

# 目次

はじめに	芝 哲夫	i
<b>1 有機合成反応の考え方</b>	目 武夫	1
1 はじめに		1
2 新しい合成反応の開発		2
2.1 歴史的にみて		2
2.2 異常反応を基にして		3
2.3 反応結果の単純化		5
2.4 類比思考によって		7
2.4.1 アシル基の活性化		7
2.4.2 新しい試薬の開発		9
2.4.3 生体反応に類比して		11
2.5 求源思考によって		12
2.5.1 求源思考		12
2.5.2 官能基の相互変換		13
2.5.3 求源思考での結合の切断		14
2.5.4 新反応の開発と求源思考		15
2.6 そのほか		16
3 合成デザイン		16
3.1 有機合成でのデザイン		16
3.1.1 合成目標物の構造の吟味		16
3.1.2 既知化合物への関連		17
3.1.3 対称性のよい出発物をめざしての求源思考		17
3.1.4 合成デザインと補助基の利用		19
3.2 等価変換論, 求源思考と類比思考の組合せ		19
3.3 新反応, 新試薬の組入れ		22
3.4 生合成機構にならって		23
4 おわりに		23
文献		23
<b>2 高選択的・特異的合成反応</b>	野崎 一	25
1 はじめに		25
2 テルペノイド生合成を範とする 高選択的・特異的合成		27
2.1 脱水, 脱炭酸によるオレフィン合成		28
2.2 テルペン側鎖メチルの立体選択的 アルキル化——幼若ホルモン JH-I, JH-II の合成		28
2.3 アリールアルコールを 1,3-ジエンに 変換する新プロセス——オシメン, ミルセンの特異的合成		29
2.4 ネロール誘導体の閉環反応——リ モネンおよび二三の環状セスキテル ペンの合成		31
2.5 Markovnikov 則とは反対の向きの環化		33
3 カルベン, カルベノイドを利用する 高選択的合成		35
3.1 塩化 $\alpha$ -メタロシクロプロピルハラ イドにおけるカルベノイド炭素の 配座平衡, 親核性と親電性, サイ レン合成への応用		36
3.2 $\beta$ -オキシドカルベノイド		39
文献		42
<b>3 中性条件下の合成反応</b>	向山 光昭	45
1 はじめに		45
2 酸化-還元系による縮合反応		46
3 交叉アルドール反応		56
4 含窒素複素環化合物のオニウム塩 を用いる合成反応		62
文献		73

<b>4 硫黄化合物を用いる合成反応</b> .....	土橋 源一	75
1 はじめに.....		75
2 スルホキシド類のハロゲン化.....		77
3 FAMSOを用いる有機合成.....		82
3.1 アルデヒド合成.....		82
3.2 フェニル酢酸誘導体の合成.....		83
3.3 $\alpha$ -ヒドロキシアルデヒドの合成.....		84
3.4 ニトリル類からアミノ酸誘導体の合成.....		85
3.5 ニトリルよりの $\alpha$ -ケト酸誘導体の合成.....		87
3.6 環状ケトンの合成.....		88
<b>4 光学活性スルホキシドを用いる不斉合成</b> .....		91
4.1 光学活性アミンの合成.....		91
4.2 $\alpha, \beta$ -不飽和スルホキシドへの求電子付加.....		91
4.3 $\alpha, \beta$ -不飽和スルホキシドへの求核付加.....		93
5 おわりに.....		95
文献.....		95
<b>5 ヒドロシアン化反応</b> .....	永田 亘, 吉岡美鶴	97
1 はじめに.....		97
2 ヒドロシアン化反応に関する一般的考察.....		98
2.1 反応機構.....		98
2.2 共役付加と非共役付加.....		99
2.3 構造と反応性との相関.....		101
2.3.1 共役カルボニル系の種類.....		101
2.3.2 置換基と縮合環の効果.....		102
2.3.3 立体効果.....		103
2.3.4 多環式化合物における剛性とその他の効果.....		103
2.4 従来のヒドロシアン化反応.....		104
2.4.1 方法とその特徴.....		104
(a) 塩基触媒の存在下 HCN の作用 (HCN-(塩基)).....		104
(b) 塩基触媒の存在下のアセトンシアンヒドリンの作用 (Me <sub>2</sub> C(OH)CN-(塩基)).....		104
(c) シアン化アルカリを用いる方法 (MCN).....		105
2.4.2 従来法の限界.....		107
3 有機アルミニウム化合物を利用するヒドロシアン化反応.....		108
3.1 発見の契機と展開.....		108
3.1 反応機構.....		110
3.2.1 A法(HCN-AIR <sub>3</sub> 法).....		110
3.2.2 B法(Et <sub>2</sub> AlCN法).....		110
3.3 方法とその特徴.....		111
3.3.1 A法.....		111
3.3.2 B法.....		111
3.4 副反応と反応選択性.....		112
3.5 立体化学.....		113
3.5.1 非核間位シアン化反応.....		113
3.5.2 核間位シアン化反応.....		113
4 種々の基質のヒドロシアン化反応.....		115
4.1 $\alpha, \beta$ -不飽和ケトン.....		115
4.1.1 非核間位シアン化反応.....		115
4.1.2 核間位シアン化反応.....		117
4.2 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸誘導体.....		120
4.3 共役多不飽和ケトン.....		121
4.4 $\alpha, \beta$ -不飽和アルデヒドとイミノ化合物.....		122
4.5 飽和ケトン.....		124
4.6 エポキシド.....		124
5 天然物合成への応用.....		126
5.1 シアノ基の他の炭素置換基への変換.....		126
5.2 天然物合成への応用例.....		127
5.2.1 ステロイド類の合成.....		127
5.2.2 テルペン類の合成.....		129
5.2.3 その他の天然物の合成.....		134
5.3 有機銅化合物の応用との比較.....		134
6 おわりに.....		135
文献.....		136
<b>6 金属カルボニルを用いる有機合成</b> .....	野依 良治	139
1 カルボニル化反応.....		139
2 $\pi$ 錯体形成能を利用する反応.....		141
2.1 オレフィン錯体.....		141
2.2 1,3-ジエン錯体.....		143
2.3 シクロブタジエン錯体.....		145

