

Mechanistische Arbeiten zur Cobalt-katalysierten aeroben Alkenolcyclisierung

Dissertation

Genehmigt vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung
des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“

D 386



vorgelegt von

Bárbara Menéndez Pérez

Betreuer: Prof. Dr. Ing. J. Hartung

Kaiserslautern 2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2004 bis Juli 2009
im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Ing. Jens Hartung
für die Überlassung des interessanten und vielseitigen Themas
und das stets mit Anregungen und Diskussionen verbundene Interesse an dieser Arbeit.

Prüfungskommission

Vorsitzender: Prof. Dr. Ing. S. Kubik

1. Gutachter: Prof. Dr. Ing. J. Hartung

2. Gutachter: Prof. Dr. S. Ernst

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 22. Juli 2009

**zum Andenken
an meinen Vater**

Do not follow where the path may lead.
Go, instead, where there is no path, and leave a trail.

(Muriel Strode)

Erläuterungen

Die vorliegende Arbeit ist in eine Zusammenfassung, eine Einleitung (Kapitel 1), einen Kenntnisstand mit Aufgabenstellung (Kapitel 2), einen Hauptteil mit eigenen Ergebnissen und Diskussion (Kapitel 3) sowie einen Anhang (Kapitel 4) gegliedert. Dabei sind Verbindungen, Schemata, Tabellen und Abbildungen chronologisch und für das jeweilige Kapitel neu nummeriert. Für jedes Kapitel ist ein separates Literaturverzeichnis angegeben, welches direkt an die entsprechenden Teile eines Kapitels angeschlossen ist. Referenzen, die mehrfach zitiert werden, sind demnach für jedes Kapitel neu berücksichtigt. Die in Formelbildern mittels Keilschreibweise angezeigte Stereochemie bezieht sich auf die relative und nicht auf die absolute Konfiguration der Moleküle. Die allgemeinen experimentellen Methoden und verwendeten Messgeräte sowie alle durchgeführte Oxidationen mit allen dabei entstandenen Produkten, sind im Anhang aufgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

Ber.	Berechnet
btfmbzac	Bis-3,5-(trifluormethyl)benzoylacetone
BW	Blindwert
CHD	Cyclohexa-1,4-dien
DHB	2,5-Dihydroxybenzoesäure
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
Gef.	Gefunden
Kat.	Katalysator
MSD	Massenselektiver Detektor
MTB	Methyl- <i>tert</i> -butylether
p. a.	Reinheit entsprechend der Anforderung „zur Analyse“ (<i>pro analysi</i>)
R	Organischer Rest
Sens.	Sensibilisator
tfacam	3-Trifluoracetylcampher
TP	Temperaturprogramm

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	3
1.1 Literatur.....	7
2 Stand der Forschung und Aufgabenstellung	9
2.1 Sauerstoffbindung an Cobalt(II)-Komplexe.....	9
2.2 Sauerstoffverwertung und Oxidation organischer Substrate.....	9
2.2.1 Dehydrierung.....	10
2.2.2 Oxyfunktionalisierung aromatischer und olefinischer Substrate.....	11
2.3 Literatur.....	14
3 Eigene Ergebnisse und Diskussion	17
3.1 Synthese substituierter Bishomoallylalkohole und -acetate.....	17
3.2 Campher-abgeleitete Cobalt(II)-Komplexe.....	19
3.2.1 Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-Komplexen.....	19
3.2.2 Reaktivität von (+)-Co(tfacam) ₂ (18a) gegenüber Sauerstoff.....	24
3.2.2.1 Reaktivität in 2-Propanol.....	24
3.2.2.2 Reaktivität in Cyclohexa-1,4-dien/Benzol.....	26
3.2.3 Umsetzung von (+)-Co(tfacam) ₂ (18a) mit TBHP.....	26
3.2.4 Aerobe Oxidationen.....	28
3.2.4.1 Vorarbeiten.....	28
3.2.4.2 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a).....	28
3.2.4.2.1 Komplex-Variation.....	28
3.2.4.2.2 Lösungsmittelabhängigkeit.....	30
3.2.4.2.3 Temperaturabhängigkeit.....	32
3.2.4.2.4 Konzentrationsabhängigkeit.....	33
3.2.4.2.5 Druck-Abhängigkeit.....	34
3.2.4.2.6 Einfluss von Additiven.....	35
3.2.4.2.7 Zeitlicher Verlauf.....	37
3.2.4.2.8 Aufklärung der Massenbilanz.....	38
3.2.4.2.9 Quantitative Analyse von Wasser und Aceton.....	40

3.2.4.3	Stereochemische Untersuchungen zur Oxidation (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-konfigurierter Bishomoallylalkohole 11a-c	42
3.2.4.4	Versuche zur enantioselektiven Oxidation von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (14)	45
3.2.4.5	Oxidation terminal disubstituierter Bishomoallylalkohole.....	47
3.2.4.6	Oxidation von 1-Phenylpent-4-en-1-ol (3b).....	48
3.2.4.7	Versuche zur Oxidation weiterer Substrate	50
3.3	Alternative Diketonat-abgeleitete Cobalt(II)-Komplexe	51
3.3.1	Synthese der Komplexe	52
3.3.2	Aerobe Oxidationen.....	55
3.3.2.1	Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a)	55
3.3.2.2	Stereochemische Untersuchungen zur Oxidation (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-konfigurierter Bishomoallylalkohole 11a-c	56
3.3.2.3	Oxidation von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (14)	60
3.3.2.4	Oxidation terminal disubstituierter Bishomoallylalkohole.....	60
3.4	Diskussion der Ergebnisse	61
3.4.1	Affinität gegenüber Sauerstoff	62
3.4.2	Oxidationskatalyse.....	63
3.4.2.1	Mechanistische Interpretation der Alkenoxidation.....	65
3.4.2.2	Cobalt(II)-Regenerierung	68
3.4.2.3	Nebenreaktionen	69
3.5	Experimenteller Teil.....	71
3.5.1	Allgemeine Vorbemerkungen.....	71
3.5.2	Synthese substituierter Bishomoallylalkohole.....	72
3.5.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von Ketonen.....	72
3.5.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Alkenonen mit LiAlH ₄	72
3.5.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur einstufigen Synthese von Alkenolen	73
3.5.2.4	Synthese von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a).....	73
3.5.2.4.1	Darstellung von Methyl-2-pivaloyl-pent-4-enoat (6a).....	73
3.5.2.4.2	Darstellung von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-on (7).....	73
3.5.2.4.3	Darstellung von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a)	74
3.5.2.4.4	Einstufiger Synthese von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a).....	75
3.5.2.5	Synthese von 1-Phenylpent-4-en-1-ol (3b)	75
3.5.2.6	Synthese von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-ol (9).....	76

3.5.2.6.1	Darstellung von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-on (8).....	76
3.5.2.6.2	Darstellung von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-ol (9).....	77
3.5.2.7	Synthese von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-(11a)	77
3.5.2.7.1	Darstellung von Ethyl-(<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-2-benzoylhex-4-enoat.....	77
3.5.2.7.2	Darstellung von (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-1-Phenylhex-4-en-1-on (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-(10a)	78
3.5.2.7.3	Darstellung von (<i>E</i>)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (<i>E</i>)-(11a).....	79
3.5.2.7.4	Synthese von (<i>Z</i>)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (<i>Z</i>)-(11a)	80
3.5.2.8	Synthese von (<i>E</i>)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (<i>E</i>)-(11b).....	80
3.5.2.9	Synthese von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (14).....	81
3.5.2.9.1	Darstellung von 3-Benzoylpropan-1-ol (13)	81
3.5.2.9.2	Darstellung von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (14)	81
3.5.2.10	Synthese von acetylierten Bishomoallylkoholen.....	82
3.5.2.10.1	Synthese von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ylacetat (15a)	82
3.5.2.10.2	Synthese von 1-Phenylpent-4-en-1-ylacetat (15b)	83
3.5.3	Synthese Diketonat-abgeleiteter Cobalt(II)-Komplexe	83
3.5.3.1	Synthese von Diketonat-Liganden.....	83
3.5.3.1.1	Synthese von (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i>)-3-Trifluoracetyl-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1] heptan-2-on (17a)	83
3.5.3.1.2	Synthese von (1 <i>S</i> ,4 <i>R</i>)-3-Trifluoracetyl-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1] heptan-2-on <i>ent</i> -(17a)	85
3.5.3.1.3	Synthese von (+)-3-Benzoyl-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1] heptan-2-on (17b)	85
3.5.3.1.4	Synthese von (1 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-3-[(2,2-Dimethyl-1-oxo)prop-1-yl]- 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (17c)	87
3.5.3.1.5	Synthese von (+)-3-{1-[3,5-Bis-(trifluoromethyl)phenyl]}- 1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (17d)	88
3.5.3.1.6	Synthese von 4-(3,5-Bis-trifluormethylphenyl)- 4-hydroxy-but-3-en-2-on (49a)	89
3.5.3.2	Synthese von Cobalt(II)-Komplexen.....	90
3.5.3.2.1	Synthese von Bis{2,2,2-Trifluor-1-[(1 <i>R</i> ,4 <i>S</i>)-1,7,7-trimethyl- 2-(oxo-κO)bicyclo[2.2.1]hept-3-yliden]ethanolato-κO}cobalt(II) [(+)-Co(tfacam) ₂] (18a)	90

3.5.3.2.2	Synthese von Bis{2,2,2-trifluor-1-[(1R,4S)-1,7,7-trimethyl-2-(oxo-κO)-bicyclo[2.2.1]hept-3-yliden]ethanolato-κO}cobalt(II) [(-)-Co(tfacam) ₂] <i>ent</i> -(18a)	91
3.5.3.2.3	Synthese von Bis{1-phenyl-1-[(1R,4S)-1,7,7-trimethyl-2-(oxo-κO)-bicyclo[2.2.1]hept-3-yliden]methanolato-κO}cobalt(II) (18b)	92
3.5.3.2.4	Synthese von Bis{2,2-dimethyl-1-[(1R,4S)-1,7,7-trimethyl-2-(oxo-κO)-bicyclo[2.2.1]hept-3-yliden]propanolato-κO}cobalt(II) (18c)	92
3.5.3.2.5	Synthese von Bis{1-[3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl]-1-[(1R,4S)-1,7,7-trimethyl-2-(oxo-κO)-bicyclo[2.2.1]hept-3-yliden]methanolato-κO}cobalt(II) (18d)	93
3.5.3.2.6	Synthese von Bis{4-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-2-(oxo-κO)-but-3-en-4-olat- κO}cobalt(II) [Co(btmbzac) ₂] (50a)	93
3.5.3.2.7	Synthese von Bis[4-phenyl-2-(oxo-κO)-but-3-en-4-olat- κO]cobalt(II) (50b)	94
3.5.3.2.8	Synthese von Bis[2-methyl-4-(oxo-κO)-4H-pyran-3-olat-κO]cobalt(II) (52)	94
3.5.4	Reaktivität von (+)-Co(tfacam) ₂ (18a) gegenüber Sauerstoff	95
3.5.4.1	Allgemeine Vorschrift zur Wasserbestimmung mittels volumetrischer Karl-Fischer-Titration	95
3.5.4.2	Allgemeine Vorschrift zur Acetonbestimmung mittels HPLC	96
3.5.4.3	Reaktivität in 2-Propanol	96
3.5.4.4	Reaktivität in Cyclohexa-1,4-dien/Benzol [50:50 (v/v)]	99
3.5.5	Umsetzung von (+)-Co(tfacam) ₂ (18a) mit TBHP	100
3.5.6	Diketonat-abgeleitete, Cobalt(II)-Komplex-katalysierte, aerobe Oxidationen	100
3.5.6.1	Allgemeine Vorschrift	100
3.5.6.2	Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Oxidationen mit anschließender Wasser- und Acetonbestimmung	101
3.5.6.3	Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a)	101
3.5.6.3.1	Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a) unter Komplex-Variation	104
3.5.6.3.2	Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a) unter Variation des Solvens	104

3.5.6.3.3	Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a) unter Variation der Komplexkonzentration	105
3.5.6.3.4	Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a) unter Variation der Temperatur	105
3.5.6.3.5	Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a) unter O ₂ -Druck-Variation mit anschließender Wasser- und Acetonbestimmung.....	105
3.5.6.3.6	Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a) unter Zusatz von Additiven	105
3.5.6.3.7	Versuche zur Reduktion von Cobalt(III) zu Cobalt(II) bei der Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a)	106
3.5.6.3.8	Durchführung der Untersuchung des Zeitlichen Verlaufs der Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a)	106
3.5.6.3.9	Synthese von 5-(tert-Butyl)tetrahydrofuran-2-ol (25a)	106
3.5.6.3.10	Synthese von 5,5-Dimethyl-4-oxohexanal (27a).....	107
3.5.6.3.11	Synthese von [5-(tert-Butyl)tetrahydrofur-2-yl]methanal (23a)	108
3.5.6.4	Oxidation (<i>E</i>)- und (<i>Z</i>)-konfigurierter Bishomoallylalkohole	108
3.5.6.4.1	Oxidation von (<i>E</i>)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (<i>E</i>)-(11a)	108
3.5.6.4.2	Oxidation von (<i>E</i>)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (<i>E</i>)-(11b)	113
3.5.6.4.3	Oxidation von (<i>E</i>)-6,6-Dimethyl-1-phenylhept-4-en-1-ol (<i>E</i>)-(11c).....	115
3.5.6.4.4	Oxidation von (<i>Z</i>)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (<i>Z</i>)-(11a).....	115
3.5.6.4.5	Oxidation von (<i>Z</i>)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (<i>Z</i>)-(11b).....	115
3.5.6.5	Oxidation von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (14)	118
3.5.6.6	Oxidation terminal disubstituierter Bishomoallylalkohole.....	119
3.5.6.6.1	Oxidation von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-ol (9)	119
3.5.6.6.2	Oxidation von Linalool 41	122
3.5.6.7	Oxidation von 1-Phenylpent-4-en-1-ol (3b).....	123
3.5.6.8	Versuche zur Oxidation weiterer Substrate	123
3.5.6.8.1	Versuche zur Oxidation von Thianthren-5-oxid (SSO) (46)	123
3.6	Literatur	123
4	Anhang	127
4.1	Verwendete Messgeräte	127
4.2	Chromatographische Methoden	129
4.3	Vorbereitung von Proben und Versuchen	130
4.4	Sauerstoffaufnahme.....	132

4.5	Oxidationen	133
4.6	Ausgewählte Spektren.....	141
4.7	Literatur	146

Zusammenfassung

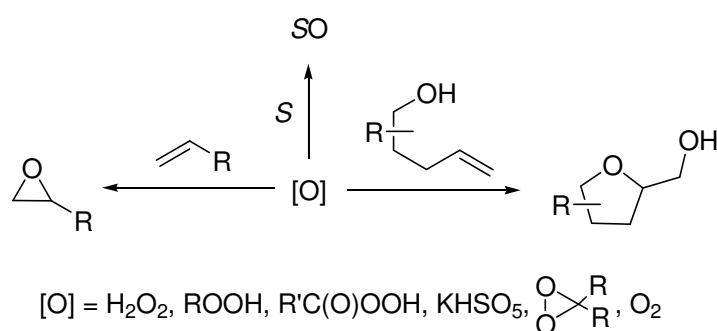
Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Cobalt(II)-Komplexe mit Akzeptor-substituierten β -Diketonat-abgeleiteten Liganden geeignete Reagenzien sind, um molekularen Sauerstoff effektiv zu aktivieren und zur stereoselektiven Synthese β -hydroxylierter Tetrahydrofurane aus 1-substituierter Bishomoallylalkoholen zu verwenden. Die Reaktionen verliefen hoch diastereoselektiv (*cis:trans* < 1:99) und lieferten 2,5-*trans*-konfigurierte 2-Hydroxymethyltetrahydrofurane. Reaktivität und Selektivität waren abhängig von Solvens, Temperatur, Katalysatormenge und -konzentration, O₂-Druck sowie Substitutionsgrad an den reaktiven Teilstrukturen, d. h. der olefinischen Doppelbindung und der Hydroxylgruppe. Es konnten Beiträge präparativer und mechanistischer Art geleistet werden, die einerseits zu einem vertieften Verständnis der Gesamtreaktion und andererseits zu einer weiteren Anwendung der Cobalt(II)-katalysierten Oxidation von Alkenolen führten.

In präparativer Hinsicht wurde zunächst eine verbesserte Methodik entwickelt, um Alkenoxygenierungen in einer stationären O₂-Atmosphäre ohne Substrat- und Produktverlust durchzuführen. Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen bezüglich der oben genannten Parameter wurde die aerobe Oxidation von 2,2-Dimethyl-6-hepten-3-ol im Detail untersucht. Hierbei wurden unter Verwendung der Kombination aus Lösungsmittel *i*PrOH, 60 °C, $c_0(\text{Co}^{\text{II}}_{\text{Kat.}}) = 1.25 \times 10^{-2} \text{ M}$ und 1 bar O₂-Druck die höchsten Ausbeuten an Zielmolekül [5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofur-2-yl]methanol (63–64 %) erzielt. Präparativ interessante Ausbeuten (53–66 %) an β -hydroxylierten Tetrahydrofuranen konnten ebenfalls für die Oxidation von 4-Phenylpent-4-en-1-ol sowie von (*E*)- und (*Z*)-konfigurierten Methyl- und Phenyl-substituierten Bishomoallylalkoholen unter Anwendung der optimierten Bedingungen erzielt werden. Die erhaltene 2,5-*trans*-Selektivität und die Diastereoselektivität in der Seitenkette waren hierbei unabhängig – die Reaktivität und Produktselektivität dagegen abhängig – von den Substituenten und der ursprünglichen Konfiguration der π -Bindung.

Im Zusammenhang mit mechanistischen Fragenstellungen gelang zum ersten Mal eine nahezu vollständige Massenbilanzierung bei aeroben Oxidationen 1-substituierter Bishomoallylalkohole. Hierbei wurden Verbindungen, deren Bildung auf reduktive Cyclisierungen, C,C- π -Bindungsspaltungen, Dehydrierungen sowie Alken-Hydratisierungen und -Reduktionen zurückgeführt wird, als Nebenprodukte identifiziert und quantifiziert. Zudem konnte eine Umkehr der Produktselektivität zugunsten der Bildung von 2-Methyl-, 2-Ethyl- und 2-Benzyl-substituierten 2,5-*trans*-Tetrahydrofuranen nach Durchführung der Reaktion in einem Gemisch aus Cyclohexa-1,4-dien und Benzol [50:50 (v/v)] erreicht werden. Darüber hinaus gelang eine Quantifizierung von Wasser und Aceton, den Redoxkoppelprodukten aerober Alkenoxidationen in Isopropanol. Dabei korrelierten die ermittelten Acetonmengen mit der Bildung der 2-Hydroxymethyltetrahydrofurane und die des Wassers mit dem Reaktionsumsatz. Basierend auf den erhaltenen Daten und unter Berücksichtigung vorliegender Informationen über ähnliche Umsetzungen aus der Literatur wurde ein mechanistischer Vorschlag für den Reaktionsverlauf Cobalt(II)-katalysierter Oxidationen von Bishomoallylalkoholen entworfen, welcher die Bevorzugung des 5-*exo*-Ringschlusses und die beobachteten Selektivitäten erklärt. Hierbei wurde das Auftreten eines Tetrahydrofurylalkylradikals als zentrale Zwischenstufe postuliert, welches durch Heteroatomdonoren oder durch Alkene zu 1/1-Addukten abgefangen werden könnten. Aufgrund der hohen Stereoselektivität des vorangegangenen Ringschlusses würde eine Anwendung der Methode insbesondere in der Naturstoffsynthese ganz neue Perspektiven eröffnen.

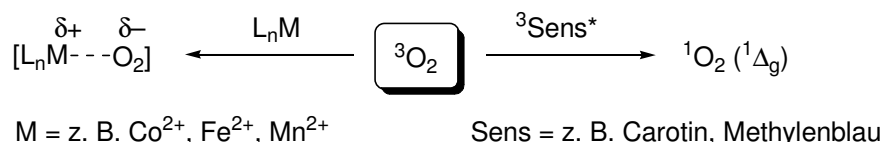
1 Einleitung

In der organischen Chemie gehören Oxyfunktionalisierungen zu den wichtigsten Reaktionen, da sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen wie kaum andere in der Lage sind, Eigenschaften organischer Verbindungen zu beeinflussen. Als Oxidantien hierfür werden beispielsweise Persäuren, Persalze, Alkylhydroperoxide, H_2O_2 und Dioxirane eingesetzt^[1] (Schema 1.1). Aus ökologischen und ökonomischen Gründen wird allerdings an molekularem Sauerstoff als Oxidans der Zukunft kein Weg vorbeiführen, da Sauerstoff Ausgangsmaterial für die genannten Oxidantien ist.



Schema 1.1 Oxyfunktionalisierung von Substraten in der Organischen Chemie (R = Alkyl, R' = Alkyl oder Aryl, S = Substrat).

Direkte Reaktionen zwischen molekularem Sauerstoff in seinem elektronischen Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$, $^3\text{O}_2$) und organischen Molekülen im Singulett-Zustand sind Symmetrieverboten und deshalb mit einer signifikanten Aktivierungsenergie verbunden (Wigner-Regel).^[2] Die Energiebarriere kann wesentlich verringert werden, falls O_2 unter Aufhebung der Entartung beider einfach besetzten π_g^* -Orbitale an geeignete Übergangsmetalle bindet (Schema 1.2, Seite 4, links).^[3] Ein weiterer Weg, die Reaktionshemmung zu überwinden, liegt in der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff entweder chemisch aus H_2O_2 ^[4] oder photochemisch aus molekularem Sauerstoff.^[5] Hierbei werden Sensibilisatoren (Farbstoffe) eingesetzt, die nach elektronischer Anregung die aufgenommene Energie auf ein Sauerstoffmolekül im Grundzustand übertragen (Schema 1.2, rechts).



Schema 1.2 Aktivierung von molekularem Sauerstoff durch Photosensibilisierung^[5] (rechts, Sens = Sensibilisator) und Koordination an Übergangsmetalle (links).^[3]

Die Fähigkeit von O_2 an Metalle zu binden ist lebenswichtig. So sind Porphyrin-haltige Eisen-Komplexe (Häme) Bestandteil O_2 -bindender Proteine und Cofaktoren verschiedener Oxidoreduktasen.^[6] Dazu zählen beispielsweise Hämoglobin und die Cytochrom P-450-haltige Monooxygenase, die für den oxidativen Abbau zahlreicher körpereigener und körperfremder Substanzen verantwortlich ist. Bei letzterer handelt es sich um Funktionalisierungsreaktionen, wobei durch O-O-Bindungsspaltung ein Sauerstoffatom des O_2 -Moleküls auf ein Substrat übertragen wird, während das zweite zu Wasser reduziert wird.

Besonders attraktiv ist der Einsatz von aktiviertem Sauerstoff in der organischen Synthese für selektive Oxygenierungen.^[7] Dabei spielen insbesondere Cobalt(II)-Komplexe aufgrund ihrer hohen Affinität zu O_2 ^[8] eine sehr wichtige Rolle und sind Gegenstand intensiver Forschung.^[9–12]

Oxidative Ringschlussreaktionen spielen in der Natur eine herausragende Rolle und liefern aus Acetogeninen, Lignanen oder Terpenen substituierte Tetrahydrofurane und -pyrane. Diese sind häufig biologisch hoch aktive Verbindungen, die aus Sicht der Wirkstoffforschung interessant erscheinen. Dazu zählen beispielsweise die Sekundärmetabolite Asimilobin^[13] (**1**) und (-)- α -Bisabololoxid B^[14] (**2**), die β -funktionalisierte Tetrahydrofuran-Teilstrukturen aufweisen, oder Magnosalicin^[15] (**3**) mit einem nicht funktionalisiertem Tetrahydrofuranerüst (Abb. 1.1, Seite 5).

Aus Gründen der Ressourcenschonung spielt die Synthese bei der Entwicklung eines geeigneten präparativen Zugangs zu den Wirkmolekülen an sich oder zu relevanten heterocyclischen Synthesebausteinen eine zentrale Rolle.

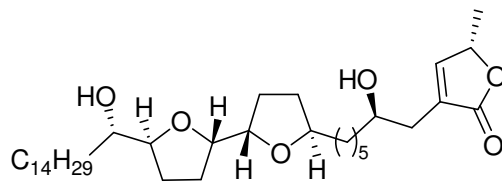
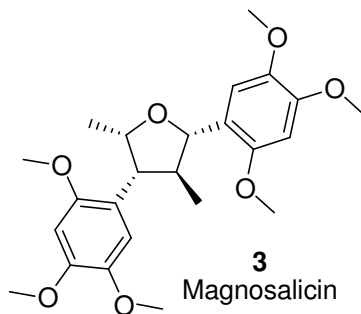
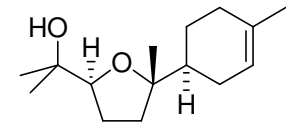
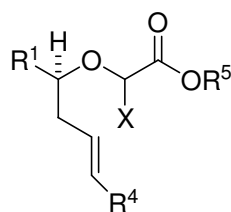
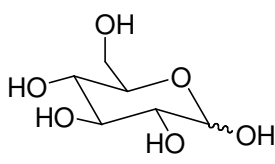
*Asimina triloba***1**
Asimilobin*Matricaria chamomilla***3**
Magnosalicin*Magnolia salicifolia***2**
(-)- α -Bisabololoxid B

Abbildung 1.1 Natürlich vorkommende Tetrahydrofurane und Organismen aus denen sie isoliert wurden.^[13–15]

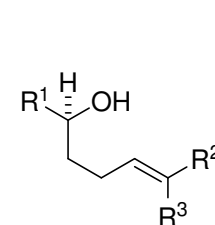
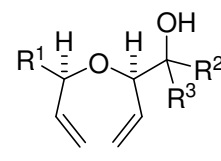
Obleich mehrere Syntheserouten erfolgreich beschrieben wurden (Schema 1.3)^[16–20], um diese Substanzklasse in möglichst allgemeiner Form zu erschließen, existiert aufgrund der strukturellen Diversität kein allgemeingültiges Verfahren zum Aufbau cyclischer Ether mittlerer Ringgröße, beispielsweise von Tetrahydrofuranen, aus offenkettigen, einfach verfügbaren Vorstufen.

ex-chiral-pool-Synthese



C,C-Bindungsknüpfung

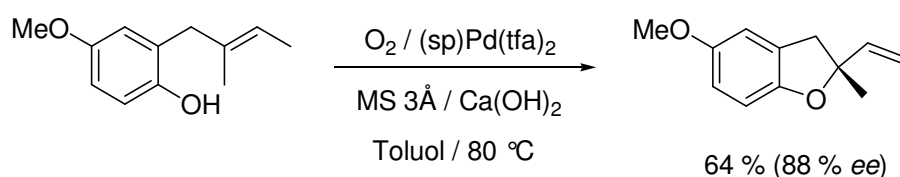
Metathese



C,O-Bindungsknüpfung

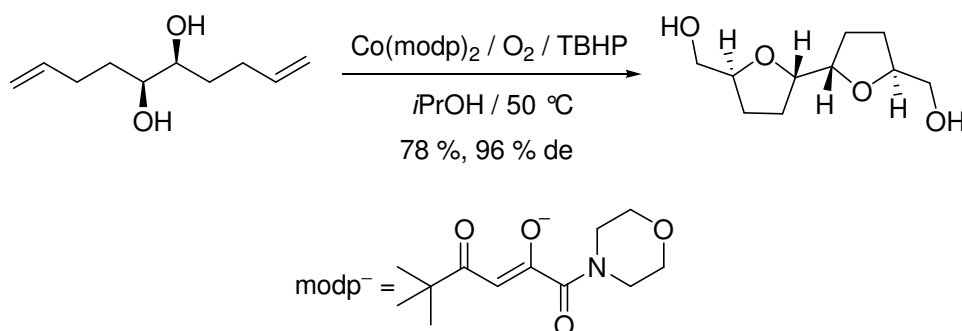
Schema 1.3 Synthetischer Zugang zu β -funktionalisierter Tetrahydrofuranen^[16–20]
{[O] = aktive Sauerstoff-Verbindung}.

Aufgrund der Einfachheit des experimentellen Zugangs spielen Alkenolcyclisierungen in Synthesekonzepten zum Aufbau cyclischer Ether eine besonders wichtige Rolle. Dabei ist jedoch das grundlegende Problem der Stereo- und Regiokontrolle der Ringschlussreaktion nicht zufriedenstellend gelöst.^[21] Auf dem Gebiet der aeroben Oxidationskatalyse ermöglichen es Palladium-Komplexe, ungesättigte Alkohole in 2-Vinyltetrahydrofuran-Derivate umzuwandeln.^[22] Spartein-abgeleitete Palladium-Verbindungen liefern in enantioselektiven Reaktionen vorzugsweise benzokondensierte *O*-Heterocyclen, wobei molekularer Sauerstoff als Dehydrierungsreagenz dient (Schema 1.4).^[23] Diese Methode ist viel versprechend aber bislang eher wenig untersucht.



Schema 1.4 Palladium-katalysierte Synthese 2-Vinyl-substituierter cyclische Ether [sp = (-)-Spartein].^[23a]

Zur Synthese 2,5-*trans*-disubstituierter Tetrahydrofurane verdient ein Verfahren Beachtung, in dem δ,ϵ -ungesättigte Alkohole mit O_2 in Gegenwart von Cobalt(II)-Komplexen mit mindestens stöchiometrischen Mengen TBHP umgesetzt wird.^[24] Diese Umsetzung verläuft hoch diastereoselektiv und wurde daher in einer Reihe von Naturstoff-Synthesen eingesetzt (Schema 1.5).^[13] Der Mechanismus der Reaktion ist jedoch unbekannt und ihre Anwendung zur Zeit auf Synthesen 2,5-*trans*-disubstituierter Tetrahydrofurane beschränkt.



Schema 1.5 Diastereoselektive Synthese von Bistetrahydrofuran-Einheiten in aeroben Cobalt(II)-katalysierten Oxidationen.^[13b]

Aufgrund der hohen Selektivität des Verfahrens widmet sich die vorliegende Arbeit mechanistischen Aspekten aerober Cobalt(II)-katalysierte Alkenoxidationen zur Entwicklung neuer Syntheseverfahren.

1.1 Literatur

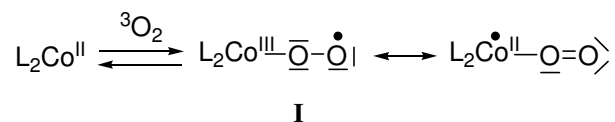
- [1] a) J. Fossey, J. Sorba, D. Lefort, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *163*, 115–125. b) F. Beer, G. Düsing, H. Pistor, in *Wasserstoffperoxid und seine Derivate*, M. Weigert, Hrsg., Hüthig-Verlag, Heidelberg, **1978**. c) W. Adam, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *163*, 45–62. d) R.A. Sheldon, in *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides*, S. Patai, Hrsg., Wiley, Chichester, **1983**. e) C.W. Jones, *Application of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Chemical Society, Cambridge, **1999**.
- [2] J. S. Valentine, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 235–245.
- [3] a) R. S. Drago, B. B. Corden, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 353–360. b) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 1–12.
- [4] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, Hrsg: E. Riedel, 3. Auflage, **2007**.
- [5] a) H. Kautsky, H. De Bruijn, *Die Naturwissenschaften* **1931**, *19*, 1043. b) H. Kautsky, *Biochem. Z.* **1937**, *291*, 271–279. c) A. Schönberg, *Liebigs Ann.* **1935**, *518*, 295. d) C. S. Foote, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 104–110.
- [6] G. Eisenbrand, M. Metzler, *Toxikologie für Chemiker*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1994**.
- [7] a) L. Martiny, K. A. Jorgensen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 699–704. b) P. A. Shapley, N. Zhang, J. L. Allen, D. H. Pol, H.-C. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1079–1091. c) A. Dijksman, A. Marino-Gonzalez, I. Mairata, A. Payeras, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6826–6833. d) B. A. Steinhoff, S. R. Fix, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 766–777.
- [8] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [9] a) D. L. Tomaja, L. H. Vogt Jr., J. G. Wirth, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2029–2031. b) T. Punniyamurthy, B. Bhatia, J. Iqbal, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 850–853. c) J. J. Bozel, B. R. Hames, D. R. Dimmel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2398–2404.
- [10] a) Y. Uozumi, R. Nakao, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 204–207. b) A. Shaabani, E. Farhangi, A. Rahmati, *Applied Catalysis A: General* **2008**, *338*, 14–19.

- [11] a) K. Yorozu, T. Takai, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1993**, 1579–1582.
b) T. Punniyamurthy, B. Bhatia, M. M. Reddy, G. C. Maikap, J. Iqbal, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7649–7670.
- [12] a) T. Mukaiyama, S. Isayama, S. Inoki, K. Kato, T. Yamada, T. Takai, *Chem. Lett.* **1989**, 449–452. b) T. Mukaiyama, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 17–35. c) S. Inoki, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1990**, 67–70.
- [13] a) S.-K. Tian, Z.-M. Wang, J.-K. Jiang, M. Shi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2551–2562. b) Z.-M. Wang, S.-K. Tian, M. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 349–356.
- [14] M. Miyazawa, H. Nankai, H. Kameoka, *Phytochemistry* **1995**, *39*, 1077–1080.
- [15] O. Muraoka, T. Sawada, E. Morimoto, G. Tanabe, *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, *41*, 772–774.
- [16] a) R. A. Outten, G. D. Daves, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5064–5066. b) R. A. Outten, G. D. Daves, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 29–35. c) J.-C. Harmange, B. Figadère, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1711–1754.
- [17] a) F. Ponten, G. Magnusson, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7972–7977. b) M. Kassou, S. Castillon, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3696–3701.
- [18] G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5426–5427.
- [19] a) S. Raucher, L. M. Gustavson, R. E. Stenkamp, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2760–2762. b) W. Oppolzer, T. Begley, A. Ashcroft, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 825–828.
- [20] M. Orena, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. E 21, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1989**, 4760–4817.
- [21] a) J. Hartung, S. Drees, M. Greb, P. Schmidt, I. Svoboda, H. Fuess, A. Murso, D. Stalke, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2388–2408. b) S. Tang, R. M. Kennedy, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5299–5302. c) S. Tang, R. M. Kennedy, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5303–5306.
- [22] T. Hosokawa, M. Hirata, S.-I. Murahashi, A. Sonoda, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 1821–1824.
- [23] a) R. M. Trend, Y. K. Ramtohul, E. M. Ferreira, B. M. Stoltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2892–2895. b) F. Wang, Y. J. Zhang, G. Yang, W. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4179–4182.
- [24] a) S. Inoki, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1990**, 67–70. b) T. Mukaiyama, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 17–35.

2 Stand der Forschung und Aufgabenstellung

2.1 Sauerstoffbindung an Cobalt(II)-Komplexe

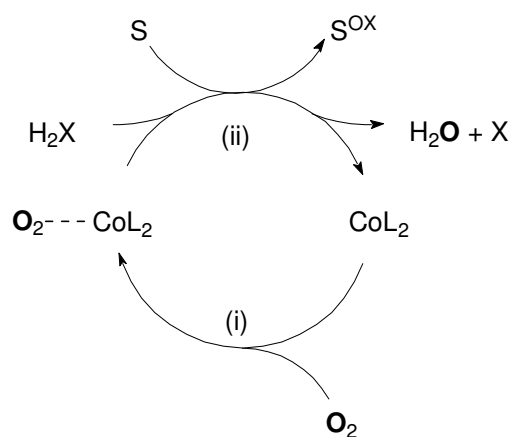
Seitdem Werner^[1] 1898 entdeckte, dass Cobalt(II)-Komplexe in der Lage sind, molekularen Sauerstoff reversibel zu binden, wurden diese als Sauerstoffträger intensiv untersucht.^[2] Die Bindung zwischen Cobalt und O₂ ist ein rascher und exothermer Prozess, wie aus einer Reihe thermodynamischer Studien an Salcomine zu entnehmen ist.^[2b-d] Modellen zufolge verläuft die Sauerstoff-Cobalt(II)-Bindung über eine oxidative Addition, indem ein partieller Elektrontransfer vom Metall zum Sauerstoff stattfindet. Der Grad des Elektronentransfers ist somit abhängig von der verfügbaren Elektronendichte am Metallatom, die wiederum durch die elektronischen Eigenschaften der Liganden in der Koordinationssphäre bedingt ist. Demzufolge wird die Affinität von Cobalt(II) zu O₂ durch σ -Donorliganden gesteigert.^[3] Durch koordinative Bindung werden Disauerstoff-Cobaltkomplexe gebildet^[3-6] (z. B. Superoxo-Cobalt(III)-Komplexe **I**, Schema 2.1), die einen Dublett- oder Singulett-Charakter besitzen und somit mit organischen Verbindungen reagieren können.^[7]



Schema 2.1 Bindung von molekularem O₂ an Cobalt(II)-Komplexen unter Bildung von Superoxo-Cobalt(III)-Komplexen **I** (Dublett-Charakter).

2.2 Sauerstoffverwertung und Oxidation organischer Substrate

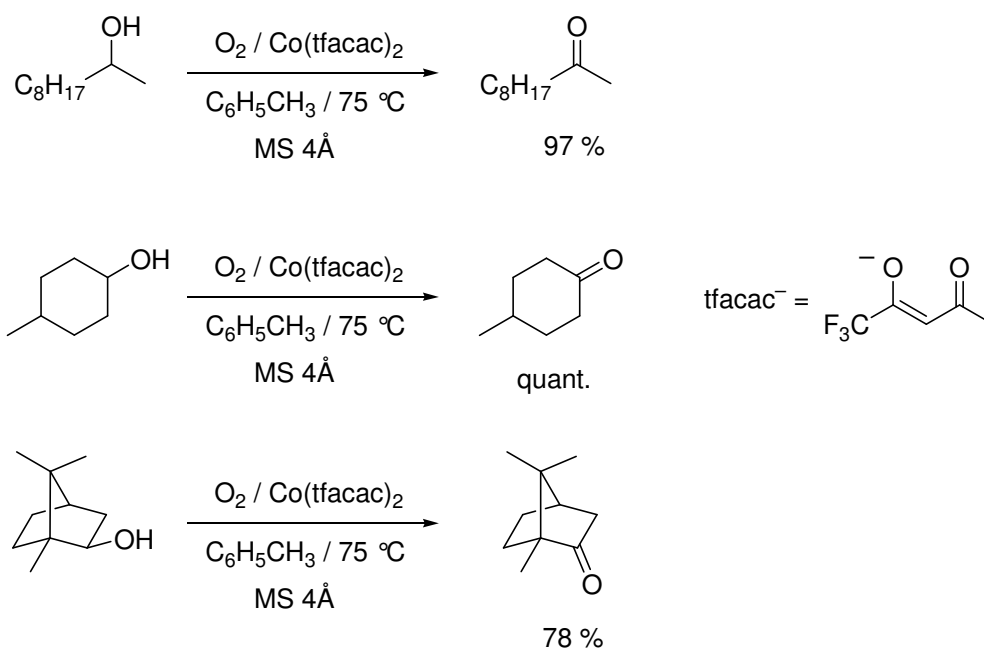
Die Oxidation eines Substrats nach der Sauerstoffaktivierung^[7] (Schema 2.2, Seite 10) wird als Sauerstoffverwertung bezeichnet. Diese wird maßgeblich von der Art der Liganden am Cobalt-Ion, vom Substrat sowie von internen (Solvens, Additive) und externen (Temperatur, Druck) Parametern beeinflusst und kann zur Dehydrierung^[8-13] oder zur Oxygenierung (Oxyfunktionalisierung)^[14-21] organischer Verbindungen führen.



Schema 2.2 Schematische Darstellung der (i) O_2 -Aktivierung und (ii) Oxidation eines Substrats (S) durch einen Disauerstoff-Cobaltkomplex zur Bildung von Oxidationsprodukten (S^{OX}). H_2X = Co-Reduktionsmittel.

2.2.1 Dehydrierung

Cobalt(II)-katalysierte aerobe Oxidationen von sekundären Alkoholen führen zu den entsprechenden Ketonen in besonders guten Ausbeuten, falls Cobalt(II)-Komplexe mit zwei Akzeptor-substituierten β -Diketonatliganden (O_2 -Donoratommotiv) eingesetzt werden. So ist ein System, bestehend aus Cobalt(II)-bistrifluoracetylacetonat (20 mol%) und Molekularsieb (MS 4Å), in der Lage, selektive Oxidationen von cyclischen und acyclischen selbst sterisch anspruchsvollen sekundären Alkoholen in heißem Toluol (75 °C) zu verwirklichen (Schema 2.3).^[10]

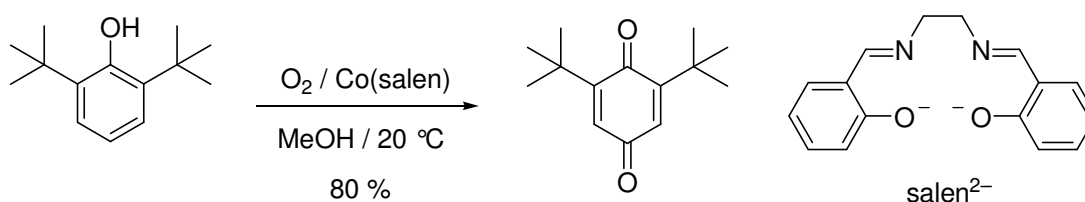


Schema 2.3 Cobalt(II)- β -Diketonat-Komplex-katalysierte aerobe Dehydrierung von Alkoholen.^[10]

Mit den weniger reaktiven Schiffbase-Cobalt(II)-Komplexen (N_2O_2 -Donoratommotiv) sind derartige Umsetzungen nur unter Verwendung von Additiven (z. B. N-Hydroxyphthalimid, NHPI) als Co-Substrate^[11] möglich. Lediglich α -Hydroxyketone werden mit dieser Komplexklasse ohne den Zusatz von Additiven unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten zu α,β -Diketonen umgesetzt.^[13]

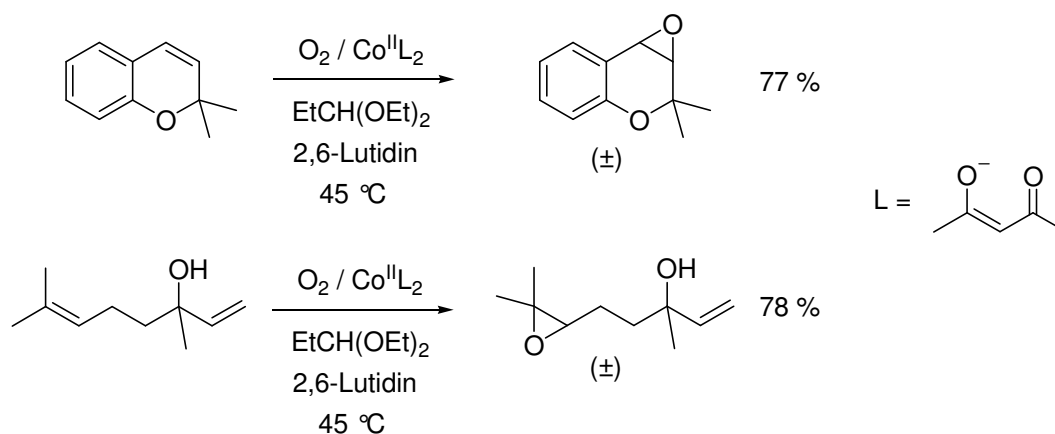
2.2.2 Oxyfunktionalisierung aromatischer und olefinischer Substrate

Sterisch gehinderte Phenole besitzen gegenüber O_2 und Co(II)-Komplexen eine höhere Reaktivität als sekundäre Alkohole. Sie führen in Gegenwart von Schiffbase-Cobalt(II)-Komplexen (N_2O_2 - und N_3O_2 -Donoratommotiv) zur Bildung von Benzochinonen.^[14–15] In diesem Zusammenhang führt die Umsetzung von 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit Co(salen) in MeOH bei 20 °C zum entsprechenden 2,6-substituierten Chinon in einer Ausbeute von 80 % (Schema 2.4).^[14a]



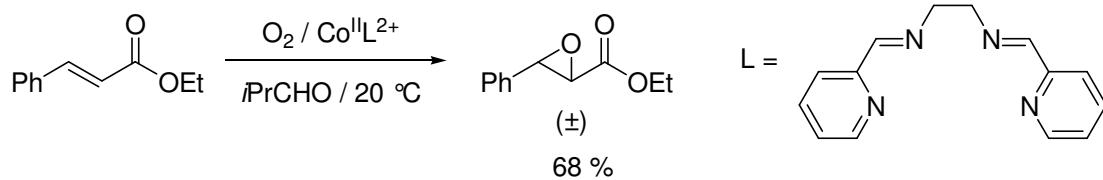
Schema 2.4 Aerobe Cobalt(II)-katalysierte Oxygenierung von 2,6-Di-*tert*-butylphenol.^[14a]

Ein Wechsel des eingesetzten Auxiliars von einem Liganden mit N_2O_2 -Donoratommotiv zu zwei β -Diketonatliganden liefert Cobalt(II)-Reagenzien als Katalysatoren, die für die selektive aerobe Epoxidierung elektronenreicher interner Olefine eingesetzt werden können (Schema 2.5).^[16] Hierbei ist der Zusatz von 2,6-Lutidin erforderlich, um hohe Ausbeuten zu erreichen.



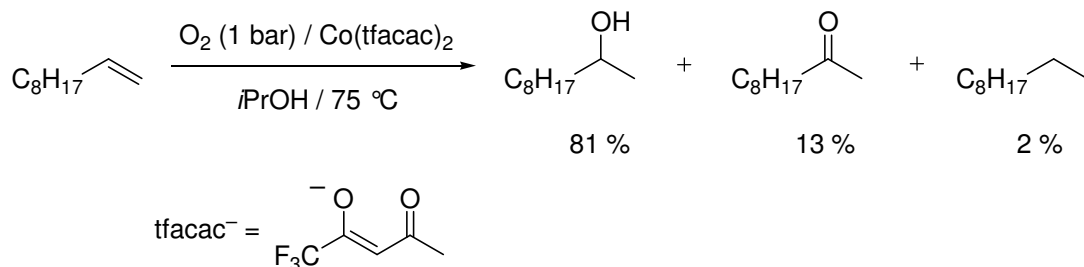
Schema 2.5 Aerobe Cobalt(II)-katalysierte Epoxidierung elektronenreicher Alkene.^[16]

Epoxidierungen elektronenarmer Alkene, beispielsweise α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen, lassen sich bereits bei 20 °C unter Verwendung von Präkatalysatoren auf Basis kationischer Cobalt(II)-Chelatkomplexe (N_4 -Donorliganden) in Gegenwart von 2-Methylpropanal realisieren (Schema 2.6).^[17]



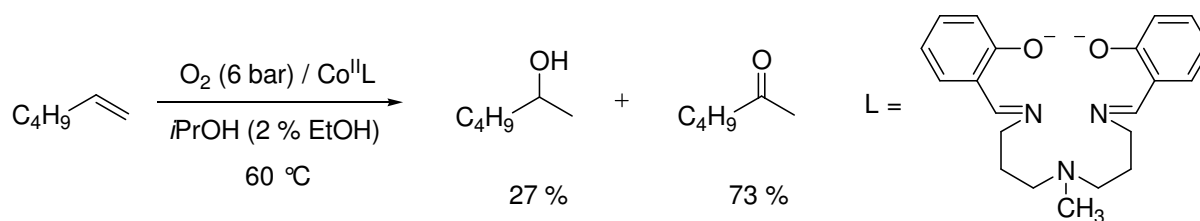
Schema 2.6 Cobalt(II)-katalysierte aerobe Oxidation eines elektronenarmen Alkens.^[17]

Nicht funktionalisierte terminale Alkene hingegen reagieren in heißem Isopropanol (75 °C) mit molekularem Sauerstoff und Cobalt(II)-Komplexen, die Akzeptor-substituierte β -Diketonatliganden tragen, zu sekundären Alkoholen (Schema 2.7).^[18] Als Nebenprodukte werden die entsprechenden Ketone und Alkane gebildet. Die Substitution der Auxiliare mit elektronenziehenden Gruppen und der Einsatz hoher Mengen an Cobalt(II)-Komplex (20 mol%) sind hierbei erforderlich, um hohe Ausbeuten zu erzielen. Dienen primäre oder tertiäre Alkohole als Lösungsmittel, so tritt keine Reaktion ein.^[19]



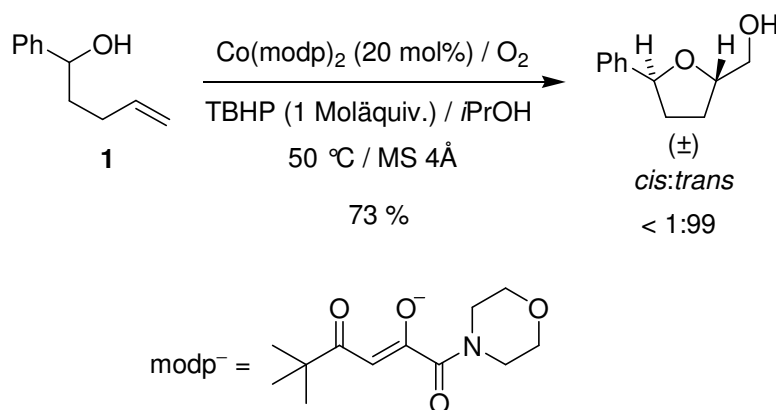
Schema 2.7 Synthese von sekundären Alkoholen durch aerobe Oxidation von Alkenen.^[18]

Werden dagegen Schiffbasekomplexe (N_2O_2 - und N_3O_2 -Donorliganden) eingesetzt, führt die Oxidation terminaler Alkene in heißem *i*PrOH zur Bildung der entsprechenden Ketone als Hauptprodukte.^[20] Hierbei werden sekundäre Alkohole lediglich als Nebenprodukte gebildet. Unter Einsatz von 2 mol % Cobalt(II)-Reagenz wird beispielsweise 1-Hexen mit molekularem Sauerstoff (6 bar) zu Hexan-2-on umgesetzt (Schema 2.8, Seite 13).^[20b] Wird die Reaktion in EtOH durchgeführt, werden Alkohol und Keton in einem Verhältnis von 1:1 gebildet.



Schema 2.8 Synthese von Ketonen durch aerobe Oxidation von Alkenen.^[20b]

Neuere Entwicklungen in der aeroben Oxidationskatalyse verdeutlichen, dass Cobalt(II)-katalysierte Oxidationen organischer Substrate stereoselektiv verlaufen können. Unter Verwendung von Cobalt(II)-Komplexen mit Akzeptor-substituierten β -Diketonen als Liganden ist der Aufbau β -hydroxylierter Tetrahydrofurane, die als Teilstrukturen in vielen Naturstoffe vorkommen, möglich. Hierzu entwickelte Mukaiyama^[21] ein Verfahren, in dem 1-substituierte 4-Penten-1-ole in heißem Isopropanol (50–75°C) mit O_2 und mindestens äquimolaren Mengen TBHP als Cooxidans zu 2,5-*trans*-disubstituierten Tetrahydrofur-2-ylmethanolen umgesetzt werden. (Schema 2.9). Die Reaktion ist bislang kaum untersucht worden, so dass der mechanistische Verlauf und ihr Potential für die stereoselektive Synthese 2,3- und 2,4-disubstituierter Tetrahydrofurane noch zu klären sind.



Schema 2.9 Cobalt(II)-katalysierte aerobe Oxidation von 1-Phenylpent-4-en-1-ol (**1**).^[21a]

Vor dem dargelegten Hintergrund leiten sich für die vorliegende Arbeit folgende Aufgabenstellungen im Hinblick auf die Weiterentwicklung Cobalt(II)-katalysierter Oxidationen mit Blick auf Anwendungen in der stereoselektiven Synthese ab:

- Entwicklung eines wirkungsvollen Verfahrens zur stereoselektiven Tetrahydrofuran-Synthese durch Parametervariation unter Verzicht auf TBHP als Cooxidans.
- Synthese neuer Komplexe und Untersuchung der Struktur-Reaktivitätsbeziehung bei deren Einsatz in aeroben Oxidationen (sterische Effekte und Polaritätseffekte).
- Mechanistische Studien zum Verlauf Cobalt(II)-katalysierter aerober Alkenolcyclisierungen.
- Evaluierung des Potentials (+)- und (-)-Campher-abgeleiteter Cobalt(II)-Komplexe zur enantioselektiven Synthese von Tetrahydrofuranen ausgehend von prochiralen Alkenolen.
- Stereochemische Untersuchung aerober Oxidationen (*E*)- und (*Z*)- konfiguierter δ,ϵ -ungesättigter Alkohole.

2.3 Literatur

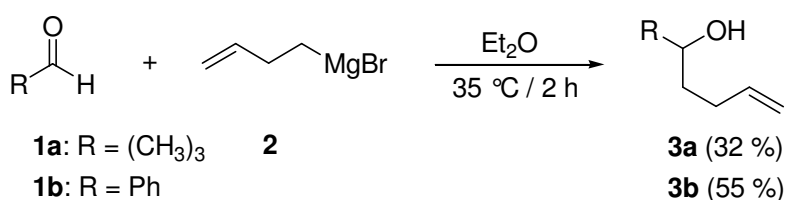
- [1] A. Werner, A. Z. Mylius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1898**, *16*, 245–248.
- [2] a) T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, *13*, 252–260. b) D. Chen, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1026–1030. c) D. Chen, A. E. Martell, Y. Sun, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2647–2652. d) B. Sun, J. Chen, J. Hu, X. Li, *J. Inorg. Chem.* **2006**, 1308–1313.
- [3] E. C. Niederhoffer, J. H. Timmons, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 137–203.
- [4] M. Zhang, R. van Eldik, J. H. Espenson, A. Kakac, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 130–133.
- [5] N. J. Henson, P. J. Hay, A. Redondo, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1618–1626.
- [6] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981.
- [7] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 1–12.
- [8] B. S. Tovrog, S.E. Diamond, F. Mares, A. Szalkiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3522–3526.
- [9] M. J. Schultz, M. S. Sigman, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 8227–8241.
- [10] T. Yamada, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1989**, 519–522.
- [11] F. Rajabi, B. Karimi, *J. Mol. Cat. A.: Chemical* **2005**, *232*, 95–99.
- [12] A. Shaabani, E. Farhangi, A. Rahmati, *Appl. Catal. A: General* **2008**, *338*, 14–19.

- [13] V. B. Sharma, S. L. Jain, B. Sain, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, *212*, 55–59.
- [14] a) A. Nishinaga, H. Tomita, T. Matura, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4853–4854.
b) A. Zombeck, R. S. Drago, B. Corden, J. H. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7580–7585.
- [15] a) J. J. Bozell, B. R. Hames, D. R. Dimmel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2398–2404.
b) J. J. Bozell, J. O. Hoberg, D. R. Dimmel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2261–2264.
- [16] K. Yorozu, T. Takai, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1993**, 1579–1582.
- [17] T. Punniyamurthy, B. Bhatia, M. M. Reddy, G. C. Maikap, J. Iqbal, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7649–7670.
- [18] S. Inoki, K. Kato, T. Takai, S. Isayama, T. Yamada, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1989**, 515–518.
- [19] T. Mukaiyama, S. Isayama, S. Inoki, K. Kato, T. Yamada, T. Takai, *Chem. Lett.* **1989**, 449–452.
- [20] a) A. Zombeck, D. E. Hamilton, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6782–6784. b) D. E. Hamilton, R. S. Drago, A. Zombeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 374–379.
- [21] a) S. Inoki, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1990**, 67–70. b) T. Mukaiyama, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 17–35.

3 Eigene Ergebnisse und Diskussion

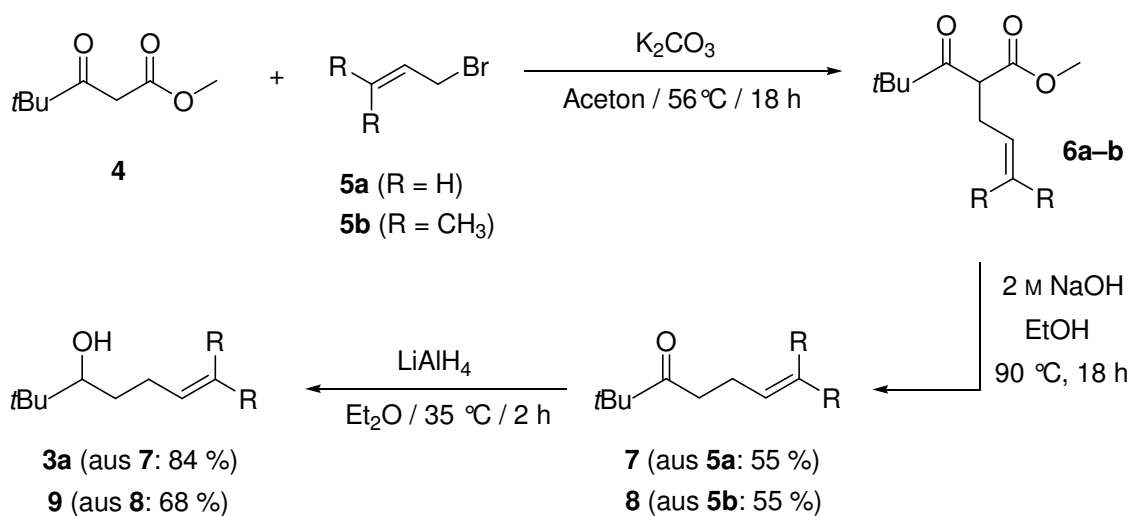
3.1 Synthese substituierter Bishomoallylalkohole und -acetate

In Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften^[1] wurden die Pent-4-en-1-ole **3a–b** aus Pivalaldehyd **1a** (für **3a**) oder Benzaldehyd (**1b**) (für **3b**) und But-1-en-4-ylmagnesiumbromid (**2**) in einer Grignard-Reaktion in Ausbeuten von 32–55 % dargestellt (Schema 3.1.1). Das Grignard-Reagenz **2** wurde dabei *in situ* aus Magnesium und 4-Brombut-1-en generiert.



