

薬造 バーチャル グループ セミナー (ヒント) 令和2年5月11日提出

Problem 021

$n\text{Bu}_3\text{Sn}$ ラジカルによる脱臭素化反応とアセチルの転位反応である。この際、カルボニル架橋中間体を經由して転位している。

Problem 022

Tebbe 試薬の調製方法である。 Me_3Al と Cp_2TiCl_2 から一分子の HCl の脱離を伴い安定な複合体を形成する。反応活性種は $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ でありオレフィン化反応が進行する。Wittig 反応と異なり、エステルやアミドとも反応が進行するのが特徴である。1N の NaOH による Work up により、不安定なエノールエーテルを単離している。

Problem 023

C-51 の Step 3 を参照。無水の塩化セリウムにて Grignard 試薬を今本試薬に変換することでエステルに対して2分子の TMSCH_2 アニオンの付加反応が進行して、Peterson 反応によりアリルシランが形成する。最後に低温にて塩酸を加えて Work up を行う。

Problem 024

Grignard 試薬の付加によりヒドロキシメチルアニオンの付加を行い、ケイ素にアルコキシが付加しているため、玉尾酸化はフッ素アニオンを必要とせずに進行する。

Problem 025

マロネートの 1,4-付加と加水分解と脱炭酸を行い酢酸アニオンの付加を行う。本変換はスケールアップが容易である。ポリリン酸にてカルボン酸を活性化して分子内 Claisen 縮合を行いビシクロ [2.2.2] 骨格を構築する。ジケトンを経アニオンにした後、塩化鉄の溶液に逆滴下を行い、ジアニオンの酸化的カップリングを行なっている。