

光学活性な[10]パラピラジノファン類および *N*-オキシド触媒の合成

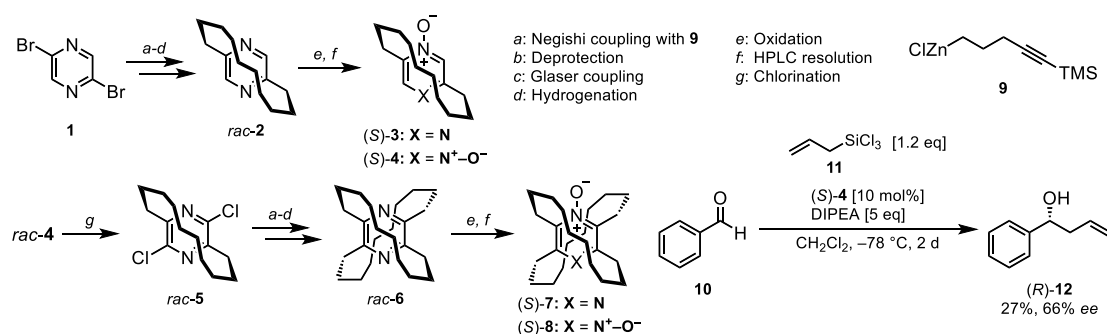
(早大先進理工¹) ○佐藤 優次¹・宮下 裕輔¹・鹿又 宣弘¹

Synthesis of optically active parapyrazinophane and *N*-oxide catalyst (¹*Sch. Adv. Sci. Eng., Waseda University*) ○Yuji Sato,¹ Yusuke Miyashita,¹ Nobuhiro Kanomata¹

We have previously reported an efficient synthetic approach to [10]parapyrazinophane, planar-chiral pyrazine bearing one or two ansa-bridges, via sequential Negishi/Glaser coupling strategy. In this work, we accomplished the synthesis of the optically active [10]parapyrazinophane-*N*-oxide **3**, **7** and [10]parapyrazinophane-*N,N'*-dioxide **4**, **8** by further functionalization using *m*-CPBA oxidation and then chiral HPLC resolution. These chiral pyrazine *N*-oxides have not shown catalytic activity, but these pyrazine *N,N'*-dioxide catalyzed asymmetric allylation reaction of benzaldehyde (**10**) with allyltrichlorosilane (**11**) to give homoallylic alcohol (*R*)-**12** with moderate enantioselectivity (66% *ee*).

Keywords : [10]Parapyrazinophane; Asymmetric allylation reaction; *N*-oxide; Planar-chirality; Organocatalyst

我々は以前根岸カップリングと Glaser カップリングを鍵反応とした[10]パラピラジノファン類の合成を報告している^{1,2}。今回我々は、[10]パラピラジノファン類に対する *m*-CPBA 酸化により種々の *N*-オキシドを合成し、さらに、キラル HPLC を用いた光学分割により光学活性な[10]パラピラジノファン *N*-モノオキシド **3**, **7** および[10]パラピラジノファン *N,N'*-ジオキシド **4**, **8** へと誘導することに成功した。得られた *N*-オキシドをベンズアルデヒド (**10**) とアリルトリクロロシラン (**11**) の不斉アリル化反応の触媒として応用したところ、*N*-モノオキシドには触媒活性が確認できなかったが、*N,N'*-ジオキシドは触媒活性を示し、ホモアリルアルコール (*R*)-**12** を最大 66% *ee* で与えた。



- 1) 宮下裕輔, 柿沼匡希, 小野雄輝, 木村一樹, 上嶋和弘, 鹿又宣弘, 第 48 回複素環化学討論会, 2018, 長崎, 3O-12.
- 2) 佐藤優次, 宮下裕輔, 鹿又宣弘, 日本化学会第 100 春季年会, 2H4-02.