

薬造 バーチャル グループ セミナー 2 (ヒント) 令和2年5月4日提出

Problem 016

シクロペンタジエンとイミンとの **Diels-Alder** 反応により骨格を構築する。ベンジルアミン塩酸塩とホルムアルデヒドにて活性化されたプロトン化イミニウム塩発生させ、室温にて **DA** 反応が進行している。最後は、**Short-pass** による減圧蒸留にて精製を行う。

Problem 017

アリルアルコールから **C2** のユニットの **Claisen** 型の転位反応である。市販のジケテンとアリルアルコールの縮合により β -ケトエステルとした後、塩基を作用させエノラートとすることで転位 (**Carroll** 転位) が進行する。最後に、熱的な脱炭酸により生成物を合成する。

Problem 018

ニトロメタンの酸性度は $\text{pK}_a = 10$ なので、水溶液液中でグルタルアルデヒドとの2回のアルドール反応が行える。安定かつ結晶性の高い水酸基とニトロ基が **equatorial** のニトロジール (立体構造を記載すること) を、エタノールから再結晶により精製をする。塩基性でアセチル化を行うと脱水反応が進行するため酸性にて行う。

Problem 019

Pd 触媒による **Wacker** 型の酸化反応にてジエンの末端にアセチトキシが導入され、アリルパラジウムへの塩素の **SN2'**型の反応の後、 β ヒドリド脱離により二重結合が形成される。(立体化学の考察が必要) **Pd (0)** は **DDQ** にて **Pd(II)** に酸化される。続いて、アリルクロライドから得られる π アリルパラジウムへのマロネートの **SN2'**反応にて生成物が得られる。

Problem 020

Meyers のキラルな4級炭素構築法である。アミノジオールとケトンにてアミナールとなった後、アミドへと縮合が進行する。二環性のアミドに対するダブルアルキル化は立体選択的に進行する。**Red-Al** によるアミドからアルデヒドの還元はアセタール経由で進行すると考えられる。続いて、テトラアルキルアンモニウム塩による分子内アルドール反応によりシクロヘキセンへの変換が進行する。