

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Organische Chemie

Betreuer: Prof. Dr. Malte Brasholz

M.Sc. Malte Gallhof

(e-mail: maltegallhof@web.de)

Synthese und Funktionalisierung von Carbo- und Heterocyclen mittels photokatalytischer Transformationen

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Entwicklung neuer Methoden zum Aufbau und der Modifikation carbo- und heterocyclischer Verbindungen mittels photokatalytischer Transformationen. Im ersten Teil dieser Arbeit konnte eine neue Methode zur Transformation von Grubbs-Metathese-Katalysatoren zum Photoredox-Katalysator Ru(bpy)₃²⁺ entwickelt werden. Diese ermöglichte die Anwendung in einer sequenziell-katalysierten Ringschlussmetathese mit nachfolgender Chlorsulfonylierung in einer Eintopfreaktion, wodurch cyclische 2-Chlorsulfone stereoselektiv aus Dienen dargestellt werden konnten. Der zweite Teil befasst sich mit der Modifikation des Spirooxindol-1,3-oxazins Dioxyreserpin, das an verschiedenen Positionen durch Photooxygenierung, Esterspaltung, Benzylierung, reduktiver Ringöffnung und elektrophile Bromierung mit anschließender Suzuki-Kreuzkupplung derivatisiert werden konnte. Zudem konnte eine Decawolframat-katalysierte Methode zur stereo- und regioselektiven radikalischen Funktionalisierung von Dioxyreserpin entwickelt werden. Aufgrund ihrer bisher unbekannt biologischen Eigenschaften wurden diese Verbindungen in einer Kooperation mit der Universitätsmedizin Rostock auf ihre antitumorale Aktivität untersucht.

The present dissertation deals with the development of new methods for construction and modification of carbo- and heterocyclic compounds via photocatalytic transformations. In the first part of this thesis a new method to transform Grubbs metathesis catalysts to the photocatalyst Ru(bpy)₃²⁺ could be developed. Through a sequential catalysed ring-closing metathesis followed by a photoinduced chlorsulfonylation in a one-pot-reaction it was possible to generate cyclic 2-chlorsulfones from dienes. The second part deals with the modification of the spirocyclic oxindole-1,3-oxazine dioxyreserpine, which could be derivatised at different positions by photooxygenation, ester cleavage, benzylation, reductive ring opening and electrophilic bromination followed by Suzuki-coupling. Furthermore, a decatungstate catalysed method for a stereo- and regioselective radical functionalisation of dioxyreserpine could be developed. Because of their unknown biological properties these derivatives were investigated of their anticancer activity in a cooperation with the department of medicine at the University of Rostock.