

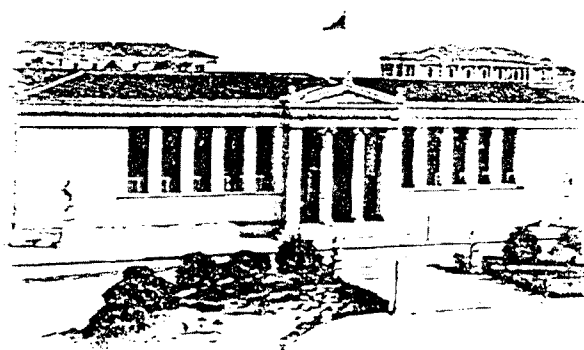
**2^ο ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΣΥΜΠΟΣΙΟ
ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ
ΑΠΟ ΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΣΤΗ ΒΙΟΛΟΓΙΑ,
ΣΤΗΝ ΙΑΤΡΙΚΗ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΥΛΙΚΩΝ**

**2nd HELLENIC SYMPOSIUM ON
ORGANIC SYNTHESIS
FROM CHEMISTRY TO BIOLOGY,
MEDICINE AND MATERIALS SCIENCE**



**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΠΕΡΙΛΗΨΕΙΣ**

**PROGRAMME
ABSTRACTS**



**19 - 21 ΑΠΡΙΛΙΟΥ 2007
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**19 - 21 APRIL 2007
UNIVERSITY OF ATHENS**

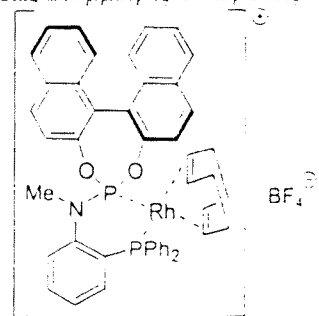
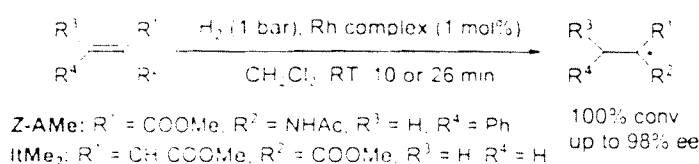
ΝΕΟΙ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΟΙ ΦΩΣΦΙΝΕΣ(Η ΦΩΣΦΙΤΕΣ)-ΦΩΣΦΟΡΑΜΙΔΙΤΕΣ
ΣΥΝΑΡΜΟΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑ ΡΟΔΙΟΥ ΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΗ ΔΙΑΝ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΗ ΑΣΥΜΜΕΤΡΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ

Καλλιόπη Α. Βαλλιαντάου,^a Ιωάννης Δ. Κώστας,^{a*} Jens Holz,^b Armin Börner^b

^aΕθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Οργανικής και Φαρμακευτικής Χημείας, Βασ. Κων/νου 48, 11635 Αθήνα.

^bLeibniz Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, A.-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany

Η επίτευξη υψηλής υδρογόνωσης με σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως αποτελεί μια ελκυστική στρατηγική για τη σύνθεση οπτικά ενεργών οργανικών ενώσεων, κι έτσι η ανάπτυξη νέων χειρόμορφων συναρμοτών παραμένει μια σημαντική πρόκληση. Στην συνεχιζόμενη έρευνά μας στο πεδίο της ομογενούς καταλυσης με σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως,¹ αναπτύξαμε πρόσφατα ένα κατιοντικό σύμπλοκο του ροδίου με τον καινοτόμο χειρόμορφο φωσφίνη-φωσφοραμιδιτή συναρμοτή Me-Anilaphos.² Το σύμπλοκο χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης για την ασυμμετρική υδρογόνωση του μεθυλίου (Z)-α-ακεταμιδο-κινναμικού οξέος και του διμεθυλίου ιτακονικού οξέος, υπό πίεση υδρογόνου 1 bar και θερμοκρασία 25 °C, οδηγώντας σε εξαιρετικά αποτελέσματα (ποσοτική απόδοση σε 10 ή 26 min, ee έως 98%), συγκρίσιμα με εκείνα των πλέον δραστικών συναρμοτών για την ασυμμετρική υδρογόνωση ολεφινών. Γόρω, έχουμε αναπτύξει έναν νέο χειρόμορφο φωσφίτη-φωσφοραμιδιτή για την υδρογόνωση καθώς και για άλλες ασυμμετρικές αντιδράσεις.



