

# Asymmetrische Phasentransferkatalyse

Vortrag im OC-F Seminar

Andre Düvel

12.11.2007

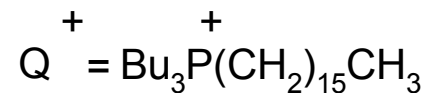
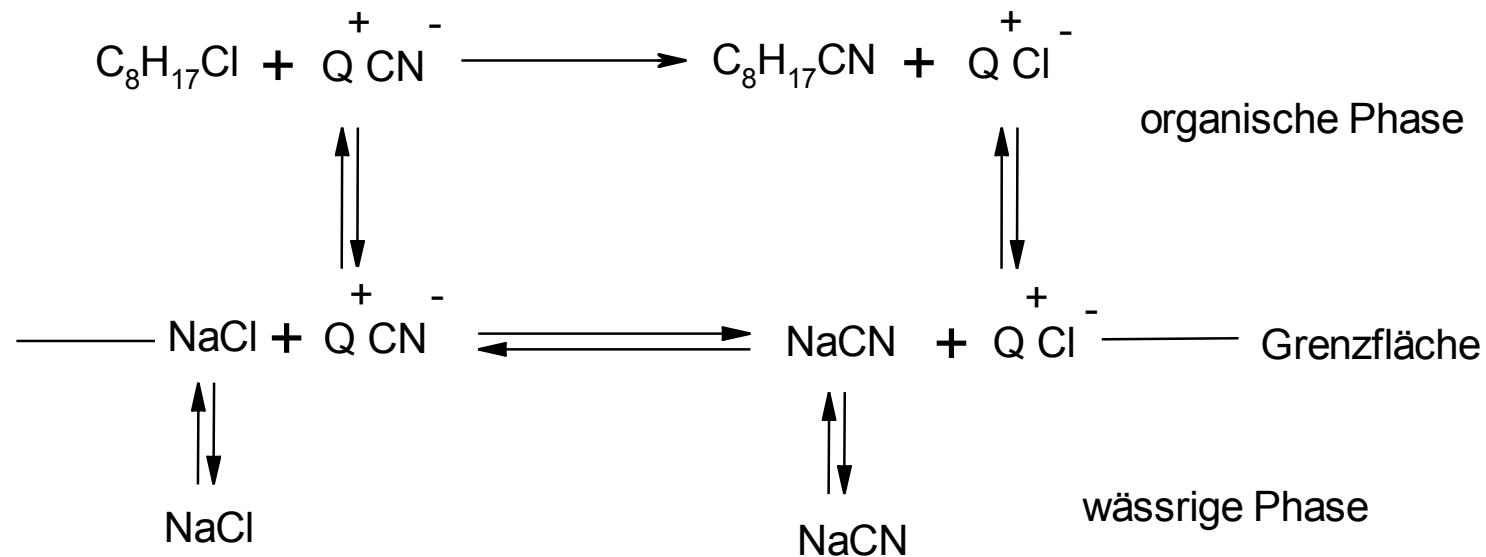
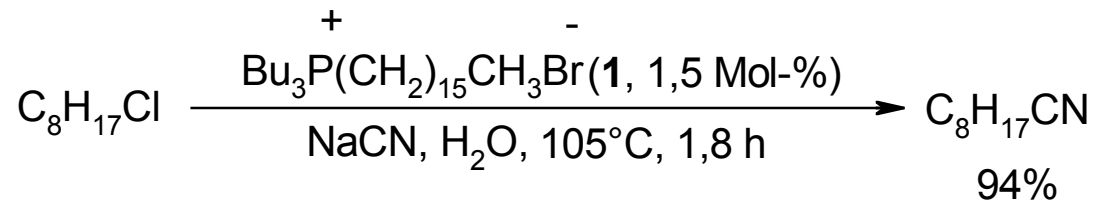
# Gliederung

- Grundlagen
  - Phasentransferkatalyse
  - Mechanismus
  - Asymmetrische Phasentransferkatalyse
- Beispiele für:
  - Alkylierung
  - Michael Addition
  - Aldolreaktion
  - Oxidation
- Aussicht
- Literatur

# Phasentransferkatalyse

Unter Phasentransferkatalyse versteht man die Katalysierung von Reaktionen deren Edukte in zwei nicht miteinander mischbaren Lösemitteln vorliegen (hier Wasser und organisches Lösemittel). Der Phasentransferkatalysator dient dabei als Transporter zwischen den Phasen.

