アリールホウ素化合物の Lewis 酸触媒としての新展開

栗原秀樹^{*,**}・石原一彰^{**,***}・山本 尚^{*,**}

Recent Developments of Arylboron Compounds as Lewis Acid Catalysts

Hideki KURIHARA^{*,**}, Kazuaki ISHIHARA^{**,***} and Hisashi YAMAMOTO^{*,**}

Arylboron compounds with electron-withdrawing substituents at their aryl groups are water tolerant Lewis acid catalysts for various carbon-carbon bond formation reactions. For examples, tris(pentafluorophenyl)boron catalyzes aldol-type reaction of aldehydes and imines with silyl enol ethers, stereoselective rearrangement of epoxides, hydrosilation of carbonyl compounds, etc. 3,4,5-Trifluorophenylboronic acid promotes amidation reaction between carboxylic acids and amines. Bis(pentafluorophenyl)borinic acid catalyzes substrate selective dehydration reaction of *anti*-aldols, and Oppenauer oxidation of allylic, and benzylic alcohols.

Key words: Arylboron compounds, Lewis acids, Tris(pentafluorophenyl)boron, 3,4,5-Trifluorophenylboronic acid, Bis(pentafluorophenyl)borinic acid

1. はじめに

フッ素等を含む求電子性アリール基とホウ素原子が共有結合したアリールホウ素化合物 $\text{Ar}_n\text{B}(\text{OH})_{3-n}$ は、そのアリール基の数と求電子性で、ホウ素原子の Lewis 酸性とその近傍のかさ高さを制御することができる。特に、トリアリールホウ素 Ar_3B は古典的 Lewis 酸であるハロゲン化ホウ素と比較しても遥かに安定であり、またその立体的かさ高さも Lewis 酸触媒として魅力的である。また、アリールホウ酸 $\text{ArB}(\text{OH})_2$ やジアリールボリン酸 Ar_2BOH は Lewis 酸でありながら、分子内に水酸基を持つため、言わば、Lewis 酸-Brønsted 酸複合酸と見なせる。この水酸基を配位子交換に利用することにより、アルコール系の配位子や反応基質をホウ素上に直接的に導入できる。筆者らはこれらアリールホウ素化合物

Fig.1 Arylboron compounds as Lewis acids.

の Lewis 酸としての特性を生かした有用な触媒的有機反応を見いだしたので、以下、具体的に述べる。

2. トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素を触媒に用いる有機反応

トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素(**1c**)¹⁾はペンタフルオロフェニルリチウムと三塩化ホウ素を3対1で混ぜ合わせて調製する。現在では市販されており入手も容易である²⁾。また、酸素との反応性も低く、熱的にも(270℃まで加熱しても)安定な結晶性白色固体である。**1c**は有機溶媒に対する溶解性にも優れ、ヘキサンにも容易に溶解する。そのLewis酸性は三フッ化ホウ素と三塩化ホウ素の中間に位置する。これまで、**1c**は主にメタロセン触媒によるポリマー合成における助触媒、すなわち、メタロセンカチオン錯体の生成のために用いられ³⁾、通常の有機反応にはほとんど用いられることはなかった。筆者らは**1c**の強いLewis酸性と安定性に注目

* 名古屋大学大学院工学研究科生物機能工学専攻

**** 科學技術振興團（戰略的基礎研究）**

*** 名古屋大学難処理人工物研究センター ()

* Department of Biotechnology, Graduate School of Engineering, Nagoya University

** Japan Science and Technology Corporation
(CREST)

*** Research Center for Advanced Waste and Emission Management, Nagoya University ()

し、湿気等で分解しやすい古典的 Lewis 酸に代わる次世代の Lewis 酸触媒となることを見いだした。

2.1. シリルエノールエーテル類を求核剤に用いる炭素-炭素結合形成反応

2.1.1. アルデヒド、アセタール、オルトエステルとの反応^{4a,c)}

古典的 Lewis 酸を用いるシリルエノールエーテルとアルデヒドとの向山アールドール反応⁵⁾は、一般に、化学量論量の Lewis 酸を必要とし、厳密な無水条件下で行わなくてはならない。しかし、その代わりに、1–2 mol % の触媒 **1c** を用いれば、途中で失活することなく反応は円滑に進行する。用いるアルデヒドは芳香族、脂肪族のいずれでもよい。表 1 に代表的な例を示す。特筆すべきは、市販のホルマリン水溶液をそのまま反応に用いて、カルボニルの α 位をヒドロキシメチル化できることである (entry 5)⁶⁾。このことは反応系に水が混在しても、**1c** はなお十分な触媒活性を維持することを示す。また、ケテンシリルアセタールもシリルエノールエーテル