Rh/Me-ANILAPHOS

NEW CHIRAL PHOSPHINE(OR PHIOSPHITE)-PHOSPHORAMIDITE LIGANDS
FOR HIGHLY EFFICIENT RHODIUM-CATALYZED ASYMMETRIC OLEFIN
HYDROGENATION

Καλλιόπη Α. Βαλλιαντάου,^a Ιωάννης Δ. Κώστας,^{a*} Jens Holz,^b Armin Börner^b

^aNational Hellenic Research Foundation, Inst. of Org. & Pharm.Chemistry, Vas. Constantinou 48, 11635 Athens

^bLeibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, A.-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany

Transition-metal asymmetric hydrogenation is a highly attractive strategy for the synthesis of optically active organic molecules, and thus the development of new chiral ligands remains a challenge of high importance.¹ In our ongoing research in the field of transition-metal homogeneous catalysis,² we developed recently a cationic rhodium complex with the new chiral phosphine-phosphoramidite ligand Me-Anilaphos.³ The precatalyst was utilized for the asymmetric hydrogenation of methyl (Z)-α-acetamidocinnamate and dimethyl itaconate under ambient conditions (1 bar hydrogen pressure, 25 °C), and led to excellent results (quantitative conversion in 10 or 26 min, ee of up to 98%), comparable with those observed for other highly efficient systems for asymmetric olefin hydrogenation. We have now developed a new chiral phosphite-phosphoramidite ligand for the hydrogenation as well as other transition-metal-catalyzed asymmetric reactions.

- Recent selected monographs: (a) J.M.Brown In *Comprehensive Asymmetric Catalysis*; E.N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Eds., Springer: Berlin, 1999, Vol. 1, pp 121-182; (b) T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori In *Catalytic Asymmetric Synthesis*, I. Ojima, Ed., Wiley-VCH: New York, 2000, pp 1-110; (c) H.-U. Blaser, E. Schmidt *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- Recent selected papers: (a) I.D. Kostas *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 221; (b) I.D. Kostas *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 90; (c) I.D. Kostas, B.R. Steele, A. Terzis, S.V. Amosova *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3467; (d) I.D. Kostas, K.A. Vallianatou, J. Holz, A. Börner *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 1090.
- K.A. Vallianatou, I.D. Kostas, J. Holz, A. Börner *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7947.

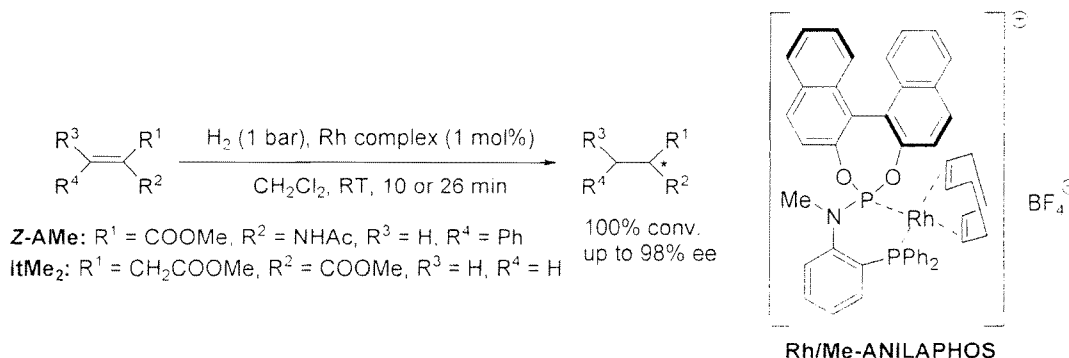
ΝΕΟΙ ΧΕΙΡΟΜΟΡΦΟΙ ΦΩΣΦΙΝΕΣ(Η ΦΩΣΦΙΤΕΣ)–ΦΩΣΦΟΡΑΜΙΔΙΤΕΣ ΣΥΝΑΡΜΟΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑ ΡΟΔΙΟΥ ΚΑΤΑΛΥΟΜΕΝΗ ΔΙΑΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΗ ΑΣΥΜΜΕΤΡΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ

