

不斉分子触媒 ～新製品～ (New Catalyst for Asymmetric synthesis)



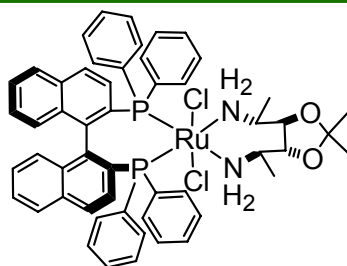
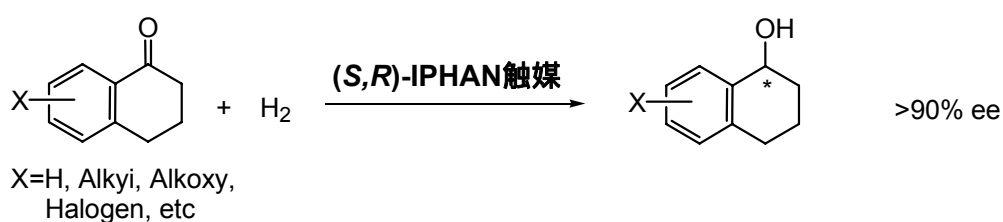
不斉水素化触媒

キラルジホスフィンとキラルジアミンを配位子とするルテニウム錯体は、単純ケトン類のカルボニル選択的不斉水素化反応に有用であり、水素圧が10気圧までの温和な条件下、高効率にて対応する光学活性アルコールを合成することができます。ジアミン配位子としては、DPENやDAIPENなどが一般的に用いられていますが、大熊らはそれらをIPHAN、DMAPENなど別構造のジアミン配位子に代えることにより、環状ケトンやアミノケトン類などの不斉水素化において、高いエナンチオ選択性が得られることを見出しました。

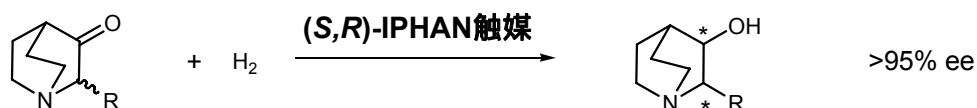
製品紹介

製造元: 日本曹達株式会社

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
Dichloro[(S)-binap][(R)-iphan]Ruthenium(II) RuCl ₂ [(S)-binap][(R)-iphan] 【(S,R)-IPHAN触媒】 C ₅₃ H ₅₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ P ₂ Ru FW : 982.92	10532-68	100mg	18,000
	10532-95	500mg	70,000
Dichloro[(R)-tolbinap][(S)-dmapen]Ruthenium(II) RuCl ₂ [(R)-tolbinap][(S)-dmapen] 【(R,S)-DMAPEN触媒】 C ₅₈ H ₅₆ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru FW : 1015.00	10533-68	100mg	16,000
	10533-95	500mg	60,000
Dichloro[(S)-tolbinap][(R)-dmapen]Ruthenium(II) RuCl ₂ [(S)-tolbinap][(R)-dmapen] 【(S,R)-DMAPEN触媒】 C ₅₈ H ₅₆ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru FW : 1015.00	10534-68	100mg	16,000
	10534-95	500mg	60,000

(S,R)-IPHAN触媒¹⁾ 反応例**(S,R)-IPHAN触媒****(S,R)-IPHAN触媒 (RuCl₂[(S)-binap][(R,R,R)-iphan])によるテトラロン類の不斉水素化²⁾**

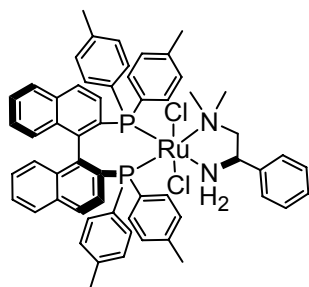
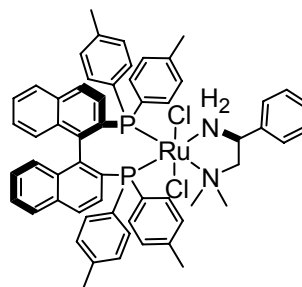
	S/C	conv., ee
	3,300	>99%, 95% ee
	5,000	99%, 96% ee