# Mechanismus am Beispiel



# Mechanismus

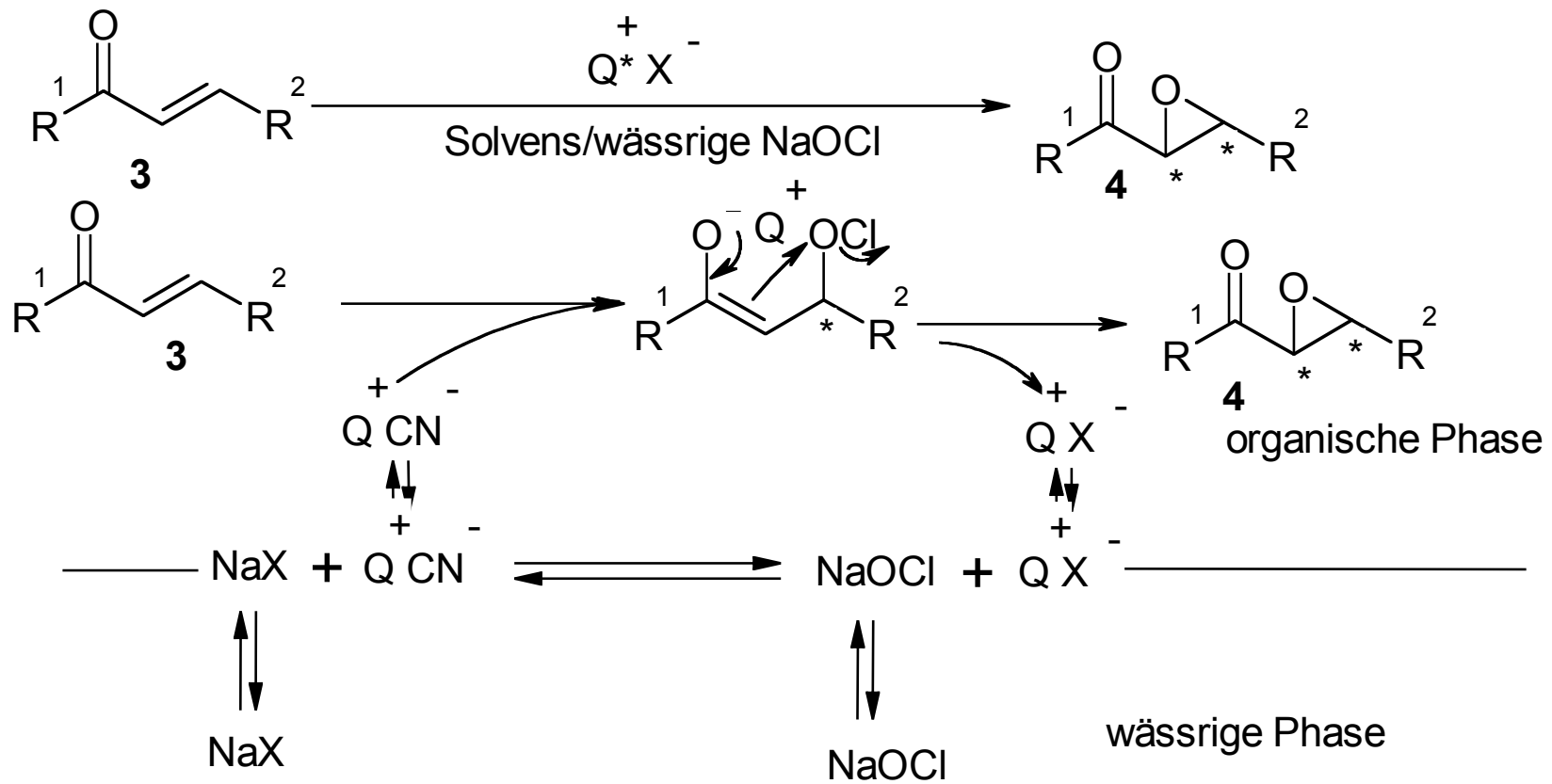
- Quartäres Phosphonium- oder Tetraalkyloniumkation in wässriger wie organischer Phase löslich
- $S_N2$ -Mechanismus, aber auch viele andere Reaktionen werden katalysiert

