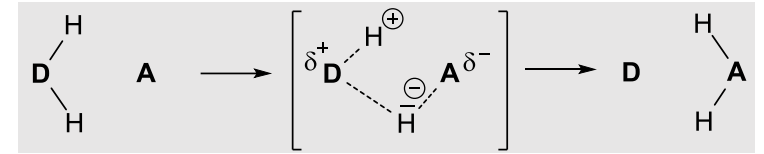


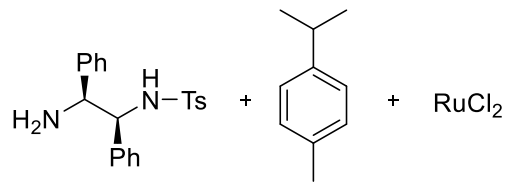
Asymmetrische Hydrierung und Transferhydrierung

Heterolytische Spaltung von H_2 oder Verwendung eines organischen Hydriddonors (DH_2 = Isopropanol, Ameisensäure, Dihydropyridin, uvm...). Der Akzeptor **A** ist eine polare Doppelbindung oder ein Carbonyl. Wir unterscheiden Methoden mit Metallen (MPV: Al, Knowles: Rh, Noyori: Ru) von den Methoden der Organokatalyse mit chiralen Säuren.

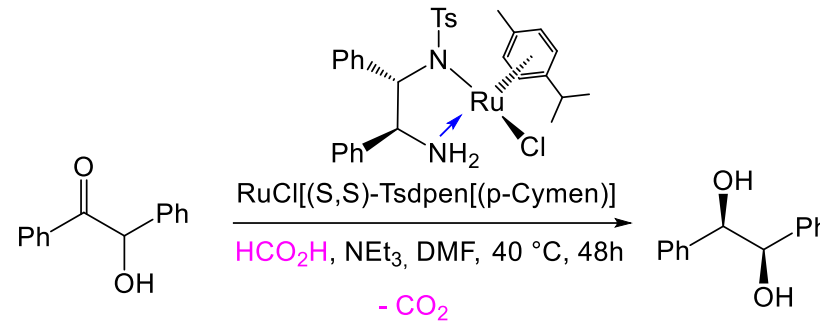
Allgemeines Schema (dipolare Zwischenstufe)



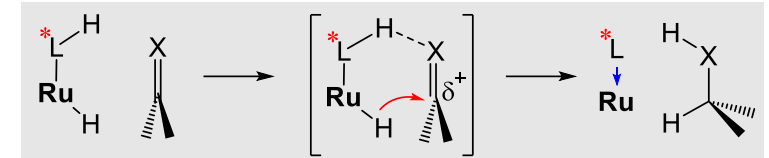
Asymmetrische Transferhydrierung nach Noyori (Labormethode)



Alle Mechanismen
detailliert an der Tafel!

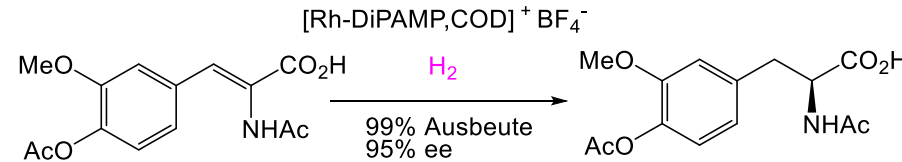
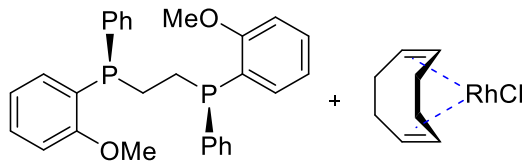


Cyclischer Hydridtransfer



Dynamische kinetische Racematspaltung (DKR) von Benzoin zum enantiomerenreinen Diol. Unter den basischen Reaktionsbedingungen ist die Enolisierung des Edukts schneller als der Hydridtransfer.

