

Hartwig-Buchwald-Reaktion

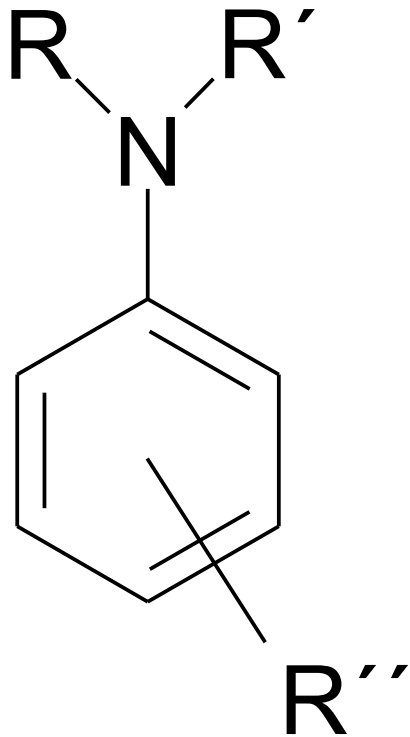
Organische Chemie:
Universität Karlsruhe

Inhaltsangabe

- 1) Verwendung von Arylaminen
- 2) Historische Synthese Entwicklung
- 3) Mechanismus der Reaktion
- 4) Nebenreaktion
- 5) Reaktionsbedingungen
- 6) Synthesebeispiele
- 7) Zusammenfassung
- 8) Literaturangaben

Grundlagen zu Arylaminen

Substituiertes Arylamin



Verwendung von Arylaminen

Grundbaustein von:

- Naturstoffen
- Leitenden Polymeren
- Pharmaka

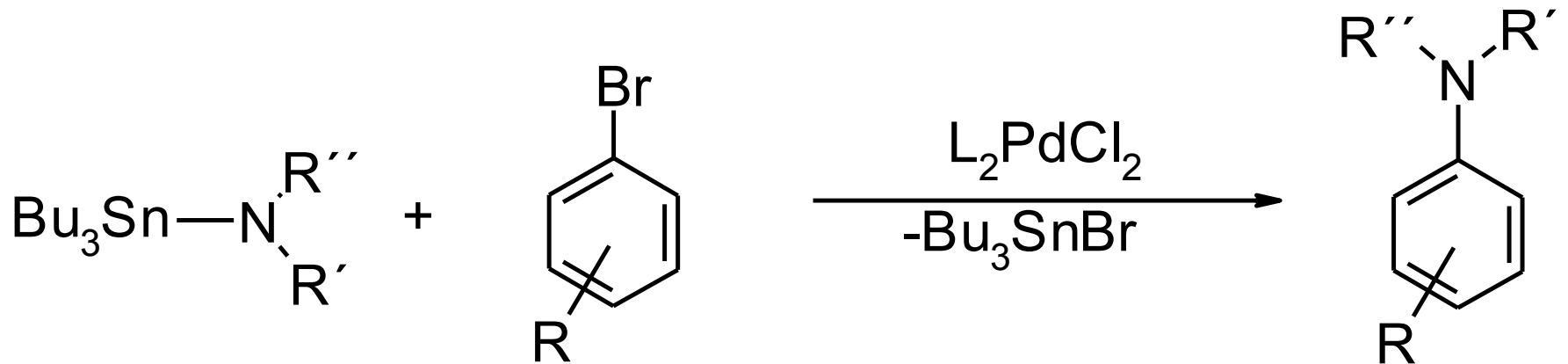
Mögliche Synthesen

- Nitrierung, dann Reduktion
- Nukleophile Substitution
- Reduktive Aminierung
- Ullmann Reaktion



