

Problem 011

α, β -不飽和ケトンからジエンへの変換反応であり、最初のステップはエノールトリフレートへの変換である。この際、求核性の低い **t-Bu-lutidine** は塩基ではなく、**CF₃SO₃H** の補足剤として機能する。エノールトリフレートに **Pd(0)** が酸化的付加をした後、ギ酸アニオンが **Pd** のリガンド交換の後に、**CO₂** の脱離を伴いながら **Pd-ヒドリド** になり、還元的脱離が進行する。

Problem 012

アセチレンからシス-ビニルシランへの変換である。**Grignard** 試薬によりアセチリドとした後シリル基の導入を行う。本反応はジアニオン経由で進行する。続く、**Lindlar** 還元にてシス体のビニルシランへと変換する。

Problem 013

最後のピペリジン環の構築は、**Overman** のビニルシランの **Mannich** 反応である。**Ts** 化とアニシジンとのアルキル化にて第二級アミンへとする。続いて、パラホルムアルデヒドとの反応にてイミニウム塩となり、反応系中にてビニルシランからの **Mannich** 反応が進行する。シリル基はベータ位のカチオンを安定化するために、5員環ではなく6員環にて環化が進行する。

Problem 014

シクロオクタジエンのラジカル渡環反応により **5-5** 縮環が形成する。アセトキシラジカルは超原子価ヨウ素から発生し、最後にアセトキシの脱離によりヨウ素が還元される。

Problem 015

有名な **L. A. Paquette** のドデカヘドロンの原料合成である。シクロペンタジエンのアニオンにヨウ素を作用させるとヨウ素化されてもう一分子のアニオンとの **SN₂** 反応により、二量化が進行する。シクロペンタジエンとアセチレンジエステルとの2回の **Diels-Alder** 反応により、骨格構築が達成されている。最後にエステルの加水分解を行なっているが、次はヨードラクトン化反応が行われる。