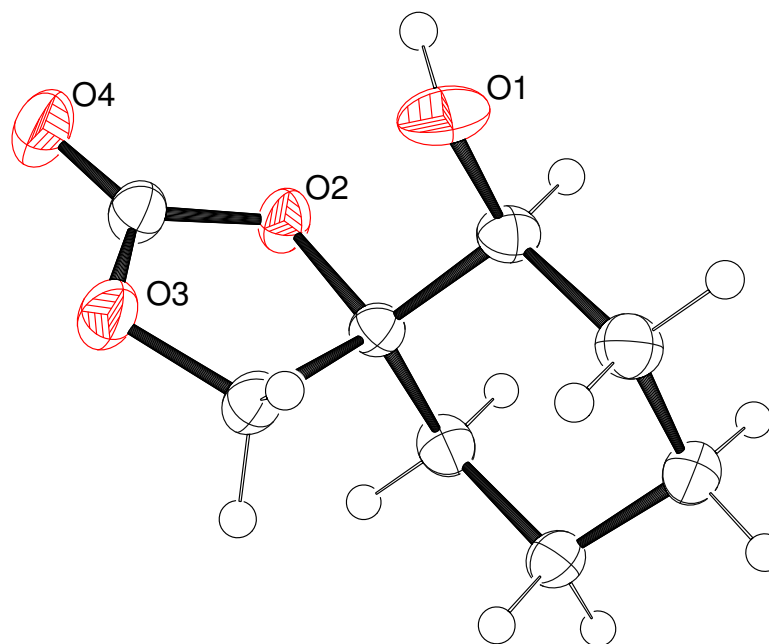


Synthese von organischen Carbonaten ausgehend von Allylalkoholen

11.04.14

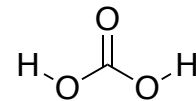
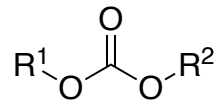
Dominik Niedek

*Institut für Organische Chemie
Justus-Liebig-Universität
35392 Gießen, Deutschland*





Was sind organische Carbonate?



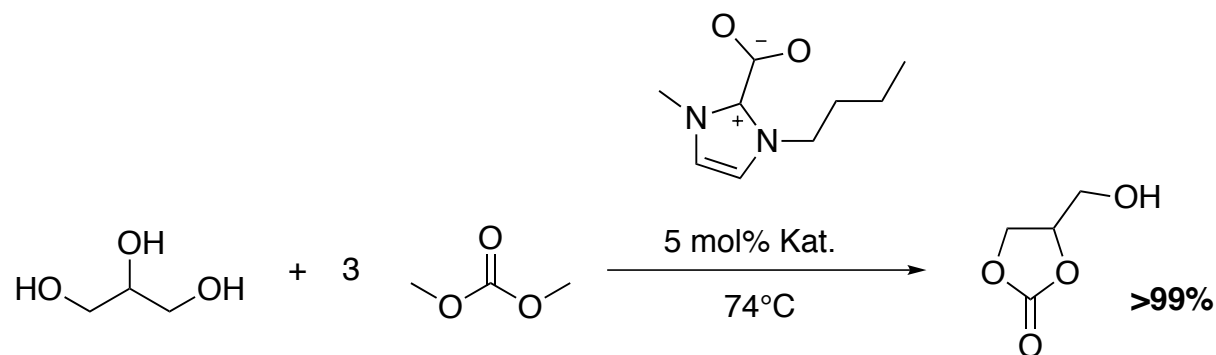
=> Ester der Kohlensäure

Wie werden org. Carbonate dargestellt?

- Umsetzen von Phosgen bzw. Phosgenderivate mit Alkoholen
- Fixieren von CO₂ an Epoxide, Diole
- Umsetzen von CO mit Alkoholen



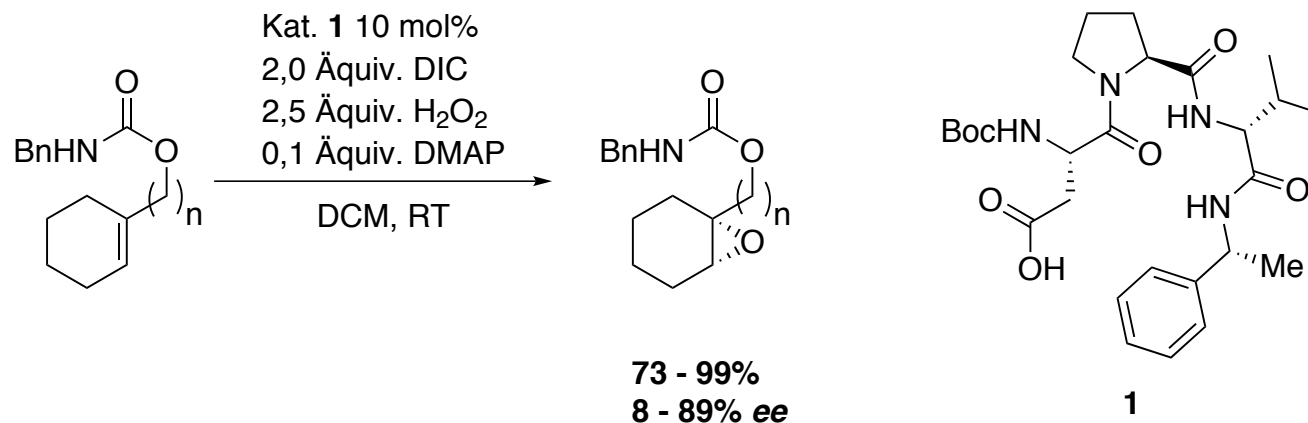
Einzigste literaturbekannte organokatalytische Variante der Carbonatsynthese



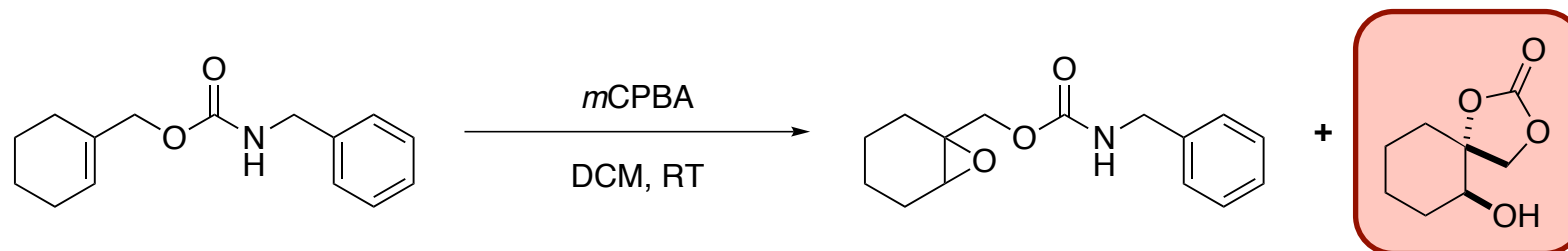
=> Umesterung zwischen Glycerin und Dimethylcarbonat



Enantioselective Epoxidierung nach Miller *et al.*

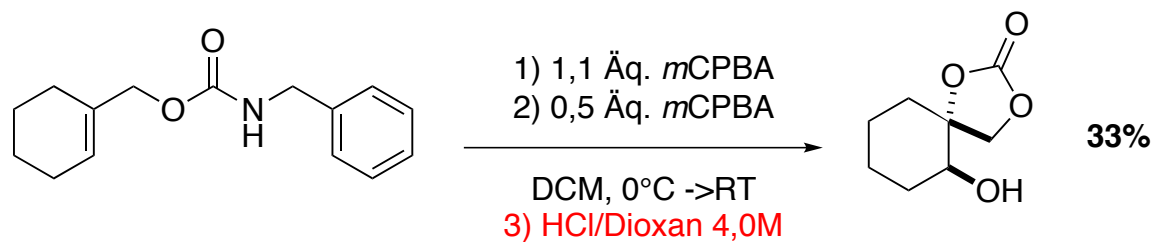
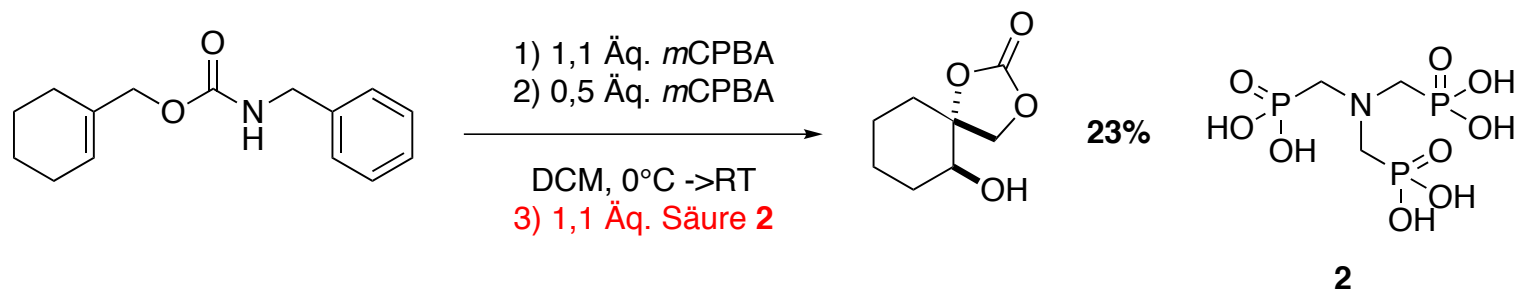


