

有機合成化学演習

作題：有機合成化学協会誌 編集委員会

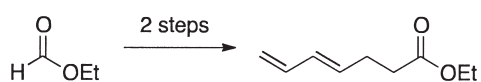
問題：次の変換を効率的に行う方法を記し，反応機構を書きなさい。

1)



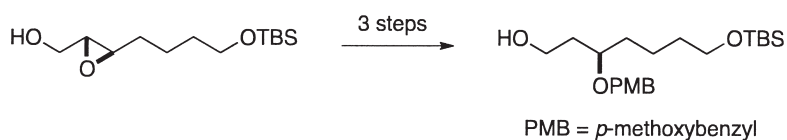
出典：S. Nakamura, Y. Sugano, F. Kikuchi, S. Hashimoto,
Angew. Chem. Int. Ed., **45**, 6532 (2006)

2)



出典：S. M. Weinreb, N. A. Khatri, J. Shringarpure,
J. Am. Chem. Soc., **101**, 5073 (1979)

3)

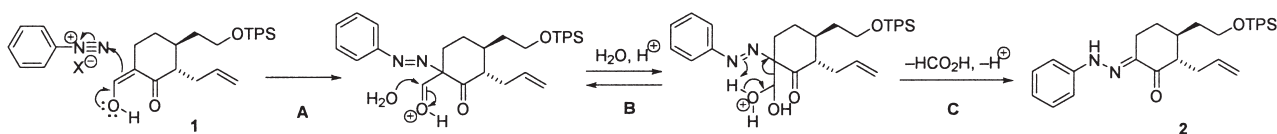


出典：S. Tsuchiya, T. Sunazuka, T. Hirose, R. Mori, T. Tanaka,
M. Iwatsuki, S. Ōmura, *Org. Lett.*, **8**, 5577 (2006)

解答は次号および協会 HP に掲載

化合物 2 の構造および反応機構

Japp-Klingemann Reaction: アリールヒドラゾンを生成するアリールジアゾニウム塩と 1,3-カルボニル化合物のカップリング反応。反応速度は、1,3-ジカルボニル化合物の C-H 酸性度に依存する。

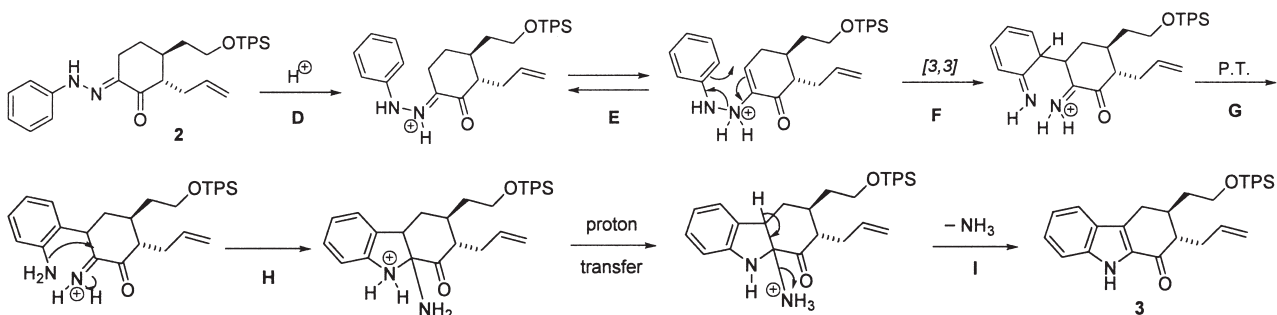


* 反応溶液は弱酸性の buffer solution となっていることに注意する。

A: エノールとジアゾニウム塩の反応, B: ホルミル基への水の付加, C: ギ酸の脱離によるホルミル基の除去, アリールヒドラゾンの生成

化合物 3 の反応機構

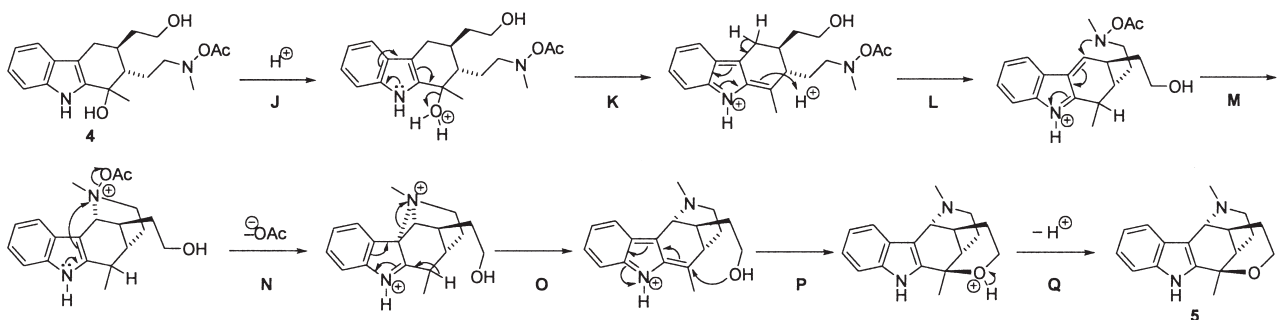
Fisher Indole Synthesis: 置換インドールの最も重要な合成法。無触媒加熱反応も進行するが酸触媒反応の方が速い。



D: イミン窒素へのプロトネーション, E: アリールヒドラゾンからエンヒドラゾンへの互変異性, F: 脱芳香族化を伴う [3,3]シグマトロピー転位, G: プロトン移動による再芳香族化, H: 5-*exo-trig* 環化による 5 員環形成, I: アンモニアの放出によるインドール環の生成

最終生成物の反応機構

酸触媒による連続環化反応



J: 水酸基へのプロトネーション, K: 水の脱離とカチオン性中間体の生成, L: プロトン化に伴う異性化, M: アミンの分子内反応による環化, アンモニウム塩の生成, N: インドールの分子内反応によるアジリジニウムの生成, O: アジリジニウムの開環, 脱プロトン化, P: 水酸基の分子内反応による環化, Q: 脱プロトン化

出典: J. Jiricek, S. Blechert, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3534 (2004)