# Vorteile der Reaktion

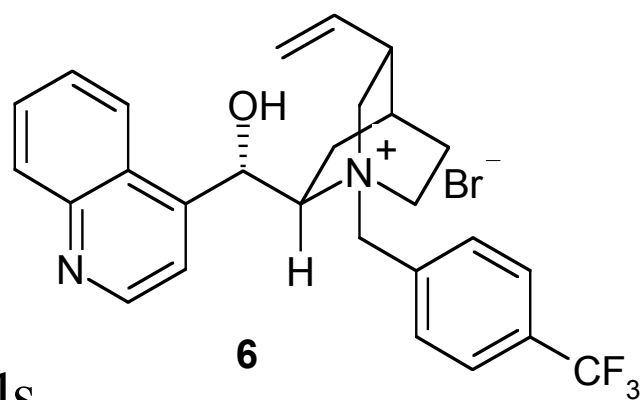
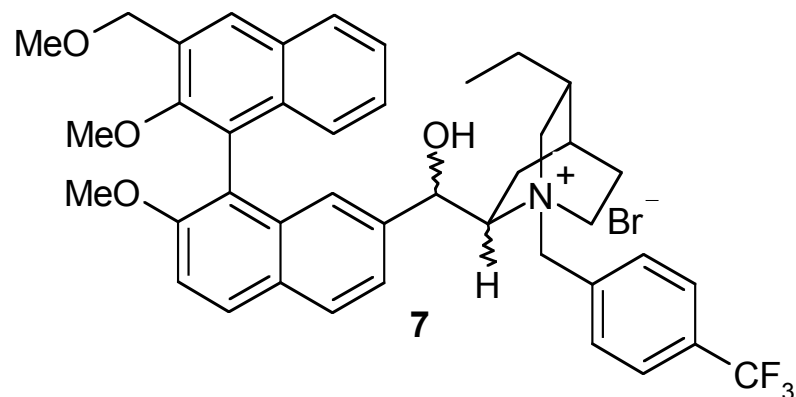
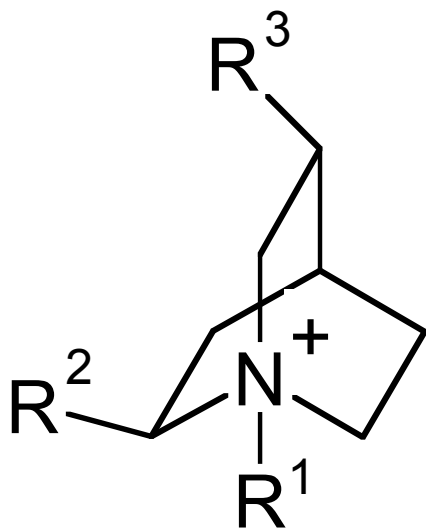
- einfache Arbeitsschritte
- milde Reaktionsbedingungen
- billigere und umweltverträglichere Reagenzien und Lösemittel

Bei asymmetrischer Phasentransferkatalyse  
Stereoselektivität steuerbar.