Standardsynthese





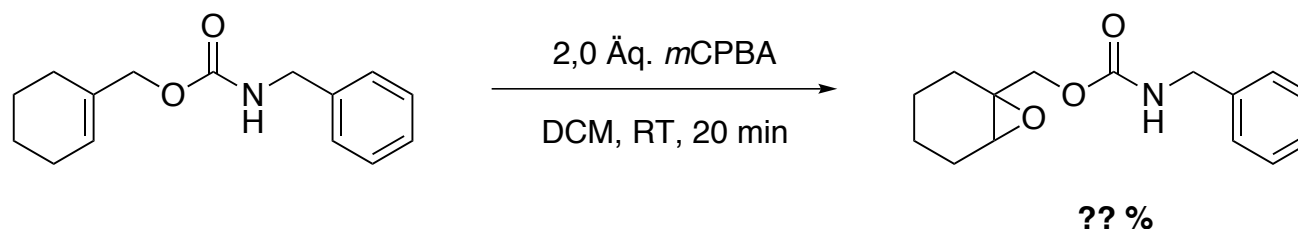
Ergebnisse des Vertiefungspraktikums



=> Hohe Wasserlöslichkeit des Carbonats vermutet (**bestätigt**)



Warum hat Miller kein Spirocarbonat beobachtet?



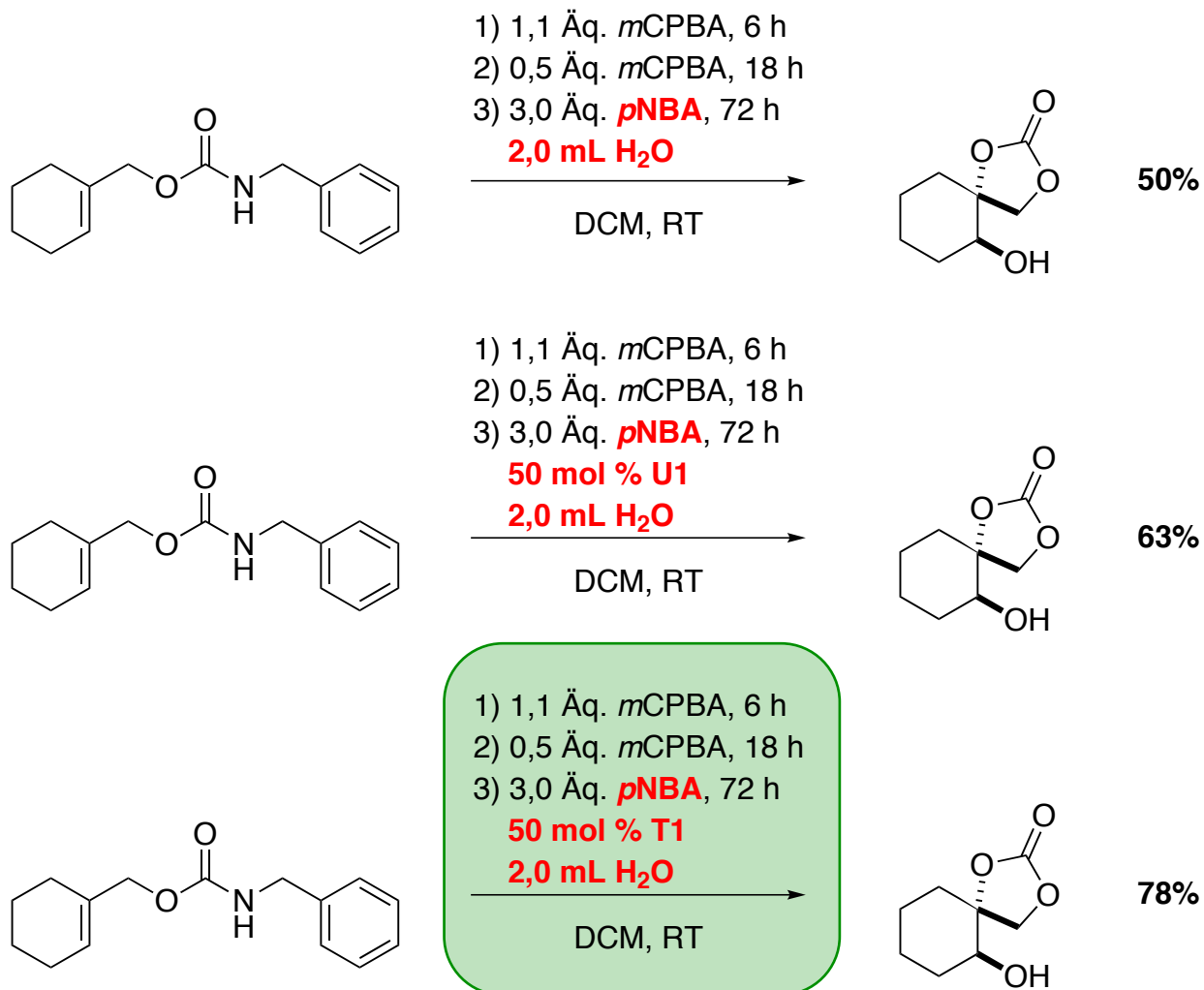
- Reaktionsmischung in Et₂O aufnehmen
- Waschen mit ges. Na₂S₂O₃-Lsg. und NaHCO₃-Lsg.
- Säulenchromatographie (Nebenprodukte ???)

