

Kurzzusammenfassung

Inhalt dieser Arbeit ist die Synthese von bicyclischen Endoperoxiden durch Photooxygenierung cyclischer Diene (Ausbeuten bis zu 75 %) und deren baseninduzierte Kornblum-DeLaMare-Umlagerung zu cyclischen Hydroxyketonen. Hierbei wiesen tertiäre Amine wie Triethylamin die größte Aktivität und Selektivität für die gewünschte Umlagerung auf (bis zu 80 % Ausbeute). Von den getesteten chiralen Basen konnten die besten Ausbeuten mit Chinin erzielt werden (bis zu 83 %). In allen Fällen waren die Enantiomerenüberschüsse der auf diese Weise dargestellten cyclischen 3- und 4-Hydroxyketone gering und lagen bei maximal 9 %.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die enantioselektive Synthese von *endo,endo*-2,5-Diaminonornonan (DIANAN), *endo,endo*-5-Amino-bicyclo[2.2.1]nornornanol (AMANOL) und der hieraus gebildeten Schiffbasen und Salenliganden beschrieben. Die entsprechenden Cr^{III}-Komplexe konnten erfolgreich als Katalysatoren in der asymmetrischen Hetero-Diels-Alder-Cycloaddition (HDA) von Dienen mit Aldehyden eingesetzt werden. Die Cycloadditionsprodukte konnten in guten Ausbeuten (bis zu 93 %), Diastereo- (*dr* bis zu 95:5) und Enantioselektivitäten (bis zu 96 % *ee*) erhalten werden. Neben den Metallkatalysatoren konnten auch ein achiraler und mehrere chirale Harnstoffe sowie elektronenarme Dirole erfolgreich als Organokatalysatoren in der HDA-Reaktion eingesetzt werden. Einige der synthetisierten und in der asymmetrischen HDA-Reaktion getesteten enantiomerenreinen Harnstoffe zeigten katalytische Aktivität. Der höchste in dieser Arbeit mit Organokatalysatoren erzielte Enantiomerenüberschuss betrug 22 %.

Abstract

The first part of this work describes the synthesis of bicyclic endoperoxides via photooxygenation of cyclic dienes (yields up to 75 %) and their base induced Kornblum-DeLaMare isomerisation to produce cyclic hydroxy ketones. In this aspect tertiary amines like triethylamine generally exhibited the highest activity and selectivity for the desired rearrangement (yields up to 80 %). From the chiral bases tested the best yield was obtained with quinine (up to 83 %). In all cases, the enantiomeric excesses that were achieved for the 3- and 4-hydroxyketones were rather low (between 0 and 9 %).

In the second part of this work, the enantioselective synthesis of *endo,endo*-2,5-diaminonornane (DIANANE), *endo,endo*-5-Amino-bicyclo[2.2.1]nornornanol (AMANOL) and the corresponding Schiff-bases is described. The corresponding Cr^{III}-complexes were successfully employed as catalysts for the asymmetric Hetero-Diels Alder cycloaddition (HDA) of dienes with aldehydes. The products of the cycloaddition could be obtained in good yields (up to 93 %) and high diastereo- (*dr* up to 95:5) and enantioselectivities (up to 96 % *ee*). Besides the metal-catalysts also an achiral and several chiral ureas as well as diols were successfully employed as organocatalysts for the HDA-reaction. Some of the enantiomerically pure ureas that were synthesized and tested in the asymmetric HDA-reaction showed catalytic activity. The highest enantiomeric excess that could be achieved in this work using organocatalysts was 22 %.