



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Integrative Research Center Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit

Neuartige Polyolkomponenten für die Herstellung von Block-Copolymeren. Extraktion und Synthese.

Veronika Ramona Huber

Vollständiger Abdruck der von der promotionsführenden Einrichtung Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Cordt Zollfrank
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Volker Sieber
2. Prof. Dr. Herbert Riepl

Die Dissertation wurde am 07.06.2019 bei der Technischen Universität München eingereicht und von der promotionsführenden Einrichtung Campus Straubing für Biotechnologie und Nachhaltigkeit am 28.10.2019 angenommen.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Volker Sieber danke ich herzlichst für die Möglichkeit der Promotion am Lehrstuhl für Chemie Biogener Rohstoffe der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Herbert Riepl für die wissenschaftliche Betreuung meiner Forschungsarbeit, die interessante Themenstellung sowie die stete Gesprächsbereitschaft. Außerdem für die Möglichkeit eines überaus interessanten Forschungsaufenthaltes in den Tropen Ecuadors.

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle auch bei:

Herrn Prof. Dr. Cordt Zollfrank für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Den Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern des Fachgebiets OAC, insbesondere Frau Dr. Corinna Urmann, Frau Dr. Doris Firlbeck, Herrn Michael Kirchinger, Herrn Christian Beck und Herrn Dr. Florian Kinzl für die hilfreichen Diskussionen und die freundliche Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Thimo Huber für die Unterstützung bei den Isomerisierungsreaktionen.

Frau Dorothea Rönsch und Frau Roswitha Karl für die herzliche und hilfsbereite Unterstützung bei allen verwaltungstechnischen Aufgaben.

Allen Mitarbeitern des ehemaligen Wissenschaftszentrums Straubing, jetzt TUM CS, für die kollegiale Zusammenarbeit und eine schöne Zeit.

Meiner Familie für die Unterstützung in allen Lebenslagen.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	9
Summary	11
1 Allgemeine Einleitung	13
1.1 Wachse, Schmiermittel, Polituren	13
1.1.1 Definition und Eigenschaften von Wachs	13
1.1.2 Klassifikation von Wachs.....	13
1.1.3 Verwendung von Wachs.....	16
1.1.4 Lacke und Polituren.....	16
1.2 Etherlipide	17
1.2.1 Struktur, Zusammensetzung und Vorkommen	17
1.2.2 Di- und Tetraalkylether der Archaea	18
1.3 Thermoplastische Elastomere	19
1.3.1 Definition.....	19
1.3.2 Polyetherpolyole als Weichsegmente	21
1.3.3 Verwendung und Verarbeitung.....	21
2 Ziele	23
3 Synthese von Polyethern	25
3.1 Synthese von Dialkylcarbonaten	25
3.1.1 Generelle Synthesemethoden.....	25
3.1.2 Carbonate aus Oleochemikalien	26
3.1.2.1 Strukturdiskussion der Carbonate	27
3.1.3 Weitere Möglichkeiten der Carbonatsynthese.....	30
3.1.3.1 Strukturdiskussion der Dialkylcarbonate 21 und 22	32
3.2 Palladium katalysierte Ethersynthese	33
3.2.1 Palladiumkatalysierte Substitutionsreaktionen an Allylsubstraten.....	33
3.2.1.1 Geschichte und Mechanismus	33
3.2.1.2 Mechanismus der Pd-katalysierten Ethersynthese	35
3.2.2 Eigene Ergebnisse der Palladiumkatalysierten Ethersynthese.....	36
3.2.2.1 Strukturdiskussion der Etherverbindungen (19 und 23-26)	37
3.2.2.2 Interne Doppelbindung in Allylposition.....	40
3.2.2.3 Umsetzung von symmetrischen Dialkylcarbonaten.....	41
3.2.2.4 Verwendung von geeigneten Lösungsmitteln	44
3.2.2.5 Messung der Kinetik via NMR	44
3.2.2.6 Untersuchung unterschiedlicher Liganden.....	46
3.3 Isomerisierung von (Z)-Ethyl-octadec-9-en-1-ylcarbonat (24)	47
3.4 Synthese von Referenzsubstanzen	50
3.4.1 Synthese der Referenzen.....	50
3.5 Olefinmetathese	51
3.5.1 Begriffserklärung.....	51
3.5.2 Allgemeiner Mechanismus der Metathesereaktion.....	51
3.5.3 Arten von Metathese.....	53

3.5.4	Katalysatoren.....	53
3.5.4.1	Entwicklung von Metathesekatalysatoren.....	53
3.5.4.2	Desaktivierungsreaktionen der Metathesekatalysatoren	54
3.5.5	ADMET Polymerisation.....	55
3.5.6	Eigene Ergebnisse zur ADMET der Monomere.....	58
3.5.6.1	ADMET von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en.....	58
3.5.6.2	ADMET von 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en.....	60
3.5.6.3	ADMET von 1-(Allyloxy)undec-1-en und Endcapping.....	61
3.6	Synthese und Verwendung von Allyl-Molybdänkomplexen.....	65
3.6.1	Molybdän- η^3 -Allyl-Carbonylkomplexe.....	65
3.6.1.1	Warum Molybdän statt Palladium?.....	65
3.6.1.2	Verwendung in Allyl-Katalyse.....	65
3.6.1.3	Synthese von Molybdän-Allylkomplexen.....	67
3.6.1.4	Eigenschaften der Mo-Komplexe.....	69
3.6.2	Eigene Synthesen von Molybdänkomplexen.....	70
3.6.2.1	[Mo(η^3 -C ₃ H ₅)Cl(CO) ₂ (MeCN) ₂] (43).....	70
3.6.2.2	[Mo(η^3 -C ₃ H ₅)Cl(CO) ₂ (bipy)] (44).....	71
3.6.2.3	[Mo(η^3 -C ₃ H ₅)(HCOO)(CO) ₂ (MeCN) ₂] (46) und [Mo(η^3 -C ₃ H ₅)(HCOO)(CO) ₂ (bipy)] (47)	72
4	Wachse aus Pflanzenproben des Amazonas Tieflandes.....	77
4.1	Bioprospektion.....	77
4.2	Hintergrund zum Ort und der indigenen Bevölkerung	77
4.3	Inhaltsstoffe von Pflanzensäften.....	78
4.4	Probensammlung.....	82
4.4.1	Vorgehen bei der Bioprospektion.....	82
4.4.2	Beschreibung der Proben.....	82
4.4.3	Auswahl der Proben für die weitere Analyse	87
4.5	Extraktion und Analyse von <i>Chipia</i>	87
4.5.1	Allgemeines	87
4.5.2	Eigene Beobachtung und Physikalische Eigenschaften.....	88
4.5.3	Analyse der Rohsubstanz.....	88
4.5.4	Extraktion	88
4.5.5	Wasserdampfdestillation.....	89
4.6	Extraktion und Analyse von <i>Yuram</i>.....	91
4.6.1	Allgemeines	91
4.6.2	Eigene Beobachtungen und physikalische Eigenschaften	91
4.6.3	Extraktion von <i>Yuram</i>	92
4.6.3.1	Soxlethextraktion von <i>Yuram</i>	92
4.6.3.2	Sequentielle Extraktion von <i>Yuram</i>	92
4.6.4	Analyse von <i>Yuram</i>	93
4.6.4.1	Analyse des Toluolextraktes der sequentiellen Extraktion	93
4.6.4.2	Fraktionierung mittels SPE	98
4.7	Extraktion und Analyse von <i>Pityuk III</i>.....	101
4.7.1	Allgemeines	101
4.7.2	Eigene Beobachtungen und physikalische Eigenschaften	102
4.7.3	Extraktion von <i>Pityuk III</i>	102
4.7.4	Analyse des Hexanextraktes	102
5	Diskussion und Ausblick.....	105

5.1	Synthese von Polyethern	105
5.2	Wachse aus Pflanzenproben des Amazonas Tieflandes	107
5.3	Gesamtdiskussion	108
6	Experimenteller Teil	111
6.1	Allgemeiner Experimenteller Teil	111
6.1.1	Chemikalien.....	111
6.1.2	Geräte und Methoden	111
6.2	Synthese der Verbindungen	113
6.2.1	Synthese der Carbonate	113
6.2.1.1	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Carbonate 6, 8, 10, 12, 14, 16 und 17	113
6.2.1.2	Alternative Carbonatsynthesen	117
6.2.2	Ethersynthesen.....	119
6.2.2.1	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Ether (19, 23-26).....	119
6.2.2.2	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Allyloleylether mit verschiedenen Lösungsmitteln.....	122
6.2.2.3	Messung der Kinetik via NMR	122
6.2.2.4	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Allyloleylether unter Verwendung unterschiedlicher Liganden	122
6.2.2.5	Allgemeine Vorschrift zur Isomerisierung von (<i>Z</i>)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (17)	122
6.2.3	Synthese der Referenzsubstanzen.....	123
6.2.4	Metathesereaktionen.....	126
6.2.4.1	Allgemeine Vorschrift zur ADMET.....	126
6.2.5	Synthese der Molybdänkomplexe.....	127
6.3	Analysen der Proben aus Ecuador	132
6.3.1	Botanik.....	132
6.3.2	Vorbereitung der Proben.....	133
6.3.3	Referenzsynthesen für die Analytik.....	134
6.3.4	Extraktion und Analyse von <i>Chipia</i>	135
6.3.4.1	Analyse der Rohsubstanz nach Jiménez (JIMÉNEZ, <i>et al.</i> 2006)	135
6.3.4.2	Extraktionen	136
6.3.4.3	Wasserdampfdestillation	136
6.3.5	Extraktion und Analyse von <i>Yuram</i>	136
6.3.5.1	Extraktionen	136
6.3.5.2	Analyse des Toluolextraktes nach Jiménez (JIMÉNEZ, <i>et al.</i> 2006)	137
6.3.5.3	SPE Auftrennung des Toluolextraktes	138
6.3.6	Extraktion und Analyse von <i>Pityuk III</i>	138
6.3.6.1	Sequentielle Extraktion von <i>Pityuk III</i> (ISIDOROV, <i>et al.</i> 2007).....	138
6.3.6.2	Analyse des Hexanextraktes.....	139
7	Literaturverzeichnis	141
8	Anhang	151
8.1	Experimentelle Daten	151
8.1.1	Spektroskopische Daten zu den Strukturdiskussionen der Carbonate.....	151
8.1.2	Spektroskopische Daten zu den Strukturdiskussionen der Ether.....	165
8.1.3	Spektroskopische Daten zu den Strukturdiskussionen der Molybdän-Komplexe.....	170
8.2	Abkürzungsverzeichnis	175

8.3	Abbildungsverzeichnis	177
8.4	Tabellenverzeichnis	181
8.5	Publikationen	183
8.5.1	Poster	183
8.5.2	Veröffentlichungen	183

Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese von geeigneten Monomeren bzw. Oligomeren als Copolymere für die Herstellung von Thermoplastischen Elastomeren. Diese Monomere konnten ausgehend von einfach hergestellten Allylalkylcarbonaten, die durch die Reaktion von Fettalkoholen mit Allylchloroformiat synthetisiert wurden, durch Palladium-katalysierte Ethersynthese in guten Ausbeuten hergestellt werden. Voraussetzung für diese Reaktion ist eine Doppelbindung in Allylposition, die sowohl terminal als auch intern sein kann und die mit Pd(0) einen Komplex bilden kann. Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine atomökonomische und für die Industrie, aufgrund der leichten Aufreinigung, sehr interessante Herstellungsweise. Es entsteht hier lediglich CO₂, das leicht entfernt werden kann. Das einzige Nebenprodukt ist das entsprechende Fettalkohol-Edukt, das jedoch in die Reaktion zurückgeführt werden kann. So muss nur noch das Palladium durch Destillation oder Säulenchromatographie abgetrennt werden. Durch diese Art der Synthese kann der Umgang mit Bromhaltigen Edukten und der Umgang mit giftigen Chemikalien wie bei der Williamsenschen Ethersynthese vermieden werden. Am Beispiel der Umsetzung von Allyloleylcarbonat zum Allyloleyl ether wurde eine Reaktionsoptimierung durchgeführt. Dabei konnten THF als bestes Lösungsmittel und Pd(PPh₃)₄ als geeigneter Katalysator festgestellt werden. Durch anschließende Metathese der Monomere, hier vor allem 11-(allyloxy)undec-1-en konnten erfolgreich Oligomere hergestellt werden, die noch im selben Reaktionsschritt mit 10-Undecen-1-ol umgesetzt wurden, um die für die TPE Herstellung erforderlichen OH-Gruppen an terminaler Position einzuführen.

Isomerisierungsversuche der Alkylcarbonate, um eine Doppelbindung im Molekül, wie an Δ-9 bei Ethyloleylcarbonat, in die Allylposition zu verschieben und diese anschließend mit Pd(PPh₃)₄ abzufangen und zum Ether umzusetzen, schlugen leider fehl.

Mit Molybdän als Katalysator konnte ebenfalls keine Reaktion festgestellt werden. Allerdings wurde eine erfolgreiche Synthesemethode für die Herstellung von [Mo(η³-C₃H₅)(HCOO)(CO)₂(bipy)] gefunden. Der Komplex konnte außerdem massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Bioprospektion von Pflanzensäften im Amazonastiefland in Ecuador. Es wurden 26 Proben gesammelt von denen 3 genauer untersucht wurden, nämlich *Chipia*, *Yuram* und *Pityuk III*.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den gesammelten Proben keine wachsähnlichen Verbindungen gefunden werden konnten. Die physikalischen Eigenschaften waren zwar vielversprechend, jedoch wurden lediglich die Fettsäuren C16 bis C24 gefunden, die möglicherweise aus Triglyceriden stammen. Das Vorkommen von Triglyceriden in Pflanzenexsudaten ist in der Literatur bekannt. Des Weiteren wurden in *Chipia* ätherische Öle wie α-Copaen, Humulen, Amorpha-4,7(11)-dien, Cedren und vor allem Junenol gefunden. In allen drei Proben wurden verschiedene Triterpene identifiziert, wie etwa Oleanonaldehyd in *Chipia*, α-Amyrinon in *Yuram* und β-Amyrinacetat in *Pityuk III*. Diese Triterpene sind ebenfalls literaturbekannt und bereits früher in Baumsäften gefunden worden.

Summary

The goal of this work was the synthesis of suitable monomers respectively oligomers as copolymers for the production of thermoplastic elastomers. These monomers could be synthesized from simple allyl alkyl carbonates by palladium catalyzed ether synthesis in good yields, while the carbonates itself were made by reaction of fatty alcohols and allyl chloroformate. A requirement for this reaction is a double bond in allylic position which can build a complex with Pd(0) and can be terminal or internal. This reaction is atom-economical and very interesting for the chemical industry because of its simple purification. The reaction produces just gaseous CO₂ which can be easily removed. The only byproduct is the corresponding fatty alcohol which can be reused as starting material. Palladium is removed by distillation or column chromatography of the product. This kind of synthesis avoids starting materials containing bromine or other toxic chemicals like for example in Williamson ether synthesis. The reaction was optimized by optimizing the sample reaction of allyl oleyl carbonate to allyl oleyl ether. As a result, the best solvent for this reaction seemed to be THF and Pd(PPh₃)₄ was an appropriate catalyst. By a following metathesis reaction of the monomers, especially 11-(allyloxy)undec-1-ene in this work, oligomers could be successfully built. These oligomers can be reacted with 10-undecen-1-ol in the same step to insert OH-groups in the terminal position which is necessary for the TPE production. Isomerization reactions of the alkyl carbonates to migrate the double bond, for example from Δ-9 in ethyl oleyl carbonate, to an allylic position and capture it there with Pd(PPh₃)₄ to build the corresponding ether unfortunately failed.

So did the isomerization reactions with molybdenum as a catalyst but a successful method for synthesizing [Mo(η³-C₃H₅)(HCOO)(CO)₂(bipy)] could be found. Also this complex could be verified in mass spectrometry.

An additional goal of this work was the bioprospection of plant exudates in the Amazonian lowlands in Ecuador. 26 samples were collected and three of them - *Chipia*, *Yuram* and *Pityuk III* - examined further. In summary no ceraceous compounds were found in the collected samples. The physical properties were promising but only the fatty acids C16 - C24 could be identified which probably derive from triglycerides. The appearance of triglycerides in plant exudates is known in literature. Furthermore essential oils like α-copaene, humulene, amorpha-4,7(11)-diene, cedrene and most of all junenol could be found in *Chipia*. In all of the three samples different triterpenes could be identified like oleanaldehyde in *Chipia*, α-amyrone in *Yuram* and β-amyrinacetate in *Pityuk III*. These triterpenes are also known in literature and were found in plant exudates before.

1 Allgemeine Einleitung

1.1 Wachse, Schmiermittel, Polituren

1.1.1 Definition und Eigenschaften von Wachs

Das Wort Wachs kommt vom althochdeutschen „wachs“, was „Wabe“ oder „weben“ bedeutet. Bei der Definition des Wachs Begriffes findet man in der Literatur häufig Unterschiede. Je nach Art des Werkes findet sich oft nur die chemische Definition von Wachs. Nach dieser sind Wachse Ester langkettiger Fettsäuren mit langkettigen Alkoholen. (Abb. 1.1)

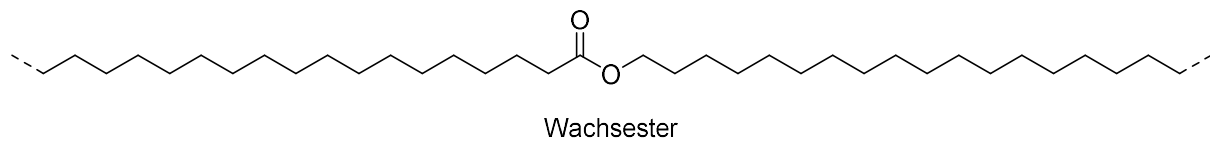


Abb. 1.1: Allgemeine Strukturformel eines Wachsesters

Diese Definition ist jedoch hauptsächlich für klassische Wachse wie das Bienenwachs richtig (KRENDLINGER, *et al.* 1996). Wachse wie zum Beispiel das Petroleumwachs, das aus reinen CH₂-Ketten besteht, würden demnach nicht in diese Kategorie fallen.

Da die chemische Zusammensetzung der Wachse von vielen Faktoren abhängig ist, wurde von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaften (DGF) eine physikalische Definition festgelegt (DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR FETTWISSENSCHAFT E. V. 2015):

„Wachs ist eine technologische Sammelbezeichnung für eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe, welche die folgenden Eigenschaften haben:

- Bei 20 °C knetbar, fest bis brüchig hart;
- Grob- bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig;
- Über 40 °C ohne Zersetzung schmelzend;
- Schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos;
- stark temperaturabhängig in Konsistenz und Löslichkeit;
- Unter leichtem Druck polierbar.

Sind in Grenzfällen bei einem Stoff mehr als eine dieser Eigenschaften unerfüllt, ist er kein Wachs mehr im Sinne dieser Definition.“

Somit werden auch synthetische Stoffe einbezogen, die aus Sicht ihrer chemischen Zusammensetzung keine Wachse sind, jedoch technische Bedeutung als Wachsersatz haben.

Wachse schmelzen normalerweise zwischen 50 und 90 °C und brennen mit rußender Flamme. Sie formen Pasten und Gele und sind schwache Wärme- und Elektrizitätsleiter (KRENDLINGER, *et al.* 1996).

1.1.2 Klassifikation von Wachs

Neben diesen Definitionen lassen sich Wachse außerdem ihrem Ursprung nach in verschiedene Klassen unterteilen. Wie in Abb. 1.2 dargestellt gibt es natürliche und synthetische Wachse.

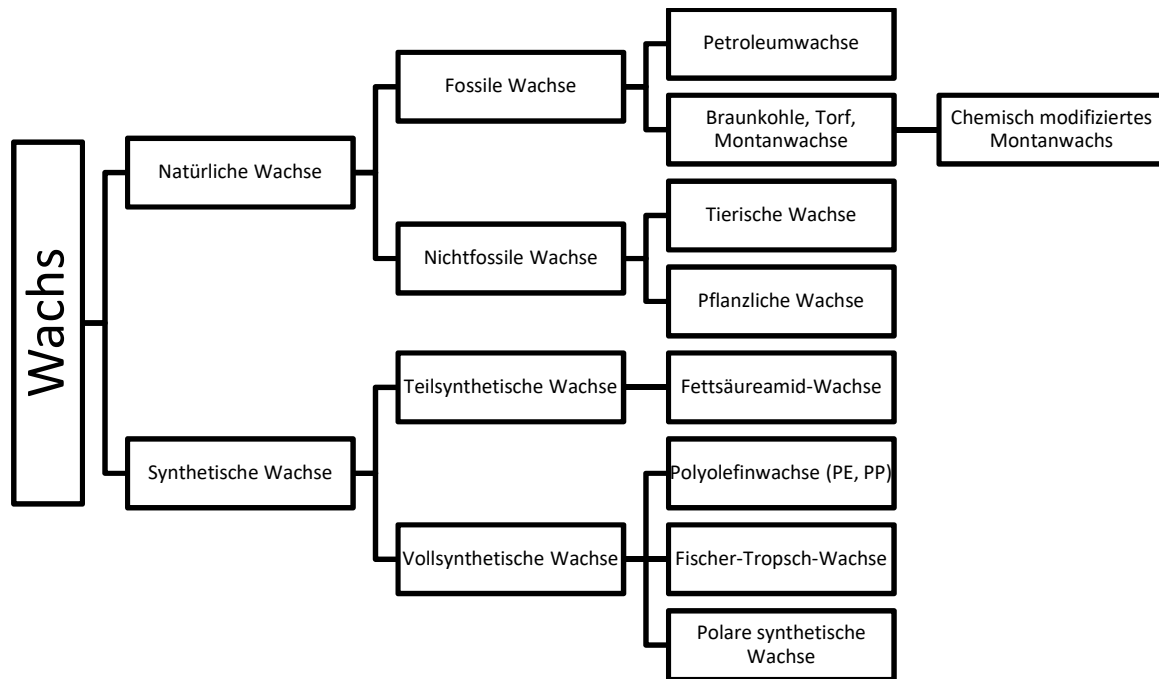


Abb. 1.2: Klassifizierung der Wachse

Die ältesten bekannten Wachse sind die natürlich vorkommenden pflanzlichen und tierischen Wachse. Besonders interessant für diese Arbeit sind jedoch die pflanzlichen Wachse. Jede Pflanze bzw. Blattoberfläche ist von einer Wachsschicht umgeben, welche der Pflanze zum Schutz vor Feuchtigkeitsverlust, Insekten oder anderen äußeren Umwelteinflüssen dient. Diese (Oberflächen)wachse besitzen teilweise eine sehr komplizierte Zusammensetzung. Hauptbestandteil sind meist die zuvor erwähnten langkettigen Ester. Je nach Herkunft des Materials findet man aber auch gesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkane), primäre und sekundäre Alkohole, Sterolester, aliphatische Aldehyde, Diole, Ketone sowie β -Ketone, Triacylglyceride und viele mehr (Tab. 1.1) (CHRISTIE 2012).

Tab. 1.1: Übersicht über die Inhaltsstoffe von Pflanzenwachs

Verbindung	Allgemeine Formel	Anzahl der C- Atome (gerade oder ungerade)	Haupt- komponenten
<i>n</i> -Alkane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	C ₂₁ – C ₃₅ (ungerade)	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
Alkylester	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$	C ₃₄ – C ₆₂ (gerade)	C ₄₀ , C ₅₀
Fettsäuren	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	C ₁₆ – C ₃₂ (gerade)	C ₂₂ , C ₂₄ , C ₂₆ , C ₂₈
Primäre Alkohole	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$	C ₂₂ – C ₃₂ (gerade)	C ₂₆ , C ₂₈ , C ₃₀ , C ₃₂
Aldehyde	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$	C ₂₂ – C ₃₂ (gerade)	C ₂₆ , C ₂₈ , C ₃₀ , C ₃₂
Monoketone	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$	C ₂₃ – C ₃₃ (ungerade)	C ₂₉ , C ₃₁
Sekundäre Alkohole	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHOH}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$	C ₂₃ – C ₃₃ (ungerade)	C ₂₉ , C ₃₁
β-Diketone	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$	C ₂₇ – C ₃₃ (ungerade)	C ₃₁ , C ₃₃
Hydroxy-β- Diketone	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CHOH}(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$	C ₂₇ – C ₃₃ (ungerade)	C ₃₁ , C ₃₃
Oxo-β-Diketone	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_m\text{CO}(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$	C ₂₉ – C ₃₁ (ungerade)	C ₃₁
Triterpenole	Sterole, α-Amyrin, β-Amyrin, Uvaol, Lupeol, Erythrodiol		
Triterpensäuren	Ursolsäure, Oleanolsäure		
Triterpenester	Sterolester, β-Amyrenacetat, Taraxerylacetat, Lupeylacetat		
Triterpenketone und Aldehyde	Taraxeron, Lupen-3-on, Oleanen-3-on, Ursen-3-on		

Bekannte kommerzielle pflanzliche Wachse sind Carnaubawachs oder Jojobaöl. Diese gehören jedoch zu den wenigen pflanzlichen Wachsen mit kommerzieller Bedeutung. Zu den tierischen Wachsen zählen Vertreter wie Bienenwachs oder auch Wollwachs (Lanolin). Das früher viel verwendete marine Wachs Walrat wurde durch das Verbot des Walfangs durch synthetische Wachse ersetzt.

Neben den natürlichen Wachsen gibt es synthetische Wachse (Abb. 1.2), wie beispielsweise vollsynthetische Polyolefinwachse. Zu dieser Gruppe gehören auch Polyethylenwachse. Diese werden wie auch Polyethylen-Plastik bei hohem Druck und erhöhter Temperatur in der Anwesenheit von Radikalstartern produziert. Ihre molaren Massen sind jedoch geringer als die des PE-Plastiks und werden während des Herstellungsprozesses reguliert (KRENDLINGER, *et al.* 1996). Polyethylenwachse werden außerdem teilweise durch die Aufbereitung von niedermolekularen Polyethylenen gewonnen, die bei der Herstellung von hochmolekularen Polyethylenen als Nebenprodukte anfallen (MATERIALARCHIV 2016). HP-PE Wachse sind teilweise kristallin und bestehen hauptsächlich aus verzweigten Ketten mit kürzeren Seitenketten wie Ethyl oder Butyl (KRENDLINGER, *et al.* 1996). Sie besitzen im Gegensatz zum PE-Kunststoff ein geringeres Molekulargewicht, einen höheren Kristallinitätsgrad, eine geringe Schmelzviskosität und eine bessere Löslichkeit (MATERIALARCHIV 2016). Je nach Herstellungsverfahren können die Eigenschaften der Endprodukte stark beeinflusst

werden. Es lassen sich demnach weiche Wachse, harte Wachse und thermoplastische Kunststoffe herstellen (MATERIALARCHIV 2016). Allgemein zählen die PE-Wachse zu den harten hochschmelzenden Wachsen und zeichnen sich durch ihre niedrige Viskosität in der Schmelze aus. Sie werden in der Kerzenindustrie und im Kunsthandwerk zur Härtung und Schmelzpunkterhöhung eingesetzt. Sie gelten außerdem als sehr beständig, da sie weder durch Hydrolyse noch durch Biodegradation schnell abgebaut werden. Geringe Bestandteile sind jedoch photooxidativ abbaubar. Sie finden auch Anwendung als Additiv für Lacke und Farben, Gleitmittel, Dispergiermittel, Mattierungsmittel, Trennmittel, Schmiermittel, usw. Des Weiteren finden sie Verwendung als Additiv für Kunststoffe, Wachsemlulsionen, Zusatz für Holz-, Leder- und Kunststoffpflegemittel und diversen Beschichtungen (MATERIALARCHIV 2016).

1.1.3 Verwendung von Wachs

Die Verwendung von Wachs als Material reicht mindestens bis in die Antike zurück. Bereits die Ägypter haben Wachs zur Mumifizierung verwendet und diese Aufzeichnungen liefern den ersten wissenschaftlichen Beweis zur Verwendung von Wachs (KRENDLINGER, *et al.* 1996). Der „Durchbruch“ des Wachses als wichtiges Rohmaterial kam aber erst zur industriellen Revolution. Es wird und wurde eingesetzt in Klebstoffen, in der Kosmetikindustrie, als elektrischer Isolator, in der Lebensmittelindustrie, als Schmiermittel, in der Papierindustrie, in der Pharmazie, im Druckprozess bzw. in Druckfarben sowie in der Textilindustrie um nur einige Beispiele zu nennen.

1.1.4 Lacke und Polituren

Wachs als Poliermittel wurde bereits zu Beginn des 19ten Jahrhunderts durch die Schellackpolitur abgelöst (WIKIPEDIA 2017a). In Deutschland wurde früher viel mit Schellack und auch Kopal poliert, wobei der Kopallack besonders für Exportmöbel interessant war, da man feststellte, dass der Schellack in Amerika aufgrund der veränderten klimatischen Bedingungen abblätterte. Für die helleren Hölzer wurde der Schellack aufgrund seiner Eigenfarbe gebleicht. Daneben wurden auch Mischungen von Schellack und Harzen gebildet. Zu diesen Harzen gehörten Sandarach, Mastix und Elemiharz. Zur Farbgebung der Lacke wurde außerdem Drachenblut eingesetzt. Ein Baumsaft, der auch in den Tropen Ecuadors zu finden ist. Das Polieren mit Wachs war etwas problematisch, da es nie ganz hart wird, dafür in einem warmen Zimmer schnell weich. Dadurch setzt sich schnell staub fest und die Möbel wirken schnell trübe (SCHMIDT 1891). Schellack wurde auch in Verbindung mit Kolophonium und Kampfer als Fußboden-Glanzlack verwendet (SCHMIDT 1891). Außerdem sind Mischungen von Wachs, Kolophonium und Terpentinöl bekannt. Es sind aber auch Mischungen mit Gummi arabikum bekannt. Früher wurde eine ganze Reihe pflanzlicher Harze zur Lackherstellung verwendet. Auch Tropenharze wie Kopal und Damar fanden Verwendung, werden jedoch wegen ihrer schwankenden Zusammensetzung und für heutige Ansprüche unzureichende Beständigkeitseigenschaften heute nicht mehr genutzt (NANETTI 2012). Das einzige pflanzliche Harz, das heute noch Verwendung findet ist das Kolophonium. Es wird aus dem Balsam von Koniferen durch Abdestillieren des flüchtigen Terpentinöls oder durch Extraktion von Koniferenwurzeln gewonnen. Auch die fraktionierte Destillation des Tallöls liefert Kolophonium (NANETTI 2012). Kolophonium besteht aus Abietinsäure, Neoabietinsäure, Lävopimarsäure und weiteren „Harz“säuren (Abb. 1.3).

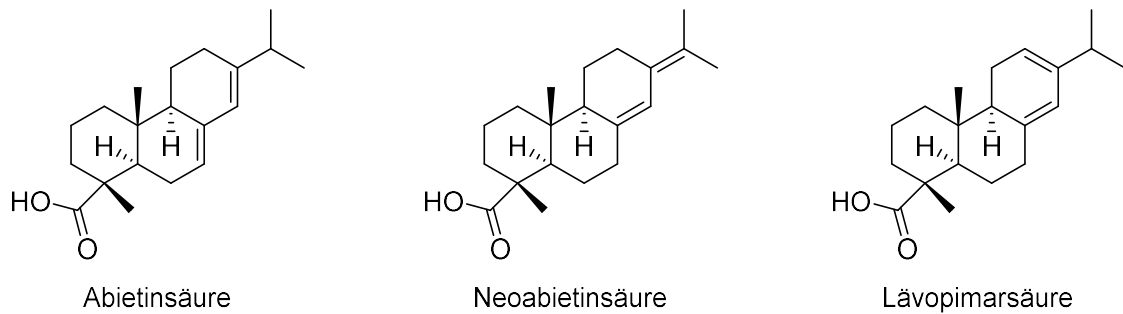


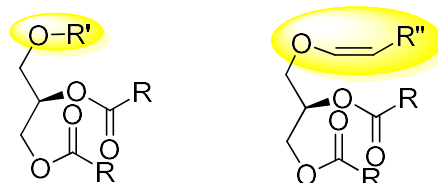
Abb. 1.3: Die „Harz“säuren des Kolophonium

Es hat demnach eine hohe Säurezahl, die sich negativ auf die Wetter- und Chemikalienbeständigkeit auswirkt und dazu führt, dass das Kolophonium vor Gebrauch veredelt werden muss (NANETTI 2012). Nachdem man früher die Rohstoffe für Polituren und Lacke etc. ausschließlich aus der Natur genommen hat (z. B. Schellack), ging man zur Zeit der Industrialisierung und auch später dazu über, die gewünschten Produkte synthetisch herzustellen, um somit ihre Eigenschaften verbessern und sie für die gedachte Verwendung optimieren zu können. Nachdem nun diese Syntheseprodukte vorwiegend in irgendeiner Weise auf Erdöl basieren, sollten Alternativen gefunden werden. Diese können entweder darin bestehen, derartige Verbindungen ausgehend von nachwachsenden Rohstoffen zu synthetisieren oder man macht sich auf die Suche nach geeigneten natürlich vorkommenden Produkten, wie speziellen Pflanzenexsudaten, die aufgearbeitet werden können oder ähnliches. Nachdem die Botanik in den Industrienationen bereits sehr gut erforscht ist, und diese wohl keine neuen vielversprechenden Ersatzprodukte natürlichen Ursprungs liefern, wird die Suche im tropischen Regenwald mit seiner unendlichen botanischen Vielfalt interessant.

1.2 Etherlipide

1.2.1 Struktur, Zusammensetzung und Vorkommen

Im Gegensatz zu uns Menschen, deren Energiedepots aus Triacylglyceriden bestehen, lagern Lebewesen wie zum Beispiel die Flügelschnecke (*Clione limacina*) oder auch Archaeobakterien ihre Energiereserven in Form von Alkylglyceriden ein. Diese Lipide unterscheiden sich im Aufbau dadurch, dass hier nicht wie bei Triglyceriden drei langkettige Fettsäuren über eine Esterbindung mit einem Glycerinrückgrat verbunden sind, sondern mindestens eine der drei Positionen mit einer langkettigen Alkylkette über eine Etherbindung verknüpft ist.



R', R'' = gesättigte oder einfach ungesättigte Alkylkette
 R = gesättigte, einfach- oder mehrfach ungesättigte Alkylkette

Abb. 1.4: Aufbau von Etherwachsen (MANGOLD & PALTAUF 1983)

Dabei handelt es sich hauptsächlich um Ether und Vinyletherbindungen (Abb. 1.4). Letztere sind meistens *cis*-konfiguriert. Im Gegensatz zu den Esterbindungen ist die Etherbindung stabil gegenüber basischer oder saurer Hydrolyse. Vinylether bilden jedoch unter sauren Bedingungen sofort den entsprechenden Aldehyd. Die Kettenlängen der Alkylketten liegen gehäuft bei C16, C18:0 und C18:1, weshalb die Glycerolether die mit diesen Alkylgruppen an der *sn*-1-Position verknüpft sind Trivialnamen bekommen haben. Nämlich Chimyl(C16)-, Batyl(C18)- und Selachyl(C18:1)alkohol. Etherlipide oder auch Etherwax findet man in der Natur hauptsächlich als Membrankomponenten. Phosphoetherlipide finden sich in tierischem Gewebe oder anaeroben Bakterien. Weitgehend abwesend sind sie hingegen in Pflanzenzellen (KARNOVSKY, *et al.* 1946). Die Etheranaloga der Triacylglyceride sind nur in Spuren in tierischem Gewebe zu finden, können aber Hauptkomponenten in marinen Tieren sein. Sie bilden beispielsweise 50 % der totalen Lipide des Dornhai (*Squalus acanthias*) und der Seeratte (*Hydrolagus colliei*). Sie dienen dort nicht nur als Speicherstoffe sondern man vermutet auch eine Beteiligung an der Dichtekontrolle, die für den Auftrieb notwendig ist. Squalen und Dialkylglycerylether (DAGE) geben 80 % und 14 % mehr Auftrieb pro Einheitsvolumen im Meerwasser als Triacylglycerole (TAG) (MAGNUSSON & HARALDSSON 2011). Hier finden sich auch andere Kettenlängen als gewöhnlich (CHRISTIE 2013). Auch einige Fische aus der Familie der Knorpelfische akkumulieren eine große Menge an Etherlipiden in ihrer Leber (MAGNUSSON & HARALDSSON 2011). Nachdem festgestellt wurde, dass Etherlipide gehäuft in Krebsgewebe vorkommen und diese Verbindungen außerdem wichtige biologische Eigenschaften besitzen, wuchs das Interesse an diesen Substanzen.

1.2.2 Di- und Tetraalkylether der Archaea

Die häufigsten Etherlipide der Zellmembranen in Archaeobakterien sind 2,3-Di-*O*-phytanyl-*sn*-glycerol diether, genannt Archaeol und Glycerol-Dialkyl-Glycerol-Tetraether (GDGT), genannt Caldarchaeol (Abb. 1.5). Bei diesen Verbindungen ist das Glycerol-Rückgrat über zwei Etherbindung in den Positionen *sn*-2 und *sn*-3 mit Isoprenoideinheiten verknüpft.

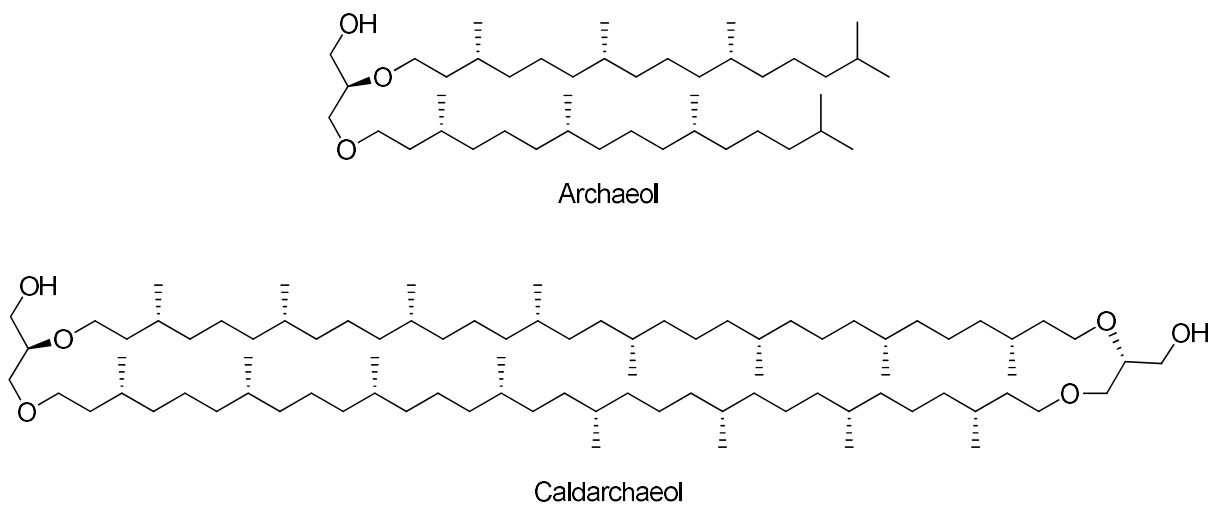


Abb. 1.5: Archaeol und Caldarchaeol

Bei thermoacidophilen Spezies sind auch Cyclopentanringe mit in die Alkylketten eingebaut. Der Grund für diesen veränderten Aufbau der Lipide ist den harschen Bedingungen geschuldet, die tief im Meer

vorherrschen. Da Etherbindungen im Vergleich zu Esterbindungen sehr viel stabiler sind, bleiben diese bei den Drücken und Temperaturen an diesen Orten unverändert, während Esterbindungen gespalten werden könnten. Archaeale Etherlipide können deshalb auch sehr gut in Gestein und Sediment überleben, da sie außerdem gesättigte Verbindungen sind. Sie sind sehr tolerant gegenüber hohen Salzkonzentrationen und veränderten pH-Werten. Zudem können sie hohe Metallionenkonzentrationen, wie sie in ihrer natürlichen Umgebung vorkommen, überleben (KOGA & MORII 2005). Archaeelle Etherlipidmembranen weisen eine hohe Temperaturstabilität auf (1 – 100 °C ohne Veränderung der Lipidzusammensetzung von Archaeol und Caldarchaeol in der Membran). Damit die Zellmembran ihre biologischen Aufgaben erfüllen kann, ist es außerdem wichtig, sie in einer flüssig kristallinen Phase zu halten.

Aufgrund dieser Eigenschaften sind diese Verbindungen nicht nur für die Tierwelt interessant, sondern sie könnten auch ein breites Spektrum an Anwendungen in der Polymerindustrie finden.

1.3 Thermoplastische Elastomere

1.3.1 Definition

Thermoplastische Elastomere (TPE) sind Polymere, die in ihren Eigenschaften unter Normalbedingungen den Elastomeren ähneln. D. h. sie lassen sich verformen, kehren aber wieder in ihren Ausgangszustand zurück. Im Unterschied zu den Elastomeren sind sie jedoch beim Erwärmen plastisch verformbar, was den Vorteil bietet, dass sie sich beliebig oft einschmelzen und wieder neu formen lassen. Dieses Verhalten ist in ihrer Struktur begründet, da TPE-Polymerketten aus unterschiedlichen chemischen Bereichen bestehen. Zum einen aus einem kristallinen, „harten“ Bereich, der die thermische Verformbarkeit bei Temperaturerhöhung gewährleistet und zum anderen aus einem amorphen, „weichen“ Bereich. Dieser amorphe Bereich ist für die elastischen Eigenschaften dieser Polymere verantwortlich. Grundsätzlich werden TPEs in zwei Klassen eingeteilt, die Copolymere und die Polymerblends. Polymerblends bestehen aus einem Thermoplast und einem Elastomer, welche zusammen geschmolzen und geformt werden, wodurch eine rein physikalische Mischung der Polymere entsteht. Man spricht deshalb auch von Elastomerlegierungen. Bei Copolymeren bilden die unterschiedlichen Polymere chemisch verbundene Sektoren. Beispiele für verschiedene Gruppen von TPEs sind in Tab. 1.2 dargestellt.

Tab. 1.2: Verschiedene Gruppen von TPEs (WIKIPEDIA 2017b)

Abkürzung	Bezeichnung/Beschreibung	Beispiele
TPE-A oder TPA	Thermoplastische Copolyamide	PEBAX® (Arkema)
TPE-E oder TPC	Thermoplastische Polyesterelastomere/Thermoplastische Copolyester	Keyflex® (LG Chem)
TPE-O oder TPO	Thermoplastische Elastomere auf Olefinbasis, vorwiegend PP/EPDM	Santoprene™ (AES)
TPE-S oder TPS	Styrol-Blockcopolymerer (SBS, SEBS, SEPS, SEEPS und MBS)	Kraton™ (Kraton Polymers), Septon™ (Kuraray), Styreflex® (BASF), Thermolast® (Kraiburg TPE) oder Saxomer® (PCW)
TPE-U oder TPU	Thermoplastische Elastomere auf Urethanbasis	Elastollan® (BASF) oder Desmopan®, Texin®, Utechllan® (Bayer)
TPE-V oder TPV	Vernetzte thermoplastische Elastomere auf Olefinbasis, vorwiegend PP/EPDM	Sarlink® (DSM), Forprene® (SoFter)

Diese sogenannten Block-Copolymere werden von verschiedenen Oligoestern, den „Blöcken“, gebildet, die sich durch sehr unterschiedliche Glasübergangstemperaturen auszeichnen und somit definierte Bereiche von amorphen und kristallinen Strukturen bilden. Der kristalline Bereich besteht dabei aus einem hochschmelzenden Oligomer und wird zum Beispiel aus aromatischen Dicarbonsäuren und Diolen hergestellt, wohingegen aliphatische Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure) und Diolen den amorphen Bereich mit niedriger Glasübergangstemperatur bilden (Abb. 1.6).

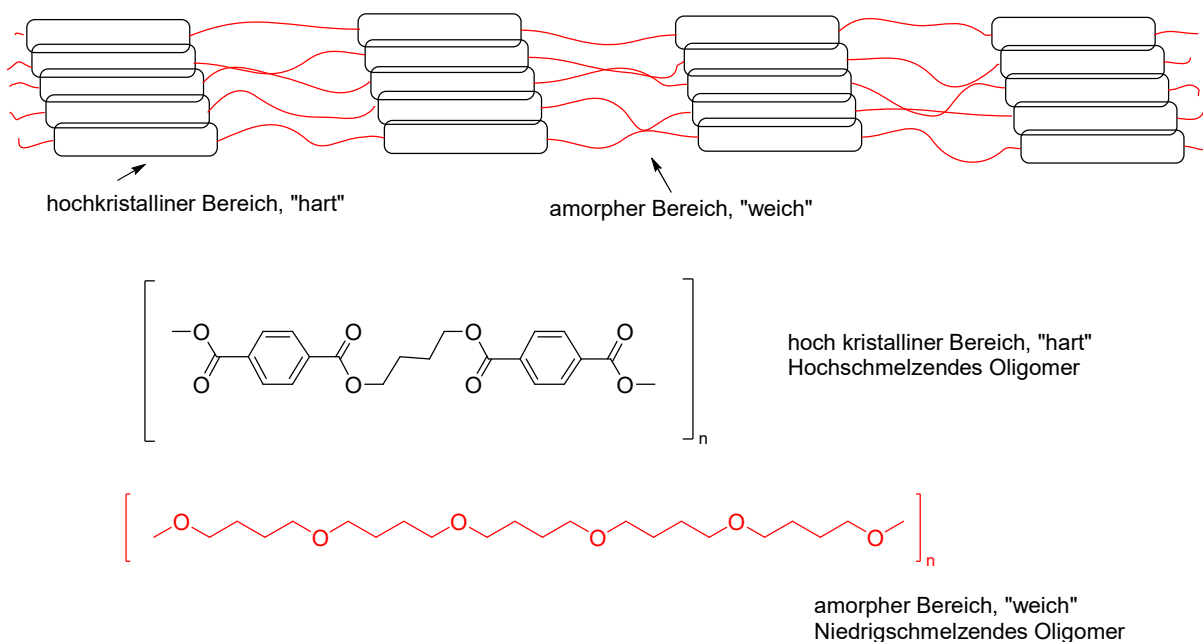
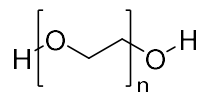


Abb. 1.6: Aufbau und Struktur der Thermoplastischen Elastomere (TPEs)

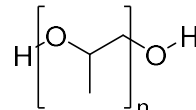
Diese Diole können aus dem Pool der glykolbasierten Polyether stammen, es sind aber nicht nur α,ω -funktionalisierte Diole mit der Polyethylenglykol-Grundstruktur von Interesse, es sollten auch Ether mit Kettenlängen von C14 bis C18 hier Anwendung finden können.

1.3.2 Polyetherpolyole als Weichsegmente

Die in TPEs verwendeten Weichsegmente zeichnen sich meist durch lange Ketten aus Polyethylenglykol (PEG) oder Kohlenwasserstoffen aus, aber auch verzweigte Ketten wie bei Polypropylenglykol (PPG) sind möglich.



Polyethylenglykol (PEG)



Polypropylenglykol (PPG)

Abb. 1.7: Struktur von Polyethylen- und Polypropylenglykol

Ein weiterer Baustein für die Synthese von TPEs sowie für Polyurethane ist PolyTHF (Abb. 1.6), das durch Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt wird. Auch Epoxidharze sind Polyether die in TPEs Verwendung finden.

1.3.3 Verwendung und Verarbeitung

Thermoplastische Elastomere bzw. die Polymergranulate besitzen ein sehr vielfältiges Anwendungsspektrum, da sie in beliebige Formen gepresst, oder auch zu Folien geblasen werden können. Die TPEs finden Verwendung in der Automobilindustrie (in Dichtungen oder Innenverkleidungen, in Einlegematten, Abdeckungen für Airbags und Instrumententafeln), in Sportartikeln (als Sportschuhsohlen), in Kabeln (Kabelummantelungen) aber auch in Reifen für niedrige Geschwindigkeiten. Außerdem finden sie Anwendung in Werkzeugen (Soft-Touch-Griffe), Haushaltswaren (Stifte, Zahnbürsten, Rasierer), Spielzeug und als Klebstoffe.

Zur Verarbeitung können grundsätzlich alle Verfahren, die für Thermoplaste gängig sind auch für TPEs angewendet werden. Hauptsächlich kommen jedoch Spritzguss und Extrusionsverfahren zum Einsatz.

2 Ziele

Wachse für die technische Verwendung stellen weiterhin einen Forschungsgegenstand mit aktuellem Anwendungsinteresse dar angesichts des gesteigerten Konsumbewusstseins in Bezug auf technische Zusatzstoffe und Prozeduren. Um dieses, aus der Industrie stammende Interesse zu befriedigen, sollten in dieser Arbeit zwei Aspekte zur Identifizierung neuer Substanzen im Wachsbereich untersucht werden. Den ersten Aspekt stellt die primäre Suche nach Naturstoffen durch Prospektion im Pflanzenbereich dar, hier hervorgerufen durch eine private Institution zur Unterstützung indigener Gemeinden in einem Bereich hoher Biodiversität in Ecuador.

Dazu sollten verschiedene Baumharze des Amazonas Tieflandes auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Kriterien bei der Suche nach geeigneten Proben sollten dabei eher wachsähnliche Eigenschaften sein. Diese sollten sich wie oben erwähnt auf Schmelzpunkt, Struktur und Viskosität beziehen.

Der zweite Aspekt stellt die Arbeit an den Etherlipiden dar, die interessante Eigenschaften im Bereich niedriger Schmelzpunkte haben können. Es ist offenbar, dass diese nicht aus dem Tierreich gewonnen werden sollen, sondern durch synthetische Maßnahmen aus bestehenden Quellen.

Für die Herstellung dieser Weichsegmente aus nachwachsenden Rohstoffen, im speziellen aus Oleochemikalien sind aber auch Polyether mit längeren CH_2 -Einheiten denkbar. Ein Beispiel wäre hier ein Polyether aus 1,18-Octadecandiol oder auch 1,18-Octadec-9-en-diol wie bei Pettrak *et al.* (PETTRAK 2011) beschrieben.

Solche Diol-Ether-Oligomere wären aufgrund ihrer geringeren Polarität im Vergleich zu glykolbasierten Diolen wünschenswert und könnten auch außerhalb des Gebietes der thermoplastischen Elastomere Anwendung finden.

Die effiziente Synthese von solchen Diol-Ether-Oligomeren ist aus technischem Standpunkt schwierig jedoch gefragt. In dieser Arbeit wird deshalb eine atomökonomische Methode beschrieben, um langkettige Ether aus Fettalkoholen zu synthetisieren, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren.

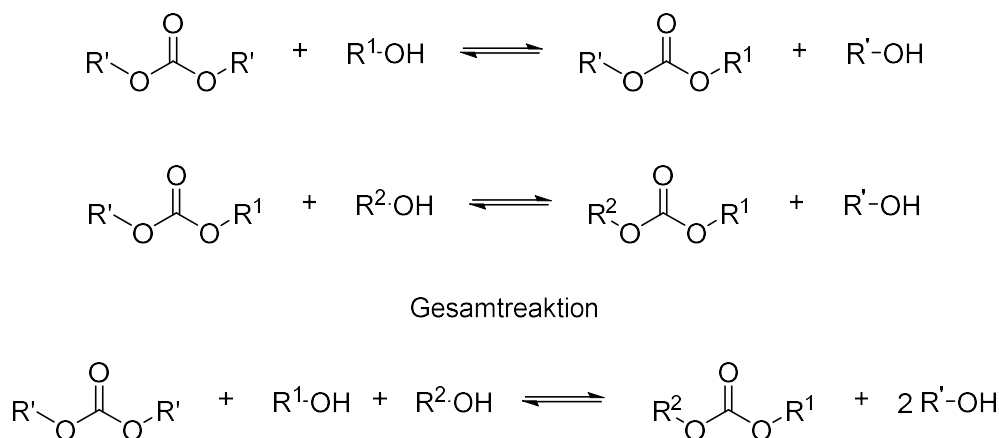
Zunächst war das synthetische Ziel dieser Arbeit die Herstellung eines geeigneten Monomers für die spätere Polymerisation. Um ein Copolymer wie in Abb. 1.6 (rot dargestellt) für TPEs zu synthetisieren, wird zunächst ein Monomer wie **2** benötigt (Abb. 2.1). Dieses kann durch Oligomerisierung und anschließendem Endcapping der endständigen Doppelbindungen mit einem entsprechenden Alkohol wie zum Beispiel 10-Undecen-1-ol (**4**) mit ebenfalls terminaler Doppelbindung zu einem solchen Copolymer werden. Da über die Oligomerisierung/Polymerisierung dieser Verbindungen hinreichend Literatur vorhanden ist, geht es hier hauptsächlich um die Synthese der Etherverbindungen. Dabei gibt es nicht nur eine Methode, die zum Zielether führen kann. Zuerst ist hier die bekannteste aller Ethersynthesemethoden aufzuführen. Die Williamsonsche Ethersynthese ist jedoch aufgrund der Verwendung des teuren, giftigen Broms und der verhältnismäßig schlechten Ausbeute nicht die Methode der Wahl. Außerdem sollten die Edukte dieser Arbeit wie bereits erwähnt aus nachwachsenden Rohstoffen stammen, was die Verwendung von Fettalkoholen nahelegt. Diese sollten in geeigneter Weise umfunktionalisiert werden, um als Ausgangsstoffe zur Ethersynthese zu dienen. Als Methode der Wahl sollte sich dazu die Palladium-katalysierte Ethersynthese eignen, die von Carbonaten (**1**) als Edukte ausgeht, und außerdem eine atomökonomische Reaktion darstellt.

3 Synthese von Polyethern

3.1 Synthese von Dialkylcarbonaten

3.1.1 Generelle Synthesemethoden

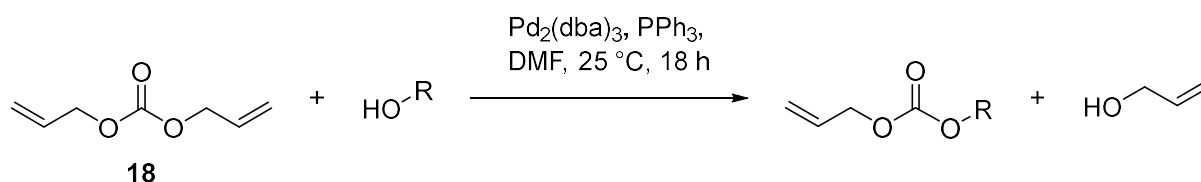
Ausgangssubstanzen für die Palladium katalysierte Ethersynthese sind Alkylcarbonate, die auf verschiedene Arten hergestellt werden können, wie Shaikh *et al.* in ihrem Review beschreiben (SHAIKH & SIVARAM 1996). Hier findet man unter anderem die Synthese mit Phosgen, Übergangsmetallkatalysierte Synthesen von Kohlenstoffmonoxid und Alkohol oder auch der Syntheseweg über Carbamate ausgehend von Harnstoff und Alkohol. Weit verbreitet ist auch die Methode über Carbonataustauschreaktionen (Abb. 3.1). Hierbei ersetzt die nukleophilere Hydroxyverbindung die weniger nukleophile Verbindung. Falls die Verbindungen eine ähnliche Nukleophilie besitzen, so verdrängt die weniger flüchtige Substanz die Flüchtigere. Die Synthese findet oft ausgehend von Dimethyl- oder Diethylcarbonat statt. In einem Carbonataustausch werden so aliphatische Alkohole zu Carbonaten, da der niedrig siedende Alkohol (Methanol oder Ethanol) der Reaktion einfach entzogen werden kann. Verwendete Katalysatoren für diese Reaktionen sind NaOH, KOH und Ca(OH)₂.



R' = Alkyl, Aryl oder substituierter Alkyl oder Aryl
 R¹, R² = Alkyl, Aryl (gleich oder verschieden)

Abb. 3.1: Übersicht über die Carbonataustauschreaktion

Aber auch Palladiumkatalysierte Carbonataustauschreaktionen sind bekannt. So zum Beispiel die Umsetzung von Diallylcarbonat (**18**) und verschiedenen einfachen Alkoholen (Methanol, Ethanol, Isopropanol) mit Pd₂(dba)₃ und PPh₃ in DMF (Abb. 3.2) (GORDILLO & LLOYD-JONES 2012).



R = Me, Et, ⁱPr, ^tBu

Abb. 3.2: Pd-katalysierte Umesterung von einfachen Alkoholen mit Diallylcarbonat (**18**)

Eine weitere Pd-katalysierte Austauschreaktion ist die Umsetzung von Alkoholen bzw. Zuckern mit Allylethylcarbonat (**14**), die mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysator direkt zu den entsprechenden Allylethern führt (Abb. 3.3) (LAKHMIRI, *et al.* 1989).

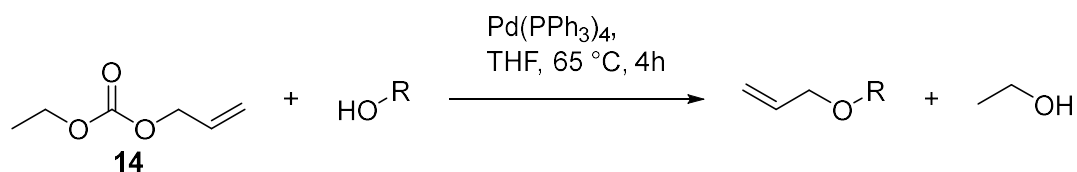


Abb. 3.3: Pd-katalysierte Reaktion von Allylethylcarbonat und Alkohol (R = verschiedene Zuckerreste)

Verwendung finden Alkylcarbonate in der Polymerforschung, aber auch medizinische und biologische Anwendungen sind bekannt. Weit verbreitet ist die Anwendung als Schutzgruppe für Hydroxygruppen (PARRISH, *et al.* 2000). Besonders in der Carbohydratchemie ist die Bildung von Allylcarbonaten als Schutzgruppe aufgrund der milden Bedingungen weit verbreitet. Mit dem reaktiven Allylcarbonat werden hier auch Allylether gebildet.

Es gibt somit viele verschiedene Methoden, symmetrische und auch unsymmetrische Alkylcarbonate herzustellen. Auch „grüne“ Methoden sind im Fokus (MUTLU, *et al.* 2012). In dieser Arbeit lag das Augenmerk jedoch auf der Synthese der Ether ausgehend von den Carbonaten, weshalb eine einfache Carbonatsynthese für Laborzwecke - wie etwa bei Dieskau *et al.* (DIESKAU & PLIETKER 2011) - verwendet und nicht optimiert wurde.

3.1.2 Carbonate aus Oleochemikalien

Wenngleich es mehrere Methoden gibt, um die in dieser Arbeit verwendeten Allylalkylcarbonate herzustellen, wurden diese meist ausgehend von Allylchloroformiat und dem entsprechenden Alkohol synthetisiert (Abb. 3.4).

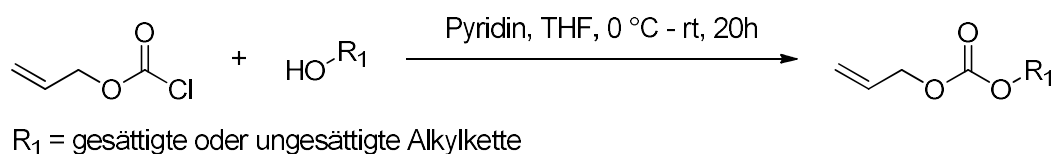


Abb. 3.4: Synthese von Allylalkylcarbonaten ausgehend von Allylchloroformiat

Diese einfache Methode lieferte gute Ausbeuten, wie in Tab. 3.1 dargestellt.

Tab. 3.1: Ausbeuten der Carbonatherstellung

Eintrag	Alkohol	Produkt	Ausbeute (%)
1	10-Undecen-1-ol (4)	Allylundec-10-en-1-ylcarbonat (6)	76
2	Oleylalkohol (7)	(Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (8)	62
3	Stearylalkohol (9)	Allyloctadecylcarbonat (10)	96
4	Octadec-9-en-1,18-diol (11)	Diallyloctadec-9-en-1,18-diylidicarbonat (12)	68
5	Allylalkohol (13)	Allylethylcarbonat (14)	75
6	Undec-2-en-1-ol (15)	Ethylundec-2-enylcarbonat (16)	26 ^a
7	Oleylalkohol (7)	(Z)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (17)	91

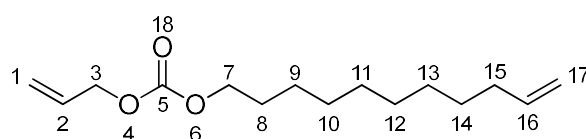
^aProduktverlust bei der Aufreinigung über Flash-Chromatographie aufgrund eines technischen Defektes.

Die beste Ausbeute wurde mit 96 % beim Allyloctadecylcarbonat erhalten. Die schlechteste Ausbeute mit 62 % lieferte (Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat.

Auch die Ethylcarbonate **16** und **17** wurden auf diese Weise hergestellt, jedoch unter Verwendung von Ethylchloroformiat.

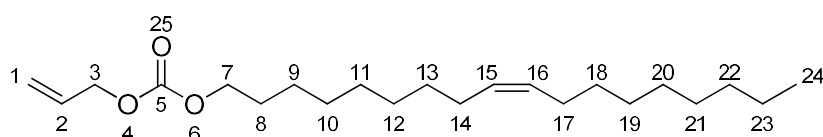
3.1.2.1 Strukturdiskussion der Carbonate

Allylundec-10-en-1-ylcarbonat (**6**)



Im Vergleich mit den spektroskopischen Daten der Literatur kann angenommen werden, dass es sich bei **6** um die oben dargestellte Verbindung handelt (Abb. 8.1, Abb. 8.2, Abb. 8.3). Die Molmasse wurde nach GC/MS mit 254 g/mol bestimmt.

(Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (**8**)



Die massenspektrometrische Analyse ergab eine Molmasse von 352 g/mol.

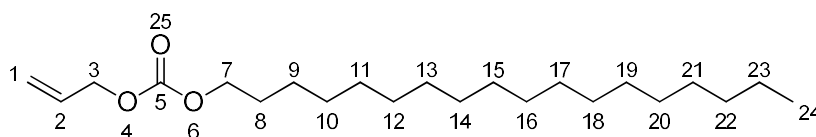
Das FTIR-Spektrum (Abb. 8.6) zeigt die Carbonylgruppe in einer starken Absorptionsbande bei 1746 cm^{-1} . Die allylische Doppelbindung zeigt sich sowohl bei 3084 als auch bei 1650 cm^{-1} .

Das Protonenspektrum (Abb. 8.4) zeigt bei 5.93 ppm ein Multipllett mit dem Integral 1, ein typisches Signal für das Allyl-Proton an Position 2. Zwischen 5.21 – 5.44 ppm überlagern die Verschiebungen der Protonen 1, 15 und 16 in einem Multipllett. Das Dublett der Protonen an Position 3 zeigt sich bei 4.61 ppm, das Tripllett der beiden Protonen 7 bei 4.13 ppm. Die Protonen der CH_2 -Gruppen 14 und 17, die in Nachbarschaft zur Doppelbindung liegen, sind bei einer chemischen Verschiebung von 2.00 ppm zu erkennen. Die Protonen 8 ergeben ein Multipllett zwischen 1.60 und 1.74 ppm. Das Tripllett bei $\delta =$

0.87 ppm gehört zu der CH₃-Gruppe 24. Die übrigen 11 CH₂-Gruppen der Verbindung fallen in dem Multiplett bei 1.18 – 1.44 ppm zusammen.

Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 8.5) zeigt deutlich einen Peak bei 155.24 ppm der dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe zuzuordnen ist. Die für Doppelbindungen typischen Verschiebungen bei 131.84, 130.09 und 129.89 ppm gehören zu den Kohlenstoffen an den Positionen 2, 15 und 16. Das Allylische C-Atom zeigt eine Verschiebung von 118.87 ppm. Wichtig für den weiteren Syntheseweg zu beobachten sind die δ -Werte der Kohlenstoffatome 3 und 7, die bei 68.39 und 68.35 liegen. Zuzuordnen sind außerdem die Verschiebungen bei 14.22 und 22.81 ppm, die zu der CH₃-Gruppe 24 und zu der benachbarten CH₂-Gruppe 23 gehören. Die übrigen Kohlenstoffe der CH₂-Gruppen befinden sich zwischen 25.81 und 32.03 ppm und lassen sich nicht direkt zuordnen.

Allyloctadecylcarbonat (10)

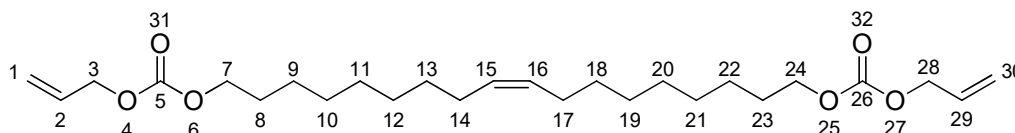


Massenspektrometrische Untersuchungen ergeben eine Molmasse von 354 g/mol.

Das Infrarotspektrum (Abb. 8.9) dieser Verbindung zeigt neben der für Carbonylgruppen typischen Absorption bei 1745 cm⁻¹ auch Absorptionsbanden bei 3084 und 1651 cm⁻¹ die typisch sind für allylische Doppelbindungen.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 8.7) zeigt auch hier die für allylische Protonen typischen Verschiebungen und Aufspaltungen bei 5.88 – 6.00 ppm für das Proton 2 und 5.24 – 5.39 ppm für die Protonen 1. Das Dublett der CH₂-Gruppe an Position 3 besitzt eine Verschiebung von 4.62 ppm, das Triplet der Protonen 7 ein δ von 4.14 ppm. Von den Protonen der Alkylkette sind lediglich die CH₂-Gruppe 8 bei 1.62 – 1.72 ppm und das Triplet der CH₃-Gruppe 24 bei 0.88 ppm eindeutig zu identifizieren. Die restlichen Protonen 9 - 23 der Kette fallen auf einen Peak bei 1.25 ppm mit dem Integral 30 zusammen. Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 8.8) ist ebenfalls typisch für diese Verbindungsklassen. Das Carbonyl-Kohlenstoffatom 5 besitzt demnach eine Verschiebung von 155.28 ppm, das C2 ein δ von 131.86 ppm und das C1 eine Verschiebung von 118.95 ppm. Die Kohlenstoffe 3 und 7 sind bei δ = 68.44 ppm zu erkennen. Des Weiteren ist bei 14.27 ppm das Kohlenstoffatom 24 zuzuordnen. Die Kohlenstoffe der restlichen CH₂-Kette sind von 22.84 – 32.08 zu sehen.

Diallyloctadec-9-en-1,18-diylldicarbonat (12)



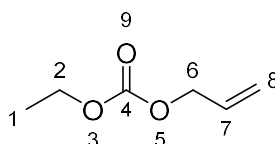
Die massenspektrometrische Analyse zeigt einen Molpeak bei 452 g/mol.

Im FTIR-Spektrum (Abb. 8.12) ist bei 1743 cm⁻¹ eine starke Bande zu erkennen, die auf die beiden Carbonylgruppen dieser symmetrischen Verbindung hinweist. Die Doppelbindungen werden durch die Bande bei 1650 cm⁻¹ gezeigt. Bei 3084 cm⁻¹ sind die Schwingungen der Allyl-Gruppen sichtbar.

Das Protonenspektrum (Abb. 8.10) zeigt zwischen 5.87 und 5.99 ppm ein Multiplett, dass den beiden Protonen an Position 2 und 29 zuzuordnen ist. Bei 5.22 – 5.39 ppm sind die Protonen der Doppelbindung 15 und 16 sowie die Allylischen Protonen 1 und 30 zu erkennen. Die Protonen 15 und 16 sollten dabei ein Dublett von Triplets ergeben, sowie die Protonen 1 und 30 ein Dublett. Es ist anzunehmen, dass hier die Peaks dieser Protonen überlagern und somit zu dem Multiplett mit einem Integral von 6 Protonen führen. Wichtig für den weiteren Syntheseweg sind die Protonen 3/28 und 7/24 die jeweils aufgrund der Symmetrie des Moleküls zusammenzufassen sind. Die Protonen 3 bzw. 28 zeigen sich mit einer Verschiebung von 4.61 ppm als Dublett. Das Triplet bei 4.12 ppm zeigt die Protonen 7 bzw. 24 mit einem Integral von 4. Des Weiteren ergeben die Protonen an Position 14 bzw. 17 ein Multiplett mit einer Verschiebung von 1.95 ppm. Ein weiteres Multiplett zeigt bei einer Verschiebung von 1.65 ppm die Protonen 8 bzw. 23. Die übrigen Protonen sind alle bei einer Verschiebung von 1.27 ppm in einem breiten Singulett vereinigt.

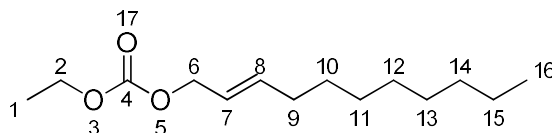
Im ^{13}C -Spektrum (Abb. 8.11) sind bei 155.23 ppm deutlich die Carbonylkohlenstoffe 5 und 26 zu erkennen. Bei 131.82 und 130.44 ppm sind die Kohlenstoffe 2, 29, 15 und 16 zu identifizieren. Die Kohlenstoffe 1 und 30 zeigen sich bei einer Verschiebung von 118.89 ppm. Wichtig für die weitere Synthese sind auch hier die Verschiebungen der Kohlenstoffe 7 und 24 bzw. 3 und 28, die sich bei einer Verschiebung von 68.39 ppm erkennen lassen. Die Peaks der Verschiebungen im Bereich von 25 bis 33 ppm lassen sich den übrigen Kohlenstoffen zuordnen. Eine exakte Zuordnung dieser Peaks ist jedoch nicht möglich. Allerdings lässt sich sagen, dass diese sich durchaus im Bereich der üblichen Verschiebungen für Kohlenstoffe von CH_2 -Ketten befinden.

Allylethylcarbonat (14)



Der Vergleich der spektroskopischen Daten (Abb. 8.13, Abb. 8.14, Abb. 8.15) mit der Literatur ergab, dass es sich bei **14** um Allylethylcarbonat handelt. Die Molmasse wurde mittels GC/MS mit 130 g/mol bestimmt.

(E)-Ethylundec-2-enylcarbonat (16)



Die Massenspektrometrische Analyse ergab eine Molmasse von 242 g/mol.

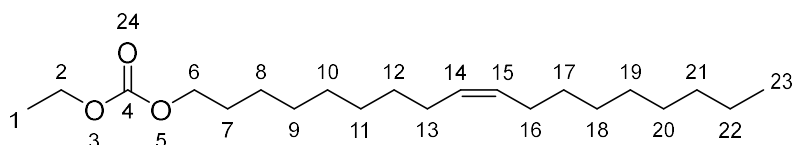
Das Infrarotspektrum (Abb. 8.18) zeigt neben den CH_2 -Schwingungen bei $\nu = 2952, 2924$ und 2854 cm^{-1} auch die $\text{C}=\text{O}$ Schwingung der Carbonylgruppe bei 1743 cm^{-1} . Die Doppelbindung lässt sich bei $\nu = 1673 \text{ cm}^{-1}$ erkennen.

Das Protonenspektrum (Abb. 8.16) zeigt zwei Multipletts bei 5.52 – 5.61 ppm und 5.75 – 5.84 ppm mit einem jeweiligen Integral von 1, die den Protonen 7 und 8 der Doppelbindung zuzuordnen sind. Ein Dublett bei $\delta = 4.55 \text{ ppm}$ gehört zu den Protonen an Position 6. Die Protonen der CH_2 -Gruppe 2 zeigen

sich bei einer Verschiebung von 4.18 ppm als Quartett. Zuzuordnen ist außerdem ein Multiplett bei 2.04 ppm, das zu den Protonen 9 gehört. Die Protonen der CH₃-Gruppe 16 besitzen eine Verschiebung von 0.87 ppm und zeigen ein Triplet. Die 12 Protonen der übrigen 6 CH₂-Gruppen fallen mit der CH₃-Gruppe 1 zu einem Multiplett bei 1.18 – 1.33 ppm zusammen und ergeben ein Integral von 15.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 8.17) zeigt sich das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe 4 bei einer Verschiebung von 155.19 ppm. Die Kohlenstoffe der Doppelbindung 7 und 8 zeigen ein δ von 137.59 und 123.30 ppm. Die Kohlenstoffe 2 und 6 sind bei dieser Verbindung unterschiedlich verschoben. Nämlich bei 68.60 und 63.96 ppm. Zu identifizieren sind außerdem die CH₃-Kohlenstoffe 1 und 16 bei einer Verschiebung von 14.21 und 14.39 ppm. Bei $\delta = 22.79$ ppm zeigt sich das Kohlenstoffatom der CH₂-Gruppe 15. Die übrigen Kohlenstoffe 10 bis 14 liegen mit ihren chemischen Verschiebungen im Bereich von 28.93 bis 32.36 ppm.

(Z)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (17)



Die Massenspektrometrische Analyse ergab eine Molmasse von 340 g/mol.

Das Infrarotspektrum (Abb. 8.21) zeigt deutlich die C=O Schwingung der Carbonylgruppe bei 1744 cm⁻¹. Die CH₂-Schwingungen sind bei $\nu = 2922$ und 2853 cm⁻¹ zu erkennen.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 8.19) zeigt sich bei 5.39 – 5.29 ppm ein Multiplett mit einem Integral von 2 das den Protonen 14 und 15 der Doppelbindung zuzuordnen ist. Die zwei Protonen 2 zeigen sich in einem Quartett bei 4.18 ppm mit einem Integral von 2. Das Triplet bei 4.11 ppm und einem Integral von 2 zeigt die Protonen 6 der CH₂-Gruppe. Die 4 Protonen der CH₂-Gruppen neben der Doppelbindung sind in einem Multiplett bei 2.08 – 1.91 ppm mit einem Integral von 4 zu erkennen. Das Multiplett bei 1.71 - 1.57 ppm lässt sich den Protonen 7 mit einem Integral von 2 zuordnen, das Triplet bei 0.87 ppm zeigt die drei Protonen 23 der CH₃-Gruppe. Die Protonen 1 der CH₃-Gruppe des Ethylrestes fallen mit den übrigen Protonen der CH₂-Gruppen 8 bis 12 und 17 bis 22 zu einem Multiplett bei 1.41 – 1.19 ppm mit einem Integral von 25 zusammen.

Das ¹³C-Spektrum (Abb. 8.20) zeigt bei 155.44 ppm das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe 4. Die Kohlenstoffatome der Doppelbindung 14 und 15 haben eine chemische Verschiebung von 130.11 und 129.91 ppm. Peaks bei 68.13 und 63.91 ppm zeigen die Kohlenstoffatome 6 und 2. Die Kohlenstoffe 13 und 16 neben der Doppelbindung zeigen sich bei $\delta = 32.05$ ppm. Die C-Atome der CH₃-Gruppen 1 und 23 erkennt man bei einer Verschiebung von 14.42 und 14.24 ppm. Die Verschiebung von $\delta = 22.82$ ppm lässt sich dem Kohlenstoffatom 22 der CH₂-Gruppe zuordnen. Die Übrigen Kohlenstoffatome 7 bis 12 und 17 bis 21 finden sich im Bereich von 29.91 bis 25.85 ppm wieder.

3.1.3 Weitere Möglichkeiten der Carbonatsynthese

Wie bereits erwähnt, ist die Carbonatsynthese auch durch andere Wege wie Carbonataustauschreaktionen möglich. Ausgehend von Diallylcarbonat und einem (Fett-)alkohol sollten wie bei Gordillo *et al.* (GORDILLO & LLOYD-JONES 2012) Allylalkylcarbonate entstehen.

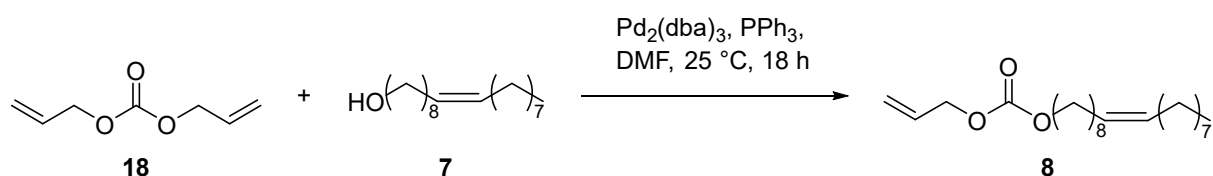


Abb. 3.5: Synthese von Allyloleylcarbonat ausgehend von Diallylcarbonat

Wie in Abb. 3.5 gezeigt, reagiert Diallylcarbonat mit Oleylalkohol in Anwesenheit von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und PPh_3 in DMF zum Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat. Neben dem Carbonat (35 % nach GC/MS) entstehen bei dieser Reaktion auch Spuren von Ether (8 %) und eine Substanz (22 %) bei der es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um 9-Octadecenal handelt. Außerdem bleibt noch einiges an Oleylalkohol unumgesetzt.

Diese Umalkylierung kann ebenfalls mit Ethylallylcarbonat und Oleylalkohol erfolgen (LAKHMIRI, *et al.* 1989), wobei hier $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ als Katalysator fungiert und nicht erst das Carbonat, sondern sofort der Ether entsteht (Abb. 3.6). Als weiteres Produkt entsteht Ethanol, welches jedoch leicht aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann. Neben dem eigentlichen Produkt wird Allylethylether gebildet und ca. 1/3 des Alkohols bleiben unumgesetzt.

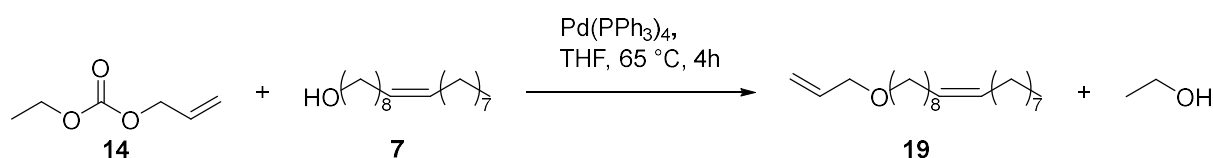


Abb. 3.6: Synthese von Allyloleylether ausgehend von Ethylallylcarbonat und Oleylalkohol

Auch ausgehend von Dimethylcarbonat (DMC) und Alkohol lassen sich durch solche Austauschreaktionen Carbonate erzeugen. Wie in den Beispielen (Abb. 3.7, Abb. 3.8) gezeigt, wurden mit DMC und 10-Undecen-1-ol bzw. Oleylalkohol die entsprechenden symmetrischen Dialkylcarbonate gewonnen (BARRY, *et al.* 1988, FISCHER, *et al.* 1979), nicht jedoch die entsprechenden Methylalkylcarbonate.

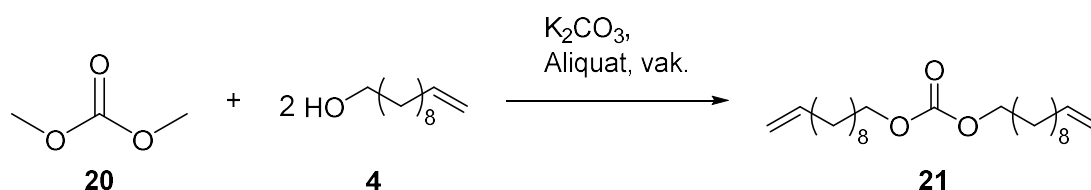


Abb. 3.7: Synthese von Diundecenylcarbonat (21) aus Dimethylcarbonat und 10-Undecen-1-ol

Durch die Reaktion von Dimethylcarbonat mit 10-Undecen-1-ol (4) katalysiert durch Kaliumcarbonat und Aliquat 336 unter Vakuum (Abb. 3.7) konnten 42 % des symmetrischen Diundecenylcarbonates (21) erhalten werden.

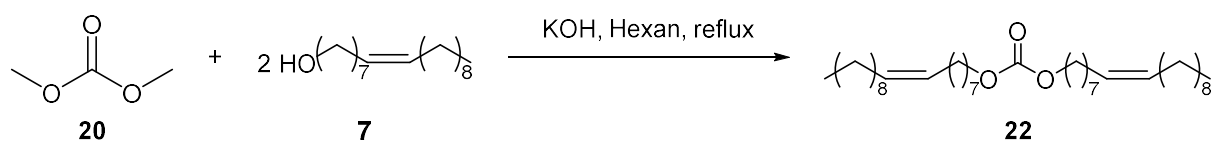


Abb. 3.8: Synthese von Dioleylcarbonat (22) aus Dimethylcarbonat und Oleylalkohol

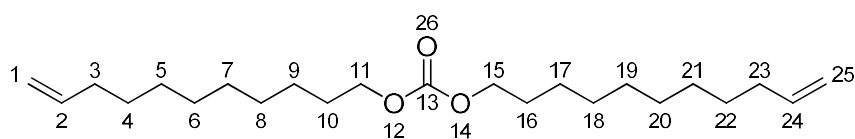
Gleiches gilt für die basenkatalysierte Reaktion von DMC und Oleylalkohol (**7**) in Hexan (Abb. 3.8). Diese Reaktion lieferte ebenfalls nur das Dioleylcarbonat (**22**) in 96 % Ausbeute sowie unumgesetzten Oleylalkohol (**7**).

Gemeinsam ist diesen Methoden jedoch allen der Ausgangsstoff in Form des jeweiligen langkettigen Fettalkohols der nicht immer vollständig umgesetzt wird.

Diese Alkylcarbonate könnten durch eine Isomerisierung der Doppelbindung zur Carbonat-Funktionalität hin zum Ether umgesetzt werden und anschließend durch Metathese ebenfalls zu langkettigen Polyolen reagieren.