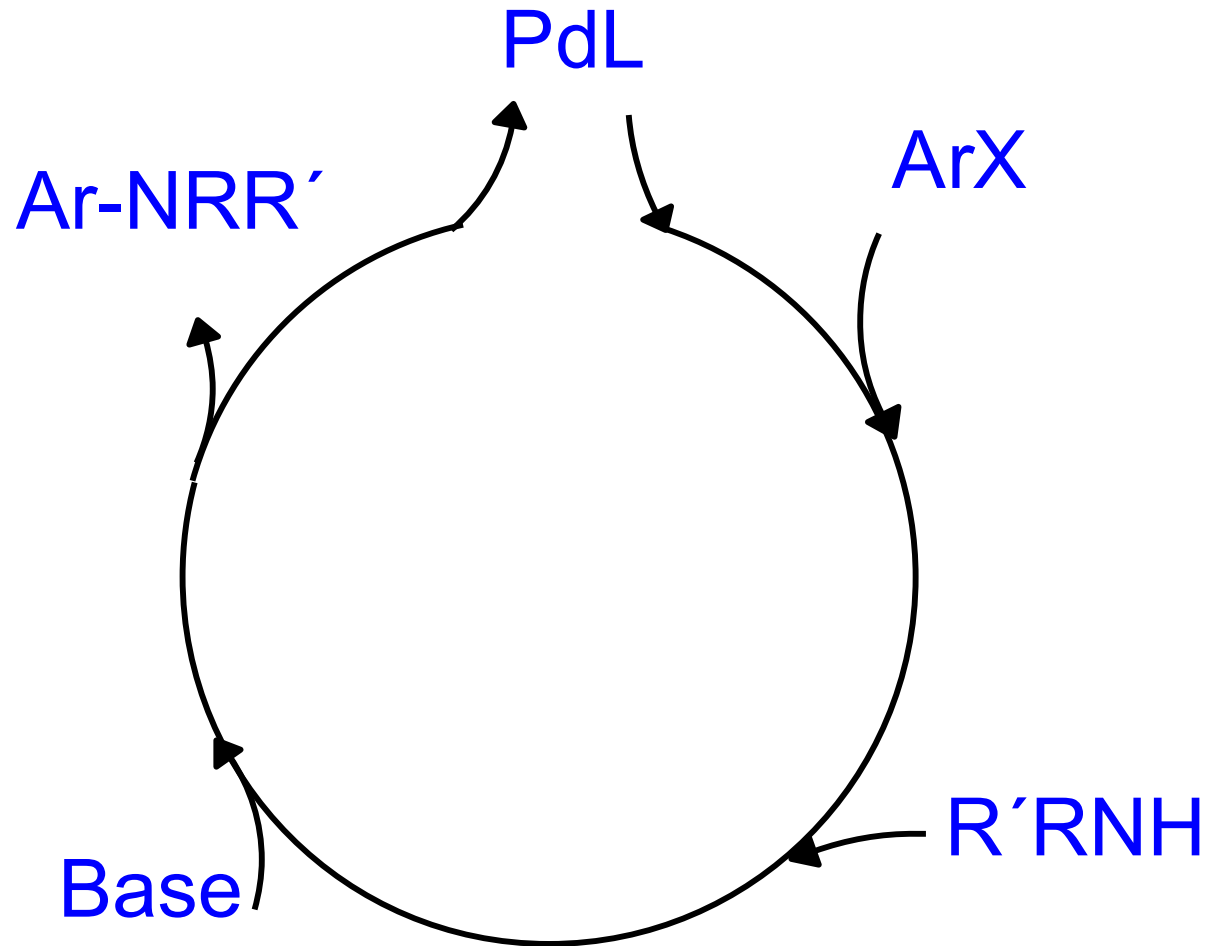
Suche nach neuer, schonender und allgemein anwendbarer Methode

Historische Entwicklung: Kosugi (1983)



- Weiterentwicklung durch Buchwald (1994)
- Es entstehen immer tertiäre Amine

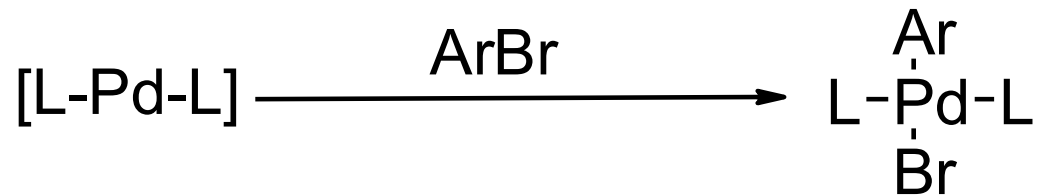
Hartwig Buchwald Reaktion (1995)