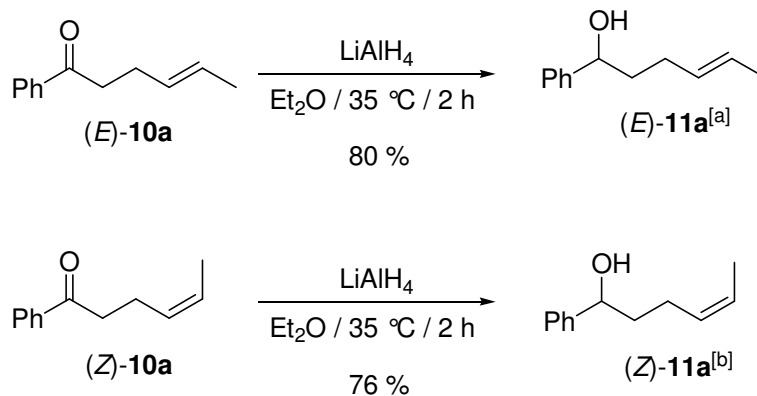
Schema 3.1.1 Synthese von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) und 1-Phenylpent-4-en-1-ol (**3b**).^[1]

Die Umsetzung von β -Ketoester **4** mit den Allylbromiden **5a–b** lieferte in Gegenwart von K_2CO_3 die α -alkylierten Verbindungen **6a–b**, die mit 2 M wässriger Natronlauge in EtOH unter thermischer Decarboxylierung zu den entsprechenden Alkenonen **7–8** in 55 % Ausbeute reagierten. Durch die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurden 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) und 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-ol (**9**) in Ausbeuten von 68–84 % aus den entsprechenden Ketonen erhalten (Schema 3.1.2).



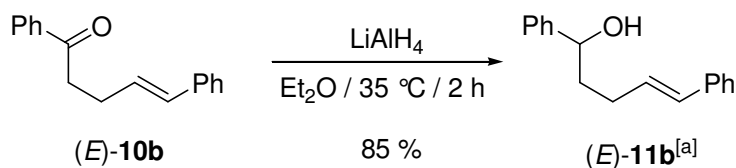
Schema 3.1.2 Synthese der 4-Penten-1-ole **3a** und **9**.^[2]

Die Darstellung von (*E*)- und von (*Z*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*E*)-(**11a**) und (*Z*)-(**11a**) wurde in einer dreistufigen Reaktionsfolge analog zur Synthese von **3a** und **9** realisiert. Ausgehend von Ethylbenzoylacetat und Crotylbromid [(*E*):(*Z*) = 3:1] erfolgte die Synthese von Keton **10a** in einer Ausbeute von 70 %, wobei ein (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch von 4:1 erhalten wurde. Eine Isomerentrennung erfolgte durch bevorzugte Kristallisation von (*E*)-**10a** bei 15 °C. Anschließende Reduktion der Ketone (*E*)- und (*Z*)-**10a** mit LiAlH₄ lieferte die Alkenole (*E*)- und (*Z*)-**11a** in 80 und 76 %iger Ausbeute (Schema 3.1.3).



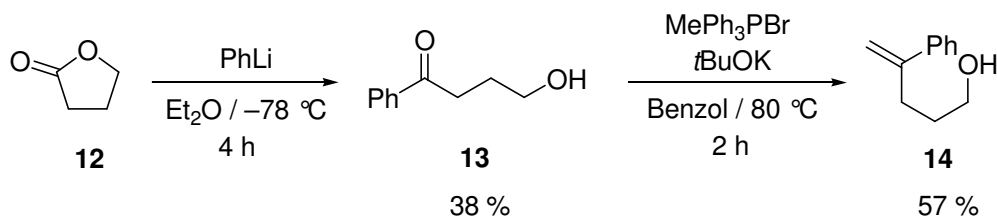
Schema 3.1.3 Reduktive Synthese von (*E*)- und (*Z*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*E*)-(**11a**) und (*Z*)-(**11a**). ^[a] (*E*):(*Z*) > 99: 1. ^[b] (*E*):(*Z*) < 1:99.

Die reduktive Umsetzung des im Arbeitskreis verfügbaren Phenyl-substituierten Alkenons (*E*)-**10b** mit Lithiumaluminiumhydrid zu (*E*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (*E*)-(**11b**) gelang in einer Ausbeute von 85 % (Schema 3.1.4).



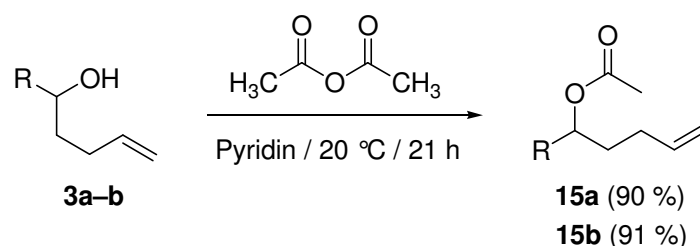
Schema 3.1.4 Reduktive Darstellung von (*E*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (*E*)-(**11b**). ^[a] (*E*):(*Z*) > 99: 1.

Zur Synthese von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**14**) wurde zunächst Lacton **12** mit Phenyllithium in Et₂O umgesetzt. Nach 4 h Rühren bei -78 °C wurde 4-Hydroxy-1-phenylbutan-1-on (**13**) in einer Ausbeute von 38 % erhalten. Nach anschließender Wittig Reaktion von **13** mit Methyltriphenylphosphoniumbromid in Anwesenheit von *t*BuOK und säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts konnte **14** in einer Ausbeute von 57 % isoliert werden (Schema 3.1.5, Seite 19).



Schema 3.1.5 Synthese von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**14**).^[3]

2,2-Dimethylhept-6-en-3-ylacetat (**15a**) und das entsprechende Phenyl-Derivat **15b** wurden in Ausbeuten von 90–91 % durch Umsetzung der 4-Penten-1-ole **3a–b** mit Ac_2O in Pyridin dargestellt (Schema 3.1.6).

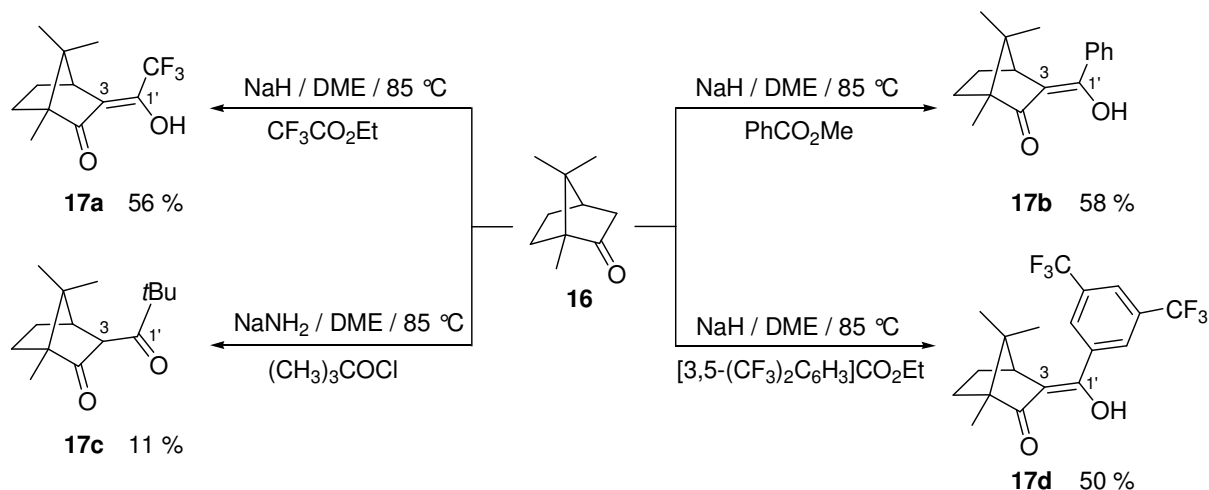


Schema 3.1.6 Synthese der Essigsäure-Derivate **15a–b**.^[4]

3.2 Campher-abgeleitete Cobalt(II)-Komplexe

3.2.1 Synthese und Charakterisierung von Cobalt(II)-Komplexen

Durch α -Acylierung von (+)-(1*R*, 4*S*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (**16**) wurden die Campher-Derivate **17a–d** in Anlehnung an bekannte Vorschriften dargestellt.^[5] Dafür erfolgte zunächst die Deprotonierung von (+)-Campher **16** mit Natriumhydrid oder Natriumamid in DME. Anschließende Umsetzung des gebildeten Enolats von **16** mit dem entsprechenden Ester oder Säurechlorid ergab die Verbindungen **17a–d** in Ausbeuten zwischen 11–58 % (Schema 3.2.1, Seite 20). Analog zur Synthese von **17a** erfolgte die Darstellung von (–)-Trifluoracetylcampher *ent*-**17a** ausgehend von (–)-Campher in einer Ausbeute von 54 %.



Schema 3.2.1 Darstellung Campher-abgeleiteter Diketonat-Liganden **17a-d**.^[5]

Die Bicyclen **17a** und *ent*-**17a** lagen bei 20 °C als farblose Flüssigkeiten vor. Die Verbindungen **17b-d** traten dagegen, als Feststoffe auf. Alle Verbindungen wurden spektroskopisch (NMR, IR, UV/Vis) sowie gaschromatographisch und massenspektrometrisch charakterisiert.

Strukturelle Informationen ließen sich aus den Signalen in ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren sowie aus den Absorptionsbanden in den UV/Vis-Spektren ableiten (Tabelle 3.2.1, Seite 21). Charakteristisch für die selektive Bevorzugung des α,β -ungesättigten Tautomers der Liganden **17a** und *ent*-**17a** (Einträge 1–2) in Chloroform gegenüber der β -Diketo-Form waren die Resonanzsignale in den ¹³C-Spektren bei $\delta = 148.2$ (**17a**) und 148.4 ppm (*ent*-**17a**) für C1' und bei 117.7 (**17a**) und 117.8 ppm (*ent*-**17a**) für C3 sowie das Fehlen eines zweiten Signals für eine Ketofunktion im Bereich von $\delta = 200\text{--}220$ ppm. Darüber hinaus konnte kein Signal in den ¹H-NMR-Spektren für das Proton an Position 3 beobachtet werden. Das Vorhandensein α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen wurde durch die Befunde der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung in Methanol bestätigt. Die zwei im nahen UV auftretenden Absorptionsbanden lagen mit 258 (**17a**) und 262 nm (*ent*-**17a**) im Bereich von $\pi\rightarrow\pi^*$ - und mit 313 (**17a**) und 323 nm (*ent*-**17a**) im Bereich von $n\rightarrow\pi^*$ -Übergängen eines konjugierten Enon-Systems (Einträge 1–2).

Verbindung **17c** dagegen lag in Chloroform in der β -Diketo-Form vor. Die Verbindung wies im UV/Vis-Spektrum eine einzige Absorptionsbande auf, die im Bereich von $n\rightarrow\pi^*$ -Übergängen einer gesättigten Carbonyl-Verbindung lag (277 nm, Eintrag 4). Das Auftreten von zwei Carbonyl-Signalen bei 212.8 (C1') und 213.7 (C2) ppm im ¹³C-NMR-Spektrum sowie ein Signal bei 3.83 ppm für das Proton an Position 3 im ¹H-Spektrum deutete ebenso auf das Vorhandensein einer Diketo-Verbindung hin.

Die Phenyl-substituierten Campher-Derivate **17b** und **17d** befanden sich in Chloroform in einem Tautomerie-Gleichgewicht (Ketoenolform:Diketoform = 50:50 für **17b**, 90:10 für **17d**). Es konnten im ^{13}C - sowie im ^1H -NMR vollständiger Signalsatz für beide Formen detektiert werden (Einträge 3 und 5).

Tabelle 3.2.1 Spektroskopische Charakteristika der Liganden **17a–d**

Eintrag	Ligand	^{13}C -NMR / $\delta^{[a]}$			$\lambda^{[b]}$ [nm]
		3-H	C1'	C3	
1	17a	–	148.2	117.7	258, 313
2	<i>ent</i> - 17a	–	148.4	117.8	262, 323
3	17b	–/4.24	161.8/197.2	115.4/57.6	244, 308
4	17c	3.83	212.8	57.9	277
5	17d	–/4.21	157.6/209.9	116.9/58.9	224, 309

^[a] [ppm] in CDCl_3 . ^[b] in MeOH.

Zur Synthese der Campher-abgeleiteten Cobalt(II)-Komplexe **18a–d** wurde Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat $[\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}]$ mit zwei Moläquivalenten des jeweiligen Liganden **17a–d** in EtOH (für **18a–c**, Tabelle 3.2.2, Seite 22, Einträge 1–4) oder nach einer bekannten Vorschrift^[6] (für **18d**, Eintrag 5) umgesetzt. Die Reaktionen führten zu den Komplexen **18a**, *ent*-**18a** und **18d** in quantitativen Ausbeuten. Die Ausbeute von Verbindung **18b** betrug 60 %. Bei der Trocknung (0.01 mbar / 20 °C) des *tert*-Butyl-substituierten Derivats **18c** konnten in dem Feststoff farblose feine Nadeln beobachtet werden, die sich nach gaschromatographischer Untersuchung als freigesetzte Ligandmoleküle herausstellten. Auf Grund dieser scheinbaren Instabilität wurde **18c** für die Charakterisierung und für die aeroben Oxidationen *in situ* generiert. Deren Bildung wurde per MALDI-TOF-MS nachgewiesen (Abb. 3.2.1).

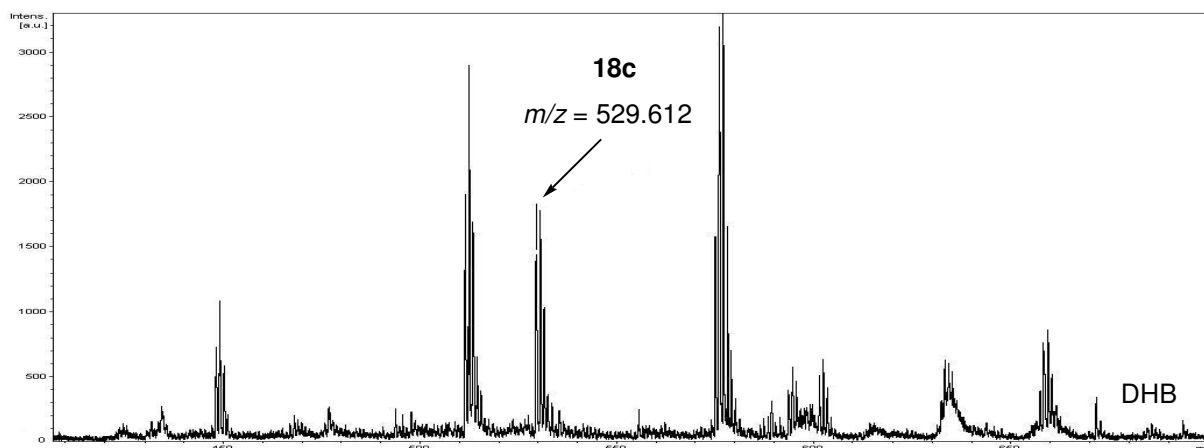
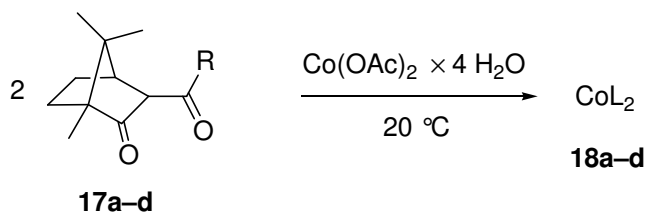


Abbildung 3.2.1 MALDI-TOF-MS des *in situ* dargestellten Komplexes **18c**. Ber. 529.6 [M].

Die Cobalt(II)-Komplexe wurden spektroskopisch (UV/Vis- und IR- für **18a–d** und ^{19}F -NMR für **18a**, *ent*-**18a** und **18d**) sowie mit Hilfe der Elementaranalyse (**18a**, **18d**) und MALDI-TOF-MS (**18a–d**) untersucht. Zudem wurde der Drehwert für alle Komplexe bestimmt (Tabelle 3.2.2).

Tabelle 3.2.2 Synthese und spektroskopische Eigenschaften Campher-abgeleiteter Cobalt(II)-Komplexe **18a–d**



Eintrag	L	R	Ausbeute 18a–d [%]	λ [nm]	$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ [$^\circ$] ^[a]
1 ^[b]	17a	CF ₃	18a : quant.	309, 515 ^[c]	+91.9
2 ^[b]	<i>ent</i> - 17a	CF ₃	<i>ent</i> - 18a : quant.	308, 514 ^[c]	−90.1
3 ^[b]	17b	C ₆ H ₅	18b : 60	233, 327, 492 ^[d]	+95.5
4 ^[b]	17c	C(CH ₃) ₃	18c : − ^[e]	314, 487 ^[f]	+43.5 ^[f]
5 ^[g]	17d	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	18d : quant.	342, 492 ^[h]	+32.4

^[a] in CHCl₃ (*c* 0.90–1.00). ^[b] Reaktion in EtOH. ^[c] in *i*PrOH. ^[d] in EtOH.

^[e] *in situ*-Darstellung. ^[f] in MeOH. ^[g] in EtOH/H₂O [50:50 (v/v)] und wässr. NaOH.

^[h] in Acetonitril.

Die charakteristischen C=O-Schwingungen wurden im IR-Bereich von 1609 (**18b**) bis 1654 cm^{−1} (*ent*-**18a**) detektiert. Bei allen synthetisierten Komplexen mit Ausnahme von Verbindung **18b** (R = Ph) konnten im UV/Vis-Spektrum insgesamt zwei Absorptionsbanden beobachtet werden. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Liganden verschoben sich aufgrund der Komplexbildung und lagen zwischen 308 und 342 nm (Tabelle 3.2.2, Einträge 1–2, 4–5). Sie verdeckten somit die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, welche nur mit Hilfe der Derivativspektroskopie sichtbar wurden. Bei Komplex **18b** konnten beide Übergänge ($\pi \rightarrow \pi^*$ bei 233 und $n \rightarrow \pi^*$ bei 327 nm) der Liganden beobachtet werden. Die d-d-Übergänge des Cobalt(II)-Ions lagen in allen Fällen im sichtbaren Bereich zwischen 487 (**18c**) und 515 nm (**18a**). Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen wurde auf die Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten verzichtet, da hierfür hochkonzentrierte Lösungen der einzelnen Verbindungen hergestellt werden müssten. Die angegebenen Werte

für die Banden von d-d-Übergängen wurden aus der zweiten Ableitung der Spektren entnommen. Die Verbrennungsanalysen zeigten, dass alle Komplexe außer Verbindung **18d** mit Lösungsmittelmolekülen solvatisiert waren. Die Messwerte wiesen darauf hin, dass unter den Synthesebedingungen Essigsäure- und Ethanol-Addukte gebildet zu werden schienen.

Die roten (**18a** und *ent*-**18a**), rotbraunen (**18b–c**) und orangefarbenen (**18d**) Cobalt(II)-Komplexe waren bei 20 °C in stark bis mäßig polaren organischen Lösungsmitteln wie Isopropanol, Ethanol (außer **18d**), THF, Et₂O, Aceton und Dichlormethan löslich. Sie waren in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Wasser unlöslich. Die Verbindungen erwiesen sich als luft- und hydrolyseempfindlich und zersetzten sich unter Sauerstoffeinwirkung innerhalb weniger Monate unter Ausbildung öligler, dunkelgrüner Substanzen. In Lösung war diese Empfindlichkeit ausgeprägter, sodass bei 20 °C binnen weniger Tage grüne Lösungen der Komplexe entstanden. Wurden keine wasserfreien Lösungsmittel verwendet, war diese Grünfärbung sogar unmittelbar nach dem Lösen zu beobachten. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der grünen Lösungen zeigten je eine Absorptionsbande bei 600–607 nm sowie zwei Schultern bei 243–277 und 354–379 nm.

Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine THF-Lösung von [Bis-(3-trifluoracetyl)campherato]cobalt(II) **18a** wurden Kristalle eines hydratisierten monotetrahydrofuran-Addukts erhalten. Die Geometrie der Verbindung konnte dadurch mittels Einkristallstrukturanalyse belegt werden (Abb. 3.2.2). Die Qualität der Kristalle war jedoch für eine befriedigende Verfeinerung der Struktur nicht ausreichend. Trotz zahlreicher Kristallisationsversuche gelang es nicht, Kristalle der restlichen Komplexe zu gewinnen.

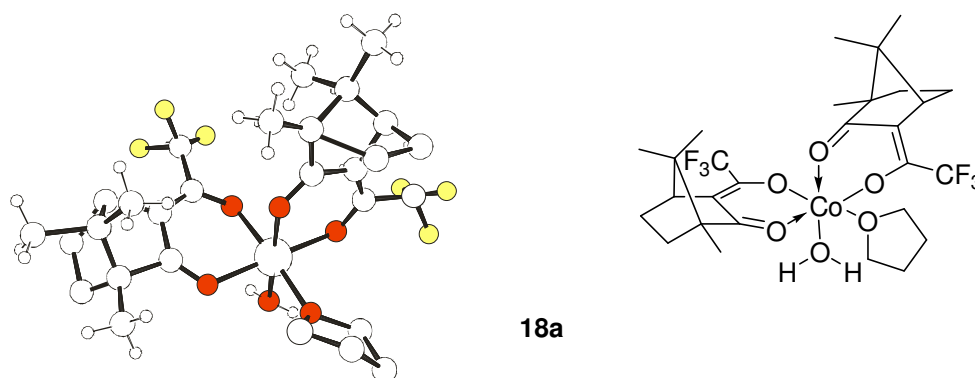


Abbildung 3.2.2 Geometrie von [(+)-Co(tfacam)₂] (**18a**) im Kristall.

3.2.2 Reaktivität von (+)-Co(tfacam)₂ (**18a**) gegenüber Sauerstoff

3.2.2.1 Reaktivität in 2-Propanol

Eine sauerstofffreie Lösung von Bis-(3-trifluoracetylcampherato)cobalt(II) **18a** (1.00 mmol, $c_0 = 0.10$ M) in trockenem Isopropanol wurde bei 20 °C unter einer O₂-Atmosphäre, deren Volumenänderung mittels Gasbürette gemessen wurde, gerührt. Sauerstoff wurde dabei in stetig abnehmender Geschwindigkeit absorbiert (Anhang, Tabelle 4.4.1, Seite 132) was zu einer sukzessiven Änderung der Lösungsfarbe von rot über braun zu grün führte. In 138 Stunden wurden 3.21 mmol O₂ aufgenommen und äquimolare Mengen an Aceton (3.21 mmol) und H₂O (3.20 mmol) gebildet. Bei der Kontroll-Lösung, die ausschließlich aus 10 ml O₂-freiem 2-Propanol bestand, war unter gleichen Bedingungen keine O₂-Aufnahme zu beobachten. Eine UV/Vis-spektroskopische Analyse der grünen Lösung zeigte eine Absorptionsbande bei 600 nm sowie zwei Schultern bei 271 und 362 nm. Peroxide wurden in der Lösung weder mit KI-Stärke-Papier noch über Titration mit Kaliumpermanganat detektiert. Die Bildung von Cobalt-O₂-Addukten konnte mit Hilfe von der EPR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein grüner Feststoff erhalten, der IR-spektroskopisch zwei neue signifikante Banden bei 1205 und 1145 cm⁻¹ zeigte. Säulenchromatographische Aufarbeitung des Rückstands führte zur Isolierung von 4-Isopropoxy-1,8,8-trimethylbicyclo[3.2.1]-3-oxaoctan-2-on (**19**) als Diastereomeregemisch ($dr = 50:50$, 0.37 mmol), 3-Oxa-1,8,8-trimethylbicyclo[3.2.1]octan-2,4-dion (**20**) (0.08 mmol), (Abb. 3.2.3) sowie einer zusätzlichen Campher-abgeleiteten Verbindung von bis dato unbekannter Struktur.

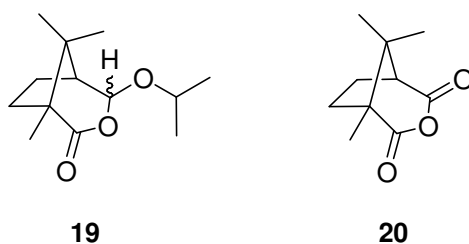


Abbildung 3.2.3 Isolierte Zersetzungsprodukte aus der Reaktion von **18a** mit O₂ in *i*PrOH.

Um die Änderung der Oxidationsstufe des Metall-Zentrums zu untersuchen, wurden UV/Vis-spektroskopische Studien durchgeführt. Dafür wurde in einem zweiten Experiment Co(tfacam)₂ (**18a**) (0.20 mmol, $c_0 = 3.0 \times 10^{-2}$ M) in wasserfreiem *i*PrOH bei 60 °C unter O₂-Atmosphäre gerührt. Stichproben der Komplexlösung wurden vor der Reaktion und nach 1.0–6.0 h genommen. Unmittelbar nach dem Abkühlen auf 20 °C (5–10 min) wurden

qualitative UV/Vis-Spektren der entnommenen Proben zwischen 400 und 900 nm aufgenommen (Abb. 3.2.4). Die rote noch unbehandelte Lösung wies im sichtbaren Bereich eine Bande auf, deren Maximum bei 515 nm lag (Kurve 1). Die Intensität der Bande erreichte nach 2.5 h verschwindende Werte (Kurve 2). Die Farbe der Reaktionslösung veränderte im gleichen Zeitrahmen ihre Erscheinung von rot zu braun. Nach 3 h konnte beobachtet werden, dass eine neue Bande im längerwelligen Bereich entstand (Kurve 3). Ihre Intensität nahm innerhalb der nächsten 3 h kontinuierlich zu bis schließlich nach 6 h ein Maximum bei 600 nm erreicht wurde (Kurven 4–6). Dabei war eine neue Veränderung der Lösungsfarbe von braun nach dunkel grün zu beobachten.

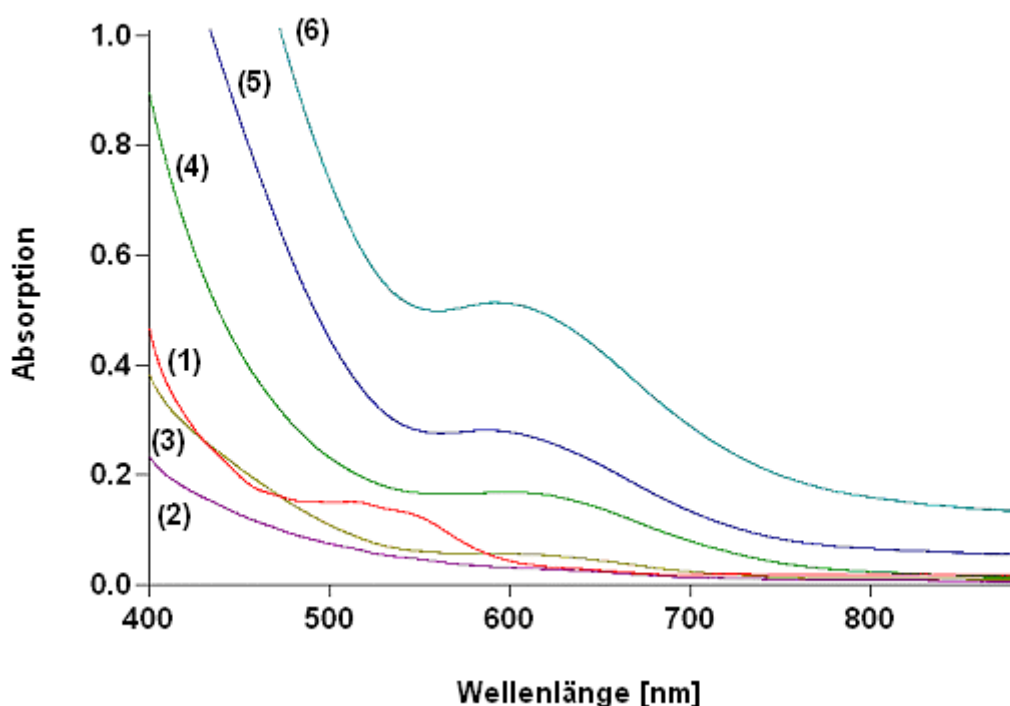


Abbildung 3.2.4 Zeitabhängige Änderung des UV/Vis-Spektrums einer Lösung von $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) ($c_0 = 3.0 \times 10^{-2}$ M, *i*PrOH, 60 °C, O_2) (1) vor der Reaktion, (2) nach 2.5 h, (3) nach 3.0 h, (4) nach 3.5 h, (5) nach 4.0 h und (6) nach 6.0 h.

Anschließend Entfernung des Lösungsmittels führte zu einem grünen Feststoff, der bei 100 °C unter Vakuum eine rotbraune Färbung annahm und der in 2-Propanol eine braun gefärbte Lösung bildete. UV/Vis-spektroskopische Untersuchung dieser Lösung zeigte drei Schultern bei 248, 344 und 542 nm. Eine deutliche Absorptionsbande konnte dabei nicht beobachtet werden. Die Verbrennungsanalyse des Feststoffes ergab einen Anteil von 43.29 %

Kohlenstoff und 4.70 % Wasserstoff und wichen damit deutlich von den für **18a** erhaltenen Werten (52.36 % C, 5.86 % H) ab.

Zugabe von typischen Co(III) \rightarrow Co(II) Reduktionsmitteln,^[7] wie Ammoniumhypophosphit, Ammoniumformiat oder Ascorbinsäure zu einer isopropanolischen Lösung des grünen Feststoffs führte zur Bildung violett-, rosa- oder orangefarbener Feststoffe. Wurde der violett gefärbte, nach Zugabe von $\text{NH}_4^+\text{HPO}_2^-$ erhaltene Feststoff in Wasser gelöst und mit NH_4SCN und 1-Pentanol zersetzt, konnte eine Blaufärbung der organischen Phase beobachtet werden. Wurde das gleiche Verfahren mit den rosa- (aus $\text{NH}_4^+\text{H}_2\text{CO}_2^-$) und orangefarbenen (aus Ascorbinsäure) Feststoffen durchgeführt, war diese Färbung visuell nicht zu erkennen. Es wurden UV/Vis-Spektren von den drei Pentanol-Lösungen aufgenommen, wodurch in allen Fällen außer den Absorptionsbanden der Reduktionsmittel selbst keine anderen Banden detektiert werden konnten. Lediglich mit Hilfe der vierten Ableitung der Spektren wurden Absorptionsschultern im langwelligen Bereich sichtbar. Unter anderem konnte für jede Lösung eine Schulter bei 562–565 nm ermittelt werden. Die Aufnahme eines UV/Vis-Spektrums von $\text{Co}(\text{SCN})_2$, das aus der Umsetzung von Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat mit NH_4SCN synthetisiert wurde, zeigte eine Absorptionsbande bei 616 nm sowie eine Schulter bei 567 nm (4. Ableitung).

3.2.2.2 Reaktivität in Cyclohexa-1,4-dien/Benzol

Rühren einer sauerstofffreien Lösung von **18a** (1.00 mmol, $c_0 = 0.1 \text{ M}$) in einer Mischung aus Cyclohexa-1,4-dien und Benzol [50:50 (v/v)] unter stationärer O_2 -Atmosphäre bei 20 °C führte nach 27 h zu keiner Aufnahme von O_2 . Eine Farbänderung der Lösung wurde nicht beobachtet. Nach Temperaturerhöhung auf 60 °C und weiterem Rühren für 48 h konnte eine O_2 -Aufnahme von 10.0 ml (0.41 mmol) und die Freisetzung von Campher **16** (0.16 mmol) und Ligand **17a** (0.84 mmol) beobachtet werden. Bei der Berechnung wurde die O_2 -Aufnahme einer komplexfreien Kontroll-Lösung unter gleichen Bedingungen berücksichtigt. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich dabei von rot nach grün. Volumetrische Titration der Reaktionslösung nach Karl-Fisher ergab, dass bei der Reaktion 0.40 mmol H_2O gebildet wurden.

3.2.3 Umsetzung von (+)-Co(tfacam)₂ (**18a**) mit TBHP

Die Umsetzung von [(+)-Co(tfacam)₂] (**18a**) mit TBHP (70 Gew.proz. Lösung in H_2O , 1.5 Äquiv.) in CH_2Cl_2 nach einer bekannten Vorschrift^[8] führte nach 7 min zu einer grünen Lösung, die im UV/Vis-Spektrum eine Absorptionsbande bei 609 nm und zwei

Schultern bei 279 und 362 nm zeigte. Gaschromatographisch wurden hierbei keine Zersetzungsprodukte detektiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein grüner Feststoff erhalten, der im IR-Spektrum Banden bei 1205 und 1145 cm^{-1} aufwies und für den ein μ_{eff} von $4.85 \mu_{\text{B}}$ ermittelt wurde. Kristalle ausreichender Qualität, um eine Einkristallstrukturanalyse anzufertigen, wurden nicht erhalten. Abbildung 3.2.5 zeigt ein Vergleich der Spektren der aus den Reaktionen von $[\text{Co}(\text{tfacam})_2]$ (**18a**) mit TBHP und mit O_2 erhaltenen Feststoffe.

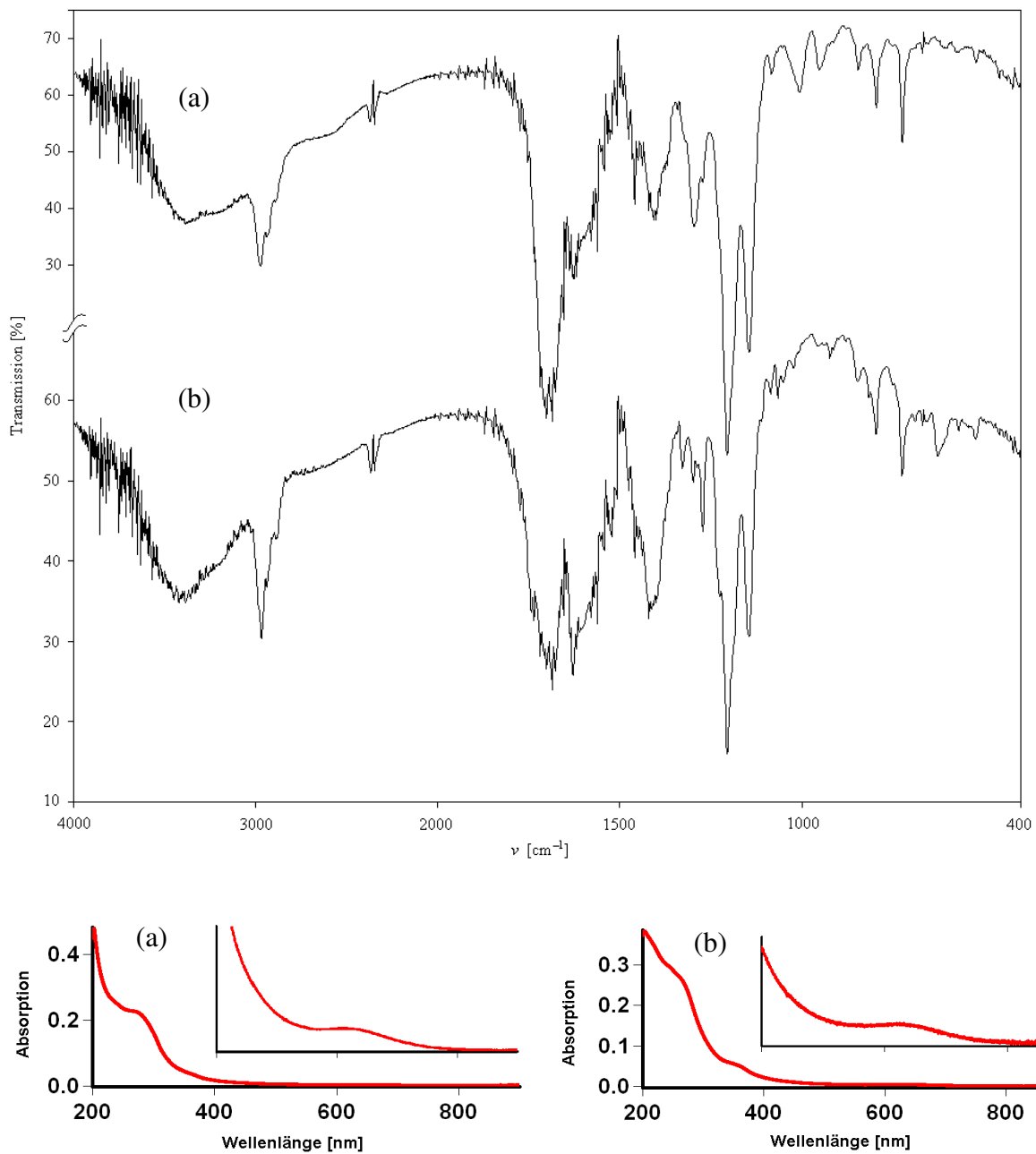


Abbildung 3.2.5 Vergleich der IR- und UV/Vis-Spektren der erhaltenen Feststoffe aus der Reaktion von $[\text{Co}(\text{tfacam})_2]$ (**18a**) mit (a) TBHP und (b) O_2 .

3.2.4 Aerobe Oxidationen

3.2.4.1 Vorarbeiten

In früheren Arbeiten^[9] in unserer Arbeitsgruppe wurden aerobe Cobalt(II)-katalysierte Oxidationen von Bishomoallylalkoholen in einem Gasdurchfluss durchgeführt. Diesbezüglich wurden in eigenen Arbeiten Vorstudien durchgeführt, in denen ein O₂-Strom durch die Reaktionslösung geleitet wurde. Hierbei waren bei längeren Reaktionszeiten große Lösungsmittelvolumina erforderlich, um den Abdampfverlust auszugleichen. Dies führte zu geringen und stark voneinander divergierenden Ausbeuten an Syntheseprodukten. Daraufhin wurde das Strömungssystem durch eine stationäre O₂-Atmosphäre ersetzt. Dabei zeigte sich, dass Cobalt(II)-Komplexe ebenso in der Lage waren, Alkenolxygenierungen in einer stationären O₂ Atmosphäre zu aktivieren.

Des Weiteren wurde aufgrund der unzureichenden Massenbilanz der Reaktion eine Wiederfindungsstudie durchgeführt. Dabei stellte sich eine Aufarbeitung mit Na₂S₂O₃-Lösung für die Extraktion des Komplexes ohne Substrat- und Produktverlust als geeignet heraus.

3.2.4.2 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a)

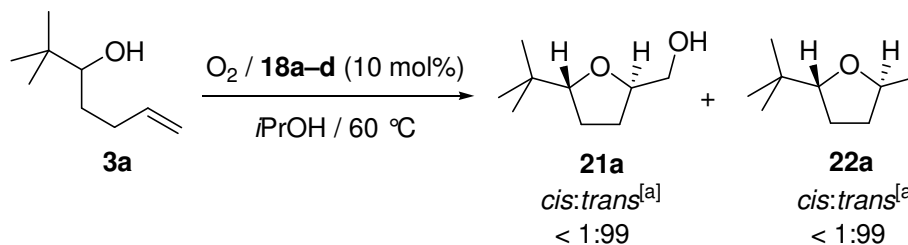
Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen bei der aeroben Oxidation von Bishomoallylalkoholen wurden die Parameter Katalysator, Solvens, Katalysatormenge, Temperatur und O₂-Druck variiert. Zudem wurde der Einfluss von zugesetzten Additiven untersucht. Weiterhin wurden Versuche durchgeführt in denen Mikrowellenstrahlung zur Aktivierung von Reaktanden eingesetzt wurde. Die Produktanalytik erfolgte gaschromatographisch anhand isolierter oder unabhängig dargestellter Referenzprodukte. Die Enantiomerenreinheit wurde mit einer bekannten Methode mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmt.^[10] Bei allen durchgeführten Oxidationen zeigte sich eine Änderung der Lösungsfarbe von rot nach grün.

3.2.4.2.1 Komplex-Variation

Die aerobe Oxidation von 1 mmol 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) in Gegenwart der Campher-abgeleiteten Cobalt(II)-Komplexe **18a–d** wurde unter stationärer O₂-Atmosphäre in heißem Isopropanol (60 °C) durchgeführt (Tabelle 3.2.3, Seite 29). Das Lösungsmittelvolumen betrug dabei jeweils 8 ml. Wurde die Reaktion in Abwesenheit der synthetisierten Komplexe **18a–d** durchgeführt oder Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat

[Co(OAc)₂ × 4H₂O] der Reaktionsmischung von **3a** und O₂ zugesetzt, konnte keine Tetrahydrofuran-Bildung beobachtet werden (GC).

Tabelle 3.2.3 Oxidative Cyclisierung des Alkenols **3a** mit Komplexen **18a–d**



Eintrag	CoL ₂	<i>t</i> [h]	Umsatz 3a [%] ^[a]	Ausbeute [%] ^[a]	
				<i>trans</i> - 21a ^[b]	<i>trans</i> - 22a ^[b]
1	18a	2.5	91	63	– ^[c]
2	18a ^[d, e]	2.5	98	60	2
3	18b	3.0	14	4	1
4	18c ^[d]	15	26	3 ^[f]	< 1
5	18d	3.0	81	43 ^[g]	18
6	18d ^[d, h]	15	80	39	33

^[a] GC-analytisch. ^[b] *cis*-Isomer GC-analytisch nicht nachweisbar. ^[c] nicht detektiert (GC).

^[d] *in situ* Darstellung der Komplexe. ^[e] Zusatz von MS 4Å. ^[f] *cis:trans* = 11:89.

^[g] *cis:trans* = 1:99. ^[h] 70 °C.

Die Umsetzung von 1-(*tert*-Butyl)pentenol **3a** unter Verwendung von 10 mol% [(+)-Co(tfacam)₂] (**18a**) dagegen lieferte bei 60 °C nach 2.5 h [5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]methanol (**21a**) als Racemat in einer Ausbeute von 63 %. Der stereochemischen Analyse folgend, die GC-analytisch erfolgte, wurde hierbei nur das 2,5-*trans*-konfigurierte Diastereomer gebildet. Der Reaktionsumsatz betrug dabei 91 % (Eintrag 1). Die Durchführung der Oxidation unter analogen Reaktionsbedingungen mit *in situ* generiertem Komplex **18a** führte in Anwesenheit von MS 4Å zu einer vergleichbaren Ausbeute an Zielverbindung **21a** (60 %) bei gleicher *trans*-Diastereoselektivität (Eintrag 2). In Gegenwart des Katalysators **18d** führte die Oxidation von Substrat **3a** zu dem Tetrahydrofuran-Derivat **21a** als Hauptprodukt und zu 2-(*tert*-Butyl)-5-methyltetrahydrofuran (**22a**) als Nebenprodukt. Dabei betragen die Ausbeuten 43 % für **21a** und 18 % für **22a**, wobei sich in beiden Fällen wieder eine Stereopräferenz zugunsten der *trans*-konfigurierten Diastereomere zeigte (Eintrag 5). Vergleichbare Werte für Substratumsatz (80 %) und Ausbeute an 2-Hydroxymethyltetrahydrofuran *trans*-**21a** (39 %) konnten bei der Oxidation mit *in situ*

dargestelltem Komplex **18d** nur durch Erhöhung der Reaktionstemperatur (70 °C) und Verlängerung der Reaktionszeit (15 h) erhalten werden, jedoch erhöhte sich hierbei die Ausbeute an nicht hydroxyliertem Tetrahydrofuran *trans*-**22a** von 18 auf 33 % (Eintrag 6). Die Diastereoselektivität blieb dabei unverändert (*cis:trans* < 1:99). Der Einsatz von Mikrowellenstrahlung als Ersatz für herkömmliche Heizquellen bei der aeroben Oxidation von Alkenol **3a** mit den Katalysatoren **18a** und **18d** trug zwar zu einer Verkürzung der Reaktionszeit bei, führte jedoch im Hinblick auf das Ausbeuteverhältnis der Syntheseprodukte *trans*-**21a** und *trans*-**22a** zu einer Verringerung der Produktselektivität (44–50 % *trans*-**21a**, 16–31 % *trans*-**22a**, Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 4–6, 15, Seite 133).

Oxidationen von Pentenol **3a** mit O₂ in Gegenwart der Cobalt(II)-Reagenzien **18b** und **18c** verliefen nur unter mäßigem Umsatz des Edukts (14–26 %) und lieferten keine nennenswerten Ausbeuten an Syntheseprodukten (Tabelle 3.2.3, Seite 29, Einträge 3 und 4). Diese konnten auch durch Verlängerung der Reaktionszeiten nicht gesteigert werden. Bei der Reaktion unter Verwendung von **18c** war eine Verringerung der Stereoselektivität (*cis:trans* = 11:89) zu beobachten.

Rühren einer Lösung von [Co(tfacam)₂] (**18a**) in *i*PrOH ($c_0 = 2.5 \times 10^{-2}$ M) bei 60 °C und Zugabe von 1 mmol 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) zu der nach 2.5 h grün gewordenen Lösung, führte nach weiteren 2.5 h zu einem Substratumsatz von 54 % und zur Bildung von Tetrahydrofuran *trans*-**21a** in 43 % Ausbeute. Die Umsetzung mit dem zweiten in Kapitel 3.2.2.1 (Seite 24) beschriebenen Experiment erhaltenen grünen Feststoff lieferte nach 15 h Rühren bei 60 °C keine Umsetzung.

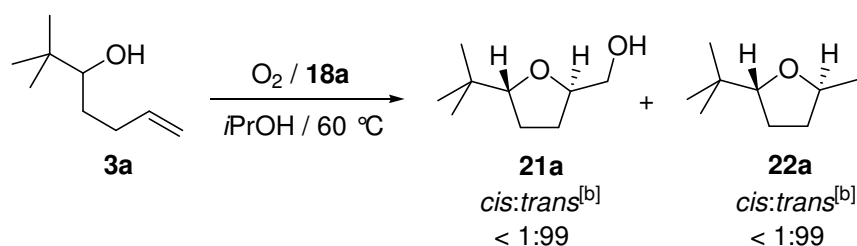
3.2.4.2.2 Lösungsmittelabhängigkeit

Die parametrische Abhängigkeit der Oxidation von Bishomoallylalkohol **3a** mit O₂ in Gegenwart des Katalysators **18a** wurde unter Variation des Solvens untersucht (Tabelle 3.2.4, Seite 31). Dabei erwies sich *i*PrOH als das am besten geeignete Solvens, um bei geringerem Verbrauch an Komplex **18a** und kürzeren Reaktionszeiten einen hohen Umsatz von Substrat **3a** (91 %) sowie präparativ interessante Ausbeuten des Zielmoleküls *trans*-**21a** zu erzielen (63 %, Eintrag 1).

Die Durchführung der Reaktion unter gleichen Bedingungen (10 mol% **18a**, 60 °C, 2.5 h) in EtOH, *t*BuOH oder *c*C₅H₉OH lieferte das Tetrahydrofuran *trans*-**21a** in Ausbeuten von 8–31 % (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 23, 26, 28, Seite 134). Verwendung von 20 mol% Cobalt(II)-Reagenz **18a** und Verlängerung der Reaktionszeiten bis 15 h führten

zwar zu quantitativen Umsätzen des Alkenols, konnten die Ausbeuten an *trans*-**21a** jedoch nur bis zu 50 % steigern (Tabelle 3.2.4, Einträge 2–4). Eine Steigerung der Ausbeute konnte in Cyclopentanol auch unter drastischeren Bedingungen (Mikrowellenstrahlung, 110 °C) nicht erzielt werden (Anhang, Tabelle 4.5.1, Eintrag 30, Seite 134). Nicht zufriedenstellend verliefen auch die Oxidationen des Substrats in den Solventien 2,2,2-Trifluorethanol, Dichlormethan und 1,1-Diethoxypropan. Die Ausbeuten an hydroxyliertem Tetrahydrofuran *trans*-**21a** lagen in diesen Fällen zwischen 25 und 42 % (Tabelle 3.2.4, Einträge 5, 8, 10). Bei Verwendung von Trifluorethanol und Dichlormethan war auch die Bildung von 2,5-*cis*-konfigurierten Tetrahydrofuran *cis*-**21a** zu beobachten (*cis:trans* = 8:92, 6:94, Einträge 5, 10).

Tabelle 3.2.4 [(+)-Co(tfacam)₂]-katalysierte Oxidation von 1-(*tert*-Butyl)pent-4-en-1-ol (**3a**) in verschiedenen Solventien



Eintrag	18a [mol%]	Solvens ^[a]	<i>t</i> [h]	Umsatz [%] ^[b]	Ausbeute [%] ^[b]	
					21a (<i>cis:trans</i>) ^[b]	<i>trans</i> - 22a ^[c]
1	10	<i>i</i> PrOH	2.5	91	63 (< 1:99) ^[c]	– ^[d]
2	20	EtOH	15 ^[e]	quant.	50 (< 1:99) ^[c]	– ^[f]
3	20	<i>t</i> BuOH	15 ^[e]	quant.	32 (< 1:99) ^[c]	– ^[f]
4	20	<i>c</i> C ₅ H ₉ OH	15 ^[e]	quant.	31 (< 1:99) ^[c]	– ^[f]
5	20	CF ₃ CH ₂ OH	15 ^[e]	48	25 (8:92)	– ^[f]
6	10	RR'C=O ^[g]	2.5	70	9 (15:85)	36
7	10	<i>t</i> BuCHO	2.5	42	< 1 (< 1:99) ^[c]	40
8	10	EtCH(OEt) ₂	2.5	85	42 (< 1:99) ^[c]	13
9	10	CHD/C ₆ H ₆ ^[h]	2.5	98	8 (< 1:99) ^[c]	90
10	20	CH ₂ Cl ₂	48 ^[e, i]	85	28 (6:94)	– ^[f]

^[a] 8 mL Solvens (p.a.). ^[b] GC-analytisch. ^[c] *cis*-Isomer GC-analytisch nicht nachweisbar.

^[d] nicht detektiert (GC). ^[e] Zusatz von MS 4Å. ^[f] nicht bestimmt. ^[g] 2-Methylcyclohexanon.

^[h] Cyclohexa-1,4-dien/Benzol [50:50 (v/v)]. ^[i] 20 °C.

Wurde die Oxidation von Pentenol **3a** in den Reaktionsmedien 2-Methylcyclohexanon, Pivalaldehyd oder insbesondere in einer Mischung aus Cyclohexa-1,4-dien und Benzol [50:50 (v/v)] durchgeführt (Einträge 6–7, 9), so konnte eine Inversion der Produktselektivitäten beobachtet werden. Hierbei wurde *trans*-[2-(*tert*-Butyl)-5-methyl]tetrahydrofuran *trans*-(**22a**) in Ausbeuten von 36–90 % als Hauptprodukt und Tetrahydrofuran **21a** als Nebenprodukt (< 1–9 %) gebildet, wobei im Falle von 2-Methylcyclohexanon eine Verringerung der Stereoselektivität zu beobachten war. Es konnte neben dem *trans*- auch das *cis*-konfigurierte Cyclisierungsprodukt **21a** detektiert werden (*cis:trans* = 15:85, Eintrag 6).

3.2.4.2.3 Temperaturabhängigkeit

Versuche unter Variation von Reaktionstemperatur (Abb. 3.2.6) bei gleichbleibender Katalysator-Konzentration (10 mol% **18a**, $c_0 = 1.25 \times 10^{-2}$ M) und Reaktionszeit (2.5 h) zeigten, dass eine Temperaturerhöhung auf 70 °C (Eintrag 3) zwar zu einem vollständigen Umsatz des Substrats **3a** führte, dieser allerdings auf Kosten der Produktselektivität ging (48 % *trans*-**21a**, 27 % *trans*-**22a**). Eine Senkung der Reaktions-temperatur auf 50 °C (Eintrag 1) führte dagegen zur gewünschten Produktselektivität, jedoch unter erheblicher Verringerung des Umsatzes (51 %). Die Bildung von *trans*-[2-(*tert*-Butyl)-5-methyl]tetrahydrofuran *trans*-(**22a**) wurde dabei nicht mehr beobachtet (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 44–46, Seite 136).

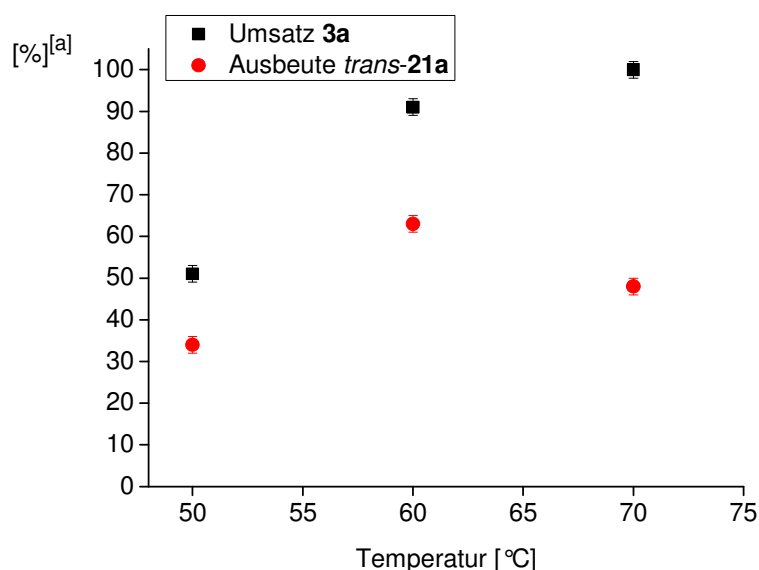
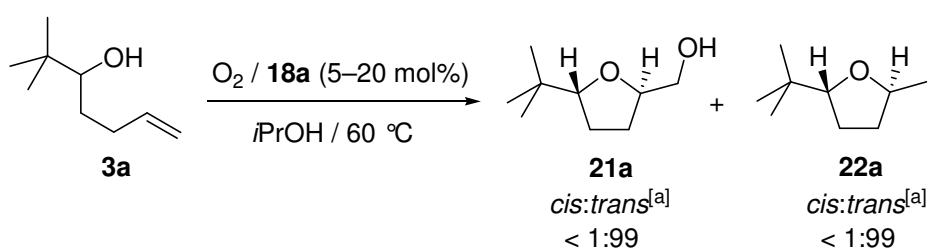


Abbildung 3.2.6 Temperaturabhängigkeit der Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) mit [(+)-Co(tfacam)₂] (**18a**) in 2-Propanol. ^[a] GC-analytisch.

3.2.4.2.4 Konzentrationsabhängigkeit

Die Umsetzung von Bishomoallylalkohol **3a** mit molekularem Sauerstoff in heißem 2-Propanol verlief unter Einsatz von Cobalt(II)-Reagenz **18a** in Konzentrationen oberhalb 2.5×10^{-2} M vollständig (Tabelle 3.2.5, Einträge 1–2). Diese Reaktionen lieferten die beiden 2,5-*trans*-disubstituierten Tetrahydrofurane *trans*-**21a** als Hauptprodukt (44–50 %) und das nicht hydroxylierte Derivat *trans*-**22a** als Nebenprodukt (23–27 %). Nach einer Halbierung der Katalysatorkonzentration ($c_0 = 1.25 \times 10^{-2}$ M) konnte eine Ausbeute von 63 % für *trans*-**21a** unter annähernd quantitativen Substratumsatz erzielt werden (Eintrag 3). Eine weitere Verringerung der Komplexkonzentration ($c_0 = 9.38\text{--}4.0 \times 10^{-3}$ M) führte zu unvollständigen Reaktionsumsätzen und zu Ausbeuten an Zielverbindung *trans*-**21a**, die stets unter 50 % lagen (40–47 %, Einträge 4–5), was auch durch eine Verlängerung der Reaktionszeit nicht verhindert werden konnte. Nur die Zugabe von weiteren 10 mol% Co(tfacam)₂ (**18a**) nach 25 h zur Reaktionslösung führte zu einem weiteren Umsatz von Substrat **3a** (99 %) und zur Bildung des Cyclisierungsproduktes *trans*-**21a** (86 %) (Eintrag 6). Die Entstehung des Nebenprodukts *trans*-**22a** wurde bei Umsetzungen mit Komplexkonzentrationen unterhalb 1.25×10^{-2} M nicht beobachtet.