Problem: Wasserlöslichkeit des
Carbonats und kurze
Reaktionsdauer

Lösungsmittel	Elutionskraft
Et ₂ O	0,29
MTBE	0,48

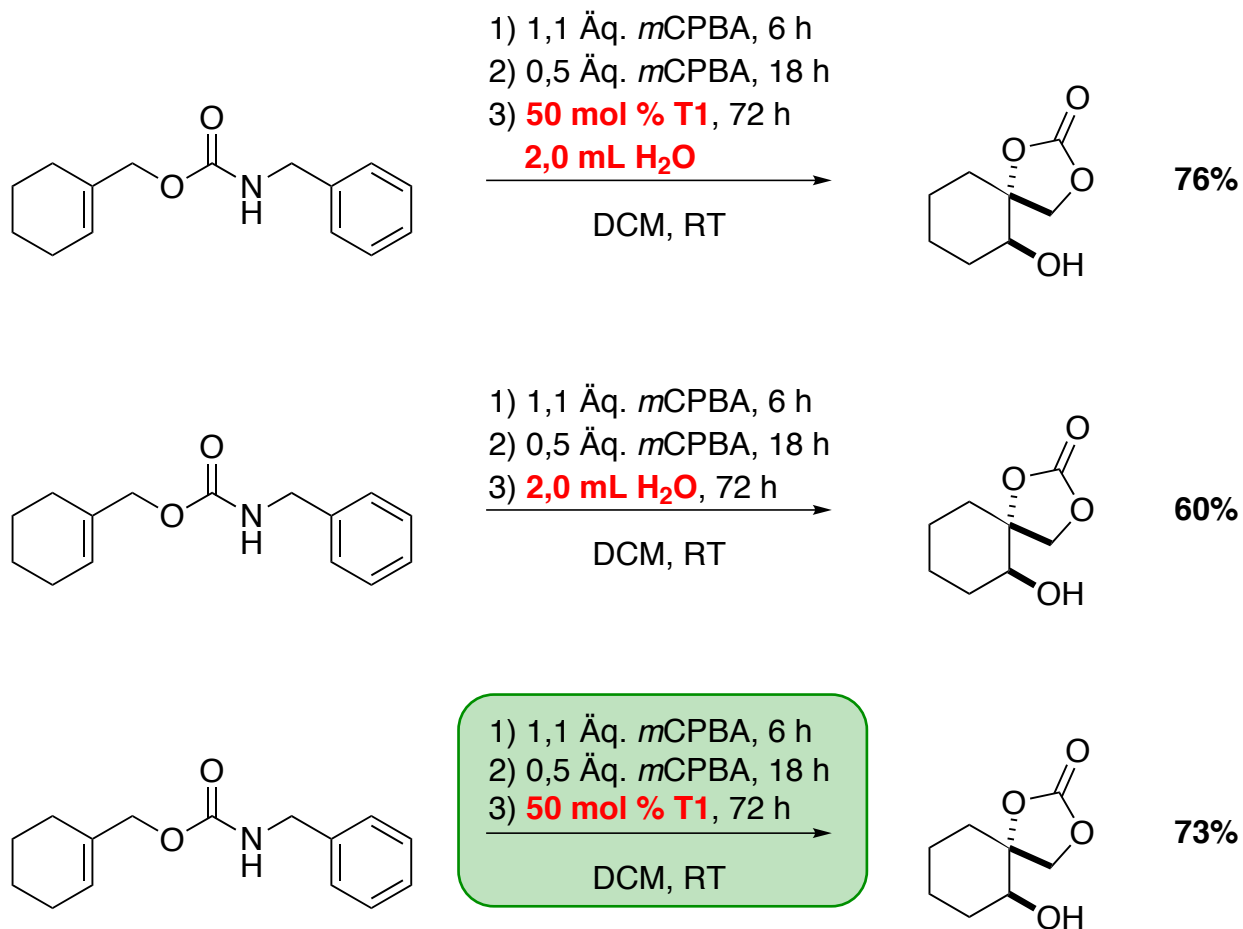


Einfluss von Wasser, Säure und U1 bzw. T1



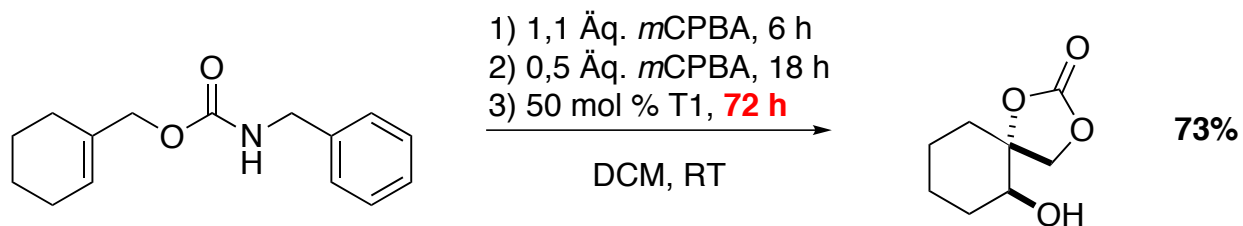
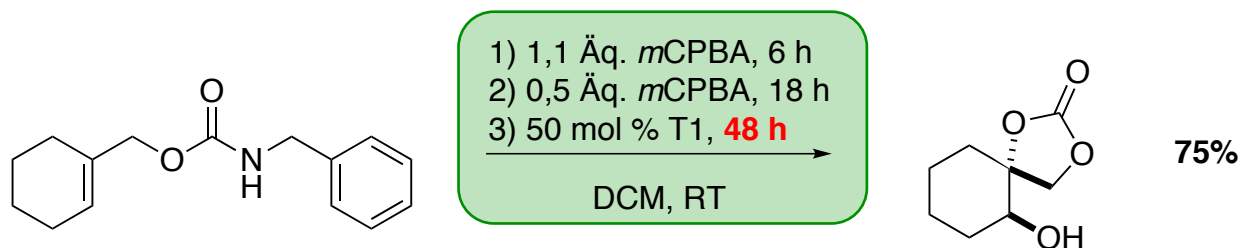
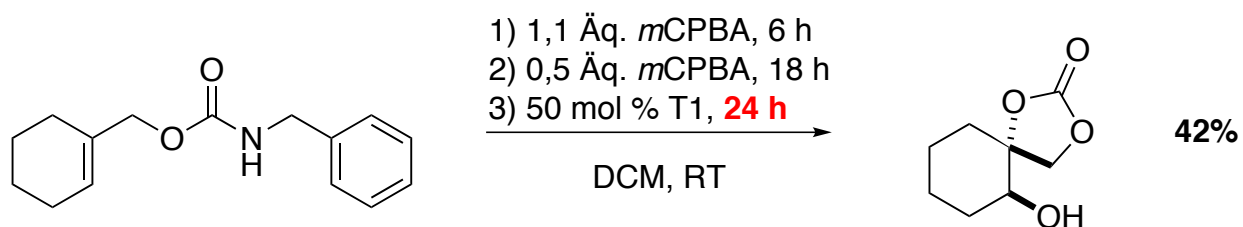


Einfluss von Wasser und T1



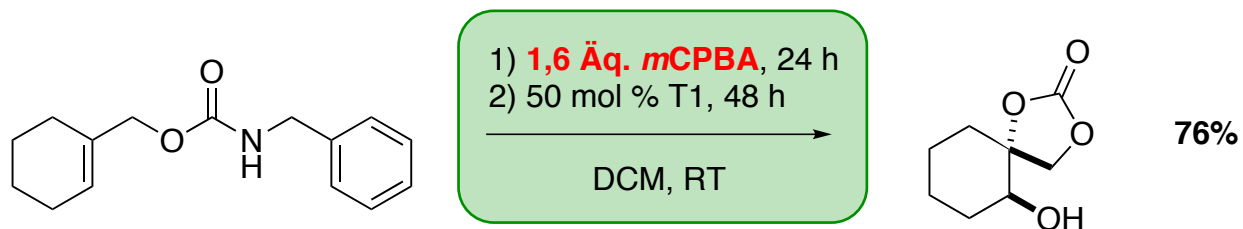
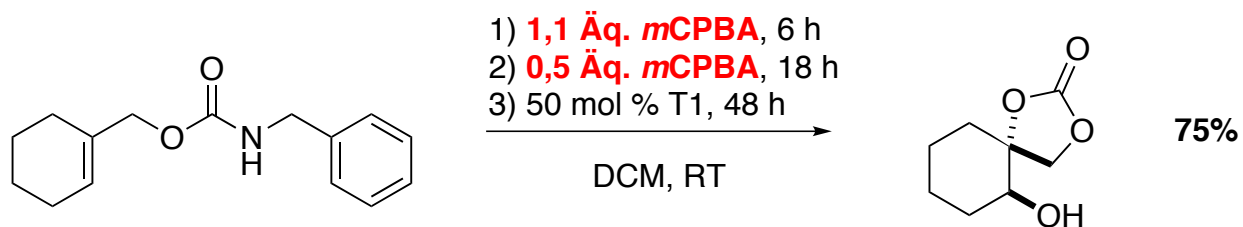