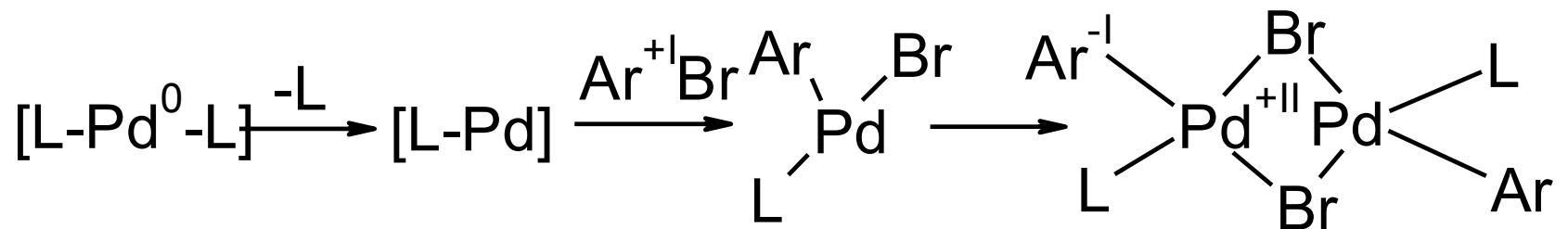
Kombination aus Amin und Alkoxid

Oxidative Addition

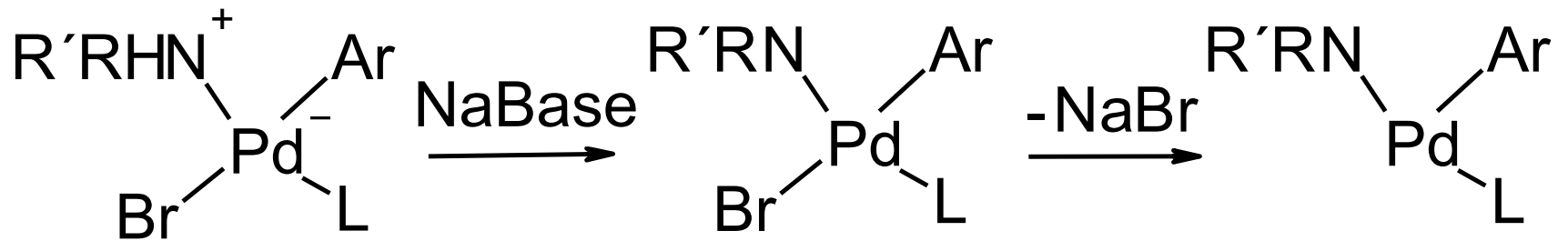
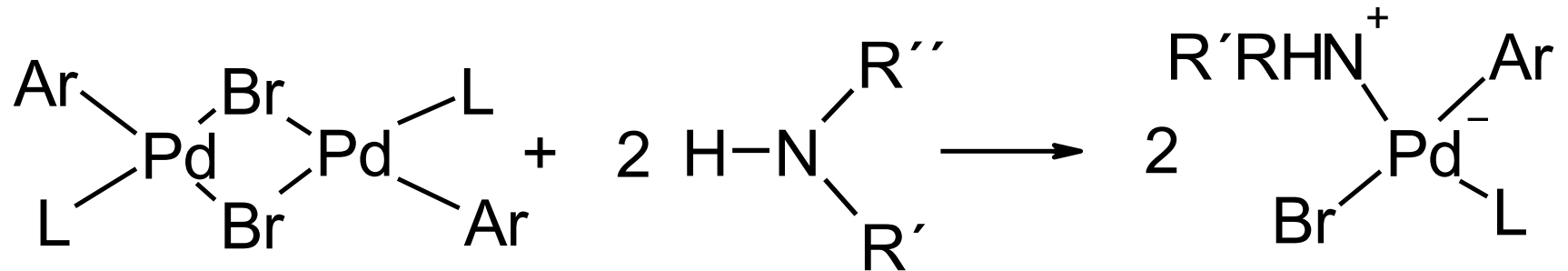
