

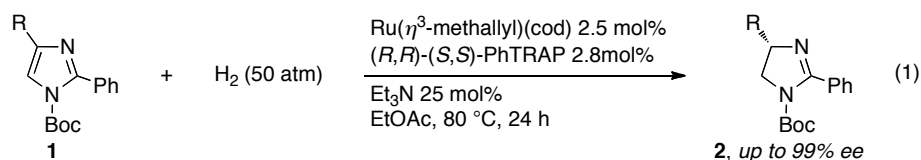
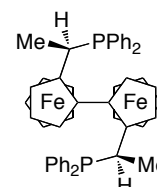
# イミダゾール、ベンゾイソキサゾールの触媒的不斉水素化

## Ruthenium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Imidazoles and Benzoisoxazoles

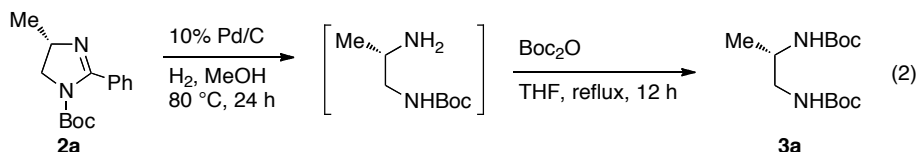
池田龍平、桑野良一（九大院理）

我々は、トランスキレート型不斉配位子 PhTRAP-ルテニウム錯体を触媒として用いることにより、インドール<sup>1</sup>やピロール<sup>2</sup>などの5員環複素芳香族化合物の触媒的不斉水素化を開発してきた。今回、ヘテロ原子を2つ含む5員環芳香族化合物の不斉水素化について研究した結果、イミダゾール<sup>3</sup>やベンゾイソキサゾールの水素化がエナンチオ選択的に進行することを見出したので報告する。

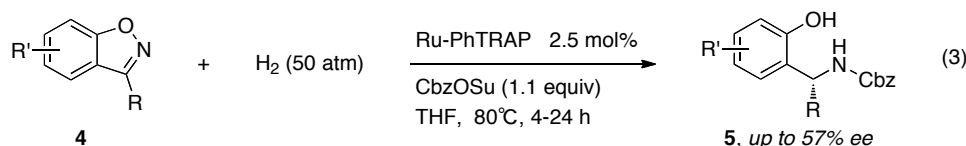
Ru( $\eta^3$ -methallyl)<sub>2</sub>(cod)と PhTRAP から反応系中で調製された不斉触媒を用い (R,R)-(S,S)-PhTRAP で、窒素原子上を Boc 保護したイミダゾール **1** の不斉水素化を試みたところ、イミダズリン **2** が高収率かつ高エナンチオ選択的に得られた(eq. 1)。この水素化では C-N 二重結合の還元も予想されたが、この反応条件ではイミダズリジンの生成は確認されなかった。



ここで得られるイミダズリン **2a** は加水素分解により 1,2-ジアミン **3a** へ変換される(eq. 2)。



また、PhTRAP-ルテニウム触媒を用い、アシル化剤 CbzOSu の共存下でベンゾイソキサゾール **4** の水素化を試みたところ、N-O 結合の開裂を伴って反応が進行し、光学活性な $\alpha$ 置換 *o*-ヒドロキベンジルアミン **5** を中程度の立体選択性で与えた(eq. 3)。



この反応では、ベンゾイソキサゾールの N-O 結合の還元的な開裂によって生じるイミンが PhTRAP-ルテニウム触媒によって立体選択的に水素化されることにより、キラルなアミンが生成している。また、ここで生成する一級アミンを反応系中で CbzOSu によって保護することにより、アミノ基による PhTRAP-ルテニウム触媒による水素化の阻害を妨げている。

### <参考文献>

- 1) Kuwano, R.; Kashiwabara, M. *Org. Lett.* **2006**, *17*, 2653–2655.
- 2) Kuwano, R.; Kashiwabara, M.; Osumi, M.; Kusano, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 808–809.
- 3) Kuwano, R.; Kameyama, N.; Ikeda, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7312–7315.

### 発表者紹介

氏名 池田 龍平 (いけだ りゅうへい)  
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 桑野研究室

