

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur asymmetrischen *Baeyer-Villiger*-Oxidation von substituierten Cyclohexanonem. Für organokatalytische Untersuchungen wurde eine neue Klasse chiraler *Brønsted*-Säuren (JINGLES), dargestellt. Ausgehend von Kristallstrukturen dieser *Brønsted*-Säuren mit Imidazol konnten unterschiedliche endlose Wasserstoffbrückennetzwerke identifiziert werden. Die Bestimmung der pK_S -Werte literaturbekannter *Brønsted*-Säuren mit einer UV/Vis-spektroskopischen Methode zeigte, dass die Bissulfurylimide zur Zeit die am acidesten chiralen *Brønsted*-Säuren darstellen. Eingehend wurde die Platin-katalysierte *Baeyer-Villiger*-Oxidation mit kationischen chiralen Diphosphin-Komplexen sowohl durch ^{31}P -NMR-spektroskopische als auch durch katalytische Experimente untersucht. Es konnte der oxidative Abbau der Diphosphin-Liganden nachgewiesen werden. Durch Zusatz von Sulfoxiden wurde dieser Abbau inhibiert; die Ausbeuten für die Umsetzung des (2*R*,4*r*,6*S*)-2,4,6-Trimethylcyclohexanons konnten von 21 % auf 78 % bei gleichbleibender Enantioselektivität gesteigert werden. Neue dargestellte kationische Platin-Komplexe erhöhten den Umsatz und den Enantiomerenüberschuss für die Umsetzung von 4-*tert*-Butyl-/4-Phenylcyclohexanon im Vergleich zu dem vorher untersuchten Komplex.

This work deals with investigations on the asymmetric *Baeyer-Villiger* oxidation of substituted cyclohexanones. For organocatalytic transformations, a new class of strong *Brønsted* acids (JINGLES) was synthesized. X-ray crystallographic analyses revealed unique endless hydrogen bond networks in their imidazolium salts. UV/Vis-spectroscopic determination of the pK_a -values of different classes of chiral *Brønsted* acids showed the superior acidity of this new class of chiral acids. The asymmetric platinum-catalyzed *Baeyer-Villiger* oxidation was examined in detail *via* ^{31}P -NMR spectroscopic and catalytic experiments. The oxidative degradation of the chiral diphosphine ligand could be shown and inhibited *via* addition of different sulfoxides. By doing so, the yield could be raised from 21 % to 78 % for the transformation of (2*R*,4*r*,6*S*)-2,4,6-trimethylcyclohexanone without loss of enantioselectivity. Newly prepared cationic platinum complexes could also increase the conversion and enantiomeric excess for the transformation of 4-*tert*-butyl- and 4-phenylcyclohexanone.