

# Királis (tio)négyszetamid organokatalizátorok előállítása és alkalmazása

## Synthesis and application of chiral (thio)squaramide organocatalysts

DARGÓ Gyula<sup>1</sup>, NAGY Sándor<sup>1</sup>, KISSZÉKELYI Péter<sup>1</sup>,  
BAGI Péter<sup>1</sup>, phd, HUSZTHY Péter<sup>1</sup>, dsc, KUPAI József<sup>1</sup>, phd

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar,  
Szerves Kémia és Technológia Tanszék  
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.  
jkupai@mail.bme.hu, www.kupaigroup.com

### ABSTRACT

During my research work cinchona-, and proline-based chiral squaramide, and thiosquaramide organocatalysts were synthesized. The promising new organocatalyst class, the thiosquaramides, were gained by the thionation of the appropriate squaramide with pyridine complex of phosphorus pentasulfide. In 2017, *Rawal* and his co-workers were the first ones who successfully managed to apply the double hydrogen-bond donor thiosquaramides in asymmetric reactions. They recognized the great potential of this new type of catalyst. If the carbonyl groups of squaramide are converted to thiocarbonyl groups, the acidity of the hydrogen-bond unit increases which can result in stronger hydrogen bond between the substrate(s) and the catalyst. Moreover, thiosquaramides are found to be more soluble in nonpolar organic solvent than their squaramide counterparts. The synthesized organocatalysts were applied in asymmetric C–C coupling reactions, furthermore, the proline-based (thio)squaramide were proved to be excellent organocatalysts for the enamine catalysed *Diels–Alder* reaction.

**Keywords:** organocatalysts, proline, cinchona alkaloid, (thio)squaramide, asymmetric synthesis

### KIVONAT

Kutatómunkám során cinkona alkaloid, valamint prolin alapú királis négyszetamid, illetve tionénégyszetamid organokatalizátorokat állítottam elő. A tionénégyszetamidokat a megfelelő négyszetamidokból foszfor-pentaszulfid piridin komplexével történő tionálás segítségével alakítottam ki. 2017-ben *Rawal* és munkatársai elsőként alkalmazták sztereoszelektív szintézisekben a kétszeres hidrogénkötés donor típusú tionénégyszetamid organokatalizátorokat. Azt találták, hogyha a karbonilcsoportokat tiokarbonil csoportokra cserélik, akkor a katalizátor savas karaktere növekszik és ezáltal jobb hidrogénkötés donorként viselkedhet. Ezenfelül a tionénégyszetamidok további előnye a négyszetamidokkal szemben, hogy nagyobb lipofilitásuk révén gyakran jobb oldhatósággal rendelkeznek a szerves oldószerekben. Az előállított organokatalizátorokat C–C kapcsolási konjugált addícióban vizsgáltam, továbbá, a prolin alapú organokatalizátorokat sikeresen alkalmaztam enaminn katalizált *Diels–Alder*-reakcióban is.

**Kulcsszavak:** organokatalizátor, prolin, cinkona alkaloid, (tio)négyszetamid, aszimmetrikus reakció