

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Methoden zur Gewinnung von enantiomerenreinen Epoxiden durch asymmetrische Epoxidierung und kinetische Racemattrennung entwickelt. Dabei wurden auf *trans*-1,2-Diaminocyclohexan basierende Salalenliganden durch eine neue Syntheseroute dargestellt. Der Titan-Katalysator für die asymmetrische Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid konnte *in situ* mit den neuen Liganden hergestellt werden. Für die gebildeten Epoxide wurden Ausbeuten von bis zu 91 % mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 98 % beobachtet. Mittels röntgenkristallographischer und massenspektrometrischer Untersuchungen konnte ein Reaktionsmechanismus und Zerfallswege für den Katalysator formuliert werden. Für die kinetische Racemattrennung von Epoxiden mit Kohlenstoffdioxid wurde ein neues binäres Katalysatorsystem entwickelt, welches die Reaktion schon bei tiefen Temperaturen ($< 0\text{ °C}$) und unter CO_2 -Atmosphärendruck beschleunigt und einen Selektivitätsfaktor von bis zu 18.7 erzielt. Basierend auf einem Deuterierungsexperiment und einer NMR-Titration wurde ein Reaktionsmechanismus postuliert. Außerdem gelang es erstmals, eine kinetische Racemattrennung unter Verwendung eines Methylcarbonats unter Bildung von cyclischen Carbonaten mit bis zu 75 % ee durchzuführen.

Abstract

In this work, new approaches for the synthesis of enantiomerically pure epoxides by asymmetric epoxidation and kinetic resolution were developed. Salalen ligands with *trans*-1,2-diamino cyclohexane backbone were prepared via a novel route. By means of these new ligands, a titanium catalyst could be generated *in situ* which can be applied in the asymmetric epoxidation of olefins with hydrogen peroxide. Epoxides were obtained in yields up to 91% with ees up to 98%. With the help of X-ray crystallography and mass spectrometrical studies, a mechanism for the reaction and the degradation of the Ti-catalyst could be elucidated. Furthermore, a new binary catalyst system was developed for the kinetic resolution of epoxides which allows addition of carbon dioxide at low temperatures ($< 0\text{ °C}$) and atmospheric CO_2 -pressure with a selectivity factor of up to 18.7. By means of a deuterium labelling experiment and a NMR-titration, a reaction mechanism could be formulated. In addition, for the first time a kinetic resolution was achieved using a methyl carbonate for the preparation of cyclic carbonates with up to 75 % ee.