

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät****Institut für Chemie****Fachgebiet: Leibniz-Institut für Katalyse e. V.**

Betreuer: Prof. Dr. Xiao-Feng Wu

**Hai Wang**

(e-mail: Hai.Wang@catalysis.de)

***The Development of New Carbonylation Reactions: From Metal to Metal-Free Catalyzed Carbonylation Reactions***

In this dissertation, we described the development of metal and metal-free catalyzed carbonylation reactions of organic halides and derivatives, including C(sp<sup>2</sup>)-X Bonds and C(sp<sup>3</sup>)-X Bonds. Some relevant works of hydroxy-, alkoxy-, aminocarbonylation reactions as well as reductive carbonylation, carbonylative Suzuki coupling reactions, carbonylative Sonogashira coupling reactions, carbonylative Heck coupling reactions are selected and discussed in detail. Our interest focused on the established carbonylation reactions to develop new carbonylation reactions. Combining carbonylative Heck coupling reaction and dearomative reactions, we have developed an interesting palladium-catalyzed dearomative carbonylation of N-(2-bromobenzoyl)indoles with different anilines and alcohols affording diverse fused indoline amides and esters with good functional group tolerance. Subsequently, we turned our attention to the carbonylation reactions of aryl triflates. And we developed a novel method on palladium-catalyzed carbonylative transformation of phenols via in-situ triflate exchange. Employing aryl triflates as triflate source to activate the other phenol, various carboxylic acid esters were synthesized via O-Tf bond cleavage and Tf exchange. Towards the end, we developed base-promoted carbonylative cyclization reactions of propargylic amines with elemental sulfur (S<sub>8</sub>) or selenium (Se) (and n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I). With benzene-1,3,5-triyl triformate (TFBen) as a safe and convenient CO surrogate, various substituted 1,3-thiazolidin-2-ones, 1,3-selenazolidin-2-ones and (E)-5-(Iodomethylene)-1,3-selenazolidin-2-ones were prepared under CO gas-free and metal-free conditions.

In dieser Dissertation beschreiben wir hauptsächlich die Entwicklung von metall- und metallfreien katalysierten Carbonylierungsreaktionen, von organischen Halogeniden und Derivaten, einschließlich C(sp<sup>2</sup>)-X-Bindungen und C(sp<sup>3</sup>)-X-Bindungen. Einige relevante Arbeiten von Hydroxy-, Alkoxy-, Aminocarbonylierungsreaktionen sowie reduktiver Carbonylierung, carbonylierenden Suzuki-Kupplungsreaktionen, carbonylierenden Sonogashira-Kupplungsreaktionen und carbonylierenden Heck-Kupplungsreaktionen werden ausgewählt und ausführlich diskutiert. Unser Interesse konzentriert sich auf die etablierten Carbonylierungsreaktionen zur Entwicklung neuer Methoden. Wir haben eine besonders interessante palladiumkatalysierte dearomative Carbonylierung von N-(2-Brombenzoyl)-indolen mit verschiedenen Anilinen und Alkoholen kombiniert, die verschiedene kondensierte Indolinamide und -ester mit guter Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ergibt. Anschließend konzentrieren wir uns auf die Carbonylierungsreaktionen von Aryltriflaten und zeigen eine neuartige Methode zur Palladium-katalysierten carbonylierenden Umwandlung von Phenolen durch In situ-Triflataustausch. Unter Verwendung von Aryltriflaten als Triflatquelle zur Aktivierung des Phenols wurden verschiedene Carbonsäureester über O-Tf-Bindungsspaltung und Tf-Austausch synthetisiert. Gegen Ende zeigen wir eine basenfördernde carbonylierende Cyclisierungsreaktion von Propargylamin mit elementarem Schwefel (S<sub>8</sub>) oder Selen (Se) (und n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I) unter Verwendung von Benzol-1,3,5-triyltriformat (TFBen) als CO-Surrogat. Verschiedene substituierte 1,3-Thiazolidin-2-one, 1,3-Selenazolidin-2-one und (E)-5-(Iodomethylen)-1,3-selenazolidin-2-one werden so unter gasfreien und metallfreien Bedingungen hergestellt.