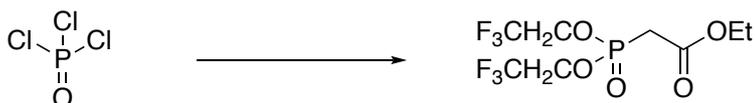


薬造 バーチャル グループ セミナー (問題)

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 081



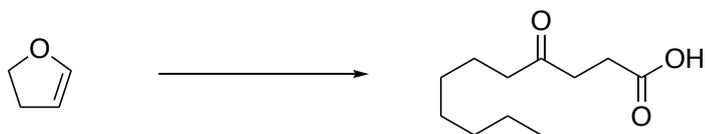
Problem 082



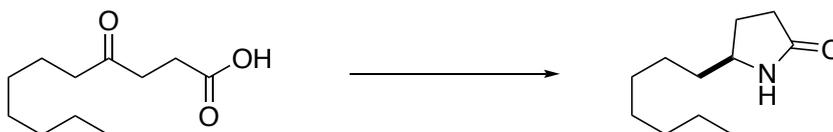
Problem 083



Problem 084



Problem 085



薬造 バーチャルグループセミナー 15 (ヒント) 令和2年8月3日提出

Problem 081 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0088>)

Still の cis 選択的なオレフィンを与える HEW 試薬の合成。メチルホスホン酸塩化物にトリフロロエタノールを加えてリン酸エステルに変換する。続いて、LHMDS にてメチル基の脱プロトン化の後に、塩化ギ酸エチルを反応させ、その後は蒸留により精製する。

Problem 082 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0698>)

光学活性なアミノシクロヘキサンカルボン酸の合成。プロリンから合成するベンゾジアゼピンを Birch 還元すると、一電子還元とプロトン化が繰り返され芳香環の還元が進行し、trans 体の 6-7 縮環の β -N-アシルアミノアミドが得られる。続いて、酸性条件のアミドのメタノール分解、N-Ts 化とアミドの加水分解によりカルボン酸が得られる。

Problem 083 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0220>)

酒石酸ジエチルに HBr/AcOH を作用させると、モノアセチル化とジオキサゾロン中間体への臭素アニオンの攻撃によりアセトキシブROMAイドが得られる。アセチル基の加水分解の後、塩基性にてエポキシドを得る。アジドによる開環の後、Boc₂O 存在下の水添により N-Boc アミンが得られる。

Problem 084 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0530>)

ジヒドロピランに t-BuLi (発火性があるため空気に触れてはいけない) を加えるとビニルエーテルの酸素にリチウムが配位しながらビニルアニオンが発生し、アルキルヨウ素を加えるとアルキル化が進行する。アルキルジヒドロピランに Jones 試薬を加えるとビニルエーテルの加水分解と酸化によりケトカルボン酸が得られる。

Problem 085 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0457>)

ケトカルボン酸とフェニルグリシノールを加熱還流させると、NO-アセタールを経て 2 つの置換基が安定な convex 面に位置するビスラクタムが得られる。四塩化チタンによりアシルイミニウム塩が形成し、Et₃SiH の還元はフェニルグリシノールの A-strain により α 側から進行する。Birch 条件の一電子還元によりベンジルアミンの切断が進行し、ラクタムが得られる。