

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuer: Prof. Dr. Malte Brasholz, University of Rostock

Ihr Name: Saikumar Banda

(e-mail: saikumar.banda@uni-rostock.de)

New Cycloadditions and Deconjugative Alkylations of α,β -Unsaturated Ketones Enabled by Transition Metal, Phosphine and Base catalysis

Deutsche Zusammenfassung

Diese Dissertation stellt neue katalytische Methoden zur Funktionalisierung von α,β -ungesättigten Ketonen in Cycloadditionen und dekonjugierenden Alkylierungsreaktionen vor. Die hierfür untersuchten und entwickelten synthetischen Transformationen basieren auf Übergangsmetall-, Organophosphin- und Basenkatalyse.

Zunächst wurde eine Lewis-Säure-katalysierte Oxa-Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf entwickelt, die ausgehend von Enonen als 1-Oxadienen und Vinylethern die effiziente Synthese strukturell komplexer Azepan-kondensierter Pyrano[3,2-*b*]indole erlaubte, welche mit einem breiten Substratspektrum und exzellenter *endo*-Diastereoselektivität verlief. Zweitens wurde nucleophile Phosphin-Organokatalyse eingesetzt, um divergente dekonjugierende Rauhut-Currier-Kupplungen oder (3+2)-Anellierungen von Alkylidenoxindolen mit Alkenen sowie Allenen zu induzieren, wodurch ein praktikabler Zugang zu polycyclischen und spirocyclischen Oxindolgerüsten eröffnet wurde. Drittens wurde eine Brønsted-Base-katalysierte dekonjugierende α -Alkylierung von Enonen entwickelt, die einen direkten Zugang zu funktionalisierten Carbonylverbindungen unter milden, metallfreien Bedingungen ermöglicht. Diese Methoden zeichnen sich durch hohe Chemoselektivität, Skalierbarkeit und synthetischen Nutzen aus.

Mechanistische Untersuchungen, darunter NMR- und kristallographische Studien, lieferten wertvolle Einblicke in Reaktionswege und die katalysatorabhängige Reaktionskontrolle. Insgesamt erweitert diese Arbeit das Spektrum an synthetischen Methoden für die Synthese polycyclischer Heterocyclen, und die Ergebnisse sind vielversprechend für Anwendungen in der medizinischen Chemie und den Materialwissenschaften.

Englische Zusammenfassung

This dissertation presents new catalytic methods for the functionalization of α,β -unsaturated ketones in cycloaddition and deconjugative alkylation reactions. The synthetic transformations explored and developed for these purposes are enabled by transition metal, organophosphine as well base catalysis.

First, a Lewis acid-catalyzed inverse electron demand oxa-Diels-Alder annulation of 1-oxadienes with vinyl ethers enabled the efficient synthesis of structurally elaborate azepane-fused pyrano[3,2-*b*]indoles, with a broad substrate scope and excellent *endo* diastereoselectivity. Second, phosphine organocatalysis was employed to induce divergent deconjugative Rauhut-Currier-type couplings or (3+2) annulations of alkylidene oxindoles with alkenes allenates, opening viable accesses to polycyclic and spirocyclic oxindole molecular frameworks. Third, a Brønsted base-catalyzed deconjugative α -alkylation of enones was developed, offering direct access to functionalized carbonyl compounds under mild, metal-free conditions. These methodologies offer high chemoselectivity, scalability, and synthetic utility.

Mechanistic investigations, including NMR and crystallographic studies, offered valuable insights into reaction pathways and catalyst-dependent reaction control. Collectively, this work expands the synthetic toolbox for polycyclic heterocycle synthesis and holds promise for applications in medicinal chemistry and materials science.