# Asymmetrische Phasentransferkatalyse

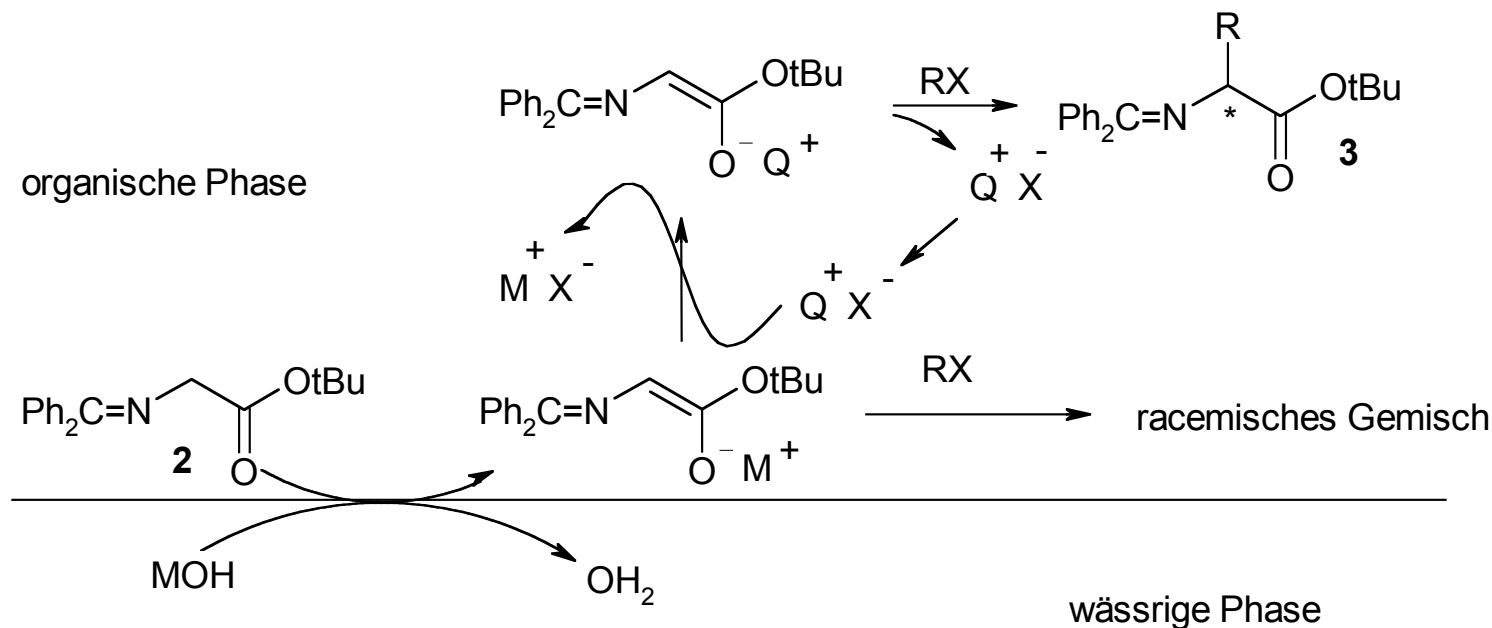


# Katalysatoren



Sterische Abschirmung des Nukleophils

# Mechanismus I



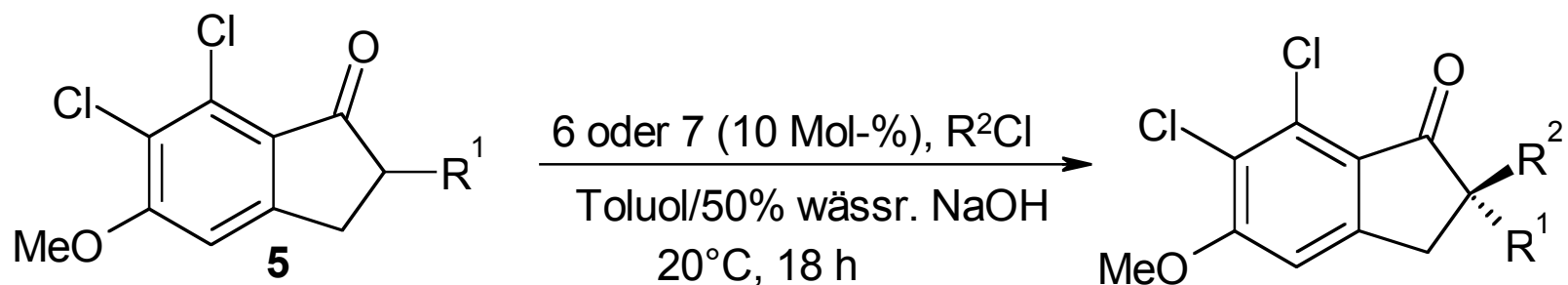
Häufigster Mechanismus.

