

文献セミナー (6/9) 質問解答

28page 　なんで trans-diequatorial は難しかったのか？

立体特異的ジヒドロキシル化およびエポキシ化/開環法より、cis-や trans-diaxial が作られることが確認されていたが、これを出した当時は trans-diequatorial は上記の方法ではできず、まだやり方が発見されていなかったからです。

立体特異的ジヒドロキシル化の例

VanRheenen, V.; Kelly, R. C.; Cha, D. Y. An Improved Catalytic OsO₄ Oxidation of Olefins to cis-1,2-Glycols Using Tertiary Amine Oxides as the Oxidant. *Tetrahedron Lett.* 1976, 17, 1973–1976.

Jacobsen, E. N.; Marko, I.; Mungall, W. S.; Schroeder, G.; Sharpless, K. B. Asymmetric Dihydroxylation via Ligand-Accelerated Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 1968–1970.

Kolb, H. C.; VanNieuwenhze, M. S.; Sharpless, K. B. Catalytic Asymmetric Dihydroxylation. *Chem. Rev.* 1994, 94, 2483–2547.

エポキシ化/開環法の例

Fürst, A.; Plattner, P. A. Über Steroide und Sexualhormone. 160. Mitteilung. 2 α , 3 α - und 2 β , 3 β -Oxidocholestane; Konfiguration der 2-Oxy-cholestane. *Helv. Chim. Acta* 1949, 32, 275–283.

McNulty, J.; Zepeda-Velázquez, C. Enantioselective Organo-catalytic Michael/Aldol Sequence: Anticancer Natural Product (+)-trans-Dihydrolycoricidine. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53, 8450–8454.

Aciro, C.; Davies, S. G.; Kurosawa, W.; Roberts, P. M.; Russell, A. J.; Thomson, J. E. Highly Diastereoselective anti-Dihydroxylation of 3-N,N-Dibenzylaminocyclohex-1-ene N-Oxide. *Org. Lett.* 2009, 11, 1333–1336.

Evans, K. A.; Beshah, K.; Young, D. H.; Fujimoto, T. T.; Tice, C. M.; Michelotti, E. L. Synthesis of (±)-2R,4R,5S-2-Methoxy-4-Nitro-5-(2,3,4-Trimethoxyphenyl)cyclohexanone and (±)-2R,4S,5R-2-Methoxy-5-Nitro-4-(2,3,4-Trimethoxyphenyl)cyclohexanone as Colchicine Mimetics. *Tetrahedron* 2003, 59, 2223–2229.

Huang, L.-R.; Hao, X.-J.; Li, Q.-J.; Wang, D.-P.; Zhang, J.-X.; Luo, H.; Yang, X.-S. 18 β -Glycyrrhetic Acid Derivatives Possessing a Trihydroxylated A Ring Are Potent Gram-Positive Antibacterial Agents. *J. Nat. Prod.* 2016, 79, 721–731.

なぜメチルボロン酸が良いのか？ cis-borate と trans-borate のエネルギー差をより大きくするには、Me より大きい置換基のほうが有利な気がするが。

文献には特に記述はなかったので私の考察なのですが、確かに Me より大きい置換基の方がエネルギー差を大きくするには有利ですが、立体障害が大きくなりそれ以前に接近しにくくなりボロンエステルの形成がしにくくなるからだと思います。P48 を見てもらえると、実際立体障害が大きいものは反応自体が進んでいないことが確認されます。