3.1.3.1 Strukturdiskussion der Dialkylcarbonate **21** und **22**

Di(undec-10-en-1-yl)carbonat (**21**)

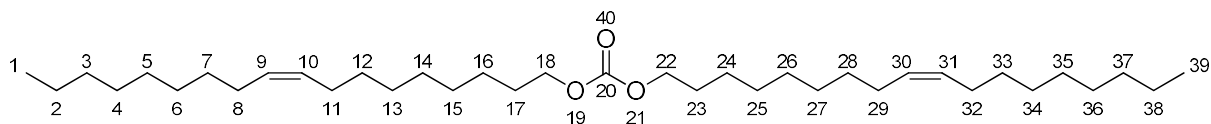


Die Massenspektrometrische Analyse ergab eine Molmasse von 366 g/mol.

Die FTIR-Spektroskopischen Daten (Abb. 8.24) stimmen mit der Literatur überein.

Auch die NMR-Spektroskopischen Daten (Abb. 8.22, Abb. 8.23) stimmen mit den Literaturdaten überein, sodass anzunehmen ist, dass es sich bei der Verbindung tatsächlich um Di(undec-10-en-1-yl)carbonat handelt.

Di((Z)-octadec-9-en-1-yl)carbonat (**22**)



Die Molmasse wurde durch massenspektroskopische Analyse mit 562 g/mol bestimmt.

Das FTIR-Spektrum (Abb. 8.27) der Verbindung zeigt deutlich die C=O Schwingung bei 1745 cm⁻¹.

Das Protonenspektrum (Abb. 8.25) des symmetrischen Moleküls lässt bei $\delta = 5.26 - 5.42$ ppm die Protonen 9, 10, 30 und 31 der beiden Doppelbindungen in einem Multipllett erkennen. Ein Tripllett bei 4.11 ppm gehört zu den Protonen 18 und 22. Die zu den Doppelbindungen benachbarten CH₂-Gruppen 8, 11, 29 und 32 zeigen ein Multipllett mit einem Integral von 8 bei $\delta = 1.91 - 2.09$ ppm. Die Protonen 17 und 21 ergeben ein Multipllett bei 1.60 – 1.71 ppm. Das Tripllett bei 0.87 ist den Protonen 1 und 39 zuzuordnen. Die übrigen Protonen fallen in einem Peak bei 1.28 mit dem Integral von 44 zusammen.

Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 8.26) zeigt das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe bei $\delta = 155.56$ ppm. Bei 130.07 und 129.88 ppm erkennt man die Kohlenstoffe der Doppelbindungen 9, 10, 30 und 31. Die Kohlenstoffe neben der Carbonat-Funktion 18 und 22 sind in einem Peak bei 68.10 ppm zu finden. Bei einer Verschiebung von 14.22 lassen sich die beiden CH₃-Gruppen-Kohlenstoffe zuordnen. Die übrigen Kohlenstoffe sind im Bereich von 22.81 bis 32.04 zu finden.

3.2 Palladium katalysierte Ethersynthese

3.2.1 Palladiumkatalysierte Substitutionsreaktionen an Allylsubstraten

3.2.1.1 Geschichte und Mechanismus

Über die Palladiumvermittelte nukleophile Substitution an Allylsubstraten wurde als erstes von Tsuji *et al.* 1965 berichtet (TSUJI, *et al.* 1965). In dieser bahnbrechenden Veröffentlichung wird die stöchiometrische Reaktion von dimerem π -Allylpalladiumchlorid mit Ethylmalonat und Acetoacetat zum allylierten Produkt beschrieben. 1970 folgten katalytische Versionen (ATKINS, *et al.* 1970, HATA, *et al.* 1970) und 1977 berichtete Trost von der ersten Palladiumkatalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierung (TROST & STREGE 1977). Es entstand die heute sehr bekannte Tsuji-Trost Reaktion (KAZMAIER 2012).

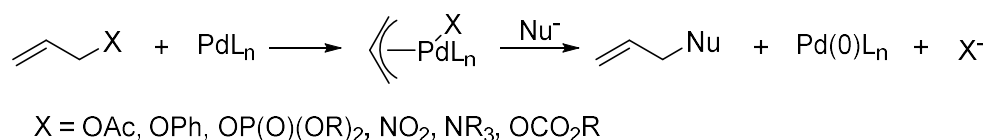


Abb. 3.9: Pd-katalysierte Nukleophile Substitution

Im ersten Schritt koordiniert der Pd(0)-Katalysator an die Doppelbindung und ein η^2 - π -Allyl-Komplex wird gebildet. Der nächste Schritt ist die Bildung des η^3 - π -Allylkomplexes durch eine oxidative Addition, bei der die Abgangsgruppe abgespalten wird. Man bezeichnet diesen Schritt auch als „Ionisierung“, da der neutrale Pd(0)-Komplex in den zweifach positiv geladenen Pd(II)-Komplex übergeht. Anschließend erfolgt der Angriff des Nucleophils wobei hier zwischen weichen und harten Nucleophilen unterschieden werden muss. Weiche Nucleophile, deren konjugierte Säuren einen pKs unter 25 besitzen, greifen direkt am Allyl-Teil an. Harte Nucleophile, deren konjugierte Säuren einen pKs über 25 besitzen greifen am Metallzentrum an. Durch die folgende reduktive Eliminierung wird das allylierte Produkt erhalten. Dabei sind die Eigenschaften des Nucleophiles wichtig für die Stereochemie des Produktes, da weiche Nucleophile zu einer netto-Retention, harte Nucleophile zu einer netto-Inversion der Stereochemie führen. Auch die Größe des Nucleophiles hat Einfluss auf das entstehende Produkt.

Die Palette der in der Literatur beschriebenen Nucleophile reichen von *O*-Nucleophilen, um die es in dieser Arbeit vornehmlich geht, über *N*-Nucleophile bis zu *S*-Nucleophilen (CEREZO, *et al.* 1998, GRANBERG & BAECKVALL 1992, TSUJI 1986a, b, TSUJI & MINAMI 1987, TSUJI, *et al.* 1983).

Zu den *O*-Nucleophilen zählen vor allem die Phenole, wohingegen aliphatische Alkohole schlechte Nucleophile sind (KUNYUKI, *et al.* 1972). Auch Carboxylate dienen bereits als *O*-Nucleophile (DEARDORFF, *et al.* 1985, TROST & ORGAN 1994) wie in Abb. 3.10 gezeigt.

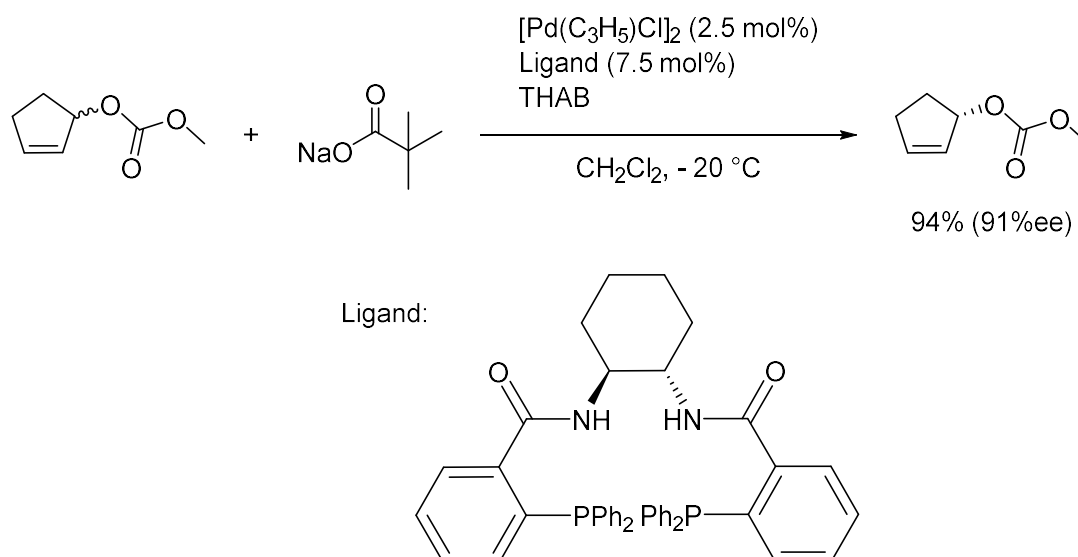


Abb. 3.10: Enantioselektive Palladiumkatalysierte allylische Carboxylatallylierung

Vertreter der *N*-Nucleophile sind neben Ammoniak (NAGANO & KOBAYASHI 2009) (Abb. 3.11) primäre und sekundäre Alkylamine (ATKINS, *et al.* 1970, HATA, *et al.* 1970, KUNIYUKI, *et al.* 1972), Hydroxylamine (MURAHASHI, *et al.* 1988)(134), Azide (MURAHASHI, *et al.* 1986), Amide (YOSHIO, *et al.* 1985), Cyanamide und Sulfamide (CEREZO, *et al.* 1998), Sulfonamide (BYSTRÖM, *et al.* 1985), Carbamate (CONNELL, *et al.* 1988), Imide (YOSHIO, *et al.* 1984), Isocyanate (TROST & SUDHAKAR 1987) und Stickstoff-Heterocyclen, die durch Delokalisierung stabilisiert wurden (TROST, *et al.* 1988).

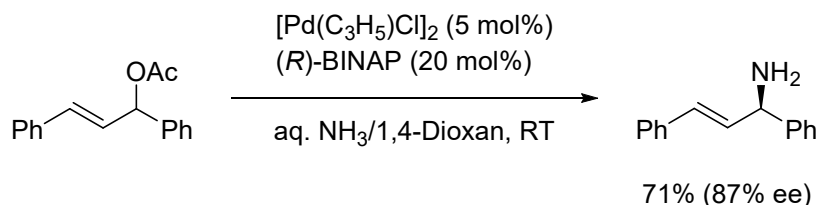


Abb. 3.11: Enantioselektive Palladiumkatalysierte allylische Aminierung mit Ammoniak

Obwohl Palladium für seine Thiophilie bekannt ist, die möglicherweise zur Desaktivierung führt, ist eine Reihe von *S*-Nucleophilen bekannt, die sinnvoll reagieren. Darunter Thiolate (AUBURN, *et al.* 1986, GOUX, *et al.* 1992, LU & NI 1987, TROST & SCANLAN 1986) (Abb. 3.12), Sulfenate (MAITRO, *et al.* 2006), Sulfinat (KATSUHIKO, *et al.* 1981) und Thiocarboxylate (DIVEKAR, *et al.* 1999).

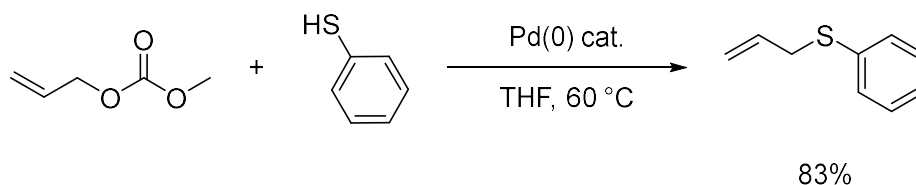


Abb. 3.12: Beispiel für die Palladiumkatalysierte Allylierung von Thiolen

Neben den Nucleophilen spielen auch die Liganden des Pd-Komplexes eine Rolle. So sind Donorliganden wie Phosphin notwendig, um das Pd-Atom mit Elektronen anzureichern und den Schritt der oxidativen Addition möglich zu machen. Nicht zu vergessen natürlich der Einsatz von chiralen Liganden zur Kontrolle der Stereochemie im Produkt (KAZMAIER 2012).

Auch die Art der Abgangsgruppe ist von Bedeutung. So ist die Reaktion von Allylacetat und Pd(0) ein reversibler Prozess, dessen Gleichgewicht auf Seiten der Edukte liegt. Allyltrifluoracetat hingegen bildet mit Pd(0) quantitativ den π -Allyl-Komplex (AMATORE, *et al.* 2005, AMATORE, *et al.* 1999, VITAGLIANO, *et al.* 1991). Ein weiterer Durchbruch auf diesem Gebiet gelang Tsuji *et al.* 1982 mit der Einführung des Carbonates als Abgangsgruppe (TSUJI, *et al.* 1985, TSUJI, *et al.* 1982), denn Carbonat ist nicht nur eine gute Abgangsgruppe, es ermöglicht auch die Reaktion unter neutralen Bedingungen. Durch die Decarboxylierung des frei werdenden Carbonates entsteht das entsprechende Alkoxid, das als Base fungieren und das Pronukleophil deprotonieren kann, während Allylacetate überwiegend im Beisein einer Base verwendet werden.

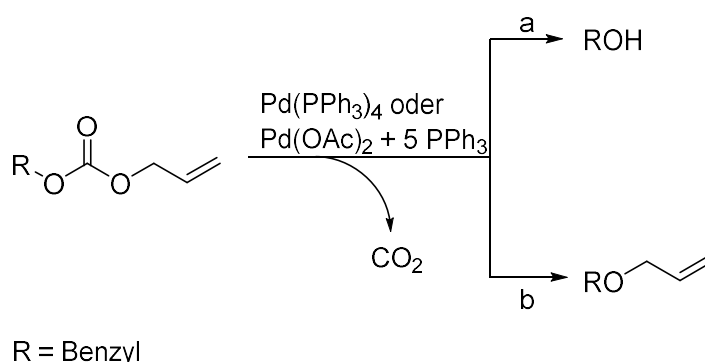


Abb. 3.13: Palladiumkatalysierte Ethersynthese ausgehend von Benzylallylcarbonat (GUIBE & SAINT M'LEUX 1981)(a: verschiedene, milde Bedingungen, b: nicht basische Bedingungen)

Doch das durch Decarboxylierung entstandene Alkoxid ist nicht nur in seiner Funktion als Base zur Deprotonierung interessant, vielmehr kann es selbst, in Abwesenheit eines Kohlenstoffnukleophiles, als Nukleophil reagieren und Alkylallylether bilden wie Guibe *et al.* 1981 beschreibt (GUIBE & SAINT M'LEUX 1981) (Abb. 3.13).

3.2.1.2 Mechanismus der Pd-katalysierten Ethersynthese

Der Mechanismus dieser Reaktion wird in Abb. 3.14 dargestellt. Nachdem im ersten Schritt aus Pd(II) durch Ligandenaustausch Pd(0) erzeugt wird, reagiert dieses im zweiten Schritt in einer oxidativen Addition mit dem Allylcarbonat. In diesem Schritt wird der π -Allylpalladiumkomplex neben dem Alkoxy-carboxylation gebildet. Dieses wird nach der Abspaltung von Kohlendioxid zum Alkoxyanion und reagiert schließlich mit dem π -Allyl-Palladiumkation zum Ether, wobei erneut Pd(0) entsteht und der Kreislauf von neuem beginnt. Im Mechanismus wird die Notwendigkeit deutlich, dass sich die Doppelbindung in Allylposition befindet, da sonst der entsprechende π -Allyl-Pd(0)-Komplex nicht gebildet werden kann. Es kann außerdem erklärt werden, warum das Hauptnebenprodukt der entsprechende Alkohol darstellt. Nach Bildung des Allylkomplexes und des Alkoxy-carboxylation geht die CO₂-Abspaltung sehr schnell, weshalb kein Alkoxy-carboxylation übrig bleibt. Eine Rückreaktion ist ebenfalls nicht möglich, da CO₂ als gasförmiges Produkt aus dem Reaktionsgemisch „verschwindet“. Das entstehende Alkoxyanion kann nun durch Protonierung zum Alkohol reagieren.

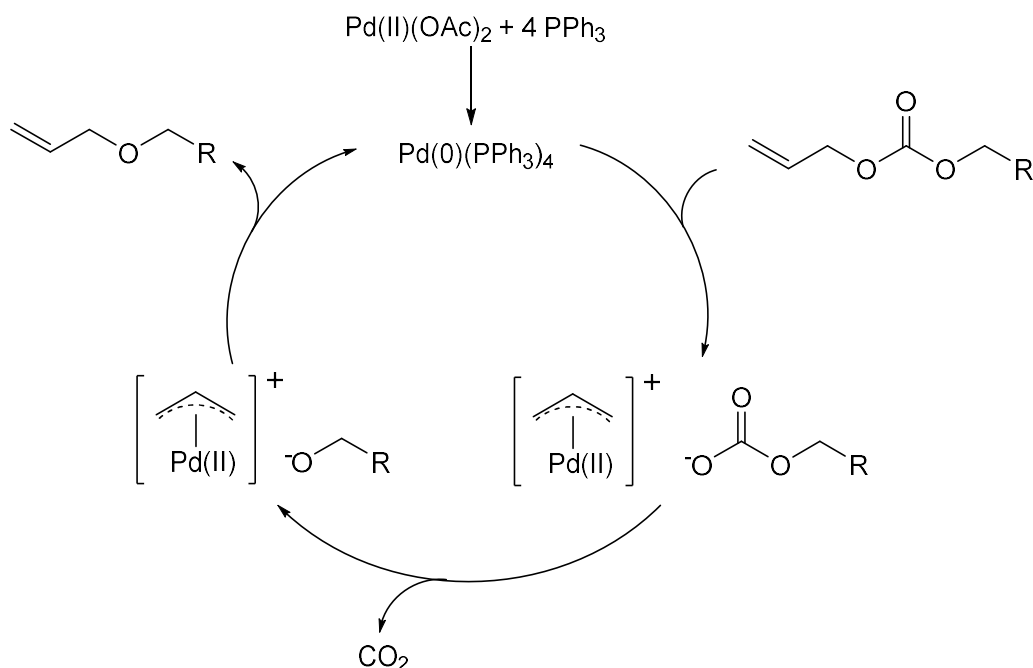


Abb. 3.14: Mechanismus der Palladiumkatalysierten Ethersynthese

3.2.2 Eigene Ergebnisse der Palladiumkatalysierten Ethersynthese

Die Synthese der Ether erfolgte mit Pd(PPh₃)₄ als Katalysator, welcher in situ aus Pd(OAc)₂ und PPh₃ generiert wurde. Dabei war es wichtig Pd(OAc)₂ und PPh₃ bereits vor der Carbonatzugabe zu mischen. Pd(PPh₃)₄ wurde jedoch auch „fertig“ gekauft und eingesetzt. Auf diese Weise können Allylalkylcarbonate, sowie andere Alkylcarbonate mit Doppelbindung in Allylposition umgesetzt werden (Abb. 3.15). Es wurden verschiedene Kettenlängen der Alkylketten zu diesem Zweck verwendet, die jeweils Ausbeuten um die 50 % lieferten (Tab. 3.2). Das Hauptnebenprodukt ist hierbei immer der Alkohol, welcher jedoch als Edukt der Carbonatsynthese zurückgeführt werden kann.

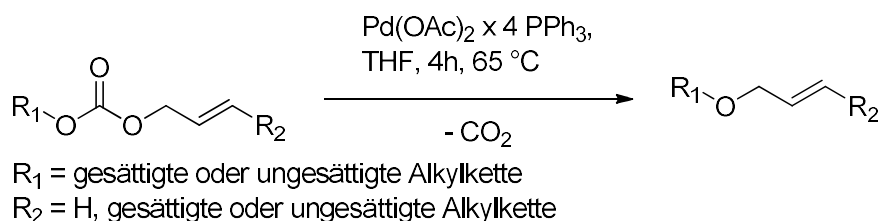


Abb. 3.15: Ethersynthese ausgehend von einem Carbonat mit Doppelbindung in Allylposition

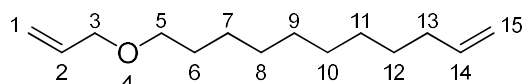
Tab. 3.2: Ausbeuten der verschiedenen Ethersynthesen

Eintrag	Substrat	Produkt	Ausbeute (%)
1	Allylundec-10-en-1-ylcarbonat (6)	11-(Allyloxy)undec-1-en (23)	51
2	(Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (8)	(Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19)	50
3	Allyloctadecylcarbonat (10)	1-(Allyloxy)octadecan (24)	64
4	Ethylundec-2-enylcarbonat (16)	1-Ethoxyundec-2-en (25)	30
5	Diallyloctadec-9-en-1,18-diyldicarbonat (12)	1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26)	28

Diese Reaktionen sind atomökonomisch und für die Industrie aufgrund der leichten Aufreinigung sehr interessant. Es entsteht bei dieser Reaktion lediglich CO₂, das leicht entfernt werden kann. So muss nur noch das Palladium durch Destillation oder Säulenchromatographie abgetrennt werden. So können Bromhaltige Edukte und der Umgang mit giftigen Chemikalien wie bei der Williamson'schen Ethersynthese vermieden werden.

3.2.2.1 Strukturdiskussion der Etherverbindungen (19 und 23-26)

11-(Allyloxy)undec-1-en (**23**)



Die massenspektrometrische Analyse ergab eine Molmasse von 210 g/mol.

Das Infrarotspektrum (Abb. 3.18) zeigt nur noch eine sehr schwache Bande bei 1744 cm⁻¹, die auf die Carbonylgruppe hinweisen würde. Die Schwingungen der Doppelbindung sind bei 1641 cm⁻¹ nach wie vor zu erkennen. Des Weiteren ist bei 3077 cm⁻¹ eine Absorption der allylischen Doppelbindung zu finden.

Das Protonenspektrum (Abb. 3.16) zeigt ähnlich dem entsprechenden Carbonat die Protonen 2 und 14 bei einer chemischen Verschiebung von 5.85 – 5.98 ppm und 5.75 – 5.85 ppm. Die allylischen Protonen 1 und 15 zeigen zwei Multipletts bei 5.13 – 5.31 ppm und 4.89 – 5.02 ppm mit einem Integral von jeweils 2. Interessant sind hier die Protonen 3 und 5, die sich im Unterschied zum Carbonat weiter im Tieffeld befinden.

Das Dublett der beiden Protonen an Position 3 findet sich bei 3.96 ppm, das Triplet der Protonen 5 bei 3.42 ppm. Die übrigen Protonen sind wieder ähnlich dem Carbonatspektrum. Nämlich bei 1.99 – 2.08 ppm das Multiplett für die Protonen 13, bei 1.58 ein Multiplett für die CH₂-Gruppe 6 und die übrigen Protonen der CH₂-Gruppen 7-12 in einem Multiplett bei 1.33 ppm mit einem Integral von 12.

Das ¹³C-Spektrum (Abb. 3.17) zeigt deutlich, dass kein Carbonyl-Kohlenstoff mehr vorhanden ist. Die Kohlenstoffe 2 und 14 haben typische chemische Verschiebungen bei 139.36 und 135.26 ppm. Die Kohlenstoffe 1 und 15 lassen sich bei 116.78 und 114.23 ppm identifizieren. Von Interesse ist auch hier das Betrachten der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe 3 und 5 direkt neben dem Sauerstoffatom. Man erkennt deutlich die zum Carbonat veränderten Verschiebungen bei 71.97 und 70.65 ppm. Die übrigen Kohlenstoffe finden sich in einem Bereich von 26.32 – 33.95 ppm und sind nicht jeder CH₂-Gruppe im Einzelnen zuzuordnen.

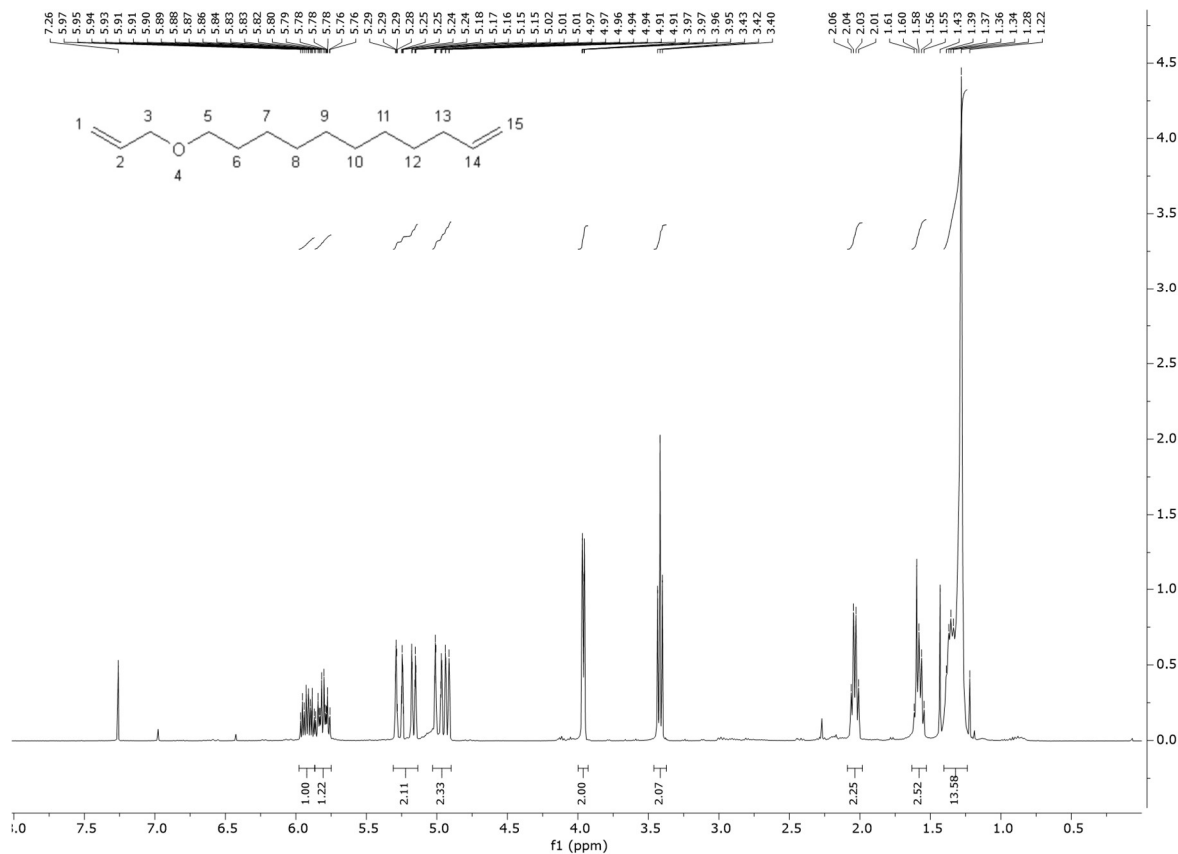


Abb. 3.16: ¹H-Spektrum von 11-(Allyloxy)undec-1-en (23)

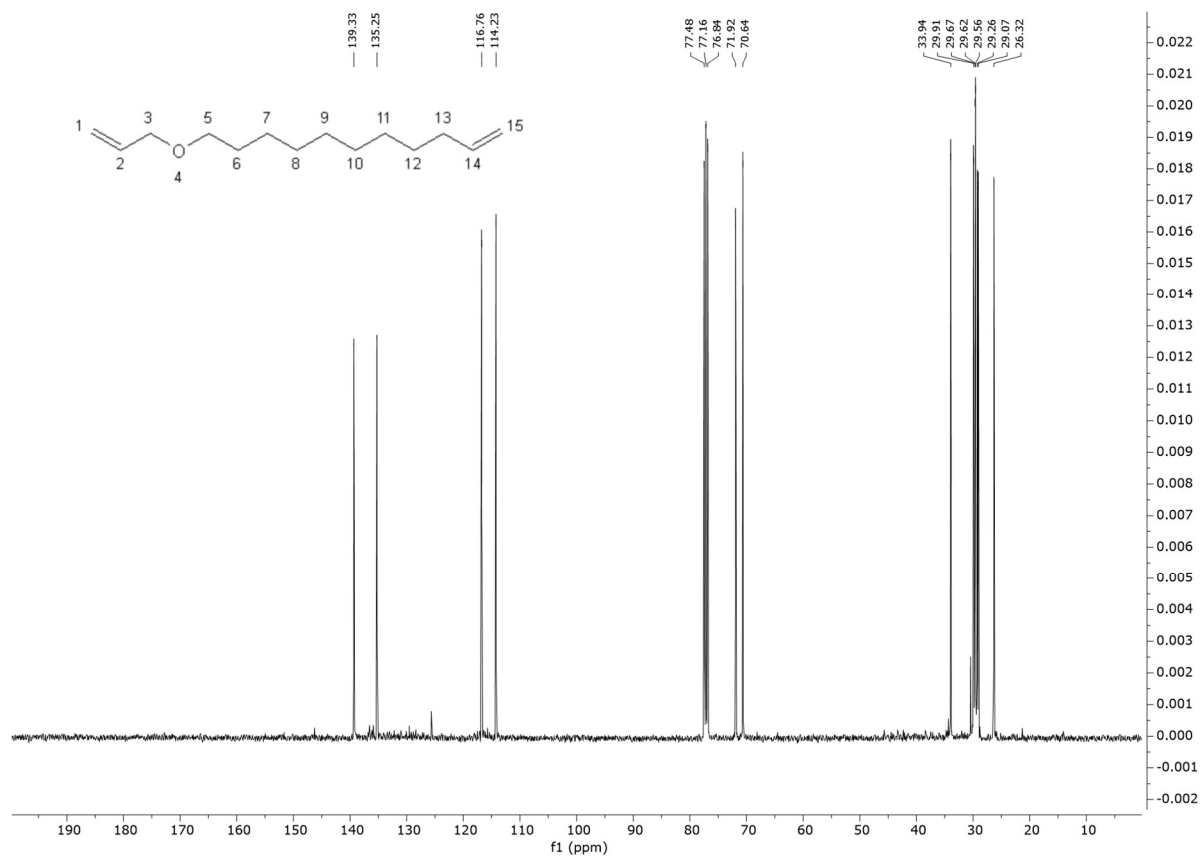


Abb. 3.17: ¹³C-Spektrum von 11-(Allyloxy)undec-1-en (23)

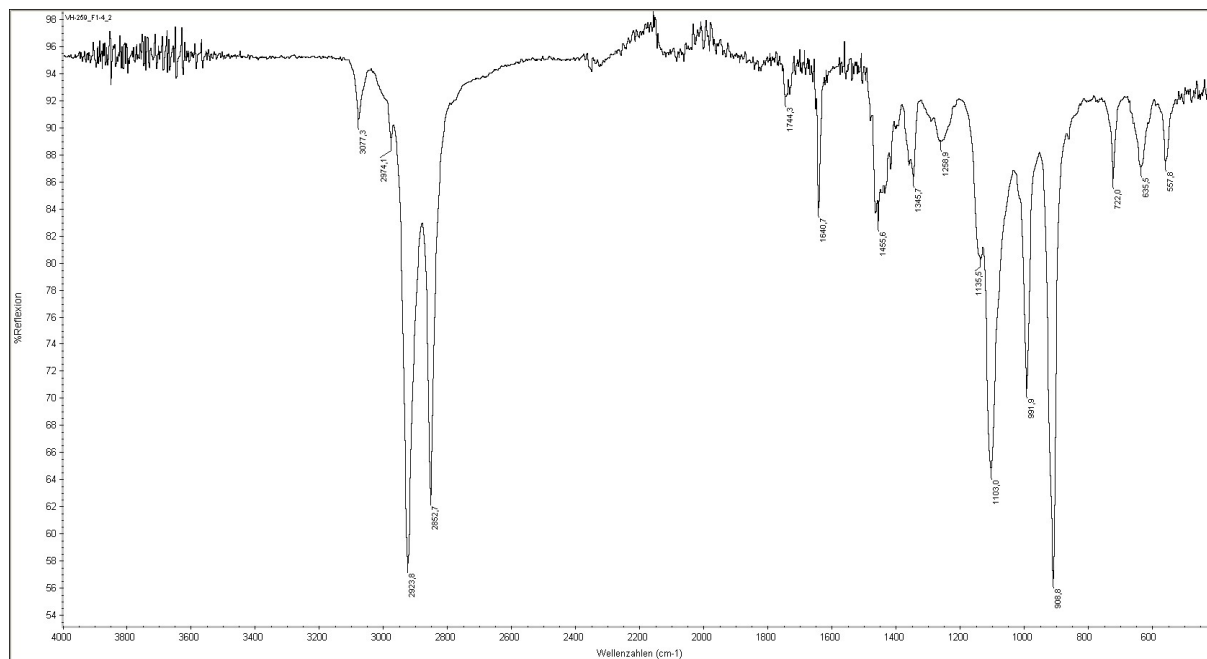
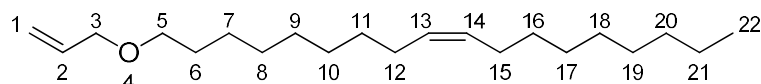


Abb. 3.18: FTIR-Spektrum (ATR) von 11-(Allyloxy)undec-1-en (23)

(Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19)



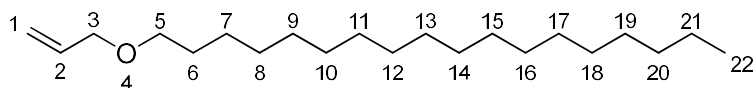
Die berechnete Molmasse von 308 g/mol wurde durch massenspektrometrische Analysen bestätigt. Das FTIR-Spektrum (Abb. 8.30) zeigt deutlich, dass keine Carbonylgruppe mehr vorhanden ist. Doppelbindungen sind mit dem Peak bei 1645 cm^{-1} sichtbar. Die für Allylverbindungen typische Absorption ist bei 3077 cm^{-1} zu erkennen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 8.28) findet sich ein Multiplett bei 5.92 ppm, das dem Proton 2 zugehört. Wie auch schon beim entsprechenden Carbonat liegen die Signale der Protonen 1, 13 und 14 sehr nah beieinander und überlagern fast. Die Protonen der Doppelbindung 13 und 14 ergeben ein Multiplett bei 5.35, die Protonen 1 ergeben ein Dublett von Dubletts bei 5.22 ppm. Auch hier ist die Änderung der Verschiebung der CH_2 -Gruppen in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoffatom von Bedeutung. Das Dublett der Protonen 3 findet sich bei 3.96 ppm, das Triplet der Protonen 5 bei 3.42 ppm. Die CH_2 -Gruppen in Nachbarschaft zur Doppelbindung 12 und 15 weisen ein δ von 2.01 ppm auf und zeigen ebenfalls ein Multiplett. Bei $\delta = 1.58\text{ ppm}$ lassen sich die Protonen der Position 6 zuordnen. Neben der CH_3 -Gruppe 22, deren Protonen ein Triplet bei 0.88 ppm ergeben, fallen die restlichen Protonen in einem Multiplett bei 1.28 ppm mit dem Integral von 22 zusammen.

Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Abb. 8.29) erkennt man die Umwandlung zum Ether im Fehlen eines typischen Carbonyl-Kohlenstoff-Signals. Das Kohlenstoffatom 2 zeigt eine Verschiebung von 135.27 ppm, während die Kohlenstoffe der Doppelbindung 13 und 14 bei 130.08 und 130.00 auftauchen. Das Kohlenstoffatom C1 zeigt eine Verschiebung von 116.79 ppm. Wie bereits erwähnt ändern sich die Verschiebungen der Kohlenstoffe in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoffatom, die sich vorher in direkter Nachbarschaft zur Carbonatfunktionalität befunden haben. Die Kohlenstoffatome 3 und 5

finden sich demnach bei $\delta = 71.94$ und 70.67 ppm. Das CH_3 -Kohlenstoffatom 22 identifiziert man bei 14.26 ppm. Die übrigen Kohlenstoffe befinden sich in einem Bereich von 22.84 und 32.76 ppm.

1-(Allyloxy)octadecan (**24**)



Durch massenspektrometrische Analysen konnte eine Molmasse von 310 g/mol bestimmt werden.

Im Infrarotspektrum (Abb. 8.33) erkennt man deutlich, dass die Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1745 cm^{-1} verschwunden und somit keine Carbonylgruppe mehr vorhanden ist.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Abb. 8.31) zeigt das allylische Proton 2 bei einer Verschiebung von $5.85 - 5.99$ ppm als Multiplett mit einem Integral von 1. Die Protonen an Position 1 zeigen sich als Dublett von Dubletts im Bereich von $5.16 - 5.32$ ppm. Die chemische Verschiebung der Protonen an Position 3 und 5 ist deutlich anders als im entsprechenden Carbonat. Nämlich für die beiden Protonen 3 bei 3.96 ppm ein Dublett und die beiden Protonen 5 ein Triplet bei 3.42 ppm. Die Protonen 6 zeigen sich in einem Multiplett bei 1.57 ppm. Das Triplet mit einer Verschiebung von 0.88 ppm zeigt die CH_3 -Gruppe 22. Die 30 Protonen der CH_2 -Gruppen 7 bis 21 zeigen sich in einem breiten Singulett bei 1.25 ppm.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (Abb. 8.32) erkennt man ebenfalls deutlich das Verschwinden der Carbonylgruppe im Fehlen des Peaks bei 155.28 ppm. Die allylischen Kohlenstoffe besitzen eine chemische Verschiebung von 135.28 ppm (C-2) und 116.81 ppm (C-1). Die Lage der Verschiebung der Kohlenstoffe 3 und in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoff-Atom ändert sich im Vergleich zum Carbonat ebenfalls ein wenig in Richtung Tieffeld und beläuft sich auf 71.95 ppm für C3 und 70.69 ppm für C5. Das Kohlenstoffatom der CH_3 -Gruppe 22 hat eine chemische Verschiebung von 14.27 ppm. Im Bereich zwischen 22 und 33 ppm sind die Kohlenstoffe der übrigen CH_2 -Gruppen zu erkennen.

3.2.2.2 Interne Doppelbindung in Allylposition

Nachdem nun die Allylalkylcarbonate **6**, **8** und **10** erfolgreich zu den entsprechenden Allylalkylethern **23**, **19** und **24** umgesetzt wurden, stellt sich die Frage, ob die allylische Doppelbindung terminal sein muss oder ob die Reaktion auch mit einer internen Doppelbindung in Allylposition funktioniert. Dazu wurde Ethylundec-2-enylcarbonat (**16**) synthetisiert und mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zum Ethylundec-2-enylether **25** umgesetzt. Abb. 3.19 zeigt die Synthese von Ethylundec-2-enylcarbonat, bei dem die Doppelbindung innerhalb der CH_2 -Kette an Position 2 sitzt.

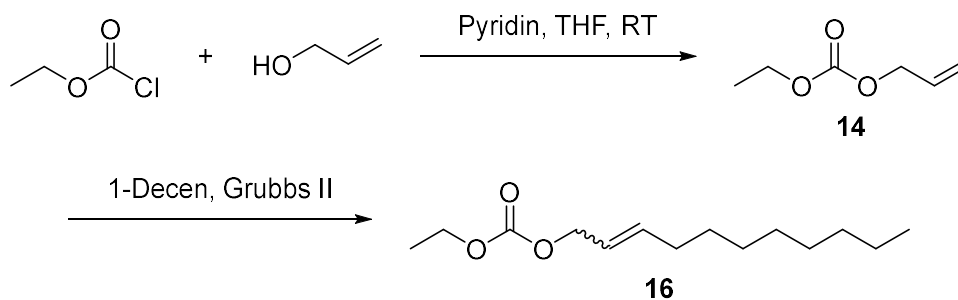


Abb. 3.19: Synthese von Ethylundec-2-enylcarbonat (**16**)

Das Ethylundec-2-enylcarbonat (**16**) mit interner allylischer Doppelbindung wurde ausgehend von Ethylchloroformiat und Allylalkohol hergestellt. Das so erhaltene Allylethylcarbonat wurde mit Hilfe einer Metathesereaktion mit Grubbs II zum Ethylundec-2-enylcarbonat umgesetzt. Alternativ wurde Ethylchloroformiat direkt mit Undec-2-enol zum Carbonat **16** umgesetzt.

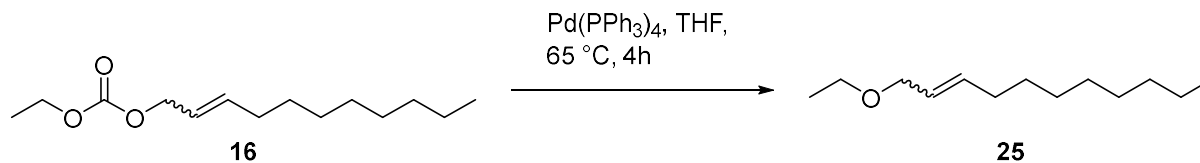
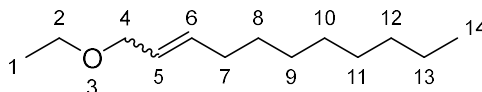


Abb. 3.20: Umsetzung von Ethylundec-2-enylcarbonat (**16**) zum Ethylundec-2-enylether (**25**)

Die anschließende Umsetzung mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ in THF lieferte den Ether **25** in 30 % Ausbeute. Daraus lässt sich schließen, dass die Doppelbindung in Allylposition nicht zwingend terminal sein muss, sondern diese auch innerhalb einer Kette liegen kann.

Strukturdiskussion von 1-Ethoxyundec-2-en (**25**)



Das GC/MS-Spektrum zeigt eine Molmasse von 198 g/mol.

Das Protonenspektrum (Abb. 8.34) zeigt die beiden *cis/trans*-Isomere in einem Verhältnis von etwa 1:1. Das Proton 5 der Doppelbindung zeigt sich als Multiplett mit einem Integral von 1 bei einer chemischen Verschiebung von 6.63 ppm für das *trans*-Isomer und 6.30 ppm für das *cis*-Isomer. Das Proton 6 ergibt ebenfalls ein Multiplett mit einem Integral von 1 und einem δ von 6.09 – 5.94 ppm (*trans*) und 5.74 – 5.66 ppm (*cis*). Die zwei Protonen 4 erkennt man bei $\delta = 5.53$ ppm (*trans*) und $\delta = 5.08$ ppm (*cis*) als Dubletts mit einem Integral von 2. Die beiden Quartetts bei 4.04 ppm (*trans*) und 3.85 ppm (*cis*) und einem Integral von jeweils 2 zeigen die CH_2 -Gruppe 2 des Ethylrestes. Die Unterscheidung der *cis*- und *trans*-Isomere ist auch bei der chemischen Verschiebung der Protonen 7 zu erkennen, die sich als Multipletts bei 2.17 (*trans*) und 2.04 ppm (*cis*) und einem Integral von 2 zeigen. Die CH_3 -Gruppe 1 der beiden Isomere sowie die Protonen der CH_2 -Gruppen 8 bis 13 fallen alle bei einem Multiplett bei 1.19 – 1.41 ppm zusammen und ergeben ein Integral von 30 Protonen für das Isomeregemisch. Die Protonen 14 der CH_3 -Gruppe fallen für die Isomere ebenfalls auf ein Signal zusammen, das ein Triplet mit einer Verschiebung von 0.87 ppm und einem Integral von 6 Protonen darstellt.

Im ^{13}C -Spektrum (Abb. 8.35) lassen sich die beiden Isomere weniger deutlich unterscheiden. Hier finden sich die Kohlenstoffsignale der Doppelbindung zwischen 129 und 138 ppm sowie bei 116.78 und 114.67 ppm. Die Kohlenstoffe 2 und 4 ergeben chemische Verschiebungen von 67.10 und 73.44 ppm. Des Weiteren lassen sich die CH_3 -Gruppe 1 und das Kohlenstoffatom 14 der Verschiebung bei 14.24 ppm zuordnen. Die Kohlenstoffe 7 bis 13 finden sich in einem Bereich von 22 bis 34 ppm.

3.2.2.3 Umsetzung von symmetrischen Diallylcarbonaten

Auch symmetrische Diallylcarbonate wurden synthetisiert und mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ umgesetzt. Hierzu wurde wie oben beschrieben Chlorameisensäureallylester mit einem C18-Diol umgesetzt, welches eine Doppelbindung (DB) an Position 9 besitzt und durch Selbstmetathese von Oleylalkohol (PETTRAK

2011) hergestellt wurde. Das Produkt wurde im nächsten Schritt zum entsprechenden Diether gemacht (Abb. 3.21).

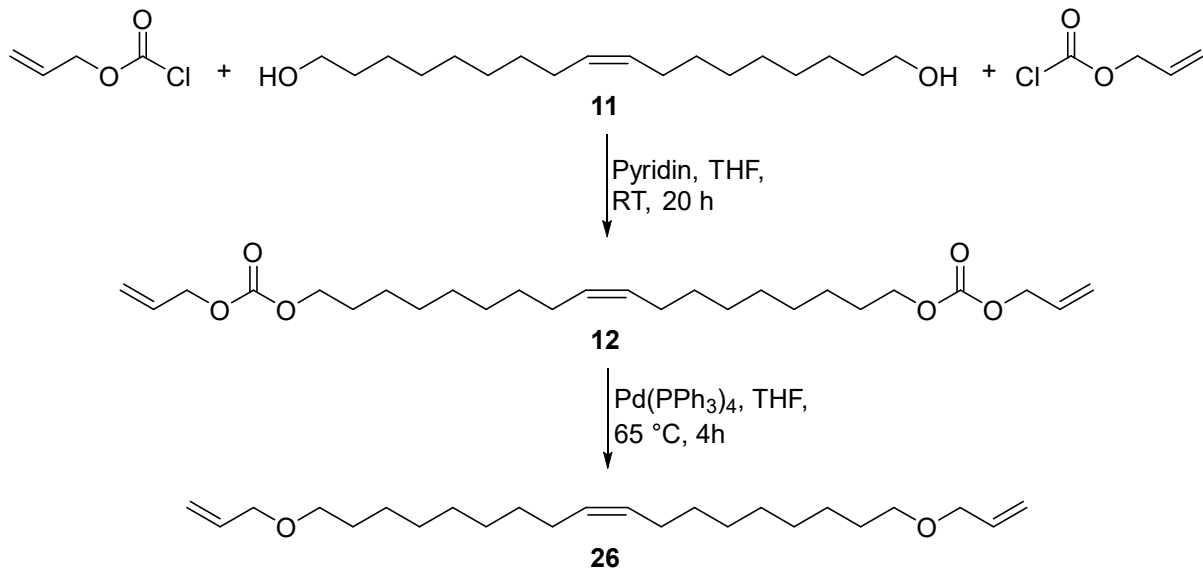


Abb. 3.21: Synthese der symmetrischen Diallyloctadecenylether

Die Ausbeuten waren hier jedoch um einiges geringer (18 – 28 %). Grund hierfür ist die Bildung von „einseitigen“ Ethern und Carbonaten wie in Abb. 3.22 deutlich wird. Es bilden sich sowohl 18-(Allyloxy)octadec-9-en-1-ol (**27**) (bis zu 41 %), Octadec-9-en-1,18-diol (**11**) (in Spuren), Allyl(18-(allyloxy)octadec-9-en-1-yl)carbonat (**28**) (bis zu 47 %) sowie Allyl(18-hydroxyoctadec-9-en-1-yl)carbonat (**29**) (in Spuren).

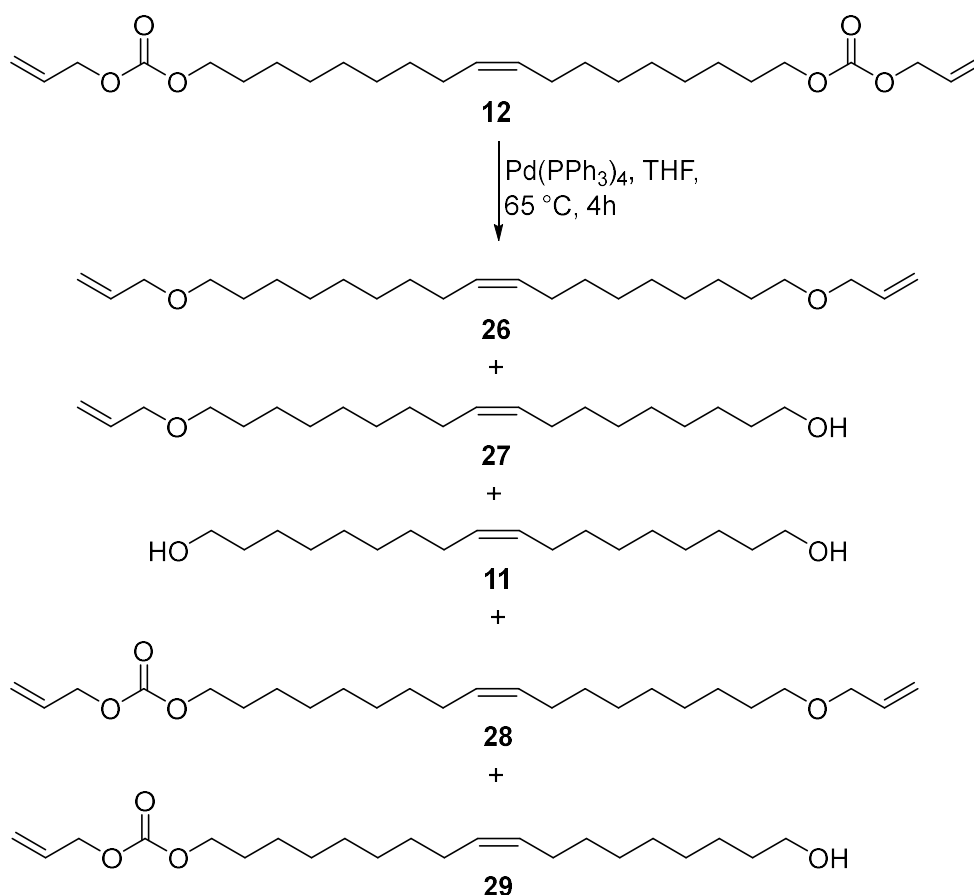
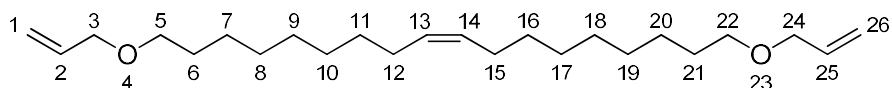


Abb. 3.22: Synthese von 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en mit Nebenprodukten

Strukturdiskussion von (Z)-1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26)



Durch massenspektrometrische Analysen konnte die Molmasse von 364 g/mol festgestellt werden. Wie bei allen vorhergehenden Ethern aus Carbonat ist auch im FTIR-Spektrum dieses Diethers (Abb. 8.38) die Bande der Carbonylgruppe verschwunden. Erkennbar ist jedoch ein Peak mit schwacher Intensität bei 3076 cm⁻¹ für den die allylischen Doppelbindungen verantwortlich sind. Außerdem charakteristisch ist die Absorption bei 1645 cm⁻¹, die der Doppelbindung zuzuordnen ist. Das Protonenspektrum (Abb. 8.36) ist fast identisch zum Protonenspektrum des Allyloleyl ethers (**14**). Lediglich die Integrale sind verschieden. Da das Molekül symmetrisch ist, fallen die Protonen 1 und 26, 2 und 25 usw. jeweils zu einem Peak zusammen. Das Multiplett für die Protonen 2 und 25 zeigt eine Verschiebung von 5.85 – 5.97 ppm. Die Protonen der Doppelbindung 13 und 14 ergeben ein Multiplett bei 5.34 – 5.39 ppm. Das Dublett von Dubletts der Protonen an Position 1 und 26 ist im Bereich von 5.11 bis 5.29 ppm sichtbar. Besonders aussagekräftig sind auch in dieser Verbindung die Verschiebungen der Protonen 3/24 und 5/22 die sich in einem Dublett bei 3.95 ppm (H3 & H24) und einem Triplet bei 3.40 ppm (H5 & H22) zeigen. Die CH₂-Gruppen 12 und 15 erkennt man im Multiplett bei 1.95 ppm, die CH₂-Gruppen 6 und 21 bei 1.57 ppm. Die übrigen Protonen fallen bei 1.27 ppm in einem Multiplett mit einem Integral von 20 Protonen zusammen.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 8.37) spricht für den Erhalt des Ethers, da auch hier eine typische Carbonylverschiebung fehlt. Die Kohlenstoffe 2 und 25 haben eine Verschiebung von 135.23 ppm, die Kohlenstoffe 13 und 14 ein δ von 130.44 ppm. Die Kohlenstoffe an Position 1 und 26 zeigen sich bei $\delta = 116.72$ ppm. Die für die Identifizierung der Kohlenstoffe 3/24 und 5/22 wichtigen Verschiebungen finden sich bei 71.89 und 70.61 ppm. In einem Bereich von 26.30 bis 32.70 ppm liegen die Peaks der übrigen Kohlenstoffatome.

3.2.2.4 Verwendung von geeigneten Lösungsmitteln

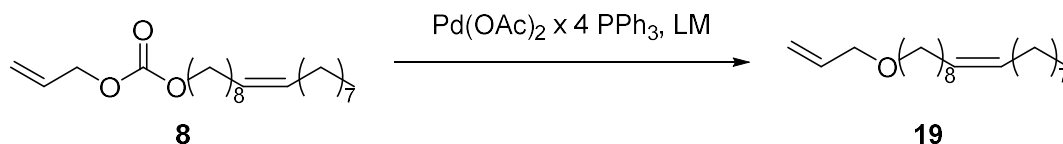


Abb. 3.23: Reaktion von Allyloleoylcarbonat zu Allyloleylether in verschiedenen Lösungsmitteln

Zur Optimierung der Reaktion wurden außerdem verschiedene Lösungsmittel probiert. Es konnte festgestellt werden, dass THF mit 50 % die beste Ausbeute liefert (Tab. 3.3).

Tab. 3.3: Ethersynthese mit verschiedenen Lösungsmitteln

Eintrag	Lösungsmittel	Umsatz (%)	Ether (%)	Alkohol (%)	Aldehyd (%)
1	THF ^a	>99	50	44	-
2	Benzol ^a	>99	37	38	-
3	Dioxan ^{b,d}	91	36	26	28
4	Toluol ^{b,d}	67	20	9	38
5	Neat ^{c,d}	13	13	-	-

^a65 °C, 4 h; ^bRT, 2.5 h; ^cRT, 6.5 h; ^dBerechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen,

Benzol liefert bei einem Umsatz von über 99 % eine Ausbeute von 37 % Allyloleylether. Die Durchführung der Reaktion in Dioxan liefert neben dem Ether **19** (36 %) auch Octadec-9-enal (28 %) und Oleylalkohol (26 %), wobei der Carbonatpeak nicht verschwindet, was bedeutet dass das Carbonat nicht zu 100 % umgesetzt wird. Toluol als Lösungsmittel lieferte überwiegend den Aldehyd (38 %), ca. 20 % Ether und 33 % nicht umgesetztes Carbonat. Beim Versuch der Umsetzung ohne Lösungsmittel wurden lediglich 13 % Allyloleoylcarbonat umgesetzt.

3.2.2.5 Messung der Kinetik via NMR

Da die Bildung der Ether bereits bei Raumtemperatur zu beobachten ist, wurde mittels NMR-Spektroskopie eine Reaktionsverfolgung durchgeführt. Dazu wurde zuerst alle 44 s ein Protonenspektrum aufgenommen. Als sich nach 2024 s sprich ca. 34 min immer noch nichts tat, wurden die Zeitabstände der Messungen auf 319 s erhöht. Ausgehend von Carbonat lässt sich nach ca. 2310 s zum ersten Mal der Ether im Spektrum erkennen. Nach etwa 5 h wurden keine weiteren Veränderungen mehr festgestellt und der Versuch bei einer Ausbeute von etwa 12 % beendet. Diese niedrige Ausbeute ist zum einen durch die fehlende thermische Aktivierung durch die niedrige Temperatur, zum anderen durch das Fehlen des Rührens zu erklären.

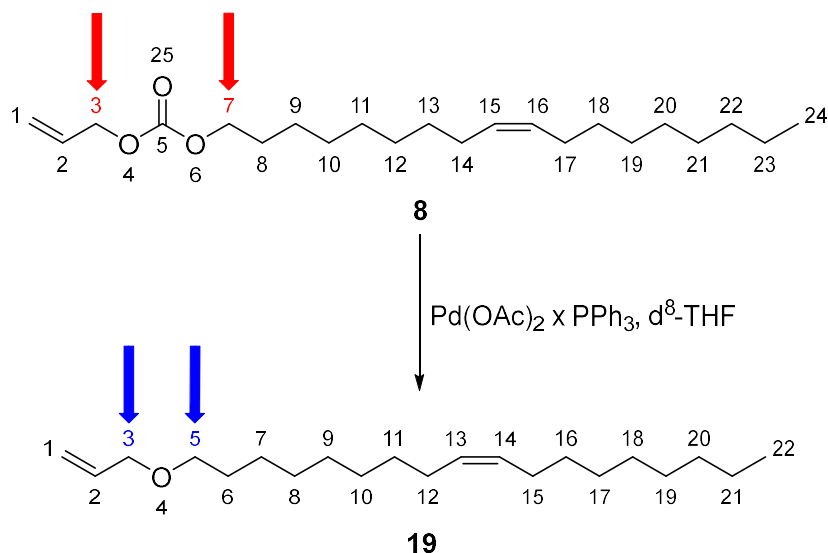


Abb. 3.24: Synthese von Allyloleylether in d⁸-THF zur Reaktionsverfolgung am NMR

Nachdem die beiden CH₂-Gruppen neben der Carbonat bzw. Etherfunktionalität die deutlichste Verschiebung erfahren, wurden diese Signale zur Auswertung herangezogen. Das Dublett von 3 findet man im Carbonat bei 4.55 ppm im Ether bei 3.98 ppm. Die CH₂-Gruppe von 7 bzw. 5 findet man bei 4.08 ppm im Carbonat und bei 3.27 ppm im Ether. Zur Berechnung der Ausbeuten anhand der Integrale wurden die Signale 7 und 3 verwendet. Abb. 3.25 zeigt den Ausschnitt zwischen 3 und 5 ppm der aufgenommenen Spektren zum Zeitpunkt t = 0, 2310 s (38.5 min) und 17583 s (4.88 h).

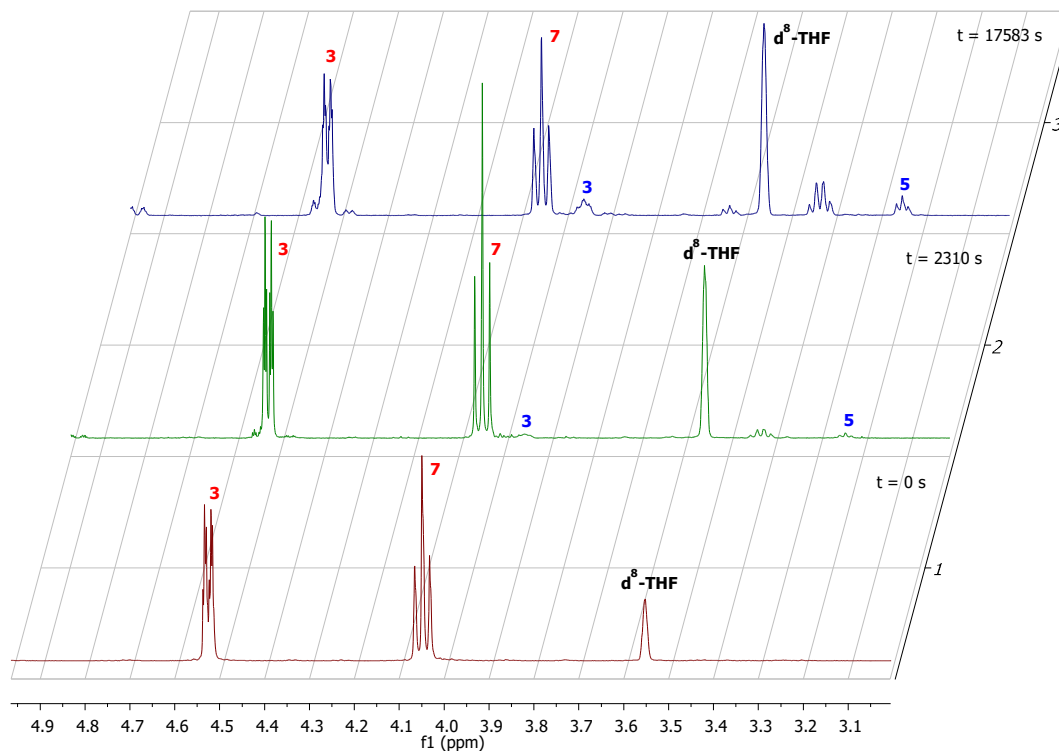


Abb. 3.25: Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum der Kinetikmessung Carbonatspektrum (rot), Spektrum beim ersten Auftauchen der Etherpeaks (grün), Spektrum zum Ende der Reaktion (blau)

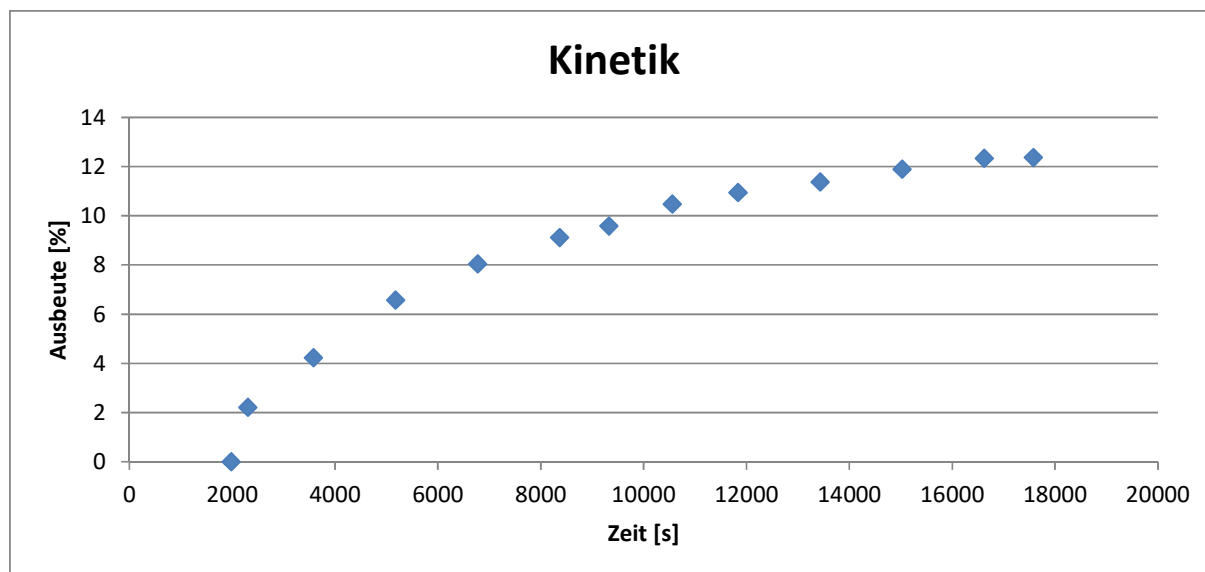


Abb. 3.26: Zeitlicher Verlauf der Reaktion berechnet aus den jeweiligen Integralen

3.2.2.6 Untersuchung unterschiedlicher Liganden

Um die Reaktion noch weiter zu optimieren, wurde der Einsatz von verschiedenen Liganden für den Palladium-Katalysatorkomplex untersucht. Nachdem Pd(0) der reaktive Komplex ist, wurden verschiedene andere Phosphinliganden mit Pd(OAc)₂ umgesetzt um diverse Pd(0)-Komplexe zu bilden. Diese wiederum sollten in einer weiteren Reaktion mit Carbonat ebenfalls nach obigem Mechanismus (Kapitel 3.2.1.2) zu den Ethern führen (Abb. 3.27) (Tab. 3.4).

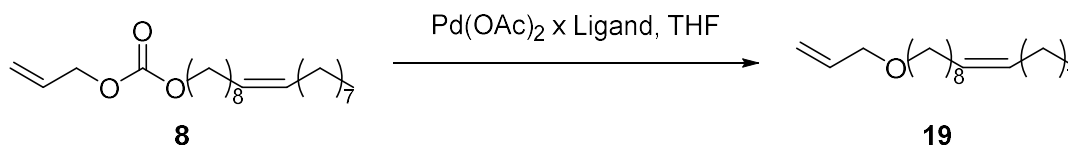


Abb. 3.27: Reaktion von Allyloleylecarbonat (**8**) zu Allyloylether (**19**) mit Pd(OAc)₂ und verschiedenen Liganden

Tab. 3.4: Variation der Ausbeute der Etherbildung von **19** mit anderen Liganden

Eintrag	Ligand	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen	Ausbeute ^a (%)
1	P ⁿ Bu ₃	THF	RT, 10 min → 70 °C, 10min	Spuren
2	P(OPh) ₃	THF	RT, 2.5	47
3	P ⁱ Pr ₃	THF	RT, 10 min → 70 °C, 1 h	Spuren
4	P(<i>o</i> -Methoxybenzyl) ₃	THF	RT, 4 h → 70 °C, 2 h	Spuren
5	dppe	THF	RT, 2 h	53
6	P ^t Bu ₃	THF	RT, üN → 70 °C, 6 h	-
7	-	THF	65 °C, 4 h	-

^aAusbeuten berechnet aus den GC-Peakflächenverhältnissen

Im Fall von PⁿBu₃, PⁱPr₃ und P(*o*-Methoxybenzyl) wurden jedoch nur Spuren an Produkt erhalten. Die Umsetzung mit dppe und P(OPh)₃ als Liganden zeigte im GC/MS einen deutlichen Umsatz. Keine Reaktion zeigte hingegen P^tBu₃ als Ligand. Der Verzicht auf einen Liganden und alleinige Umsatz der

Reaktion mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ lieferte wie zu erwarten kein Produkt, da hier kein aktiver $\text{Pd}(0)$ -Komplex gebildet werden kann.

3.3 Isomerisierung von (Z)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (24)

Wie beschrieben konnte die Synthese von Ethermonomeren ausgehend von den entsprechenden Carbonaten mit einer Doppelbindung in Allyl-Position mit guten Ausbeuten durchgeführt werden. Die aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenen Fettsäuren wie beispielsweise Ölsäure besitzen jedoch von Natur aus keine Doppelbindung in Allyl-Position. Es findet sich aber eine Doppelbindung an Δ -9, die durch einen geeigneten Isomerisierungskatalysator entsprechend verschoben und abgefangen werden könnte. Bei einer solchen Tandem-Reaktion sollte sich durch einen geeigneten Isomerisierungskatalysator zunächst ein dynamisches Gleichgewicht an Doppelbindungsisomeren einstellen, da diese ständig ineinander umgewandelt werden. Im nächsten Schritt sollte idealerweise selektiv das Isomer mit der Doppelbindung in Allylposition durch eine Weiterreaktion *in situ* zum Ether abgefangen werden, da nur dieses CO_2 abspalten kann (Abb. 3.28).

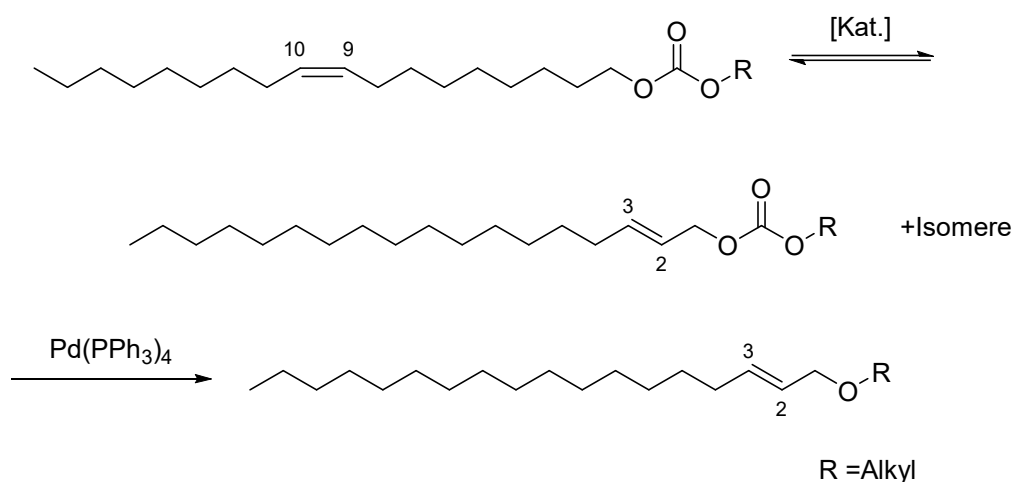


Abb. 3.28: Isomerisierung eines Oleylcarbonates und anschließende Umsetzung zum Ether

Die Isomerisierung von Fettsäuren bzw. Fettsäureestern durch unterschiedliche Katalysatorsysteme ist in der Literatur viel beschrieben worden (FRANCE, *et al.* 1994, GOLDBACH, *et al.* 2015). Hier findet sich jedoch hauptsächlich Doppelbindungsmigration zur ω -Position mit anschließenden Abfangreaktionen wie Hydroborierungen, Hydroformylierungen oder Silylierung (DYDIO, *et al.* 2013, GAIDE, *et al.* 2016, GHEBREYESSUS & ANGELICI 2006, HUBER, *et al.* 2013). Zu einer Isomerisierung von Carbonaten aus Fettalkoholen wie Oleylalkohol gibt es bis dato keine veröffentlichten Ergebnisse. Aus diesem Grund sollte zunächst ein geeigneter Katalysator gefunden werden, der die Isomerisierung eines solchen Carbonates bewerkstelligen kann. Dazu wurde als Testsubstanz (Z)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat verwendet (Abb. 3.29).

Die Doppelbindung an Δ -9 könnte zur Carbonatfunktionalität hin „wandern“ und dort in der „allylischen Position“ mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ abgefangen werden und zum Ether weiterreagieren. Somit würde auch das Produkt dem Isomerisierungsgleichgewicht entzogen und eine vollständige Umsetzung des Eduktes kann ermöglicht werden.

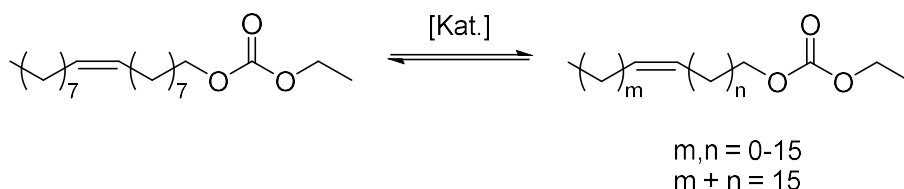
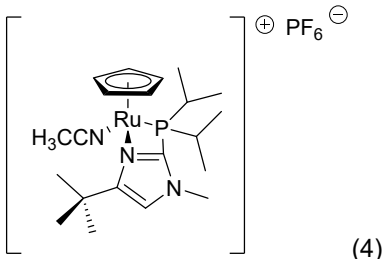


Abb. 3.29: Katalytische Isomerisierung von Ethylolelylcarbonat (17)

Die verwendeten Katalysatoren zur Isomerisierung von Ethylolelylcarbonat sind in Tab. 3.5 dargestellt. Wichtig bei der Suche eines geeigneten Katalysatorsystems ist neben der Isomerisierungsaktivität auch eine Verträglichkeit mit dem Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ für die anschließende Ethersynthese. Da die beiden Reaktionen parallel *in situ* ablaufen müssen, sollten sich die beiden Katalysatoren in ihrer Aktivität nicht beeinflussen. Auch eventuelle Coreagenzien sollten zu keiner Inhibierung einer der Reaktionen führen. Idealerweise wäre hier natürlich ein monometallischer Katalysator. Sprich die Verwendung von zwei Katalysatoren mit dem gleichen Metallion im Kern bzw. einem Katalysator für beide Reaktionen. Neben den Katalysatoren mit Pd-Metall wurden jedoch auch Ruthenium, Rhodium und Iridiumkatalysatoren verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.5 dargestellt.

Tab. 3.5: Verwendete Katalysatoren für die Isomerisierung von (Z)-Ethyloctadec-9-en-ylcarbonat

Metall	Katalysatorsystem (Mol%)	LM	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Aktivität
Pd	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (2) / PPh_3 (6)	THF	RT (2,5) → 70 (2)		-
	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5) / PPh_3 (20)	THF	65	4	-
	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (2) / dppe (4) / $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{CCF}_3$ (4)	THF	70 (4) → 100 (3)		-
	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5) / dppe (10)	EtOH	70 (22) → 110 (2)		+
	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5) / dppe (10)	EtOH	150 (5 min) → 180 (40 min)		- ^a
	$[\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]_2$ (5)	-, THF	50	2, üN	- ^b
	$[\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]_2$ (0.25)		70	16	-
	$[\text{Pd}(\mu\text{-Br})(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]_2$ (0.5)	-	70	17	++ ^c
	Pd-C (5)	Toluol	90	24	-
	$\text{Pd}(\text{tBu}_3)_2$ (2)	THF	70	18.5	-
	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (1) / dtbpx (10) / MSA (20)	MeOH	90	48	- ^d
	$[\text{AllylPdCl}]_2$ (1) / PPh_3 (3) / AgOTf (3)	THF	70	4	-
	Ru	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (0.5)	THF	70 (18) → 100 (3)	
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (0.5)		-	150 (MW)	5 min	+
$\text{HClRu}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (5)		Toluol	110	19	++ ^c
$\text{HClRu}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (5)		DMSO	150 (MW)	10 min	-

		Aceton	RT (24) → 70 (48)	-	
	Grubbs II (5) / Vinyloxytrimethylsilan (5)	THF	RT	20	- ^d
Rh	RhCl ₃ · 3 H ₂ O (2)	EtOH	80	üN	+
	Rh(PPh ₃) ₃ Cl (4) / NEt ₃ (-)	THF	50 (1) → 100 (16)		+
Ir	[Ir(COD)(OMe)] ₂ (4) / dppe (8)	Toluol	70	1	-
	[Ir(COD)(OMe)] ₂ (4) / AgO ₂ CCF ₃ (8)	Toluol	70	1	+
	[Ir(coe) ₂ Cl] ₂ (5) / AgO ₂ CCF ₃ (10)	Toluol	RT	24	-
	Polyphosphorsäure (-)	-	60 (2) → 100 (2)		-

Legende: ++ Isomerisierungsaktivität + *cis/trans*-Isomerisierung bzw. nur leichte Veränderung im GC/MS-Spektrum - keine Aktivität; Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische wurde mittels GC/MS verfolgt (Methode1).

^aOleylalkohol entsteht, ^bKatalysator deaktiviert, ^ckeine Weiterreaktion mit Pd(PPh₃)₄, ^dKomplexe Mischung aus Substanzen

Die Isomerisierungsaktivität der verschiedenen Katalysatorsysteme wurde in drei Aktivitätsabstufungen eingeteilt: Isomerisierungsaktivität (++), *cis/trans*-Isomerisierung oder nur leichte Veränderung im GC/MS-Spektrum (+) und keine Aktivität (-).

Bei den Palladium-Katalysatoren konnte lediglich mit Pd(OAc)₂/dppe in Ethanol eine *cis/trans*-Isomerisierung festgestellt werden. Beim Erhitzen derselben Reaktionsmischung in der Mikrowelle wurde Oleylalkohol detektiert, was auf einen Abbau des Carbonates hindeutet. [Pd(μ-Br)(P^tBu₃)₂]₂ zeigte sich vielversprechend und führte zu einer Isomerisierung der Doppelbindung. Ein weiteres Umsetzen der Reaktionslösung mit Pd(PPh₃)₄ führte jedoch nicht zum gewünschten Produktether (**30** bzw. **30-iso**). Dies könnte an einer Unverträglichkeit der beiden Katalysatorsysteme liegen, da der Isomerisierungskatalysator von Triphenylphosphin inhibiert wird.

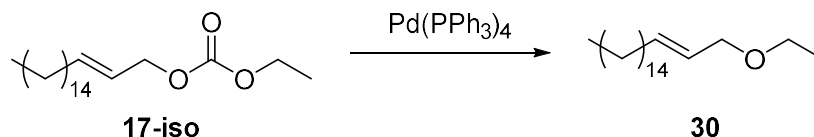


Abb. 3.30: Umsetzung des Isomerisierungsproduktes mit Pd(PPh₃)₄

Die Ruthenium-Katalysatoren lieferten ähnliche Ergebnisse. Mit RuCl₂(PPh₃)₃ konnte sowohl durch konventionelles Erhitzen in THF im Ölbad, als auch durch Erhitzen in der Mikrowelle eine *cis/trans*-Isomerisierung des Ethyloctadec-9-enylcarbonates festgestellt werden. Die Umsetzung mit 5 mol% HClRu(CO)(PPh₃) in Toluol zeigte eine deutliche Isomerisierung des Eduktes im GC/MS-Spektrum jedoch konnte auch hier nach Zugabe von Pd(PPh₃)₄ keine Reaktion zum Ethylether (**30**) (1-Ethoxyoctadecen) erreicht werden.

Auch die beiden Rhodiumkatalysatoren zeigten lediglich eine *cis/trans*-Isomerisierung der Doppelbindung, so auch das Iridium-Katalysatorsystem $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OMe})_2]/\text{AgO}_2\text{CCF}_3$ in Toluol.

3.4 Synthese von Referenzsubstanzen

3.4.1 Synthese der Referenzen

Um sicher zu gehen, dass es sich bei GC/MS-Analysen bei den Ethern um keine anderen Isomere der angenommenen Struktur handelt, wurden verschiedene Referenzen synthetisiert. Dazu wurden die entsprechenden Ester mit GaBr_3 und $\text{O}(\text{SiHMe}_2)_2$ zu den Ethern reduziert (BIERMANN & METZGER 2014).

Aus Allylalkohol und Ölsäurechlorid wird Ölsäureallylester synthetisiert. Dieser wird mit GaBr_3 und $\text{O}(\text{SiHMe}_2)_2$ zum entsprechenden Ether umgesetzt (Abb. 3.31).

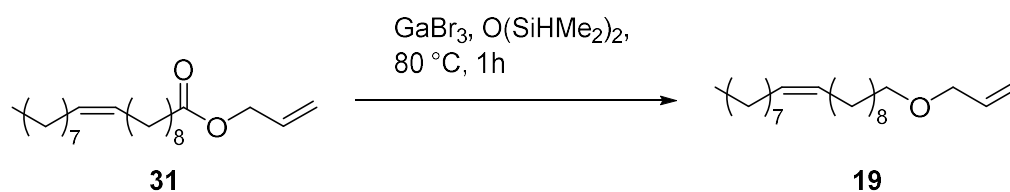


Abb. 3.31: Synthese von Allyloleylether ausgehend von Ölsäureallylester (31)

Auf die gleiche Weise wird aus Allylalkohol und Undec-10-ensäurechlorid Undec-10-ensäureallylester hergestellt, welcher ebenfalls mit GaBr_3 und 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan zum Ether reduziert wird.

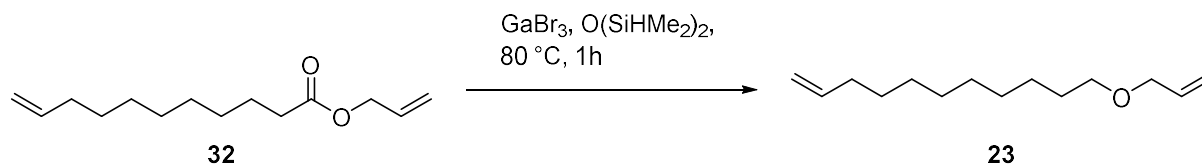


Abb. 3.32: Synthese von Allylundec-10-enylether ausgehend von Undec-10-ensäureallylester (32)

Um die Reaktion der internen Doppelbindung in Allylposition aus Kapitel 3.2.2.2 zum entsprechenden Ethylether 25 zu überprüfen, wurde zunächst aus Acetylchlorid und Undec-2-en-1-ol das Undecenolacetat 33 hergestellt. Dieses wurde anschließend mit GaBr_3 und $\text{O}(\text{SiHMe}_2)_2$ versetzt und für 2 Stunden bei 50°C gerührt um den Ethylether 25 zu erhalten (Abb. 3.33).

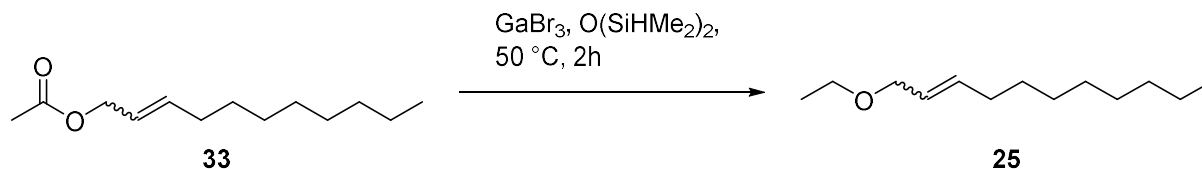


Abb. 3.33: Synthese von 1-Ethoxyundec-2-en 25

Die hergestellten Ester sind literaturbekannt und die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. Die so erstellten Ether wiederum wurden mit den Palladium-katalysierten Ethern verglichen und ebenfalls eine Übereinstimmung der Daten festgestellt. Somit kann angenommen werden, dass es sich bei den vorher beschriebenen Ethern tatsächlich um die gezeigten Ether handelt.

3.5 Olefinmetathese

3.5.1 Begriffserklärung

Das Wort *Metathese* stammt vom Griechischen *μεταθεσις metathesis* was Umstellung, Versetzung bedeutet. Die Metathese von Ionen zwischen zwei Ionenpaaren ist ein bekanntes Beispiel, wobei zwei Ionenpaare die Partner tauschen. Der Austausch von 2 Carbenen zwischen zwei Olefinen wurde von Calderon (CALDERON, *et al.* 1967) 1967 erstmals Olefinmetathese genannt.

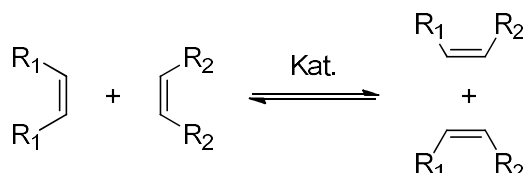


Abb. 3.34: Allgemeines Reaktionsschema der (Olefin)metathese

Bei der Olefinmetathese findet eine Reaktion an der Doppelbindung eines oder zweier Substrate statt. Abb. 3.34 zeigt ein allgemeines Schema einer Metathesereaktion bei der zwei verschieden substituierte Doppelbindungen miteinander zu zwei neusubstituierten Verbindungen reagieren. Handelt es sich bei den reagierenden Doppelbindungen um terminale Doppelbindungen, entsteht neben einem Kreuzmetatheseprodukt Ethen, welches leicht aus dem Gleichgewicht der Reaktion entfernt werden kann.