Einfluss der Reaktionszeit



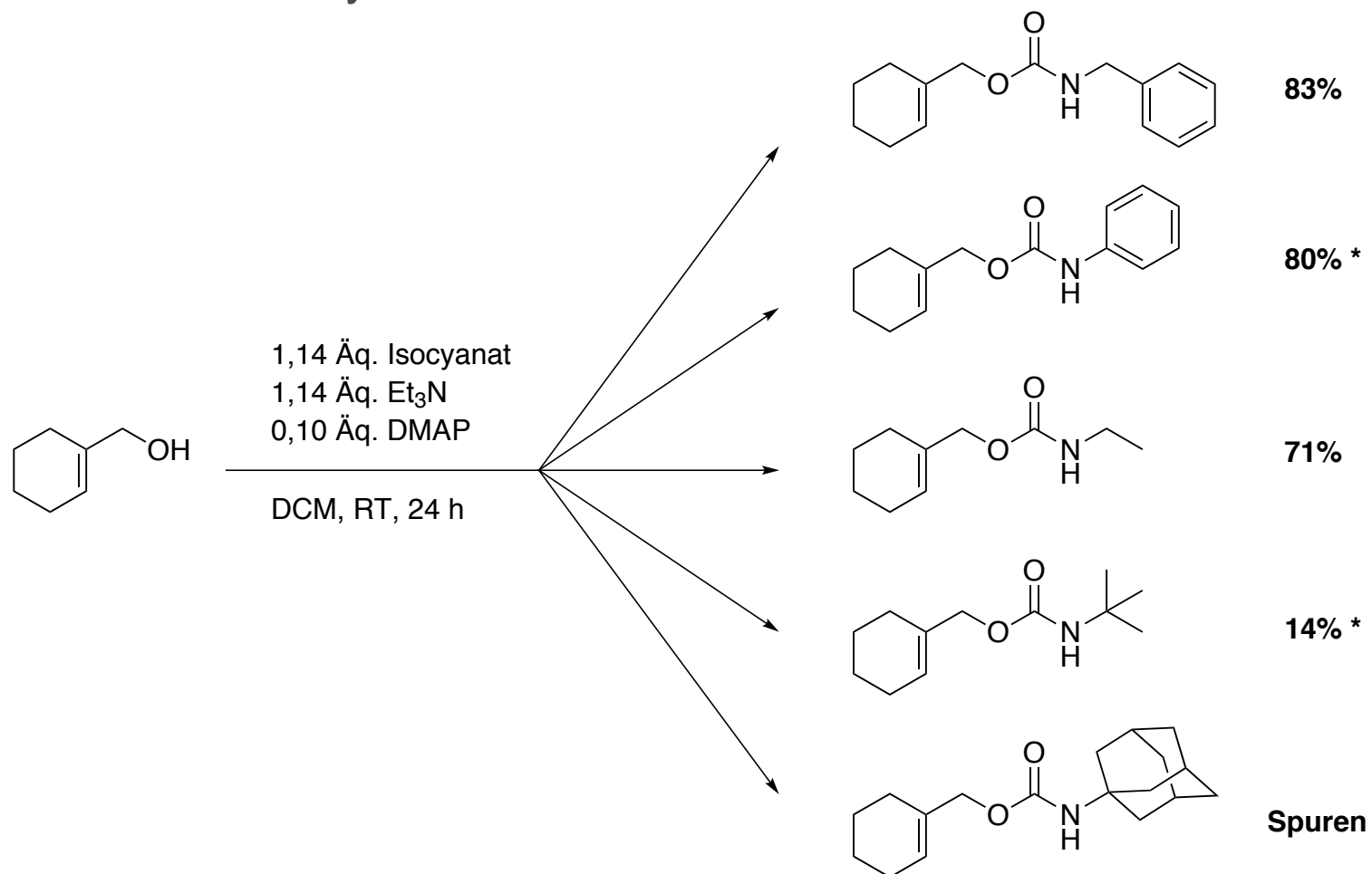


Einfluss der Oxidationsmittelzugabe



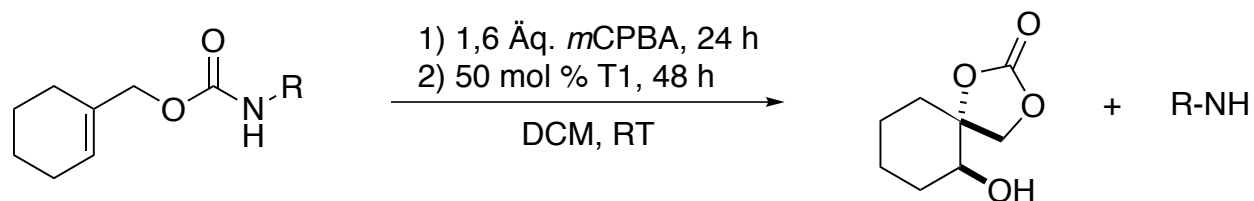


Variation der Isocyanate



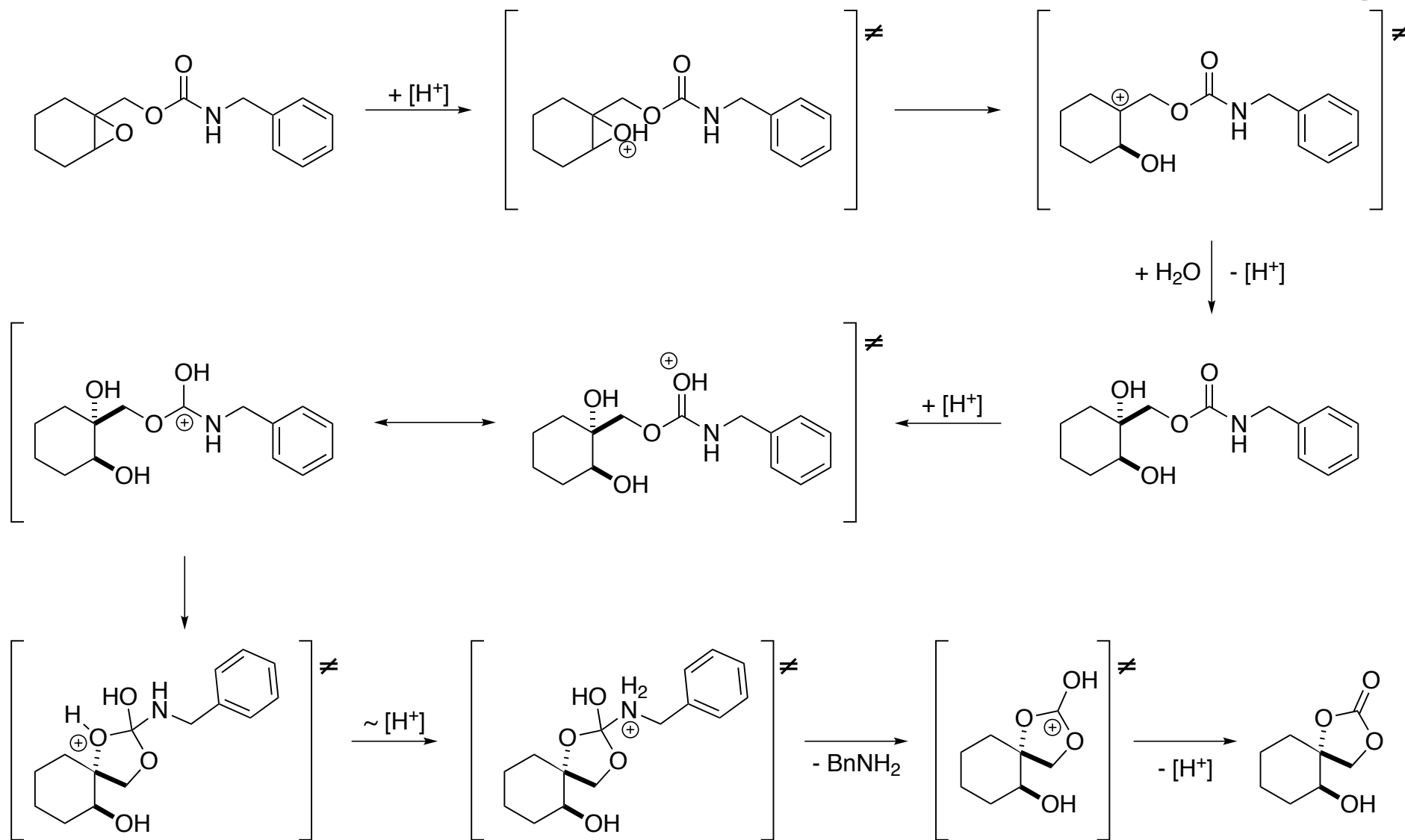


Einfluss der Abgangsgruppe



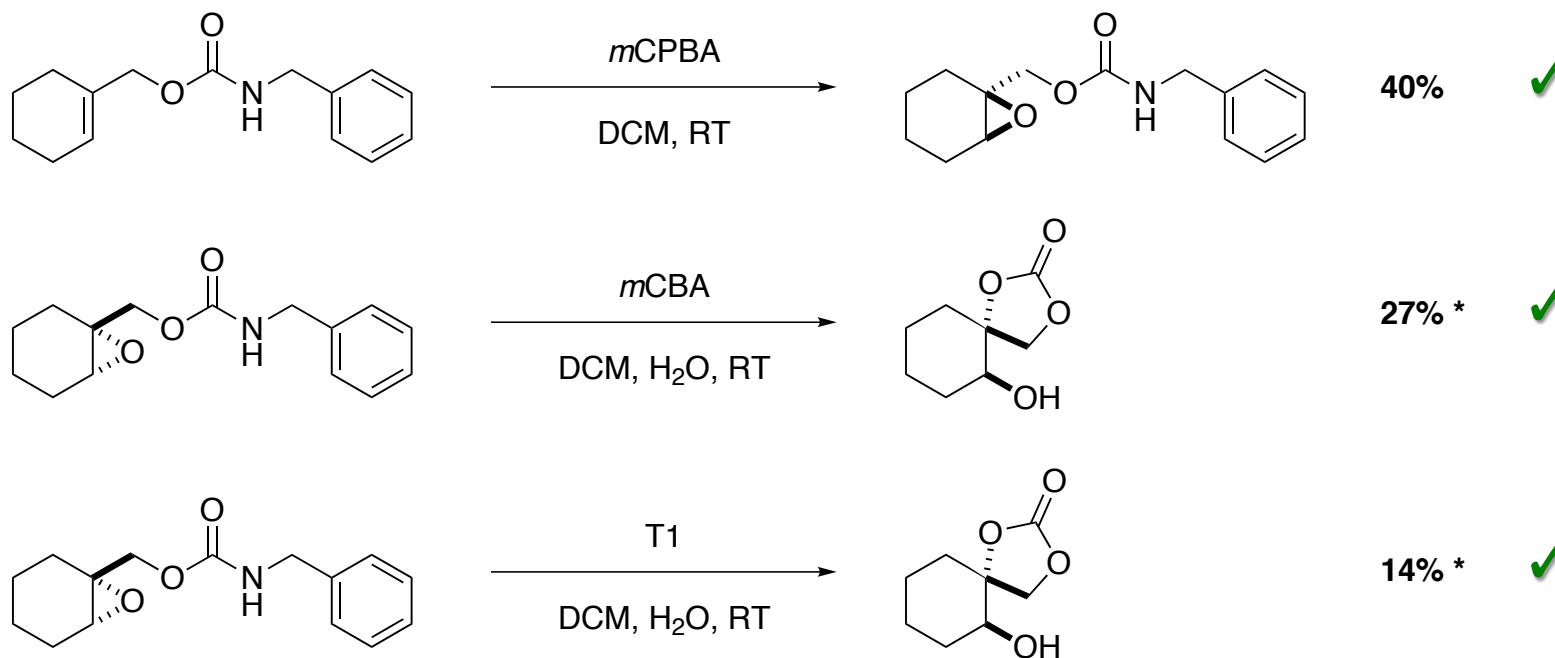
Rest R	Ausbeute Carbonat
Bn	75% *
Ph	59% *
Et	89% *
^t Bu	78% *