Table 1 Tris(pentafluorophenyl)boron catalyzed aldol-type reactions.

$ \begin{array}{c} \text{R}^1\text{C}=\text{C}(\text{OTMS})\text{R}^2 + \text{R}^4\text{CHO} \\ \text{or} \\ \text{R}^5\text{CH}(\text{OMe})\text{X} \end{array} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{1c (2-10 mol\%)}} \begin{array}{c} \text{R}^4\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{C}(\text{OR}^3)=\text{O} \\ \text{or} \\ \text{R}^5\text{CH}(\text{OMe})\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{C}(\text{OR}^3)=\text{O} \end{array} $			
entry	R ⁴ CHO or R ⁵ CH(OMe)X	silyl enol ether	yield (%)
1	Ph(CH ₂) ₂ CHO		78
2			90 ^{b)}
3			84
4	PhCHO		94 ^{c)}
5	HCHO		65
6	CH(OMe) ₃		65
7	MeOCH ₂ Cl		72
8	PhCH(OMe) ₂		95 ^{e)}

a) *E/Z*=84:16. b) *syn/anti*=38:62. c) *syn/anti*=36:64. d) *E/Z*=2:98.

e) *syn/anti*=62:38.

と同様に用いることができる。親電子剤としては、アルデヒドのみならず、クロロメトキシメタン、ジメチルアセタール⁷⁾、オルトエステル等も使用可能である (entries 6–8)。

2.1.2. イミンのアールドール型反応^{4b,c)}

1c の Lewis 酸としての優れた触媒能は、特に、イミンとケテンシリルアセタールのアールドール型反応において遺憾なく発揮される。この反応に用いられる古典的 Lewis 酸は四塩化チタンが代表的であるが⁸⁾、反応は触媒的に進行しない。これはイミンの強力な配位能や生成物の塩基性によってすぐに触媒が失活してしまうためであり、一般に、酸触媒による含窒素化合物の縮合反応は非常に困難である。一方、**1c** の求核攻撃に対する耐久性と熱的安定性、含窒素化合物との速い配位-解離平衡を考えれば¹⁾、**1c** がイミンのアールドール型反応の優れた触媒⁹⁾になることが理解できる。

イミンとしては脱保護の容易な *N*-ベンジルイミンを選んだ。その結果を表 2 に示す。大抵の場合、反応は円滑に進行する。特に、エナミン経由の副反応が起こりやすい脂肪族イミンに対しても適用可能なことは注目に値する (entries 6, 7)。*N*-ベンジリデンベンジルアミンへのケテンシリルアセタールの反応性は *E* 型、無置換型、二置換型、*Z* 型ケテンシリルアセタールの順に低下する。シン、アンチのジアステレオ選択性はケテンシリル

Table 2 Tris(pentafluorophenyl)boron catalyzed aldol-type reaction of imines.

$ \begin{array}{c} \text{R}^1\text{C}=\text{C}(\text{OTMS})\text{OR}^3 + \text{R}^4\text{CH}=\text{NBn} \\ \xrightarrow[\text{2) NaHCO}_3\text{aq.}]{\text{1) 1c (0.2-5 mol\%)}, \text{toluene, -78 }^\circ\text{C}-\text{rt}} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}^4\text{CH}(\text{NHBn})\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{C}(\text{OR}^3)=\text{O} \end{array} $					
entry	imine	ketene silyl acetal	<i>E</i> : <i>Z</i>	yield [%]	<i>anti</i> : <i>syn</i>
1	PhCH=NBn			99	
2			85 : 15	>99	81 : 19
3			>99 : 1	99	80 : 20
4			<1 : 99	48	26 : 74
5				68	
6	PrCH=NBn			>99	
7			85 : 15	84	[62 : 38] ^{a)}

a) Stereochemistry of products was not determined.