3.5.2 Allgemeiner Mechanismus der Metathesereaktion

Der Mechanismus der Reaktion wurde von Chauvin und Hérrison 1971 aufgeklärt (JEAN-LOUIS HÉRISSON & CHAUVIN 1971). Für die „Entwicklung der Metathese-Reaktionen in der organischen Synthese“ wurde der Nobelpreis in Chemie im Jahr 2005 an Yves Chauvin, Richard R. Schrock und Robert H. Grubbs vergeben.

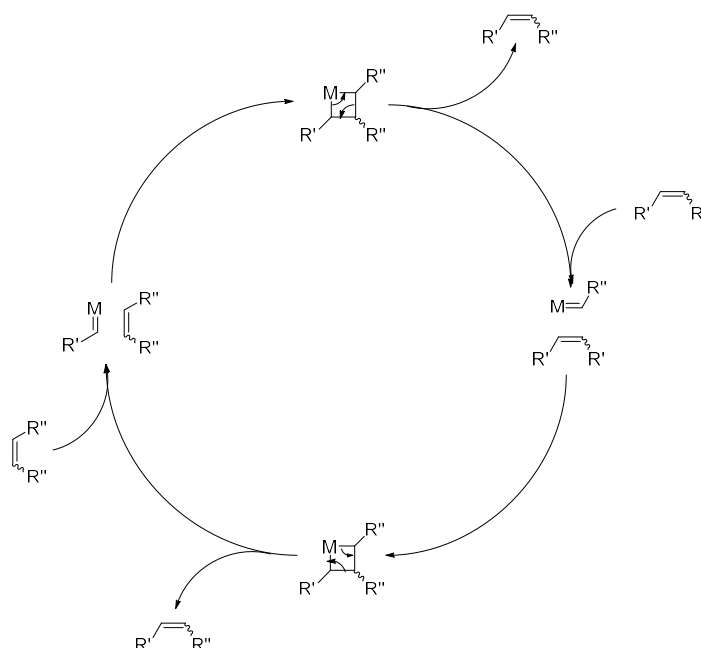


Abb. 3.35: Genereller Mechanismus der Olefinmetathese nach Chauvin

In einer [2+2]-Cycloaddition reagiert das Olefin mit der Metallalkylideneinheit ($M=CH_2$) und bildet dabei eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe. Diese Zwischenstufe war lange diskutiert und konnte mittlerweile von Schrock *et al.* (WALLACE, *et al.* 1989) isoliert und charakterisiert werden. Die Metallalkylideneinheit $M=CH_2$ fungiert als katalytisch aktives Zentrum. Durch Cycloreversion wird anschließend das neue Olefin gebildet (Abb. 3.35).

Das katalytisch aktive Zentrum ist eine Metallalkylideneinheit $M=CH_2$, wobei die Zentralatome meist Mo, W, Re oder Ru sind (ELSCHENBROICH 2013).

3.5.3 Arten von Metathese

Es gibt verschiedene Arten der Metathese. Selbstmetathese (SM), Kreuzmetathese (CM), Ringschlussmetathese (RCM), Ringöffnungsmetathese (ROM), Ringöffnungsmetathese Polymerisation (ROMP) sowie die Acyclische Dienmetathese Polymerisation (ADMET) wie in Abb. 3.36 gezeigt.

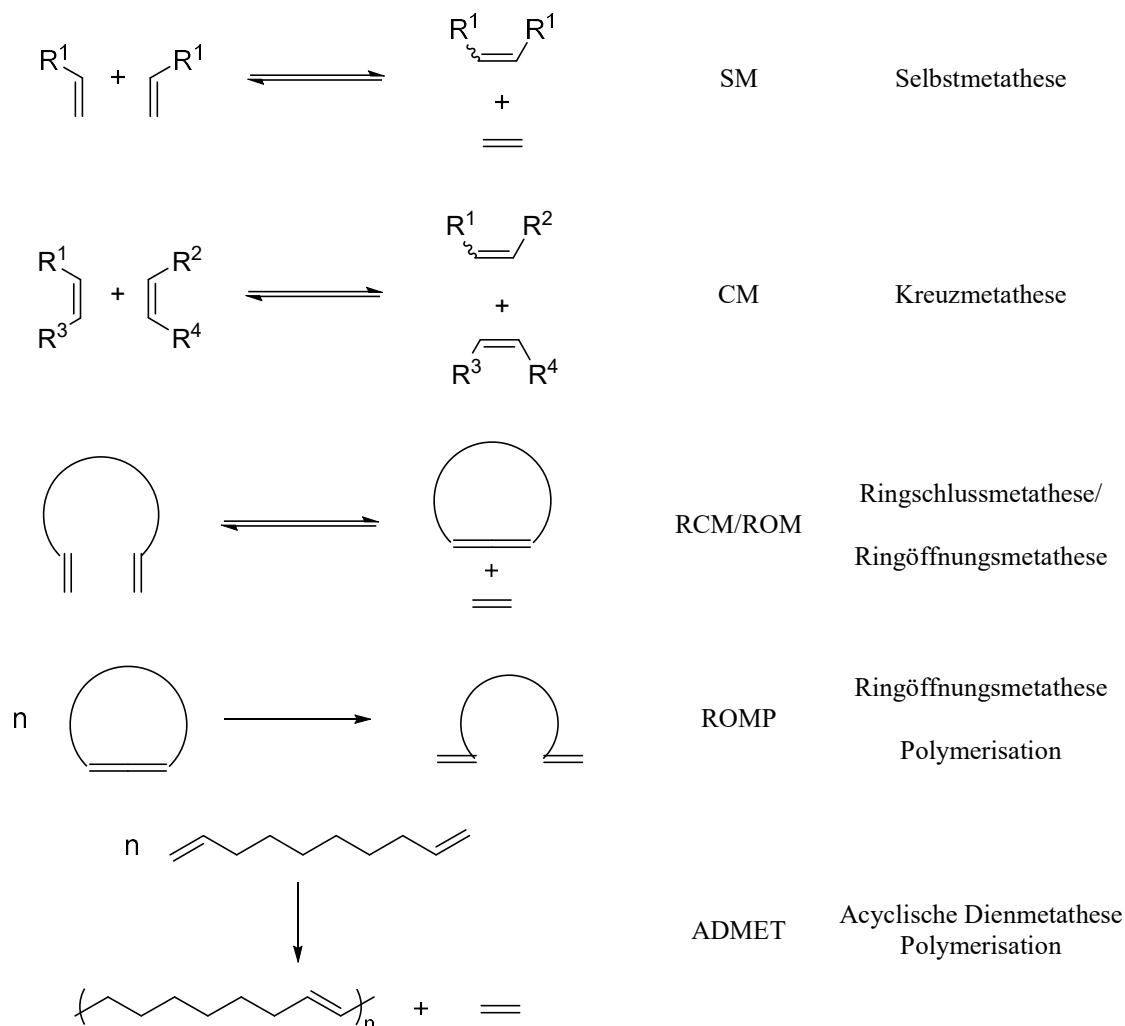


Abb. 3.36: Verschieden Arten der Alkenmetathese (ELSCHENBROICH 2013)

3.5.4 Katalysatoren

3.5.4.1 Entwicklung von Metathesekatalysatoren

Nacheinander wurden Molybdän- (SCHROCK, *et al.* 1990) und Rutheniumkomplexe (FU, *et al.* 1993) entwickelt und gaben der Metathese weiteren Aufschwung. Molybdänkomplexe sind reaktiver gegenüber hochsubstituierten elektronenreichen Doppelbindungen als Rutheniumkomplexe. Diese sind jedoch stabiler gegenüber Luft und Feuchtigkeit, sowie toleranter gegenüber funktionellen Gruppen. Eine weitere Verbesserung der Metatheseaktivität erfolgte durch die Einführung von *N*-heterocyclischen Carbenliganden wie bei den Grubbs Katalysatoren der zweiten Generation (Grubbs II und Grubbs-Hoveyda II) (GARBER, *et al.* 2000, GESSLER, *et al.* 2000, SCHOLL, *et al.* 1999).

Bekannte Metathesekatalysatoren sind die in Abb. 3.37 dargestellten Grubbs-Katalysatoren.

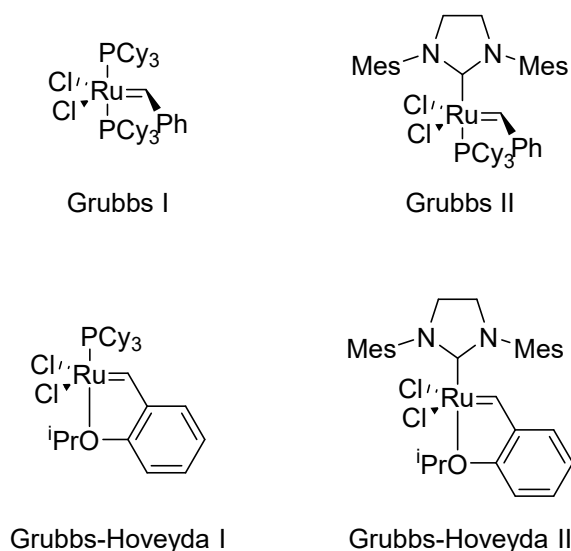


Abb. 3.37: Grubbs Metathese Katalysatoren

Die beiden Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation sind zumeist weniger aktiv als die Komplexe der frühen Übergangsmetalle, aber toleranter gegenüber Wasser, Sauerstoff und koordinierenden funktionellen Gruppen (SCHULZ & WAGENER 2015). Eine noch größere Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit weisen die von Hoveyda veränderten Grubbs-Katalysatoren auf. Diese sind in Abb. 3.37 dargestellt. Sie sind in Chloroform für mehrere Wochen stabil und können leicht durch Kieselgel-Chromatographie recycelt werden (KINGSBURY, *et al.* 1999).

In dieser Arbeit wurden Grubbs I und II verwendet. Eine unerwünschte Nebenreaktion der Metathese ist auch immer eine Isomerisierung der Produkte. Verantwortlich dafür ist wahrscheinlich ein Rutheniumhydrid-Komplex, der bei Zersetzung des Katalysators entsteht.

3.5.4.2 Desaktivierungsreaktionen der Metathesekatalysatoren

Trotz der Toleranz von Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation gegenüber funktionellen Gruppen treten bei deren Anwesenheit Abbruchreaktionen auf. So führt die Anwesenheit von primären Alkoholen zu Carbonyl-Hydrido-Komplexen. Diese sind nicht mehr aktiv in Bezug auf die Metathese, katalysieren jedoch Isomerisierungen und Hydrierungen und können so zu unerwünschten Nebenreaktion bzw. -produkten führen. Durch kurze Reaktionszeiten und hohe Konzentrationen an Katalysator kann dieses Problem jedoch kontrolliert werden.

In Anlehnung an den von Mol *et al.* (DINGER & MOL 2003a) postulierten Abbaumechanismus von Grubbs I durch Methanol zeigt Abb. 3.38 den möglichen Mechanismus der Desaktivierung von Grubbs I durch einen länger-kettigen primären Alkohol wie etwa Oleylalkohol oder 10-Undecen-1-ol.

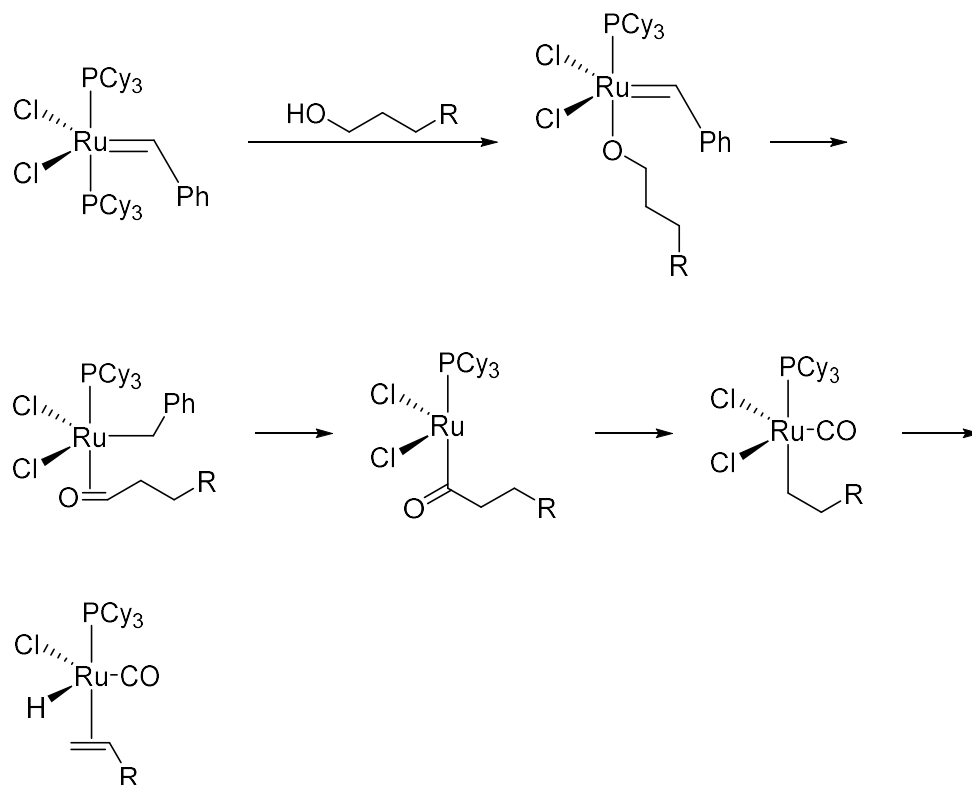


Abb. 3.38: Möglicher Desaktivierungsmechanismus von Grubbs I durch primäre Alkohole

Die frei werdende Koordinationsstelle des Phosphinliganden wird vom Sauerstoff des Alkohols besetzt. Durch Protonenübertragung wird schließlich eine Carbonylbindung gebildet. Durch Verdrängen des Phenylliganden durch CO entsteht ein Alkylidengruppe, der wiederum durch Protonenaustausch zum Alken wird.

Doch auch zu hohe Temperaturen führen letztlich zur Zersetzung des Katalysators (SCHRODI 2015). Wichtig ist außerdem die Reaktion unter Schutzgas. Die beiden Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation sind zwar in festem Zustand außerordentlich stabil gegenüber Sauerstoff, in Lösung jedoch werden sie zersetzt (COLLINS 2015, DINGER & MOL 2003a, DINGER & MOL 2003b, GRIFFITHS & DIVER 2015).

3.5.5 ADMET Polymerisation

Eine besondere Form der Metathese ist die Acyclische Dienmetathese Polymerisation (ADMET). Früher wurden hier Katalysatormischungen eingesetzt, die auf Metallsalzen oder Komplexen in hohen Oxidationsstufen basierten. Hauptsächlich handelte es sich dabei um Wolfram oder Molybdän-Metallverbindungen und ein geeignetes Aktivierungsreagenz wie Alkylaluminium oder -Zinn, bzw. Zinnverbindungen. Man erkannte auch, dass Rhenium- und Rutheniumkomplexe Olefinmetathese auch ohne Aktivierungsreagenz fördern. Bei der ADMET handelt es sich eigentlich um eine Reaktion an zwei terminalen Olefinen, es sind aber auch andere Metatheseprodukte möglich, die zum Beispiel durch Ethenolyse an den Enden eines einzigen Moleküls entstehen. Es ist daher immer sinnvoll, dass entstehende Ethylen aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen (Abb. 3.39). Dies geschieht entweder durch eine lösungsmittelfreie Reaktion im Hochvakuum oder die Verwendung von hochsiedendem Lösungsmittel. Auch das durchblasen von Schutzgas ist eine Methode das Ethylen aus dem

Reaktionsgleichgewicht zu entfernen. Durch die Entfernung von Ethylen gelingt es, die entstehenden Olefine weiter in mehreren konsekutiven Metatheseschritten öfter an der Doppelbindung zur Reaktion zu bringen.

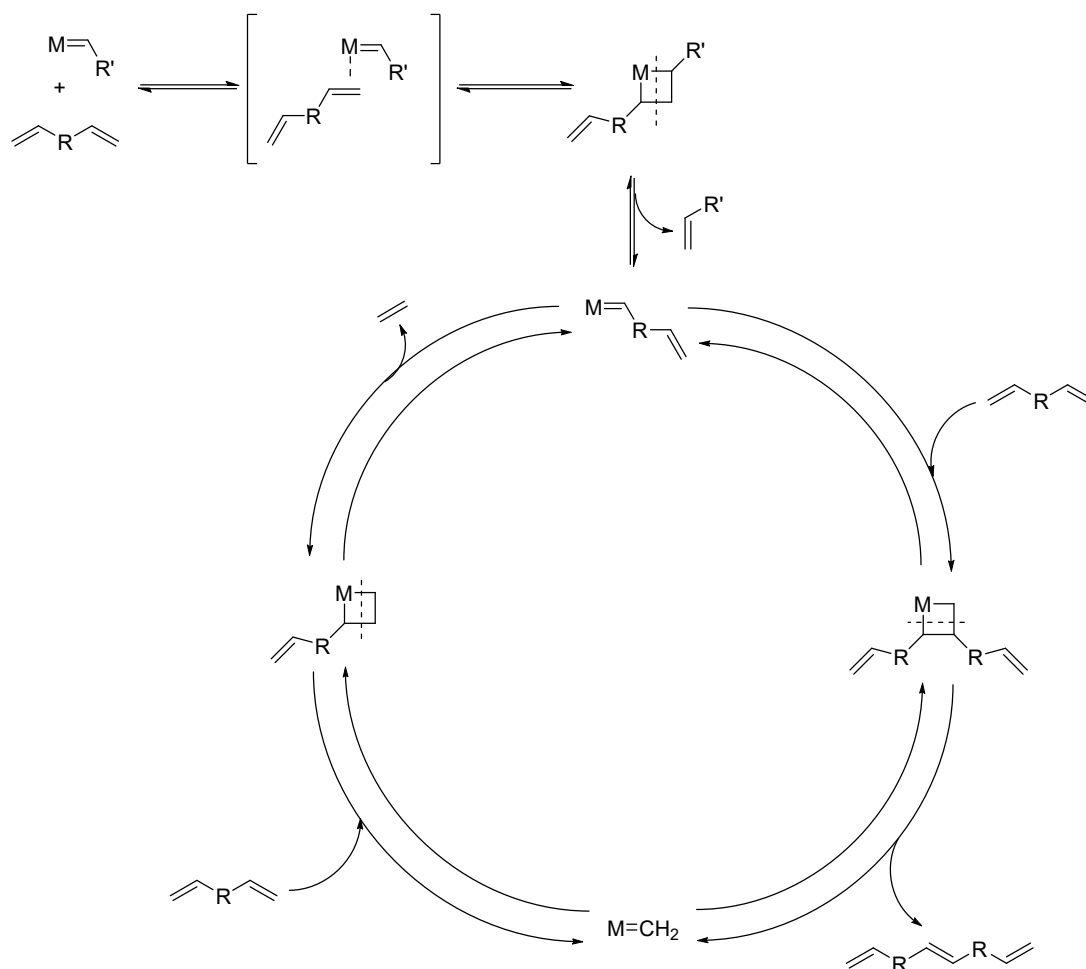


Abb. 3.39: Mechanismus der Acyclischen Dien Metathese (ADMET) (SCHULZ & WAGENER 2015)

Die Polymerisation des α,ω -Diens beginnt mit der Metathese eines terminalen Olefins und einem Metall-Methyliden-Komplex. Dabei entstehen über die α -substituierte Metallacyclobutan-Zwischenstufe Ethylen und ein Metallalkyliden. Das terminale Olefin kann ein Monomer, ein Oligomer oder ein Polymer sein. Das so entstandene Metallalkyliden reagiert mit einem anderen terminalen Olefin weiter um das gekoppelte interne Olefin und das Metall-Methyliden zu bilden, das in einem neuen Zyklus weiterreagiert.

Häufige Nebenreaktionen bei der ADMET sind die Cyclisierung des Monomers oder auch die Isomerisierung von Edukten oder Produkten, die zu einem Produktgemisch aus DB-Isomeren führen. Das Problem der Cyclisierung kann durch eine erhöhte Monomerenkonzentration jedoch weitgehend behoben werden. Des Weiteren ist eine hohe Reinheit des Monomers wichtig für das Vermindern von Nebenreaktionen. Um das Problem der Isomerisierung zu lösen wurde viel ausprobiert. Beispielsweise sollte diese durch den Zusatz von Benzochinon (FOKOU & MEIER 2010, HONG, *et al.* 2005), borhaltigen Lewisäuren (SIMOCKO & WAGENER 2013), niedrige Temperaturen (0 °C) (PEDERSON, *et al.* 2002) oder chlorierte Lösungsmittel wie C₂H₄Cl₂ (CAMPBELL & JOHNSON 2009) unterbunden werden.

Ein wichtiger Punkt bei der Metathese ist auch die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Hierbei ist festzuhalten, dass Ether und Sulfide vor allem mit Rutheniumkatalysatoren schlechte Ausbeuten liefern, da das Heteroatom an die vakante Stelle – die das dissoziierte Phosphin hinterlässt - koordiniert und somit den Katalysator desaktiviert. Je näher sich das Olefin am Heteroatom befindet, desto wahrscheinlicher ist diese Koordination. Man fand heraus, dass mindestens drei Methylen-Spacer ($m \geq 3$) zwischen Sauerstoff und Olefin sein müssen (Abb. 3.40), um eine Polymerisierung mit dem Schrockkatalysator oder dem Wolframkatalysator $W(CH^iBu)(N-2,6-C_6H_5^iPr_2)[OCMe(CF_3)_2]_2$ zu erreichen (WAGENER & BRZEZINSKA 1991, WAGENER, *et al.* 1997b).

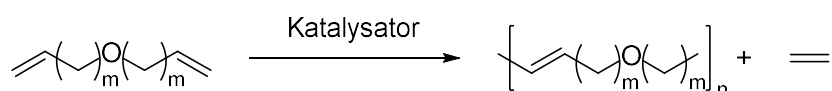


Abb. 3.40: ADMET von ungesättigten Polyethern

Unter Verwendung des Mo-Katalysators $Mo(CH^iBu)(N-2,6-C_6H_5^iPr_2)[OCMe(CF_3)_2]_2$ oder Grubbs I konnten auch Substrate mit weniger Methylen-Spacern wie etwa Diallylether polymerisiert werden, wobei hier jedoch auch das Ringschlussprodukt 2,5-Dihydrofuran als Nebenprodukt erhalten wird (BRZEZINSKA, *et al.* 1996, WAGENER, *et al.* 1992). Noch stärker als Sauerstoff koordiniert jedoch Schwefel ans Metallion, so dass hier noch geringere TONs erreicht werden. Auch Carbonsäuren vergiften den Katalysator und müssen deshalb verestert werden (SCHULZ & WAGENER 2015).

Wagener *et al.* beschäftigten sich auch mit der Acyclischen Dienmetathese (ADMET) zur Synthese von Copolymeren als Weichsegmente in Polymeren (WAGENER, *et al.* 1997a). Hier wurden α,ω -Poly(tetrahydrofuran)dienene mit Hilfe des Molybdänalkylidenkatalysators $Mo(CHCM_e_2Ph)(N-2,6-C_6H_3^iPr_2)(OCMe(CF_3)_2)_2$ polymerisiert (Abb. 3.41).

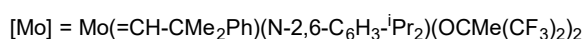
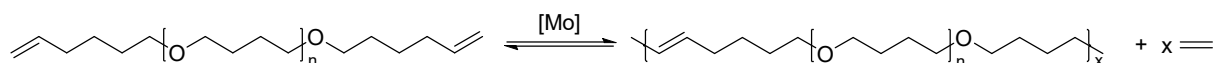


Abb. 3.41: ADMET Homopolymerisation von α,ω -Poly(tetrahydrofuran)dienen (WAGENER, *et al.* 1997a)

Auch die ADMET von Monomeren aus nachwachsenden Rohstoffen wurde bereits von Türünc *et al.* (TÜRÜNÇ, *et al.* 2011) publiziert (Abb. 3.42).

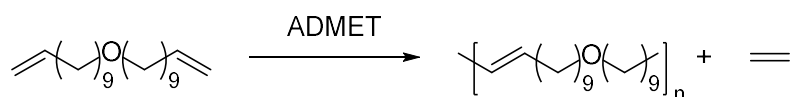


Abb. 3.42: ADMET von 11-(Undec-10-en-1-yloxy)undec-1-en

Das Ethermonomer wurde ausgehend von 10-Undecen-1-ol und 11-Bromundec-1-en via Williamsonscher Ethersynthese hergestellt und anschließend mit Grubbs I und Grubbs II polymerisiert.

3.5.6 Eigene Ergebnisse zur ADMET der Monomere

3.5.6.1 ADMET von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en

(Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en, das in dieser Arbeit hauptsächlich als Edukt für die Versuche zur Reaktionsoptimierung verwendet wurde, eignet sich zur planmäßigen Metathese eher schlecht. Nachdem dieser Ether sowohl eine endständige als auch eine interne Doppelbindung besitzt, entsteht bei der Umsetzung mit Grubbs II ein Produktgemisch (Abb. 3.43; Tab. 3.6) wie im GC/MS-Spektrum in Abb. 3.44 zu sehen ist.

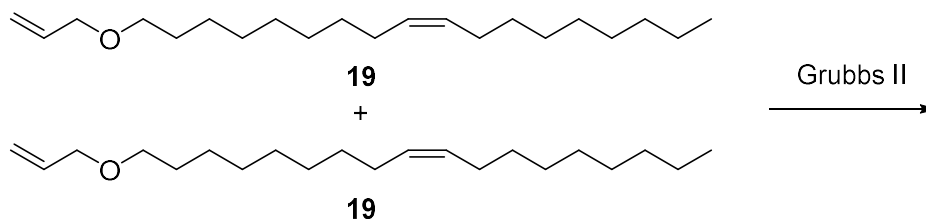
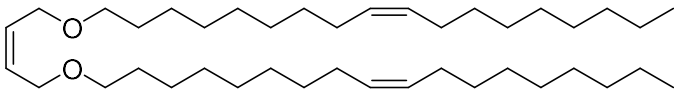
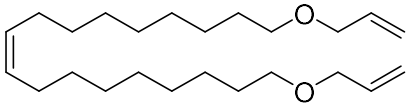
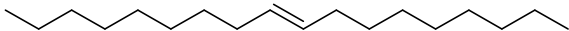
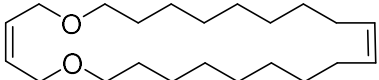
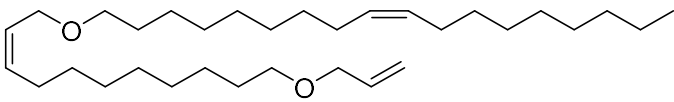
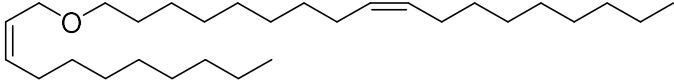


Abb. 3.43: Metathesereaktion von Allyloxyether mit den entsprechenden Nebenprodukten in Tab. 3.6

Ein paar mögliche Produkte dieser Reaktion sind in Tab. 3.6 aufgeführt. Durch die Metathese an den beiden „Köpfen“ des Moleküls, sprich an den endständigen Allyl-Doppelbindungen, entsteht Verbindung **34**. Durch eine Metathese der beiden „Mitten“ des Ethers entstehen 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (**26**) und Octadec-9-en (**35**). Auch eine Cyclisierung zu 1,16-Dioxacyclotetracos-3,15-dien (**36**) ist möglich. Bei einer Reaktion der Allylischen-Doppelbindung mit der internen Doppelbindung (Kopf-Mitte) entstehen außerdem Produkte wie 11-(Allyloxy)undec-2-en-1-yl)oxy)octadec-9-en (**37**) und ((Undec-2-en-yl)oxy)octadec-9-en (**38**). Durch eine erneute Reaktion dieser Produkte untereinander entsteht so ein Gemisch aus verschiedenen Produkten.

Tab. 3.6: Mögliche Produkte der Metathesereaktion von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en

Mögliche Produkte	Summenformel und Molare Masse	
 <p>1,4-Bis((octadec-9-en-1-yl)oxy)but-2-en (34)</p>	Summenformel: C ₄₀ H ₇₆ O ₂ Molare Masse: 589.05 g/mol	Kopf- Kopf
 <p>1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26)</p>	Summenformel: C ₂₄ H ₄₄ O ₂ Molare Masse: 364.61 g/mol	Mitte- Mitte
 <p>Octadec-9-en (35)</p>	Summenformel: C ₁₈ H ₃₆ Molare Masse: 252.49 g/mol	Mitte- Mitte
 <p>1,16-Dioxacyclotetracos-3,15-dien (36)</p>	Summenformel: C ₂₂ H ₄₀ O ₂ Molare Masse: 336.56 g/mol	Kopf- Kopf Mitte- Mitte
 <p>11-(Allyloxy)undec-2-en-1-yl)oxy)octadec-9-en (37)</p>	Summenformel: C ₃₂ H ₆₀ O ₂ Molare Masse: 476.83 g/mol	Kopf- Mitte
 <p>((Undec-2-en-yl)oxy)octadec-9-en (38)</p>	Summenformel: C ₂₉ H ₅₆ O Molare Masse: 420.77 g/mol	Kopf- Mitte
usw.		

Das GC/MS-Spektrum (Abb. 3.44) zeigt deutlich, dass ein solches Produktgemisch vorliegt. Neben Octadec-9-en (**35**) und dem Ringschlussprodukt (**36**) bei 21.38 min konnten zwei weitere Metatheseprodukte **37** und **38** bei 28.53 und 34.08 min identifiziert werden.

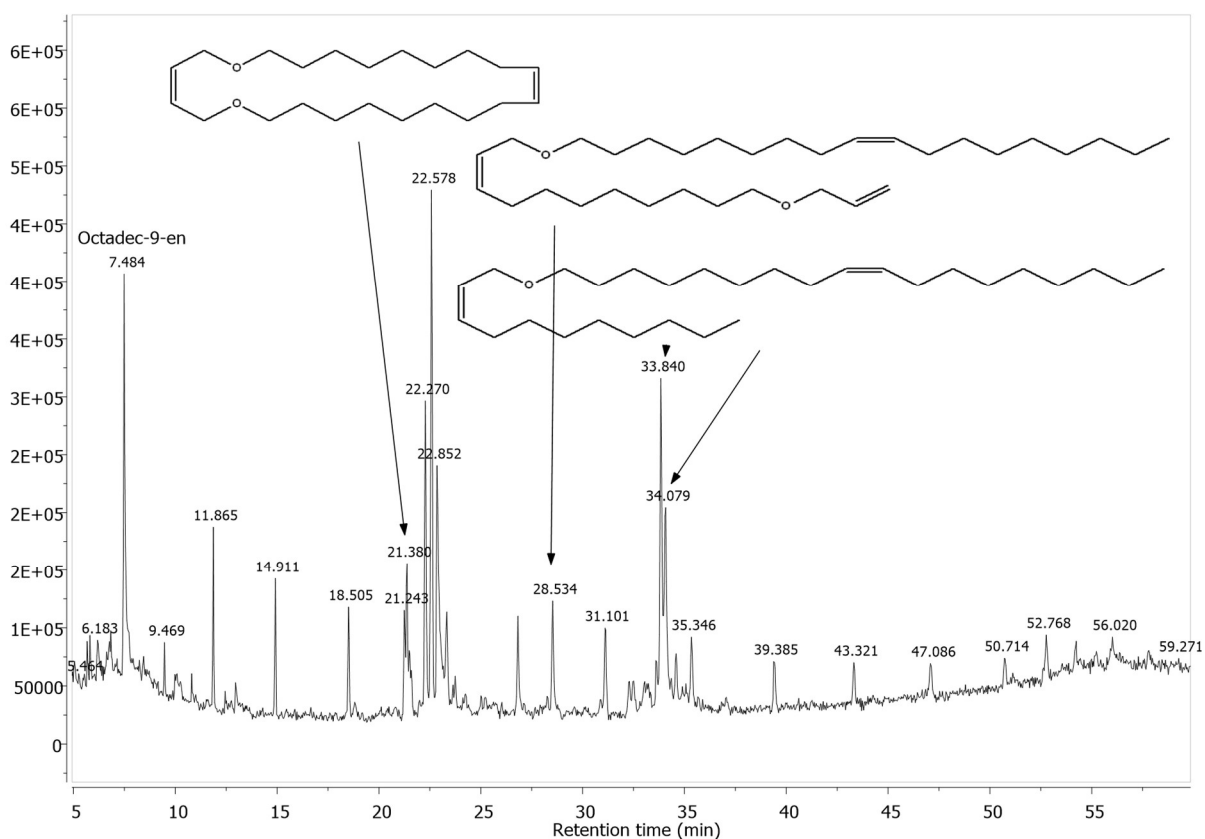


Abb. 3.44: GC/MS-Spektrum der Metathese von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (**19**)

3.5.6.2 ADMET von 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en

Für die Oligomerisierung eignet sich der oben erwähnte symmetrische Diallylether (**26**) besser als der Allyloleylether (**19**), da er zwei endständige, und somit reaktivere Doppelbindungen besitzt. Außerdem können somit die Nebenreaktionen zu anderen Kreuzmetatheseprodukten eingedämmt werden. Es sollte wie in Abb. 3.45 ein Oligomer entstehen bei dem die Sauerstoffe im Wechsel von C4 und C18-Ketten getrennt werden.

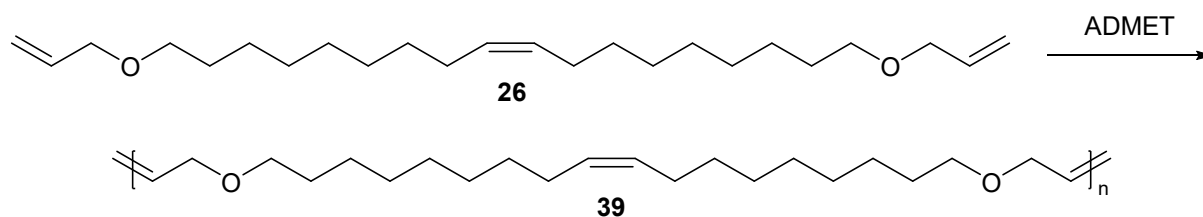


Abb. 3.45: Metathese von 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (**26**)

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Wagener *et al.* (WAGENER, *et al.* 1997b) konnte die ADMET mit Grubbs I an der allylischen Doppelbindung durchaus durchgeführt werden, jedoch waren die Ausbeuten häufig eher mäßig. Dieses Problem könnte jedoch vermutlich durch den Einsatz eines anderen Katalysators beseitigt werden.

Wie im NMR-Spektrum (Abb. 3.46) der ADMET-Reaktion von 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en zwischen 5.0 und 6.0 ppm deutlich zu erkennen ist, sind die endständigen allylischen Protonen (hier mit den Zahlen 1, 2, 25, 26 beziffert) des Monomers (rot) weitgehend verschwunden. Im Produkt (grün) zeigt sich hingegen ein neuer Peak bei 5.8 ppm, der die neu entstandene Doppelbindung (1+2) zeigt.

Die Verschiebung der Doppelbindung der C18 Kette bleibt konstant. Ebenfalls unverändert bleibt der Bereich zwischen 1.0 und 4.0 ppm, der die CH₂-Gruppen der Kette zeigt.

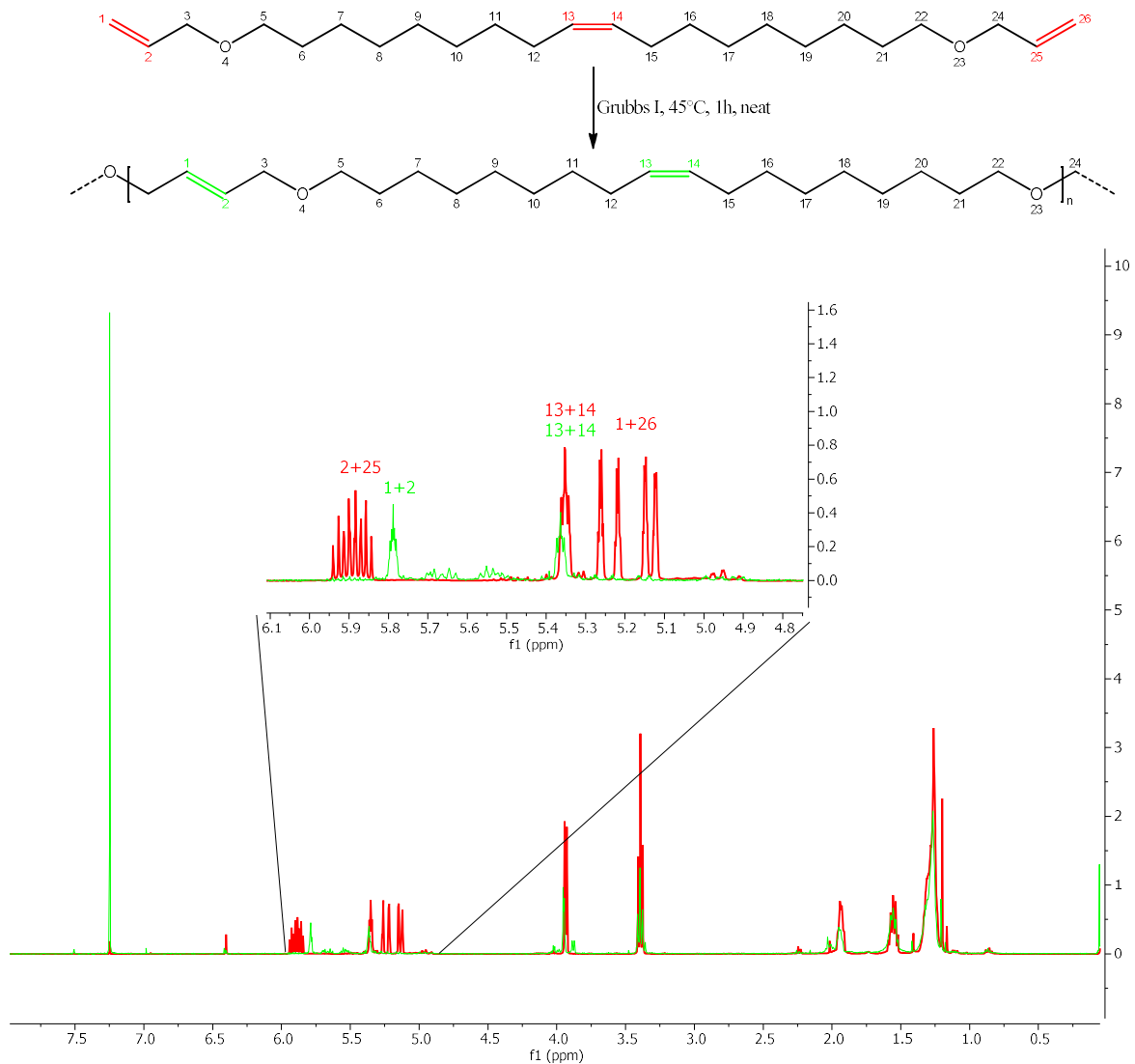


Abb. 3.46: NMR-Spektrum von 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en vor (rot) und nach (grün) der Reaktion mit Grubbs I (HUBER & RIEPL 2019)

Im GC/MS-Spektrum ist kein Peak zu erkennen. Daraus lässt sich ebenfalls schließen, dass kein Edukt mehr vorhanden ist. Das Produktoligomer kann aufgrund seiner Kettenlänge bzw. seiner Masse im vorhandenen GC/MS-System nicht detektiert werden.

3.5.6.3 ADMET von 1-(Allyloxy)undec-1-en und Endcapping

Auch 1-(Allyloxy)undec-1-en besitzt zwei endständige Doppelbindungen, die bevorzugt miteinander reagieren. Bei dieser Oligomerisierung sollten allerdings verschiedene Kettenlängen zwischen den Sauerstoffen erhalten werden. C4 für eine Reaktion von zwei allylischen Doppelbindungen (Kopf-Kopf), C12 für eine Kopf-Schwanz-Reaktion der Doppelbindungen oder C20 für die Metathese von zwei Δ -1 Doppelbindungen (Schwanz-Schwanz). Die mögliche Struktur eines so entstandenen Oligomers zeigt Abb. 3.51.

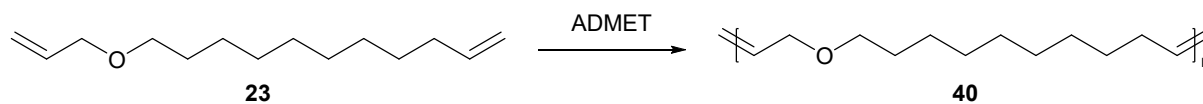


Abb. 3.47: Metathese von 1-(Allyloxy)undec-1-en (**23**)

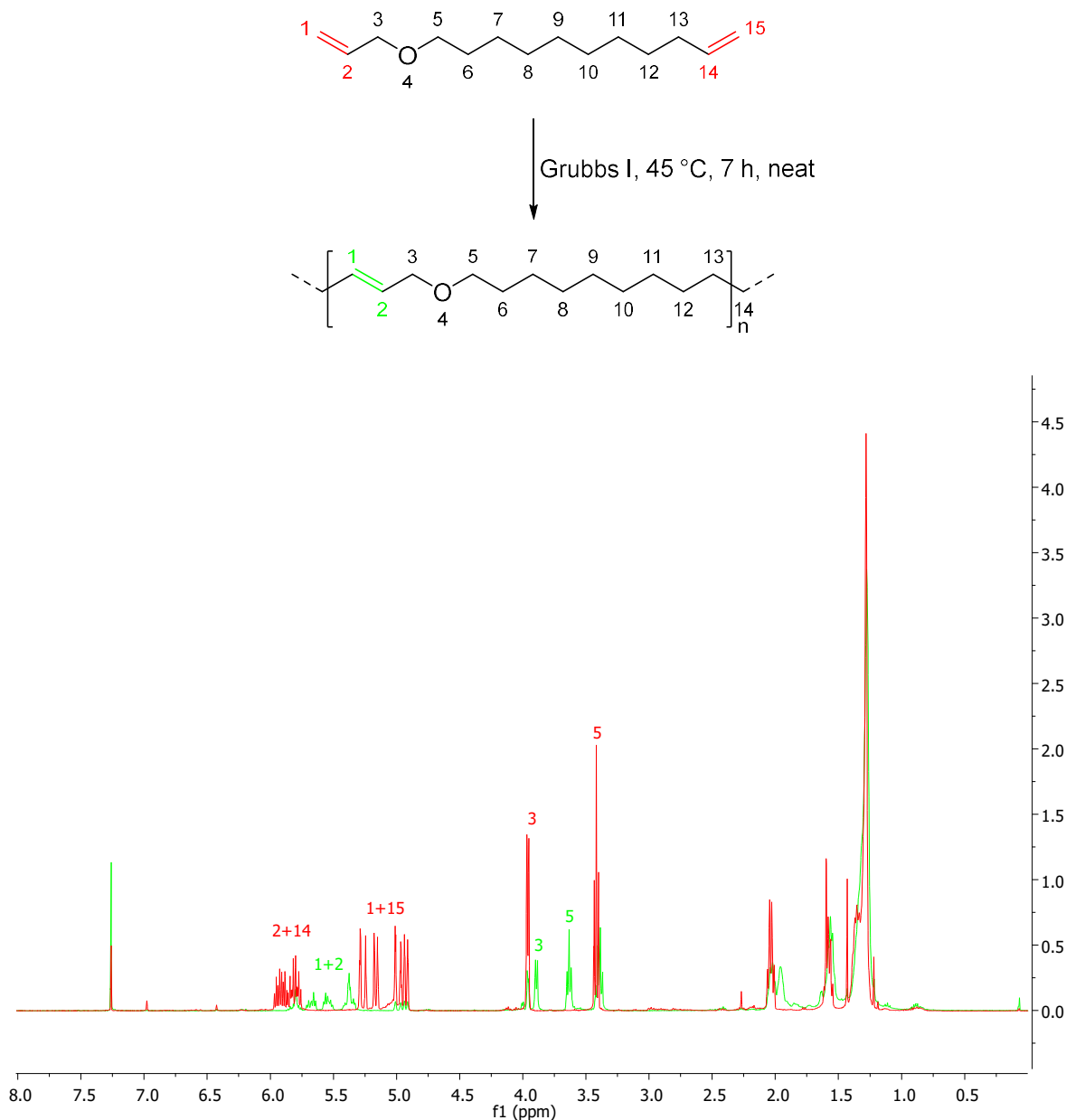


Abb. 3.48: NMR-Spektrum von 11-(Allyloxy)undec-1-en vor (rot) und nach (grün) der Reaktion mit Grubbs I

Das NMR-Spektrum des Produktes (grün) zeigt im Vergleich zum Eduktspektrum (rot) das Verschwinden der Protonensignale (1, 2, 14, 15) der endständigen Doppelbindungen (Abb. 3.48). Dafür zeigen sich neue Signale zwischen 5.0 und 6.0 ppm die einer internen Doppelbindung zuzuordnen sind. Im Gegensatz zum symmetrischen Edukt 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en ergeben sich beim unsymmetrischen 11-(Allyloxy)undec-1-en-Monomer jedoch wie bereits oben erwähnt verschiedene Kettenlängen zwischen den Sauerstoffen, was sich auch im NMR-Spektrum an verschiedenen Signalen für interne Doppelbindungen zeigt. Auffällig ist auch die teilweise Änderung der Verschiebungen der Protonen 3 und 5, die ebenfalls auf eine veränderte Umgebung hinweist.

Die Molmassenverteilung des Produktes wurde mittels GPC bestimmt und ergab folgende Verteilung (Abb. 3.49; Tab. 3.7)

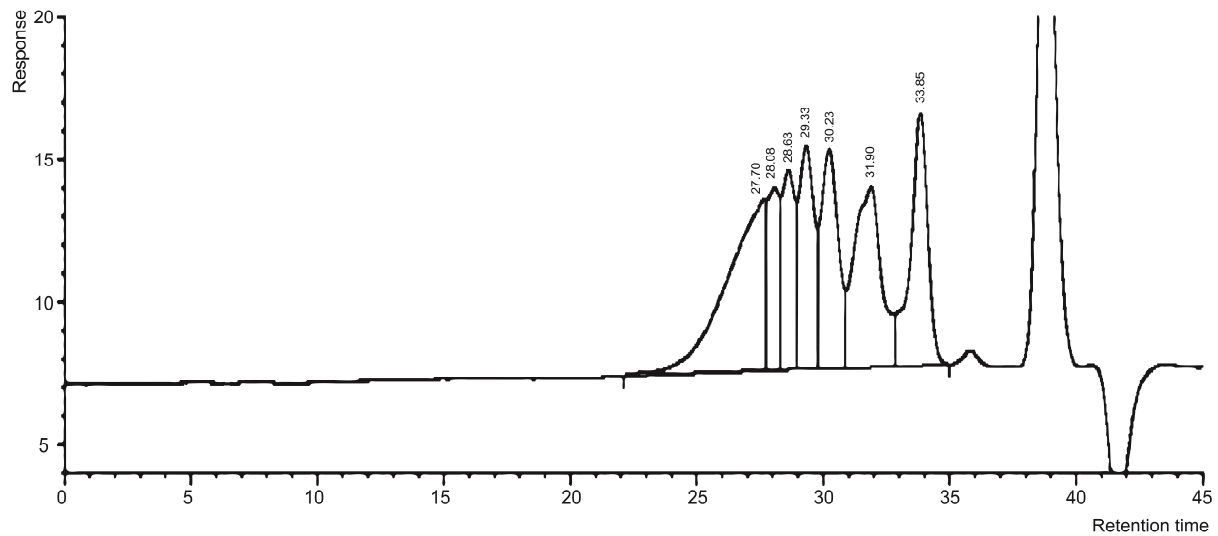


Abb. 3.49: GPC-Spektrum von Allylundecenyloligomer (HUBER & RIEPL 2019)

Tab. 3.7: Molmassen der GPC

Peak-Nr.	Retentionszeit	Mp	Flächen-%	Anzahl der Monomereinheiten (ber.)
1	28.08	1900	7.7	8
2	28.63	1600	9.4	6-7
3	29.33	1300	12.2	5
4	30.23	900	13.8	3
5	31.90	500	17.9	1
6	33.85	200	15.6	-

Das bedeutet, dass sich die Anzahl der Monomere im Oligomer zwischen 3 und 8 befindet. (Berechnet aus den Mps der Messungen.) Den Flächen-% nach zu urteilen bildet das Monomer den Hauptteil des untersuchten Produktes. An zweiter Stelle steht eine Mp von 200, die wohl auf das Monomer ohne Alkohol zurückzuführen sind. Die Ergebnisse der GPC sprechen also eindeutig dafür, dass die gewünschten Oligomere (mit ca. 5 Monomereinheiten) entstanden sind. Eine solche Kettenlänge ist für die Verwendung als Copolymer in TPEs genau wünschenswert um entsprechende Polymereigenschaften zu erhalten. Begrenzend für die Metathese ist wohl zum einen die bekannte Katalysatordesaktivierung durch die Koordination des Ethersauerstoffes an den Katalysator, zum anderen die Bildung von Ringprodukten, wie sie bereits bei der ADMET von (*Z*)-1-(Allyloxy)octadec-9-en nachgewiesen werden konnte.

Endcapping mit 10-Undecen-1-ol und Allylundecenylether

Wie in der Zielsetzung erwähnt müssen die durch Metathese entstandenen Oligomere durch eine weitere Metathesereaktion mit diversen Alkoholen wie beispielsweise 10-Undecen-1-ol umgesetzt werden, um die für Polykondensationen notwendige OH-Endgruppe zu erzeugen. Ein solches Oligomer wie in Abb. 3.50 zu sehen ist, kann wie oben erwähnt den entsprechenden amorphen Teil darstellen, aus dem TPEs synthetisiert werden können.

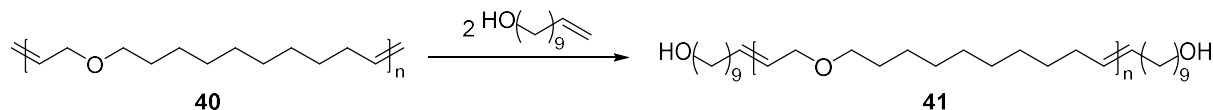


Abb. 3.50: Endcapping des Allylundecenyloligomers **40** mit 10-Undecen-1-ol

Dazu wurde das Oligomer der ADMET des Allylundecenylethers **40** mit Grubbs I und 10-Undecen-1-ol versetzt und ein neues Oligomer gebildet.

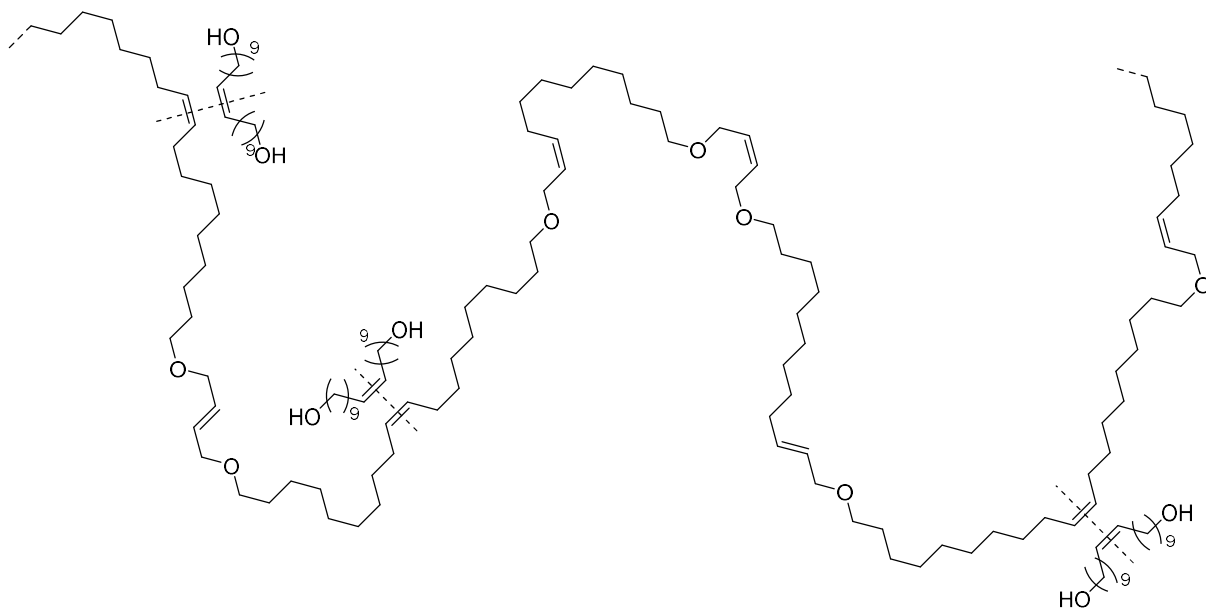


Abb. 3.51: Schematische Darstellung für das Endcapping mit 10-Undecen-1-ol

Wie die schematische Darstellung in Abb. 3.51 zeigt, reagiert das gebildete Oligomer mit den unterschiedlichen CH₂-Kettenlängen (C₄, C₁₂, C₂₀) zwischen den Sauerstoffen mit dem Undecenol-Dimer 10-Eicosen-1,20-diol. Die Verfolgung der Reaktion mittels GC/MS zeigte hier zunächst die Bildung des 10-Eicosen-1,20-diol, welches anschließend mit den Doppelbindungen des Oligomers an verschiedenen Stellen eine Metathesereaktion eingeht und unter Freisetzung von Ethylen Diololigomere bildet.

3.6 Synthese und Verwendung von Allyl-Molybdänkomplexen

3.6.1 Molybdän- η^3 -Allyl-Carbonylkomplexe

3.6.1.1 Warum Molybdän statt Palladium?

Neben Palladiumkomplexen sind auch Molybdänkomplexe bekannt für ihre Reaktionen mit allylischen Doppelbindungen, weshalb der Einsatz von Molybdän als Katalysator für allylische Alkylierungen oder auch Doppelbindungs-Isomerisierungen naheliegt.

Ein Grund für die bevorzugte Verwendung von Molybdän-Katalysatoren sind die Kosten. Während man für ein Mol Molybdän 3.17 Euro bezahlt, kostet ein Mol Palladium 1942 Euro. Das ist mehr als das 600-fache (BEHR & NEUBERT 2012).

Ein weiterer wichtiger Faktor, warum die Molybdänkatalyse der Palladiumkatalyse vorzuziehen ist, ist die Giftigkeit des Palladiums. Die Synthesen vieler Arzneistoffe und ähnlicher Substanzen enthalten oft palladiumkatalysierte Schritte. Durch die Giftigkeit des Palladiums muss dieses rückstandsfrei aus den Endprodukten entfernt werden, was oft einen sehr aufwendigen Schritt darstellt. Mit Molybdän als Ersatz könnten diese Schritte vereinfacht werden, da die Obergrenze für Mo höher liegt. Die ICH Q3D Guideline, die für das Arbeiten im GMP-Umfeld, und somit im Pharmabereich zu beachten sind, schreiben beispielsweise für Palladium eine maximale orale Konzentration von 10 $\mu\text{g/g}$ vor, während für Molybdän 300 $\mu\text{g/g}$ erlaubt sind (ICH 2014). Der Grund für diese höhere Obergrenze ist das natürliche Vorkommen von Molybdän im menschlichen Organismus. Somit sind sogar Synthesen mit stöchiometrischen Mengen Molybdän kein Problem.

3.6.1.2 Verwendung in Allyl-Katalyse

Die Einführung der Molybdän-Komplexe für die allylische Alkylierung durch Trost und Lautens 1982 (TROST & LAUTENS 1982) bildete erstmals eine brauchbare Alternative für die vorher hauptsächlich verwendeten Pd-Katalysatoren. Eine durch Molybdän katalysierte asymmetrische allylische Substitution gibt jedoch, im Gegensatz zur Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Substitution, verzweigte, chirale Produkte von asymmetrisch substituierten Reagenzien. Durch Palladiumkatalyse werden eher lineare Produkte erhalten.

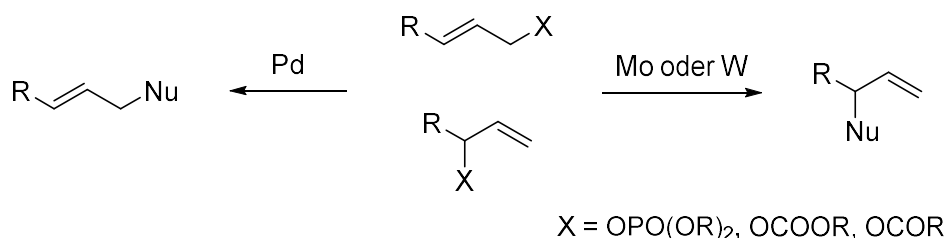


Abb. 3.52: Übergangsmetallkatalysierte allylische Alkylierungen (KAZMAIER 2012)

Wie in Abb. 3.52 gezeigt, erhält man also unabhängig von der Verzweigung des Eduktes mit einem Pd-Katalysator das lineare, mit einem Mo- oder W-Katalysator das verzweigte Produkt.

Die Mo-Katalyse wird vor allem für eine Vielzahl von Synthesen für biologisch aktive Substanzen verwendet (KAZMAIER 2012), was zeigt, dass Molybdän durchaus für die Katalyse in Frage kommt.

Es sollte also auch mit Molybdän möglich sein, diverse allylische Ether zu bilden, indem als Nukleophil wie bereits in der Pd-Katalyse ein Alkoholation fungiert (Abb. 3.53).

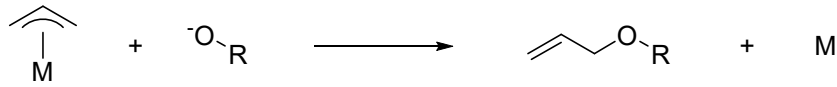


Abb. 3.53: Allgemeines Schema der Reaktion eines Metallallylkomplexes mit einem Alkoholation

Der gebildete Allylkomplex ist hier bei Palladium und Molybdän strukturell identisch.

Außerdem sollte mit Molybdän nicht nur die Etherbildung ausgehend vom Allyl-Komplex stattfinden, sondern auch eine Isomerisierung von internen Doppelbindungen sollte möglich sein. Hierzu wurde ein neuartiger Molybdänformiat-Komplex synthetisiert (Abb. 3.54), der anschließend wie in Abb. 3.55 gezeigt mit einem Olefin reagieren soll.

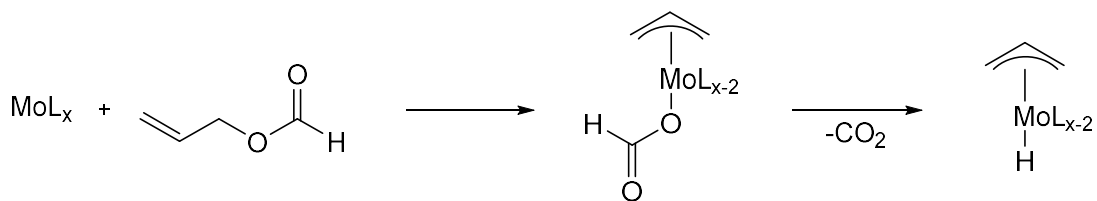


Abb. 3.54: Bildung eines Mo-Hydrid-Komplexes ausgehend von Molybdän und Allylformiat

Durch die Umsetzung von Molybdänkomplexen mit Allylformiat soll ein Molybdänformiat-Komplex entstehen, der durch den Verlust von CO_2 zum Hydrid-Komplex reagieren könnte. Durch Übertragen des Wasserstoffs auf den Allylliganden wird ein Alkenylligand gebildet, der wiederum zum Allylliganden werden kann, in dem ein anderes Hydridion abgespalten wird. Dieser Vorgang beschreibt die Isomerisierung von Doppelbindungen und kann für die Isomerisierung von Olefinen genutzt werden. Hier wird, wie in Abb. 3.55 gezeigt, davon ausgegangen, dass der Molybdänformiat-Komplex durch die Reaktion mit Oleylformiat durch einen Ligandenaustausch einen Molybdän-Oleylformiat-Komplex bildet und durch Abspaltung von Kohlenstoffdioxid anschließend der Hydridkomplex gebildet wird. Dieser soll nun wie bereits in Abb. 3.54 beschrieben, die Isomerisierung in Gang bringen. Ziel ist dabei die Isomerisierung bis zu einer allylischen Position der Doppelbindung um beim anschließenden Umsatz mit einem Alkoholation einen Ether zu bilden bzw. die Isomerisierung mit Hilfe eines Alkoholations an dieser Stelle abzufangen.

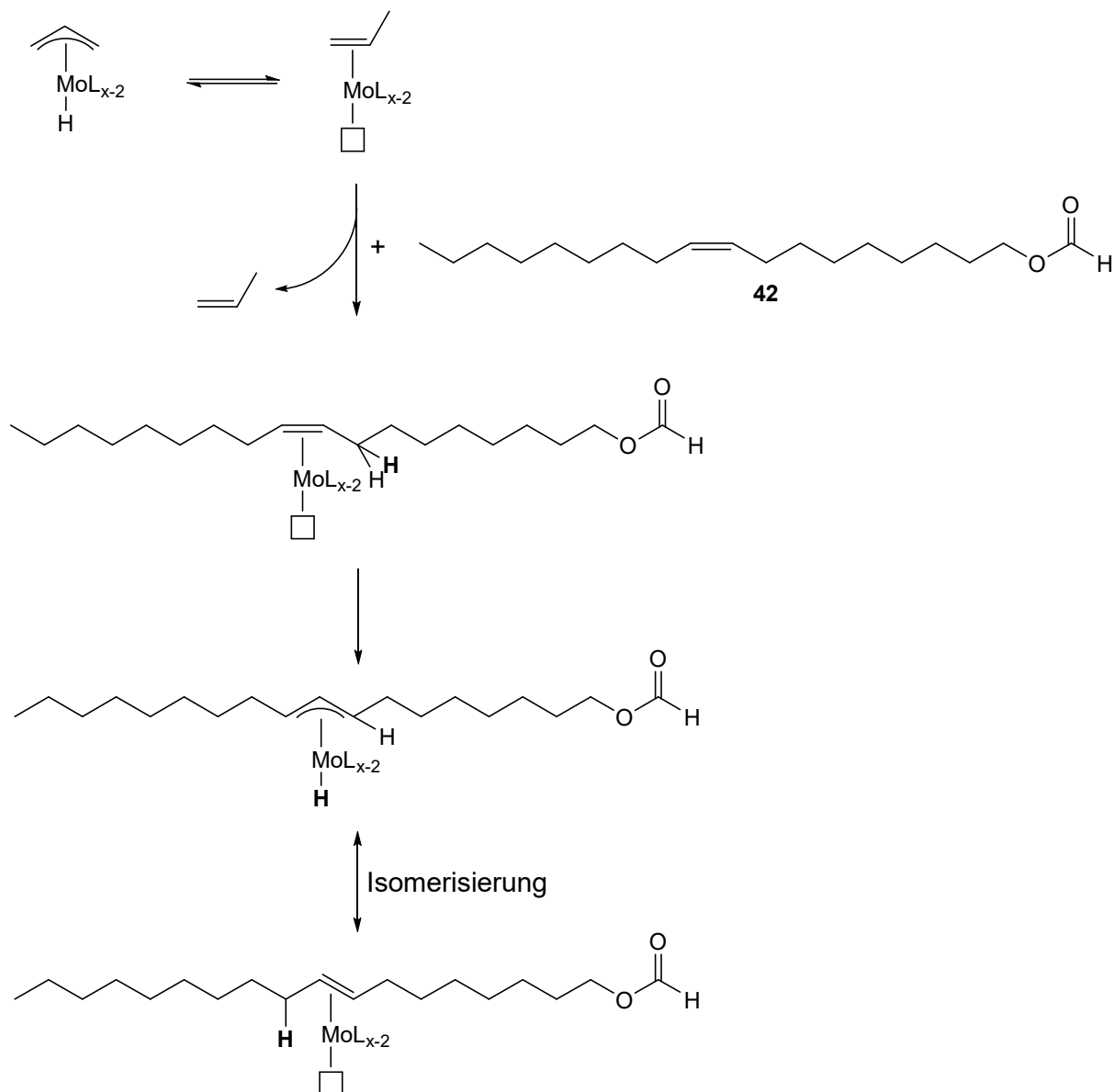


Abb. 3.55: Isomerisierung von Oleylformiat (42)

Ein weiterer Vorteil des Einsatzes eines Molybdänkomplexes im Gegensatz zu einem Palladiumkomplex ist die Tatsache, dass ein Palladiumhydridkomplex mit einer Doppelbindung zum Alkyl-, und nicht zum Allylkomplex reagiert (Abb. 3.56). Eine Isomerisierung der Doppelbindung ist dann nicht mehr möglich.

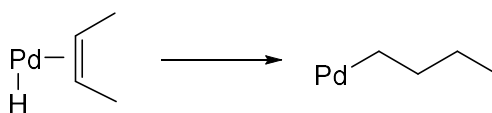


Abb. 3.56: Reaktion von Palladiumhydrid mit einem Olefin zu einer Pd-Alkyl-Verbindung

3.6.1.3 Synthese von Molybdän-Allylkomplexen

Es gibt bis dato keine einfachen mononuklearen Molybdän- η^3 -Allyl-Carbonylverbindungen doch es existieren eine Reihe von Derivaten der generellen Formel [MoX(CO)₂L₂(η^3 -Allyl)]. Dabei beschreibt

X ein Halogen oder Pseudohalogen und L_2 umfasst eine Reihe von monodentaten oder bidentaten Liganden (WILKINSON 1982). Ein Auszug der besagten Komplexe ist in Tab. 3.8 dargestellt.

Tab. 3.8: $[MoX(CO)_2L_2(\eta^3\text{-allyl})]$ -Komplexe nach Wilkinson *et al.* (WILKINSON 1982)

Allyl	L	X	Literaturreferenz
C_3H_5	MeCN	Cl, Br, I, SCN	(DIECK & FRIEDEL 1968)
	py	Br	(DIECK & FRIEDEL 1968)
	bipy	Cl, Br, I, NCS, NCO, SC_6F_5 , $MeCO_2CF_3CO_2$, $PhSO_2$, $p\text{-MeC}_6H_4$	(BRISDON 1977, BRISDON & GRIFFIN 1974, BRISDON & GRIFFIN 1975, CLARK, <i>et al.</i> 1980, DIECK & FRIEDEL 1968, HAYTER 1968, HULL & STIDDARD 1967)
C_3H_4R (R = H oder Me)	bipy	O_2CR_2 (R = CF_3 , C_2F_5)	(MAHMOOD & GILANI 2005)
cyclo- C_6H_9	bipy, phen, diphos	Cl, Br	(BRISDON, <i>et al.</i> 1978, HAYTER 1968)

Hauptsächlich interessant sind die Komplexe $[Mo(\eta^3\text{-C}_3H_5)X(CO)_2(MeCN)_2]$ und $[Mo(\eta^3\text{-C}_3H_5)X(CO)_2(bipy)]$ die in Abb. 3.57 dargestellt sind, da sich aus Ihnen möglicherweise leicht durch Ligandenaustausch Formiatkomplexe bilden könnten.

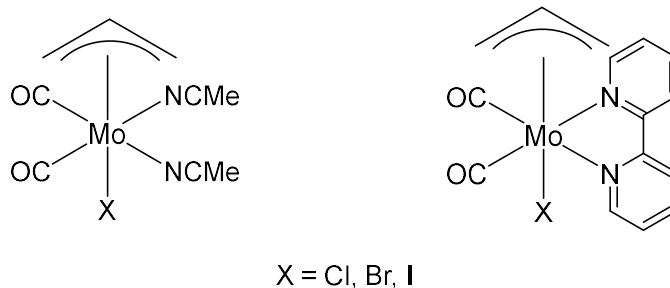


Abb. 3.57: Struktur der Molybdänkomplexe der allgemeinen Formel $[MoX(CO)_2L_2(\eta^3\text{-C}_3H_5)]$

Es sind verschiedene Synthesemethoden für diese Komplexe bekannt. Eine dieser Methoden stammt von Dieck *et al.* (DIECK & FRIEDEL 1968). Wie in Abb. 3.58 gezeigt reagieren $Mo(CO)_6$ und Allylhalogen in Acetonitril zum Komplex $[Mo(\eta^3\text{-C}_3H_5)X(CO)_2(MeCN)_2]$. Diese beiden Verbindungen reagieren jedoch nicht direkt miteinander. Zunächst entsteht Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän $[(Mo(CO)_3(MeCN)_3)]$ durch das Erhitzen von Molybdänhexacarbonyl in Acetonitril. Dieses reagiert bereits unterhalb von Raumtemperatur mit Allylhalogeniden und liefert das entsprechende Produkt. Nachdem die Allylhalogenide das $Mo(CO)_6$ bei 80 °C nur langsam angreifen kann die Reaktion direkt wie im Folgenden dargestellt, ausgeführt werden.

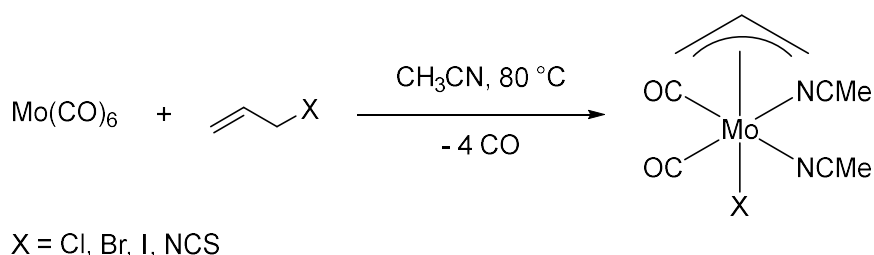


Abb. 3.58: Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Molybdän-Komplexen der Formel $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$

Hier werden außerdem Dimere beschrieben, die beim Umkristallisieren entstehen können. Dieck *et al.* folgert daraus, dass die Acetonitril-Liganden nicht sehr fest gebunden sein können. Mit 2,2'-Bipyridin werden die MeCN-Liganden schnell verdrängt und zweikernige Dimere werden wieder gespalten.

Anstelle von einfachen Allylhalogeniden können nach Dieck *et al.* auch allylständige halogenierte Olefine umgesetzt werden (DIECK & FRIEDEL 1968).

In einem weiteren Beispiel wird $[\text{MoCl}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ mit Allylchlorid in THF refluxiert um den η^3 -Allylkomplex $[\text{MoCl}(\text{CO})_2\text{L}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ zu erhalten (MAHMOOD & GILANI 2005).

Eine weitere Methode zur Herstellung von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ ist das kochen von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})]$ und dem Allylhalogen in THF. So werden die Komplexe des Typs $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{bipy})(\eta^3\text{-Allyl})\text{X}]$ mit X = Cl, Br oder I erhalten. Diese Verbindungen sind auch ausgehend von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{py})]$ und dem Allylhalogen herstellbar, indem Pyridin und Kohlenstoffmonoxid im Komplex ausgetauscht werden (HULL & STIDDARD 1967).

3.6.1.4 Eigenschaften der Mo-Komplexe

Die Acetonitril-Komplexe sind ziemlich luftstabil und von roter bis oranger Farbe. Sie lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln nur mäßig, weshalb die besten Lösungsmittel für die Aufnahme von NMR-Spektren Benzonitril oder DMF sind, welche jedoch zum Teil unter Ligandenveränderungen reagieren können (DIECK & FRIEDEL 1968).

Die beschriebenen bipy-Komplexe sind luftstabile, kristalline Feststoffe deren Farbe von tieforange bis tief kastanienbraun variiert (HULL & STIDDARD 1967).

Auch die Reaktionen von Komplex $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$ wurden untersucht. Mit siedendem Pyridin wird keine Reaktion festgestellt, was darauf schließen lässt, dass die Carbonyl-Gruppen ziemlich resistent sind gegenüber Substitution. Das Chlorid-Ion hingegen kann leicht in siedendem Aceton durch SCN^- oder SC_6F_5^- ausgetauscht werden (HULL & STIDDARD 1967).

3.6.2 Eigene Synthesen von Molybdänkomplexen

3.6.2.1 $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Cl(CO)_2(MeCN)_2]$ (**43**)

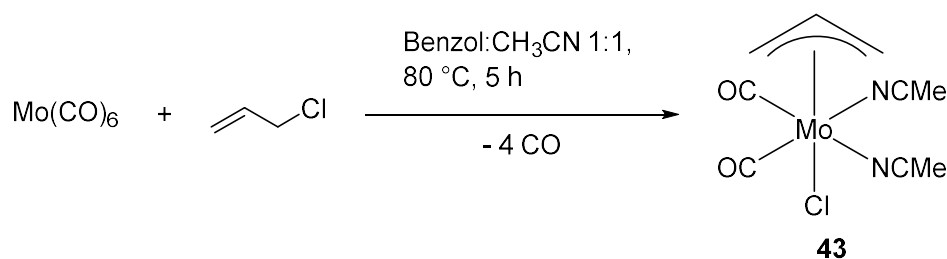
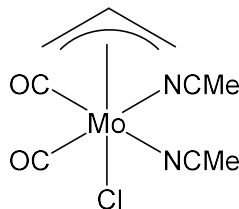


Abb. 3.59: Synthese von $[Mo(\eta^3-C_3H_5)Cl(CO)_2(MeCN)_2]$ (**43**)

Die Synthese des Chlorkomplexes erfolgt ausgehend von Molybdänhexacarbonyl und Allylchlorid, welche in einem 1:1-Gemisch aus Benzol und Acetonitril für 5 Stunden bei 80 °C refluxiert werden (Abb. 3.59). Beim Abkühlen fallen gelb/orange Kristalle mit einer Ausbeute von 36 % aus.

Strukturdiskussion

Bei den hergestellten Komplexen sind, wie in der Literatur bereits beschrieben, im IR-Spektrum zwei sehr intensive C=O-Banden mit annähernd gleicher Intensität zu erwarten. Sie sollten im Bereich von $1930 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ und $1840 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ gefunden werden. Die C-C-C-Valenzschwingungen des Allylsystems sind bei 1460 und 1030 cm^{-1} erkennbar (DIECK & FRIEDEL 1968).



Das FTIR-Spektrum (Abb. 8.41) zeigt die erwarteten intensiven C=O-Banden bei 1939 und 1848 cm^{-1} . Die annähernd gleiche Intensität dieser beiden Banden deutet auf eine *cis*-Geometrie der Carbonyl-Gruppen ums Metall hin (MAHMOOD & GILANI 2005). Die Valenzschwingungen der $\nu(CN)$ sind bei Wellenzahlen von 2317 und 2285 cm^{-1} zu finden. Auch die C-C-C-Valenzschwingungen des Allylsystems liegen erwartungsgemäß bei 1463 und 1025 cm^{-1} .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 8.39) zeigt zwei Isomere **43a** und **43b** im Verhältnis 1:2. Für Isomer **43a** zeigt sich H-mitte bei einer chemischen Verschiebung von 4.01 ppm und einem Integral von 1. Die beiden Protonen H-syn zeigen ein Dublett bei $\delta = 3.27 \text{ ppm}$ mit einem Integral von 2. Die zu diesem Isomer gehörenden Protonen H-anti besitzen eine Verschiebung von 1.19 ppm und ein Integral von 2. Für Isomer **43b** erkennt man H-mitte bei $\delta = 3.67$ als Multiplett mit einem Integral von 1. Die Protonen H-syn sind weiter tieffeldverschoben als bei Isomer **43a** und weisen eine chemische Verschiebung von 3.34 ppm als Dublett auf. Die Protonen H-anti zeigen ein Dublett bei 0.82 ppm mit einem Integral von 2. Die CH_3 -Gruppen der Acetonitrilliganden zeigen für beide Isomere ein Singulett bei 2.05 ppm .

Im ^{13}C -Spektrum (Abb. 8.40) lassen sich für Isomer **43b** die Kohlenstoffatome C-mitte bei 74.13 ppm und die Kohlenstoffatome C-syn und C-anti bei 55.25 ppm erkennen. Für Isomer **43a** zeigt sich C-mitte

bei 62.24 ppm und C-syn/C-anti bei 58.32 ppm. Für die Kohlenstoffatome der Acetonitrilliganden ergeben sich Verschiebungen von $\delta = 118.93$ und 116.45 ppm sowie 1.12 ppm.

3.6.2.2 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**44**)

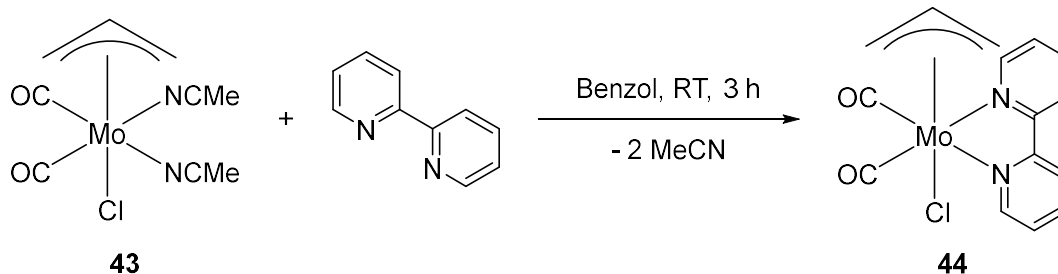
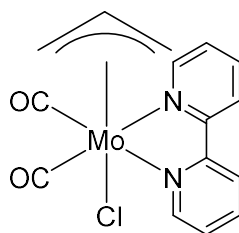


Abb. 3.60: Synthese von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**44**) aus dem entsprechenden Acetonitril-Komplex

Die Synthese des Bipyridin-Komplexes erfolgt durch einfachen Austausch der Acetonitril-Liganden durch den bidentaten Bipyridin-Liganden. Dieser Austausch erfolgt bereits bei Rühren unter Raumtemperatur.

Strukturdiskussion



Die Verbindung ist Literaturbekannt und zeigt die erwarteten Werte im ^1H - und ^{13}C -NMR (Abb. 8.42, Abb. 8.43), sowie im FTIR-Spektrum (Abb. 8.44) (GAMELAS, *et al.* 2012, HULL & STIDDARD 1967). Bei der Messung am MS/MS kann das Natriumaddukt $[\text{M}+\text{Na}]^+$ des Chlorkomplexes ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{ClMo}$) bei $m/z = 408.9655$ g/mol gefunden werden.

3.6.2.3 $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$ (**46**) und $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**47**)

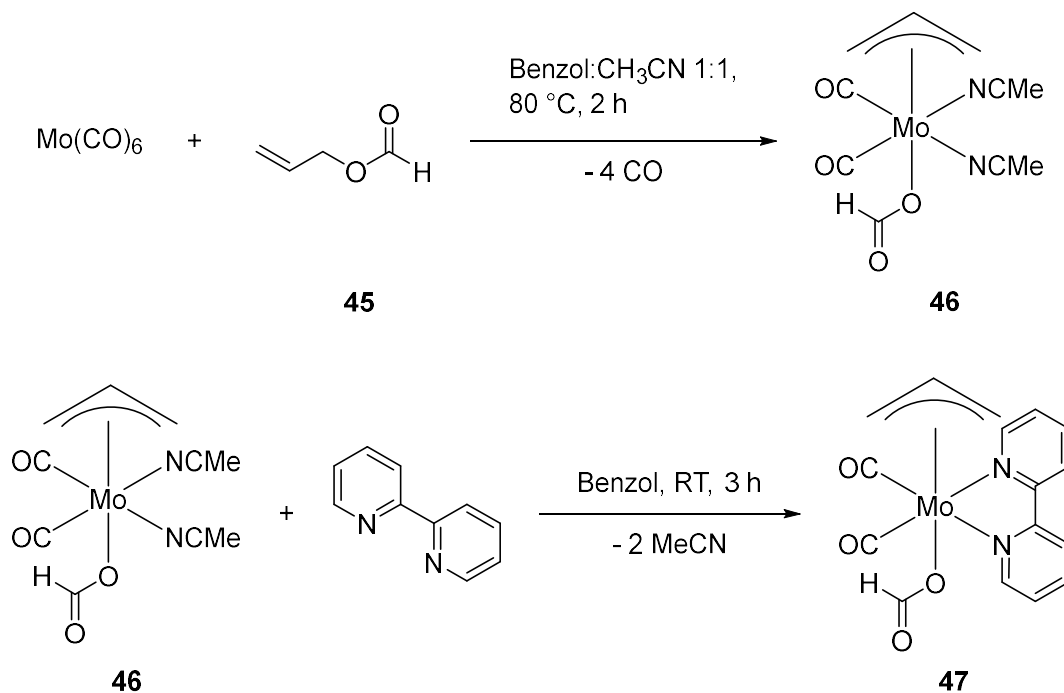


Abb. 3.61: Eine mögliche Syntheseroute zur Herstellung der Formiat-Komplexe **46** und **47**

Genau wie die entsprechenden Chlor-Analoga können auch die Formiat-Komplexe **46** und **47** synthetisiert werden. Dazu wird zunächst **46** aus Molybdänhexacarbonyl und Allylformiat hergestellt. Dieser Komplex kann wie auch der Chlor-Komplex durch einfachen Ligandenaustausch zu **47** reagieren. Es gibt jedoch auch eine alternative Syntheseroute, bei der sich der Bipyridin-Komplex direkt herstellen lässt (Abb. 3.62).

