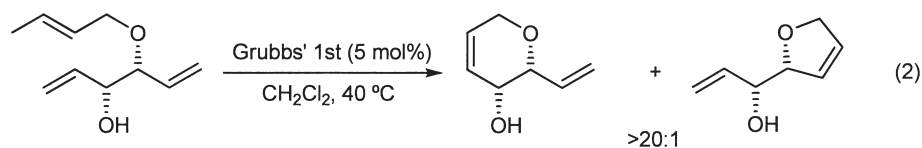
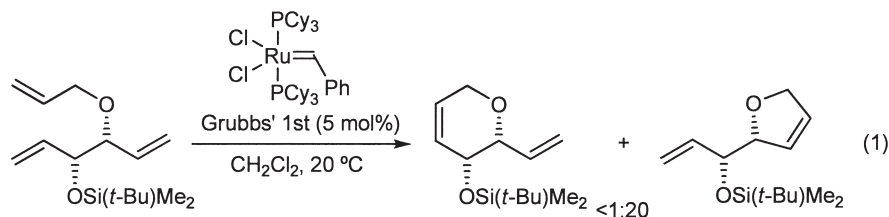


有機合成化学演習

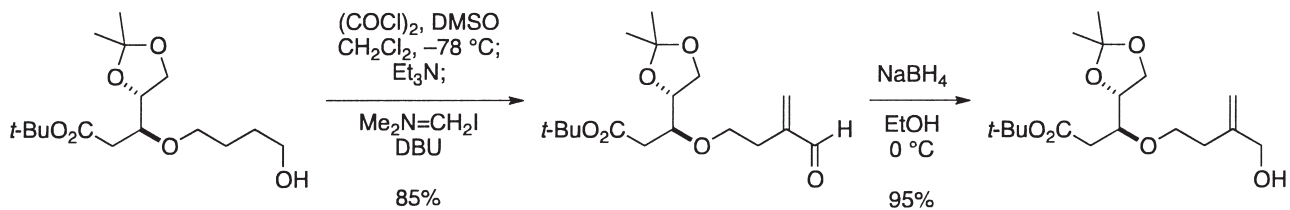
作題：有機合成化学協会誌 編集委員会

問題：式(1)と式(2)の触媒反応において、2つの生成物のうち片方が選択的に得られる理由を示しながら、反応機構を記せ。ただし、反応系中で発生している Ru カルベン錯体は $[\text{Ru}]=\text{CH}_2$ のように表記してよい。

出典：B. Schmidt, S. Nave, *Adv. Synth. Catal.*, **349**, 215 (2007)

解答は次号および協会 HP に掲載

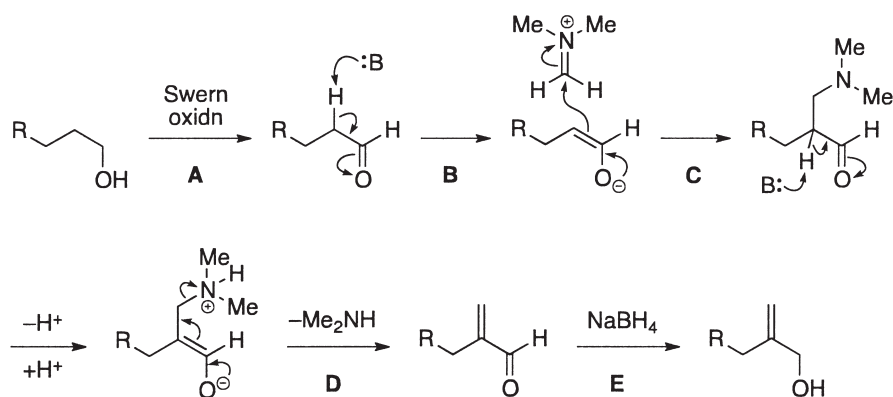
1)



原料である第一級アルコールを酸化しアルデヒドとした後、Eschenmoser 試薬を作用させることでアルデヒドの α 位にメチレン基を導入し、アルデヒドの還元を経て目的とするアルコールを得る。

