

# Synthesis and applications of new chiral organocatalysts based on *cis*-1,2-diaminocyclohexane and Asymmetric Nozaki-Hiyama allylation of aldehydes.

## Abstract

In this work, a highly practical and enantioselective method has been developed for the synthesis of enantiopure mono-protected *cis*-1,2-diaminocyclohexane (*cis*-DACH) in a single step. Using the lipase type B from *Candida antarctica* (CAL-B) as catalyst and diallyl carbonate as the acylating agent, the mono-*N*-allyloxycarbonyl (Alloc)-protected *cis*-DACH was obtained in 96% yield and 98% ee. Organocatalysts derived from the enantiopure mono-*N*-protected *cis*-DACH were applied in asymmetric catalysis. For instance, *cis*-DACH-derived triflate catalysts were employed in the asymmetric direct aldol reaction of cyclohexanone and *p*-nitrobenzaldehyde with high enantioselectivity (97% ee) and good diastereoselectivity (*anti/syn* = 87/13) in quantitative yield.

In addition, the chromium-catalyzed *Nozaki-Hiyama* reaction of aldehydes with allyl halides was investigated. Using chromium complexes of a salen ligand derived from *endo*, *endo*-2,5-diaminonorbornane (DIANANE), reactions of various aromatic and aliphatic aldehydes with allyl bromide were catalyzed in good yields and high enantioselectivities. The best result was obtained in the case of benzaldehyde (92% yield, 96% ee). Novel salen ligands derived from DIANANE were also synthesized and applied in the same reaction with moderate yield and enantioselectivity (87% yield, 66% ee).

## Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine praktikable, einstufige Methode zur Erzeugung von enantiomerenreinen, einfachgeschützten *cis*-1,2-Diaminocyclohexan (*cis*-DACH) entwickelt. Durch die Verwendung von *Candida antarctica* (CAL-B) als Katalysator und Diallylcarbonat wurde das *mono-N*-allyloxygeschützte *cis*-DACH in 96% Ausbeute und einem Enantiomerenüberschuss von 98% ee erhalten. Ausgehend von dieser Spezies dargestellte Organokatalysatoren wurden in der asymmetrischen Katalyse verwendet. So konnte beispielsweise durch Verwendung des vom *cis*-DACH abgeleiteten Triflat-Katalysators in der asymmetrischen Aldol-Reaktion von Cyclohexanon mit *para*-Nitrobenzaldehyd das entsprechende Produkt in quantitativer Ausbeute mit hoher Enantioselektivität (97% ee) und Diastereoselektivität (*anti/syn* = 87/13) erhalten werden.

Zudem wurde die Chrom-katalysierte *Nozaki-Hiyama* Reaktion von Aldehyden mit Allylhalogeniden untersucht. Durch die Verwendung von Salen-Liganden mit *endo*, *endo*-2,5-Diaminonorbornan (DIANAN) Rückgrat wurden gute Ausbeuten und Enantioselektivitäten bei der Reaktion von aromatischen und aliphatischen Aldehyden mit Allylbromid erhalten. Die beste Ausbeute wurde im Fall von Benzaldehyd erhalten (92% Ausbeute, 96% ee). Neben den Salen-Liganden wurden neuartige Salan-Liganden mit DIANAN-Rückgrat dargestellt und in der *Nozaki-Hiyama* Reaktion verwendet. Es konnten hierbei moderate Ausbeuten und Enantioselektivitäten (87% Ausbeute, 66% ee) erhalten werden.