

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wird die Synthese neuartiger Azoliumsalze als Carbenpräkursoren vorgestellt. Allen gemeinsam ist das Strukturmotiv zweier *N*-Arylsubstituenten, welche an beiden *ortho*-Positionen sterisch anspruchsvolle Reste wie Alkylgruppen oder Brom und in einem Fall eine Nitrogruppe tragen. Mit dieser letztgenannten Ausnahme erfüllen die Substituenten zusätzlich das Kriterium eines Dispersionsenergie-Donors (DED). Somit eignen sich die Carbene insbesondere für die Umpolung α,β -ungesättigter Aldehyde zu Homoenolaten. Im Falle des Broms vereint sich dies mit dessen elektronenziehenden Eigenschaft. In einem Teil der übrigen Salze sorgen zusätzliche Nitrogruppen für den kombinierten Effekt. Als Pendant zu den in klassischen Umpolungen wie der Benzoinkondensation und der Stetterreaktion bewährten Carbenpräkursoren mit elektronenarmen Substituenten sind somit nun auch solche verfügbar, die auf die Anwendung in der Homoenolatchemie zugeschnitten sind. Es wurden auch zwei Azoliumsalze mit chiralen Versionen der in der Homoenolatchemie etablierten rein aliphatisch substituierten *N*-Arylgruppen hergestellt. Die Carbenpräkursoren wurden anderen Mitgliedern der Forschungsgruppe für Tests in Katalysen bereitgestellt und in gewissem Umfang auch im Rahmen dieser Arbeit auf ihre katalytische Aktivität in der Redoxesterifizierung und Nepetalactonsynthese hin überprüft. Der Schwerpunkt der Erforschung von Katalyseanwendungen lag aber in Studien zur Acyloinkondensation von 2-Ethylhexanal. Es wurde dabei neben dem bekannten Faktor der sterischen Hinderung im Übergangszustand mit der bei SIPr beobachteten Tautomerisierung des Breslowintermediats zum entsprechenden Keton ein weiterer Faktor ermittelt, der die Durchführung dieser Reaktion zu einem seit langem und noch immer ungelösten Problem der Umpolungskatalyse macht. Ergänzt wird die Arbeit durch Untersuchungen der Reaktivität von Carbenen gegenüber Methanol und Benzaldehyd, zur Möglichkeit der Isolierung eines Breslowintermediat-Übergangsmetall-Komplexes und zur Durchführbarkeit von Cyclovoltammetrie und UV-/VIS-Spektroskopie von Breslowintermediaten.