

Kai Gumlich: Organoarsenverbindungen als neue Katalysatoren für die Alkenepoxidierung mit Wasserstoffperoxid, 2003

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Projekte bearbeitet. Im ersten Projekt wurde eine bislang noch nicht bekannte durch Organoarsenverbindungen katalysierte, asymmetrische Epoxidierung unfunctionalisierter Alkene mit Wasserstoffperoxid in Hexafluor-2-propanol (HFIP) untersucht. Dazu wurden neuartige Binaphthyl-substituierte Arsinsäuren entworfen, synthetisiert und in der Katalyse getestet. Die für das terminale Alken Vinylcyclohexan in HFIP erzielten Enantiomerenüberschüsse lagen bei 6 %. Für *E*-3-Hepten konnten in HFIP keine signifikanten Enantiomerenüberschüsse detektiert werden. Im zweiten Projekt wurde untersucht, ob sich die Reaktivität von Organoarsenverbindungen in der Epoxidierung durch Einführung eines HFIP-Äquivalents als Substituent in der *ortho*-Position zur Arsenfunktionalität steigern lässt. Es wurde die bislang unbekannt Verbindung 3,3,3',3'-Tetrakis(trifluormethyl)-1,1'-spiro[1*H*,3*H*-2,1-benzooxaarsol]-1-hydroxid dargestellt und in der Epoxidierung von 1-Octen getestet. Diese Verbindung erwies sich jedoch gegenüber bislang bekannten Organoarsen-Katalysatoren als nicht reaktiver.

Two projects were pursued during the course of this work. The main topic of the first project was the development of a previously unknown asymmetric version of the epoxidation of unfunctionalized olefins by hydrogen peroxide catalyzed by organoarsenic compounds in hexafluoro-2-propanol (HFIP). New binaphthyl-substituted arsinic acids were designed, synthesized and tested for their catalytic activity in the epoxidation of *E*-3-heptene and vinylcyclohexane. The enantiomeric excess for the epoxidation of vinylcyclohexane in HFIP was 6 %. No significant enantiomeric excesses were detected for *E*-3-heptene. In the second project a HFIP-equivalent as a substituent in the *ortho*-position to the arsenic moiety should be introduced to a organoarsenic-catalyst to study its influence on the activity of the catalyst. The previously unknown 3,3,3',3'-Tetrakis(trifluoromethyl)-1,1'-spiro[1*H*,3*H*-2,1-benzooxaarsole]-1-hydroxide was synthesized. Its reactivity in the epoxidation of 1-octene was tested, but no improvement was achieved in comparison to known organoarsenic-catalysts.