

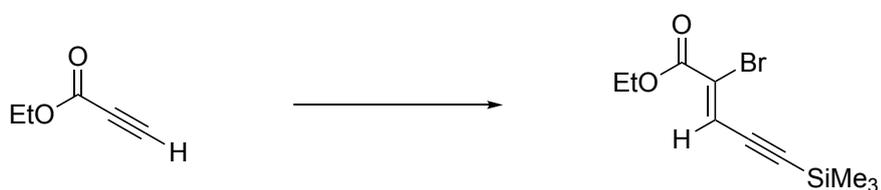
薬造 バーチャル グループ セミナー (問題)

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DropBoxへお願いします。

Problem 061



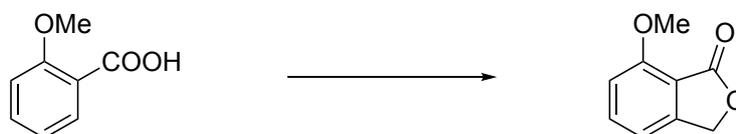
Problem 062



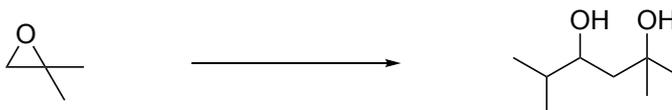
Problem 063



Problem 064



Problem 065



薬造 バーチャルグループセミナー 11 (ヒント) 令和2年7月6日提出

Problem 061 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0626>)

Seebach のプロリン α 位のアルキル化反応。プロリンに酸性条件にてピバルアルデヒドを反応させると、イミン経由にて立体選択的に **NO**-アセタールが形成する。立体障害の大きな **tBu** 基はプロトンと同じ側が安定に配置する。 α 位のアルキル化は立体化学保持にて進行する。この時、窒素原子の孤立電子対の立体を保持して進行するため **cis** 体を保つ。

Problem 062 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0117>)

四塩化炭素中にてエチルプロピオレートに臭素を作用させると、3員環のプロモカチオン中間体へのブロモニウムイオンの攻撃を経由して **cis** 体のジブロマイドが得られる。比重が大きい臭素の反応には、濃度を均一にするため同程度の四塩化炭素が用いられる。続いて、カチオンが安定な β 位の臭素への位置選択的な酸化的付加と菌頭反応が進行する

Problem 063 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0415>)

エチルプロピオレートに酢酸存在下にて **LiBr** を作用させると、臭素イオンの 1, 4-付加反応が進行してアレン型のエノール中間体を形成する。続く、プロトン化により **cis** 体の不飽和エステルを形成する

Problem 064 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0559>)

酸塩化物経由でアミドとしたのち、**s-BuLi** を作用させるとカルボニルに配位したオルトリチオ化が進行し **DMF** と反応する。正四面体の中間体からアミドアニオンの放出は困難 (**R-OH**: $pK_a = 17$, **R₂NH**: $pK_a = 35$) なたため、酸を加えてアルデヒドへと変換する。さらに、アルデヒドを還元して酸処理を行うと安定な 5 員環ラクトンを与える。

Problem 065 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0306>)

DBB のような電子豊富な芳香環は、**Li** から一電子を受け取って芳香環アニオンの **LDBB** を与える。エポキシドを **LDBB** の溶液に加えると、一電子によるエポキシ環の開環によりラジカルアニオンを経由してジアニオンを形成する。イソブチルアルデヒドを加えると炭素アニオンの攻撃が進行し、**1,3**-ジオールを与える