

目 次

はじめに.....大石 武 3

I 炭素環状化合物の形成反応とテルペノイドおよび その関連化合物の合成

I-1 環形成反応——総論.....伊東 椒, 児玉三明..... 3

1 分子内閉環反応 4	2.2 スルホネートの脱離に伴う開裂14
1.1 アルドール縮合 5	2.3 シクロヘキサジエン-ヘキサトリエン の電子環状反応の利用18
1.2 Dieckmann 縮合 6	2.4 シクロブタン環の開裂の利用19
1.3 アシロイン縮合 7	2.5 ビシクロ [<i>m.n.1</i>] ケトン体の光分解19
1.4 π -アリルニッケル錯体を用いる環化 8	3 環拡大19
1.5 その他のニッケル触媒による カップリング10	3.1 炭素1個の拡大19
1.6 アセチレン誘導体のカップリング11	3.2 炭素2個の拡大21
1.7 その他の方法12	3.3 炭素3個の拡大23
2 縮合環の開裂13	3.4 炭素4個の拡大24
2.1 エポキシケトンシリヒドラゾンの 分解13	4 その他の方法26
	文 献27

I-2 環化に役立つ炭素-炭素結合生成の新方法とその応用野崎 一.....31

1 テルペン生合成における環化反応の モデル化.....31	2 中環体, 大環体合成の新反応.....36
1.1 リモネンへの環化32	2.1 アルミニウムエノラートを用いるアル ドール付加36
1.2 7員環の生成, カラハナエノン, ネズコンの合成33	2.2 内本らの環状インオン体合成法38
1.3 フレムン——11員環(<i>E, E, E</i>)-骨格.....35	3 環拡大40
	文 献43

I-3 大環状ラクタムスルフィドの分子内閉環反応を基盤とする
中環状化合物の合成.....大石 武, 大塚晏央.....45

1 基本的な考え方45	3 大環状ラクタムスルフィドを経由す る中環状ケトン類の合成50
2 直鎖状エステルスルフィドおよびアミ ドスルフィドを用いたモデル実験47	文 献55

I-4 炭素陰イオンを利用した閉環反応とそのテルペノイド

合成への応用	児玉三明, 伊東 椒	57
1 センプラン型ジテルペンの合成		58
2 ゲルマクラン型セスキテルペンの合成		60
3 閉環反応の立体化学について		64
4 ヘディカリオール類の渡環反応		65
文献		68

II ラクトンおよびラクタム形成反応とマクロリドおよび関連化合物の合成

II-1 環形成反応と合成——総論

1 大環状ラクトン形成反応	山口 勝, 向山光昭	73
1.1 分子内エステル結合生成による大環状ラクトンの合成		76
1.1.1 ヒドロキシカルボン酸の酸触媒によるラクトン化		76
1.1.2 エステル交換による法		77
1.1.3 ヒドロキシカルボン酸のカルボキシル基を活性化する方法		77
a) チオールエステルを用いる法		77
b) ハロピリジニウム塩によるカルボン酸の活性化		79
c) 混合酸無水物形成によるカルボン酸の活性化		80
d) アシルイミダゾール生成による活性化		81
1.1.4 ヒドロキシカルボン酸のアルコール水酸基を活性化する方法		81
a) アゾジカルボン酸ジエチルとトリフェニルホスフィンを用いる法		81
b) アミドアセタールを用いる法		82
1.1.5 ハロカルボン酸塩の環化		82
1.2 炭素-炭素結合生成による大環状ラクトンの合成		83
1.2.1 アルキルホウ素化合物のカルボニル化		83
1.2.2 ジアセチレン化合物の分子内酸化的縮合		84
1.2.3 ビス(プロモアリル)化合物のニッケルカルボニルによる縮合		84
1.2.4 分子内 Diels-Alder 反応		84
1.2.5 Claisen 転位		84
1.2.6 光化学反応の利用		84
1.2.7 分子内アシル化およびアルキル化		85
a) Dieckmann 縮合		85
b) スルフィドあるいはケトスルホンのアニオンによる分子内アルキル化		85
c) 分子内 Reformatsky 反応		86
d) 分子内 Wittig 型縮合		86
e) ニトロンのシリルエステルとアクリル酸エステルとの縮合		87
f) 分子内 Friedel-Crafts 反応		87
1.3 環拡大による大環状ラクトン生成法		88
1.3.1 大環状ケトンの Baeyer-Villiger 酸化		88
1.3.2 二環化合物の共通な結合を切断する法		88
1.3.3 その他の環拡大法		90
a) レトロ Dieckmann 反応		90
b) 二重フラグメンテーションによる立体特異的環拡大		90
2 大環状ラクタム形成反応		90
文献		92

II-2 新ラクトン化反応

向山光昭, 奈良坂紘一

99

II-3 アゾジカルボン酸ジエチルとトリフェニルホスフィンを用いるラクトン化

1 アゾジカルボン酸ジエチルとトリフェニルホスフィンを用いる脱水縮合反応の特徴	光延旺洋	113
2 ラクトン化		114

3	ピレノフォリンの合成	115	4.1	±-パーミキュリン	117
3.1	ラセミ体およびメソ体の合成	115	4.2	(<i>R,R</i>)-パーミキュリン	117
3.2	(<i>R,R</i>)-ピレノフォリン	116	5	A 26771 B	119
4	パーミキュリン	117	文 献		120

