

Neue Organokatalysatoren für die asymmetrische *Morita-Baylis-Hillman*-Reaktion auf der Basis von Isophorondiamin (IPDA)

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neuartige Organokatalysatoren hergestellt und in der asymmetrischen Addition von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen an Aldehyde (*Morita-Baylis-Hillman*-Reaktion) eingesetzt. Zu diesem Zweck wurde eine Methode entwickelt, um aus der technischen Mischung der racemischen Diastereomere von Isophorondiamin (IPDA) einzelne Enantiomere durch diastereoselektive Kristallisation zu isolieren. Enantiomerenreines IPDA wurde durch Kondensation mit diversen Iso(thio)cyanaten zu den Bis(thio)harnstoffen umgesetzt und die resultierenden Katalysatoren in der *Morita-Baylis-Hillman*-Reaktion getestet. Die erhaltenen Enantioselektivitäten sind gleichwertig bzw. besser als die besten bisher publizierten Ergebnisse. Umfassende mechanistische, kinetische und spektroskopische Studien erlaubten einen Einblick in die Katalysatorstruktur in Lösung und in den Reaktionsmechanismus. Die Ermittlung eines positiven nicht-linearen Effekts und die Bestimmung einer Reaktionsordnung von zwei für den Bis(thio)harnstoff-Katalysator haben zu der Annahme geführt, dass ein Aggregat dieser Verbindung die eigentliche katalytisch aktive Spezies ist.

Abstract

In this work, novel organocatalysts were synthesized and applied to the asymmetric addition of α,β -unsaturated carbonyl compounds to aldehydes (*Morita-Baylis-Hillman*-reaction). For this purpose, a method was developed for the isolation of single enantiomers of isophoronediamine (IPDA) from the technical mixture of the racemic diastereomers by diastereoselective crystallization. Bis(thio)urea-compounds were synthesized by condensation of enantiomerically pure IPDA with a variety of iso(thio)cyanates, and the resulting catalysts were tested in the *Morita-Baylis-Hillman*-reaction. Enantioselectivities equal to or better than the best results reported were obtained. Extensive mechanistic, kinetic and spectroscopic studies allowed an insight into the catalyst structure in solution and the reaction mechanism. Determination of a positive nonlinear effect and a kinetic rate order of two for the bis(thio)urea-catalysts, pointed towards catalyst aggregates being the actual catalytically active species.