アセタールのオレフィンの立体化学に依存し、*E* 体はアンチ体を *Z* 体はシン体を優先的に与える (entries 2–4, 7)。

また、1c は脱保護の容易な *N*-トリメチルシリルイミンのアldール型反応にも有効で、一および二置換型ケテンシリルアセタールとの反応では β -アミノエステルを高収率で与える。興味深いことに、式 1 の反応では、*t*-ブタノールで反応を停止すると 11 が得られ、そのシン、アンチ比は >95:5 となる。また 11 は 2*M* 塩酸で容易に脱シリル化できフリーの β -アミノエステルをほぼ定量的に与える。また、反応終了後、ワンポットで臭化メチルマグネシウムを加えることで、一挙に β -ラクタムを 41% の収率で得ることができる⁸⁾ (式 2)。

2.1.3. α, β -不飽和カルボニル化合物との 1,4-付加反応^{4a,c)}

1c はエノンとシリルエノールエーテルとの Michael 付加反応にも高い触媒活性を示す¹⁰⁾。たとえば、式 3 に示すように、ベンジリデンアセトンとアセトフェノンのシリルエノールエーテルとの反応では、2 mol% の 1c を用いるだけで Michael 付加体を高収率で得ることができる。

2.2. エポキシドの立体選択的転位反応¹¹⁾

エポキシドからカルボニル化合物への転位反応は Lewis 酸で促進される典型的な例である。促進剤としては三フッ化ホウ素エーテル錯体がよく用いられるが¹²⁾、化学量論量必要である。一方、ホウ素触媒 1c も同等の Lewis 酸性を有するため、言わばかさ高い安定な三フッ化ホウ素触媒と見なせる。1c をこの転位反応に適用すれば、触媒のかつ立体選択的に進行させることができ

Table 3 Tris(pentafluorophenyl)boron catalyzed rearrangement of epoxide 13.

Lewis acid	conditions	yield (%)	14 : 15
1c (1 mol%)	toluene (60 °C, 2.5 h)	>99	98 : 2
1c (10 mol%)	CH ₂ Cl ₂ (-20 °C, 1 h)	>99	44 : 56
1c (1 mol%)	THF (60 °C, 2.5 h)	no reaction	—
MABR (200 mol%)	CH ₂ Cl ₂ (-20 °C, 1 h)	73	100 : 0
SbF ₅ (150 mol%)	toluene (-78 °C, 2 h)	79	15 : 85
BF ₃ ·Et ₂ O (200 mol%)	benzene (25 °C, 2 h)	55	33 : 67
Sc(OTf) ₃ (10 mol%)	toluene (-40 °C, 1.5 h)	>99	26 : 74

る。

表 3 に、三置換エポキシド 13 の転位反応における Lewis 酸触媒の比較と溶媒効果を示す。反応は 1 mol% の 1c 存在下、トルエン中 60 °C で円滑に進行し、定量的に生成物を与える。このときのアルキルおよびヒドリッドシフト体の比は 98 : 2 と通常の Lewis 酸と逆の選択性である。この高い選択性はかさ高いアルミニウム錯体メチルアルミニウムビス(4-プロモ-2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシド)(MABR)と同様であり¹³⁾、1c のかさ高さが選択性に関与していることが示唆される。また、この選択性は溶媒にも大きく依存しており、塩化メチレン中ではほとんど選択性は得られない。一方、THF 中では 60 °C まで昇温しても全く反応は進行しない。

一方、一置換および二置換エポキシドの場合、先の三置換エポキシドとは対照的に、トルエン中では転位反応は妨げられ、むしろ THF 中で収率よく進行する(式 4)。

また、式 5 に示すエポキシアルコールの転位反応ではブチル基がシフトしたアルドール体のみが得られ、アルドール合成の一手法としても有用である¹⁴⁾。

2.3. その他の反応

他にも, **1c** は α, β -不飽和アルデヒドとジエンの Diels-Alder 反応や桜井-細見アリル化反応にも優れた触媒能を発揮する^{4c)}(式 6, 7)。

