

## Abstract

This thesis describes studies on non-classical carbocations and enols in asymmetric catalysis. In the first part, a novel catalytic system based on asymmetric counteranion-directed Brønsted acid organocatalysis was developed, aiming for the enantiocontrol of highly reactive intermediates such as non-classical carbocations. This challenge led to the design and fine tuning of a new class of non-nucleophilic catalysts and culminated in the first proof of concept that these intermediates can indeed be controlled asymmetrically and good enantioselectivities were obtained. In the second part, a novel activation mode for organocatalysis is presented. Its key feature is the use of a chiral Brønsted acid to promote the enolization of carbonyl compounds and to overcome some intrinsic limitations of aminocatalysis. Successfully applied to asymmetric  $\alpha$ -alkylations (Michael addition and  $\alpha$ -allylation) and  $\alpha$ -oxidation reactions of ketones, this concept opens versatile and highly enantioselective new routes towards synthetically challenging quaternary and tetrasubstituted chiral centers.

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit Studien zu nicht-klassischen Carbokationen sowie Enolen in der asymmetrischen Katalyse. Der erste Teil beschreibt ein neuartiges, auf der asymmetrischen gegenanionvermittelten Katalyse beruhendes System, welches auf die Kontrolle der Enantioselektivität in Reaktionen mit höchst reaktiven Intermediaten, wie beispielsweise nicht-klassischen Carbokationen, zielte. In diesem Zusammenhang wurde eine Vielzahl von nicht-nukleophilen Katalysatoren entworfen, welche erstmals einen Beweis dafür erbrachten, dass die asymmetrische Kontrolle dieser Intermediate tatsächlich möglich ist. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird ein neuartiges Aktivierungsprinzip in der Organokatalyse beschrieben. Das Prinzip beruht auf der, von einer chiralen Brønsted-Säure katalysierten Enolisierung von Ketonen, wodurch wesentliche Nachteile der Aminokatalyse überwunden werden konnten. Die erfolgreiche Anwendung auf asymmetrische  $\alpha$ -Alkylierungen (Michael Reaktionen und  $\alpha$ -Allylierung) sowie auf  $\alpha$ -Oxidationen von Ketonen verdeutlicht, dass dieses Konzept einen vielseitigen sowie enantioselektiven Zugang zu synthetisch anspruchsvollen quartären sowie tertiären Stereozentren ermöglicht.