

# Key Intermediates in NHC-Catalyzed Reactions of Activated Esters and Novel NHC Ligands for Gold Catalysis

Animesh Biswas

## Abstract

In this thesis, the selective generation and isolation of azolium enolates and acyl azolium salts derived from saturated and unsaturated NHCs by activating acetic ester is reported. The isolated intermediates were characterized by NMR spectroscopy and X-ray crystallography. Extensive mechanistic investigations and kinetic studies revealed that azolium enolate is the key reactive intermediate for transesterification of activated esters and redox esterification of enals. Moreover, the role of base to induce the chemoselectivity in oxidative NHC-catalyzed acylation of alcohols in presence of amines was also established.

Additionally, a new series of thiadiazolium gold(I) complexes [TDA-Au(I)] were synthesized from commercially available starting materials. These TDA-Au(I) complexes exhibited significantly higher catalytic activity (up to 90% yield) than [PPh<sub>3</sub>AuCl] (27% yield) and [IPrAuCl] (11% yield) in gold(I) catalyzed three component Strecker synthesis. Besides, they were shown to be capable of selectively activating alkyne over allene in propargyl ester rearrangement reaction. Moreover, these complexes found to be effective in gold(I/III) catalyzed oxidative homocoupling of phenylacetylene and heterocoupling of terminal alkynes. Excellent yield (95%) with low catalyst loading of 0.25 mol% in homocoupling of phenylacetylene and good selectivity of heterocoupled product (up to 12:1) in heterocoupling of terminal alkynes were achieved.

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird von der selektiven Generierung und Isolierung von Azolium-Enolaten und Acylazolium-Salzen, welche von gesättigten und ungesättigten NHCs durch Aktivierung Essigestern erhalten wurden, berichtet. Diese isolierten Intermediate wurden über NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallstruktur charakterisiert. Umfangreiche mechanistische Untersuchungen und kinetische Studien ergaben, dass das Azoliumenolat das reaktive Schlüsselintermediat bei der Umesterung von aktivierten Estern und der Redox-Veresterungen von Enalen darstellt. Darüber hinaus wurde die Rolle der Base, welche nachweislich die Chemoselektivität in der NHC-katalysierten oxidativen Acylierung über der Aminierung induziert, identifiziert.

Des Weiteren wurde eine neue Reihe von Thiadiazolium-Gold(I)-Komplexen [TDA-Au(I)], ausgehend von kommerziell erhältlichen Ausgangsstoffen, synthetisiert. Diese TDA-Au(I)-Komplexe wiesen deutlich höhere katalytische Aktivitäten (bis zu 90 % Ausbeute) als [PPh<sub>3</sub>AuCl] (27%) und [IPrAuCl] (11%) in der Gold(I)-katalysierten Drei-Komponenten-Strecker-Synthese auf. Zudem konnte gezeigt werden, dass diese Komplexe es ermöglichen selektiv Alkine und nicht Allene zu aktivieren und die Umlagerung zu Propargylestern zu bewerkstelligen. Dabei konnten exzellente Ausbeuten (95%) mit geringen Katalysatorbeladungen von 0.25 mol% in der Gold(I/III)-katalysierten oxidativen Homokupplung von Phenylacetylen und in der Heterokupplung von terminalen Alkinen gute Selektivitäten der heterogekuppelten Produkte (bis zu 12:1) erzielt werden.