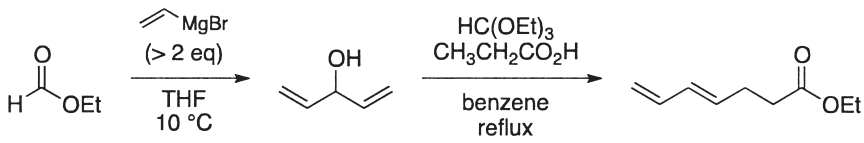
S. Nakamura, Y. Sugano, F. Kikuchi, S. Hashimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 6532 (2006)

反応機構



A : Swern 酸化。B : カルボニル基 α 位の脱プロトン化。C : Eschenmoser 試薬へのエノラートの付加。D : E1cB 反応によるジメチルアミンの脱離。E : 水素化ホウ素ナトリウムによるアルデヒドの還元。

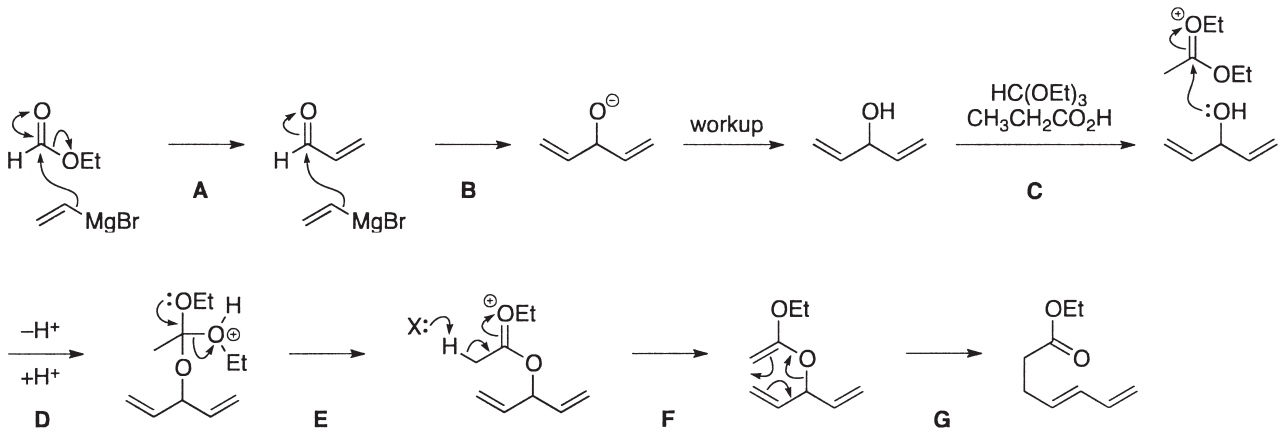
2)



ギ酸エチルに対し 2 当量のビニル Grignard 反応剤を作用させジビニルカルビノールを合成した後、Johnson-Claisen 転位反応にて増炭を行い、目的とするエチルエステルを得る。

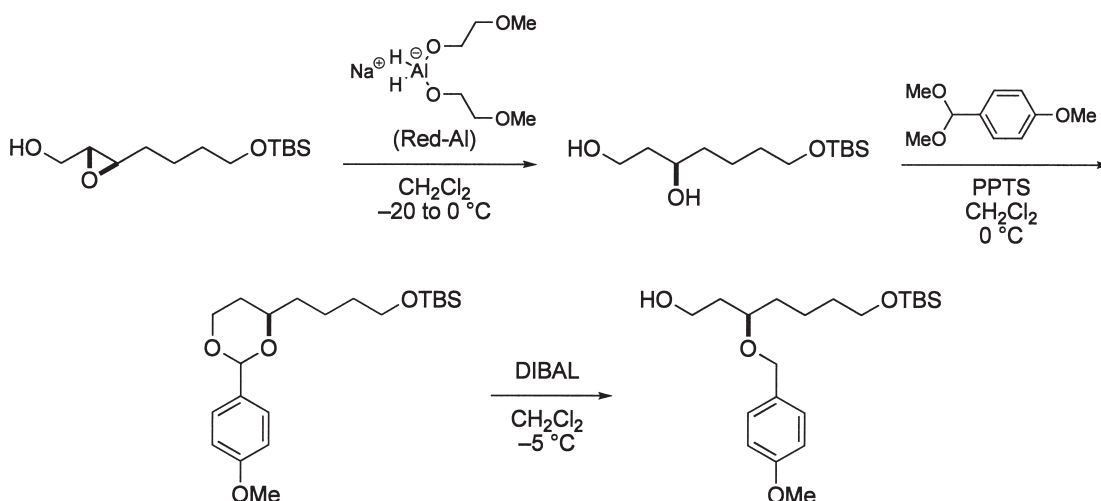
S. M. Weinreb, N. A. Khatri, J. Shringarpure, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5073 (1979)

