

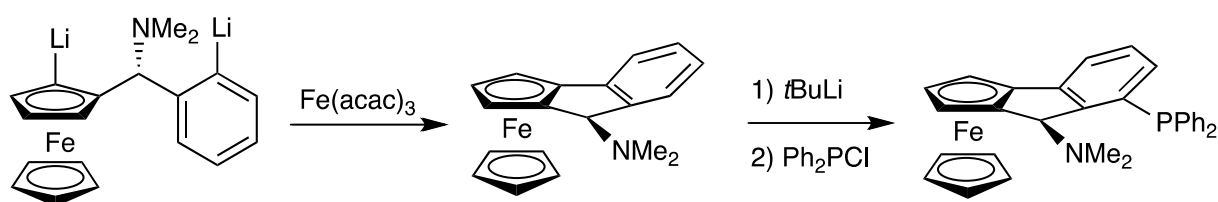
光学活性フェロセン化合物の合成

1. Preparation of Chiral Homoannularly Bridged N,P-Ferrocenyl Ligands by Intramolecular Coupling of 1,5-Dilithioferrocenes and Their Application in Asymmetric Allylic Substitution Reactions

S. Fukuzawa, M. Yamamoto, M. Hosaka, S. Kikuchi, *Eur J. Org. Chem.*, 5540-5545 (2007).

研究担当学生, 山本雅久 (修士), 保坂光輝 (4年)

1, 5-ジリチオフェロセンに鉄触媒を加えると, 分子内カップリング反応が進行し, 環化生成物が生成します。この化合物を, ブチルリチウムでリチオ化するとベンゼン環にリチオ化が起こり, リンで捕捉すると, 新規なホスフィン配位子が合成できます。この, 配位子はパラジウム触媒不斉アリル位置換反応に有効に作用します。

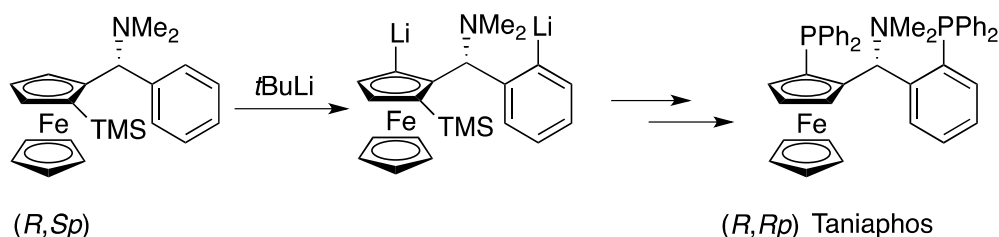


2. Unexpected 1,5-Dilithiation of Chiral σ -TMS Blocked (Dimethylamino)phenylmethylferrocene: An Alternative Approach to Chiral Ferrocenyl 1,5-Diphosphanes

S. Fukuzawa, M. Yamamoto, S. Kikuchi, *J. Org. Chem.*, **72**, 1514-1517 (2007).

研究担当学生, 山本雅久 (修士)

オルト位封鎖アミノフェロセンを *tert*-ブチルリチウムでリチオ化をするとフェロセンのシクロペンタジエニル環だけでなく, ベンゼン環もリチオ化されることを発見しました。ジリチオ化生成物をホスフィンで捕捉すると, 配位子である Taniaphos が得られます。Taniaphos は金属触媒を用いる不斉合成において優れた配位子として知られています。



光学活性 1, 2-ジアセトキシフェロセンを出発原料に用い, ジアジドフェロセンをへてジアミノフェロセンの合成に成功しました。この化合物は, ルテニウム触媒ケトンへの水素移動反応の配位子として作用します。生成するアルコールは最大 75% 鏡像体過剰率で得られます。

