

キラル超原子価ヨウ素

(2*R*,2*R'*)-2,2'-(2-ヨード-1,3-フェニレン)ビス(オキシ)ビス(*N*-メチルプロパンアミド)

光学活性化合物を合成するには不斉金属触媒が用いられています。その金属イオンには、パラジウムやルテニウムなどのレアメタルやクロム、マンガン、オスmiumなどの有害元素が利用されてきました。近年、グリーンケミストリーの観点から環境調和型触媒の開発が求められています。

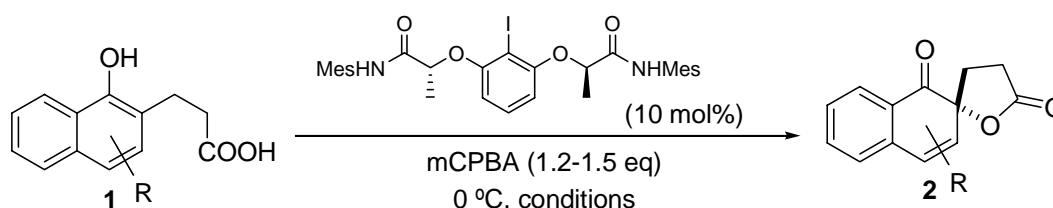
本品は、名古屋大学の石原一彰教授が開発したキラル超原子価ヨウ素触媒です^{1) 2)}。酸化剤として、立命館大学の北泰行教授が開発したヒドロキシナフチルカルボン酸の不斉分子内酸化的カップリング反応(北スピロラクトン化反応³⁾)に用いると89~94%の不斉収率を達成します。これにより、医薬品中間体として有用なスピロラクトンを高い選択性で得られるようになり、さらに、触媒前駆体を共酸化剤存在下で反応に用いると83~91%の不斉収率で生成物を与えます。この選択性は超原子価ヨウ素触媒技術としては最高レベルです。

特長

触媒量で高い光学純度のスピロラクトンが得られる。

メタクロロ過安息香酸により反応系中で超原子価ヨウ素を発生させる。

反応例



Entry	2 (R)	Conditions	Yield (%)	ee (%)
1	2b (4-Me)	CHCl ₃ /CH ₃ NO ₂ , 17 h	59	84
2	2c (4-Cl)	CHCl ₃ , 30 h	72	90
3	2d (4-Br)	CHCl ₃ , 16 h	67	85 (98) ^{a)}
4	2e (4-Ph)	CHCl ₃ , 27 h	62	87 (98) ^{a)}
5	2f (4-COPh) ^{b)}	CHCl ₃ /CH ₃ NO ₂ (2:1), 16 h	94	83 (>99) ^{a)}
6	2g (4-COAr) ^{c)}	CHCl ₃ /CH ₃ NO ₂ (2:1), 30 h	92	84
7	2i (6-OMe)	CHCl ₃ /CH ₃ NO ₂ (2:1), 18 h	40	87

a) After a single recrystallization. b) Compound **2f** was obtained in 67% yield and 91% ee under conditions: CHCl₃, 0 °C, 27 h. c) Ar = 4-BrC₆H₄.

参考文献

- 1) M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2175.
- 2) M. Uyanik, T. Yasui, K. Ishihara, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5841.
- 3) T. Dohi, A. Maruyama, N. Takenaga, K. Senami, Y. Minamitsuji, H. Fujioka, S. B. Caemmerer, Y. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3787.

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
095-06051	(2 <i>R</i> ,2 <i>R'</i>)-2,2'-(2-Iodo-1,3-phenylene)bis(oxy) bis(<i>N</i> -mesitylpropanamide)	有機合成用	250 mg	7,500
091-06053			1 g	19,500

4 - ボロノピリジニウム塩触媒

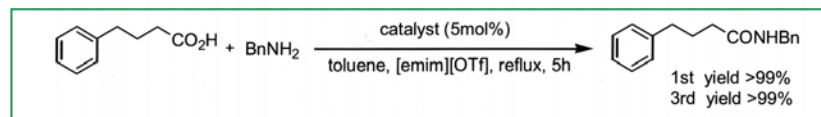
■ *N*-Methyl-4-pyridineboronic Acid Iodide