Metallenolat verbleibt an Grenzfläche, kann erst mittels Katalysator in die organische Phase eindringen und mit dem Alkylhalogenid reagieren. Ohne Katalysator --> racemisches Gemisch.

Angriff des Elektrophils von sterisch weniger gehinderten Seite  
Hoher pH-Wert --> Schutzgruppen (hier tBu) nötig.



# Alkylierung



5a (R<sup>1</sup> = Ph) mit 6 und R<sup>2</sup> = Me

: 95%, 92% ee

5b (R<sup>1</sup> = Pr) mit 6 und R<sup>2</sup> = MeC(Cl)=CHCH<sub>2</sub>

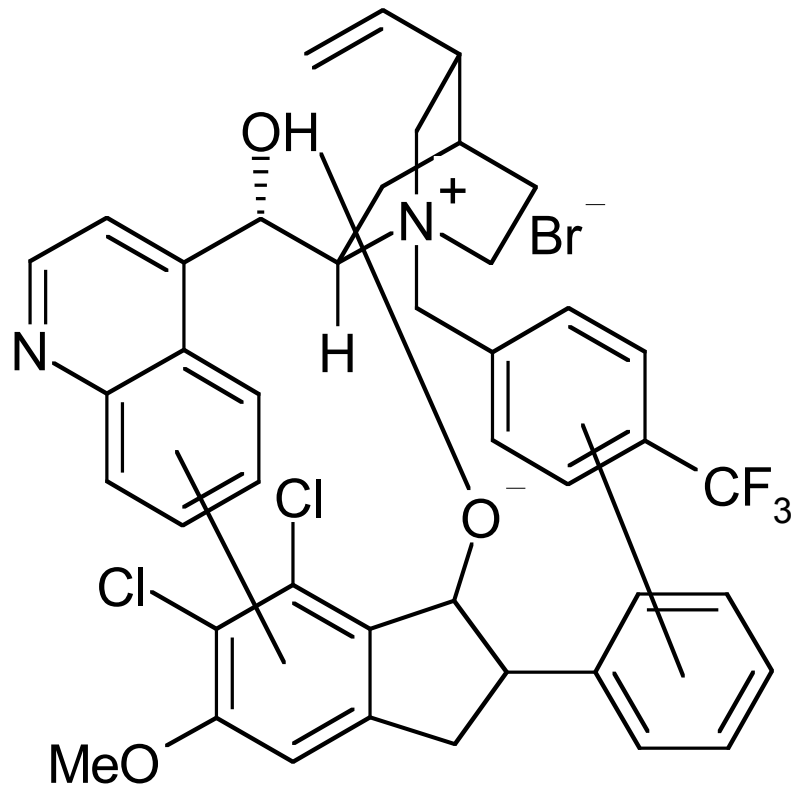
: 99%, 92% ee

5a mit 7 und R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>

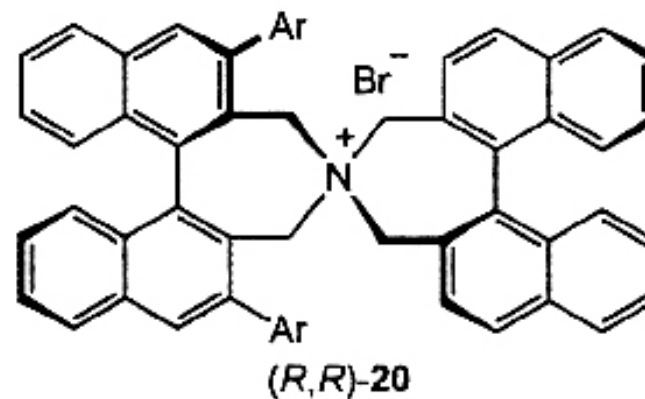