(S,R)-IPHAN触媒による3-キヌクリジンの不斉水素化³⁾

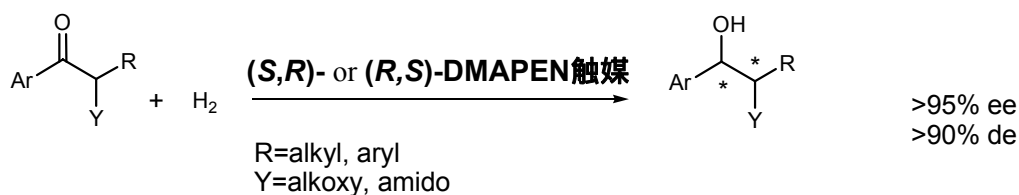
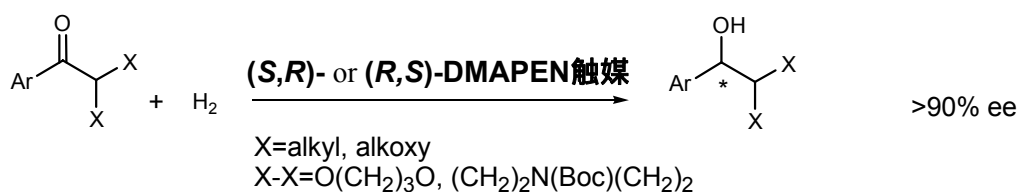
	S/C	conv., ee
	50,000	99%, 97% ee
	5,000	99%, 99% ee >98% de

1) 特許4286486.

2) Takeshi Ohkuma, Tomonori Hattori, Hirohito Ooka, Tsutomu Inoue, and Ryoji Noyori, *Org. Lett.*, 6, 2681(2004).3) (a)Noriyoshi Arai, Masaya Akashi, Satoshi Sugizaki, Hirohito Ooka, Tsutomu Inoue, and Takeshi Ohkuma, *Org. Lett.*, 12, 3380(2010). (b)WO2009/031526.

(S,R)- or (R,S)-DMAPEN触媒¹⁾ 反応例①**(S,R)-DMAPEN触媒****(R,S)-DMAPEN触媒**

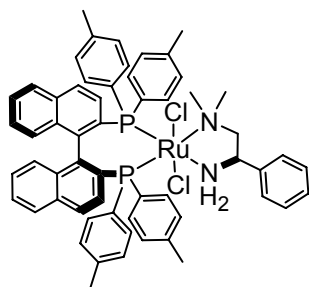
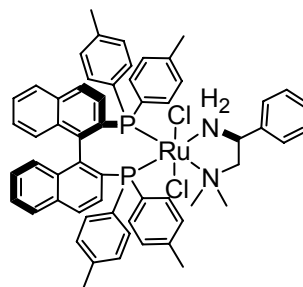
**(S,R)-DMAPEN触媒 (RuCl₂[(S)-tolbinap][(R)-dmapen]) または
(R,S)-DMAPEN触媒 (RuCl₂[(R)-tolbinap][(S)-dmapen]) によるアミノケトン類の不斉水素化²⁾**



	S/C (S,R)-DMAPEN	yield, ee de
	5,000	98%, 96% ee
	400	98%, 99% ee
 (racemic)	1,000	92%, 99% ee 92% de
 (racemic)	1,000	95%, 98% ee 94% de

1) 特許4482299

2) (a)Noriyoshi Arai, Hirohito Ooka, Keita Azuma, Toshio Yabuuchi, Nobuhito Kurono, Tsutomu Inoue, and Takeshi Ohkuma, Org. Lett., 9, 939(2007). (b)Hirohito Ooka, Noriyoshi Arai, Keita Azuma, Nobuhito Kurono, and Takeshi Ohkuma, J.Org.Chem., 73, 9084(2008).

(S,R)- or (R,S)-DMAPEN触媒 反応例②**(S,R)-DMAPEN触媒****(R,S)-DMAPEN触媒**

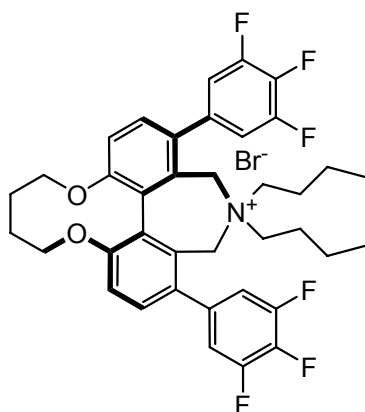
**(S,R)-DMAPEN触媒 (RuCl₂[(S)-tolbinap][(R)-dmapen]) または
(R,S)-DMAPEN触媒 (RuCl₂[(R)-tolbinap][(S)-dmapen]) によるカルコン類の不斉水素化¹⁾**



