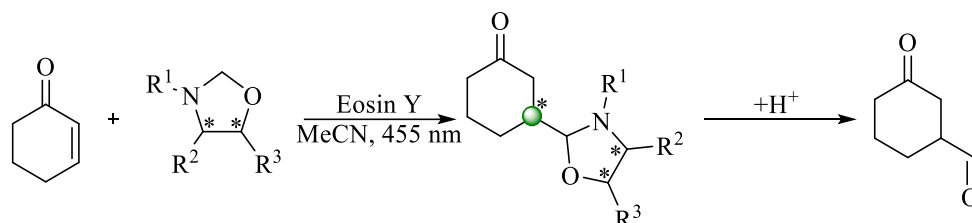


Kurzzusammenfassung

In den letzten zwei Jahrzehnten hat das Gebiet der Photokatalyse wieder an Interesse gewonnen. Eine der größten Herausforderungen auf dem Gebiet der organischen Chemie ist die Knüpfung von C-C Bindungen. Aufgrund der hochenergetischen Photokatalysatoren im angeregten Zustand werden viele thermisch nicht zugängliche chemische Reaktionen möglich, wobei die Nutzung von sichtbarem Licht milde und umweltfreundliche Reaktionsbedingungen ermöglicht.

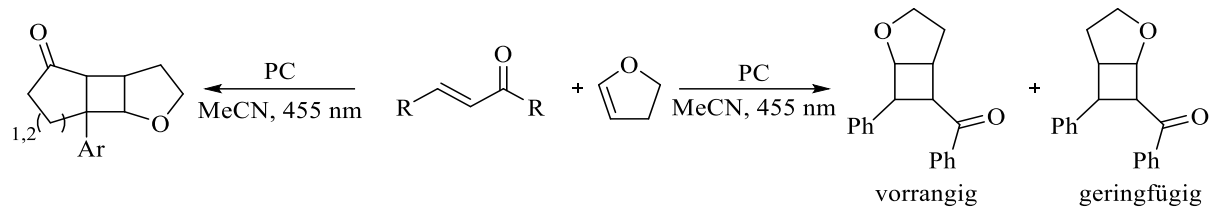
Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Einführung von C₁-Bausteinen, die eine geschützte Formaldehyd-Einheit representieren, sowie auf der Entwicklung einer intermolekularen, photokatalysierten [2+2]-Cycloaddition von Akzeptor-Donor Systemen.

Hydroformylierungsreaktionen sind wichtige industrielle Prozesse, die zur Aktivierung von Alkenen führen. Da diese Prozesse einen hohen Energieverbrauch haben und teure Übergangsmetallkatalysatoren benötigen, ergibt sich der Bedarf für mildere und umweltfreundlichere Alternativen. In dieser Arbeit konnte eine Hydroformylierungsreaktion von Enonen mit dem Formyläquivalent 1,3-Dioxolan unter Anregung mit sichtbarem Licht entwickelt werden. Hierfür konnte der ungefährliche und umweltfreundliche Farbstoff Eosin Y als Photokatalysator genutzt werden. Darüber hinaus konnte unter Verwendung von chiralen Formyläquivalenten basierend auf Aminosäuren ein Enantiomerenüberschuss durch chirale Induktion erzielt werden.



Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine intermolekulare, photokatalysierte [2+2]-Cycloaddition von Akzeptor-Donor Systemen entwickelt, welche bisher nur selten untersucht wurden. Daher wurde die Reaktion der beiden Modellsubstrate Chalkon und 2,3-Dihydrofuran untersucht, welche in einem komplexen Produktgemisch aus vier Hauptdiastereo- und Regioisomeren sowie Chalkondimeren resultierte. Eine Kontrolle über die Produktvielfalt konnte durch Anpassung der Reaktionsbedingungen wie dem Photokatalysator, Additiven oder Lösungsmittel erreicht werden. Mittels elektrochemischer Analysen und DFT-Rechnungen konnten Rückschlüsse über den Ursprung der Regioselektivität sowie der verschiedenen Produkte erhalten werden.

Darüber hinaus konnte ein breites Substratspektrum an cyclischen Enonen und verschiedenen elektronenreichen Alkenen mit hoher Diastereo- und Regioselektivität gezeigt werden.

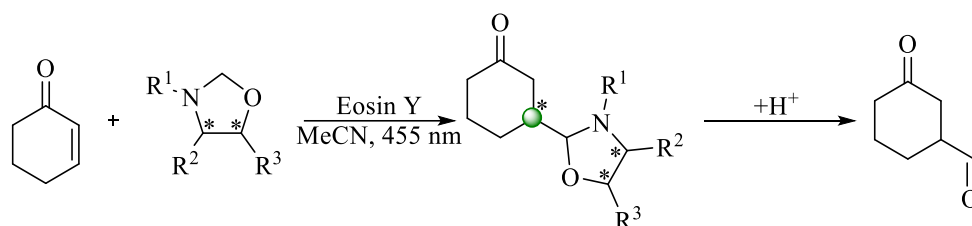


Abstract

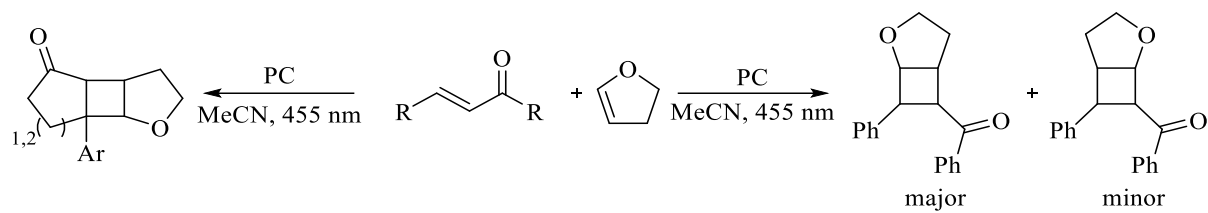
Over the last two decades, the field of photocatalysis gained renewed interest. A major challenge in organic synthesis is the formation of new C-C bonds. Due to the highly energetic excited state photocatalysts, many thermally inaccessible chemical transformations become available. One of greatest advantages of photocatalysis is the use of visible light, resulting in mild and environmentally friendly reaction conditions.

The focus of this thesis relied on the introduction of C₁-building blocks that reflect a protected formaldehyde unit as well as the development of an intermolecular photocatalyzed [2+2]-cycloaddition of acceptor-donor systems.

Hydroformylation reactions are important industrial processes that result in the activation of alkenes. Since these processes have high energy consumption and require expensive transition metal catalysts, the need for milder and more environmental friendly alternatives arises. Herein, a hydroformylation reaction of enones with the formyl equivalent 1,3-dioxolane was developed under visible light excitation. For this purpose, the benign and environmentally friendly dye Eosin Y could be used as a photocatalyst. Furthermore, using chiral formyl equivalents based on amino acids, an enantiomeric excess by chiral induction could be obtained.



In the second part of this thesis, an intermolecular photocatalyzed [2+2]-cycloaddition of acceptor-donor systems was developed, which were only rarely investigated so far. Hence, the reaction of the two model substrates chalcone and 2,3-dihydrofuran was investigated, which resulted in a complex product mixture of four major diastereo- and regioisomers as well as dimers of chalcone. A control over the product diversity could be achieved by adjusting the reaction conditions such as the photocatalyst, additives or solvent. Information about the origin of the regioselectivity and the various products could be obtained from electrochemical analysis and DFT calculations.



In addition, a broad substrate scope of cyclic enones and different electron-rich alkenes could be shown with high diastereo- and regioselectivity.