

1. Abstract / Kurzzusammenfassung

In this PhD thesis organocatalysts bearing a London Dispersion element were investigated. As the installation of a cyclohexane moiety proved difficult, 3,5-di-*tert*-butylbenzene was chosen as the structural motif. Investigation of an aldol reaction with a London Dispersion element as well as an epoxidation reaction did not lead to the desired chiral product and a 2D NOE ^1H NMR investigation, nor did it give the decisive answer of an attractive interaction between the catalyst and the substrate. Molecular iodine was applied as a catalyst in the Nazarov cyclization reaction. It proved as a very reactive catalyst and 19 different substrates could be cyclized with yields up to 99 %. Through kinetical investigations a reaction order of approx. 1 in iodine was determined and the activation parameter of one of the reactions investigated. The results obtained are in line with computational investigations. Mechanistical investigations indicate the underlying catalytic principle seems to be halogen bonding.

In dieser Doktorarbeit wurden Organokatalysatoren, die ein London-Dispersion Element enthalten, untersucht. Die Funktionalisierung der Katalysatoren mit einem Cyclohexan-Motiv konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden, weshalb 3,5-Di-*tert*-butylbenzol als Struktur-Motiv verwendet wurde. Untersuchungen einer Aldol-Reaktion und einer Epoxidierung führten nicht zum Erhalt des gewünschten chiralen Produkts. Des Weiteren zeigte eine 2D NOE ^1H NMR Untersuchung keine Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und einem Substrat, das ein London-Dispersion Element enthält. Neben den Untersuchungen zu London Dispersion wurde molekulares Iod als Katalysator in der Nazarov Reaktion eingesetzt. Es zeigte sich, dass Iod sehr gut für diese Zyklisierung geeignet ist und 19 unterschiedliche Substrate unter den Reaktionsbedingungen umgesetzt werden konnten. Die untersuchten Produkte konnten hierbei in Ausbeuten von bis zu 99 % isoliert werden. Durch kinetische Untersuchungen gelang es eine Reaktionsordnung von ca. 1 in Iod und die entsprechenden Aktivierungsparameter zu bestimmen. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen sowohl mit den Beobachtungen als auch mit computerchemisch durchgeführten Untersuchungen überein. Der zugrundeliegende Katalysemechanismus wurde untersucht. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass HI-Katalyse unwahrscheinlich ist und die erhaltenen Daten auf Halogenbrückenkatalyse hindeuten.