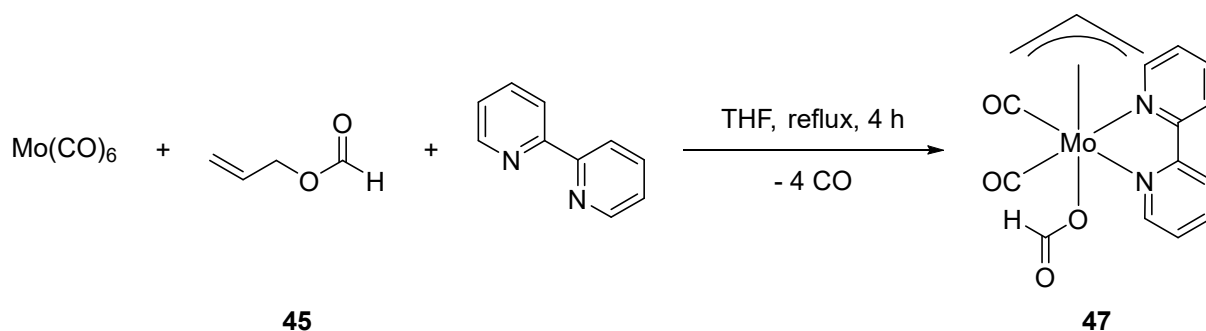
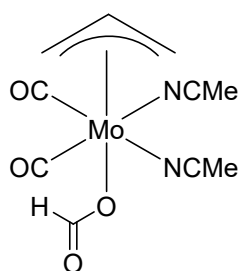


Abb. 3.62: Alternative Syntheseroute zum Komplex $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**47**)

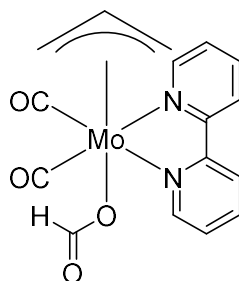
Hier werden Molybdänhexacarbonyl, Allylformiat und 2,2'-Bipyridin in THF direkt umgesetzt zum entsprechenden Komplex **47**. Diese Methode liefert eine bessere Ausbeute, was wohl unter anderem auf die einfachere Reinigung des Komplexes zurückgeführt werden kann.

Strukturdiskussion [Mo(η^3 -C₃H₅)(HCOO)(CO)₂(MeCN)₂] (46)

Das FTIR-Spektrum (Abb. 8.47) zeigt deutlich drei C=O-Banden bei 1937, 1879 und 1832 cm⁻¹, die auf die Carbonylliganden und die C=O-Bindung des Formiatliganden hinweisen. Auch der Allyl-Ligand ist durch die Schwingungen bei 2993, 2934 und 2854 cm⁻¹ erkennbar. Die Valenzschwingungen $\nu(\text{CN})$ der Acetonitrilliganden sind bei Wellenzahlen von 2309 und 2284 cm⁻¹ zu finden.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 8.45) zeigt das Proton des Formiat-Liganden bei 8.10 ppm. H-mitte weist ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von 4.36 ppm und einem Integral von 1 auf. H-anti zeigt ein Dublett bei $\delta = 0.87$ mit einem Integral von 2. Schwer erkennbar sind die Protonen H-syn, die bei 3.42 ppm in einer Verunreinigung verschwinden. Die Protonen der Acetonitrilliganden haben eine chemische Verschiebung von 2.46 ppm.

Das Kohlenstoffspektrum (Abb. 8.46) zeigt das Kohlenstoffatom des Formiatliganden bei 204.40 ppm. Die Allyl-Kohlenstoffe ergeben eine chemische Verschiebung von 67.59 ppm. Bei $\delta = 117.63$ und 1.11 ppm findet man die C-Atome der Acetonitrilliganden.

Strukturdiskussion [Mo(η^3 -C₃H₅)(HCOO)(CO)₂(bipy)] (47)

Das Protonenspektrum (Abb. 3.63) zeigt deutlich das Formiat-Proton als Singulett bei 8.54 ppm mit einem Integral von 1. Die 5 Protonen des η^3 -C₃H₅-Liganden überlagern in Multipletts bei 1.24 und 3.16 - 3.23 ppm mit den Integralen von 2 und 3. Der Bipyridinligand zeigt jeweils ein Dublett bei 8.86 ppm und 8.26 ppm, sowie ein Triplett bei 8.09 ppm und ein Dublett von Dubletts bei 7.55 ppm. Alle vier Peaks mit einem Integral von 2.

Im ¹³C-Spektrum (Abb. 3.64) erkennt man das Carbonyl-Kohlenstoffatom bei einer Verschiebung von 169.18 ppm. Die zehn Kohlenstoffe des Bipyridinliganden äußern sich in 3 Peaks bei 154.77, 153.13 und 140.41 ppm. Der Allylligand zeigt seine Kohlenstoffatome bei einem δ von 71.90 und 56.65 ppm.

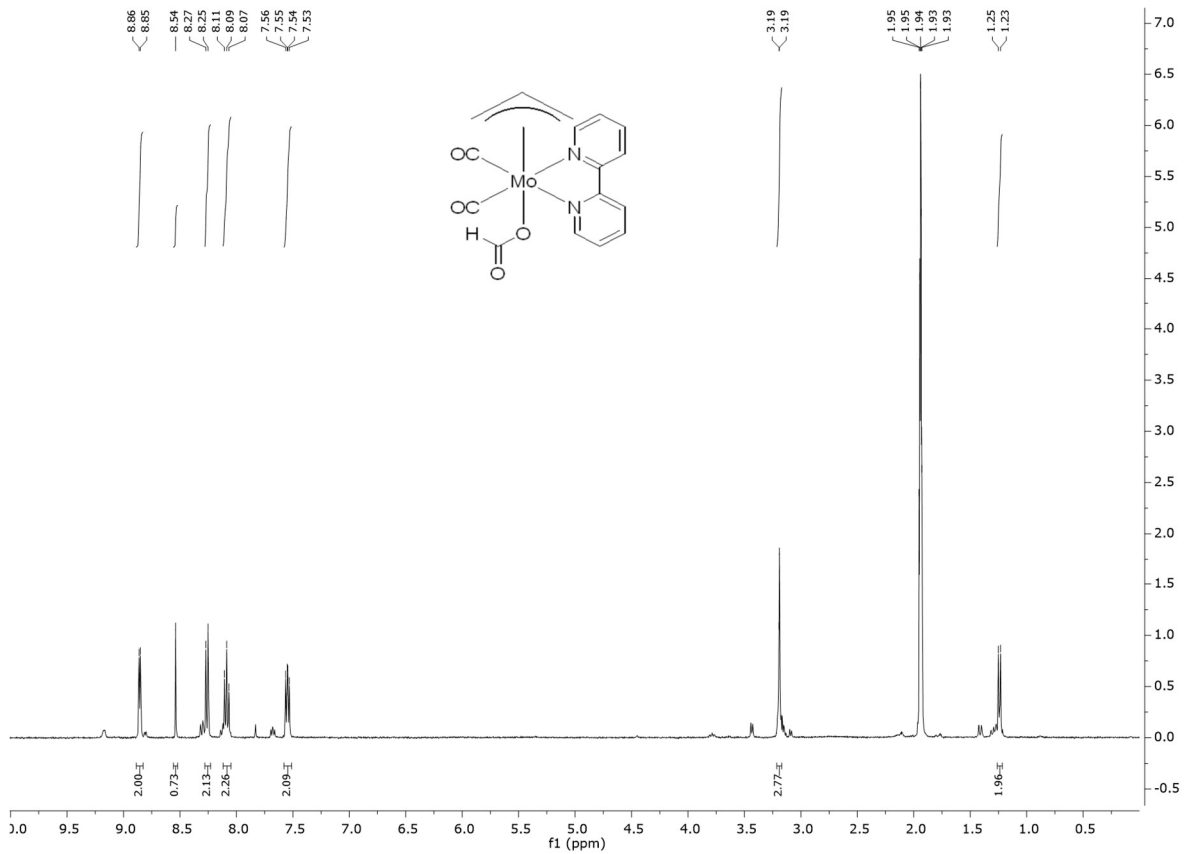


Abb. 3.63: ¹H-NMR-Spektrum von [Mo(η³-C₃H₅)(HCOO)(CO)₂(bipy)] (47)

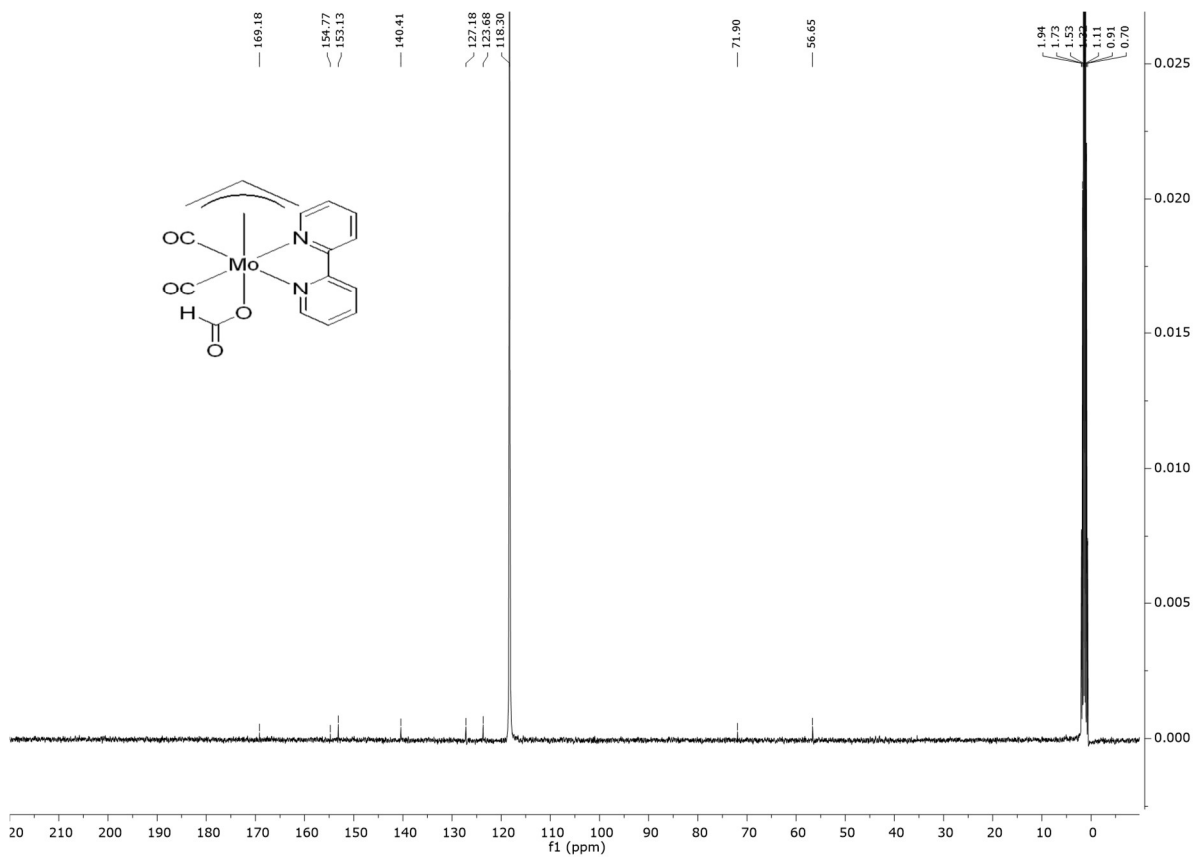


Abb. 3.64: ¹³C-Spektrum von [Mo(η³-C₃H₅)(HCOO)(CO)₂(bipy)] (47)

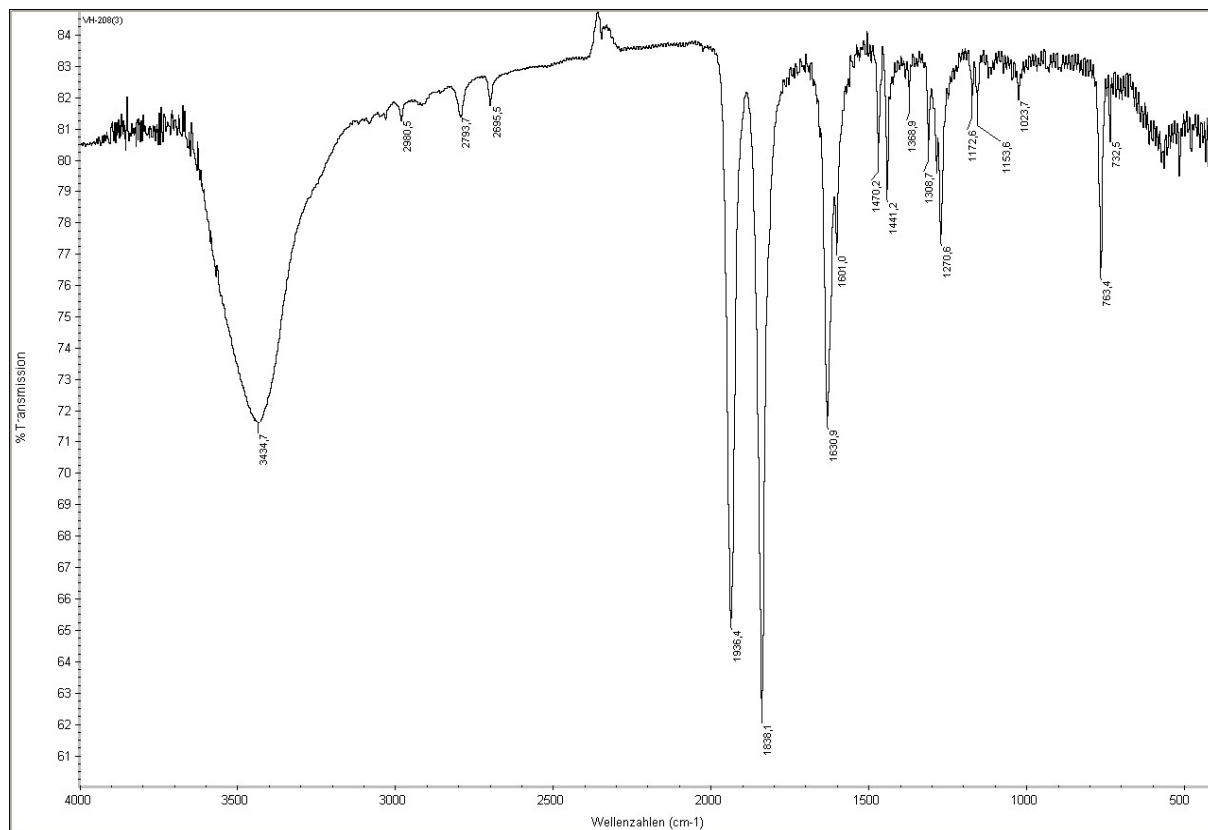


Abb. 3.65: FTIR-Spektrum eines KBr-Presslings von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**47**)

Im FTIR-Spektrum (Abb. 3.65) sind auch bei diesem Komplex die Valenzschwingungen der Carbonyl-Gruppen stark ausgeprägt bei 1936 und 1838 cm^{-1} zu finden. Die Carbonyl-Gruppe des Formiates zeigt sich bei 1631 cm^{-1} . Einen weiteren Hinweis auf die Anwesenheit dieses Liganden findet man in der Schwingung bei 2981 cm^{-1} . Die C-C-C-Valenzschwingungen des Allylsystems sind bei 1470 und 1024 cm^{-1} zu erkennen.

Zur Messung des Massenspektrums wird eine $60\text{ }\mu\text{M}$ Lösung des Komplexes in Aceton hergestellt. Die exakte Masse des Komplexes ist 395.9991 g/mol . Bei der Messung kann der Komplex zunächst mit 397.0084 g/mol $[\text{M}+\text{H}]^+$ gefunden werden. Bei nachfolgenden Messungen, weiterhin an derselben Probe, werden Massen von 409.0443 g/mol und 351.0144 g/mol mit dem typischen Isotopenmuster des Molybdäns gefunden, die wohl von Abbau- bzw. Zersetzungsprodukten des Komplexes stammen. Es wird darauf geschlossen, dass der gebildete Komplex nicht Aceton- oder luftstabil ist, weshalb eine neue Probe in trockenem Aceton ($60\text{ }\mu\text{M}$) und unter Argon vorbereitet wurde. Auch die Injektionspritze wurde mit trockenem Aceton und Argon gespült, bevor der Komplex eingespritzt wurde.

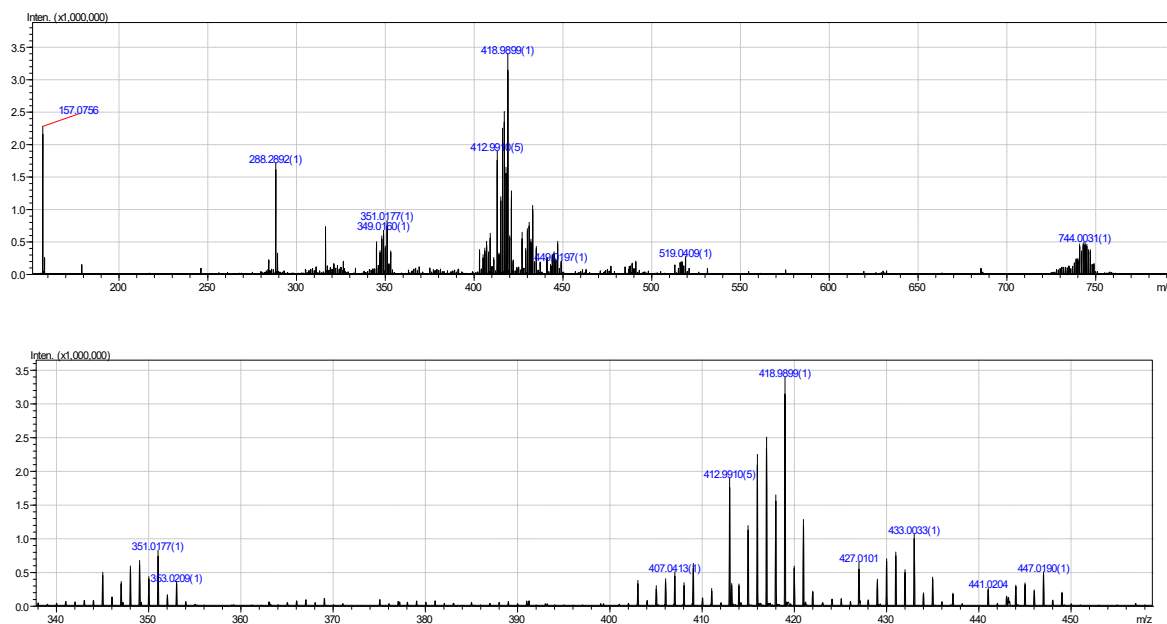


Abb. 3.66: MS/MS-Spektrum von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{bipy})]^+$ (oben) und die Vergrößerung des Bereiches um $m/z = 418.9905 \text{ g/mol}$.

Hier konnte das Natriumaddukt $[\text{M}+\text{Na}]^+$ des Formiatkomplexes ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Mo}$) bei 418.9905 g/mol gefunden werden (Abb. 3.66). Auch das Abbauprodukt bei $m/z = 351.0177 \text{ g/mol}$ ist wieder zu erkennen. Deutlich ist auch zu erkennen ein Peak bei 744.0031 g/mol , der ein typisches Isotopenmuster von Molybdän aufweist. Ein ähnlicher Peak konnte auch im Spektrum des Chlor-Komplexes **44** gefunden werden. Hier liegt dieser bei 734 g/mol . Die Differenz der beiden Komplexe beträgt $\Delta = 10$ genau wie diese beiden Peaks ein Δ von 10 aufweisen. Es wird daraus geschlossen, dass dieser Peak zum Komplex gehört und es sich eventuell um ein Dimer handelt.

4 Wachse aus Pflanzenproben des Amazonas Tieflandes

4.1 Bioprospektion

Neben der Synthese neuartiger Substanzen aus dem Wachsbereich stand die Suche derartiger Naturstoffe durch eine Prospektion im Pflanzenbereich im Vordergrund. Durch eine Gewinnung derartiger Verbindungen aus Pflanzenmaterial kann in diesem Bereich nicht nur auf Erdöl verzichtet werden, sondern eventuell aufwändige Synthesemethoden könnten durch einfache Extraktionen aus Pflanzenmaterial ersetzt werden. Vielfach dient die Natur auch als Inspirationsquelle neuer Materialien weshalb eine Bioprospektion sinnvoll ist. Da das hiesige Pflanzenmaterial bereits hinreichend erforscht wurde, liegt eine Suche in den tropischen Regenwäldern mit seiner enormen Biodiversität nahe. Das Interesse der Forschung an der Biodiversität der Pflanzen in tropischen Gebieten ist nicht neu und wird vor allem durch die Pharmaindustrie begründet, bei der die Suche nach neuen Heilmitteln und Wirkstoffen im Fokus steht.

Interessant für die Suche nach neuen wachsartigen Substanzen erscheinen besonders Pflanzensäfte und Harze, die in ihren physikalischen Eigenschaften der Definition von Wachs nahe kommen. Sie stellen eine natürliche Ressource dar und können durch Anschneiden von Bäumen erhalten werden. Bei verantwortungsvoller Ernte dieser Säfte oder Harze kann ein Baum ohne Schaden zu nehmen Rohstoffe liefern.

Für die Bioprospektion dieser Arbeit bot sich das Amazonasgebiet Ecuadors an, da dort eine private Institution zur Unterstützung indigener Gemeinden tätig ist, mit der eine Partnerschaft besteht.

4.2 Hintergrund zum Ort und der indigenen Bevölkerung

Die Bevölkerung im tropischen Regenwald, der etwa 48 % der Fläche von Ecuador ausmacht, setzt sich aus verschiedenen Stämmen zusammen. Neben den Kichwa (80 000 Einwohner) und Huaorani (3000 Einwohner) gibt es die Shuar mit etwa 110 000 Leuten und die Achuar mit etwa 3800 Einwohnern sowie weitere kleinere Stämme (RIOS 2007). Die Tieflandstämme sind in ihrer Lebensweise durch die immer weiter auf ihr Gebiet vordringende Ölindustrie bedroht. Um einzelnen Gemeinden zu ermöglichen, auch im Zeitalter des Öls ihre Lebensweise größtenteils beibehalten zu können, wurde 1982 der gemeinnützige Verein INDIO-HILFE e. V. gegründet. 2007 wurde daraus die Stiftung AMAZONICA gegründet und 2013 die AMAZONICA Akademie gemeinnützige GmbH. Diese Stiftung und auch die Akademie, die mit vielen Universitäten zusammenarbeitet, soll diese Stämme unterstützen, sich ein Standbein zuzulegen, das ihnen ermöglicht ihren Lebensraum zu schützen, indem sie beispielsweise wirtschaftlich/industriell interessante Rohstoffe exportieren und ein Abholzen des Waldes durch die Ölindustrie somit abwehren können. Die indigene Bevölkerung soll somit auch nicht auf das Geld angewiesen sein, mit dem die Ölkonzerne locken und ihr Land kaufen wollen. Eine Besonderheit in Ecuador ist nämlich, dass die Stämme selbst Eigentümer ihres Landes sind. Die Stiftung AMAZONICA hat ihre Akademie-Standorte in zwei Gemeinden des Amazonas-Tieflandes. In Yuwints und Sharamentsa sind Studentenunterkünfte gebaut worden und beherbergen dort jedes Jahr zahlreiche Studenten. Die Bioprospektion der vorliegenden Arbeit wurde auf dem Gebiet der Achuar durchgeführt.

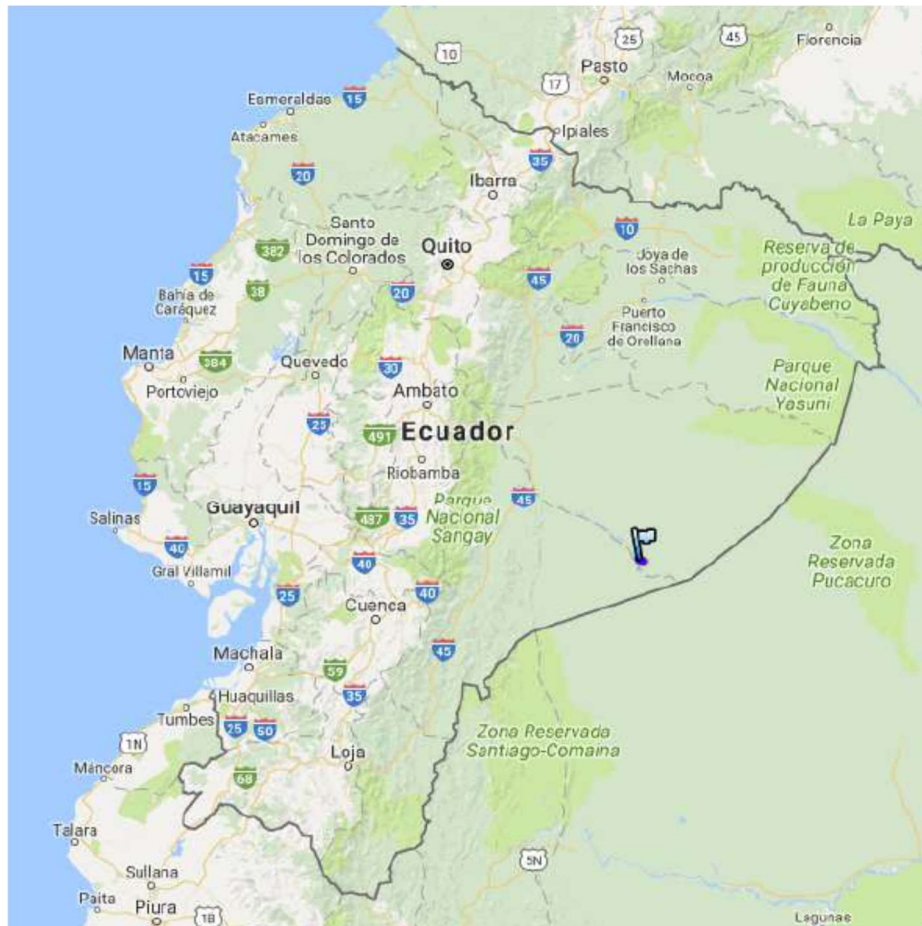


Abb. 4.1: Karte von Ecuador und der Standort Sharamentsa (Markierung) im Amazonasgebiet

Die in Abb. 4.1 gezeigte Karte zeigt die Lage des Standortes Sharamentsa in dem die Bioprospektion zu der vorliegenden Arbeit stattgefunden hat.

4.3 Inhaltsstoffe von Pflanzensäften

Pflanzenexsudate werden von Bäumen abgesondert und dienen zum Verschließen von Wunden an der Pflanze. Es gibt unterschiedliche Absonderungen, die unterschieden werden müssen. Zum einen gibt es das Pflanzenharz, bei dem es sich um mehr oder weniger flüssige Ausscheidungen handelt, die sich in gängigen organischen Lösungsmitteln lösen, nicht aber in Wasser. Sie sind meist gelblich bis bräunlich, klar bis trüb, klebrig und nichtkristallin. Sie bestehen vor allem aus den bereits in Kapitel 1.1.4 erwähnten Harzsäuren, sowie aus flüchtigen und aromatischen Verbindungen, die jedoch hauptsächlich in noch frischem Harz zu finden sind. Nach einiger Zeit wird das Harz deshalb zäher und härter. Auch Polymerisations-, Vernetzungs- und Oxidationsreaktionen spielen hier eine Rolle. Die Harze besitzen meist keinen scharfen Siede- und Schmelzpunkt. Sie finden vielfache Anwendung als Klebstoffe oder Bindemittel in Lacken (Kolophonium Kapitel 1). Tropische Harze wie Elemi und Copal werden und wurden bereits früh als Räucherwerk verwendet.

Eine weitere Form der Pflanzenausscheidung ist der Latex, dessen Hauptbestandteil das Polymer *cis*-1,4-Polyisopren darstellt. Diese Materialien wurden bereits im 19. Jahrhundert erforscht, die Anwendung von daraus resultierendem Naturkautschuk geht jedoch um einiges länger zurück. Die indigenen Völker nutzten Kautschuk bereits in präkolumbianischer Zeit. Sie machten Gegenstände

wasserabweisend und stellten sogar Kleidungsstücke her. Sie machten den Kautschuk durch Zugabe von Baum- und Pflanzensäften bereits vor der Erfindung des Verfahrens der Vulkanisation durch Goodyear zu gummiartigen Materialien.

Neben Latex (Milchsaft) und Harz existieren auch noch andere Gruppen von Pflanzenexsudaten. Diese werden als Mark, Gummi oder Ölharz bezeichnet. Gummi zählt hier zu den wasserlöslichen Exsudaten und enthält vor allem Polysaccharide. Pflanzenmark oder auch Saft ist ebenfalls löslich in Wasser und enthält Polysaccharide und Aminosäuren (LANGENHEIM 2003). Harze und Ölharze gehören zu den fettlöslichen Exsudaten und bestehen aus Terpenoiden und Phenolen. Öle sind Verbindungen aus Fettsäuren und Glycerin, während Latex eine komplexe Mischung aus Terpenoiden, phenolischen Substanzen, Proteinen und Kohlenwasserstoffen ist. Die Exsudate müssen also vor Analyse erst einmal in diese verschiedenen Klassen eingeteilt werden.

Tab. 4.1 zeigt einen Auszug an Substanzen, die in Pflanzenexsudaten identifiziert wurden, eingeteilt in Stoffklassen.

Tab. 4.1: In Baumsäften und -harzen identifizierte Substanzen nach Stoffklassen (LANGENHEIM 2003)

Stoffklasse	Stoffunterklasse	Substanz	
Terpene	Monoterpene	Campher	
		Limonen	
		β -Myrcen	
		β -Phellandren	
		α -Pinen	
		β -Pinen	
	Diterpene	Copalsäure	
		Kolavensäure	
		Triterpene	Lupeol
			Betulin
	Betulinsäure		
	α -Amyrin		
	Ursolsäure		
	β -Amyrin		
	Sesquiterpene	Oleanolsäure	
		Dammaradienol	
		Friedelin	
		α -Bisabolen	
		δ -Cadinen	
		β -Caryophyllen	
γ -Humulen			
α -Cedren			
γ -Muurolen			
δ -Selinen			

	Harzsäuren	Abietinsäure Pimarsäure Communic-Säure Ozoic acid Hardwickiic acid Trachylobansäure
Phenole	Phenylpropane Diphenylpropane Prenylierte Phenole Phenolische Allergene	Zimtsäure Benzoessäure Benzaldehyd Nordihydroguajaretsäure (NDGA) Tetrahydrocannabinol (Δ^1 -THC) Pentadecylcatechol Heptadecylcatechol
Flavonoide		Quercetin Quercitrin Catechin
Aminosäuren		Lysin Tryptophan
Sterole		β -Sitosterol Stigmasterol
Polysaccharide		

Die Strukturformeln von geläufigen Vertretern der jeweiligen Stoffklassen sind in Abb. 4.2 (Monoterpene), Abb. 4.3 (Sesquiterpene), Abb. 4.4 (Triterpene) sowie Abb. 1.3 (Harzsäuren) dargestellt.

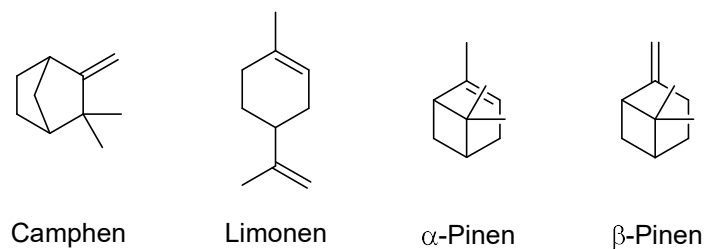


Abb. 4.2: Strukturen von geläufigen Monoterpenen

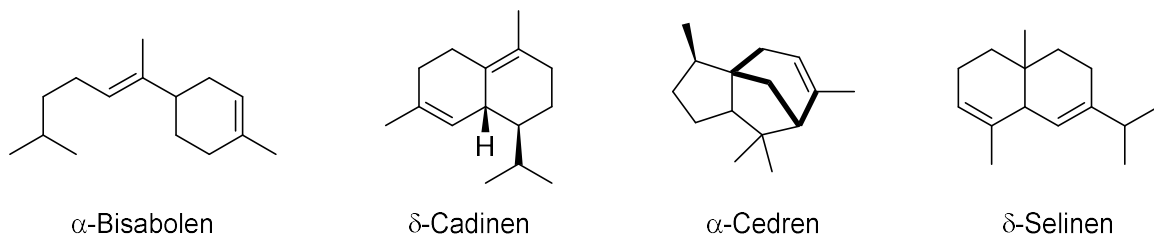


Abb. 4.3: Strukturen von bekannten Sesquiterpenen

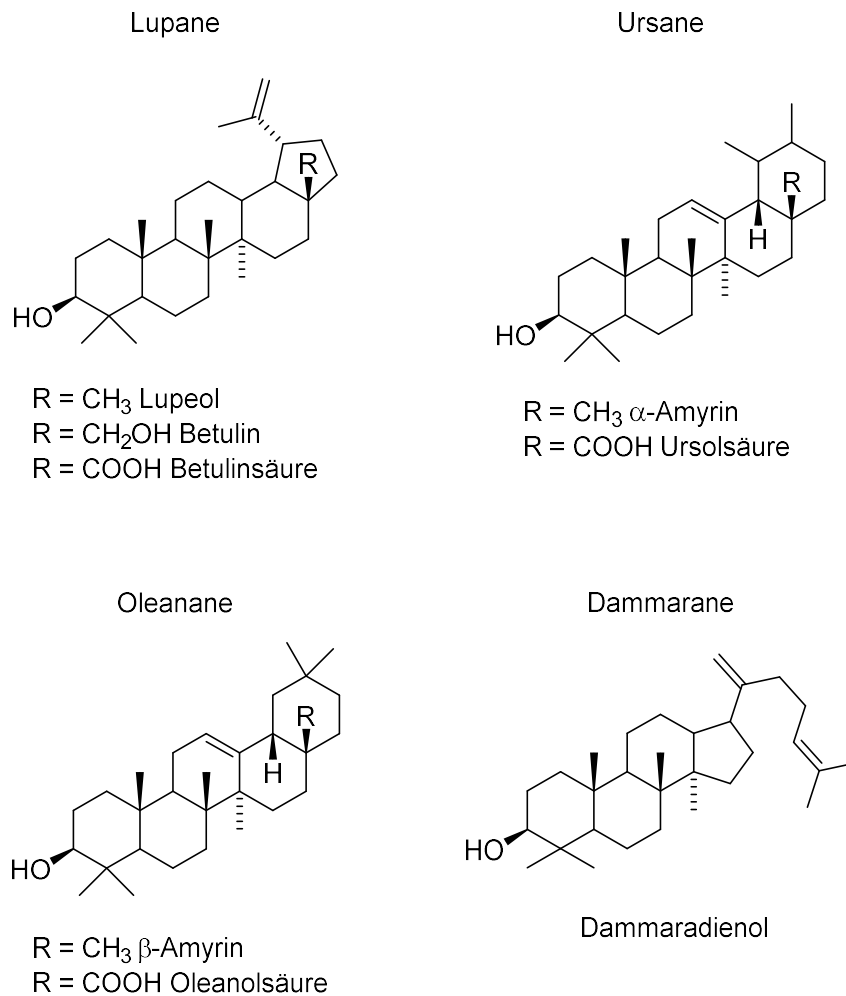


Abb. 4.4: Beispiele für häufig vorkommende Triterpenoide (LANGENHEIM 2003)

Der Großteil der Inhaltsstoffe sind Terpene, die in Mono-, Di-, Tri- und Sesquiterpene eingeteilt werden. Mono- und Sesquiterpene sind flüchtig und werden auch als ätherische Öle bezeichnet. Wenn Di- und Triterpene in Pflanzenexsudaten auftreten, dann meist nicht gleichzeitig. Auch Tetraterpene und Polymere mit C₅-Isopreneinheiten werden in Gummi oder Gutta Percha identifiziert, zählen aber nicht zu den Harzen. Allgemein lässt sich sagen, dass es eine flüchtige Fraktion gibt, die die Mono- und Sesquiterpene sowie Kohlenwasserstoffe enthält. Außerdem enthält sie die oxidierten Formen dieser Substanzen und Diterpenkohlenwasserstoffe. Die nicht-flüchtige Fraktion enthält Di- und Triterpensäuren, Alkohole, Aldehyde, Ester und sonstige neutrale Substanzen (LANGENHEIM 2003). Im Gegensatz zu einheimischen Pflanzenharzen ist in vielen tropischen Pflanzen die flüchtige Fraktion größer und das Harz ist flüssiger. Auch findet sich in den Harzen der Tropen mehr Triterpene als Diterpene in der nichtflüchtigen Fraktion. Triterpene mit Tetra- oder Pentacyclischen Skeletten kommen besonders in tropischen Familien häufig vor. Die Triterpene α- und β-Amyrin finden sich gewöhnlich in Burseraceae. Hier liegen auch Di- und Triterpene gleichzeitig vor.

4.4 Probensammlung

4.4.1 Vorgehen bei der Bioprospektion

Zur Bioprospektion wurde zunächst mit den Einheimischen des Dorfes besprochen, nach welchen physikalischen Eigenschaften der Pflanzensäfte gesucht wird. Anschließend wurden wir von einem Einwohner des Dorfes zu den entsprechenden Bäumen geführt und diese wurden von unserem Führer mit der Machete angeschnitten. Die Indianer nannten uns die Namen der Bäume sowie eventuelle Anwendungsmöglichkeiten der Pflanzenexsudate. Diese werden oft auch medizinisch gebraucht zur Behandlung von Erkrankungen der Atemwege oder des Magen-Darm-Traktes. Die Bäume und die Schnittstellen sowie das Blattwerk wurden fotografiert und alles wurde sorgfältig dokumentiert. Die Wege an denen die angeschnittenen Bäume lagen wurden mehrfach besucht um die Schnittfläche und die Veränderung des Pflanzensaftes zu beobachten. Die Begehungen wurden stets mit einem GPS-Sensor aufgezeichnet um den genauen Standort der Bäume bestimmen zu können.

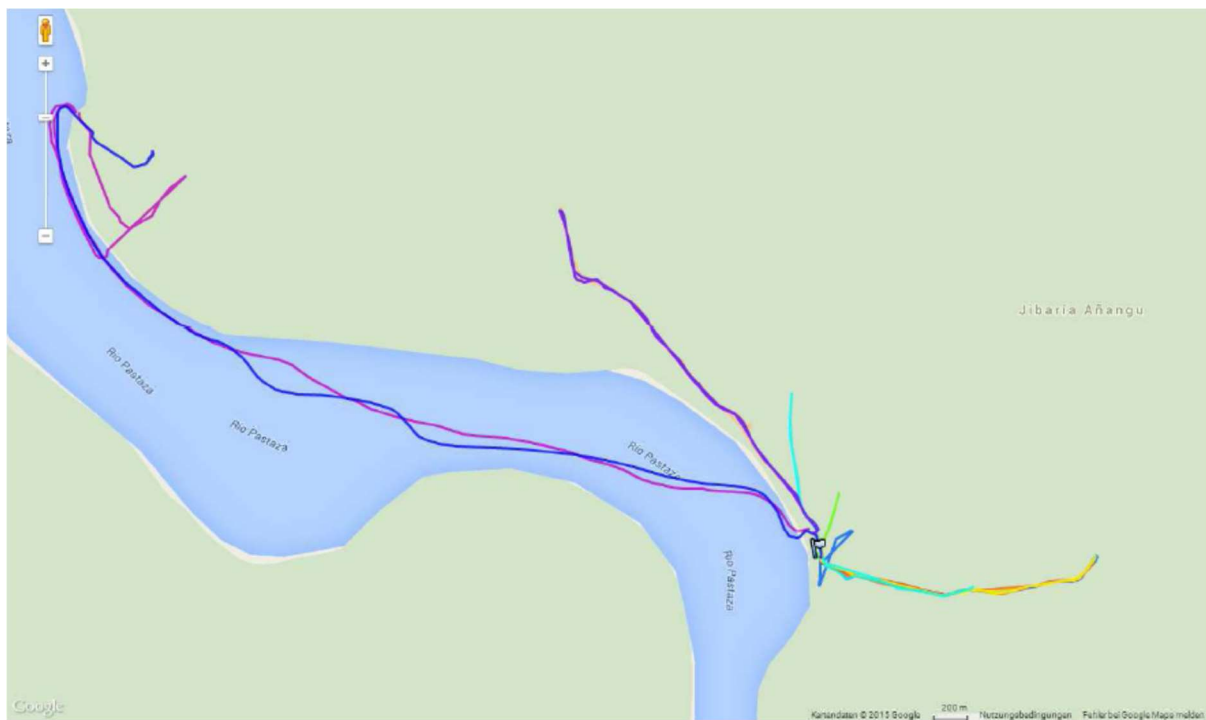


Abb. 4.5: Karte des erforschten Gebietes am Rio Pastaza. Die farbigen Linien zeigen die erkundeten Strecken

Diese Aufzeichnungen der erforschten Wege der Prospektion sind in Abb. 4.5 in verschiedenen Farben dargestellt, die aufgrund der Mehrfachbegehungen überlagern. Im Ganzen gab es drei Routen auf denen sich die entsprechenden Bäume befanden wobei uns eine davon über den Rio Pastaza führte, den wir mit den Indianern in einem motorbetriebenen Einbaumkanu überquerten. Insgesamt wurden auf diese Weise in einem Zeitraum von zwei Wochen im August 2013 26 Proben gesammelt.

4.4.2 Beschreibung der Proben

In Tab. 4.2 sind alle gesammelten Proben mit ihren einheimischen Namen und ihre physikalische Beschreibung aufgeführt. Außerdem wurde die Art der entnommenen Probe aufgeführt, da nicht von

jeder Probe Milchsaft gewonnen werden konnte. Oftmals war das Exsudat zu wenig und es wurden nur die abgeschnittenen Rindenstücke mitgenommen. Bei manchen Bäumen konnten auch Früchte gefunden werden, die für eine spätere Identifizierung wichtig sind. Das Hauptproblem war jedoch, dass sich viele der Proben bis zur Ankunft im heimischen Labor durch den Transport und auch die Trocknung bereits sichtbar verändert haben. Die Veränderung nach der Trocknung ist deshalb ebenfalls aufgeführt.

Tab. 4.2: Übersicht der gesammelten Proben

Proben- nummer	Name des Baumes	Beschreibung	Art der Probe(n)	Ankunft im Labor/Nach Trocknung
1	<i>Apashnumi</i>	Beim Anschneiden sofort weiß, wie geleimt, klebt sofort	-	-
2	<i>Chikieñua</i> (balsamo)	Keine Milch	Rindenstück	-
3	<i>Chimi</i>	Weißes, sehr klebriges Harz; Menge reicht zur Probennahme nicht aus	-	-
4	<i>Chipia</i>	Harz erst nach einiger Zeit, braune Knollen	Frisches Harz sowie bereits durch Einheimische behandeltes Stück Harz	Etwas reduzierte Größe
5	<i>Gustanch</i>	Wenig fließende weiße Milch	-	-
6	<i>Kunchai</i>	Keine Milch	-	-
7	<i>Matabalo</i>	Weißer Tropfen, aber kaum fließende Milch	-	-
8	<i>Mushumshu</i>	Sehr lange fast „rosa“ Fäden, Konsistenz wie Kaugummi, klebt stark	Frucht	
9	<i>Naam</i>	Keine Milch	-	-
10	<i>Papaya-</i> <i>Baum</i>	Milch verursacht Juckreiz und Hautrötung	-	-
11	<i>Pityuk I</i>	Weißer, flüssiger Milch; Menge der Milch reicht zur Probennahme nicht aus.	Frucht	-
12	<i>Pityuk II</i>	Schnell fließende, weiße Milch	Baumsaft	Brauner Feststoff, brüchig, hart
13	<i>Pityuk III</i>	Liefert sehr viel Milch, sehr klebrig; feste Milch wie Kaugummi, starker Geruch	Baumsaft	Weißer, brüchiger harter Substanz; kann leicht pulverisiert werden

14	<i>Sangre del Drago</i>	Tiefroter, schnell klebender Saft	Rindenstück	-
15	<i>Seem</i>	Leicht fließende, sehr flüssige, weiße Milch; Menge reicht zur Probennahme nicht aus.	-	-
16	<i>Shayrum</i>	Wenig weiße Milch, sehr fest	Baumsaft	Cremefarbene Milch wird nach Trocknung braun und starke Volumenkontraktion
17	<i>Sindutch</i>	Roter, wässriger Saft	-	-
18	<i>Taan Numi</i>	Cremefarbenes, cremiges Harz, wird langsam braun und dann schwarz	Frisches und oxidiertes Harz	Wird von der Oberfläche her immer schwärzer. Bei Ankunft im Labor eingeschrumpelte Krusten stark reduzierten Volumens
19	<i>Taipna</i>	Dunkelrote Milch, sieht aus wie Blut	-	-
20	<i>Tsimbo</i>	Liefert viel Milch; sehr cremig, wie Rahm, leicht beige; reicht trotzdem nicht zur Probennahme	-	-
21	<i>Urutz</i>	Knollen mit Terpentinarartigem Geruch	Knollen, Frucht, Rindenstück	Nach Trocknung etwas reduziertes Volumen, schimmelt
22	<i>Warup</i>	Weißer Milch; wenig fließend; Menge zur Probennahme nicht ausreichend	-	-
23	<i>Wayampik</i>	Intensiv gelber Saft	Rindenstück	
24	<i>Yawasankan</i>	Leicht viskose und leicht beige Milch; Menge reicht nicht zur Probennahme	-	-
25	<i>Yapit</i>	Milch in äußerster Schicht, fließt Tropfenweise, klebt nicht	-	-
26	<i>Yuram</i>	Eigentlich ein Bienennest	Bienennest	Etwas schwärzer und härter

Die in Tab. 4.2 aufgeführten Namen der Bäume sind die einheimischen Namen, die uns von unserem Führer genannt wurden. Eine genaue Bestimmung der Bäume und ihrer wissenschaftlichen Namen war trotz umfangreicher Dokumentation durch Fotos und eventueller Frucht-Proben leider nicht möglich. In der Literatur finden sich jedoch diverse Übersichten in denen wissenschaftliche/lateinische Namen und einheimische Bezeichnungen verschiedener Stämme des Amazonasgebietes in Zusammenhang gebracht

werden (BENNETT, *et al.* 2002, DUCHELLE 2007, GRANDTNER & CHEVRETTE 2013). Eine Zusammenfassung dieser Literaturrecherche zeigt Tab. 4.3 in der die einheimischen Namen sowie auch ähnliche einheimische Baumbezeichnungen und deren wissenschaftliche Namen aufgeführt sind.

Tab. 4.3: Übersicht über mögliche wissenschaftliche/lateinische Namen

Name des Baumes	In der Literatur gefundene (ähnliche) einheimische Namen	Wissenschaftlicher/Lateinischer Name (Familie)	Literatur	
Apashnumi	Apach	<i>Ficus insipida</i> Willd. subsp. <i>insipida</i> (Moraceae)	(BENNETT, <i>et al.</i> 2002)	
		<i>Himatanthus tarapotensis</i> (K. Schum. ex Markg.) Plumel (Apocynaceae)	(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)	
	Apashi	<i>Matisia cordata</i> Humb. & Bonpl. (Malvaceae)	(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)	
Chimi	Chimi	<i>Perebea humilis</i> C.C. Berg (Moraceae)	(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)	
		<i>Perebea xanthochyma</i> Karst. [syn. <i>P. chimiqua</i> Macbr.] (Moraceae)	(BENNETT, <i>et al.</i> 2002)	
		<i>Pseudolmedia laevigata</i> Trec. (Moraceae)	(BENNETT, <i>et al.</i> 2002)	
		<i>Pseudolmedia laevis</i> (Ruiz & Pav.) J.F. Macbr. (Moraceae)	(BENNETT, <i>et al.</i> 2002) (DUCHELLE 2007) (GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)	
		<i>Pseudolmedia rigida</i> (Klotzsch & Karst.) Cuatrec. Subsp. <i>rigida</i> (Moraceae)	(BENNETT, <i>et al.</i> 2002)	
		<i>Cochlospermum vitifolium</i> (Willd.) Spreng. (Bixaceae)	(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)	
	Chimi blanco	<i>Brosimum alicastrum</i> subsp. <i>bolivarense</i> (Pittier) C.C. Berg (Moraceae)	(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)	
	Chimi colorado	<i>Pseudolmedia macrophylla</i> Trec. (Moraceae)	(BENNETT, <i>et al.</i> 2002)	
	Chipia	Chipia	<i>Protium amazonicum</i> (Cuatrec.) Daly (Burseraceae)	(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)
			<i>Protium fimbriatum</i> Swart (Burseraceae)	(BENNETT, <i>et al.</i> 2002)

		<i>Protium gallosum</i>	Daly	(BENNETT, et al. 2002)
		(Burseraceae)		(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)
		<i>Protium aff. macrocarpum</i>	Cuatrec.	(BENNETT, et al. 2002)
		(Burseraceae)		
		<i>Protium nodulosum</i>	Swart	(BENNETT, et al. 2002)
		(Burseraceae)		(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)
		<i>Protium subserratum</i> (Engl.)	Engl.	(DUCHELLE 2007)
		(Burseraceae)		
<i>Kunchai</i>	<i>Kunchai</i>	<i>Dacryodes nitens</i>	Cuatrec.	(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)
		(Burseraceae)		
	<i>Kunchai/Kunchái^a</i>	<i>Dacryodes peruviana</i> (Loes.)	H.J. Lam	(BENNETT, et al. 2002)
		(Burseraceae)		(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)
	<i>Kunchai</i>	<i>Dacryodes peruviana</i> (Loes.)	J.F. Macbr.	(DUCHELLE 2007)
		(Burseraceae)		
	<i>Kunchái</i>	<i>Dacryodes cupularis</i>	Cuatrec.	(BENNETT, et al. 2002)
		(Burseraceae)		(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)
		<i>Protium sp. I</i>		(BENNETT, et al. 2002)
		(Burseraceae)		
<i>Pityuk</i>	<i>Pitiuk</i>	<i>Batocarpus orinocensis</i>	H. Karst.	(BENNETT, et al. 2002)
		(Moraceae)		(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)
	<i>Pituka</i>	<i>Clarisia racemosa</i>	Ruíz & Pav.	(BENNETT, et al. 2002)
		(Moraceae)		
<i>Sangre del Drago</i>	<i>Sangre de Drago</i>	<i>Croton lechleri</i>	Müll. Arg.	(BENNETT, et al. 2002)
		(Euphorbiaceae)		
<i>Urutz</i>	<i>Urutz</i>	<i>Osteophloeum platyspermum</i>		(BENNETT, et al. 2002)
		(Spruce ex A. DC.) Warb. var.		(GRANDTNER & CHEVRETTE 2013)
		<i>platyspermum</i> (Myristicaceae)		
<i>Yapit</i>	<i>Yapit</i>	<i>Brosimum lactescens</i> (S. Moore)		(BENNETT, et al. 2002)
		C.C. Berg (Moraceae)		
		<i>Ficus guianensis</i> Desv. ex Harms		(BENNETT, et al. 2002)
		(Moraceae)		
		<i>Ficus insipida</i> Willd. subsp. <i>insipida</i>		(BENNETT, et al. 2002)
		(Moraceae)		

^a„Kunchai“ bei Grandtner & Chevrette, „Kunchái“ bei Bennett, et al.

Für die einheimischen Baumbezeichnungen kommen demnach verschiedene wissenschaftliche Namen und demnach verschiedene Arten von Pflanzen in Frage. Diese gehören jedoch häufig der gleichen Pflanzengattung an oder zumindest der gleichen Pflanzenfamilie. Somit ist anzunehmen, dass es sich beispielsweise bei „*Chipia*“ um ein Balsambaumgewächs (Burseraceae) aus der Gattung „*Protium*“ handelt.

4.4.3 Auswahl der Proben für die weitere Analyse

Von den in Tab. 4.2 aufgelisteten Proben konnten nicht alle für eine anschließende Analyse verwendet werden. So wurden zum Beispiel *Pityuk II* und *Shayrum* ausgeschlossen, da beim Eintreffen im heimischen Labor bzw. nach der Trocknung nur noch ein leichter Film braunen Bodensatzes festgestellt werden konnte. *Taan Numi* bestand nach der Trocknung nur noch aus schwarzen verschrumpelten Krusten und wurde in dieser vermutlich oxidierten Form nicht mehr berücksichtigt. Eine vielversprechende Probe stellten die Harzknollen des *Urutz* dar, welche jedoch trotz aller Vorsichtsmaßnahmen bis zur Analyse komplett verschimmelten. Proben von *Sangre del Drago* und *Chikieñua (balsamo)* sind bereits in der Literatur bekannt und wurden deshalb nicht genauer untersucht (DAMIANO, *et al.* 2011, GUPTA, *et al.* 2008). Für eine genauere Analyse wurden deshalb *Chipia*, *Pityuk III* und *Yuram* ausgewählt.

4.5 Extraktion und Analyse von *Chipia*

4.5.1 Allgemeines

Bei der Probe *Chipia* handelt es sich um ein Harz das erst 1 – 3 Monate nach Anschnitt des Baumes aus der Wunde austritt (Abb. 4.6; Bild mitte und rechts). Es werden kleine Stücke erhalten, die in heißem Wasser geschmolzen und geformt werden können um sie von grobem Schmutz zu befreien.



Abb. 4.6: Das Bild links zeigt ein bereits in heißem Wasser geformtes Stück *Chipia*; Bild mitte zeigt ein kugelförmiges Aggregat in der Anschnittswunde; Bild rechts zeigt eine Anschnittswunde mit viel Harz (eigene Aufnahmen)

Mit diesen fertigen Stücken (Abb. 4.6; Bild links) werden die noch heißen Tonschalen nach dem Brennen eingerieben um sie zu beschichten und so wasserfest zu machen. Außerdem wird *Chipia* als Kerzenersatz verwendet. Aus diesen Gründen schien diese Substanz vielversprechend in Bezug auf das Auffinden von wachsartigen Verbindungen.

Der Name *Chipia* ist bereits in der Literatur als Trivialname für verschiedene Bäume im Amazonasgebiet beschrieben. Es handelt sich dabei ausschließlich um Burseraceen wie *Protium amazonicum* (Cuatrec.) Daly, *Protium gallosum* Daly, *Protium nodulosum* Swart (GRANDTNER & CHEVRETTE 2013) und *Protium subserratum* (Engl.) (DUCHELLE 2007). Auch bei Duchelle *et al.* (DUCHELLE 2007) wird die Verwendung als Kerzenersatz beschrieben.

Protium gallosum enthält α -Amyrin, β -Amyrin, etwas α -Amyrenon sowie andere Triterpene (RÜDIGER & VEIGA-JUNIOR 2013).

4.5.2 Eigene Beobachtung und Physikalische Eigenschaften

Die Rohmasse ist in heißem Wasser zäh und klebrig, wird beim heraus nehmen jedoch sehr schnell wieder fest. Die Masse ist im warmen Zustand knetbar und wird beim Abkühlen eher brüchig und hart. Auffällig ist der starke Geruch nach ätherischem Öl, der sich in heißem Wasser entwickelt, weshalb eine Wasserdampfdestillation durchgeführt wurde. Der Schmelzpunkt der Substanz war nicht eindeutig zu definieren. Bereits bei 60 – 70 °C beginnt die Verschmelzung der kleinen Stückchen im Probenröhrchen. Bei 80 – 90 °C bilden sich erste Tropfen und bei 100 °C ist die Probe flüssig.

4.5.3 Analyse der Rohsubstanz

Chipia ist in heißem Toluol vollkommen löslich, weshalb eine Lösung von *Chipia* in Toluol direkt im GC/MS (Methode 2) analysiert wurde. Hier konnten verschiedene Triterpene identifiziert werden.

Im nächsten Schritt wurde *Chipia* genau wie *Yuram* nach der Methode von Jiménez *et al.* (JIMÉNEZ, *et al.* 2006) untersucht (Methodenbeschreibung siehe Kapitel 4.6.3.2) und es konnte die Fettsäure C18 (Stearinsäure) gefunden werden. Daneben wurden auch in allen Fraktionen Triterpene gefunden. Eine Zusammenfassung der Triterpene aus der Toluollösung und den Fraktionen der Analyse nach Jiménez *et al.* stellt Tab. 4.4 dar.

Tab. 4.4: Triterpene von *Chipia* im GC/MS

Retentionszeit (min)	Fraktion	M ⁺	Fragmente	Substanz
34.026 ^a	Toluollösung	438	409, 281, 232, 203 (100), 189, 175, 163, 147, 133, 119, 105, 91, 81, 69, 55, 31, 28	Oleanonaldehyd
34.405 ^a	Toluollösung	438	410, 395, 380, 356, 330, 309, 281, 253, 232, 205, 175, 135, 107, 81 (100), 55, 28	n. i.
51.671 ^b	Alkane	438	409, 281, 232, 203 (100), 189, 175, 163, 147, 133, 119, 105, 91, 81, 69, 55, 31, 28	Oleanonaldehyd
52.219 ^b	Alkane	438	410, 395, 380, 356, 330, 309, 281, 253, 232, 205, 175, 135, 107, 81 (100), 55, 28	n. i.

^aGC/MS Methode 2; ^bGC/MS Methode 3

4.5.4 Extraktion

Bereits vor der Extraktion der Substanz wurden Löslichkeitsversuche durchgeführt. Dazu sollte eine kleine Probe Substanz zunächst in Toluol erhitzt werden. Die heiße Lösung sollte anschließend abdekantiert werden und der Rückstand in Aceton erhitzt werden. So sollte es mit Ethylacetat, Ethanol und Wasser nach steigender Polarität weitergehen. Die Substanz scheint sich dabei jedoch vollständig in heißem Toluol zu lösen und gibt eine klare, gelbe Lösung. Es wurden verschiedene Extraktionen durchgeführt. Durch eine Soxlethextraktion mit Heptan und anschließend mit Toluol sollten

wachsähnliche Substanzen extrahiert werden können. Eine anschließende Auftrennung der Heptanfraktion mittels Festphasenextraktion (SPE-NH₂) und anschließender Analyse zeigte jedoch keine Ergebnisse, die auf langkettige Wachsverbindungen hindeuten könnten.

4.5.5 Wasserdampfdestillation

Da sich wie bereits erwähnt in heißem Wasser starker Geruch nach ätherischem Öl oder ähnlichem entwickelt, wurde mit der unbehandelten Rohmasse eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Bei der Wasserdampfdestillation handelt es sich um eine schonende Methode ätherische Öle aufgrund ihrer mäßigen Wasserlöslichkeit zu isolieren. Nach 6.5 h der Destillation wurden 0.21 mL (4 %) gelbes Öl erhalten. Dieses roch sehr ätherisch. Der Rückstand ist eine kautummiartige, zähe, braune Masse, die nach Abkühlen hart und fest wird. Das erhaltene gelbe Öl wurde anschließend in Chloroform gelöst und im GC/MS analysiert. Abb. 4.7 zeigt das GC/MS-Spektrum mit den Substanzen die in Tab. 4.5 noch einmal aufgeführt sind.

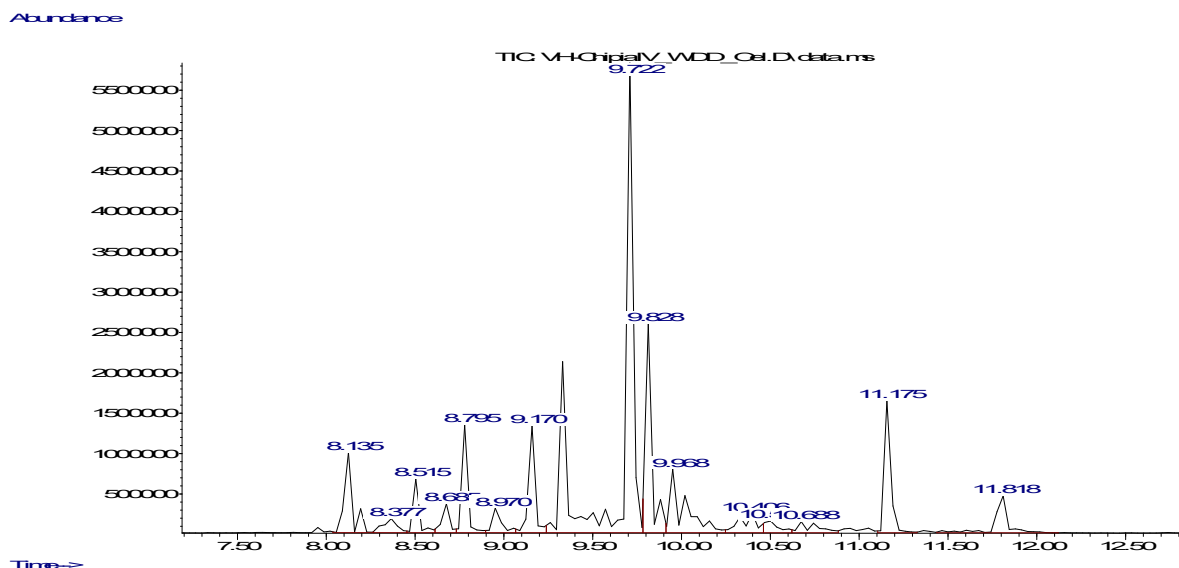


Abb. 4.7: Vergrößerung des GC/MS-Spektrum des Öls der Wasserdampfdestillation von Chipia (GC-Methode 1)

Tab. 4.5: Chemische Zusammensetzung des aus *Chipia* erhaltenen ätherischen Öles

Eintrag	Retentionszeit (min)	Masse M+	Fragmente	Substanz	Zusammensetzung (%)
1	8.125	204	161, 133, 119 (100), 105, 93, 81, 69, 55, 41	α -Copaen	3
2	8.194	204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 93, 81 (100), 67, 41, 28	n. i.	1
3	8.366	204	189, 161, 147, 133, 119, 105, 91 (100), 77, 71, 55, 43, 28	Silphinen	1
4	8.504	206	163, 135, 107, 93, 81 (100), 67, 55, 41	Humulen	2
5	8.676	202	187, 173, 159, 145 (100), 131, 117, 105, 91, 77, 65, 55, 41, 28	n. i.	1
6	8.779	204	189, 175, 161 (100), 147, 133, 119, 105, 91, 81, 67, 55, 41	Amorpha-4,7(11)-dien	3
7	8.951	204	189, 161 (100), 145, 134, 119, 105, 91, 81, 69, 55, 41, 28	δ -Amorphene oder δ -Cadinen	1
8	9.158	206	178, 163, 150, 135, 121, 107, 93, 79 (100), 66, 55, 41, 27	n. i.	3
9	9.330	222	204, 189, 175, 161, 149, 133, 125, 109, 93, 81, 67, 59, 43 (100), 29	n.i.	5
10	9.709	222	204, 189, 179, 161, 153, 121, 109 (100), 93, 81, 67, 55, 41, 29	Junenol	65
11	9.813	209	191, 181, 163, 138, 121, 109, 95, 81, 71, 55, 43 (100)	Cedren	6
12	9.950	222	204, 189, 179, 161, 147, 135, 121, 109, 96, 81, 67, 55, 43 (100)	Caryophyllen	2
13	10.019	236	216, 191, 163, 139, 123, 109, 95, 81 (100), 69, 55, 41, 29	n. i.	1
14	11.156	238	223, 205, 193, 177, 164, 153, 135, 121, 107, 95, 81, 67, 55, 41 (100), 29	n. i.	5
15	11.810	238	223, 205, 193, 177, 153, 135, 121, 107, 95, 81, 67, 56, 41, 28	n. i.	2

Wie in Tab. 4.5 gezeigt konnten 15 Substanzen detektiert werden, von denen jedoch nicht alle identifiziert werden konnten. Sehr dominant war der Peak bei $R_t = 9.709$ min bei dem es sich um Junenol handeln dürfte. Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch den Vergleich der Massenspektren mit der Literatur (ADAMS 2007).

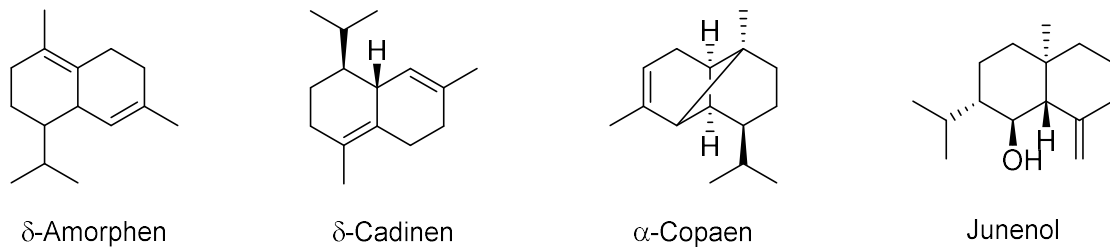


Abb. 4.8: Strukturformeln der gefundenen Substanzen

Die Strukturformeln einer Auswahl an identifizierten Substanzen sind in Abb. 4.8 dargestellt.

4.6 Extraktion und Analyse von *Yuram*

4.6.1 Allgemeines

Bei der Probe *Yuram* handelt es sich nicht direkt um ein Baumharz sondern um ein Bienennest. Die Bienen tragen verschiedene Baumsäfte zusammen um sich damit ein Haus zu bauen (Abb. 4.9). Der Geruch des Nestes erinnert jedoch stark an Bienenwachs wie es in europäischen Breitengraden gefunden werden kann.



Abb. 4.9: Bild links: Bienennest *Yuram* am Baum; Bild mitte: *Yuram* wurde vom Baum geschlagen; Bild rechts: *Yuram* von oben

Die Einheimischen verwenden dieses Nest ähnlich wie Kerzenwachs. Sie stellen das Nest in eine Schüssel und zünden es an. Aus der Schmelze von *Yuram* werden Fackeln gemacht. Als Docht dient dabei eine Art Küchenrolle um die das Wachs „rumgezogen“ wird. Die Konsistenz der Nester ist stark variabel, daher gibt es auch Nester mit „härterem Wachs“, die zum Beispiel für das Anstreichen von Blasrohren verwendet werden.

4.6.2 Eigene Beobachtungen und physikalische Eigenschaften

Das Bienennest ist relativ weich aber doch brüchig. Es ist grau bis schwarz und ähnelt vom Aufbau her einem Trichter. Der Geruch des Nestes erinnert an den süßlichen Geruch eines heimischen Bienennestes. Der Schmelzpunkt der Probe liegt bei ca. 100 °C, wobei sich bereits bei 105 °C Bläschen bilden.

4.6.3 Extraktion von *Yuram*

4.6.3.1 Soxlethextraktion von *Yuram*

Eine Soxlethextraktion von 5.01 g Rohsubstanz mit Heptan und anschließend mit Toluol führte zu klebrigen Substanzen. Der Heptanextrakt wurde mit Benzol getrocknet und lieferte weiße nicht mehr klebrige Flocken. Zur Trocknung mit Benzol wurde eine kleine Menge des klebrigen Extraktes in Benzol gelöst und anschließend wurde das Lösungsmittel unter kräftigem Schwenken des Kolbens an der Hochvakuumanlage absublimiert.

Tab. 4.6: Massenbilanz der Extraktion von *Yuram*

Extrakt	Menge (g)	Art des Extraktes	Ausbeute (%)
Heptanextrakt	3.65	Weiß-gelber, zäher, klebriger Feststoff	73
Toluolextrakt	0.12	Gelber Feststoff	2
Rückstand	1.15		23

Der Heptanextrakt wurde anschließend mit Hilfe einer SPE-NH₂-Kartusche fraktioniert und die erhaltenen Fraktionen im GC/MS analysiert. Auf diese Weise konnten Palmitinsäure und Stearinsäure identifiziert werden.

4.6.3.2 Sequentielle Extraktion von *Yuram*

Yuram wurde nacheinander mit Toluol, Aceton, Ethylacetat, Ethanol und Wasser extrahiert. Diese Reihenfolge orientiert sich an der Polarität der Lösungsmittel, die nach unten hin immer polarer wird. So soll sichergestellt werden, dass zuerst die unpolaren Substanzen abgetrennt werden, die für diese Arbeit besonders interessant sind. Abb. 4.10 zeigt schematisch den Aufbau der sequentiellen Extraktion.

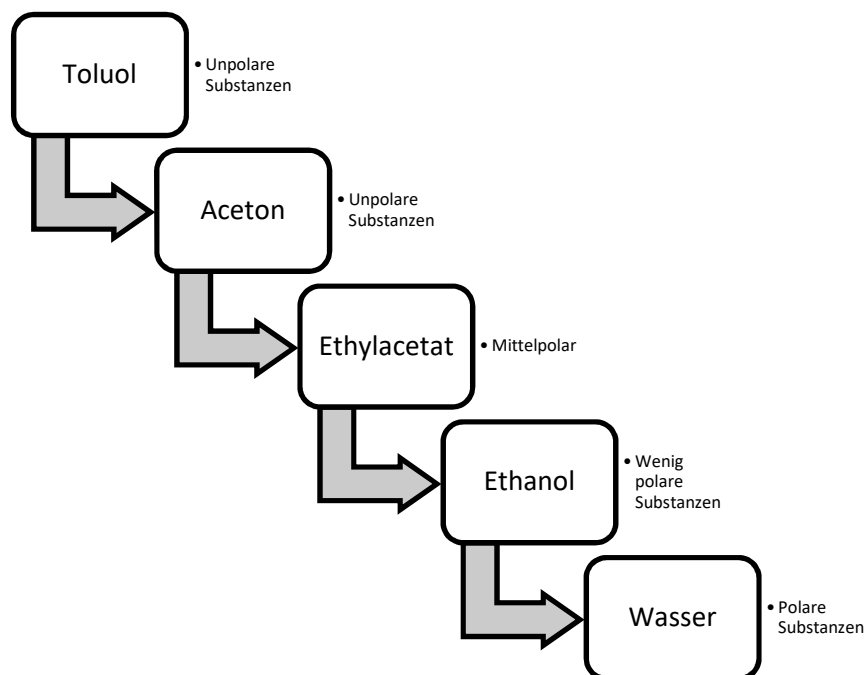


Abb. 4.10: Sequentielle Extraktion des Bienennestes *Yuram*

Die größte Fraktion stellt der Toluolextrakt mit fast quantitativer Ausbeute, weshalb die Extrakte der restlichen Extraktion nicht nähergehend analysiert wurden (Tab. 4.7).

Tab. 4.7: Ausbeuten der Sequentiellen Extraktion des Bienennestes Yuram

Fraktion	Lösungsmittel	Extrakt (mg)	Ausbeute (%)
1	Toluol	2170	108.5
2	Aceton	5	0.3
3	Ethylacetat	77	3.9
4	Ethanol	107	5.4
5	Wasser	-	0

4.6.4 Analyse von Yuram

4.6.4.1 Analyse des Toluolextraktes der sequentiellen Extraktion

Der weißbraune Toluolextrakt des Bienennestes zeigte ähnliche mechanische Eigenschaften wie europäisches Bienenwachs, weshalb vermutet wurde, dass sich eine ähnliche chemische Zusammensetzung feststellen lässt. Der Toluolextrakt wurde deshalb ähnlich wie bei Jiménez *et al.* (JIMÉNEZ, *et al.* 2006) behandelt, der mit dieser Methode bereits Bienenwachs charakterisierte.

Bei dieser Methode werden verschiedene Substanzklassen eingeteilt: Alkane und Palmitate, Freie Fettsäuren, Totale Fettsäuren, Freie Alkohole, Totale Alkohole. Nachdem die im Wachs vorhandenen langkettigen Ester mit dem vorhandenen Equipment nicht in dieser Form gemessen werden können, mussten die Ester gespalten und die daraus resultierenden Fettsäuren und Alkohole gemessen werden. Demnach werden als freie Fettsäuren und Alkohole, jene bezeichnet, die frei vorliegen und nicht in einem Ester oder sonstigem gebunden waren. Die Totalen Fettsäuren und Alkohole enthalten demnach alle Fettsäuren und Alkohole, sowohl jene, die frei vorliegen, als auch jene, die zunächst in einem Wachsester oder ähnlichem (Sterolester) gebunden waren.

Alkane und Palmitate

Zur Analyse der Alkane und Palmitate wurde der Extrakt in CHCl_3 gelöst und mit Internem Standard (Stearylstearat) versetzt ins GC/MS injiziert.

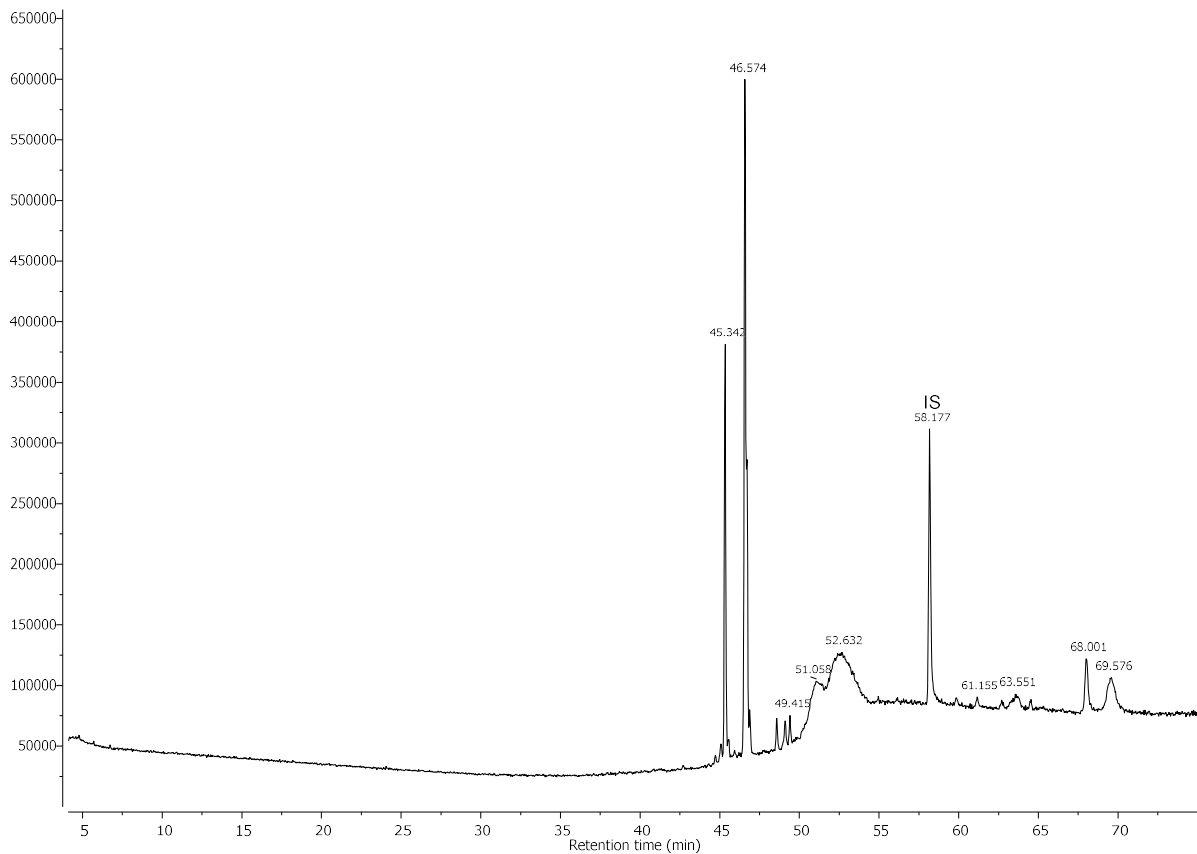


Abb. 4.11: GC/MS-Spektrum Alkane (GC-Methode 3)

Das GC/MS-Spektrum zeigt neben dem eingesetzten Internen Standard (IS) keine langkettigen Alkane. Bei 45.34 min und 46.57 min erscheinen zwei deutliche Peaks mit $m/z = 424$, die jedoch nicht identifiziert werden konnten.

Freie Fettsäuren

Zur Bestimmung der Freien Säuren wurde der Extrakt in Hexan gelöst und mit Acetonitril insgesamt dreimal im Scheidetrichter extrahiert. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten sollten sich in der Acetonitril-Fraktion nur die Freien Fettsäuren befinden. Nach Abtrennung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand in Chloroform gelöst und mit $\text{BF}_3 \times \text{MeOH}$ (10 %) und Methanol refluxiert um die Fettsäuren in Fettsäuremethylester umzuwandeln. Nach dem Entfernen des restlichen Methylierungsreagenzes mittels waschen mit Wasser wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit IS in CHCl_3 gelöst im GC/MS analysiert.

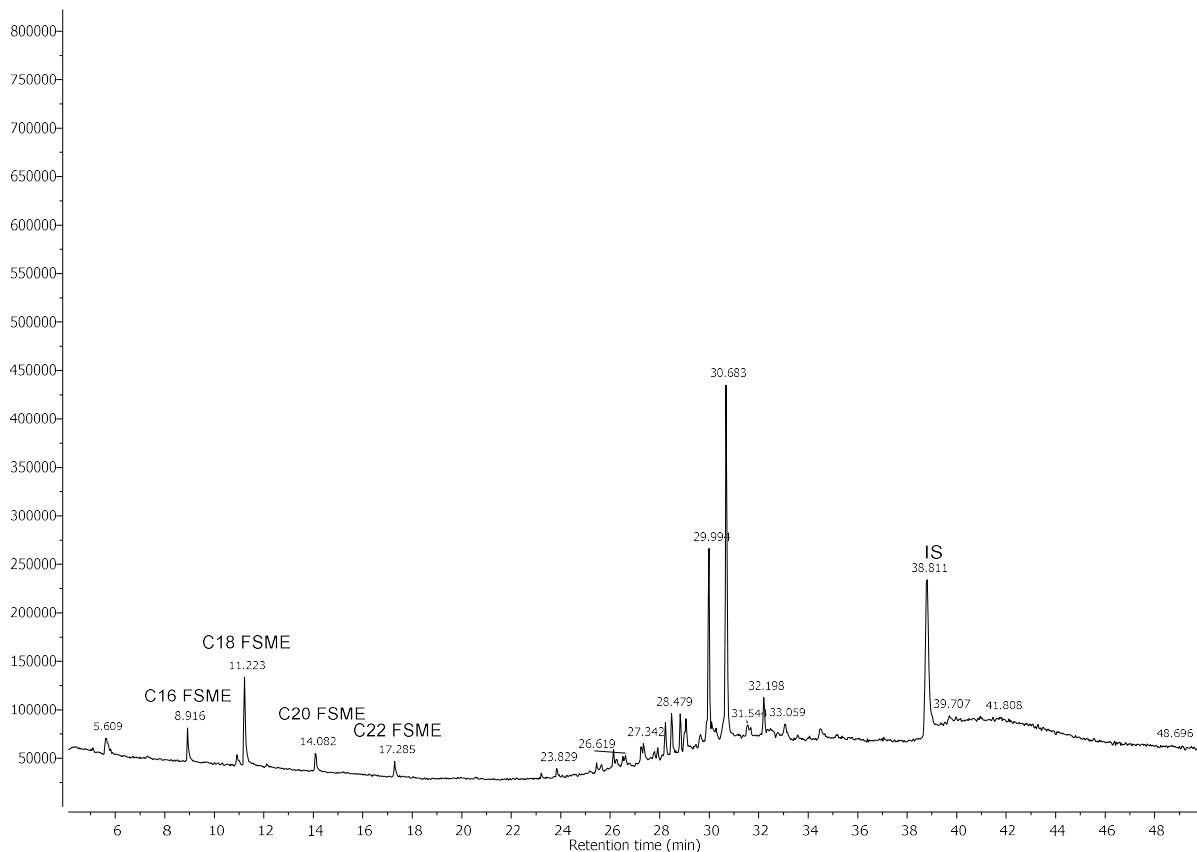


Abb. 4.12: GC/MS-Spektrum der Freien Säuren (GC-Methode 2)

Das Spektrum der Freien Säuren lässt die Fettsäuremethylester (FSME) der Fettsäuren Palmitinsäure (C16), Stearinsäure (C18), Arachinsäure (C20) und Behensäure (C22) erkennen. Auch hier treten wieder zwei intensive Peaks bei 29.99 min und 30.68 min auf, die ein identisches Massenspektrum wie oben aufweisen, jedoch aufgrund der veränderten GC-Methode bei anderen Retentionszeiten eluieren.

Totale Fettsäuren

Die Totalen Fettsäuren wurden ebenfalls als Methylester bestimmt. Dazu wurde eine Lösung in Chloroform mit $\text{BF}_3 \times \text{MeOH}$ und Methanol versetzt und refluxiert. Bei dieser Methode werden sowohl die Freien Fettsäuren erfasst, als auch diejenigen, die im Ester gebunden vorliegen, da hier eine Spaltung der Ester durch das Methylierungsreagenz stattfindet. Nach analogem Waschschrift wie bei den Freien Fettsäuren mit Wasser wird das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand mit Standard in Chloroform gelöst ins GC/MS injiziert.

