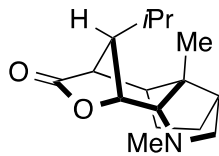
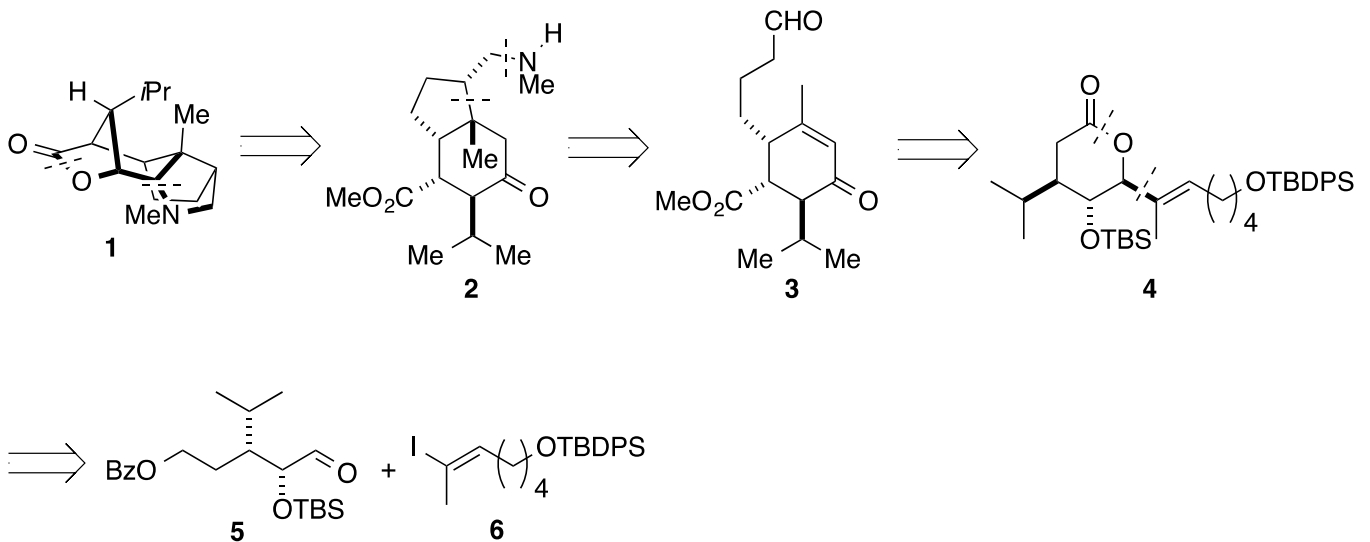


1. 緒言

(-)-dendrobine は最もありふれたアルカロイドの一つであり、漢方の世界で強壯剤や皮膚治療薬として用いられたデンドロビウムから採取される。(-)-dendrobine は複雑な環状構造と七つの隣接した不斉炭素を有するために、全合成の標的化合物として注目を浴びてきた。様々な dendrobine 合成法が報告されているが、絶対配置がすべて(-)-dendrobine と一致している例において全体の収率は2%以下である。本報告の合成法は (1) Ireland-Claisen 転位による効率的なシクロヘキサン部位の構築、(2) エナミンの共役付加とそれに続く還元による四級炭素の生成、(3) ケトンの位置選択的な臭素化、を特徴としている。結果として全収率は4%にまで向上した。

