

Anwendung des *large-group-non-bonding* Effekts in der  
Synthese von Hydroperoxiden durch En-Reaktion mit  
Singulett-Sauerstoff  
&  
Untersuchungen zum photooxidativen Abbau von Carotinoiden

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

**Margarethe Kleczka**

aus Zabrze (Polen)

Köln 2016

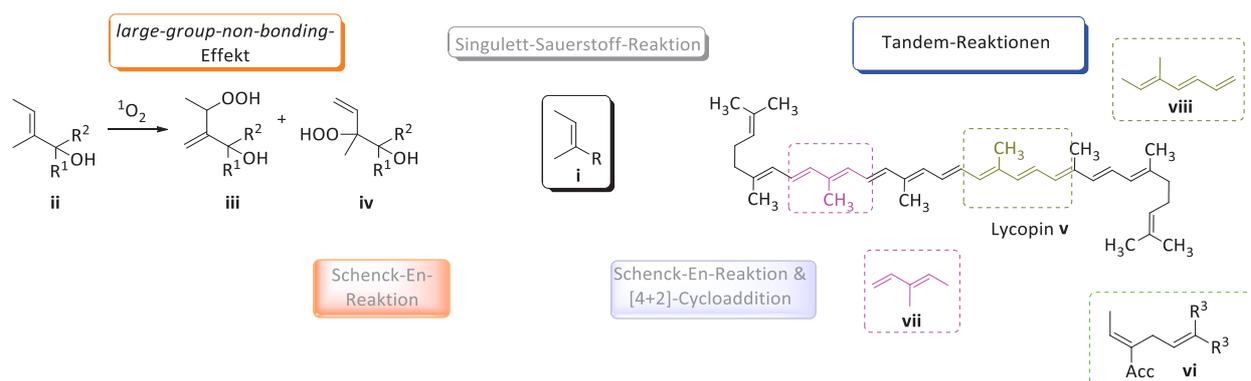
Erstgutachter: Prof. Dr. Axel G. Griesbeck

Zweitgutachter: Prof. Dr. Bernd Goldfuß

Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.2016

# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Teile gegliedert. Der Fokus im ersten Teil der Arbeit liegt auf der Untersuchung der Regioselektivität der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Allylalkoholen **ii**. Es konnte gezeigt werden, dass mit Allylalkoholen, die in allylischer Position einen großen Substituenten und eine Methylgruppe tragen, hohe Regioselektivitäten - bedingt durch den *large-group-non-bonding*-Effekt - erzielt werden können. Dabei ist das bevorzugte Produkt dieser Schenck-En-Reaktion das 1,3-Hydroxyhydroperoxid **iii**. Ebenso kommt es in Lösung durch Photooxygenierung von Alkalisalzen der Allylalkohole zu bemerkenswert starken Selektivitätseffekten, die ebenfalls die Bildung des 1,3-Hydroxyhydroperoxids **iii** begünstigen. Ausgehend von den Hydroperoxiden **iii** und **iv** konnten in einer Peroxyacetalisierung mit sehr milden Triflaten als Lewis-Säuren die 1,2,4-Trioxepane gebildet werden.



