## 8 **Experimenteller Teil**

---

<i>Allgemeine Hinweise</i>	177
Analytische Methoden	179
Arbeitstechniken	
<i>P,N-Liganden und deren Iridium-Komplexe</i>	
Synthese des Oxazolinalkohols <b>15</b>	180
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diamine (AAV 1)	180
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphorchloridite (AAV 2)	181
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der <i>P,N</i> -Liganden (AAV 3)	182
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Iridium-Komplexe (AAV 4)	183
<i>Iridium-katalysierte Hydrierungen</i>	
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung (AAV 5)	211
Substrate und deren Hydrierprodukte	211
<i>P,P-Liganden und deren Katalysen</i>	
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der sulfonylierten Diamine (AAV 7)	220
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der <i>P,P</i> -Liganden (AAV 8)	221
Synthese von (1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-Bis(methylamino)-1,2-diphenylethan <b>79</b>	228
Synthese der Metall-Komplexe	230
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur allylischen Alkylierung (AAV 9)	232
Edukte und Produkte der allylischen Alkylierungen	232
<i>Lithiierungsversuche an Ferrocenderivaten</i>	
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphorchloridite	

(AAV 10)	235
Synthesevorschriften für Ferrocenyllithium <b>166</b> (AAV 11)	236
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der monosubstituierter Ferrocene (AAV 12)	236
Allgemeine Lithierungs-Vorschriften (AAV 13 bis 17)	238
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dichlorferrocenyl- phosphin <b>169</b> (AAV 18)	246
NMR-spektroskopische Untersuchungen	302
Kristallstrukturdaten	307
<i>Literatur</i>	310