M.Sc. Yan-Hua Zhao

(e-mail: Yan-Hua.Zhao@catalysis.de)

Carbonylative Sonogashira Couplings of Aryl Thianthrenium Salts

This dissertation is devoted to the investigation of the carbonylative Sonogashira coupling reaction of aryl thianthrenium salts. Carbonyl compounds are widely available in natural products, bioactive molecules, pharmaceuticals, and materials, and their synthesis has drawn much attention. Therefore, the discovery of innovative, efficient, and eco-friendly methods for the synthesis of carbonyl compounds is one of the key research topics in chemical synthesis. In carbonylation reactions, the direct selective carbonylation of C-H bonds of aromatic hydrocarbons is an effective approach to constructing carbonyl compounds. However, the regioselective carbonylation of an aromatic hydrocarbon's C-H bond remains a difficult challenge because of the similar electronic properties and stereospecific environments of multiple C-H bonds in a single molecule. Here, aryl thianthrenium salts, as active substances available to participate in various synthetic reactions, offer an exciting solution to this challenge. In this dissertation, we systematically discuss and summarize the recent advances in the site-selective carbonylation transformation of arenes via aryl thianthrenium salts, as well as their reaction mechanisms and synthetic applications. We developed a Pd-catalyzed carbonylation reaction of aryl thianthrenium salts for the synthesis of a series of aryl alkynes. On this basis, we present a Pd-catalyzed carbonylation reaction of aryl thianthrenium salts with alkyl alkynes for the successful synthesis of alkynones containing straight chain or cycloalkyl groups, as well as furanones.

Diese Dissertation widmet sich der Untersuchung der carbonylativen Sonogashira-Kopplungsreaktion durch Aryl-Thianthrenium-Salze. Carbonylverbindungen sind in Naturprodukten, bioaktiven Molekülen, Arzneimitteln und Materialien weit verbreitet, und ihre Synthese hat viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Daher ist die Entdeckung innovativer, effizienter und umweltfreundlicher Methoden für die Synthese von Carbonylverbindungen eines der wichtigsten Forschungsthemen in der chemischen Synthese. Bei Carbonylierungsreaktionen ist die direkte selektive Carbonylierung von C-H-Bindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe ein effektiver Ansatz zur Herstellung von Carbonylverbindungen. Die regioselective Carbonylierung der C-H-Bindung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs bleibt jedoch aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften und stereospezifischen Umgebungen mehrerer C-H-Bindungen in einem einzigen Molekül eine schwierige Herausforderung. Hier bieten Aryl-Thianthrenium-Salze als aktive Substanzen, die an verschiedenen synthetischen Reaktionen teilnehmen können, eine spannende Lösung für diese Herausforderung. In dieser Dissertation werden die jüngsten Fortschritte bei der ortsselektiven Carbonylierung von Arenen durch Arylthianthreniumsalze sowie deren Reaktionsmechanismen und synthetische Anwendungen systematisch diskutiert und zusammengefasst. Wir entwickelten eine Pd-katalysierte Carbonylierungsreaktion von Arylthianthreniumsalzen für die Synthese einer Reihe von Arylalkinen. Auf dieser Grundlage präsentieren wir eine Pd-katalysierte Carbonylierungsreaktion von Arylthianthreniumsalzen mit Alkylalkinen für die erfolgreiche Synthese von Alkynonen, die geradkettige oder Cycloalkylgruppen enthalten, sowie von Furanonen.