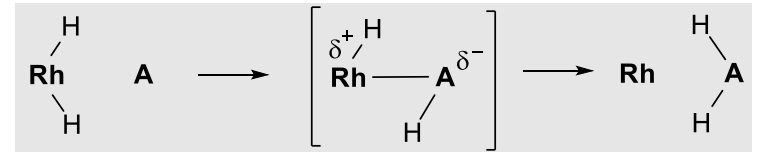
Asymmetrische Hydrierung nach Knowles (großtechnische DOPA-Synthese)



Knowles tauscht dazu zwei P-Liganden des Wilkinson-Katalysators $(Ph_3P)_3RhCl$ gegen das chirale bidentate Phosphan **DiPAMP**. Übung: Bestimmen Sie die absolute Konfiguration dieses Liganden!

L-DOPA = L-3,4-dihydroxyphenylalanin wird durch saure Hydrolyse freigesetzt.

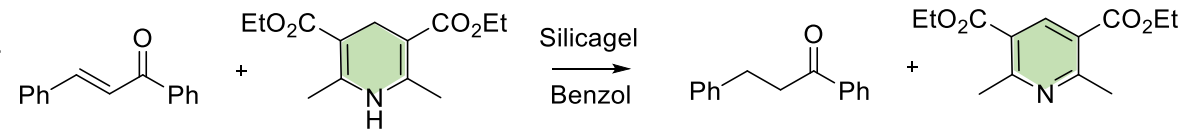
Kovalente Zwischenstufe!



$Rh^{(I)/(III)}$ Oxstufenwechsel, oktaedrische Koordination

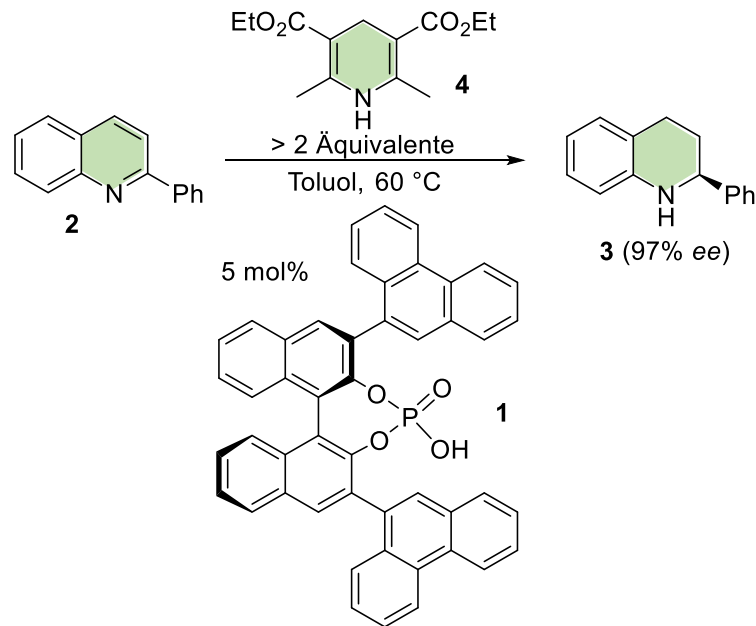
Transferhydrierung mit Hantzsch-Estern

Olefinische Doppelbindungen in α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen werden durch Hantzsch-Ester in einem einfachen Protokoll auf Kieselgel reduziert.