反応機構



A: ギ酸エチルへのビニル Grignard 反応剤の付加。B: エトキシドの脱離により生じたアルデヒドに、さらにビニル Grignard 反応剤が付加する。C: Johnson-Claisen 転位反応。D: トリエチルオルト酢酸から生じたオキソカルベニウムイオンに対する基質であるアルコールの付加。E: エタノールの脱離。F: 脱プロトン化によるエノールエーテルの生成。G: [3,3]-シグマトロピー転位。

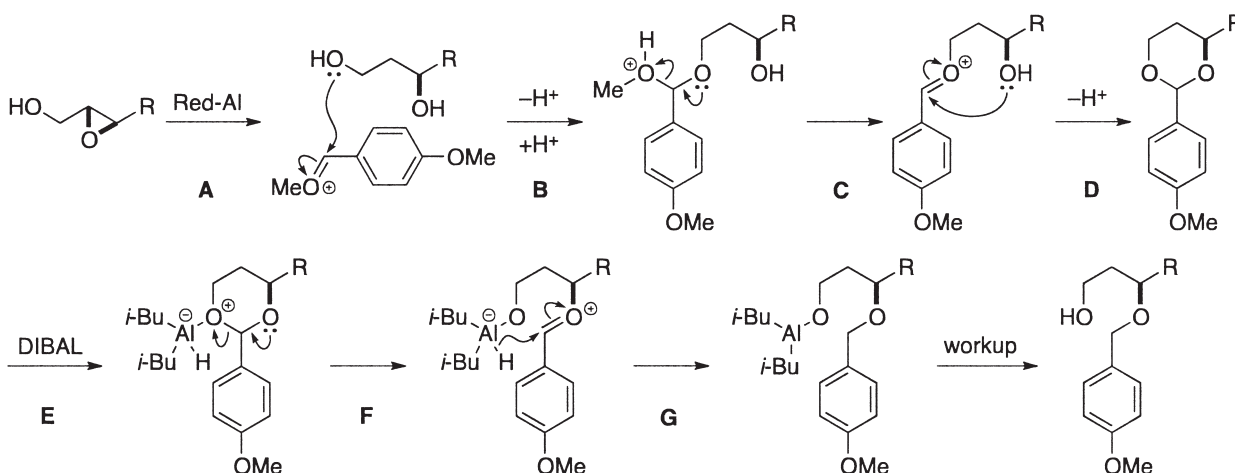
3)



Sharpless 不斉エポキシ化により合成した 2,3-エポキシアルコールを Red-Al で処理することで、位置選択的にエポキシドの開裂を行い 1,3-ジオールを得る。*p*-メトキシベンジリデンアセタールへと変換した後、Lewis 酸性をもつ還元剤である DIBAL で処理することで、位置選択的なアセタールの開裂に続く還元が進行し、第二級水酸基が選択的に保護された目的化合物を得る。

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

反応機構



A: Red-Al によるエポキシアルコールの還元的開裂。B: オキソカルベニウムイオンへの第一級アルコールの付加。C: メタノールの脱離。D: 生じたオキソカルベニウムイオンに水酸基が付加し、環状アセタールを形成する。E: Lewis 酸性を有する DIBAL に対し、より立体障害の小さい酸素原子が配位する。F: アセタールの開裂。G: 生じたオキソカルベニウムイオンの還元。

なお、2,3-エポキシアルコールの還元的開裂については、逆の位置選択性で反応が進行し 1,2-ジオールを得る方法 (DIBAL による還元や、 LiBH_4 と $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ を組み合わせて用いる方法など) も報告されている。

参考文献

- J. M. Finan, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2719 (1982)
L.-x. Dai, B.-l. Lou, Y.-z. Zhang, G.-z. Guo, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4343 (1986)