Tabelle 3.2.5 Oxidative Cyclisierung von Bishomoallylalkohol **3a** unter Variation der Komplexkonzentration



Eintrag	18a [mol%]	Konzentration [M]	<i>t</i> [h]	Umsatz 3a [%] ^[a]	Ausbeute [%] ^[a]	
					<i>trans</i> - 21a ^[b]	<i>trans</i> - 22a ^[b]
1	10	0.1	1	quant.	44	27
2	20	2.5×10^{-2}	15	quant.	50	23
3	10	1.25×10^{-2}	2.5	91	63	— ^[c]
4	7.5	9.38×10^{-3}	15	74	47	— ^[c]
5	5	6.25×10^{-3}	15	58	40	— ^[c]
6	10 ^[d]	4.00×10^{-3}	28	99	86	— ^[c]

^[a] GC-analytisch. ^[b] *cis*-Isomer GC-analytisch nicht nachweisbar. ^[c] nicht detektiert (GC).

^[d] nach 25 h weitere Zugabe von Co(tfacam)₂ (**18a**) (10 mol%).

3.2.4.2.5 Druck-Abhängigkeit

Zur Evaluierung des Einflusses des O₂-Drucks auf die oxidative Cyclisierung von Bishomoallylalkoholen wurde die aerobe Oxidation von 1-(*tert*-Butyl)pentenol **3a** mit Komplex **18a** in *i*PrOH unter Variation des Drucks (1.0–3.0 bar) untersucht (Abb. 3.2.7). Die Reaktionen wurden mehrfach in Druckschlenkrohren unter Verwendung einer konstant gehaltenen Katalysatormenge von 10 mol% ($c_0 = 1.25 \times 10^{-2}$ M) bei konstanter Reaktionstemperatur (60 °C) und -zeit (2.5 h) durchgeführt. Nach Aufarbeitung der auf 20 °C abgekühlten Reaktionslösungen mit einer gesättigten wässrigen Na₂S₂O₃-Lösung wurden die Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt und der Mittelwert aus allen unter gleichem Druck durchgeführten Oxidationen ermittelt. Die Standardabweichung betrug dabei 1–3 %.

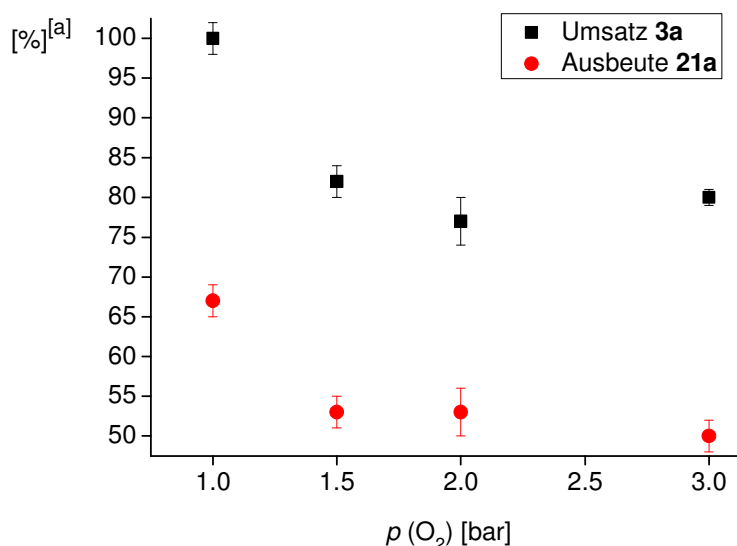


Abbildung 3.2.7 Druckabhängigkeit der Oxidation von Alkenol **3a** zur Synthese von Tetrahydrofuran *trans*-**21a**. ^[a] GC-analytisch.

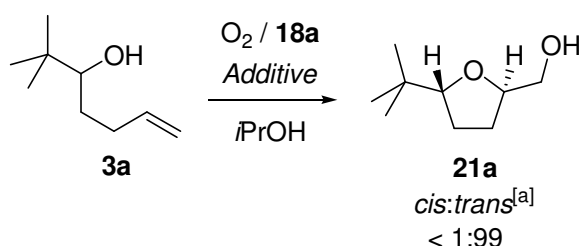
Unter Atmosphärendruck konnte kein Reaktivitätsunterschied zwischen der Oxidation im Schlenkrohr (Eintrag 1) und Oxidationen im Reaktionskolben festgestellt werden (vgl. z. B. Tabelle 3.2.3, Seite 29, Eintrag 1). Erhöhte Drücke hatten keinen Einfluss auf die Produkt- und Stereoselektivität. Alle Reaktionen ergaben *O*-Heterocyclus **21a** als Hauptprodukt und verliefen unter Beibehalt der 2,5-*trans*-Selektivität. Ein Hinweis auf die Bildung von 2-(*tert*-Butyl)-5-methyltetrahydrofuran (**22a**) wurde bei diesen Umsetzungen nicht gefunden. Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde jedoch durch den erhöhten Druck stark beeinflusst. So konnten über den atmosphärischen Druck keine vollständigen Umsätze von Pentenol **3a** erzielt werden. Bereits eine Druckerhöhung von nur 0.5 bar (Abb. 3.2.7)

bewirkte eine deutliche Abnahme des Substratumsatzes (82 %) sowie des Produktausbeutes (53 %). Eine weitere Erhöhung des O₂-Drucks ($p = 2.0\text{--}3.0$ bar) bewirkte keine signifikante Veränderung in Bezug auf den Reaktionsumsatz (77–80 %) und die Ausbeute an Zielverbindung *trans*-**21a** (50–53 %).

3.2.4.2.6 Einfluss von Additiven

Es wurde überprüft, ob die Anwesenheit von Peroxiden oder Radikalstartern bei der aeroben Cobalt(II)-katalysierte Oxidation von **3a** in Isopropanol genutzt werden kann, um die Ausbeute an cyclischen Ether **21a** signifikant zu steigern (Tabelle 3.2.6). Die Reaktion ohne Zusatz von Additiven (Eintrag 1) diene als direkter Vergleich.

Tabelle 3.2.6 Wirkung von Additiven bei der aeroben Cobalt(II)-katalysierten Oxidation von Alkenol **3a**



Eintrag	Additiv	T [°C]	t [h]	18a [mol%]	Umsatz 3a [%] ^[a]	<i>trans</i> - 21a ^[b] [%] ^[a]
1	–	60	2.5	10	91	63
2	TBHP/MS 4Å ^[c]	50	5	20	82	56
3	TBHP/MS 4Å ^[d]	50	5	20	quant.	62
4	<i>c</i> C ₆ H ₁₁ CH ₃ ^[e]	60	2.5	10	quant.	36 ^[f]
5	AIBN ^[g]	60	2.5	10	94	63
6	DBPO ^[h]	60	2.5	10	83	35 ^[i]

^[a] GC-analytisch. ^[b] *cis*-**21a** GC-analytisch nicht detektiert. ^[c] 70 %ige (w/w) wässrige Lösung (1.0 Äquiv.). ^[d] 5.5 M wasserfreie Lösung in Nonan (1.0 Äquiv.). ^[e] Methylcyclohexan/2-Propanol [50:50 (v/v)]. ^[f] Zusätzliches Produkt: *trans*-[2-(*tert*-Butyl)-5-methyl]tetrahydrofuran *trans*-(**22a**) (22 %). ^[g] 1.0 Äquiv. α,α -Bis(isobutyronitril) (AIBN). ^[h] 1.0 Äquiv. Dibenzoylperoxid (DBPO). ^[i] *cis:trans* = 1:99; Zusätzliches Produkt: *trans*-**22a** (15 %).

Die Reaktionen wurden bei 50 °C unter Verwendung von 20 mol% **18a** und Zugabe von MS 4Å durchgeführt, um die Ergebnisse mit den Literaturwerten vergleichen zu können. Wurde TBHP als wasserfreie Lösung in Nonan eingesetzt (Eintrag 3), so konnte nach 5 h einen vollständiger Substratumsatz erzielt werden. Im Vergleich zur Reaktion, in der O₂ alleine als Primäroxidans diente, konnte die Ausbeute an *trans*-**21a** jedoch nicht gesteigert werden (62 %). Wurde TBHP in wässrigen Medium eingesetzt (Eintrag 2), lief die Reaktion wesentlich langsamer ab. Unter sonst gleichen Bedingungen war nach 5 h 18 % nicht umgesetztes Edukt noch vorhanden. Tetrahydrofuran *trans*-**21a** wurde dabei in 56 % erhalten.

Unter Zusatz von Radikalstartern konnten unterschiedliche Effekte beobachtet werden. Substratumsatz und Produktselektivität waren nach Zugabe von 1.0 Äquivalenten α,α -Bis(isobutyronitril) (AIBN) vergleichbar der Reaktion ohne Zusatz von Additiven (Eintrag 5). Der Zusatz von Dibenzoylperoxid (DBPO, 1.0 Äquiv.) oder Methylcyclohexan dagegen bewirkte eine Verminderung der Produktselektivität (Einträge 4, 6). Hierbei sanken die Ausbeuten an cyclischem Ether *trans*-**21a** (35–36 %) und Tetrahydrofuran *trans*-**22a** wurde als Nebenprodukt in Ausbeuten von 15–22 % gebildet.

Es wurde zudem eine Reihe von Versuchen durchgeführt, in welchen der Reaktionslösung typische Reduktionsmittel für Co(III)→Co(II) zugesetzt wurden (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 57–61, Seite 137). Erfolgte die Zugabe von Ammoniumhypophosphit, Ammoniumformiat oder Ascorbinsäure am Anfang einer aeroben Oxidation von **3a** mit 5 mol% **18a** (*i*PrOH, 60 °C), konnte nach 15 h gaschromatographisch kein Substratumsatz beobachtet werden. Dabei nahmen die Lösungen eine rosa (aus NH₄⁺H₂CO₂⁻), violett (aus NH₄⁺HPO₂⁻) oder orangene (aus Ascorbinsäure) Färbung an und entsprechend gefärbte Feststoffe fielen aus. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Feststoffe zeigten neben die Banden der Additiven im kurzwelligen Bereich eine zusätzliche schwache Absorptionsbande bei 562–568 nm, die nach Berechnung der vierten Ableitung sichtbar wurde. Der Zusatz von NH₄⁺HPO₂⁻ und NH₄⁺H₂CO₂⁻ erst nach einer Reaktionszeit von 15–16 h zur tief grün gewordenen Lösungen und weiteres Rühren für 3 h, führte zu Reaktionsumsätzen von 61–64 % und zur Bildung von Tetrahydrofuran *trans*-**21a** in 37–39 % Ausbeute. Somit konnten im Vergleich zu den Reaktionen ohne Zusatz von Reduktionsmitteln weder Umsatz noch Ausbeute gesteigert werden (vgl. Tabelle 3.2.5, Seite 33, Eintrag 5). Auch in diesem Fälle konnte eine Änderung der Lösungsfarbe von grün zu rosa, violett oder orange beobachtet werden.

3.2.4.2.7 Zeitlicher Verlauf

Zum Studium des zeitlichen Verlaufs der aeroben Oxidationen von Bishomoallylalkoholen wurde die Reaktionszeit der Umsetzung von 1-(*tert*-Butyl)pentenol **3a** zur Bildung von 2-Hydroxymethyltetrahydrofuran *trans*-**21a** zwischen 0.5 und 48 h variiert. Unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen (*i*PrOH, 60 °C, 10 mol% **18a**, $c_0 = 1.25 \times 10^{-2}$ M, Abb. 3.2.8) war die vollständige Umsetzung von **3a** nach 6 h gewährleistet. Die Produktausbeuten stiegen bis zu einer Umsatzzeit von 2 h stetig über 20 % nach 0.5 h, 35 % nach 1 h, 44 % nach 1.5 h und 55 % nach 2 h (Einträge 2–5). Mit 67 % wurde die höchste im Rahmen dieser Studie ermittelte Ausbeute von *trans*-**21a** nach 4 h erreicht (Eintrag 8), bevor die Produktausbeute nach 6 h auf 66 % (Eintrag 9), nach 15 h auf 51 % und nach 48 h auf einen Wert von 46 % sank (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 69–78, Seiten 137–138).

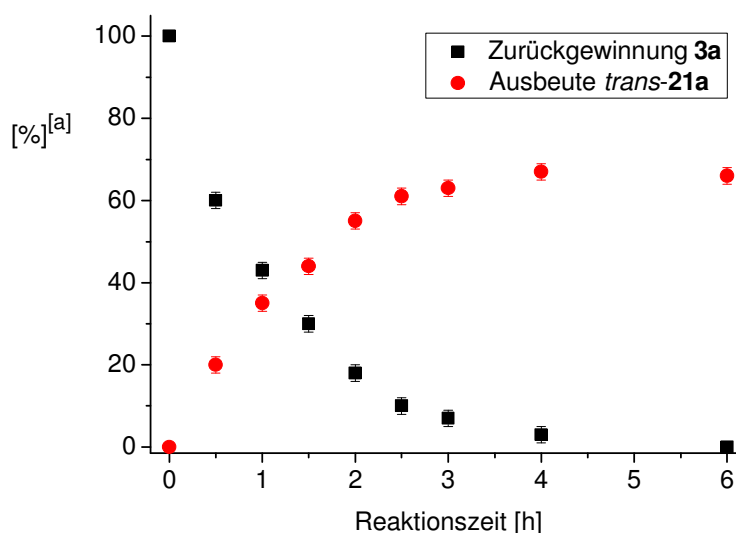


Abbildung 3.2.8 Umsatzkurve ($t = 1\text{--}6$ h) der Oxidation von **3a** und Bildung von *trans*-**21a** in *i*PrOH, (60 °C), [Co(tfacam)₂] (**18a**) (1.25×10^{-2} M, 10 mol%). ^[a] GC-analytisch.

Wurde die aerobe Oxidation von Alkenol **3a** in einer 0.1 M *i*PrOH-Lösung des Komplexes **18a** bei 60 °C durchgeführt, konnte nach 0.5 h gaschromatographisch ein Substratumsatz von 45 % ermittelt werden. Dabei wurden die Tetrahydrofurane *trans*-**21a** und *trans*-**22a** in je 22 % Ausbeute gebildet. Eine quantitative Umsetzung von **3a** war bereits nach 1.0 h zu beobachten. Hierbei wurden die höchsten Ausbeuten in dieser Untersuchung für beide Cyclisierungsprodukte ermittelt (44 % für *trans*-**21a**, 27 % für *trans*-**22a**). Ließ man das

Reaktionsgemisch bei 60 °C weiter rühren, kam es zu kontinuierlichen Produktverlusten, so dass die Ausbeuten der *O*-Heterocyclen nach 8 h nur noch 26 % (für *trans*-**21a**) und 14 % (für *trans*-**22a**) betragen (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 62–68, Seite 137).

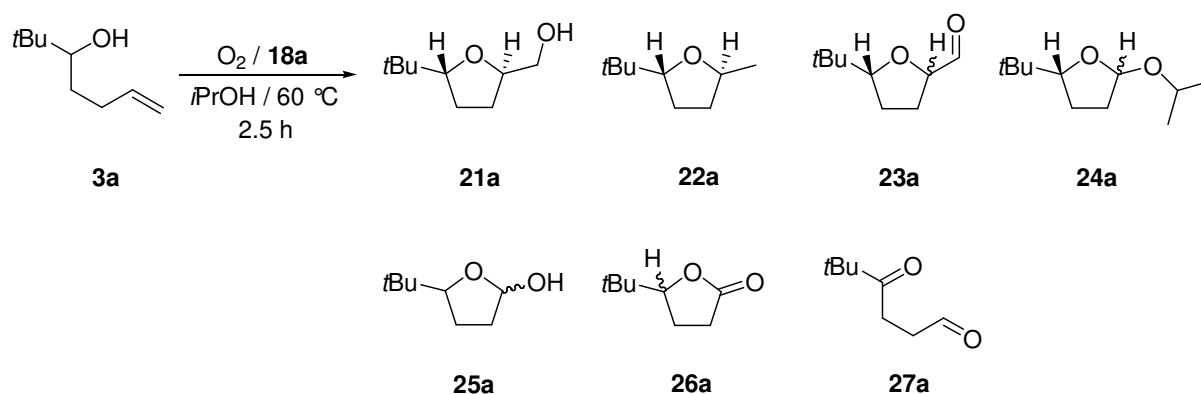
Die Umsetzung von **3a** in einer sehr verdünnten Lösung des Katalysators **18a** (4.00×10^{-3} M) verlief besonderes langsam. Alkenol **3a** wurde erst nach 7 h zur Hälfte umgesetzt und Zielmolekül *trans*-**21a** in 38 % Ausbeute gebildet. Nach 25 h wurde *trans*-**21a** in einer Ausbeute von 63 % erhalten, wobei 26 % Edukt **3a** noch vorhanden war. Eine fast vollständige Umsetzung konnte im Rahmen dieser Studie nur durch Zugabe weiterer 0.10 mmol Co(tfacam)₂ (**18a**) erfolgen, sodass nach 28 h Gesamtreaktionszeit ein Umsatz von 99 % bestimmt wurde. Die Ausbeute des dabei weitergebildeten *trans*-**21a** betrug 86 %. Die Bildung von *trans*-[2-(*tert*-Butyl)-5-methyl]tetrahydrofuran *trans*-(**22a**) konnte bei dieser Umsetzung gaschromatographisch nicht beobachtet werden (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 79–87, Seite 138).

3.2.4.2.8 Aufklärung der Massenbilanz

Zum genaueren Verständnis der Cobalt(II)-katalysierten aeroben Oxidation von Bishomoallylalkoholen zur stereoselektiven Synthese von 2-Hydroxymethyltetrahydrofuranen wurde die Umsetzung von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) mit O₂ und katalytischen Mengen [Co(tfacam)₂] (**18a**) in heißem 2-Propanol weitergehend untersucht. Hierbei wurde das Alkenol **3a** mit 10 mol% Reagenz **18a** (Tabelle 3.2.7, Seite 39, Eintrag 1) oder mit *in situ* generiertem Komplex **18a** (Eintrag 2) bei 60 °C über 2.5 h unter einer stationären O₂-Atmosphäre gerührt. Die Reaktionslösungen wurden mit wässriger Natriumthiosulfat-Lösung extrahiert, eingengt und anschließend säulenchromatographisch gereinigt. Auf diese Weise konnten 2,5-*trans*-[5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofur-2-yl]methanol *trans*-(**21a**), 2,5-*trans*-[2-(*tert*-Butyl)-5-methyl]tetrahydrofuran *trans*-(**22a**), 5-(*tert*-Butyl)-2-isopropoxytetrahydrofuran (**24a**) und 5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-on (**26a**) isoliert und charakterisiert werden. Die Verbindungen [5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofur-2-yl]methanal (**23a**), 5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-ol (**25a**) und 5,5-Dimethyl-4-oxohexanal (**27a**) waren anhand ihrer MS-Spektren identifiziert worden, konnten jedoch nicht isoliert werden. Aus diesem Grund wurden sie unabhängig synthetisiert (Schema 3.2.2, Seite 40) und dienten somit als Referenzsubstanzen. So gelang zum ersten Mal die Identifizierung und Charakterisierung der Nebenprodukte **23a–27a**, die zusätzlich zu den bekannten Reaktionsprodukten **21a** und **22a** entstehen, bislang aber nicht als Produkte in aeroben Cobalt(II)-katalysierten Oxidationen von

Alkenolen beschrieben wurden. Die quantitative Analytik aller Reaktionsprodukte, die gaschromatographisch mit Hilfe der isolierten und unabhängig dargestellten Referenzprodukte erfolgte, führte zu einer nahezu vollständigen Massenbilanzierung (97–99 %).

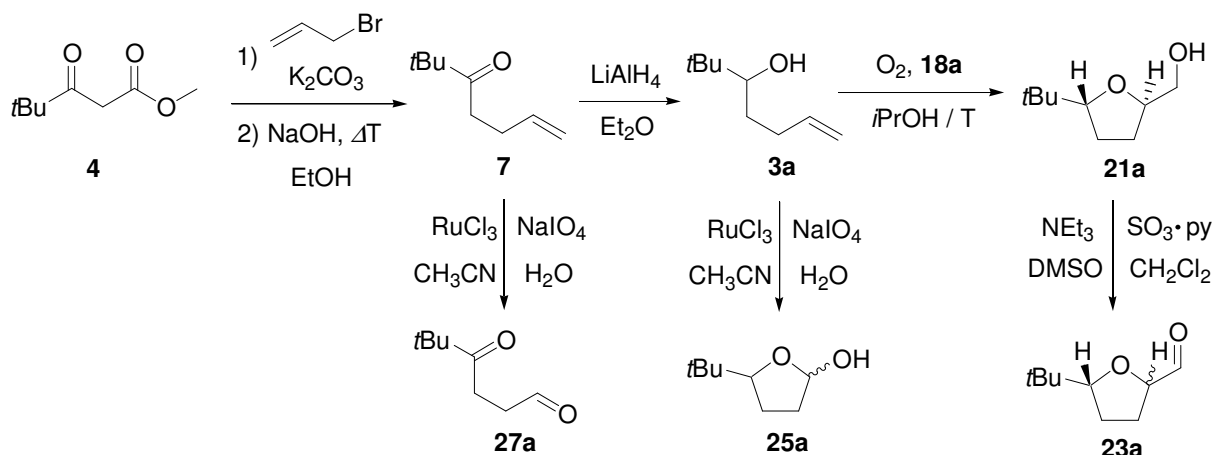
Tabelle 3.2.7 Massenbilanz der Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**)



Eintrag	18a [mol%]	Umsatz [%] ^[a]			Ausbeute [%] ^[a]					Σ [%]
		3a	21a	22a	23a	24a	25a	26a	27a	
1	10	91	63	– ^[b]	6	1 ^[c]	11	4	3	97
2	10 ^[d]	98	60	2	5	7 ^[e]	15	6	2	99

^[a] GC-analytisch. ^[b] GC-analytisch nicht nachweisbar. ^[c] *dr* = 62:38. ^[d] *in situ* Generierung von Co(tfacam)₂ (**18a**) aus 10 mol% Co(OAc)₂ × 4 H₂O und 20 mol% (1*R*,4*S*)-3-Trifluoracetylcampher **17a**. ^[e] *dr* = 55:45.

Für die Synthese der Referenzsubstanzen **25a** und **27a**, wurden ausgehend von Alkenol **3a** (für **25a**) und Alkenon **7** (für **27a**) die terminalen Doppelbindungen mittels Natriumperiodat unter RuCl₃-Katalyse oxidativ gespalten.^[11] Die Verbindungen 5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-ol (**25a**) und 5,5-Dimethyl-4-oxohexanal (**27a**) wurden auf diese Weise in einer Ausbeute von je 45 und 53 % erhalten. Der Aldehyd [5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]methanal (**23a**) konnte durch Reaktion von Tetrahydrofuran **21a** mit EtN₃ und SO₃·py in einer Variante der Swern-Reaktion^[12] nach säulenchromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 54 % gewonnen werden (Schema 3.2.2, Seite 40).



Schema 3.2.2 Unabhängige Synthese von Nebenprodukten Cobalt(II)-katalysierter aerober Oxidation von Alkenol **3a**.^[11, 12]

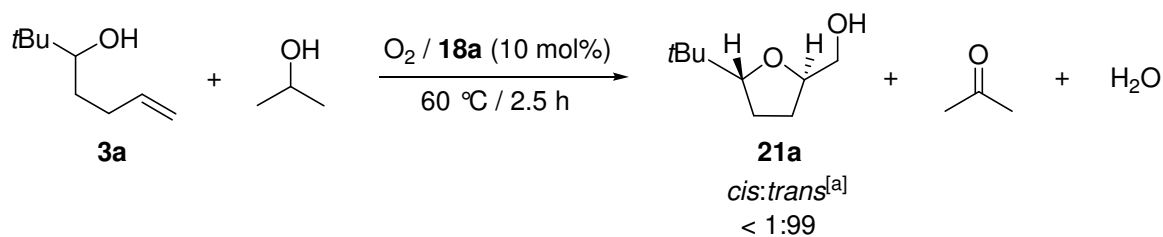
3.2.4.2.9 Quantitative Analyse von Wasser und Aceton

Die Entstehung von Wasser und Aceton, die bis dato als Reaktionskoppelprodukte der aeroben Alkenoloxidationen nur postuliert wurden, sollte bei der oxidativen Cyclisierung von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) nachgewiesen werden. Unter den bis dato optimierten Bedingungen (10 mol% **18a**, 8 ml *i*PrOH, 60 °C, 2.5 h) wurde die Oxidation von **3a** zur Vermeidung des Eintritts von Luftfeuchtigkeit sowie des Verlustes von Aceton im Schlenkrohr durchgeführt und die Reaktionslösungen ohne Aufarbeitung untersucht. Der O_2 -Druck wurde dabei variiert (1.0–3.0 bar, Tabelle 3.2.8, Seite 41). Die Quantifizierung von Aceton gelang nach Derivatisierung zum entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazon HPLC-analytisch.^[13] Die gebildete Wassermenge wurde quantitativ mittels volumetrischer Karl-Fischer-Titration^[14] bestimmt. Die Ausbeuten von beiden Produkten wurden korrigiert mit den Wasser- und Acetonspuren, die im Alkenol **3a**, im Lösungsmittel (*i*PrOH) und in einer Lösung von **18a**, die 2.5 h in *i*PrOH bei 60 °C unter O_2 -Atmosphäre gerührt wurde, enthalten waren. Reaktionsumsatz und Produktausbeuten der durchgeführten Oxidationen wurden nach wässriger Aufarbeitung gaschromatographisch mit *n*-Decan als internem Standard bestimmt.

Die ermittelte Stoffmenge des gebildeten Wassers lag in allen Fällen leicht unter dem Gesamtumsatz, schien aber damit zu korrelieren. Je höher der Umsatz an **3a**, desto höher war die entstandene Wassermenge (Tabelle 3.2.8, Seite 41, Einträge 1–4). Aceton wurde in deutlich geringeren Mengen als Wasser gebildet. Die Ausbeute bei $p = 1.5$ bar (53 %, Eintrag 2) korrelierte mit der Bildung von *trans*-[5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]methanol *trans*-(**21a**) bei $p = 3.0$ bar jedoch lag sie höher (60 %, Eintrag 4).

Bei allen durchgeführten Reaktionen wurden die Oxidationsnebenprodukte **23a–27a** in einer Gesamtausbeute von 19–25 % gebildet. Die Ausbeuten der einzelnen Verbindungen blieben im Gegensatz zur Bildung des Hauptprodukts *trans*-**21a** unabhängig vom Druck nahezu konstant. Somit ergab sich eine Massenbilanz von 89–97 %, wobei bei der unter 3.0 bar durchgeführte Reaktion die niedrigste Gesamtausbeute ermittelt wurde.

Tabelle 3.2.8 Quantitative Wasser- und Acetonbestimmung bei aeroben Oxidationen des Alkenols **3a** in 2-Propanol



Eintrag	<i>p</i> O ₂ [bar]	Umsatz [%] ^[a]	Ausbeute [%]		
			<i>trans</i> - 21a ^[a,b]	H ₂ O ^[c]	Aceton ^[d]
1 ^[e]	1.0	quant.	67 ± 2 ^[f]	90 ± 2	– ^[g]
2	1.5	82	53 ^[h]	71	53
3 ^[i]	2.0	77 ± 3	53 ± 3 ^[j]	69 ± 2	– ^[g]
4 ^[i]	3.0	80 ± 1	50 ± 2 ^[k]	78 ± 8	60 ± 6

^[a] GC-analytisch; ^[b] *cis*-**21a** nicht detektiert (GC). ^[c] titrimetrisch (Karl-Fischer). ^[d] HPLC-analytisch. ^[e] Mittelwert ± Standardabweichung aus 2 unabhängigen Messungen. ^[f] Zusätzliche Produkte: [5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]methanal (**23a**) (6 %), 5-(*tert*-Butyl)-2-isopropoxytetrahydrofuran (**24a**) (1 %, *dr* = 62:38), 5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-ol (**25a**) (11 %), 5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-on (**26a**) (4 %), 5,5-Dimethyl-4-oxohexanal (**27a**) (3 %). ^[g] nicht bestimmt. ^[h] Zusätzliche Produkte: **23a** (6 %), **24a** (1 %, *dr* = 46:54), **25a** (11 %), **26a** (3 %), **27a** (3 %). ^[i] Mittelwert ± Standardabweichung aus 5 unabhängigen Messungen. ^[j] Zusätzliche Produkte: **23a** (6 %), **25a** (10 %), **26a** (3 %), **27a** (2 %). ^[k] Zusätzliche Produkte: **23a** (5 %), **24a** (1 %, *dr* = 64:36), **25a** (8 %), **26a** (3 %), **27a** (2 %).

3.2.4.3 Stereochemische Untersuchungen zur Oxidation (*E*)- und (*Z*)-konfigurierter Bishomoallylalkohole **11a–c**

Im Hinblick auf die Synthese von Naturstoffen wurden die stereochemischen Reaktionsverläufe von Bishomoallylalkoholen mit (*E*)- und mit (*Z*)-konfigurierten Doppelbindungen untersucht. Dazu wurden ein Methyl-, ein Phenyl- und ein *tert*-Butylrest an der terminalen Position der Doppelbindung stereoselektiv eingeführt.

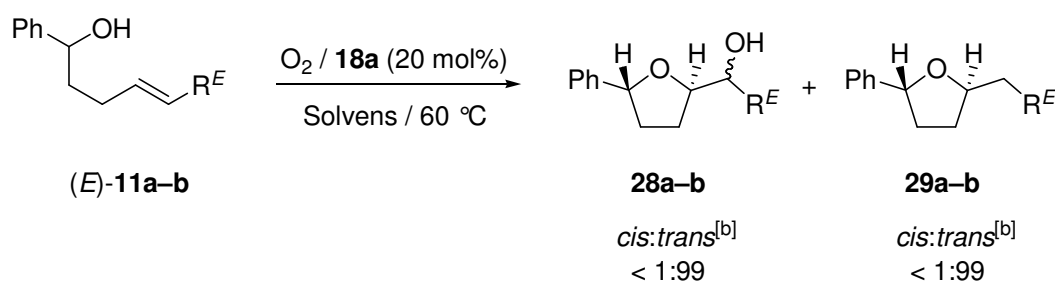
Die oxidativen Ringschlussreaktionen von (*E*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*E*)-(**11a**) und (*E*)-1,5 Diphenylpent-4-en-1-ol (*E*)-(**11b**) verliefen in Gegenwart von 20 mol% Cobalt-Reagenz **18a** in heißem Isopropanol (60 °C) mit einer außerordentlichen Stereoselektivität in Bezug auf die Ringsubstituenten (*cis:trans* < 1:99), jedoch unter geringer Ausbeute der Zielverbindungen **28a–b** (22–34 %, Tabelle 3.2.9, Seite 43, Einträge 1, 4). Trotz der hohen Katalysatormengen konnten keine vollständigen Umsätze der Substrate erzielt werden (66–82 %), wobei die Oxidation von (*E*)-**11b** deutlich schneller verlief als die des Methylsubstituierten Derivats (*E*)-**11a**. Die unselektive Verteilung der Konfiguration an den Stereozentren in der Seitenkette von *trans*-1-(5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)ethan-1-ol *trans*-(**28a**) und *trans*-(5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)phenylmethanol *trans*-(**28b**) lag dabei im selben Rahmen (*dr* = 56:44 für **28a**, 57:43 für **28b**), wobei eine Zuordnung der Isomere bisher nicht gelang. Säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösungen erlaubte die Identifizierung und Charakterisierung von 5-Phenyltetrahydrofuran-2-ol (**30**), 5-Phenyltetrahydrofuran-2-on (**31**), (5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)ethanon (**32a**), (*E*)-1-Phenylhex-4-en-1-on (**10a**) und 4-Oxo-4-phenylbutanal (**33**), die mit Ausbeuten zwischen 1 und 17 % als Nebenprodukte gebildet wurden (Abbildung 3.2.9, Seite 44). Bei der Oxidation von (*E*)-**11b** wurde zusätzlich Benzaldehyd nachgewiesen (GC), das neben den oben genannten Nebenprodukten in 32 %iger Ausbeute gebildet wurde. Damit wurde zum ersten Mal bei Oxidationen von terminal substituierten Bishomoallylalkoholen eine nahezu quantitative Massenbilanzierung von 96–99 % erreicht. Die Bildung von Formaldehyd aus der Oxidation von Substrat (*E*)-**11a** konnte weder gaschromatographisch noch mit Hilfe der Hydrason-Derivatisierungsmethode HPLC-analytisch eindeutig nachgewiesen werden.

Wurde bei der Oxidation von (*E*)-**11a** als Lösungsmittel ein Gemisch aus Cyclohexa-1,4-dien und Benzol [50:50 (*v/v*)] anstatt *i*PrOH verwendet, konnte eine Umkehr sowohl der Produkt- als auch der Diastereoselektivität bezüglich die Konfiguration in der Seitenkette beobachtet werden. Hierbei wurde *trans*-(5-Ethyl-2-phenyl)tetrahydrofuran *trans*-(**29a**) als Hauptprodukt (73 %) und das *trans*-2,5-disubstituierte Tetrahydrofuran *trans*-**28a** als

Nebenprodukt (5 %, *dr* = 20:80) erhalten (Tabelle 3.2.9, Eintrag 3). Es konnten keine Hinweise darauf gefunden werden, dass andere Produkte gebildet wurden. Die Verwendung von 2-Butanol als Reaktionsmedium erlaubte die Durchführung der Oxidation bei einer Temperatur von 98 °C. Diese Bedingungen stellten sich allerdings für die Synthese von **28a** in präparativ interessanten Ausbeuten als ungeeignet heraus. Nach 17 h wurde *trans*-**28a** in nur 15 % Ausbeute (*dr* = 27: 63) gebildet. Neben noch vorhandenem Edukt (11 %), konnten zusätzlich die Verbindungen **29a–33** sowie Keton (*E*)-**10a** in Ausbeuten zwischen 3 und 12 % detektiert werden (Eintrag 2).

Das *tert*-Butyl-substituierte Derivat (*E*)-6,6-Dimethyl-1-phenylhept-4-en-1-ol (*E*)-(**11c**) ließ sich in *i*PrOH (60 °C) unter Verwendung von Komplex **18a** als Katalysator nicht umsetzen. Auch nach einer Verlängerung der Reaktionszeit auf 15 h konnte gaschromatographisch nur das Edukt nachgewiesen werden.

Tabelle 3.2.9 Oxidation von (*E*)-**11a–b** mit [Co(tfacam)₂] (**18a**)



Eintrag	Alkenol		Solvens ^[a]	Umsatz [%] ^[b]	Ausbeute [%] ^[b]	
	(<i>E</i>)- 11	R ^E			(<i>E</i>)- 11	<i>trans</i> - 28 ^[c] (<i>dr</i>) ^[b]
1	(<i>E</i>)- 11a	CH ₃	<i>i</i> PrOH	66	28a : 34 (56:44)	– ^[d, e]
2 ^[f]	(<i>E</i>)- 11a	CH ₃	2-Butanol	89	28a : 15 (27:63)	29a : 11 ^[g]
3	(<i>E</i>)- 11a	CH ₃	CHD/C ₆ H ₆ ^[h]	quant.	28a : 5 (20:80)	29a : 73
4	(<i>E</i>)- 11b	Ph	<i>i</i> PrOH	82	28b : 22 (57:43)	– ^[d, i]

^[a] 8 ml Solvens (p.a.). ^[b] GC-analytisch. ^[c] *cis*-Isomer nicht detektiert (GC). ^[d] nicht detektiert (GC). ^[e] Zusätzliche Produkte: 5-Phenyltetrahydrofuran-2-ol (**30**) (1 %), 5-Phenyltetrahydrofuran-2-on (**31**) (2 %), (5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)ethanon (**32a**) (7 %), (*E*)-1-Phenylhex-4-en-1-on (*E*)-(**10a**) (4 %), 4-Oxo-4-phenylbutanal (**33**) (17 %). ^[f] 10 mol% **18a**, 92 °C. ^[g] Zusätzliche Produkte: **30** (4 %), **31** (9 %), **32a** (3 %), (*E*)-**10a** (5 %), **33** (12 %). ^[h] Cyclohexa-1,4-dien/Benzol [50:50 (v/v)]. ^[i] Zusätzliche Produkte: **30** (9 %), **31** (3 %), **33** (12 %), Benzaldehyd (32 %).

Die Umsetzung von (*Z*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (*Z*)-(**11b**) mit 20 mol% [Co(tfacam)₂] (**18a**) in 8 ml heißem *i*PrOH verlief nicht zufriedenstellend, da nach 4 h das Cyclisierungsprodukt *trans*-**28b** in einer Ausbeute von nur 9 % (*dr* = 67:33) zuzüglich 56 % Substrat (*Z*)-**11b** erhalten werden konnte. Durch säulenchromatographische Reinigung der eingengten Reaktionslösung konnte ein neues Oxidationsprodukt isoliert und charakterisiert werden. Es handelte sich dabei um 1,5-Diphenylpentan-1-ol (**34b**), das in einer Ausbeute von 19 % als Hauptprodukt gebildet wurde. Zudem wurde (*Z*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-on (*Z*)-(**10b**) in 3 % Ausbeute erhalten. Mit Hilfe der GC/MS-Analyse wurde (5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)acetophenon (**32b**) identifiziert (Anhang, Seite 146), konnte jedoch nicht isoliert werden.

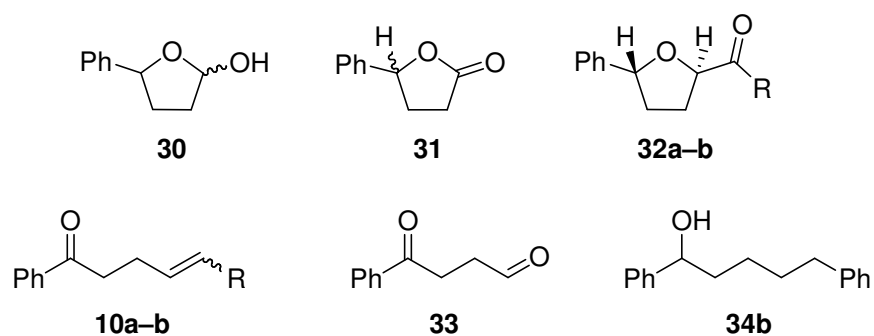


Abbildung 3.2.9 Reaktionsnebenprodukte der aeroben Oxidation von (*E*)-**11a–b** sowie (*Z*)-**11b** mit [Co(tfacam)₂] (**18a**). R = CH₃ (**a**), C₆H₅ (**b**).

Die Bestimmung der relativen Konfigurationen der entstandenen *O*-Heterocyclen gelang durch NOESY-Experimente. Die signifikanten Wechselwirkungen des 2-Protons zum Phenylring in 5-Position begründeten die Zuordnungen der beiden *trans*-konfigurierten Tetrahydrofurane *trans*-**28a** und *trans*-**28b** (Abb. 3.2.10, Seite 45).

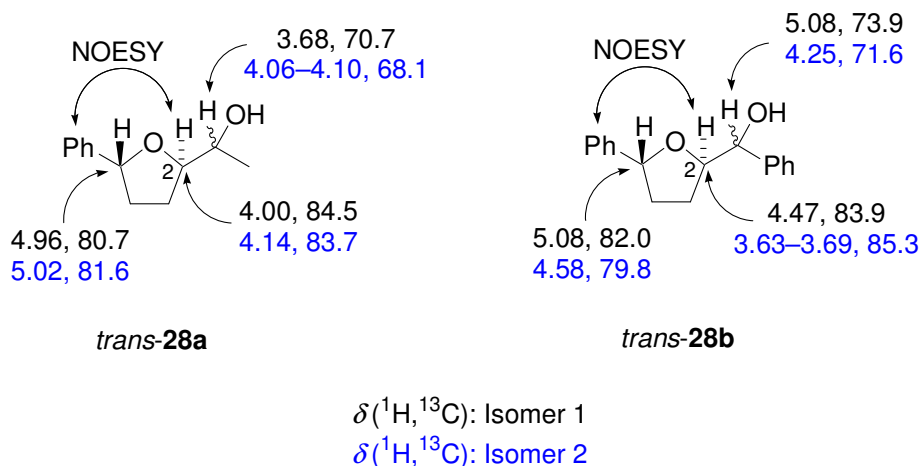
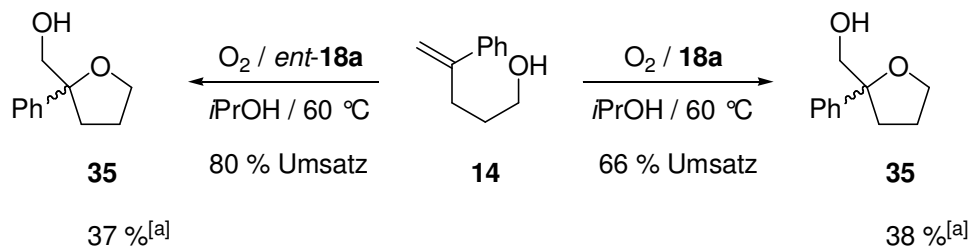


Abbildung 3.2.10 Signifikante NOESY-Wechselwirkungen und ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Tetrahydrofurane *trans*-**28a–b** bei der Umsetzung von (*E*)-**11a** und (*E*)- und (*Z*)-**11b**.

3.2.4.4 Versuche zur enantioselektiven Oxidation von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**14**)

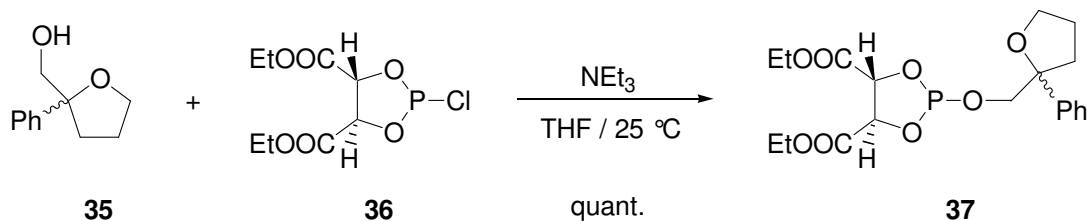
Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob chirale Liganden bei Cobalt(II)-katalysierten Oxidationen von Bishomoallylalkoholen mit O_2 in der Lage sind enantioselektive Tetrahydrofuransynthesen zu induzieren. Zu diesem Zweck wurden die Komplexe (+)-Co(tfacam) $_2$ (**18a**) und (–)-Co(tfacam) $_2$ *ent*-(**18a**) bei der aeroben Oxidation des prochiralen 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**14**) eingesetzt. Die Verwendung einer Katalysatormenge von 10 mol% erwies sich in Vorstudien, auch bei einer Reaktionstemperatur von 75 °C, für die oxidative Cyclisierung von **14** als unzureichend (Anhang, Tabelle 4.5.3, Seite 140, Eintrag 4). Aus diesem Grund wurde die Umsetzung von Pentenol **14** mit molekularem Sauerstoff unter Verwendung von 20 mol% der beiden Komplexe durchgeführt. Wurde (+)-Co(tfacam) $_2$ (**18a**) eingesetzt und das Reaktionsgemisch 4 h in heißem *i*PrOH (60 °C) gerührt, so konnte 2-Hydroxymethyl-2-phenyltetrahydrofuran (**35**) in einer Ausbeute von 38 % als Hauptprodukt nachgewiesen werden (Schema 3.2.3, Seite 46, rechts). Zusätzlich wurden 34 % nicht umgesetztes Substrat **14** zurückgewonnen. Wurde die Reaktion mit (–)-Co(tfacam) $_2$ *ent*-(**18a**) unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, konnte ein höherer Umsatz von **14** (80 %) erzielt werden, wobei Zielverbindung **35** in etwa gleich bleibender Ausbeute gebildet wurde (37 %, Schema 3.2.3, links). Nebenprodukte wurden bei allen durchgeführten Reaktionen detektiert (GC), konnten jedoch weder isoliert noch identifiziert werden. Die Trennung des erhaltenen Cyclisierungsproduktes **35** und nicht umgesetzten Alkenols **14** erfolgte in beiden Fällen säulenchromatographisch und

die gereinigten Verbindungen dienten als Referenzsubstanzen zur gaschromatographischen Ausbeutebestimmung.



Schema 3.2.3 Oxidation von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**14**).^[a] *dr* = 50:50, GC-analytisch.

Die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses erfolgte mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie gemäß einer bekannten Methode^[11] durch Derivatisierung des jeweils isolierten Alkohols **35** mit dem chiralen Phosphorreagenz 2-Chlor-(4*R*, 5*R*)-bis(ethoxycarbonyl)-1,3,2-dioxaphospholan (**36**) (Schema 3.2.4).



Schema 3.2.4 Derivatisierung von 2-Hydroxymethyl-2-phenyltetrahydrofuran (**35**) mit Phosphorreagenz **36**.^[11]

Das ³¹P-NMR-Spektrum des Produktes **37** zeigte zwei integrationsgleiche Signale bei 145.6 und 145.7 ppm (Abb. 3.2.11, Seite 47), wodurch für die Oxidation von **14** mit beiden Komplexen eine Enantiomerenanreicherung im Produkt **35** ausgeschlossen werden kann. Eine Trennung der beiden Verbindungen (*R*)- und (*S*)-**35** auf chiralen Träger wurde aus Zeitgründen nicht durchgeführt. Dadurch konnten die Drehwerte der einzelnen Verbindungen nicht bestimmt, und die Stereomere nicht zugeordnet werden.

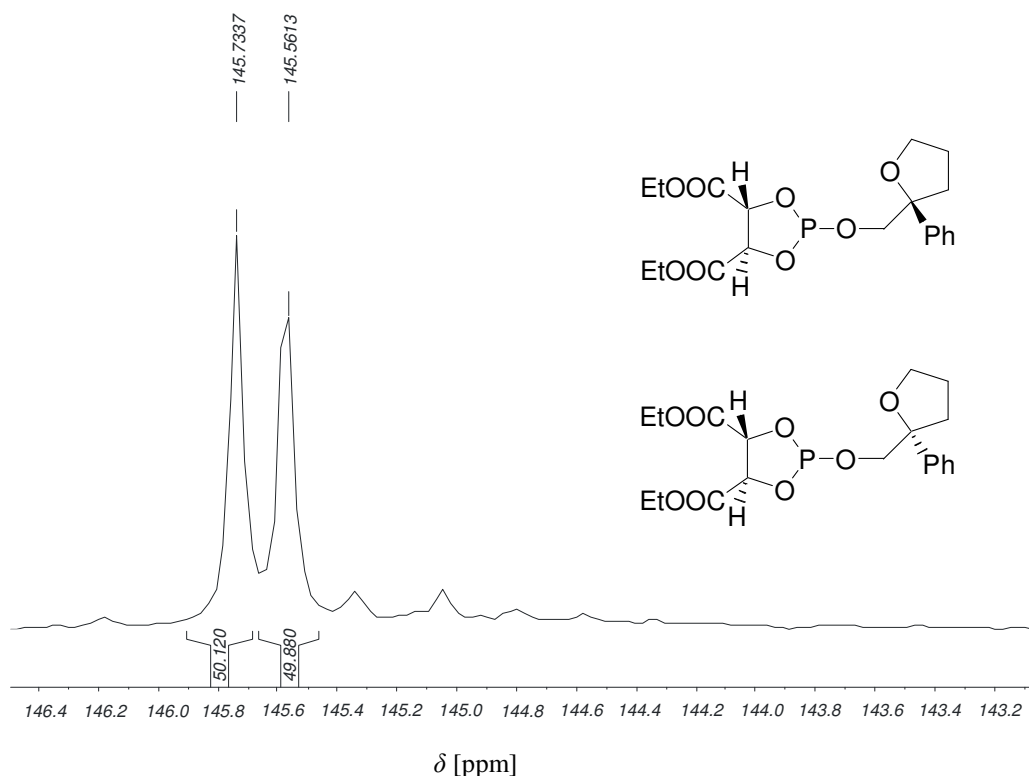
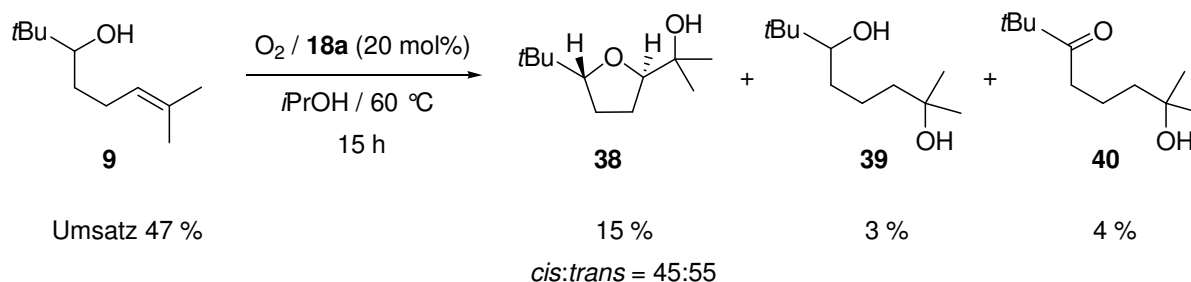


Abbildung 3.2.11 ^{31}P -NMR-Spektrum von **37** (CDCl_3 , 243 MHz, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$).

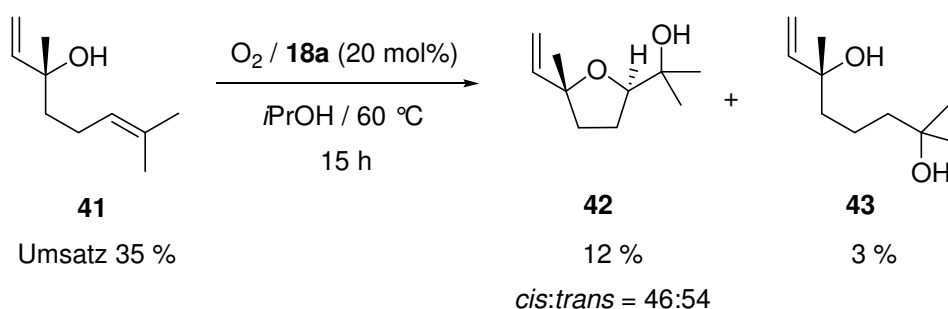
3.2.4.5 Oxidation terminal disubstituierter Bishomoallylkohole

Bei der oxidativen Cyclisierung von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-ol (**9**) mit O_2 in Gegenwart von 20 mol% des Katalysators **18a** in heißem Isopropanol ($60\text{ }^\circ\text{C}$) konnte nach 15 h 2-[5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]propan-2-ol *cis*- und *trans*-(**38**) in einer Ausbeute von 15 % (*cis:trans* = 45:55) erhalten werden (Schema 3.2.5, Seite 48). Die Produktanalytik erfolgte gaschromatographisch anhand des unabhängig dargestellten Referenzprodukts **38**, das durch Umsetzung des *tert*-Butyl-substituierten Hexenols **9** mit *m*CPBA in einer Ausbeute von 18 % (*cis:trans* = 66:34) erhalten wurde. Als weitere Oxidationsprodukte konnten 2,7,7-Dimethyloctan-2,6-diol (**39**) und das Hydroxyketon **40** nach wässriger Aufarbeitung isoliert werden. Diese wurden ebenfalls als Referenzprodukte für die quantitative gaschromatographische Bestimmung der Ausbeuten verwendet (3 % für **39**, 4 % für **40**). Die *cis/trans*-Selektivität bei der Bildung von Tetrahydrofuran **38** veränderte sich (45:55→57:43 und 65:35, Anhang, Tabelle 4.5.4, Seite 140, Einträge 2–3), wenn die Umsetzung des Substrats **9** in EtOH anstelle von *i*PrOH durchgeführt wurde. Die Durchführung der Reaktion in einem Gemisch aus Cyclohexa-1,4-dien und Benzol [50:50 (*v/v*)] lieferte keine erkennbaren neuen Produkte. Mittels Gaschromatographie konnte nur Substrat **9** (96 %) detektiert werden (Anhang, Tabelle 4.5.4, Eintrag 4).



Schema 3.2.5 Oxidation des terminal disubstituierten Bishomoallylkohols **9**.

Bei der Oxidation von Linalool **41** wurde Linalooloxid **42** nach 15 h in einer Ausbeute von 12 % (*cis:trans* = 46:54) erhalten (Schema 3.2.6). In noch geringeren Ausbeuten wurde 2,6-Dimethyloct-7-en-2,6-diol (**43**) gebildet (3 %), das bei höheren Reaktionstemperaturen (75 °C) oder auch durch Mikrowellenstrahlung vermehrt erhalten wurde (10–12 %, Anhang, Tabelle 4.5.5, Seite 141, Einträge 2–3). Auch durch diese drastischeren Bedingungen konnte die Ausbeute an **42** nicht gesteigert werden. Die Durchführung der Reaktion in 2-Butanol bei 99 °C führte zwar zu einem fast vollständigen Umsatz von Alkenol **41** (95 %), jedoch konnte dabei die Bildung des erwünschten Linalooloxids **42** nicht mehr beobachtet werden (Anhang, Tabelle 4.5.5, Eintrag 5). Unter diesen Bedingungen wurde das Hydratisierungsprodukt **43** in 8 %iger Ausbeute sowie eine Reihe weitere nichtquantifizierbare Nebenprodukte von bis dato unbekannter Struktur gebildet. Wurde ein Gemisch aus Cyclohexadien und Benzol [50:50 (v/v)] als Reaktionsmedium verwendet, konnte gaschromatographisch nur Linalool **41** (94 %) nachgewiesen werden (Anhang, Tabelle 4.5.5, Eintrag 6).



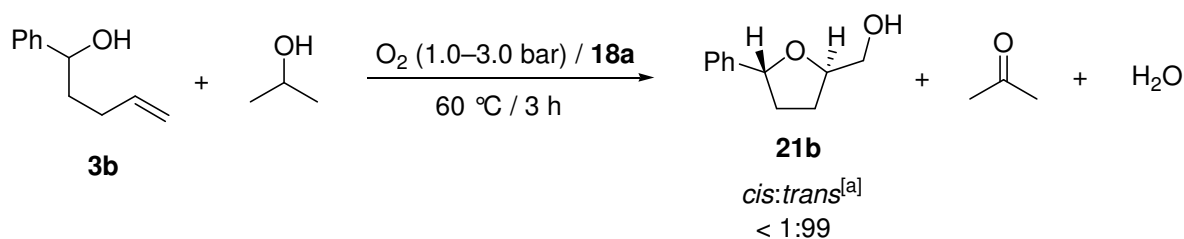
Schema 3.2.6 Oxidative Cyclisierung des tertiären Alkenols Linalool **41**.

3.2.4.6 Oxidation von 1-Phenylpent-4-en-1-ol (**3b**)

Die aerobe Oxidation von 1-Phenylpent-4-en-1-ol (**3b**) mit Bis-(3-trifluoracetylcampherato)cobalt(II) **18a** wurde von Schuch eingehend untersucht.^[15] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die Druckabhängigkeit der Umsetzung von

Alkohol **3b** unter Verwendung des Komplexes **18a** untersucht werden. Darüber hinaus sollte die Entstehung von Wasser und Aceton bei den durchgeführten Oxidationen nachgewiesen werden. Um einen Eintritt von Luftfeuchtigkeit sowie einen Verlust von Aceton zu vermeiden, dienten Druckschlenkrohre als Reaktionsgefäße. Die Oxidationen wurden in heißem *i*PrOH (60 °C) unter Variation des O₂-Drucks (1.5–3.0 bar, Tabelle 3.2.10, Einträge 2–3) durchgeführt. Die bei Atmosphärendruck von Schuch^[16] durchgeführte Oxidation (Eintrag 1) diene als direkter Vergleich. Reaktionsumsätze und Ausbeuten der dabei gebildeten Oxidationsprodukte wurden gaschromatographisch bestimmt.

