

Abstract

This dissertation provides a detailed overview on our proceedings towards the development of $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed chemoselective reduction/deoxygenation of $C=N-O/C=N-N$, $P=O$, $O=N^+-O^-$, $S=O$, $O=S=O$ and $R-OTs$ functional groups. In particular, the $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed hydrogenation is applied to aldoxime triisopropylsilyl ethers and hydrazones bearing an easily removable phthaloyl protective group. The $C=N$ reduction of aldehyde-derived substrates (oxime ethers and hydrazones) are enabled by using 1,4-dioxane as the solvent known to participate as the Lewis-basic component in FLP-type heterolytic dihydrogen splitting. Compounds containing aliphatic and aromatic nitro groups, phosphine oxides, sulfoxides and sulfones are reduced exhaustively as well. Cases where hydrogenation turned out to be unachievable, hydrosilanes were employed as the reducing agents to afford the desired transformations. Furthermore, the $B(C_6F_5)_3$ -catalyzed $C(sp^3)-O$ bond cleavage of primary tosylates in the presence of Et_3SiH has also been disclosed. Chemoselective defunctionalization of various 1, n -diols in the presence of labile functional groups has been shown to proceed efficiently tolerating a wide range of electronic and steric effects. Selective deoxygenation of the hydroxymethyl group of an orthogonally protected carbohydrate is also reported, establishing the potential application of this novel methodology in carbohydrate chemistry.

The last part of this dissertation discloses the outcome of our initial attempts towards the asymmetric Brønsted acid-catalyzed transfer hydrogenation of structurally and electronically unbiased alkenes. We are fascinated by the possibility that chiral binaphthyl-derived sulfonic acids, disulfonimides and BINOL phosphate catalysts may resemble the relative reactivity of triflic acid ($TfOH$) and bis(trifluoromethane)sulfonimide (Tf_2NH), previously established to successfully catalyze the transfer hydrogenation of unactivated olefins as well as imines. Moreover, rather than the commonly used Hantzsch esters, cyclohexa 1,4-dienes are employed as the potential dihydrogen surrogates for the aforementioned transformation. While these hydrocarbon-based dihydrogen surrogates do offer little advantage over established protocols in alkene reduction, we envisage that their use may enable the previously unprecedented enantioselective transfer hydrogenation of structurally and electronically unbiased 1,1-di- and trisubstituted alkenes.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation bietet einen detaillierten Überblick über unsere Arbeiten zur Entwicklung einer $B(C_6F_5)_3$ -katalysierten chemoselektiven Reduktion/Desoxygenierung der funktionellen Gruppen $C=N-O/C=N-N$, $P=O$, $O=N^+-O^-$, $S=O$, $O=S=O$ und $R-OTs$. Insbesondere wird die $B(C_6F_5)_3$ katalysierte Hydrierung auf Aldoximtriisopropylsilylether und Hydrazone angewendet, die eine labile Phthaloyl-Schutzgruppe tragen. Die $C=N$ Reduktion von Aldehyd Derivaten (Oximethern und Hydrazonen) wird durch die Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel ermöglicht, von dem bekannt ist, dass es als Lewis-basische Komponente bei der heterolytischen Diwasserstoffspaltung mittels frustrierter Lewis Paare (FLPs) fungiert. Verbindungen die aliphatische als auch aromatische Nitrogruppen, Phosphinoxide, Sulfoxide, und Sulfone beinhalten, werden vollständig reduziert. Im Falle einer gescheiterten Hydrogenierung mit Diwasserstoff, wurden Hydrosilane als Reduktionsmittel eingesetzt, um die gewünschten Reduktionsprodukte zu erhalten. Darüber hinaus wird die $B(C_6F_5)_3$ -katalysierte $C(sp^3)-O$ Bindungsspaltung von primären Tosylaten in Gegenwart von Et_3SiH beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass die chemoselektive Defunktionalisierung von verschiedenen 1,n-Diolen in Gegenwart labiler funktioneller Gruppen eine breite Palette elektronischer und sterischer Effekte toleriert. Eine selektive Desoxygenierung der Hydroxymethyl-Gruppe eines orthogonal geschützten Kohlenhydrats wird ebenfalls beschrieben, was die potentielle Anwendung dieser neuen Methodik in der Kohlenhydratchemie unterstreicht.

Der letzte Teil der vorliegenden Dissertation befasst sich mit der Entwicklung einer asymmetrischen Brønsted-Säure-katalysierten Transferhydrierung von strukturell und elektronisch unbefangenen Alkenen. Wir sind fasziniert von der Möglichkeit, dass chirale Binaphthyl-abgeleitete Sulfonsäuren, Disulfonimide und BINOL-Phosphat-Katalysatoren der relativen Reaktivität von Trifluormethansulfonsäure (TfOH) und Bis(Trifluormethan)sulfonimide (Tf_2NH) ähneln, welche erst kürzlich erfolgreich in der Transferhydrierung von nicht aktivierten Olefinen als auch Iminen eingesetzt wurden. Darüber hinaus kamen anstelle der üblicherweise verwendeten Hantzsch-Ester cyclohexa-1,4-diene als potentielle Diwasserstoff-Surrogate zum Einsatz. Während Kohlenwasserstoff basierte Diwasserstoff Surrogate nur wenige Vorteile gegenüber etablierten Protokollen zur Alkenreduktion bieten, gehen wir davon aus, dass ihre Verwendung die bisher einzigartige enantioselektive Transferhydrierung von strukturell und elektronisch unbefangenen 1,1-di- und tri-substituierten Alkenen ermöglichen wird.