

Benzil-pirrolidin-(tio)négyszetamid organokatalizátorok alkalmazása enantioszelektív reakciókban

Application of benzyl pyrrolidine-(thio)squaramide organocatalysts in enantioselective reactions

DARGÓ Gyula¹, KIS Dávid¹, NAGY Sándor¹, PhD, KISSZÉKELYI Péter¹, PhD,
Bagi Péter¹, PhD, Mátravölgyi Béla¹, PhD, HUSZTHY Péter¹, DSc,
KUPAI József¹, PhD

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar,
Szerves Kémia és Technológia Tanszék
1111 Budapest, Szent Gellért tér 4.
kupati.jozsef@vbk.bme.hu, www.kupaigroup.com

ABSTRACT

In our work, the trifluoroacetic acid salt of benzyl pyrrolidine-squaramide and -thiosquaramide organocatalysts were synthesized starting from *N*-Boc protected proline. Based on their structures, these organocatalysts are capable of the dual activation of asymmetric reactions. The secondary amine function group of the five-membered pyrrolidine ring can form enamines to activate the substrate, while squaramide and thiosquaramide units promote the reaction with hydrogen bonds. The aim of our research was to compare the catalytic activity of benzyl pyrrolidine-squaramide and -thiosquaramide organocatalysts. Therefore, we examined the *Diels–Alder* reaction of *trans*- β -nitrostyrene and anthracene-acetaldehyde, and the conjugate addition of lawsone to β,γ -unsaturated α -keto ester. In the model reactions, our aim was to investigate the role of additives, and to optimize the catalyst amount to achieve the best yields and enantiomeric excess values.

Keywords: organocatalysts, pyrrolidine, (thio)squaramide, asymmetric synthesis, aminocatalysis

ÖSSZEFOGLALÓ

Kutatómunkám során *N*-Boc védett prolinból kiindulva állítottam elő benzil-pirrolidin-négyszetamid, valamint -tionégyszetamid organokatalizátorok trifluorecetsavval alkotott sóit. Ezek az organokatalizátorok szerkezeti egységeiknek köszönhetően a reakciók során kettős funkciót láthatnak el. A pirrolidin öttagú gyűrűjében található szekunder amin egység enamin típusú köztitermék kialakításával, míg a (tio)négyszetamid egység hidrogénkötés-donorként képes aktiválni a reakcióban résztvevő szubsztrátokat. Munkám során célul tűztem ki a benzil-pirrolidin-négyszetamid, valamint -tionégyszetamid organokatalizátorok katalitikus aktivitásának az összehasonlítását. Ehhez modellreakcióknak az antracén-acetaldehid és *transz*- β -nitrosztírol *Diels–Alder*-reakcióját, valamint a hennotánsav és egy β,γ -telítetlen α -keto észter konjugált addíciós reakcióját választottam. A reakciók során célom volt a reakciókhoz szükséges additív, valamint katalizátor mennyiségének a vizsgálata a jobb termelés, és enantiomerfelesleg elérése érdekében.

Kulcsszavak: organokatalizátor, pirrolidin, (tio)négyszetamid, aszimmetrikus reakció, aminkatalízis