II-4 ブタジエンテロマーを原料とする中・大環状ラクトン

およびケトンの合成 辻 二郎, 高橋孝志... 123

1	中・大環状化合物合成における閉環法の問題点	124	中・大環状ラクトン, ケトン類の合成例	129	
2	炭素-炭素結合生成による新しい閉環法について	125	3.1	酢酸のテロマーを用いた中・大環状化合物の合成	129
2.1	迅速な分子内アルキル化法による中・大環状化合物の合成	125	3.2	ニトロアルカンのテロマーを利用した中・大環状化合物の合成	133
2.2	分子内アルドール縮合反応を利用した中・大環状化合物の閉環法	128	3.3	ブタジエンのカルボニル化物を利用したムスコンの合成	135
3	ブタジエンテロマーを原料とする		文 献	136	

II-5 (+)-ブレフェルジン A の合成 北原 武, 森 謙治... 139

1	合成の沿革	140	2.3.6	(+)-ブルフェルジン A の合成	148
2	北原らの(+)-体の合成	141	3	シクロペンテンン経由の(±)-体合成	148
2.1	合成計画	141	3.1	Corey らの全合成	148
2.2	Aルートの検討	142	3.2	Crabbé らの Corey 中間体の合成	149
2.3	Bルートによる合成	143	4	シクロペンタノンジカルボン酸からの(±)-体合成	149
2.3.1	考察	143	4.1	Bartlett らの全合成	150
2.3.2	シントン A の合成	144	4.2	山口らの合成	150
2.3.3	シントン A と B のカップリングのための試み	146	5	その他の合成研究	151
2.3.4	光学活性シントン B の合成とカップリング	146	文 献	153	
2.3.5	シントン C との縮合	147			

II-6 環拡大によるラクトン環の形成とジプロジアリドおよび

ホラカンソリドの合成 若松 武, 伴 義雄... 157

1	はじめに	157	3.1	和田らの合成法	165
2	環拡大によるラクトンの合成	157	3.2	筆者らの合成法	165
2.1	炭素-炭素二重結合開裂による合成法	157	3.3	Gerlach らの合成法	165
2.2	炭素-炭素単結合開裂による合成法	160	3.4	辻らの合成法	167
2.3	炭素-酸素形成による合成法	163	3.5	Malherbe らの合成法	167
2.4	その他の合成法	163	2.6	Petrzilka らの合成法	167
3	ジプロジアリドおよびホラカンソリドの合成	163	3.7	Trost らの合成法	167
			文 献	169	

Ⅲ マクロリドおよびその関連天然物の合成

Ⅲ-1 合成の方法論	大石 武, 林 俊雄, 中田 忠	173
1 多くのキラル中心を含むマクロリド合成研究の現状		173
1.1 脂環式化合物での立体制御反応を利用する方法		175
1.2 光学活性で絶対配置の定まっている化合物を原料とする方法		176
1.3 鎖状化合物における立体制御反応に基づく方法		177
2 鎖状化合物における立体選択的反応		180
2.1 アルドールおよび関連反応における立体制御		180
2.2 ハイドロボレーションにおける立体制御		188
2.3 エポキシ化反応における立体選択性		189
2.3.1 アリルアルコールのエポキシ化		189
2.3.2 ホモアリルアルコールのエポキシ化		191
2.3.3 ビスホモアリルアルコールのエポキシ化		192
2.4 活性化された二重結合に対するカルボキシレートアニオンの分子内攻撃に基づくキラル中心の選択的生成		193
2.5 カルボニル基への求核的付加反応		194
2.5.1 カルボニル基に対するカルバニオンの反応		194
2.5.2 カルボニル基の還元反応		196
2.5.3 Michael 反応における立体規制		199
2.6 シグマトロピー転位		199
2.6.1 [3,3]シグマトロピー転位		199
2.6.2 [2,3]シグマトロピー転位		201
文献		202
Ⅲ-2 メチノリドの合成	山口 勝, 稲永純二	207
1 ラクトン化法の検討		207
2 Prelog-Djerassi ラクトン酸の合成		211
3 メチノリドの合成		214
文献		217
Ⅲ-3 マクロリドの合成		219
1 合成計画		221
2 立体選択的アルドール(型)反応		223
2.1 アルケニルポリネートを用いた立体選択的アルドール(型)反応—2,3-立体化学の制御		223
2.2 3,4-立体化学の制御		229
3 6-デオキシエリスロノリドBの合成		234
3.1 セグメントAの合成		235
3.2 セグメントBの合成		235
3.3 セコ酸の合成とラクトン化		237
文献		239
Ⅲ-4 ポリエーテル抗生物質の全合成	岸 義人, 中田 忠	243
1 テトラヒドロフラン環の立体選択的合成		244
1.1 テトラヒドロフラン(8)の合成		244
1.2 テトラヒドロフラン(9)の合成		245
2 ラサロシドAの立体選択的全合成		246
2.1 合成計画		246
2.2 B→C環形成を経る右半分の合成		246
2.3 C→B環形成を経る右半分の合成		246
2.4 左半分の合成		249
2.5 ラサロシドAの合成		250
3 モネンシンの立体選択的全合成		251
3.1 合成計画		251
3.2 右半分の合成		252
3.3 左半分の合成		254
3.4 モネンシンの合成		258
文献		259