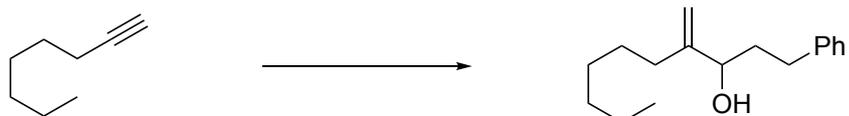


## 薬造 バーチャル グループ セミナー (問題)

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 066



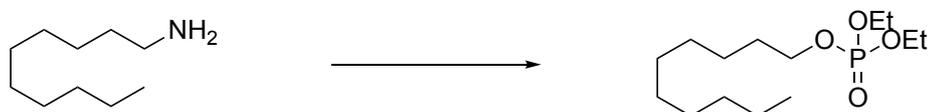
Problem 067



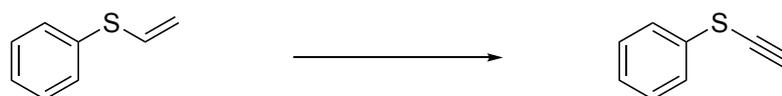
Problem 068



Problem 069



Problem 070



## 薬造 バーチャルグループセミナー 12 (ヒント) 令和2年7月13日提出

### Problem 066 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0472>)

ニッケル・クロム (NHK) 反応。アセチレンに酸を反応させるとマルコフニコフ型のプロトン化と TfO<sup>-</sup>の補足が進行してビニルトリフラートが得られる。2価クロムが塩化ニッケルを還元して生成する0価ニッケルの酸化的付加の後、クロムへのトランスメタル化により0価ニッケルが再生する。ビニルクロムのアルデヒドへの付加が進行する。本反応は官能基共存性に優れている。

### Problem 067 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0643>)

アクロレインに HBr を反応させ、プロトン化と臭素イオンの付加が進行し、オキシニウム中間体へのメタノールのアセタール化により、有用な C3 ユニットが得られる。臭素元素のグリニヤール試薬を経由してアルキルスズに変換後、TMSOTf のアセタールの活性化によりビニルシランの付加が進行し、4級炭素を構築が進行する。四塩化チタンによるアルデヒドの活性化によりアルキルスズの付加が進行する。

### Problem 068 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0711>)

Ruppert 試薬 (CF<sub>3</sub>-SiMe<sub>3</sub>) の調整と CF<sub>3</sub> 化反応。BrCF<sub>3</sub> は沸点 -57.5°C のため、ドライアイスコンデンサーをつけたフラスコの TMSCI のベンゾニトリル溶液に加える。ホスファゼン塩基を加えると臭素の脱離と CF<sub>3</sub> アニオンの発生が進行し、TMS により補足され安定な Ruppert 試薬が形成する。Ruppert 試薬に固体の TBAF を加え、CF<sub>3</sub> アニオンの付加とアルコキシ基のシリル化が進行する。シリル基の酸性加水分解にてアルコールが生成する。医薬品や農薬の開発では CF<sub>3</sub> 基は汎用される。

### Problem 069 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0194>)

ホスホロアミデート変換した後、亜硝酸イソアミルを反応させると、NO の付加とジアゾヒドロキシカチオンの形成の後、リン酸の転位と窒素と水の脱離が進行しリン酸エステルが得られる。

### Problem 070 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0656>)

フェニルビニルスルフィドと臭素の反応により得られるジブロマイドに相関移動触媒 (PLC) 存在下にて NaOH を加えると酸性度の高い水素の引き抜きによりビニルスルフィドが得られる。さらに、ビニルブロマイドに、Na とアンモニアから調整したナトリウムアミドを反応させるとフェニルチオアセチレンが形成する。酸性度の高いアセチレンのプロトン求核剤として広範に作用する。