

Inhalt

1	Kurzzusammenfassung.....	1
2	Einleitung.....	3
2.1	[2.2]Paracyclophan	4
2.1.1	Chiralität von [2.2]Paracyclophanen.....	7
2.2	Funktionalisierung von [2.2]Paracyclophanen	10
2.3	Anwendungen von [2.2]Paracyclophan in der asymmetrischen Synthese.....	13
3	Ziel der Arbeit	17
4	Hauptteil.....	19
4.1	Darstellung mono- und homodisubstituierter [2.2]Paracyclophane mit zusätzlicher <i>N</i> -Donorfunktion.....	19
4.1.1	Synthese von mono- und bis-2-pyridylsubstituierten [2.2]Paracyclophanen mittels Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen.....	20
4.1.2	Synthese von mono- und bispyrimidylsubstituierten [2.2]Paracyclophanen durch <i>de novo</i> -Aufbau des Heterocyclus.....	29
4.1.3	1,2,3-Triazolylsubstituierte [2.2]Paracyclophane durch Click-Reaktionen.....	36
4.1.4	Einführung von Oxazolinsubstituenten am [2.2]Paracyclophangerüst.....	38
4.1.5	Vergleich der Diederwinkel in den Kristallstrukturen	42
4.2	Rutheniumkomplexe von [2.2]Paracyclophan mit <i>N</i> -Donorsubstituenten	45
4.2.1	Rutheniumkomplexe von pyridylsubstituierten [2.2]Paracyclophanen	45
4.2.2	Rutheniumkomplexe von pyrimidylsubstituierten [2.2]Paracyclophanen.....	50
4.2.3	Rutheniumkomplexe von oxazolylsubstituierten [2.2]Paracyclophanen	54
4.2.4	Ruthenium-katalysierte Funktionalisierung von [2.2]Paracyclophan mit <i>N</i> -Donorsubstituenten	59
4.3	<i>P,N</i> -Liganden auf [2.2]Paracyclophanbasis und deren Anwendung in der A ³ -Kupplung	68
4.3.1	Synthese der Kupfer(I)-Komplexe als Eintopf-Reaktion	69
4.3.2	Synthese des enantiomerenreinen Kupfer(I)-Komplexes.....	75
4.3.3	Synthese des freien Liganden und Reaktion zum Palladium(II)-Komplex.....	76
4.3.4	Anwendung des Kupfer(I)-Komplexes in der A ³ -Kupplung.....	79
4.4	[2.2]Paracyclophan-basierte <i>N,O</i> -Chelatliganden für die Titan-katalysierte Hydroaminierung.....	84
4.4.1	Synthese von <i>N,O</i> -Chelatliganden mit [2.2]Paracyclophaneinheit.....	85
4.4.2	Synthese der isolierten Titan(IV)-Komplexe	94
4.4.3	Titan- und Zirconium-katalysierte Hydroaminierung mit [2.2]Paracyclophan-basierten <i>N,O</i> -Chelatliganden	99
4.5	[2.2]Paracyclophan-basierte <i>N,O</i> -Chelatliganden für die Tantal-katalysierte Hydroaminoalkylierung.....	104
4.5.1	Synthese der isolierten Tantal(V)-Komplexe.....	106
4.5.2	Tantal-katalysierte Hydroaminoalkylierung mit [2.2]Paracyclophan-basierten <i>N,O</i> -Chelatliganden	111
5	Zusammenfassung & Ausblick	123
5.1	Synthese von [2.2]Paracyclophanen mit zusätzlichen Stickstoffheterocyclen	123

5.1.1	Cycloruthenierung von [2.2]Paracyclophanen mit <i>N</i> -Donorsubstituenten	125
5.1.2	Eintopfreaktion zur Darstellung gemischter <i>P,N</i> -Liganden	126
5.1.3	<i>N,O</i> -Chelatliganden auf [2.2]Paracyclophanbasis für die Hydroaminierung und Hydroaminoalkylierung	128
6	Experimenteller Teil.....	131
6.1	Allgemeines	131
6.1.1	Nomenklatur, Nummerierung und Stereochemie von [2.2]Paracyclophanen.....	131
6.1.2	Stereochemie bei Rutheniumkomplexen mit <i>p</i> -Cymolliganden.....	133
6.1.3	Beschreibung der absoluten und relativen Konfiguration.....	133
6.1.4	Analytik und Geräte.....	134
6.1.5	Lösungsmittel und Reagenzien	138
6.1.6	Anmerkungen zum präparativen Arbeiten.....	139
6.2	Synthesevorschriften und Analytische Daten zu Kapitel 4.1.....	141
6.2.1	Vorschriften und Charakterisierungen zu Abschnitt 4.1.1	141
6.2.2	Vorschriften und Charakterisierungen zu Abschnitt 4.1.2	164
6.2.3	Vorschriften und Charakterisierungen zu Abschnitt 4.1.3	178
6.2.4	Synthesen und Charakterisierungen zu Abschnitt 4.1.4.....	181
6.3	Synthesevorschriften und Analytik zu Kapitel 4.2	196
6.3.1	Vorschriften und Charakterisierungen für die Abschnitte 4.2.1 bis 4.2.3.....	196
6.3.2	Synthesen und Charakterisierungen für Abschnitt 4.2.4.....	207
6.4	Synthesevorschriften und Analytik zu Kapitel 4.3	213
6.4.1	Vorschriften und Charakterisierungen für die Abschnitte 4.3.1 bis 4.3.2.....	213
6.4.2	Synthesen und Charakterisierungen zu Abschnitt 4.3.4.....	218
6.5	Synthesevorschriften zu Abschnitt 4.5.....	233
6.6	Synthesevorschriften zu Abschnitt 4.6.....	252
6.7	Kristallographische Daten.....	275
6.7.1	Kristallographische Daten gelöst durch Martin Nieger	275
6.7.2	Kristallographische Daten gelöst durch Scott Rycken	305
7	Abkürzungsverzeichnis.....	311
8	Literaturverzeichnis.....	315
9	Anhang.....	339
9.1	Lebenslauf.....	339
9.2	Publikationen und Konferenzbeiträge	340
9.3	Danksagung.....	341