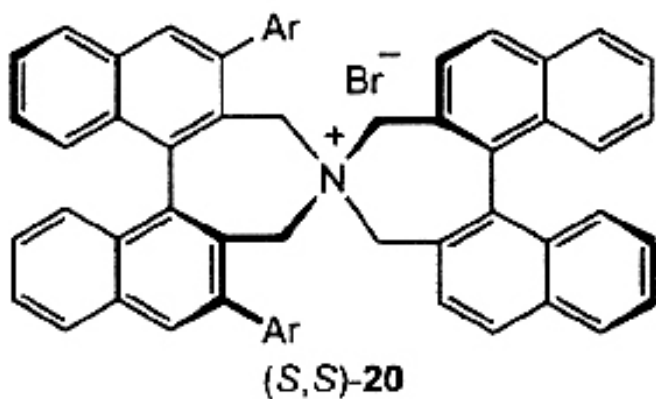
: 57%, 32% ee

Hohe Ausbeute, hoher Enantiomerenüberschuss

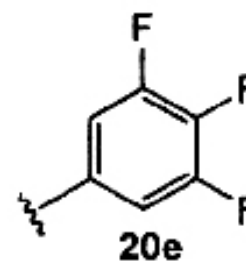
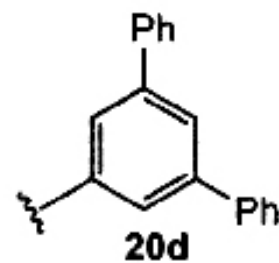
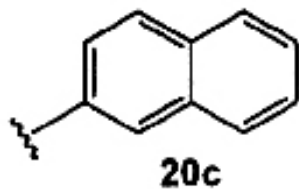
# Vermuteter Übergangszustand mit Katalysator **6**



# Katalysator der nächsten Generation



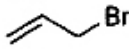
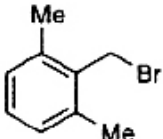
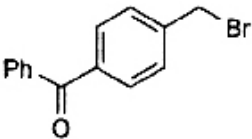
Ar = H (20a), Ph (20b),



# Alkylierung, Variationen

Je sperriger die Reste,  
desto größer der  
Enationmerenüberschuss

Fluorsubstituenten  
steigern den  
Enantiomerenüberschuss  
noch einmal durch  
elektronische Effekte