Tabelle 3.2.10 Oxidation von 1-Phenylpent-4-en-1-ol (**3b**) unter Bildung von H₂O und Aceton



Eintrag	<i>p</i> O ₂ [bar]	Umsatz [%] ^[a]		Ausbeute [%]	
		3	<i>trans</i> - 21b ^[a,b]	H ₂ O ^[c]	Aceton ^[d]
1 ^[e]	1.0	75	49 ^[f]	— ^[g]	— ^[g]
2	1.5	71	20 ^[h]	67	46
3 ^[i]	3.0	66 ± 4	25 ± 2 ^[j]	64 ± 10	47 ± 5

^[a] GC-analytisch; ^[b] *cis*-**21b** nicht detektiert (GC). ^[c] titrimetrisch (Karl-Fischer). ^[d] HPLC-analytisch. ^[e] O₂-gefüllter Luftballon. ^[f] Zusätzliche Produkte: (5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)methanal (**23b**) (4 %), 5-Phenyltetrahydrofuran-2-ol (**30**) (4 %), 4-Oxo-4-phenylbutanal (**33**) (13 %), 1-Phenylpent-4-en-1-on (4 %). ^[g] nicht bestimmt. ^[h] Zusätzliche Produkte: **23b** (3 %), **30** (1 %), **33** (9 %), 1-Phenylpent-4-en-1-on (3 %). ^[i] Mittelwert ± Standardabweichung aus 5 unabhängigen Messungen. ^[j] Zusätzliche Produkte: **23b** (3 %), **30** (2 %), **33** (9 %), 1-Phenylpent-4-en-1-on (3 %).

Hierbei wurde ersichtlich, dass eine Druckerhöhung die Produkt- und Stereoselektivität nicht veränderte. Verbindung (5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)methanol (**21b**) wurde bei allen durchgeführten Reaktionen als Hauptprodukt mit einer außerordentlichen Stereoselektivität (*cis:trans* < 1:99) nachgewiesen. Zusätzlich wurden (5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)methanal (**23b**), 5-Phenyltetrahydrofuran-2-ol (**30**), 4-Oxo-4-phenylbutanal (**33**) und 1-Phenylpent-4-en-1-on als Nebenprodukte gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit

verlangsamte sich mit zunehmender Druckerhöhung, sodass der Substratumsatz stetig von 75 % (1.0 bar) über 71 % (1.5 bar) bis zu 66 % (3.0 bar) abnahm. Die Ausbeute an Tetrahydrofuran *trans*-**21b** verringerte sich bei Erhöhung des Druckes ebenfalls. Hierbei wurden bei 1.5–3.0 bar nur noch Ausbeuten von 20–25 % ermittelt. Ein signifikanter Einfluss der Druckerhöhung auf die Bildung der restlichen Oxidationsprodukte wurde nicht beobachtet.

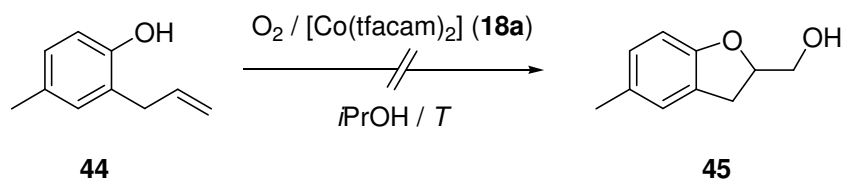
Bei den durchgeführten aeroben Oxidationen von 1-Phenylpent-4-en-1-ol (**3b**) konnte die Bildung von Wasser und Aceton nachgewiesen werden. Die quantitative Bestimmung von Aceton gelang HPLC-analytisch nach dessen Überführung in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Derivat.^[13] Die gebildete Wassermenge wurde mittels volumetrischer Karl-Fischer-Titration bestimmt.^[14] Zusätzlich wurde jeweils der Aceton- und Wassergehalt in *i*PrOH, Alkenol **3b** und in einer Lösung von **18a**, die unter den gleichen Reaktionsbedingungen in Abwesenheit von Substrat **3b** gerührt wurde, bestimmt. Diese Angaben dienten als Blindwerte und wurden von den in den Oxidationslösungen gefundenen Stoffmengen an Aceton und Wasser abgezogen. Es konnte festgestellt werden, dass die Bildung von Wasser mit dem Reaktionsumsatz korrelierte, wobei die ermittelten Werte (64–67 %) leicht von den der Umsetzung von Alkenol **3b** (71–66 %) abwichen (Tabelle 3.2.10, Seite 49, Einträge 2–3). Aceton wurde in wesentlich niedrigerem Maße als Wasser nachgewiesen. Die ermittelten Ausbeuten waren mit 46–47 % doppelt so hoch wie die des *O*-Heterocyclus *trans*-**21b** (20–25 %).

Wurde die Oxidation von Phenylpentenol **3b** bei 2.5 bar durchgeführt und die Reaktionszeit auf 15 h verlängert, konnte gaschromatographisch ein Substratumsatz von 63 % bestimmt werden. Dabei wurde das 2,5-*trans*-Phenyl-substituierte Tetrahydrofuran *trans*-**21b** in 43 % Ausbeute gebildet. Aus der titrimetrischen Untersuchung der Reaktionslösung wurde ersichtlich, dass eine Reaktionszeitverlängerung zu einer vermehrten Bildung von Wasser führte (73 %). Aceton wurde an dieser Stelle nicht bestimmt.

3.2.4.7 Versuche zur Oxidation weiterer Substrate

Die Umsetzung von 2-Allyl-4-methylphenol (**44**) mit O₂ in Gegenwart von 20 mol% des Campher-abgeleiteten Komplexes **18a** in heißem *i*PrOH (60 °C) lieferte keine erkennbare Reaktion (Schema 3.2.7, Seite 51). Die Oxidation wurde nach 15 h abgebrochen, da mit Hilfe einer DC-Kontrolle kein Reaktionsumsatz festgestellt werden konnte. Anschließende gaschromatographische Analyse der aufgearbeiteten Reaktionslösung lieferte kein Nachweis

auf die Bildung von Bicyclus (5-Methyl-2,3-dihydrobenzofuran-2-yl)methanol (**45**). Hierbei konnte nur nicht umgesetztes Edukt **44** (87 %) nachgewiesen werden.



Schema 3.2.7 Versuch zur Oxidation von Allylalkohol **44**.

Zur Untersuchung der Anwendungsbreite aerober Oxidationen unter Verwendung Campher-abgeleiteter-Cobalt(II)-Komplexe als Katalysatoren wurde versucht, eine Reihe von Substraten ohne Alkoholfunktion (Abb. 3.2.12) umzusetzen. Unter Verwendung von 20 mol% Cobalt-Reagenz **18a** führten die aeroben Oxidationen von Alkenylacetaten **15a–b**, Bishomoallylketon **7** sowie Thianthren-5-oxid (SSO) (**46**) und 4-*tert*-Butylcyclohexanon (**47**) in heißem *i*PrOH (60 °C) alle nicht zum Erfolg. Nach einer Reaktionszeit von 15 h konnte die Bildung von Oxidationsprodukten GC/MS-analytisch (für **15a–b**, **7**, **46–47**) sowie mittels HPLC (für **46**), ausgeschlossen werden. Hierbei wurden nicht umgesetzte Edukte in 89–91 % zurückgewonnen.

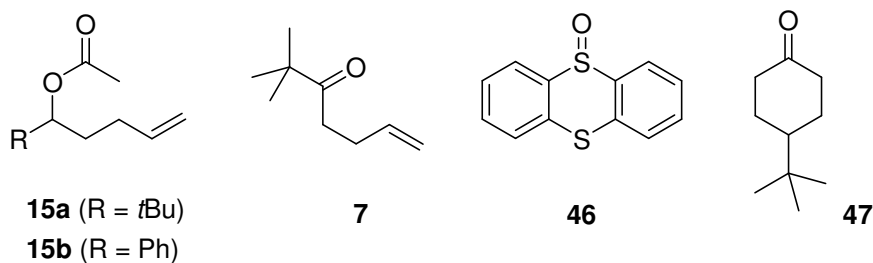


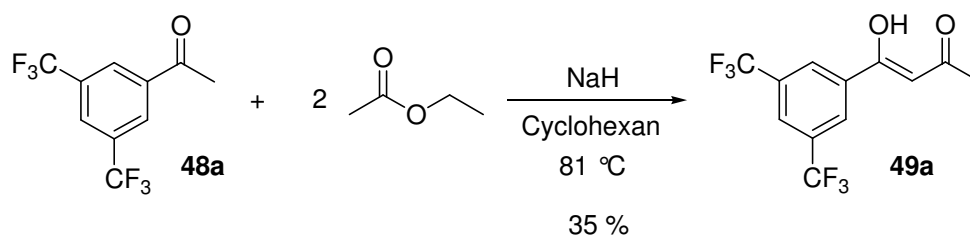
Abbildung 3.2.12 Verbindungen ohne Alkoholfunktion als Substrate in aeroben Oxidationen.

3.3 Alternative Diketonat-abgeleitete Cobalt(II)-Komplexe

Die effektive katalytische Aktivität von [Bis-(3-trifluoracetyl)campherato]cobalt(II) **18a** ließ nach, wenn sich Substituenten an der Doppelbindung der umzusetzenden Bishomoallylalkohole befanden. Mit dem Ziel solche Alkohol-Klassen unter Bildung der entsprechenden Tetrahydrofuranerivate in präparativ interessanten Ausbeuten umzusetzen, wurden 1,3- und 1,2-Diketonat-abgeleitete Cobalt(II)-Komplexe synthetisiert, deren Liganden sterisch weniger anspruchsvoll als die Campher-abgeleiteten waren.

3.3.1 Synthese der Komplexe

Die Umsetzung von 1-(3,5-Bis-trifluormethyl)acetophenon (**48a**) mit NaH in Cyclohexan und Essigsäureethylester (Schema 3.3.1) ergab nach 2.5 h eine dunkel orangefarbene Lösung, aus der nach Aufarbeitung und Einengen des Lösungsmittels ein gelbes Öl erhalten wurde. Säulenchromatographische Reinigung des Rohrprodukts lieferte 4-[3,5-Bis-(trifluormethyl)phenyl]-4-hydroxybut-3-en-2-on (**49a**) als gelben pulverigen Feststoff. Durch Kühlen einer gesättigten Pentan-Lösung auf 5 °C fiel Ligand **49a** in Form eines gelben kristallinen Feststoffes in 35 % Ausbeute aus.



Schema 3.3.1 Synthese von 4-(3,5-Bis-trifluormethylphenyl)-4-hydroxy-but-3-en-2-on (**49a**).^[17]

Die Strukturaufklärung erfolgte durch ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, IR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie. Zudem wurde der Schmelzpunkt gemessen und eine Verbrennungsanalyse durchgeführt. Wie sich aus den Signalen der in CDCl_3 aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ableiten ließ, lag Ligand **49a** in der Enol-Form vor. Aus der Integration des Signals bei 6.24 ppm im ^1H -NMR-Spektrum wurde ersichtlich, dass sich nur ein H-Atom in Position 3 befindet. Darüber hinaus konnte nur ein für eine Ketonfunktion charakteristisches Resonanzsignal im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert werden ($\delta = 195.1$ ppm). Eine weitere Bestätigung der Bevorzugung dieses Tautomers gelang UV/Vis-spektroskopisch. In MeOH wies Verbindung **49a** zwei Absorptionsbanden auf, die mit 233 nm im Bereich von $\pi \rightarrow \pi^*$ - und mit 310 im Bereich von $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen eines konjugierten Enon-Systems lagen.

Langsames Abdampfen einer Lösung von Hydroxyketon **49a** [Et_2O /Pentan 1:2 (v/v)] ermöglichte Kristalle der Verbindung zu erhalten, durch deren Einkristallstrukturanalyse die Geometrie der Verbindung belegt werden konnte (Abb. 3.3.1, Seite 53). Eine befriedigende Verfeinerung der Struktur blieb jedoch, aufgrund der unzureichenden Qualität der Kristalle, erfolglos.

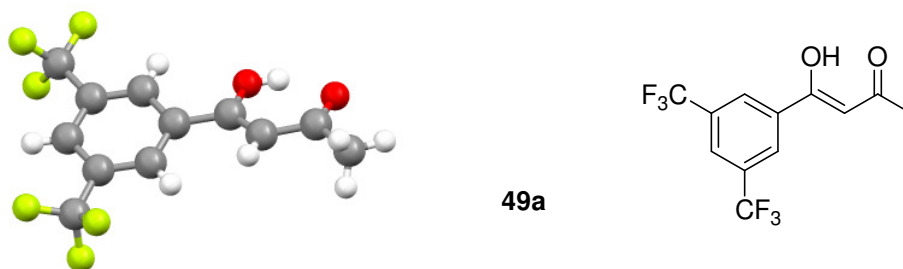
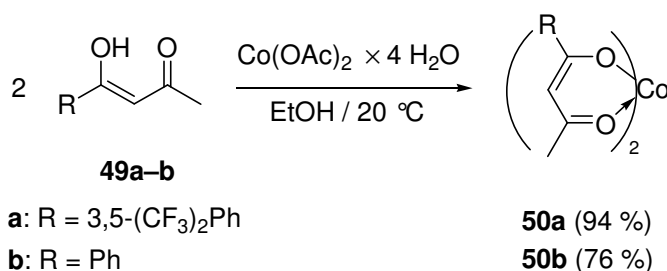


Abbildung 3.3.1 Geometrie von Ligand **49a** im Kristall.

Die Synthese des Cobalt(II)-Komplexes Bis{4-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-2-(oxo- κ O)-but-3-en-4-olat- κ O}cobalt(II) (**50a**) erfolgte ausgehend von Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat, welches mit zwei Moläquivalenten 4-[3,5-Bis-(trifluormethyl)phenyl]-4-hydroxybut-3-en-2-on (**49a**) in EtOH bei 20 °C umgesetzt wurde (Schema 3.3.2). Hierbei nahm die violettfarbene Cobaltacetat-Lösung umgehend nach der Zugabe von Ligand zunächst eine tief rote Farbe, unmittelbar danach eine gelbe Färbung an. Dabei fiel Komplex **50a** quantitativ aus, der nach mehrmaligem Waschen mit kaltem EtOH und anschließender Trocknung in 94 % Ausbeute erhalten wurde. Der gelbe Feststoff war bei 20 °C in CH₃CN, THF, Aceton, Et₂O, CH₂Cl₂ und *i*PrOH löslich, wobei je nach Lösungsmittel gelbe bis orange gefärbte Lösungen erhalten wurden.

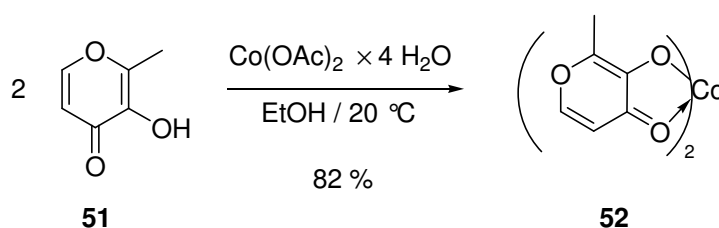
Durch Umsetzung von 4-Hydroxy-4-phenylbut-3-en-2-on (**49b**) mit Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat in EtOH bei 20 °C (Schema 3.3.2) wurde eine tief rote Lösung erhalten, die binnen weniger Sekunden orange wurde. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde mit kaltem EtOH gewaschen und getrocknet. Auf diese Weise erfolgte die Synthese von Bis[4-phenyl-2-(oxo- κ O)-but-3-en-4-olat- κ O]cobalt(II) (**50b**) in 76 % Ausbeute. Komplex **50b** war eine in CH₂Cl₂, THF, CH₃CN, Et₂O und Aceton gut lösliche und in Cyclohexan, Benzol, CCl₄, Toluol, *i*PrOH, MeOH, EtOH und H₂O unlösliche orangefarbene Verbindung.



Schema 3.3.2 Darstellung der Komplexe **50a-b**.

Eine vollständige Charakterisierung der synthetisierten 1,3-Diketonat-abgeleiteten Komplexen **50a–b** war mittels IR- (**50a–b**), UV/Vis- (**50a–b**) und ^{19}F -NMR- (**50a**) Spektroskopie sowie mit Hilfe der Elementaranalyse (**50a**) und MALDI-TOF-MS (**50a–b**) möglich. Die UV/Vis-Spektren in *i*PrOH (für **50a**) und in CH_3CN (für **50b**) zeigten je zwei Absorptionsbanden, die mit 231 (**50a**) und 240 nm (**50b**) im Bereich von $\pi \rightarrow \pi^*$ - und mit 326 (**50a**) und 317 nm (**50b**) von $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Liganden lagen. Die Banden der d-d-Übergänge des Cobalt(II)-Ions konnten nur mit Hilfe der Derivativspektroskopie detektiert werden. Sie lagen bei beiden Komplexen im sichtbaren Bereich mit 492 nm im Wellenlängenbereich orangefarbener Verbindungen. Die charakteristischen C=O-Schwingungen wurden in den IR-Spektren bei 1624 (für **50a**) und 1592 cm^{-1} (für **50b**) detektiert. Die Verbrennungsanalyse von **50a** zeigte, dass es sich um einen mit EtOH solvatisierten Komplex handelte. Die Bildung von Kristallen der synthetisierten Komplexe erwies sich als schwierig. Durch langsames Abdampfen einer $\text{Et}_2\text{O}/\text{EtOH}$ -Lösung [3:1 (v/v)] fiel Cobalt(II)-bis-(trifluormethyl)benzoylacetonat $[\text{Co}(\text{btmbzac})_2]$ (**50a**) in sehr dünnen, für eine Einkristallstrukturanalyse ungeeigneten, gelben Nadeln aus.

Zur Synthese von Bis[2-methyl-4-(oxo- κO)-4*H*-pyran-3-olat- κO]cobalt(II) (**52**) wurde eine ethanolische Lösung aus 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron (**51**) und Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat bei 20 °C 30 min unter N_2 -Atmosphäre gerührt (Schema 3.3.3). Nach Einengen des Reaktionsansatzes zur Trockene und mehrmaligem Waschen des dabei entstandenen Feststoffes mit kaltem Pentan, konnte **52** in 82 % Ausbeute erhalten werden. Die leuchtend violette kristalline Verbindung war bei 20 °C in CH_3CN gut und in EtOH wenig löslich und in Aceton, THF, Et_2O , CH_2Cl_2 , Pentan, *i*PrOH und H_2O unlöslich.



Schema 3.3.3 Umsetzung von Maltol **51** mit Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat unter Bildung des Komplexes **52**.

Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse der Verbrennungsanalyse erfolgte der Synthesenachweis durch MALDI-TOF-MS. Zur weiteren Charakterisierung wurden Infrarot- und UV/Vis-Spektren aufgenommen sowie der Schmelzpunkt bestimmt. Die Absorptionen, die aufgrund der $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Ligands eintraten, wurden

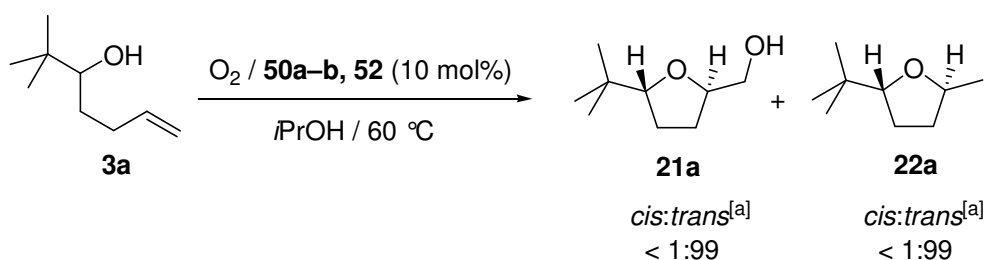
im kurzwelligem Bereich des im Acetonitril gemessenen UV/Vis-Spektrums bei 305 und 231(sh) nm detektiert. Eine Wellenlänge von 554 nm für die d-d-Übergänge des Cobalt(II)-Ions wurde aus der zweiten Ableitung des Spektrums ermittelt. Das Maltol-abgeleitete Derivat **52** wies im IR-Spektrum zwei starke, nicht aufgetrennte Banden bei 1578 und 1617 cm^{-1} auf.

3.3.2 Aerobe Oxidationen

3.3.2.1 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**)

Die oxidative Cyclisierung von 1 mmol 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) in Gegenwart der Komplexe **50a–b** und **52** (10 mol%) wurde in 8 ml 2-Propanol bei 60 °C durchgeführt (Tabelle 3.3.1).

Tabelle 3.3.1 Oxidative Cyclisierung des Alkenols **3a** mit den Komplexen **50a–b** und **52**



Eintrag	CoL ₂	<i>t</i> [h]	Umsatz 3a [%] ^[a]	Ausbeute [%] ^[a]	
				<i>trans</i> - 21a ^[b]	<i>trans</i> - 22a ^[b]
1	50a	15 min	quant.	64	14 ^[c]
2	50b	2.5	quant.	49	28 ^[d]
3	52	24	71	35	– ^[e,f]

^[a] GC-analytisch. ^[b] *cis*-Isomer GC-analytisch nicht nachweisbar. ^[c] Zusätzliche Produkte: [5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]methanal (**23a**) (6 %), 5-(*tert*-Butyl)-2-isopropoxytetrahydrofuran (**24a**) (6 %, *dr* = 52:48), 5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-ol (**25a**) (3 %).

^[d] Zusätzliche Produkte: **23a** (8 %), **24a** (4 %, *dr* = 52:48), **25a** (3 %), 5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-on (**26a**), (1 %), 5,5-Dimethyl-4-oxohexanal (**27a**) (1 %). ^[e] nicht detektiert (GC). ^[f] Zusätzliche Produkte: **23a** (1 %), **24a** (1 %, *dr* = 63:37), **25a** (5 %), **26a** (2 %), **27a** (3 %).

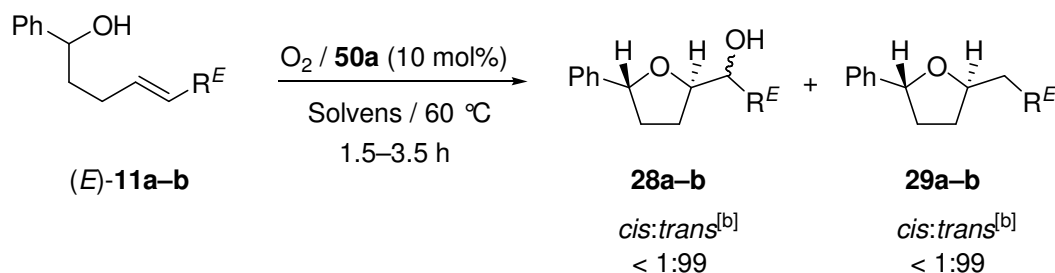
Bei der Umsetzung mit $[\text{Co}(\text{btfmbzac})_2]$ (**50a**) zeigte sich bereits nach 15 min ein vollständiger Substratumsatz. Dabei wurde *trans*-[5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofur-2-yl]methanol *trans*-(**21a**) in einer Ausbeute von 64 % als Hauptprodukt gebildet. Als weitere Produkte wurden *trans*-[2-(*tert*-Butyl)-5-methyl]tetrahydrofuran *trans*-(**22a**) (14 %), [5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofur-2-yl]methanal (**23a**) (6 %), 5-(*tert*-Butyl)-2-isopropoxy-tetrahydrofuran (**24a**) (6 %, *dr* = 52:48) und 5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-ol (**25a**) (3 %) erhalten (Eintrag 1). Eine Verlängerung der Reaktionszeiten (1.5–2.0 h) führte zu einer verringerten Ausbeute an *trans*-**21a** (61–48 %) und zu einer erhöhten Ausbeute an *trans*-**22a** (16–25 %, Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 17, 18, Seite 134). Nach Umsetzung von **3a** mit molekularem Sauerstoff in Anwesenheit des Komplexes **50b** wurden nach 2.5 h Ausbeuten von 49 % für das β -hydroxylierte Tetrahydrofuran *trans*-**21a** und 28 % für das Nebenprodukt *trans*-**22a** ermittelt (Tabelle 3.3.1, Seite 55, Eintrag 2). Die Verbindungen **23a–25a** sowie 5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-on (**26a**) und 5,5-Dimethyl-4-oxohexanal (**27a**) wurden zusätzlich in Ausbeuten von 1–8 % gebildet. Somit ergab sich eine Massenbilanzierung für die aerobe Oxidation von Bishomoallylkohol **3a** mit den Komplexen **50a–b** von 93–94 %. Die aerobe Oxidation des Substrats **3a** in Gegenwart des Maltol-abgeleiteten Komplexes **52** lieferte Zielmolekül *trans*-**21a** in einer Ausbeute von 35 %. Der Reaktionsumsatz betrug hierbei 71 %. Die Oxidationsnebenprodukte **23a–27a** wurden in einer Gesamtausbeute von 12 % gebildet (Eintrag 3).

3.3.2.2 Stereochemische Untersuchungen zur Oxidation (*E*)- und (*Z*)-konfigurierter Bishomoallylkohole **11a–c**

Zur weiteren Evaluierung des Potentials des 1-[3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]butan-1,3-dion-abgeleiteten Cobalt(II)-Komplexes **50a** wurde dieser bei der aeroben Oxidationen von (*E*)- und (*Z*)-konfigurierten Bishomoallylkoholen als Katalysator eingesetzt. Die Umsetzung von (*E*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*E*)-(**11a**) mit O_2 (1 bar) in heißem Isopropanol (60 °C) in Gegenwart des Komplexes **50a** (10 mol%, $c_0 = 1.25 \times 10^{-2}$ M) lieferte nach 1.5 h 1-(*trans*-5-Phenyltetrahydrofur-2-yl)ethan-1-ol *trans*-(**28a**) in einer Ausbeute von 63 % als Hauptprodukt (Tabelle 3.3.2, Seite 57, Eintrag 1). Die Verteilung der relativen Konfiguration an dem in der Seitenkette neu gebildeten Stereozentrum betrug 33:67, wobei eine Zuordnung der Isomere bis heute nicht gelang. Des Weiteren wurden *trans*-(5-Ethyl-2-phenyl)tetrahydrofuran *trans*-(**29a**) (17 %) und die Autoxidationsverbindungen (5-Phenyltetrahydrofur-2-yl)ethanon (**32a**) (6 %) und (*E*)-1-Phenylhex-4-en-1-on (*E*)-**10a** (7 %) als Nebenprodukte gebildet. Somit ergab sich eine Gesamtausbeute der Oxidation von 96 %.

Der *O*-Heterocyclus *trans*-**29a** wurde als Hauptprodukt (86 %, Eintrag 2) gebildet, wenn die Reaktion bei sonst gleichen Bedingungen in einer Mischung aus Cyclohexa-1,4-dien und Benzol [50:50 (v/v)] an Stelle von 2-Propanol durchgeführt wurde. Neben dem in 8 % Ausbeute gebildeten Tetrahydrofuran *trans*-**28a** (*dr* = 39:61) konnten keine weiteren Oxidationsprodukte nachgewiesen werden.

Tabelle 3.3.2 Cobalt(II)-katalysierte Oxidation (*E*)-konfigurierter Bishomoallylalkohole



Eintrag	Alkenol		Solvens ^[a]	Umsatz [%] ^[b]	Ausbeute [%] ^[b]	
	(<i>E</i>)- 11	R ^E			(<i>E</i>)- 11	<i>trans</i> - 28 ^[c] (<i>dr</i>) ^[b]
1	(<i>E</i>)- 11a	CH ₃	<i>i</i> PrOH	97	28a : 63 (33:67)	17 ^[d]
2	(<i>E</i>)- 11a	CH ₃	CHD/C ₆ H ₆ ^[e]	quant.	28a : 8 (39:61)	86
3	(<i>E</i>)- 11b	Ph	<i>i</i> PrOH	97	28b : 53 (13:87)	– ^[f]
4	(<i>E</i>)- 11b	Ph	CHD/C ₆ H ₆ ^[e]	quant.	28b : 37 (38:62)	15 ^[g]

^[a] 8 ml Solvens (p.a.). ^[b] GC-analytisch. ^[c] *cis*-Isomer nicht detektiert (GC). ^[d] Zusätzliche Produkte: 2-Acetyl-5-Phenyltetrahydrofuran **32a** (6 %), (*E*)-1-Phenylhex-4-en-1-on (*E*)-(10a) (7 %). ^[e] Cyclohexa-1,4-dien/Benzol [50:50 (v/v)]. ^[f] nicht detektiert (GC); Zusätzliche Produkte: 5-Phenyltetrahydrofuran-2-ol (**30**) (3 %), 5-Phenyltetrahydrofuran-2-on (**31**) (3 %), 4-Oxo-4-phenylbutanal (**33**) (2 %), 1,5-Diphenylpentan-1,5-diol (7 %), 1,5-Diphenyl-5-hydroxypentan-1-on (4 %), Benzaldehyd (4 %). ^[g] Zusätzliche Produkte: **31** (2 %), (5-Phenyltetrahydrofur-2-yl)acetophenon (**32b**) (10 %), Benzaldehyd (2 %).

Aus der Oxidation von (*E*)-1,5 Diphenylpent-4-en-1-ol (*E*)-(11b) (10 mol% **50a**, *i*PrOH, 60 °C) resultierte mit einer ausgezeichneten Stereoselektivität (*cis:trans* < 1:99) *trans*-(5-Phenyltetrahydrofur-2-yl)phenylmethanol *trans*-(**28b**) als Hauptprodukt in 53 % Ausbeute (*dr* = 13:87, Eintrag 3). Neben den aus den Oxidationen mit dem Campher-abgeleiteten Komplex **18a** bekannten Oxidationsnebenprodukten 5-Phenyltetrahydrofuran-2-ol (**30**), 5-Phenyltetrahydrofuran-2-on (**31**) und 4-Oxo-4-phenylbutanal (**33**), die in Ausbeuten zwischen 2–3 % erhalten wurden, konnten nach säulenchromatographischer Aufarbeitung der Reaktionslösung zwei weitere Verbindungen isoliert und charakterisiert werden. Hierbei

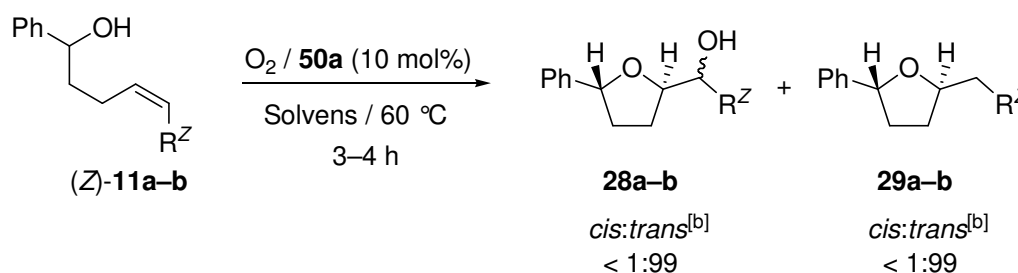
handelte es sich um 1,5-Diphenylpentan-1,5-diol (7 %) und 1,5-Diphenyl-5-hydroxypentan-1-on (4 %). Des Weiteren konnte die Bildung von Benzaldehyd (4 %) nachgewiesen werden. Ein Wechsel der Produktselektivität zugunsten von *trans*-(5-Ethyl-2-phenyl)tetrahydrofuran *trans*-**(29b)** bei der Durchführung der Reaktion in CHD/C₆H₆ [50:50 (v/v)] wurde nicht beobachtet (Eintrag 4). Nach einer Reaktionszeit von 3.5 h wurde das Substrat vollständig umgesetzt und das Tetrahydrofuran *trans*-**28b** als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 37 % (*dr* = 38:62) gebildet. Als Cyclisierungsnebenprodukte wurden Tetrahydrofuran *trans*-**29b** (15 %), Phenyl-substituierte Lacton **31** (2 %) und (5-Phenyltetrahydrofur-2-yl)acetophenon (**32b**) (10 %) erhalten. Zusätzlich konnte Benzaldehyd in 2 % Ausbeute detektiert werden. Die dabei ermittelte Massenbilanzierung (64 %) zeigte weiterhin einen wesentlichen Produktverlust, der im Falle der Oxidation von (*E*)-**(11a)** (95 % Gesamtausbeute, Eintrag 2) nicht beobachtet wurde.

Die aerobe Oxidation des entsprechenden *tert*-Butyl-substituierten Derivats (*E*)-6,6-Dimethyl-1-phenylhept-4-en-1-ol (*E*)-**(11c)** in *i*PrOH (60 °C) führte unter Verwendung von weder 10 noch 20 mol% des Cobalt(II)-Reagenz **50a** zu einem Umsatz. Nach Abbruch der Reaktion (6.0–6.5 h) und wässriger Aufarbeitung konnte gaschromatographisch lediglich nicht umgesetztes Edukt (*E*)-**11c** nachgewiesen werden.

Die Oxidationen von (*Z*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*Z*)-**(11a)** und (*Z*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (*Z*)-**(11b)** wurden in gleicher Weise wie die der (*E*)-analogen Alkenole durchgeführt (1 mmol Substrat, 1 bar O₂, 10 mol% **50a**, 60 °C, 8 ml *i*PrOH). Die Stereoselektivität der Reaktionen bei der Bildung der Zielmoleküle **28–29a–b** blieb unverändert (*cis:trans* < 1:99). Auch das Konfigurationsverhältnis an dem Stereozentrum in der Seitenkette blieb nahezu konstant (31:69–39:61, Tabelle 3.3.3, Seite 59, Einträge 1–4). Aus der Umsetzung von Alkenol (*Z*)-**11a** in 2-Propanol wurde nach 4 h eine Ausbeute von 61 % für das β-hydroxylierte Tetrahydrofuran *trans*-**28a** ermittelt (*dr* = 39:61). Zudem wurden *trans*-(5-Ethyl-2-phenyl)tetrahydrofuran *trans*-**(29a)** und 2-Acetyl-5-phenyltetrahydrofuran **32a** als Nebenprodukte in je 8 % Ausbeute nachgewiesen (Eintrag 1). Die Oxidation des Phenyl-substituierten Analogon (*Z*)-**11b** verlief nur teilweise über den Reaktionsweg, der zur Bildung von Tetrahydrofuranen führt. In diesem Fall wurden 1,5-Diphenylpentan-1,5-diol in 33 % Ausbeute als Hauptprodukt und 1,5-Diphenylpentan-1-ol (**34b**) (23 %) als Nebenprodukt gebildet. Cyclisierungsprodukte wurden nur mit insgesamt 21 % Ausbeute erhalten, wobei 17 % davon der Bildung von *O*-Heterocyclus *trans*-**28a** zuzuordnen war. Als weitere Nebenprodukte wurden die Autoxidationsverbindungen

(*Z*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-on (*Z*)-(10b) (3 %) und 1,5-Diphenyl-5-hydroxypentan-1-on (6 %) detektiert (Eintrag 3). Wiederholt wurde bei der Verwendung von einer CHD/C₆H₆-Mischung [50:50 (v/v)] als Lösungsmittel eine Umkehr der Produktselektivitäten beobachtet, wobei die Bildung von Nebenprodukten im Falle der Oxidation von (*Z*)-11b vermehrt zu beobachten war. Die Umsetzung von (*Z*)-11a lieferte hierbei *trans*-29a in 71 % Ausbeute als Hauptprodukt und *trans*-28a (9 %, *dr* = 38:62) sowie dessen Oxidationsprodukt (5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)ethanon (32a) (5 %) als Nebenprodukte (Eintrag 2). Bei der Oxidation von (*Z*)-11b wurden neben dem als Hauptprodukt in 47 % gebildeten Tetrahydrofuran *trans*-29b die Verbindungen *trans*-28b (16 %, *dr* = 31:69), Carbonylverbindung 32b (2 %), (*Z*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-on (*Z*)-(10b) (3 %) und 1,5-Diphenylpentan-1-ol (34b) (11 %) als Nebenprodukte erhalten (Eintrag 4).

Tabelle 3.3.3 Cobalt(II)-katalysierte Oxidation (*Z*)-konfigurierter Bishomoallylalkohole

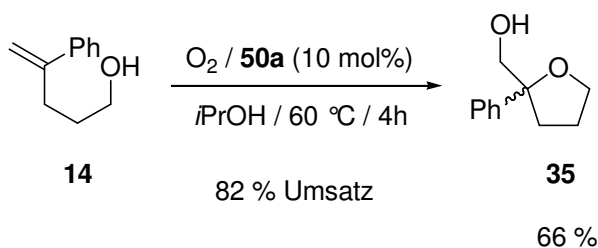


Eintrag	Alkenol		Solvens ^[a]	Umsatz [%] ^[b]	Ausbeute [%] ^[b]	
	(<i>Z</i>)-11	R ^Z			(<i>Z</i>)-11	<i>trans</i> -28 ^[c] (<i>dr</i>) ^[b]
1	(<i>Z</i>)-11a	CH ₃	<i>i</i> PrOH	quant.	28a: 61 (39:61)	8 ^[d]
2	(<i>Z</i>)-11a	CH ₃	CHD/C ₆ H ₆ ^[e]	96	28a: 9 (38:62)	71 ^[f]
3	(<i>Z</i>)-11b	Ph	<i>i</i> PrOH	98	28b: 17 (35:65)	1 ^[g]
4	(<i>Z</i>)-11b	Ph	CHD/C ₆ H ₆ ^[e]	89	28b: 16 (31:69)	47 ^[h]

^[a] 8 ml Solvens (p.a.). ^[b] GC-analytisch. ^[c] *cis*-Isomer nicht detektiert (GC). ^[d] Zusätzliches Produkt: 2-Acetyl-5-phenyltetrahydrofuran 32a (8 %). ^[e] Cyclohexa-1,4-dien/Benzol [50:50 (v/v)]. ^[f] Zusätzliches Produkt: 32a (5 %). ^[g] Zusätzliche Produkte: 5-Phenyltetrahydrofuran-2-on (31) (3 %), (*Z*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-on (*Z*)-(10b) (3 %), 1,5-Diphenylpentan-1-ol (34b) (23 %), 1,5-Diphenylpentan-1,5-diol (33 %), 1,5-Diphenyl-5-hydroxypentan-1-on (6 %). ^[h] Zusätzliche Produkte: (5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)acetophenon (32b) (2 %), (*E*)-10b (3 %), 34b (11 %).

3.3.2.3 Oxidation von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**14**)

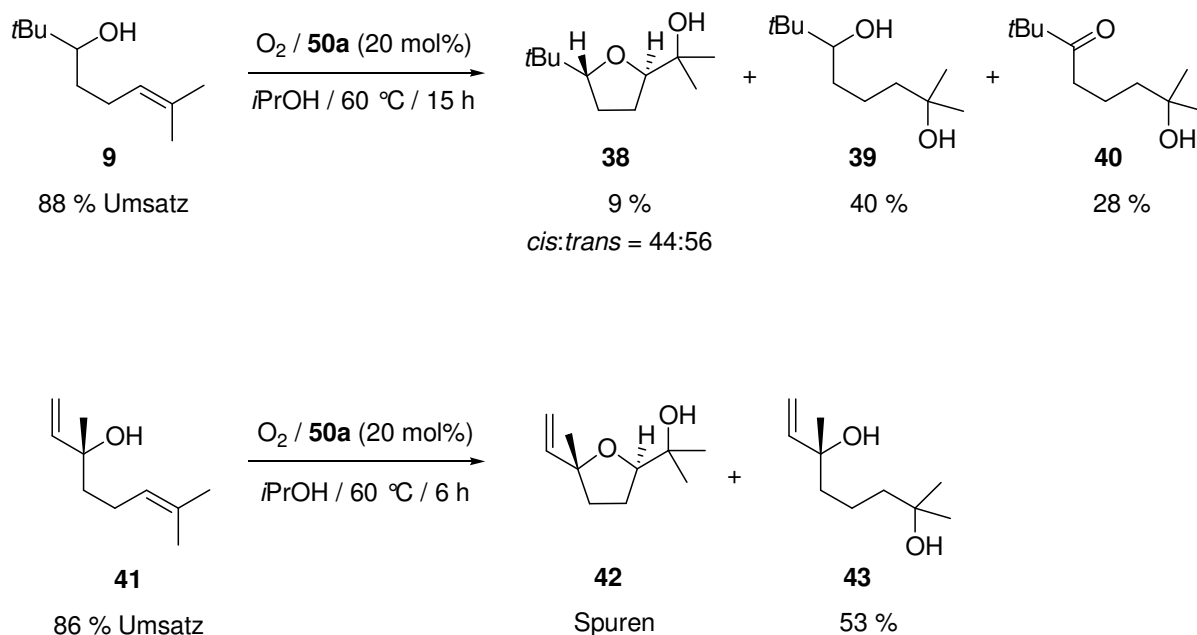
Bei der oxidativen Cyclisierung von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**14**) mit O₂ in Gegenwart des Katalysators **50a** in 8 ml heißem 2-Propanol (60 °C) konnte 2-Hydroxymethyl-2-phenyltetrahydrofuran (**35**) als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 66 % synthetisiert werden (Schema 3.3.4). Zudem wurde noch Edukt **14** (18 %) zurückgewonnen und andere Nebenprodukte von bis jetzt unbekannter Struktur gebildet. Die Produktanalytik erfolgte gaschromatographisch anhand des unabhängig dargestellten Referenzprodukts **35**. Hierzu war Alkenol **14** mit *m*CPBA zu Tetrahydrofuran **35** in einer Ausbeute von 47 % umgesetzt worden.



Schema 3.3.4 Oxidative Cyclisierung von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**14**) mit Komplex **50a**.

3.3.2.4 Oxidation terminal disubstituierter Bishomoallylkohole

Die Umsetzung von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-ol (**9**) mit molekularem Sauerstoff in heißem Isopropanol (60 °C, 15 h) lieferte unter Verwendung von 20 mol% Cobalt(II)-Komplex **50a** 2,7,7-Trimethyloctan-2,6-diol (**39**) in einer Ausbeute von 40 % als Hauptprodukt sowie 2,7,7-Trimethyl-2-hydroxyoctan-6-on (**40**) (28 %) und 2-[5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]propan-2-ol *cis*- und *trans*-(**38**) (9 %, *cis:trans* = 44:56) als Nebenprodukte (Schema 3.3.5, Seite 61, oben). Ein vergleichbarer Umsatz (86 %) wurde bei der Oxidation des tertiären Alkenols Linalool **41** unter analogen Bedingungen nach 6 h erzielt. Hierbei wurde 2,6-Dimethyloct-7-en-2,6-diol (**43**) als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 53 % gebildet. Das korrespondierende Cyclisierungsprodukt Linalooloxid **42** wurde dabei nur in Spuren detektiert (Schema 3.3.5, unten). Die Produktanalytik erfolgte gaschromatographisch anhand isolierter (**39–40**, **43**), unabhängig dargestellter (**38**) oder käuflich erwerblicher (**42**) Referenzprodukte.



Schema 3.3.5 Oxidation terminal disubstituierter Bishomoallylalkohole **9** und **41**.

3.4 Diskussion der Ergebnisse

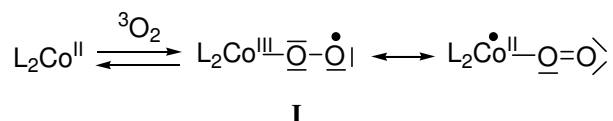
Die Resultate der vorliegenden Arbeit verdeutlichen, dass Cobalt(II)-Komplexe in der Lage sind molekularen Sauerstoff zu binden und für stereoselektive Synthesen disubstituierter Tetrahydrofurane aus Bishomoallylalkoholen zu verwerten. Je nach Wahl eingesetzter Reaktionsmedien kann die oxidative Cyclisierung reduktiv oder durch Hydroxylgruppen-Übertragung terminiert werden. Durch iterative Anpassung von Reaktionsparametern ließ sich die benötigte Katalysatormenge von 20 auf 10 mol % – in Folgestudien in unserem Arbeitskreis^[18] sogar auf 5 mol% – reduzieren und auf einen Zusatz zusätzlicher Oxidantien, beispielsweise *tert*-Butyl-hydroperoxid, komplett verzichten.

Auf Grundlage der vorgelegten Befunde wurde ein Modell zur Beschreibung Cobalt-katalysierter aeroben Alkenocyclisierung vorgeschlagen, in dem die Schritte (i) O_2 -Bindung an Co(II) (ii) Alkenolbindung, (iii) Elektronentransfer unter Radikalkationbildung, (iv) intramolekulare C,O-Bindungsknüpfung, (iv) Tetrahydrofurylalkylradikal-Freisetzung (v) Abfang von Kohlenstoff-Radikalen durch geeignete Radikalfänger konzertiert aufeinander folgen.

Die mechanistische Interpretation basiert auf umfangreichen Produktanalysen bei fast vollständiger (> 95 %) Massenbilanzierung, gezielter Parametervariation und Vergleich ausgewählter Elementarschritte mit analogen Umsetzungen strukturell vergleichbarer Cobalt(II)-Komplexe mit Alkenen aus der Literatur.^[19–20]

3.4.1 Affinität gegenüber Sauerstoff

Zur Deutung der Reaktionssequenz wird im ersten Schritt der Reaktion eine Bindung von molekularem Sauerstoff an Akzeptor-substituierte Co(II)- β -Diketonatkomplexe, möglicherweise unter Bildung von Cobalt(III)-Superoxokomplexen, angenommen (Schema 3.4.1).



Schema 3.4.1 Modell zur Beschreibung der O₂-Bindung unter Bildung von Superoxo-Cobalt(III)-Komplexe **I** (L = **17a-d**, **49a-b**).

Diese Analyse lässt sich wie folgt begründen:

- In der Literatur ist aus EPR-spektroskopischen, thermochemischen und theoretischen Studien gut dokumentiert, dass Cobalt(II)-Komplexe mit makrocyclischen N₂O₂-Donorliganden eine ausgewiesene Affinität gegenüber O₂ besitzen. Diese Befunde werden als allgemeiner Leitfaden für intensive Wechselwirkungen zwischen molekularem Sauerstoff und Cobalt(II)-Chelaten mit Donorliganden der zweiten Periode angenommen.^[21]

- Eine Lösung von [Co(tfacam)₂] (**18a**) in 2-Propanol absorbierte nach einer kurzen Induktionsphase binnen 140 h (20 °C) 3.2 Äquivalente O₂ (Abb. 3.4.1, Seite 63). In Abwesenheit des Cobalt(II)-Chelats wurde keine Sauerstoffaufnahme beobachtet.

- Eine Farbänderung der Reaktionslösung von Rot über Braun nach Grün im Verlauf der O₂-Aufnahme lässt sich mit der Oxidation des Übergangsmetalls von Co(II) zu Co(III), möglicherweise unter Bindung eines O₂-Moleküls, interpretieren.^[22] Hierfür sprechen IR-Banden bei 1205 und 1145 cm⁻¹ und Elektronenbanden bei 600 nm, die vergleichbar zu entsprechenden Befunden von Drago et al. in ähnlichen Systemen sind.^[23]

- Erhitzen des dabei erhaltenen grünen Cobalt(III)-Rückstands bei 100 °C und 0.1 mbar liefert eine bisher nicht näher identifizierte Cobalt(II)-Verbindung. Vergleichbaren Studien von Tsumaki^[22] zufolge, kann angenommen werden, dass die beobachteten spektroskopischen Änderungen im Verlauf des Experiments auf einer O₂-Freisetzung beruhen.

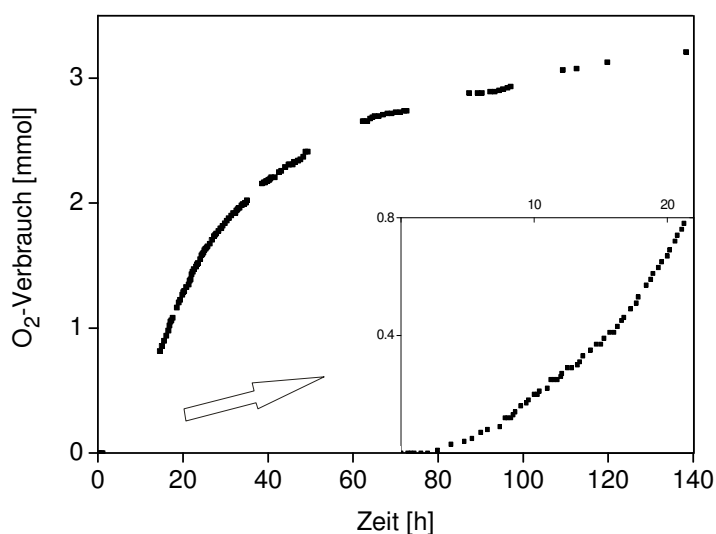


Abbildung 3.4.1 Sauerstoffaufnahme von $[\text{Co}(\text{tfacam})_2]$ (**18a**) in 2-Propanol ($c_0 = 0.1 \text{ M}$) bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.2 Oxidationskatalyse

Addukte von molekularem Sauerstoff und Akzeptor-substituierten Cobalt(II)-Chelaten besitzen eine ausgewiesene Triebkraft zur Oxidation organischer Substrate. Weder die Cobalt(II)-Chelate noch Cobalt(II)-Salze oder O_2 für sich allein genommen waren in der vorliegenden Studie in der Lage vergleichbare Oxidationen zu vermitteln.

In Abwesenheit weiterer Substrate wird $[\text{Co}(\text{tfacam})_2]$ (**18a**) in isopropanolischer Lösung durch O_2 in Bicyclooctanon-Derivate umgewandelt (beispielsweise **19** und **20**, Abb. 3.4.2). Mit Wasser und Aceton entstehen in dem Lösungsmittel Isopropanol charakteristische Koppelprodukte aerober Oxidationen. Dieser sogenannten Untergrundreaktion wird Bedeutung bei der oxidativen Desaktivierung des Katalysators **18a** zugeordnet.

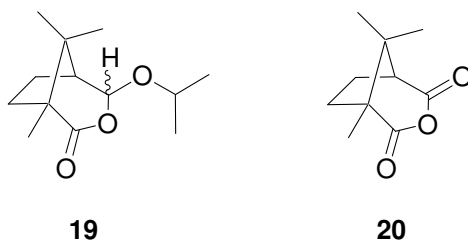
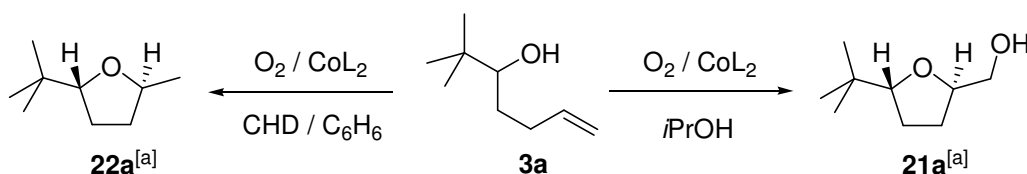


Abbildung 3.4.2 4-Isopropoxy-1,8,8-trimethyl-3-oxa-bicyclo[3.2.1]octan-2-on (**19**) und 3-oxa-1,8,8-trimethylbicyclo[3.2.1]octan-2,4-dion (**20**), isolierte Produkte aus der Reaktion von **18a** mit O_2 in *i*PrOH.

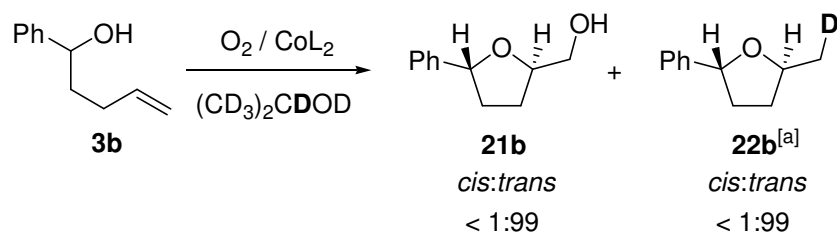
In Gegenwart eines Bishomoallylkohols tritt eine rasche Alkenolcyclisierung ein. Sie wurde in der vorliegenden Arbeit anhand der Umsetzung von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) mit O₂ und **18a** in Isopropanol intensiv untersucht. Die Koppelprodukte Wasser und Aceton wurden in den Reaktionslösungen detektiert und quantifiziert. Ihre Ausbeuten korrelieren in erster Näherung mit derjenigen gebildeter Cyclisierungsprodukte. Dieser Befund ist wichtig zur Interpretation des weiteren Reaktionsmechanismus, insbesondere der Regeneration von Cobalt-Komplexen zum Aufrechterhalten des katalytischen Zyklus (Kapitel 3.4.2.2, Seite 68).

Ein Wechsel des Reaktionsmediums von *i*PrOH zu einer Mischung aus Cyclohexa-1,4-dien (CHD) und Benzol [50:50 (v/v)] lieferte 2-Methyltetrahydrofuran *trans*-**22a** als Haupt- und 2-Hydroxymethyltetrahydrofuran *trans*-**21a** als Minderprodukt (Schema 3.4.2). Weitere identifizierte Reaktionsprodukte (Kapitel 3.4.2.3, Seite 69) lieferten wertvolle Hinweise, um die Entstehung des Nebenproduktspektrums in Abhängigkeit gewählter Reaktionsparameter verstehen zu können.



Schema 3.4.2 Wechsel der Produktselektivität in Abhängigkeit des Reduktionsmittels (Solvens). ^[a] *cis:trans* < 1:99.

Reaktivität und Produktselektivität der Alkenolcyclisierung ließen sich überraschenderweise durch die H-übertragenden Eigenschaften des Solvens steuern. Dieser Befund weist auf eine zentrale Bedeutung des Lösungsmittels für den Gesamtprozess hin.^[24] Diese These ließ sich unter Verwendung von perdeuteriertem Isopropanol stützen, die bei der von Schuch durchgeführten Oxidation von Pentenol **3b**, zu partiell deuteriertem Reduktionsprodukt **22b** führte (Schema 3.4.3).^[16]

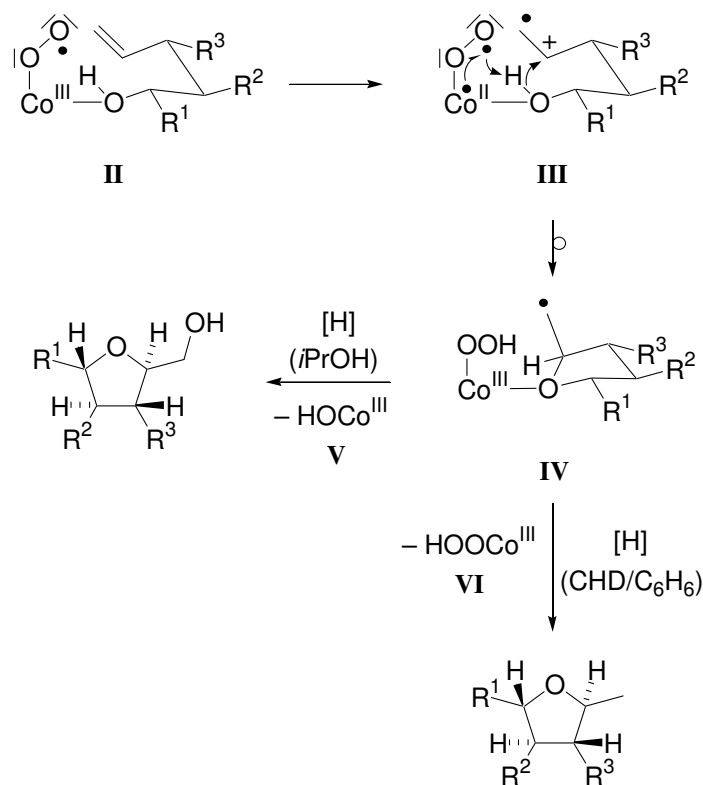


Schema 3.4.3 Cobalt(II)-katalysierte aerobe Cyclisierung von 1-Phenylpent-4-en-1-ol (**3b**) in perdeuteriertem Isopropanol. ^[a] 50 % Deuterierungsgrad.

3.4.2.1 Mechanistische Interpretation der Alkenoxidation

Aufgrund der raschen Umsetzung von Alkenolen im Vergleich zu *O*-Acetylgeschützten Derivaten oder abgeleiteten Ketonen wird eine Substratbindung an vorhandener Cobalt(III)-Superoxokomplexe im ersten Schritt der Alkenolcyclisierung angenommen (Schema 3.4.4, Seite 66). Da Akzeptor-substituierte Cobalt(III)-Superoxokomplexe in der Lage sind Olefine in Radikalkationen umzuwandeln^[25] wird ein intramolekularer Elektronentransfer in Addukt **II** unter Bildung der Zwischenstufe **III** als folgender Schritt angenommen. Akzeptor-substituierte Liganden wären für diese Schritt besser geeignet als Donor-substituierte, was mit den experimentellen Studien im Einklang steht. Da Cobalt(II)-Salze nicht in der Lage sind die Alkenoxidation zu katalysieren wird von einer signifikanten elektronischen Beeinflussung der Elektronenverteilung an Cobalt(II) durch die eingesetzten Chelatliganden ausgegangen. Eine Messung der Redoxpotentiale synthetisierter Cobalt(II)-Chelate zur Prüfung dieser Annahme mit Hilfe physikochemischen Messgrößen konnte aus Zeitgründen in dieser Arbeit leider nicht mehr realisiert werden. Sie wird Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

Die Geschwindigkeit des Elektronentransfers sollte maßgeblich von der räumlichen Positionierung der C,C-Doppelbindung zum Cobalt(III)-Zentrum abhängen. Das vorgeschlagene Modell bietet eine Interpretation für die Tatsache, dass Pent-4-en-1-ole rasch unter den gewählten Bedingungen oxidiert werden, während Hex-5-en-1-ole sehr viel langsamer und unselektiver reagieren. Der Elektronentransfer unter Bildung des Radikalkations **III** würde auch die Senkung der Bindungsordnung der C,C-Doppelbindung unter Verlust stereochemischer Informationen klären, die in aeroben Cyclisierung (*E*)- und (*Z*)-substituierter Alkenole überraschender Weise beobachtet wurde.