筆者ら以外にも, 最近, Piers らは, 1–4 mol% の **1c** と 1 当量のトリフェニルシランを用いた芳香族カルボニル化合物のヒドロシリル化を報告している(式 8)¹⁵⁾。この反応では, エステルの反応性が最も高く, 反応速度実験により **1c** はカルボニル基ではなく, シリル基上のヒドリドを活性化すると結論づけている。また山本(嘉)らは, 20 mol% の **1c** 存在下トリブチルチンヒドリドを用いたアレンのヒドロスタニル化を報告している(式 9)¹⁶⁾。この反応では合成中間体として重要なビニルスズを高い位置選択性で得ている。反応は **1c** がアレンの内部オレフィンに配位し, ジッターイオン中間体を経て進行する。

3. 3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸を触媒に用いるアミド化反応¹⁷⁾

求電子性アリール基を 1 つ備えるアリールホウ酸は相当するトリアリールホウ素やジアリールボリン酸に比べ Lewis 酸性は弱いものの, ホウ素近傍の立体障害は最も緩和されており, 選別反応によっては高い触媒活性を発現する。このタイプのホウ酸として代表的なものに市販の 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルホウ酸がある。このものと適当なキラル配位子を組み合わせれば高活性なキラル Lewis 酸触媒となる。キラルアシロキシ

ホウ素触媒 (CAB)^{18a, b)} や Brønsted 酸複合型キラル Lewis 酸触媒 (BLA)^{18c)} がその例であるが, これらについては本論文の主旨でないので今回は省略する。ここでは, ホウ酸そのものの特徴を生かした触媒反応として, カルボン酸とアミンからの脱水によるアミド縮合反応¹⁹⁾について述べる。

表 4 には, 種々のアリールホウ酸触媒のアミド化反応における活性の比較を示す。反応はフラスコ上部に連結したソックスレー管にモレキュラーシーブス 4 Å を詰め, 脱水しながらトルエン還流を行う。触媒には電子求引基をパラとメタ位に有するアリールホウ酸がよく (entries 1–4), 中でも 3,4,5-トリフルオロフェニルホウ酸 (**2a**) が最も優れている。一方, オルト位の置換基は触媒活性を著しく低下させ, 無触媒では反応はほとんど進行しない (entries 6–8)。

Table 4 Amidation reaction catalyzed by various boronic acids.

entry	Ar	yield (%)	entry	Ar	yield (%)
1	3,4,5-F ₃ C ₆ H ₂	74	5	C ₆ H ₅	23
2	3-NO ₂ C ₆ H ₄	60	6	2,4,6-(CF ₃) ₃ C ₆ H ₂	21
3	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	56	7	2,3,4,5-F ₄ C ₆ H	11
4	4-CF ₃ C ₆ H ₄	54	8	no catalyst	<2

本触媒反応は, 1 mol% のホウ酸触媒 **2a** を用いるだけで, 一級および二級アミンいずれの場合にも円滑に進行し, 目的とするアミドを高収率で生成する(表 5)。非常にかさ高い 1-アダマンタンカルボン酸に対してもメシチレンを溶媒に用いれば, 相当するアミドを良好な収率で得ることができる。また, 安息香酸やアニリンのような芳香族原料に対しても本触媒は有効である。

また, 適当なアミノ酸に本アミド化反応を用いると, 選択的にラクタムが得られる(表 6)。面白いことに, L-プロリンを用いた場合, 二量体が 94% で得られ, α 位のエヒ化はほとんど起こらない。

反応機構は反応中間体の ¹H NMR および IR スペクトル分析等から次のように考えられる(図 2)。まず, アリールホウ酸とカルボン酸が脱水縮合し, モノアシロキシホウ素 (**16**) を生成する。続いて, この活性中間体に対

Table 5 Amidation reaction between carboxylic acids and amines catalyzed by **2a**.