- Erwarteter Mechanismus:



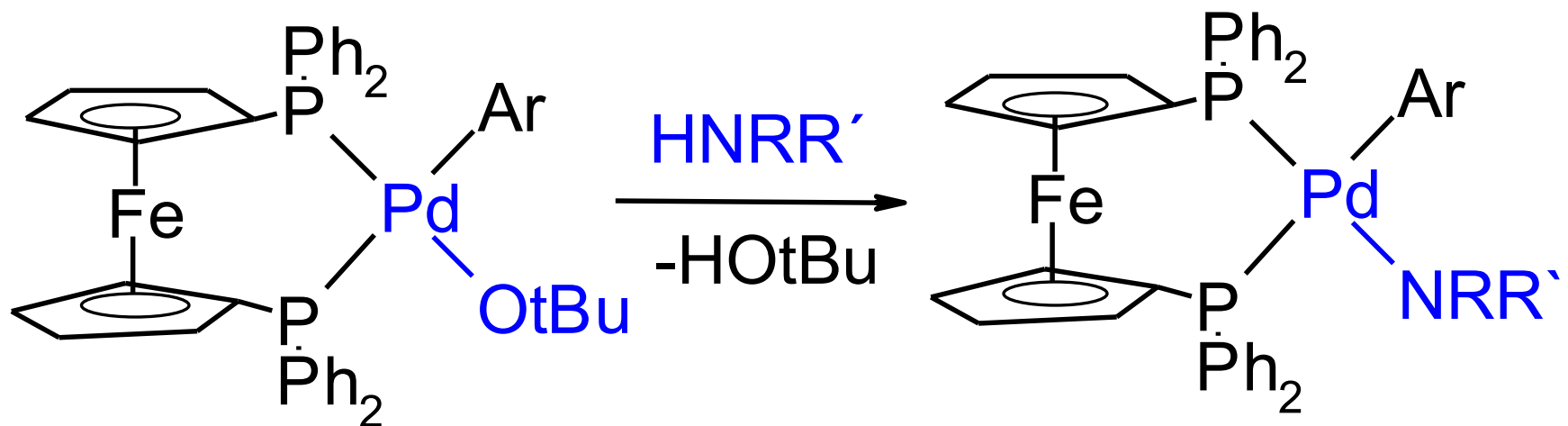
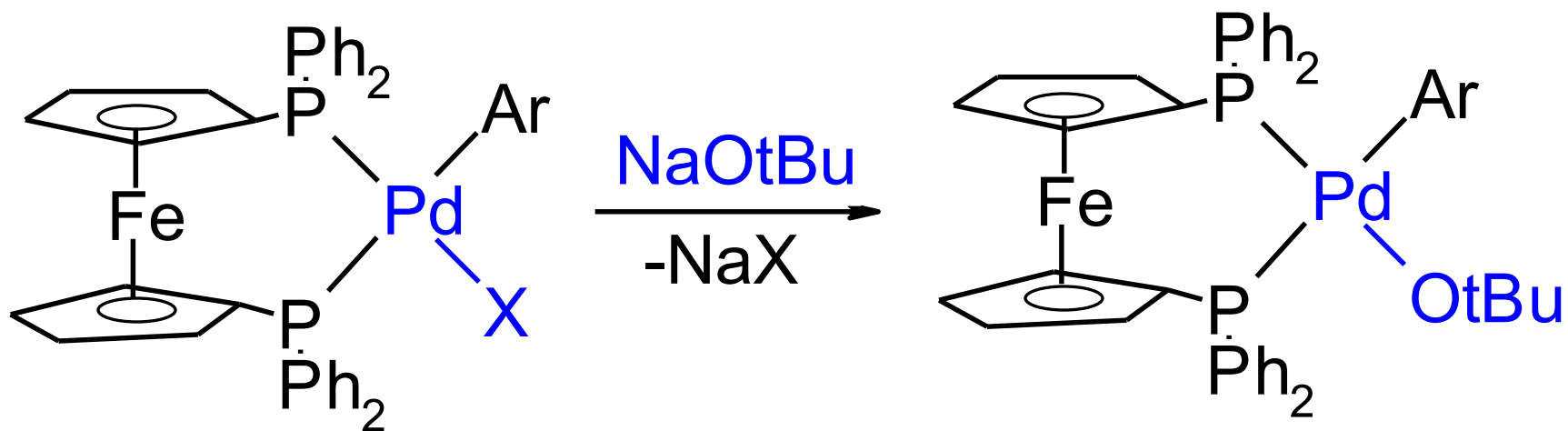
- Gefundener Mechanismus:



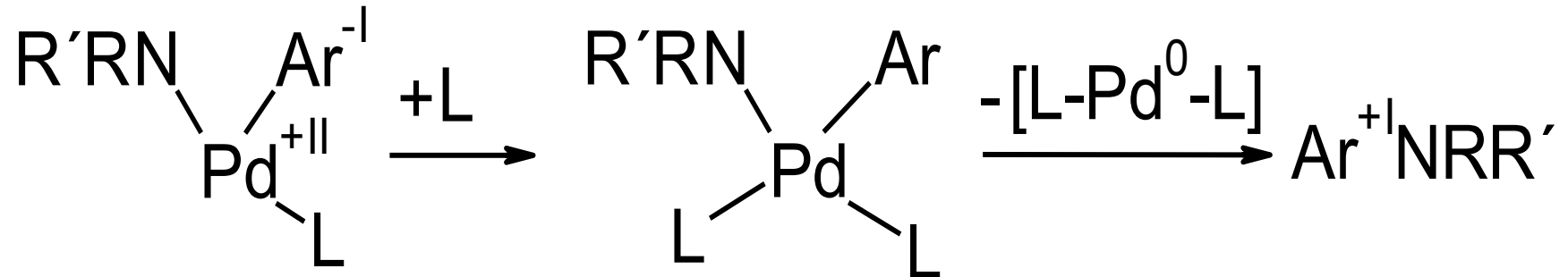
Bildung des Pd-Amidokomplexes



Chelatisierende Liganden

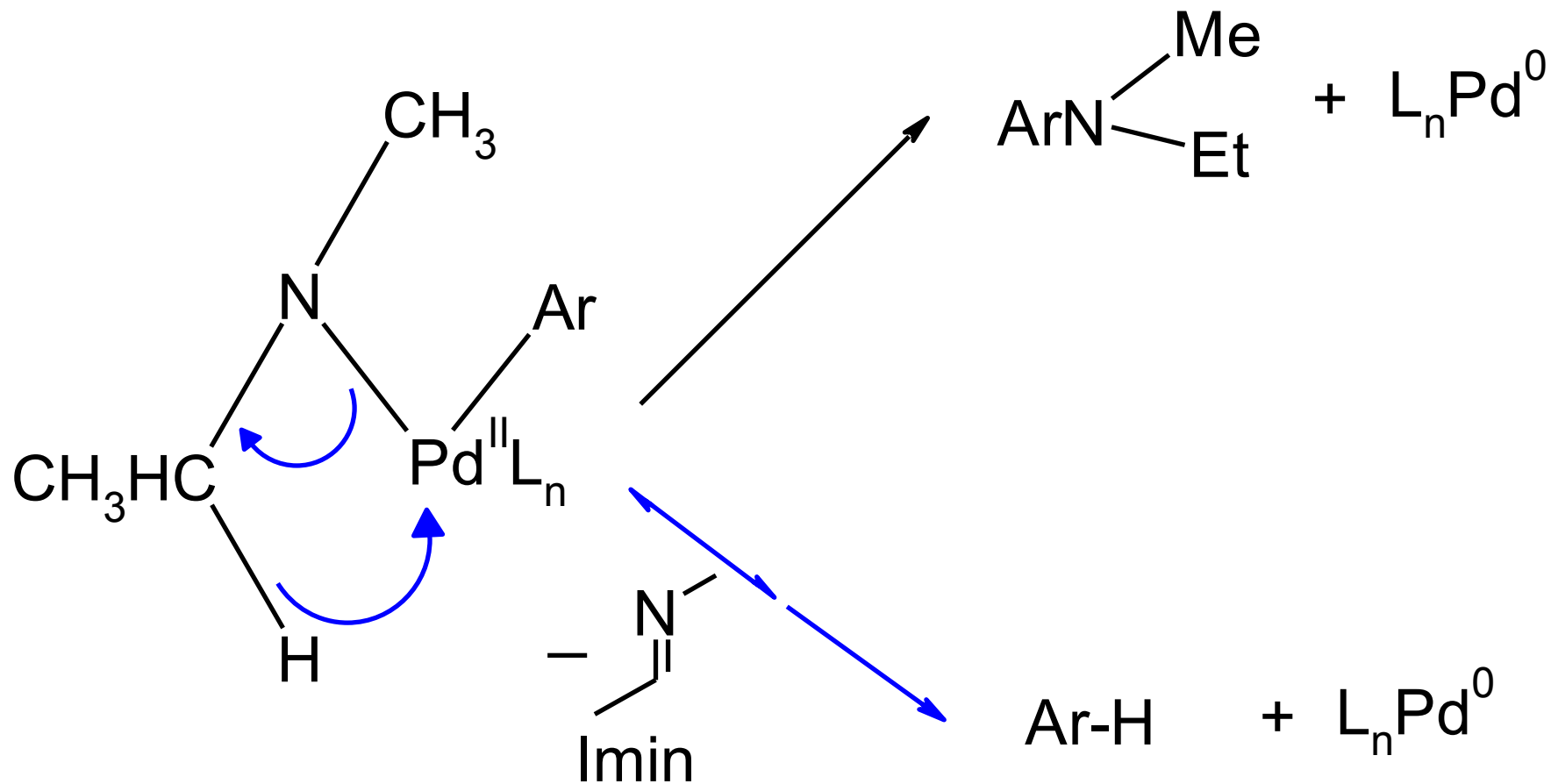


Reduktive Eliminierung

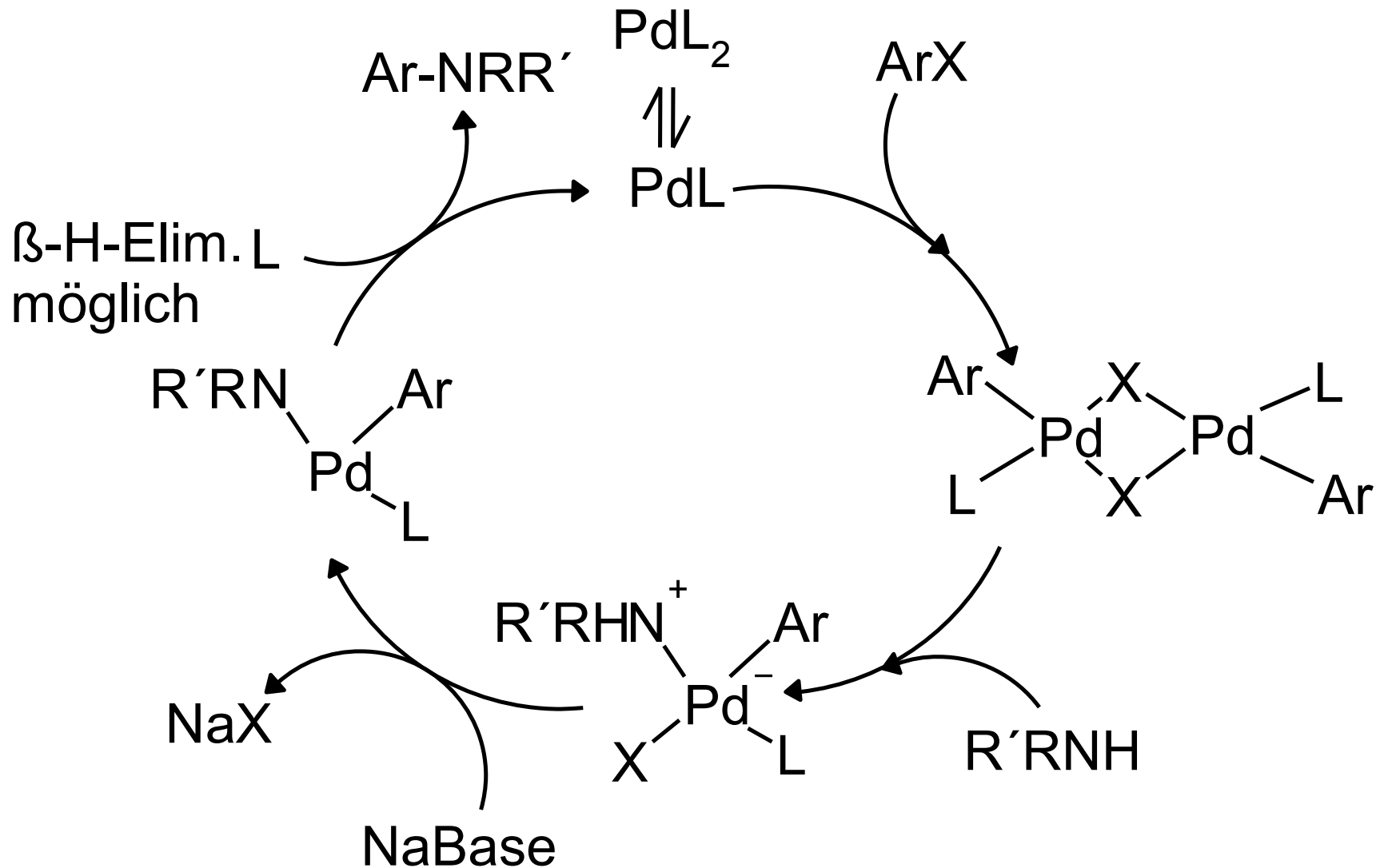