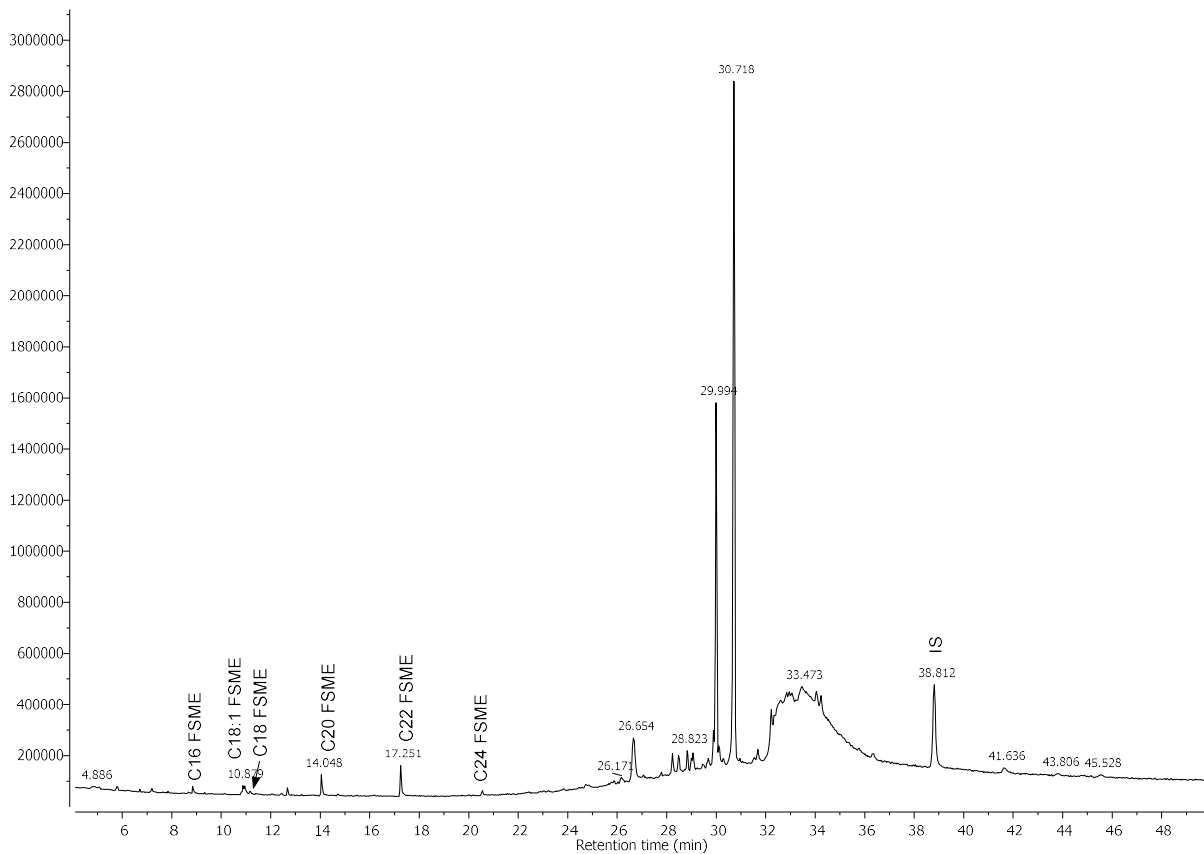


Abb. 4.13: GC/MS-Spektrum der Totalen Säuren (GC-Methode 2)

Die Analyse der Totalen Fettsäuren ergab wie bereits bei den Freien Fettsäuren die Methylester der Palmitinsäure (C16), der Ölsäure (C18:1), der Stearinsäure (C18), der Arachinsäure (C20) und der Behensäure (C22). Dazu kommt der Lignocerinmethylester (C24 FSME). Auch in diesem Spektrum tauchen die unidentifizierten Peaks bei $R_t = 29.99$ min und 30.72 min auf.

Freie Alkohole

Zur Analyse der Freien Alkohole wird eine Probe des Toluolextraktes in Chloroform gelöst und mit Essigsäureanhydrid und Pyridin refluxiert um die Alkohole zu derivatisieren. Nach Waschen mit 1 M Kaliumcarbonatlösung wird das Lösungsmittel abgetrennt und der Rückstand erneut in CHCl_3 aufgenommen. Mit Standard versetzt werden die Alkoholacetate anschließend im GC/MS analysiert.

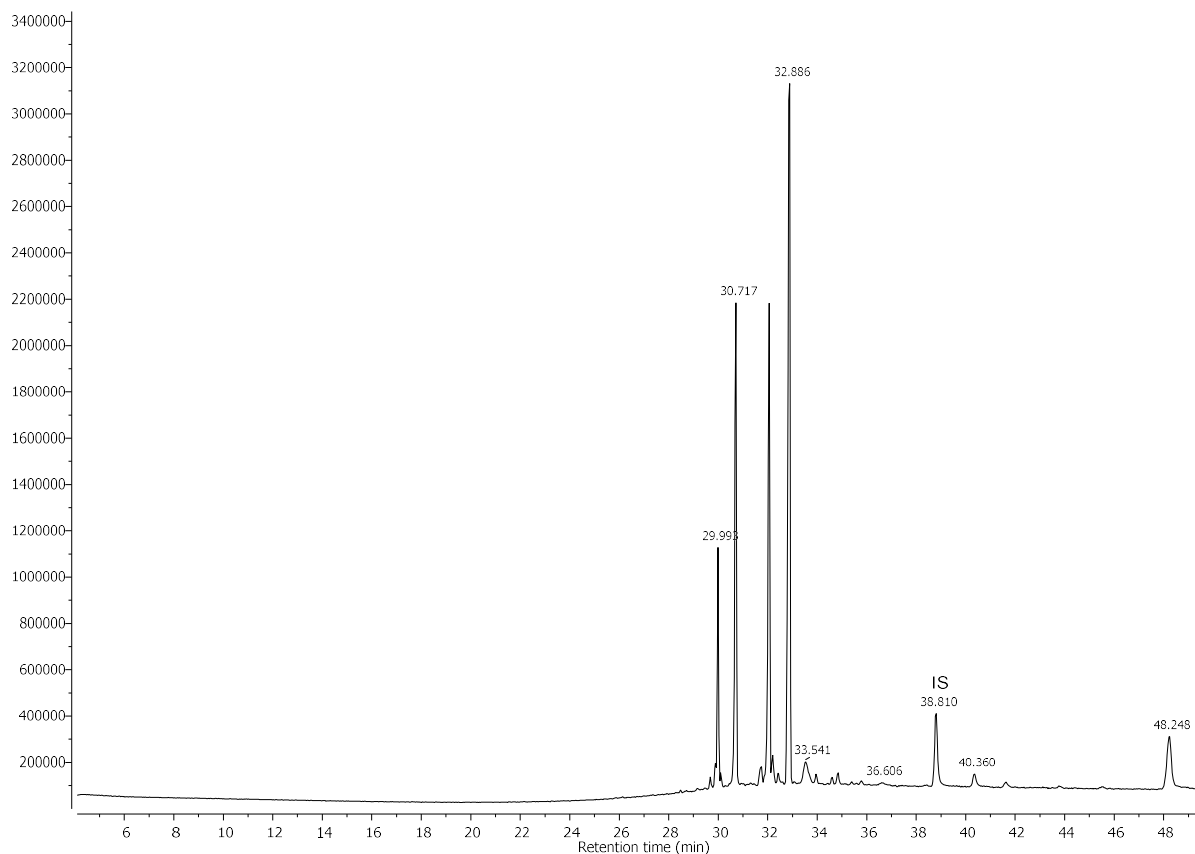


Abb. 4.14: GC/MS-Spektrum der Freien Alkohole (GC-Methode 2)

Das GC/MS-Spektrum der Freien Alkohole zeigt neben den Peaks bei $R_t = 29.99$ min und 30.72 min zwei weitere intensive Peaks bei 32.06 min und 32.89 min mit $m/z = 468$ die jedoch ebenfalls nicht identifiziert werden konnten. Möglicherweise handelt es sich hierbei um acetylierte Substanzen. Auch ätherische Öle mit einer Masse von 468 g/mol sind bekannt. Dies sind zum Beispiel Oleanolsäure oder Ursolsäure mit der Summenformel $C_{31}H_{48}O_3$, deren Massenspektren jedoch nicht mit den hier gemessenen übereinstimmen.

Totale Alkohole

Die Bestimmung der Totalen Alkohole erfasst neben sämtlichen Alkoholen methodenbedingt auch sämtliche Fettsäuren. Im ersten Schritt werden hier die mit $BF_3 \cdot x MeOH$ und Methanol sowohl Ester gespalten als auch sämtliche Fettsäuren methyliert. Nach Abtrennung von $BF_3 \cdot x MeOH$ durch waschen mit Wasser wird die erhaltene organische Phase mit Essigsäureanhydrid und Pyridin versetzt um alle freien und durch Esterspaltung frei gewordenen Alkohole zu acetylieren. Nach dem Waschen mit Kaliumcarbonatlösung wird das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand erneut in Chloroform aufgenommen. Auch hier wird der Standard Stearylstearat zugesetzt und im GC/MS analysiert.

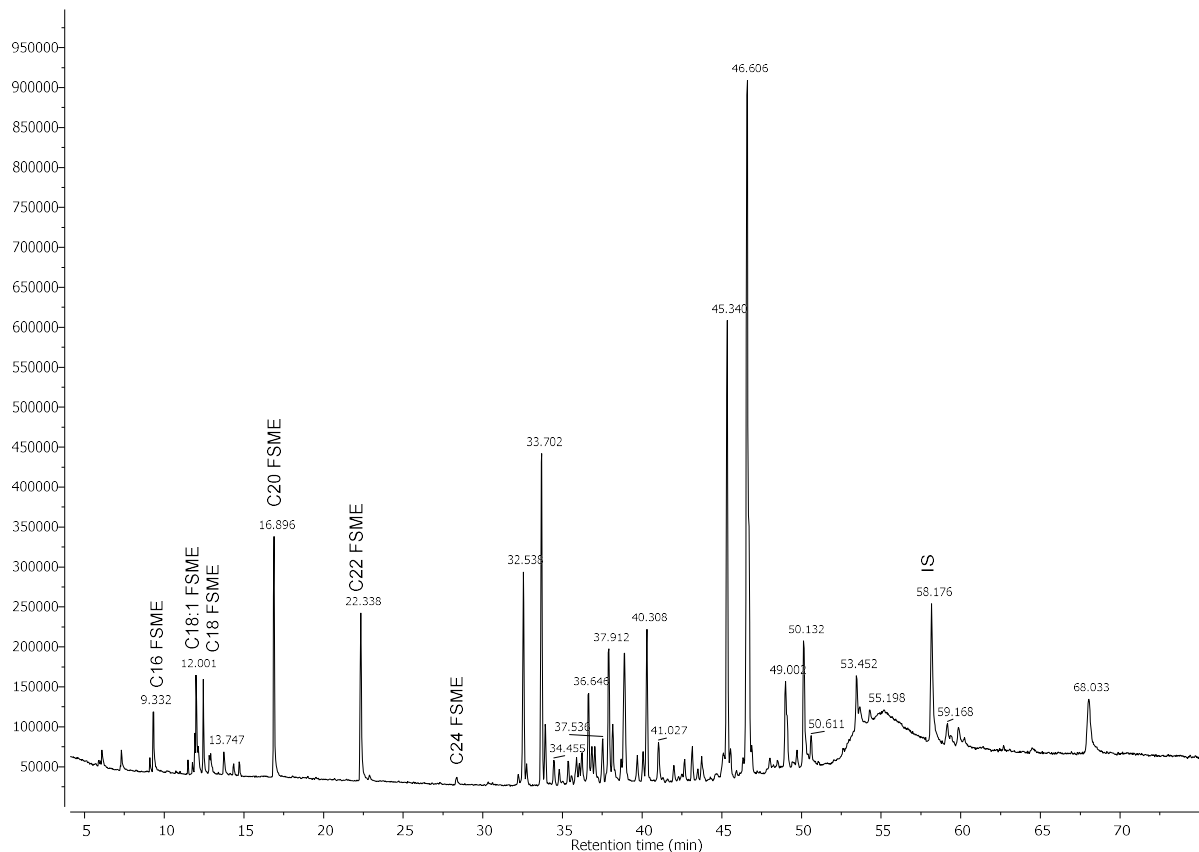


Abb. 4.15: GC/MS-Spektrum der Totalen Alkohole (GC-Methode 3)

Auch im GC/MS-Spektrum der Totalen Alkohole finden sich die Fettsäuremethylester der Fettsäuren Palmitinsäure (C16), Ölsäure (C18:1), Stearinsäure (C18), Arachinsäure (C20), Behensäure (C22) und Lignocerinsäure (C24). Die vier nicht identifizierten Peaks, die bereits im Spektrum der Freien Alkohole auftauchten, sind erneut bei $R_t = 45.34$, 46.61 , 49.00 und 50.13 min zu erkennen. Interessant ist hierbei die viel geringere Intensität der Peaks bei 49.00 min und 50.13 min im Vergleich zum Spektrum der Freien Alkohole. Des Weiteren zeigt das Spektrum einige weitere Peaks, die jedoch ebenfalls nicht identifiziert werden konnten.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Methode der Analyse nach Jiménez *et al.* nicht die Richtige Methode zur Analyse des Extraktes darstellt. Es konnten zwar einige Fettsäuren bestimmt werden, der Großteil der Bestandteile des Bienennestes blieb jedoch unidentifiziert.

4.6.4.2 Fraktionierung mittels SPE

Um die relativ vielen unbekanntenen Peaks zu identifizieren wurde der Toluolextrakt mittels Festphasenfraktionierung in verschiedene Substanzklassen zerlegt. Dazu wurde eine NH_2 -SPE-Kartusche nach folgender Tabelle konditioniert und extrahiert (CHEN, *et al.* 1994).

Tab. 4.8: Elutionschema SPE-NH₂

Fraktion	Elutionsmittel	Verhältnis (v/v)	Volumen (mL)	Eluierte Substanzklassen
Vorfraktionen				
A	CHCl ₃ :Hexan	1:5	7	TG, SE, W
B	Diethylether:Hexan	8:1	6	S, DG, MG, FA
Hauptfraktionen				
C	Diethylether:AcOH	98:2	6	FS, HS
D	Hexan		12	SE, W
E	Diethylether		6	TG
F	Diethylether:Hexan	2:8	10	S, DG, FA
G	Diethylether:MeOH	2:1	6	MG

Abkürzungen: DG Diglyceride, FS Freie Säuren, FA Freie Alkohole, MG Monoglyceride, HS Harzsäure, S Sterole, SE Stearylester, TG Triglyceride, W Wachse

Die Fraktionen C bis G wurden anschließend im GC/MS analysiert. Die Fraktion C wurde vor der Injektion in Pyridin gelöst und mit BSTFA derivatisiert, zeigt jedoch keine Fett- oder Harzsäuren. Die Fraktion D zeigt im GC/MS zwei intensive Peaks, die mit den bereits oben erwähnten, nicht identifizierten Peaks übereinstimmen. Zur näheren Bestimmung der unbekanntenen Substanzen wurde neben dem GC/MS (Abb. 4.16) auch ein FTIR-Spektrum (Abb. 4.18) aufgenommen.

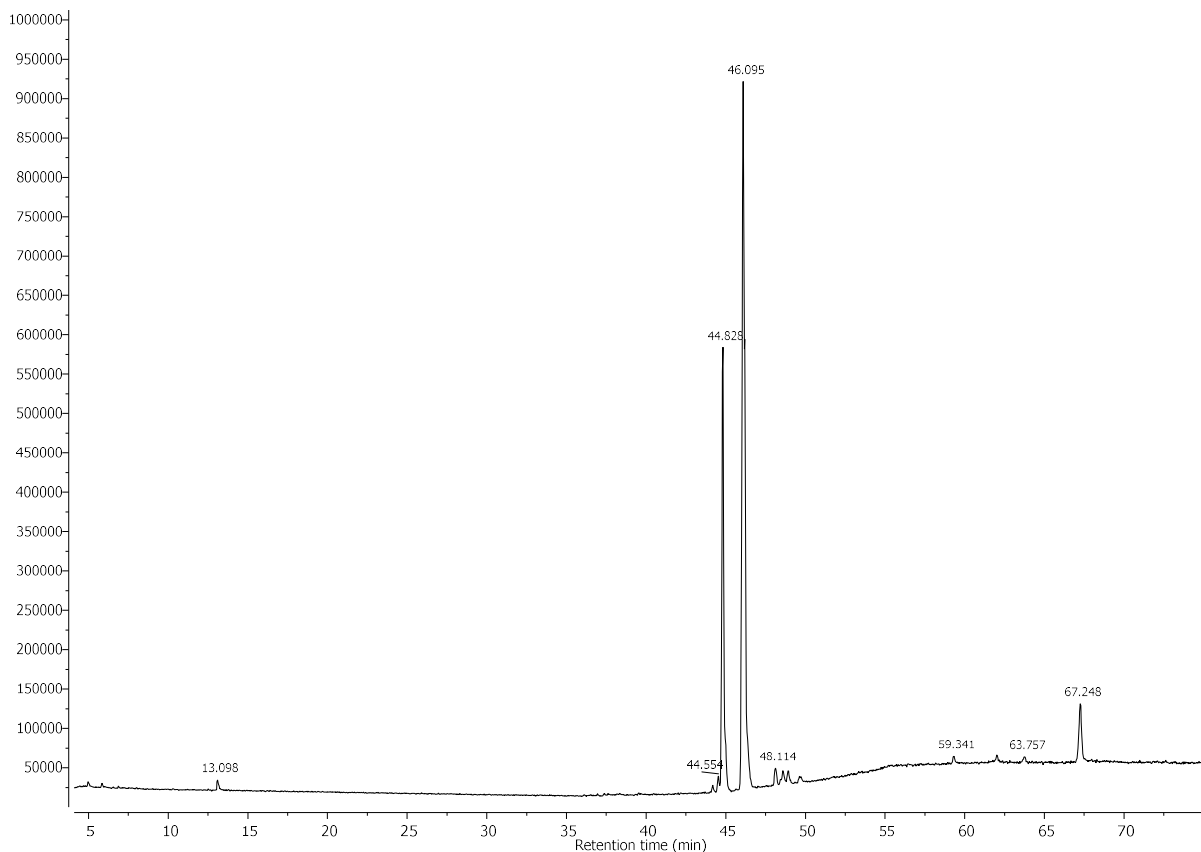
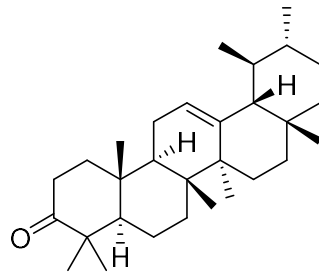


Abb. 4.16: GC/MS-Spektrum der Fraktion D der Festphasenextraktion (GC-Methode 3)

Der Vergleich der Massenspektren mit der Literatur ergab, dass es sich bei einer der beiden Substanzen, um α -Amyrinon (Urs-12-en-3-on) handeln dürfte.



α -Amyrinon

Dies ist wie bereits in Kapitel 4.4 erwähnt eine bekannte Substanz in vielen Harzen und Baumrinden (ASSIMOPOULOU & PAPAGEORGIOU 2005a, b, SIANI, *et al.* 2012).

Das Massenspektrum zeigt die entsprechenden Fragmente bei 203 und 218, sowie den Basispeak M^+ bei 424 g/mol.

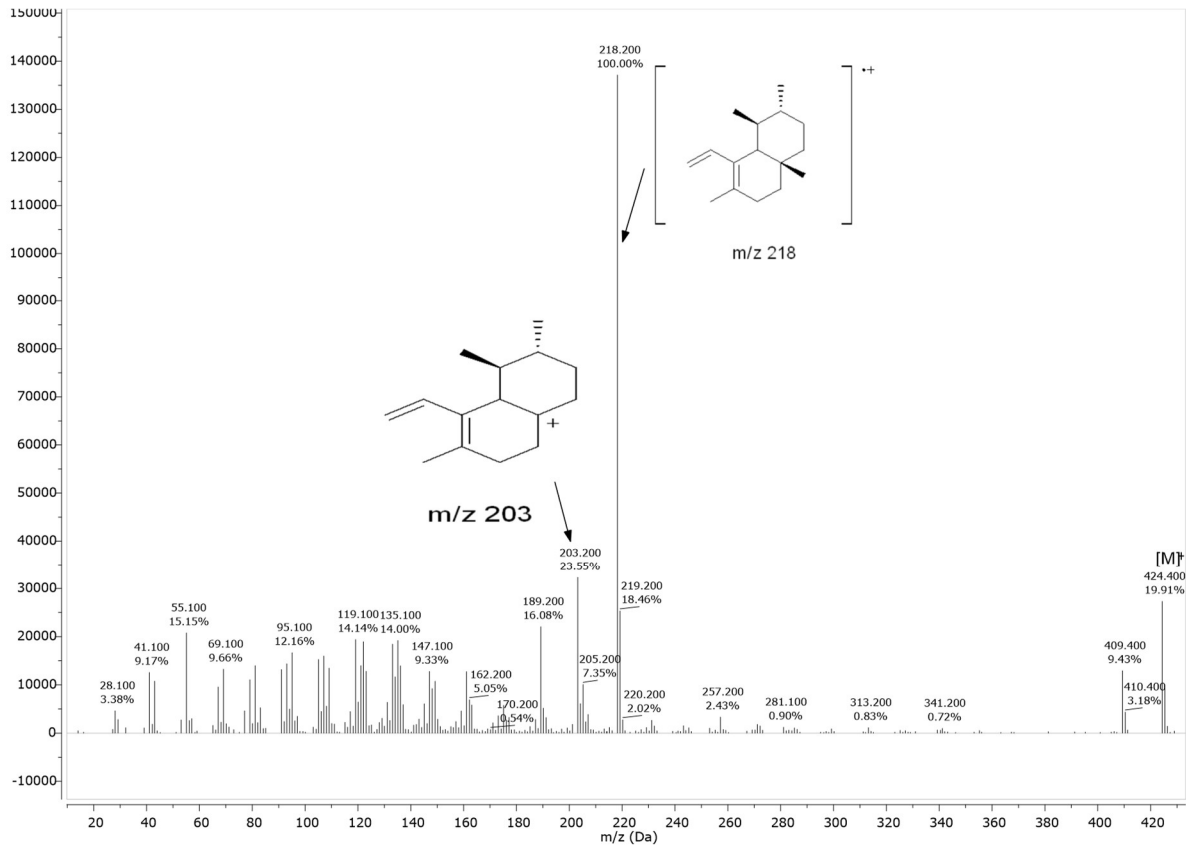


Abb. 4.17: Massenspektrum des Peaks bei $R_t = 46.10$ min mit den entsprechenden Fragmenten $m/z = 218$ und 203.

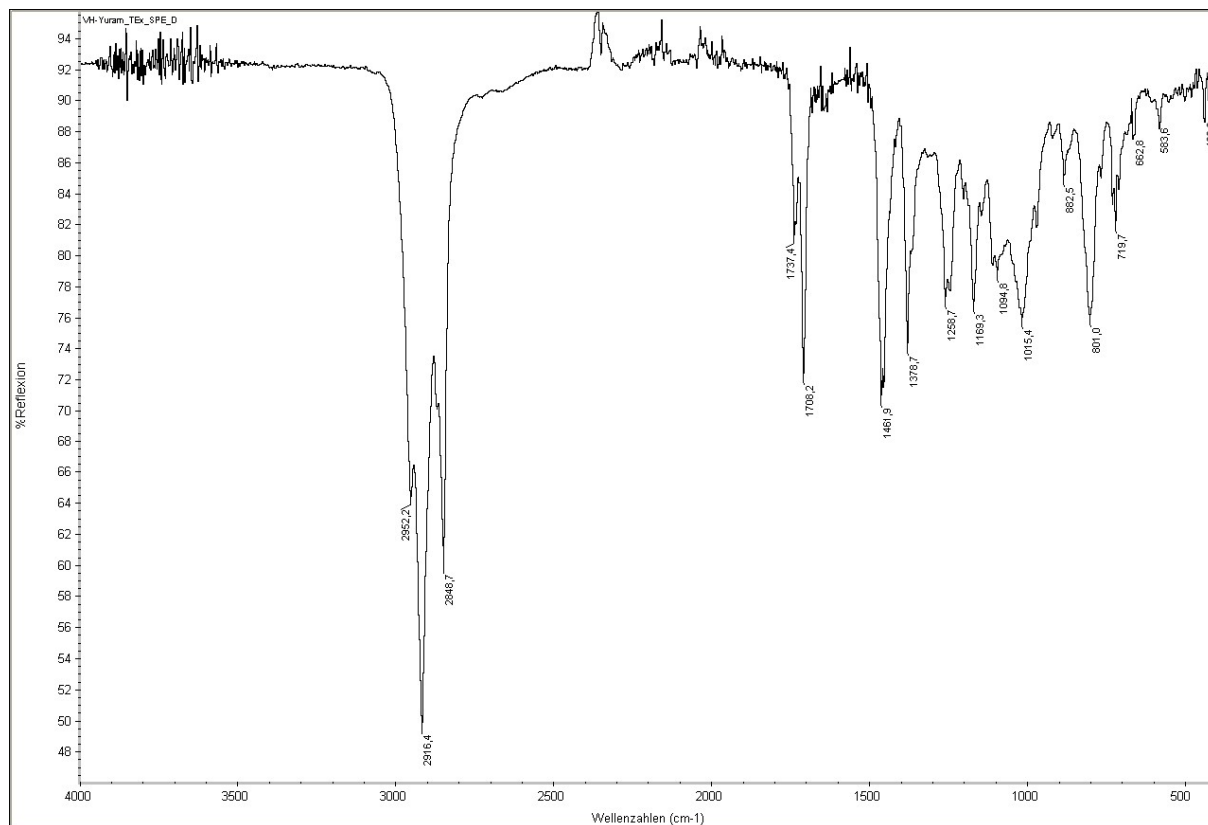


Abb. 4.18: FTIR-Spektrum der Fraktion D der Festphasenextraktion mittels SPE

Auch das FTIR-Spektrum (Abb. 4.18) stimmt mit diesem Ergebnis überein. Es zeigt deutliche CH_2 -Schwingungen bei $\nu = 2952, 2916$ und 2849 cm^{-1} , sowie $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen bei 1737 und 1708 cm^{-1} . Bei Fraktion E der SPE-Trennung sollte es sich um Triglyceride handeln, welche in dieser Form im GC/MS nicht gemessen werden können, weshalb hier durch die Umsetzung mit $\text{BF}_3 \times \text{MeOH}$ ($\sim 10\%$) die Esterbindungen gespalten und die dadurch frei werdenden Fettsäuren methyliert wurden. Dabei konnten die Fettsäuren C16, C18:1, C18, C20, C22 und C24 als ihre Methylester nachgewiesen werden. Fraktion F zeigte weder Sterole, noch Diglyceride, wie sie nach der Literatur zu erwarten wären. Auch freie Alkohole können nicht gefunden werden, was sich mit den Ergebnissen der Analyse des Toluolextraktes nach Jiménez *et al.* deckt. Monoglyceride in Fraktion G konnten ebenfalls nicht identifiziert werden.

4.7 Extraktion und Analyse von *Pityuk III*

4.7.1 Allgemeines

Der Pflanzensaft, den *Pityuk III* liefert ist weiß und sehr klebrig (Abb. 4.19). Es entsteht beim Anschneiden viel Milch, die mit der Zeit fest wird. Diese kaugummiartige Masse riecht stark nach Geräuchertem.



Abb. 4.19: Angeschnittene Wunde von *Pityuk* mit viel klebriger, weißer Milch

Nach längerer Zeit wird diese Masse aber fest und pulvrig. Die indigene Bevölkerung verwendet diese Milch gegen Durchfall, Magenbeschwerden und erhöhten Harndrang (Blasenentzündung). Es wird von jungfräulich angeschnittenen Bäumen wesentlich mehr Milch gewonnen als von Bäumen, die bereits öfter angeschnitten wurden.

4.7.2 Eigene Beobachtungen und physikalische Eigenschaften

Bei Löslichkeitsversuchen wurde festgestellt, dass die Rohsubstanz sich genau wie *Chipia* sehr gut in heißem Toluol, aber auch in warmen Ethanol löst.

4.7.3 Extraktion von *Pityuk III*

Die Rohsubstanz wurde sequentiell mit Hexan und Diethylether extrahiert. Bei der Hexanextraktion wurde die Rohsubstanz mit Hexan für 30 min auf 55 °C erhitzt und die Extraktionslösung vom Feststoff abdekantiert. Dieser Vorgang wurde noch zwei weitere Male wiederholt und die Extrakte wurden vereinigt. Die Extraktion mit Diethylether wurde auf die gleiche Weise bei Raumtemperatur durchgeführt. Von den eingesetzten 1.52 g finden sich über 1 g im Hexanextrakt wieder, was für eine geringe Polarität der Substanzzusammensetzung spricht. Die erhaltenen Extrakte sind in Tab. 4.9 dargestellt.

Tab. 4.9: Ergebnisse der Sequentiellen Extraktion von *Pityuk III*

Extrakt	Menge (g)	Art des Extraktes	Ausbeute (%)
Hexanextrakt	1.08	Weißer Feststoff	71
Diethyletherextrakt	0.29	Gelber Feststoff	19
Rückstand	0.11		7

Proben der beiden Extrakte wurden jeweils in Pyridin gelöst und mit BSTFA derivatisiert ins GC/MS injiziert.

4.7.4 Analyse des Hexanextraktes

Um eventuell vorhandene Fettsäuren identifizieren zu können wurde eine Probe des Extraktes in Chloroform gelöst und mit $\text{BF}_3 \times \text{MeOH}$ (10 %) und MeOH refluxiert um möglicherweise vorhandene

Ester zu spalten und Fettsäuren zu methylieren. 2 μ L der Analyselösung wurden ins GC/MS injiziert (Methode 3). Es konnten keine Fettsäuremethylester oder ähnliche wachsartige Substanzen identifiziert werden.

Wie bei den beiden anderen Proben *Chipia* und *Yuram* lassen sich hier mögliche Triterpene identifizieren. Das GC/MS zeigt deutliche Peaks bei Retentionszeiten von 31.444, 31.581 und 32.202 min die alle eine Molare Masse von 468 g/mol aufweisen (Tab. 4.10). Hierbei könnte es sich bei dem Peak bei $R_t = 31.444$ um β -Amyrinacetat handeln, da auch hier die für Amyrin-Derivate charakteristischen m/z von 218 und 203 mit den höchsten Intensitäten auftauchen.

Tab. 4.10: Triterpene von *Pityuk III* im GC/MS (Methode 3)

Eintrag	Retentionszeit (min)	Masse M+	Fragmente	Substanz
1	31.444	468	219 (19), 218 (100) , 204 (11), 203 (50) , 189 (19), 175 (10), 147 (10), 135 (14), 133 (12), 121 (14), 119 (17), 109 (17), 107 (18), 105 (17), 95 (22), 94 (10), 93 (17), 91 (13), 81 (19), 79 (12), 69 (33), 67 (10), 55 (22), 43 (66), 41 (19)	β -Amyrinacetat
2	31.581	468	453 (16), 231 (11), 218 (42), 207 (27), 206 (11), 205 (40), 204 (93) , 203 (32), 191 (17), 190 (25), 189 (100) , 178 (15), 177 (76) , 176 (19), 175 (37), 163 (10), 161 (20), 159 (10), 149 (13), 147 (20), 145 (10), 136 (10), 135 (27), 134 (13), 133 (24), 123 (14), 122 (12), 121 (35), 120 (10), 119 (33), 109 (35), 107 (33), 105 (27), 95 (48), 93 (29), 91 (23), 83 (10), 81 (36), 79 (18), 71 (10), 69 (38), 67 (19), 57 (12), 55 (32), 43 (89), 41 (25), 28 (13)	n. i.
3	32.202	468	453 (12), 393 (10), 218 (43) , 207 (13), 205 (14), 204 (20), 203 (28), 201 (13), 191 (21), 190 (25), 189 (61) , 187 (14), 177 (10), 175 (21), 173 (11), 163 (10), 161 (21), 159 (11), 149 (17), 148 (12), 147 (24), 145 (12), 137 (11), 136 (20), 135 (38), 134 (15), 133 (26), 123 (26), 122 (19), 121 (42), 120 (12), 119 (31), 109 (42), 108 (20), 107 (46) , 105 (30), 95 (47), 94 (13), 93 (45), 91 (25), 83 (12), 81 (44), 79 (27), 69 (55), 68 (24), 67 (29), 55 (38), 43 (100), 41 (30)	n. i.

Die beiden anderen Substanzen weisen ebenfalls für pentazyklische Triterpene charakteristische Peaks auf, können jedoch nicht eindeutig identifiziert werden.

5 Diskussion und Ausblick

5.1 Synthese von Polyethern

Schwerpunkt des synthetischen Teils dieser Arbeit war die Herstellung von geeigneten Monomeren, die als Oligomere Block-Copolymere in TPEs darstellen. Im Vordergrund stand hier die Synthese aus nachwachsenden Rohstoffen wie beispielsweise Fettalkoholen. Die Ethermonomere wurden durch Palladium-katalysierte Ethersynthese ausgehend von entsprechenden Allylalkylcarbonaten hergestellt. Die Herstellung dieser Eduktcarbonate war nicht vorrangig in dieser Arbeit, weshalb eine einfache Syntheseroute mit Allylchloroformiat und dem entsprechenden Fettalkohol gewählt wurde. An dieser Stelle sei erwähnt, dass es neben der gewählten Methode zur Carbonatsynthese auch andere Methoden zur Synthese von Alkylcarbonaten gibt, die zum Beispiel von Dimethylcarbonat ausgehen (BARRY, *et al.* 1988, FISCHER, *et al.* 1979). Eine Synthese nach diesen beiden Carbonataustauschreaktionen lieferte jedoch lediglich die symmetrischen Dialkylcarbonate und keine Methylalkylcarbonate. Vielversprechender scheint hier die Synthese von Mutlu *et al.*, bei der ebenfalls ausgehend von DMC und verschiedenen Alkoholen selektiv Methylalkylcarbonate gebildet werden (MUTLU, *et al.* 2012). Diese TBD (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en) - katalysierte Reaktion könnte auf die Verwendung von Diallylcarbonat und Fettalkohol als Edukte zur Synthese von Allylalkylcarbonaten optimiert werden. Auch Palladiumkatalysierte Carbonataustauschreaktionen wie sie bereits mit Diallylcarbonat und einfachen Alkoholen (GORDILLO & LLOYD-JONES 2012) oder mit Allylethylcarbonat und Zuckern (LAKHMIRI, *et al.* 1989) beschrieben wurden, konnten auf die Synthese von langkettigen aliphatischen Alkylcarbonaten nur mit schlechten Ausbeuten und Umsätzen übertragen werden.

Der Focus dieser Arbeit sollte jedoch, wie bereits erwähnt, auf der Synthese der Ether liegen, weshalb die „Allylchloroformiat-Methode“ als einfache Synthesemethode verwendet wurde. Diese erfolgte in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Dieskau & Plietker, die verschiedenste Alkohole, darunter auch der Fettalkohol Dodecanol, mit Allylchloroformiat umsetzten (DIESKAU & PLIETKER 2011). Die Ausbeuten der Allylalkylcarbonate lagen in allen Fällen über 60 % und wurden nicht weiter optimiert. Für einen industriellen Einsatz wäre hier sicher eine Optimierung der Ausbeuten notwendig. Von Vorteil ist hier sicherlich, dass es keine Nebenprodukte gibt, sondern lediglich unumgesetzter Fettalkohol zurück bleibt, der durch Destillation relativ einfach zurückgewonnen werden kann.

Der Fokus dieser Arbeit lag in der Entwicklung einer effizienten, atomökonomischen Synthese ohne Einsatz von giftigen Chemikalien, welche durch eine Palladium-katalysierte Ethersynthese erreicht wurde. Diese ist im Gegensatz zu klassischen Ethersynthesen wie der Williamsonschen Ethersynthese ungiftig, da keine bromhaltigen Nebenprodukte entstehen sondern lediglich CO₂. Auch ist bekannt das die Williamsonsche Ethersynthese bereits im kleinen Maßstab nicht besonders effizient ist (FEHRENBACHER & RIEPL 2009). Grundlage für die durchgeführten Untersuchungen bildete die Publikation von Guibe *et al.* (GUIBE & SAINT M'LEUX 1981), der bereits 1981 eine Palladium-katalysierte Ethersynthese mit Pd(PPh₃)₄ bzw. Pd(OAc)₂ + 5 PPh₃ ausgehend von Allylcarbonaten beschreibt. Hierbei handelte es sich jedoch um Allylbenzylcarbonate und Allylcarbonate von Glycerin und nicht um langkettige Allylalkylcarbonate. Es sind eine Menge Palladium-katalysierter Reaktionen mit allylischen Substraten bekannt, die zu neuen C-C-Bindungen führen (TSUJI 1986a, b, TSUJI & MINAMI 1987), jedoch funktionieren diese eher schlecht, wenn ein Sauerstoffnukleophil verwendet

wird, um stattdessen eine neue C-O-Bindung zu bilden. Allylalkylcarbonate hingegen reagieren mit Pd(0) in einer intramolekularen Decarboxylierungs-Allylierungs-Reaktion und das *O*-Nukleophil wird allyliert. Zur Optimierung dieser Reaktion mit langkettigen Carbonaten wurde die Reaktion von Allyloleylcarbonat zum Allyloleylether gewählt. Dabei konnte festgestellt werden, dass Pd(PPh₃)₄ als „fertiger“ Katalysator die besten Ausbeuten lieferte. Die *in situ* Herstellung aus Pd(OAc)₂ und PPh₃ lieferte die besten Ausbeuten in einem Verhältnis von 1 Pd(OAc)₂ zu 4 PPh₃ und musste vor Zugabe des Carbonates erfolgen. Als die besten Lösungsmittel wurden wie bei Guibe *et al.* (GUIBE & SAINT M'LEUX 1981) THF und Benzol identifiziert. Weiterhin wurde der Einsatz einer anderen Pd(0)-Spezies untersucht und verschiedene Liganden wurden getestet. Die Kombinationen von Pd(OAc)₂ und dppe oder auch P(OPh)₃ lieferten nach GC/MS-Analyse Ausbeuten um die 50 % und lagen somit im Bereich der Ausbeuten die auch mit Pd(PPh₃)₄ erreicht werden konnten. Genau wie bei der Synthese der Carbonate entstand auch bei der Ethersynthese als Nebenprodukt der Reaktion lediglich der entsprechende Fettalkohol, der destillativ oder chromatographisch entfernt werden kann.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die allylische Doppelbindung, die für diese Reaktion notwendig ist, nicht zwingend terminal sein muss, sondern dass sich diese auch innerhalb einer CH₂-Kette in Allylposition zur Carbonatfunktionalität befinden kann. Hierzu wurde Ethylundec-2-enylcarbonat mit einer Ausbeute von 30 % zum entsprechenden Ethylundec-2-enylether umgesetzt, der jedoch als *cis/trans*-Isomerengemisch erhalten wird. Diese Tatsache ist für die weitere Umsetzung der Monomere mittels Metathese jedoch weitgehend unerheblich. Die Erkenntnis, dass es sich nicht unbedingt um eine terminale Doppelbindung in Allylposition handeln muss, erweitert die Palette der möglichen Edukte für die Palladiumkatalysierte Ethersynthese zusätzlich.

Um den Pool der Carbonatedukte für die Ethersynthese zu erweitern, diese jedoch unbedingt eine Doppelbindung in Allyl-Position benötigen, wurde mittels Isomerisierungskatalysatoren versucht, eine Doppelbindung in beliebiger Position in eine Allyl-Position zu verschieben. Ethylloleylcarbonat diente als Testsubstanz und verschiedene Palladium-, Ruthenium-, Rhodium- und Iridiumkatalysatorsysteme wurden eingesetzt. Dabei konnte lediglich bei [Pd(μ -Br)(P^tBu₃)₂]₂ und HClRu(CO)(PPh₃)₃ eine Isomerisierungsaktivität mittels GC/MS nachgewiesen werden. Ein geplanter „Abfang“ der Reaktion mit Pd(PPh₃)₄ und Weiterreaktion zum Ethylalkenylether konnte nicht erreicht werden. Dies könnte an der Inkompatibilität der beiden Isomerisierungskatalysatoren und Pd(PPh₃)₄ liegen. Der Grund für die erfolglosen Isomerisierungsversuche aller anderen Katalysatorsysteme ist wohl in der Carbonatfunktionalität zu suchen, da dies den wesentlichen Unterschied zu langkettigen ungesättigten Fettsäuren bzw. Fettsäureestern darstellt, deren Doppelbindungen bereits mehrfach erfolgreich isomerisiert wurden (FRANCE, *et al.* 1994, GOLDBACH, *et al.* 2015, HUBER, *et al.* 2013, LARSEN 2012). Um die hergestellten Produktether der Pd-katalysierten Reaktionen eindeutig identifizieren und von eventuell gebildeten Isomeren im GC/MS unterscheiden zu können, wurden die Ether Allyloleylether (**19**), Allylundec-10-enylether (**23**) und 1-Ethoxyundec-2-en (**25**) auf alternative Weise synthetisiert. Nach einer Methode von Biermann *et al.* (BIERMANN & METZGER 2014) wurden die entsprechenden Ester mit GaBr₃ und O(SiHMe₂)₂ zu den Ethern reduziert und eine Übereinstimmung der spektroskopischen Daten festgestellt.

Die Metathese der Ethermonomere wurde mit Grubbs I als Katalysator durchgeführt und lieferte die gewünschten Etheroligomere mit verschiedenen CH₂-Kettenlängen zwischen den Sauerstoffatomen.

Grubbs erwies sich hierbei als Metathese-Katalysator der Wahl, da er die Etherfunktionalität toleriert und im Gegensatz zum Schrockkatalysator oder dem Wolframkatalysator $W(CH^tBu)(N-2,6-C_6H_5-Pr_2)[OCMe(CF_3)_2]_2$ Ether umsetzt, die wie die Allylether dieser Arbeit nur eine CH_2 -Gruppe zwischen der terminalen Doppelbindung und dem Sauerstoffatom besitzen (WAGENER & BRZEZINSKA 1991, WAGENER, *et al.* 1997b). Oligoether mit ähnlichen Strukturen und Kettenlängen waren demnach bereits früher Gegenstand verschiedener Forschungsarbeiten (BRZEZINSKA & WAGENER 1992, RIO, *et al.* 2011, TÜRÜNÇ, *et al.* 2011, WAGENER & BRZEZINSKA 1991), jedoch nur wenige davon basieren auf nachwachsenden Rohstoffen wie in der vorliegenden Arbeit.

Bei der Metathese wurde hauptsächlich die Oligomerisierung von Allylundecenylether untersucht, da diese Verbindung zwei terminale und somit vermeintlich reaktivere Doppelbindungen besitzt. Eine Analyse mittels GPC weist auf Oligomere zwischen 3 und 8 Monomereinheiten hin. Die gewünschte Anzahl von Einheiten liegt bei etwa 5 Monomere für ein Oligomer, was somit im Schnitt erreicht werden konnte. Das anschließende Endcapping des Oligomeres durch Undecenol lieferte das fertige Block-Copolymer. Somit ist es möglich, ausgehend von nachwachsenden Rohstoffen, Etheroligomere mit definierten Kettenlängen zwischen den Sauerstoffatomen zu bilden und dadurch eine definierte Polarität zu schaffen.

Ein weiterer Punkt dieser Arbeit war die Synthese eines Molybdänkatalysators, der als Isomerisierungskatalysator fungieren sollte, da neben Palladium- auch Molybdänkomplexe für ihre Reaktionen mit allylischen Doppelbindungen bekannt sind (TROST & LAUTENS 1982). Als Vorteile des Einsatzes von Mo-Komplexen im Gegensatz zu Pd-Komplexen sind hier vor allem die niedrigeren Kosten und die Giftigkeit des Palladiums zu nennen. Ziel war die Herstellung eines Molybdänhydridkomplexes mit dem eine Isomerisierung erreicht werden sollte. Dazu wurde ein bis dato unbekannter Formiatkomplex $[Mo(\eta^3-C_3H_5)(HCOO)(CO)_2(bipy)]$ synthetisiert, der jedoch keine Isomerisierungsaktivität zeigte. Die Versuche dazu wurden jedoch lediglich an Oleylformiat als Substrat durchgeführt und können in Zukunftsarbeiten vertieft werden.

5.2 Wachse aus Pflanzenproben des Amazonas Tieflandes

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Bioprospektion von Pflanzensäften aus dem Amazonas Tiefland in Ecuador. Es wurden 26 Proben gesammelt wovon drei genauer untersucht werden konnten. Die Tatsache das nur drei Proben genauer untersucht werden konnten ist auf das Altern der Pflanzensäfte zurückzuführen. Viele der Pflanzenmilche waren bei Ankunft im Labor bzw. nach der Trocknung der Proben bereits sichtbar verändert oder wurden trotz aller Sorgfalt vom Schimmel befallen. Die Lösung dieses Problems könnte in einer Extraktion und eventuell sogar Analyse vor Ort liegen. Eine Tiefkühlung der Proben bereits an Ort und Stelle wäre ebenfalls wünschenswert, gestaltet sich jedoch aufgrund der äußeren Umstände schwierig. Die drei näher untersuchten Proben lieferten trotz vielversprechender physikalischer Eigenschaften nicht die gewünschten Ergebnisse in Bezug auf die chemische Zusammensetzung.

Chipia liefert bereits als Rohsubstanz gelöst in Toluol bei direkter Injektion ins GC/MS deutliche Peaks, die nach ihrem Massenspektrum auf Triterpene hinweisen. Identifiziert werden konnte hier Oleanonaldehyd. Die Probe *Chipia* lieferte bei einer Wasserdampfdestillation 4 % ätherisches Öl. Da es sich bei *Chipia* möglicherweise um eine Protium Spezies handelt, ist dieses Ergebnis nicht

ungewöhnlich, da bereits vorher ätherische Öle aus Protium Spezies gewonnen wurden (DA SILVA, *et al.* 2013, MARQUES, *et al.* 2010). Im Vergleich mit der Literatur wurden unter anderem α -Copaen, Humulen, Cedren und vor allem ein sehr hoher Anteil Junenol identifiziert.

Das Bienennest *Yuram* zeigt nach Extraktion mit Toluol und anschließender Derivatisierung die Fettsäuren C16, C18:1, C18, C20, C22 und C24. Die GC/MS-Spektren weisen außerdem sehr dominante Peaks mit $M^+ = 424$ auf. Diese Peaks tauchen sowohl bei der Analyse der Substanzen nach Jiménez *et al.* (JIMÉNEZ, *et al.* 2006) auf, als auch bei einer Festphasenextraktion in der mit Hexan eluierten Fraktion, die eigentlich Sterolester und Wachsester enthalten sollte. Dabei dürfte es sich zumindest einmal um α -Amyrinon, einem Triterpen, handeln welches in Baumharzen bereits früher gefunden wurde (ASSIMOPOULOU & PAPAGEORGIOU 2005a, b, LANGENHEIM 2003, RÜDIGER & VEIGA-JUNIOR 2013, SIANI, *et al.* 2012). Dafür sprechen die für diese Substanz typischen Fragmente im Massenspektrum bei $m/z = 203$ und 218 sowie auch das FTIR-Spektrum der isolierten beiden Verbindungen. Dieser Peak ist sowohl bei *Chipia* als auch bei *Yuram* zu finden. Da *Yuram* von den Bienen aus verschiedenen Baumsäften zusammengetragen wird, ist diese Tatsache jedoch nicht verwunderlich. Die Fettsäuren C16 bis C24 stammen vermutlich aus Triglyceriden, deren Vorkommen in Pflanzenexsudaten ebenfalls literaturbekannt ist (LANGENHEIM 2003).

Die Probe *Pityuk III* wurde ebenfalls sequentiell extrahiert, wobei sich der Großteil der Verbindungen bereits mit Hexan herauslösen lässt. Bei einer Analyse des Extraktes mittels GC/MS wird auch hier deutlich, dass es sich bei den Inhaltsstoffen hauptsächlich um Triterpene handelt, hier mit einem m/z von 468. Bei den drei Signalen mit dieser Masse konnte das Signal, dass bei einer Retentionszeit von 31.444 min erhalten wurde, aufgrund seines Massenspektrums der Verbindung β -Amyrinacetat zugeordnet werden.

Bei den identifizierten Substanzen in den drei näher untersuchten Proben handelt es sich also hauptsächlich um Triterpene, deren Vorkommen in Baumsäften bereits in der Literatur bekannt ist (LANGENHEIM 2003). Die Analyse der weiteren gefundenen Proben wäre vor allem in Bezug auf *Urutz* und *Taan Numi* aufgrund der vielversprechenden physikalischen Eigenschaften dieser Baumsäfte interessant. Deshalb sollte für eine zukünftige Bioprospektion im Amazonasgebiet zunächst das Problem der Probenkonservierung gelöst werden um das Altern von vielversprechenden Proben zu vermeiden. Des Weiteren beinhaltet die Biodiversität im tropischen Regenwald Ecuadors mit ziemlicher Sicherheit noch weitere interessante Baumsäfte, die es zu erforschen gilt.

5.3 Gesamtdiskussion

Im Vergleich der beiden Aspekte Extraktion und Synthese lieferte die Synthese in dieser Arbeit vielversprechendere Ergebnisse. Es konnte eine atomökonomische Palladiumkatalysierte Synthese entwickelt werden, die über Allylalkylcarbonate, ausgehend von Fettalkoholen, und somit von nachwachsenden Rohstoffen die gewünschten Ethermonomere in guten Ausbeuten liefert. Das Allylundec-10-enylether-Monomer (**23**) konnte schließlich durch Metathese und entsprechendem Endcapping mit 10-Undecen-1-ol zum Oligomer umgesetzt werden, welches ein Copolymer für TPEs wie **5** in Kapitel 2 (Abb. 2.1) darstellen kann. Oligoether mit ähnlichen Kettenlängen und somit ähnlich geringer Polarität wurden bereits früher untersucht, die wenigsten basieren jedoch auf nachwachsenden

Rohstoffen wie die erst kürzlich publizierte Arbeit von Dannecker *et al.* (DANNECKER, *et al.* 2018) die auf der Ethersynthese von Biermann *et al.* (BIERMANN & METZGER 2014) basiert.

Die Gewinnung von derartigen Verbindungen durch die Extraktion von Pflanzenmaterial wäre wünschenswert, da so sowohl auf Erdöl als auch auf aufwändige Synthesemethoden verzichtet werden könnte, konnte jedoch in dieser Arbeit nicht erreicht werden. Das Problem der Probenkonservierung könnte jedoch in Zukunft gelöst werden und die Biodiversität des Amazonasgebietes ist mit Sicherheit noch nicht ausgeschöpft.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeiner Experimenteller Teil

6.1.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von kommerziellen Herstellern (VWR, Carl Roth, Th. Geyer) käuflich erworben und soweit nicht anders vermerkt ohne weitere Aufreinigung verwendet.

6.1.2 Geräte und Methoden

Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur Reaktionsverfolgung wurden Kieselgelplatten mit Fluoreszenzindikator (Silica gel 60 F254 Aluminium sheets) der Firma Merck verwendet. Die Auswertung erfolgte bei den Wellenlängen $\lambda = 254 \text{ nm}$ oder $\lambda = 360 \text{ nm}$, sowie durch das Anfärben mit 50 %iger Schwefelsäurelösung.

Festphasenextraktion (SPE)

Festphasenextraktive Trennungen wurden mit Strata SPE-Kartuschen von Phenomenex durchgeführt. Als feste Phase wurde dabei aminopropyl-modifiziertes Kieselgel verwendet. Vor dem Auftragen der Substanz fand eine entsprechende Konditionierung statt.

Flashchromatographie

Die chromatographischen Trennungen wurden an einer Puriflash 4250 mit den angegebenen Lösungsmitteln und fertigen Kieselgelsäulen Silica HP 50 μm durchgeführt. Die dryloads wurden mit Kieselgel 60 (40-63 μm) von VWR hergestellt.

Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS)

Es wurde ein Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer der Firma Hewlett Packard verwendet (HP6890 mit MS Detektor HP MS 5973). Als Säule diente eine mittelpolare Kapillarsäule (Rxi-5ms, 5 % Diphenyl-, 95 % Dimethylsiloxan, $l = 30 \text{ m}$, $d = 0.25 \text{ mm}$, Filmdicke $0.25 \mu\text{m}$; Restek). Das Trägergas war Helium 5.0 (Reinheit 99.996 %). Die Proben wurden entweder direkt oder nach Derivatisierung mit BSTFA analysiert.

Methode 1: 50 °C (1 min), 50 – 100 °C (15 °C/min), 100 – 200 °C (25 °C/min), 200 °C (14 min), 200 – 300 °C (25 °C/min), 300 °C (5 min)

Methode 2: 50 °C (1 min), 50 – 200 °C (40 °C/min), 200 – 300 °C (4 °C/min), 300 °C (20 min)

Methode 3: 80 °C (1 min), 80 – 200 °C (30 °C/min), 200 – 300 °C (2 °C/min), 300 °C (20 min)

Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung wurde nach Einfrieren der Proben in flüssigem Stickstoff in einer Gefriertrocknungsanlage (Christ Alpha 2-4 LDplus) durchgeführt.

Glovebox

Arbeiten unter Stickstoffschutzgasatmosphäre wurden in einer Glovebox Unilab® der Firma M. Braun Inertgas Systeme GmbH durchgeführt. Diese wurde im Überdruck-Modus und Restgehalten < 1 ppm Wasser und Sauerstoff betrieben.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die GPC-Spektren wurden mit einer RP-18 Säule an einem Shimadzu LC-20AD HPLC Pumpensystem verbunden mit einem PDA-Detektor SPD-M20A, Brechzahl-detektor Bischoff 8110 und ELSD-LTII von Shimadzu gemessen. Als Lösungsmittelsystem wurde THF isokratisch verwendet. Es wurde mit Polyethylenglycol (PEG)-Standards in THF kalibriert. Die GPC-Messungen wurden durchgeführt von Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, BU Industrial & Consumer Specialties, Werk Gendorf.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden an einem Nicolet 380 FT-IR der Firma Thermo Scientific ohne weitere Probenvorbereitung mit einem Smart Diamond ATR aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden wurde in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die Bandenintensitäten wurden als wenig intensiv (w), mittelstark (m), stark (s) und breit (b) charakterisiert.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Spektren wurden an einem Jeol JNM-ECS-400 aufgenommen. Die Substanzen wurden dazu in deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Die Multiplizitäten wurden als Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Multipllett (m), Dublett von Dublett (dd) sowie Dublett von Triplett (dt) angegeben.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden an einem MPM-H2 der Firma Schorpp-Gerätetechnik gemessen und werden unkorrigiert angegeben.

Synthese-Mikrowelle

Reaktionen in der Mikrowelle wurden in einer CEM Discover S-Klasse, einem single mode System durchgeführt. Die Überwachung und Steuerung erfolgte über die Software CEM Synergy. Für die Reaktionen wurden mL-Reaktionsgefäße der Firma CEM (Kamp-Lintfort, Deutschland) mit Schnapp-Deckel verwendet. Der Druck wurde außen auf den Septen der Deckel über einen Sensor gemessen. Das Drucklimit war auf 18 bar eingestellt.

6.2 Synthese der Verbindungen

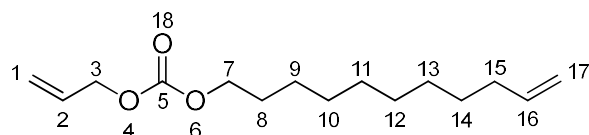
6.2.1 Synthese der Carbonate

6.2.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Carbonate 6, 8, 10, 12, 14, 16 und 17

Der entsprechende Alkohol (1 eq) wird in THF (0.4 M) gelöst und Pyridin (1.4 eq) wird zugegeben. Unter Rühren wird bei 0 °C Allylchloroformiat (1.2 eq) zugetropft. Dabei entweicht wegen der Feuchtigkeit HCl. Es wird weiter über Nacht bei RT gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt (Pyridin HCl). Man quenchst mit Wasser und extrahiert dreimal mit Ethylacetat. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit HCl (2N) (2x), gesättigter Natriumhydrogencarbonatlsg. und Brine gewaschen. Nach trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen. Die Carbonate werden mit Flash-Chromatographie auf einer Kieselgelsäule mit Hexan:EtOAc gereinigt. Man erhält gelbes Öl.

Die Ethylcarbonate wurden analog zu den Allylcarbonaten aus Ethylchloroformiat und Alkohol hergestellt.

Allylundec-10-en-1-ylcarbonat (6)



Summenformel: C₁₅H₂₆O₃

Ansatz: 1.4 g (8.3 mmol)

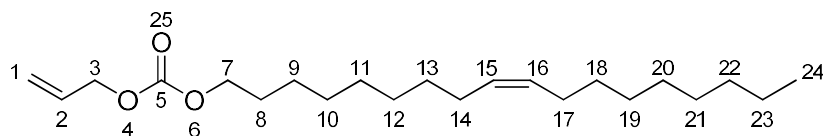
Ausbeute: 1.6 g (6.3 mmol, 76 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.93 (m, 1H, H-2), 5.80 (m, 1H, H-16), 5.30 (m, 2H, H-1), 5.02 – 4.88 (m, 2H, H-17), 4.61 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, H-3), 4.13 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-7), 2.03 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H, H-15), 1.71 – 1.60 (m, 2H, H-8), 1.43 – 1.22 (m, 12H, H-9-14).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.24 (C-5), 139.29 (C-16), 131.84 (C-2), 118.89 (C-1), 114.25 (C-17), 68.40 (C-7), 68.36 (C-3), 33.91 (C-15), 29.53, 29.49 (C-12 & C-13), 29.30, 29.20 (C-11 & C-14), 29.03 (C-10), 28.78 (C-8), 25.80 (C-9).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3080 (w), 2925 (m), 2854 (m), 1744 (s), 1641 (w), 1456 (w), 1394 (w), 1362 (w), 1245 (s), 992 (m), 959 (m), 909 (m), 791 (m), 723 (w), 638 (w), 553 (w).

GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 10.77 min) *m/z* (%) = 192 (0), 163 (1), 151 (16), 143 (0), 135 (4), 123 (10), 109 (44), 103 (22), 97 (40), 95 (76), 81 (71), 67 (69), 55 (88), 41 (100), 39 (33), 29 (20).

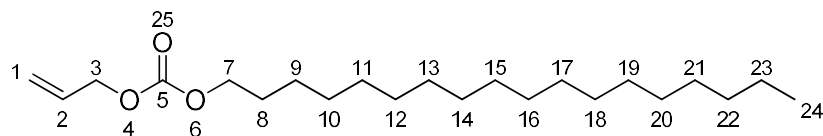
(Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (8)**Summenformel:** C₂₂H₄₀O₃**Ansatz:** 4.0 g (15 mmol)**Ausbeute:** 3.3 g (9 mmol, 62 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.93 (ddt, *J* = 16.8, 10.5, 5.7 Hz, 1H, H-2), 5.44 – 5.21 (m, 4H, H-1;15;16), 4.61 (dt, *J* = 5.8, 1.3 Hz, 2H, H-3), 4.13 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-7), 2.00 (dd, *J* = 13.6, 7.8 Hz, 4H, H-14 & H-17), 1.74 – 1.60 (m, 2H, H-8), 1.44 – 1.18 (m, 22H, H-9-13;18-23), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, H-24).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.24 (C-5), 131.84 (C-2), 130.09, 129.89 (C15+16), 118.87 (C-1), 68.39 (C-7), 68.35 (C-3), 32.03 (C-21), 29.89, 29.84, 29.79, 29.65, 29.50, 29.45, 29.31, 28.79, 27.34, 27.30 (C-10-14;17-22), 25.81 (C-9), 22.81 (C-23), 14.22 (C-24).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3084 (w), 3005 (w), 2922 (m), 2853 (m), 1746 (s), 1650 (w), 1461 (w), 1394 (w), 1362 (w), 1291 (w), 1248 (s), 963 (m), 931 (w), 791 (w), 722 (w), 554 (w).

GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 25.41 min) m/z (%) = 352 (1), 311 (2), 281 (0), 249 (18), 233 (0), 222 (2), 207 (3), 193 (6), 179 (8), 165 (12), 151 (18), 137 (30), 123 (48), 111 (44), 109 (70), 95 (100), 81 (92), 69 (84), 57 (47), 55 (96), 43 (42), 41 (99), 29 (17).

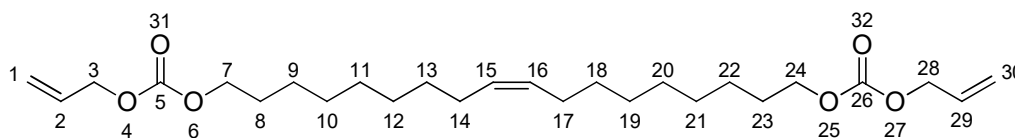
Allyloctadecylcarbonat (10)**Summenformel:** C₂₂H₄₂O₃**Ansatz:** 2.3 g (8.3 mmol)**Ausbeute:** 2.8 g (7.9 mmol, 96 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.00 – 5.88 (m, 1H, H-2), 5.39 – 5.24 (m, 2H, H-1), 4.62 (dt, *J* = 5.8, 1.3 Hz, 2H, H-3), 4.14 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-7), 1.72 – 1.62 (m, 2H, H-8), 1.25 (s, 30H, H-9-23), 0.88 (dd, *J* = 7.5, 6.2 Hz, 3H, H-24).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.28 (C-5), 131.86 (C-2), 118.95 (C-1), 68.44 (C-3 & C-7), 32.08 (C-22), 29.85, 29.71, 29.64, 29.52, 29.37 (C-10-21), 28.82 (C-8), 25.84 (C-9), 22.84 (C-23), 14.27 (C-24).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3084 (w), 2958 (m), 2916 (m), 2871 (m), 2849 (m), 1745 (s) (-OCOO), 1651 (w), 1467 (m), 1368 (w), 1362 (w), 1251 (s), 990 (m), 958 (m), 899 (m), 791 (m), 721 (w).

GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 25.62 min) m/z (%) = 355 (0), 313 (0), 281 (0), 250 (8), 224 (5), 208 (1), 194 (2), 181 (3), 167 (4), 153 (7), 139 (12), 125 (29), 111 (52), 103 (100), 97 (76), 85 (40), 83 (69), 69 (55), 57 (65), 55 (49), 43 (43), 41 (58), 29 (8).

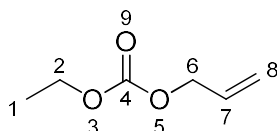
Diallyloctadec-9-ene-1,18-diylldicarbonat (12)**Summenformel:** C₂₆H₄₄O₆**Ansatz:** 2.1 g (7.3 mmol)**Ausbeute:** 2.3 g (5.0 mmol, 68 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.99 – 5.87 (m, 2H, H-2 & H-29), 5.39 – 5.22 (m, 6H, H-1;30;15+16), 4.61 (d, *J* = 5.9 Hz, 4H, H-3 & H-28), 4.12 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, H-7 & H-24), 1.95 (d, *J* = 3.5 Hz, 4H, H-14 & H-17), 1.65 (p, *J* = 6.7 Hz, 4H, H-8 & H-23), 1.27 (s, 20H, H-9-13;H-18-22).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 155.23 (C-5 & C-26), 131.82 (C-2 & C-29), 130.44 (C-15 & C-16), 118.89 (C-1 & C-30), 68.39 (C-7 & C-24; C-3 & C-28), 32.68, 29.70, 29.45, 29.29, 29.15 (C-8; C-10-13; C-18-21; C-23), 28.78 (C-14 & C-17), 25.80 (C-9 & C-22).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3084 (w), 2924 (m), 2853 (m), 1743 (s), 1650 (w), 1456 (w), 1394 (m), 1361 (w), 1292 (m), 1245 (s), 963 (m), 932 (m), 791 (m), 723 (w), 552 (w).

GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 28.97 min) m/z (%) = 452 (2), 349 (3), 309 (19), 267 (2), 247 (7), 207 (3), 191 (3), 177 (4), 163 (7), 149 (13), 135 (23), 123 (29), 109 (57), 95 (91), 81(92), 67 (79), 55 (71), 41 (100), 29 (8).

Allylethylcarbonat (14)**Summenformel:** C₆H₁₀O₃**Ansatz:** 1.7 g (30 mmol)

Vorschrift: Allylalkohol (destilliert) (1.7 g, 30 mmol, 1.0 eq) wird in THF (50 mL) gelöst und Pyridin (3.3 g, 42 mmol, 1.4 eq) wird zugegeben. Die Mischung wird auf 0 °C gekühlt und Ethylchloroformiat (3.9 g, 36 mmol, 1.2 eq) wird zugetropft. Es wird über Nacht bei RT gerührt. Nach quenschen mit Eiswasser (50 mL) und Extraktion mit EtOAc (3x 50 mL) werden die organischen Phasen vereinigt und mit HCl (2N, 2x 200 mL), gesättigter Natriumhydrogencarbonatlg. (200 mL) sowie Brine (200 mL) gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Es werden 2.9 g (23 mmol, 75 %) farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 2.9 g (23 mmol, 75 %)

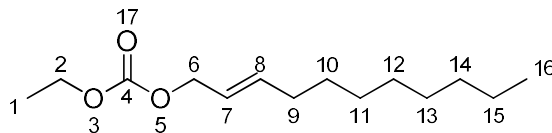
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 5.97 – 5.85 (m, 1H, H-7), 5.33 (dq, *J* = 17.0, 1.4 Hz, 1H, H-8), 5.24 (ddd, *J* = 10.6, 2.4, 1.3 Hz, 1H, H-8), 4.59 (dt, *J* = 5.8, 1.4 Hz, 2H, H-6), 4.18 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, H-2), 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, H-1).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 155.07 (C-4), 131.78 (C-7), 118.80 (C-8), 68.32 (C-6), 64.10 (C-2), 14.33 (C-1).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3088 (w), 2985 (w), 2939 (w), 2911 (w), 1741 (s), 1650 (w), 1448 (w), 1375 (m), 1293 (m), 1241 (s), 1112 (w), 1090 (w), 993 (m), 936 (m), 870 (m), 790 (m), 641 (w), 555 (w), 422 (w).

GC/EI-MS: (Methode 1, $R_t = 3.92$ min) m/z (%) = 130 (0), 102 (1), 91 (1), 84 (2), 63 (8), 58 (99), 57 (100), 45 (11), 44 (3), 43 (7), 42 (6), 41 (90), 40 (14), 39 (43), 38 (5), 31 (8), 30 (12), 29 (71), 28 (15), 27 (28), 26 (7), 15 (3).

(E)-Ethylundec-2-enylcarbonat (16)



Summenformel: $C_{14}H_{26}O_3$

Ansatz: 1.30 g (10.0 mmol)

Vorschrift: Ethylallylcarbonat (1.3 g, 10 mmol, 1.0 eq) und 1-Decen (1.4 g, 10 mmol, 1.0 eq) werden in einem Schlenk vorgelegt und mit Stickstoff geflutet. (Kein Entgasen möglich da flüchtige Verbindungen). Zu dieser Mischung werden Grubbs II (42.4 mg, 0.05 mmol, 0.005 eq), CuI (57.2 mg, 0.3 mmol, 0.03 eq) und Et_2O (30 mL) gegeben. Es wird über Nacht bei 35 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das Gemisch über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Anschließend wird mittels Flash-Chromatographie das Reinprodukt gewonnen.

Alternative Vorschrift: 2-Undecen-1-ol (1.02 g, 5.9 mmol, 1.0 eq) wird in THF (20 mL) gelöst und Pyridin (0.65 g, 8.3 mmol, 1.4 eq) wird zugegeben. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und Ethylchloroformiat (0.76 g, 7.0 mmol, 1.2 eq) wird zugetropft. Es wird für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit Wasser (20 mL) gequenscht und mit Ethylacetat (3 x 40 mL) extrahiert. Die organischen Phasen werden mit 2 N HCl (2 x 150 mL), gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung (150 mL) und Brine (150 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Es werden 1.62 g Rohprodukt erhalten, das mittels Flashchromatographie mit einem Gradienten aus Hexan und Ethylacetat aufgereinigt wird. Aufgrund eines technischen Defektes der Anlage werden nur 0.37 g (1.5 mmol, 26 %) Produkt als farbloses Öl erhalten.

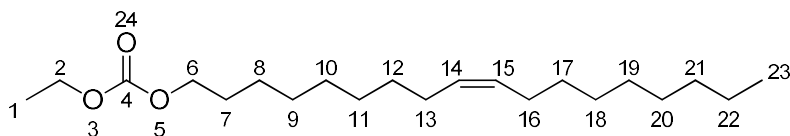
Ausbeute: 0.65 g (2.7 mmol, 27 %)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.84 – 5.75 (m, 1H, H-8), 5.61 – 5.52 (m, 1H, H-7), 4.55 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, H-6), 4.18 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, H-2), 2.04 (dd, $J = 14.2, 7.1$ Hz, 2H, H-9), 1.40 – 1.18 (m, 15H, H-10-15; H-1), 0.87 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H-16).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 155.19 (C-4), 137.59 (C-8), 123.30 (C-7), 68.60 (C-6), 63.96 (C-2), 32.36 (C-9), 31.99 (C-14), 29.54, 29.37, 29.27 (C-10-12), 28.93 (C-13), 22.79 (C-15), 14.39 (C-16), 14.21 (C-1).

IR (ATR) (cm^{-1}): 2952 (w), 2924 (m), 2854 (m), 1743 (s), 1673 (w), 1464 (w), 1379 (m), 1245 (s), 1095 (w), 970 (m), 917 (w), 873 (m), 791 (m), 722 (w).

GC/EI-MS: (Methode 1, $R_t = 9.78$ min) m/z (%) = 242 (1), 213 (2), 199 (2), 185 (2), 169 (4), 152 (28), 144 (10), 124 (62), 109 (44), 95 (83), 82 (91), 67 (89), 57 (96), 41 (100), 29 (95), 15 (2).

(Z)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (17)**Summenformel:** C₂₁H₄₀O₃**Ansatz:** 4.0 g (15.0 mmol)**Ausbeute:** 4.7 g (13.7 mmol, 91 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.39 – 5.29 (m, 2H, H-14 & H-15), 4.18 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, H-2), 4.11 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-6), 2.08 – 1.91 (m, 4H, H-13 & H-16), 1.71 – 1.57 (m, 2H, H-7), 1.41 – 1.19 (m, 25H, H-1 & H-8-12 & H-17-22), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, H-23).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.44 (C-4), 130.11, 129.91 (C-14 & C-15), 68.13 (C-6), 63.91 (C-2), 32.05 (C-13 & C-16), 29.91, 29.86, 29.80, 29.66, 29.52, 29.46, 29.34, 28.82, 27.35, 27.32, 25.85 (C-7-12 & C-17-21), 22.82 (C-22), 14.42, 14.24 (C-1 & C-23).

IR (ATR) (cm⁻¹): 2922 (m), 2853 (m), 1744 (s), 1465 (m), 1403 (w), 1386 (w), 1367 (w), 1252 (s), 1178 (w), 1119 (w), 1090 (w), 1009 (m), 967 (w), 874 (w), 791 (m), 722 (w).

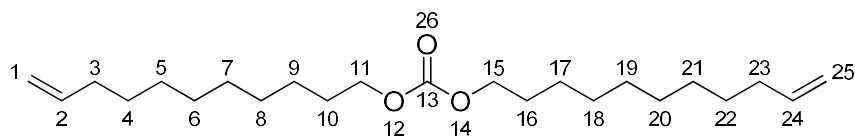
GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 24.07 min) m/z (%) = 340 (0), 251 (11), 250 (56), 166 (10), 152 (16), 138 (29), 137 (24), 125 (11), 124 (47), 123 (37), 111 (25), 110 (62), 109 (56), 97 (57), 96 (100), 95 (87), 93 (10), 91 (55), 83 (69), 82 (100), 81 (95), 80 (18), 79 (31), 71 (13), 70 (22), 69 (79), 68 (62), 67 (95), 66 (12), 63 (54), 57 (52), 56 (32), 55 (100), 54 (60), 53 (20), 45 (15), 43 (80), 42 (26), 41 (97), 39 (25), 31 (22), 29 (92), 28 (15), 27 (29).

6.2.1.2 Alternative Carbonatsynthesen**(Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (8)**

In der Glovebox werden Diallylcarbonat (0.14 g, 0.15 mL, 1 mmol, 1 eq), Oleylalkohol (268 mg, 1 mmol, 1 eq) und DMF (1 mL) für 5 min gerührt. PPh₃ (11 mg, 0.04 mmol, 0.04 eq) und Pd₂(dba)₃ (12 mg, 0.01 mmol, 0.01 eq) werden zugegeben und es wird für 18 h bei 25 °C gerührt. Durch Injektion einer Probe ins GC/MS (Methode 1) wurde die Ausbeute durch die Berechnung aus den GC-Peakflächenverhältnissen mit 35 % bestimmt.

(Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19)

In der Glovebox wird Pd(PPh₃)₄ (23 mg, 0.02 mmol, 0.05 eq) in THF (1 mL) gelöst und eine Mischung aus Oleylalkohol (100 mg, 0.40 mmol, 1.00 eq) und Allylethylcarbonat (104 mg, 0.80 mmol, 2.00 eq) in THF (2 mL) wird unter Rühren zugegeben. Es wird für 4 h bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wird über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Es werden 124 mg (0.40 mmol, quant.) Produktgemisch erhalten, das via GC/MS (Methode 1) und NMR analysiert wird.

Di(undec-10-en-1-yl)carbonat (21)**Summenformel:** C₂₃H₄₂O₃**Ansatz:** 1.7 g (10 mmol)

Vorschrift: Undecenol (1.71 g, 10 mmol, 2 eq) wird eingewogen und mit dem Kolben unter Vakuum entgast. Unter Stickstoff werden Dimethylcarbonat (DMC) (0.45 g, 421 μ L, 5 mmol, 1 eq), wasserfreies Kaliumcarbonat (138 mg, 2 mmol, 0.2 eq) und Aliquat 336 (0.41 g, 46 μ L, 0.1 mmol, 0.002 eq) zugegeben. Es wird unter Vakuum für 24 h bei 85 °C refluxiert. Nach Abkühlen lassen wird mit Hexan verdünnt und mit Wasser und 2 N HCl gewaschen. Nach trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abrotiert. Nach Aufreinigung über Flash-Chromatographie (Hexan:EtOAc) werden 0.77 g (2.1 mmol, 42 %) farbloses Öl erhalten.

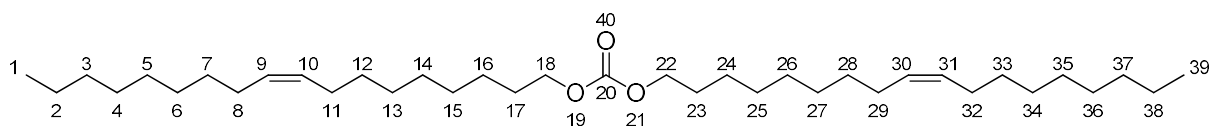
Ausbeute: 0.8 g (2 mmol, 42 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.81 (m, 2H, H-2 & H-24), 5.02 – 4.90 (m, 4H, H-1 & H-25), 4.11 (t, J = 6.7 Hz, 4H, H-11 & H-15), 2.03 (m, 4H, H-3 & H-23), 1.71 – 1.61 (m, 4H, H-10 & H-16), 1.44 – 1.23 (m, 24H, H-4-9 & H-17-22).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.59 (C-13), 139.34 (C-2 & C-24), 114.27 (C-1 & C25), 68.16 (C-11 & C15), 33.94 (C-3 & C-23), 29.56, 29.52, 29.34, 29.23, 29.05, 28.83, 25.84 (C-4-10 & C-16-22).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3076 (w), 2923 (m), 2853 (m), 1743 (s), 1640 (w), 1464 (w), 1401 (w), 1251 (s), 992 (m), 951 (m), 907 (m), 792 (m), 722 (w), 635 (w), 555 (w).

GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 25.93 min) m/z (%) = 366 (0), 337 (0), 179 (1), 152 (20), 124 (14), 123 (14), 111 (14), 110 (29), 109 (23), 97 (43), 96 (50), 95 (39), 83 (47), 82 (57), 81 (44), 69 (67), 68 (41), 67 (51), 57 (13), 56 (15), 55 (100), 54 (30), 53 (10), 43 (21), 42 (22), 41 (68), 39 (17), 29 (13).

Dioleylcarbonat (22)**Summenformel:** C₃₇H₇₀O₃**Ansatz:** 126 g (470 mmol)

Vorschrift: In einem 250 mL Dreihalskolben werden DMC (17.6 g, 200 mmol, 1 eq) Oleylalkohol (126.2 g, 470 mmol, 2.4 eq), n-Hexan (24 g, 280 mmol, 1.4 eq) und wasserfreies KOH (110 mg, 2 mmol, 0.01 eq) eingewogen. Es wird über einen Wasserabscheider refluxiert (105 °C). Ein 500 mL Dreihalskolben wird mit Hexan befüllt und ein Teil des Gemisches (70 mL) wird hinzugegeben. Außerdem wird neues KOH vorgelegt. Es wird bei 17 h für 67 °C refluxiert. Die übrigen Teile der Reaktionslösung werden ebenfalls mit Hexan verdünnt und refluxiert. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser und 2N HCl ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das Produkt wird portionsweise mittels

Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Dioleylcarbonat wird als gelbes Öl (108 g, 192 mmol, 96 %) erhalten.

Ausbeute: 108 g (192 mmol, 96 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 5.42 – 5.26 (m, 4H, H-9,10,30,31), 4.11 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, H-18 & H-22), 2.09 – 1.91 (m, 8H, H-8,11,29, 32), 1.71 – 1.60 (m, 4H, H-17 & H-21), 1.28 (d, *J* = 11.4 Hz, 44H, H-2-7, H-12-16, H-24-28, H-33-38), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, H-1 & H-39).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 155.56 (C-20), 130.07, 129.88 (C-9,10,30,31), 68.10 (C-18 & C-22), 32.04, 29.90, 29.85, 29.79, 29.66, 29.52, 29.45, 29.33, 28.82, 27.34, 27.30, 25.84 (C-3-8, C-11-17, C-23-29, C-32-37), 22.81 (C-2 & C-38), 14.22 (C-1 & C-39).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3000 (w), 2921 (m), 2852 (m), 1745 (m), 1464 (m), 1401 (w), 1378 (w), 1252 (s), 1062 (w), 1030 (w), 965 (w), 792 (w), 722 (m).

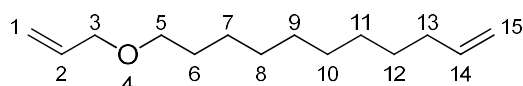
GC/EI-MS: (Methode 2, *R*_t = 43.60 min) *m/z* (%) = 563 (7), 309 (5), 251 (16), 250 (79), 249 (15), 248 (34), 222 (12), 194 (10), 166 (11), 152 (15), 151 (11), 138 (24), 137 (23), 125 (19), 124 (34), 123 (32), 121 (10), 111 (38), 110 (41), 109 (43), 97 (75), 96 (80), 95 (69), 85 (12), 84 (11), 83 (83), 82 (75), 81 (71), 80 (13), 79 (16), 71 (20), 70 (22), 69 (89), 68 (31), 67 (64), 57 (44), 56 (26), 55 (100), 54 (30), 43 (45), 42 (12), 41 (51), 29 (13).

6.2.2 Ethersynthesen

6.2.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Ether (19, 23-26)

Zur Synthese der Ether werden unter Schutzgasatmosphäre (N₂) 5 mol% Pd(OAc)₂ und PPh₃ (20 mol%) in THF gelöst und Alkylcarbonat wird zugegeben. Die Lösung wird für 4 h bei 60 – 70 °C gerührt. Nach Abkühlen wird über eine kurze Florisil-Säule filtriert und über Flash-Chromatographie aufgereinigt.

1-(Allyloxy)undec-1-en (23)



Summenformel: C₁₄H₂₆O

Ansatz: 2.8 g (10.9 mmol)

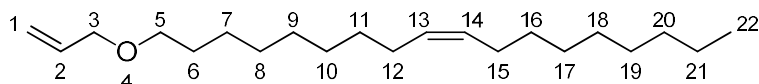
Ausbeute: 1.2 g (5.6 mmol, 51 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.98 – 5.85 (m, 1H, H-2), 5.85 – 5.75 (m, 1H, H-14), 5.31 – 5.13 (m, 2H, H-1), 5.02 – 4.89 (m, 2H, H-15), 3.98 – 3.93 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, H-3), 3.42 (t, *J* = 7.2, 6.2 Hz, 2H, H-5), 2.08 – 1.99 (m, 2H, H-13), 1.58 (dt, *J* = 14.0, 6.9 Hz, 2H, H-6), 1.42 – 1.23 (m, 12H, H-7-12).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 139.36 (C-14), 135.26 (C-2), 116.78 (C-1), 114.23 (C-15), 71.93 (C-3), 70.65 (C-5), 33.95 (C-13), 29.91, 29.67, 29.62, 29.57, 29.26, 29.07 (C-6;8-12), 26.32 (C-7).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3077 (w), 2924 (m), 2853 (m), 1744 (w), 1641 (w), 1456 (w), 1346 (w), 1259 (w), 1103 (m), 992 (m), 909 (m), 722 (w), 636 (w), 558 (w).

GC/EI-MS: (Methode 1, *R*_t = 8.33 min) *m/z* (%) = 210 (0), 195 (0), 181 (2), 163 (1), 149 (2), 135 (4), 123 (6), 109 (20), 95 (43), 83 (57), 69 (77), 67 (55), 55 (95), 43 (56), 41 (100), 29 (33).

