

Kurzzusammenfassung - Abstract

Mit dem Ziel neue DACH-basierte Liganden für katalytische Transformationen wie z.B. der Titan-katalysierten asymmetrischen Epoxidierung zu entwickeln, wurden Salalen-Liganden **I**, N^1 -Aryl- N^2 -Salen-Liganden **IIa-c'** und N^1 -Benzyloxy- N^2 -Salen-Liganden **IIIb** synthetisiert. Die Synthese der Salalen-Liganden **I** zeichnet sich dadurch aus, dass die reduzierte und die nicht-reduzierte Hälfte der Liganden unabhängig voneinander variiert werden können. Die Liganden erwiesen sich als hoch aktiv und enantioselektiv in der Titan-katalysierten Epoxidierung mit Wasserstoffperoxid. Zur Synthese der N^1 -Aryl- N^2 -Salen-Liganden **IIa-c'** wurde eine Kupfer-katalysierte Methode zur N^1 -Arylierung von (1*R*,2*R*)-DACH **1** entwickelt, mit der *ortho*-funktionalisierte Halogenaromaten **Ar-X** einseitig an eine Amin-Funktion des DACH-Rückgrats angebracht werden können, so dass zunächst tridentate Liganden **Ar-1** entstehen. Über die zweite Amin-Funktion konnte die Ligandenstruktur durch Imin-kondensation mit einem Salicylaldehyd **3** um weitere Donor-Einheiten erweitert werden. N^1 -Benzyloxy- N^2 -Salen-Liganden **IIIb** entstanden durch *O*-Alkylierung des primären DACH-Hydroxylamins **22** als Schlüsselschritt und anschließender Imin-kondensation. Eine *N*-Alkylierung, die zu N^1 -Hydroxy-Salalen-Liganden **IIIa** führen würde, konnte nicht beobachtet werden.

Aiming at new ligands with a DACH backbone to be employed in catalytic transformations such as the titanium catalyzed asymmetric epoxidation, novel salalen ligands **I**, N^1 -aryl- N^2 -salen ligands **IIa-c'** and N^1 -benzyloxy- N^2 -salen ligands **IIIb** were developed. The modular synthesis of salalen ligands **I** allowed the reduced and the non-reduced half of the ligand to be varied independently. These ligands showed high activity and enantioselectivity in the titanium catalyzed asymmetric epoxidation with hydrogen peroxide. For the synthesis of N^1 -aryl- N^2 -salen-ligands **IIa-c'**, a copper catalyzed method for the N^1 -arylation of (1*R*,2*R*)-DACH **1** was developed, coupling *ortho*-functionalized arylhalides **Ar-X** with only one of the two amino-functions of (1*R*,2*R*)-DACH **1** resulting in tridentate ligands **Ar-1**. The remaining amino-function of (1*R*,2*R*)-DACH **1** could be used to bind other donor centres, for example by imine condensation with salicylic aldehydes **3**. N^1 -benzyloxy- N^2 -salen-ligands **IIIb** were accessed via *O*-alkylation of the corresponding primary DACH-hydroxylamine **22** as the key step followed by imine condensation. *N*-alkylation, leading to N^1 -hydroxysalalen ligands, could not be observed.