

# Inhaltsverzeichnis

<b>A Einleitung</b>	<b>1</b>
1 Allgemeines	1
2 Eisen-katalysierte Reaktionen	1
3 Tetrahydrofurane	3
4 Synthese von substituierten Tetrahydrofuranen aus Epoxiden	5
4.1 Nucleophile Substitutionen von Epoxiden	5
4.2 [3+2]-Cycloadditionen und -Annulierungen von Epoxiden	6
4.3 Umlagerungen von Vinyloxiden	7
4.4 Titanocen vermittelte radikalische Epoxidöffnungen	8
5 Aufgabenstellung	11
<b>B Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>15</b>
1 Erste Eisen-katalysierte Ringerweiterungsreaktion zu Tetrahydrofuranderivaten und Überprüfung der Reaktionsparameter	15
2 Optimierung des Katalysatorsystems und postulierter Mechanismus	19
2.1 Postulierter Mechanismus	19
2.2 Untersuchungen zur Lösungsmittelabhängigkeit	20
2.3 Untersuchungen zur Reduktionsmittelabhängigkeit	23
2.4 Untersuchungen zur Basenabhängigkeit und -menge	25
2.5 Untersuchungen zur Katalysatorkonzentration	27
2.6 Untersuchungen zur Ligandenabhängigkeit	28
2.7 Untersuchungen zur Darstellung der Eisen-Komplexe	40
2.8 Veränderungen der Reaktionsbedingungen	41
2.9 Additive zur Unterdrückung der Polymerisation	41
2.10 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Katalysatoroptimierung	43

3	Inter- und intramolekulare Eisen-katalysierte Ringerweiterungsreaktion von Epoxiden zu Tetrahydrofuranderivaten	44
3.1	Variation der eingesetzten Alkene	44
3.2	Variation der eingesetzten Epoxide	52
3.3	Untersuchungen zur Chemoselektivität der Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion	55
3.4	Intramolekulare Eisen-katalysierte Ringerweiterungsreaktion	56
3.5	Zusammenfassung der inter- und intramolekularen Eisen-katalysierten Synthese von Tetrahydrofuranderivaten	57
4	Eisen-Salen-Komplexe als Katalysatoren in der Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion	58
4.1	Ligandenscreening in der intramolekularen Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion	58
4.2	Intermolekulare Fe(II)Salen-katalysierte Ringerweiterungsreaktion	60
4.3	Synthese des Fe(II)Salen-Komplexes und Einsatz in der Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion	62
4.4	Synthese der Eisen-Salen-Komplexe	64
5	Fe(II)Salen katalysierte intermolekulare Ringerweiterungsreaktionen von Epoxiden zu Tetrahydrofuranderivaten	66
5.1	Überprüfung der Diastereoselektivität der Eisen-katalysierte Ringerweiterungsreaktion mit den vorgefertigten Eisen-Salen-Komplexen	66
5.2	Synthese von 2,4-substituierten Tetrahydrofuranderivaten durch Fe(II)Salen-katalysierte intermolekulare Ringerweiterungsreaktionen	68
5.3	Fe(II)Salen-katalysierte Synthese von 2,4-Diaryltetrahydrofuranen (Synthese von <i>Calyxolan A</i> und <i>B</i> und Derivaten)	80
5.4	Fe(II)Salen-katalysierte Synthese von 2,3,4-substituierten Tetrahydrofuranen	83
5.5	Vergleich der Katalysatorsysteme und Zusammenfassung	96

6	Fe(II)Salen katalysierte intramolekulare Ringerweiterungsreaktionen von Epoxyalkenen zu Hexahydro-cyclopenta[c]furanen	98
6.1	Retrosynthese der Epoxyalkene	98
6.2	Synthese der Epoxyalkene	100
6.3	Postulierter Mechanismus der intramolekularen Ringerweiterungsreaktion	109
6.4	Überprüfung der Diastereoselektivität der intramolekularen Ringerweiterungsreaktion mit den vorgefertigten Eisen-Salen-Komplexen	110
6.5	Fe(II)Salen-katalysierte Synthese von Hexahydro-cyclopenta[c]furanen	112
6.6	Bestimmung der Diastereoselektivität und der relativen Konfiguration	117
6.7	Zusammenfassung	121
7	Untersuchungen zur Anti-Malaria-Aktivität der synthetisierten Tetrahydrofuranderivate	122
7.1	Einleitung	122
7.2	Untersuchungen zur Anti-Malaria-Aktivität der synthetisierten Tetrahydrofurane	123
8	Untersuchungen zum postulierten Mechanismus der Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion von Epoxiden	125
8.1	Untersuchungen der eingesetzten Eisen-Komplexe	125
8.2	Mechanistische Untersuchungen der Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion	126
8.3	Diskussion und Zusammenfassung	127
9	Versuche zur Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion von Aziridinen zur Synthese von Pyrrolidinderivaten	129

10	Versuche zur Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion von Phenyloxetanen zu substituierten Tetrahydropyranen	133
10.1	Einführung	133
10.2	Synthese von Phenyloxetan (56)	134
10.3	Versuche zur Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion von Phenyloxetan (56)	135
11	Zusammenfassung und Ausblick	143
<b>C</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>148</b>
1	Geräte, Reagenzien und Lösungsmittel	148
2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	150
2.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese der Salen-Liganden und der Eisen-Salen-Komplexe (AAV1)	150
2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur intermolekularen Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion von Epoxiden zur Synthese von Tetrahydrofuranderivaten (AAV2).	151
2.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese der Edukte für die Eisen- katalysierte intramolekulare Ringerweiterungsreaktion (AAV3).	152
2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur intramolekularen Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion von Epoxyalkenen zur Synthese von Tetrahydrofuranderivaten (AAV4).	154
3	Synthese der Salen-Liganden und der Eisen-Komplexe für die inter- und intramolekulare Ringerweiterungsreaktionen	154
3.1	Synthese der Salen-Liganden	154
3.2	Synthese der Eisen-Komplexe	156
4	Synthese von 2,4-substituierten Tetrahydrofuranderivaten durch Fe(II)Salen-katalysierte intermolekulare Ringerweiterungsreaktionen	158

5	Synthese von 2,4-Diaryltetrahydrofuranen durch Eisen-katalysierte intermolekulare Ringerweiterungsreaktionen (Synthese von <i>Calyxolan A</i> und <i>B</i> und Derivaten)	172
6	Synthese von 2,3,4-substituierten Tetrahydrofuranderivaten durch Eisen-katalysierte intermolekulare Ringerweiterungsreaktionen	184
7	Synthese der Edukte für intramolekulare Eisen-katalysierte Ringerweiterungsreaktionen	195
7.1	Synthese der Cycloalkenderivate	195
7.2	Synthese der Aldehyde	197
7.3	Synthese der Ketoalkene	199
7.4	Synthese der Epoxyalkene	209
8	Synthese von bicyclischen Tetrahydrofuranderivaten durch Eisen-katalysierte intramolekulare Ringerweiterungsreaktionen	217
9	Mechanistische Untersuchungen der Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion	224
10	Versuche zur Eisen-katalysierten Ringerweiterungsreaktion von Phenyl-oxetan zur Synthese von 2,4-substituierten Tetrahydropyranerivaten	225
<b>D</b>	<b>Anhang</b>	<b>227</b>
1	Abkürzungen	227
2	Kristallographische Daten	229
3	Literatur	237