

# Zusammenfassung im Sinne der Promotionsordnung der Universität zu Köln

## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Verfahren zur dynamischen kinetischen Racemattrennung (DKR) entwickelt. Neue bifunktionale Organokatalysatoren auf Harnstoffbasis wurden synthetisiert und in der Alkoholyse verschiedener von natürlichen und nicht-natürlichen Aminosäuren abgeleiteten Azlactone eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind die bislang besten hinsichtlich Enantioselektivität, Reaktionsgeschwindigkeit und Substratbreite für eine chemokatalytische DKR von Azlactonen. Erste Studien lieferten Hinweise auf Bildung eines Substrat-Katalysator Komplexes. Für die DKR von sekundären Alkoholen wurden erstmals ein Übergangsmetallfreier, strukturell sehr einfacher Racemisierungskatalysator in Form eines *in situ* generierten Aluminiumalkoxids eingesetzt. Des Weiteren konnten durch mechanistische Studien indirekte Hinweise auf den geringen Aggregationsgrad des Katalysators und seine damit einhergehende hohe katalytische Aktivität gefunden werden.

## Abstract

In this work, new protocols for dynamic kinetic resolutions (DKR) were developed. Firstly, a series of azlactones derived from natural and non-natural amino acids were ring-opened by alcohols to yield *N*-acyl amino acid esters in the presence of the newly developed bifunctional organocatalysts with a urea-moiety. The results are unprecedented in the chemically catalyzed DKR of azlactones regarding the optical purity of the product, activity and substrate scope. Preliminary studies by NMR-spectroscopy indicate the presence of a substrate-catalyst complex, preceding the alcoholysis of the azlactone. Secondly, a new protocol for the DKR of secondary alcohols was developed, utilizing a racemization catalyst based on *in situ* generated aluminium alkoxides in combination with immobilized lipase. Even though the resulting ester was obtained in poor enantioselectivity, the use of a chemically simple, non-transition metal based catalyst was demonstrated to be effective in combination with an enzyme. Further studies on the structure of the catalyst indicate a lowly aggregated alkoxide responsible for the high activity.