

薬造 バーチャル グループ セミナー 6 (ヒント) 令和2年5月25日提出

Problem 031

シクロヘキサノンとアルデヒドのアルドール縮合後、もう一分子のシクロヘキサノンの1,4-付加により1,5-ジケトンが得られる。ジケトンにアンモニアを作用させイミン-エナミン経由の環化反応によりピリジン環を構築する。 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ は酸素酸化の触媒として作用してジヒドロピリジンからピリジンへと変換する。Oxone により N-オキシドへと酸化した後、無水酢酸によりアセタート変換し、Polonovsky 型の転位反応によりベンジル位への水酸基の導入を行う。

Problem 032

メチオニンから、ラセミ化が進行しやすいビニルグリシンの大量合成法である。過ヨウ素酸ナトリウムによりスルホキシドとした後、熱分解により syn 脱離を行う。

Problem 033

メチルヘキサノンとメチルビニルケトンの Robinsin 環化反応である。フェニルエチルアミンから生成する安定な4置換エナミンによる Angelo 型の不斉アルキルにより4置換炭素の構築を行い、塩基性のアルドール反応により光学活性な二環性ケトンの合成している。

Problem 034

ケトエステルのスルホニルアジドによるジアゾトランスファー反応は活性メチレンのアジドへの攻撃と生じるスルホンアミドアニオンが再度活性メチレンのプロトンを引き抜きが進行し、スルホンアミドアニオンの脱離と共にジアゾへと変換される。ロジウムカルベノイドのアセチレンのシクロプロパン化が進行する。ケトビニルシクロプロパンの4電子の協奏反応によりフランを合成する。

Problem 035

カルボン酸から酸塩化物経由にてカルボアミドへと変換する。アミドの窒素選択的なラクタム化にはビスシリル化されたシリルケテンアセタールを経由することで、シリル化された酸素原子の孤立電子対からの押しにより達成される。