- Vierfach koordinierter Amidoarylkomplex
- Pd wird reduziert, Aromat oxidiert

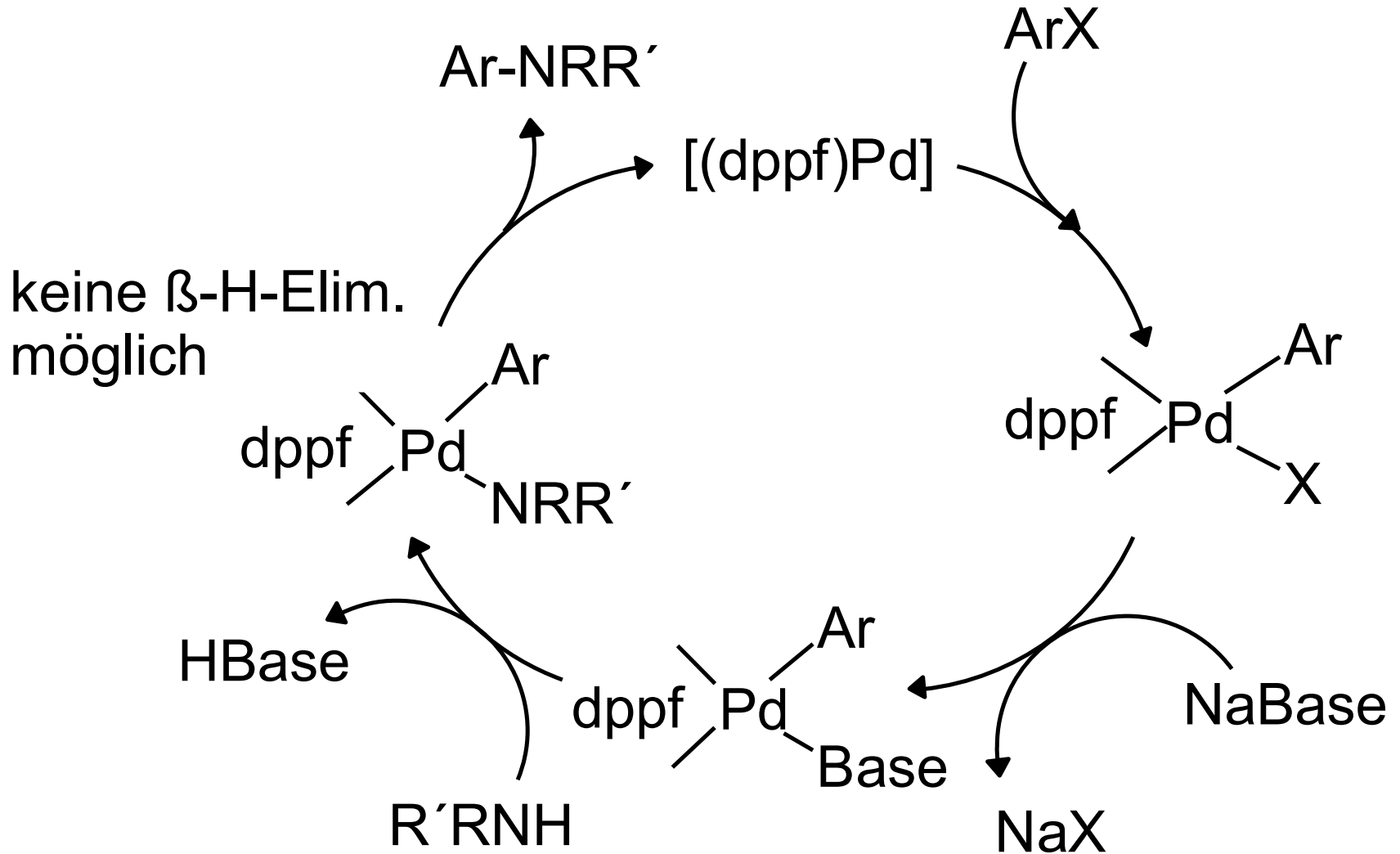
β -H-Eliminierung (Nebenreaktion)



Pd- katalysierte Kreuzkupplung (1)



Pd- katalysierte Kreuzkupplung (2)

