

薬造 バーチャル グループセミナー 8 (ヒント) 令和2年6月8日提出

Problem 041

6員環 β ジケトンは一エノール化した状態で存在するため、ビニロガスカルボン酸と考えられ(COC)₂により塩素化される。ジクロロブタンに1%のナトリウムを含むリチウム金属を作用させるとジリチオ化され、その濃度は滴定により決定する。ジリチオブタンを2当量のCuSPhのTHF溶液に加えキュープラート(銅錯体)とした後、塩素化されたシクロヘキセンを加えると連続する付加脱離と1,4付加によりスピロ骨格を構築する。

Problem 042

コハク酸とAlCl₃によりジ塩化物に変換され、プロピオン酸塩化物のアシリニウム塩とのClaisen縮合と脱炭酸によりエチルケトンに変換された後、アシリニウム塩によるアシルエノールになり、分子内Dieckmann縮合によりシクロペンタジオンへと変換される。

Problem 043

Danishefsky ジエンの合成：対称ケトンのギ酸エチルとのClaisen縮合と酸性条件のエノールエーテル化反応で不飽和ケトンとなる。TMSOTfによりオキソカチオンになり、生じるTfOHはEt₃Nにてトラップされる。

Problem 044

エノンへのBirch条件の一電子還元によりエノラートとなり、 β 位のラジカルは一電子還元によりジアニオンとなり、立体障害の小さい α 側からのプロトン化が進行する。エノラートのギ酸エチルによるアシル化により生じる β ケトエステルに、安定なエカトリアルに異性化により収束される。

Problem 045

不斉反応の補助基として有用なジフェニルエチレンジアミンの合成である。窒素源として酢酸アンモニアを用いジイミンとして単離して、アミンへの還元は一電子還元により行い、ジアミノアセタールは塩酸加水分解を行いラセミ体のジアミンを得る。光学分割は酒石酸と塩を形成後、結晶化を行う。