

Highly Active C–H Acids for Catalysis

–

Design and Application

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Denis Höfler

aus Tettwang

Köln 2018

Kurzzusammenfassung/Abstract

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung höchst reaktiver C–H Säuren. Der erste Teil befasst sich mit der Synthese von Binaphthyl abgeleiteten C–H Säuren. Neue Phosphonyl C–H Säuren und eine verbesserte Synthese von axial chiralen Binaphthyl-Allyltetrasulfonen (BALTs) mit einer späten Modifikationsmöglichkeit für die schnelle Derivatisierung wurden entwickelt. Ein Austausch des binaphthyl Gerüsts mit elektronenärmeren Bis(triflyl)methan führte zum Design von 1,1,3,3-Tetratriflylpropen (TTP), welches eine äußerst hohe Azidität und eine bemerkenswerte Reaktivität für Säure-katalysierte Reaktionen aufwies. Unsere Untersuchungen zu hoch reaktiven, allylischen C–H Säuren wurden durch die Synthese und Anwendung von 1,1,3,3-Tetranonaflylpropen (TNP) und Trien abgeleiteter Säuren mit sechs Triflylresten erweitert. Bei unseren ersten Versuchen Trien abgeleitete Säuren zu isolieren, erhielten wir zunächst Kristalle des ersten, rein organischen Tricarbanions. Dies ist besonders bemerkenswert aufgrund der Tatsache, dass jede der drei negative Ladung hauptsächlich durch je zwei Triflylreste pro Carbanion stabilisiert wird. Im letzten Teil dieser Arbeit werden Untersuchungen zur enantioselektiven Säurekatalyse mit hochreaktiven, chiralen, enantiomerenreinen Sulfinyl C–H Säuren beschrieben.

This work covers the development of highly reactive C–H acids. In the first part, the synthesis of binaphthyl-derived C–H acids is described. Novel phosphonyl-based C–H acids and an improved access to axially chiral binaphthyl-allyl-tetrasulfones (BALTs) incorporating a late-stage modification for the rapid generation of derivatives was developed. Substituting the binaphthyl backbone with electron-poor bis(triflyl)methane led to the design of 1,1,3,3-tetratriflylpropene (TTP), which showed high acidity and remarkable reactivity for a variety of acid catalyzed reactions. Our studies on highly active allylic C–H acids were further corroborated via the synthesis and application of 1,1,3,3-tetranonaflylpropene (TNP) and triene-derived acids with six triflyl groups. During our initial attempts to isolate triene-derived acids, we were able to obtain crystals of the first purely organic tricarbanion which is intriguing as the stabilization of the three negative charges is primarily achieved through two triflyl groups per carbanion center. In the last part of this thesis, studies towards enantioselective acid catalysis with highly reactive, chiral, enantiopure sulfinyl C–H acids are described.