

Technische Universität München
Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching

Neue Katalysatoren für technisch bedeutende Kupplungsreaktionen von Arylchloriden und Arylbromiden mit Alkoholen und Aminen zu höherveredelten Feinchemikalien (B5/1)

Prof. M. Beller, C. Breindl, Dr. A. Zapf
Anorganisch-Chemisches Institut

Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken, T. Braig, G. F. Mielke
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

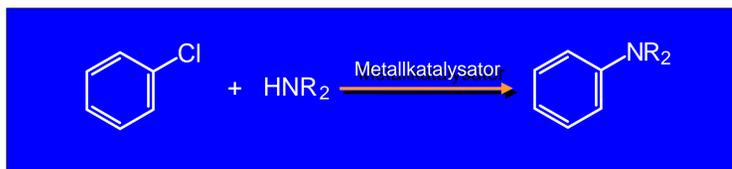
Prof. K. Kühlein, Dr. T. Riermeier, Aventis



Einleitung:

Der klassische Bereich der Feinchemikalienherstellung, wo große Mengen an Abfällen entstehen, ist in der mittelständischen Industrie aber auch der Großchemie in eine strukturelle Krise geraten. Nur durch innovative Verfahren, die ökologische und ökonomische Vorteile bieten, kann dieses Ressort mit einem Marktpotential von > 20 Mrd. DM/a längerfristig gesichert werden. Dabei spielt die Entwicklung neuer Katalysatoren eine Schlüsselrolle.

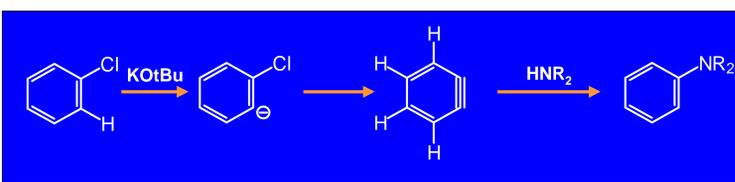
Funktionalisierungen von Aryl-X-Verbindungen sind für die Herstellung von Pharmazeutika von besonderem Interesse. Im Rahmen des FORKAT-Projektes "B5/1" werden Aktivierungen von kostengünstigen Arylbromiden und -chloriden sowie nachfolgende C-N- und C-O-Kupplungsreaktionen untersucht (Schema 1).



Eigene Arbeiten:

Eigene Untersuchungen zeigen, daß neben metallkatalysierten Aminierungen^[1] auch Arinreaktionen eine interessante Variante zur Aryl-Halogen-Aktivierung darstellen (Schema 2).^[2]

Durch Verwendung von Kalium-*tert.*butanolat als kostengünstige Base konnte eine neue Methode zur einfachen Aktivierung von



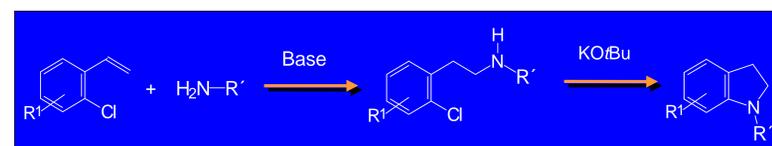
Arylchloriden entwickelt werden.

Erste erfolgreiche Aminierungen, die über einen Arin-Mechanismus ablaufen, sind in Tabelle 1 gezeigt.



Nr.	Aromat	Amin (Äq.)	KOtBu (Äq.)	Produkt	Ausbeute (%)
1	Chlorbenzol	Piperidin (2)	3		79
2	2-Chloranisol	Diethylamin (2)	3		81
3	3-Chloranisol	Diethylamin (2)	3		93
4	1,2-Dichlorbenzol	Piperidin (3)	4		82

In Kooperation mit dem Arbeitskreis Nuyken (T. Braig, G. F. Mielke) soll die neue Reaktion zukünftig zur Herstellung von LED-Bausteinen angewandt werden. Darüberhinaus wird in Zusammenarbeit mit dem Industriepartner parallel eine Methode zur Synthese aktiver Wirkstoffe speziell Indoline ausgearbeitet (Schema 3). Neben C-N-Kupplungsreaktionen werden zukünftig C-O-Bindungsknüpfungen



untersucht. Durch Anwendung der neuen Methoden in Parallelsynthesen sollen neue Pharmazeutika gefunden werden.

Literatur:

[1] M. Beller, T. H. Riermeier, C.-P. Reisinger, W. A. Herrmann, *Tetrahedron. Lett.* **1997**, 38, 2073.

[2] a) H. Y. Xin, E. R. Biehl, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4397. b) Y. X. Han, M. V. Jovanovic, E. R. Biehl, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1334. c) E. R. Biehl, A. Razzuk, M. V. Jovanovic, S. P. Khanapure, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 5157. d) A. Razzuk, E. R. Biehl, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2619.