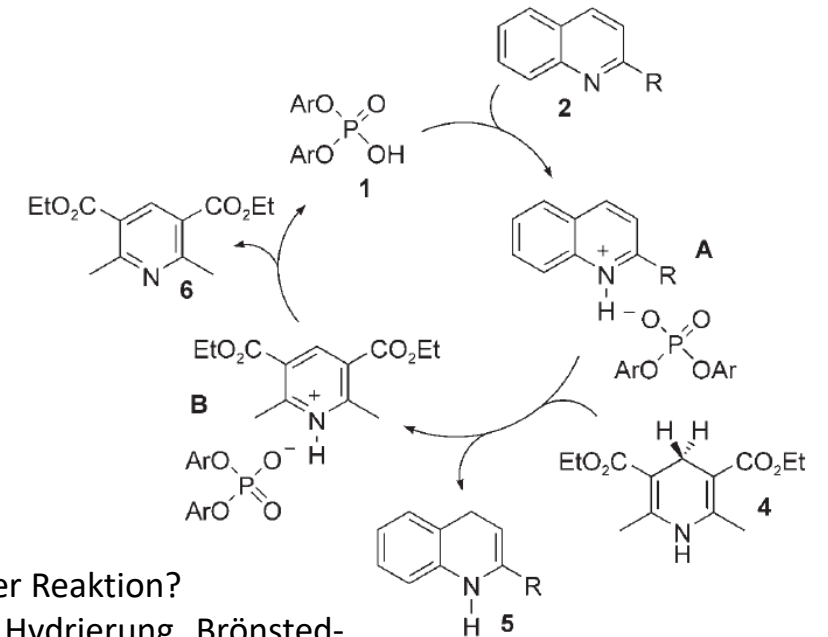
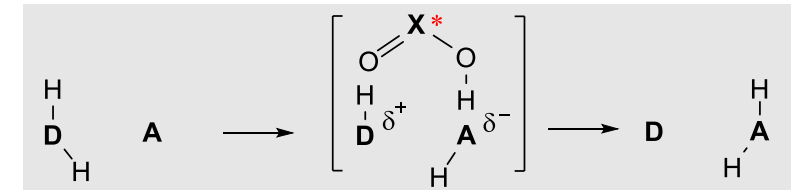
Übung: Welche Rolle spielt das Kieselgel bei dieser Umsetzung? Welche Zwischenstufen können durch Kieselgel stabilisiert werden? Schlagen Sie eine Synthese für das gezeigte Dihydropyridin vor.

Asymmetric counteranion directed catalysis (ACDC) mit chiralen Phosphorsäureestern



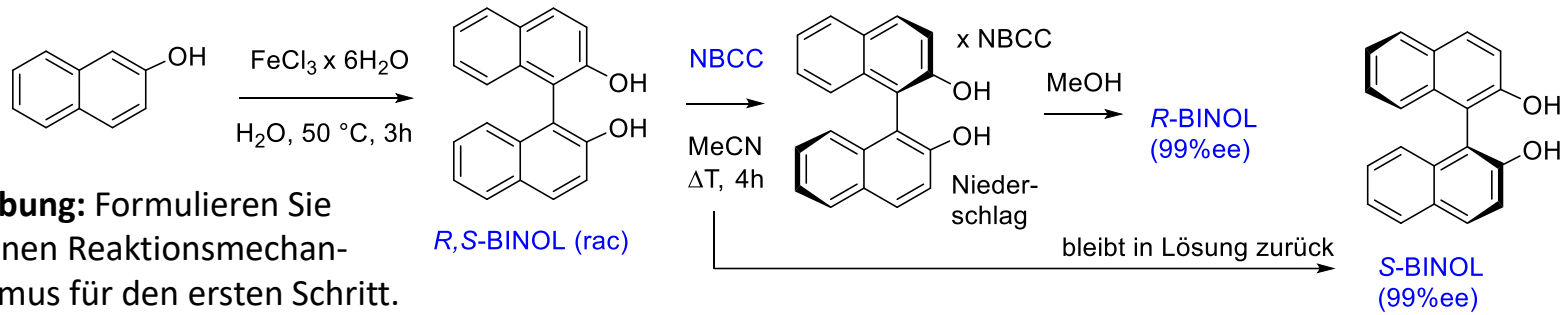
Phosphorsäurediester **1** (5 mol%) katalysiert in Toluol bei 60°C die Reduktion desprochiralen Chinolins **2** nach **3** (97% ee). **4** wird dabei im Überschuss zugesetzt.

Den rechten Katalysezyklus schlagen die Experimentatoren für die Reduktion des ersten Doppelbindungsäquivalents vor. Im zweiten Katalysezyklus wird analog die verbleibende Doppelbindung an **5** reduziert.