Mechanismus der Carbonatsynthese



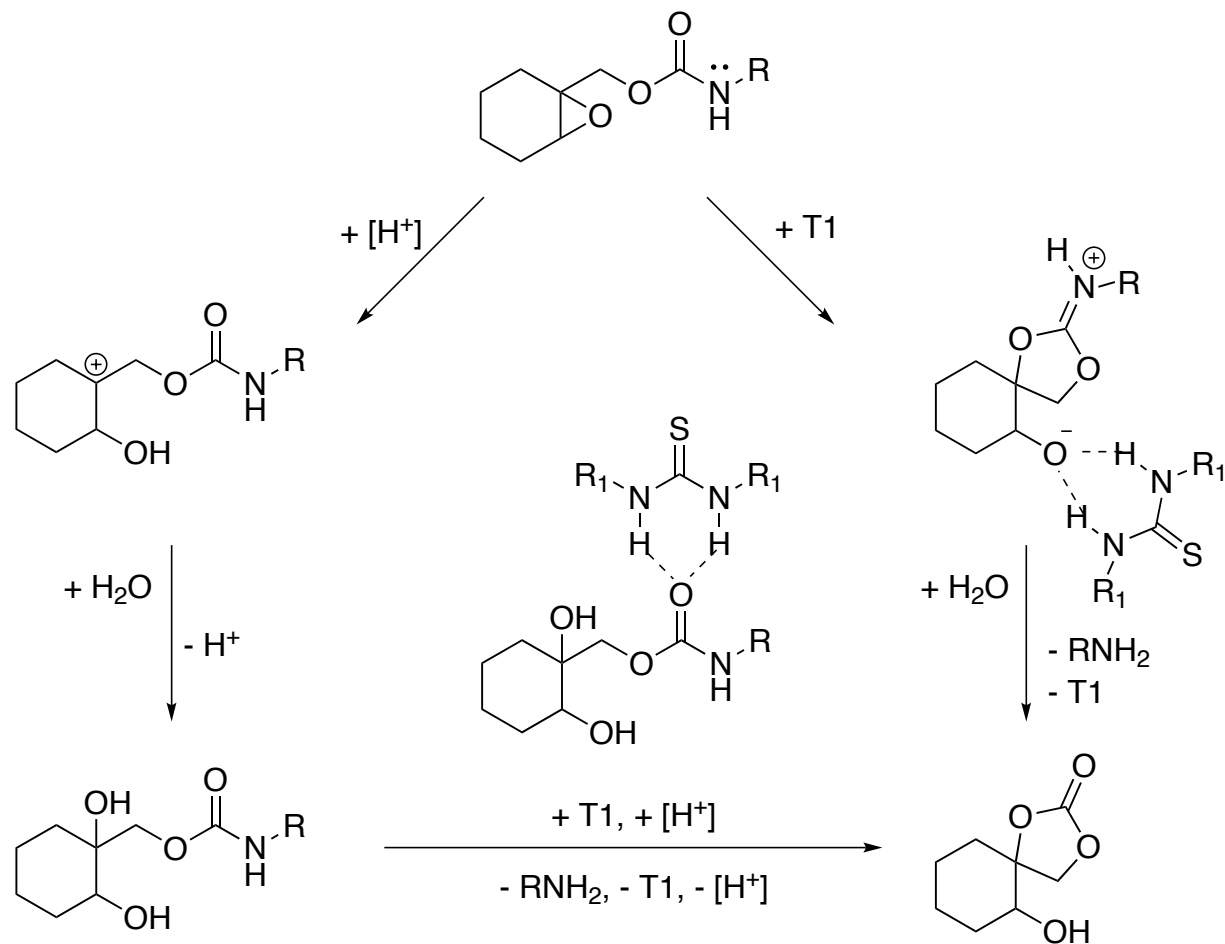


Nachweis der Intermediate



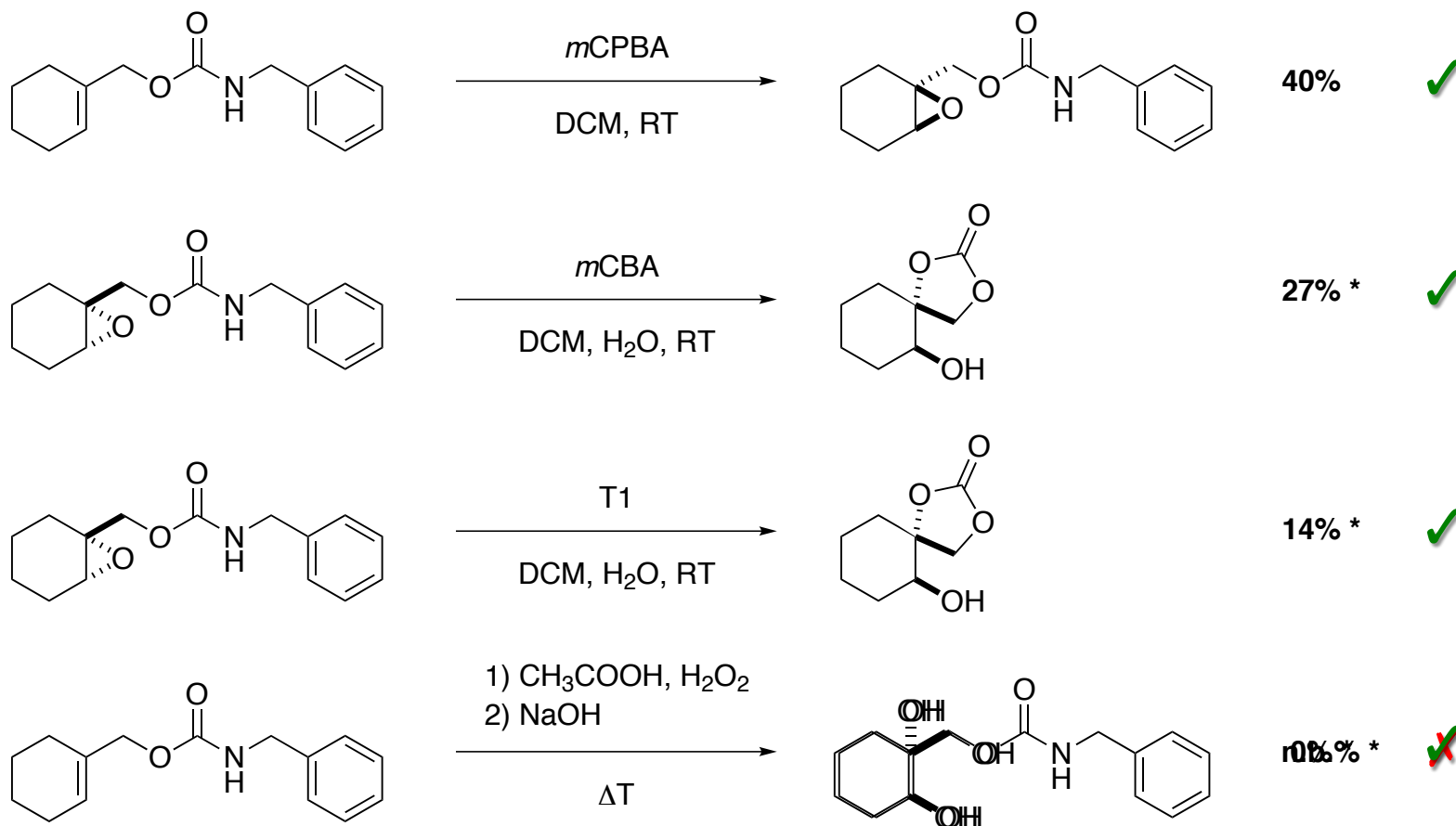


Alternativer Mechanismus



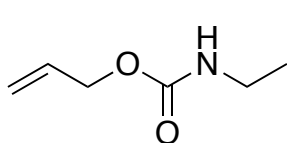
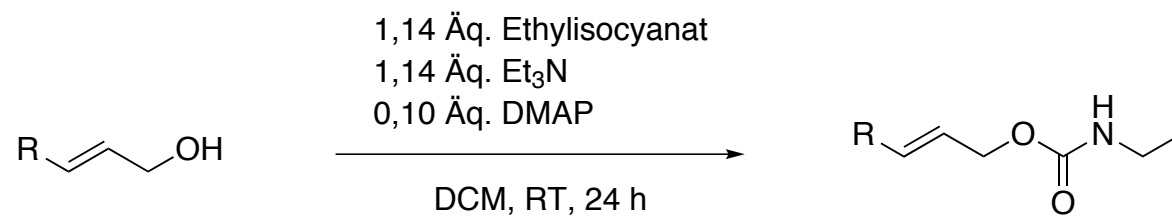


