

**Jan Christoph Koch: Neue Ansätze für die katalytische asymmetrische Fragmentübertragung auf C-X Doppelbindungen. 2003**

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer Ansatz für die asymmetrische Alkyladdition an prochirale Ketone erprobt. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Reaktivität von *Grignard*-Reagenzien durch gezielte Modifikation ihres Halogenidliganden steuern lässt. Für die Interpretation der Ergebnisse wurde ein kinetisches Modell vorgeschlagen. In Reihenversuchen wurde die Reaktivierung von zuvor inhibierten Reaktionen mittels chiraler Katalysatoren untersucht. Es konnte eine Umsatzsteigerung erreicht werden, die erwirkten Enantioselektivitäten blieben jedoch gering. Für die Mangan-katalysierte Epoxidierung mit Wasserstoffperoxid wurde ein von Cyclotripeptiden abgeleiteter chiraler Ligand dargestellt und in Katalyseexperimente eingesetzt. Es konnten moderate Umsätze und Enantioselektivitäten bestimmt werden. Versuche zur Festphasensynthese der Cyclopeptidvorstufe ergaben das gewünschte Produkt nur in Spuren. Für die Arsen-katalysierte Variante der Reaktion konnte ein modulares  $C_2$ -symmetrisches Katalysatorsystem auf Arsinsäurebasis entwickelt werden. Die über verschiedene Routen durchgeführte Synthese ergab neben einer Reihe an neuen Verbindungen ein chirales Molekül, das zu der bisher unbekanntem Stoffklasse der Azarsolone gehört. Es wurde in der asymmetrischen Epoxidierung mit Wasserstoffperoxid eingesetzt. Eine deutliche Beschleunigung der Reaktion konnte gemessen werden, der erreichte Enantiomerenüberschuss war jedoch gering.

---

In this thesis, a new approach to the asymmetric addition of alkyl moieties to prochiral ketones was examined. It could be shown that the reactivity of *Grignard* reagents can be controlled by targeted modification of their halide ligands. A kinetic model was proposed for this effect. The reactivation of previously inhibited reactions with chiral catalysts was studied in screening experiments. Although a rise in the conversion could be achieved, the effected enantioselectivities remained modest. A chiral ligand derived from cyclopeptides was synthesized and tested in the manganese-catalysed epoxidation of olefins with hydrogen peroxide. Moderate conversion and enantioselectivity was achieved. The solid phase synthesis of the cyclopeptide precursor was studied, but the desired product could only be obtained in trace amounts. A modular system of  $C_2$ -symmetrical catalysts based on arsinic acids was developed for the arsenic-catalysed variant of this reaction. The flexible synthesis of the target molecules yielded an array of new compounds and in particular a chiral molecule belonging to the previously unknown group of azarsolones. It was tested in the asymmetric epoxidation with hydrogen peroxide. A distinct acceleration of the reaction was measured but the achieved enantiomeric excess was modest.