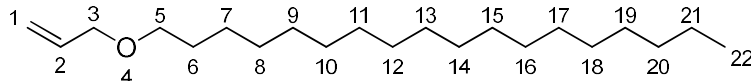
(Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19)**Summenformel:** C₂₁H₄₀O**Ansatz:** 3.0 g (8.5 mmol)**Ausbeute:** 1.3 g (4.2 mmol, 50 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.92 (m, 1H, H-2), 5.35 (m, 2H, H-13+14), 5.22 (dd, *J* = 14.0, 12.0 Hz, 2H, H-1), 3.96 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, H-3), 3.42 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-5), 2.01 (m, 4H, H-12 & H-15), 1.58 (p, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-6), 1.28 (m, 22H, H-7-11;16-21), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, H-24).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 135.27 (C-2), 130.08, 130.00 (C-13 & C-14), 116.79 (C-1), 71.94 (C-3), 70.67 (C-5), 32.76 (C-20), 32.06, 29.92, 29.85, 29.76, 29.67, 29.64, 29.48, 29.40, 27.36, 26.34 (C-6-12 & C-15-19), 22.84 (C-21), 14.26 (C-22).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3077 (w), 3012 (w), 2922 (m), 2852 (m), 1732 (w), 1645 (w), 1463 (w), 1345 (w), 1261 (w), 1105 (m), 993 (w), 919 (m), 722 (w), 558 (w).

GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 16.49 min) *m/z* (%) = 308 (1), 267 (2), 250 (2), 193 (2), 179 (2), 165 (2), 151 (3), 137 (7), 123 (15), 109 (27), 97 (37), 96 (25), 95 (48), 83 (49), 82 (37), 81 (49), 71 (20), 69 (58), 68 (20), 67 (49), 57 (34), 56 (15), 55 (85), 54 (23), 43 (47), 41 (100), 29 (18).

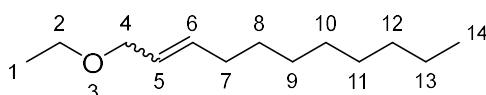
1-(Allyloxy)octadecan (24)**Summenformel:** C₂₁H₄₂O**Ansatz:** 1.0 g (2.8 mmol)**Ausbeute:** 0.6 g (1.8 mmol, 64 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.99 – 5.85 (m, 1H, H-2), 5.32 – 5.21 (m, 1H, H-1), 5.16 (m, 1H, H-1), 3.96 (dt, *J* = 5.5, 1.4 Hz, 2H, H-3), 3.42 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, H-5), 1.57 (dd, *J* = 13.2, 5.5 Hz, 2H, H-6), 1.25 (s, 30H, H-7-21), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, H-22).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 135.28 (C-2), 116.81 (C-1), 71.95 (C-3), 70.69 (C-5), 32.08 (C-20), 29.93, 29.85, 29.76, 29.67, 29.52, 26.35 (C-6-19), 22.85 (C-21), 14.27 (C-22).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3079 (w), 2956 (w), 2916 (m), 2849 (m), 1467 (m), 1429 (w), 1400 (w), 1347 (w), 1263 (w), 1103 (m), 992 (w), 920 (m), 721 (m), 558 (w).

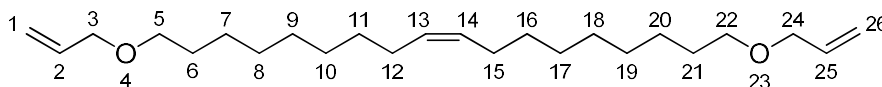
GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 17.32 min) *m/z* (%) = 310 (1), 281 (11), 125 (5), 111 (12), 97 (26), 85 (35), 83 (33), 82 (16), 81 (7), 71 (68), 70 (14), 69 (37), 68 (10), 67 (9), 58 (52), 57 (100), 56 (19), 55 (56), 43 (93), 42 (14), 41 (98), 39 (10), 29 (21), 28 (26).

1-Ethoxyundec-2-en (25)**Summenformel:** C₁₃H₂₆O**Ansatz:** 0.19 g (0.8 mmol)**Ausbeute:** 0.04 g (0.2 mmol, 25 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.63 (m, 1H, H-5-trans), 6.30 (m, 1H, H-5-cis), 6.09 – 5.94 (m, 1H, H-6-trans), 5.74 – 5.66 (m, 1H, H-6-cis), 5.53 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H, H-4-trans), 5.09 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, H-4-cis), 4.04 (q, *J* = 8.0 Hz, 2H, H-2-trans), 3.85 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, H-2-cis), 2.17 (m, 2H, H-7-trans), 2.04 (m, 2H, H-7-cis), 1.41 – 1.19 (m, 30H, H-1 & H-8-13), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, H-14).

¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 141.50, 137.53, 135.79, 133.24, 132.51, 130.98, 129.23, 116.78, 114.67, 73.44 (C-4), 67.16, 67.10 (C-2), 32.71, 32.02, 31.98, 29.76, 29.34, 29.32, 27.88, 25.48, 22.80 (C-7-13), 14.24 (C-14).

GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 6.25 min) m/z (%) = 198 (1), 99 (17), 95 (10), 85 (97), 83 (11), 81 (13), 72 (11), 71 (15), 69 (15), 68 (17), 67 (20), 57 (100), 55 (33), 54 (19), 44 (10), 43 (44), 41 (57), 39 (18), 31 (11), 29 (47), 27 (22).

(Z)-1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26)**Summenformel:** C₂₄H₄₄O₂**Ansatz:** 0.81 g (2.2 mmol)**Ausbeute:** 0.23 g (0.6 mmol, 28 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.97 – 5.85 (m, 2H, H-2 & H-25), 5.39 – 5.34 (m, 2H, H-13 & H-14), 5.29 – 5.11 (m, 4H, H-1 & H-26), 3.95 (dt, *J* = 5.4, 1.2 Hz, 4H, H-3 & H-24), 3.40 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, H-5 & H-22), 1.95 (dd, *J* = 10.7, 5.8 Hz, 4H, H-12 & H-15), 1.63 – 1.52 (m, 4H, H-6 & H-21), 1.27 (s, 20H, H-7-11; H-16-20).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 135.23 (C-2 & C-25), 130.44 (C-13 & C-14), 116.72 (C-1 & C-26), 71.89 (C-3 & C-24), 70.61 (C-5 & C-22), 32.70, 29.89, 29.74, 29.58, 29.56, 29.21 (C-6-11; C-16-21), 26.30 (C-12 & C-15).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3076 (w), 3014 (w), 2923 (m), 2852 (m), 1746 (w), 1645 (w), 1456 (w), 1398 (w), 1345 (w), 1260 (w), 1138 (m), 1103 (m), 993 (m), 966 (m), 919 (m), 723 (w), 631 (w), 558 (w).

GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 25.68 min) (Methode 2, R_t = 16.56 min) m/z (%) = 364 (2), 323 (4), 305 (1), 281 (1), 265 (3), 247 (2), 209 (1), 195 (1), 177 (2), 163 (5), 149 (10), 135 (20), 121 (22), 109 (48), 95 (82), 81 (80), 69 (53), 67 (68), 55 (74), 41 (100), 29 (7).

6.2.2.2 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Allyloleyl ether mit verschiedenen Lösungsmitteln

Unter Stickstoffatmosphäre wird $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1.3 mg, 0.006 mmol, 0.02 eq) im entsprechenden Lösungsmittel (3 mL) gelöst und PPh_3 (4.7 mg, 0.018 mmol, 0.06 eq) wird zugegeben. Anschließend wird (*Z*)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (100 mg, 0.3 mmol, 1.0 eq) zugegeben und es wird entsprechend den Angaben in Tab. 3.3 gerührt. Die Reaktionen in THF und Benzol werden aufgearbeitet und isoliert, die Reaktionen in Dioxan, Toluol und ohne Lösungsmittel werden ins GC/MS (Methode 1) injiziert und die Umsätze und Ausbeuten aus den GC-Peakflächenverhältnissen berechnet.

6.2.2.3 Messung der Kinetik via NMR

Allyloleylcarbonat (33 mg, 0.1 mmol, 1 eq) und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.4 mg, 0.002 mmol, 0.02 eq) werden in d^8 -THF (0.75 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit gegeben. Die Probe wird mit einem Septum verschlossen und geschimmt und gemessen. Daraufhin wird PPh_3 (1.6 mg, 0.006 mmol, 0.06 eq) in d^8 -THF (0.25 mL) über den Septumverschluss zugegeben. Zur Messung der ^1H -NMR-Spektren werden die scans zunächst auf 2 und die prescans auf 1 reduziert. Die Relaxationszeit wird auf 6 s gesetzt und 2 mal 23 Messungen werden gestartet. Nachdem nichts passiert, werden die scans auf 1 und die prescans auf 0 gesetzt, dafür aber die Relaxationszeit auf 300 s. Es werden wieder 2 mal 23 Messungen durchgeführt. Die Auswertung und Berechnung der Ausbeute erfolgte mit Hilfe der Integrale der Peaks bei 3.98 und 4.08 ppm.

6.2.2.4 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Allyloleyl ether unter Verwendung unterschiedlicher Liganden

Unter Stickstoffatmosphäre wird $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1.3 mg, 0.006 mmol, 0.02 eq) in THF (3 mL) gelöst und der entsprechende Ligand (0.018 mmol, 0.06 eq) wird zugegeben. Anschließend wird (*Z*)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (100 mg, 0.3 mmol, 1.0 eq) zugegeben und es wird entsprechend den Angaben in Tab. 3.4 gerührt. Die Reaktionsmischungen werden via GC/MS (Methode 1) analysiert und die Ausbeuten aus den GC-Peakflächenverhältnissen berechnet.

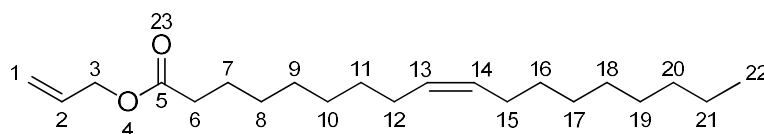
6.2.2.5 Allgemeine Vorschrift zur Isomerisierung von (*Z*)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (17)

In der Glovebox wird das jeweilige Katalysatorsystem entsprechend den angegebenen Molverhältnissen (siehe Tab. 3.5) im Lösungsmittel (1 – 2 mL) gelöst und (*Z*)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (50 mg, 0.15 mmol, 1.0 eq) wird zugegeben. Es wird bei der entsprechenden Temperatur (RT – 180 °C) für die entsprechende Zeit (1 – 48 h) gerührt. Die Reaktion wird per GC/MS (Methode 1) verfolgt indem in regelmäßigen Abständen ein Aliquot entnommen und mit Aceton verdünnt injiziert wird.

Die Reaktionsmischungen, bei denen eine Isomerisierungsaktivität festgestellt wird, werden jeweils mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1.7 mg, 0.008 mmol) und PPh_3 (7.9 mg, 0.03 mmol) versetzt und weiter gerührt. Die Reaktion wird weiter mittels GC/MS (Methode 1) verfolgt.

6.2.3 Synthese der Referenzsubstanzen

Allyloleat (31)



Summenformel: C₂₁H₃₈O₂

Ansatz: 0.6 g (10 mmol)

Vorschrift: Allylkohol (0.6 g, 10 mmol, 1.0 eq) wird in DCM (8 mL) gelöst und Pyridin (6 mL) wird zugegeben. Es wird auf 0 °C gekühlt und Ölsäurechlorid (3.3 g, 11 mmol, 1.1 eq) in DCM (6 mL) wird unter Rühren zugetropft. Es wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abrotiert, der Rückstand in Heptan (20 mL) aufgenommen und mit Wasser (20 mL), verd. HCl (2N, 20 mL) und nochmals mit Wasser (20 mL) gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das entstandene gelbe Öl wird Kugelrohrdestilliert. Nach Abdestillieren des Alkohols bleibt der Ester als oranges Öl. (0.9 g, 3 mmol, 30 %).

Ausbeute: 0.9 g (3 mmol, 30 %)

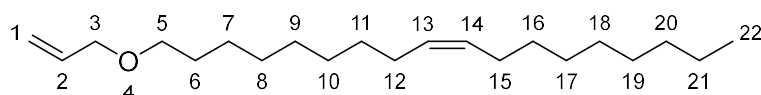
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 5.91 (m, 1H, H-2), 5.39 – 5.19 (m, 4H, H-1 & H-13 & H-14), 4.57 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, H-3), 2.41 – 2.27 (m, 2H, H-6), 2.10 – 1.92 (m, 4H, H-12 & H-15), 1.62 (dd, *J* = 14.4, 7.1 Hz, 2H, H-7), 1.28 (d, *J* = 14.2 Hz, 20H, H-8-11 & H-16-21), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, H-22).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 173.67 (C-5), 132.49, 130.16, 129.90 (C-2 & C-13 & C-14), 118.23 (C-1), 65.08 (C-3), 34.43, 33.79, 32.06, 29.92, 29.83, 29.67, 29.47, 29.30, 29.27, 29.24, 27.37, 27.31, 25.10, 22.83 (C-6-12 & C-15-21), 14.26 (C-22).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3085 (w), 3003 (w), 2923 (m), 2853 (m), 1738 (m), 1711 (m), 1648 (w), 1458 (m), 1420 (w), 1377 (w), 1239 (m), 1170 (m), 1119 (w), 1097 (w), 987 (m), 929 (m), 723 (w).

GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 23.45 min) m/z (%) = 322 (4), 281 (9), 265 (30), 264 (20), 263 (46), 245 (33), 221 (12), 193 (12), 181 (11), 179 (24), 175 (10), 167 (14), 165 (25), 163 (12), 161 (13), 153 (11), 151 (25), 149 (12), 147 (16), 139 (17), 137 (27), 135 (14), 133 (17), 127 (10), 125 (32), 123 (35), 121 (17), 119 (10), 113 (12), 112 (11), 111 (59), 110 (11), 109 (45), 107 (14), 99 (11), 98 (27), 97 (94), 95 (59), 93 (15), 85 (20), 84 (20), 83 (99), 82 (21), 81 (66), 79 (19), 71 (26), 70 (16), 69 (96), 68 (21), 67 (61), 57 (49), 56 (22), 55 (100), 54 (30), 53 (11), 43 (52), 42 (16), 41 (98), 39 (19), 29 (19).

(*Z*)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19)



Summenformel: C₂₁H₄₀O

Ansatz: 0.7 g (2.2 mmol)

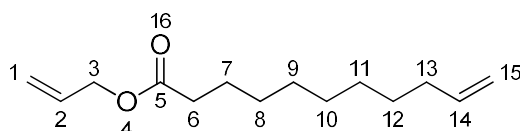
Vorschrift: Ölsäureallylester (0.70 g, 2.20 mmol, 1.00 eq) und GaBr₃ (7 mg, 0.02 mmol, 0.01 eq) werden auf 45 °C erhitzt und Tetramethyldisiloxan (0.33 g, 2.42 mmol, 1.10 eq) wird zugetropft. Es wird Gasentwicklung festgestellt und die Mischung wird für 3 h bei 50 °C gerührt. Das farblose Öl wird

in DCM aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die org. Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend abgezogen. Es werden 60 mg (0.20 mmol, 9 %) farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 60 mg (0.2 mmol, 9 %)

Spektroskopische Daten siehe Kapitel 6.2.2.1.

Allylundec-10-enoat (32)



Summenformel: C₁₄H₂₄O₂

Ansatz: 1.8 g (10 mmol)

Vorschrift: Allylalkohol (0.87 g, 15 mmol, 1.5 eq) wird in Benzol (20 mL) gelöst und Undecensäure (1.84 g, 10 mmol, 1.0 eq) wird zugegeben. 4 – 5 Tropfen Schwefelsäure (konz.) werden zugegeben und es wird für 5 h bei 90 °C refluxiert. Nach Abkühlen lassen wird das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wird in Diethylether (25 mL) aufgenommen und mit Wasser (15 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit 5 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung (20 mL) und Wasser (20 mL) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abrotiert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Hexan:EtOAc 4:1) aufgereinigt. Man erhält 1.5 g (6.8 mmol, 68 %) farbloses Öl.

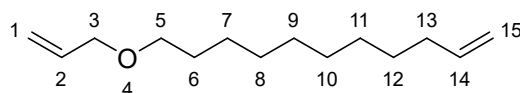
Ausbeute: 1.5 g (7 mmol, 68 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.97 – 5.86 (m, 1H, H-2), 5.80 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.6 Hz, 1H, H-14), 5.34 – 5.20 (m, 2H, H-1), 5.02 – 4.89 (m, 2H, H-15), 4.59 – 4.54 (m, 2H, H-3), 2.32 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, H-6), 2.03 (dd, *J* = 14.1, 7.0 Hz, 2H, H-13), 1.68 – 1.57 (m, 2H, H-7), 1.41 – 1.24 (m, 10H, H-8-12).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 173.62 (C-5), 139.29 (C-14), 132.49 (C-2), 118.18 (C-1), 114.27 (C-15), 65.04 (C-3), 34.40 (C-6), 33.91 (C-13), 29.40, 29.32, 29.24, 29.17, 29.02 (C-8-12), 25.07 (C-7).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3077 (w), 2925 (m), 2854 (m), 1737 (s), 1641 (w), 1456 (w), 1376 (w), 1235 (m), 1166 (m), 1115 (m), 989 (m), 909 (m), 724 (w), 635 (w), 554 (w).

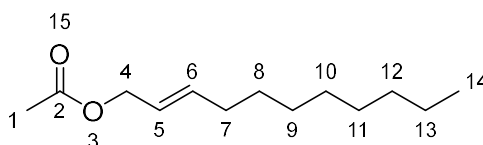
GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 9.26 min) *m/z* (%) = 224 (0), 183 (4), 165 (20), 149 (10), 147 (35), 123 (49), 121 (15), 113 (14), 109 (13), 107 (10), 100 (17), 99 (12), 98 (24), 97 (20), 96 (10), 95 (35), 93 (10), 85 (15), 84 (19), 83 (37), 82 (17), 81 (67), 79 (10), 71 (13), 69 (48), 68 (13), 67 (39), 57 (16), 56 (17), 55 (93), 54 (19), 53 (10), 43 (24), 42 (18), 41 (100), 39 (33), 29 (18), 27 (12).

1-(Allyloxy)undec-1-en (23)**Summenformel:** C₁₄H₂₆O**Ansatz:** 1.0 g (4.5 mmol)

Vorschrift: Undecensäureallylester (1.00 g, 4.46 mmol, 1.00 eq) und GaBr₃ (13.8 mg, 0.04 mmol, 0.01 eq) werden auf 45 °C erhitzt und Tetramethyldisiloxan (0.66 g, 4.91 mmol, 1.10 eq) wird zuge tropft. Es wird Gasentwicklung festgestellt und die Mischung wird für 3 h bei 50 °C gerührt. Das farblose Öl wird in DCM aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die org. Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend abgezogen. Das Rohprodukt wird mittels Flashchromatographie mit einem Lösungsmittelsgradienten von Hexan und Ethylacetat aufgereinigt. Es werden 566 mg (2.3 mmol, 60 %) farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 566 mg (2.3 mmol, 60 %)

Spektroskopische Daten siehe Kapitel 6.2.2.1.

Undec-2-en-1-ylacetat (33)**Summenformel:** C₁₃H₂₄O₂**Ansatz:** 0.85 g (5.0 mmol)

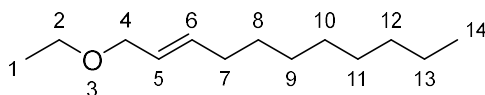
Vorschrift: Undec-2-enol (0.43 g, 5.5 mmol, 1.1 eq) wird in DCM (8 mL) gelöst und Pyridin (3.10 g, 39.0 mmol, 7.8 eq) wird zugegeben. Die Lösung wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt und eine Mischung aus Acetylchlorid (0.85 g, 5.0 mmol, 1.0 eq) in DCM (6 mL) wird zuge tropft. Es wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird von der dunkelbraunen Lösung abrotiert und das Rohprodukt in Hexan (20 mL) aufgenommen. Es wird mit Wasser (20 mL), HCl (2N, 20 mL) und erneut Wasser (20 mL) gewaschen und die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet. Hexan wird abrotiert und gelbes Öl wird erhalten.

Ausbeute: 1.14 g (5.4 mmol, quant.)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.82 – 5.71 (m, 1H, H-6), 5.61 – 5.49 (m, 1H, H-5), 4.50 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, H-4), 2.05 (s, 5H, H1 & H7), 1.43 – 1.23 (m, 12H, H8-13), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, H-14).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 171.02 (C-2), 136.90 (C-6), 123.79 (C-5), 65.49 (C-4), 32.40, 32.01, 31.73, 29.56, 29.39, 29.31, 29.02 (C-7-12), 22.80 (C-13), 21.17 (C-1), 14.23 (C-14).

GC/EI-MS: (Methode 1, R_t = 8.745 min) m/z (%) = 212 (0), 170 (15), 152 (12), 124 (29), 114 (12), 110 (21), 109 (18), 100 (12), 97 (17), 96 (44), 95 (38), 83 (23), 82 (57), 81 (50), 79 (10), 72 (10), 71 (23), 70 (16), 69 (35), 68 (43), 67 (54), 57 (39), 56 (21), 55 (61), 54 (63), 53 (18), 43 (100), 41 (66), 39 (28), 29 (32), 27 (21).

(E)-1-Ethoxyundec-2-en (25)**Summenformel:** C₁₃H₂₆O**Ansatz:** 1.14 g (5.40 mmol)

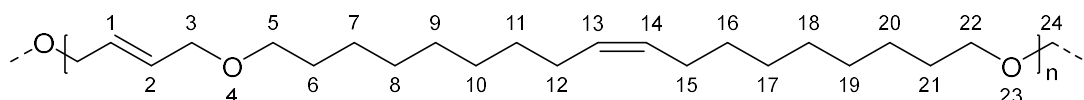
Vorschrift: Undec-2-enylacetat (1.14 g, 5.40 mmol, 1.00 eq) wird entgast und GaBr₃ (17 mg, 0.05 mmol, 0.01 eq) wird zugegeben. Es wird auf 45 °C erhitzt und mit Tetramethyldisiloxan (0.79 g, 5.90 mmol, 1.10 eq) versetzt woraufhin sich Gas entwickelt. Nach 2 h rühren bei 50 °C wird abkühlen gelassen und die Mischung wird in DCM aufgenommen. Die org. Phase wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abrotiert und es werden 0.84 g (4.24 mmol, 78 %) farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 0.84 mg (4.24 mmol, 78 %)

Spektroskopische Daten siehe Kapitel 6.2.2.1.

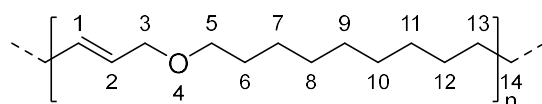
6.2.4 Metathesereaktionen**6.2.4.1 Allgemeine Vorschrift zur ADMET****ADMET von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19)**

(Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (100 mg, 0.32 mmol, 1.00 eq) wird im Schlenkrohr für eine Stunde an der HV entgast. Unter Stickstoffatmosphäre wird Grubbs I (13.3 mg, 0.02 mmol, 0.05 eq) hinzugegeben. Es wird 1 h bei 45 °C unter Vakuum gerührt. Anschließend wird mit DCM verdünnt und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Die Lösung wird ins GC/MS (Methode 3) injiziert.

ADMET von 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26)

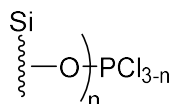
1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (134.4 mg, 0.37 mmol, 1.00 eq) wird im Schlenkrohr für eine Stunde an der Hochvakuumanlage entgast. Unter Stickstoffatmosphäre wird Grubbs I (15.2 mg, 0.02 mmol, 0.05 eq) hinzugegeben und es wird für 1 h bei 45 °C unter Vakuum gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktion wird mit DCM verdünnt und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das farblose Öl per NMR-Spektroskopie analysiert.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.84 – 5.76 (m, 1H, H-1 & H-2), 5.38 (m, 1H, H-13 & H-14), 3.96 (d, *J* = 4.3 Hz, 2H, H-3 & H-24), 3.40 (dd, *J* = 10.9, 4.2 Hz, 3H, H-5 & H-22), 1.96 (dd, *J* = 10.7, 5.6 Hz, 3H, H-12 & H-15), 1.83 – 1.54 (m, 6H, H-6 & H-21), 1.37 (m, 20H, H-7-11; H16-20).

ADMET von 1-(Allyloxy)undec-1-en (23) und Endcapping

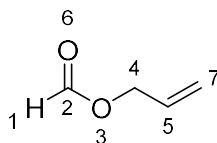
1-(Allyloxy)undec-1-en (2.75 g, 13 mmol, 1.0 eq) wird für eine Stunde an der HV entgast. Unter Stickstoffatmosphäre wird Grubbs I (247 mg, 0.3 mmol, 0.025 eq) zugegeben und es wird für 7 h bei 45 °C unter Vakuum gerührt. Nach stehen lassen unter Stickstoff über Nacht wird am nächsten Tag 10-Undecen-1-ol (2.2 g, 13 mmol, 1.0 eq) sowie erneut Grubbs I (53 mg, 0.06 mmol, 0.005 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird in Toluol (50 mL) gelöst und erneut bei 45 °C gerührt.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.93 – 5.77 (m, 1H), 5.68 (m, 1H), 5.65 – 5.47 (m, 2H), 5.47 – 5.34 (m, 3H), 3.89 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H, H-3), 3.63 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, H-5), 2.23 – 2.00 (m, 6H), 1.96 (s, 12H), 1.69 – 1.51 (m, 13H), 1.28 (s, 69H).

6.2.5 Synthese der Molybdänkomplexe**Silphos**

Vorschrift: Kieselgel (5.4 g, 90 mmol, 3 eq) wird unter Stickstoff mit DCM (wasserfrei) (35 mL) vermischt. PCl₃ (4.1 g, 2.6 mL, 30 mmol) wird zugegeben und eine starke Rauchentwicklung beobachtet (HCl). Es wird zunächst für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 3 h bei 60 °C refluxiert. Nach Abkühlen wird abgenutscht und mit DCM gewaschen. Der resultierende weiße Feststoff wird verschlossen aufbewahrt.

Ausbeute: 6.2 g

Allylformiat (44)

Summenformel: C₄H₆O₂

Ansatz: 14.5 g (0.25 mol)

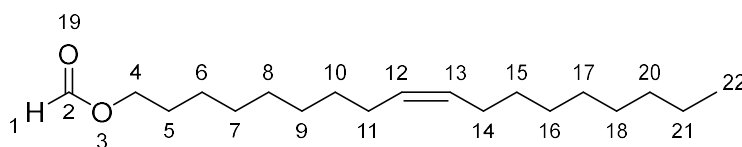
Vorschrift: Eine Mischung aus Allylalkohol (14.5 g, 0.25 mol, 1.0 eq), wasserfreier Ameisensäure (13.4 g, 0.29 mol, 1.2 eq), Boroxid (6.3 g, 0.09 mol, 0.4 eq) und *p*-Toluolsulfonsäure (2.4 g, 0.025 mol, 0.1 eq) in DCM (50 mL) wird unter starkem Rühren refluxiert. Nach 1 h wird die Reaktionslösung in Eis gekühlt und filtriert. Das Filtrat wird mit wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt, erneut filtriert und für eine weitere Stunde mit Phosphorpentoxid gerührt, um den restlichen Alkohol zu entfernen. Anschließende Destillation gibt die farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8.06 (s, 1H, H-1), 5.95 – 5.81 (m, 1H, H-5), 5.38 – 5.18 (m, 2H, H-7), 4.63 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 160.95 (C-2), 131.48 (C-5), 118.92 (C-7), 64.64 (C-4).

IR (ATR) (cm^{-1}): 3085 (w), 2938 (w), 1716 (s), 1650 (m), 1454 (w), 1426 (w), 1379 (w), 1273 (w), 1166 (s), 994 (m), 935 (m), 767 (w), 666 (w), 554 (w).

(Z)-Octadec-9-en-1-ylformiat (42)



Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$

Ansatz: 1.3 g (5.0 mmol)

Vorschrift: Silphos (5 g) und Ethylformiat (25 mL) werden vermischt und Oleylalkohol (1.3 g, 1.6 mL, 5.0 mmol) wird zugegeben. Es wird bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Das oxidierte Silphos wird abgesaugt und das Filtrat wird einrotiert. Es werden 2.5 g Rohprodukt erhalten. Durch Reinigung über Flash-Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc) werden 1.3 g farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.3 g (4.2 mmol, 84 %)

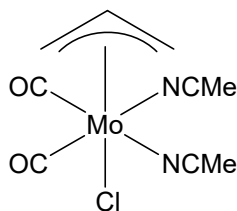
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.05 (s, 1H, H-1), 5.34 (ddd, $J = 5.7, 3.5, 2.5$ Hz, 2H, H-12 & H-13), 4.16 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, H-4), 2.01 (m, 4H, H-11 & H-14), 1.66 (p, $J = 6.7$ Hz, 2H, H-5), 1.43 – 1.19 (m, 22H, H-6-10; H-15-21), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, H-22).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 161.34 (C-2), 130.14, 129.90 (C-12 & C-13), 64.26 (C-4), 32.05, 29.91, 29.86, 29.81, 29.67, 29.53, 29.47, 29.32, 28.65, 27.36, 27.32, 25.96, 22.83 (C-5-11; C-14-21), 14.26 (C-22).

IR (ATR) (cm^{-1}): 3003 (s), 2922 (s), 2853 (s), 1729 (s), 1464 (m), 1377 (w), 1169 (s), 1049 (w), 967 (w), 919 (w), 859 (w), 722 (m).

GC/EI-MS: (Methode 1, $R_t = 16.08$ min) m/z % = 296 (0), 250 (11), 124 (12), 123 (10), 110 (16), 109 (18), 97 (16), 96 (38), 95 (32), 83 (23), 82 (44), 81 (43), 79 (13), 70 (11), 69 (38), 68 (23), 67 (55), 57 (27), 56 (17), 55 (90), 54 (31), 53 (15), 43 (64), 42 (20), 41 (100), 39 (22), 31 (47), 29 (45), 27 (17).

$[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (43)



Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{Cl}$

Ansatz: 2.64 g (10.0 mmol)

Vorschrift: Molybdänhexacarbonyl (2.64 g, 10.0 mmol, 1 eq) wird unter Stickstoffatmosphäre in Benzol (20 mL) suspendiert und Allylchlorid (1.15 g, 1.22 mL, 15 mmol, 1.5 eq) wird zugegeben. Anschließend wird Acetonitril (20 mL) zugegeben. Es wird für 5 h bei 80 °C gerührt wobei sich $\text{Mo}(\text{CO})_6$ nach und nach auflöst und eine orange Lösung entsteht. Beim Abkühlen über Nacht fallen

gelb-orange Kristalle aus. Das Lösungsmittel wird mit Hilfe einer Kapillare abgezogen und es werden 1.18 g gelb-orange Kristalle erhalten.

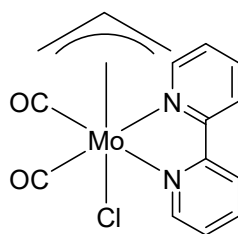
Ausbeute: 1.18 g (3.6 mmol, 36 %)

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO) (Isomer **43a**) δ (ppm) = 4.01 (m, 1H, H-mitte), 3.27 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, H-syn), 2.05 (s, 6H), 1.19 (d, *J* = 9.8 Hz, 2H, H-anti); (Isomer **43b**) δ (ppm) = 3.67 (m, 1H, H-mitte), 3.34 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H, H-syn), 2.05 (s, 6H), 0.82 (d, *J* = 9.6 Hz, 2H, H-anti).

¹³C-NMR (101 MHz, (CD₃)₂CO) (Isomer **43a**) δ (ppm) = 118.93, 116.45, 62.24 (C-mitte), 58.32 (C-syn & C-anti), 1.12; (Isomer **43b**) δ (ppm) = 118.93, 116.45, 74.13 (C-mitte), 55.25 (C-syn & C-anti), 1.12.

IR (ATR) (cm⁻¹): 3064 (w), 2991 (w), 2915 (w), 2317 (w), 2285 (w), 1939 (s), 1848 (s), 1463 (m), 1417 (m), 1374 (m), 1228 (w), 1178 (w), 1025 (m), 961 (w), 900 (w), 797 (m), 635 (w), 606 (w), 577 (m), 562 (m), 512 (m), 470 (m).

[Mo(η³-C₃H₅)Cl(CO)₂(bipy)] (**44**)



Summenformel: C₁₅H₁₃N₂ClMoO₂

Ansatz: 0.33 g (1.0 mmol)

Vorschrift: [Mo(η³-C₃H₅)Cl(CO)₂(CH₃CN)₂] (0.33 g, 1 mmol, 1 eq) wird unter Stickstoffatmosphäre mit 2,2'-Bipyridin (0.16 g, 1 mmol, 1 eq) versetzt und in Benzol (8 mL) gelöst. Es gibt sofort einen Farbumschlag nach tiefrot. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Benzol über eine Kapillare abgezogen und im Stickstoffstrom getrocknet. Es werden 222 mg roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 222 mg (0.55 mmol, 55 %)

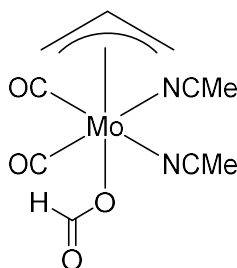
¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO) δ (ppm) = 8.88 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 8.50 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.17 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.68 – 7.63 (m, 2H), 3.23 (ddd, *J* = 15.1, 9.0, 6.3 Hz, 1H), 3.09 (d, *J* = 6.3 Hz, 2H), 1.24 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 152.41, 138.42, 126.36, 126.10, 122.40, 122.19, 77.48, 77.16, 76.84, 53.73.

IR (KBr) (cm⁻¹): 3114(w), 3065 (w), 2985 (w), 2908 (w), 2012 (w), 1933 (s), 1836 (s), 1647(w), 1601 (m), 1559 (w), 1490 (w), 1471 (m), 1444 (m), 1378 (w), 1310 (m), 1281 (w), 1245 (m), 1228 (m), 1154 (m), 1109 (w), 1073 (w), 1046 (w), 1024 (m), 969 (w), 931 (w), 901 (w), 812 (w), 774 (s), 735 (m), 650 (w), 631 (m), 606 (m), 572 (m), 560 (m), 513 (m), 471 (m), 455 (m), 419 (w).

MS/MS: 408.9655 [M+Na]⁺

[Mo(η^3 -C₃H₅)CHOO(CO)₂(CH₃CN)₂] (46)



Summenformel: C₁₀H₁₂N₂O₄Mo

Ansatz: 1.00 g (3.8 mmol)

Vorschrift: Molybdänhexacarbonyl (2.64 g, 10 mmol, 1 eq) wird unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Allylformiat (1.29 g, 15 mmol, 1 eq) wird ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre über Kalziumcarbonat in wasserfreiem Benzol (20 mL) gelöst um es von der restlichen Säure zu befreien. Der Überstand wird abdekantiert und zum Mo(CO)₆ gegeben. Nach Zugabe von Acetonitril (20 mL) wird für 2 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wird die Temperatur auf 100 °C erhöht und für eine weitere Stunde gerührt. Nach Abkühlen über Nacht wird das Lösungsmittel über eine Kapillare abfiltriert. Man erhält gelben Niederschlag.

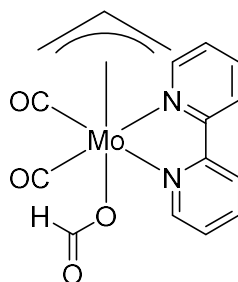
Alternative Vorschrift: Molybdänhexacarbonyl (1.00 g, 3.8 mmol, 1 eq) wird unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Benzol (20 mL) gelöst. Allylformiat (0.49 g, 5.7 mmol, 1.5 eq) wird über Kalziumcarbonat in Acetonitril (20 mL) gelöst und der abdekantierte Überstand wird zur Reaktionslösung zugegeben. Es wird zunächst für 2 h bei 80 °C refluxiert, später für 1 h bei 100 °C. Nach dem Abkühlen wird in einen Schlenkkolben filtriert, wobei jedoch kein Niederschlag zurückbleibt. Das Lösungsmittel wird anschließend an der Hochvakuumanlage abgezogen und man erhält gelben Niederschlag.

Ausbeute: 0.51 g (1.6 mmol, 42 %)

¹H-NMR (400 MHz, (CD₃)₂CO) δ (ppm) = 8.10 (s, 1H), 4.36 (m, 1H, H-mitte), 3.42 (d, 2H, H-syn), 2.46 (s, 6H, MeCN), 0.87 (d, J = 5.9 Hz, 2H, H-anti).

¹³C-NMR (101 MHz, (CD₃)₂CO) δ (ppm) = 204.40 (C-Formiat), 117.63 (MeCN), 67.59 (C-mitte/syn/anti), 1.11 (MeCN).

IR (KBr) (cm⁻¹): 2993 (w), 2934 (w), 2854 (w), 2309 (w), 2284 (w), 2024 (m), 1937 (s), 1879 (s), 1832 (s), 1600 (m), 1566 (m), 1461 (w), 1358 (w), 1293 (w), 1182 (w), 1029 (w), 799 (w), 642 (w), 590 (m), 552 (m).

[Mo(η^3 -C₃H₅)CHOO(CO)₂(bipy)] (47)

Summenformel: C₁₆H₁₄N₂O₄Mo

Ansatz: 0.50 g (1.89 mmol)

Vorschrift: Der zurückgebliebene Niederschlag **46** wird in Benzol (20 mL) gelöst und mit 2,2'-Bipyridin (560 mg, 3.6 mmol) versetzt. Die Lösung wird sofort rot. Nach abziehen des Lösungsmittels über eine Kapillare erhält man ein rotes Pulver.

Auch das Filtrat der Herstellung von [Mo(η^3 -C₃H₅)CHOO(CO)₂(CH₃CN)₂] wird mit 2,2'-Bipyridin (1.56 g, 10 mmol) versetzt und färbt sich sofort rot. Hier werden nach abziehen des Lösungsmittels 822 mg tiefrote Kristalle isoliert.

Alternative Vorschrift: Allylformiat (1.69 g, 19.60 mmol, 12 eq) wird unter Stickstoffatmosphäre in wasserfreiem THF (20 mL) gelöst und mit Kalziumcarbonat versetzt. Molybdänhexacarbonyl (0.50 g, 1.89 mmol, 1.1 eq) und 2,2'-Bipyridin (0.27 g, 1.70 mmol, 1.0 eq) werden ebenfalls unter Inertgasatmosphäre vorgelegt. Die Allylformiat-Lösung wird vom Kalziumcarbonat abdekantiert und zu Mo(CO)₆ und 2,2'-Bipyridin dazugegeben. Es wird bei 75 °C für 4 h refluxiert, wobei die Lösung schon nach kurzer Zeit rötlich wird. Nach Abkühlen wird das THF über eine Kapillare abfiltriert und der zurückbleibende Feststoff erneut mit THF (20 mL) versetzt. Nach kurzem schwenken wird das THF erneut entfernt und man erhält 0.3 g roten Feststoff.

Ausbeute: 0.30 g (0.76 mmol, 45 %)

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ (ppm) = 8.86 (d, J = 5.5 Hz, 2H), 8.54 (s, 1H), 8.26 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.09 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.55 (dd, J = 7.5, 5.5 Hz, 2H), 3.23 – 3.16 (m, 3H), 1.24 (d, J = 7.5 Hz, 2H).

¹³C-NMR (101 MHz, CD₃CN) δ (ppm) = 169.18, 154.77, 153.13, 140.41, 127.18, 123.68, 71.90, 56.65.

IR (KBr) (cm⁻¹): 3442 (bm), 2981 (w), 2791 (w), 2699 (w), 1936 (s), 1838 (s), 1631 (m), 1601 (m), 1470 (w), 1439 (w), 1369 (w), 1309 (w), 1271 (m), 1172 (w), 1157 (w), 1024 (w), 763 (m), 733 (w), 568 (w), 514 (w).

MS/MS: 418.9905 [M+Na]⁺

6.3 Analysen der Proben aus Ecuador

6.3.1 Botanik

Die Baumsäfte wurden im August 2013 in Sharamentsa (S02° 27,8333 W76° 59,6667), einem Dorf im Amazonas-Tiefland auf dem Territorium des Volkes der Achuar am Stromlauf des Río Pastaza, Provinz Pastaza, Ecuador gesammelt. Die Koordinaten der einzelnen Bäume, die Art der gesammelten Proben und das Datum der Probensammlung sind in Tab. 6.1 aufgeführt. Die Koordinaten sind in Graden(°), Minuten(') und Dezimalminuten angegeben. Der Anschnitt der Bäume erfolgte mit einer Machete durch einen Einheimischen. Die Schnittstellen, Baumstämme und Baumkronen wurden zu Dokumentationszwecken mit einer Digitalkamera fotografiert. Die Baumrindenproben wurden in wiederverschließbaren Haushaltsgefrierbeuteln aufbewahrt und beschriftet. Die Baumsäfte wurden in Schraubdeckeldosen aus HDPE gesammelt und beschriftet.

Tab. 6.1: Übersicht der gesammelten Proben mit Koordinaten und Datum

Proben- nummer	Name des Baumes	Fundort/Koordinaten	Datum
1	<i>Apashnumi</i>	S02° 27,8081 W76° 59,1530	11.08.2013
2	<i>Chikieñua (balsamo)</i>	S02° 26,7835 W77° 0,4978	14.08.2013
3	<i>Chimi</i>	S02° 27,8289 W76° 59,2692	08.08.2013
4	<i>Chipia</i>	S02° 26,5362 W77° 1,6898	18.08.2013
5	<i>Gustanch</i>	S02° 27,8239 W76° 59,2939	08.08.2013
6	<i>Kunchai</i>	S02° 27,8246 W76° 59,3604	11.08.2013
7	<i>Matabalo</i>	S02° 27,2154 W76° 59,8214	12.08.2013
8	<i>Mushumshu</i>	S02° 27,8267 W76° 59,2145	08.08.2013
9	<i>Naam</i>	S02° 27,3041 W76° 59,8480	12.08.2013
10	<i>Papaya-Baum</i>	S02° 27,8246 W76° 59,3604	11.08.2013
11	<i>Pityuk I</i>	S02° 27,8180 W76° 59,1580	08.08.2013
12	<i>Pityuk II</i>	S02° 27,7641 W76° 58,9856	08.08.2013
13	<i>Pityuk III</i>	S02° 27,2234 W76° 59,8102	12.08.2013
14	<i>Sangre del Drago</i>	S02° 27,3707 W76° 59,8431	12.08.2013
15	<i>Seem</i>	S02° 27,8267 W76° 59,2145	08.08.2013
16	<i>Shayrum</i>	S02° 27,7480 W76° 58,9695	08.08.2013
17	<i>Sindutch</i>	-	16.08.2013
18	<i>Taan Numi</i>	S02° 27,6504 W76° 59,8046	06.08.2013
19	<i>Taipna</i>	S02° 27,2226 W76° 59,8124	12.08.2013
20	<i>Tsimbo</i>	S02° 27,3041 W76° 59,8480	12.08.2013
21	<i>Uruts</i>	S02° 26,6053 W77° 1,5946	15.08.2013
22	<i>Warup</i>	S02° 27,7016 W76° 58,9539	08.08.2013
23	<i>Wayampik</i>	S02° 27,8246 W76° 59,3604	08.08.2013
24	<i>Yawasankan</i>	S02° 27,7987 W76° 59,0636	08.08.2013
25	<i>Yapit</i>	S02° 27,2135 W76° 59,8040	12.08.2013
26	<i>Yuram</i>	S02° 27,1503 W77° 1,6367	14.08.2013

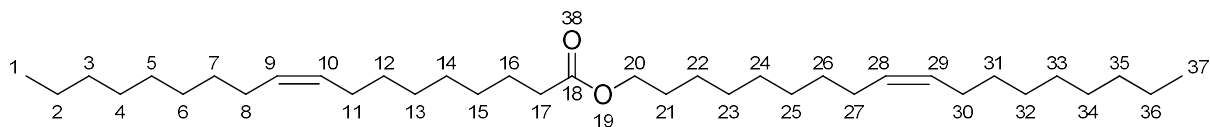
Die Proben wurden zunächst während der Reise an Luft getrocknet und bei Ankunft im Labor bis zur Bearbeitung zunächst bei -81 °C gelagert. Anschließend wurden die Proben im Exsikkator über Sicapent getrocknet. Die Veränderung der Proben durch die Trocknung wurde dokumentiert (siehe Kapitel 4.4.2).

6.3.2 Vorbereitung der Proben

Die Proben *Chipia*, *Yuram* und *Pityuk* wurden jeweils Portionsweise in flüssigem Stickstoff eingefroren und mit dem Mörser kalt zerkleinert. Anschließend werden sie an der Lyophylle getrocknet.

6.3.3 Referenzsynthesen für die Analytik

(Z)-Octadec-9-en-1-yloleat (48)



Summenformel: C₃₆H₆₈O₂

Ansatz: 1.3 g (5.0 mmol)

Vorschrift: Oleylalkohol (1.3 g, 5.0 mmol, 1.0 eq) wird in DCM (4 mL) gelöst und Pyridin (3 mL) wird zugegeben. Es wird auf 0 °C gekühlt und Ölsäurechlorid (1.7 g, 5.5 mmol, 1.1 eq) in DCM (3 mL) wird unter Rühren zugetropft. Es wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abrotiert, der Rückstand in Heptan aufgenommen und mit Wasser und verd. HCl gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Das entstandene gelbe Öl wird Kugelrohrdestilliert. Nach Abdestillieren des Alkohols bleibt der Ester als gelb-oranges Öl. (1.2 g, 2.3 mmol, 47 %).

Alternative Vorschrift: Ölsäure (2 g, 7.1 mmol, 1.0 eq), Oleylalkohol (1.9 g, 7.1 mmol, 1.0 eq) und PTSA (0.7 g, 3.6 mmol, 0.5 eq) werden in einem Mikrowellengefäß eingewogen und bei 200 °C für 10 min in der Mikrowelle unter Rühren erhitzt. Die Lösung wird mit DCM extrahiert und die org. Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird abrotiert und das Rohprodukt über eine Säulenchromatographie aufgereinigt (Hexan:Et₂O 3:2, d = 3 cm, l = 33 cm). Es werden 1.3 g (2.4 mmol, 34 %) erhalten und einem weiteren Reinigungsschritt unterzogen. Nach dem Umkristallisieren in Heptan werden 1.1 g (2.1 mmol, 29 %) farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.2 g (2.3 mmol, 47 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 5.40 – 5.29 (m, 4H, H-9,10,28,29), 4.05 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H-20), 2.29 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H-17), 2.01 (dd, J = 12.2, 6.1 Hz, 8H, H-8,11,27,30), 1.60 (dd, J = 13.9, 6.8 Hz, 4H, H-16 & H-21), 1.40 – 1.20 (m, 42H, H-2-7, H-12-15, H-22-26, H-31-36), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H, H-1 & H-37).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 174.13 (C-18), 130.14, 129.93, 129.90 (C-9,10,28,29), 64.54 (C-20), 34.55 (C-17), 32.06 (C-3 & C-35), 29.92, 29.89, 29.85, 29.68, 29.57, 29.48, 29.37, 29.33, 29.29, 29.27, 28.81, 27.37, 27.33, 26.09, 25.17 (C-4-8, C-11-16, C-21-27, C-30-34), 22.84 (C-2 & C-36), 14.26 (C-1 & C-37).

IR (ATR) (cm⁻¹): 3006 (w), 2921 (m), 2852 (m), 1738 (m), 1464 (m), 1353 (w), 1242 (w), 1170 (m), 967 (w), 722 (m).

GC/EI-MS: (Methode 2, R_t = 37.16 min) m/z % = 532 (23), 490 (1), 461 (2), 434 (4), 406 (5), 350 (2), 307 (2), 283 (13), 265 (58), 250 (28), 248 (19), 222 (10), 193 (6), 180 (8), 166 (10), 152 (11), 151 (10), 138 (16), 137 (17), 135 (11), 125 (15), 124 (23), 123 (22), 121 (12), 111 (29), 110 (27), 109 (30), 98 (14), 97 (61), 96 (51), 95 (49), 85 (12), 84 (15), 83 (74), 82 (50), 81 (54), 80 (10), 79 (13), 71 (19), 70 (26), 69 (86), 68 (26), 67 (52), 57 (46), 56 (32), 55 (100), 54 (26), 43 (48), 42 (13), 41 (52), 29 (13).

6.3.4 Extraktion und Analyse von *Chipia*

6.3.4.1 Analyse der Rohsubstanz nach Jiménez (JIMÉNEZ, *et al.* 2006)

Alkane und Palmitate

32.00 mg werden in 4 mL CHCl_3 gelöst und 1 mL davon wird mit 40 μL internem Standard (C18-C18, 2 ww%) versetzt. 2 μL der Lösung werden ins GC/MS injiziert und mit der Methode 3 analysiert.

Freie Fettsäuren

32.02 mg werden in 4 mL Hexan gelöst und 4 mL Acetonitril werden zugegeben. Es wird für 10 min geschüttelt. Die untere Phase mit Acetonitril wird abgetrennt und es wird noch zwei weitere Male mit je 4 mL Acetonitril extrahiert. Die vereinigten Acetonitril-Phasen werden einrotiert und der Rückstand wird in 4 mL Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird mit 2 mL Methanol und 4 mL $\text{BF}_3 \times \text{MeOH}$ (~10%) bei 90 °C für 1 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird mit 4 mL Wasser gewaschen und die organische Phase wird einrotiert. Der Rückstand wird erneut in 2 mL CHCl_3 aufgenommen und 1 mL davon werden mit 40 μL IS (C18-18, 2 ww%) versetzt. Davon werden 2 μL ins GC/MS injiziert. (Methode 2)

Totale Fettsäuren

32.95 mg Toluolextrakt werden in 4 mL CHCl_3 gelöst und 2 mL Methanol, sowie 4 mL $\text{BF}_3 \times \text{MeOH}$ (~10%) werden zugegeben. Die Lösung wird für 1 h bei 90 °C refluxiert und nach dem Abkühlen mit 4 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird einrotiert und der Rückstand wird in 2 mL CHCl_3 aufgenommen. Davon werden 1 mL Probe mit 40 μL IS (C18-18, 2 ww%) versetzt und 2 μL werden bei Methode 2 ins GC/MS eingespritzt.

Freie Alkohole

31.64 mg Toluolextrakt werden in 4 mL CHCl_3 gelöst und dazu werden 1 mL Essigsäureanhydrid und 100 μL Pyridin gegeben. Es wird für 2 h bei 90 °C refluxiert. Nach Abkühlen lassen wird mit 4 mL K_2CO_3 -Lösung (1M) gewaschen, das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand in 2 mL CHCl_3 aufgenommen. 1 mL davon werden mit 40 μL IS (C18-18, 2 ww%) versetzt und 2 μL werden ins GC/MS injiziert. (Methode 2)

Totale Alkohole

32.20 mg Extrakt werden in 4 mL CHCl_3 gelöst und 2 mL MeOH, sowie 4 mL $\text{BF}_3 \times \text{MeOH}$ (~10%) werden zugegeben. Die Lösung wird für 1 h bei 90 °C refluxiert. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird mit 4 mL Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase mit 1 mL Essigsäureanhydrid und 100 μL Pyridin versetzt und für weitere 2 h bei 90 °C refluxiert. Nach erneutem Abkühlen lassen wird mit 4 mL K_2CO_3 -Lösung (1M) gewaschen, die organische Phase wird einrotiert und der Rückstand wird in 2 mL CHCl_3 aufgenommen. Eine Probe von 1 mL davon wird mit 40 μL IS (C18-18, 2 ww%) versetzt und 2 μL werden bei Methode 2 ins GC/MS injiziert.

6.3.4.2 Extraktionen

Soxlethextraktion

2.0 g *Chipia* werden eingewogen und mit Heptan in einer Soxlethapparatur für 12 h extrahiert. Nach Abkühlen lassen wird die trübe Lösung einrotiert und der Extrakt an der HV getrocknet. Es werden 1.29 g gelbes Öl erhalten, das mit der Zeit harzig fest wird. Der Rückstand der Heptanextraktion (0.83 g) wird mit Toluol in einer Soxlethapparatur extrahiert. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel abrotiert und 0.25 g Toluolextrakt erhalten. Der nicht extrahierte Rückstand beträgt 0.12 g.

Fraktionierende Festphasenextraktion (SPE)

Die Festphasenextraktion erfolgt an einer SPE-NH₂-Kartusche (500 mg, 6 mL, Phenomenex) und unter vermindertem Druck. Zunächst werden 10.43 g des Heptanextraktes in Hexan:CHCl₃ 4:1 (0.5 mL) gelöst. Anschließend wird die Kartusche mit 4 mL Hexan konditioniert. Die Substanz wird aufgetragen und unter vermindertem Druck wird nacheinander mit Hexan (8 mL), Hexan:CHCl₃ 5:1 (6 mL), CHCl₃ (10 mL) und Et₂O:AcOH 98:2 (10 mL) eluiert. Die Fraktionen werden unter Stickstoffstrom eingedampft und die letzten beiden Fraktionen werden in Pyridin gelöst und mit BSTFA derivatisiert ins GC/MS (Methode 2) injiziert.

6.3.4.3 Wasserdampfdestillation

5.0 g *Chipia* (Rohsubstanz) und 300 mL Wasser werden in einem Rundkolben vorgelegt. Die Wasserdampfdestille wird aufgesetzt und mit einem Heizpilz wird für 6.5 h erhitzt. Dabei scheiden sich 0.21 mL gelbes Öl ab. Es verbleiben 5.0 g an braunem hartem Feststoff als Rückstand im Kolben. Eine Probe des gelben Öls wird in Chloroform gelöst und ins GC/MS (Methode 1) injiziert.

6.3.5 Extraktion und Analyse von *Yuram*

6.3.5.1 Extraktionen

Soxlethextraktion

In einer Soxlethapparatur werden 5.01 g gemahlene Rohsubstanz mit Heptan für 7 h extrahiert. Nach Abkühlen lassen wird das Lösungsmittel abrotiert und der Extrakt an der Hochvakuumanlage getrocknet. Es werden 3.65 g Heptanextrakt als weiß-gelber, klebriger Feststoff erhalten. Der Rückstand der Extraktion (1.29 g) wird getrocknet und anschließend mit Toluol (200 mL) für 7 h extrahiert. Nach Abkühlen lassen, abrotieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Trocknen an der HV werden 120 mg Toluolextrakt in Form von gelbem, harzartigem Feststoff erhalten. Der Rückstand der Extraktion beträgt 1.15 g.

204 mg des klebrig weiß-gelben Heptanextrakt werden in einem Schlenkrohr in 20 mL Benzol gelöst und unter ständigem Umschwenken an der Hochvakuumanlage wird das Benzol absublimiert. Zurück bleibt der Heptanextrakt (176 mg) als weiße Flocken, die nicht mehr klebrig sind. Dieser Vorgang wird in 200 mg-Portionen für den restlichen Heptanextrakt wiederholt.

Sequentielle Extraktion

In einer Soxlethapparatur werden 2.0 g des Bienennestes *Yuram* mit 300 mL Toluol für 8 h extrahiert. Nach Abkühlen lassen wird das Lösungsmittel einrotiert und 2.17 g (quant.) Toluolextrakt werden erhalten. Der Rückstand in der Extraktionshülse wird trocken gelassen und anschließend für weitere 8 h in einer Soxlethapparatur mit 300 mL Aceton extrahiert. Nach Abkühlen lassen und abrotieren des Lösungsmittels werden 5 mg Extrakt erhalten. Der Rückstand in der Extraktionshülse wird nach dem Trocknen mit Ethylacetat (300 mL) für 7 h extrahiert. Dabei werden 77 mg Extrakt erhalten. Der Vorgang wird so auch mit Ethanol (300 mL, 8 h) wiederholt und 107 mg Extrakt werden erhalten. Zum Schluss wird der Vorgang mit Wasser (300 mL, 14 h) wiederholt wobei kein Extrakt erhalten wird.

6.3.5.2 Analyse des Toluolextraktes nach Jiménez (JIMÉNEZ, *et al.* 2006)

Alkane und Palmitate

25.03 mg werden in 4 mL CHCl_3 gelöst und 1 mL davon wird mit 31.2 μL internem Standard (C18-C18, 2 ww%) versetzt. 2 μL der Lösung werden ins GC/MS injiziert und mit der Methode 3 analysiert.

Freie Fettsäuren

24.59 mg werden in 4 mL Hexan gelöst und 4 mL Acetonitril werden zugegeben. Es wird für 10 min geschüttelt. Die untere Phase mit Acetonitril wird abgetrennt und es wird noch zwei weitere Male mit je 4 mL Acetonitril extrahiert. Die vereinigten Acetonitril-Phasen werden einrotiert und der Rückstand wird in 4 mL Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird mit 2 mL Methanol und 4 mL $\text{BF}_3 \times \text{MeOH}$ (~10%) bei 90 °C für 1 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird mit 4 mL Wasser gewaschen und die organische Phase wird einrotiert. Der Rückstand wird erneut in 2 mL CHCl_3 aufgenommen und 1 mL davon werden mit 31.2 μL IS (C18-18, 2 ww%) versetzt. Davon werden 2 μL ins GC/MS injiziert. (Methode 2)

Totale Fettsäuren

25.33 mg Toluolextrakt werden in 4 mL CHCl_3 gelöst und 2 mL Methanol, sowie 4 mL $\text{BF}_3 \times \text{MeOH}$ (~10%) werden zugegeben. Die Lösung wird für 1 h bei 90 °C refluxiert und nach dem Abkühlen mit 4 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird einrotiert und der Rückstand wird in 2 mL CHCl_3 aufgenommen. Davon werden 1 mL Probe mit 31.2 μL IS (C18-18, 2 ww%) versetzt und 2 μL werden bei Methode 2 ins GC/MS eingespritzt.

Freie Alkohole

24.94 mg Toluolextrakt werden in 4 mL CHCl_3 gelöst und dazu werden 1 mL Essigsäureanhydrid und 100 μL Pyridin gegeben. Es wird für 2 h bei 90 °C refluxiert. Nach Abkühlen lassen wird mit 4 mL K_2CO_3 -Lösung (1M) gewaschen, das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand in 2 mL CHCl_3 aufgenommen. 1 mL davon werden mit 31.2 μL IS (C18-18, 2 ww%) versetzt und 2 μL werden ins GC/MS injiziert. (Methode 2)

Totale Alkohole

24.88 mg Extrakt werden in 4 mL CHCl₃ gelöst und 2 mL MeOH, sowie 4 mL BF₃ x MeOH (~10%) werden zugegeben. Die Lösung wird für 1 h bei 90 °C refluxiert. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wird mit 4 mL Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase mit 1 mL Essigsäureanhydrid und 100 µL Pyridin versetzt und für weitere 2 h bei 90 °C refluxiert. Nach erneutem Abkühlen lassen wird mit 4 mL K₂CO₃-Lösung (1M) gewaschen, die organische Phase wird einrotiert und der Rückstand wird in 2 mL CHCl₃ aufgenommen. Eine Probe von 1 mL davon wird mit 31.2 µL IS (C18-18, 2 ww%) versetzt und 2 µL werden bei Methode 3 ins GC/MS injiziert.

6.3.5.3 SPE Auftrennung des Toluolextraktes

39.4 mg werden in 0.5 mL CHCl₃ gelöst. Eine NH₂-Kartusche (500 mg, 6 mL) wird mit 2 x 2 mL Hexan konditioniert und die Probe wird aufgetragen. Zunächst wird mit 7 mL CHCl₃:Hexan 1:5 eluiert. Das Eluat stellt Fraktion A dar. Im nächsten Schritt wird die Säule mit 6 mL Diethylether:Hexan 8:1 befüllt, woraus die Fraktion B resultiert. Um die Fraktion C zu erhalten wird mit 6 mL Diethylether:AcOH 98:2 eluiert. Die Fraktionen A und B werden jeweils einrotiert und Fraktion A wird zunächst in 0.5 mL Hexan gelöst. Diese Probe wird auf eine zweite NH₂-Kartusche aufgetragen, welche vorher mit 2 x 2 mL Hexan konditioniert wurde. Die Elutionen erfolgen mit 12 mL Hexan für Fraktion D und 6 mL Diethylether für Fraktion E. Nach Konditionieren einer dritten NH₂-Kartusche mit 2 x 2 mL Hexan wird die in 0.5 mL Ethylacetat gelöste Fraktion B aufgetragen. Durch Elution mit 10 mL Diethylether:Hexan 2:8 ergibt sich Fraktion F. Fraktion G entsteht durch das Eluieren mit 6 mL Diethylether:MeOH 2:1. Die Fraktionen C-G werden anschließend im GC/MS analysiert. Fraktion C wird in 1 mL Pyridin gelöst und mit 0.1 mL BSTFA derivatisiert bevor 2 µL ins GC/MS (Methode 2) injiziert werden. Fraktion D wird unbehandelt ins GC/MS (Methode 3) injiziert. Fraktion E wird mit 4 mL BF₃ x MeOH (~10%) und 2 mL Methanol versetzt und für 1 h refluxiert. Nach Abkühlen der Lösung wird mit 6 mL Wasser gewaschen und 2 µL der organischen Phase werden ins GC/MS (Methode 2) injiziert. Die Fraktionen F und G werden jeweils in 1 mL Pyridin gelöst und mit 0.1 mL BSTFA derivatisiert, bevor sie ins GC/MS (Methode 2) eingespritzt werden.

6.3.6 Extraktion und Analyse von *Pityuk III*

6.3.6.1 Sequentielle Extraktion von *Pityuk III* (ISIDOROV, *et al.* 2007)

Pityuk III (1.52 g) wird mit 30 mL Hexan versetzt und für 30 min bei 55 °C gerührt. Anschließend wird die noch heiße Hexanlösung vom Rückstand abdekantiert und dieser erneut mit 30 mL Hexan versetzt und für 30 min bei 55 °C gerührt. Die Lösung wird erneut abdekantiert und der ganze Vorgang wird ein drittes Mal wiederholt. Die vereinigten Hexanlösungen werden am Rotationsverdampfer einrotiert und an der Hochvakuumanlage getrocknet. Man erhält 1.08 g weißen Feststoff. Der Rückstand der Hexanextraktion (0.47 g) wird über Nacht auf einem Filterpapier getrocknet und schließlich mit 30 mL Diethylether versetzt. Es wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt und dann die Diethyletherlösung abdekantiert. Der Vorgang wird noch zwei Mal wiederholt. Die vereinigten Diethyletherextrakte werden einrotiert und der gelbe Feststoff wird an der Hochvakuumanlage getrocknet. Es werden 0.29 g Extrakt erhalten. Der Rückstand beträgt 0.11 g.

Die Extrakte werden jeweils in Pyridin (0.9 mL) gelöst und mit BSTFA (0.1 mL) versetzt für 30 min bei 60 °C gerührt. Die derivatisierten Extrakte wurden ins GC/MS (Methode 2) injiziert.

6.3.6.2 Analyse des Hexanextraktes

32.3 mg Hexanextrakt werden in 4 mL Chloroform gelöst und mit 2 mL Methanol und 4 mL BF₃ x MeOH (~10%) versetzt. Es wird für 1 h bei 90 °C refluxiert. Nach Abkühlen lassen wird mit 4 mL Wasser gewaschen und die organische Phase wird abgetrennt. Das Lösungsmittel wird abrotiert und der Rückstand in 1 mL Chloroform aufgenommen und ins GC/MS (Methode 2) injiziert.

7 Literaturverzeichnis

ADAMS, R. P. (2007): Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. Allured Publishing Corporation: Carol Stream.

AMATORE, C., BAHOUN, A. A., JUTAND, A., MENSAH, L., MEYER, G. UND RICARD, L. (2005): Rate and Mechanism of the Reaction of (E)-PhCHCH-CH(Ph)-OAc with Palladium(0) Complexes in Allylic Substitutions. In: *Organometallics*, Vol. 24, 7, S. 1569-1577.

AMATORE, C., JUTAND, A., MEYER, G. UND MOTTIER, L. (1999): Evidence of the Reversible Formation of Cationic π -Allylpalladium(II) Complexes in the Oxidative Addition of Allylic Acetates to Palladium(0) Complexes. In: *Chemistry – A European Journal*, Vol. 5, 2, S. 466-473.

ASSIMOPOULOU, A. N. UND PAPAGEORGIU, V. P. (2005a): GC-MS analysis of penta- and tetra-cyclic triterpenes from resins of Pistacia species. Part I. Pistacia lentiscus var. Chia. In: *Biomedical Chromatography*, Vol. 19, 4, S. 285-311.

ASSIMOPOULOU, A. N. UND PAPAGEORGIU, V. P. (2005b): GC-MS analysis of penta- and tetra-cyclic triterpenes from resins of Pistacia species. Part II. Pistacia terebinthus var. Chia. In: *Biomedical Chromatography*, Vol. 19, 8, S. 586-605.

ATKINS, K. E., WALKER, W. E. UND MANYIK, R. M. (1970): Palladium catalyzed transfer of allylic groups. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 11, 43, S. 3821-3824.

AUBURN, P. R., WHELAN, J. UND BOSNICH, B. (1986): Homogeneous catalysis. Production of allyl alkyl sulphides by palladium mediated allylation. In: *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Vol., 2, S. 146-147.

BARRY, J., BRAM, G. UND PETIT, A. (1988): Organic Syntheses without Solvent: Base-catalysed Ester Interchange. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 29, 36, S. 4567-4568.

BEHR, A. UND NEUBERT, P. (2012): *Applied Homogeneous Catalysis*. Wiley-VCH: Weinheim.

BENNETT, B. C., BAKER, M. A. UND GÓMEZ ANDRADE, P. (2002): *Ethnobotany of the Shuar of eastern Ecuador*. The New York Botanical Garden Press: New York.

BIERMANN, U. UND METZGER, J. O. (2014): Synthesis of Ethers by GaBr₃-Catalyzed Reduction of Carboxylic Acid Esters and Lactones by Siloxanes. In: *ChemSusChem*, Vol. 7, 2, S. 644-649.

BRISDON, B. J. (1977): Ditertiary phosphine complexes of (η -allyl)dicarbonylmolybdenum(II) and -tungsten(II). In: *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 125, 2, S. 225-230.

BRISDON, B. J., EDWARDS, D. A. UND WHITE, J. W. (1978): Anionic tricarbonyl derivatives of molybdenum and tungsten and their reactions with allyl halides. In: *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 156, 2, S. 427-437.

BRISDON, B. J. UND GRIFFIN, G. F. (1974): π -Allyldicarbonylchromium(II) complexes. In: *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 76, 3, S. C47-C49.

- BRISDON, B. J. UND GRIFFIN, G. F. (1975): (1-3- η -Allyl)dicarbonyl-molybdenum(II) and -tungsten(II) complexes and their reactions with some chelating anions. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, Vol., 20, S. 1999-2002.
- BRZEZINSKA, K. UND WAGENER, K. B. (1992): Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. Thermal, ultraviolet, and chemical modification of ADMET polyethers. In: *Macromolecules*, Vol. 25, 7, S. 2049-2052.
- BRZEZINSKA, K., WOLFE, P. S., WATSON, M. D. UND WAGENER, K. B. (1996): Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization using a well-defined ruthenium based metathesis catalyst. In: *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 197, S. 2065-2074.
- BYSTRÖM, S. E., ASLANIAN, R. UND BÄCKVALL, J.-E. (1985): Synthesis of protected allylamines via palladium-catalyzed amide addition to allylic substrates. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 26, 14, S. 1749-1752.
- CALDERON, N., CHEN, H. Y. UND SCOTT, K. W. (1967): Olefin metathesis - A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 8, 34, S. 3327-3329.
- CAMPBELL, M. J. UND JOHNSON, J. S. (2009): Asymmetric Synthesis of (+)-Polyanthellin A. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, 30, S. 10370-10371.
- CEREZO, S., CORTÉS, J., MORENO-MANAS, M., PLEIXATS, R. UND ROGLANS, A. (1998): Palladium(0)-Catalyzed Allylation of Highly Acidic and Non-nucleophilic Arenesulfonamides, Sulfamide, and Cyanamide. In: *Tetrahedron*, Vol. 54, S. 14869-14884.
- CHEN, T., BREUIL, C., CARRIÈRE, S. UND HATTON, J. V. (1994): Solid-phase extraction can rapidly separate lipid classes from acetone extracts of wood and pulp. In: *Tappi Journal*, Vol. 77, 3, S. 235-240.
- CHRISTIE, W. W. (2012): *Waxes: Structure, Composition, Occurrence and Analysis*. Online: www.lipidlibrary.aocs.org. (abgerufen am: 19.04.2012).
- CHRISTIE, W. W. (2013): *Ether Lipids: Structure, Composition, Biochemistry and Analysis*. Online: www.lipidlibrary.aocs.org. (abgerufen am: 23.09.2013).
- CLARK, D. A., JONES, D. L. UND MAWBY, R. J. (1980): Consecutive substitution in, and reduction of, [small eta]-allyl molybdenum(II) complexes, and a study of ligand exchange in a molybdenum(0) product. In: *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, Vol., 4, S. 565-569.
- COLLINS, S. K. (2015): Solvent and Additive Effects on Olefin Metathesis. In: (Hrsg.) *Handbook of Metathesis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: S. 343-377.
- CONNELL, R. D., REIN, T., AAKERMARK, B. UND HELQUIST, P. (1988): An efficient, palladium-catalyzed route to protected allylic amines. In: *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 53, 16, S. 3845-3849.
- DA SILVA, E. R., OLIVEIRA, D. R., LEITÃO, S. G., ASSIS, I. M., VEIGA-JUNIOR, V. F., LOURENÇO, M. C., ALVIANO, D. S., ALVIANO, C. S. UND BIZZO, H. R. (2013): Essential oils of *Protium* spp. samples from Amazonian popular markets: chemical composition, physicochemical parameters and antimicrobial activity. In: *Journal of Essential Oil Research*, Vol. 25, 3, S. 171-178.

DAMIANO, R., GUERRINI, A., MAIETTI, S., BRUNI, R., PAGANETTO, G., POLI, F., SCALVENZI, L., RADICE, M., SARO, K. UND SACCHETTI, G. (2011): Chemical fingerprinting and bioactivity of Amazonian Ecuador Croton lechleri Mull. Arg. (Euphorbiaceae) stem bark essential oil: A new functional food ingredient?

DANNECKER, P.-K., BIERMANN, U., VON CZAPIEWSKI, M., METZGER, J. O. UND MEIER, M. A. R. (2018): Renewable Polyethers via GaBr₃-Catalyzed Reduction of Polyesters. In: *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 57, 28, S. 8775-8779.

DEARDORFF, D. R., MYLES, D. C. UND MACFERRIN, K. D. (1985): A palladium-catalyzed route to mono- and diprotected cis-2-cyclopentene-1,4-diols. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 26, 46, S. 5615-5618.

DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR FETTWISSENSCHAFT E. V. (Hrsg.) (2015): DGF-Einheitsmethoden. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart.

DIECK, H. T. UND FRIEDEL, H. (1968): Über π -Allyl-Komplexe des Molybdäns II. Die Bildung von π -Allyldicarbonylmolybdän-Komplexen aus Molybdän-hexacarbonyl und seinen Derivaten. In: *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 14, 2, S. 375-385.

DIESKAU, A. P. UND PLIETKER, B. (2011): A Mild Ligand-Free Iron-Catalyzed Liberation of Alcohols from Allylcarbonates. In: *Organic Letters*, Vol. 13, 20, S. 5544-5547.

DINGER, M. B. UND MOL, J. C. (2003a): Degradation of the First-Generation Grubbs Metathesis Catalyst with Primary Alcohols, Water, and Oxygen. Formation and Catalytic Activity of Ruthenium(II) Monocarbonyl Species. In: *Organometallics*, Vol. 22, 5, S. 1089-1095.

DINGER, MAARTEN B. UND MOL, JOHANNES C. (2003b): Degradation of the Second-Generation Grubbs Metathesis Catalyst with Primary Alcohols and Oxygen – Isomerization and Hydrogenation Activities of Monocarbonyl Complexes. In: *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 2003, 15, S. 2827-2833.

DIVEKAR, S., SAFI, M., SOUFIAOUI, M. UND SINOU, D. (1999): Palladium-catalyzed synthesis of allylic thioacetates. A convenient access to allylic thiols. In: *Tetrahedron*, Vol. 55, 14, S. 4369-4376.

DUHELLE, A. E. (2007): Observations on Natural Resource Use and Conservation by the Shuar in Ecuador's Cordillera del Cóndor. In: *Ethnobotany Research and Applications*, Vol. 5, S. 005-023.

DYDIO, P., PLOEGER, M. UND REEK, J. N. H. (2013): Selective Isomerization–Hydroformylation Sequence: A Strategy to Valuable α -Methyl-Branched Aldehydes from Terminal Olefins. In: *ACS Catalysis*, Vol. 3, 12, S. 2939-2942.

ELSCHENBROICH, C. (2013): *Organometallic Chemie*. Teubner: Wiesbaden.

FEHRENBACHER, U. UND RIEPL, H. (2009): Nutzung nachwachsender Rohstoffe bei der Herstellung thermoplastischer Elastomere aus Folgeprodukten der Olefin-Metathese. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV).

FISCHER, K., HIMMELE, W., KAIBEL, G., BARL, M. UND SCHNEIDER, K. (1979): Verfahren zur Herstellung von Kohlensäureestern. DE2749754A1.

- FOKOU, P. A. UND MEIER, M. A. (2010): Studying and Suppressing Olefin Isomerization Side Reactions During ADMET Polymerizations. In: *Macromolecular rapid communications*, Vol. 31, 4, S. 368-73.
- FRANCE, M. B., FELDMAN, J. UND GRUBBS, R. H. (1994): An Iridium-based Catalyst System for Metathesis/Isomerization of Acyclic Olefins, including Methyl Oleate. In: *Chem. Commun.*, Vol., S. 1307-1308.
- FU, G. C., NGUYEN, S. T. UND GRUBBS, R. H. (1993): Catalytic ring-closing metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 115, 21, S. 9856-9857.
- GAIDE, T., DREIMANN, J. M., BEHR, A. UND VORHOLT, A. J. (2016): Overcoming Phase-Transfer Limitations in the Conversion of Lipophilic Oleo Compounds in Aqueous Media—A Thermomorphic Approach. In: *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 55, 8, S. 2924-2928.
- GAMELAS, C. A., GOMES, A. C., BRUNO, S. M., ALMEIDA PAZ, F. A., VALENTE, A. A., PILLINGER, M., ROMAO, C. C. UND GONCALVES, I. S. (2012): Molybdenum(VI) catalysts obtained from eta3-allyl dicarbonyl precursors: synthesis, characterization and catalytic performance in cyclooctene epoxidation. In: *Dalton transactions*, Vol. 41, 12, S. 3474-84.
- GARBER, S. B., KINGSBURY, J. S., GRAY, B. L. UND HOVEYDA, A. H. (2000): Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 122, 34, S. 8168-8179.
- GESSLER, S., RANDL, S. UND BLECHERT, S. (2000): Synthesis and metathesis reactions of a phosphine-free dihydroimidazole carbene ruthenium complex. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 41, 51, S. 9973-9976.
- GHEBREYESSUS, K. Y. UND ANGELICI, R. J. (2006): Isomerizing-Hydroboration of the Monounsaturated Fatty Acid Ester Methyl Oleate. In: *Organometallics*, Vol. 25, 12, S. 3040-3044.
- GOLDBACH, V., ROESLE, P. UND MECKING, S. (2015): Catalytic Isomerizing ω -Functionalization of Fatty Acids. In: *ACS Catalysis*, Vol. 5, 10, S. 5951-5972.
- GORDILLO, A. UND LLOYD-JONES, G. C. (2012): Pd-catalyzed reaction of allyl carbonate with polyols: the role of CO₂ in transesterification versus etherification of glycerol. In: *Chemistry*, Vol. 18, 9, S. 2660-5.
- GOUX, C., LHOSTE, P. UND SINOUE, D. (1992): Synthesis of allyl aryl sulphides by palladium(0)-mediated alkylation of thiols. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 33, 52, S. 8099-8102.
- GRANBERG, K. L. UND BAECKVALL, J.-E. (1992): Isomerization of (π -Allyl)palladium Complexes via Nucleophilic Displacement by Palladium(0). A Common Mechanism in Palladium(0)-Catalyzed Allylic Substitution. In: *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, 17, S. 6858-6863.
- GRANDTNER, M. M. UND CHEVRETTE, J. (2013): *Dictionary of South American Trees: Nomenclature, Taxonomy and Ecology*. Academic Press.
- GRIFFITHS, J. R. UND DIVER, S. T. (2015): Factors Affecting Initiation Rates. In: (Hrsg.) *Handbook of Metathesis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: S. 273-303.

GUIBE, F. UND SAINT M'LEUX, Y. (1981): The Allyloxycarbonyl group for Alcohol Protection: Quantitative Removal or Transformation into Allyl Protecting group via π -Allyl complexes of Palladium. In: Tetrahedron Letters, Vol. 22, 37, S. 3591-3594.

GUPTA, D., BLEAKLEY, B. UND GUPTA, R. K. (2008): Dragon's blood: botany, chemistry and therapeutic uses. In: Journal of ethnopharmacology, Vol. 115, 3, S. 361-380.

HATA, G., TAKAHASHI, K. UND MIYAKE, A. (1970): Palladium-catalysed exchange of allylic groups of ethers and esters with active-hydrogen compounds. In: Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, Vol., 21, S. 1392-1393.

HAYTER, R. G. (1968): A new route to π -allyl complexes of molybdenum and tungsten. In: Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 13, 1, S. P1-P3.

HONG, S. H., SANDERS, D. P., LEE, C. W. UND GRUBBS, R. H. (2005): Prevention of Undesirable Isomerization during Olefin Metathesis. In: Journal of the American Chemical Society, Vol. 127, 49, S. 17160-17161.

HUBER, T., FIRLBECK, D. UND RIEPL, H. M. (2013): Iridium-catalysed isomerising trialkylsilylation of methyl oleate. In: Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 744, 0, S. 144-148.

HUBER, V. R. UND RIEPL, H. M. (2019): Synthesis of Ether-Diols with Low Polarity from Long-Chained Fatty Alcohols for Use in Block Copolymers. In: Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 96, 0, S. 433-442.

HULL, C. G. UND STIDDARD, M. H. B. (1967): Carbonyl- π -Allyl Complexes of Molybdenum and Tungsten. In: Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 9, S. 519-525.

ICH (2014): ICH Q3D, Guideline for Elemental Impurities. 77

ISIDOROV, V., OLCHOWIK-GRABAREK, E. UND VINOGRADOV, V. T. (2007): Simplified extraction procedure and gas chromatographic determination of acid compounds in plant material.

JEAN-LOUIS HÉRISSE, P. UND CHAUVIN, Y. (1971): Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. In: Die Makromolekulare Chemie, Vol. 141, 1, S. 161-176.

JIMÉNEZ, J. J., BERNAL, J. L., DEL NOZAL, M. J., MARTÍN, M. T. UND BERNAL, J. (2006): Sample preparation methods for beeswax characterization by gas chromatography with flame ionization detection. In: Journal of Chromatography A, Vol. 1129, 2, S. 262-272.

KARNOVSKY, M. L., RAPSON, W. S. UND BLACK, M. (1946): South African fish products. Part XXIV. The occurrence of α -glyceryl ethers in the unsaponifiable fractions of natural fats. In: Journal of the Society of Chemical Industry, Vol. 65, S. 425-428.

KATSUHIKO, I., TAKU, Y. UND HIROSHI, K. (1981): Regio- and Stereocontrolled Synthesis of Allylic p-Tolyl Sulfones Catalyzed by Palladium (0) Complex. In: Chemistry Letters, Vol. 10, 10, S. 1357-1360.

KAZMAIER, U. (Hrsg.) (2012): Transition Metal Catalyzed Enantioselective Allylic Substitution in Organic Synthesis. Topics in Organometallic Chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

KINGSBURY, J. S., HARRITY, J. P. A., BONITATEBUS, P. J. UND HOVEYDA, A. H. (1999): A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 121, 4, S. 791-799.

KOGA, Y. UND MORII, H. (2005): Recent Advances in Structural Research on Ether Lipids from Archaea Including Comparative and Physiological Aspects. In: *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, Vol. 69, 11, S. 2019-2034.

KRENDLINGER, E., WOLFMEIER, U., SCHMIDT, H., HEINRICHS, F.-L., MICHALCZYK, G., PAYER, W., DIETSCH, W., BOEHLKE, K., HOHNER, G. UND WILDGRUBER, J. (1996): Waxes. In: (Hrsg.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: S.

KUNIYUKI, T., AKIHISA, M. UND GO, H. (1972): Palladium-catalyzed Exchange of Allylic Groups of Ethers and Esters with Active Hydrogen Compounds. II. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 45, 1, S. 230-236.

LAKHMIRI, R., LHOSTE, P. UND SINOUE, D. (1989): Allyl Ethyl Carbonate/Palladium (0), A new System for the one step conversion of Alcohols into Allyl Ethers under neutral conditions. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 30, 35, S. 4669-4672.

LANGENHEIM, J. H. (2003): *Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*. Timber Press: Portland.

LARSEN, C. R. (2012): A novel bifunctional catalyst for alkene isomerization : development, scope and limitations, and applications in organic transformations. Dissertation, University of California, San Diego.

LU, X. UND NI, Z. (1987): Palladium-Catalyzed Synthesis of Allylic and Benzylic Sulfides from the Corresponding Dithiocarbonates. In: *Synthesis*, Vol. 1987, 01, S. 66-68.

MAGNUSSON, C. D. UND HARALDSSON, G. G. (2011): Ether lipids. In: *Chemistry and physics of lipids*, Vol. 164, 5, S. 315-40.

MAHMOOD, Z. UND GILANI, S. R. (2005): Syntheses and structural determination of allyl complexes of molybdenum and tungsten by spectroscopic methods. In: *Jour. Chem. Soc. Pak.*, Vol. 27, 1, S. 95-105.

MAITRO, G., PRESTAT, G., MADEC, D. UND POLI, G. (2006): Preparation of Allyl Sulfoxides by Palladium-Catalyzed Allylic Alkylation of Sulfenate Anions. In: *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 71, 19, S. 7449-7454.

