

Marc Rolf Michael Andreae: Neue katalytische Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid. 2003

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei sehr effektive Systeme für die katalytische Epoxidierung und Baeyer-Villiger Oxidation mit Wasserstoffperoxid entwickelt. Die Effizienz dieser Methoden wurde an schwer zu oxidierenden Substraten demonstriert, z.B. 1-Octen und Cyclohexanon. Bei beiden Prozessen wurden kostengünstige, kommerziell erhältliche Katalysatoren in 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFIP) als Lösemittel eingesetzt und 50 %ige Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel verwendet. Die Epoxidierung wurde durch Phenylarsonsäure katalysiert, die Baeyer-Villiger Oxidation stellte sich als Brønstedsäure-katalysierte Reaktion heraus. Beide Umsetzungen lieferten die gewünschten Produkte nach kurzer Reaktionszeit in hohen Ausbeuten. Mechanistische Untersuchungen der Baeyer-Villiger Oxidation in HFIP zeigten, dass die Reaktion nach einem neuartigen Mechanismus über ein isolierbares Bisperoxid-Intermediat abläuft. Des Weiteren wurden chirale Diselenide synthetisiert, die katalytisch aktiv waren, jedoch keine Enantiomerenüberschüsse lieferten.

Within this thesis, two highly efficient protocols for catalytic epoxidation and Baeyer-Villiger Oxidation with hydrogen peroxide were developed. The efficiency of the methods was demonstrated on notoriously difficult-to-oxidise substrates, i.e. 1-octene and cyclohexanone. For both processes, cheap and commercially available catalysts were utilised in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP) as solvent and 50 % hydrogen peroxide was used as oxidant. The epoxidation was catalysed by phenylarsonic acid, the Baeyer-Villiger Oxidation was discovered to be Brønsted- acid catalysed. Both reactions led to the formation of the products in high yield after short reaction times. Mechanistic studies on the Baeyer-Villiger oxidation in HFIP revealed a new mechanistic pathway. The reaction proceeds via an isolable bis-peroxide intermediate. Furthermore, chiral diselenides were synthesised which were catalytically active, but did not yield any enantiomeric excesses.