

## 9.2 Abstract-Kurzzusammenfassung

One of the most important reaction in organic chemistry is the oxidation of alcohols to aldehydes and ketones. These compounds are precursors of valuable fine chemicals including drugs, fragrances and vitamins. Conventional methods for these transformations still require stoichiometric amounts of hazardous oxidants such as chromium (VI) reagents or permanganates. These oxidants are harmful to the environment and to replace them, researchers have focused on employing other oxidants like oxygen. While aerobic oxidations appear green at first glance, major issues are connected to the use of air or O<sub>2</sub> due to the combustion hazard. In this respect, selective oxidation of alcohols with a cheap and abundant oxidant like N<sub>2</sub>O would be an attractive approach for a variety of ecologically sustainable chemical processes. One of the most popular catalytic protocols for alcohol oxidations employs tetra-*n*-propylammonium perruthenate (TPAP) with *N*-methylmorpholine-*N*-oxide as terminal electron acceptor. In our interest in the activation of nitrous oxide, after an extensive pre-screening of a broad range of metal complexes, the classical Ley system was identified as a promising starting point in the development of a novel N<sub>2</sub>O-based alcohol oxidation procedure. The present thesis describes the successful implementation of perruthenate complexes acting as effective mediators in a robust and sustainable protocol for the oxidation of a diverse range of activated and unactivated alcohols by nitrous oxide under relative mild conditions.

Die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen ist eine der wichtigsten Reaktionen der Organischen Chemie. Diese Verbindungen sind unverzichtbare Bausteine für viele wichtige Produkte wie Medikamente, Agrochemikalien, Duftstoffe und Vitamine. Zur Herstellung solcher Chemikalien mit konventionellen Methoden werden in der Regel stöchiometrische Mengen von ökologisch problematischen und teils gefährlichen Oxidationsmitteln wie beispielsweise Chrom(VI)-Verbindungen oder Permanganate benötigt. Um solche umweltschädlichen Reagenzien zu ersetzen, haben Forscher in diesen Anwendungen den Fokus auf alternative Oxidationsmittel wie zum Beispiel Sauerstoff gelegt. Während aerobe Oxidationen auf dem ersten Blick "grün" erscheinen mögen, ist das Explosionsrisiko bei der Verwendung von Luft oder molekularem Sauerstoff nicht von der Hand zu weisen. In dieser Hinsicht stellt die selektive

Oxidation von Alkoholen mit preiswerten und aus prozesstechnischer Sicht sicheren Oxidationsmitteln wie  $\text{N}_2\text{O}$  (Lachgas) einen sehr ansprechenden Ansatz für viele ökologisch nachhaltige, chemische Verfahren dar. Eine bedeutende Anwendung von katalytischen Oxidationen von Alkoholen ist die Ley-Griffin-Oxidation unter Verwendung von Tetra-*n*-propylammoniumperruthenat (TPAP) und *N*-methylnmorpholin-*N*-oxid als terminalem Elektronenempfänger. Nach einem ausgiebigen Vorscreening einer Vielzahl unterschiedlicher Metallkomplexe auf Aktivität in der Aktivierung von Lachgas als Elektronenakzeptor bzw. Sauerstoffdonor, konnte das klassische Ley-System als Grundlage für eine effektive katalytische Methode zur Alkoholorxidation durch das eigentlich reaktionsträge  $\text{N}_2\text{O}$  identifiziert werden.

In dieser Arbeit beschreibe ich die Verwendung von Perruthenaten als effektiven Mediatoren in einem robustem und nachhaltigem Oxidationsverfahren zur Umsetzung eines breiten Spektrums an aktivierten und nicht-aktivierten Alkoholen mit Lachgas unter milden Reaktionsbedingungen.