Schema 3.4.4 Modell zur Beschreibung der O₂-Verwertung in der Cobalt(II)-katalysierten 2,5-*trans*-selektiven Tetrahydrofuransynthese (R¹⁻³ = Alkyl, Aryl oder H).

Bei räumlicher Annäherung zwischen koordiniertem Sauerstoffnucleophil und der radikalkationischen Teilstruktur in **III** sollte den Prinzipien der Konformationsanalyse folgend besonders günstig sein, falls die Alkenolkette eine Sessel-analoge Geometrie annehmen würde. Aus stereoelektronischen Gründen und unter Minimierung von Torsionsspannungen sollte der 5-*exo*-Ringschluß bevorzugt 2,5-*trans*-, 2,4-*cis*- und 2,3-*trans*-konfigurierten Produkten liefern. Sowohl Regioselektivität als auch Stereoselektivität der von Schuch durchgeführten Experimente ausgehend von entsprechenden Alkenolen^[16] lassen sich mit diesem Modell zufriedenstellend erklären. Aufgrund der räumlichen Nähe zu den Reaktionszentren ist eine besonders große stereochemische Induktion bei Synthesen 2,5- und 2,3-substituierter Tetrahydrofurane zu erwarten. Die Distanz des Substituenten R² lässt eine weniger effiziente Stereoinduktion erwarten. Auch diese Befunde stehen im Einklang mit den experimentellen Daten.^[16]

Nach vollzogener Ringschlussreaktion verbliebe ein Tetrahydrofurylmethylradikal, das über einen Ethersauerstoff an Cobalt(III) gebunden wäre. Solche Intermediate wurden bisher spektroskopisch nicht nachgewiesen. Ihre Chemie ist daher unbekannt. Für ihre Existenz würden jedoch Befunde sprechen, die im Rahmen von Reaktionsparametervariation

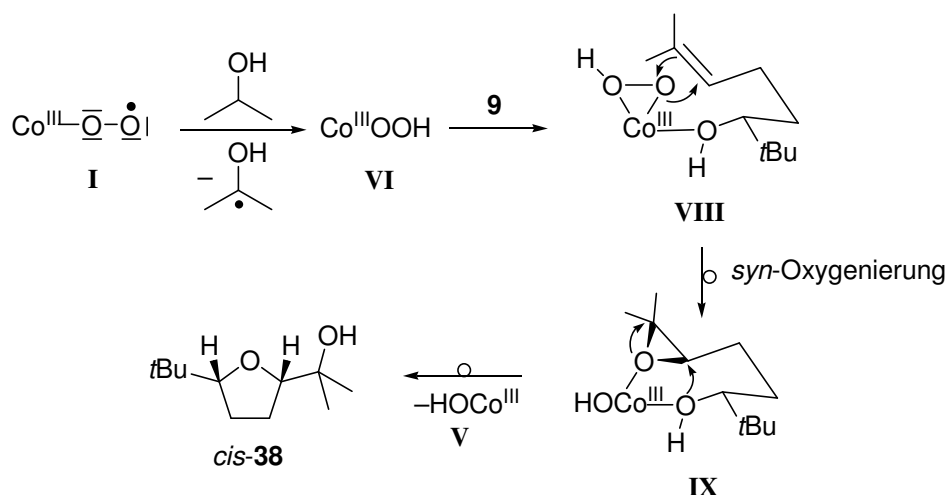
zur Beeinflussung des terminierenden Schritts erzielt werden konnten.^[26] Ohne zugesetzte externe Radikalfänger scheint der intramolekulare OH-Gruppentransfer zu dominieren. Diese Interpretation böte einen Erklärungsansatz für den Hydroperoxideffekt, den Mukaiyama beschrieb, d. h. der Ausbeutensteigerung von Hydroxymethyl-tetrahydrofuranen durch Zugabe von ~1.5 Äquivalenten TBHP zusätzlich zu molekularem Sauerstoff in der oxidativen Cyclisierung von 1-Phenylpent-4-en-1-ol.^[19] Ein Zusatz alternativer Radikalfänger sollte jedoch das Potential haben, in diesen Schritt einzugreifen. Diese Beschreibung vermag den Selektivitätswechsel beim Übergang vom Lösungsmittel Isopropanol zu Cyclohexadien zu deuten. Unter Betrachtung der Bindungsdissoziationsenergien (z. B. $381 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für 2-C,H in *i*PrOH, und 318 ± 5 für 3-C,H in CHD)^[27] und der vielfach vollzogenen Korrelation in der Radikalchemie zwischen Thermochemie und Kinetik, ist CHD der bessere, d. h. schnellere H-Atomdonor. Unter diesen Bedingungen entstehen daher die Reduktionsprodukte, beispielsweise 2,5-*trans*-5-Alkyltetrahydrofurane als Hauptprodukte.

Der vorgestellte Mechanismus hat jedoch noch weitere Konsequenzen. Mit ihm wird erstmals ein Reaktionsweg vorgestellt und experimentell verifiziert, in dem aerobe Oxidationen nicht der charakteristischen Autoxidationschemie von Alkanolen folgend terminiert wird, d. h. unter Bildung von Hydroperoxiden und deren Zersetzungsprodukten, sondern reduktiv. Ergänzend sei angemerkt, dass eine Bildung von Alkylhydroperoxiden in der Reaktionsmischung sich experimentell weder mit KI-Stärke-Papier noch über Titration mit Kaliumpermanganat nachweisen ließ. Sollte sich die Existenz freier Radikale unter diesen Bedingungen weiter erhärten, dann wäre ein Weg entdeckt worden, in dem unter aerob katalytischen Bedingungen aus Alkenolen freie C-Radikale generiert werden könnten, die nun durch Heteroatomdonoren oder durch Alkene zu 1/1-Addukten abgefangen werden könnten. Diese Ideen öffnen aufgrund der ausgewiesenen hohen Stereoselektivität des vorangegangenen Ringschlusses ganz neue Perspektiven insbesondere für eine Anwendung der Methodik in der Naturstoffsynthese.

Die Grenzen der Vorhersagbarkeit mit Hilfe des vorgestellten stereochemischen Modells scheinen erreicht zu sein, falls terminal zweifach Methyl-substituierte Bishomoallylalkohole als Substrate eingesetzt werden. In diesem Fall werden *cis*-2,5-substituierte Tetrahydrofurane leicht bevorzugt als Hauptprodukte gebildet. Möglicherweise sind die Grenzorbitale, die an dem postulierten Elektronentransferschritt beteiligt sind, bei dieser Reagenzienkombination nicht in gleicher Weise angeordnet sind, wie in dem oben geschilderten Fall. Die Anordnung müsste durch Entwicklung neuartiger Cobalt(II)-Katalysatoren modifiziert werden. Unter Verwendung von $[\text{Co}(\text{tfacam})_2]$ (**18a**) scheint die

Elektronentransferreaktion langsam oder vom Radikalkation ausgehende Folgereaktionen unselektiver zu sein. Es wird daher postuliert, dass die Lebensdauer von Intermediaten verlängert wird, die auf der Reaktionskoordinate zeitlich vor der Elektronentransferreaktion liegen. Zu solchen zählen Cobalt(III)-Superoxidkomplexe, die eine ausgewiesene Affinität zur H-Atomabstraktion aus organischen Solventien besitzen. Sollte diese Reaktion maßgeblich sein, ließe sich die Folgechemie in Anlehnung zur gut untersuchten Oxygenierung von Alkenolen mit Hilfe von *tert*-Butylperoxyvanadium(V)-Komplexen deuten (Schema 3.4.5). Nach Substratbindung würde hierbei zunächst unter Annahme einer Sessel-analogen Konformation eine Sauerstoffatom-Verschiebung in Form einer *syn*-Oxygenierung auf eine Seite der Doppelbindung stattfinden. Zum Vollzug des Tetrahydrofuran-Ringschlusses bedürfte es einer Payne-analogen Umlagerung unter Beteiligung des Cobalt(III)-Komplexes als Lewis-Säure.

Zur Verifizierung dieses Modells bedarf es weiterführender stereochemischer, kinetischer und elektrochemischer Studien. Sie werden Gegenstand künftiger Arbeiten sein.

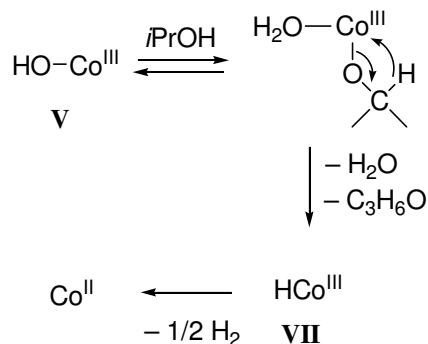


Schema 3.4.5 Mechanistischer Vorschlag für die Bildung von 2,5-*cis*-konfigurierten Tetrahydrofuranen aus terminal Methyl-disubstituierten Bishomoallylalkoholen am Beispiel von Alkenol **9**.

3.4.2.2 Cobalt(II)-Regenerierung

Der dargelegte Mechanismus impliziert, dass nur ein O-Atom aus O_2 zur Alkenolxygenierung verwendet wird. Die Entstehung von H_2O und Aceton wird auf Redox-Prozesse bei der Rückbildung der katalytisch aktiven Cobalt(II)-Verbindung in *i*PrOH zurückgeführt (Schema 3.4.6, Seite 69). Diese erfolgt unter Reaktion des Hydroxycobalt(III)-Komplexes **V** mit Isopropanol, das als zweifacher H-Atom-Überträger fungiert. Somit

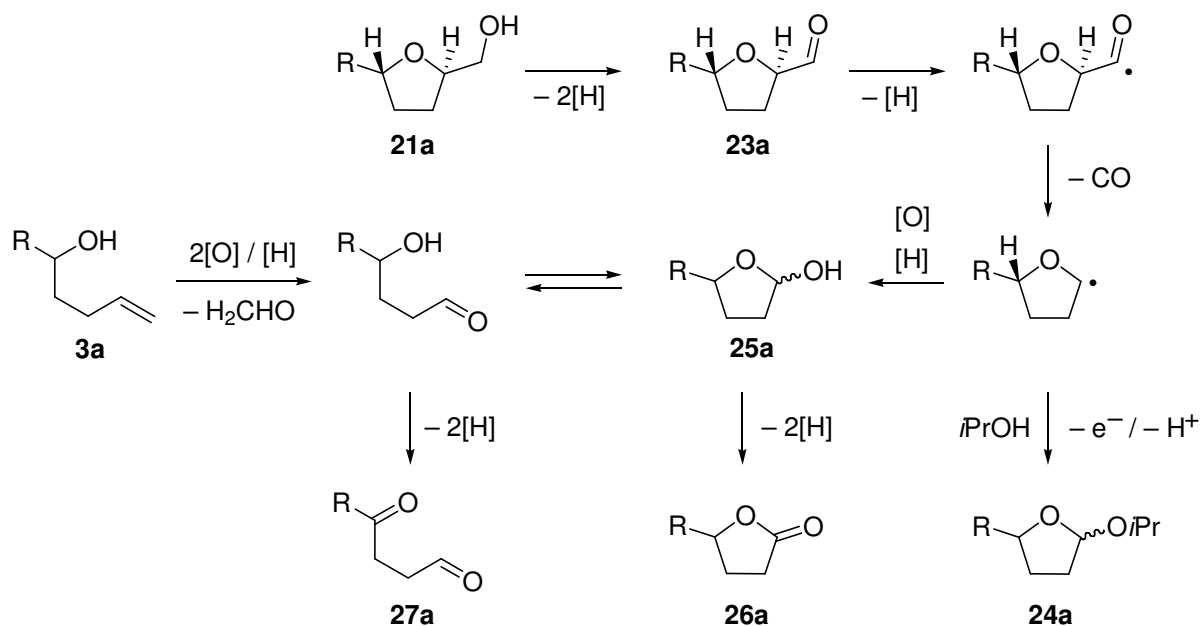
übernimmt das Solvens den reduktiven Abfang des zweiten Sauerstoffatoms aus O₂, welches nicht auf das Substrat übertragen wird, wobei Isopropanol selbst zu Aceton oxidiert wird. Die gefundenen Mengen an Aceton korrelierten mit der Bildung von 2-Hydroxymethyltetrahydrofuranen und unterstützen somit die mechanistische Deutung.



Schema 3.4.6 Postulierter Verlauf der Cobalt(II)-Regenerierung aus Hydroxycobalt(III)-Komplexen **V** in Isopropanol unter Entstehung von Wasser und Aceton.

3.4.2.3 Nebenreaktionen

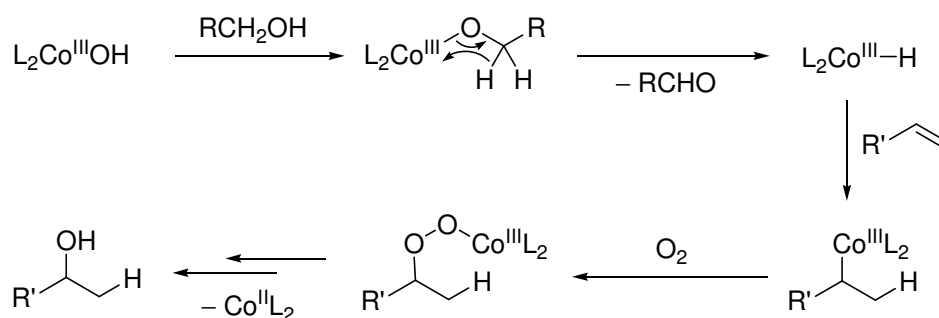
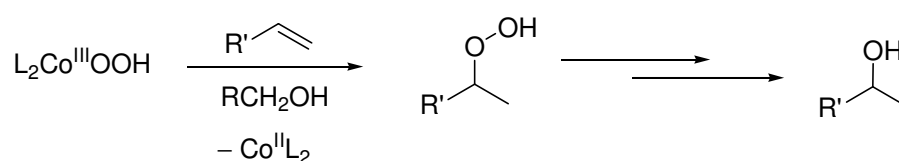
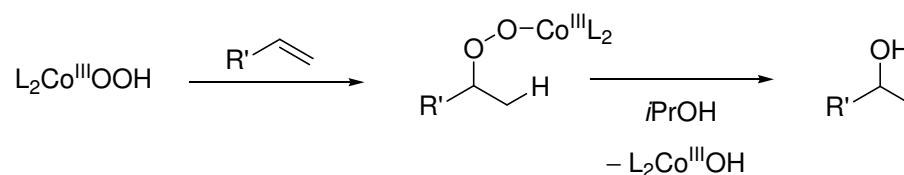
Aerobe Cobalt-katalysierte Oxidationen δ,ϵ -ungesättigter Alkohole führen zu Nebenprodukten, die sich im Wesentlichen als Folge von Dehydrierungsreaktionen beschreiben lassen. Solche Reaktionen sind bekannt und für Reagenzkombination aus O₂ und Cobalt(II)-Komplexen gut untersucht.^[24, 28, 29] Sie lassen sich besonders gut für die Folgechemie ausgehend von Tetrahydrofurylmethanol **21a** verstehen, da die Produkte zu einem hohen Maß quantitativ erfasst wurden (Schema 3.4.7, Seite 70). Diese Analyse beruht auf die Tatsache, dass mit zunehmender Reaktionsdauer ein Produktverlust von **21a** beobachtet wird, wodurch in erste Linie die Ausbeute an **24a** steigt. Da Benzaldehyd bei der Oxidation (*E*)- und (*Z*)-konfigurierter Phenyl-substituierter Alkenole als Nebenprodukt identifiziert wurde, lässt sich die Bildung der Produkte **25–27a** auch anhand einer C,C- π -Bindungsspaltung im Substrat erklären.



Schema 3.4.7 Schematische Darstellung der Produkte aus Cobalt(II)-katalysierten Oxidationen von Bishomoallylalkoholen (R = *tert*-Butyl)

Sekundäre und tertiäre Alkohole bilden eine weitere Gruppe nachgewiesener Nebenprodukte. Ihre Bildung sollte sich mit Hilfe zweier prominenter Mechanismen deuten lassen, die auf formaler Hydratisierung von Alkenen beruhen.^[23–24, 30] Hierzu postulieren Nishinaga und Mitarbeiter aufgrund von Deuterierungsexperimenten einen Hydrido- bzw. Deuteridocobalt(III)-Komplex als zentrale Zwischenstufe.^[30] Nach Drago^[23] und Mukaiyama^[24] dagegen wird eine *in situ*-Bildung eines Hydroperoxycobalt(III)-Komplexes als Intermediat hervorgerufen. In allen Fällen wird eine Markownikov-Addition des entsprechenden Cobalt(III)-Komplexes an das Olefin postuliert (Schema 3.4.8, Seite 71).

Der unerwünschte Reaktionspfad gewinnt insbesondere dann an Bedeutung, wenn terminal Phenyl-substituierte Alkenol (*Z*)-**11b** sowie Dimethyl-substituierten Alkenole **9** und **41** eingesetzt werden und die Reaktionsbedingungen so gewält sind, dass sich hohe Substratumsätze erzielen lassen.

Nishinaga-Mechanismus**Drago-Mechanismus****Mukaiyama-Mechanismus**

Schema 3.4.8 Mechanistische Vorschläge zur Hydratisierung terminaler Alkene nach Nishinaga^[30], Drago^[23] und Mukaiyama^[24].

3.5 Experimenteller Teil

3.5.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Die Reagenzien und Ausgangsverbindungen 3-Brompropen (**5a**), 4-Brombut-1-en, 1-Brom-3-methylbut-2-en (**5b**), Pivalaldehyd **1a**, Benzaldehyd (**1b**), Crotylbromid, γ -Butyrolacton **12**, Phenyllithium (2.0 M Lösung in Bu_2O), Methyltriphenylphosphoniumbromid, Lithiumaluminiumhydrid, (+)- und (-)-Campher **16**, Ethyltrifluoracetat, Methylbenzoat, Pivaloylchlorid, Ethylacetat, Ethyl-3,5-bis-(trifluormethyl)benzoat, Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat, 3,5-Bis(trifluormethyl)acetophenon (**48a**), 4-Hydroxy-4-phenylbut-3-en-2-on (**49b**), 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Cyclohexa-1,4-dien, 2,2,2-Trifluorethanol, TBHP [70 Gew.proz. in H_2O oder 5.0 M Lösung in Nonan], AIBN, DBPO, Linalool **41**, 4-*tert*-Butylcyclohexanon (**47**), *m*CPBA [30 Gew.proz. H_2O] und

n-Decan sind kommerziell erhältlich (Acros, Aldrich, Fluka, Merck) und wurden, falls nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das als Reagenz verwendete Natriumhydrid [60 Gew.proz. in Parafinöl] wurde vor Gebrauch mit Pentan gewaschen und bei vermindertem Druck (10^{-1} mbar) getrocknet. Die Lösungen für die volumetrische Wasserbestimmung Hydranal[®]-Composite 1, Hydranal[®]-CompoSolver E und Apura[®] H₂O Standard (5.00 ± 0.02 mg ml⁻¹) wurden bei Riedel-de Haën käuflich erworben. Ich danke Frau Dr. Nina Becker für die Bereitstellung von 2-Allyl-4-methylphenol (**44**), Herrn Dr. Arne Ludwig für die Bereitstellung von (*E*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-on (*E*)-(10b), (*Z*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (*Z*)-(11b) und (*E*)-6,6-Dimethyl-1-phenylhept-4-en-1-ol (*E*)-(11c) sowie Herrn Dipl.-Chem. Georg Stapf für die Bereitstellung von Thianthren-5-oxid (SSO) (**46**).

3.5.2 Synthese substituierter Bishomoallylalkohole

3.5.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von Ketonen

Der umzusetzenden Ester (1 mmol) wurde in Aceton (3 ml/mmol) gelöst und mit K₂CO₃ (1.1 Moläquiv.) versetzt. Das entsprechende Allylbromid (1 Moläquiv.) wurde langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch 42 h zum Sieden erhitzt. Der farblose Rückstand wurde abfiltriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (500 mbar → 8 mbar / 40 °C) entfernt. Die Rohprodukte wurden nach gaschromatographischer bzw. ¹H-NMR-spektroskopischer Reinheitsbestätigung ohne weitere Aufreinigung in EtOH (0.2 ml/mmol) gelöst, mit 2 N wässr. NaOH (0.5 ml/mmol) versetzt und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Extraktion der Reaktionslösung mit CH₂Cl₂ (3 × 0.15 ml/mmol) und Einengen des Lösungsmittels (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) wurde der verbliebene Rückstand fraktionierend destilliert.

3.5.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion von Alkenonen mit LiAlH₄

Unter Schutzgasatmosphäre wurde zu einer Suspension von LiAlH₄ (0.5 Moläquiv.) in wasserfreiem Et₂O (1 ml/mmol) eine Lösung des entsprechenden Alkenons in trockenem Et₂O (0.3 ml/mmol) bei 0 °C langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei 35 °C erhitzt und anschließend abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0 °C mit ges. wässr. NH₄Cl-Lösung hydrolysiert und der pH mit wässriger HCl (2 M) auf 3–4 eingestellt. Das Produkt wurde mit Et₂O (3 × 1.5 ml/mmol) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung und H₂O (je 3 ml/mmol) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das

Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) entfernt und der Rückstand destillativ oder säulenchromatographisch gereinigt.

3.5.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur einstufigen Synthese von Alkenolen

Unter Schutzgasatmosphäre wurde zu einer Suspension von Mg (0.9 Moläquiv.) in trockenem Et₂O (0.2 ml/mmol) eine Lösung von 4-Brombut-1-en (0.9 Moläquiv.) in wasserfreiem Et₂O (0.75 ml/mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde zum Sieden erhitzt und bei 35 °C 45 min gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von Aldehyd **1a–b** (1.00 mmol) in trockenem Et₂O (0.2 ml/mmol) versetzt und das Gemisch weitere 2 h bei 35 °C gerührt. Die Lösung wurde auf 20 °C abgekühlt, mit ges. wässr. NH₄Cl-Lösung bei 0 °C hydrolysiert und die wässrige Phase mit Et₂O (3 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaHCO₃ und H₂O (je 2 × 30 ml) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) wurde der Rückstand fraktionierend destilliert.

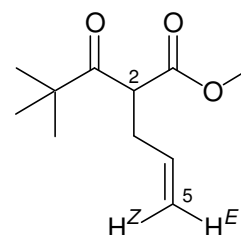
3.5.2.4 Synthese von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**)^[31]

3.5.2.4.1 Darstellung von Methyl-2-pivaloyl-pent-4-enoat (**6a**)^[32]

Analog der Vorschrift 3.5.2.1 (Seite 72) wurde zu einer Suspension von Methyl-4,4-dimethyl-3-oxopentanoat (**4**) (23.0 g, 145 mmol) in Aceton (400 ml) und K₂CO₃ (22.8 g, 165 mmol) 3-Brompropen (**5a**) (18.2 g, 150 mmol) zugetropft und zum Sieden erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt zeigte im ¹H-NMR-Spektrum keine weiteren Verunreinigungen und daher in dem folgenden Schritt ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 26.2 g (91 %), gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.09 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 2.48 (m_c, 2 H, 3-H), 3.61 (s, 3 H, OCH₃), 3.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 1 H, 2-H), 4.94 (d, *J* = 10.2 Hz, 1 H, 5-H^Z), 5.01 (d, *J* = 17.2 Hz, 1 H, 5-H^E), 5.64 (m_c, 1 H, 4-H).



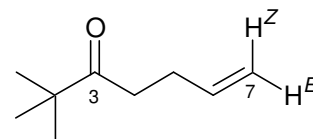
Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[32] überein.

3.5.2.4.2 Darstellung von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-on (**7**)^[33]

Das in 3.5.2.4.1 erhaltene Rohprodukt **6a** (26.2 g) wurde in EtOH (35 ml) gelöst und nach Vorschrift 3.5.2.1 (Seite 72) mit einer wässrigen 2 M NaOH-Lösung (75 ml) zu Alkenon

7 umgesetzt. Nach anschließender fraktionierter Destillation bei 60 mbar wurde **7** als farblose Flüssigkeit erhalten. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ^1H - und ^{13}C -NMR).

Ausbeute: 11.2 g (55 %), farblose Flüssigkeit.



Sdp.: 81 °C (60 mbar).

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 1.11 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.27 (m_c , 2 H, 5-H), 2.56 (t, J = 7.34, 2 H, 4-H), 4.94 (dd, J = 10.3, 1.44 Hz, 1 H, 7- H^Z), 5.00 (dd, J = 17.4, 1.76 Hz, 1 H, 7- H^E), 5.78 (m_c , 1 H, 6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 26.33 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.90 (C5), 35.68 (C4), 43.97 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 114.9 (C7), 137.6 (C6), 214.8 (C3).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 140 (M^+ , 3 %), 85 (27), 83 (40), 57 (100), 55 (64), 41 (29).

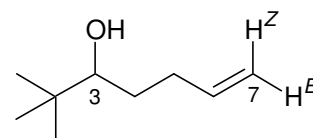
GC (DB 5, TP 1): t_r = 7.98 min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[33] überein.

3.5.2.4.3 Darstellung von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**)^[31]

Analog der Vorschrift 3.5.2.2 (Seite 72) wurde 2,2-Dimethyl-6-hepten-3-on (**7**) (3.32 g, 23.7 mmol) mit LiAlH_4 (450 mg, 11.8 mmol) zum Alkenol **3a** reduziert und fraktionierend destilliert. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ^1H - und ^{13}C -NMR).

Ausbeute: 2.85 g (84 %), farblose Flüssigkeit.



Sdp.: 66 °C (10 mbar).

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 0.88 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.28–1.44 (m, 1 H, 5-H), 1.54 (s, 1 H, OH), 1.56–1.68 (m, 1 H, 5-H), 2.10 (m_c , 1 H, 4-H), 2.31 (m_c , 1 H, 4-H), 3.20 (dd, J = 10.4, 1.91 Hz, 1 H, 3-H), 4.96 (d, J = 9.96 Hz, 1 H, 7- H^Z), 5.04 (dd, J = 17.0, 1.2 Hz, 1 H, 7- H^E), 5.79 (m_c , 1 H, 6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 25.66 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.80 (C5), 31.22 (C4), 34.88 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 79.30 (C3), 114.6 (C7), 138.8 (C6).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 141 ($M^+ - H$, 3 %), 127 ($M^+ - CH_3$, 1), 124 ($M^+ - H_2O$, 1), 100 (5), 85 (55), 71 (16), 67 (71), 57 (100), 55 (26).

GC (DB 5, TP 1): t_r = 8.53 min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[31] überein.

3.5.2.4.4 Einstufiger Synthese von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a)^[31]

Nach der allgemeinen Vorschrift 3.5.2.3 (Seite 73) wurde unter Schutzgasatmosphäre eine Suspension von Mg (1.94 g, 80 mg-Atom) und 4-Brombut-1-en (10.8 g, 80 mmol) in trockenem Et₂O (75 ml) 45 min auf 35 °C erhitzt. Nach Zugabe einer Lösung von Pivalaldehyd **1a** (7.75 g, 90 mmol) in wasserfreiem Et₂O (15 ml) und weiteren 2 h Rühren bei 35 °C wurde die Reaktionslösung aufgearbeitet und der Rückstand destillativ bei 10 mbar gereinigt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ¹H- und ¹³C-NMR).

Ausbeute: 3.61 g (32 %), farblose Flüssigkeit.

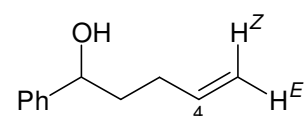
Die analytischen Daten stimmen mit den in 3.5.2.4.3 (Seite 74) beschriebenen überein.

3.5.2.5 Synthese von 1-Phenylpent-4-en-1-ol (3b)^[1]

Analog der allgemeinen Vorschrift 3.5.2.3 (Seite 73) wurde 4-Brombut-1-en (3.62 g, 26.0 mmol) in wasserfreiem Et₂O (20 ml) zu einer Suspension von Mg (632 mg, 26 mg-Atom) in Et₂O (5 ml) zugetropft und das Reaktionsgemisch bei 35 °C 45 min gerührt. Bei 0 °C wurde Benzaldehyd (**1b**) (3.18 g, 30 mmol) in trockenem Et₂O (6 ml) zugegeben und das Gemisch weitere 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung und Entfernung des Lösungsmittels (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) wurde der Rückstand mittels Destillation (50 mbar) gereinigt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ¹H- und ¹³C-NMR).

Ausbeute: 2.30 g (55 %), farblose Flüssigkeit.

Sdp.: 80 °C (50 mbar).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1.76\text{--}1.96$ (m, 3 H, 2-H, OH), 2.14 (m_c , 2 H, 3-H), 4.70 (dd, $J = 7.7, 5.6$ Hz, 1 H, 1-H), 4.99 (ddd, $J = 10.2, 3.1, 1.2$ Hz, 1 H, 5-H^Z), 5.09 (ddd, $J = 17.2, 3.4, 1.7$ Hz, 1 H, 5-H^E), 5.85 (ddt, $J_d = 16.9, 10.2$ Hz, $J_t = 6.6$ Hz, 1 H, 4-H), 7.26–7.39 (m, 5 H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 29.89$ (C3), 37.94 (C2), 73.79 (C1), 114.8 (C5), 125.8, 127.4, 128.3 (Ar-C), 138.1 (C4), 144.6 (Ar-C).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 162 (M^+ , 1 %), 144 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 6), 120 (31), 107 (100), 105 (14), 91 (6), 79 (67), 77 (36), 51 (9).

GC (DB 5, TP 2): $t_r = 9.13$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[1] überein.

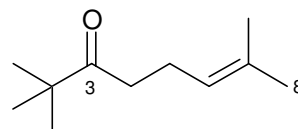
3.5.2.6 Synthese von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-ol (**9**)^[34]

3.5.2.6.1 Darstellung von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-on (**8**)^[35]

Analog zur Vorschrift 3.5.2.1 (Seite 72) wurde das Alkenon (**8**) ausgehend von Methyl-4,4-dimethyl-3-oxopentanoat (**4**) (28.4 g, 179 mmol) in Aceton (400 ml), K_2CO_3 (27.2 g, 197 mmol) und 1-Brom-3-methylbut-2-en (26.7 g, 179 mmol) synthetisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels (700 mbar \rightarrow 8 mbar / 40 °C) wurde der Rückstand fraktionierend destilliert. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ^1H - und ^{13}C -NMR).

Ausbeute: 16.7 g (55 %), farblose Flüssigkeit.

Sdp.: 93 °C (22 mbar).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.09$ [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.58 (s, 3 H, 7- CH_3), 1.63 (s, 3 H, 8-H), 2.19 (q, $J = 7.26$ Hz, 2 H, 5-H), 2.46 (t, $J = 7.26$, 2 H, 4-H), 5.03 (t, $J = 7.26$, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 17.53$ (C8), 22.54 (C5), 25.59 (C8), 26.28 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 36.46 (C4), 43.95 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 123.2 (C6), 132.3 (C7), 215.5 (C3).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 168 (M^+ , 15 %), 111 (62), 83 (30), 69 (100), 57 (46), 41 (31).

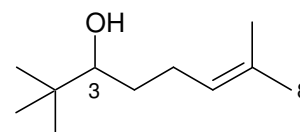
GC (DB 5, TP 2): $t_r = 6.65$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[35] überein.

3.5.2.6.2 Darstellung von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-ol (**9**)^[34]

2,2,7-Trimethyl-6-octen-3-on (**8**) (3.40 g, 20.0 mmol) wurde mit LiAlH₄ (309 mg, 10.0 mmol) wie im Kapitel 3.5.2.2 (Seite 72) beschrieben zum Alkenol **9** reduziert und fraktionierend destilliert. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ¹H-NMR).

Ausbeute: 2.30 g (68 %), farblose Flüssigkeit.



Sdp.: 93 °C (10 mbar).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.87 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.23–1.35 (m, 1 H, 5-H), 1.50–1.58 (m, 1 H, 5-H), 1.62 (s, 3 H, 7-CH₃), 1.68 (s, 3 H, 8-H), 2.04 (m_c, 1 H, 4-H), 2.20 (m_c, 1 H, 4-H), 3.18 (dd, J = 10.6, 3.52 Hz, 1 H, 3-H), 5.13 (t, J = 7.32 Hz, 1 H, 6-H).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 170 (M⁺, 6 %), 152 (6), 113 (21), 95 (97), 82 (85), 69 (100), 57 (54), 41 (49).

GC (DB 5, TP 2): t_r = 6.99 min.

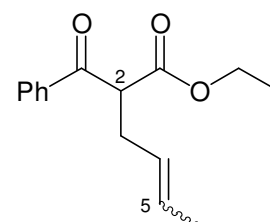
Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[34] überein.

3.5.2.7 Synthese von (*E*)- und (*Z*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*E*)- und (*Z*)-(**11a**)^[36–38]

3.5.2.7.1 Darstellung von Ethyl-(*E*)- und (*Z*)-2-benzoylhex-4-enoat^[37]

Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.2.1 (Seite 72) wurde Ethylbenzoylacetat (20.0 g, 104 mmol) in Aceton (400 ml) mit K₂CO₃ (15.2 g, 110 mmol) und Crotylbromid [(*E*):(*Z*) = 3:1], 14.0 g, 104 mmol) umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt zeigte im Gaschromatogramm keine weiteren Verunreinigungen und daher in dem folgenden Schritt ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: 24.7 g [96 %, (*E*):(*Z*) = 4:1], gelbes Öl.



Ethyl-(*E*)-2-Benzoylhex-4-enoat

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 246 (M^+ , 2 %), 173 (20), 157 (8), 141 (44), 113 (17), 105 (100), 95 (14), 91 (2), 77 (44), 51 (8).

GC (TP 1): t_r = 19.15 min.

Ethyl-(*Z*)-2-Benzoylhex-4-enoat

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 246 (M^+ , 2 %), 173 (17), 157 (7), 141 (41), 113 (16), 105 (100), 95 (14), 91 (2), 77 (46), 51 (8).

GC (DB 5, TP 1): t_r = 19.25 min.

3.5.2.7.2 Darstellung von (*E*)- und (*Z*)-1-Phenylhex-4-en-1-on (*E*)- und (*Z*)-(10a)^[37-38]

Das gemäß 3.5.2.7.1 (Seite 77) erhaltene Rohprodukt (24.7 g, 100 mmol) wurde in EtOH (70 ml) gelöst, mit einer wässrige 2 M NaOH-Lösung (150 ml) versetzt und nach Vorschrift 3.5.2.1 (Seite 72) weiter umgesetzt. Anschließend wurde der gelbe Rückstand bei 0.5 mbar fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 12.1 g [67 %, (*E*):(*Z*) = 4:1], gelbes Öl.

Sdp.: 115 °C (0.5 mbar).

GC (DB 5, TP 1): t_r = 15.46 min [(*E*)-10a], 15.55 [(*Z*)-10a].

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 174 (M^+ , 3 %), 145 (3), 120 (6), 105 (100), 91 (5), 77 (37), 51 (11).

Das (*E*)-Isomer (*E*)-10a fiel bei 17 °C als farbloser Feststoff aus. Es wurde filtriert, mit kaltem Pentan (+ 5 °C) gewaschen und getrocknet (0.01 mbar / 20 °C).

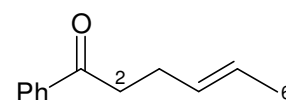
Ausbeute (*E*)-10a^[38]: 9.70 g [54 %, (*E*):(*Z*) > 99:1], farbloser Feststoff.

Schmp.: 30 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.65 (dd, J = 3.2, 1.3 Hz, 3 H, 6-H),

2.38–2.46 (m, 2 H, 3-H), 3.03 (t, J = 7.4 Hz, 2 H, 2-H), 5.44–5.57 (m, 2 H, 4-H, 5-H),

7.43–7.50 (m, 2 H, Ar-H), 7.53–7.59 (m, 1 H, Ar-H), 7.93–7.99 (m, 2 H, Ar-H).

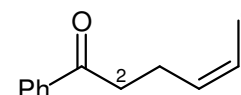


^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 17.78$ (C6), 27.24 (C3), 38.60 (C2), 125.9 (C5), 128.1, 128.9 (Ar-C), 129.8 (C4), 132.9, 137.0 (Ar-C), 199.7 (C1).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (174.24): Ber. C 82.72 H 8.10
Gef. C 82.81 H 8.07.

Ausbeute (*Z*)-**10a**^[37]: 2.00 g [11 %, (*E*):(*Z*) < 1:99], gelbes Öl.

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.64$ (d, $J = 7.0$ Hz, 3 H, 6-H), 2.36–2.49 (m, 2 H, 3-H), 3.03 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, 2-H), 5.37–5.59 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 7.42–7.51 (m, 2 H, Ar-H), 7.53–7.56 (m, 1 H, Ar-H), 7.95–7.99 (m, 2 H, Ar-H).



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 12.71$ (C6), 21.23 (C3), 38.42 (C2), 126.9 (C5), 128.0, 128.6 (Ar-C), 129.9 (C4), 132.9, 136.9 (Ar-C), 199.8 (C1).

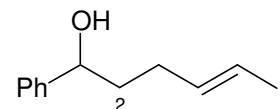
Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[37] überein.

3.5.2.7.3 Darstellung von (*E*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*E*)-(**11a**)^[36]

Analog der Vorschrift 3.5.2.2 (Seite 72) wurde (*E*)-1-Phenylhex-4-en-1-on (*E*)-(**10a**) (9.24 mg, 5.30 mmol) mit LiAlH_4 (137 mg, 3.61 mmol) zum Alkenol (*E*)-**11a** reduziert. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 747 mg [80 %, (*E*):(*Z*) > 99:1], farbloses Öl.

Sdp.: 110 °C (0.9 mbar).



^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.65$ (d, $J = 4.44$ Hz, 3 H, 6-H), 1.74–1.79 (m, 1 H, 3-H), 1.81 (s, 1 H, OH), 1.83–1.89 (m, 1 H, 2-H), 2.01–2.12 (m, 2 H, 2-H, 3-H), 4.69 (dd, $J = 7.62$, 5.40 Hz, 1 H, 1-H), 5.42–5.50 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 7.27–7.30 (m, 1 H, Ar-H), 7.33–7.37 (m, 4 H, Ar-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 17.93$ (C6), 28.91 (C3), 38.71 (C2), 74.10 (C1), 125.6, 125.9 (Ar-C), 127.5 (C5), 128.4 (Ar-C), 130.6 (C4), 144.7 (Ar-C).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 176 (M^+ , 4 %), 158 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 7), 143 (12), 133 (21), 129 (23), 120 (38), 115 (6), 107 (100), 105 (26), 104 (22), 91 (12), 79 (89), 77 (56), 55 (15), 51 (11).

GC (DB 5, TP 1): $t_r = 14.40$ min.

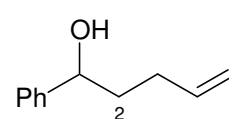
$C_{12}H_{16}O$ (176.26): Ber. C 81.77 H 9.15
 Gef. C 81.52 H 9.11.

3.5.2.7.4 Synthese von (Z)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (Z)-(11a)^[36]

(Z)-1-Phenylhex-4-en-1-on (Z)-(10a) (158 mg, 0.90 mmol) wurde nach Vorschrift 3.5.2.2 (Seite 72) mit $LiAlH_4$ (25.0 mg, 0.66 mmol) zum Alkenol (Z)-11a reduziert und bei vermindertem Druck destilliert (0.9 mbar, Kugelrohr). Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC).

Ausbeute: 120 mg [76 %, (E):(Z) < 1:99], farbloses Öl.

Sdp.: 110 °C (0.9 mbar).



MS (70 eV, EI): m/z (%) = 176 (M^+ , 2 %), 158 ($M^+ - H_2O$, 26), 143 (34), 129 (100), 128 (74), 115 (55), 107 (34), 91 (37), 79 (50), 77 (54), 51 (32).

GC (DB 5, TP 1): t_r = 14.48 min.

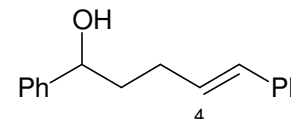
Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[36] überein.

3.5.2.8 Synthese von (E)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (E)-(11b)^[36]

(E)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-on (E)-(10b) (330 mg, 1.40 mmol) wurde nach der allgemeinen Vorschrift 3.5.2.2 (Seite 72) mit $LiAlH_4$ (37.9 mg, 1.00 mmol) zum Alkenol (E)-11b reduziert und säulenchromatographisch [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:6 (v/v)] aufgereinigt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC).

Ausbeute: 284 mg [85 %, (E):(Z) > 99:1], farbloses Öl.

R_f = 0.33 [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:6 (v/v)].



MS (70 eV, EI): m/z (%) = 238 (M^+ , <1 %), 220 ($M^+ - H_2O$, 27), 142 (19), 129 (100), 115 (56), 105 (13), 91 (50), 77 (19), 51 (24).

GC (ZB 5, TP 3): t_r = 21.53 min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[36] überein.

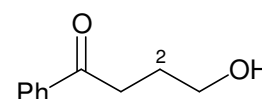
3.5.2.9 Synthese von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (14)^[3]

3.5.2.9.1 Darstellung von 3-Benzoylpropan-1-ol (13)^[3]

Unter N₂-Atmosphäre wurde zu einer Lösung von γ -Butyrolacton **12** (12.9 g, 150 mmol) in wasserfreiem Et₂O (150 ml) Phenyllithium (2.0 M Lösung in Bu₂O, 75 ml, 150 mmol) bei -78 °C zugetropft. Bei dieser Temperatur wurde die Reaktionsmischung 4 h gerührt und anschließend bei 0 °C mit 10 Gew.proz. wässriger NH₄Cl-Lösung (75 ml) versetzt. Bei 20 °C wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit Et₂O (2 × 50 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit H₂O (50 ml) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) wurde der Rückstand mittels Säulenchromatographie [SiO₂, Pentan/MTB = 1:4 (v/v)] gereinigt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC).

Ausbeute: 9.35 g (38 %), farbloses Öl.

R_f = 0.39 [SiO₂, Pentan/MTB = 1:4 (v/v)].



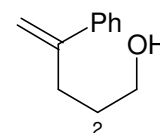
MS (70 eV, EI): *m/z* (%) = 164 (M⁺, 1 %), 146 (M⁺-H₂O, 13), 120 (54), 105 (100), 91 (3), 77 (50), 51 (12).

GC (DB 5, TP 1): *t_r* = 16.54 min.

3.5.2.9.2 Darstellung von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (14)^[3]

Eine Suspension von Methyltriphenylphosphoniumbromid (22.3 g, 62.4 mmol) und *t*BuOK (7.00 g, 62.4 mmol) in Benzol (280 ml) wurde für 2 h bei 80 °C gerührt und dann auf 20 °C abgekühlt. Anschließend wurde eine Lösung von 3-Benzoyl-1-propanol (**13**) (3.42 g, 20.8 mmol) in Benzol (15 ml) zugetropft und die Reaktionslösung weitere 2 h bei 20 °C gerührt. Die Lösung wurde bei 0 °C mit 10 Gew.proz. wässriger NH₄Cl-Lösung (75 ml) versetzt und nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Et₂O (2 × 50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl und mit H₂O (je 50 ml) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen des Lösungsmittels (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ¹H- und ¹³C-NMR).

Ausbeute: 1.92 g (57 %), farbloses Öl.



$R_f = 0.44$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:3 (v/v)].

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1.73$ (q, $J = 6.36$ Hz, 2 H, 2-H), 1.99 (s, 1 H, OH), 2.61 (t, $J = 7.30$ Hz, 2 H, 3-H), 3.65 (t, $J = 6.36$ Hz, 2 H, 1-H), 5.11 (d, $J = 1.28$ Hz, 1 H, 5-H), 5.31 (d, $J = 1.24$ Hz, 1 H, 5-H), 7.25–7.30 (m, 1 H, Ar-H), 7.31–7.37 (m, 2 H, Ar-H), 7.40–7.45 (m, 2 H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 31.13$ (C2), 31.51 (C3), 62.28 (C1), 112.4 (C5), 126.1, 127.4, 128.3, 141.0 (Ar-C), 148.0 (C4).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 162 (M^+ , 3 %), 147 (66), 129 (16), 118 (100), 105 (69), 91 (36), 77 (48), 51 (19).

GC (DB 5, TP 1): $t_r = 14.73$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[3] überein.

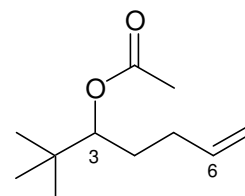
3.5.2.10 Synthese von acetylierten Bishomoallylalkoholen

3.5.2.10.1 Synthese von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ylacetat (15a)^[4]

Eine Lösung von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) (997 mg, 7.01 mmol) und Ac_2O (8 ml, 8.46 mmol) in Pyridin (8 ml) wurde 21 h bei 20 °C gerührt. Ac_2O und Pyridin wurden destillativ entfernt (60 mbar \rightarrow 8 mbar / 40 °C) und das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation gereinigt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, $^1\text{H-NMR}$).

Ausbeute: 1.16 g (90 %), farbloses Öl.

Sdp.: 130 °C (25 mbar).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 0.86$ [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.49–1.55 (m, 1 H, 5-H), 1.57–1.63 (m, 1 H, 5-H), 1.92–2.01 (m, 2 H, 4-H), 2.04 [s, 3 H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$], 4.72 (dd, $J = 10.80$, 2.34 Hz, 1 H, 3-H), 4.92 (dd, $J = 10.20$, 1.80 Hz, 1 H, 7-H), 4.98 (dd, $J = 17.16$, 1.80 Hz, 1 H, 7-H), 5.76 (m_c , 1 H, 6-H).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 169 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 1 %), 127 (24), 109 (16), 81 (23), 70 (76), 57 (100).

GC (DB 5, TP 1): $t_r = 10.30$ min.

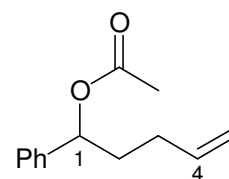
Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[4] überein.

3.5.2.10.2 Synthese von 1-Phenylpent-4-en-1-ylacetat (**15b**)^[4]

Analog der Vorschrift 3.5.2.10.1 (Seite 82) wurde 1-Phenylpent-4-en-1-ol (**3b**) (999 mg, 6.16 mmol) mit Ac₂O (7 ml, 7.40 mmol) in Pyridin (4.5 ml) zum Acetat **15b** umgesetzt und bei 10 mbar fraktionierend destilliert. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ¹H-NMR).

Ausbeute: 1.15 g (91 %), farbloses Öl.

Sdp.: 150 °C (10 mbar).



¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 1.84–1.91 (m, 1 H, 2-H), 2.00–2.06 (m, 3 H, 2-H, 3-H), 2.08 (s, 3 H, C(O)CH₃), 4.96–5.05 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 5.74–5.85 (m, 2 H, 5-H), 7.27–7.37 (m, 5 H, Ar-H).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 162 (40 %), 149 (13), 144 (26), 129 (53), 120 (23), 107 (100), 105 (23), 91 (36), 77 (26), 51 (10).

GC (DB 5, TP 1): t_r = 14.91 min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[4] überein.

3.5.3 Synthese Diketonat-abgeleiteter Cobalt(II)-Komplexe

3.5.3.1 Synthese von Diketonat-Liganden

3.5.3.1.1 Synthese von (1*R*,4*S*)-3-Trifluoracetyl-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (**17a**)^[16, 39]

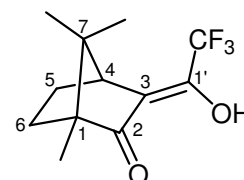
Unter Schutzgasatmosphäre wurde (+)-Campher **16** (15.8 g, 104 mmol) zu einer Suspension von NaH (9.00 g, 375 mmol) in DME (150 ml) hinzugefügt und das Gemisch 1 h bei 85 °C gerührt. Bei dieser Temperatur wurde anschließend eine Lösung von Ethyltrifluoracetat (15.8 g, 111 mmol) in DME (50 ml) innerhalb von 1 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 2 h bei 85 °C gerührt, auf 0 °C abgekühlt und mit EtOH (15 ml) versetzt. Die tiefrote Lösung wurde auf H₂O (300 ml) gegossen, mit konz. HCl auf

pH 1 eingestellt und mit Pentan (4×100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 5 Gew.proz. wässriger NaHCO_3 -Lösung (2×150 ml) und mit H_2O (150 ml) gewaschen und anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abdestilliert ($750 \text{ mbar} \rightarrow 8 \text{ mbar} / 40 \text{ }^\circ\text{C}$), der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt [SiO_2 , $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 1:5$ (v/v)] und bei 0.25 mbar fraktionierend destilliert. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ^1H - und ^{13}C -NMR).

Ausbeute: 14.4 g (56 %), farblose Flüssigkeit.

Sdp.: $62 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.25 mbar).

$R_f = 0.63$ [SiO_2 , $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 1:5$ (v/v)].



17a

(Enolform)

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 0.87$ (s, 3 H, 1- CH_3), 1.00 (s, 3 H, 7- CH_3), 1.04 (s, 3 H, 7- CH_3), 1.48 (m, 2 H, 6-H), 1.75–1.84 (m, 1 H, 5-H), 2.07–2.16 (m, 1 H, 5-H), 2.90–2.91 (m, 1 H, 4-H), 11.48 (br s, 1 H, OH).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 8.36$ (1- CH_3), 18.11, 20.28 (7- CH_3), 26.62 (C5), 30.19 (C6), 47.15 (C4), 48.88 (C7), 58.04 (C1), 117.7 (C3), 119.4 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273.9$ Hz, CF_3), 148.2 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 37.7$ Hz, C1'), 214.0 (C2).

^{19}F -NMR (EtOD, 565 MHz): $\delta = -75.34$.

MS (70 eV, ED): m/z (%) = 248 (M^+ , 100 %), 233 (47), 220 (51), 205 (42), 151 (36), 135 (32), 123 (35), 69 (22).

GC (DB 5, TP 1): $t_r = 10.97$ min.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 2965 \text{ cm}^{-1}$, 2876, 1705, 1655, 1452, 1374, 1321, 1264, 1223, 1192, 1147, 1106, 1073, 1038, 1003, 919, 817, 808, 761, 678.

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \varepsilon$) = 258 nm (0.08), 313 (0.52).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} +150.0$ (CHCl_3 , c 1.07).

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[39] überein.

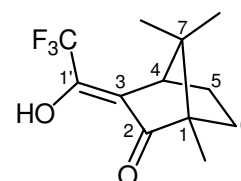
3.5.3.1.2 Synthese von (1*S*,4*R*)-3-Trifluoracetyl-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on *ent*-(17a)

Analog der Vorschrift 3.5.3.1.1 (Seite 83) wurde (–)-Campher (7.61 g, 50.0 mmol) zu einer Suspension von NaH (3.32 g, 138 mmol) in DME (75 ml) zugegeben. Nach Zugabe von Ethyltrifluoracetat (8.52 g, 60.0 mmol) in DME (25 ml) und anschließender Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt [SiO₂, Et₂O/PE = 1:5 (v/v)] und bei 0.25 mbar fraktionierend destilliert. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ¹H- und ¹³C-NMR).

Ausbeute: 6.75 g (54 %), farblose Flüssigkeit.

Sdp.: 62 °C (0.25 mbar).

R_f = 0.63 [SiO₂, Et₂O/PE = 1:5 (v/v)].



***ent*-17a**
(Enolform)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.84 (s, 3 H, 1-CH₃), 0.97 (s, 3 H, 7-CH₃), 1.01 (s, 3 H, 7-CH₃), 1.45 (m_c, 2 H, 6-H), 1.73–1.81 (m, 1 H, 5-H), 2.04–2.11 (m, 1 H, 5-H), 2.88 (br s, 1 H, 4-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 8.44 (1-CH₃), 18.24, 20.39 (7-CH₃), 26.72 (C5), 30.26 (C6), 47.28 (C4), 48.98 (C7), 58.15 (C1), 117.8 (C3), 119.5 (q, ¹*J*_{C,F} = 273.9 Hz, CF₃), 148.4 (q, ²*J*_{C,F} = 37.7 Hz, C1'), 214.0 (C2).

MS (70 eV, EI): *m/z* (%) = 248 (M⁺, 100%), 233 (44), 220 (49), 205 (37), 151 (32), 135 (30), 123 (35), 69 (17).

GC (DB 5, TP 2): *t_r* = 7.15 min.

IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2964 cm⁻¹, 2877, 1705, 1656, 1453, 1374, 1321, 1264, 1223, 1192, 1148, 1106, 1072, 1038, 1003, 919, 817, 808, 761, 678.

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 262 nm (0.09), 323 (0.52).

$[\alpha]_D^{20}$ –71 (CHCl₃, *c* 1.07).

3.5.3.1.3 Synthese von (+)-3-Benzoyl-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (17b)^[5a]

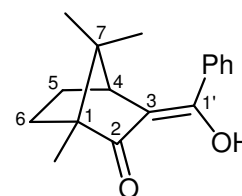
Analog der Vorschrift 3.5.3.1.1 (Seite 83) wurde eine Lösung von NaH (1.85 g, 77.1 mmol) in DME (50 ml) mit (+)-Campher **16** (5.00 g, 32.8 mmol) versetzt. Nach Zugabe

von Methylbenzoat (4.86 g, 35.7 mmol) in DME (20 ml) und anschließender Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert (750 mbar \rightarrow 8 mbar / 40 °C) und der Rückstand mit Pentan (5 ml) überschichtet. Das Produkt kristallisierte bei 5 °C. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und getrocknet (0.01 mbar / 20 °C). Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ^1H - und ^{13}C -NMR).

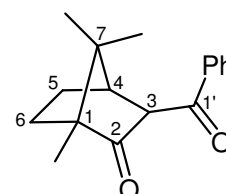
Ausbeute: 4.92 g (58 %, Ketoenol:Diketon = 50:50), farbloser Feststoff.

Schmp.: 97.5 °C (aus Pentan).

^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ = 0.83 (s, 3 H, 1- CH_3), 0.94 (s, 3 H, 7- CH_3), 1.03 (s, 3 H, 7- CH_3), 1.51–1.57 (m, 1 H, 5-H), 1.58–1.84 (m, 2 H, 5-H, 6-H), 2.16 (ddt, J_d = 11.2 Hz, J_t = 4.3 Hz, 1 H, 6-H), 2.84 (d, 1 H, J = 3.8 Hz, 4-H), 7.41–7.45 (m, 3 H, Ar-H), 7.64–7.69 (m, 2 H, Ar-H) (Ketoenolform). δ = 0.98 (s, 3 H, 1- CH_3), 1.02 (s, 3 H, 7- CH_3), 1.03 (s, 3 H, 7- CH_3), 1.33–1.39 (m, 1 H, 6-H), 1.58–1.84 (m, 3 H, 5-H, 6-H), 2.52 (dd, J = 4.4 Hz, 1 H, 4-H), 4.24 (dd, J = 4.7, 1.5 Hz, 1 H, 3-H), 7.45–7.50 (m, 2 H, Ar-H), 7.54–7.60 (m, 2 H, Ar-H), 7.90–7.94 (m, 2 H, Ar-H) (Diketoform).



17b
(Ketoenolform)



17b
(Diketoform)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ = 8.93 (1- CH_3), 18.76, 20.32 (7- CH_3), 27.10 (C5), 30.65 (C6), 46.44 (C7), 48.42 (C4), 58.81 (C1), 115.4 (C3), 127.8, 128.3, 130.3, 134.1 (Ar-C), 161.8 (C1') 213.3 (C2) (Ketoenolform). δ = 9.57 (1- CH_3), 19.01, 19.73 (7- CH_3), 22.10 (C5), 28.95 (C6), 45.21 (C7), 48.56 (C4), 50.07 (C1), 57.62 (C3), 128.4, 128.7, 133.5, 136.4 (Ar-C), 197.2 (C1'), 212.9 (C2) (Diketoform).

MS (70 eV, ED): m/z (%) = 256 (M^+ , 32 %), 241 (7), 228 (15), 213 (15), 147 (19), 105 (100), 77 (36).

GC (DB 5, TP 1): t_r = 21.38 min.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965 cm^{-1} , 2868, 1750, 1667, 1615, 1074, 1033, 824, 795, 775, 698.

UV/Vis (MeOH): λ_{max} (lg ϵ) = 235sh, 244 nm (2.86), 308 (3.00).

$[\alpha]_D^{20}$ +270 (CHCl_3 , c 1.00).

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[5a] überein.

