

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät**Institut für Chemie****Fachgebiet: organische Chemie**

Betreuer: Prof. Dr. Matthias Beller

M. Sc. Chaoren Shen

(e-mail: Chaoren.Shen@catalysis.de)

Development of carbonylative synthetic methods towards heterocycles via nucleophilic aromatic substitution and multicomponent reaction.

The dissertation is mainly concerned with the development of novel carbonylation-participated synthesis of heterocycles based on palladium catalysis. This includes the collaboration of palladium-catalyzed carbonylation with nucleophilic aromatic substitution in the synthesis of medium-sized heterocyclic rings, the mechanism investigation of carbonylative synthesis of heterocycles and the applications of reagent capsule in the carbonylation-involved multicomponent reactions. The work about the collaboration of palladium-catalyzed carbonylation with nucleophilic aromatic substitution focuses on the efficient synthesis of fused seven-membered 1,4-oxazepan-5-one skeleton. The mechanism investigation of carbonylative synthesis of heterocycles is displayed through the researches on the unexpected 2,3-disubstituted chromone products from palladium-catalyzed carbonylation of 1-bromo-2-fluorobenzene with deoxybenzoin and base-regulated tunable synthesis of pyridobenzoxazepinones and pyridobenzoxazines. Furthermore, the applications of solid and liquid reagent capsule in the carbonylation-involved multicomponent synthesis of heterocycles were demonstrated by palladium-catalyzed carbonylative four-component synthesis of thiochromenones, multisubstituted thiophenes and benzothiophenes.

In der vorliegenden Dissertation wurden neue Carbonylierungsmethoden zur Synthese heterozyklischer Verbindungen durch palladiumkatalysierte Reaktionen entwickelt. Dies beinhaltet das Zusammenwirken palladiumkatalysierter Carbonylierungsreaktionen mit der nukleophilen aromatischen Substitution zur Synthese mittelgroßer heterozyklischer Ringe, mechanistische Untersuchungen der Carbonylierung von Heterozyklen und den Einsatz einer Reagenzkapsel in carbonylierenden multikomponenten-Eintopf-Reaktionen. Durch das Zusammenspiel der palladiumkatalysierten Kohlenstoffmonoxid Insertion und der nukleophilen aromatischen Substitution konnte die effektive Synthese des schwer zugänglichen 1,4-oxazepan-5-one Grundgerüsts ermöglicht werden. Mechanistische Untersuchungen der Carbonylierungsreaktionen wurden sowohl an den ungewöhnlichen 2,3-Disubstituierten Chromonprodukten der palladiumkatalysierten Carbonylierungsreaktion von 1-Brom-2-fluorbenzol mit Desoxybenzoin, als auch der basenregulierten Synthese von Pyridobenzoxazepinonen und Pyridobenzoxazinen durchgeführt. Weiterhin konnte die gute Anwendbarkeit von festen und flüssigen Reagenzkapseln anhand der palladiumkatalysierten carbonylierenden multikomponenten-Synthese von Thiochromenonen, mehrfach substituierten Thiophenen und Benzothiophenen gezeigt werden.