$\text{R}^1\text{CO}_2\text{H} + \text{R}^2\text{R}^3\text{NH} \xrightarrow[\text{solvent, reflux, } -\text{H}_2\text{O}]{\text{2a (1 mol\%)}} \text{R}^1\text{CONR}^2\text{R}^3$				
carboxylic acid	amine	solvent	time (h)	yield (%)
toluene	18	96
	xylene	20	56
	mesitylene	14.5	99
		mesitylene	4	99
xylene	18	96
mesitylene	2	92
xylene	29	99
mesitylene	20	95

Table 6 Lactamization reaction of aminocarboxylic acids catalyzed by **2a**.

$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2 \xrightarrow[\text{xylene}]{\text{2a (1-5 mol\%)}} \text{Lactam}$			
aminocarboxylic acid	time (h)	product	yield (%)
11		94 ^a
18		90
22		93

^a Anisol was used as solvent.

シアミンが求核攻撃し、アミドが生成すると同時にアリールホウ酸が再生する。つまり、アリールホウ酸は単なる Lewis 酸触媒としてではなく、その水酸基を巧みに活かすことで、カルボン酸の水酸基を活性化している。

Fig. 2 Proposed catalytic cycle.

4. ビス(ペンタフルオロフェニル)ボリン酸を触媒に用いる有機反応

一般に、ジアリールボリン酸は不安定であり、徐々にアリールホウ酸へと分解していく。しかし、求電子性アリール基を有するジアリールボリン酸は比較的安定な化合物である。ジアリールボリン酸 **2-3b** は相当するアリールマグネシウムブロミドとホウ酸トリメチルから、また **1b**²⁰⁾ はビス(ペンタフルオロフェニル)ジメチルスズから三塩化ホウ素へのトランス金属化で容易に合成でき、いずれも酸処理後昇華によって白色固体として単離できる。その Lewis 酸性については、トリアリールホウ素とアリールホウ酸の間に位置する。ここでは、ジアリールボリン酸の特徴、すなわち、アリール基がホウ酸より 1 つ増えることにより向上したホウ素の Lewis 酸性とその近傍のかさ高さ、そしてホウ素上に残った 1 つの水酸基をうまく利用した触媒反応について述べる。

4.1. アルドールの基質選択的脱水反応²¹⁾

種々のアリールホウ素化合物の向山アルドール反応における触媒活性を比較すると、やはり、**1c** が最も高く、ジアリールボリン酸もそれに近い高い活性を示す(表 7)。一方、対応するアリールホウ酸には全く活性がないことから(entry 4)、アリール基が 1 つ増えるとかかなり Lewis 酸性が向上することがわかる。ここで注目すべきは、ジアリールボリン酸を用いたときにだけ、アルドールの脱水体 **18** が得られることである(entries 1, 3)²²⁾。

そこで反応条件を検討したところ、THF 中 **1b** を触媒に用いたときに、最も脱水反応が促進されることがわかった。表 8 に様々なアルドール体の脱水反応の結果を示す。反応はアルドールの R^1 , R^2 が脂肪族、芳香族に関

Table 7 Mukaiyama aldol reaction catalyzed by various arylboron compounds.

$$\text{PhCHO} + \text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{OTMS} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2, -78^\circ\text{C}, 1\text{ h}]{\text{Ar}_n\text{B}(\text{OH})_{3-n} (2\text{ mol}\%), \text{H}^+}$$

entry	Ar _n B(OH) _{3-n}	yield of 17 [18] (%)
1	1b	89 [7]
2	2b	98 [0]
3	3b	89 [10]
4	1a	0 [0]
5	1c	98 [0]

Table 8 Dehydration of β-hydroxy carbonyl compounds catalyzed by diaryborinic acids.

$$\text{R}^1\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{R}^3)\text{C}(\text{R}^2)=\text{O} \xrightarrow[\text{THF, ambient temp.}]{\text{1b (5-10 mol}\%)}$$

entry	aldol syn : anti	conversion (%)	recovered aldol (%), syn : anti
1		>99	
2		>99	
3		97	
4		83 : 17	24, 76, >99 : 1
5		54 : 46	42, 58, 87 : 13

係なく進行する。また興味深いことに、本手法をアルドールのシン、アンチ体混合物に適用すると、アンチアルドールが優先して脱水され、未反応のアルドールのほとんどがシン体となる。

脱水反応のアンチ選択性についてはボリン酸とアルドールから生じる環状ボリン酸エステル中間体から説明できる(図3)。脱水はα位の脱プロトン化を経て進行す

Fig.3 Mechanism of the *anti*-aldol-selective dehydration.

