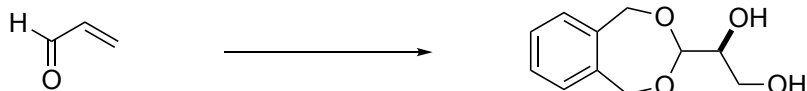


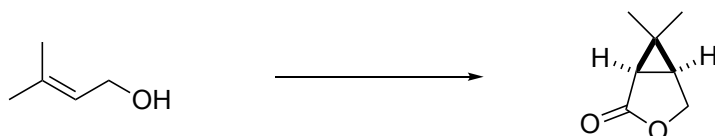
薬造 バーチャル グループ セミナー (問題)

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。

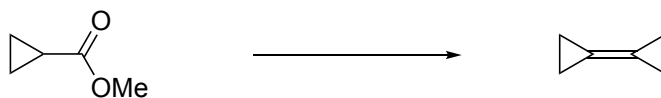
Problem 071



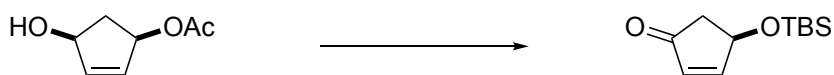
Problem 072



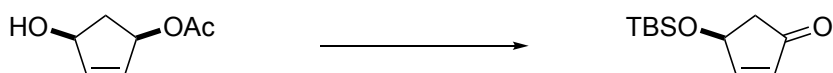
Problem 073



Problem 074



Problem 075



Problem 071 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0251>)

光学活性なグリセルアルデヒド等価体の合成方法。ジエチルフタル酸エステルを LAH 還元したジオールとアクロレインをアセタールにした後、Sharpless のジヒドロキシ化によりジオールが 84% ee にて得られる。ベンゾジオキサン保護基は結晶性が高いことが特徴で、ジオールは熱酢酸エチルより再結晶を行い光学純度が 97% ee に向上可能である。

Problem 072 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0322>)

Doyle 触媒の調整は、ピロクルタミン酸を SOCI₂/MeOH の条件にてメチルエステル化後、Rh₂(OAc)₄ とソックスレーに Na₂CO₃ (AcOH のトラップ) を入れてクロロベンゼン中加熱還流することで得られる。ジケテンにプレノールを反応させるとケトエステルが得られ、p-ABSA によりジアゾトランスフェアー反応 (B-055) の後、ジアゾエステルに Doyle 触媒を作用させるとロジウムカルベノイドの分子内シクロプロパン化反応が進行し、クーゲルロール蒸留するとシクロプロパンラクトンが得られる。

Problem 073 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=v78p0142>)

Kulinkovich 反応 (B-128) は、アルコキシチタンに Grignard 試薬を作用させるとアルコールの脱離が進行し、βヒドリド脱離によるエチレンの配位とβヒドリド脱離によるエタンの脱離によりジアニオン等価体のチタナシクロプロパンが形成する。続いて、エステルカルボニルへのダブルアルキル化によりシクロプロピルカルビノールが得られる。臭素化と塩基による脱離により有用かつ高反応性の TMM ユニットが得られる。TMM は熱や金属触媒によるシクロプロパンの開裂に伴い、3+2 付加反応が進行する。

Problem 074 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0132>)

シクロペンタジエンの酸素酸化により得られるジオールの光学活性体への変換である。モノアセテートに PCC 酸化後、Lipase により光学分割を行い加水分解されたアルコールを高い光学純度にて得る。プロスタグランジン合成の有用な原料となる。

Problem 075 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0136>)

74 の鏡像異性体は、74 の合成中間体のアルコールを TBS 基に保護した後、アセテートの加水分解と酸化により得られる。