

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden neuartige, elektronenarme Pyridiniumsalze als Katalysatormotiv in der Organokatalyse vorgestellt. Die Synthese dieser Salze ist in zwei Stufen ausgehend von Pyridin-3,5-dicarbonsäure zu bewerkstelligen. Es konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen in mehreren Transformationen aktiv sind. Pyridiniumtetraphenylborate stellten sich zunächst als effektive Katalysatoren in der Alkylierung von α -Chlorethern heraus. $^1\text{H-NMR}$ -Titrations, kinetische Experimente und Kristallstrukturen deuten dabei auf einen Anionenbindungsmechanismus hin. Zusätzlich konnte ein strukturell neuartiges Alkohol-Pyridinium-2-Addukt als zentrales postuliertes Intermediat in zwei Pyridinium-katalysierten Reaktionen identifiziert werden, die wahrscheinlich über einen Säure-katalysierten Mechanismus ablaufen. Für die erste dieser Reaktionen, eine organokatalytische Glycosylierung, konnte zusätzlich im Rahmen dieser Arbeit das Substratspektrum auf sekundäre Alkohole und TBS-geschützte Glycale ausgeweitet werden. Für die zweite dieser Reaktionen, der Pyridinium-katalysierten Epoxidöffnung von Styrol durch Alkohole wurden extensive kinetische $^1\text{H-NMR}$ -Studien durchgeführt.

Abstract

Electron-deficient pyridinium salts are presented in this work as a new motif in Organocatalysis. The synthesis of these salts is achieved in two steps starting from commercially available pyridine-3,5-dicarboxylic acid. It could be demonstrated that these compounds are active in various transformations. Pyridinium tetraphenylborates were shown to be effective catalysts in the alkylation of α -chloroethers. $^1\text{H NMR}$ titrations, kinetic experiments and X-ray crystal structures point to an anion binding mechanism.

Additionally, a structurally new alcohol-pyridinium adduct was postulated to be a central intermediate in two pyridinium-catalyzed reactions that are believed to work via a *Brønsted*-acid-catalyzed mechanism. The scope of the first reaction, an organocatalytic glycosylation could be expanded significantly to secondary alcohols and TBS-protected glycals. As a second reaction, a pyridinium-catalyzed epoxide opening was studied by kinetic $^1\text{H NMR}$ experiments.