

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuer: Prof. Dr. Matthias Beller

Jan-Ole Moritz

(e-mail: jan-ole.moritz@catalysis.de)

Untersuchungen zur Selektivitätskontrolle in katalytischen Hydrier- und stöchiometrischen Oxidationsreaktionen

Selektivität ist ein fundamentaler Parameter bei der Optimierung katalytischer Reaktionen und organischer Synthesen. Grundsätzlich unterscheidet man dabei nach Chemoselektivität, Regioselektivität und Enantioselektivität. Die vorliegende Arbeit stellt verschiedene Möglichkeiten vor, chemo-, regio- und enantioselektive Reaktionen zu erreichen, indem jeder dieser Facetten einem Fallbeispiel zugeordnet und diskutiert wird. Der erste Teilaspekt wird am Beispiel der Ni-katalysierten reduktiven Aminierung von Lävulinsäure diskutiert, wobei auf den Unterschied zwischen C-O-Hydrogenolyse und C=C-Hydrierung eingegangen wird. Die im Folgenden vorgestellte Synthese von 1-Aryloxy-1,1-difluoro-3-aminopropan-2-olen ermöglicht einen deutlich vereinfachten Zugang zu einer Klasse an difluorierten β -Blockerderivaten. Dies wird durch die hochgradig regioselektive Iodohydroxylierung von (1,1-Difluoroallyl)oxy)benzenderivaten in Kombination mit geeigneter Folgechemie ermöglicht. Möglichkeiten, Enantioselektivität zu optimieren, werden unter Zuhilfenahme eines Systems für die Rh-katalysierte Hydrierung mit P-chirogenen Diphosphazanen als Liganden aufgezeigt. Der Weg zu der hier vorgestellten detaillierten Optimierungsstudie ist durch einen neuartigen und simplen Zugang zu elementaren Synthesebausteinen freigemacht worden. Dies erlaubt die schnelle Testung einer Reihe an nützlichen Ligandstrukturen.

Selectivity is a fundamental parameter in optimization of chemical reactions for organic synthesis. Fundamentally, it is distinguished between chemoselectivity, regioselectivity and enantioselectivity. This thesis showcases different possibilities to achieve chemo-, regio- and enantioselective reactions by discussing case studies assigned to each of these three facets of selectivity. The first aspect is exemplified with the Ni-catalyzed reductive amination of levulinic acid, where attention is paid to the difference between C-O-bond hydrogenolysis vs. C=C-bond hydrogenation. The hereinafter presented synthesis of 1-aryloxy-1,1-difluoro-3-aminopropan-2-ols significantly simplifies the access to a class of difluorinated β -blocker derivatives. This is enabled by highly regioselective iodohydroxylation of (1,1-difluoroallyl)oxy)benzenes combined with suitable follow-up chemistry. Ways to optimize enantioselectivity are demonstrated using Rh-catalyzed hydrogenation employing P-chirogenic diphosphazanes. The in-depth optimization study was facilitated by a novel and simple synthesis of crucial ligand building blocks, allowing easy exploration of a variety of different ligand structures.