

Abstract

This work describes the development of catalytic asymmetric organic reactions *via* aminocatalysis. In the first part, the catalytic asymmetric Knoevenagel condensation reaction *via* iminium-enamine catalysis is presented. The first asymmetric variant of the Knoevenagel condensation reaction was realized using a newly developed cinchona derived amine catalyst. A broad range of α -branched aldehydes was applied to the reaction with good to excellent yields and enantioselectivities. The second part of this thesis describes a highly efficient catalytic asymmetric epoxidation of 2-cyclopentenones. The cinchona derived amine paired with Mosher's acid was found to be an effective catalyst for this reaction. The methodology was applied to the first asymmetric synthesis of (2*S*,3*S*)-2-nor-epoxy-methylenomycin B, which exhibits strong antibacterial activity. In the last part of this thesis, the α -alkylation reaction of α -branched aldehydes *via* enamine catalysis is presented. A combination of a proline-derived amine and an acid in the presence of base was found to promote the reaction with excellent enantiocontrol for a wide variety of α -branched aryl-substituted aldehydes. The first α -benzylation reaction of α -branched aldehydes *via* enamine catalysis was realized by controlling the reaction environment using acid and base additives.

Diese Arbeit beschreibt die Entwicklung von katalytisch asymmetrischen, organischen Reaktionen mittels Aminokatalyse. Im ersten Teil wird die katalytisch asymmetrische Knoevenagel Kondensation mittels Iminium-Enamin Katalyse vorgestellt. Die erste asymmetrische Version der Knoevenagel Kondensation wurde durch die Verwendung neu entwickelter, von Cinchona abgeleiteter Aminokatalysatoren erreicht. Ein weites Spektrum an α -verzweigten Aldehyden wurde in dieser Reaktion mit guten bis ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten eingesetzt. Anschließend, katalytisch asymmetrische Epoxidierung von 2-Cyclopentenonen beschrieben. Das von Cinchona abgeleitete Amin zusammen mit Mosher's Säure wurde als bestes Katalysatorsystem für diese Reaktion identifiziert. Die entwickelte Methode wurde in der ersten asymmetrischen Synthese von (2*S*,3*S*)-2-nor-epoxy-methylenomycin B, welches eine starke antibakterielle Aktivität aufweist, eingesetzt. Im letzten Teil wird die α -Alkylierung von α -verzweigten Aldehyden mittels Enaminkatalyse vorgestellt. Es wurde gezeigt, dass eine Kombination von einem sterisch gehinderten, von Prolin abgeleiteten Amin und einer Säure, in der Gegenwart von einer Base die Reaktion vermittelt und es konnten ausgezeichnete Enantioselektivitäten bei einer Vielzahl von α -verzweigten, aryl-substituierten Aldehyden erzielt werden. Die erste α -Benzylierung von α -verzweigten Aldehyden mittels Enaminkatalyse konnte durch die Kontrolle der Reaktionsbedingungen mittels Säure- und Basezusätzen realisiert werden.