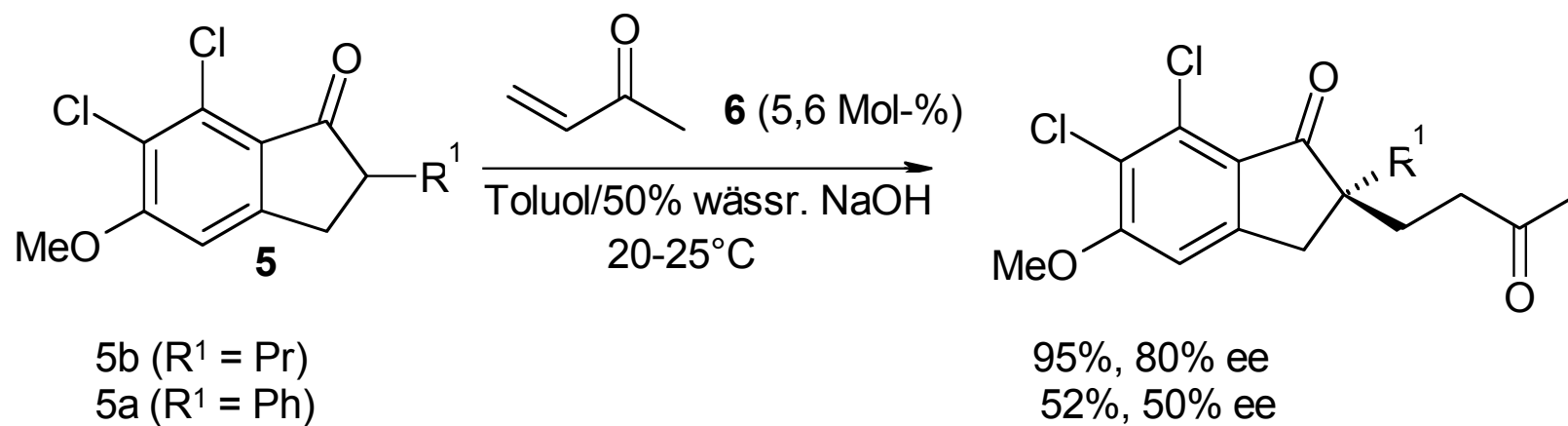
Nr.	Kat.	RX	Ausb. [%]	ee [%]
1	<b>20a</b>	PhCH <sub>2</sub> Br	73	79 (R)
2	<b>20b</b>	PhCH <sub>2</sub> Br	81	89 (R)
3	<b>20c</b>	PhCH <sub>2</sub> Br	95	96 (R)
4	<b>20d</b>	PhCH <sub>2</sub> Br	91	98 (R)
5	<b>20e</b>	PhCH <sub>2</sub> Br	90	99 (R)
6 <sup>[a]</sup>	<b>20e</b>	PhCH <sub>2</sub> Br	72	99 (R)
7 <sup>[b]</sup>	<b>20e</b>	Etl	89	98 (R)
8	<b>20e</b>		80	99 (R)
9	<b>20e</b>		98	99 (R)
10	<b>20e</b>		86	98 (R)

[a] Mit 0.2 Mol-% (*S,S*)-**20e**. [b] Mit gesättigter CsOH-Lösung bei -15 °C.

# Weitere Reaktionen

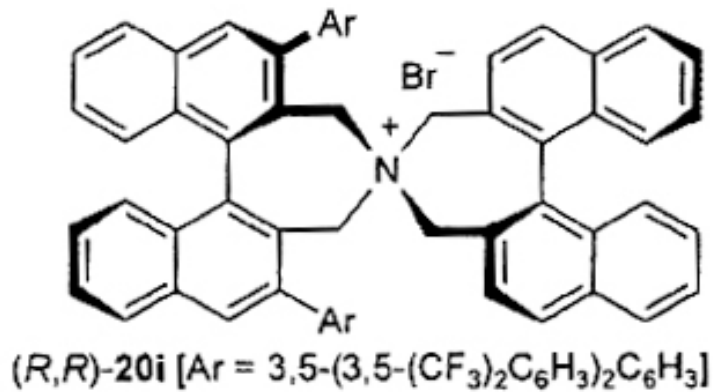
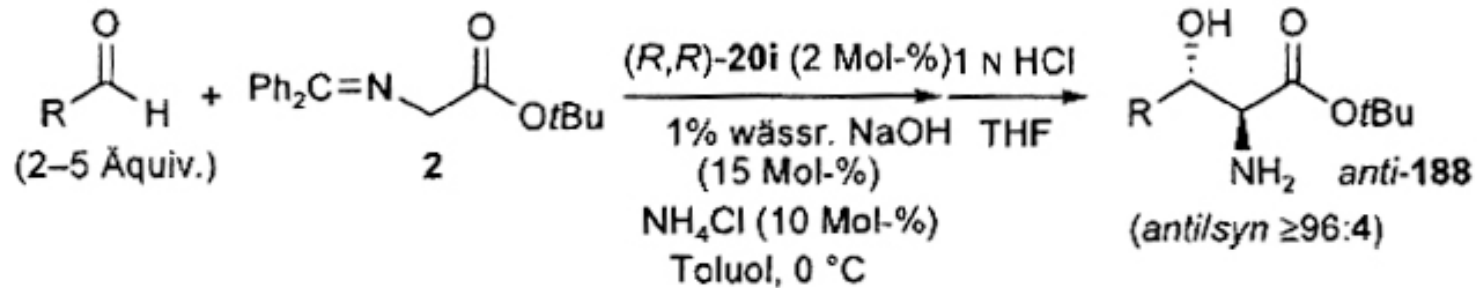
- Es kann bei vielen weiteren verschiedenen Reaktionen die Phasentransferkatalyse eingesetzt werden
- Michael-Addition, Aldolreaktion, Oxidation sollen hier kurz am Beispiel erläutert werden