2.4	アリルおよびペンタジエニル錯体	146	4.2	展開	151
2.5	ベンゼン錯体	146	4.2.1	3+4→7型反応による7員環ケトンの合成	151
3	還元性および求刻性を利用する反応	147	4.2.2	3+2→5型反応による5員環ケトンの合成	153
3.1	中性金属カルボニル錯体	147	4.2.3	反応の位置選択性	155
3.2	アニオン性金属カルボニル錯体	147	4.3	有機合成への応用	156
4	鉄カルボニル-ポリプロモケトン反応	150	文献		158
4.1	発想および転機	150			
<b>7 光学活性アミノ酸を用いる天然光学活性化合物の合成</b> .....山田 俊一					
1	はじめに	163		レチロシンを用いるインドール, イソキノリンアルカロイドなどの不斉合成	178
2	光学活性化合物を合成する意義と目的	163	(a)	レトリプトファンからインドールアルカロイドの不斉合成	179
2.1	発想のきつかけ	164	(b)	L-DOPA からイソキノリンアルカロイドの不斉合成	181
2.2	光学活性アミノ酸の合成から光学活性天然物の合成への発展	165	(c)	レチロシンから(+)-マリチジンの不斉合成	183
3	光学活性アミノ酸を用いる光学活性天然物の合成	166	3.2.2	光学活性プロリン誘導体を用いるアルカロイド, テルペン, ステロイドなどの不斉合成	186
3.1	光学活性アミノ酸から誘導して合成する方法	167	(a)	アルカロイド, メゼンプリンの不斉合成	186
3.1.1	$\alpha$ -アミノ酸の脱アミノ化反応を中心とする合成反応	168	(b)	20 $\alpha$ -, 20 $\beta$ -ジテルペノイドの不斉合成	187
(a)	グリコールまたはエポキシド基を末端にもつモノ-, セスキ-, トリテルペン類の合成	168	(c)	ステロイドの不斉合成	190
(b)	フェロモンの合成	170	(d)	プロリンを用いるその他の不斉合成	191
3.1.2	アルカロイドの合成	172	3.2.3	アミノ酸を用いるその他の不斉合成	194
(a)	エキヌリン, ベルクロトキシンの合成	173	(a)	アミノ酸の不斉合成	194
(b)	ピベコリン酸, コニインの合成	173	(b)	$\beta$ -成置換アルデヒドの不斉合成	196
(c)	アディルピンメチルエステルの合成	174	(c)	菊酸の不斉合成	197
3.1.3	ペニシリン, セファロスポリン系抗生物質の合成	175	3.3	光学活性アミノ酸を用いる光学分割	198
(a)	セファロスポリンCの合成	175	(a)	光学活性プロスタグランジン合成中間体の合成	199
(b)	ペニシリンの合成	176	4	おわりに	202
3.1.4	d-ピオチンの合成	177	文献		202
3.1.5	その他	178			
3.2	光学活性アミノ酸を用いる不斉合成	178			
3.2.1	レトリプトファン, L-DOPA,				
<b>8 核酸化学の領域における合成反応</b> .....石戸 良治, 畑 辻明					
1	はじめに	207	2.1	1-O-アセチル糖とプリン誘導体の溶融反応	208
2	ヌクレオシドの化学	207			

2.1.1 活性化試薬を用いるプリンヌクレオシド類の合成.....209	3. ヌクレオチドの化学.....223
(a) 活性化試薬の開発.....209	3.1 脱水剤を用いるホスホリル化反応.....223
(b) 活性化試薬を利用するアデノシン誘導体の合成.....212	3.2 選択的ホスホリル化反応.....225
2.2 ヌクレオシド保護基の選択的脱離反応.....213	3.3 ヌクレオチド誘導体の合成上の問題点.....228
2.2.1 アデノシンとシチジンのベンゾイル誘導体の特異的脱 <i>N</i> -ベンゾイル化; 活性 <i>N</i> -ベンゾイル基.....214	3.4 核酸補酵素の新しい合成法.....228
2.2.2 リボヌクレオシドアシル誘導体の選択的脱 <i>O</i> -アシル化反応.....217	3.5 オリゴヌクレオチドの新しい合成法.....229
	3.6 有核細胞系 mRNA の 5' 末端部位の合成.....233
	4 おわりに.....235
	文献.....237
<b>9 無触媒共重合.....三枝 武夫.....239</b>	
1 はじめに.....239	4.6 ヒドロキシアルキルアクリレート.....247
2 無触媒共重合の概念.....240	4.7 エチレンスルホンアミド.....247
3 2-オキサゾリンと $\beta$ -プロピオラク トンの共重合—新概念の発端.....241	5 求核性モノマーの展開.....248
4 求電子モノマー探索研究の展開.....243	5.1 イミノエーテル系モノマー.....248
4.1 置換 $\beta$ -ラクトン.....244	5.2 環状アミン.....249
4.2 サルトン.....244	5.3 環状リン化合物.....249
4.3 環状酸無水物.....244	5.4 Schiff 塩基.....256
4.4 アクリル酸.....245	6 おわりに.....256
4.5 アクリルアミド.....247	文献.....258