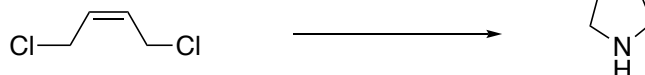


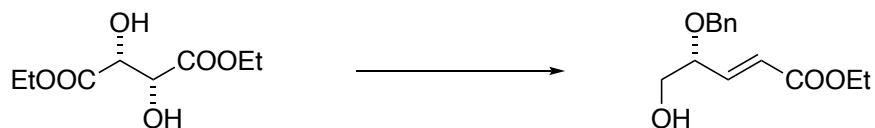
薬造 バーチャル グループ セミナー (問題)

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。

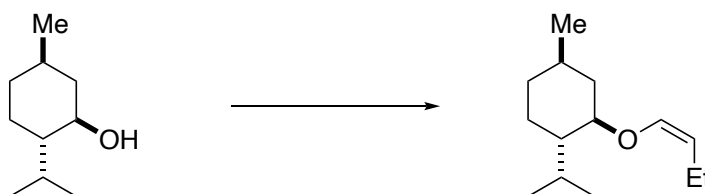
Problem 086



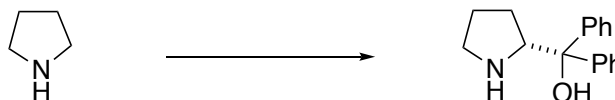
Problem 087



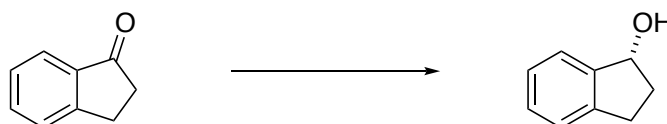
Problem 088



Problem 089



Problem 090



Problem 086 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0666>)

ホルムアルデヒドとアンモニアから得られる HMT(hexamethylenetetramine)はアンモニア等価体として知られハライドとアルキルと、酸性加水分解により第一級アミン塩酸塩が得られる。DBU による中和を行いピロリンが得られる。

Problem 087 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0039>)

酒石酸ジエチルに酸性条件下ベンズアルデヒドを反応させるとジオール部分にベンジリデンアセタール保護される。LiAlH₄ と AlCl₃ を反応させた AlH₃ 活性種にアセタールを加えると Lewis 酸の活性化とオキシニウム中間体へのヒドリドの攻撃と共にエステルの還元が進行する。ジオール部分を NaIO₄ にて酸化切断を行うと 2-ベンジルグリセルアルデヒドが得られる。さらに、NaH とホスホネートから発生する HWE 試薬との反応により不飽和エステルが得られる。

Problem 088 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0533>)

メントールアルコキシドとジクロロエテンを反応させると付加脱離を伴ってジクロロビニルエーテルが得られる。続いて、n-BuLi を反応させると金属交換とジビニルカルベンの転位反応とアセチレンアニオンの発生が進行し、アルキルハライドにて捕捉される。LiAlH₄ のヒドリド還元はトランス体、接触還元はシス体の光学活性なビニルエーテルが得られる。アルコキシアセチレンやビニルエーテルは有用な C₂ ユニットとなる。

Problem 089 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0391>)

Beak リチオ化反応では、Boc アミドに sec-BuLi を作用させると Boc 基のカルボニルに配位しながら、 α 位がリチオ化される。光学活性な第三級ジアミンアルカロイドのスパルテイイン存在下にて行うと、ジアミンがリチウムの配位子として作用して光学活性なアニオンを形成して、求電子剤と反応する。

Problem 090 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0676>)

CBS 還元。プロリンにホスゲンを反応させてカーバメートに変換し、PhMgBr を作用させてジフェニルプロリノールを結晶として得る。トリメチルボロキシンを作用させて、NO アセタールとした後、ボランジメチルスルフィド錯体を加え CBS 還元試薬を得る。インダノンの還元は、0.1 当量の CBS 試薬と 1 当量のボランジメチルスルフィド錯体により行う。後処理はメタノールを加え、蒸留による留去を繰り返し、沸点 68 °C の (MeO)₃B を除去し、Amberlyst のカラムにてジフェニルプロリノールを回収し、インダノールを得る。