カチオン性 4-ボロノピリジニウム塩触媒(1)を脱水縮合剤として用いることにより、カルボン酸とアミンの等モル混合物からアミド化合物を得ることができます。

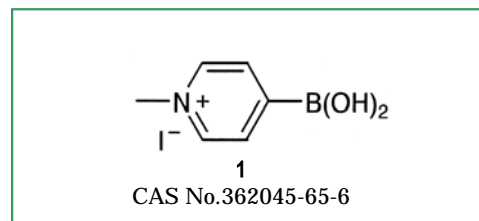
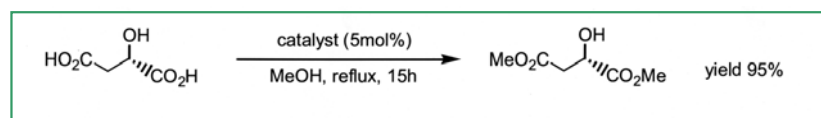
またトルエンなどの低極性溶媒と[emim][OTf]などのイオン性液体の2相系でアミド脱水縮合反応を行うことができます。反応終了後ジエチルエーテルでアミドを抽出することにより、触媒(1)はイオン性液体溶液として繰り返し回収・再利用が可能です。

また、アルコール溶媒中で - ヒドロキシカルボン酸類のエステル化反応も高収率で進行します。

アミド化反応



- ヒドロキシカルボン酸類のエステル化反応

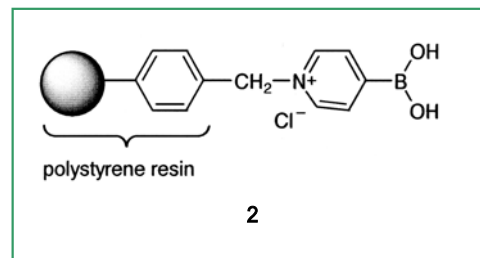


コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
130-15181	<i>N</i> -Methyl-4-pyridineboronic Acid Iodide	有機合成用	100 mg	6,000
132-15185			500 mg	19,000

■ Polystyrene-bound *N*-Methyl-4-pyridineboronic Acid Chloride

ポリスチレン樹脂担持型 4-ボロノピリジニウム塩触媒(2)は、*N*-Methylboronopyridinium Chloride をポリスチレンに担持した固定化触媒です。固体触媒であるため、ろ過により簡単に回収することができます。

また、アルコール溶媒中で - ヒドロキシカルボン酸類のエステル化反応も高収率で進行します。



コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
165-22241	Polystyrene-bound <i>N</i> -Methyl-4-pyridineboronic Acid Chloride	有機合成用	100 mg	6,000
161-22243			500 mg	19,000

参考文献

- 1) S. Ohara, K. Ishihara, H. Yamamoto : *The 77th Spring Meeting of Chemical Society of Japan*, 3-B5-10 (2000).
- 2) T. Maki, K. Ishihara, H. Yamamoto : *Organic Lett.*, **7**, 5043 (2005).
- 3) T. Maki, K. Ishihara, H. Yamamoto : *Organic Lett.*, **7**, 5047 (2005).

希望納入価格には消費税などが含まれておりません。

和光純薬工業株式会社

本社:〒540-8605 大阪市中央区道修町三丁目1番2号 TEL.(06)6203-1788(試薬学術部)
支店:〒103-0023 東京都中央区日本橋本町四丁目5番13号 TEL.(03)3270-8243(試薬学術部)
営業所:九州(092)622-1005 中国(082)285-6381 東海(052)772-0788
横浜(045)476-2061 筑波(029)858-2278 東北(022)222-3072 北海道(011)271-0285
URL : <http://www.wako-chem.co.jp> E-mail : labchem-tec@wako-chem.co.jp
フリーダイヤル:0120-052-099 フリーファックス:0120-052-806

Wako Overseas Offices:

Wako Chemicals USA, Inc. (Richmond, VA) Tel: +1-804-714-1920 <http://www.wakousa.com>
Sales Offices: Los Angeles (CA) Tel: +1-949-679-1700, Boston (MA) Tel: +1-617-354-6772
Wako Chemicals GmbH (European Office) Tel: +49-2131-311-0 <http://www.wako-chemicals.de>