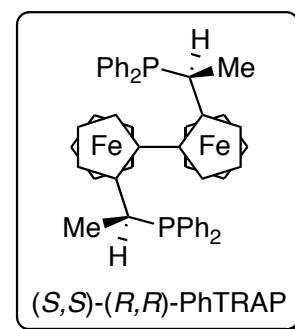


オキサゾールの触媒的不斉水素化

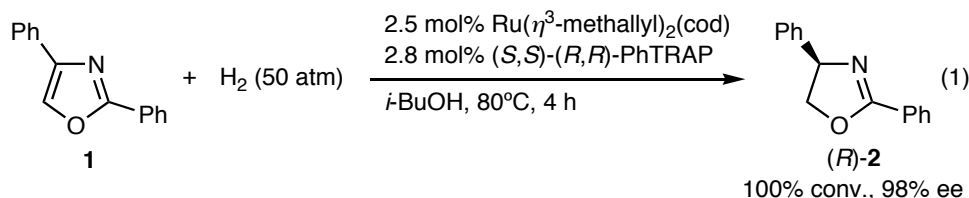
Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Oxazoles

亀山 奈央、桑野 良一（九大院理）

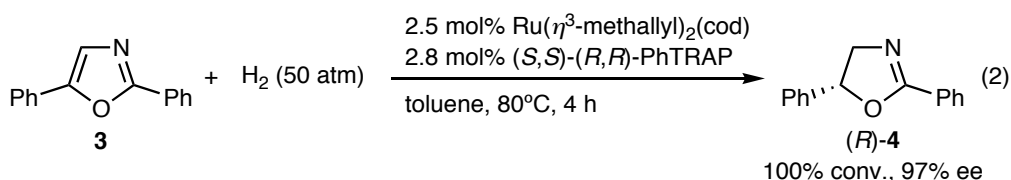
芳香族複素環の触媒的不斉水素化は、有用生理活性物質にしばしばみられる光学活性な複素環骨格を直接的に与えるため、有機合成化学的に有用な手法になると期待される。これまでに、我々はトランスキレート型不斉配位子 PhTRAP を用いることにより、インドール¹⁾やピロール²⁾の触媒的不斉水素化で高いエナンチオ選択性を世界に先駆けて達成してきた。そこで、今回、オキサゾールの触媒的不斉水素化について検討したので報告する³⁾。



Ru(η^3 -methallyl)₂(cod)と(S,S)-(R,R)-PhTRAP から反応系中で調製したルテニウム錯体 2.5 mol%存在下、イソブチルアルコール中、水素圧 50 気圧、反応温度 80°C で 2,4-ジフェニルオキサゾール (**1**) の水素化を試みたところ、定量的に 98% ee の光学活性オキサゾリン (*R*)-**2** が得られた (式 1)。



同様の反応条件下、2,5-ジフェニルオキサゾール (**3**) の触媒的不斉水素化をトルエン中で試みたところ、97% ee で (*R*)-**4** が得られた (式 2)。また、この PhTRAP-ルテニウム触媒は、4 位あるいは 5 位にアルキル基をもつオキサゾールの触媒的不斉水素化にも有用であり、良好なエナンチオ選択性で生成物を与えた。



なお、**1** と **3** の水素化では、水素が付加するエナンチオ面が異なる生成物が選択的に生成している。本ポスター発表では、これに関する立体化学についても議論する。

<参考文献>

- 1) Kuwano, R.; Sato, K.; Kurokawa, T.; Karube, D.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7614.
- 2) Kuwano, R.; Kashiwabara, M.; Kusano, H.; Ohsumi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 808.
- 3) Kuwano, R.; Kameyama, N.; Ikeda, R. submitted.

発表者紹介

氏名 亀山 奈央 (かめやま なお)
所属 九州大学大学院理学府化学専攻
学年 M2
研究室 分子触媒化学研究室