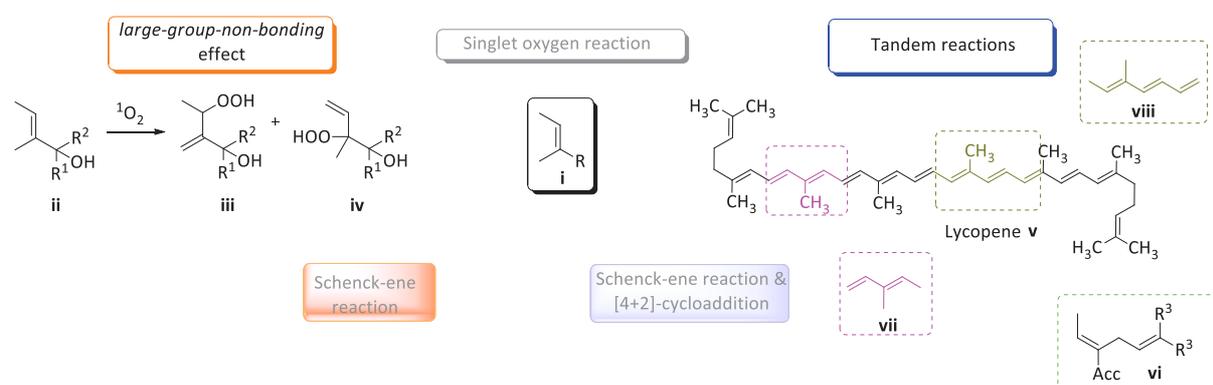
**Schema 1:** Die auf der linken Seite dargestellten Allylalkohole **ii** wurden photochemisch, in Bezug auf den *large-group-non-bonding*-Effekt, untersucht. Durch Kinetikmessungen und Singulett-Sauerstoff-Umsetzung von den auf der rechten Seite dargestellten Di- (**vii**) und Triene (**viii**), werden die Singulett-Sauerstoff-Primärprodukte von Lycopin **v** näher charakterisiert.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit werden - aufbauend auf Vorarbeiten - Systeme untersucht, die eine zweifache Singulett-Sauerstoff-Reaktion eingehen können. Dies dient der Identifizierung der Primärprodukte der Singulett-Sauerstoff-Reaktion von Carotinoiden. Es konnte gezeigt werden, dass die konjugierten **Diene vii** und **Triene viii** ohne weitere funktionelle Gruppe analog den entsprechenden Verbindungen mit Akzeptor- oder Donor-Substituenten schneller reagieren. Weiterhin wurde mit den **1,4-Dienen vi** ein neues, unkonjugiertes **Tandem**-System gefunden, welches in einer ersten, gering regioselektiven Schenck-En-Reaktion zu den Hydroperoxiden und anschließend in einer [4+2]-Cycloaddition

zu den Hydroperoxyendoperoxiden reagiert. Außerdem konnten durch Kinetikmessungen von Lycopin **v** und dem Tandem-System **vi** mit einem optischen Sauerstoffsensoren und durch NMR-spektroskopische Untersuchungen Strukturen für die Primärprodukte der Singulett-Sauerstoff-Reaktion von Lycopin **v** vorgeschlagen werden.

# Abstract

This thesis is divided into two parts. The focus of the first part is on the control of regioselectivity for the reaction of singlet oxygen with allylic alcohols **ii**. It could be shown that with allylic alcohols, which bear a large substituent and a methyl group in allylic position, high regioselectivities – initiated by the *large-group-non-bonding-effect* – can be obtained. The preferred product of this singlet oxygen ene-reaction is the 1,3-hydroxy-hydroperoxide **iii**. Remarkable high regioselectivities favoring 1,3-hydroxy-hydroperoxides **iii** occur in the photo-oxygenations of alkali salts of allylic alcohols in solution. Starting with the hydroperoxides **iii** and **iv** 1,2,4-trioxepanes were synthesized in a peroxyacetalization with mild triflates as Lewis acids.



**Scheme 1:** In the first part of the present thesis the allylic alcohols **ii** with different, large substituents, shown on the left side, are photo-chemically investigated, utilizing the *large-group-non-bonding-effect*. With kinetic measurements and singlet-oxygen-incorporation of di- (**vii**) and trienes (**viii**), shown on the right side, the primary singlet-oxygen products of lycopene **v** are characterized.

In the second part of this thesis – based on earlier work – systems are investigated which can undergo two singlet oxygen reactions. Thus will lead to identification of the primary products of the singlet oxygen reactions of carotenoids.

It could be shown that the conjugated **dienes vii** and **trienes viii** without further functional groups react similar as compounds with donor or acceptor substituents, only faster. Furthermore, with the **1,4-diene vi** a new, non-conjugated tandem-system was discovered which reacts in a first, only slightly regioselective singlet oxygen ene reaction to the hydroperoxide, followed by a [4+2]-cycloaddition to the hydroperoxy-endoperoxides. Additionally, structures for the primary products of the singlet oxygen reaction of lycopene **v**

are proposed based on kinetic measurements of lycopene **v** and the tandem systems **vi** with an oxygen sensor and NMR-spectroscopic investigations.