

Matthias Vennemann: Untersuchungen zur atomökonomischen Synthese chiraler Epoxyalkohole. 2002

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Vanadium-katalysierte Umlagerungsreaktion von Allylhydroperoxiden zu Epoxyalkoholen untersucht worden.

Es wurde durch Experimente mit isotoopenmarkierten Edukten bewiesen, dass es sich bei dieser Reaktion um eine intermolekulare Sauerstoffübertragung handelt. Die *cis*-Selektivität wurde für zwei verschiedene Substrate mittels Röntgenstrukturanalyse gezeigt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein der *Sharpless*-Reaktion ähnlicher Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

Es wurde ein chirales HMPT-Derivat dargestellt, sein Einsatz als Ligand für den Vanadium-Katalysator führte zu racemischen Produkten. Es wurde für die untersuchten Substrate der entsprechende Allylalkohol enantiomerenrein dargestellt. Eine chirale Autinduktion wurde nicht beobachtet.

Es wurde gezeigt, dass im Gegensatz zur Acylschutzgruppe die TBDMS-Schutzgruppe stabile Derivate von Allylhydroperoxiden liefert. Es konnten Peptide identifiziert werden, die die Silylierung von Allylhydroperoxiden katalysieren. Die erreichten Enantiomerenüberschüsse mit festphasengebundenen peptidischen Katalysatoren lagen jedoch unter 10 % ee.

In this thesis the vanadium catalyzed rearrangement of allylic hydroperoxides to epoxyalcohols was studied.

Using isotopic labelling experiments, this reaction was shown to occur via an intermolecular transfer of the oxygen atom. For two different substrates, *cis* selectivity was confirmed by X-ray crystallography. In view of these observations, a *Sharpless*-like mechanism for this rearrangement was postulated.

A chiral HMPT derivative was synthesized. Its use as a chiral ligand for the vanadium catalyst afforded racemic products.

Experiments using mixtures of racemic allylic hydroperoxides and corresponding enantiomerically pure allylic alcohols showed no significant chiral autoinduction.

Our studies also showed that the TBDMS group is a suitable protecting group for allylic hydroperoxides. Peptides containing a terminal N-methyl histidine were found to catalyze the silylation of allylic hydroperoxides and low chiral inductions (< 10 % ee) were observed.