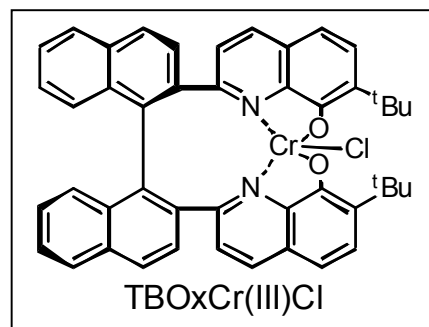


## Graphical Abstract

### Metal and non-metal catalysis for asymmetric synthesis: Ligand design for new reactivity and higher selectivity

Hisashi Yamamoto (University of Chicago)

A new class of chiral ligand, tethered bis(8-quinolinol) (TBOxH) is developed. Its chromium complex, TBOxCrCl, (3 mol%) effectively catalyzes the pinacol coupling reaction of aromatic aldehydes at room temperature with high yield (up to 94%), high diastereoselectivity (up to dl : meso = 98 : 2), and high enantioselectivity (up to 98%). The scope of the present method turns out not to be limited to aromatic aldehyde derivatives, as cyclohexanecarboxaldehyde undergoes pinacolization as well (44% yield, dl : meso = 93 : 7, 84% ee). The method provides an efficient access to enantioenriched 1,2-diols.<sup>1</sup>



The utility of the new chiral ligand, tethered bis(8-quinolinol) (TBOxH) is further explored. Its chromium complex, TBOxCr(III)Cl, effectively catalyzes the Nozaki-Hiyama allylation reactions<sup>2</sup> of various aldehydes at room temperature with high yield (up to 95%), and high enantioselectivity (up to 99% ee). The scope of the present method is shown to be wide and this method represents an efficient access to chiral homoallylic alcohols.<sup>3</sup>

**Reference:** (1) Takenaka, N.; Xia, G.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13198-13199.

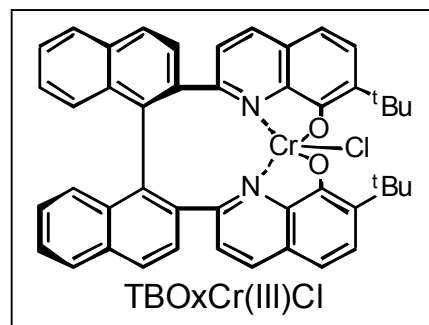
(2) (a) Okude, Y.; Hirano, S.; Hiyama, T.; Nozaki, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3179-3181. (b) Hiyama, T.; Kimura, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron. Lett.* **1981**, 1037-1040. (c) Takai, K.; Kimura, K.; Kuroda, T.; Hiyama, T.; Nozaki, H. *Tetrahedron. Lett.* **1983**, 5281-5284. (d) Takai, K.; Kuroda, T.; Nakatukasa, S.; Oshima, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron. Lett.* **1985**, 5585-5588.

(3) Xia, G.; Yamamoto, H; in press

### 不斉合成における触媒設計 (金属触媒とプレンステッド酸触媒)

山本 尚 (シカゴ大学)

我々は、新しい不斉配位子として tethered bis(8-quinolinol) (TBOxH) を開発し、その機能について検討した。TBOxH 配位子を有するクロム錯体 TBOxCrCl (3 mol%) は、aromatic aldehydes の pinacol coupling 反応において効果的な触媒として機能し、対応する生成物が高収率 (up to 94%)、高ジアステレオ選択的 (up to dl : meso = 98 : 2)、高エナンチオ選択的 (up to 98%) に得られた。本反応は aromatic aldehyde のみでなく、例えば cyclohexanecarboxaldehyde にも適用可能であり (44% yield, dl : meso = 93 : 7, 84% ee)、enantioenriched 1,2-diols の効率的な合成法として興味深い。<sup>1</sup>



この新規不斉配位子 tethered bis(8-quinolinol) (TBOxH) の機能について、さらに検討を行った。その結果、クロム錯体 TBOxCr(III)Cl は、様々なアルデヒドを用いた Nozaki-Hiyama アリル化反応<sup>2</sup> を効果的に触媒し、対応する生成物を高収率 (up to 95%)、かつ高エナンチオ選択的 (up to 99% ee) に与えることが分かった。本反応は多くの基質へ適用可能であり、chiral homoallylic alcohols 合成の優れた手法であることが示された。<sup>3</sup>

<参考文献> (1) Takenaka, N.; Xia, G.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13198-13199.

(2) (a) Okude, Y.; Hirano, S.; Hiyama, T.; Nozaki, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3179-3181. (b) Hiyama, T.; Kimura, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron. Lett.* **1981**, 1037-1040. (c) Takai, K.; Kimura, K.; Kuroda, T.; Hiyama, T.; Nozaki, H. *Tetrahedron. Lett.* **1983**, 5281-5284. (d) Takai, K.; Kuroda, T.; Nakatukasa, S.; Oshima, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron. Lett.* **1985**, 5585-5588.

(3) Xia, G.; Yamamoto, H; in press