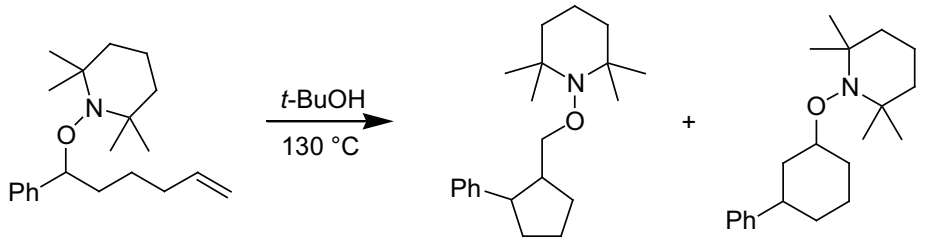
1 Zusammenfassung

In der Radikalchemie haben Organozinnverbindungen breite Anwendung gefunden. Enorme Toxizität und schwierige Abtrennung von den Produkten stellen schwerwiegende Nachteile der Zinnhydride dar und schränken ihre Anwendung im industriellen Maßstab ein. Verschiedene Strategien zum Ersatz von Zinnverbindungen wurden entwickelt. Ein vielversprechender Ansatz wurde von *Studer* vorgestellt. Er nutzte den „Persistent Radical Effect“ (PRE), um zinnfreie Radikalreaktionen durchzuführen.

Der PRE ist ein allgemeines Prinzip, das die hoch spezifische Bildung des Kreuzkupplungsprodukts (R^1-R^2) zwischen zwei Radikalen R^1 und R^2 erklärt, wenn eine Spezies persistent (langlebig) (R^1) und die andere transient (kurzlebig) (R^2) ist, und beide Radikale gleichzeitig und mit gleicher Geschwindigkeit gebildet werden. Der anfängliche Konzentrationsanstieg der persistenten Spezies, der durch die Selbstterminierung der transienten Radikale zustande kommt ($\rightarrow$ R^2-R^2), unterdrückt alle Reaktionspfade neben der Kreuzkupplung.

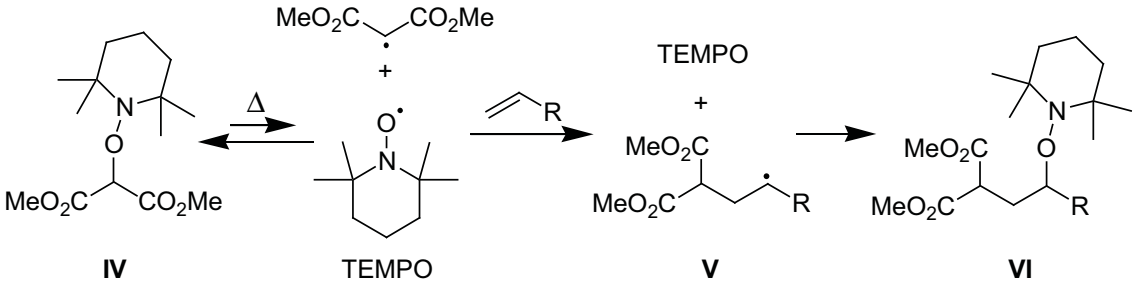
Studer setzte den PRE erfolgreich zur Durchführung radikalischer Cyclisierungsreaktionen ein. In diesen Prozessen wurden Alkoxyamine als Radikalvorläufer eingesetzt. Thermische Homolyse liefert ein transientes Kohlenstoffradikal und ein persistentes Nitroxid. Ein Beispiel ist unten aufgeführt: Das Alkoxyamin **I** konnte einfach zu den entsprechenden cyclisierten Alkoxyaminen **II** (70%) and **III** (13%) isomerisiert werden.



I **II** **III**

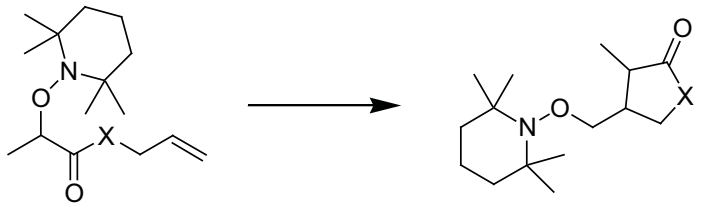
In der vorliegenden Arbeit wurde das Konzept dieser intramolekularen Prozesse für intermolekulare Additionsreaktionen genutzt. Übergangsmetallkatalysierte oder ionische Additionen von Alkoholen an C-C-Doppelbindungen sind in der organischen Synthese allgemein bekannt. Additionsreaktionen, bei denen das Olefin in die C-O-Bindung insertiert, wurden jedoch bis *dato* selten untersucht. Wir entwickelten eine **neue intermolekulare radikalische Additionsreaktion von Alkoxyaminen an nichtakti-**

vierte Doppelbindungen. Durch Erhitzen wird die C-O-Bindung des Alkoxyamins **IV** unter Ausbildung des persistenten TEMPO und des Malonylradikals gespalten. Dieses reagiert mit einem Olefin CH_2=CHR, wodurch das Adduktradikal **V** entsteht. Rekombination des Radikals **V** mit TEMPO liefert schließlich das Produkt **VI**. Da die N-O-Bindung des gebildeten Alkoxyamins **VI** einfach gespalten werden kann, stellt der Additionsprozess eine radikalische Carbohydroxylierung dar.