Nachweis der Intermediate

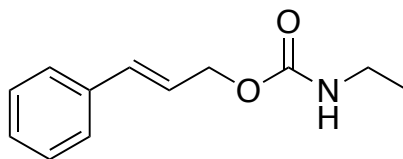




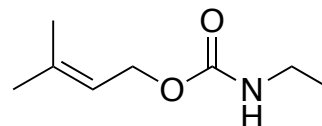
Variation der Allylalkohole



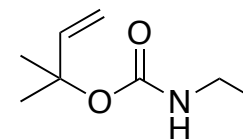
95%



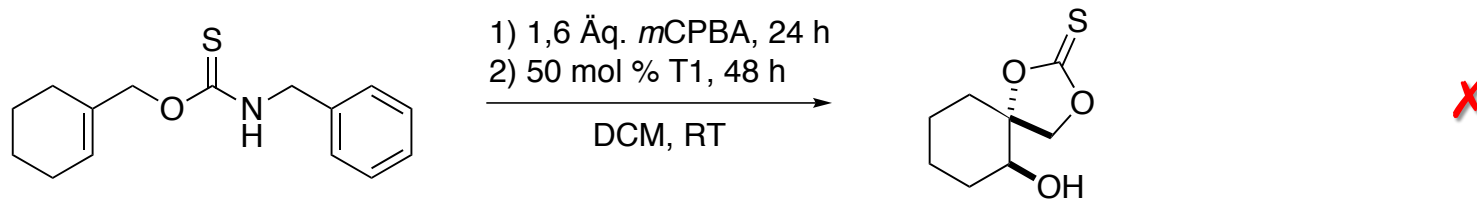
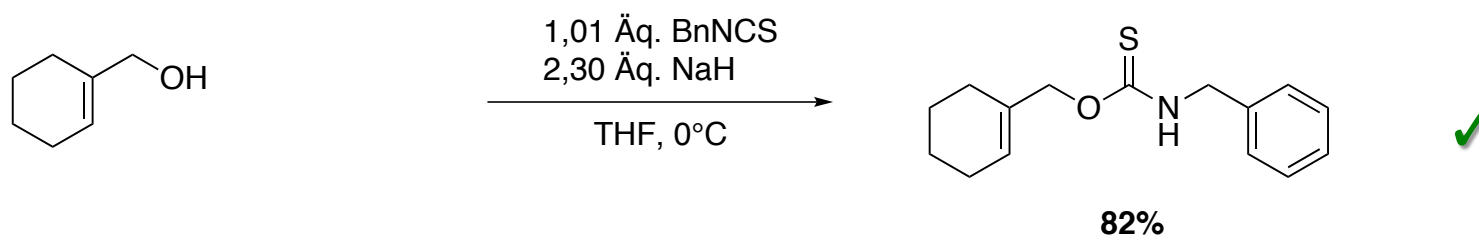
99%

