

## Abstract

---

### Abstract

The development of Brønsted acid catalyzed asymmetric hydrofunctionalizations of unbiased olefins is described. In the first part of this thesis, the development of an enantioselective organocatalytic intramolecular hydroalkoxylation of simple olefins is presented. By developing a new class of sterically confined, strong Brønsted acid catalysts, various 1,1-disubstituted olefins were converted to the corresponding 2,2-disubstituted tetrahydrofurans in excellent yields and enantioselectivities. The method could also be applied to enantiomerically pure substrates, enabling catalyst-controlled diastereoselective cyclizations independent of existing stereogenic centers. Thorough mechanistic investigations, including both experimental and theoretical analysis, were conducted in order to elucidate the catalytic cycle, suggesting an asynchronous concerted mechanism. In the second part, the developments of asymmetric organocatalytic hydroarylations of unbiased olefins are described. Various arenes could be used as nucleophiles furnishing products with benzylic all-carbon quaternary stereocenters in good yields and enantioselectivities.

### KURZZUSAMMENFASSUNG

Die Entwicklung von Brønsted-Säure-katalysierten asymmetrischen Hydrofunktionalisierungen simpler Olefine wird beschrieben. Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Entwicklung einer enantioselektiven organokatalytischen intramolekularen Hydroalkoxylierung eines einfacher Olefine vorgestellt. Durch die Entwicklung einer neuen Klasse von sterisch eingeschränkten, starken Brønsted-Säure-Katalysatoren wurden verschiedene 1,1-disubstituierte Olefine in ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten in die entsprechenden 2,2-disubstituierten Tetrahydrofurane umgewandelt. Die Methode konnte auch auf enantiomerenreine Substrate angewendet werden, was katalysator kontrollierte diastereoselektive Cyclisierungen unabhängig von vorhandenen Stereozentren ermöglichte. Um den Katalysezyklus aufzuklären wurden detaillierte mechanistische Untersuchungen einschließlich experimenteller und theoretischer Analysen durchgeführt, die auf einen asynchronen konzertierten Mechanismus schließen lassen. Im zweiten Teil werden die Entwicklungen asymmetrischer organokatalytischer Hydroarylierungen von Olefinen beschrieben. Verschiedene Arene konnten als Nucleophile verwendet werden, die in guten Ausbeuten und Enantioselektivitäten Verbindungen mit benzyllischen quartären C-stereozentren lieferten.