Die Addition von Alkoxyaminen wurde erfolgreich mit verschiedenen nichtaktivierten Alkenen in guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt. Des Weiteren können die Additionsschritte mit Cyclisierungs-, Ringöffnungs- und Eliminierungsreaktionen kombiniert werden.

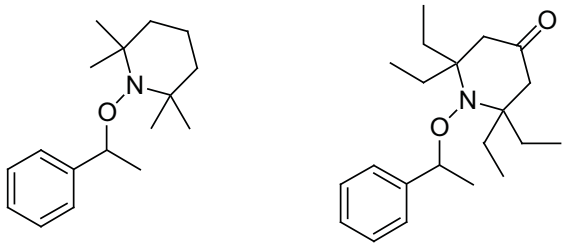
Eine Einschränkung dieser Methode sind die langen Reaktionszeiten. Wir entschieden uns, **Mikrowellenstrahlung** als effizientere Energiequelle einzusetzen. Es gelang uns, die Reaktionszeiten dieser intermolekularen Additionsreaktionen von 5 Tagen auf 10 Minuten zu verkürzen! Dies ist eine der ersten Anwendungen der Mikrowellentechnik in der Radikalchemie. Außerdem gelang es uns, mit dieser Methode schwierige radikalische Cyclisierungen durchzuführen. Erhitzen der Verbindung **VII** auf 210 °C unter Mikrowellenstrahlung lieferte die gewünschten Produkte **VIII** in akzeptablen bis guten Ausbeuten (38-70%).



VII (X = NTs, NH, O) **VIII** (X = NTs, NH, O)

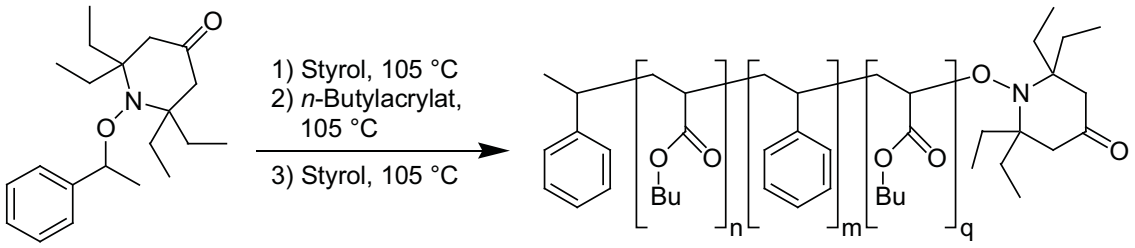
Nitroxidvermittelte Polymerisationsreaktionen liefern Polymere mit Polydispersitäten (PDI) unter der theoretischen Grenze für konventionelle radikalische Polymerisationen (1.5). Ein weitverbreiteter Initiator/Regulator ist

Styryl-TEMPO **IX**. Eine bedeutende Einschränkung ist jedoch, dass mit **IX** weder Acrylate polymerisiert noch Blockcopolymere hergestellt werden können. Deswegen entwickelten wir einen **neuartigen tetraethylsubstituierten Polymerisationsinitiator X**.



IX **X**

Wir konnten zeigen, dass das Alkoxyamin **X** der effizienteste bis *dato* hergestellte Polymerisationsregulator ist. Styrol und *n*-Butylacrylat können mit **X** unter hervorragender Kontrolle bei 105 °C und sogar bei 90 °C polymerisiert werden. Diblocks konnten einfach hergestellt werden. Sogar **Triblockcopolymere** konnten mit sehr **niedrigen Polydispersitäten** (PDI = 1.14) hergestellt werden.



X $M_{n,\,exp}$ = 25400 g/mol; PDI = 1.14

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Rahmen dieser Arbeit wichtige Beiträge zu drei wesentlichen Anwendungen des PRE geleistet werden konnten: 1) Neue zinnfreie radikalische Carbohydroxylierungen von Olefinen konnten erfolgreich eingeführt werden. Synthetisch wertvolle Verbindungen konnten in einem einzigen Schritt ausgehend von nichtaktivierten Alkenen hergestellt werden. 2) Mit Mikrowellenstrahlung konnten die intermolekularen Additionsprodukte in sehr kurzen Reaktionszeiten erhalten werden. Außerdem konnten schwierige radikalische Cyclisierungen durchgeführt werden. 3) Ein hocheffizienter Initiator/Regulator wurde für die kontrollierte lebende radikalische Polymerisation entwickelt. Komplexe Polymerarchitekturen können mit diesem Regulator hergestellt werden.