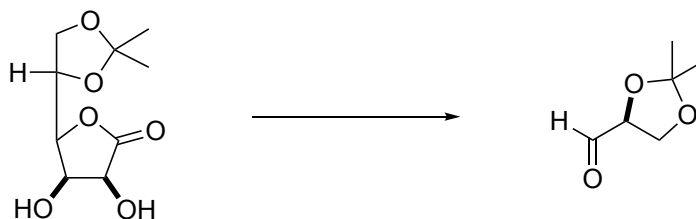


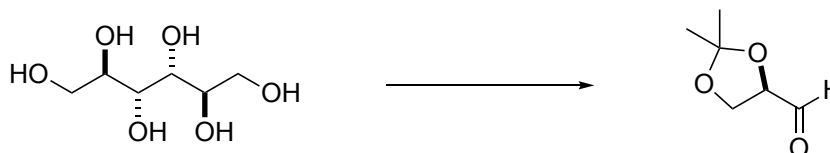
薬造 バーチャル グループ セミナー (問題)

セミナーなどを実施できない時は以下を代わりとして単位認定の参考にします。
 解答の提出は翌週の月曜の10時までにDropBoxへお願いします。

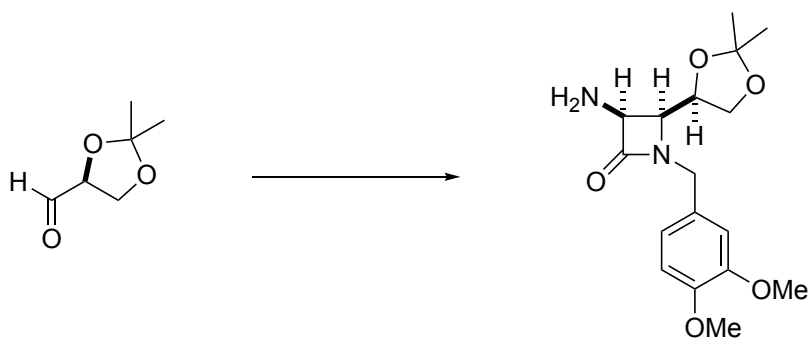
Problem 056



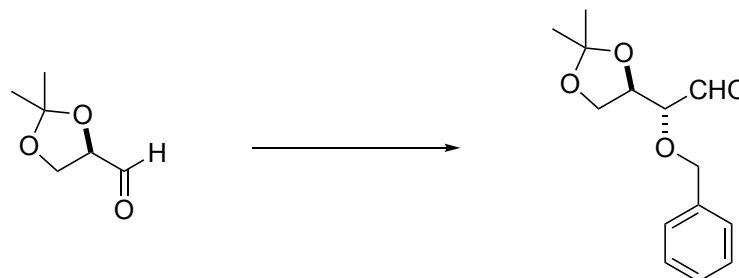
Problem 057



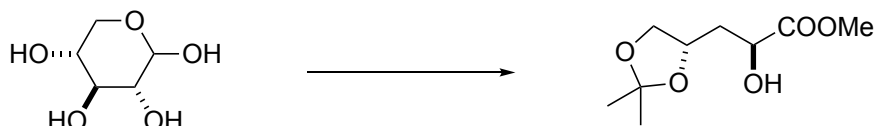
Problem 058



Problem 059



Problem 060



薬造 バーチャルグループセミナー 11 (ヒント) 令和2年6月29日提出

Problem 056 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0454>)

アセトニドにて保護された(**S**)-グリセルアルデヒドの合成。グルノラクトン誘導体をアセトニドの脱保護が進行しないように NaOH にて pH を調整しながら NaIO₄ にて酸化的切断を行うと不安定なアルデヒドが得られる。素早く蒸留する事で純粋なアルデヒドが得られる。このアルデヒドは、5員環のジメチルアセタールにて保護されているため、アルデヒドが安定な位置に固定化されておりラセミ化が進行しにくい。

Problem 057 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0450>)

アセトニド保護された(**R**)-グリセルアルデヒドの合成。マンニトールに塩化スズとジメトキシプロパンにてジアセトニドを選択的に合成する。続いて、ジオールの酸化的切断は NaHCO₃ 存在下 NaIO₄ によって行いアルデヒドを得る。

当研究室ではベンゼン中 Pb(OAc)₂ により、無水条件にて酸化的切断を行なっている。また、後処理は酸化鉛をろ過で除くことができるため水和が進行しにくい。

Problem 058 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0013>)

酸塩化物に塩基を作用させるとケテン中間体が形成して、電子豊富なイミンとの 2 + 2 環化付加 (Staudinger 環化付加) が進行してシス体のβ-ラクタムを与える。フタロイル基の除去はメチルヒドラジンをを用いたアミノリシスによりβ-ラクタム環を損なうことなく第一級アミンが得られる。

Problem 059 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0052>)

チアゾールはアシルアニオン等価体として用いることができる。グリセルアルデヒドに TMS チアゾールを加えると、チアゾールの付加が進行する。中間体のシリルエーテルは TBAF により脱保護を行う。水産基をベンジルエーテルにて保護の後、アルデヒドへの変換は N-メチル化によりチアゾリウム塩とした後、NaBH₄ 還元と HgCl₂ による NS アセタールの加水分解によりアルデヒドに変換する。

Problem 060 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0717>)

ラクトールに臭素を反応させると、水酸基の臭素化に続く HBr の脱離によりラクトンに変換される。さらに、安定な 5 員環ラクトンへの異性化と酸性条件でのアセチル化が進行する。Et₃N 存在下の Ra-Ni 還元は脱離と不飽和二重結合への水素添加が進行する。酸性条件のメタノールの付加によりラクトンの開環が進行する。引き続き、メタノールによるエステル交換の後、引き続き DMP によるアセトニド化が進行する。