

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：J. Wang, B. L. Pagenkopf, *Org. Lett.*, **9**, 3703(2007)

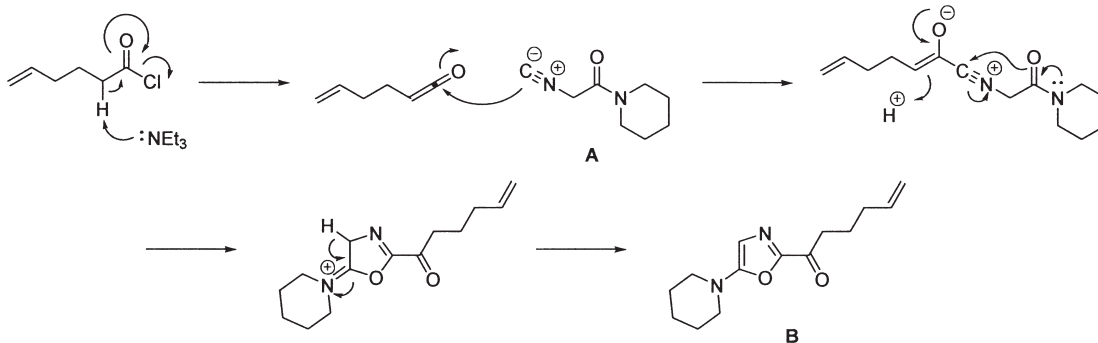
2)



出典：G. L. Lange, T.-W. Hall, *J. Org. Chem.*, **39**, 3819(1974)

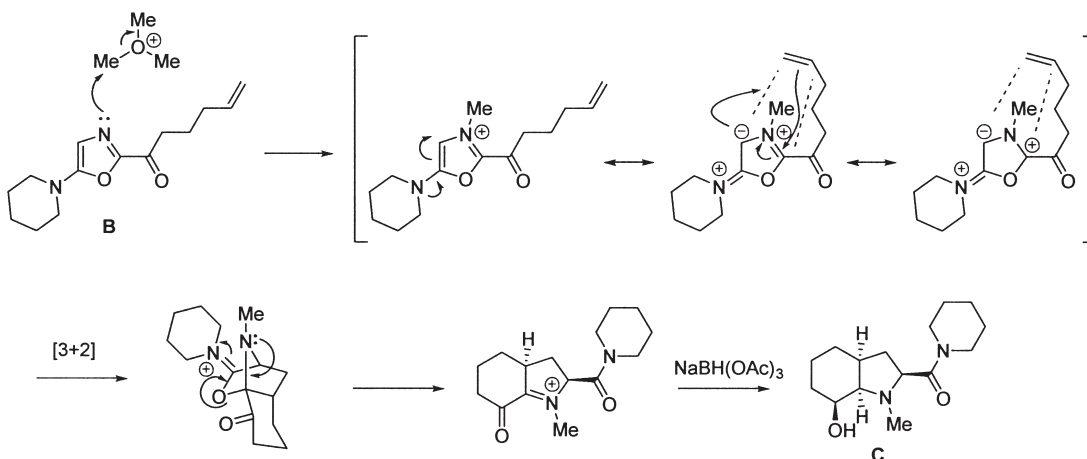
解答は次号および協会 HP に掲載

(1)



酸塩化物とトリエチルアミンにより、ケテンが生成し、イソニトリルからの求核付加を受ける。アミドの酸素原子からの環化により、オキサゾリンが生成し、プロトンが抜けることで化合物 B が生成する。

(2)



オキサゾール窒素原子が Meerwein 試薬により、メチル化される。ピペリジン窒素原子からの電子の押し込みにより、1,3-双極子が生成し、末端二重結合との[3+2]付加環化反応が進行する。*N,O*-アセタール構造の開環を伴い、5-6縮環イミニウムが生成する。最後に、過剰のヒドリドによりイミニウムとケトンが還元され、化合物 C が生成する。

出典：C. H. Basch, J. A. Brinck, J. E. Ramos, S. A. Habay, G. P. A. Yap, *J. Org. Chem.*, 77, 10416 (2012)