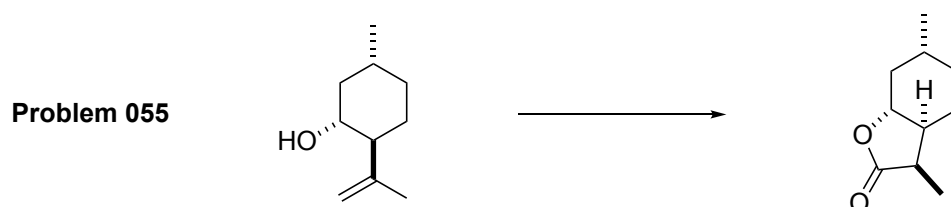
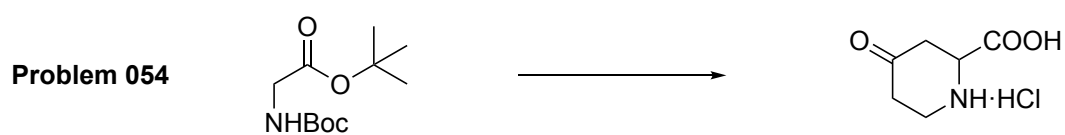
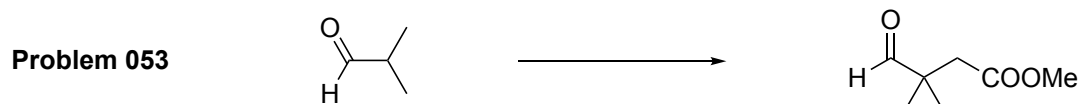
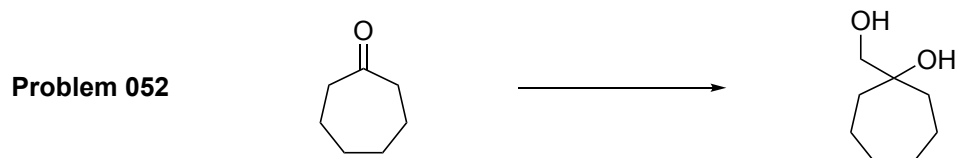
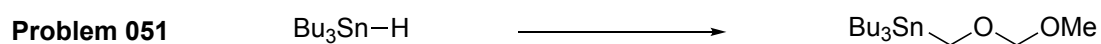


薬造 バーチャル グループ セミナー (問題)

セミナーなどを実施できない時は以下を代わりとして単位認定の参考にします。
解答の提出は翌週の月曜の10時までに教授室へお願いします。



薬造 バーチャルグループセミナー 10 (ヒント) 令和2年6月22日提出

Problem 051 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0704>)

LDA と $n\text{Bu}_3\text{SnH}$ から $n\text{Bu}_3\text{SnLi}$ を発生させてパラホルムアルデヒドを反応させると有用かつ単離可能なヒドロキシメチルアニオン等価体が合成できる。水酸基には保護基の導入が可能であるが、酸性条件のアセタール交換により MOM 基を導入する。

Problem 052 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0493>)

スズトリチウムの金属交換は容易に進行し、さらに副生する $n\text{Bu}_4\text{Sn}$ は反応に関与しない。アセタールのキレーション効果により発生したリチウムアニオンのシクロヘプタノンへの付加反応は円滑に進行する。最後に MOM エーテルの酸性加水分解を行いジオールが得られ、蒸留により精製する。

Problem 053 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0573>)

NaI と Et_3N の DMF 溶液にアルデヒドと TMSCl を滴下し 80°C に加熱することで三置換シリルケテンアセタールが合成できる。グリシンから合成可能なジアゾアセテートとのシクロプロパン化反応は銅触媒により進行する。最後にフッ素処理することでオキシアニオンからの開環が進行し 1,4-ジカルボニル化合物が合成できる。シロキシシクロプロパンを経由することでミスマッチな 1,4-ジカルボニルが合成できる。アルドールは 1,3-、Michael は 1,5-が得られる。

Problem 054 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0526>)

Boc グリシン tBu エステルの α 位にラジカル条件によるブロモ化を行い、汎用性の高いグリシン求電子的剤が合成可能である。臭素にルイス酸を作用させることでアシルイミニウム塩が発生し、様々なシリルケテンアセタールと反応する。この場合は、メチルビニルケトンから得られるシリルケテンアセタールを反応させ、続いて Boc 基と tBu エステルの除去により、酸性条件下の 1,4-付加反応によりピペリジン環を構築する。

Problem 055 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0462>)

イソプレゴールの THF 溶液にジボランを加え、水酸基に配位したヒドロホウ素化と酸化処理によりジオールが得られる。ジオールの CH_2Cl_2 溶液に過マンガン酸カリウムと硫酸銅の混合物を加えると一級水酸基選択的な酸化が進行して得られるラクツールがさらに参加されラクトンに変換される。