

Kurzzusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden chirale und nicht-chirale Phosphonate sowie Phosphinate synthetisiert und als Umpolungs-Katalysatoren in der Kreuzbenzoin-Reaktion getestet. Neue und verbesserte *ortho*-Lithierungsprotokolle wurden für die Synthese von Terpenon-basierten Diolen entwickelt einschließlich neuer Diolen mit flexibler Biaryl-Achse. Mit den hierauf aufbauenden Phosphonaten konnten in der Kreuzbenzoin-Reaktion enantiomere Überschüsse bis 72% erzielt werden. Analog hierzu wurden erstmals achirale und chirale Phosphinate als Prækatalysatoren in der Kreuzbenzoin-Reaktion getestet.

Im Hauptteil der vorliegenden Arbeit wurden neue Wasserstoff-Brücken (WB) Struktur motive konzipiert, synthetisiert und in mehreren Anwendungen getestet. Vier neue auf (*S*)-BINOL basierende (Thio)Phosphordiamide mit unterschiedlicher Substitution wurden synthetisiert und als WB-Katalysatoren in der 1,4-Addition von Indol an β -Nitrostyren eingesetzt. Die Struktur motive zeigten eine gute katalytische Aktivität mit isolierten Ausbeuten von bis zu 82%, jedoch bei geringer Selektivität (bis zu 14% ee). Die Aktivität der Katalysatoren ist abhängig von der Acidität der NH-Protonen, wie an der Korrelation zwischen isolierten Ausbeuten und Tieffeld-Verschiebung dieser Protonen im $^1\text{H-NMR}$ ersichtlich. Weiterhin wurde eine neue Klasse WB-Katalysatoren, vier chirale Cyclodiphosph(V)azane und zehn chirale Phosphoramide konzipiert und synthetisiert. Diese Katalysatoren wurden in der 1,4-Addition von 2-Hydroxy-Naphthochinon an β -Nitrostyren getestet mit isolierten Ausbeuten von 98% und enantiomere Überschüsse von bis zu 75%. Es konnte gezeigt werden, dass Cyclodiphosph(V)azane ausgezeichnete Katalysatoren darstellen und DFT-Berechnungen zur Bindung von Nitrobenzol als Modell-Substrat bestätigen die verbesserten WB-Donor Eigenschaften dieses Struktur motifs im Vergleich zu Thioharnstoff ($\Delta E = 7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $\Delta E = 6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Cyclodiphosph(V)azane wurden hiernach als Anionen-Rezeptoren getestet. Es wurde eine verbesserte Bindung zu sphärischem Chlorid ($\log K = 5.43$) sowie eine äquivalente Bindung zu trigonalem Acetat ($\log K = 6.72$) im Vergleich zu Harnstoff ($\log K = 4.25$ bzw. $\log K = 6.91$) gemessen. Auf Grundlage von experimentellen, kristallographischen und theoretischen Untersuchungen wird die Anionen-Bindung durch Cyclodiphosph(V)azane mit Ihrer geometrischen Struktur erklärt, welche Squaramiden ähnelt. Ihr gewinkelter Aufbau bedingt kürzere C_{α} -H Abstände der Aryl-Substituenten zum Substrat, dies erhöht den Effekt von *meta*-Substitution durch CF_3 -Gruppen. Die Ergebnisse dieser Arbeit bilden die Grundlage zum Design weiterer neuartiger Organokatalysatoren auf Basis des Cyclodiphosph(V)azan-Motivs.