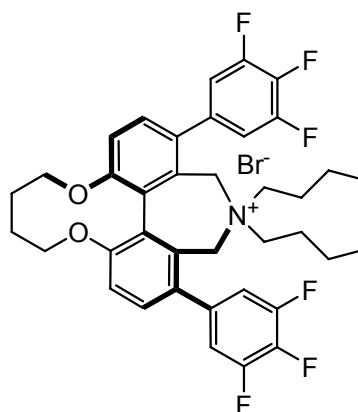
Ar=phenyl, alkylphenyl, halophenyl, etc
R=phenyl, alkylphenyl, *t*-Bu

	S/C (S,R)-DMAPEN	yield, ee
	10,000	99%, 97% ee
	1,000	95%, 97% ee
	1,000	96%, 95% ee
	1,000	86%, 97% ee

1) Noriyoshi Arai, Keita Azuma, Noriyuki Nii, and Takeshi Ohkuma, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 47, 7457(2008).

不斉相間移動触媒 (DIOXEAZEPINE¹⁾)

(R)-DIOXEAZEPINE

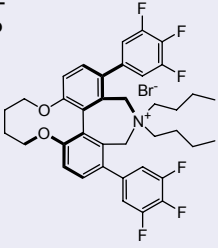
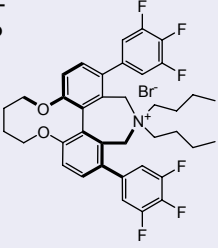


(S)-DIOXEAZEPINE

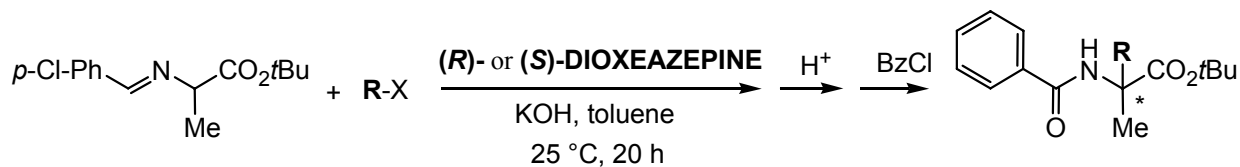
金属を含まないDIOXEAZEPINE触媒は、生成物への触媒由来金属混入を回避できることから、光学活性医薬品合成の有効な手段として期待されております。また、反応後の廃液に重金属を含まないなど、安全面、環境面の両方に配慮した触媒です。本触媒は光学活性 α, α -ジアルキルアミノ酸合成に特徴を有します。塩基に水酸化カリウムを用いても高S/C条件下に効率よく反応が進行します。

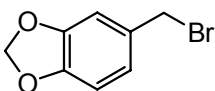
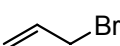
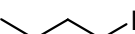
製品紹介

製造元: 日本曹達株式会社

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
(R)-Dioxeazepine Catalyst (15bR)-14,14-dibutyl-5,6,7,8,14,15-hexahydro-1,12-bis(3,4,5-trifluorophenyl)-13H-[1,6]benzodioxecino [9,8,7-def] [2]benzazepinium bromide $C_{38}H_{38}BrF_6NO_2$ FW : 734.61 	10530-68	100mg	35,000
(S)-Dioxeazepine Catalyst (15bS)-14,14-dibutyl-5,6,7,8,14,15-hexahydro-1,12-bis(3,4,5-trifluorophenyl)-13H-[1,6]benzodioxecino [9,8,7-def] [2]benzazepinium bromide $C_{38}H_{38}BrF_6NO_2$ FW : 734.61 	10531-68	100mg	35,000

