

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuer *cis*-DACH-Salalen-Liganden und deren Anwendung in der titankatalysierten asymmetrischen Epoxidierung von nicht konjugierten Olefinen. Als Rückgrat der Liganden diente *cis*-1,2-Diaminocyclohexan, welches zuvor enzymatisch desymmetriert wurde um als chiraler Baustein in der Synthese zu fungieren. Durch ein zuvor in unserem Arbeitskreis entwickeltes Syntheseprotokoll wurden 12 neuen Liganden hergestellt, welche anschließend in der asymmetrischen Epoxidierung von terminalen, nicht konjugierten Olefinen getestet. Dabei konnten der neu entwickelten pentafluorophenyl substituierten Salalen-Ligand mit hohen Aktivitäten und Selektivitäten überzeugen (24 h, 97 % Ausbeute, 94 % *ee*, 10 mol% Ligand). Die Leistung des Katalysatorsystems konnte durch den Einsatz von *Brønsted*-Säuren und -Basen als Additive noch weiter verbessert werden. So konnte die Reaktionszeit bei weiterhin vollem Umsatz von 24 Stunden auf 8 Stunden reduziert werden ohne die Selektivität negativ zu beeinflussen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden mechanistische Untersuchungen zur Struktur der aktiven Spezies durchgeführt. Massenspektroskopische Untersuchungen von deuteriummarkierten (Salalen)Titan-Komplexen weisen auf dimere Komplexe als aktive Spezies hin.

This work deals with the synthesis of novel *cis*-DACH-salalen ligands and their application in the titanium catalyzed asymmetric epoxidation of unconjugated olefins. As the backbone of the ligand *cis*-1,2-diaminocyclohexane was chosen, which was previously enzymatically desymmetrized to act as a chiral building block in the synthesis. Through a synthesis protocol previously developed in our group, 12 new ligands were prepared and subsequently tested in the asymmetric epoxidation of terminal, non-conjugated olefins. Here, the newly developed pentafluorophenyl substituted salalen ligand could convince with high activities and selectivities (24 h, 97 % yield, 94 % *ee*, 10 mol% ligand). The performance of the catalyst system could be further improved by the use of *Brønsted* acids and bases as additives. With one of these additives the reaction time could be reduced from 24 to 8 hours without reduced selectivity. In the further course of the work mechanistic studies were performed on the structure of the active species. Mass spectrometric studies of deuterium-labeled (salalen)-titanium complexes indicate dimeric complexes as the active species.