

10.3 Abstract – Kurzzusammenfassung

Abstract

In this work, a new approach for the synthesis of enantiomerically pure epoxides by titanium-catalyzed asymmetric epoxidation of non-conjugated olefins with aqueous hydrogen peroxide and other [ONNO]-type ligands was developed. Novel chiral salalen ligands with *cis*-1,2-diaminocyclohexane as the chiral backbone were prepared via a practical and readily accessible synthetic route. The modular synthesis of salalen ligands allowed the reduced and non-reduced half of ligand to be varied independently. By means of these new ligands, a titanium catalyst could be generated *in situ* along with the formation of *i*-PrOH. An intriguing observation was that the alcohols inhibit the reaction. Therefore an *in situ/vac* catalysis system was developed for the asymmetric epoxidation of various non-conjugated olefins. The resulting epoxides were obtained in yields up to 97 % with *ees* up to 95 % using *in situ/vac* procedure at a catalyst loading as low as 0.1 mol %. Furthermore, it was found that the chirality of the stereogenic center of the reduced half of the salalen ligand determines the sense of chiral induction during the catalytic process.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein neuer Ansatz zur Synthese von enantiomerenreinen Epoxiden durch Titan-katalysierte asymmetrische Epoxidierung von nicht-konjugierten Olefinen mit wässriger Wasserstoffperoxidlösung und [ONNO] Liganden entwickelt. Neuartige Salalen-Liganden mit *cis*-1,2-Diaminocyclohexan als chiralem Grundgerüst wurden durch praktikable und einfach anwendbare Synthesewege hergestellt. Die modulare Synthese der Salalen-Liganden erlaubt es, die reduzierte und die nicht reduzierte Hälfte unabhängig voneinander zu variieren. Durch Verwendung dieser neuen Liganden konnten Titankatalysatoren unter Abspaltung von *i*-PrOH *in situ* erhalten werden. Eine verblüffende Beobachtung war, dass der Alkohol in der Katalyse als Inhibitor wirkt. Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine *in situ/vac*-Methode zur Epoxidierung von nicht-konjugierten Olefinen entwickelt. Es wurden Epoxide mit einer Ausbeute von bis zu 97 % und mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 95 % mittels der *in situ/vac*-Methode und einer Katalysatorbeladung von nur 0.1 mol % erhalten. Des Weiteren wurde gefunden, dass die Chiralität des Stereozentrums der reduzierten Hälfte des Salalen-Liganden die asymmetrische Induktion während der Katalyse bestimmt.