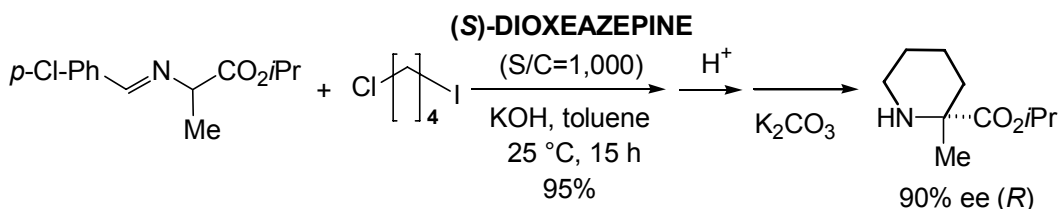
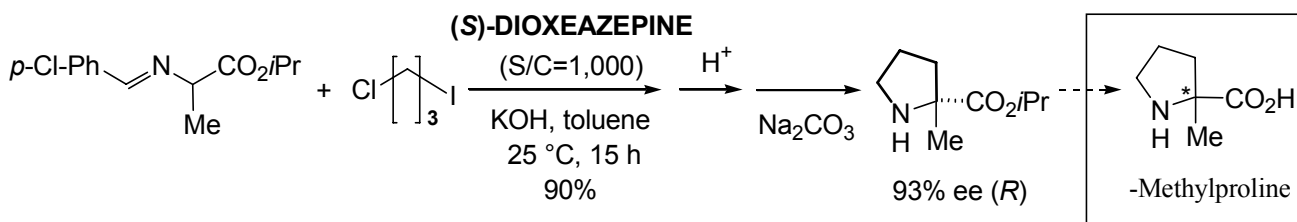
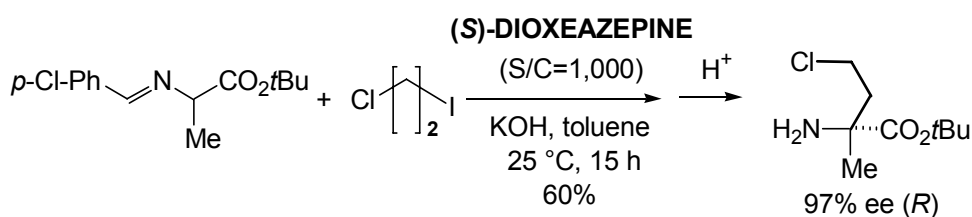
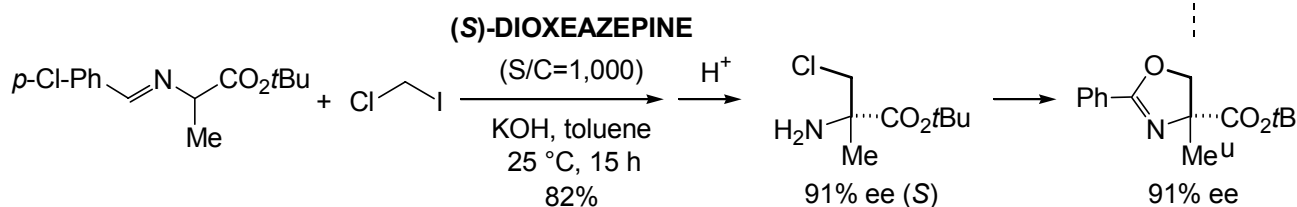
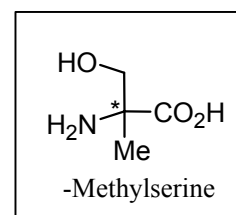
1) WO2009/125594

