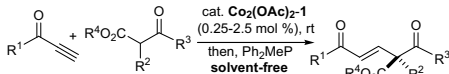


# 26Q-am002

ホモ複核 Schiff 塩基触媒によるアルキノンへの触媒的不斉 1,4- 付加反応の開発  
○陳 志華<sup>1</sup>, 古館 信<sup>1</sup>, 松永 茂樹<sup>1</sup>, 柴崎 正勝<sup>1</sup>(<sup>1</sup>東大院薬)

【目的】我々はホモ二核性 Schiff 塩基配位子の特性を活用した新規不斉触媒及び不斉触媒反応の開発に取り込んでいる<sup>1,2)</sup>。今回、ピナフチルジアミン型ホモ二核 Co 触媒 **1** を開発し、極めて温和な条件下でアルキノンへの不斉 1,4 付加に成功したので報告する。

【結果】ホモ二核 Co 触媒 **1** は酸素、水に対して安定で、空気中でも長期間保存可能である。本触媒 **1** はβ -ケトエステルを用いたアルキノンへの触媒的不斉 1,4 付加に極めて有効で、最高>99% ee で生成物を与えた。単核の Co Schiff 塩基触媒では選択性が低いこと、触媒の速度論実験と線形効果実験から、二核 Co の重要性が示唆された<sup>3)</sup>。



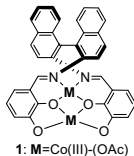
$\text{R}^1 = \text{aryl, heteroaryl, alkyl}$

**2c, 2d:**  $\text{R}^2, \text{R}^3 = -(\text{CH}_2)_3\text{ or }4-, \text{R}^4 = \text{tBu}$

**2e:**  $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{Me}, \text{R}^4 = \text{tBu}$

**2f:**  $\text{R}^2 = \text{Et}, \text{R}^3 = \text{Me}, \text{R}^4 = \text{tBu}$

96-83% yield  
 $E/Z = >30:1$   
99-91% ee



<sup>1)</sup> *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2170. <sup>2)</sup> *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3239.

<sup>3)</sup> Chen, Z.; Furutachi, M.; Kato, Y.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *Submitted*.