MANGOLD, H. K. UND PALTAUF, F. (1983): *Ether Lipids: Biochemical and Biomedical Aspects*. Academic Press: New York.

MARQUES, D. D., SARTORI, R. A., LEMOS, T. L. G., MACHADO, L. L., SOUZA, J. S. N. D. UND MONTE, F. J. Q. (2010): Chemical composition of the essential oils from two subspecies of *Protium heptaphyllum*. In: *Acta Amazonica*, Vol. 40, S. 227-230.

MATERIALARCHIV (2016): Polyethylenwachs. Online: <http://materialarchiv.ch/detail/1526>. (abgerufen am: 20.04.2016).

MURAHASHI, S.-I., IMADA, Y., TANIGUCHI, Y. UND KODERA, Y. (1988): Palladium(o)-catalyzed hydroxylamination of allyl esters: Synthesis of n-allylhydroxylamines and secondary allylamines. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 29, 24, S. 2973-2976.

MURAHASHI, S.-I., TANIGAWA, Y., IMADA, Y. UND TANIGUCHI, Y. (1986): Palladium(O) catalyzed azidation and amination of allyl acetates. Selective synthesis of allyl azides and primary allylamines. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 27, 2, S. 227-230.

MUTLU, H., RUIZ, J., SOLLEDER, S. C. UND MEIER, M. A. R. (2012): TBD catalysis with dimethyl carbonate: a fruitful and sustainable alliance. In: *Green Chemistry*, Vol. 14, 6, S. 1728.

NAGANO, T. UND KOBAYASHI, S. (2009): Palladium-Catalyzed Allylic Amination Using Aqueous Ammonia for the Synthesis of Primary Amines. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, 12, S. 4200-4201.

NANETTI, P. (2012): *Lackrohstoffkunde*. 4, Vincentz Network: Hannover.

PARRISH, J. P., SALVATORE, R. N. UND JUNG, K. W. (2000): Perspectives on Alkyl Carbonates in Organic Synthesis. In: *Tetrahedron*, Vol. 56, S. 8207-8237.

PEDERSON, R. L., FELLOWS, I. M., UNG, T. A., ISHIHARA, H. UND HAJELA, S. P. (2002): Applications of Olefin Cross Metathesis to Commercial Products. In: *Advanced Synthesis & Catalysis*, Vol. 344, 6-7, S. 728-735.

PETRAK, J. (2011): Nutzung nachwachsender Rohstoffe bei der Herstellung thermoplastischer Elastomere aus Folgeprodukten der Olefinmetathese. Dissertation, Technische Universität München, Straubing.

RIO, E. D., LLIGADAS, G., RONDA, J. C., GALIÀ, M., MEIER, M. A. R. UND CÁDIZ, V. (2011): Polyurethanes from polyols obtained by ADMET polymerization of a castor oil-based diene: Characterization and shape memory properties. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 49, 2, S. 518-525.

RIOS, M. (2007): *Plantas útiles del Ecuador : aplicaciones, retos y perspectivas = Useful plants of Ecuador : applications, challenges, and perspectives*. Ediciones Abya-Yala: Quito.

RÜDIGER, A. L. UND VEIGA-JUNIOR, V. F. (2013): Chemodiversity of Ursane- and Oleanane-Type Triterpenes in Amazonian Burseraceae Oleoresins. In: *Chemistry & Biodiversity*, Vol. 10, 6, S. 1142-1153.

SCHMIDT, W. (1891): *Das Beizen, Schleifen und Polieren des Holzes, Elfenbeins, Horns, der Knochen und Perlmutter*. 7, Bernhard Friedrich Voigt: Weimar.

SCHOLL, M., DING, S., LEE, C. W. UND GRUBBS, R. H. (1999): Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. In: *Organic Letters*, Vol. 1, 6, S. 953-956.

SCHROCK, R. R., MURDZEK, J. S., BAZAN, G. C., ROBBINS, J., DIMARE, M. UND O'REGAN, M. (1990): Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins. In: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 112, 10, S. 3875-3886.

SCHRODI, Y. (2015): Mechanisms of Olefin Metathesis Catalyst Decomposition and Methods of Catalyst Reactivation. In: (Hrsg.) *Handbook of Metathesis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: S. 323-342.

- SCHULZ, M. D. UND WAGENER, K. B. (2015): ADMET Polymerization. In: (Hrsg.) Handbook of Metathesis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: S. 313-355.
- SHAIKH, A.-A. G. UND SIVARAM, S. (1996): Organic Carbonates. In: Chem. Rev., Vol. 96, S. 951-976.
- SIANI, A. C., NAKAMURA, M. J., TAPPIN, M. R. R., MONTEIRO, S. S., GUIMARÃES, A. C. UND RAMOS, M. F. S. (2012): Chemical Composition of South American Burseraceae Non-volatile Oleoresins and Preliminary Solubility Assessment of their Commercial Blend. In: Phytochemical Analysis, Vol. 23, 5, S. 529-539.
- SIMOCKO, C. UND WAGENER, K. B. (2013): Effects of Boron-Containing Lewis Acids on Olefin Metathesis. In: Organometallics, Vol. 32, 9, S. 2513-2516.
- TROST, B. M., KUO, G. H. UND BENNECHE, T. (1988): Transition-metal-controlled synthesis of (+/-)-aristeromycin and (+/-)-2',3'-diepi-aristeromycin. An unusual directive effect in hydroxylations. In: Journal of the American Chemical Society, Vol. 110, 2, S. 621-622.
- TROST, B. M. UND LAUTENS, M. (1982): Molybdenum catalysts for allylic alkylation. In: Journal of the American Chemical Society, Vol. 104, 20, S. 5543-5545.
- TROST, B. M. UND ORGAN, M. G. (1994): Deracemization of Cyclic Allyl Esters. In: Journal of the American Chemical Society, Vol. 116, 22, S. 10320-10321.
- TROST, B. M. UND SCANLAN, T. S. (1986): Synthesis of allyl sulfides via a palladium mediated allylation. In: Tetrahedron Letters, Vol. 27, 35, S. 4141-4144.
- TROST, B. M. UND STREGE, P. E. (1977): Asymmetric induction in catalytic allylic alkylation. In: Journal of the American Chemical Society, Vol. 99, 5, S. 1649-1651.
- TROST, B. M. UND SUDHAKAR, A. R. (1987): A cis hydroxyamination equivalent. Application to the synthesis of (-)-acosamine. In: Journal of the American Chemical Society, Vol. 109, 12, S. 3792-3794.
- TSUJI, J. (1986a): New general synthetic Methods involving π -Allylpalladium Complexes as Intermediates and neutral Reaction Conditions. In: Tetrahedron, Vol. 42, 16, S. 4361-4401.
- TSUJI, J. (1986b): New synthetic reactions catalyzed by palladium complexes. In: Pure and Applied Chemistry, Vol. 58, 6, S. 869-878.
- TSUJI, J. UND MINAMI, I. (1987): New Synthetic Reactions of Allyl Alkyl Carbonates, Allyl β -Keto Carboxylates, and Allyl Vinylic Carbonates Catalyzed by Palladium Complexes. In: Acc. Chem. Res., Vol. 20, S. 140-145.
- TSUJI, J., MINAMI, I. UND SHIMIZU, I. (1983): Palladium-Catalyzed Allylation of Ketones and Aldehydes via Allyl Enol Carbonates. In: Tetrahedron Letters, Vol. 24, 17, S. 1793-1796.
- TSUJI, J., SHIMIZU, I., MINAMI, I., OHASHI, S., SUGIURA, T. UND TAKAHASHI, H. (1985): Allylic Carbonates. Efficient Allylating Agents of Carbonucleophiles in Palladium-Catalyzed Reactions under Neutral Conditions. In: J. Org. Chem., Vol. 50, S. 1523.

TSUJI, J., SHIMIZU, I., MINAMI, I. UND OHASHI, Y. (1982): Facile Palladium catalyzed decarboxylative allylation of active methylene compounds under neutral conditions using allylic carbonates. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 23, 46, S. 4809-4812.

TSUJI, J., TAKAHASHI, H. UND MORIKAWA, M. (1965): Organic syntheses by means of noble metal compounds XVII. Reaction of π -allylpalladium chloride with nucleophiles. In: *Tetrahedron Letters*, Vol. 6, 49, S. 4387-4388.

TÜRÜNÇ, O., MONTERO DE ESPINOSA, L. UND MEIER, M. A. R. (2011): Renewable Polyethylene Mimics Derived from Castor Oil. In: *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 32, 17, S. 1357-1361.

VITAGLIANO, A., AAKERMARK, B. UND HANSSON, S. (1991): Convenient synthesis of cationic (η^3 -allyl)palladium complexes. Preparative and stereochemical aspects. In: *Organometallics*, Vol. 10, 8, S. 2592-2599.

WAGENER, K. B. UND BRZEZINSKA, K. (1991): Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization. Synthesis of Unsaturated Polyethers. In: *Macromolecules*, Vol. 24, S. 5273-5277.

WAGENER, K. B., BRZEZINSKA, K., ANDERSON, J. D. UND DILOCKER, S. (1997a): Well phase separated segmented copolymers via acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 35, 16, S. 3441-3449.

WAGENER, K. B., BRZEZINSKA, K., ANDERSON, J. D., YOUNKIN, T. R., STEPPE, K. UND DEBOER, W. (1997b): Kinetics of Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization. Influence of the Negative Neighboring Group Effect. In: *Macromolecules*, Vol. 30, 24, S. 7363-7369.

WAGENER, K. B., BRZEZINSKA, K. UND BAUCH, C. G. (1992): Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. The preparation of sym-unsaturated polyethers by the use of $\text{Mo}(\text{CH-t-Bu})(\text{N-2,6-C}_6\text{H}_3\text{-i-Pr}_2)[\text{OCCH}_3(\text{CF}_3)_2]_2$ catalyst. In: *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, Vol. 13, 2, S. 75-81.

WALLACE, K. C., LIU, A. H., DAVIS, W. M. UND SCHROCK, R. R. (1989): Living polymerization of 2-butyne using a well-characterized tantalum catalyst. In: *Organometallics*, Vol. 8, 3, S. 644-654.

WIKIPEDIA (2017a): Schellackpolitur. Online: <https://de.wikipedia.org/wiki/Schellackpolitur>. (abgerufen am: 22.09.2017).

WIKIPEDIA (2017b): Thermoplastische Elastomere. Online: https://de.wikipedia.org/wiki/Thermoplastische_Elastomere. (abgerufen am: 22.09.2017).

WILKINSON, G. (Hrsg.) (1982): *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Pergamon Press: Oxford.

YOSHIO, I., MASAOKI, T. UND HARUKICHI, H. (1985): Direct N-Allylation of Amides with 2-Allylisourea Catalyzed by Palladium(0). In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 58, 9, S. 2721-2722.

YOSHIO, I., MASAOKI, T., MASANORI, T. UND HARUKICHI, H. (1984): N-Allylation of Imides Catalyzed by Palladium(0). In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 57, 10, S. 3021-3022.

8 Anhang

8.1 Experimentelle Daten

8.1.1 Spektroskopische Daten zu den Strukturdiskussionen der Carbonate

Allylundec-10-en-1-ylcarbonat (6)

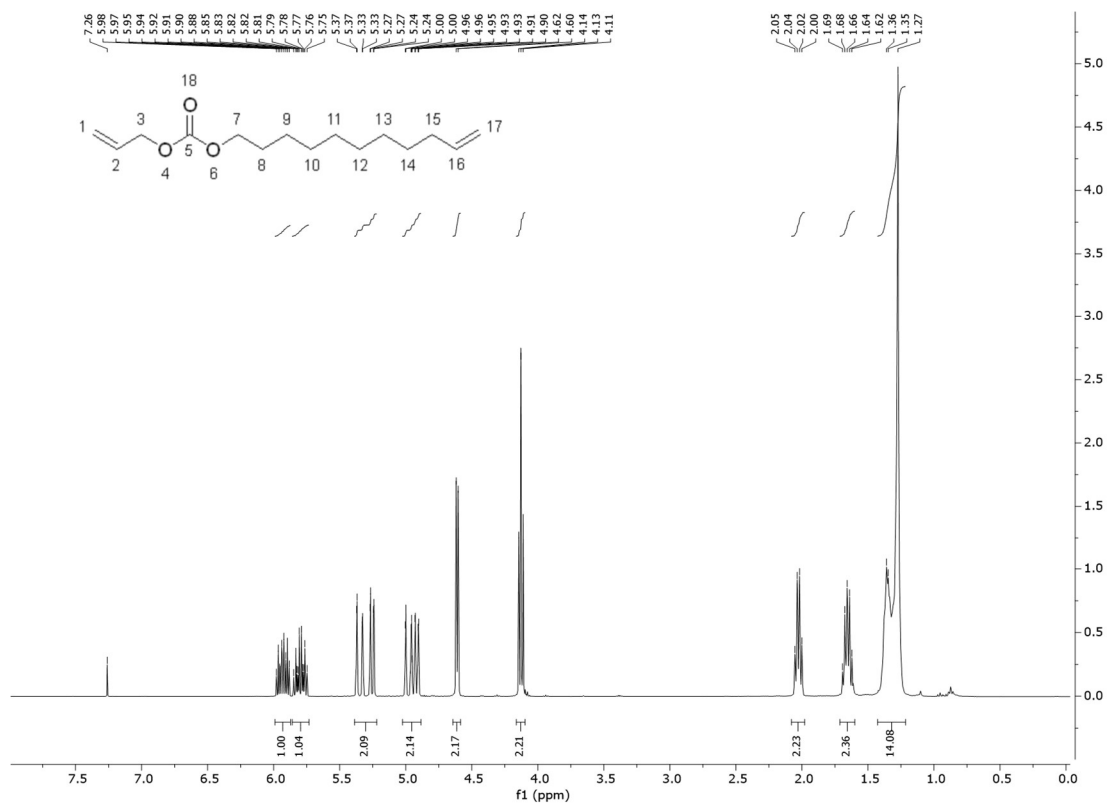


Abb. 8.1: ^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Allylundec-10-en-1-ylcarbonat (6)

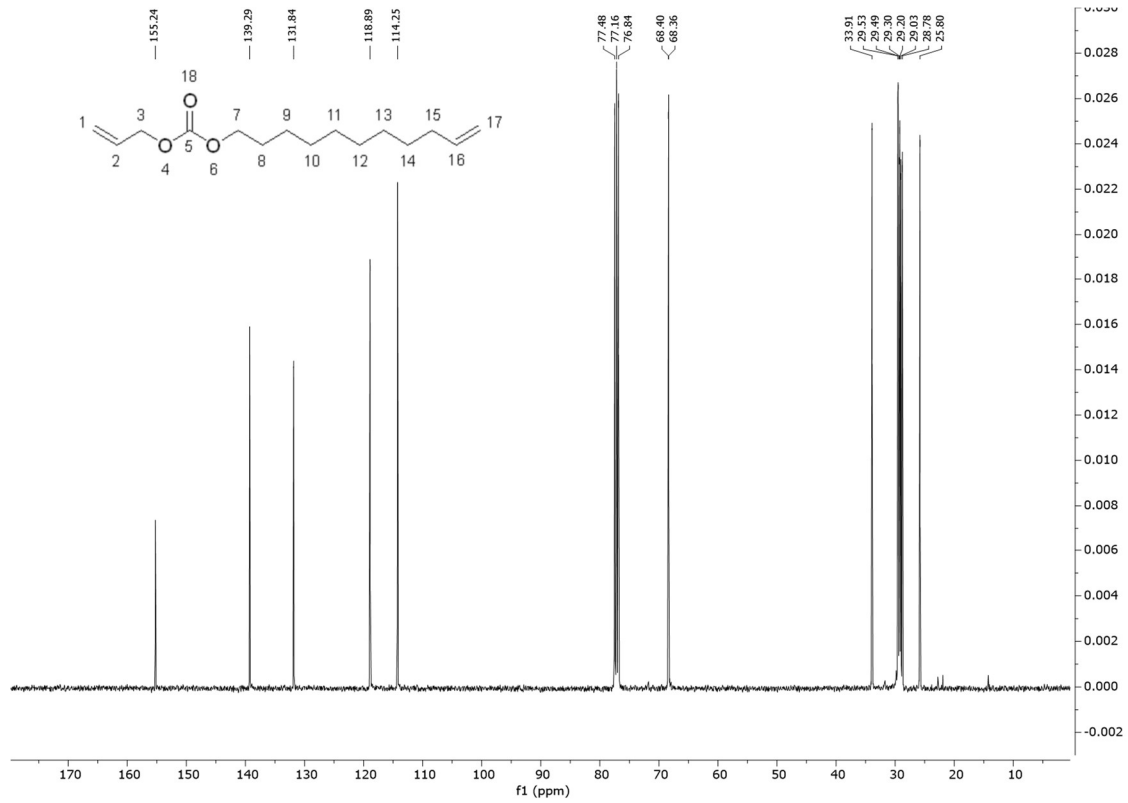


Abb. 8.2: ^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Allylundec-10-en-1-ylcarbonat (6)

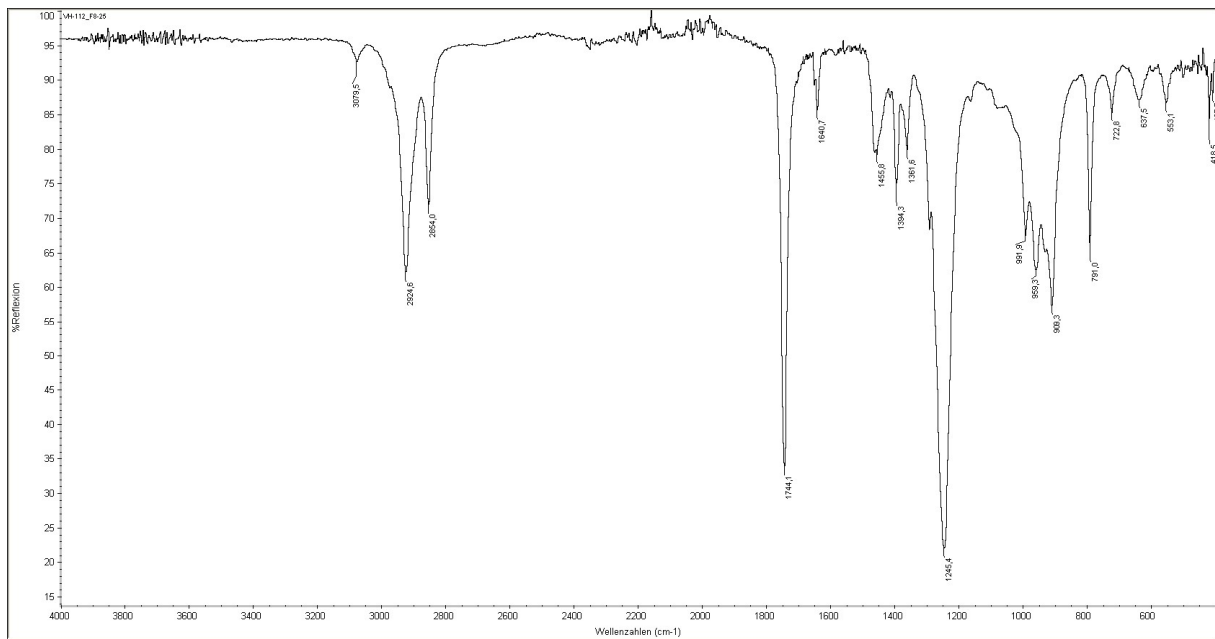
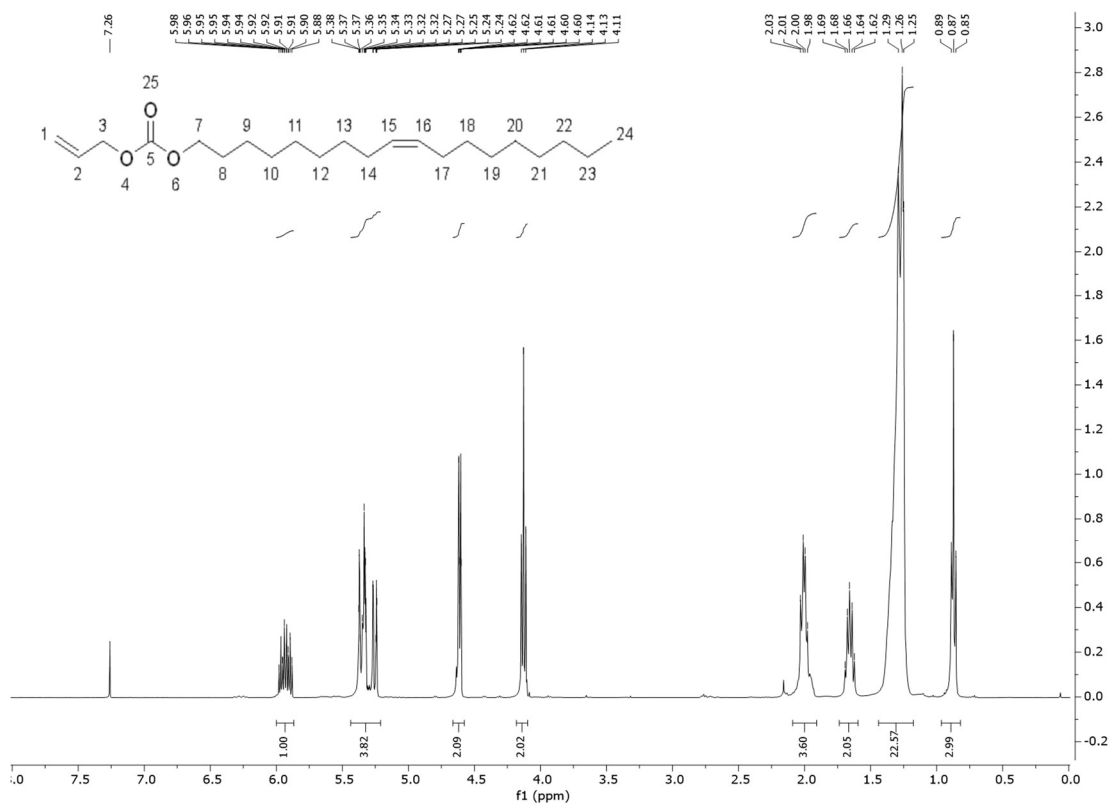
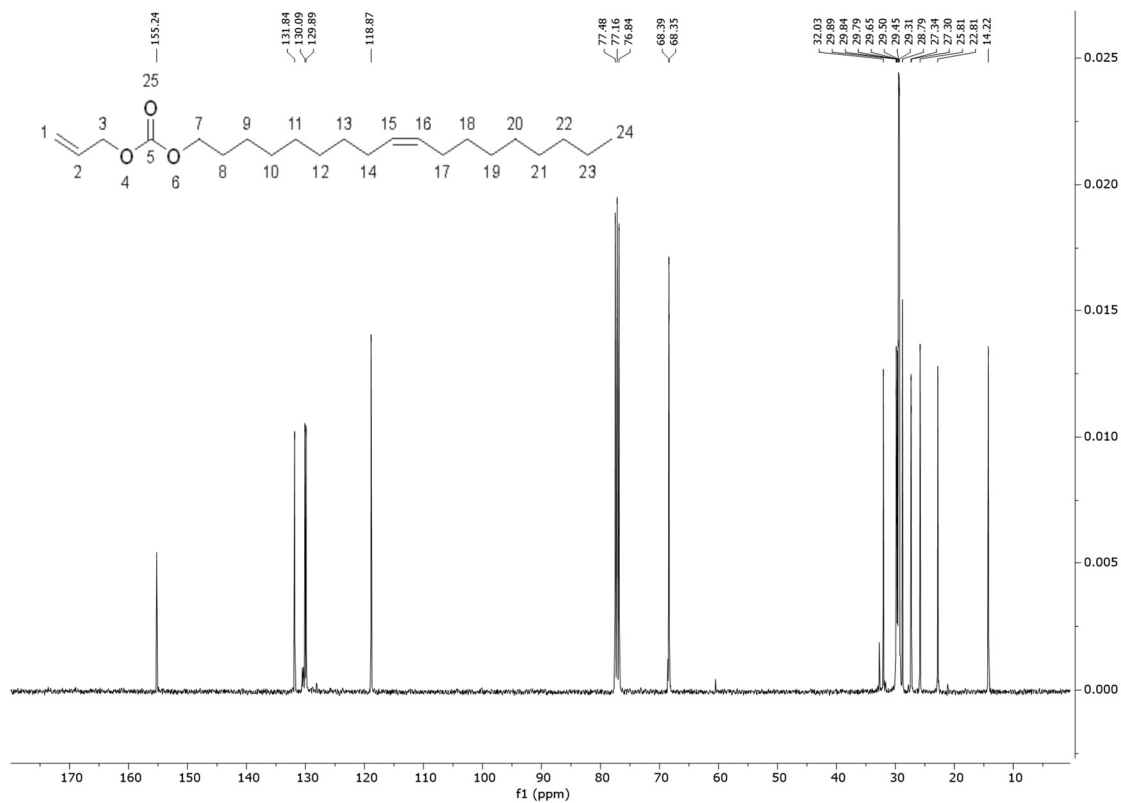


Abb. 8.3: FTIR-Spektrum (ATR) von Allylundec-10-en-1-ylcarbonat (6)

(Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (8)Abb. 8.4: ¹H-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von (Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (8)Abb. 8.5: ¹³C-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von (Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (8)

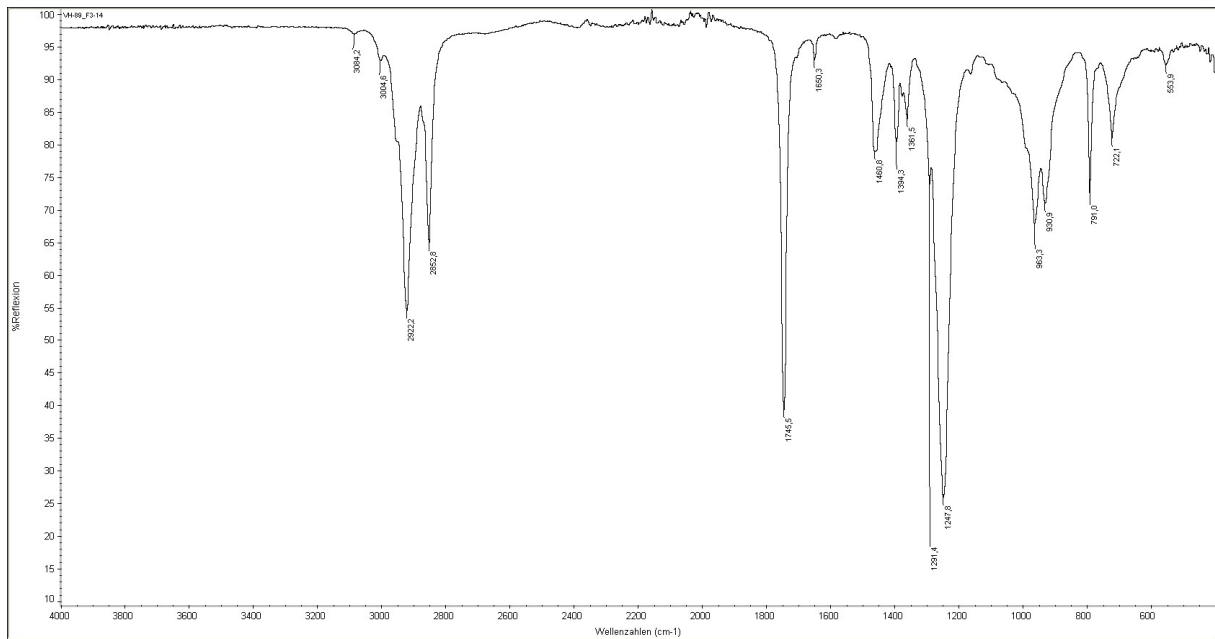


Abb. 8.6: FTIR-Spektrum (ATR) von (Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (**8**)

Allyloctadecylcarbonat (**10**)

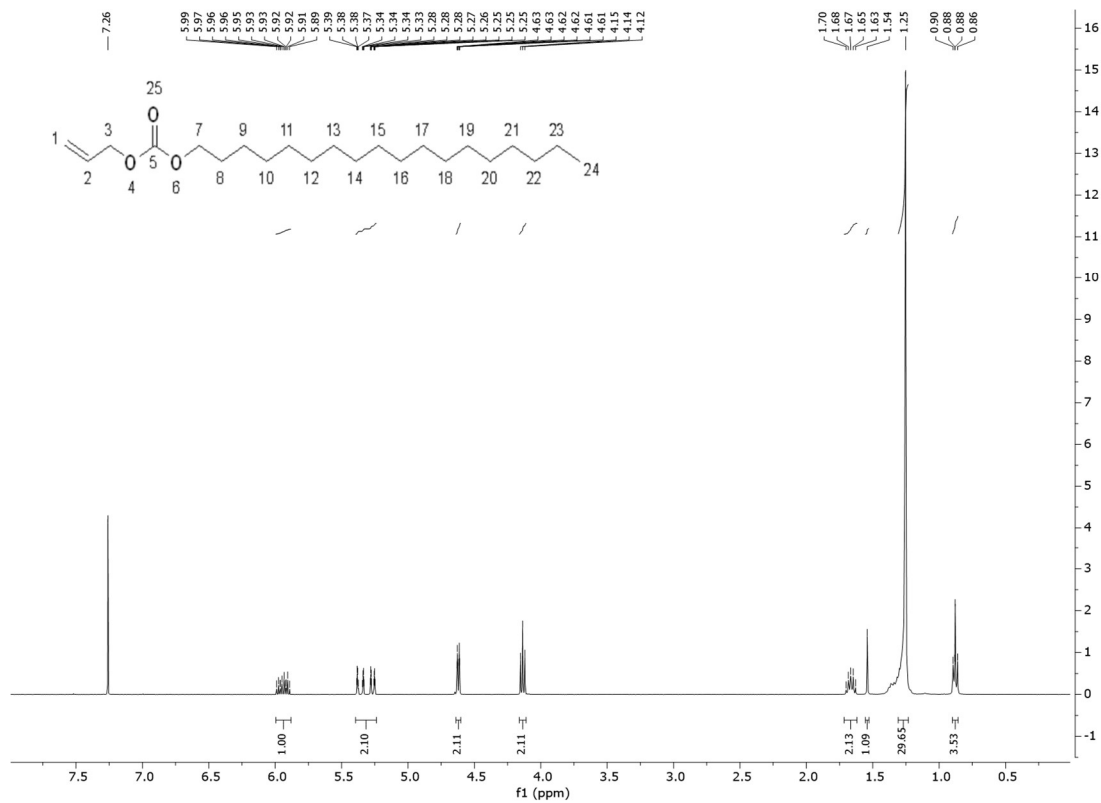


Abb. 8.7: ^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Allyloctadecylcarbonat (**10**)

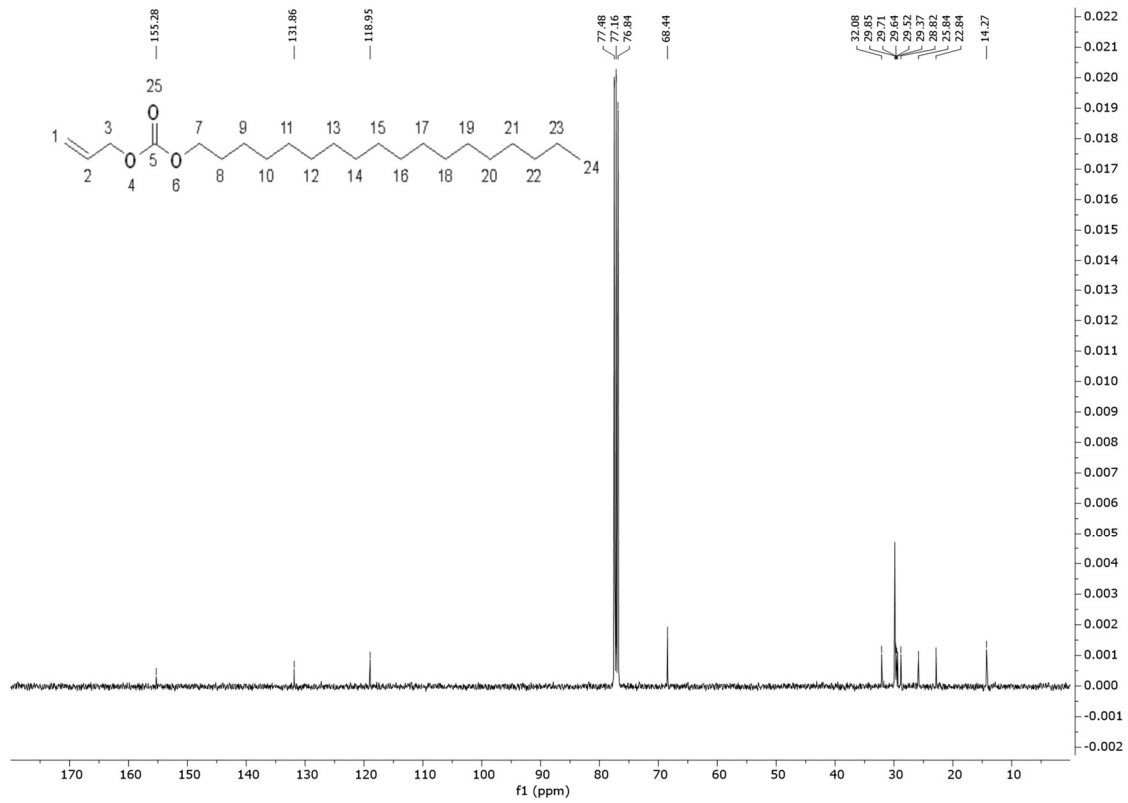


Abb. 8.8: ^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Allyloctadecylcarbonat (10)

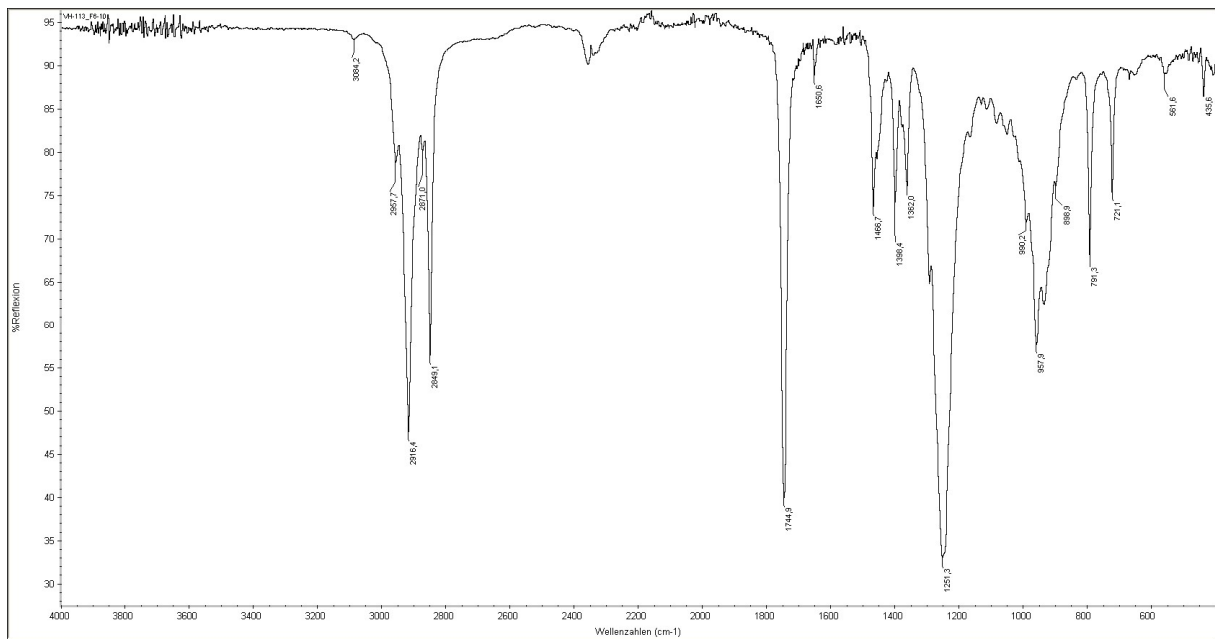
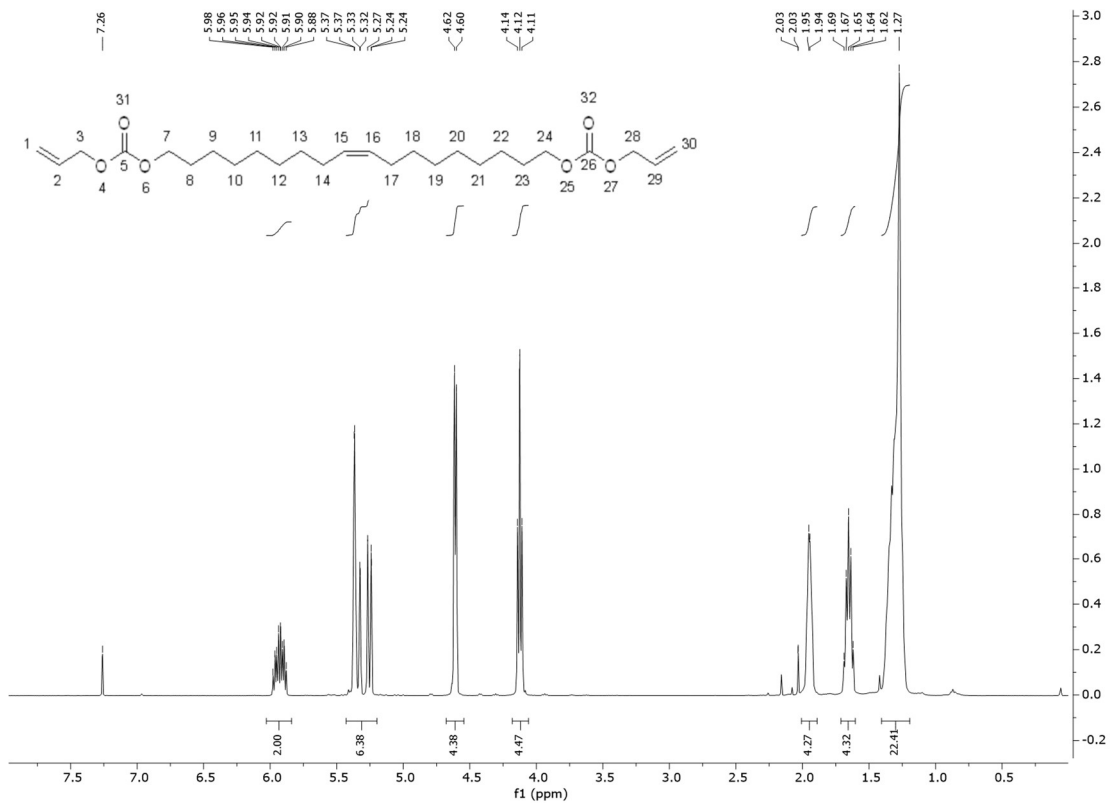
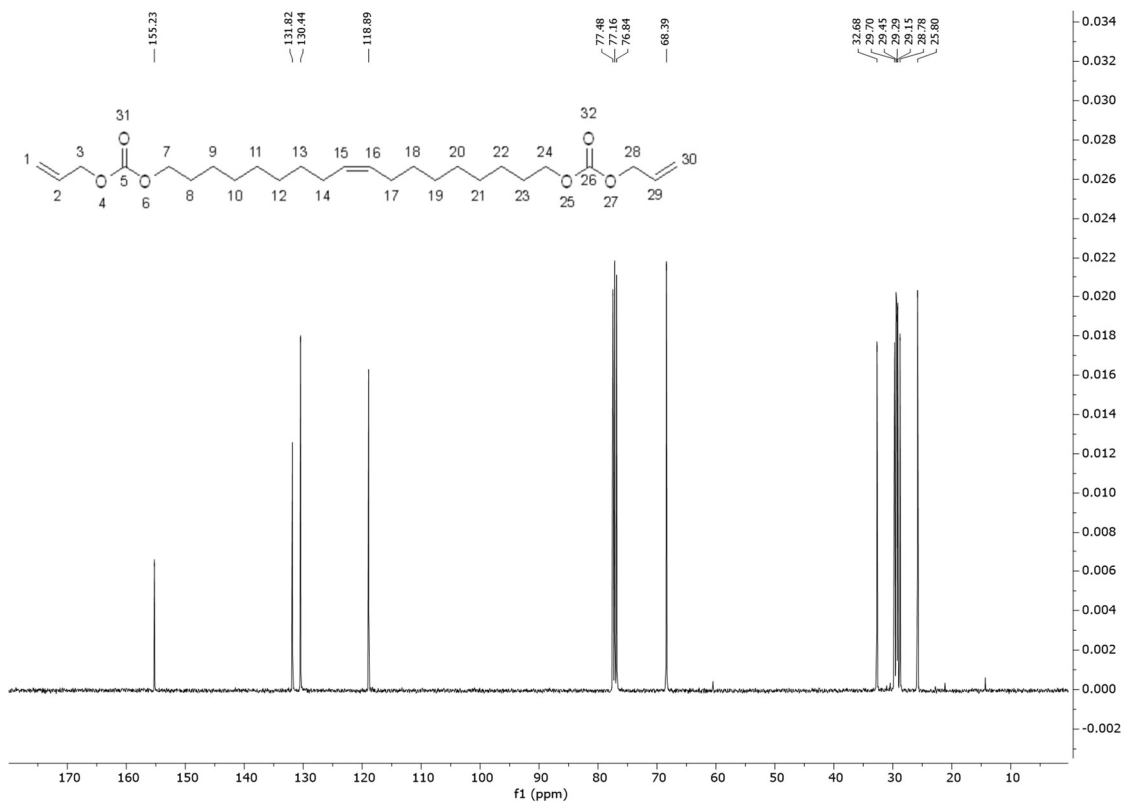


Abb. 8.9: FTIR-Spektrum (ATR) von Allyloctadecylcarbonat (10)

Diallyloctadec-9-en-1,18-diylldicarbonat (12)

Abb. 8.10: ¹H-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von Diallyloctadec-9-en-1,18-diylldicarbonat (12)Abb. 8.11: ¹³C-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von Diallyloctadec-9-en-1,18-diylldicarbonat (12)

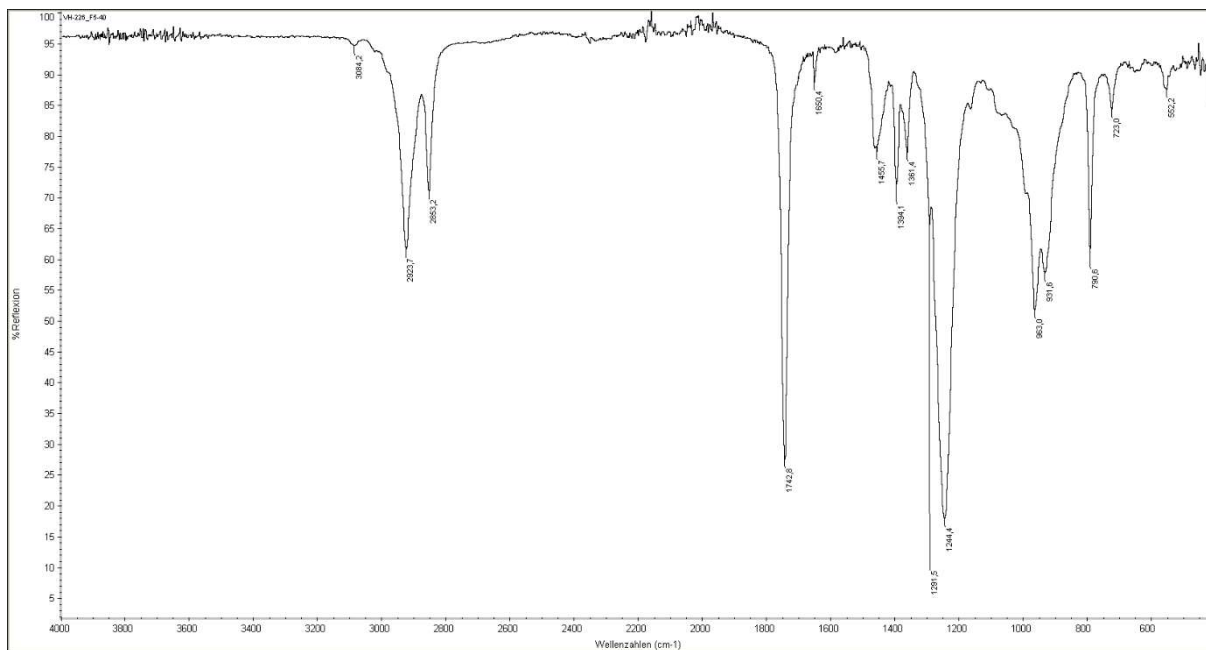


Abb. 8.12: FTIR-Spektrum (ATR) von Diallyloctadec-9-en-1,18-diyl dicarbonat (**12**)

Allylethylcarbonat (**14**)

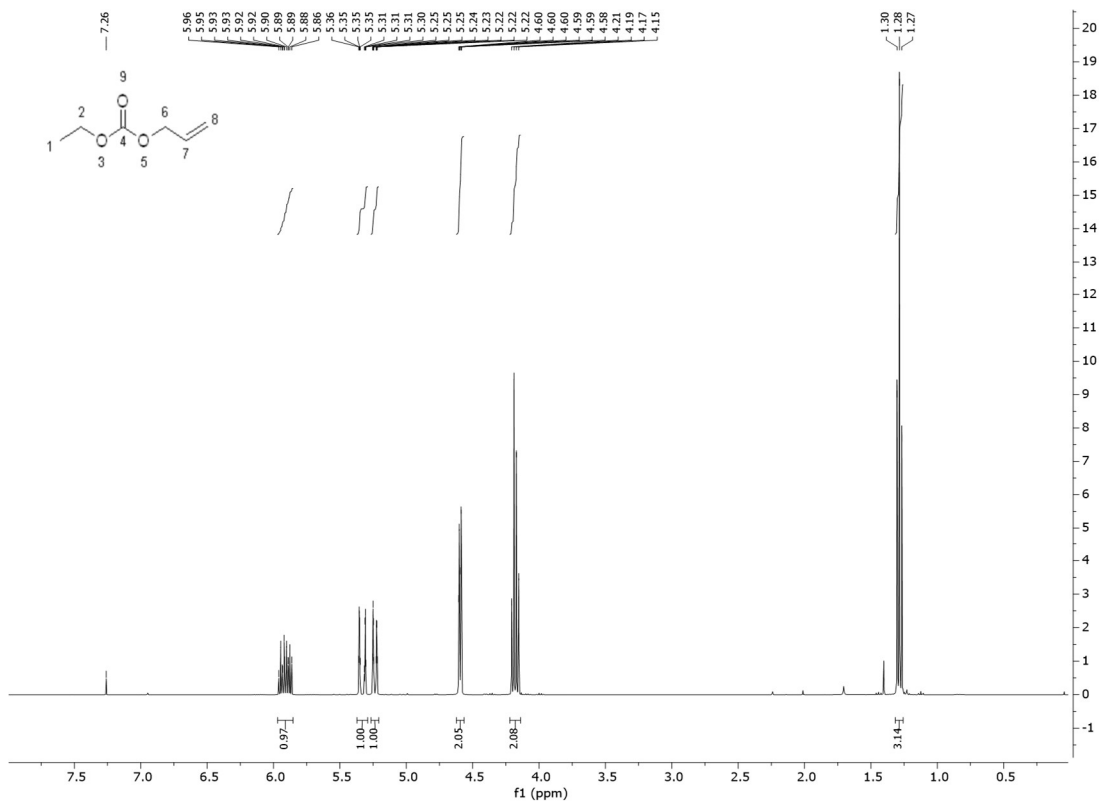


Abb. 8.13: ^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Allylethylcarbonat (**14**)

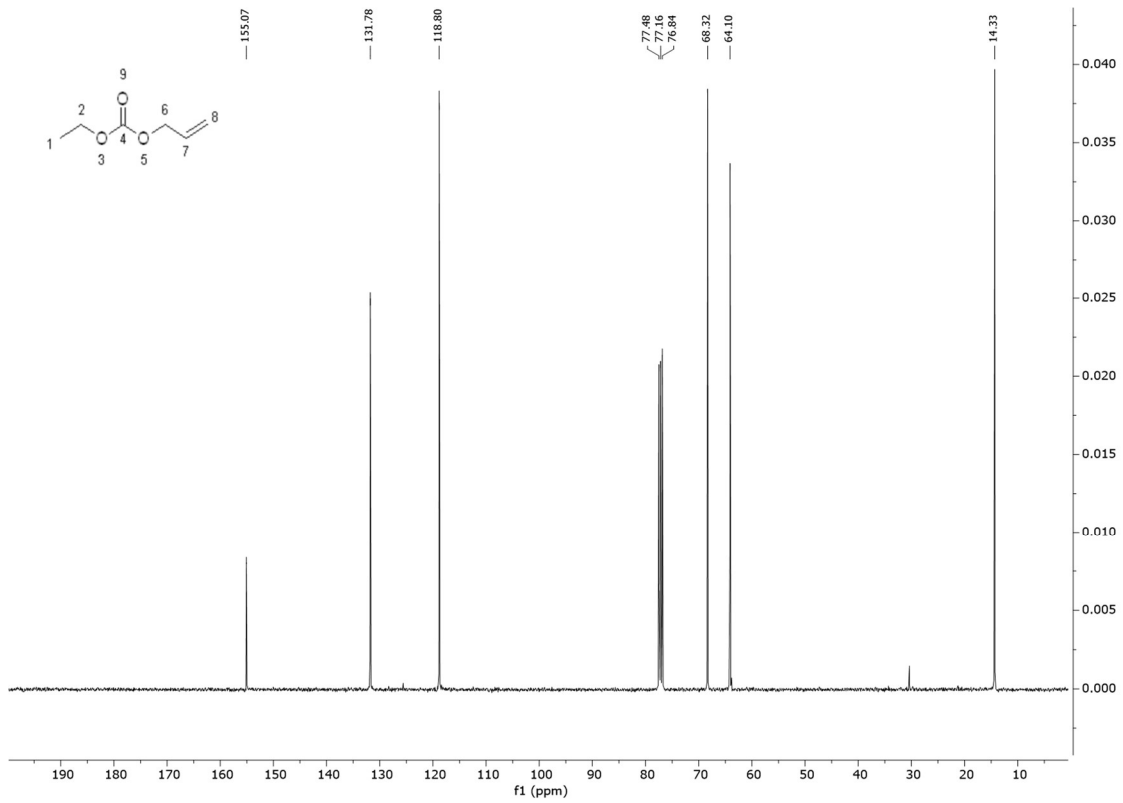


Abb. 8.14: ^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Allylethylcarbonat (**14**)

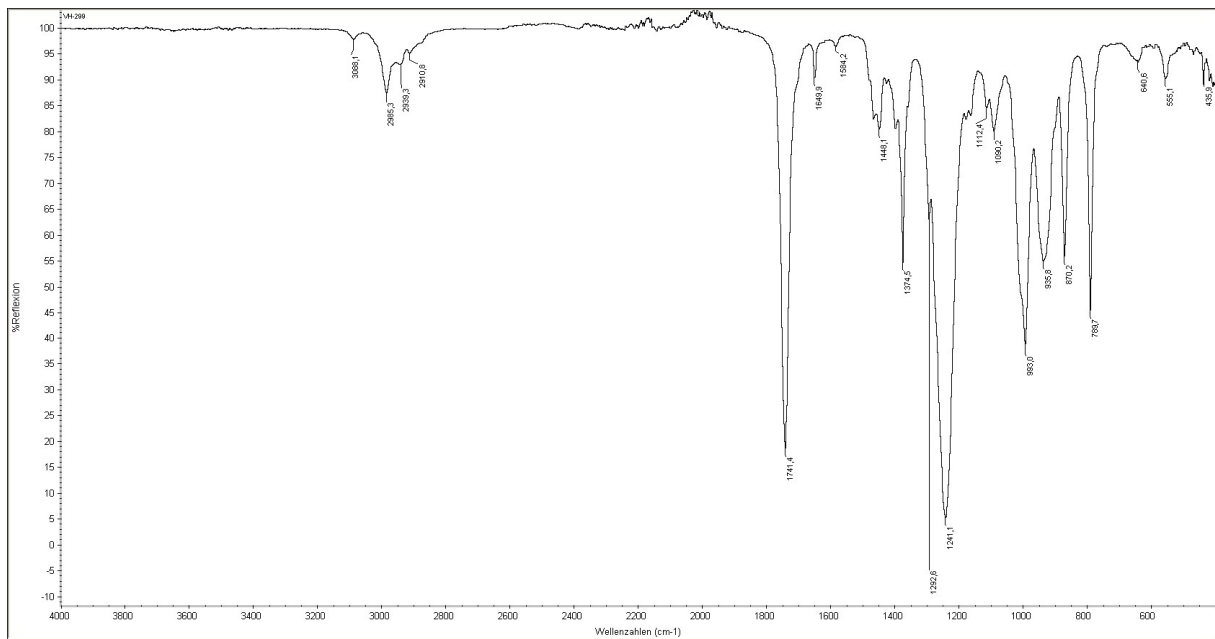
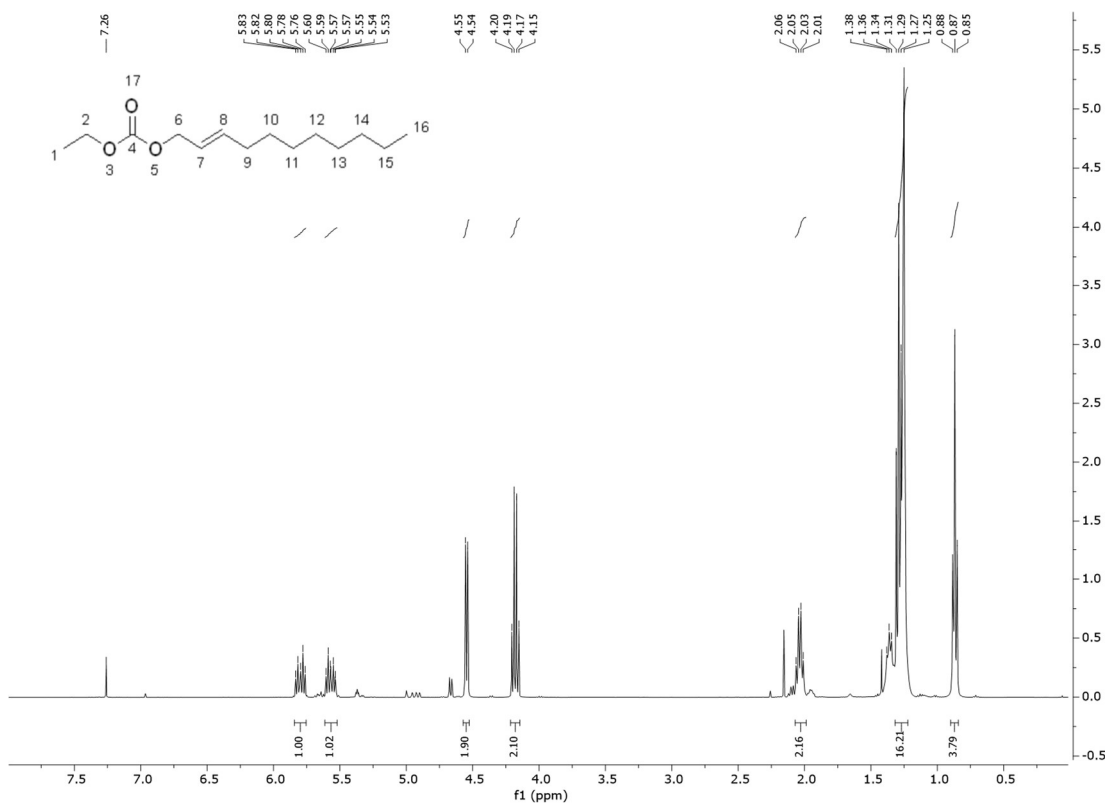
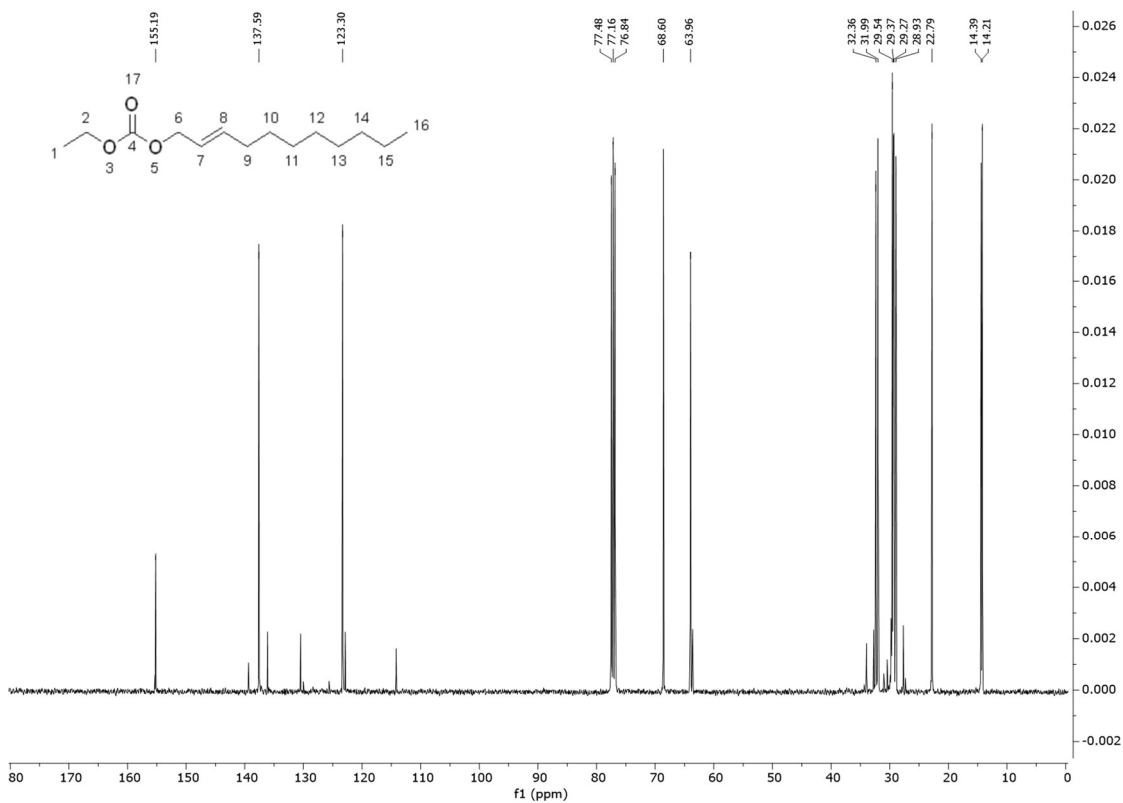


Abb. 8.15: FTIR-Spektrum (ATR) von Allylethylcarbonat (**14**)

(E)-Ethylundec-2-enylcarbonat (16)Abb. 8.16: ¹H-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von (E)-Ethylundec-2-enylcarbonat (16)Abb. 8.17: ¹³C-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von (E)-Ethylundec-2-enylcarbonat (16)

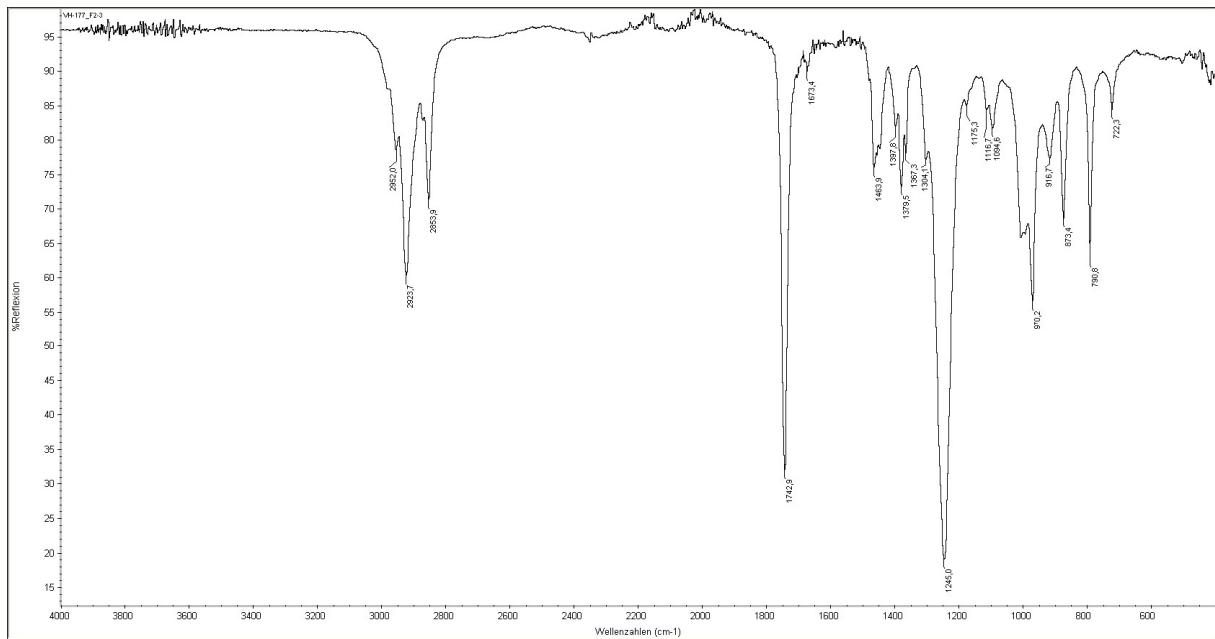


Abb. 8.18: FTIR-Spektrum (ATR) von (E)-Ethylundec-2-enylcarbonat (**16**)

(Z)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (17)

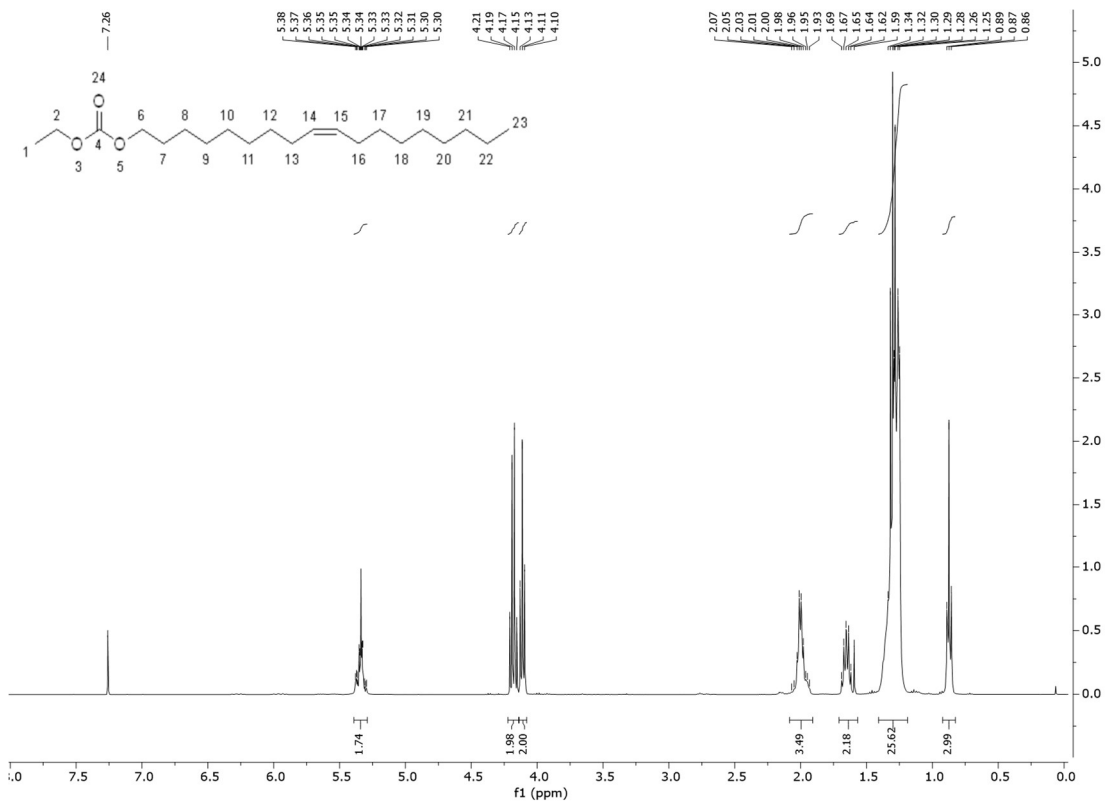


Abb. 8.19: ¹H-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von (Z)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (**17**)

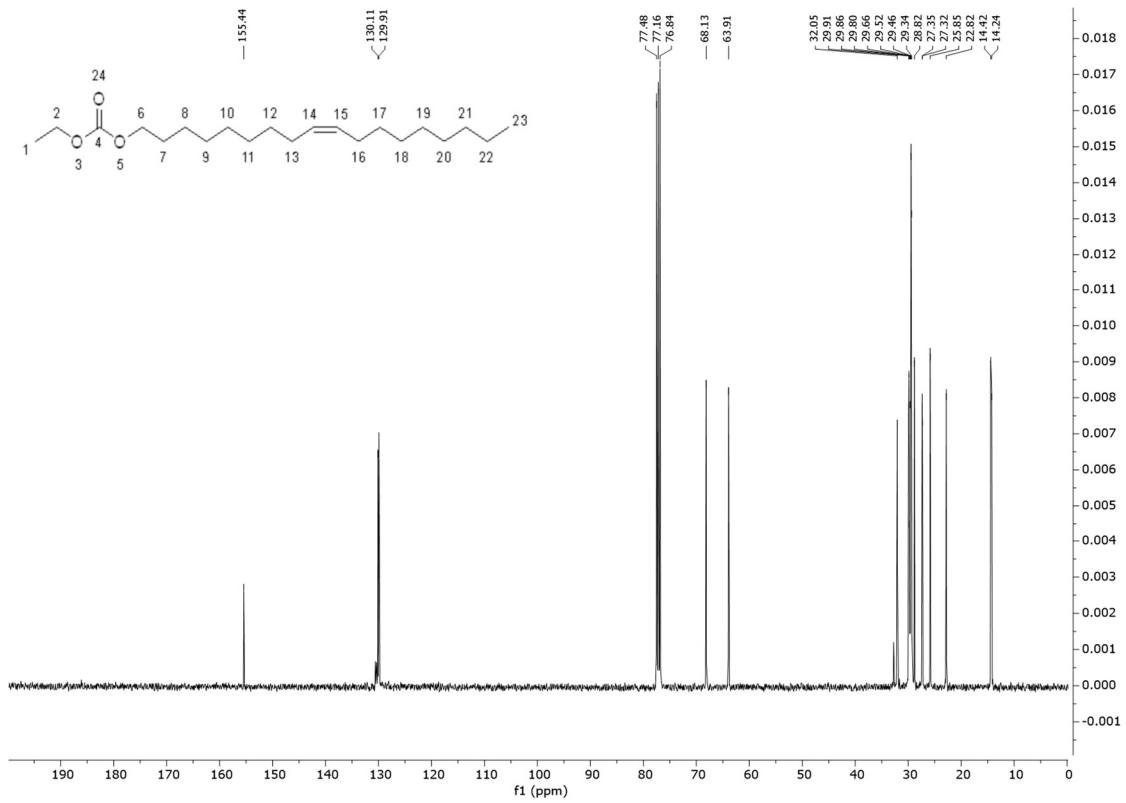


Abb. 8.20: ^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von (Z)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (17)

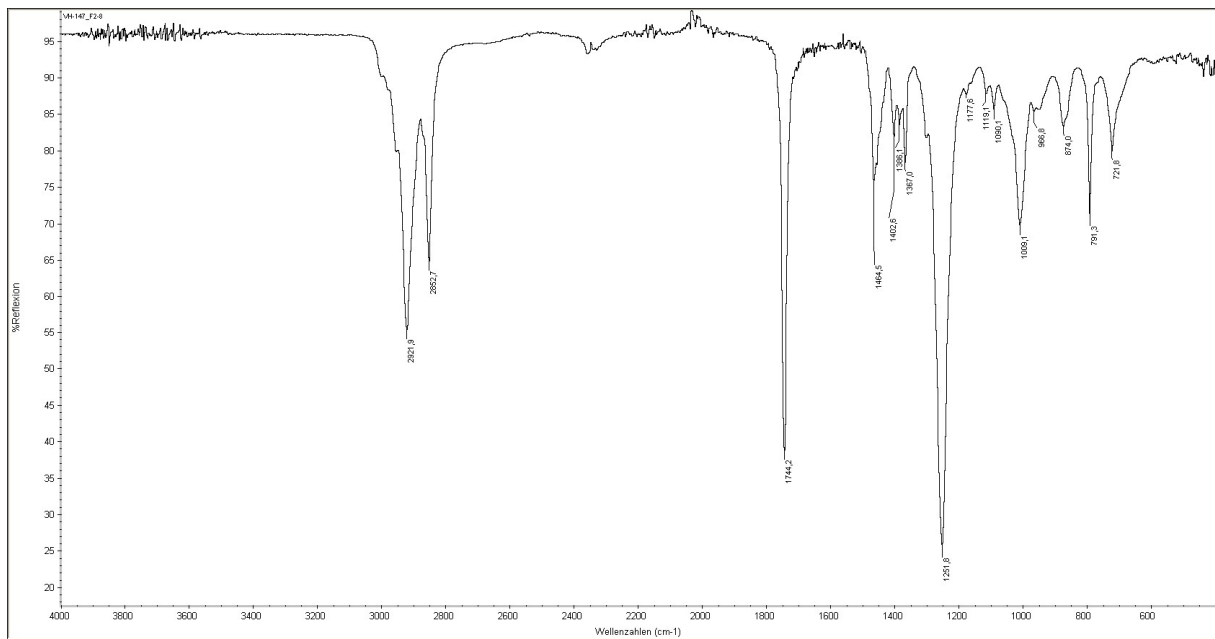
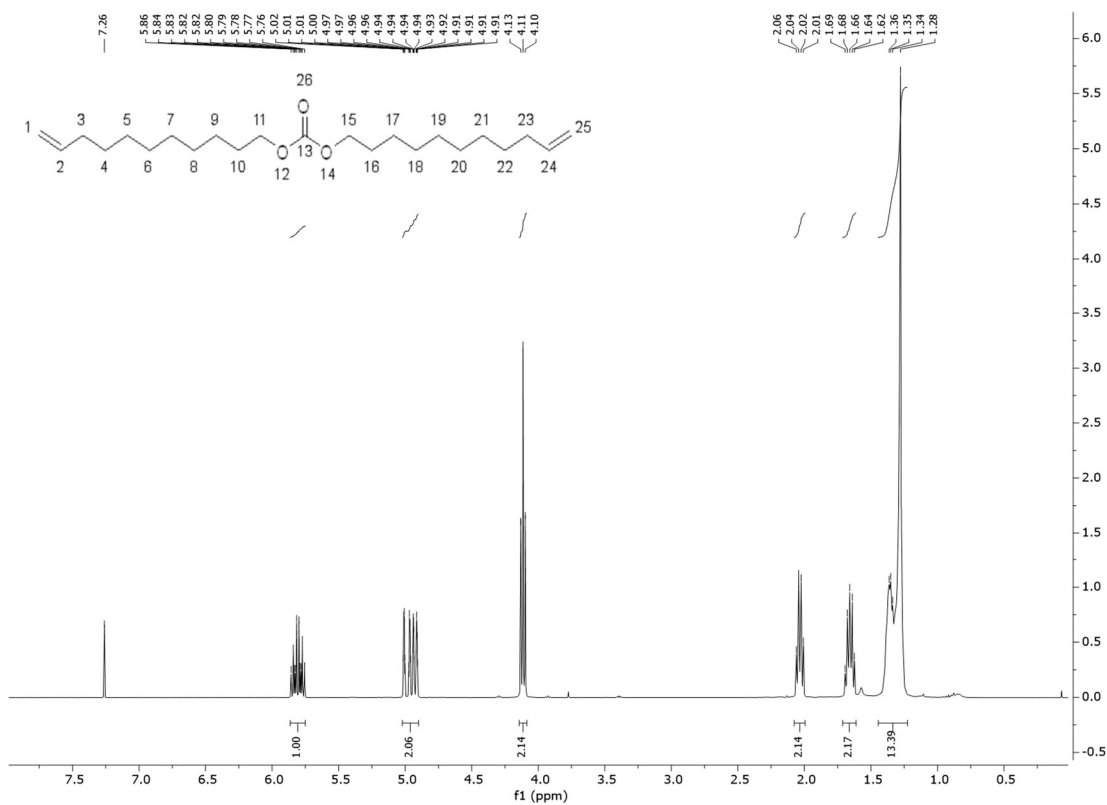
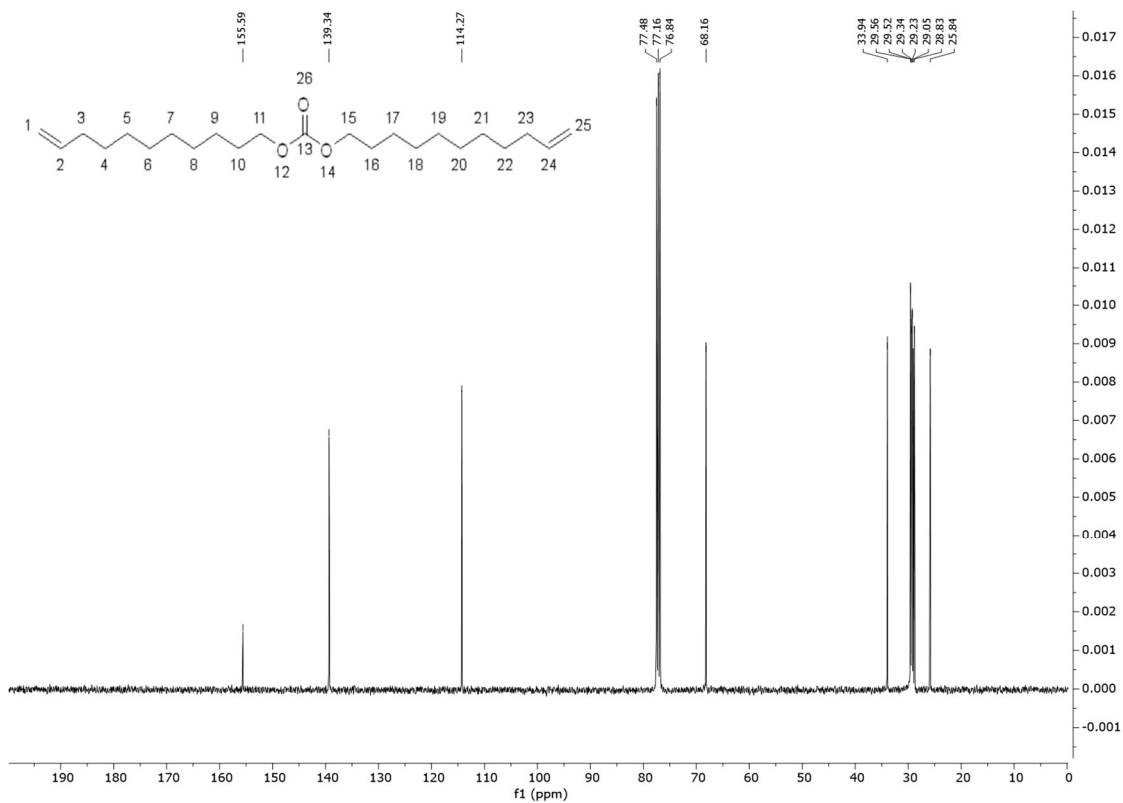


Abb. 8.21: FTIR-Spektrum (ATR) von (Z)-Ethyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (17)

Di(undec-10-en-1-yl)carbonat (21)

Abb. 8.22: ¹H-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von Di(undec-10-en-1-yl)carbonat (21)Abb. 8.23: ¹³C-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von Di(undec-10-en-1-yl)carbonat (21)

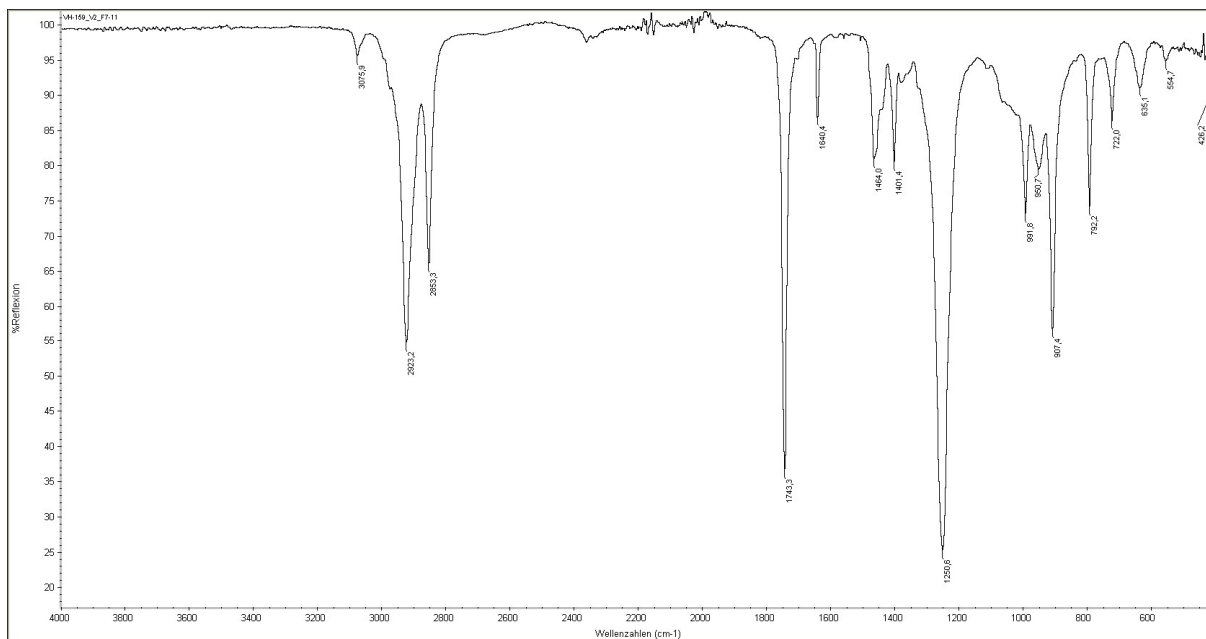


Abb. 8.24: FTIR-Spektrum (ATR) von Di(undec-10-en-1-yl)carbonat (**21**)

Di((Z)-octadec-9-en-1-yl)carbonat (22**)**

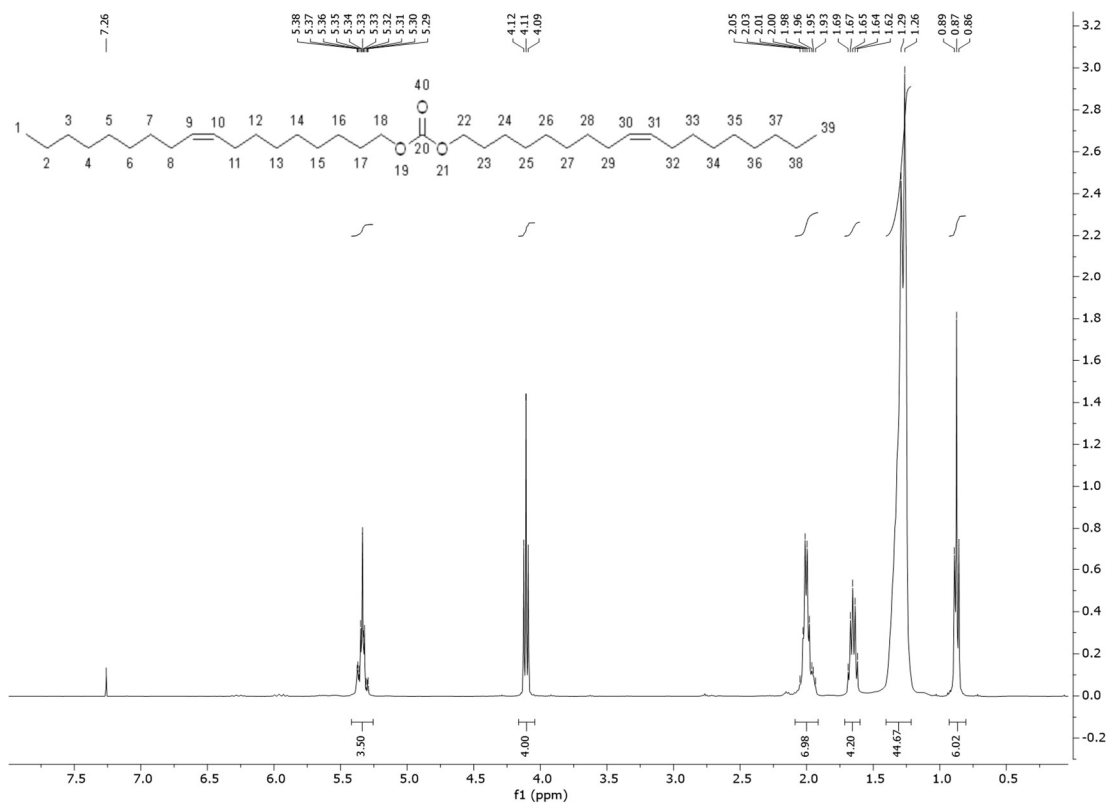


Abb. 8.25: ^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Di((Z)-octadec-9-en-1-yl)carbonat (**22**)