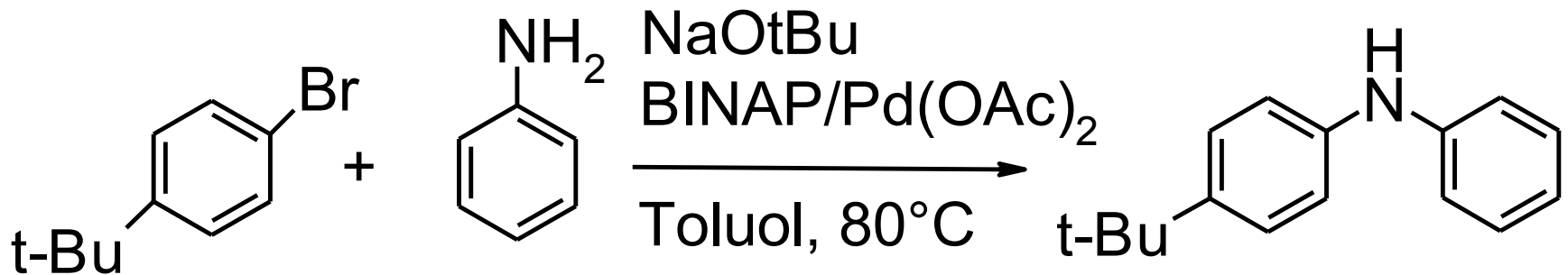


Reaktionsbedingungen

- Katalysator
- Liganden
- Basen
- Lösungsmittel
- Temperatur

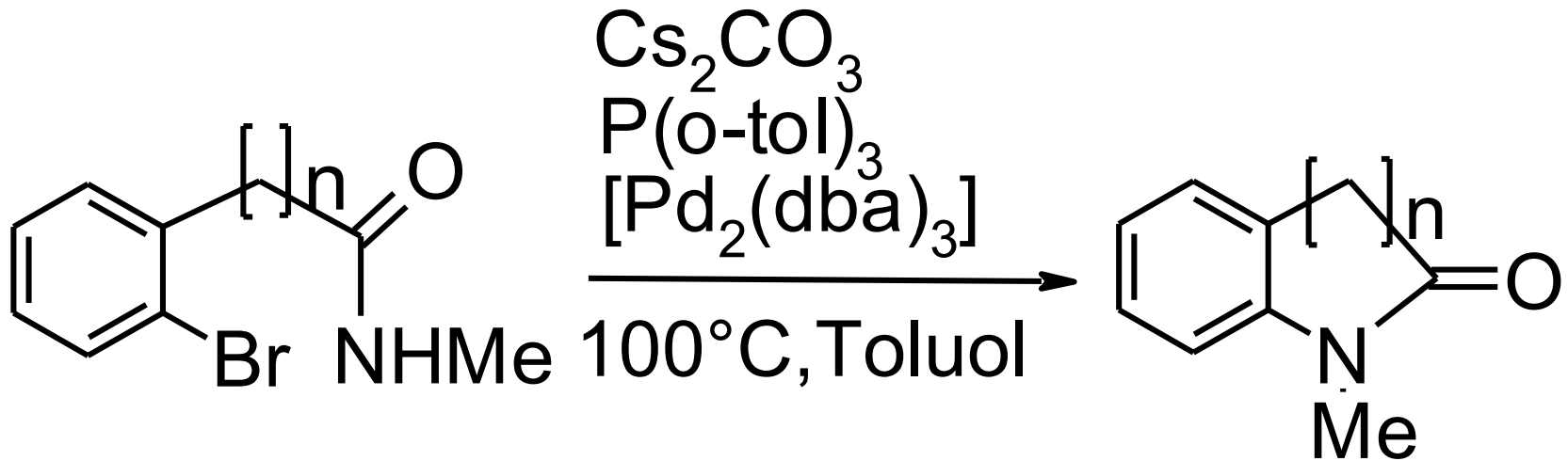
Substrate

- Substrat der Wahl: primäre Amine
- Beispiel: Anilin



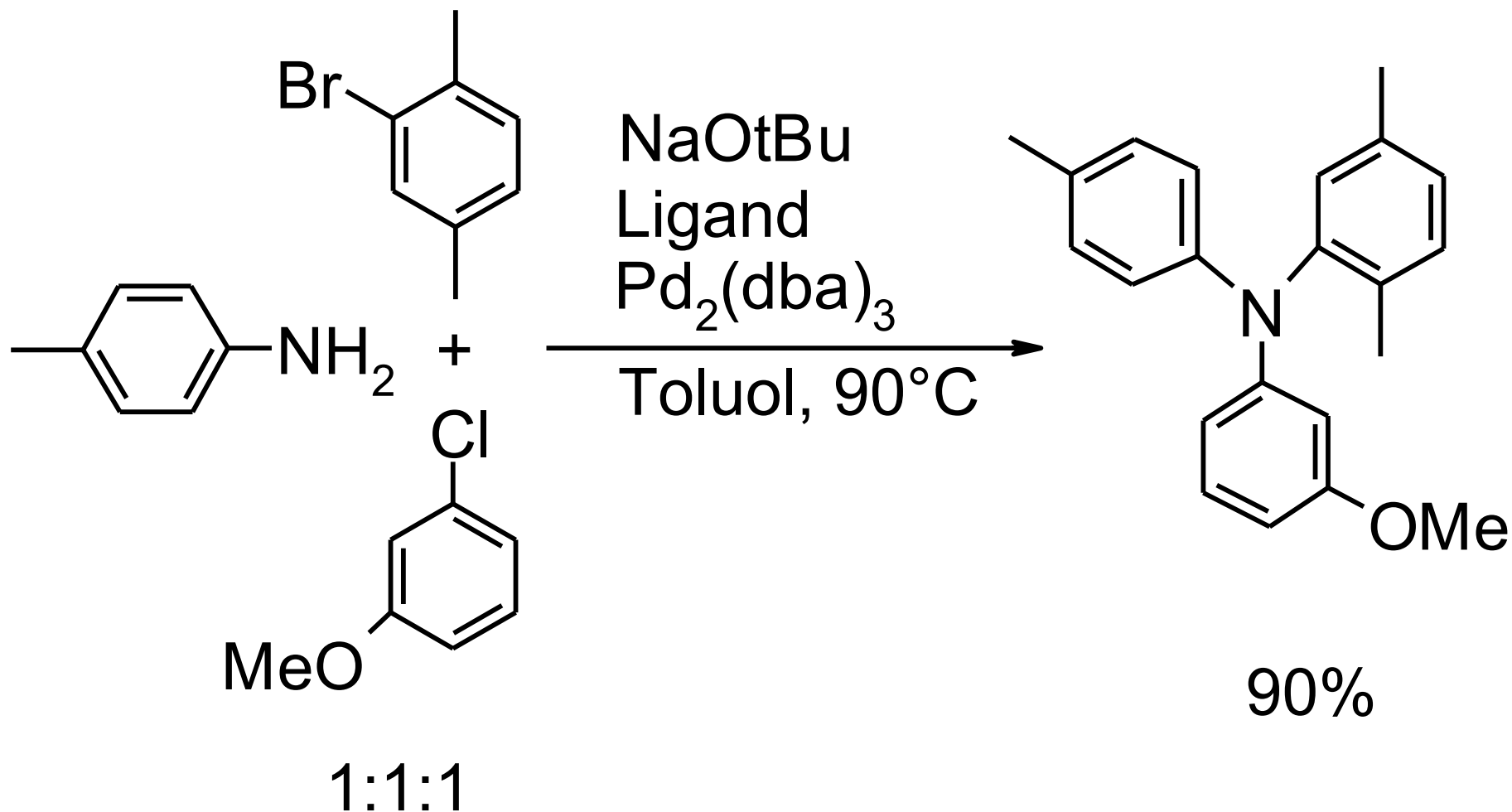
- BINAP + Katalysator gemischt: 94% Ausbeute

Intramolekulare Aminierung

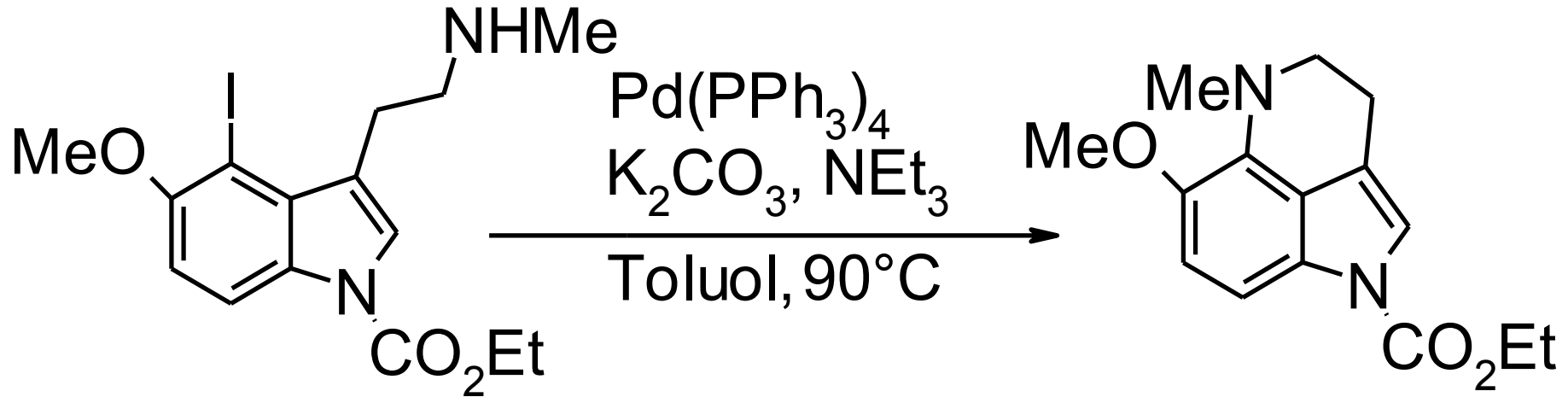


Wertvolle Methode zur N-Cyclisierung

Unsymmetrische Kupplung



Naturstoffsynthese



- Vorstufe von Dehydrobufoteinin

Zusammenfassung

- Mechanismus
- Sehr nützliche und vielseitige Reaktion
- Gegenstand aktueller Forschung
- Keine allgemeingültige Anleitung
- Entscheidend sind die Reaktionsbedingungen

Literatur

- G. Mann, J.F. Hartwig, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 13109.
- J.P. Wolfe, S.L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 1144.
- J.F. Hartwig, angew. Chem. 1998, 110, 2154.
- A. de Meijere, F. Diederich, Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2004, S. 699-760.
- M. Kreis, C.J. Friedemann, S. Bräse, Chem. Eur. J. 2005, 11, 7387-7394.