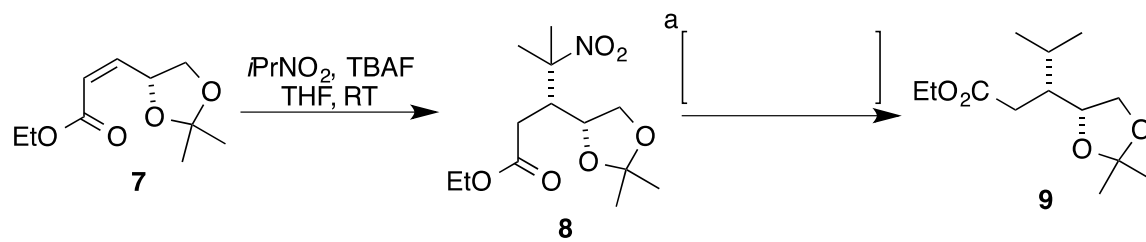


2. 逆合成解析

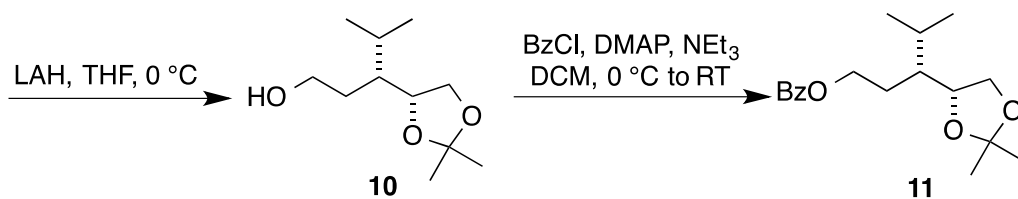


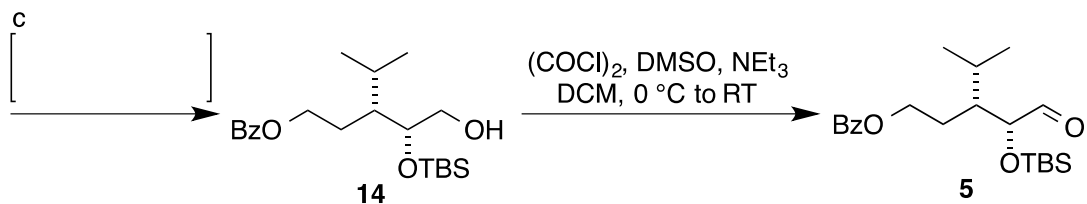
<問題>以下の空欄を埋めよ。また、指定された反応の機構を立体配置、配座等が分かるように書け。

1. 5の合成

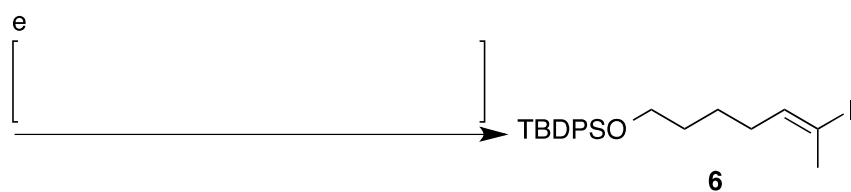
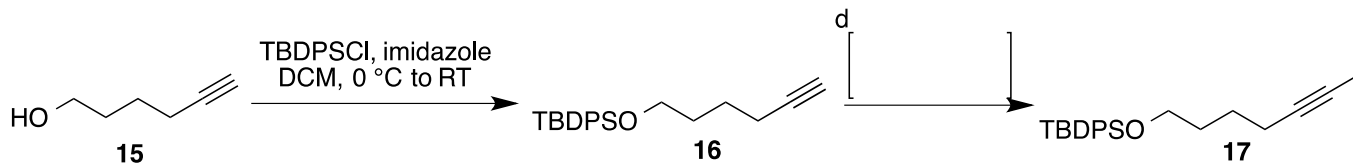


7 から 8 への反応機構

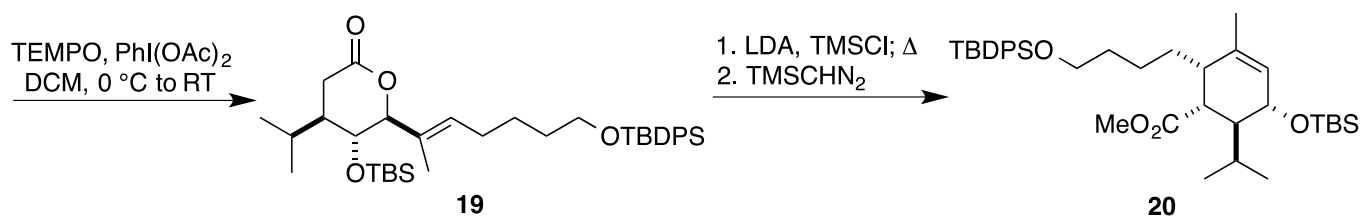
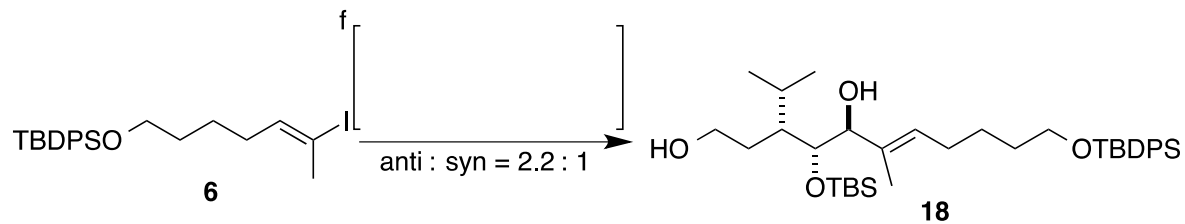




