

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Chemie, Organische Chemie

Betreuer: Prof. Dr. Brasholz

Name: Paul Seefeldt

E-Mail: seefeldtp@yahoo.de

Kurzfassung

Entwicklung von photoredox-katalysierten Dreikomponentenkupplungen und radikalischen Funktionalisierungen von α -Keto-*N,O*-Acetalen

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Entwicklung von photoredox-katalysierten Transformationen zum Aufbau und zur Funktionalisierung von *N*-heterocyclischen Verbindungen. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der Reaktionstyp einer photoredox-katalysierten radikalischen Dreikomponentenkupplung weiterentwickelt. Ein besonderer Schwerpunkt lag auf der Evaluierung verschiedener Akzeptor- und Donoralkene. Durch Optimierung des Reaktionstyps konnte eine hoch diastereoselektive Methode zur Darstellung von difunktionalisierten Succinimiden entwickelt werden. Zudem ließ sich der Reaktionstyp auf Acrylnitril als Akzeptoralken sowie auf 2,3-Diaryl-1,3-butadiene als Donoralkene ausweiten. Es konnten außerdem zahlreiche Limitationen der Reaktion identifiziert werden. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde erstmalig eine photoredox-katalysierte C-O-Bindungsreduktion von α -Keto-*N,O*-Acetalen zur Erzeugung von α -Amino- α -Carbonylradikalen sowie deren Abfangreaktion mit elektronenreichen Alkenen demonstriert. Als Modellsubstrate dienten die durch Kaskaden-Photooxygenierung erzeugten tricyclischen Azepino[1,2-*a*]indole. Die Anwendbarkeit der entwickelten organokatalytischen Strategie zur Aktivierung einfacher α -Acetoxy-Acetophenone konnte ebenfalls gezeigt werden. Durch Radikalabfang- sowie Fluoreszenzlöschungsexperimente konnte der Mechanismus der Reaktion weitgehend aufgeklärt werden. Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit bestand in der Untersuchung einer Tandem-C-O-Bindungsreduktions/Ketylradikal-Additionsreaktion der Azepino[1,2-*a*]indole in einem protischen Medium. Durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte eine photoredox-katalysierte Methode zur Darstellung von Cyanoethyl-substituierten Azepino[1,2-*a*]indolen entwickelt werden. Ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag in der Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Dabei konnte mittels spektroskopischer und elektrochemischer Methoden auf einen PCET-vermittelten Mechanismus geschlossen werden.

Abstract

Development of Photoredox-Catalyzed Three-Component Couplings and Radical Functionalizations of α -Keto-*N,O*-Acetals

The present dissertation centers on the development of photoredox-catalyzed transformations for the construction and functionalization of *N*-heterocyclic compounds. In the first part of this work, the reaction type of a photoredox-catalyzed radical three-component coupling was further developed. Special emphasis was placed on evaluating various acceptor and donor alkenes. By optimizing the reaction type, a highly diastereoselective method for the synthesis of difunctionalized succinimides was developed. Furthermore, the reaction type could be extended to acrylonitrile as an acceptor alkene and to 2,3-diaryl-1,3-butadienes as donor alkenes. Important limitations of the reaction were also identified. In the second part of this work, a photoredox-catalyzed C-O bond reduction of α -keto-*N,O*-acetals to generate α -amino- α -carbonyl radicals and their trapping reaction with electron-rich alkenes was demonstrated for the first time. The model substrates used were tricyclic azepino[1,2-*a*]indoles, produced via cascade photooxygenation. The applicability of the developed organocatalytic strategy for the activation of simple α -acetoxy-acetophenones was also demonstrated. Through radical trapping and fluorescence quenching experiments, the reaction mechanism was largely elucidated. Another aspect of this work was the investigation of a tandem C-O bond reduction/ketyl radical addition reaction of azepino[1,2-*a*]indoles in a protic medium. By optimizing the reaction conditions, a photoredox-catalyzed method for the synthesis of cyanoethyl-substituted azepino[1,2-*a*]indoles was developed. A major focus of these studies was on elucidating the reaction mechanism. Spectroscopic and electrochemical methods allowed for the identification of a PCET-mediated mechanism.