る。その時、α位の水素はそのカルボニル面と垂直、すなわち擬アキシャル位にあるとき脱プロトン化が起りやすいと考えられる。シン体から生成する環状中間体は1,3-ジアキシャル反発により水素は擬アキシャル位を取りづらいため、平衡がアルドールとボリン酸側に偏り、その結果アンチアルドール体が優先して脱水される。

4.2. アリールおよびベンジルアルコールの Oppenauer 酸化反応²³⁾

Oppenauer 酸化反応は二級アルコールをケトンに酸化する良い方法である²⁴⁾。その有用性は、二重や三重結合、アルデヒド、アミン、硫黄元素を含む官能基等を酸化しないという高い官能基選択性にある。しかし、通常、一級アルコールの酸化は反応剤が塩基性のため、酸化に続くアルドール反応などの副反応が主となってしまう²⁵⁾。ジアリールボリン酸はその水酸基を効果的に利用することで、本酸化反応の優れた触媒となる。

表9に、(S)-ペリリルアルコールの酸化反応における、種々のアリールホウ素化合物の触媒活性の比較を示す。1-2 mol%の触媒を用い、ヒドリド受容体として6当量のジバルアルデヒドを使用した。ジアリールボリン酸、特に**1b**が最も高い活性を示す(entries 2 v.s. 4, 5)。これに対し、**1a**には全く活性がない。興味深いのは、**1c**が**1b**と同等の活性を示すことである。これは本反応条件下で**1c**は徐々に分解してボリン酸**1b**とトリフルオロベンゼンに、最終的にはホウ酸**1a**になるためである。つまり、真の触媒活性種は**1c**ではなく**1b**である。従って、本反応での触媒活性の向上にはボリン酸の分解を防ぐ工夫が必要である。ボリン酸は一般に中性あるいは

Table 9 The catalytic activities of aryboron compounds in the Oppenauer oxidation of periaryl alcohol.

entry	catalyst (mol%)	conditions (°C, h)	yield (%)
1	1a (2)	80, 3	0
2	1b (1)	40, 3	92
3	1c (1)	40, 3	48
4	3b (1)	40, 3	58
5	2b (2)	80, 3	47

Table 10 Bis(pentafluorophenyl)borinic acid catalyzed Oppenauer oxidation.

entry	alcohol	1b (mol%)	time (h)	yield (%)
1		1	3	95 ^{a)}
2		1	3	98 ^{b)}
3		1	2	>99
4		2	42	85
5		2	5	90
6		2	5	20
7	<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₇ OH	2	6	<26
8	<i>t</i> -Bu-	2	8.5	49 ^{d)}

^{a)} *E*:*Z*=99:1. ^{b)} *E*:*Z*=72:28. ^{c)} *cis*:*trans*=65.5:34.5. ^{d)} 51% of the recovered alcohols (*cis*:*trans*=65.5:34.5).

は塩基性で分解されやすく、酸性条件下では比較的安定である²⁰⁾。本反応におけるボリン酸の分解は、生成する水やアルデヒドまたは原料のアルコールのホウ素上への求核付加が原因と推察でき、実際、反応系への硫酸マグネシウムの添加が触媒活性向上に有効である。

表 10 に最適条件下での **1b** を触媒に用いた酸化反応の結果を示す。一級、二級を問わずいずれのアリルアルコールでも酸化反応は円滑に進行し、目的とする不飽和カルボニル化合物を与える (entries 1–3)。しかし、ネロールの酸化反応ではオレフィンの異性化が起こり、ゲラニールとネラールの混合物が得られる (entry 2)。本反応は一級のベンジルアルコールや環状の二級ベンジルアルコールに対しても有効である。一方、かさ高いベンジルアルコールや飽和アルコールについては著しく反応性が低下する (entries 6–8)。