Καλλιόπη Α. Βαλλιανιάτου,^a Ιωάννης Δ. Κώστας,^{a,*} Jens Holz,^b Armin Börner^b

^aΕθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Ινστιτούτο Οργανικής και Φαρμακευτικής Χημείας, Βασ. Κων/νου 48, 11635 Αθήνα

^bLeibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, A.-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany

Η ασύμμετρη υδρογόνωση με σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως αποτελεί μια ελκυστική στρατηγική για τη σύνθεση οπτικά ενεργών οργανικών ενώσεων, κι έτσι η ανάπτυξη νέων χειρόμορφων συναρμοτών παραμένει μια σημαντική πρόκληση.¹ Στην συνεχιζόμενη έρευνά μας στο πεδίο της ομογενούς κατάλυσης με σύμπλοκα μετάλλων μεταπτώσεως,² αναπτύξαμε πρόσφατα ένα κατιοντικό σύμπλοκο του ροδίου με τον καινοτόμο χειρόμορφο φωσφίνη-φωσφοραμιδίτη συναρμοστή Me-AniPhos.³ Το σύμπλοκο χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης για την ασύμμετρη υδρογόνωση του μεθυλεστέρα του (Z)-α-ακεταμιδο-κινναμωμικού οξέος και του διμεθυλεστέρα του ιτακονικού οξέος, υπό πίεση υδρογόνου 1 bar και θερμοκρασία 25 °C, οδηγώντας σε εξαιρετικά αποτελέσματα (ποσοτική απόδοση σε 10 ή 26 min, ee έως 98%), συγκρίσιμα με εκείνα των πλέον δραστικών συναρμοτών για την ασύμμετρη υδρογόνωση ολεφινών. Τώρα, έχουμε αναπτύξει έναν νέο χειρόμορφο φωσφίτη-φωσφοραμιδίτη για την υδρογόνωση καθώς και για άλλες ασύμμετρες αντιδράσεις.



NEW CHIRAL PHOSPHINE(OR PHOSPHITE)–PHOSPHORAMIDITE LIGANDS FOR HIGHLY EFFICIENT RHODIUM-CATALYZED ASYMMETRIC OLEFIN HYDROGENATION

Καλλιόπη Α. Βαλλιανιάτου,^a Ιωάννης Δ. Κώστας,^{a,*} Jens Holz,^b Armin Börner^b

^aNational Hellenic Research Foundation, Inst. of Org. & Pharm.Chemistry, Vas. Constantinou 48, 11635 Athens

^bLeibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, A.-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany

Transition-metal asymmetric hydrogenation is a highly attractive strategy for the synthesis of optically active organic molecules, and thus the development of new chiral ligands remains a challenge of high importance.¹ In our ongoing research in the field of transition-metal homogeneous catalysis,² we developed recently a cationic rhodium complex with the new chiral phosphine-phosphoramidite ligand Me-Anilaphos.³ The precatalyst was utilized for the asymmetric hydrogenation of methyl (Z)-α-acetamidocinnamate and dimethyl itaconate under ambient conditions (1 bar hydrogen pressure, 25 °C), and led to excellent results (quantitative conversion in 10 or 26 min, ee of up to 98%), comparable with those observed for other highly efficient systems for asymmetric olefin hydrogenation. We have now developed a new chiral phosphite-phosphoramidite ligand for the hydrogenation as well as other transition-metal-catalyzed asymmetric reactions.

References

- Recent selected monographs: (a) J.M.Brown In *Comprehensive Asymmetric Catalysis*; E.N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Eds.; Springer: Berlin, 1999, Vol. 1, pp 121–182; (b) T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori In *Catalytic Asymmetric Synthesis*; I. Ojima, Ed.; Wiley-VCH: New York, 2000, pp 1–110; (c) H.-U. Blaser, E. Schmidt *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- Recent selected papers: (a) I.D. Kostas *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 221; (b) I.D. Kostas *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 90; (c) I.D. Kostas, B.R. Steele, A. Terzis, S.V. Amosova *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3467; (d) I.D. Kostas, K.A. Vallianatou, J. Holz, A. Börner *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 1090.
- K.A. Vallianatou, I.D. Kostas, J. Holz, A. Börner *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7947.