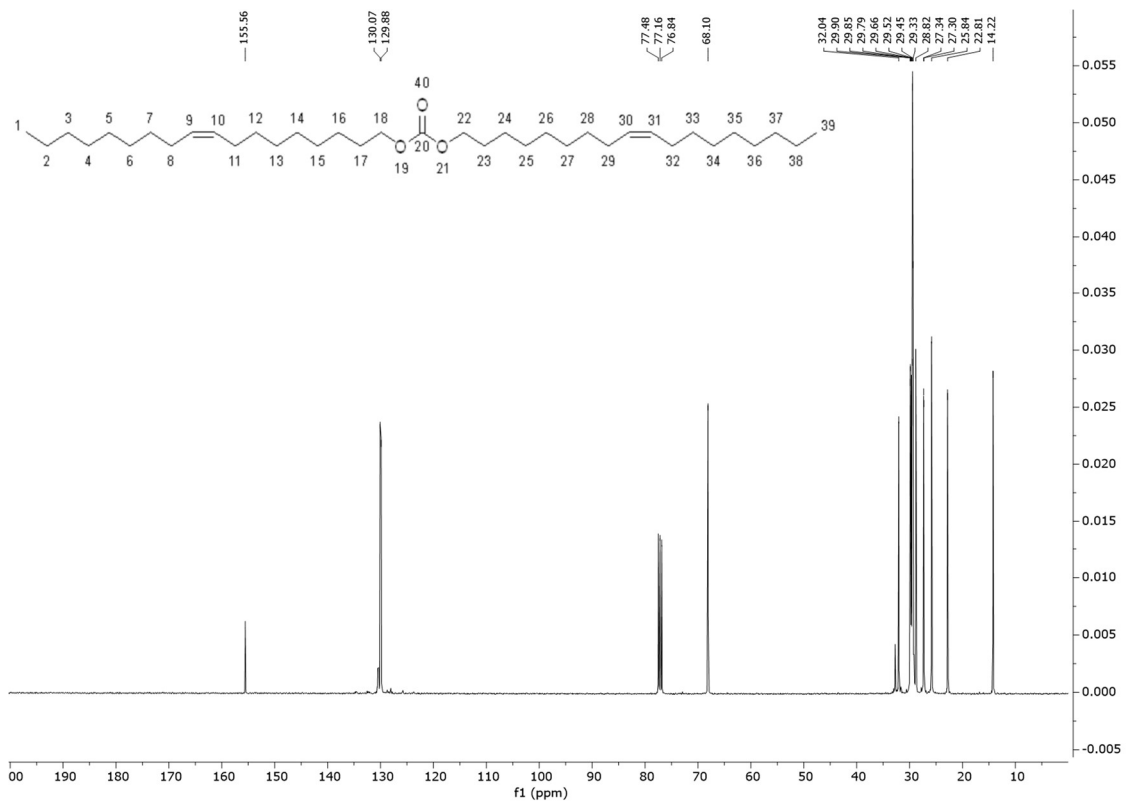


Abb. 8.26: ^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Di((Z)-octadec-9-en-1-yl)carbonat (22)

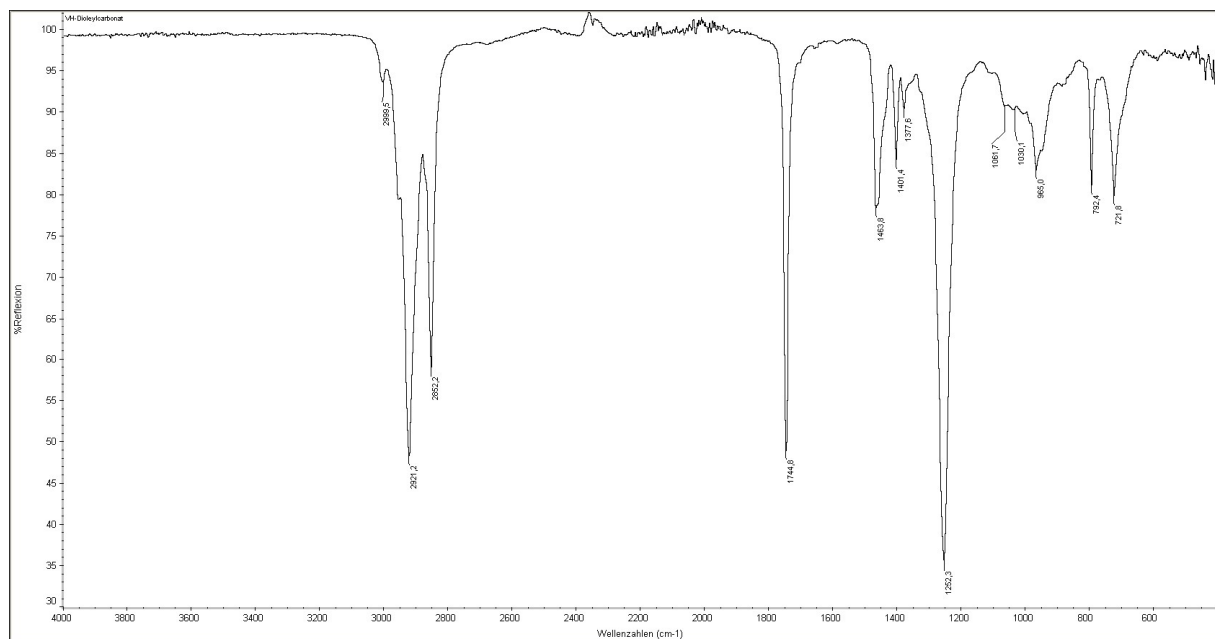
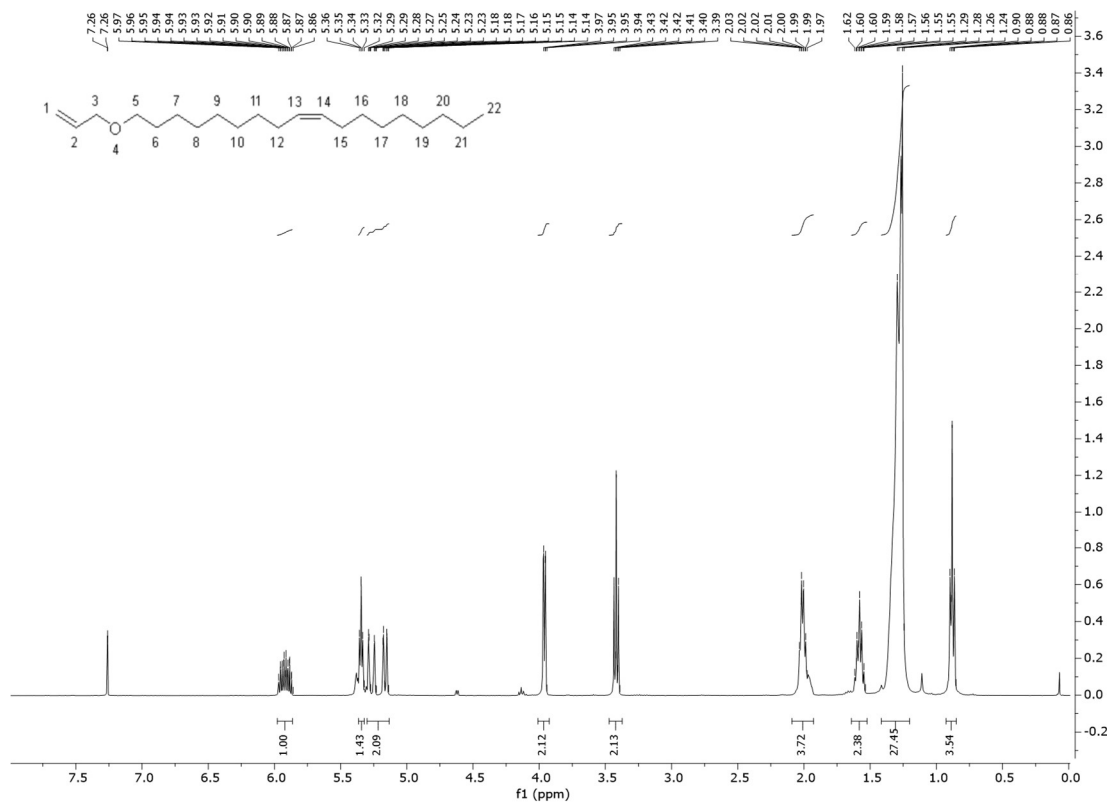
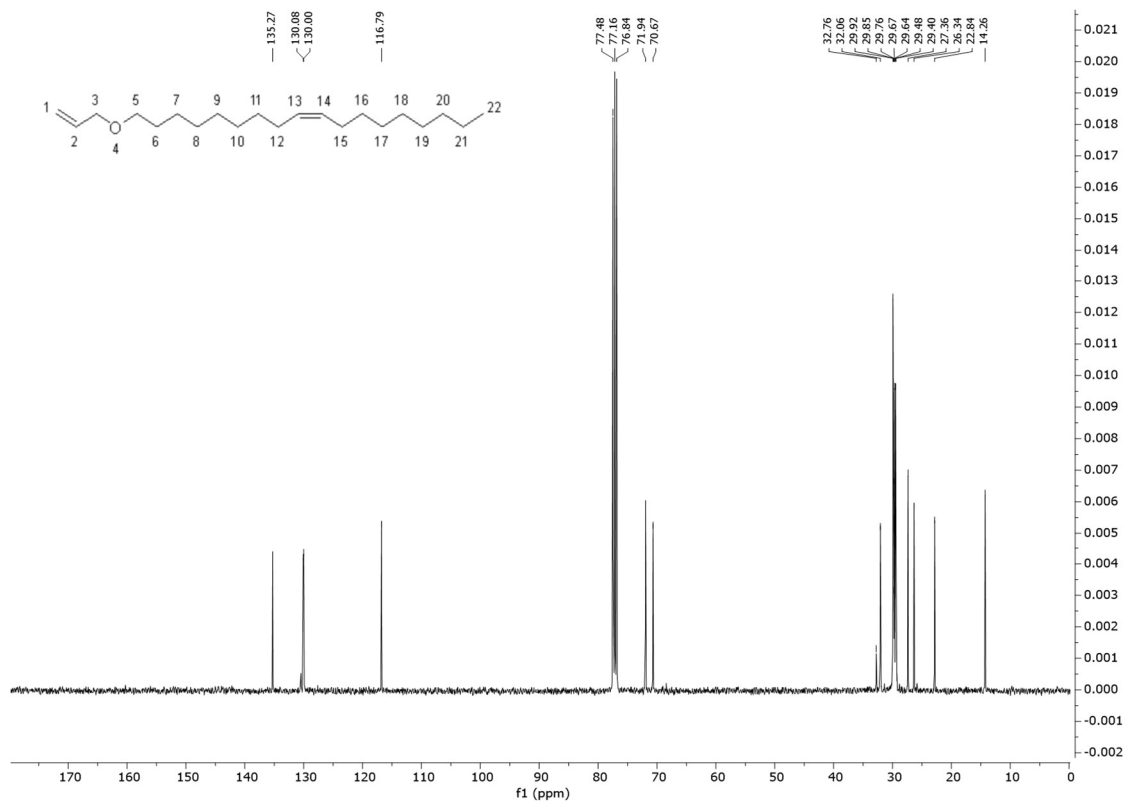


Abb. 8.27: FTIR-Spektrum (ATR) von Di((Z)-octadec-9-en-1-yl)carbonat (22)

8.1.2 Spektroskopische Daten zu den Strukturdiskussionen der Ether

(Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19)Abb. 8.28: ^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19)Abb. 8.29: ^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19)

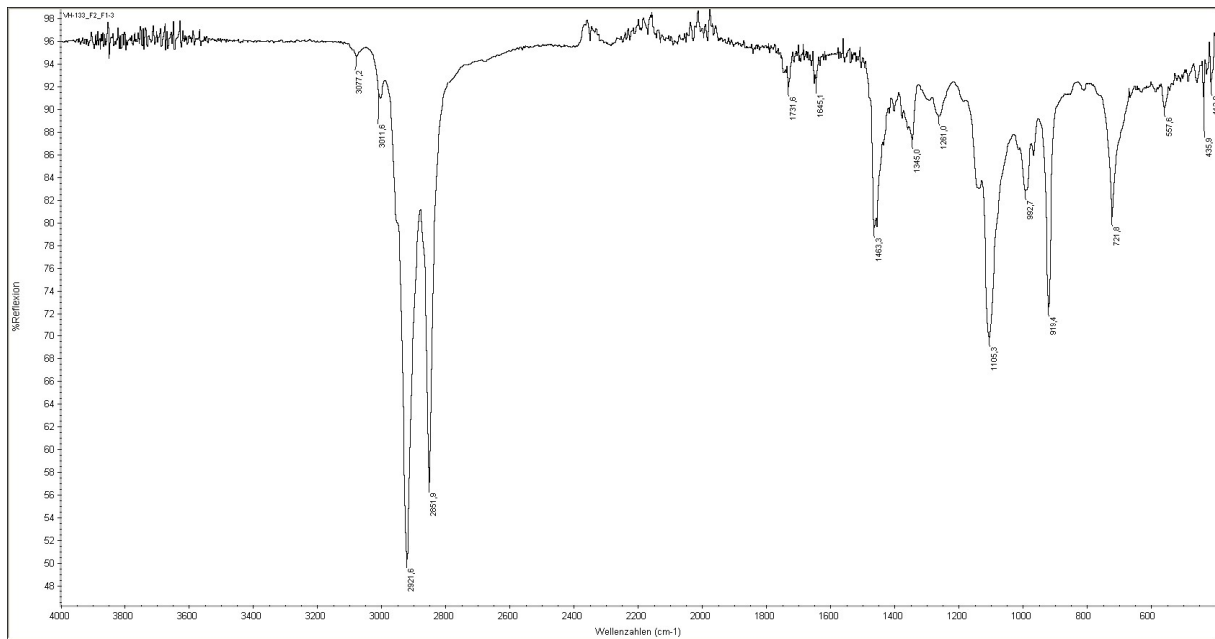


Abb. 8.30: FTIR-Spektrum (ATR) von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (**19**)

1-(Allyloxy)octadecan (**24**)

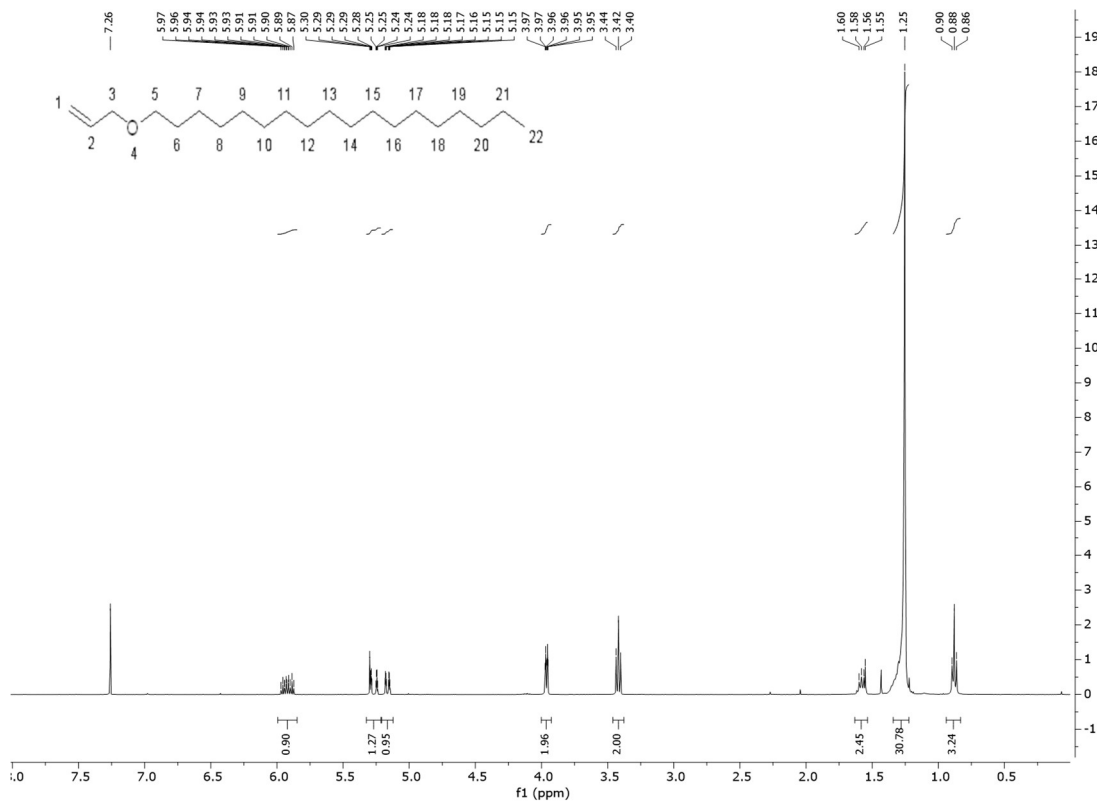


Abb. 8.31: ^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von 1-(Allyloxy)octadecan (**24**)

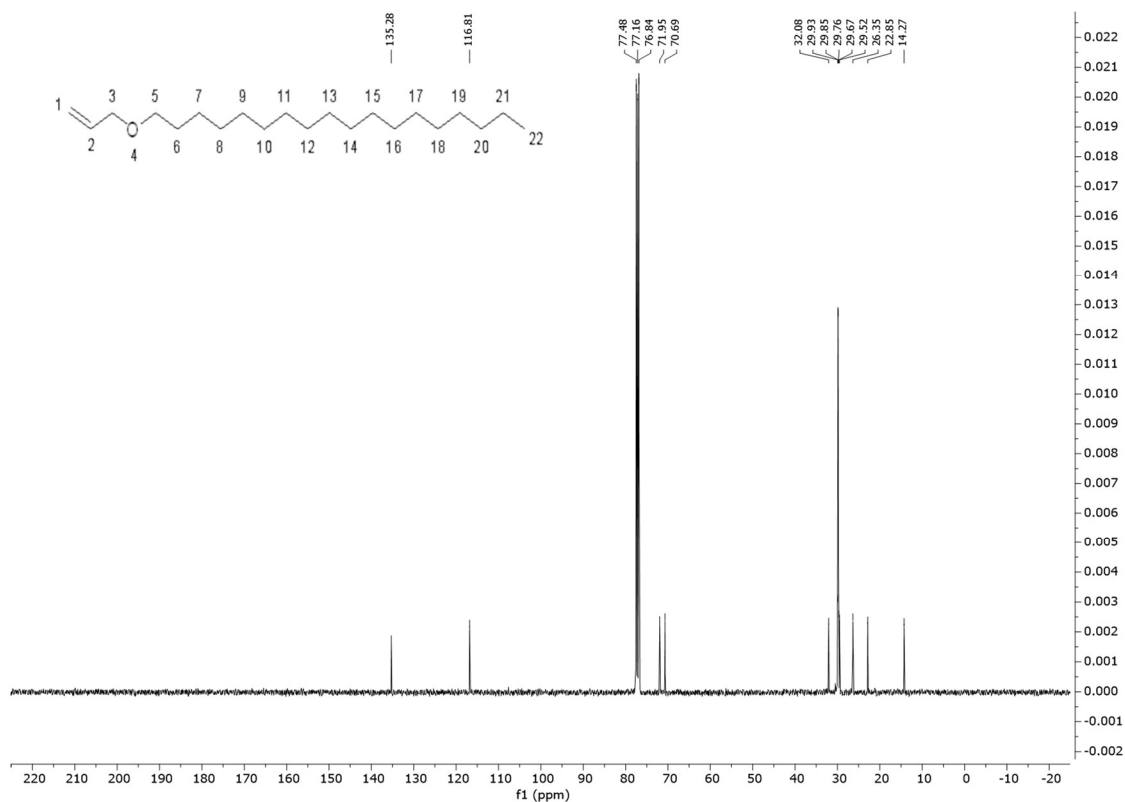


Abb. 8.32: ^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von 1-(Allyloxy)octadecan (24)

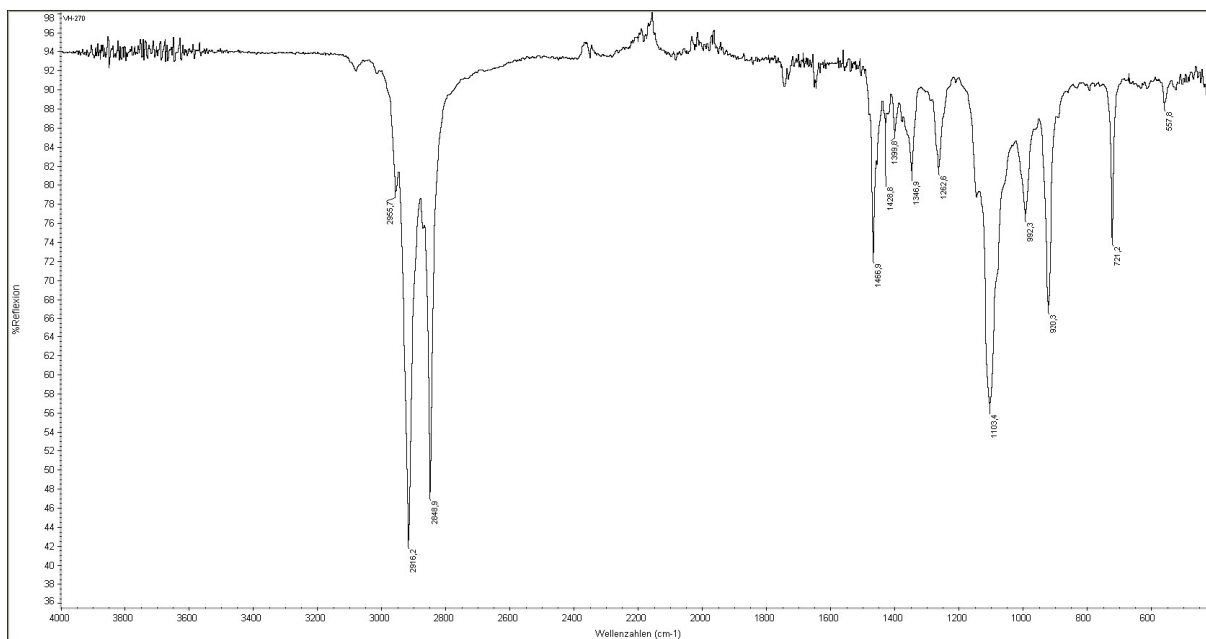
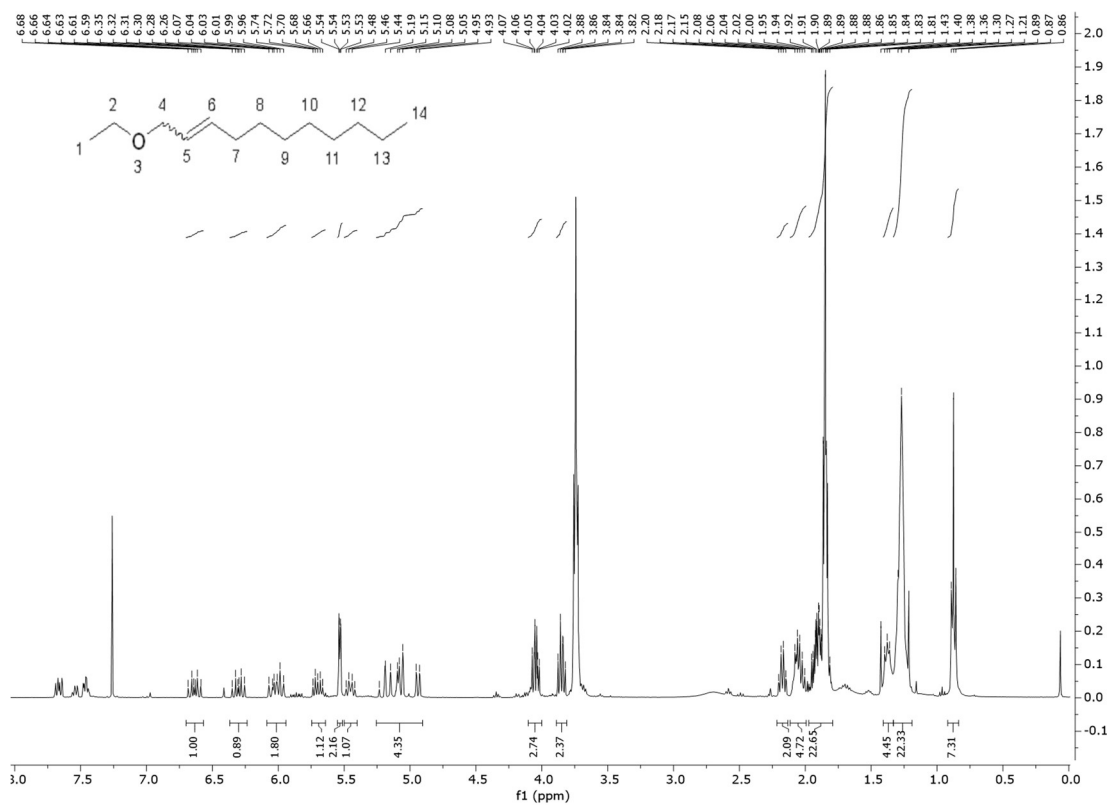
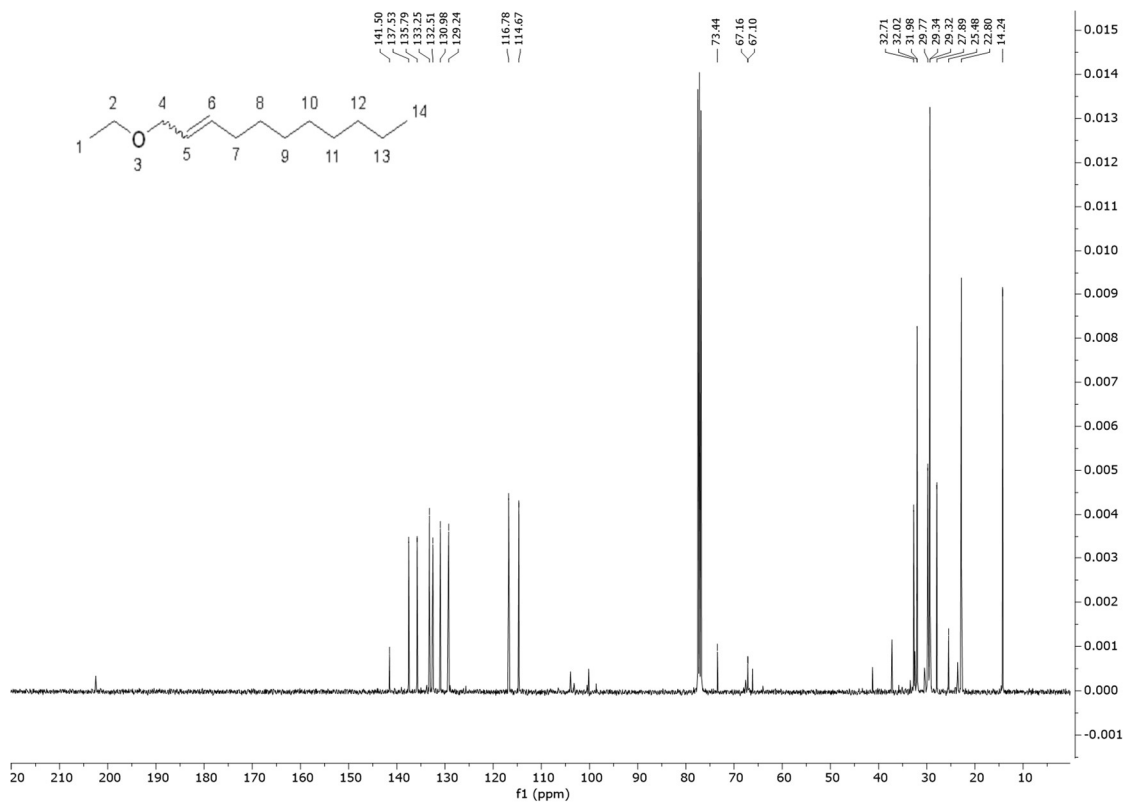
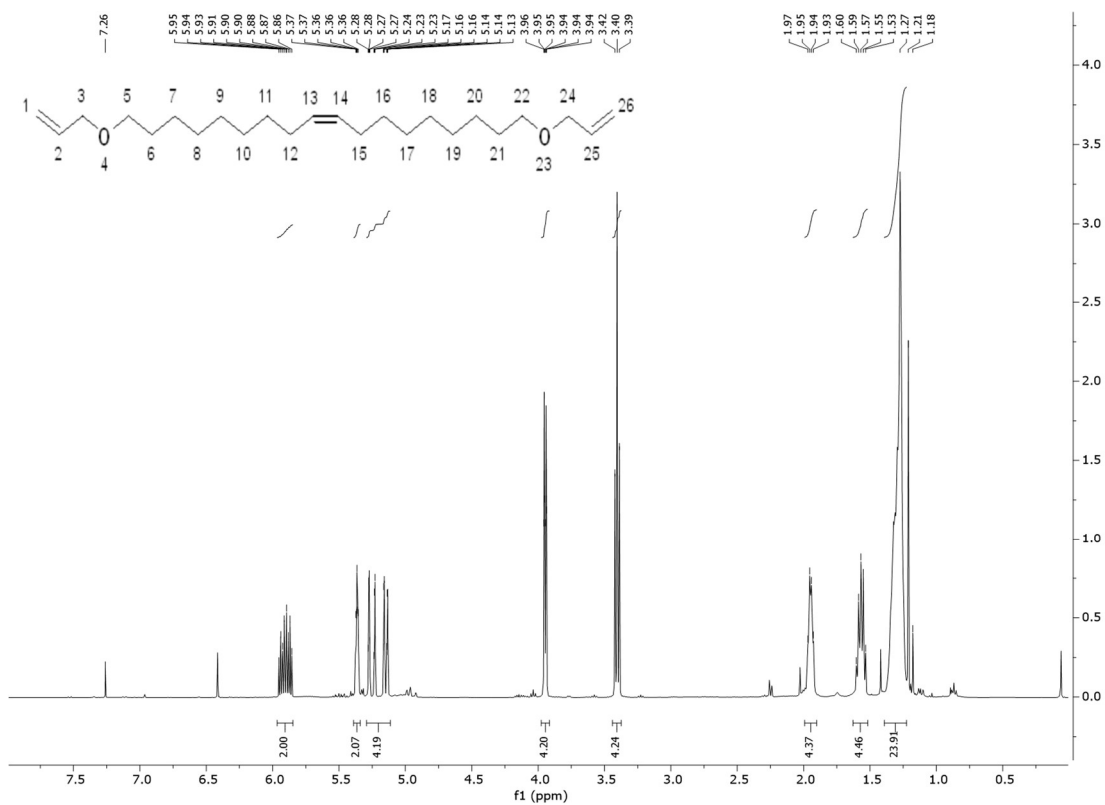
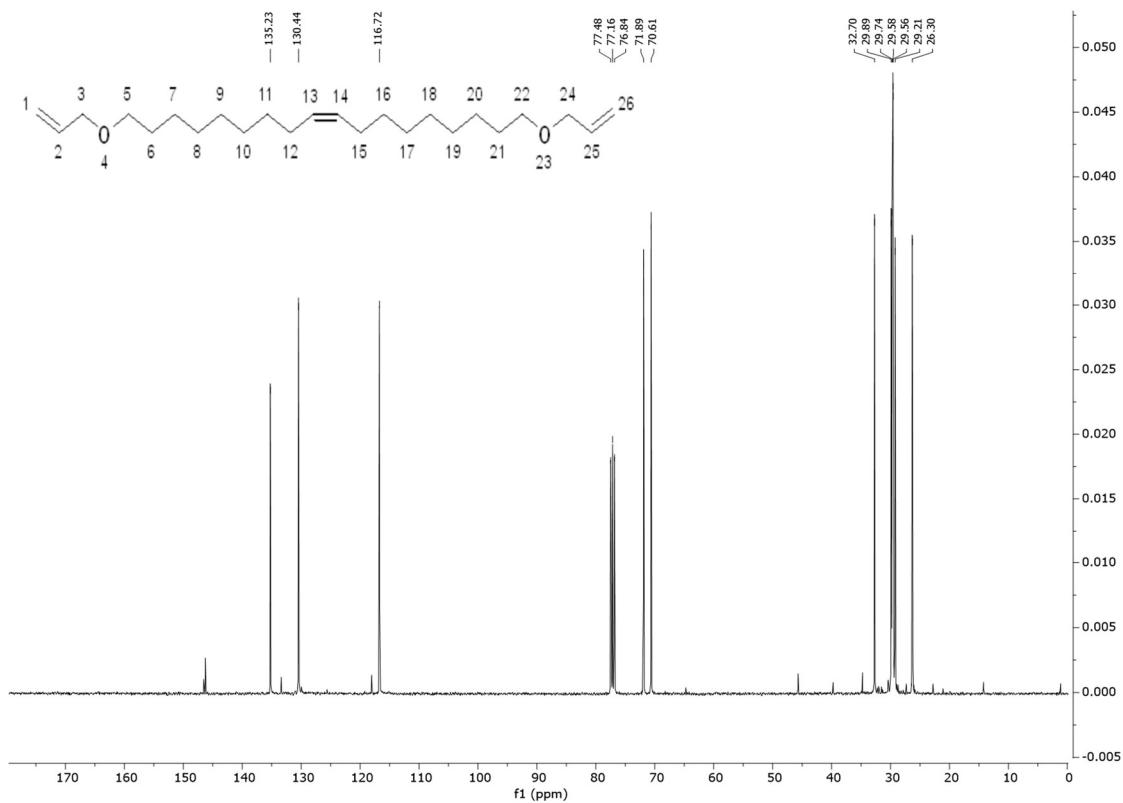


Abb. 8.33: FTIR-Spektrum (ATR) von 1-(Allyloxy)octadecan (24)

1-Ethoxyundec-2-en (25)

Abb. 8.34: ¹H-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von 1-Ethoxyundec-2-en (25)Abb. 8.35: ¹³C-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von 1-Ethoxyundec-2-en (25)

(Z)-1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26)Abb. 8.36: ¹H-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) von (Z)-1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26)Abb. 8.37: ¹³C-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von (Z)-1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26)

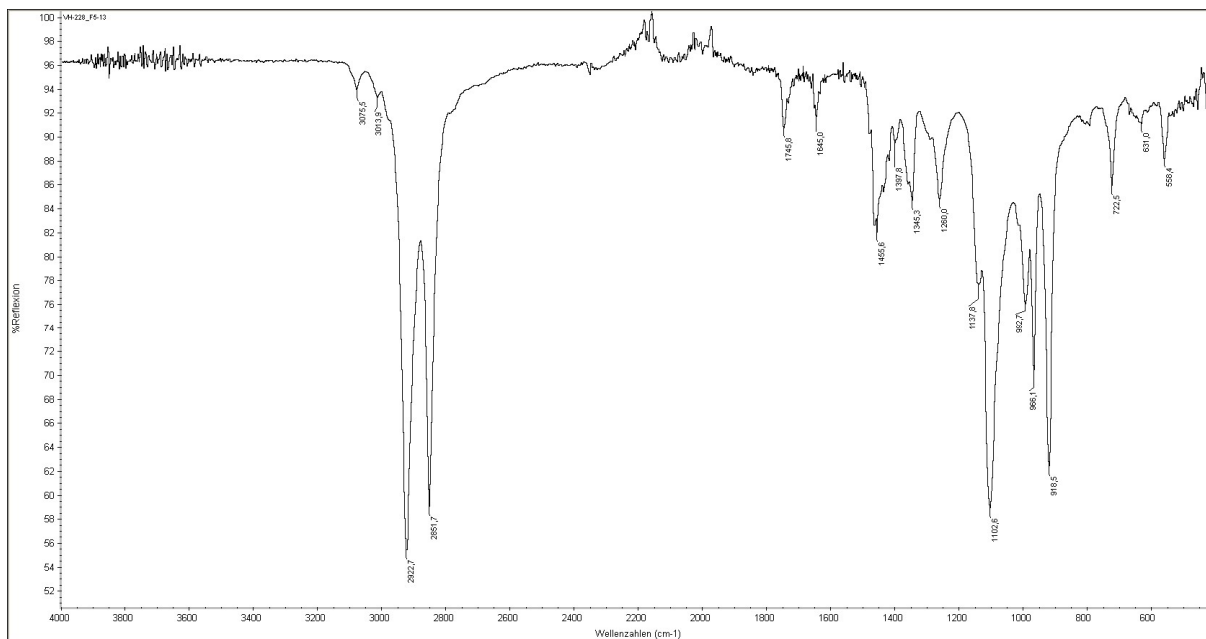


Abb. 8.38: FTIR-Spektrum (ATR) von (Z)-1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26)

8.1.3 Spektroskopische Daten zu den Strukturdiskussionen der Molybdän-Komplexe

[Mo(η^3 -C₃H₅)Cl(CO)₂(MeCN)₂] (43)

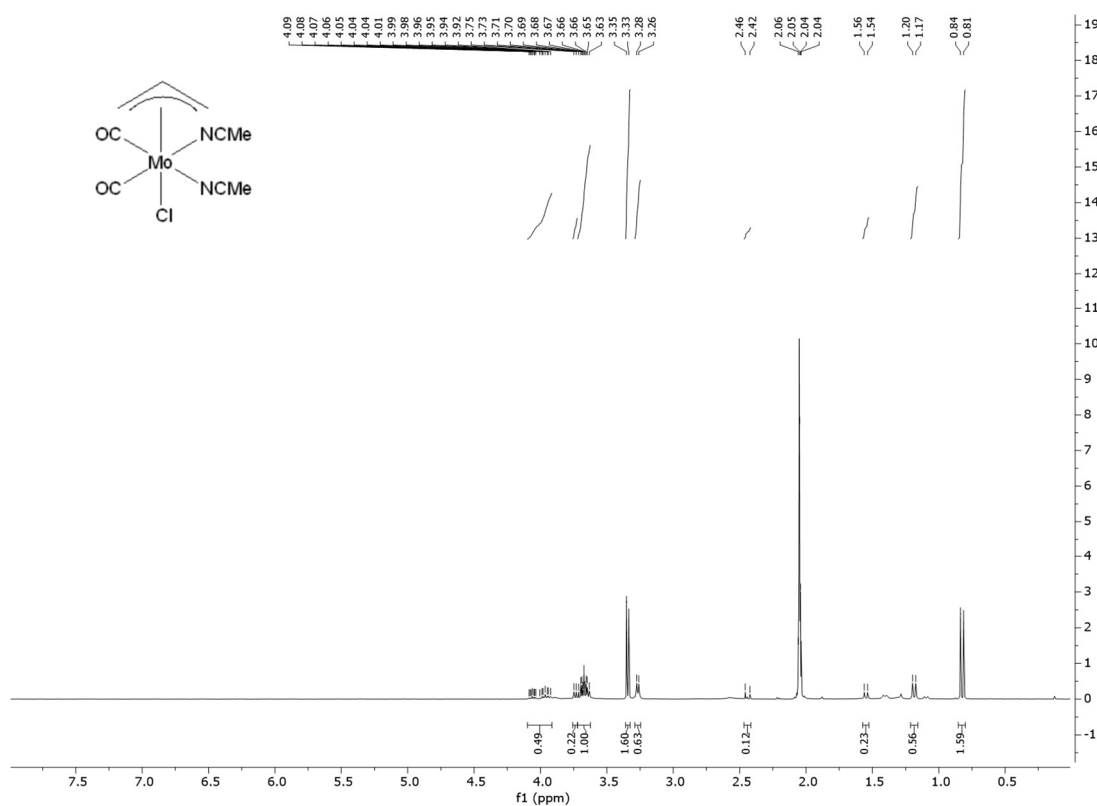


Abb. 8.39: ¹H-Spektrum (400 MHz, (CD₃)₂CO) von [Mo(η^3 -C₃H₅)Cl(CO)₂(MeCN)₂] (43)

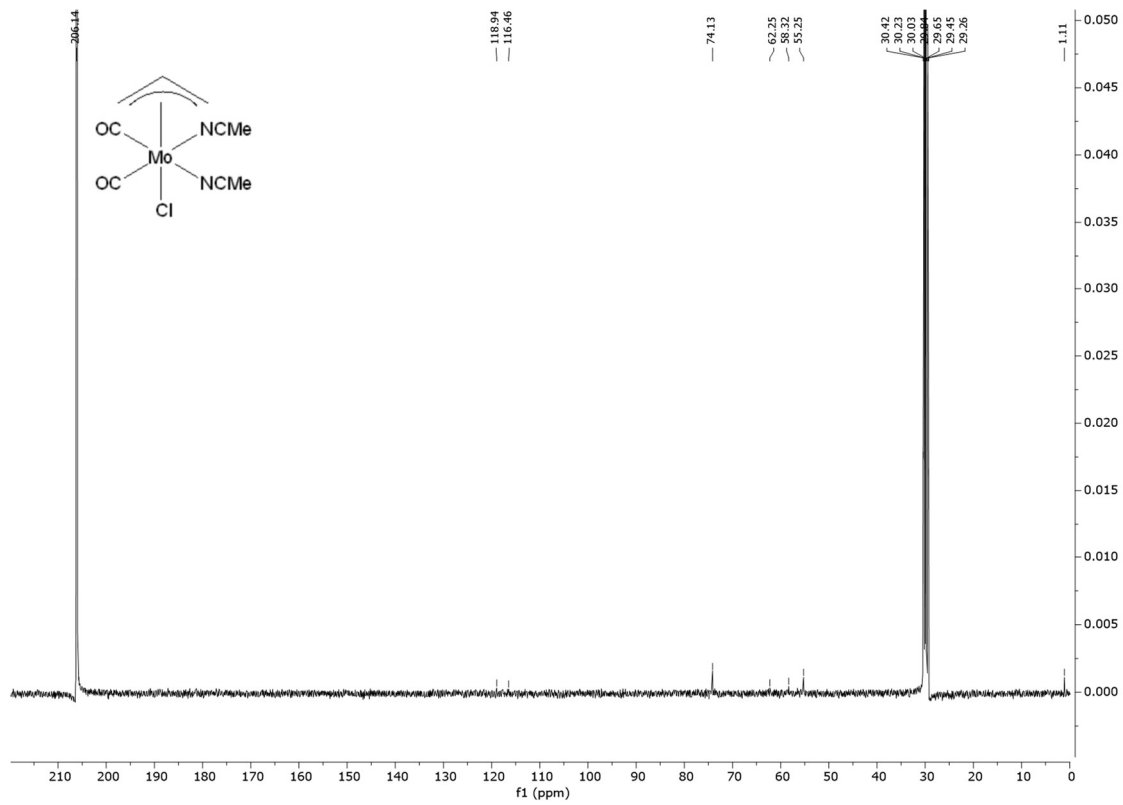


Abb. 8.40: ^{13}C -Spektrum (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$ (43)

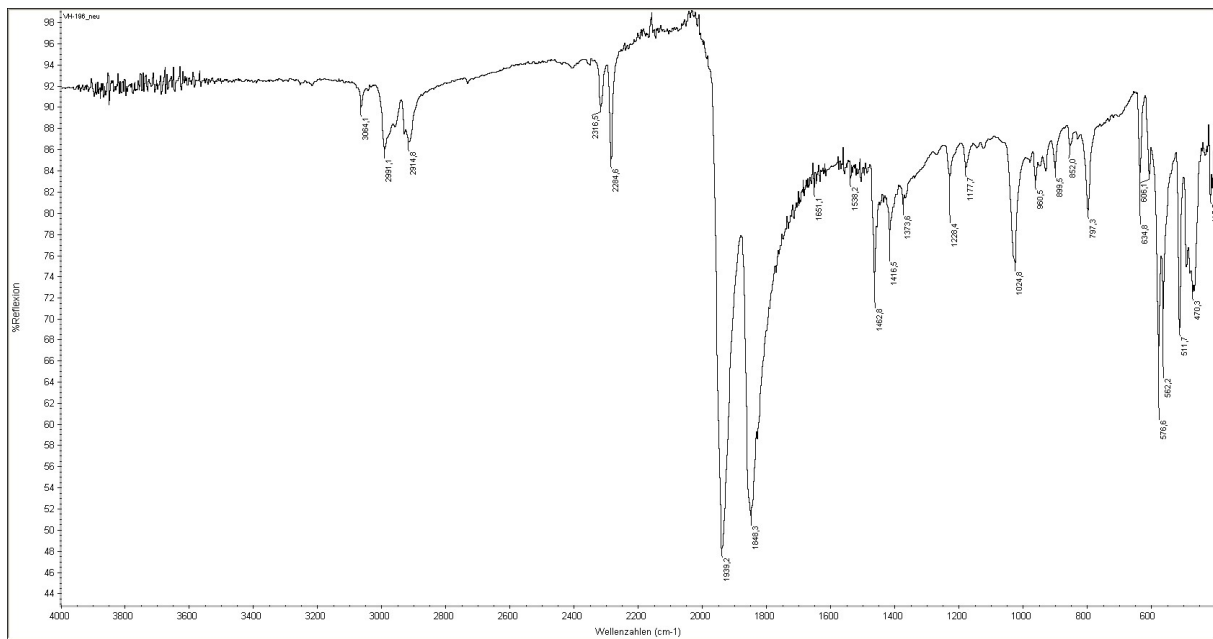


Abb. 8.41: FTIR-Spektrum (ATR) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$ (43)

[Mo(η^3 -C₃H₅)Cl(CO)₂(bipy)] (44)

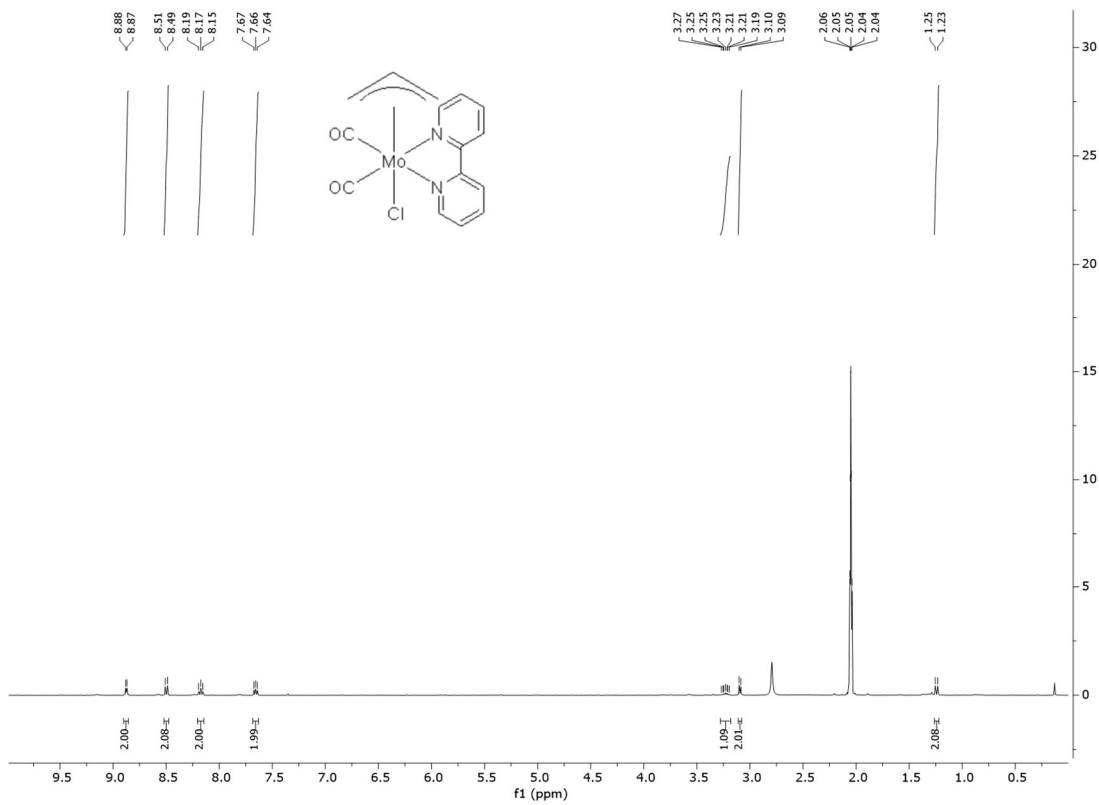


Abb. 8.42: ¹H-Spektrum (400 MHz, (CD₃)₂CO) von [Mo(η^3 -C₃H₅)Cl(CO)₂(bipy)] (44)

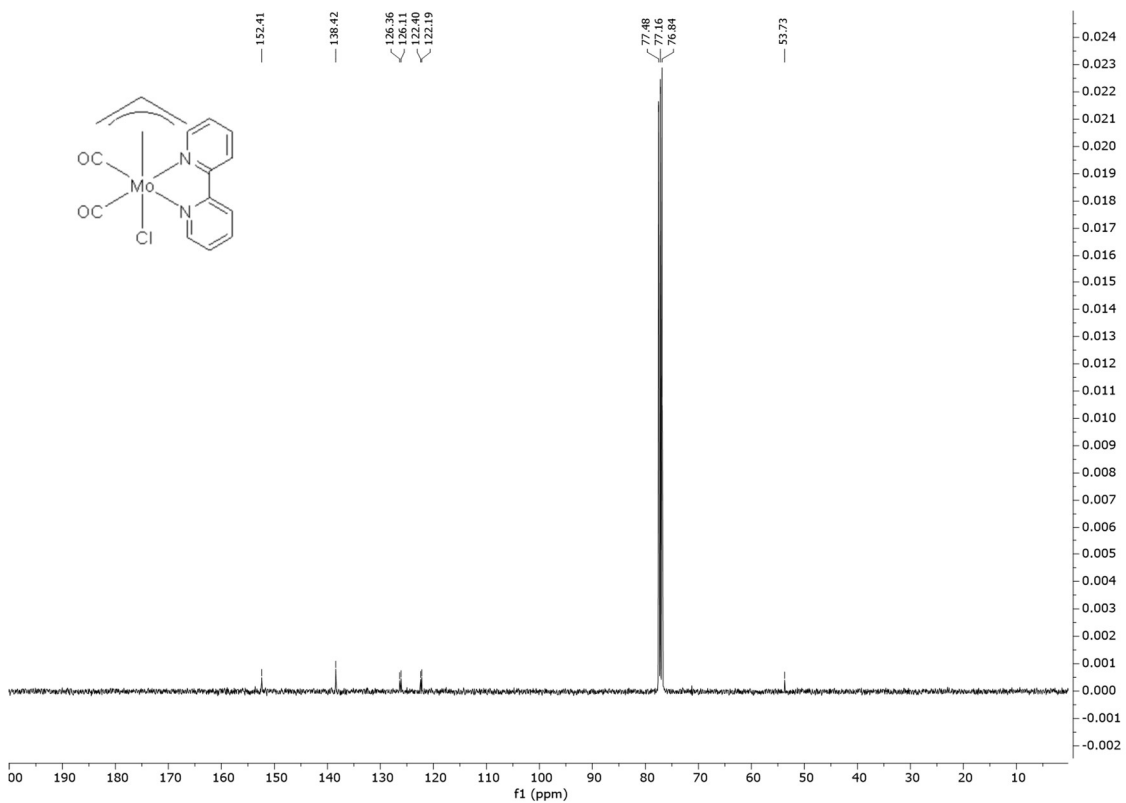


Abb. 8.43: ¹³C-Spektrum (101 MHz, CDCl₃) von [Mo(η^3 -C₃H₅)Cl(CO)₂(bipy)] (44)

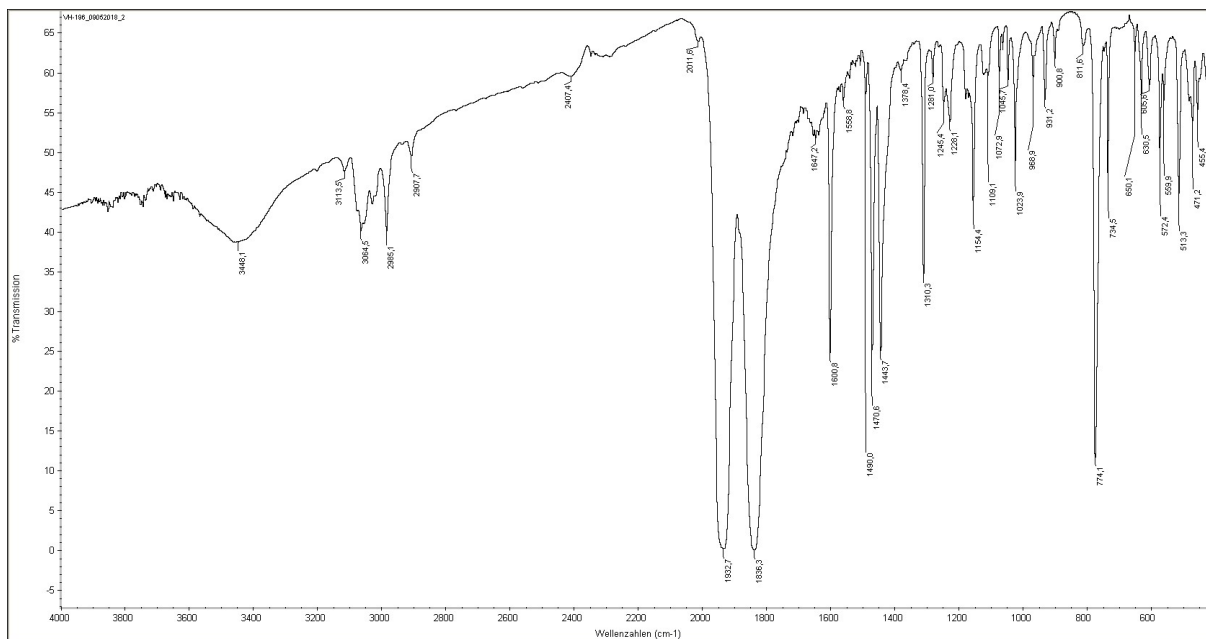


Abb. 8.44: FTIR-Spektrum (KBr) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**44**)

$[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{CHOO}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**46**)

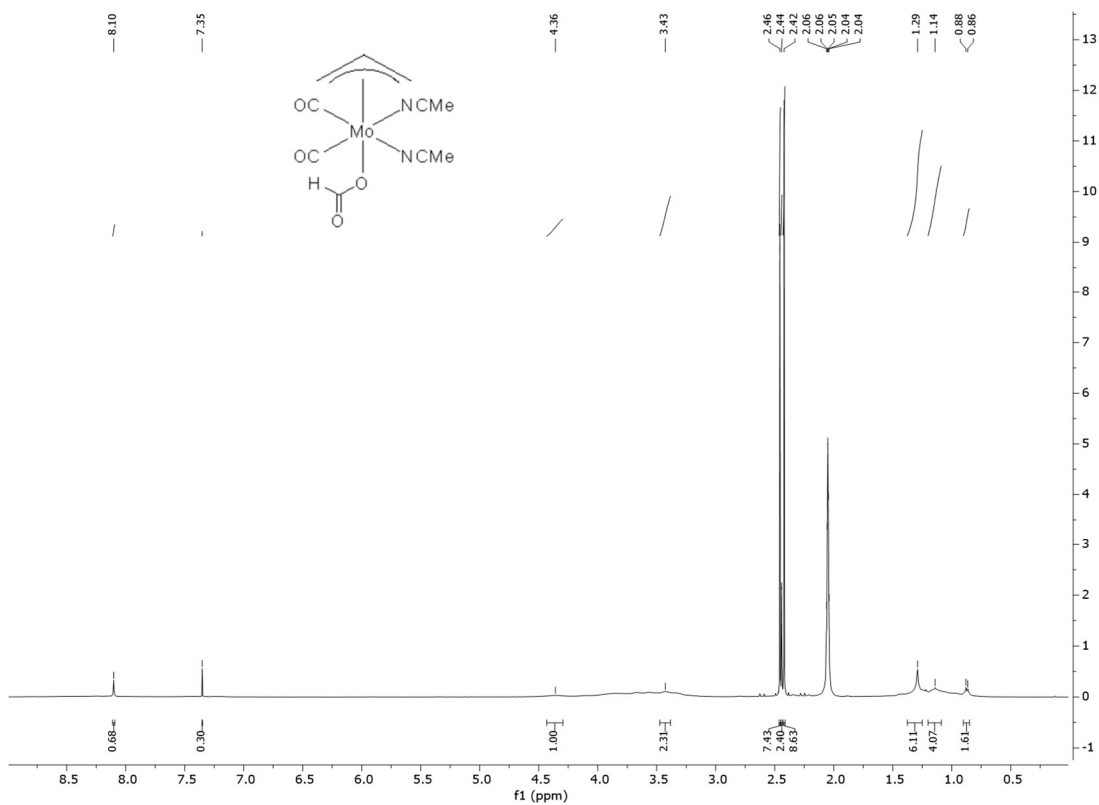


Abb. 8.45: ^1H -Spektrum (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{CHOO}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (**46**)

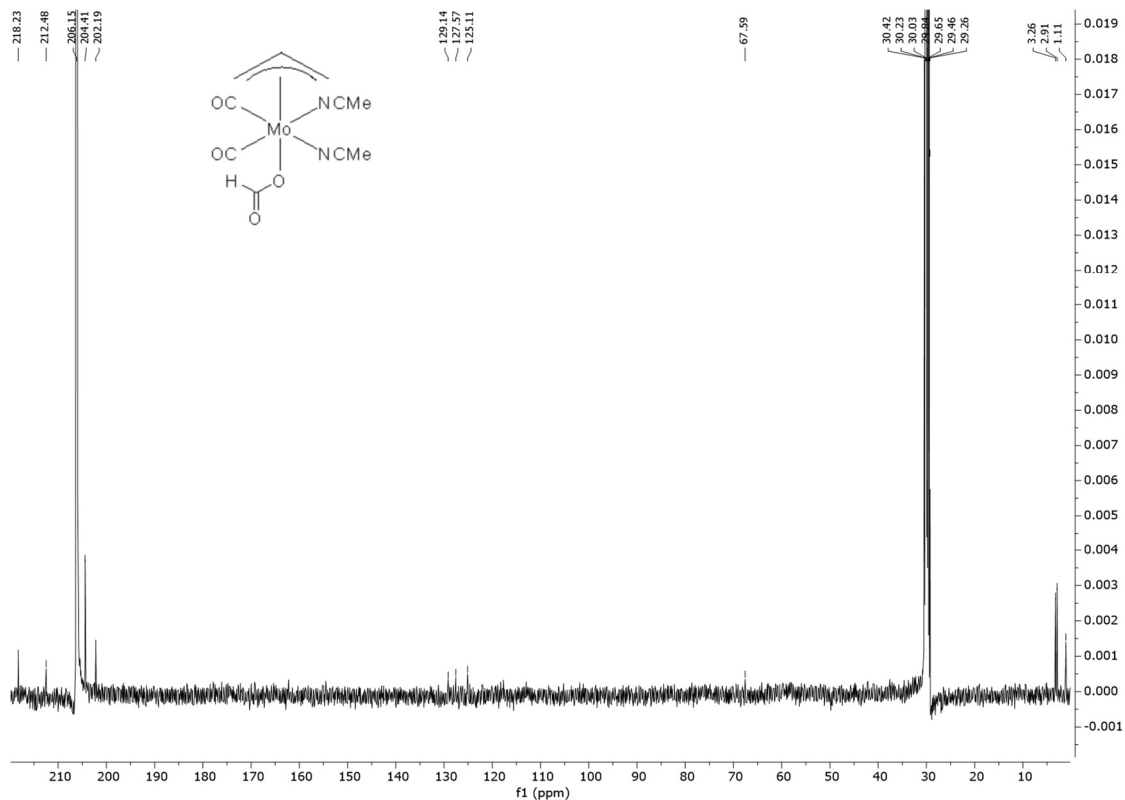


Abb. 8.46: ^{13}C -Spektrum (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{CHOO}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (46)

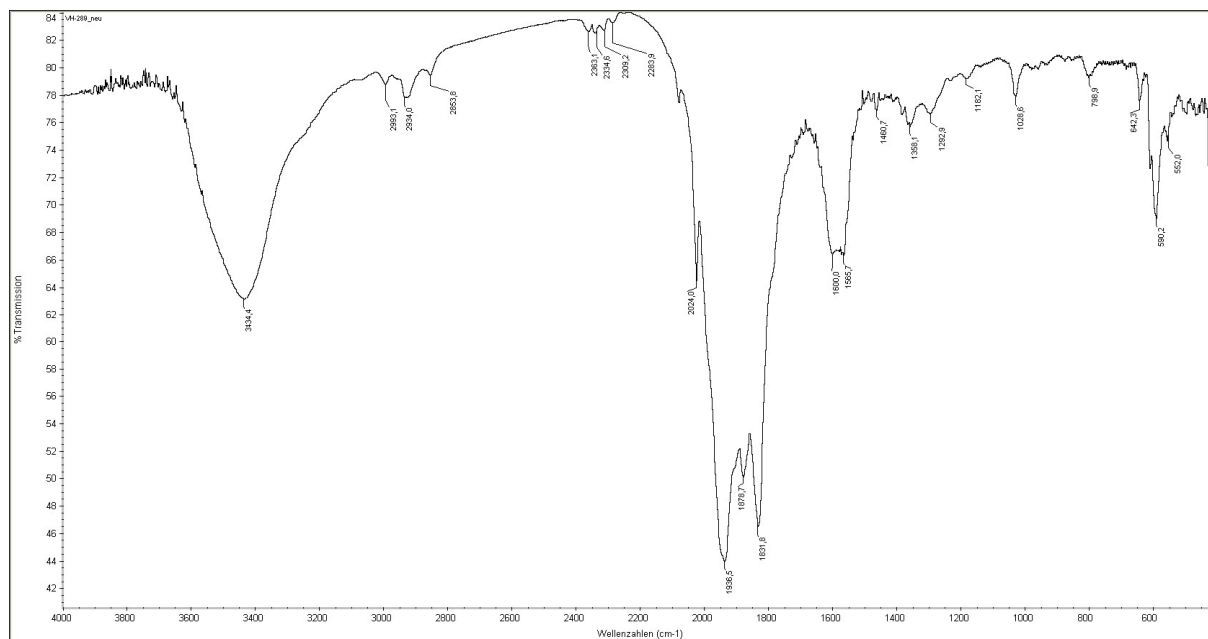


Abb. 8.47: FTIR-Spektrum (KBr) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{CHOO}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (46)

8.2 Abkürzungsverzeichnis

ADMET	Acyclische Dienmetathese Polymerisation
ATR	Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
bipy	2,2'-Bipyridin
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
CM	Kreuzmetathese
COD	1,5-Cyclooctadien
coe	Cycloocten
Cy	Cyclohexyl
DAGE	Dialkylglycerylether
DB	Doppelbindung
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DGF	Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V.
diphos	Diphosphyl = dppe (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan)
DMC	Dimethylcarbonat
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
EI	Elektronenstoßionisation
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
Et	Ethyl
FSME	Fettsäuremethylester
GB	Glovebox
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GDGT	Glycerol-Dialkyl-Glycerol-Tetraether
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HP-PE	High Pressure Polyethylen
HV	Hochvakuum
ⁱ Pr	Isopropyl
IR	Infrarotspektroskopie
MBS	Methylmethacrylat-Butadien-Styrol
Me	Methyl
Mes	Mesityl
NDGA	Nordihydroguajaretsäure
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (Kernspinresonanzspektroskopie)
Nu	Nukleophil
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol

Ph	Phenyl
phen	Phenanthrolin
PP	Polypropylen
PPG	Polypropylenglykol
ppm	Parts per Million
py	Pyridin
RCM	Ringschlussmetathese
R _f	Retentionsfaktor
ROM	Ringöffnungsmetathese
ROMP	Ringöffnungsmetathese Polymerisation
R _t	Retentionszeit
RT	Raumtemperatur
SBS	Styrol-Butadien-Styrol
SEBS	Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol
SEEPS	Styrol-Ethylen-Ethylpropen-Styrol
SEPS	Styrol-Ethylen-Propylen-Styrol
SM	Selbstmetathese
SPE	Solid Phase Extraction (Festphasenextraktion)
TAG	Triacylglyceride
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
THC	Tetrahydrocannabinol
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TON	Torn over number
TPE	Thermoplastische Elastomere
TPE-A/TPA	Thermoplastische Copolyamide
TPE-E/TPC	Thermoplastische Polyesterelastomere/Thermoplastische Copolyester
TPE-O/TPO	Thermoplastische Elastomere auf Olefinbasis
TPE-S/ TPS	Styrol-Blockcopolymer
TPE-U/TPU	Thermoplastische Elastomere auf Urethanbasis
TPE-V/TPV	Vernetzte thermoplastische Elastomere auf Olefinbasis

8.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Allgemeine Strukturformel eines Wachsesters.....	13
Abb. 1.2:	Klassifizierung der Wachse.....	14
Abb. 1.3:	Die „Harz“säuren des Kolophonium.....	17
Abb. 1.4:	Aufbau von Etherwachsen (MANGOLD & PALTAUF 1983).....	17
Abb. 1.5:	Archaeol und Caldarchaeol.....	18
Abb. 1.6:	Aufbau und Struktur der Thermoplastischen Elastomere (TPEs).....	20
Abb. 1.7:	Struktur von Polyethylen- und Polypropylenglykol.....	21
Abb. 2.1:	Übersicht zur Synthese eines langkettigen Etheroligomers.....	24
Abb. 3.1:	Übersicht über die Carbonataustauschreaktion.....	25
Abb. 3.2:	Pd-katalysierte Umesterung von einfachen Alkoholen mit Diallylcarbonat (18).....	26
Abb. 3.3:	Pd-katalysierte Reaktion von Allylthylcarbonat und Alkohol (R = verschiedene Zuckerreste). 26	
Abb. 3.4:	Synthese von Allylalkylcarbonaten ausgehend von Allylchloroformiat.....	26
Abb. 3.5:	Synthese von Allyloleylcarbonat ausgehend von Diallylcarbonat.....	31
Abb. 3.6:	Synthese von Allyloleylether ausgehend von Ethylallylcarbonat und Oleylalkohol.....	31
Abb. 3.7:	Synthese von Diundecenylcarbonat (21) aus Dimethylcarbonat und 10-Undecen-1-ol.....	31
Abb. 3.8:	Synthese von Diolelcarbonat (22) aus Dimethylcarbonat und Oleylalkohol.....	31
Abb. 3.9:	Pd-katalysierte Nukleophile Substitution.....	33
Abb. 3.10:	Enantioselektive Palladiumkatalysierte allylische Carboxylallylierung.....	34
Abb. 3.11:	Enantioselektive Palladiumkatalysierte allylische Aminierung mit Ammoniak.....	34
Abb. 3.12:	Beispiel für die Palladiumkatalysierte Allylierung von Thiolen.....	34
Abb. 3.13:	Palladiumkatalysierte Ethersynthese ausgehend von Benzylallylcarbonat (GUIBE & SAINT M'LEUX 1981)(a: verschiedene, milde Bedingungen, b: nicht basische Bedingungen).....	35
Abb. 3.14:	Mechanismus der Palladiumkatalysierten Ethersynthese.....	36
Abb. 3.15:	Ethersynthese ausgehend von einem Carbonat mit Doppelbindung in Allylposition.....	36
Abb. 3.16:	¹ H-Spektrum von 11-(Allyloxy)undec-1-en (23).....	38
Abb. 3.17:	¹³ C-Spektrum von 11-(Allyloxy)undec-1-en (23).....	38
Abb. 3.18:	FTIR-Spektrum (ATR) von 11-(Allyloxy)undec-1-en (23).....	39
Abb. 3.19:	Synthese von Ethylundec-2-enylcarbonat (16).....	40
Abb. 3.20:	Umsetzung von Ethylundec-2-enylcarbonat (16) zum Ethylundec-2-enylether (25).....	41
Abb. 3.21:	Synthese der symmetrischen Diallyloctadecenylether.....	42
Abb. 3.22:	Synthese von 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en mit Nebenprodukten.....	43
Abb. 3.23:	Reaktion von Allyloleylcarbonat zu Allyloleylether in verschiedenen Lösungsmitteln.....	44
Abb. 3.24:	Synthese von Allyloleylether in d ⁸ -THF zur Reaktionsverfolgung am NMR.....	45
Abb. 3.25:	Ausschnitt aus dem NMR-Spektrum der Kinetikmessung Carbonatspektrum (rot), Spektrum beim ersten Auftauchen der Etherpeaks (grün), Spektrum zum Ende der Reaktion (blau).....	45
Abb. 3.26:	Zeitlicher Verlauf der Reaktion berechnet aus den jeweiligen Integralen.....	46
Abb. 3.27:	Reaktion von Allyloleylcarbonat (8) zu Allyloleylether (19) mit Pd(OAc) ₂ und verschiedenen Liganden.....	46
Abb. 3.28:	Isomerisierung eines Oleylcarbonates und anschließende Umsetzung zum Ether.....	47
Abb. 3.29:	Katalytische Isomerisierung von Ethyloleylcarbonat (17).....	48
Abb. 3.30:	Umsetzung des Isomerisierungsproduktes mit Pd(PPh ₃) ₄	49
Abb. 3.31:	Synthese von Allyloleylether ausgehend von Ölsäureallylester (31).....	50
Abb. 3.32:	Synthese von Allylundec-10-enylether ausgehend von Undec-10-ensäureallylester (32).....	50
Abb. 3.33:	Synthese von 1-Ethoxyundec-2-en 25	50
Abb. 3.34:	Allgemeines Reaktionsschema der (Olefin)metathese.....	51
Abb. 3.35:	Genereller Mechanismus der Olefinmetathese nach Chauvin.....	51
Abb. 3.36:	Verschieden Arten der Alkenmetathese (ELSCHENBROICH 2013).....	53
Abb. 3.37:	Grubbs Metathese Katalysatoren.....	54
Abb. 3.38:	Möglicher Desaktivierungsmechanismus von Grubbs I durch primäre Alkohole.....	55

Abb. 3.39: Mechanismus der Acyclischen Dien Metathese (ADMET) (SCHULZ & WAGENER 2015).....	56
Abb. 3.40: ADMET von ungesättigten Polyethern	57
Abb. 3.41: ADMET Homopolymerisation von α,ω -Poly(tetrahydrofuran)dienen (WAGENER, et al. 1997a)	57
Abb. 3.42: ADMET von 11-(Undec-10-en-1-yloxy)undec-1-en	57
Abb. 3.43: Metathesereaktion von Allyloleylether mit den entsprechenden Nebenprodukten in Tab. 3.6....	58
Abb. 3.44: GC/MS-Spektrum der Metathese von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19).....	60
Abb. 3.45: Metathese von 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26)	60
Abb. 3.46: NMR-Spektrum von 1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en vor (rot) und nach (grün) der Reaktion mit Grubbs I (HUBER & RIEPL 2019).....	61
Abb. 3.47: Metathese von 1-(Allyloxy)undec-1-en (23).....	62
Abb. 3.48: NMR-Spektrum von 11-(Allyloxy)undec-1-en vor (rot) und nach (grün) der Reaktion mit Grubbs I	62
Abb. 3.49: GPC-Spektrum von Allylundecenyloligomer (HUBER & RIEPL 2019).....	63
Abb. 3.50: Endcapping des Allylundecenyloligomers 40 mit 10-Undecen-1-ol.....	64
Abb. 3.51: Schematische Darstellung für das Endcapping mit 10-Undecen-1-ol	64
Abb. 3.52: Übergangsmetallkatalysierte allylische Alkylierungen (KAZMAIER 2012)	65
Abb. 3.53: Allgemeines Schema der Reaktion eines Metallallylkomplexes mit einem Alkoholation	66
Abb. 3.54: Bildung eines Mo-Hydrid-Komplexes ausgehend von Molybdän und Allylformiat	66
Abb. 3.55: Isomerisierung von Oleylformiat (42).....	67
Abb. 3.56: Reaktion von Palladiumhydrid mit einem Olefin zu einer Pd-Alkyl-Verbindung	67
Abb. 3.57: Struktur der Molybdänkomplexe der allgemeinen Formel $[\text{MoX}(\text{CO})_2\text{L}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$	68
Abb. 3.58: Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Molybdän-Komplexen der Formel $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$	69
Abb. 3.59: Synthese von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$ (43)	70
Abb. 3.60: Synthese von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (44) aus dem entsprechenden Acetonitril-Komplex	71
Abb. 3.61: Eine mögliche Syntheseroute zur Herstellung der Formiat-Komplexe 46 und 47	72
Abb. 3.62: Alternative Syntheseroute zum Komplex $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (47).....	72
Abb. 3.63: ¹ H-NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (47)	74
Abb. 3.64: ¹³ C-Spektrum von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (47).....	74
Abb. 3.65: FTIR-Spektrum eines KBr-Presslings von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (47).....	75
Abb. 3.66: MS/MS-Spektrum von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{HCOO})(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (oben) und die Vergrößerung des Bereiches um $m/z = 418.9905$ g/mol.....	76
Abb. 4.1: Karte von Ecuador und der Standort Sharamentsa (Markierung) im Amazonasgebiet	78
Abb. 4.2: Strukturen von geläufigen Monoterpenen	80
Abb. 4.3: Strukturen von bekannten Sesquiterpenen	80
Abb. 4.4: Beispiele für häufig vorkommende Triterpenoide (LANGENHEIM 2003)	81
Abb. 4.5: Karte des erforschten Gebietes am Rio Pastaza. Die farbigen Linien zeigen die erkundeten Strecken.....	82
Abb. 4.6: Das Bild links zeigt ein bereits in heißem Wasser geformtes Stück Chipia; Bild mitte zeigt ein kugelförmiges Aggregat in der Anschnittswunde; Bild rechts zeigt eine Anschnittswunde mit viel Harz (eigene Aufnahmen)	87
Abb. 4.7: Vergrößerung des GC/MS-Spektrum des Öls der Wasserdampfdestillation von Chipia (GC-Methode 1)	89
Abb. 4.8: Strukturformeln der gefundenen Substanzen	91
Abb. 4.9: Bild links: Bienennest Yuram am Baum; Bild mitte: Yuram wurde vom Baum geschlagen; Bild rechts: Yuram von oben	91
Abb. 4.10: Sequentielle Extraktion des Bienennestes Yuram	92
Abb. 4.11: GC/MS-Spektrum Alkane (GC-Methode 3).....	94
Abb. 4.12: GC/MS-Spektrum der Freien Säuren (GC-Methode 2).....	95
Abb. 4.13: GC/MS-Spektrum der Totalen Säuren (GC-Methode 2).....	96
Abb. 4.14: GC/MS-Spektrum der Freien Alkohole (GC-Methode 2).....	97
Abb. 4.15: GC/MS-Spektrum der Totalen Alkohole (GC-Methode 3).....	98

Abb. 4.16:	GC/MS-Spektrum der Fraktion D der Festphasenextraktion (GC-Methode 3).....	99
Abb. 4.17:	Massenspektrum des Peaks bei $R_t = 46.10$ min mit den entsprechenden Fragmenten $m/z = 218$ und 203.....	100
Abb. 4.18:	FTIR-Spektrum der Fraktion D der Festphasenextraktion mittels SPE.....	101
Abb. 4.19:	Angeschnittene Wunde von Pityuk mit viel klebriger, weißer Milch	102
Abb. 8.1:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Allylundec-10-en-1-ylcarbonat (6).....	151
Abb. 8.2:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Allylundec-10-en-1-ylcarbonat (6)	152
Abb. 8.3:	FTIR-Spektrum (ATR) von Allylundec-10-en-1-ylcarbonat (6).....	152
Abb. 8.4:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von (Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (8).....	153
Abb. 8.5:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von (Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (8)	153
Abb. 8.6:	FTIR-Spektrum (ATR) von (Z)-Allyloctadec-9-en-1-ylcarbonat (8).....	154
Abb. 8.7:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Allyloctadecylcarbonat (10).....	154
Abb. 8.8:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Allyloctadecylcarbonat (10).....	155
Abb. 8.9:	FTIR-Spektrum (ATR) von Allyloctadecylcarbonat (10)	155
Abb. 8.10:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Diallyloctadec-9-en-1,18-diyldicarbonat (12).....	156
Abb. 8.11:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Diallyloctadec-9-en-1,18-diyldicarbonat (12).....	156
Abb. 8.12:	FTIR-Spektrum (ATR) von Diallyloctadec-9-en-1,18-diyldicarbonat (12)	157
Abb. 8.13:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Allylethylcarbonat (14)	157
Abb. 8.14:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Allylethylcarbonat (14)	158
Abb. 8.15:	FTIR-Spektrum (ATR) von Allylethylcarbonat (14)	158
Abb. 8.16:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von (E)-Ethylundec-2-enylcarbonat (16)	159
Abb. 8.17:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von (E)-Ethylundec-2-enylcarbonat (16)	159
Abb. 8.18:	FTIR-Spektrum (ATR) von (E)-Ethylundec-2-enylcarbonat (16).....	160
Abb. 8.19:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von (Z)-Ethylundec-9-en-1-ylcarbonat (17)	160
Abb. 8.20:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von (Z)-Ethylundec-9-en-1-ylcarbonat (17).....	161
Abb. 8.21:	FTIR-Spektrum (ATR) von (Z)-Ethylundec-9-en-1-ylcarbonat (17)	161
Abb. 8.22:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Di(undec-10-en-1-yl)carbonat (21)	162
Abb. 8.23:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Di(undec-10-en-1-yl)carbonat (21).....	162
Abb. 8.24:	FTIR-Spektrum (ATR) von Di(undec-10-en-1-yl)carbonat (21)	163
Abb. 8.25:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von Di((Z)-octadec-9-en-1-yl)carbonat (22)	163
Abb. 8.26:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von Di((Z)-octadec-9-en-1-yl)carbonat (22).....	164
Abb. 8.27:	FTIR-Spektrum (ATR) von Di((Z)-octadec-9-en-1-yl)carbonat (22)	164
Abb. 8.28:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19).....	165
Abb. 8.29:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19).....	165
Abb. 8.30:	FTIR-Spektrum (ATR) von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en (19)	166
Abb. 8.31:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von 1-(Allyloxy)octadecan (24)	166
Abb. 8.32:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von 1-(Allyloxy)octadecan (24).....	167
Abb. 8.33:	FTIR-Spektrum (ATR) von 1-(Allyloxy)octadecan (24)	167
Abb. 8.34:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von 1-Ethoxyundec-2-en (25)	168
Abb. 8.35:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von 1-Ethoxyundec-2-en (25)	168
Abb. 8.36:	^1H -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von (Z)-1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26).....	169
Abb. 8.37:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von (Z)-1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26).....	169
Abb. 8.38:	FTIR-Spektrum (ATR) von (Z)-1,18-Bis(allyloxy)octadec-9-en (26)	170
Abb. 8.39:	^1H -Spektrum (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$ (43).....	170
Abb. 8.40:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$ (43).....	171
Abb. 8.41:	FTIR-Spektrum (ATR) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2]$ (43).....	171
Abb. 8.42:	^1H -Spektrum (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (44).....	172
Abb. 8.43:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, CDCl_3) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (44)	172
Abb. 8.44:	FTIR-Spektrum (KBr) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (44).....	173
Abb. 8.45:	^1H -Spektrum (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{CHOO}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (46).....	173
Abb. 8.46:	^{13}C -Spektrum (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{CHOO}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (46).....	174
Abb. 8.47:	FTIR-Spektrum (KBr) von $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{CHOO}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (46).....	174

8.4 Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1:	Übersicht über die Inhaltsstoffe von Pflanzenwachs.....	15
Tab. 1.2:	Verschiedene Gruppen von TPEs (WIKIPEDIA 2017b).....	20
Tab. 3.1:	Ausbeuten der Carbonatherstellung	27
Tab. 3.2:	Ausbeuten der verschiedenen Ethersynthesen.....	37
Tab. 3.3:	Ethersynthese mit verschiedenen Lösungsmitteln.....	44
Tab. 3.4:	Variation der Ausbeute der Etherbildung von 19 mit anderen Liganden.....	46
Tab. 3.5:	Verwendete Katalysatoren für die Isomerisierung von (Z)-Ethyloctadec-9-en-ylcarbonat.....	48
Tab. 3.6:	Mögliche Produkte der Metathesereaktion von (Z)-1-(Allyloxy)octadec-9-en.....	59
Tab. 3.7:	Molmassen der GPC.....	63
Tab. 3.8:	[MoX(CO) ₂ L ₂ (η ³ -allyl)]-Komplexe nach Wilkinson et al. (WILKINSON 1982)	68
Tab. 4.1:	In Baumsäften und -harzen identifizierte Substanzen nach Stoffklassen (LANGENHEIM 2003) ...	79
Tab. 4.2:	Übersicht der gesammelten Proben.....	83
Tab. 4.3:	Übersicht über mögliche wissenschaftliche/lateinische Namen.....	85
Tab. 4.4:	Triterpene von Chipia im GC/MS	88
Tab. 4.5:	Chemische Zusammensetzung des aus Chipia erhaltenen ätherischen Öles	90
Tab. 4.6:	Massenbilanz der Extraktion von Yuram	92
Tab. 4.7:	Ausbeuten der Sequentiellen Extraktion des Bienennestes Yuram.....	93
Tab. 4.8:	Elutionschema SPE-NH ₂	99
Tab. 4.9:	Ergebnisse der Sequentiellen Extraktion von Pityuk III.....	102
Tab. 4.10:	Triterpene von Pityuk III im GC/MS (Methode 3).....	103
Tab. 6.1:	Übersicht der gesammelten Proben mit Koordinaten und Datum	133

8.5 Publikationen

8.5.1 Poster

Huber, V. R.; Riepl H. M. "Synthesis of Polyethers from Fatty Alcohols by Allyl-Activation", 8th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry, Karlsruhe, Deutschland, 2015

8.5.2 Veröffentlichungen

Huber, V. R.; Riepl H. M. "Synthesis of Ether-Diols with Low Polarity from Long Chained Fatty Alcohols for Use in Block Copolymers" *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2019**, 96:433-442
<https://doi.org/10.1002/aocs.12197>