これらの結果より本手法はアリルアルコールの選択的酸化に非常に有効であることがわかる。たとえば、シン-アンチ比が 42:58 のカルベオールの酸化反応を 1 mol % の **1b** を用いて行くと、シン体が優先して酸化されカルボンを 48% の収率で与え、回収されるカルベオールは 98% アンチ体であった (式 10)。また、ゲラニールと β -シトロネロールの 1 対 1 混合物の酸化反応を同様に行うと、アリルアルコールであるゲラニールが優先して酸化され、得られるゲラニールとシトロネラールの比は 93:7 になった (式 11)。

5. おわりに

求電子性置換基を有するアリールホウ素化合物は空気

中で取り扱える比較的安定な Lewis 酸触媒であり、様々な有機反応の高活性触媒として利用できることがわかってきた。そして、これらのホウ素化合物はホウ素近傍のかさ高さや共存する水酸基を武器に高度な立体選択性を発現できることも魅力である。また、不斉触媒への応用でも優れた機能性がすでに見いだされている¹⁸⁾。古典的 Lewis 酸に代わる次世代の Lewis 酸触媒として、今後ますます、この分野の展開が期待される。最後に本研究の協同研究者である花木直幸博士、舟橋美由紀修士、大原卓学士に感謝の意を記させていただく。

(平成9年8月29日受理)

文 献

- 1) 1c の合成については以下を参照されたい: A.G. Messey, A.J. Park, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 245 (1964); *idem*, *ibid.*, **5**, 218 (1966)
- 2) 1c はトーソアクソ社より好意によりいただいている。Now, 1c is commercially available from Strem Chemicals, Inc.
- 3) X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10015 (1994)
- 4) (a) K. Ishihara, N. Hanaki, H. Yamamoto, *Synlett*, **1993**, 577; (b) K. Ishihara, M. Funahashi, N. Hanaki, M. Miyata, H. Yamamoto, *ibid.*, **1994**, 963; (c) K. Ishihara, N. Hanaki, M. Funahashi, M. Miyata, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1721 (1995)
- 5) T. Mukaiyama, T. Banno, K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7503 (1974); T. Mukaiyama, *Org. React.*, **28**, 203 (1982)
- 6) S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **1991**, 2187; S. Kobayashi, I. Hachiya, *J. Org. Chem.*, **59**, 3590 (1994); S. Kobayashi, I. Hachiya, H. Ishitani, M. Araki, *Synlett*, **1993**, 472
- 7) H. Sakurai, K. Sasaki, A. Hosomi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3195 (1983); T. Mukaiyama, S. Kobayashi, M. Murakami, *Chem. Lett.*, **1984**, 1759; S. Murata, A. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron*, **44**, 4259 (1988)
- 8) I. Ojima, S. Inaba, K. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, **18**, 3643 (1977)
- 9) イミンの触媒的アルドール型反応については以下を参照されたい: G. Guanti, E. Narisano, L. Banfi, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4331 (1987); T. Mukaiyama, K. Kashiwagi, S. Matsui, *Chem. Lett.*, **1989**, 1397; T. Mukaiyama, H. Akamatsu, J. S. Han, *ibid.*, **1990**, 889; M. Onaka, R. Ohno, N. Yanagiya, Y. Izumi, *Synlett*, **1993**, 141; S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Org. Chem.*, **62**, 232 (1997)
- 10) Lewis 酸触媒による Michael 付加については以下を参照されたい: T. Sato, Y. Wakahara, J. Otera, H. Nozaki, *Tetrahedron*, **47**, 9773 (1991); S. Kobayashi, I. Hachiya, T. Takahori, M. Araki, H. Ishitani, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 6815 (1992)
- 11) K. Ishihara, N. Hanaki, H. Yamamoto, *Synlett*, **1995**, 721
- 12) Y. Fujimoto, Y. Kanazawa, Y. Ikuina, K. Kakinuma, N. Ikekawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1107
- 13) (a) K. Maruoka, R. Bureau, T. Ooi, H. Yamamoto, *Synlett*, **1991**, 491; (b) K. Maruoka, T. Ooi, H. Yamamoto, *Tetrahedron*, **48**, 3303 (1992); (c) K. Maruoka, N. Murase, R. Bureau, T. Ooi, H. Yamamoto, *ibid.*, **50**, 3663 (1994)
- 14) K. Maruoka, M. Hasegawa, H. Yamamoto, K. Suzuki, M. Shimazaki, G. Tsuchihashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3827 (1986)
- 15) D.J. Parks, W.E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9440 (1996)
- 16) V. Gevorgyan, J.-X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **62**, 2963 (1997)
- 17) K. Ishihara, S. Ohara, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **61**, 4196 (1996)
- 18) 3b を用いたキラル Lewis 酸触媒については以下を参照されたい: (a) K. Ishihara, M. Mouri, Q. Gao, T. Maruyama, K. Furuta, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11490 (1993); (b) K. Ishihara, T. Maruyama, M. Mouri, Q. Gao, K. Furuta, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3483 (1993); (c) K. Ishihara, H. Kurihara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3049 (1996)
- 19) (a) A. Pelter, T.E. Levitt, P. Nelson, *Tetrahedron*, **26**, 1539 (1970); (b) G. Trapani, A. Reho, A. Latrofa, *Synthesis*, **1983**, 1013; (c) J. Tani, T. Oine, I. Inoue, *ibid.*, **1975**, 714; (d) D.B. Collum, S.-C. Chen, B. Ganem, *J. Org. Chem.*, **43**, 4393 (1978)
- 20) R.D. Chambers, T. Chivers, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 3933
- 21) K. Ishihara, H. Kurihara, H. Yamamoto, *Synlett*, **1997**, 597
- 22) アルドールの脱水反応については以下を参照されたい: (a) E.J. Corey, N.H. Andersen, R.M. Carlson, J. Paust, E. Vedejs, I. Vlittas, R.E. K. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3245 (1968); (b) G. Stork, C.S. Shiner, J.D. Winkler, *ibid.*, **104**, 310 (1982)
- 23) K. Ishihara, H. Kurihara, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, **62**, 5664 (1997)
- 24) Oppenauer 酸化の総説は以下を参照されたい:

C. Djerassi, *Org. React.*, **6**, 207 (1951); C.F. de Graauw, J.A. Peters, H. van Bakkum, J. Huskens, *Synthesis*, **1994**, 1007
 25) Y. Ishii, T. Nakano, A. Inada, Y. Kishigami,

K. Sakurai, M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, **51**, 240 (1986); K. Krohn, B. Knauer, J. Kpke, D. Seebach, A.K. Beck, M. Hayakawa, *Synthesis*, **1996**, 1341

第 56 卷第 2 号予定

巻 頭 言

生物科学における有機合成化学.....市原 耿民

総説および総合論文

隣接ジオール制御素子による不斉空間の構築とニトロソ-オレフィン [3 + 2] 環化付加
 反応の立体制御への応用.....斎藤 清機ら
 触媒活性種モデルとしての有機パラジウム錯体の合成と反応性.....榎木 啓人ら
 分子フッ素を用いたフッ素化反応と含フッ素生理活性物質合成への応用.....豊田 朱美ら
 抗 HIV-1 活性 *Calophyllum* クマリンの化学.....石川 勉
 合成ペプチドによるイオンチャネル機能の創出.....二木 史朗
 軸性キラル試薬を用いる有機化合物の絶対配置決定法－軸性キラリティー法について.....福士 幸治

ラ ウ ン ジ

ノスカールの開発裏話.....吉岡 孝雄ら

ケミカルス覚え書き

トヨチーム・LIP(固定化リパーゼ).....曾我部行博

十 字 路

・重複不斉誘導.....石川 彰彦
 ・早期および後期遷移金属.....榎木 啓人
 ・ヘリックスバンドル.....二木 史朗
 ・軸性キラリティー.....福士 幸治

新しい合成ほか