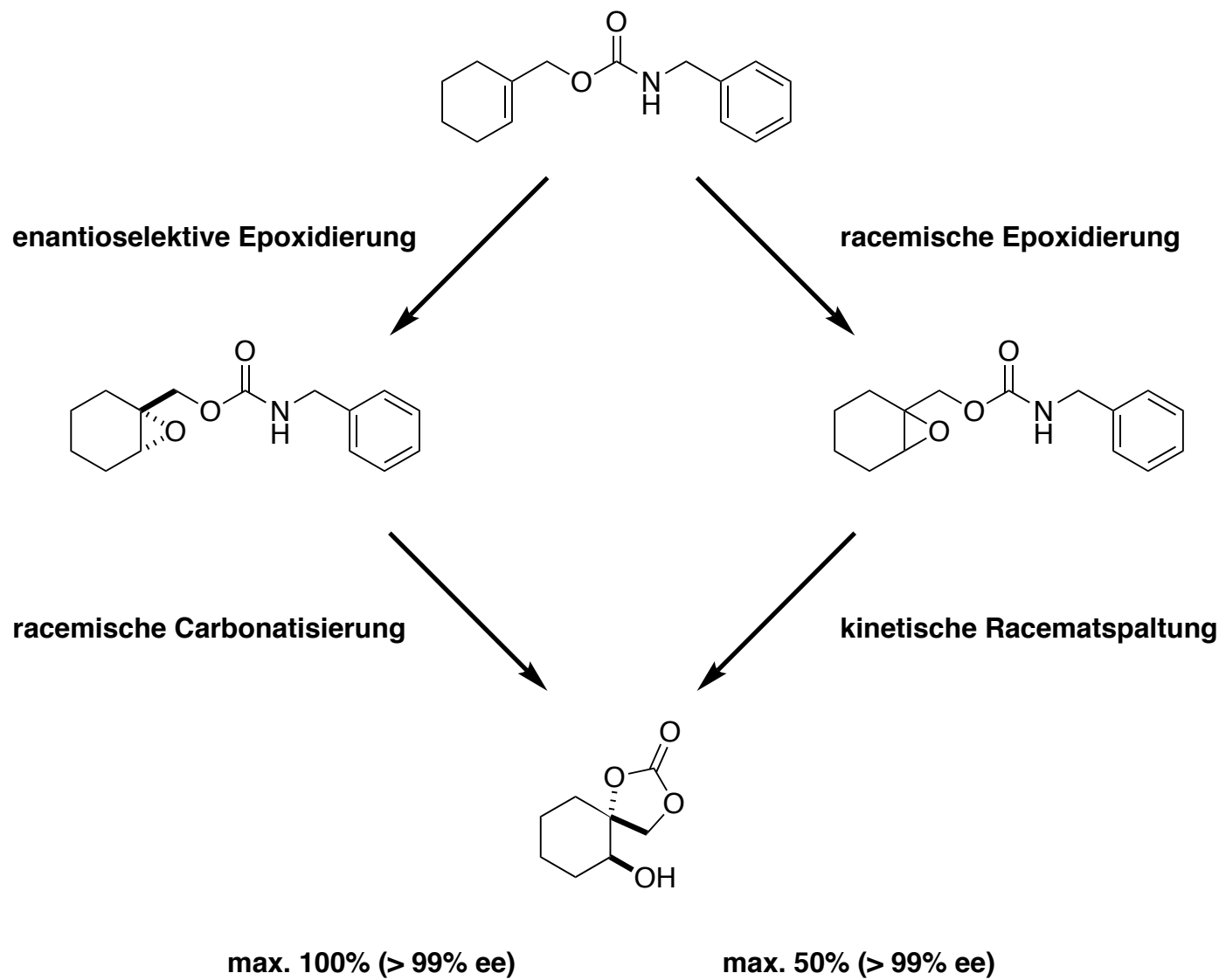


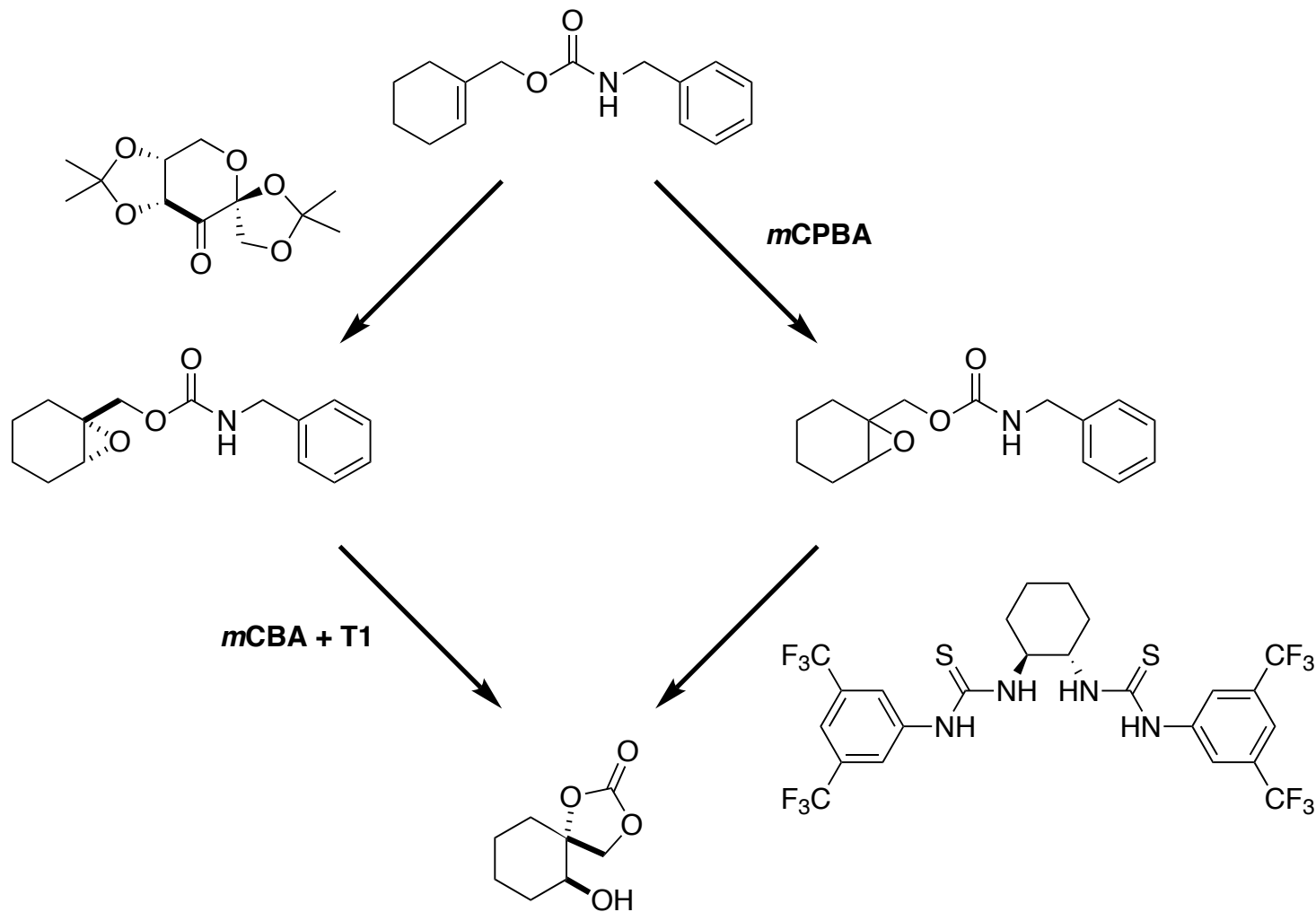
99%



77%

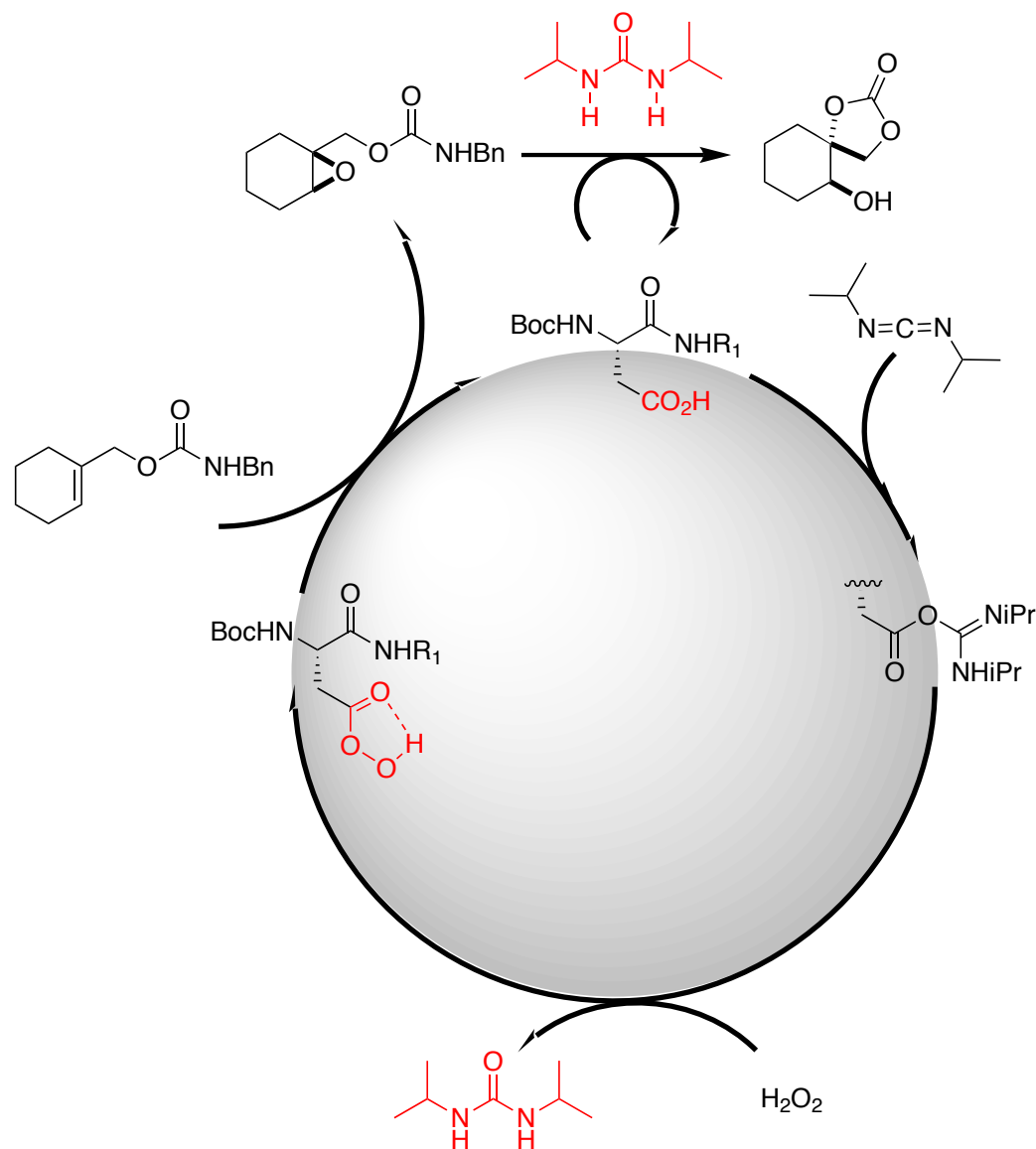






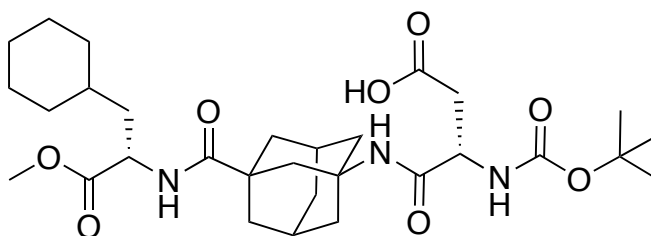
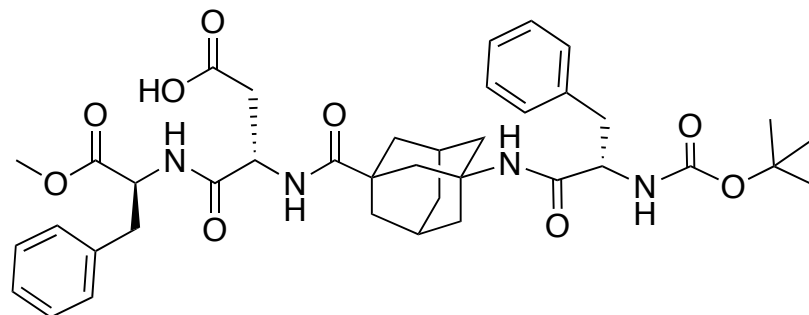
Carbonat n.b. % (>99 % ee)
Epoxid n.b. % (n.b. ee)

