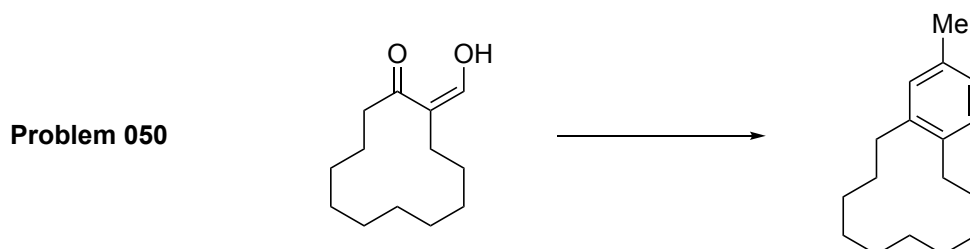
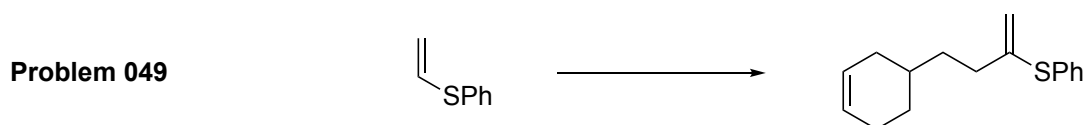
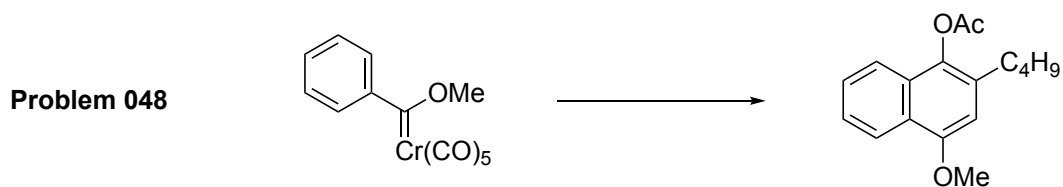
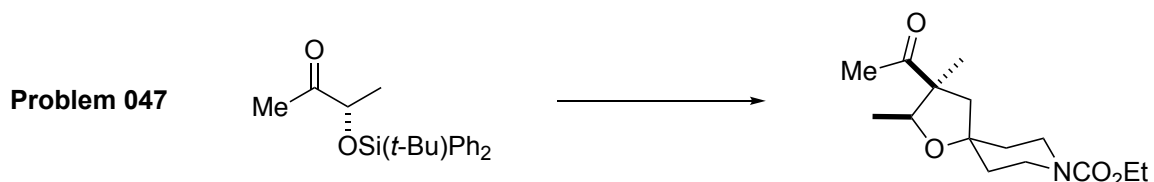
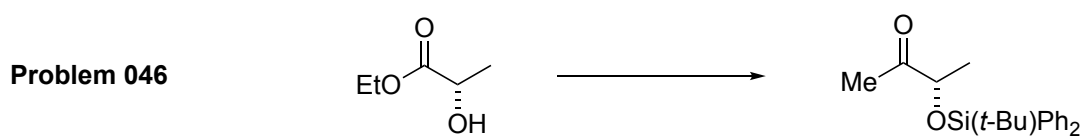


薬造 バーチャル グループ セミナー (問題)

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 9 (ヒント) 令和2年6月15日提出

Problem 046 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0139>)

乳酸エチルに $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて MeLi を加え、ヘミアセタールを TMSCl にてトラップしてから昇温することで、ケトン中間体の形成と過剰還元を抑えている。また、Weinreb 法による別報の報告もある。

Problem 047 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0004>)

乳酸エチルから合成ケトンにビニルリチウムを作用させると Felkin-Anh に従ったアルコールが 6:1 の選択性にて得られ、さらに系中に TBAF を加えジオールとして単離と蒸留を行う。ジオールとピペリドンを p-TsOH 存在下アセタールへと変換し精製する。アセタールに SnCl₄ を作用させると、オキシニウムカチオンの形成に続く [3,3]-Sigmatropic 転位と、形成したエノールからオキシニウムカチオンへのアルドール型の攻撃によりフラン環が形成される。(Overmann の反応) また、スピロの立体化学は転位の 6 員環遷移状態の際に、乳酸由来のメチル基で完全に制御される。

Problem 048 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0001>)

クロム錯体とアセチレンの 2+2 付加反応の後、逆 2+2 付加反応により、ビニルクロム錯体を形成する。クロム錯体から CO の挿入が進行しジエンケテンが形成してから電子環状反応によりフェノールを形成する。(Dotz 反応) 不安定な電子豊富なフェノールは系中にてアセテートとして補足される。

Problem 049 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0107>)

ビニルスルフィドに塩基存在下、臭素を付加させるとジブロマイド経由にてビニル臭素へと変換される。二重結合をヒドロホウ素化した後、単離精製することなく Pd(PPh₃)₄ とビニル臭素とリン酸緩衝液を加え、鈴木一宮浦反応を行う。9-BBN の除去にはエタノールアミンとの錯体としてろ過により除去する。当時、sp³ 金属でクロスカップリングができるのがホウ素の特徴である、と筆頭著者の石山さんは言っていました。

Problem 050 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0180>)

ケトンからベンセン縮環構築法である。ケトンとギ酸エチルから得られる不飽和ケトンのエノールを TMS エーテルとした後、ビニル Grignard 試薬を付加させた後、酸を加え脱水と環化を繰り返すことで、安定な芳香環へと変換が進行する。