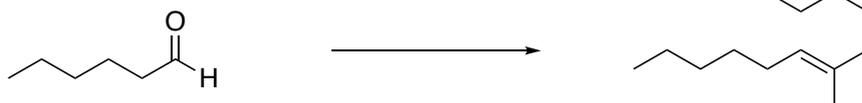


## 薬造 バーチャル グループ セミナー (問題)

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 076



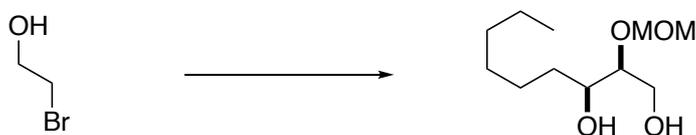
Problem 077



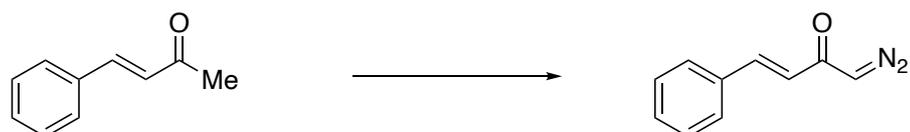
Problem 078



Problem 079



Problem 080



## 薬造 バーチャルグループセミナー 14 (ヒント) 令和2年7月27日提出

### Problem 076 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0580>)

$\beta$ -ヒドロキシケイ素の酸性と塩基性によるオレフィン合成 (Peterson 反応)。TMSCI をリチオ化した後、ヘキサナールと反応させ生じたアルコールの塩素化を行う。Grignard へと変換後、CuBr と反応させてキュープレートとして、酸ハライドと反応させるとモノアルキル化され $\beta$ -シリルケトンが得られる。MeLi を反応させると Felkin-Anh に従って、大きなシリルとアンチ側にメチルが導入される。塩基性条件では高配位シリケートの4員環経路にて E-体が得られ、酸性条件ではシリル基がカチオンの安定化経路して Z 体が得られる。

### Problem 077 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0293>)

チオエステルのエノラートとケトンとを反応させると、チオールの脱離を伴いトランス体の  $\beta$ -ラクトンが得られる。続いて、シリカ存在下の加熱還流により CO<sub>2</sub> の脱離と共にオレフィンが得られる。

### Problem 078 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0404>)

酸性度の高いジブロモメタンの水素を引き抜きヨウ化物とアルキル化を行う。鉛により活性化された亜鉛によりチタンが還元され、低原子価チタンが臭素と金属交換を行う。アルキルジチタンはエステルと反応し、アルコキシチタンの脱離を伴いビニルエーテルが得られる。Cr による高井反応と類似の反応だが、高反応性のためエステルとも反応する。一方、高井反応は官能基選択性に優れている。

### Problem 079 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0539>)

ヒドロシリル化と玉尾酸化によるポリオール合成法。ブロモエタノールに酸性条件にて MOMO 基を導入した後、TDA 存在化 KOH を作用させてオレフィンを合成する。MOMO 基は  $\alpha$  位のリチウムアニオンを安定化するためビニルリチウムが形成され、アルデヒドと反応する。アルコールへシリル基を導入した後、白金触媒によるヒドロシリル化を行う。ケイ素—水素結合に Pt の酸化的付加の後、二重結合の白金への配位と還元的脱離により、ヒドロホウ素化と同様の位置選択性にて進行する。玉尾酸化はフッ素アニオンによる高配位シリケートを経由して過酸化水素の攻撃と転位反応によりアルコールが得られる。

### Problem 080 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0197>)

Danheiser のジアゾケトン合成。ケトンに Claisen 縮合を行い  $\beta$ -ケトエステルを合成する。ケトエステルに塩基存在下にてスルホンリアジドを反応させ、スルホンアミドアニオンがエステルを攻撃して、脱炭酸とスルホンアミドの脱離によりジアゾケトンとする。