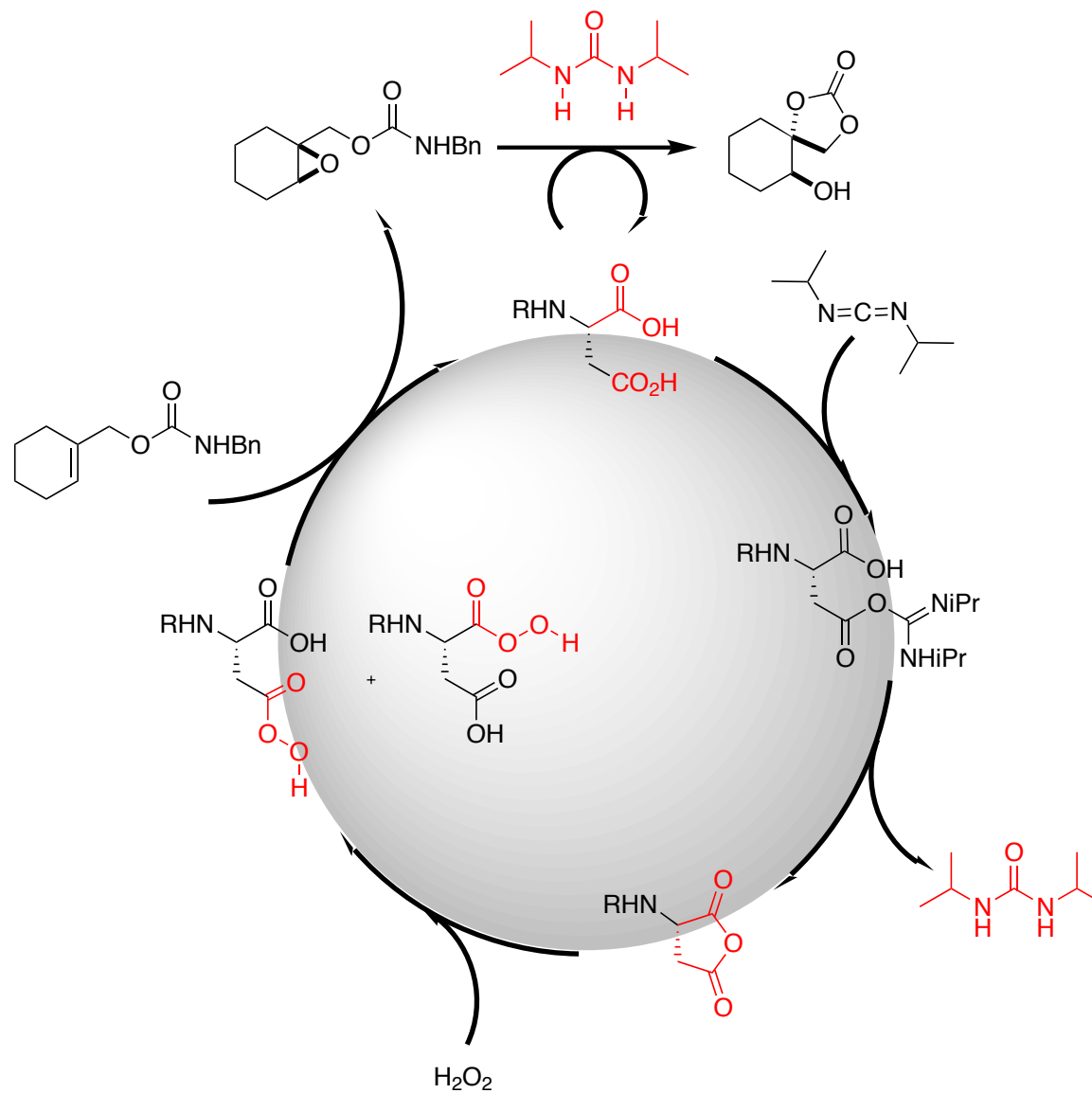
Carbonat 76 % (0 % ee)
Epoxid 22 % (0 % ee)





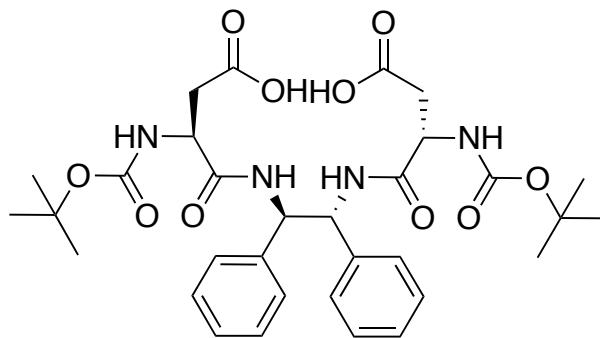
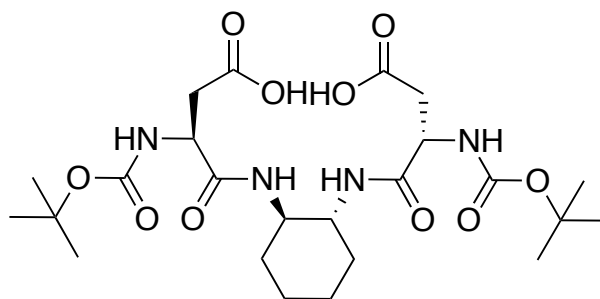
Mögliche Monosäurekatalysatoren







Dargestellte C₂-symmetrische Disäurekatalysatoren



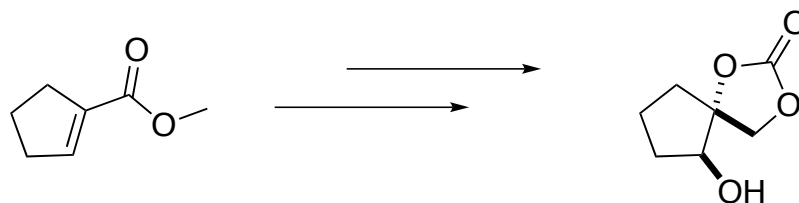


- Nachweis des Carbonats durch vollständige Analytik (NMR, IR, MS) und Kristallstruktur
- Ansätze zur experimentellen Aufklärung des Mechanismus der Carbonatbildung
- Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Carbonatisierung
- Darstellung einer Substratbibliothek
- Mögliche asymmetrische Varianten
 - Erster erfolgreicher Test (Shi-Katalysator)
- Möglicher Zugang zu Thiocarbonaten

Fazit: Sehr vielversprechende Ergebnisse, aber NOCH einige Unklarheiten



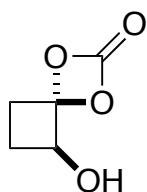
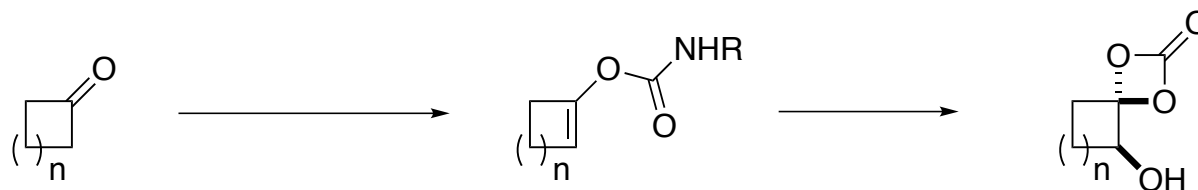
- Optimierung der asymmetrischen Darstellung der Carbonate
 - Bedingungen von Miller *et al.* (Konzentration, Zugabe von DMAP, Temperatur, Reaktionsdauer, etc.)
 - Darstellung weiterer Peptidkatalysatoren (Monosäure- und C₂-symmetrische Disäurekatalysatoren)
 - Optimierung der chiralen Analytik (GC vs. HPLC)
- Erweiterung der Substratbibliothek (=> Spirocarbonate)
- Weitere mechanistische Untersuchungen



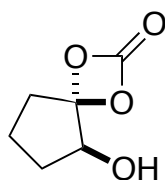
- Weitere mechanistische Untersuchungen



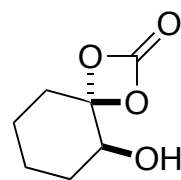
- Zugang zu 4-Ring Spirocarbonaten



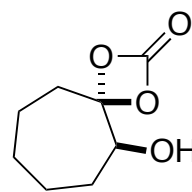
n = 1



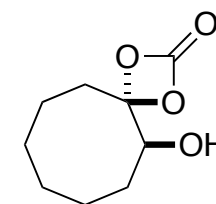
n = 2



n = 3

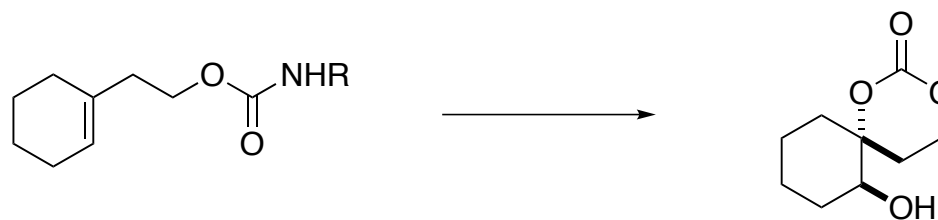


n = 4



n = 5

- Zugang zu 6-Ring Spirocarbonaten





- Prof. Schreiner
- Dipl. Chem. S. Schuler
- Dr. R. Hrdina
- Philipp, Alex und Jan
- AG Schreiner



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!