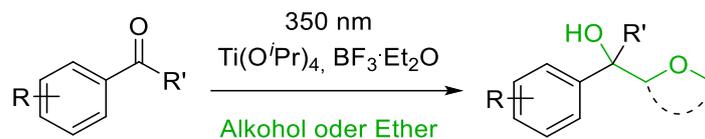
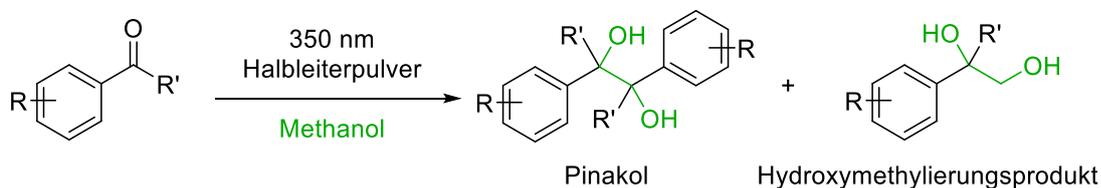


Kurzzusammenfassung

Die photoredoxkatalysierte Addition von Alkoholen und Ethern an aromatischen Carbonylverbindungen wurde ausgearbeitet und optimiert. Dafür wurden verschiedene Photoredoxkatalysatoren und Halbleiterpulver auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. Es stellte sich heraus, dass $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ein geeignetes Katalysatorsystem darstellt und die Reaktion mit Licht des nahen UV Bereichs katalysiert wird.

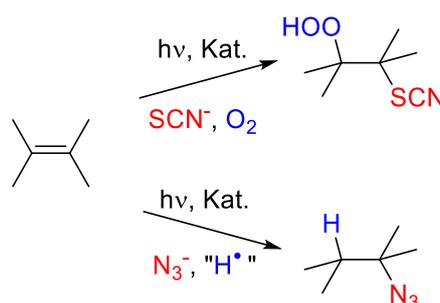


In der Halbleiter-photokatalysierten Reaktion in methanolischer Lösung wurde das Pinakol als Hauptprodukt gebildet, während das Hydroxymethylierungsprodukt nur als Nebenprodukt entsteht. Durch einen Verdünnungseffekt ist es jedoch möglich, die Hydroxymethylierung auf Kosten der Pinakolkupplung zu begünstigen.



Desweiteren wurden Imine eingesetzt, um die intramolekulare Hydroxyalkylierung zu untersuchen und chirale Titanverbindungen bei der Hydroxymethylierung, um die Enantioselektivität zu steuern.

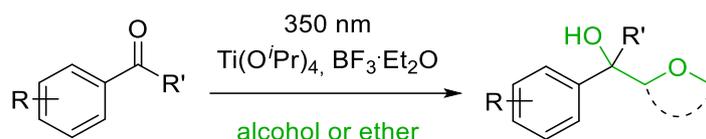
Angelehnt an der photokatalysierten Azidohydroperoxygenierung wurde eine Synthese zur Thiocyanatohydroperoxidierung entwickelt und versucht, eine Hydroazidierung auszuarbeiten.



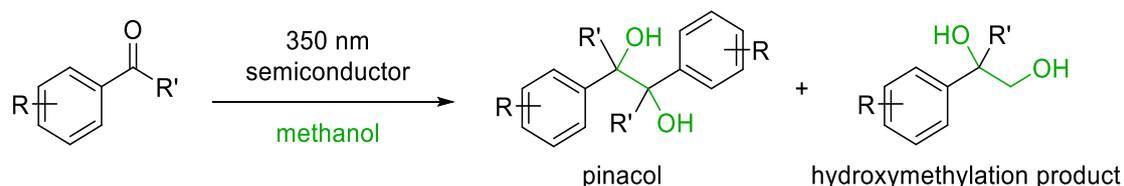
Durch die Experimente zur Darstellung von Hydroaziden stellte sich heraus, dass der bisher postulierte Mechanismus der Azidohydroperoxygenierung korrigiert werden muss und daher die Hydroazidierung unter diesen Reaktionsbedingungen nicht möglich ist.

Abstract

The photoredox-catalysed addition of ethers and alcohols to aromatic carbonyl compounds was developed and optimized. Therefore, several photoredox catalysts and semiconductors were investigated on their catalytic activity. $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in the presence of $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ showed to be the most efficient catalyst. With this catalyst only light of the near UV area is needed.

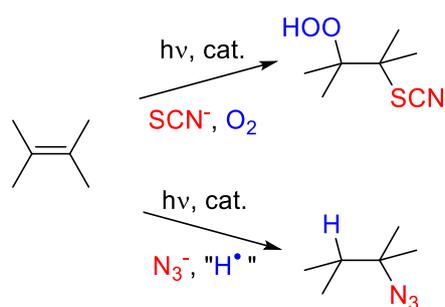


The semiconductor catalysed photoreaction leads to the pinacol as main product. The hydroxymethylation product was only formed as a side product. However, application of dilution effects on the semiconductor catalysis leads to an increase in hydroxymethylation at the expense of pinacol coupling.



Furthermore, the intramolecular hydroxyalkylation was investigated with imines and chiral titanium complexes were examined to influencing the enantioselectivity.

Based on the photocatalysed azidohydroperoxygenation of olefins, a thiocyanatohydroperoxidation was developed and attempts for an hydroazidation route were made.



The experiments of the hydroazide synthesis showed that the postulated mechanism of the azidohydroperoxygenation has to be corrected and therefore a hydroazidation is impossible under these reaction conditions.