2. 6の合成

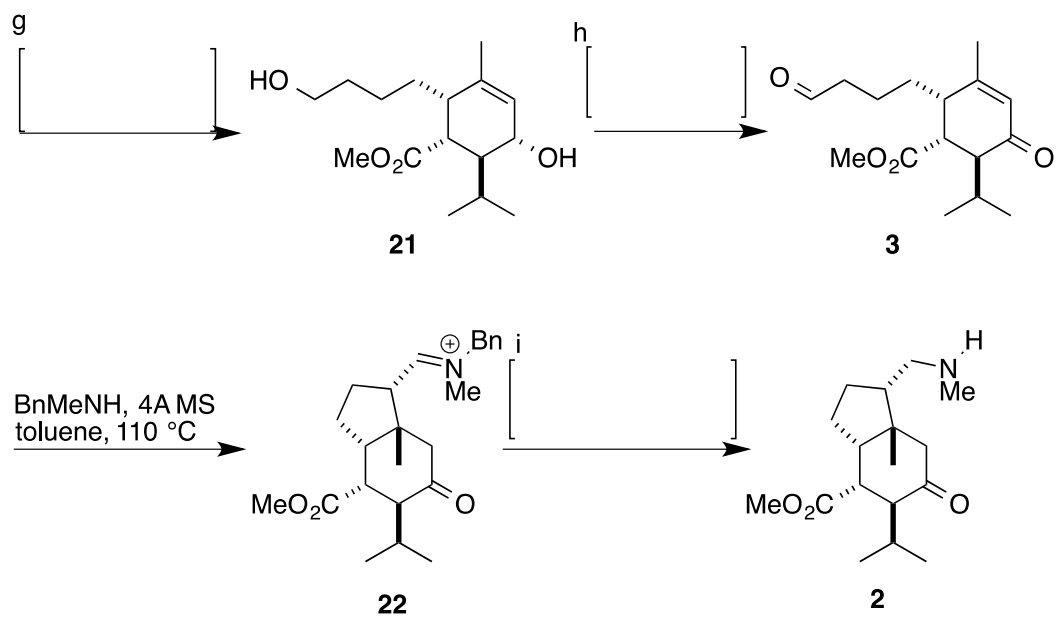


3. 1の合成

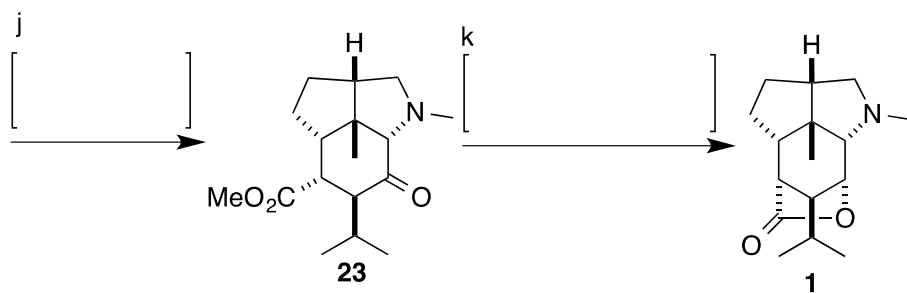


18 から 19 への反応機構

19 から 20 への反応機構



3 から 22 への反応機構



(略語)

TBDPS: *tert*-butyldiphenylsilyl

TBS: *tert*-butyldimethylsilyl

TMS: trimethylsilyl

Bz: benzoyl

Bn: benzyl

TBAF: tetra-*n*-butylammonium fluoride

LAH: lithium aluminium hydride

THF: tetrahydrofuran

DMAP: *N,N*-dimethyl-4-aminopyridine

DCM: dichloromethane

DMSO: dimethyl sulfoxide

TEMPO: 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl

LDA: lithium diisopropylamide

MS: molecular sieves