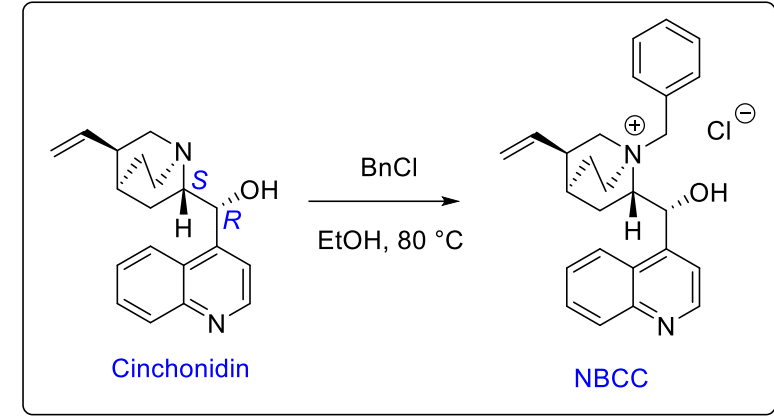


Übung: Welchen Stoffklassen gehören die Verbindungen **1** - **5** an? Was ist die treibende Kraft hinter dieser Reaktion? Welche der folgenden Stichworte treffen auf diese Reaktion zu bzw. treffen nicht zu: Enantioselektive Hydrierung, Brønsted-Säurekatalyse, Transferhydrierung, Kaskadenreaktion, Organokatalyse, 1,4-Hydridaddition, Alkaloid?

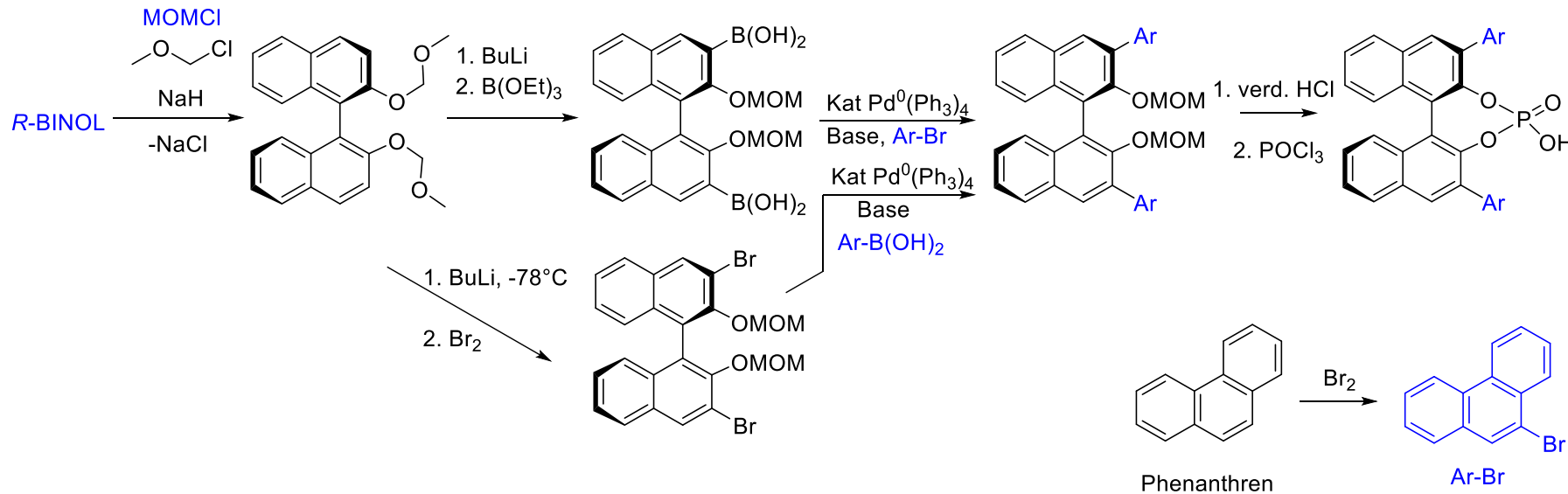
Oxidative Homokupplung von 2-Naphthol und Racematspaltung von BINOL (1,1'-Bi-2-naphthol)



Übung: Formulieren Sie einen Reaktionsmechanismus für den ersten Schritt.



Synthese des Phosphorsäurekatalysators (wird beim Thema Kreuzkupplung besprochen!)



Übung: Beschreiben Sie Mechanismen und Zwischenstufen der beiden Reaktionswege. Welche Aufgabe hat die Methoxymethylenschutzgruppe (MOM) und unter welchen Reaktionsbedingungen wird sie entfernt?