

## Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden chirale und nicht chirale Metallphosphonatsysteme synthetisiert und als Umpolungskatalysatoren in der Kreuzbenzoin-Reaktion, auf den Zusammenhang zwischen Katalysatorstruktur, Reaktivität und Enantioselektivität hin untersucht. Als chirale Systeme werden Fenchon-basierte Phosphonate als Präkatalysatoren in der Kreuzbenzoin-Reaktion eingesetzt. Dabei erzielen diese Ausbeuten bis 92% und Enantioselektivitäten bis zu 54% ee. Ein deutlicher Reaktivitätsanstieg macht sich bei diesen Katalysatoren bemerkbar, wenn der Präkatalysator CF<sub>3</sub>-Gruppen in  $\alpha$ -Position aufweist. Der Effekt der CF<sub>3</sub>-Gruppen auf die Reaktivität wird durch den Einsatz von unterschiedlichen fluorierten Präkatalysatoren näher untersucht. Dabei werden fluorierte und nicht fluorierte cyclische Sechs-, Sieben- und Neunring-Phosphonate synthetisiert und in der Kreuzbenzoin-Reaktion eingesetzt. Die CF<sub>3</sub>-substituierten Phosphonate erzielen dabei niedrigere Ausbeuten als die analogen Wasserstoff substituierten Phosphonate. Aus dieser Studie kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die induktiv Elektronen ziehenden CF<sub>3</sub>-Gruppen das Katalysator-Substrat-Addukt und das daraus entstandene Carbenium-Intermediat zwar stabilisieren, aber bei einer zu starken Stabilisierung die Reaktivität gesenkt wird. Desweiteren wird in dieser Arbeit der Einfluss des Metallgegenionens in der Metallphosphonat-katalysierten Kreuzbenzoin-Reaktion gezeigt. Der Einsatz von unterschiedlichen Alkalimetall (Li, Na, K, ohne) TADDOL-Phosphonaten ergibt mit Alkalimetallgegenionen deutlich höhere Ausbeute (14-39%) als ohne Gegen-ion (>5%). Quantenmechanische Untersuchungen zeigen, dass das Alkalimetallkation den Übergangszustand der Katalysator-Substrat-Addukt Bildung stabilisiert und im Gegensatz zur Katalyse ohne Gegenion der Umpolungsschritt geschwindigkeitsbestimmend wird. Die unterschiedlichen Ausbeuten bei den Alkalimetallgegenionen resultieren aus unterschiedlich starken Stabilisierungen des Übergangszustandes dieses Schrittes.