# Michael-Addition



Mechanismus I

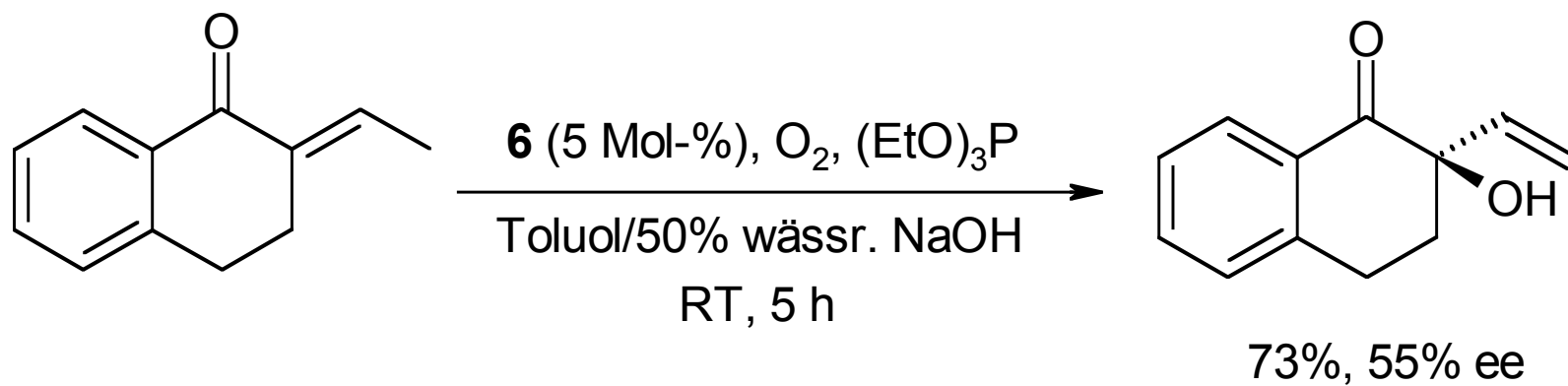
# Aldolreaktion



R = Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	: 82%, 98% ee
Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	: 79%, 97% ee
<i>i</i> Pr <sub>3</sub> SiOCH <sub>2</sub>	: 73%, 98% ee
Me	: 54%, 99% ee
<i>c</i> -Hex	: 83%, 98% ee
	[in CPME]

Mechanismus I

# Oxidation



Mechanismus I

# Aussicht

- Zugang zu Substanzen in hoher Ausbeute und hohem Enantiomerenüberschuss.
- Entwicklung und Modifizierung neuer Katalysatoren zur Eröffnung neuer Reaktionen, höherer Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse.
- Bedeutende Synthesetechnik, da einfach, billig und umweltfreundlich und daher im industriellen Maßstab fahrbar

# Literatur

- Angew. Chem. 2007, 119, 4300-4345,  
Takashi Ooi und Keiji Maruoka,  
„Fortschritte bei asymmetrischen  
Phasentransferkatalysen“
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore,  
Organische Chemie, Dritte Auflage, Wiley-  
VCH, Weinheim 2000, S. 1053ff.