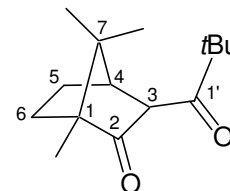
3.5.3.1.4 Synthese von (1*R*,4*R*)-3-[(2,2-Dimethyl-1-oxo)prop-1-yl]-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (17c)^[16]

Eine Suspension von Natriumamid (3.00 g, 69.2 mmol) in DME (40 ml) wurde zum Sieden gebracht und eine Lösung von (+)-Campher **16** (10.5 g, 69.0 mmol) in DME (25 ml) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 85 °C gerührt und anschließend Pivaloylchlorid (2.50 g, 20.7 mmol) in DME (15 ml) zu der siedenden Lösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde weitere 14 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde auf eine Mischung von Eis (50 g) und konz. HCl (6 ml) gegossen und der pH-Wert mit konz. HCl auf 6–7 eingestellt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Et₂O (2 × 50 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit H₂O (5 × 20 ml) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck (750 mbar → 8 mbar / 40 °C) entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt [SiO₂, Et₂O/Pentan = 1:3 (v/v)].

Ausbeute: 553 mg (11 %), rötlicher Feststoff.

Schmp.: 63.0 °C.

$R_f = 0.56$ [SiO₂, Et₂O/Pentan = 1:3 (v/v)].



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 0.90$ (s, 6 H, 7-CH₃), 1.00 (s, 3 H, 1-CH₃), 1.15 [s, 9 H, (CH₃)₃], 1.37–1.79 (m, 4 H, 5-H, 6-H), 2.34 (m, 1 H, 4-H), 3.83 (dd, $J = 4.8, 1.3$ Hz, 1 H, 3-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 9.65$ (1-CH₃), 19.03, 19.66 (7-CH₃), 21.73 (C5), 26.23 [C(CH₃)₃], 29.35 (C6), 45.14 [C(CH₃)₃], 46.72 (C7), 48.81 (C4), 57.90 (C3), 58.37 (C1), 212.8 (C1'), 213.7 (C2).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 236 (M⁺, 28 %), 221 (3), 208 (17), 193 (6), 179 (86), 151 (100), 137 (13), 127 (21), 123 (38), 109 (45), 83 (46), 57 (95).

GC (DB 5, TP 1): $t_r = 15.76$ min.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2967$ cm⁻¹, 2870, 1750, 1690, 1079.

UV/Vis (MeOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 277 nm (1.72).

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ +57.0 (CHCl₃, *c* 1.00).

C₁₅H₂₄O₂ (236.35): Ber. C 76.23 H 10.23

Gef. C 76.49 H 10.37.

3.5.3.1.5 Synthese von (+)-3-{1-[3,5-Bis-(trifluoromethyl)phenyl]}-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on (17d)^[5a]

Analog der Vorschrift 3.5.3.1.1 (Seite 83) wurde eine Suspension von NaH (2.00 g, 83.3 mmol) in DME (40 ml) mit (+)-Campher **16** (3.00 g, 19.7 mmol) versetzt. Nach Zugabe von Ethyl-3,5-bis-(trifluormethyl)benzoat (5.00 g, 17.5 mmol) in DME (10 ml) und entsprechender Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (750 mbar → 8 mbar / 40 °C) entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt [SiO₂, Et₂O/Pentan = 1:12 (v/v)].

Ausbeute: 3.40 (50 %, Ketoenol:Diketon = 90:10), rosa Feststoff.

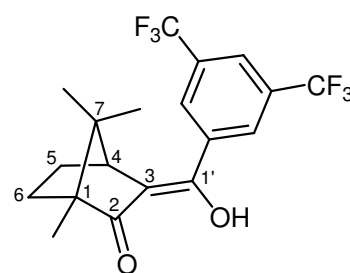
Schmp.: 73.2 °C.

R_f = 0.76 [SiO₂, Et₂O/Pentan = 1:12 (v/v)].

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 0.84 (s, 3 H, 1-CH₃), 0.98 (s, 3 H, 7-CH₃), 1.05 (s, 3 H, 7-CH₃), 1.43–2.30 (m, 4 H, 5-H, 6-H), 2.77 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H, 4-H), 7.93 (s, 1 H, Ar-H), 8.09 (s, 2 H, Ar-H), 12.34 (br s, 1 H, OH) (Ketoenolform). δ = 0.94 (s, 3 H, 1-CH₃), 1.06 (s, 3 H, 7-CH₃), 1.25 (s, 3 H, 7-CH₃), 1.43–2.30 (m, 4 H, 5-H, 6-H), 2.90 (d, *J* = 4.2 Hz, 1 H, 4-H), 4.21 (m, 1 H, 3-H), 8.33 (s, 1 H, Ar-H), 8.49 (s, 2 H, Ar-H) (Diketoform).

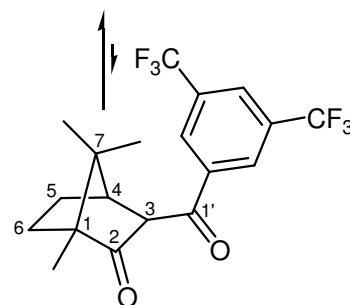
¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ = 8.76 (1-CH₃), 18.63, 20.37 (7-CH₃), 26.75 (C5), 30.47 (C6), 48.32 (C7), 50.09 (C4), 57.82 (C1), 116.9 (C3), 123.0 (q, ¹*J*_{C,F} = 270.3 Hz, CF₃), 123.6, 127.7 (Ar-C), 132.0 (q, ²*J*_{C,F} = 33.1 Hz, Ar-C), 136.2 (Ar-C), 157.6 (C1'), 213.5 (C2) (Ketoenolform).

¹⁹F-NMR (EtOD, 565 MHz): δ = -68.13, -68.15, -68.36.



17d

(Ketoenolform)



17d

(Diketoform)

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 392 (M^+ , 20 %), 373 (9), 364 (17), 349 (15), 241 (100), 213 (40), 151 (8), 123 (42).

GC (DB 5, TP 1): t_r = 17.65 min.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2967 cm^{-1} , 2932, 1684, 1638, 1300, 1278, 1173, 1132, 1041, 907, 706, 681.

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 224 nm (2.86), 309 (2.96).

$[\alpha]_D^{20}$ +159 (CHCl_3 , c 1.03).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{F}_6$ (392.34): Ber. C 58.17 H 4.62
Gef. C 58.20 H 4.56.

3.5.3.1.6 Synthese von 4-(3,5-Bis-trifluormethylphenyl)-4-hydroxy-but-3-en-2-on (49a)

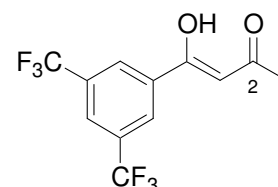
Unter Schutzgasatmosphäre wurde zu einer Suspension von NaH (1.60 g, 66.7 mmol) in Cyclohexan (20 ml) eine Mischung aus 3,5-Bis(trifluormethyl)acetophenon (**48a**) (10.0 g, 39.0 mmol) und Ethylacetat (9.00 g, 102 mmol) langsam zugetropft und die gelb gewordene Lösung 2.5 h bei 81 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung abgekühlt und bei 0 °C mit Essigsäure (1.80 g, 30 mmol) und Eis (10.9 g) hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Et_2O (3×50 ml) extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen mit H_2O (2×50 ml) gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (750 mbar \rightarrow 8 mbar / 40 °C) entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung [SiO_2 , Et_2O /Pentan = 1:20 (v/v)] wurde Verbindung **49a** als gelber pulveriger Feststoff erhalten, der bei +5 °C aus einer gesättigten Pentan-Lösung als gelber kristalliner Feststoff ausfiel.

Ausbeute: 4.07 g (35 %), gelber Feststoff.

Schmp.: 55.8 °C (aus Pentan).

R_f = 0.42 [SiO_2 , Et_2O /Pentan = 1:20 (v/v)].

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.27 (s, 3 H, 1-H), 6.24 (s, 1 H, 3-H), 8.01 (s, 1 H, Ar-H), 8.30 (s, 2 H, Ar-H), 15.94 (br s, 1 H, OH).



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 26.00$ (C1), 97.25 (C3), 122.9 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273.3$ Hz, CF_3), 125.4 (q, $^3J_{\text{C,F}} = 3.69$ Hz, Ar-C), 127.0 (Ar-C), 132.3 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 34.7$ Hz, Ar-C), 137.1 (Ar-C), 179.6 (C4), 195.1 (C2).

^{19}F -NMR (565 MHz): $\delta = -62.97$ (CDCl_3), -68.23 (EtOD).

MS (70 eV, ED): m/z (%) = 298 (M^+ , 45 %), 283 (100), 241 (77), 213 (55), 163 (18), 85 (39), 69 (63).

GC (DB 5, TP 3): $t_r = 11.91$ min.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070$ cm^{-1} , 2926, 1637, 1459, 1380, 1282, 1175, 1137, 1093, 987, 930, 909, 843, 785, 699, 681, 557.

UV/Vis (MeOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 233 nm (2.97), 310 (3.11).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{F}_6$ (298.18): Ber. C 48.34 H 2.70
Gef. C 48.60 H 2.67.

3.5.3.2 Synthese von Cobalt(II)-Komplexen

3.5.3.2.1 Synthese von Bis{2,2,2-Trifluor-1-[(1*R*,4*S*)-1,7,7-trimethyl-2-(oxo- κ O)bicyclo [2.2.1]hept-3-yliden]ethanolato- κ O}cobalt(II) [(+)-Co(tfacam)₂] (**18a**)^[16, 40]

Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (625 mg, 2.51 mmol) wurde in EtOH (7.5 ml) gelöst und mit einer Lösung von (+)-3-Trifluoracetylcampher **17a** (1.24 mg, 5.00 mmol) in EtOH (4 ml) versetzt. Die tief rote Reaktionslösung wurde bei 20 °C 30 min unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck abdestilliert (150 mbar \rightarrow 8 mbar / 40 °C) und der Rückstand getrocknet (0.01 mbar / 20 °C).

Ausbeute: 1.38 g (quant.), roter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C (aus EtOH).

^{19}F -NMR (EtOD, 565 MHz): $\delta = -76.44$.

MS (MALDI-TOF, DHB): $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{F}_6\text{Co}$ (**18a**, 553.4): Gef. 553.3 [M]⁺, 592.1 [$\text{M}+\text{K}$]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2965$ cm^{-1} , 2876, 1628, 1567, 1421, 1271, 1228, 1140, 817, 568.

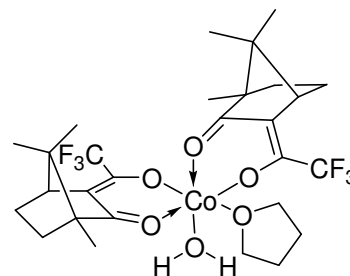
UV/Vis (*i*PrOH): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 309 nm (3.25), 515.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ +91.9 (CHCl₃, *c* 0.96).

μ_{eff} = 1.54 μ_{B} (20 °C)

Analytisch reine rote Kristalle des hydratisierten Monotetrahydrofuran-Addukts von **18a** kristallisierten bei 20 °C aus einer Lösung von **18a** (15 mg) in THF (3 ml). Dabei diente Pentan als Diffusionsmittel.

C₂₈H₃₈O₆F₆Co (**18a**·THF·H₂O, 643.53): Ber. C 52.26 H 5.95
Gef. C 52.36 H 5.86.



Zu einer Suspension von (+)-(1*R*, 4*S*)-3-Trifluoracetylcampher **17a** (248 mg, 1.00 mmol) in Ethanol (1 ml) wurde eine NaOH-Lösung [H₂O/EtOH 50:50 (*v/v*)] (0.8 ml) zugegeben. Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (125 mg, 500 μ mol) in einem Gemisch aus H₂O und EtOH [50:50 (*v/v*)] (2 ml) wurde zugetropft und der ausfallende Feststoff abfiltriert, mit kaltem EtOH gewaschen und bei vermindertem Druck (0.01 mbar / 20 °C) getrocknet.

Ausbeute: 155 mg (60 %), rosafarbener Feststoff.

C₂₄H₂₈O₄F₆Co (**18a**, 553.40): Ber. C 52.09 H 5.10
Gef. C 52.26 H 5.49.

Die analytischen Daten stimmen mit den oben beschriebenen überein.

3.5.3.2.2 Synthese von Bis{2,2,2-trifluor-1-[(1*S*,4*R*)-1,7,7-trimethyl-2-(oxo- κ O)-bicyclo[2.2.1]hept-3-yliden]ethanolato- κ O}cobalt(II) [(-)-Co(tfacam)₂] *ent*-(**18a**)

Analog der Vorschrift 3.5.3.2.1 (Seite 90) wurde der Komplex *ent*-**18a** aus Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (1.15 g, 4.63 mmol) und (-)-3-Trifluoracetylcampher *ent*-**17a** (2.30 g, 9.27 mmol) synthetisiert.

Ausbeute: 2.56 g (100 %), roter Feststoff.

Schmp.: > 300 °C (aus EtOH).

¹⁹F-NMR (EtOD, 565 MHz): δ = -75.49.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2963 \text{ cm}^{-1}$, 2874, 1654, 1589, 1420, 1269, 1227, 1199, 1132, 808, 560.

UV/Vis (*i*PrOH): $\lambda_{\text{max}} (\lg \varepsilon) = 308 \text{ nm} (3.10)$, 514.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} -90.1$ (CHCl₃, *c* 0.97).

3.5.3.2.3 Synthese von Bis{1-phenyl-1-[(1*R*,4*S*)-1,7,7-trimethyl-2-(oxo- κ O)-bicyclo [2.2.1]hept-3-yliden]methanolato- κ O}cobalt(II) (**18b**)^[16, 41]

Analog der Vorschrift 3.5.3.2.1 (Seite 90) wurde der Komplex **18b** aus der Reaktion von Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (126 mg, 500 μ mol) mit (+)-3-Benzoylcampher **17b** (253 mg, 1.00 mmol) erhalten.

Ausbeute: 175 mg (60 %), rotbrauner Feststoff.

Schmp.: 325 °C (aus EtOH).

MS (MALDI-TOF, DHB): C₃₄H₃₈O₄Co (**18b**, 569.6): Gef. 569.3 [M]⁺, 591.4 [M+Na]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2957 \text{ cm}^{-1}$, 2870, 1755, 1609, 1575, 1506, 1471, 1374, 1325, 1179, 1156, 1108, 1078, 800, 781, 700.

UV/Vis (EtOH): $\lambda_{\text{max}} (\lg \varepsilon) = 233 \text{ nm} (2.76)$, 327 (2.89), 492.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} +95.5$ (CHCl₃, *c* 0.90).

3.5.3.2.4 Synthese von Bis{2,2-dimethyl-1-[(1*R*,4*S*)-1,7,7-trimethyl-2-(oxo- κ O)-bicyclo [2.2.1]hept-3-yliden]propanolato- κ O}cobalt(II) (**18c**)^[16]

Komplex **18c** wurde aus Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (47.2 mg, 190 μ mol) und (+)-3-*tert*-Butylacetylcampher **17c** (89.4 mg, 380 μ mol) in EtOH, MeOH oder *i*PrOH, wie in der Vorschrift 3.5.3.2.1 (Seite 90) beschrieben, *in situ* dargestellt.

MS (MALDI-TOF, DHB): C₃₀H₄₆O₄Co (**18c**, 529.6): Gef. 529.6 [M]⁺.

UV/Vis (MeOH): $\lambda_{\text{max}} (\lg \varepsilon) = 281\text{sh}$, 314 nm (2.82), 336sh, 487.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} +43.5$ (MeOH, *c* 1.00).

3.5.3.2.5 Synthese von Bis{1-[3,5-bis-(trifluormethyl)phenyl]-1-[(1*R*,4*S*)-1,7,7-trimethyl-2-(oxo-κ*O*)-bicyclo[2.2.1]hept-3-yliden]methanolato-κ*O*}cobalt(II) (**18d**)^[16]

Zu einer Suspension von (+)-3-[3,5-Bis-(trifluoromethyl)]benzoylcampher **17d** (392 mg, 1.00 mmol) in Ethanol (1 ml) wurde eine NaOH-Lösung [H₂O/EtOH 50:50 (v/v)], (0.8 ml) zugegeben. Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (124 mg, 500 μmol) in einem Gemisch aus H₂O und EtOH [50:50 (v/v)] (2 ml) wurde zugetropft und der ausfallende Feststoff abfiltriert, mit kaltem EtOH gewaschen und getrocknet (0.01 mbar / 20 °C).

Ausbeute: 419 mg (100 %), orangefarbener Feststoff.

Schmp.: 173 °C (aus EtOH).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 565 MHz): δ = -59.54, -62.97 (6:1).

MS (MALDI-TOF, DHB): C₃₈H₃₄O₄F₁₂Co (**18d**, 841.6): Gef. 841.2 [M]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2964 cm⁻¹, 1634, 1523, 1458, 1367, 1278, 1172, 1137, 1107, 1078, 1053, 900, 847,680.

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 228sh, 262sh, 342 nm (3.14), 492.

[α]_D²⁰ +32.4 (CHCl₃, c 1.00).

C₃₈H₃₄O₄F₁₂Co (**18d**, 841.60): Ber. C 54.23 H 4.07
Gef. C 54.00 H 4.10.

3.5.3.2.6 Synthese von Bis{4-[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-2-(oxo-κ*O*)-but-3-en-4-olat-κ*O*}cobalt(II) [Co(bt_fmbz_{ac})₂] (**50a**)^[42]

Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (329 mg, 1.32 mmol) wurde in EtOH (15 ml) gelöst und mit 4-[3,5-Bis-(trifluormethylphenyl)]-4-hydroxy-but-3-en-2-on (**49a**) (788 mg, 2.64 mmol) versetzt. Nach Zugabe des Liganden verfärbte sich die Lösung zunächst rot, anschließend gelb und Komplex **50a** fiel als gelber Feststoff aus. Nach Filtration wurde der Feststoff mit kaltem EtOH gewaschen und getrocknet (0.01 mbar / 20 °C). Die Mutterlauge wurde abdestilliert (150 mbar → 8 mbar / 40 °C), der Rückstand in Et₂O gelöst und die Lösung mit EtOH überschichtet. Dabei fiel weiteres Produkt aus, das ebenfalls gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute: 868 mg (94 %), gelber Feststoff.

Schmp.: 204 °C (aus EtOH).

^{19}F -NMR (Aceton/ CDCl_3 , 565 MHz): $\delta = -55.37$.

MS (MALDI-TOF, DHB): $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{F}_{12}\text{Co}$ (**50a**, 653.3): Gef. 653.9 $[\text{M}]^+$, 692.9 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3434 \text{ cm}^{-1}$, 2925, 1624, 1590, 1516, 1375, 1280, 1178, 1136, 905, 682.

UV/Vis (*i*PrOH): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 231 (3.28), 326 (3.29), 492.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{F}_{12}\text{Co}$ (**50a**·EtOH, 699.36): Ber. C 44.65 H 2.88
Gef. C 44.49 H 3.07.

3.5.3.2.7 Synthese von Bis[4-phenyl-2-(oxo- κO)-but-3-en-4-olat- κO]cobalt(II) (**50b**)

Analog der Vorschrift 3.5.3.2.6 (Seite 93) wurde Komplex **50b** ausgehend von Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (998 mg, 4.00 mmol) und 4-Hydroxy-4-phenylbut-3-en-2-on (**49b**) (1.30 g, 8.00 mmol) in EtOH (35 ml) dargestellt. Der aus der Lösung ausgefallene orangefarbene Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem EtOH gewaschen und getrocknet (0.01 mbar / 20 °C).

Ausbeute: 1.16 g (76 %), orangener Feststoff.

Schmp.: 148 °C (aus EtOH).

MS (MALDI-TOF, DHB): $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Co}$ (**50b**, 381.3): Gef. 381.8 $[\text{M}]^+$, 403.8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 419.8 $[\text{M}+\text{K}]^+$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3428 \text{ cm}^{-1}$, 2924, 1592, 1559, 1515, 1486, 1453, 1405, 1279, 1027, 850, 716.

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 240 (3.29), 317 (3.32), 492.

3.5.3.2.8 Synthese von Bis[2-methyl-4-(oxo- κO)-4H-pyran-3-olat- κO]cobalt(II) (**52**)

Maltol **51** (2.00 g, 15.8 mmol) wurde zu einer Lösung von Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (1.97 g, 7.90 mmol) in EtOH (20 ml) zugegeben und das rote Reaktionsgemisch bei 20 °C 30 min unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem

Druck abdestilliert (150 mbar \rightarrow 8 mbar / 40 °C), der verbliebene Rückstand mit kaltem Pentan (+ 5 °C) gewaschen und getrocknet (0.01 mbar / 20 °C).

Ausbeute: 2.01 g (82 %), dunkel violetter Feststoff.

Schmp.: 111 °C (aus Pentan).

MS (MALDI-TOF, DHB): C₁₂H₁₀O₆Co (**52**, 309.1): Gef. 309.7 [M]⁺, 347.8 [M+K]⁺.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3260 cm⁻¹, 2924, 1617, 1578, 1523, 1460, 1426, 1273, 1200, 1077, 1025, 920, 851, 711, 670, 510.

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 231sh, 305 (2.67), 554.

3.5.4 Reaktivität von (+)-Co(tfacam)₂ (**18a**) gegenüber Sauerstoff

3.5.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Wasserbestimmung mittels volumetrischer Karl-Fischer-Titration^[14]

Die Originalflasche der Titrationslösung (Einkomponenten-Reagenz, Hydranal[®]-Composite 1) wurde direkt an die Bürette des Titrationsgeräts angeschlossen und die Vorratsgefäße durch Trockenröhrchen gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Die Titrierzelle wurde für 1 h im Ofen bei 100 °C getrocknet und zum Abkühlen im Exikator aufbewahrt. In der trockenen Zelle wurde dann das Methanol-freie Arbeitsmedium (Hydranal[®]-CompoSolver E, ca. 20 ml) vorgelegt. Sofort nach der Zugabe des Mediums wurde das Titriergefäß geschlossen, um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit auf das Minimum zu beschränken. Das in der Zelle vorgelegte Lösungsmittel wurde mit dem Reagenz trockentitriert^[14b], um ein völlig wasserfreies Arbeitsmedium zu erhalten. Durch diese Vortitration wurde nicht nur das im Lösungsmittel vorhandene Wasser, sondern auch die Feuchtigkeit, die in der Zelle, an den Zellwänden und den Elektroden haftete beseitigt. Auch die in der Zelle enthaltene Luft wurde somit getrocknet. Anschließend wurde Apura[®] H₂O Standard (5.00 \pm 0.02 mg ml⁻¹, 1 ml) mittels einer Hamilton-Spritze in die Titrationszelle als Kalibriersubstanz zur Bestimmung des Titers eingespritzt und titriert. Die entsprechenden Blindwertproben und die auf ihren Wassergehalt zu analysierenden Proben wurden analog und direkt nach der Titerbestimmung in das Arbeitsmedium injiziert (0.5–2.0 ml). Alle Messungen wurden zweimal wiederholt.

3.5.4.2 Allgemeine Vorschrift zur Acetonbestimmung mittels HPLC

Die Bestimmung des Acetongehalts von Reaktionslösungen erfolgte mittels HPLC nach Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) in das entsprechende Hydrazonderivat. Alle Blindwert- und Analysenproben wurden in Anlehnung an eine bekannte Vorschrift^[13] wie folgt vorbereitet. In einen 25 ml Messkolben wurde zu einer DNPH-Lösung (3.28×10^{-3} M) die zu untersuchende Probe (100 μ l) und Perchlorsäure (5 Tropfen) zugegeben und der Kolben mit CH₃CN aufgefüllt. Die tief orangenen Lösungen wurden kräftig geschüttelt und bei 20 °C 30 min ruhen gelassen. Die Wiederfindungsrate dieser Methode erfolgte durch Bestimmung der Acetonmengen in Lösungen bekannter Konzentration, welche analog den zu untersuchenden Proben, aufgearbeitet wurden. Diese lag bei 98 % \pm 4 %.

3.5.4.3 Reaktivität in 2-Propanol

A) Arbeitsvorschrift zur Untersuchung der O₂-Aufnahme

Isopropanol (10 ml) wurde für 30 min im Ultraschallbad von Sauerstoff befreit. Nach Durchleitung von N₂ für 15 min wurde das Lösungsmittel weitere 15 min im Ultraschallbad entgast. Anschließend wurde der Reaktionskolben mit N₂ befüllt, (+)-Co(tfacam)₂ (**18a**) (552 mg, 1.00 mmol) darin gelöst und an eine mit O₂ befüllte Bürette angeschlossen. Die Lösung wurde bei 22 °C gerührt und das O₂-Volumen in kurzen Zeitabständen abgelesen (Anhang, Tabelle 4.4.1, Seite 132). Nach 138 h wurde die Reaktion abgebrochen, Wasser und Aceton gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschriften 3.5.4.1 (Seite 95) und 3.5.4.2 gemessen und ein UV/Vis-Spektrum von der Lösung aufgenommen. Isopropanol (10 ml), das in gleicher Weise wie die Komplex-Lösung von Sauerstoff befreit wurde, wurde für 72 h bei 22 °C gerührt. Hierbei wurde keine O₂-Aufnahme beobachtet. Eine Lösung von Komplex **18a** in 2-Propanol und das Solvens selbst wurden als Probenblindwerte für die Wasser- und Acetonbestimmung ebenfalls vermessen.

O₂-Verbrauch (138 h): 3.21 mmol.

Gebildete H₂O-Menge: 3.20 mmol.

Gebildete Aceton-Menge: 3.21 mmol.

UV/Vis (*i*PrOH): $\lambda_{\max} = 271\text{sh nm}, 362\text{sh}, 600.$

Die restliche Reaktionslösung (4.2 ml) wurde mit CH_2Cl_2 (2 ml) und Et_2O (3 ml) versetzt, mit ges. wässr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (5×4 ml) gewaschen und die wässrige Phase mit Et_2O (2×4 ml/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel entfernt (137 mbar \rightarrow 8 mbar / 40 °C). Der grüne Rückstand wurde IR- sowie ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht und anschließend säulenchromatographisch [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)] gereinigt.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3447 \text{ cm}^{-1}$, 2967, 1685, 1628, 1420, 1272, 1205, 1145, 795, 725.

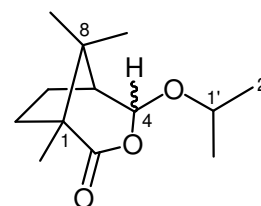
^{19}F -NMR (EtOD, 565 MHz): $\delta = -77.68, -78.63, -85.89$.

1. Fraktion: $R_f = 0.53$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)].

4-Isopropoxy-1,8,8-trimethyl-3-oxa-bicyclo[3.2.1]octan-2-on (19)^[16]

Ausbeute: 84.5 mg (0.37 mmol, $dr = 50:50$).

^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 0.91$ (s, 3 H, 1- CH_3), 0.95 (s, 3 H, 1- CH_3), 1.07 (s, 3 H, 8- CH_3), 1.12–1.17 (m, 6 H, 2'-H), 1.14 (s, 3 H, 8- CH_3), 1.15 (s, 3 H, 8- CH_3), 1.16 (s, 3 H, 8- CH_3), 1.21 (d, $J = 6.2$ Hz, 3 H, 2'-H), 1.24 (d, $J = 6.2$ Hz, 3 H, 2'-H), 1.52–2.29 (m, 10 H, 5-H, 6-H, 7-H), 4.03 (sept, $J = 6.2$ Hz, 1 H, 1'-H), 4.10 (sept, $J = 6.2$ Hz, 1 H, 1'-H), 5.15 (s, 1 H, 4-H), 5.41 (d, $J = 2.9$ Hz, 1 H, 4-H).



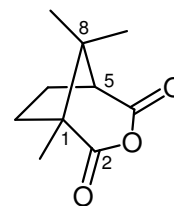
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 14.22$ (1- CH_3), 18.85 (C6), 19.57 (1- CH_3), 21.18, 21.33, 21.57, 22.57 (8- CH_3), 23.34, 23.46 (C2'), 25.23 (C6), 25.67, 25.73 (C2'), 34.40, 34.89 (C7), 42.32, 42.85 (C8), 48.71, 49.68 (C5), 52.54, 53.35 (C1), 70.68, 70.91 (C1'), 100.9, 105.8 (C4), 176.4, 176.7 (C2).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 225 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 1 %), 138 (8), 122 (20), 109 (6), 99 (41), 95 (24), 69 (21), 57 (100).

GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 15.28$ min.

2. Fraktion: $R_f = 0.36$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)].

3-oxa-1,8,8-trimethylbicyclo[3.2.1]octan-2,4-dion (20)^[43]



Ausbeute: 15.0 mg (0.08 mmol), farbloser Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1.00$ (s, 3 H, 1- CH_3), 1.10 (s, 3 H, 8- CH_3), 1.27 (s, 3 H, 8-H), 1.91–2.04 (m, 2 H, 6-H), 2.08–2.18 (m, 1 H, 7-H), 2.20–2.31 (m, 1 H, 7-H), 2.83 (d, $J = 7.00$ Hz, 1 H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 14.14$ (1- CH_3), 20.21 (8- CH_3), 20.80 (8- CH_3), 24.51 (C6), 33.57 (C7), 43.70 (C8), 53.87 (C1), 54.44 (C5), 169.9 (C4), 172.6 (C2).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 138 [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{O}$, 21 %], 123 (17), 110 (11), 95 (100), 83 (30), 69 (61), 55 (50).

GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 14.09$ min.

B) Arbeitsvorschrift zur Untersuchung der Änderung der Cobalt-Oxidationsstufe und anschließender Zurückgewinnung von Cobalt(II)

(+)-Co(tfacam)₂ (**18a**) (111 mg, 0.20 mmol) wurde in wasserfreiem *i*PrOH (8 ml) gelöst und 6 h bei 60 °C unter O₂-Atmosphäre gerührt. Vor dem Erhitzen und nach Reaktionszeiten von 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 und 6.0 h wurden Proben der Lösung entnommen und photometrisch (400–900 nm) untersucht. Für die Messungen wurden jeweils Aliquote (100 μl) direkt in der Messküvette gegeben und diese schließlich mit *i*PrOH (2 ml) aufgefüllt. Die restliche grüne Lösung (7.4 ml) wurde auf 20 °C abgekühlt und aufgeteilt (3 \times 2 ml, 1 \times 1.4 ml).

Von 1.4 ml der Lösung wurde das Lösungsmittel entfernt (137 mbar \rightarrow 8 mbar / 40 °C) und der Rückstand unter Vakuum erhitzt (0.1 mbar / 100 °C). Der dabei erhaltene rote Feststoff wurde UV/Vis-spektroskopisch untersucht und eine Verbrennungsanalyse wurde durchgeführt.

UV/Vis (*i*PrOH): $\lambda_{\text{max}} = 248\text{sh nm}$, 344sh, 542sh.

Verbrennungsanalyse: Gef. C 44.49 H 3.07.

Zu den restlichen drei Teilen wurde jeweils Ammoniumhypophosphit, Ammoniumformiat und (+)-Ascorbinsäure zugegeben und die Lösungen auf 60 °C erhitzt.

Nach wenigen Minuten fielen aus den violett, rosa und orangene gewordenen Lösungen Feststoffe aus, welche die gleiche Färbung wie die Lösungen aufwiesen. Diese wurden filtriert, mit *i*PrOH gewaschen und getrocknet. Für den qualitativen Cobalt(II)-Nachweis wurden die Feststoffe in Wasser gelöst und mit einer wässrigen NH₄SCN-Lösung (0.5 M, 5 Tropfen) und 1-Pentanol versetzt. Nach dem Ausschütteln wurden die organischen Phasen photometrisch vermessen. Die Wellenlängen der angegebenen Absorptionsschultern wurden mittels Berechnung der vierten Ableitungen der Spektren ermittelt.

Vis (1-Pentanol, 400–900 nm): $\lambda_{\max} = 562\text{sh nm}$ (aus Ammoniumhypophosphit), 564sh (aus Ammoniumformiat), 565sh (aus Ascorbinsäure).

Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (24.5 mg, 0.1 mmol) wurde in 1-Pentanol (10 ml) mit NH₄SCN (15.6 mg, 0.2 mmol) versetzt und die Lösung nach 30 min photometrisch vermessen.

Vis (1-Pentanol, 400–900 nm): $\lambda_{\max} = 567\text{sh nm}$, 616.

3.5.4.4 Reaktivität in Cyclohexa-1,4-dien/Benzol [50:50 (v/v)]

Analog der Vorschrift 3.5.4.3 (A) (Seite 96) wurde eine Lösung von (+)-Co(tfacam)₂ (**18a**) (554 mg, 1.00 mmol) in einer Mischung aus CHD und C₆H₆ [50:50 (v/v)] (10 ml) für 27 h bei 20 °C gerührt. Nachdem keine O₂-Aufnahme dabei beobachtet wurde, wurde die Temperatur auf 60 °C erhöht. Nach 48 h wurde die grüne Lösung auf 20 °C abgekühlt und analog der Vorschrift 3.5.4.1 (Seite 95) bezüglich Reaktionswasserbildung geprüft. Eine komplexfreie CHD/C₆H₆ [50:50 (v/v)]-Lösung (10 ml) wurde 48 h bei 60 °C unter O₂-Atmosphäre gerührt. Um den tatsächlichen O₂-Verbrauch zu bestimmen, wurde der dabei aufgenommene Sauerstoff als Blindwert (BW) in dem oben beschriebenen Versuch abgezogen. Als Blindwert für die Wasseranalyse wurde eine Lösung von CHD/C₆H₆ [50:50 (v/v)] gemessen.

O₂-Absorption (Gesamt, 48 h): 2.19 mmol.

O₂- Absorption (BW, 48 h): 1.78 mmol.

O₂-Verbrauch (48 h): 0.41 mmol.

Gebildete H₂O-Menge: 0.40 mmol.

Die restliche Lösung (7.6 ml) wurde mit CH₂Cl₂ (4 ml) und Et₂O (6 ml) versetzt. Die organische Phase wurde mit ges. wässr. Na₂S₂O₃-Lösung (5 × 6 ml) gewaschen und die wässrige Phase mit Et₂O (2 × 6 ml/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Anschließend wurde *n*-Decan (77.1 mg) zugegeben und die Lösung gaschromatographisch untersucht.

Campher 16

Ausbeute (GC): 24.4 mg (0.16 mmol).

3-Trifluoracetylcampher 17a^[16, 39]

Ausbeute (GC): 209 mg (0.84 mmol).

3.5.5 Umsetzung von (+)-Co(tfacam)₂ (18a) mit TBHP

Zur einer Lösung von (+)-Co(tfacam)₂ (**18a**) (279 mg, 500 μmol) in CH₂Cl₂ (4 ml) wurde TBHP (70 Gew.proz. in H₂O, 98.9 mg, 750 μmol) gegeben und das sofort braun gewordene Reaktionsgemisch bei 20 °C gerührt. Eine nach 7 min auftretende Grünfärbung wurde als Reaktionsende gewertet.^[8] Die Lösung wurde sofort UV/Vis-spektroskopisch untersucht.

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 279sh nm, 362sh, 609.

Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) und der Rückstand getrocknet (0.01 mbar / 20 °C).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3447 cm⁻¹, 2966, 1685, 1617, 1400, 1297, 1205, 1145, 796, 724.

μ_{eff} = 4.85 μ_B (20 °C)

3.5.6 Diketonat-abgeleitete, Cobalt(II)-Komplex-katalysierte, aerobe Oxidationen

3.5.6.1 Allgemeine Vorschrift

In einem 25 ml Reaktionsrundkolben, auf dessen Öffnung ein mit O₂ befüllten Luftballon gesetzt wurde, wurde eine Lösung des Cobalt(II)-Komplexes **18a–d**, **50a–b** oder **52** (0.05–0.20 mmol) in einem Lösungsmittel (0.5–13 ml) mit einer Lösung des zu

oxidierenden Substrats **3a–b**, **7**, **9**, (*E*)-**11a–c**, (*Z*)-**11a–b**, **14**, **15a–b**, **41** oder **46–47** (0.5–1.0 mmol) im gleichen Solvens (0.5–12 ml) versetzt und unter stationäre O₂-Atmosphäre bei 50–99 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktionen wurden die Reaktionslösungen schnell auf 20 °C abgekühlt, mit CH₂Cl₂ (4 ml/mmol) und Et₂O (4 ml/mmol) versetzt, mit ges. wässr. Na₂S₂O₃-Lösung (3 × 5 ml/mmol) gewaschen und die wässrige Phase mit Et₂O (2 × 4 ml/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit MgSO₄ getrocknet und filtriert.

(A) Für die Charakterisierung der Oxidationsprodukte wurde das Lösungsmittel entfernt (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) und die Oxidationsprodukte mittels Säulenchromatographie getrennt.

(B) Für die quantitative GC-Analyse wurde *n*-Decan als interner Standard zugegeben und die Lösungen vermessen.

Versuche bei welcher Mikrowellenstrahlung zur Aktivierung diente, wurden in gleicher Weise durchgeführt. Der Reagenzkolben mit angesetztem Luftballon wurde direkt durch die Öffnung des Gerätes in das Hohlgefäß eingefügt.

3.5.6.2 Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Oxidationen mit anschließender Wasser- und Acetonbestimmung

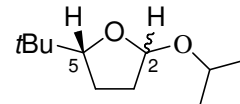
In einem Druckschlenkrohr wurde eine Lösung des Komplexes **18a** (55.0 mg, 0.10 mmol) in *i*PrOH (4 ml) mit einer Lösung von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) oder 1-Phenylpent-4-en-1-ol (**3b**) (142 mg für **3a**, 162 mg für **3b**, 1 mmol) und *n*-Decan in *i*PrOH (4 ml) versetzt und unter Sauerstoffatmosphäre (1–3 bar) bei 60 °C gerührt (2.5 h für **3a**, 3–15 h für **3b**). Nach Abschluss der Reaktionen wurden die Lösungen auf 20 °C abgekühlt und Wasser und Aceton gemäß der Arbeitsvorschriften 3.5.4.1 und 3.5.4.2 (Seiten 95–96) quantitativ bestimmt. Als Blindwertproben wurden *i*PrOH, eine Lösung des entsprechenden Alkenols und *n*-Decan in *i*PrOH sowie eine Reaktionslösung ohne Zusatz von Alkenol ebenfalls vermessen. Zur Bestimmung der Umsätze und Ausbeuten mittels quantitativer GC-Analyse wurde jeweils die übrige Lösung analog der Vorschrift 3.5.6.1 (Seite 100) aufgearbeitet und gemessen.

3.5.6.3 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift 3.5.6.1 (A) (Seite 100) wurde 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) (142 mg, 1 mmol) mit Co(tfacam)₂ (**18a**) (55.0 mg, 0.10 mmol) in *i*PrOH

(8 ml) 2.5 h bei 60 °C unter O₂-Atmosphäre (1 bar) oxidiert und die Oxidationsprodukte säulenchromatographisch [SiO₂, Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)] aufgetrennt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ¹H-NMR).

1. Fraktion: $R_f = 0.80$ [SiO₂, Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)].



5-(tert-Butyl)-2-isopropoxytetrahydrofuran (24a) (Isomer 1)^[16]

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): $\delta = 0.88$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.13 [d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, CH(CH₃)₂], 1.19 [d, $J = 6.5$ Hz, 3 H, CH(CH₃)₂], 1.50–1.55 (m, 1 H, 4-H), 1.77–1.81 (m, 1 H, 3-H), 1.83–1.87 (m, 1 H, 4-H), 1.88–1.94 (m, 1 H, 3-H), 3.74 (dd, $J = 7.4$ Hz, 1 H, 5-H), 3.88 [sept, $J = 6.4$ Hz, 1 H, CH(CH₃)₂], 5.22 (dd, $J = 5.3, 1.74$ Hz, 1 H, 2-H).

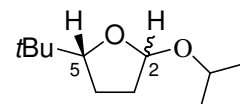
¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): $\delta = 22.11, 23.83$ [CH(CH₃)₂], 24.26 (C4), 25.68 [C(CH₃)₃], 32.74 (C3), 33.20 [C(CH₃)₃], 68.59 [CH(CH₃)₂], 85.15 (C5), 102.2 (C2).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 185 (M⁺-H, <1%), 143 (1), 129 (65), 109 (21), 87 (100), 83 (12), 70 (22), 57 (17).

GC (ZB 5, TP 1): $t_r = 10.00$ min.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3419$ cm⁻¹, 2956, 2926, 2868, 1733, 1465, 1363, 1261, 1075, 1014, 986, 802.

2. Fraktion: $R_f = 0.74$ [SiO₂, Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)].



5-(tert-Butyl)-2-isopropoxytetrahydrofuran (24a) (Isomer 2)^[16]

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): $\delta = 0.87$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.11–1.14 [m, 3 H, CH(CH₃)₂], 1.23 [d, $J = 6.2$ Hz, 3 H, CH(CH₃)₂], 1.60–1.95 (m, 4 H, 3-H, 4-H), 3.94 (dd, $J = 6.1$ Hz, 1 H, 5-H), 4.03 [sept, $J = 6.2$ Hz, 1 H, CH(CH₃)₂], 5.18 (d, $J = 4.4$ Hz, 1 H, 2-H).

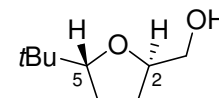
¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): $\delta = 21.02, 23.51$ [CH(CH₃)₂], 24.48 (C4), 26.04 [C(CH₃)₃], 33.32 (C3), 33.69 [C(CH₃)₃], 67.31 [CH(CH₃)₂], 89.45 (C5), 100.5 (C2).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 143 (M⁺-CH(CH₃)₂, 1%), 129 (45), 109 (43), 87 (100), 83 (25), 70 (29), 57 (38).

GC (ZB 5, TP 1): $t_r = 10.47$ min.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3419 \text{ cm}^{-1}$, 2956, 2927, 2869, 1735, 1466, 1363, 1262, 1076, 1014, 803.

3. Fraktion: $R_f = 0.30$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)].



2,5-trans-[5-(tert-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]methanol trans-(21a)^[44]

¹H-NMR (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 0.89$ [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.64–1.71 (m, 1 H, 3-H), 1.81–1.87 (m, 1 H, 4-H), 1.89–1.93 (m, 1 H, 3-H), 1.90–2.01 (m, 1 H, 4-H), 3.48 (dd, $J = 11.4, 6.2$ Hz, 1 H, CH_2OH), 3.63–3.65 (m, 1 H, CH_2OH), 4.02–4.06 (m, 1 H, 2-H), 4.20 (dd, $J = 8.9, 6.9$ Hz, 1 H, 5-H).

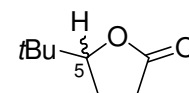
MS (70 eV, EI): m/z (%) = 157 ($\text{M}^+ - \text{H}$, < 1 %), 127 (27), 109 (66), 101 (79), 83 (60), 69 (12), 57 (100), 55 (50), 43 (29), 41 (28).

GC (ZB 5, TP 1): $t_r = 10.76$ min.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 3447 \text{ cm}^{-1}$, 2962, 2867, 2361, 1774, 1458, 1367, 1261, 1180, 1032.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[44] überein.

4. Fraktion: $R_f = 0.26$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)].



5-(tert-Butyl)tetrahydrofuran-2-on (26a)^[45]

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 0.94$ [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.91–2.01 (m, 1 H, 3-H), 2.07–2.16 (m, 1 H, 4-H), 2.50–2.55 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 4.18 (dd, $J = 8.9, 7.1$ Hz, 1 H, 5-H).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 142 (M^+ , < 1 %), 127 (5), 114 (3), 99 (9), 87 (35), 86 (30), 85 (100), 57 (94).

GC (ZB 5, TP 1): $t_r = 10.33$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[45] überein.

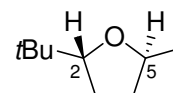
Die Verbindungen 5-(tert-Butyl)tetrahydrofuran-2-ol (**25a**)^[46], 5,5-Dimethyl-4-oxo-hexanal (**27a**)^[47] und [5-(tert-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]methanal (**23a**)^[16] konnten anhand ihrer massenspektroskopischen Daten identifiziert werden. Sie konnten nicht in ausreichenden

Mengen isoliert werden und aus diesem Grund wurden sie unabhängig synthetisiert (Arbeitsvorschriften 3.5.6.3.9, Seite 106, 3.5.6.3.10, Seite 107 und 3.5.6.3.11, Seite 108).

Analog der Vorschrift 3.5.6.1 (A) (Seite 100) wurde 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) (142 mg, 1 mmol) mit $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) (55.1 mg, 0.10 mmol) in einem Gemisch aus $\text{CHD}/\text{C}_6\text{H}_6$ [50:50 (v/v)] (8 ml) 2.5 h bei 60 °C unter O_2 -Atmosphäre (1 bar) umgesetzt und die Reaktionslösung säulenchromatographisch [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)] gereinigt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, $^1\text{H-NMR}$).

2,5-*trans*-[2-(*tert*-Butyl)-5-methyl]tetrahydrofuran *trans*-(**22a**)^[31b]

$R_f = 0.21$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)].



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 0.87$ [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.21 (d, $J = 8.0$ Hz, 3 H, 2- CH_3), 1.50–1.80 (m, 3 H, 3-H, 4-H), 1.90 (m_c , 1 H, 4-H), 3.70 (dd, $J = 10.5, 5.7$ Hz, 1 H, 5-H), 3.97 (m_c , 1 H, 2-H).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 140 (M^+ , 1 %), 127 (2), 85 (100), 67 (19), 57 (22), 43 (18).

GC (ZB 5, TP 1): $t_r = 6.34$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[31b] überein.

3.5.6.3.1 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) unter Komplex-Variation

Analog der Vorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) wurde Alkenol **3a** (142 mg, 1 mmol) mit dem entsprechenden Komplex **18a–b**, **18d**, **50a–b**, **52** (25.6–84.6 mg, 0.10 mmol) oder mit dem aus Cobalt(II)-acetat-Tetrahydrat (26.4 mg, 0.10 mmol) und (+)-3-*tert*-Butylacetylcampher **17c** (48.8 mg, 0.21 mmol) *in situ* synthetisierten **18c** in *i*PrOH (8 ml) unter Sauerstoffatmosphäre (1 bar) bei 60 °C umgesetzt. Die Umsätze und Ausbeuten wurden gaschromatographisch mit Hilfe analytischer Flächenfaktoren bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 1–22, Seiten 133–134).

3.5.6.3.2 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) unter Variation des Solvens

Analog der Vorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) wurde 1-*tert*-Butylpentenol **3a** (142 mg, 1 mmol) mit $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) (55.0 mg, 0.10 mmol oder 111 mg, 0.20 mmol) in 8 ml *i*PrOH, EtOH, *t*BuOH, $c\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 2-Methylcyclohexanon, *t*BuCHO,

EtCH(OEt)₂, CHD/C₆H₆ [50:50 (v/v)] oder in CH₂Cl₂ 2.5–48 h bei 60 °C unter O₂-Atmosphäre (1 bar) oxidiert. Die Umsätze und Ausbeuten wurden gaschromatographisch mit Hilfe analytischer Flächenfaktoren bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 23–36, Seiten 134–135).

3.5.6.3.3 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a) unter Variation der Komplexkonzentration

Analog der Vorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) wurde Pentenol **3a** in *i*PrOH (1–25 ml) mit Co(tfacam)₂ (**18a**) (27.7–111 mg, 0.05–0.20 mmol, $c_0 = 4.00 \times 10^{-3}$ –0.1 M) unter O₂-Atmosphäre (1 bar) umgesetzt und die Produktausbeuten gaschromatographisch bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 37–43, Seite 135).

3.5.6.3.4 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a) unter Variation der Temperatur

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) wurde die aerobe Oxidation von Bishomoallylalkohol **3a** in *i*PrOH (8 ml) unter Verwendung von Komplex **18a** (55.0 mg, 0.10 mmol) bei Reaktionstemperaturen von 50, 60 und 70 °C durchgeführt. Die Umsätze und Ausbeuten wurden gaschromatographisch mit Hilfe analytischer Flächenfaktoren bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 44–46, Seite 136).

3.5.6.3.5 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a) unter O₂-Druck-Variation mit anschließender Wasser- und Acetonbestimmung

Gemäß der allgemeinen Vorschrift 3.5.6.2 (Seite 101) wurde Bishomoallylalkohol **3a** (142 mg, 1 mmol) mit Komplex **18a** (55.0 mg, 0.10 mmol) in heißem *i*PrOH (8 ml, 60 °C) 2.5 h unter Sauerstoffatmosphäre (1–3 bar) umgesetzt, Wasser und Aceton nach den Vorschriften 3.5.4.1 (Seite 95) und 3.5.4.2 (Seite 96) bestimmt und die Umsätze und Ausbeuten der Reaktion GC-analytisch ermittelt (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 47–50, Seite 136).

3.5.6.3.6 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (3a) unter Zusatz von Additiven

Eine Lösung von Alkenol **3a** (142 mg, 1 mmol) und Co(tfacam)₂ (**18a**) (55.0 mg, 0.10 mmol oder 111 mg, 0.20 mmol) in *i*PrOH (8 ml) wurde mit TBHP [129 mg 70 Gew.proz. in H₂O oder 200 µl 5.0 M Lösung in Nonan, 1 mmol], AIBN (165 mg, 1 mmol) oder DBPO (333 mg, 1 mmol) versetzt und 2.5 oder 5.0 h bei 50 oder 60 °C analog der

Vorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) gerührt und aufgearbeitet. In einer Mischung aus *i*PrOH und 2-Methylcyclohexan [50:50 (v/v)] (8 ml, 60 °C) wurde **3a** (142 mg, 1 mmol) mit Komplex **18a** (55.0 mg, 0.10 mmol) auf analoge Weise umgesetzt. Die Umsätze und Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 51–56, Seite 136).

3.5.6.3.7 Versuche zur Reduktion von Cobalt(III) zu Cobalt(II) bei der Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**)

Ammoniumhypophosphit (125 mg, 1.51 mmol), Ammoniumformiat (95.0 mg, 1.50 mmol) oder Ascorbinsäure (265 mg, 1.50 mmol) wurden jeweils zu einer Lösung von Alkenol **3a** (142 mg, 1 mmol) und Co(tfacam)₂ (**18a**) (27.5 mg, 0.05 mmol) in *i*PrOH (8 ml) zugegeben und die Reaktionslösungen für 15 h bei 60 °C gemäß der Vorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) gerührt und aufgearbeitet. In zwei weitere Versuche wurde je eine Lösung von Alkenol **3a** (142 mg, 1 mmol) und Co(tfacam)₂ (**18a**) (27.5 mg, 0.05 mmol) in *i*PrOH (8 ml) unter O₂-Atmosphäre bei 60 °C gerührt. Nach 15–16 h wurden jeweils Ammoniumformiat (97.2 mg, 1.54 mmol) und Ammoniumhypophosphit (127 mg, 1.53 mmol) zugegeben, die Reaktionslösungen für weitere 3 h gerührt und analog der Vorschrift 3.5.6.1 (B) aufgearbeitet. Alle Produktausbeuten wurden anschließend gaschromatographisch bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 57–61, Seite 137).

3.5.6.3.8 Durchführung der Untersuchung des Zeitlichen Verlaufs der Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**)

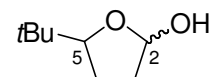
Drei Lösungen aus jeweils 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) (142 mg, 1 mmol) und Co(tfacam)₂ (**18a**) (55.1 mg, 0.10 mmol) in *i*PrOH (1, 8 und 25 ml) wurden unter Sauerstoffatmosphäre (1 bar) bei 60 °C gerührt. Zu verschiedenen Zeitpunkten (0.5–48 h) wurden Aliquote der Lösungen entnommen, filtriert und gaschromatographisch quantitativ untersucht (Anhang, Tabelle 4.5.1, Einträge 62–87, Seiten 137–138).

3.5.6.3.9 Synthese von 5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-ol (**25a**)^[46]

2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) (1.13 g, 7.9 mmol) wurde in CH₃CN (40 ml) gelöst. Nach Zugabe von RuCl₃ (57.6 mg, 280 μmol, 3.5 mol%) wurde die dunkelbraune Lösung mit Wasser (6.4 ml) versetzt. Anschließend wurde NaIO₄ (3.42 g, 16.0 mmol) portionsweise zugegeben und das Reaktionsgemisch 45 min bei 20 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit ges. wässr. Na₂S₂O₃-Lösung versetzt und es wurde soviel H₂O zugegeben, bis der entstandene Niederschlag sich gelöst hat. Die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase

wurde mit Et₂O (3 × 50 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung und H₂O (je 1 × 30 ml) gewaschen. Anschließend wurde mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) entfernt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ¹H-NMR).

Ausbeute: 513 mg (45 %, *dr* = 58:42), farbloses Öl.



¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.87 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.53–2.00 (m, 4 H, 3-H, 4-H), 2.98 (br s, 1 H, OH), 3.93 (dd, *J* = 7.0 Hz, 1 H, 5-H), 5.55 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H, 2-H) (Isomer 1). δ = 0.92 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.53–2.00 (m, 4 H, 3-H, 4-H), 2.68 (br s, 1 H, OH), 3.70 (dd, *J* = 10.4, 6.0 Hz, 1 H, 5-H), 5.46 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H, 2-H) (Isomer 2).

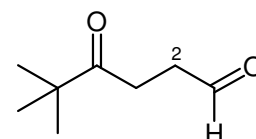
MS (70 eV, EI): *m/z* (%) = 143 (M⁺-H, < 1 %), 129 (1), 126 (1), 87 (100), 70 (21), 69 (35), 57 (29).

GC (ZB 5, TP 1): *t_r* = 8.54 min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[46] überein.

3.5.6.3.10 Synthese von 5,5-Dimethyl-4-oxohexanal (27a)^[47]

Analog der Vorschrift 3.5.6.3.9 (Seite 106) wurde das Aldehyd **27a** ausgehend von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-on (**7**) (699 mg, 4.98 mmol) mit RuCl₃ (37.4 mg, 180 μmol) und NaIO₄ (2.16 g, 10.0 mmol) synthetisiert. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ¹H- und ¹³C-NMR).



Ausbeute: 375 mg (53 %), farbloser Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.15 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 2.69–2.72 (m, 2 H, 2-H), 2.79 (mc, 2 H, 3-H), 9.75 (br s, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ = 26.46 [C(CH₃)₃], 29.10 (C3), 37.55 (C2), 43.88 [C(CH₃)₃], 200.8 (C1), 213.9 (C4).

MS (70 eV, EI): *m/z* (%) = 127 (M⁺-CH₃, < 1 %), 114 (8), 85 (47), 57 (100).

GC (ZB 5, TP 1): *t_r* = 8.46 min.

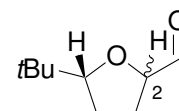
IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2970 cm⁻¹, 2874, 1730, 1705, 1479, 1396, 1366, 1198, 1162, 1086, 1054, 993.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[47] überein.

3.5.6.3.11 Synthese von [5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]methanal (**23a**)^[16]

Zu einer Lösung von *trans*-[5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]methanol *trans*-(**21a**) (276 mg, 1.75 mmol) in CH₂Cl₂ (8 ml) wurden NEt₃ (2.0 ml) und DMSO (2.0 ml) bei 0 °C zugegeben. Bei dieser Temperatur wurde das Gemisch 15 min gerührt, mit Pyridin/SO₃-Komplex (672 mg, 4.22 mmol) versetzt und anschließend 2 h bei 20 °C gerührt. Es wurde CH₂Cl₂ (12 ml) zugegeben und die Lösung mit 2 M wässr. HCl, mit ges. wässr. NaHCO₃ und mit 2 N wässr. HCl (je 1 × 10 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) und der Rückstand säulenchromatographisch [SiO₂, Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)] gereinigt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ¹H- und ¹³C-NMR).

Ausbeute: 146 mg (54 %), farbloses Öl.



$R_f = 0.61$ [SiO₂, Aceton/Pentan = 1:8 (v/v)].

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): $\delta = 0.91$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.67 (m_c, 1 H, 3-H), 1.82–1.94 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 2.10–2.17 (m, 1 H, 4-H), 3.74 (dd, $J = 9.1, 6.0$ Hz, 1 H, 5-H), 4.25 (td, $J_t = 7.6$ Hz, $J_d = 1.8$ Hz, 1 H, 2-H), 9.65 (br s, 1 H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 25.72$ [C(CH₃)₃], 26.31 (C4), 27.61 (C3), 33.95 [C(CH₃)₃], 83.17 (C2), 89.15 (C5), 203.3 (CHO).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 156 (M⁺, < 1 %), 127 (45), 109 (100), 83 (64), 69 (51), 67 (28), 57 (54), 55 (52).

GC (ZB 5, TP 1): $t_r = 9.00$ min.

IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 2956$ cm⁻¹, 2926, 2869, 1735, 1465, 1363, 1074.

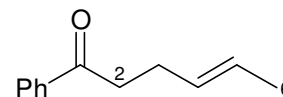
3.5.6.4 Oxidation (*E*)- und (*Z*)-konfigurierter Bishomoallylkohole

3.5.6.4.1 Oxidation von (*E*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*E*)-(11a)

Analog der Vorschrift 3.5.6.1 (A) (Seite 100) wurde (*E*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*E*)-(11a) (160 mg, 0.91 mmol) in *i*PrOH (8 ml) mit (+)-Co(tfacam)₂ (**18a**) (110 mg, 0.20 mmol)

4 h bei 60 °C umgesetzt und die Oxidationsprodukte nach Entfernen des Lösungsmittels (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) säulenchromatographisch [SiO₂, Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)] getrennt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ¹H- und ¹³C-NMR).

