ラセミシアノヒドリンが形成するキラル結晶を用いた不斉認識（２）

（東理大理）○金 勇杜・満尾 綾音・瀬川 卓杜・川﨑 常臣

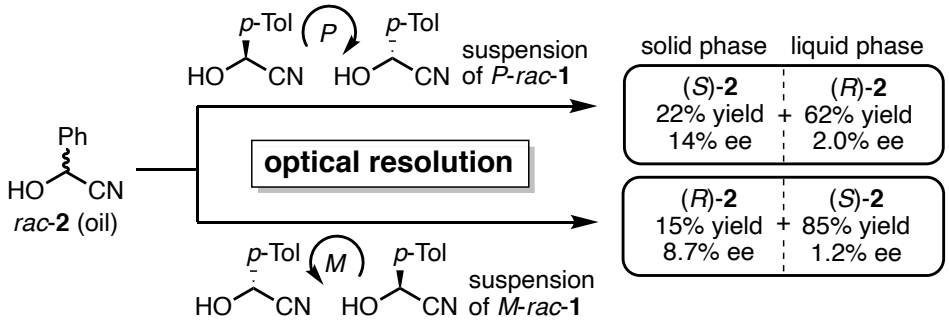
Chiral Recognition Using Chiral Crystal of Racemic Cyanohydrin (2) (*Department of Applied Chemistry, Tokyo University of Science*) ○Yong Du Kim, Ayane Mitsuo, Takamori Segawa, Tsuneomi Kawasaki

The crystal of racemic compounds which belongs to a chiral space group is defined as a kryptoracemate.[1] Regarding the research on the origin of biological homochirality exemplified by L-amino acids, we have reported on the enantioselective Strecker-type reaction using kryptoracemate of cyanohydrin **1** as a chiral substrate (*P*- and *M*-*rac*-**1**).[2] We here demonstrate an optical resolution of the analogous racemates using *P*- and *M*-*rac*-**1**.

To the suspension of *P*-*rac*-**1**, a small amount of *rac*-mandelonitrile (**2**) was added. After stirring the mixture, (*S*)-**2** with 14% ee was isolated from the solid-phase of *P*-*rac*-**1**; thus, chiral inclusion occurred, arising from the crystal chirality of *rac*-**1**. Moreover, slightly enriched (*S*)-**1** was detected in the liquid-phase in addition to (*R*)-**2** with 2% ee; thus, replacement of (*S*)-**1** with (*S*)-**2** occurred preferentially in *P*-*rac*-**1**. When *M*-*rac*-**1** was subjected, symmetrical chiral recognition was observed. Therefore, chiral enantioenriched compounds could be obtained by mixing two racemates. Resolution of the *p*-methoxy derivative of **2** and its stereochemical relationship between **1** would be discussed.

Keywords : Kryptoracemate; Optical Resolution; Cyanohydrin; Racemic Compound

キラル空間群に属するラセミ化合物結晶をクリプトラセメートという[1]。当研究室ではシアノヒドリン **1** が形成するクリプトラセメートを用いた立体選択的ストレッカー反応を報告した[2]。本研究では、このキラル結晶を用いて類縁化合物の光学分割を達成したので報告する。ラセミシアノヒドリン **1** が形成する *P* 体のキラル結晶（*P*-*rac*-**1**）の懸濁液にマンデロニトリル(**2**)のラセミ体を加え撹拌した。固相からは、14% ee の(*S*)-**2** が得られ、液相からは、2% ee の(*R*)-**2** に加えて、微小な偏りではあるものの(*S*)-**1** が検出された。すなわち、*P*-*rac*-**1** を用いた場合には、(*S*)-**1** が優先して(*S*)-**2** と置換することを明らかにした。発表では、*p*-メトキシマンデロニトリルの分割、立体選択性についても議論する。



1) S. Clevers, G. Coquerel, *CrystEngComm*., **2020**, *22*, 7407-7419; 2) Y. Yoshimura, Y. Tanaka, R. Kobayashi, K. Niikura, T. Kawasaki, *Org. Biomol. Chem.* DOI: 10.1039/D2OB01802K.

© The Chemical Society of Japan