

### Problem 026

ジアゾメタンの酸クロライドへのアルキル化によりジアゾケトンが生成する。不安定なジアゾケトンを経由することなく、 $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  を作用させるとロジウムカルベノイドを経由したシクロプロパン化が進行する。シクロプロパン化により得られるスピロのジビニルシクロプロパンの電子環状反応により環拡大反応が進行し、アズレン骨格を構築する。(B-126)

### Problem 027

LDA と  $n\text{Bu}_3\text{SnH}$  から調整されるスズーリチウム試薬の 1,4-付加と続くリチウムエノラートのアクリレートへの 1,4-付加と連続反応により、ホルムアルデヒドが補足される。アルコールとケトンのヘミアセタールにより得られる 6-5 員環のビスクロアルコールに  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  を作用させると、大酸級アルコールの活性化と  $n\text{Bu}_3\text{SnOAc}$  と脱離を伴って環拡大が進行する。(C-76)

### Problem 028

アミドカルボニルの  $\text{Tf}_2\text{O}$  による活性化と  $\text{TfOH}$  の脱離によりイミニウム塩中間体を形成した後、ケテンイミニウム塩が生成する。塩の形成の確認後、オレフィンを加えると 2+2 環化付加反応が進行しシクロブタンイミニウム塩が得られる。続く、加水分解によりシクロブタノンが得られる。

### Problem 029

本反応は、ビニログスアジドを利用した高反応性のクロロアジドケテンの簡便な発生方法である。まず、アジドの熱分解により得られるニトレンのアニオンからギ酸ブチルエステルの脱離によりケテンを発生し、最後にニトレンカチオンへの異性化によりニトリルへと変換する。さらに、ケテンとシクロヘキセンとの 2+2 環化付加反応によりシクロブテンが得られる。

### Problem 030

$n\text{-BuLi}$  とフランから位置選択的に得られるリチオフランのスクワリン酸ジエチルエーテル (diethylsquaric acid) のケトンへの付加反応が進行する。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の後処理とエーテル抽出液に  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を加えると、シクロブテンの逆 2+2 反応と形成し、ビニルケテン中間体への電子豊富なフラン 2 位からの求電子置換反応が進行しジヒドロキノンが得られる。(Danheiser annulation) 続いて、塩化鉄によりキノンに酸化される。