(R)- or (S)-DIOXEAZEPINE触媒の基本的な反応例

R-X	S/C	yield	ee
	5,000	85%	95% ee
	5,000	86%	96% ee
	1,000	87%	93% ee

応用例 DIOXEAZEPINE触媒による各種ジハロアルカンの反応とその展開

本触媒は穏和な条件でモノアルキルアミノ酸シッフ塩基への不斉アルキル化反応が行なえます。このため各種ジハロアルカンによる不斉アルキル化も可能です。



不斉水素化触媒 関連製品

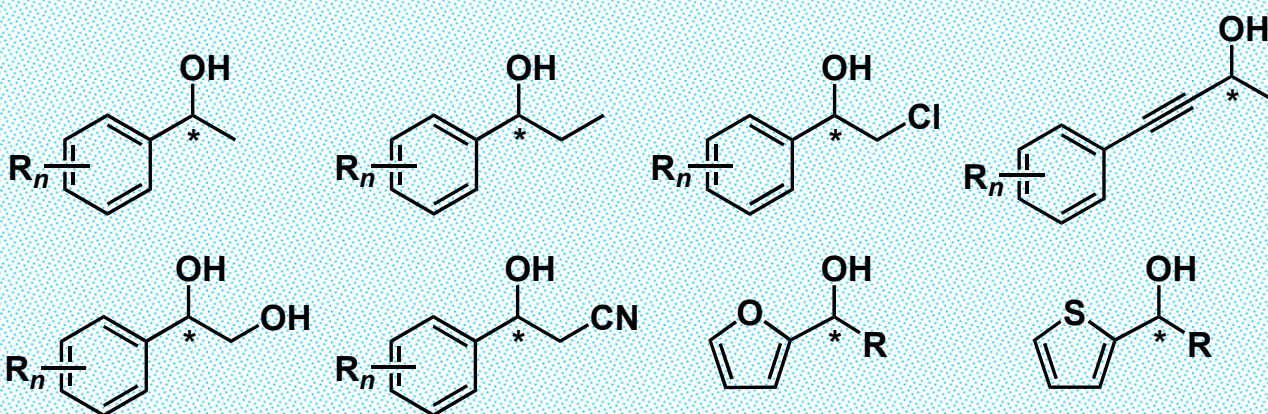
製品名	製品番号	包装	価格(¥)
Dichloro[(R)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl][(R)-1,1-bis(p-methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine]ruthenium(II) RuCl ₂ [(R)-binap][(R)-daipen]	11408-65	1g	90,000
	11408-95	200mg	25,000
Dichloro[(S)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl][(S)-1,1-bis(p-methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine]ruthenium(II) RuCl ₂ [(S)-binap][(S)-daipen]	11409-65	1g	90,000
	11409-95	200mg	25,000
Dichloro[(R)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl][(R,R)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuCl ₂ [(R)-binap][(R,R)-dpen]	11404-65	1g	80,000
	11404-95	200mg	22,000
Dichloro[(R)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl][(S,S)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuCl ₂ [(R)-binap][(S,S)-dpen]	11405-65	1g	80,000
	11405-95	200mg	22,000
Dichloro[(S)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl][(R,R)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuCl ₂ [(S)-binap][(R,R)-dpen]	11402-65	1g	80,000
	11402-95	200mg	22,000
Dichloro[(S)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl][(S,S)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuCl ₂ [(S)-binap][(S,S)-dpen]	11403-65	1g	80,000
	11403-95	200mg	22,000
(R)-(+)-BINAP (R)-(+)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl	04969-35	25g	95,000
	04969-55	5g	27,000
	04969-65	1g	8,000
(S)-(-)-BINAP (S)-(-)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl	04970-35	25g	95,000
	04970-55	5g	27,000
	04970-65	1g	8,000
rac-BINAP rac-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl	05069-35	25g	70,000
	05069-55	5g	22,000
	05069-65	1g	7,000
(R)-(+)-Tol-BINAP (R)-(+)-2,2'-Bis(di-p-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl	41105-55	5g	60,000
	41105-65	1g	17,000
(S)-(-)-Tol-BINAP (S)-(-)-2,2'-Bis(di-p-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl	41106-55	5g	60,000
	41106-65	1g	17,000
(R)-DAIPEN (R)-1,1-bis(p-methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine	11407-65	1g	32,000
	11407-95	200mg	13,000
(S)-DAIPEN (S)-1,1-bis(p-methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine	11406-65	1g	37,000
	11406-95	200mg	14,000
(R,R)-DPEN (1R,2R)-(+)-1,2-Diphenyl-1,2-ethanediamine	11444-35	25g	44,000
	11444-55	5g	15,000
	11444-65	1g	4,500
(S,S)-DPEN (1S,2S)-(-)-1,2-Diphenyl-1,2-ethanediamine	11445-35	25g	44,000
	11445-55	5g	15,000
	11445-65	1g	4,500

受託合成・受託開発

野依分子触媒や弊社独自の不斉還元触媒を利用し、
受託合成・受託開発をお引き受けいたします！



◆◇キログラムスケールで製造可能な化合物例



●関連製品

弊社では、本リーフレットに記載した品目に加えて下記の不斉合成用試薬を扱っております。カタログ、パンフレット等の資料もご用意しておりますので、ご請求下さい。

- ◇ 高選択的不斉水素化触媒（野依触媒）
- ◇ 水素移動型不斉還元触媒（野依触媒）
- ◇ 不斉ホスフィン配位子
- ◇ 不斉有機触媒
- ◇ 光学活性アミノ酸
- ◇ 光学活性化合物（キラルビルディングブロック）



関東化学株式会社

試薬事業本部 化学品開発部

103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 (03) 6214-1090
541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5番1号 (06) 6231-1672
812-0007 福岡市博多区東比恵2丁目22番3号 (092) 414-9361

<< <http://www.kanto.co.jp> E-mail: reag-info@gms.kanto.co.jp >>