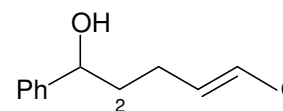
1. Fraktion: $R_f = 0.42$ [SiO₂, Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)].



(E)-1-Phenylhex-4-en-1-on (E)-(10a)^[38]

Die analytischen Daten stimmen mit den in 3.5.2.7.2 (Seite 78) beschriebenen überein.

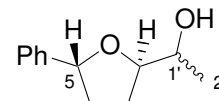
2. Fraktion: $R_f = 0.40$ [SiO₂, Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)].



(E)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (E)-(11a)^[36]

Die analytischen Daten stimmen mit den in 3.5.2.7.3 (Seite 79) beschriebenen überein.

3. Fraktion: $R_f = 0.38$ [SiO₂, Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)].



1-[2,5-trans-(5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)]ethanol trans-(28a)^[16] (Isomer 1)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 1.18$ (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, 2'-H), 1.69–1.75 (m, 1 H, 3-H), 1.89 (m_c, 1 H, 4-H), 2.11 (m_c, 1 H, 3-H), 2.37 (m_c, 1 H, 4-H), 2.63 (s, 1 H, OH), 3.68 (dq, $J_d = 6.7$ Hz, $J_q = 6.4$ Hz, 1 H, 1'-H), 4.00 (ddd, $J = 7.3$ Hz, 1 H, 2-H), 4.96 (dd, $J = 8.8$, 5.9 Hz, 1 H, 5-H), 7.26–7.29 (m, 1 H, Ar-H), 7.34–7.35 (m, 4 H, Ar-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): $\delta = 18.51$ (C2'), 28.72 (C3), 35.81 (C4), 70.69 (C1'), 80.67 (C5), 84.49 (C2), 125.6, 127.4, 128.4, 142.7 (Ar-C).

Signifikante NOESY-Wechselwirkungen:

(2-H)–(Ph-H)

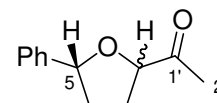
(5-H)–(1'-H)

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 192 (M⁺, 8 %), 174 (12), 147 (85), 129 (51), 117 (24), 104 (99), 91 (100), 77 (31), 51 (16).

GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 15.31$ min.

4. Fraktion: $R_f = 0.38$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)].

(5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)ethanon (32a)



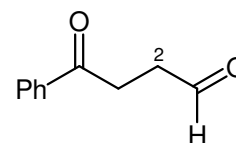
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.83\text{--}1.93$ (m, 2 H, 3-H), 2.00–2.10 (m, 2 H, 4-H), 2.28 (s, 3 H, 2'-H), 4.62 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H, 2-H), 5.11 (dd, $J = 8.2, 5.9$ Hz, 1 H, 5-H), 7.32–7.38 (m, 5 H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 25.83$ (C2'), 29.33 (C3), 34.73 (C4), 82.16 (C5), 84.14 (C2), 125.6, 127.6, 128.4, 142.0 (Ar-C), 210.8 (C1').

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 190 (M^+ , 2 %), 172 (2), 147 (60), 129 (46), 117 (12), 105 (14), 91 (100), 77 (17), 65 (7), 51 (11).

GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 15.12$ min.

5. Fraktion: $R_f = 0.30$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)].



4-Oxo-4-phenylbutanal (33)^[47]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 2.94$ (t, $J = 6.42$ Hz, 2 H, 2-H), 3.34 (t, $J = 6.18$ Hz, 2 H, 3-H), 7.46–7.49 (m, 2 H, Ar-H), 7.56–7.60 (m, 1 H, Ar-H), 7.98–8.00 (m, 2 H, Ar-H), 9.91 (br s, 1 H, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 30.98$ (C3), 37.58 (C2), 128.1, 128.6, 133.3, 136.4 (Ar-C), 197.8 (C1), 200.6 (C4).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 162 (M^+ , <1 %), 160 (1), 144 (3), 134 (31), 120 (15), 115 (15), 105 (100), 95 (6), 91 (5), 77 (84), 51 (36).

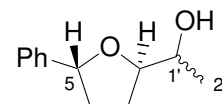
GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 14.11$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[47] überein.

6. Fraktion: $R_f = 0.29$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)].

1-[2,5-*trans*-(5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)]ethanol
(Isomer 2)

trans-(28a)^[16]



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.18$ (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H, 2'-H), 1.86–1.94 (m, 1 H, 3-H), 1.94–1.99 (m, 1 H, 4-H), 2.01–2.07 (m, 1 H, 3-H), 2.39 (m_c , 1 H, 4-H), 4.06–4.10 (m, 1 H, 1'-H), 4.14 (m_c , 1 H, 2-H), 5.02 (dd, $J = 8.7$ Hz, 1 H, 5-H), 7.27–7.30 (m, 1 H, Ar-H), 7.33–7.34 (m, 4 H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 17.89$ (C2'), 25.52 (C3), 35.58 (C4), 68.05 (C1'), 81.59 (C5), 83.71 (C2), 125.5, 127.3, 128.4, 143.3 (Ar-C).

Signifikante NOESY-Wechselwirkungen:

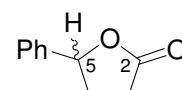
(2-H)–(Ph-H)

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 192 (M^+ , 10 %), 174 (10), 147 (91), 129 (45), 117 (22), 104 (100), 91 (99), 77 (27), 51 (15).

GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 15.45$ min.

7. Fraktion: $R_f = 0.27$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)].

5-Phenyltetrahydrofuran-2-on (31)^[48]



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.93$ –2.00 (m, 1 H, 3-H), 2.03–2.12 (m, 1 H, 4-H), 2.15–2.23 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 5.49–5.53 (m, 1 H, 5-H), 7.30–7.38 (m, 5 H, Ar-H).

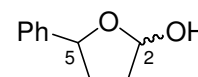
MS (70 eV, EI): m/z (%) = 162 (M^+ , 100 %), 117 (83), 107 (90), 105 (94), 95 (12), 91 (40), 77 (82), 65 (15), 56 (73), 51 (62).

GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 15.03$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[48] überein.

8. Fraktion: $R_f = 0.23$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)].

5-Phenyltetrahydrofuran-2-ol (30)^[46]



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.67\text{--}2.21$ (m, 3 H, 3-H, 4-H), 2.48 (m_c , 1 H, 3-H), 3.21 (br s, 1 H, OH), 5.25 (dd, $J = 7.05$ Hz, 1 H, 5-H), 5.76 (d, $J = 3.54$ Hz, 1 H, 2-H), 7.24–7.51 (m, 5 H, Ar-H) (Isomer 1). $\delta = 1.67\text{--}2.21$ (m, 3 H, 3-H, 4-H), 2.26–2.32 (m, 1 H, 3-H), 3.27 (br s, 1 H, OH), 5.00–5.02 (m, 1 H, 5-H), 5.62 (d, $J = 3.30$ Hz, 1 H, 2-H), 7.24–7.51 (m, 5 H, Ar-H) (Isomer 2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 32.67$ (C3), 34.49 (C4), 79.65 (C5), 98.93 (C2), 125.6, 126.3, 128.3, 142.3 (Ar-C) (Isomer 1). $\delta = 33.06$ (C3), 33.71 (C4), 82.88 (C5), 98.60 (C2), 125.2, 125.8, 127.4, 142.7 (Ar-C) (Isomer 2).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 164 (M^+ , 2 %), 146 (29), 128 (16), 117 (100), 115 (94), 107 (16), 91 (47), 77 (29), 63 (21), 51 (34).

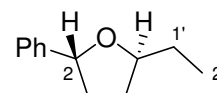
GC (ZB 5, TP 3): $t_f = 13.74$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[46] überein.

Analog der Vorschrift 3.5.6.1 (A) (Seite 100) wurde (*E*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*E*)-**(11a)** (176 mg, 1 mmol) mit $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) (111 mg, 0.20 mmol) in einem Gemisch aus $\text{CHD}/\text{C}_6\text{H}_6$ [50:50 (v/v)] (8 ml) 5 h bei 60 °C unter O_2 -Atmosphäre (1 bar) umgesetzt und die Reaktionslösung säulenchromatographisch [SiO_2 , $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan} = 1:12$ (v/v)] gereinigt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ^1H - und ^{13}C -NMR).

2,5-trans-(5-Ethyl-2-phenyl)tetrahydrofuran trans-(29a)^[46]

$R_f = 0.33$ [SiO_2 , $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan} = 1:12$ (v/v)].



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 0.98$ (t, $J = 7.44$ Hz, 3 H, 2'-H), 1.55 (m_c , 2 H, 1'-H), 1.61–1.89 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 2.12 (m_c , 1 H, 3-H), 2.35 (m_c , 1 H, 4-H), 4.14 (dddd, $J = 6.78$ Hz, 1 H, 5-H), 5.00 (t, $J = 7.17$ Hz, 1 H, 2-H), 7.21–7.38 (m, 5 H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 10.17$ (C2'), 28.77 (C1'), 31.77 (C3), 35.28 (C4), 80.13 (C2), 81.34 (C5), 125.5, 126.9, 128.2, 143.8 (Ar-C).

MS (70 eV, ED): m/z (%) = 176 (M^+ , 47 %), 147 (100), 129 (47), 117 (47), 105 (59), 91 (94), 77 (42), 65 (14), 55 (29), 51 (29).

GC (ZB 5, TP 3): t_r = 13.20 min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[46] überein.

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) wurde das (*E*)-konfigurierte Alkenol (*E*)-**11a** (176 mg, 1 mmol) mit $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) (55.0 mg, 0.10 mmol oder 111 mg, 0.20 mmol) oder $\text{Co}(\text{btfmbzac})_2$ (**50a**) (65.0 mg, 0.10 mmol) in *i*PrOH, 2-Butanol oder in einem Gemisch aus CHD/ C_6H_6 [50:50 (*v/v*)] (je 8 ml) 15 min–17 h bei 60 °C umgesetzt und die Produktausbeuten GC-analytisch bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.2, Einträge 1–3 und 6–10, Seite 139).

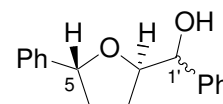
3.5.6.4.2 Oxidation von (*E*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (*E*)-(11b)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.6.1 (A) (Seite 100) wurde (*E*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (*E*)-(11b) (239 mg, 1.00 mmol) mit (+)- $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) (111 mg, 0.20 mmol) in *i*PrOH (8 ml) unter O_2 -Atmosphäre 4 h bei 60 °C umgesetzt und die Oxidationsprodukte nach Entfernen des Lösungsmittels (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) säulenchromatographisch [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (*v/v*)] getrennt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (^1H - und ^{13}C -NMR).

1. Fraktion: R_f = 0.41 [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (*v/v*)].

2,5-*trans*-(5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)phenylmethanol *trans*-(28b)^[42] (Isomer 1)

^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ = 1.64–2.35 (m, 4 H, 3-H, 4-H), 4.47 (m_c, 1 H, 2-H), 5.08 (m_c, 2 H, 5-H, 1'-H), 7.26–7.49 (m, 10 H, Ar-H).



^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ = 25.44 (C3), 35.40 (C4), 73.90 (C1'), 82.03 (C5), 83.89 (C2), 125.5, 126.0, 127.3, 127.4, 128.3, 128.4, 140.1, 143.1 (Ar-C).

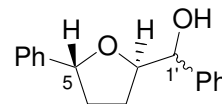
MS (70 eV, ED): m/z (%) = 236 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 25 %), 220 (3), 179 (5), 147 (23), 129 (25), 117 (38), 115 (38), 107 (35), 105 (54), 104 (50), 91 (100), 77 (49), 65 (16), 51 (24).

GC (ZB 5, TP 3): t_r = 21.70 min.

2. Fraktion: $R_f = 0.27$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)]. Mischfraktion aus Verbindungen *trans*-**28b** (Isomer 2), **31** und **33** (20:1:3). Die Produkte wurden anhand charakteristischer Signale (NMR, GC/MS) detektiert und zugeordnet.

2,5-*trans*-(5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)phenylmethanol *trans*-(28b)^[42] (Isomer 2)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.66\text{--}2.50$ (m, 4 H, 3-H, 4-H), 3.63–3.69 (m, 1 H, 2-H), 4.25 (d, $J = 8.94$ Hz, 1'-H), 4.58 (dd, $J = 10.74, 2.04$ Hz, 5-H) 7.26–7.50 (m, 10 H, Ar-H).

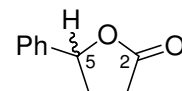


$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 32.15$ (C3), 33.74 (C4), 71.57 (C1'), 79.79 (C5), 85.26 (C2), 125.8, 127.4, 127.5, 128.3, 128.4, 128.6, 137.5, 142.3 (Ar-C).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 236 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 5 %), 148 (11), 130 (16), 117 (10), 115 (10), 104 (100), 91 (36), 77 (18), 65 (6), 51 (13).

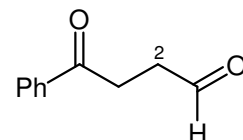
GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 21.60$ min.

5-Phenyltetrahydrofuran-2-on (31)^[48]



Die analytischen Daten stimmen mit den in 3.5.6.4.1 (Seite 111) beschriebenen überein.

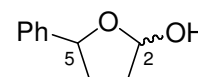
4-Oxo-4-phenylbutanal (33)^[47]



Die analytischen Daten stimmen mit den in 3.5.6.4.1 (Seite 110) beschriebenen überein.

3. Fraktion: $R_f = 0.23$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)].

5-Phenyltetrahydrofuran-2-ol (30)^[46]



Die analytischen Daten stimmen mit den in 3.5.6.4.1 (Seite 112) beschriebenen überein.

Zusätzlich wurde ein weiteres Produkt anhand seiner massenspektrometrischer Daten als Benzaldehyd identifiziert.

Benzaldehyd

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 106 (M^+ , 94 %), 105 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 100), 77 (98), 51 (59).

GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 6.57$ min.

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) wurde Alkenol (*E*)-**11b** (176 mg, 1 mmol) mit $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) (111 mg, 0.20 mmol) in *i*PrOH (8 ml) oder mit $\text{Co}(\text{btfmbzac})_2$ (**50a**) (65.0 mg, 0.10 mmol) in *i*PrOH oder in einem Gemisch aus CHD/ C_6H_6 [50:50 (*v/v*)] (je 8 ml) 2–4 h bei 60 °C umgesetzt und die Produktausbeuten GC-analytisch bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.2, Einträge 4, 13 und 14, Seite 139).

3.5.6.4.3 Oxidation von (*E*)-6,6-Dimethyl-1-phenylhept-4-en-1-ol (*E*)-(11c)

Analog der allgemeinen Vorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) wurde (*E*)-6,6-Dimethyl-1-phenylhept-4-en-1-ol (*E*)-(11c) (218 mg, 1.00 mmol) in *i*PrOH (8 ml) mit (+)- $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) (111 mg, 0.20 mmol) oder $\text{Co}(\text{btfmbzac})_2$ (**50a**) (65.0 mg, 0.10 mmol oder 130 mg, 0.20 mmol) 4–15 h bei 60 °C gerührt und aufgearbeitet. Gaschromatographisch ließe sich nur Edukt (*E*)-11c detektiert werden.

3.5.6.4.4 Oxidation von (*Z*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*Z*)-(11a)

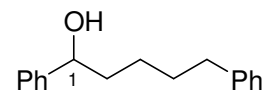
(*Z*)-1-Phenylhex-4-en-1-ol (*Z*)-(11a) (64.8 mg, 0.51 mmol oder 64.8 mg, 0.37 mmol) wurde mit $\text{Co}(\text{btfmbzac})_2$ (**50a**) (33.7 mg, 0.05 mmol oder 25.0 mg, 0.04 mmol) in *i*PrOH (4 ml, 4 h) oder in einem Gemisch aus CHD/ C_6H_6 [50:50 (*v/v*)] (3 ml, 3 h) bei 60 °C nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) umgesetzt und die Produktausbeuten GC-analytisch bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.2, Einträge 11 und 12, Seite 139).

3.5.6.4.5 Oxidation von (*Z*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (*Z*)-(11b)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.6.1 (A) (Seite 100) wurde (*Z*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (*Z*)-(11b) (238 mg, 1.00 mmol) mit $\text{Co}(\text{btfmbzac})_2$ (**50a**) (66.1 mg, 0.10 mmol) in *i*PrOH (8 ml) unter O_2 -Atmosphäre 3 h bei 60 °C umgesetzt und die Oxidationsprodukte nach Entfernen des Lösungsmittels (700 mbar \rightarrow 8 mbar / 40 °C) säulenchromatographisch [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:3 (*v/v*)] getrennt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ^1H - und ^{13}C -NMR).

1. Fraktion: $R_f = 0.51$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1/3 (v/v)].

1,5-Diphenylpentan-1-ol (34b)^[49]



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.46\text{--}1.56$ (m, 2 H, 3-H), 1.61–1.68 (m, 2 H, 4-H), 1.77–1.87 (m, 2 H, 2-H), 2.60 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H, 5-H), 4.63–4.69 (m, 1 H, 1-H), 7.13–7.40 (m, 10 H, Ar-H).

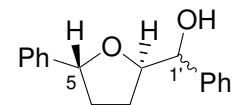
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 25.49$ (C3), 31.37 (C4), 35.80 (C5), 38.89 (C2), 74.52 (C1), 125.6, 125.8, 127.5, 128.2, 128.3, 128.4, 142.5, 144.8 (Ar-C).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 222 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 33 %), 144 (9), 131 (85), 117 (70), 104 (60), 91 (100), 77 (30), 65 (25), 51 (21).

GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 20.69$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[49] überein.

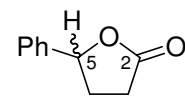
2. Fraktion: $R_f = 0.38$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:3 (v/v)].



2,5-trans-(5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)phenylmethanol trans-(28b)^[42] (Isomer 2)

Die analytischen Daten stimmen mit den in 3.5.6.4.2 (Seite 114) beschriebenen überein.

3. Fraktion: $R_f = 0.38$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:3 (v/v)].

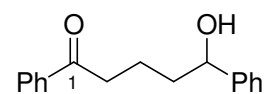


5-Phenyltetrahydrofuran-2-on (31)^[48]

Die analytischen Daten stimmen mit den in 3.5.6.4.1 (Seite 111) beschriebenen überein.

4. Fraktion: $R_f = 0.38$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:3 (v/v)].

1,5-Diphenyl-5-hydroxypentan-1-on^[50]



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.75\text{--}1.85$ (m, 2 H, 3-H, 4-H), 1.85–1.94 (m, 2 H, 3-H, 4-H), 2.27 (br s, 1 H, OH), 3.01 (m_c, 2 H, 2-H), 4.71 (dd, $J = 7.1, 5.1$ Hz, 1 H, 5-H),

7.32–7.37 (m, 5 H, Ar-H), 7.43–7.48 (m, 2 H, Ar-H), 7.53–7.57 (m, 1 H, Ar-H), 7.91–7.97 (m, 2 H, Ar-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 20.36$ (C4), 38.53 (C3), 38.16 (C2), 74.21 (C5), 125.2, 125.8, 127.5, 128.0, 128.4, 128.5, 136.9, 144.5 (Ar-C).

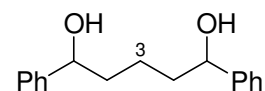
MS (70 eV, EI): m/z (%) = 236 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 12 %), 145 (5), 115 (12), 105 (100), 91 (15), 77 (42), 65 (5), 51 (18).

GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 22.70$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[50] überein.

5. Fraktion: $R_f = 0.38$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:3 (v/v)].

1,5-Diphenylpentan-1,5-diol^[50-51]



^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.44$ – 1.87 (m, 6 H, 2-H, 3-H, 4-H), 4.66 (dd, $J = 7.9$, 5.6 Hz, 2 H, 1-H, 5-H), 7.25–7.37 (m, 10 H, Ar-H).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 238 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 5 %), 220 ($\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$, 14), 142 (6), 129 (36), 115 (27), 104 (100), 91 (24), 77 (24), 65 (8), 51 (14).

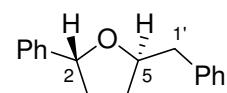
GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 22.62$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[50-51] überein.

Analog der Vorschrift 3.5.6.1 (A) (Seite 100) wurde (*Z*)-1,5-Diphenylpent-4-en-1-ol (*Z*)-(11b) (238 mg, 1.00 mmol) mit $\text{Co}(\text{btfmbzac})_2$ (50a) (65.2 mg, 0.10 mmol) in einem Gemisch aus $\text{CHD}/\text{C}_6\text{H}_6$ [50:50 (v/v)] (8 ml) 4 h bei 60 °C unter O_2 -Atmosphäre (1 bar) umgesetzt und die Reaktionslösung säulenchromatographisch [SiO_2 , $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan} = 1:8$ (v/v)] gereinigt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ^1H - und ^{13}C -NMR).

2,5-trans-(5-benzyl-2-Phenyl)tetrahydrofuran trans-(29b)

$R_f = 0.41$ [SiO_2 , $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan} = 1:8$ (v/v)].



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.71\text{--}1.79$ (m, 1 H, 3-H), 1.80–1.87 (m, 1 H, 4-H), 2.01–2.07 (m, 1 H, 4-H), 2.83 (dd, $J = 13.6, 7.1$ Hz, 1 H, 1'-H), 3.07 (dd, $J = 13.6, 5.6$ Hz, 1 H, 1'-H), 4.47 (m_c , 1 H, 2-H), 5.03 (dd, $J = 7.7, 6.5$ Hz, 1 H, 5-H), 7.20–7.35 (m, 10 H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 31.69$ (C3), 35.17 (C4), 42.19 (C1'), 80.55 (C2), 80.61 (C5), 125.5, 126.2, 127.1, 128.3, 128.3, 129.4, 138.6, 143.8 (Ar-C).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 238 (M^+ , 5 %), 147 (100), 129 (34), 117 (15), 105 (7), 91 (88), 77 (13), 65 (13), 51 (10).

GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 19.88$ min.

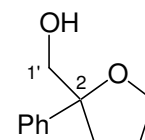
Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) wurde Alkenol (Z)-**11b** (238–239 mg, 1 mmol) mit $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) (111 mg, 0.20 mmol) in *i*PrOH (8 ml) oder mit $\text{Co}(\text{btfmbzac})_2$ (**50a**) (66.1–65.3 mg, 0.10 mmol) in *i*PrOH oder in einem Gemisch aus CHD/ C_6H_6 [50:50 (v/v)] (je 8 ml) 3–4 h bei 60 °C umgesetzt und die Produktausbeuten GC-analytisch bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.2, Einträge 5, 15 und 16, Seite 139).

3.5.6.5 Oxidation von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**14**)

Analog der allgemeinen Vorschrift 3.5.6.1 (A) (Seite 100) wurde 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**14**) (163 mg, 1.00 mmol) mit (+)- $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) oder (–)- $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ *ent*-(**18a**) (111 mg, 0.20 mmol) in 2-Propanol (8 ml) 4 h bei 60 °C umgesetzt und die Reaktionslösungen mittels Säulenchromatographie [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)] gereinigt. Signale weiterer Verbindungen ließen sich nicht detektieren (GC, ^1H - und ^{13}C -NMR).

1. Fraktion: $R_f = 0.26$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)].

2-Hydroxymethyl-2-phenyltetrahydrofuran (**35**)^[9]



Sdp.: 120 °C (0.4 mbar).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.85$ (m_c , 1 H, 4-H), 2.00 (m_c , 1 H, 4-H), 2.11 (ddd, $J = 12.48, 7.92, 4.92$ Hz, 1 H, 3-H), 2.37 (dt, $J_d = 12.24$ Hz, $J_t = 8.22$ Hz, 1 H, 3-H), 3.67 (dd, $J = 17.64, 11.76$ Hz, 2 H, 1'-H), 3.95 (ddd, $J = 14.82, 6.90, 1.80$ Hz, 1 H, 5-H), 4.04 (ddd, $J = 14.83, 6.90, 1.02$ Hz, 1 H, 5-H), 7.23–7.28 (m, 1 H, Ar-H), 7.32–7.40 (m, 4 H, Ar-H).

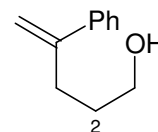
^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz): δ = 26.05 (C4), 33.93 (C3), 68.41 (C1'), 68.86 (C5), 87.47 (C2), 125.2, 127.0, 128.2, 144.1 (Ar-C).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 160 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1 %), 147 (100), 105 (97), 91 (8), 77 (40), 51 (10).

GC (ZB 5, TP 3): t_r = 14.19 min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[9] überein.

2. Fraktion: R_f = 0.24 [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:5 (v/v)].



4-Phenylpent-4-en-1-ol (14)^[3]

Die analytischen Daten stimmen mit den im Kapitel 3.5.2.9.2 (Seite 81) beschriebenen überein.

Zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit des jeweils isolierten 2-Hydroxymethyl-2-phenyltetrahydrofuran (**35**) wurde unter N_2 -Atmosphäre Triethylamin (9 Tropfen) zu einer Lösung von 2-Chlor-(4*R*, 5*R*)-bis(ethoxycarbonyl)-1,3,2-dioxaphospholan (**36**) (0.5 ml) in trockenem THF (4 ml) zugegeben und die Lösung für 15 min bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde 2-Hydroxymethyl-2-phenyltetrahydrofuran (**35**) (500 μmol) hinzugefügt und weitere 5 min bei 20 °C gerührt. Die Lösung wurde filtriert und zusammen mit CDCl_3 (3 Tropfen) in einen NMR-Röhrchen übergeben.

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 243 MHz): δ = 144.4, 144.6 (50:50).

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) wurde Alkenol **14** (163 mg, 1.00 mmol) mit (+)-Co(tfacam)₂ (**18a**) (55 mg, 0.10 mmol oder 111 mg, 0.20 mmol), (-)-Co(tfacam)₂ *ent*-(**18a**) (111 mg, 0.20 mmol) oder mit Co(btmbzac)₂ (**50a**) (66.1–65.3 mg, 0.10 mmol) in *i*PrOH (jeweils 8 ml) 4–16 h bei 60–75 °C umgesetzt und die Produktausbeuten GC-analytisch bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.3, Einträge 1–5, Seite 140).

3.5.6.6 Oxidation terminal disubstituierter Bishomoallylalkohole

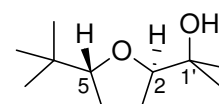
3.5.6.6.1 Oxidation von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-ol (9)

Zu einer Lösung von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-ol (**9**) (1.21 g, 7.10 mmol) in CH_2Cl_2 (7 ml) wurde eine Lösung von *m*CPBA (3.49 g, 14.2 mmol.) in CH_2Cl_2 (14 ml) zugegeben

und das Gemisch 7 h bei 20 °C gerührt. Die ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure wurde abfiltriert und die organische Phase mit ges. wässr. Na₂SO₄-Lösung (2 × 10 ml), ges. wässr. Na₂CO₃-Lösung (2 × 10 ml) und mit ges. wässr. Na₂S₂O₃-Lösung (1 × 10 ml) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Et₂O (2 × 15 ml) extrahiert und die vereinigten organische Phasen mit MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels (700 mbar → 8 mbar / 40 °C) wurde der Rückstand säulenchromatographisch [SiO₂, PE/Et₂O/CH₂Cl₂ = 4:1:1 (v/v)] gereinigt.

1. Fraktion: $R_f = 0.64$ [SiO₂, PE/Et₂O/CH₂Cl₂ = 4:1:1 (v/v)].

***trans*-2-[5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]propan-2-ol *trans*-(38)**^[52]



¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 0.87$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.10 (s, 3 H, 1'-CH₃), 1.19 (s, 3 H, 1'-CH₃), 1.68-1.87 (m, 4 H, 3-H, 4-H), 2.12 (s, 1 H, OH), 3.59 (dd, $J = 9.5, 6.6$ Hz, 1 H, 2-H), 3.65 (dd, $J = 5.1, 8.4$ Hz, 1 H, 5-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): $\delta = 24.14$ (1'-CH₃), 25.84 [C(CH₃)₃], 27.43 (1'-CH₃), 27.53 (C4), 27.77 (C3), 34.43 [C(CH₃)₃], 71.65 (C1'), 86.34 (C2), 88.33 (C5).

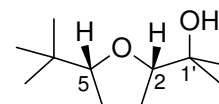
MS (70 eV, EI): m/z (%) = 129 [M⁺-C(CH₃)₃, 43 %], 109 (100), 83 (51), 71 (37), 59 (54), 57 (23), 43 (31), 29 (6).

GC (ZB 5, TP 1): $t_r = 6.58$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[52] überein.

2. Fraktion: $R_f = 0.62$ [SiO₂, PE/Et₂O/CH₂Cl₂ = 4:1:1 (v/v)].

***cis*-2-[5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]propan-2-ol *cis*-(38)**^[52]



¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 0.84$ [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.07 (s, 3 H, 1'-CH₃), 1.18 (s, 3 H, 1'-CH₃), 1.48-1.66 (m, 4 H, 3-H, 4-H), 2.25 (s, 1 H, OH), 3.46 (dd, $J = 9.5, 6.6$ Hz, 1 H, 2-H), 3.52 (dd, $J = 5.1, 8.4$ Hz, 1 H, 5-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): $\delta = 24.38$ (1'-CH₃), 25.94 [C(CH₃)₃], 26.39 (1'-CH₃), 27.23 (C4), 27.62 (C3), 33.57 [C(CH₃)₃], 71.56 (C1'), 85.25 (C2), 87.22 (C5).

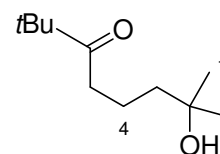
MS (70 eV, EI): m/z (%) = 129 [$M^+ - C(CH_3)_3$, 43 %], 109 (100), 83 (51), 71 (37), 59 (54), 57 (23), 43 (31), 29 (6).

GC (ZB 5, TP 1): t_r = 6.62 min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[52] überein.

Analog der Vorschrift 3.5.6.1 (A) (Seite 100) wurde Alkenol **9** (171 mg, 1.00 mmol) mit $Co(btmbzac)_2$ **50a** (131 mg, 0.20 mmol) in *i*PrOH (8 ml) 6 h bei 60 °C umgesetzt und die Lösung aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden die Oxidationsprodukte säulenchromatographisch [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:3 (v/v)] getrennt.

1. Fraktion: R_f = 0.58 [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:3 (v/v)].



2,7,7-Trimethyl-2-hydroxyoctan-6-on (**40**)

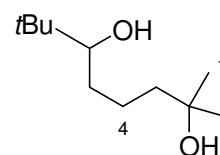
1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 1.13 [s, 9 H, $C(CH_3)_3$], 1.22 (s, 6 H, 2- CH_3), 1.39-1.45 (m, 2 H, 4-H), 1.58-1.69 (m, 2 H, 3-H), 2.17 (s, 1 H, OH), 2.50 (t, J = 7.0 Hz, 2 H, 5-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 18.64 (C4), 26.42 [$C(CH_3)_3$], 29.20 (2- CH_3), 36.61 (C5), 43.26 (C3), 44.02 [$C(CH_3)_3$], 70.87 (C2), 215.8 (C6).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 168 ($M^+ - 2 CH_3$, 10 %), 111 (48), 83 (33), 69 (72), 57 (100).

GC (ZB 5, TP 3): t_r = 12.05 min.

2. Fraktion: R_f = 0.42 [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:3 (v/v)].



2,7,7-Trimethyloctan-2,6-diol (**39**)^[53]

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 0.89 [s, 9 H, $C(CH_3)_3$], 1.22 (s, 6 H, 2- CH_3), 1.34-1.70 (m, 6 H, 3-H, 4-H, 5-H), 2.17 (s, 1 H, OH), 3.21 (dd, J = 10.4, 1.8 Hz, 1 H, 6-H).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 152 ($M^+ - 2 CH_3 - H_2O$, 3 %), 137 (13), 113 (30), 95 (100), 81 (27), 69 (73), 57 (67).

GC (ZB 5, TP 3): t_r = 12.66 min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[53] überein.

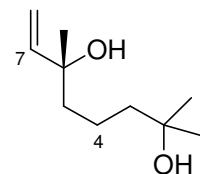
Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) wurde Bishomoallylalkohol **9** (171 mg, 1.00 mmol) mit $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) (111 mg, 0.20 mmol) in *i*PrOH (15 h), EtOH (15–168 h) oder in einem Gemisch aus CHD/C₆H₆ [50:50 (v/v)] (4.5 h) (je 8 ml) oder mit $\text{Co}(\text{btfmbzac})_2$ (**50a**) (66.0 mg, 0.10 mmol oder 131 mg, 0.20 mmol) in *i*PrOH (8 ml) 4–6 h bei 60 °C umgesetzt und die Produktausbeuten GC-analytisch bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.4, Einträge 1–6, Seite 140).

3.5.6.6.2 Oxidation von Linalool **41**

Analog der Vorschrift 3.5.6.1 (A) (Seite 100) wurde Linalool **41** (154 mg, 1.00 mmol) mit $\text{Co}(\text{btfmbzac})_2$ (**50a**) (132 mg, 0.20 mmol) in *i*PrOH (8 ml) 6 h bei 60 °C umgesetzt und die Lösung aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:3 (v/v)] gereinigt.

2,6-Dimethyloct-7-en-2,6-diol (**43**)^[54]

$R_f = 0.29$ [SiO_2 , Aceton/Pentan = 1:3 (v/v)].



¹H-NMR (CDCl_3 , 600 MHz): $\delta = 1.18$ (s, 6 H, 2- CH_3), 1.26 (s, 3 H, 6- CH_3), 1.33-1.40 (m, 2 H, 4-H), 1.40-1.45 (m, 2 H, 3-H), 1.46-1.53 (m, 2 H, 5-H), 5.02 (dd, $J = 10.7, 1.0$ Hz, 1 H, 8- H^E), 5.18 (dd, $J = 17.3, 1.0$ Hz, 1 H, 8- H^Z), 5.89 (dd, $J = 17.4, 10.7$ Hz, 1 H, 7-H).

¹³C-NMR (CDCl_3 , 150 MHz): $\delta = 18.63$ (C4), 27.74 (6- CH_3), 29.22 (2- CH_3), 42.60 (C5), 44.04 (C3), 71.01 (C2), 73.23 (C6), 111.6 (C8), 145.1 (C7).

MS (70 eV, EI): m/z (%) = 136 ($\text{M}^+ - 2 \times \text{H}_2\text{O}$, 16 %), 121 (42), 107 (25), 93 (100), 79 (97), 68 (52), 53 (52).

GC (ZB 5, TP 3): $t_r = 11.11$ min.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben^[54] überein.

Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) wurde Linalool **41** (154 mg, 1.00 mmol) mit $\text{Co}(\text{tfacam})_2$ (**18a**) (111 mg, 0.20 mmol) in *i*PrOH (60–75 °C, 1.5–15 h), 2-Butanol (99 °C, 15h) oder in einem Gemisch aus CHD/C₆H₆ [50:50 (v/v)] (60 °C, 2 h) (je 8 ml) oder mit $\text{Co}(\text{btfmbzac})_2$ (**50a**) (132 mg, 0.20 mmol) in *i*PrOH (8 ml, 60 °C, 6 h) umgesetzt und die Produktausbeuten GC-analytisch bestimmt (Anhang, Tabelle 4.5.5, Einträge 1–7, Seite 141).

3.5.6.7 Oxidation von 1-Phenylpent-4-en-1-ol (3b)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift 3.5.6.2 (Seite 101) wurde Alkenol **3b** (162 mg, 1 mmol) mit Komplex **18a** (55.0 mg, 0.10 mmol) in heißem *i*PrOH (8 ml, 60 °C) 3–15 h unter Sauerstoffatmosphäre (1–3 bar) umgesetzt, H₂O und Aceton nach den Vorschriften 3.5.4.1 (Seite 95) und 3.5.4.2 (Seite 96) bestimmt und die Umsätze und Ausbeuten der Reaktionen GC-analytisch ermittelt (Tabelle 3.2.10, Einträge 1–3, Seite 49).

3.5.6.8 Versuche zur Oxidation weiterer Substrate

Das Alkenon 2,2-Dimethylhept-6-en-3-on (**7**) (141 mg, 1.01 mmol), die acetylierten Bishomoallylalkohole 2,2-Dimethylhept-6-en-3-acetat (**15a**) (184 mg, 1.00 mmol) und 1-Phenylpent-4-en-1-acetat (**15b**) (204 mg, 1.00 mmol), der Allylalkohol 2-Allyl-4-methylphenol (**44**) (150 mg, 1.01 mmol) und die Carbonylverbindung 4-*tert*-Butylcyclohexanon **47** (154 mg, 1.00 mmol) wurden gemäß der allgemeinen Vorschrift 3.5.6.1 (B) (Seite 100) mit (+)-Co(tfacam)₂ (**18a**) (55.3 mg, 0.10 mmol oder 111 mg, 0.20 mmol) in *i*PrOH (8 ml) 15 h bei 60 °C gerührt und die Lösungen nach Aufarbeitung gaschromatographisch quantitativ untersucht. Dabei konnten keine Oxidationsprodukte beobachtet werden.

3.5.6.8.1 Versuche zur Oxidation von Thianthren-5-oxid (SSO) (46)

Thianthren-5-oxid (SSO) (**46**) (23.1 mg, 100–101 µmol oder 118 mg, 507 µmol) wurde mit (+)-Co(tfacam)₂ (**18a**) (13.8–15.0 mg, 25.0–27.1 µmol oder 27.1 mg, 49.0 µmol) in *i*PrOH (4 ml) 2.5 h–10 Tage bei 60 °C gerührt. Nachdem das Gemisch gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 3.5.6.1 (Seite 100) aufgearbeitet wurde, wurde 1 ml der Lösung entnommen, mit CH₂Cl₂ auf 50 ml verdünnt und HPLC- sowie GC-analytisch vermessen. Dabei konnten keine Oxidationsprodukte beobachtet werden.

3.6 Literatur

- [1] V. H. Rawal, S. P. Singh, C. Dufour, C. Michoud, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7718–7727.
- [2] J. Hartung, M. Hiller, P. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1996**, *9*, 1425–1436.
- [3] Y. Taura, M. Tanaka, X.-M. Wu, K. Funakoshi, K. Sakai, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4879–4888.
- [4] J. P. Michael, M. M. Nkwelo, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2549–2560.

- [5] a) A. Togni, *Organometallics* **1990**, *9*, 3106–3113. b) M. D. Mc Creary, D. W. Lewis, D. L. Wernik, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1038–1054.
- [6] K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5254–5256.
- [7] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, 101. Auflage, Berlin, 1995.
- [8] A. Nishinaga, H. Tomita, H. Ohara, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1751–1754.
- [9] S. Drees, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2002**.
- [10] J.-M. Brunel, O. Pardigon, M. Maffei, G. Buono, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1243–1246.
- [11] D. Yang, C. Zhang, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4814–4818.
- [12] C. García, T. Martín, V. S. Martín, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1420–1428.
- [13] F. Lipari, S.J. Swarin, *J. Chrom.* **1982**, *247*, 297–306.
- [14] a) G. Wieland, *Wasserbestimmung durch Karl-Fischer-Titration*, GIT-Verlag, Darmstadt, **1985**. b) Eugen Scholz, *HYDRANAL[®]-Praktikum: Wasserreagenzien nach Eugen Scholz für die Karl-Fischer Titration*, Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze, **2006**.
- [15] D. Schuch, *Diplomarbeit*, TU Kaiserslautern, **2006**.
- [16] B. Menéndez Pérez, D. Schuch, J. Hartung, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3532–3541.
- [17] in Anlehnung an A. Togni, *Organometallics* **1990**, *9*, 3106–3113.
- [18] D. Schuch, werdende Dissertation, TU Kaiserslautern, voraussichtlich **2009**.
- [19] S. Inoki, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1990**, 67–70.
- [20] a) J. Hartung, M. Greb, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 67–84. b) Z.-M. Wang, S.-K. Tian, M. Shi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 667–670.
- [21] A. L. Crumbliss, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 55–60.
- [22] T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, *13*, 252–260.
- [23] D. E. Hamilton, R. S. Drago, A. Zombeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 374–379.
- [24] T. Mukaiyama, S. Isayama, S. Inoki, K. Kato, T. Yamada, T. Takai, *Chem. Lett.* **1989**, 449–452.
- [25] R. T. Tang, J. K. Kochi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 3845–3856.
- [26] D. Schuch, P. Fries, M. Dönges, B. Menéndez Pérez, J. Hartung „*Reductive and Brominative Termination of Alkenol Cyclization in Aerobic Cobalt-Catalyzed Reactions*“, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [27] Y.-R. Luo, *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*, CRC Press, Boca Raton, **2003**.

- [28] a) T. Mukaiyama, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 17–35. b) V. B. Sharma, S. L. Jain, B. Sain, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, 212, 55–59.
- [29] a) B. S. Tovrog, S.E. Diamond, F. Mares, A. Szalkiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3522–3526. b) M. J. Schultz, M. S. Sigman, *Tetrahedron* **2006**, 62, 8227–8241.
- [30] A. Nishinaga, T. Yamada, H. Fujisawa, K. Oshizaki, H. Ihara, T. Matsuura, *J. Mol. Catal.* **1988**, 48, 249–264.
- [31] a) L. Colonge, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1949**, 20-21. b) J. Hartung, F. Gallou, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6706–6716.
- [32] A. Ludwig, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2003**.
- [33] a) P. Wijkens, P. Vermeer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 301, 247-256. b) D. V. Avilov, M. G. Malusare, E. Arslanacan, D. C. Dittmer, *Org. Lett.* **2004**, 13, 2225-2228.
- [34] P. Schmidt, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2002**.
- [35] a) C. D. Kachel, I. D. Rae, A. M. Redwood, *Aust. J. Chem.* **1975**, 28, 2315-2316. b) T. Hirao, T. Fujii, Y. Ohshiro, *Tetrahedron* **1994**, 34, 10207-10214.
- [36] M. Kimura, A. Ezoe, M. Mori, K. Iwata, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8559–8568.
- [37] L. Colonge, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 2733–2738-21.
- [38] a) A. Padwa, D. Eastman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91,462–467. b) M. Nakamura, M. Miki, T. Majima, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2000**, 1, 415–420.
- [39] H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koermer, C. J. Lattimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1493–1501.
- [40] a) E. C. Hsu, G. Holzwarth, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6902–6906. b) M. M. Dell'Anna, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, M. R. Taurino, V. Calò, A. Nacci, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 151, 61–69.
- [41] P. M. O'Neill, S. Hindley, M. D. Pugh, J. Davies, P. G. Bray, B. K. Park, D. S. Kapu, S. A. Ward, P. A. Stocks, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 8135–8138.
- [42] B. Menéndez Pérez, J. Hartung, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 960–962.
- [43] M. G. Moloney, D. R. Paul, R. M. Thompson, E. Wright, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 2551–2562.
- [44] M. C. Benhamou, G. Etemad-Moghadam, V. Speziale, A. Lattes, *J. Heterocycl. Chem.* **1978**, 15, 1313–1318.
- [45] N. J. Kerrigan, P. C. Hutchison, T. D. Heightman, D. J. Procter, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 2476–2482.

- [46] A. Schmitt, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 871–876.
- [47] G. A. Molander, K. O. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 830–846.
- [48] A. Manzocchi, R. Casati, A. Fiecchi, E. Santaniello, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1987**, 2753–2757.
- [49] a) C. S. Cho, B. T. Kim, T.-J. Kim, S. C. Shim, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 9020–9022.
b) K. Fujita, C. Asai, T. Yamaguchi, F. Hanasaka, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4017–4019.
- [50] H.-C. Zhang, B. D. Harris, M. J. Constanzo, E. C. Lawson, C. A. Maryanoff, B. E. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7964–7981.
- [51] A. Clerici, N. Pastori, O. Porta, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *12*, 3326–3335.
- [52] J. Hartung, S. Drees, M. Greb, P. Schmidt, I. Svoboda, H. Fuess, A. Murso, D. Stalke, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *13*, 2388–2408.
- [53] F. Foubelo, S. A. Saleh, M. Yus, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3478–3483.
- [54] a) K. Takabe, T. Katagiri, J. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *34*, 3005–3006. b) M. Miyazawa, T. Murata, *J. Oleo. Sci.* **2001**, *50*, 921–925.

4 Anhang

4.1 Verwendete Messgeräte

Schmelzpunkte (Schmp.): Schmelzpunkte wurden an einem Electrothermal IA 9000-Gerät der Fa. Reichert oder an einer Apparatur nach Thiele (maximale Messtemperatur 300 °C) bestimmt.

Kernresonanzspektroskopie (¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹⁹F-NMR, ³¹P-NMR): Die NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur an den FT-NMR-Geräten DPX 200, DPX 400 oder DMX 600 der Fa. Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind in Einheiten der δ -Skala angegeben [ppm]. Als interner Standard dienten die Resonanzsignale der Restprotonen des verwendeten deuterierten Lösungsmittels bei ¹H-NMR-Spektren [z. B. $\delta_{\text{H}} = 7.26$ (CDCl₃)] bzw. die entsprechenden Resonanzsignale bei ¹³C-NMR-Spektren [$\delta_{\text{C}} = 77.0$ (CDCl₃)] und ³¹P-NMR-Spektren [$\delta_{\text{P}} = 0.00$ [85 Gew.proz. H₃PO₄ in H₂O]]. Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m_c = zentriertes Multiplett und m = Multiplett. Die Kopplungskonstanten *J* sind in Hertz (Hz) angegeben. Aromatische Signalgruppen werden, wenn keine differenzierte Zuordnung möglich ist, durch Ar-H bzw. Ar-C gekennzeichnet.

Elementaranalysen: Die Bestimmung der gewichtprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde an einem Perkin Elmer Elemental Analyser 2400 CHN durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie: Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren diente ein Zweistrahlenspektrophotometer der Fa. Varian, Modell Cary 100 Conc. Bei allen Messungen wurden SUPRASIL[®] Quarzküvetten vom Typ 110 QS der Fa. Hellma[®] mit einer Schichtdicke von 1 cm und Lösungsmittel von höchster spektraler Reinheit (MeOH, Uvasol[®]) verwendet. In runden Klammern sind die Logarithmen der Extinktionskoeffizienten $\{(\epsilon) \text{ in } [\text{m}^2 \text{ mol}^{-1}]\}$ angegeben. Alle Spektren wurden bei 20 °C aufgenommen.

IR-Spektroskopie: Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR-1000-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer aufgenommen. Es wurden NaCl-Platten oder KBr-Presslinge verwendet.

Drehwerte: Für die Messung der optischen Drehungen (α_D^{20}) wurde ein Polarimeter vom Typ P3001 RS der Fa. Krüss verwendet. Alle Messungen wurden bei der Wellenlänge der D-Linie (D) des Natriumlichtes ($\lambda = 589 \text{ nm}$) und bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Angegeben sind die spezifischen Drehwerte $[\alpha]_D^{20}$ in $[\text{ }^\circ \text{ ml g}^{-1} \text{ dm}^{-1}]$, die wie folgt berechnet wurden:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_D^{20} \times 100}{c \times d}$$

α_D^{20} gemessener Drehwinkel (optische Drehung) $[\text{ }^\circ]$

c Konzentration in $\text{g}/100 \text{ ml}$

d Küvettenlänge $[\text{dm}]$

Einkristallstrukturanalysen: Die Vermessung der erhaltenen Einkristalle erfolgte an einem Gemini S Ultra Diffraktometer der Fa. Oxford Diffraction. Die Lösung und die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgten mit dem Programm SHELXS97.

Mikrowelle: Für Mikrowellenexperimente wurde ein CEM Discover[®]-Gerät verwendet, welches mit einem IR-Temperatursensor und einem 20 bar Überdruckventil ausgestattet war. Die Reaktionen wurden im geöffneten System bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 min Aufheizzeit) und bei einer Leistung von 300 Watt durchgeführt.

Volumetrische Karl-Fischer-Titration: Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte volumetrisch mit dem 702 SM Titrino der Fa. Metrohm. Die Bestimmung des Titers (t) erfolgte nach der Gleichung:

$$t [\text{mg ml}^{-1}] = \frac{\text{mg H}_2\text{O (Standard)}}{\text{ml Titrant}}$$

Der Wassergehalt in der zu untersuchenden Probe (gegebenenfalls gefolgt von Abzug gemessener Blindwerte) wurde wie folgt berechnet:

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{ges.}} [\text{mg}] = \frac{\text{ml Titrant} \times t \times \text{ml Probe (gesamt)}}{\text{ml Probe (eingespritzt)}}$$

MALDI-TOF-MS: Die Massenspektrometrische Analyse von Komplexen erfolgte mit Hilfe eines Ultraflex MALDI TOF/TOF der Fa. Bruker. Als Matrix wurde 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) verwendet.

4.2 Chromatographische Methoden

Dünnschichtchromatographie: Es wurden Kieselgel-Aluminiumfolien 60 F₂₅₄ der Firma Merck und POLIGRAM SIL G/UV₂₅₄ der Fa. Macherey-Nagel verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte anhand der Fluoreszenzlöschungen bei 254 nm, der Eigenfluoreszenzen bei 366 nm sowie des Färbeverhaltens gegenüber Schwefelsäure-Anisaldehyd-Reagenz (Ekkerts-Reagenz).

Säulenchromatographie: Als Säulenfüllmaterial diente Kieselgel der Firma Merck mit einer Korngröße von 40–63 µm. Die Säulen wurden nass befüllt und bei Bedarf zur Regulierung der Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase vorsichtig mit Stickstoff (99.8 %, mit CaCl₂ getrocknet) der Fa. Air Liquide Deutschland GmbH unter Druck gesetzt (Blitzsäulenchromatographie).^[1]

MS-gekoppelte Gaschromatographie (GC/MS): Für die GC/MS-Analysen wurde eine Anlage der Fa. Agilent Technologies (Autosampler 7683 Series, Gaschromatograph 6890N, Massenspektrometer 5973) oder eine Anlage der Fa. Hewlett Packard (GC System, Injector, MSD der HP 6890 Series) verwendet. Die Auswertung wurde mit Hilfe der Software MSD Chemstation D01.02.16 (Version vom 15. 04. 2004) durchgeführt. Als Trägergas diente Helium mit einer Flussrate von 1 ml min⁻¹ (59.7 kPa). Die Injektor- und Detektortemperaturen betragen 250 °C. Zur Trennung wurde eine ZB-5-Säule der Firma Phenomenex und eine DB-5-MS-Säule der Firma Agilent (30 bzw. 27.8 m × 0.25 mm, 0.25 µm Filmdicke) verwendet. Temperaturprogramme: TP1: Anfangstemperatur 40 °C (3 min), linearer Temperaturanstieg (10 °C min⁻¹) bis 280 °C, Endtemperatur 280 °C (10 min) bei eine Säulenlänge von 30 m. TP2: Anfangstemperatur 70 °C (1 min), linearer Temperaturanstieg (10 °C min⁻¹) bis 150 °C, linearer Temperaturanstieg (25 °C min⁻¹) bis 280 °C, Endtemperatur 280 °C (20 min) bei eine Säulenlänge von 30 m. TP3: Anfangstemperatur 40 °C (3 min), linearer Temperaturanstieg (10 °C min⁻¹) bis 280 °C, Endtemperatur 280 °C (10 min) bei eine Säulenlänge von 27.8 m. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß (EI). Die Energie betrug dabei 70 eV. Die in runden Klammern angegebenen Zahlen bei den massenspektroskopischen Daten geben die Intensitäten der Signale bezogen auf den Basispeak (I = 100 %) an.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC): Messungen für quantitative Acetonbestimmung wurden an einer Anlage der Fa. Merck (Autosampler AS-2000, L-6200A Intelligent Pump, L-4250-UV-Detektor) durchgeführt und die Chromatogramme mit einem D-2500 Chromato-Integrator aufgenommen. Zur Trennung diente eine Delta Bond-(AK)-Säule der Fa. Keystone Scientific, Inc. [150 mm × 4.6 mm, Säulenfüllung: Octadecylsilan (C₁₈), Korngröße 5 µm, Porengröße 300 Å], die mit einer Delta Bond (AK)-Vorsäule der Fa. Keystone Scientific, Inc. (10 mm × 4.0 mm) versehen wurde. Als Eluenten dienten CH₃CN p.a. (A) und destilliertes Wasser (B). Elutionsgradient (Flussrate: 1.5 ml min⁻¹, Injektionsvolumen: 20 µl, Detektionswellenlänge: λ = 365 nm): 30 % (A) bis 55 % (A) in 11 min, isokratisch bei 55 % (A) für 4 min, 55 % (A) bis 70 % (A) in 1 min, isokratisch bei 70 % (A) für 9 min, 70 % (A) bis 30 % (A) in 1 min und isokratisch bei 30 % (A) für 9 min.

Die Identifizierung des in den Proben enthaltenen Acetons erfolgte über den Vergleich der Retentionszeiten mit dem eines Standards. Quantifiziert wurde über eine durch externe Standards erstellte Eichgerade, wobei die Peakfläche als Bewertungsgrundlage herangezogen wurde. Die Eichung wurde an jedem Messtag mit Standards überprüft. Zur Erstellung der Kalibriergeraden, Bestimmung der Wiederfindungsraten sowie Messung von Proben und -blindwerten wurde eine zweifache Vermessung durchgeführt.

4.3 Vorbereitung von Proben und Versuchen

Probenvorbereitung für NOE-Experimente: Die NOESY-Proben (in CDCl₃) wurden durch zehnmütiges Einleiten von Argon im Ultraschallbad gespült und sorgsam verschlossen. Die Spektren wurden bei 20 °C an einem DMX 600 Spektrometer der Fa. Bruker aufgenommen.

Probenvorbereitung für die Enantiomerenbestimmung^[2]: Unter Schutzgasatmosphäre wurde Triethylamin (1 mmol) zu einer Lösung von 2-Chloro-(4*R*,5*S*)-bis-(ethyloxycarbonyl)-1,3,2-dioxaphospholan (1 mmol) in wasserfreiem THF (4 mL) gegeben. Die Mischung wurde bei 20 °C 15 min gerührt. Anschließend wurde der zu untersuchende Alkohol (250–500 µmol) zugegeben und die Lösung für weitere 5 min gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung in ein NMR-Röhrchen überführt und mit CDCl₃ (100 µl) versetzt. Die ³¹P-NMR-Spektren wurden bei 243 MHz aufgenommen.

Lösungsmittel und Inertgas: Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[3] gereinigt und getrocknet. Bei den Synthesen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurde Stickstoff (99.8 %, mit CaCl₂ getrocknet) der Fa. Air Liquide Deutschland GmbH als Inertgas verwendet.

Ausgangsverbindungen und Reagenzien: Die Synthesen und Bezugsquellen der benötigten Ausgangs- und Referenzverbindungen sind bereits in Kapitel 4.1 aufgeführt. Ausgangsverbindungen und Reagenzien, auf deren Quellen nicht explizit verwiesen wurde, waren kommerziell erhältlich (Aldrich, Fluka, Merck) oder wurden aus der Chemikalienausgabe der Technischen Universität Kaiserslautern bezogen und bei Bedarf nach den entsprechenden Standardmethoden^[3] gereinigt.

