

Christoph Alexander Sklorz: endo,endo-2,5-Diaminonorbornan - ein neues chirales Diamin für die Synthese C₂-symmetrischer Liganden-Mangan-Salene und Triaza-Macrocyclen in der Oxidationskatalyse. 2001

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde ein synthetischer Zugang zu Substanzen mit dem neuen chiralen Grundgerüst endo,endo-2,5-Diaminonorbornan (endo,endo-2,5-Diaminobicyclo[2.2.1]heptan) geschaffen. Sowohl das freie Diamin als auch sein zwei-faches Tosylamid konnten in racemischer wie auch in enantiomerenreiner Form dargestellt und zur Synthese von C₂-symmetrischen Liganden für die asymmetrische Katalyse verwendet werden. Ausgehend vom Diamin wurden ein Salen-artiger Ligand und zwei Mangan-Komplexe mit einer dem Jacobsen-Katalysator analogen Struktur hergestellt. Das Tosylamid wurde in einer anderen Reaktions-Sequenz zu einem N,N',N''-Trimethyltriazin-Macrocyclen und damit zu einem chiralen Analogon des in der katalytischen Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid bedeutenden TMTACN-Liganden umgesetzt. Sowohl die neuen Mangan-Komplexe als auch der Macrocyclen wurden bei der Epoxidierung von geeigneten Olefinen mit den jeweils verwandten, etablierten Katalysatoren verglichen. Dabei erwies sich der Macrocyclen als inaktiv, während das neue Mangan-Salen im Bezug auf die Ausbeute nur wenig hinter dem Jacobsen-Katalysator zurückblieb, jedoch in enantiomerenreiner Form nur sehr geringe asymmetrische Induktion bewirkte. Für das Katalysator-System auf der Grundlage von TMTACN-Mangan wurden in einem Screening mehrere chirale und achirale Coliganden gefunden, die die Effizienz des Katalysator-Systems im Hinblick auf die Epoxidierung von Olefinen erheblich steigerten, ohne jedoch zu meßbarer asymmetrischer Induktion zu führen. Mit Natriumascorbat-Puffern konnten hier unter optimierter Reaktionsführung herausragende Ergebnisse bei der Epoxidierung von elektronenarmen und kurzkettigen Olefinen erzielt werden. Zusätzlich wurde bei diesen Versuchen die Oxidation von Alkoholen unter denselben Reaktionsbedingungen festgestellt und daraufhin das Katalysator-System auch für diese Anwendung optimiert.

Within the present thesis, a synthetic access to components containing the chiral sub-structure endo,endo-2,5-Diaminonorbornane (endo,endo-2,5-Diaminobicyclo[2.2.1]heptane) has been developed. Both the free diamine and a bis-tosyl-protected derivative were prepared as a racemic mixture as well as in enantiomerically pure form and used to synthesize C₂-symmetrical ligands for asymmetric catalysis. Starting from the diamino-compound, a salen-like ligand and two of its manganese-complexes, similar to Jacobsen's catalyst were prepared. The bis-tosylamide was used in a Richman-Atkins-type cyclization and a subsequent short reaction-sequence finally yielding a N,N',N''-trimethyltriazin-macro-cycle to serve as a chiral alternative for TMTACN, a major ligand for the epoxidation of olefins using hydrogen peroxide as the terminal oxidant. Both the new salen-type manganese-complexes and the macrocycle were utilized for the catalytic epoxidation of suitable olefins in direct comparison with the established catalytic systems. As the new macrocycle turned out to be totally inactive, the turnover of the new manganese-salen was only slightly inferior to Jacobsen's catalyst but its asymmetric induction when used as a single enantiomer was poor. Screening of a variety of chiral and achiral coligands for the catalytic system based on TMTACN-manganese lead to several components which strongly enhance the efficiency of the reaction, yet without producing any measurable enantiomeric excess. With sodium-ascorbate-buffers and under optimized catalytic conditions, some outstanding results were achieved in the catalytic epoxidation of short-chain and electron-deficient olefins. The observation that alcohols could be oxidized under virtually the same reaction conditions was used for the development of a highly effective procedure for this purpose.