

#### Problem 006

原料と生成物の酸化度 (ニトリルとオルトエステル) は同じであり、ニトリルに対するメタノールの付加反応である。通常の塩酸 (水を含む) との反応ではメチルエステルになるため、**dry** 塩酸により段階的にメタノールの付加を行う。一段階目では、結晶のイミデートの塩酸塩とすることで単離している。**OS** では過剰の塩酸ガスのトラップについても記載があり有用である。次はヘキサン中でメタノールの付加を行い、不溶な塩化アンモニウムを系外に出している。生成物は、リチオ化を経由することで有用な **C4** ユニットの大量スケールの合成が可能な調整法である。しかし、この方法は少量には不向きである。

#### Problem 007

**TMS-CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** の開発者は塩入先生であることから、本反応は **DPPA** と **TMSGrignard** との反応である。**Grignard** 試薬が **DPPA** のアジド末端へ攻撃後はジアゾトランスファー反応(**B-055**)と同様に進行する。最後にヘキサンで抽出をして慎重に濃縮を行う。

#### Problem 008

有用なアシルシランの合成方法である。アルコキシビニルエーテルは酸素原子の配位効果により、付け根はリチオ化される。**t-BuLi** の扱いの記載もある。

#### Problem 009

シクロペンテンに2つのカルボン酸がシスで導入されているため、**2+2** 環化付加と酸化的開裂であると想像できる。 $\alpha$ -ハロカルボニルに **Zn** や **BuLi** を反応させるとエノールが生成する。最初はジクロロケテンで次はエノールアセテートになる。最後は強力な酸化剤の触媒量の **RuCl<sub>3</sub>** から発生する **RuO<sub>4</sub>** による二重結合への酸化反応である。

#### Problem 010

カルボニルをエノールトリフラートに変換後、パラジウム(**0**)による極性転換は常法である。ケトンのトリフラートは比較的安定であるが蒸留精製を行っている。ビニル錫は **Grignard** から調整するが、ペンタン抽出と蒸留にて精製している。通常の **Pd** 触媒のクロスカップリングであるが、**CO** はカルベンと等価のため、酸化的付加した **pd (II)** のリガンドとなりアルキル側に挿入の後、ビニル錫と金属交換が進行する。**Stille** 反応は **LiCl** の添加により加速効果がある。この **OS** もじっくり読むとかなりの情報量があり勉強になる。