4.4 Sauerstoffaufnahme

Tabelle 4.4.1 Sauerstoffaufnahme einer Lösung von $[\text{Co}(\text{tfacam})_2]$ (**18a**) (1.00 mmol, $c_0 = 0.10 \text{ M}$) in Isopropanol (10 ml) bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Eintrag	Zeit [h]	O ₂ -Aufnahme [mmol]	Eintrag	Zeit [h]	O ₂ -Aufnahme [mmol]	Eintrag	Zeit [h]	O ₂ -Aufnahme [mmol]
1	0.00	0.00	39	26.75	1.71	77	45.00	2.31
2	0.25	0.00	40	27.25	1.74	78	45.75	2.31
3	0.75	0.00	41	27.50	1.75	79	46.00	2.33
4	1.00	0.00	42	27.75	1.76	80	46.25	2.33
5	14.5	0.82	43	28.25	1.78	81	47.00	2.34
6	15.00	0.86	44	28.75	1.80	82	47.50	2.35
7	15.50	0.90	45	29.00	1.80	83	48.25	2.37
8	16.00	0.94	46	29.25	1.82	84	48.75	2.41
9	16.50	0.98	47	29.75	1.84	85	49.25	2.41
10	16.75	1.02	48	30.25	1.86	86	62.25	2.66
11	17.00	1.05	49	30.75	1.88	87	62.50	2.66
12	17.25	1.06	50	31.25	1.90	89	63.25	2.66
13	17.50	1.08	51	31.75	1.92	90	64.00	2.68
14	18.50	1.16	52	32.25	1.92	91	64.50	2.69
15	19.00	1.21	53	32.50	1.94	92	65.00	2.70
16	19.25	1.23	54	32.75	1.95	93	66.00	2.70
17	19.75	1.27	55	33.00	1.96	94	67.00	2.71
18	20.00	1.29	56	33.25	1.96	95	68.00	2.72
19	20.25	1.30	57	33.75	1.98	96	69.00	2.72
20	20.75	1.33	58	34.00	1.99	97	70.00	2.73
21	21.25	1.35	59	34.25	1.99	98	71.00	2.73
22	21.50	1.38	60	34.50	2.00	99	72.00	2.74
23	21.75	1.39	61	34.75	2.00	100	72.50	2.74
24	22.00	1.43	62	35.00	2.02	101	87.25	2.88
25	22.25	1.45	63	38.50	2.16	102	89.25	2.88
26	22.50	1.47	64	39.00	2.17	103	90.25	2.88
27	23.00	1.49	65	39.25	2.17	104	92.25	2.89
28	23.25	1.51	66	39.50	2.18	105	93.25	2.89
29	23.50	1.52	67	39.75	2.18	106	94.25	2.90
30	24.00	1.55	68	40.00	2.19	107	95.25	2.91
31	24.25	1.58	69	40.25	2.19	108	96.25	2.92
32	24.50	1.59	70	40.50	2.20	109	97.00	2.93
33	24.75	1.60	71	40.75	2.21	110	109.25	3.07
34	25.00	1.62	72	41.50	2.21	111	112.50	3.08
35	25.25	1.64	73	42.50	2.25	112	119.75	3.13
36	25.50	1.65	74	43.00	2.26	113	138.25	3.21
37	25.75	1.66	75	44.00	2.29			
38	26.25	1.68	76	44.75	2.31			

Tabelle 4.5.1 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**)

Eintrag	Co(II) [mol%]	Bedingungen Solvens ^[b] (ml), <i>T</i> [°C], <i>t</i> [h]	Umsatz 3a		Ausbeuten [%] ^[a]					
			[%] ^[a]	21a (<i>cis:trans</i>) ^[a]	22a	23a	24a (<i>dr</i>) ^[a]	25a	26a	27a
<i>Komplex-Variation</i>										
1	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5	91	63 (< 1:99)	– ^[c]	6	1 (66:38)	11	4	3
2	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5, MS 4Å, <i>in situ</i>	98	60 (< 1:99)	2	5	7 (56:44)	15	6	2
3	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5, <i>in situ</i>	quant.	51 (< 1:99)	19	3	3 (55:45)	12	4	1
4	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 1.5, MW ^[d]	quant.	50 (2:98)	16	1	2 (53:47)	11	3	2
5	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 1.5, MW ^[d] , MS 4Å	91	49 (< 1:99)	16	3	6 (63:37)	6	1	– ^[c]
6	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 70, 1.5, MW ^[d]	quant.	45 (2:98)	31	1	2 (51:49)	7	2	2
7	18b (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 3.0	14	4 (< 1:99)	1	– ^[c]	– ^[c]	1	– ^[c]	– ^[c]
8	18b (20)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.0, MS 4Å	21	4 (< 1:99)	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]
9	18b (20)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 15, MS 4Å	22	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]
10	18c (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 15, <i>in situ</i>	26	3 (11:89)	< 1	– ^[c]	– ^[c]	< 1	– ^[c]	– ^[c]
11	18d (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 3.0	81	43 (1:99)	18	5	2 (54:46)	4	1	– ^[c]
12	18d (10)	<i>i</i> PrOH (8), 75, 16	> 99	40 (2:98)	37	1	– ^[c]	6	3	1
13	18d (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5, <i>in situ</i>	15	11 (< 1:99)	1	2	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]
14	18d (10)	<i>i</i> PrOH (8), 70, 15, <i>in situ</i>	80	39 (< 1:99)	33	1	1 (53:47)	2	2	– ^[c]
15	18d (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.0, MW ^[d]	95	44 (1:99)	31	4	2 (55:45)	3	1	– ^[c]

^[a] GC-analytisch, bei *cis:trans* < 1:99 *cis*-**21a** nicht detektiert. ^[b] Solvens (p.a). ^[c] nicht detektiert (GC). ^[d] Mikrowellenstrahlung (300 Watt).

Tabelle 4.5.1 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) (Fortsetzung)

Eintrag	Co(II) [mol%]	Bedingungen Solvens ^[b] (ml), T [°C], t [h]	Umsatz 3a		Ausbeuten [%] ^[a]					
			[%] ^[a]	21a (<i>cis:trans</i>) ^[a]	22a	23a	24a (<i>dr</i>) ^[a]	25a	26a	27a
<i>Komplex-Variation (Fortsetzung)</i>										
16	50a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 15 min	quant.	64 (< 1:99)	14	6	6 (52:48)	3	– ^[c]	– ^[c]
17	50a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 1.5	quant.	61 (< 1:99)	16	4	8 (34:66)	8	– ^[c]	– ^[c]
18	50a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.0	quant.	48 (< 1:99)	25	2	6 (38:62)	6	4	– ^[c]
19	50b (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 1.0	94	45 (< 1:99)	33	4	3 (57:43)	– ^[c]	1	1
20	50b (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5	quant.	49 (1:99)	28	8	4 (52:48)	3	1	1
21	52 (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 24	71	35 (< 1:99)	– ^[c]	1	1 (63:37)	5	2	3
22	52 (20)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 15	18	2 (< 1:99)	– ^[c]	– ^[c]	< 1	1	< 1	– ^[c]
<i>Lösungsmittelabhängigkeit</i>										
23	18a (10)	EtOH (8), 60, 2.5	29	16 (< 1:99)	– ^[c]	4	– ^[c]	2	1	1
24	18a (10)	EtOH (8), 60, 2.5, MS 4Å, <i>in situ</i>	38	22 (< 1:99)	– ^[c]	6	– ^[c]	4	– ^[c]	– ^[c]
25	18a (20)	EtOH (8), 60, 15, MS 4Å	quant.	50 (< 1:99)	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
26	18a (10)	<i>t</i> BuOH (8), 60, 2.5	82	31 (< 1:99)	– ^[c]	9	– ^[c]	11	9	3
27	18a (20)	<i>t</i> BuOH (8), 60, 15, MS 4Å	quant.	32 (< 1:99)	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
28	18a (10)	<i>c</i> C ₅ H ₉ OH (8), 60, 2.5	39	8 (< 1:99)	18	2	– ^[c]	1	< 1	– ^[c]
29	18a (20)	<i>c</i> C ₅ H ₉ OH (8), 60, 15, MS 4Å	quant.	31 (< 1:99)	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
30	18a (10)	<i>c</i> C ₅ H ₉ OH (8), 110, 1, MW ^[e]	70	27 (< 1:99)	21	3	– ^[c]	2	2	1

^[a] GC-analytisch, bei *cis:trans* < 1:99 *cis*-**21a** nicht detektiert. ^[b] Solvens (p.a). ^[c] nicht detektiert (GC). ^[d] nicht bestimmt.

^[e] Mikrowellenstrahlung (300 Watt).

Tabelle 4.5.1 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) (Fortsetzung)

Eintrag	Co(II) [mol%]	Bedingungen Solvens ^[b] (ml), T [°C], t [h]	Umsatz 3a		Ausbeuten [%] ^[a]					
			[%] ^[a]	21a (<i>cis:trans</i>) ^[a]	22a	23a	24a (<i>dr</i>) ^[a]	25a	26a	27a
<i>Lösungsmittelabhängigkeit (Fortsetzung)</i>										
31	18a (20)	CF ₃ CH ₂ OH (8), 60, 15, MS 4Å	48	25 (8:92)	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]
32	18a (10)	RR'C=O ^[d] (8), 60, 2.5	70	9 (15:85)	36	3	– ^[e]	2	2	1
33	18a (10)	<i>t</i> BuCHO (8), 60, 2.5	42	< 1 (< 1:99)	40	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]
34	18a (10)	EtCH(OEt) ₂ (8), 60, 2.5	85	42 (< 1:99)	13	6	– ^[e]	10	8	– ^[e]
35	18a (10)	CHD/C ₆ H ₆ ^[f] (8), 60, 2.5	98	8 (< 1:99)	90	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]
36	18a (20)	CH ₂ Cl ₂ (8), 20, 48, MS 4Å	85	28 (6:94)	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]
<i>Konzentrationsabhängigkeit</i>										
37	18a (10)	<i>i</i> PrOH (1), 60, 1, <i>c</i> ₀ =0.1 M	quant.	44 (< 1:99)	27	2	6 (50:50)	7	3	1
38	18a (20)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 15, <i>c</i> ₀ =2.5 × 10 ⁻² M	quant.	50 (< 1:99)	23	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]	– ^[c]
39	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5, <i>c</i> ₀ =1.25 × 10 ⁻² M	91	63 (< 1:99)	– ^[e]	6	1 (62:38)	11	4	3
40	18a (7.5)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 15, <i>c</i> ₀ =9.38 × 10 ⁻³ M	74	47 (< 1:99)	– ^[e]	2	8 (57:43)	2	2	< 1
41	18a (5.0)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 15, <i>c</i> ₀ =6.25 × 10 ⁻³ M	58	40 (< 1:99)	– ^[e]	2	5 (61:39)	2	1	– ^[e]
42	18a (5.0)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 24, <i>c</i> ₀ =6.25 × 10 ⁻³ M	57	39 (< 1:99)	– ^[e]	2	5 (59:41)	2	1	– ^[e]
43	18a (2×10) ^[g]	<i>i</i> PrOH (25), 60, 15, <i>c</i> ₀ =4.00 × 10 ⁻³ M	94	78 (< 1:99)	– ^[e]	2	– ^[e]	7	2	3

^[a] GC-analytisch, bei *cis:trans* < 1:99 *cis*-**21a** nicht detektiert. ^[b] Solvens (p.a). ^[c] nicht bestimmt. ^[d] 2-Methylcyclohexan. ^[e] nicht detektiert (GC). ^[f] Cyclohexa-1,4-dien/Benzol [50:50 (v/v)]. ^[g] Zugabe der 2. Portion **18a** nach 13 h.

Tabelle 4.5.1 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) (Fortsetzung)

Eintrag	Co(II) [mol%]	Bedingungen Solvens ^[b] (ml), T [°C], t [h]	Umsatz 3a		Ausbeuten [%] ^[a]					
			[%] ^[a]	21a (<i>cis:trans</i>) ^[a]	22a	23a	24a (<i>dr</i>) ^[a]	25a	26a	27a
<i>Temperaturabhängigkeit</i>										
44	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 50, 2.5	51	34 (< 1:99)	– ^[c]	9	– ^[c]	5	1	1
45	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5	91	63 (< 1:99)	– ^[c]	6	1 (62:38)	11	4	3
46	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 70, 2.5	quant.	48 (< 1:99)	27	2	2 (53:47)	11	4	1
<i>Druckabhängigkeit</i>										
47	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5, <i>p</i> =1.0 bar	quant.	67 (< 1:99)	– ^[c]	6	1 (62:38)	11	4	3
48	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5, <i>p</i> =1.5 bar	82	53 (< 1:99)	– ^[c]	6	1 (46:54)	11	3	3
49	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5, <i>p</i> =2.0 bar	77	53 (< 1:99)	– ^[c]	6	– ^[c]	10	3	2
50	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5, <i>p</i> =3.0 bar	80	50 (< 1:99)	– ^[c]	5	1 (64:36)	8	3	2
<i>Zusatz von Additiven</i>										
51	18a (20)	<i>i</i> PrOH (8), 50, 5, TBHP ^[d] , MS 4Å	82	56 (< 1:99)	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]
52	18a (20)	<i>i</i> PrOH (8), 50, 5, TBHP ^[f] , MS 4Å	quant.	62 (< 1:99)	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]
53	18a (10)	<i>i</i> PrOH/ <i>c</i> C ₆ H ₁₁ CH ₃ ^[g] (8), 60, 2.5	quant.	36	22	2	3 (67:33)	15	5	– ^[c]
54	18a (20)	<i>i</i> PrOH/ <i>c</i> C ₆ H ₁₁ CH ₃ ^[g] (8), 60, 15, MS 4Å	quant.	36	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]	– ^[e]
55	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5, AIBN ^[h]	94	63 (< 1:99)	– ^[c]	4	4 (64:36)	13	4	3
56	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5, DBPO ^[h]	83	35 (1:99)	15	4	7 (56:44)	7	3	2

^[a] GC-analytisch, bei *cis:trans* < 1:99 *cis*-**21a** nicht detektiert. ^[b] Solvens (p.a). ^[c] nicht detektiert (GC). ^[d] 70 Gew.proz. Lösung in H₂O, 1 Äquiv. ^[e] nicht bestimmt. ^[f] 5.0 M Lösung in Nonan, 1 Äquiv. ^[g] 50:50 (v/v). ^[h] 1 Äquiv.

Tabelle 4.5.1 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) (Fortsetzung)

Eintrag	Co(II) [mol%]	Bedingungen Solvens ^[b] (ml), T [°C], t [h]	Umsatz 3a		Ausbeuten [%] ^[a]					
			[%] ^[a]	21a (<i>cis:trans</i>) ^[a]	22a	23a	24a (<i>dr</i>) ^[a]	25a	26a	27a
<i>Zusatz von Reduktionsmittel</i>										
57 ^[c]	18a (5.0)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 15, NH ₄ ⁺ HCO ₂ ⁻	10	< 1 (< 1:99)	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
58 ^[c]	18a (5.0)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 15, NH ₄ ⁺ H ₂ PO ₂ ⁻	10	< 1 (< 1:99)	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
59 ^[c]	18a (5.0)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 15, Ascorbinsäure	9	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
60 ^[e]	18a (5.0)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 18, NH ₄ ⁺ HCO ₂ ⁻	64	39 (< 1:99)	1	– ^[d]	1 (60:40)	3	2	– ^[d]
61 ^[f]	18a (5.0)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 19, NH ₄ ⁺ H ₂ PO ₂ ⁻	61	37 (< 1:99)	– ^[d]	– ^[d]	3 (59:41)	2	2	– ^[d]
<i>Zeitverlauf (I) c₀ = 0.1 M</i>										
62	18a (10)	<i>i</i> PrOH (1), 60, 0.5	55	22 (< 1:99)	22	4	1 (<1:99)	– ^[d]	– ^[d]	2
63	18a (10)	<i>i</i> PrOH (1), 60, 1.0	quant.	44 (< 1:99)	27	2	7 (50:50)	7	3	1
64	18a (10)	<i>i</i> PrOH (1), 60, 1.5	quant.	40 (< 1:99)	27	– ^[d]	7 (50:50)	7	3	1
65	18a (10)	<i>i</i> PrOH (1), 60, 3.0	quant.	37 (< 1:99)	24	– ^[d]	12 (54:46)	7	4	1
66	18a (10)	<i>i</i> PrOH (1), 60, 3.5	quant.	37 (< 1:99)	24	– ^[d]	13 (55:45)	6	4	1
67	18a (10)	<i>i</i> PrOH (1), 60, 4.0	quant.	36 (< 1:99)	24	– ^[d]	14 (55:45)	5	5	1
68	18a (10)	<i>i</i> PrOH (1), 60, 8.0	quant.	26 (< 1:99)	14	– ^[d]	24 (62:38)	1	11	2
<i>Zeitverlauf (II) c₀ = 1.25 × 10⁻² M</i>										
69	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 0.5	40	20 (< 1:99)	– ^[d]	5	– ^[d]	2	1	– ^[d]
70	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 1.0	57	35 (< 1:99)	– ^[d]	7	– ^[d]	5	2	1
71	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 1.5	70	44 (< 1:99)	– ^[d]	7	– ^[d]	6	2	1
72	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.0	82	55 (< 1:99)	– ^[d]	7	2 (71:29)	10	3	3
73	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 2.5	90	61 (< 1:99)	– ^[d]	6	3 (70:30)	11	4	3

^[a] GC-analytisch, bei *cis:trans* < 1:99 *cis*-**21a** nicht detektiert. ^[b] Solvens (p.a). ^[c] Zugabe von Additiven am Anfang der Reaktion. ^[d] nicht detektiert (GC). ^[e] Zugabe von NH₄⁺HCO₂⁻ nach 15 h. ^[f] Zugabe von NH₄⁺H₂PO₂⁻ nach 16 h.

Tabelle 4.5.1 Oxidation von 2,2-Dimethylhept-6-en-3-ol (**3a**) (Fortsetzung)

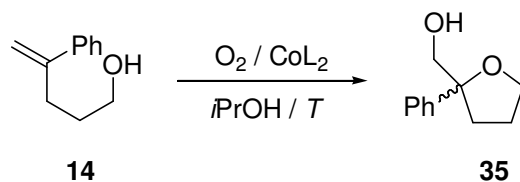
Eintrag	Co(II) [mol%]	Bedingungen Solvens ^[b] (ml), T [°C], t [h]	Umsatz 3a		Ausbeuten [%] ^[a]					
			[%] ^[a]	21a (<i>cis:trans</i>) ^[a]	22a	23a	24a (<i>dr</i>) ^[a]	25a	26a	27a
<i>Zeitverlauf (II) c₀ = 1.25 × 10⁻² M (Fortsetzung)</i>										
74	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 3.0	93	63 (< 1:99)	– ^[c]	5	3 (68:32)	12	4	3
75	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 4.0	97	67 (< 1:99)	– ^[c]	5	4 (66:34)	13	4	2
76	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 6.0	quant.	66 (< 1:99)	– ^[c]	2	10 (56:44)	9	4	2
77	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 15	quant.	51 (< 1:99)	18	– ^[c]	12 (53:47)	6	4	2
78	18a (10)	<i>i</i> PrOH (8), 60, 48	quant.	46 (< 1:99)	4	– ^[c]	22 (55:45)	– ^[c]	4	– ^[c]
<i>Zeitverlauf (III) c₀ = 4.00 × 10⁻³ M</i>										
79	18a (10)	<i>i</i> PrOH (25), 60, 3.0	16	11 (< 1:99)	– ^[c]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
80	18a (10)	<i>i</i> PrOH (25), 60, 4.0	33	22 (< 1:99)	– ^[c]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
81	18a (10)	<i>i</i> PrOH (25), 60, 5.0	39	31 (< 1:99)	– ^[c]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
82	18a (10)	<i>i</i> PrOH (25), 60, 6.0	46	37 (< 1:99)	– ^[c]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
83	18a (10)	<i>i</i> PrOH (25), 60, 7.0	53	38 (< 1:99)	– ^[c]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
84	18a (10)	<i>i</i> PrOH (25), 60, 8.0	55	40 (< 1:99)	– ^[c]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
85	18a (10)	<i>i</i> PrOH (25), 60, 9.0	60	47 (< 1:99)	– ^[c]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
86	18a (10)	<i>i</i> PrOH (25), 60, 24	74	60 (< 1:99)	– ^[c]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
87	18a (10)	<i>i</i> PrOH (25), 60, 25	74	63 (< 1:99)	– ^[c]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]

^[a] GC-analytisch, bei *cis:trans* < 1:99 *cis*-**21a** nicht detektiert. ^[b] Solvens (p.a). ^[c] nicht detektiert (GC). ^[d] nicht bestimmt.

Tabelle 4.5.2 Oxidation von (*E*)- und (*Z*)-Alkenole (*E*)- und (*Z*)-**11a–b**

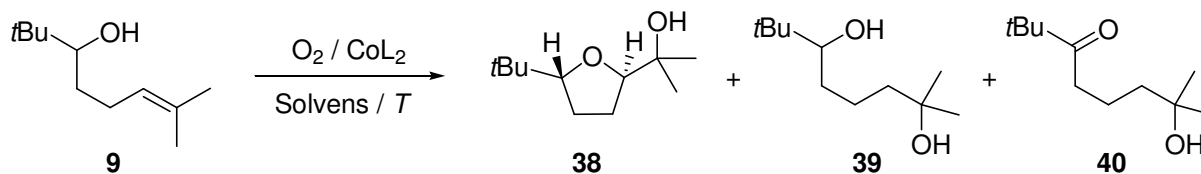
Eintrag	11	Co(II) [mol%]	Solvens ^[a]	<i>t</i> [h]	Umsatz 11 [%] ^[b]	Ausbeuten [%] ^[b]							
						28 ^[c] (<i>dr</i>) ^[b]	29	30	31	32	10	33	34
1	(<i>E</i>)- 11a	18a (20)	<i>i</i> PrOH	4	66	34 (56:44)	– ^[d]	1	2	7	4	17	– ^[d]
2	(<i>E</i>)- 11a	18a (10)	2-Butanol ^[e]	17	89	15 (27:73)	11	4	9	3	5	12	– ^[d]
3	(<i>E</i>)- 11a	18a (20)	CHD/C ₆ H ₆ ^[f]	5	quant.	5 (20:80)	73	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
4	(<i>E</i>)- 11b	18a (20)	<i>i</i> PrOH	4	82 ^[g]	22 (57:43)	– ^[d]	9	3	– ^[d]	– ^[d]	12	– ^[d]
5	(<i>Z</i>)- 11b	18a (20)	<i>i</i> PrOH	4	44	9 (67:33)	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	6	3	– ^[d]	19
6	(<i>E</i>)- 11a	50a (10)	<i>i</i> PrOH	1.5	97	63 (33:67)	17	– ^[d]	– ^[d]	6	7	– ^[d]	– ^[d]
7	(<i>E</i>)- 11a	50a (10)	<i>i</i> PrOH	15 min	60	17 (31:69)	10	– ^[d]	– ^[d]	1	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
8	(<i>E</i>)- 11a	50a (20)	<i>i</i> PrOH	2.5	quant.	59 (32:68)	18	– ^[d]	– ^[d]	8	8	– ^[d]	– ^[d]
9	(<i>E</i>)- 11a	50a (10)	CHD/C ₆ H ₆ ^[f]	2.5	quant.	8 (39:61)	86	– ^[d]	– ^[d]	1	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
10	(<i>E</i>)- 11a	50a (10)	CHD/C ₆ H ₆ ^[f]	1.5	74	11 (31:69)	58	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
11	(<i>Z</i>)- 11a	50a (10)	<i>i</i> PrOH	4	quant.	61 (39:61)	8	– ^[d]	– ^[d]	8	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
12	(<i>Z</i>)- 11a	50a (10)	CHD/C ₆ H ₆ ^[f]	3	96	9 (38:62)	71	– ^[d]	– ^[d]	5	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
13	(<i>E</i>)- 11b	50a (10)	<i>i</i> PrOH	2	97 ^[h]	53 (13:87)	– ^[d]	3	3	– ^[d]	– ^[d]	2	– ^[d]
14	(<i>E</i>)- 11b	50a (10)	CHD/C ₆ H ₆ ^[f]	3.5	quant. ^[i]	37 (38:62)	15	– ^[d]	2	10	– ^[d]	– ^[d]	– ^[d]
15	(<i>Z</i>)- 11b	50a (10)	<i>i</i> PrOH	3	98 ^[j]	17 (35:65)	1	– ^[d]	3	– ^[d]	3	– ^[d]	23
16	(<i>Z</i>)- 11b	50a (10)	CHD/C ₆ H ₆ ^[f]	3	89	16 (31:69)	47	– ^[d]	– ^[d]	2	3	– ^[d]	11

^[a] 8 ml Solvens (p.a), 60 °C. ^[b] GC-analytisch. ^[c] *cis:trans* < 1:99 *cis*-**28** nicht detektiert (GC). ^[d] nicht detektiert (GC). ^[e] 92 °C. ^[f] Cyclohexa-1,4-dien/Benzol [50:50 (v/v)]. ^[g] Zusätzliches Produkt: Benzaldehyd (32 %). ^[h] Zusätzliche Produkte: 1,5-Diphenylpentan-1,5-diol (7 %), 1,5-Diphenyl-5-hydroxypentan-1-on (4 %), Benzaldehyd (4 %). ^[i] Zusätzliches Produkt: Benzaldehyd (2 %). ^[j] Zusätzliche Produkte: 1,5-Diphenylpentan-1,5-diol (33 %), 1,5-Diphenyl-5-hydroxypentan-1-on (6 %).

Tabelle 4.5.3 Oxidation von 4-Phenylpent-4-en-1-ol (**14**)

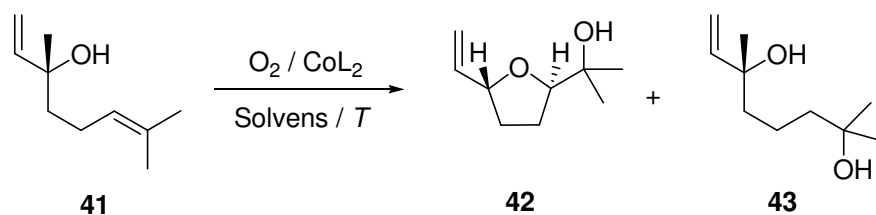
Eintrag	CoL ₂ [mol%]	T [°C]	t [h]	Umsatz 14 [%] ^[a]	Ausbeute 35 [%] ^[a, b]
1	18a (20)	60	4	66	38
2	<i>ent</i> - 18a (20)	60	4	80	37
3	18a (20)	60	15	65	12
4	18a (10)	75	16	15	8
5	50a (10)	60	4	82	66

^[a] GC-analytisch. ^[b] *dr* = 50:50.

Tabelle 4.5.4 Oxidation von 2,2,7-Trimethyloct-6-en-3-ol (**9**)

Eintrag	CoL ₂ [mol%]	Solvens ^[a]	t [h]	Umsatz 9 [%] ^[b]	Ausbeute [%] ^[b]		
					38 (<i>cis:trans</i>) ^[b]	39	40
1	18a (20)	<i>i</i> PrOH	15	47	15 (45:55)	3	4
2	18a (20)	EtOH	15	28	13 (57:43)	1	2
3	18a (20)	EtOH	168	47	18 (65:35)	— ^[c]	— ^[c]
4	18a (20)	CHD/C ₆ H ₆ ^[d]	4.5	4 ^[e]	— ^[c]	— ^[c]	— ^[c]
5	50a (10)	<i>i</i> PrOH	4	23	5 (< 1: 99)	7	6
6	50a (20)	<i>i</i> PrOH	6	88	9 (44:56)	40	28

^[a] 8 ml Solvens (p.a.). ^[b] GC-analytisch. ^[c] nicht detektiert (GC). ^[d] Cyclohexa-1,4-dien/Benzol [50:50 (v/v)]. ^[e] 96 % Wiederfindung von **9** (GC).

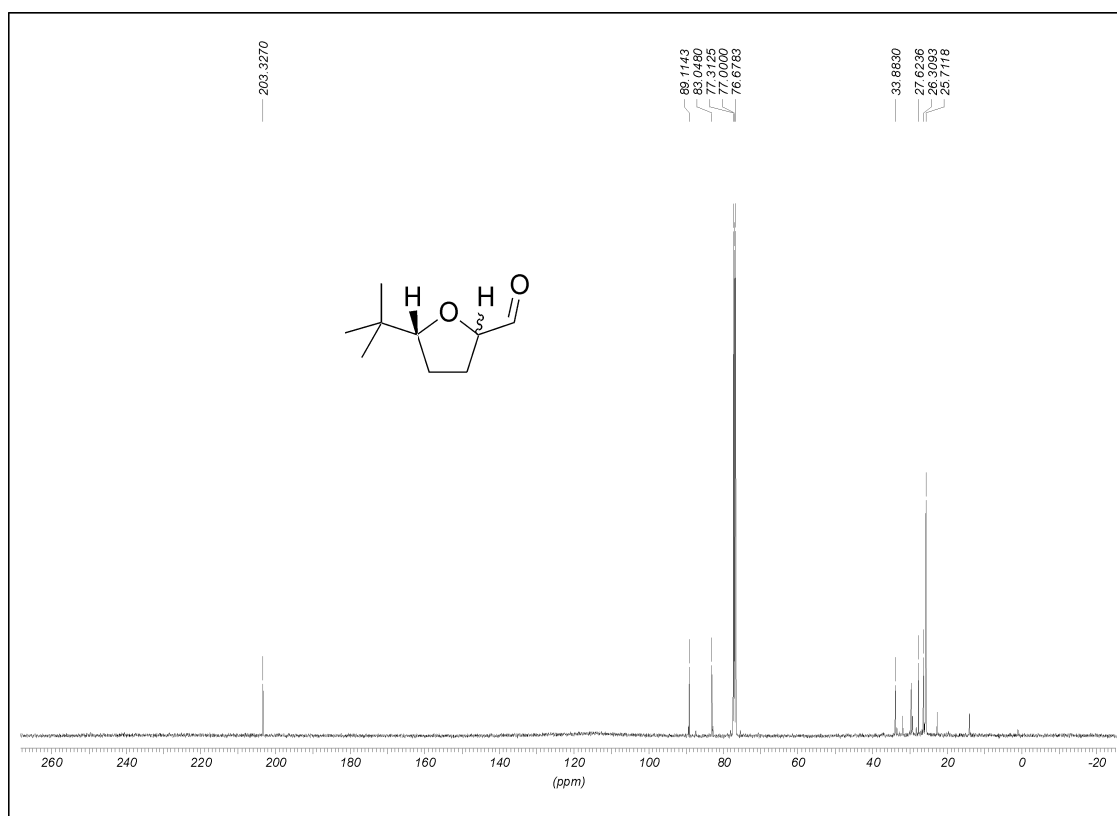
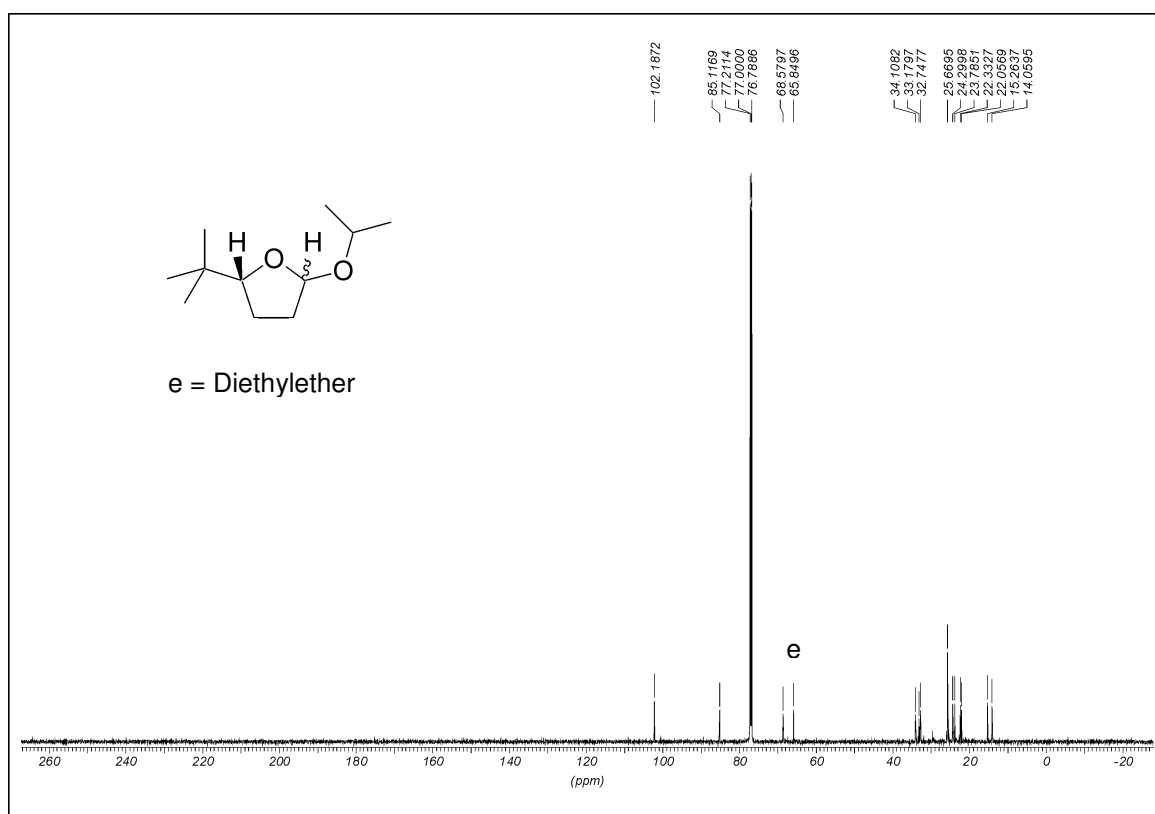
Tabelle 4.5.5 Oxidation von Linalool **41**

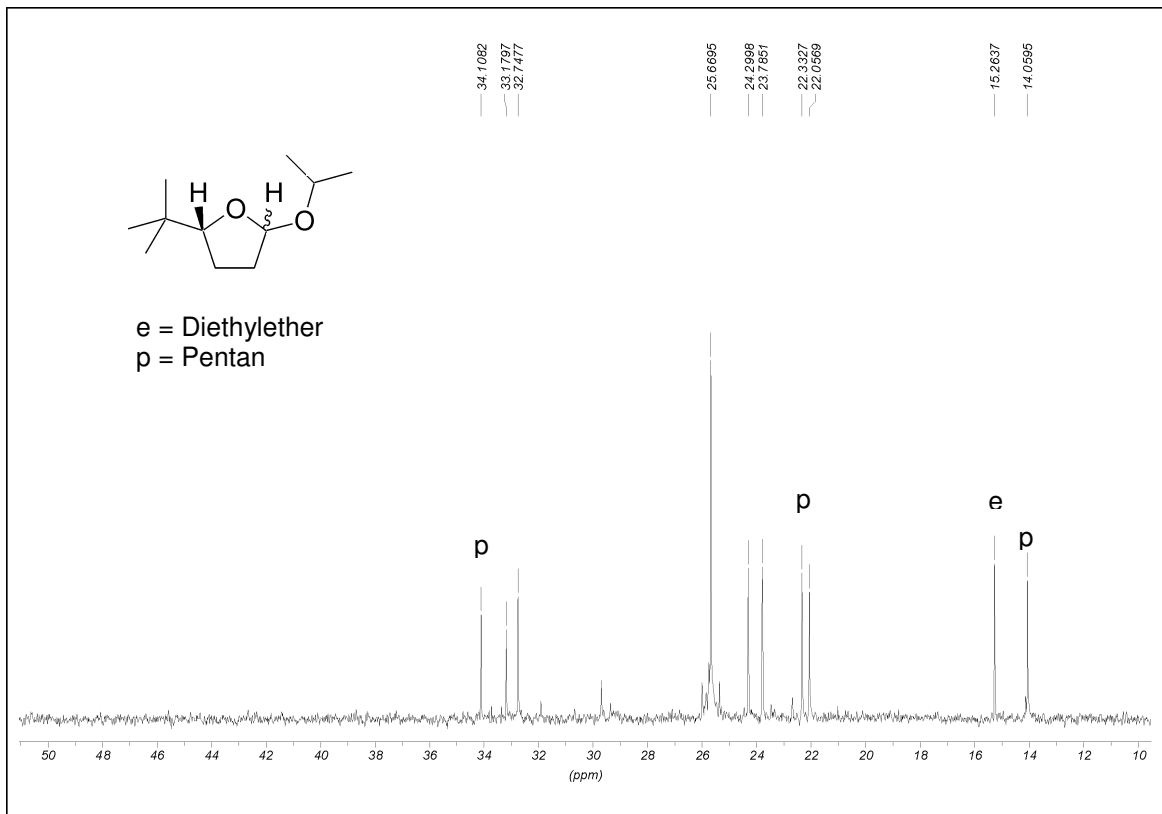
Eintrag	CoL ₂ [mol%]	Solvens ^[a]	T [°C]	t [h]	Umsatz 41 [%] ^[b]	Ausbeute [%] ^[b]	
						42 (<i>cis:trans</i>) ^[b]	43
1	18a (20)	<i>i</i> PrOH	60	15	35	12 (46:54)	3
2	18a (20)	<i>i</i> PrOH	75	15	57	11 (48:52)	12
3	18a (20)	<i>i</i> PrOH	60 ^[c]	1.5	15	1 (38:62)	10
4	18a (20)	<i>i</i> PrOH	60 ^[c]	3.0	25	4 (48:52)	5
5	18a (20)	2-Butanol	99	15	95	— ^[d]	8
6	18a (20)	CHD/C ₆ H ₆ ^[e]	60	2.0	6 ^[f]	— ^[d]	— ^[d]
7	50a (20)	<i>i</i> PrOH	60	6.0	86	< 1	53

^[a] 8 ml Solvens (p.a.). ^[b] GC-analytisch. ^[c] Mikrowellenstrahlung (300 Watt). ^[d] nicht detektiert (GC). ^[e] Cyclohexa-1,4-dien/Benzol [50:50 (v/v)]. ^[f] 94 % Wiederfindung von **41** (GC).

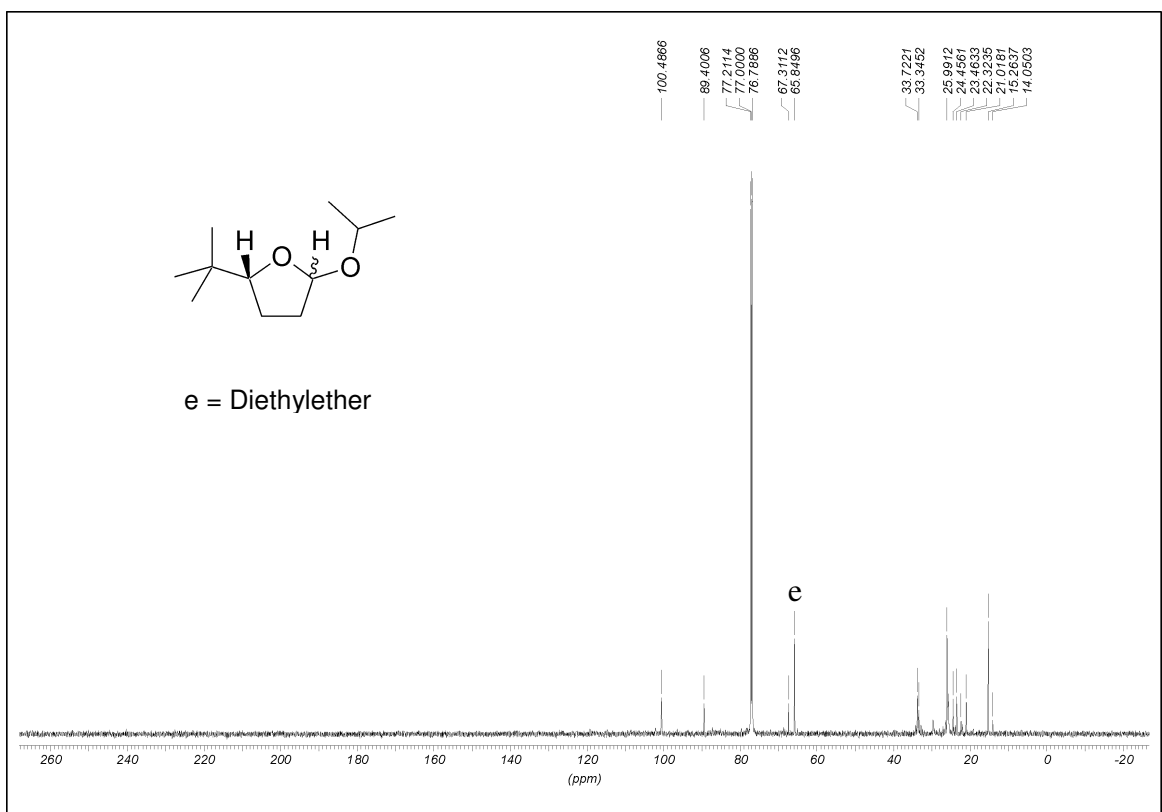
4.6 Ausgewählte Spektren

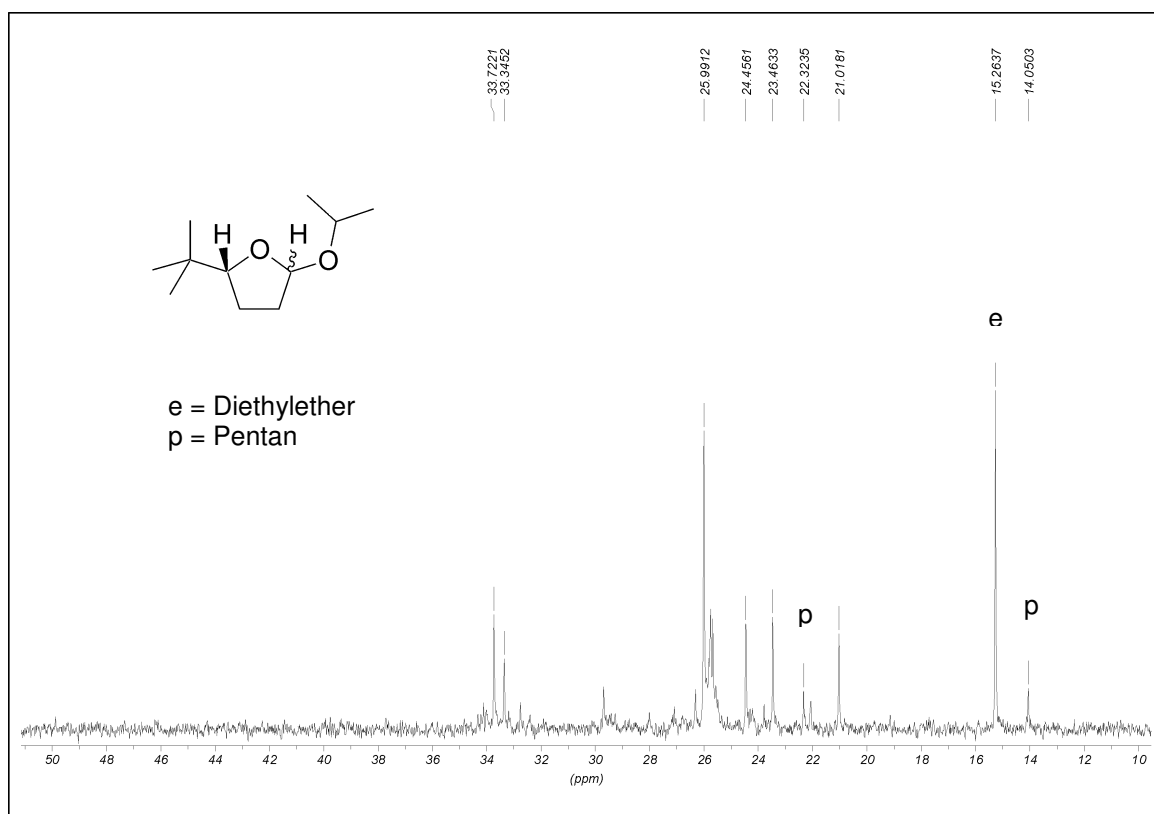
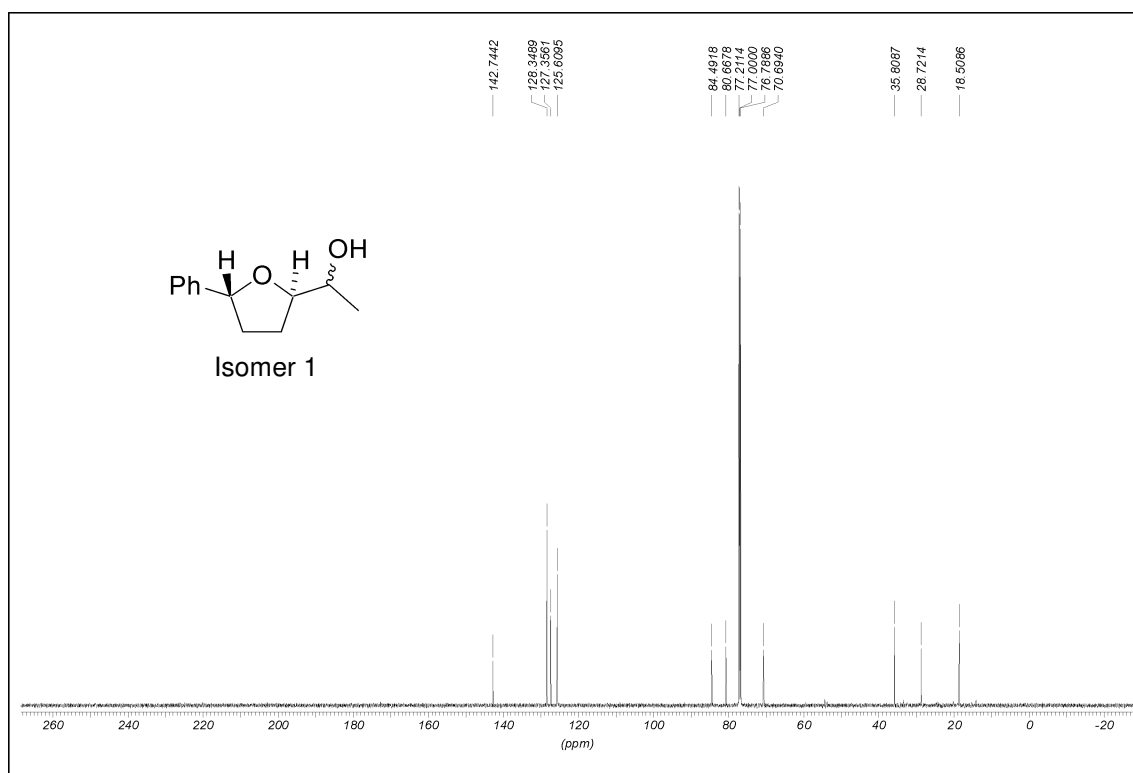
Abbildung der ¹³C-NMR- und MS-Spektren ausgewählter Verbindungen als Synthese- oder Reinheitsnachweis von Proben, deren verbrennungsanalytische Werte außerhalb der geforderten Toleranzgrenzen (± 0.30 %) liegen oder die aus experimentellen Gründen nicht in ausreichend reiner Form erhalten wurden.

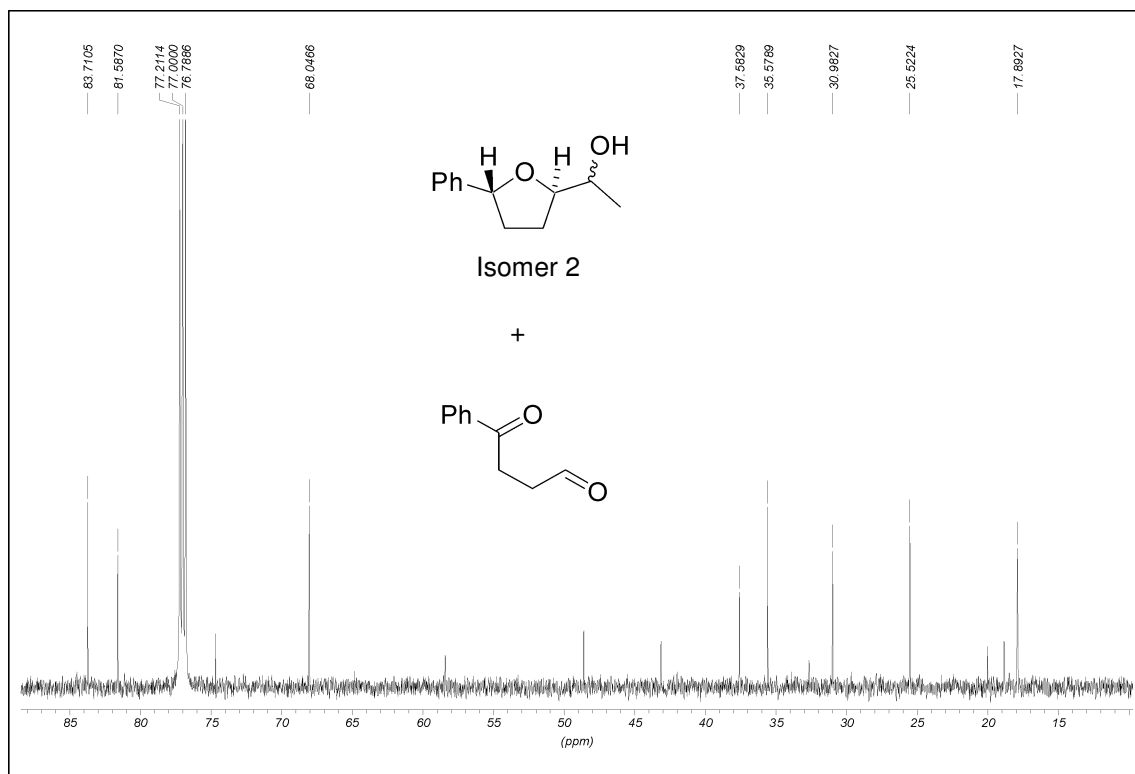
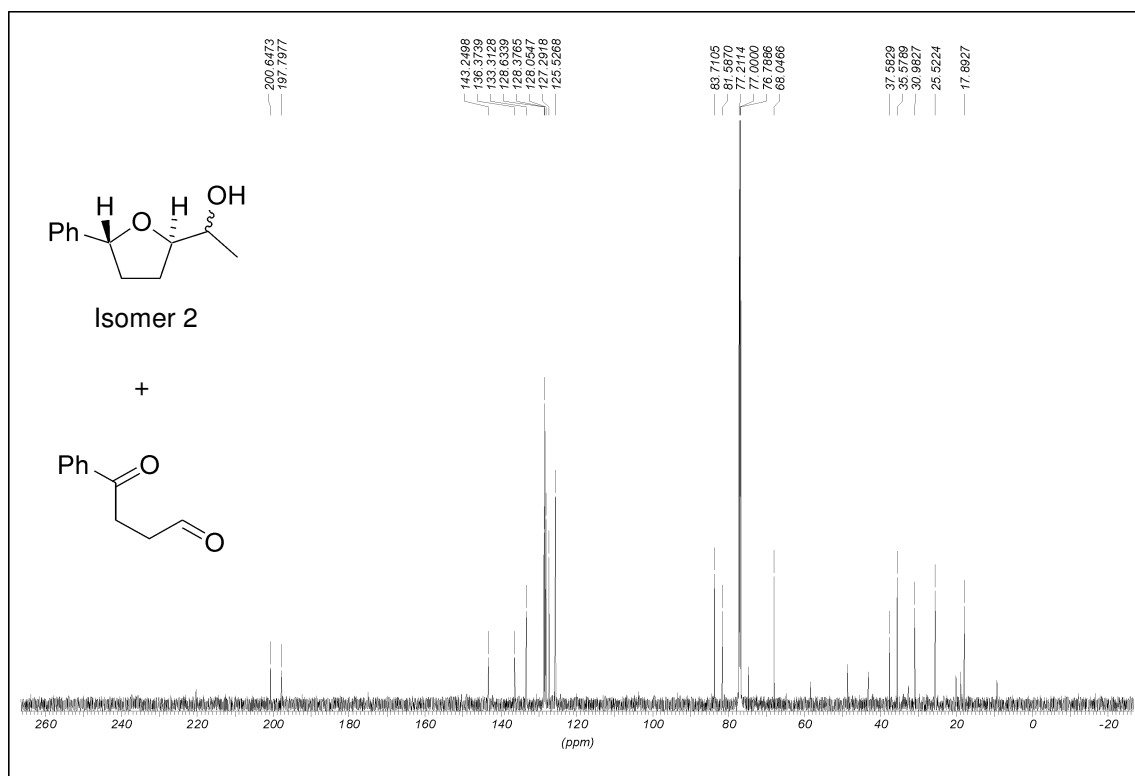
[5-(*tert*-Butyl)tetrahydrofuran-2-yl]methanal (**23a**)5-(*tert*-Butyl)-2-isopropoxytetrahydrofuran (**24a**) (Isomer 1)

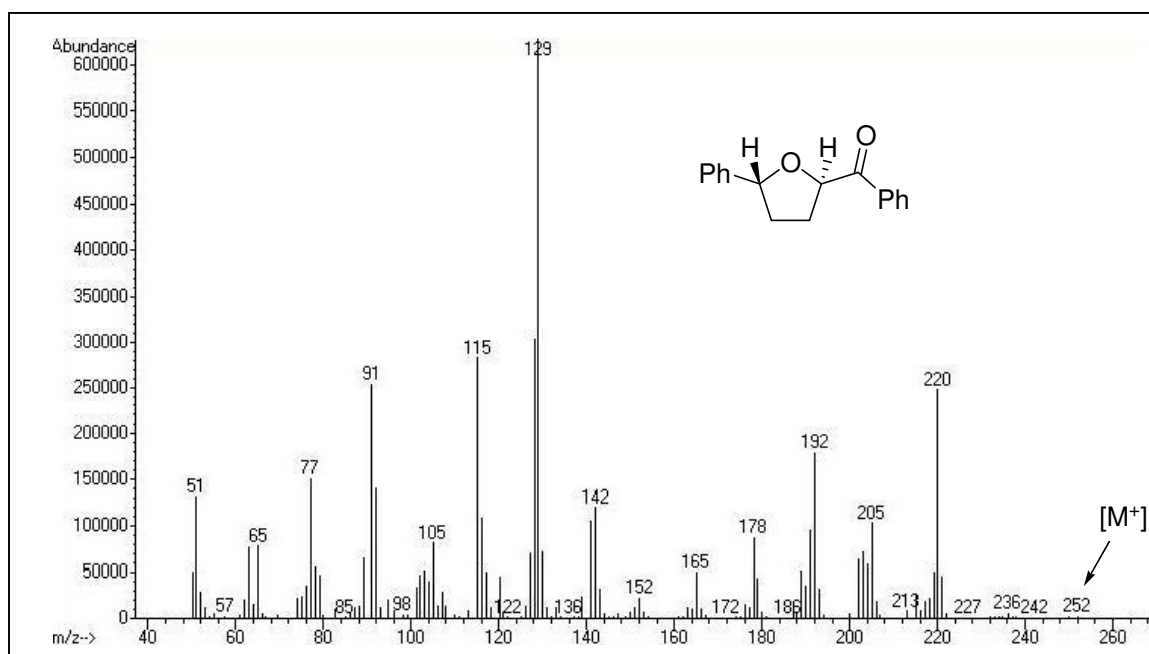


5-(*tert*-Butyl)-2-isopropoxytetrahydrofuran (**24a**) (Isomer 2)



1-[2,5-*trans*-(5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)]ethanol *trans*-(**28a**)




(5-Phenyltetrahydrofuran-2-yl)acetophenon (**32b**)

4.7 Literatur

- [1] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.
- [2] J.-M. Brunel, O. Pardigon, M. Maffei, G. Buono, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1992, **3**, 1243–1246.
- [3] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Auflage, Pergamon Press, Oxford, **1980**.

Danksagung

Auf diesem Wege möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Hartung für seine Begeisterungsfähigkeit und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Die vielen wertvollen und nicht immer chemischen Gespräche, die immer in freundlicher Atmosphäre stattfanden, werden mir in Erinnerung bleiben.

Für die gute Zusammenarbeit, freundliche Arbeitsatmosphäre, sooo viele Aktivitäten und nicht zuletzt dafür, dass ich in Deutschland eine „Familie“ bekommen habe, danke ich ganz herzlich: Thommy (stimmt, das Leben geht auch mit 30 weiter), Arne (🎵 Feliz Navidad), Mario (netter geht´s nicht), Olli (nicht vergessen ) , Heiko (den ganzen Tag.... nicht falsch verstehen Gina!), Andreas (der Bauchlappen braucht noch ein bisschen), Georg (sorry Georg, aber es kann nur einen Europameister geben...), meinem geliebten „Sohn“ Domi (Vollgas!) und Nina (wir müssen einfach mehr saufen!). Nein Jungs, ich werde nie eine Deutsche werden aber ihr habt einen Teil dazu beigetragen, dass ich mittlerweile auch keine „nur Spanierin“ mehr bin (Spanisch:Deutsch $dr = 50:50$ ☺).

Weiterhin danke ich allen ehemaligen sowie „neuen“ AK-Kollegen, meinen F-Praktikanten, Chemielaboranten und Nathalie für ihre Mitwirkung. Uwe und Georg für die Durchführung und Auswertung der Einkristallstrukturanalysen sowie Stephan und Dominik für die Korrektur dieser Arbeit.

Den Abteilungen Analytik, Chemikalienausgabe (Winfried, Luki, Frank und Jürgen) und Glasbläserei (Carmen und Csaba) sowie Christiane, Edith und Frau Bressemer ein großes Dankeschön für vieles, was zum Teil nicht unbedingt zu ihren Aufgaben dazu gehörte.

Danke an Kirsten, Marion und Thomas, Prof. Dr. E. Vilsmaier und Arbeitskreismitglieder, Prof. Dr. M. Regitz und das ganze Team insbesondere Steffen W., Jörg, Steffen D., Jens und Didi sowie an Guido (hab Dich lieb Dottore), Andrea, Olli, Christian, Raquel und vielen anderen, für die schöne Zeit und die Begleitung auf meinem Weg hier in Deutschland.

Stephan für all das, was ich hier nicht zu schreiben brauche.

Nichts davon, was ich in meinem Leben gemacht und erreicht habe, wäre gegangen, wenn meine Eltern es mir nicht ermöglicht und mich nicht bei allem unterstützt hätten. Dafür und für vieles mehr bedanke ich mich unendlich. Ich habe es geschafft Papa!!

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Kaiserslautern, 24. Juni 2009