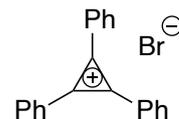


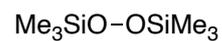
## 薬造 バーチャル グループ セミナー (問題)

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。

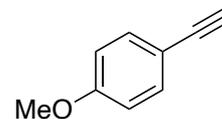
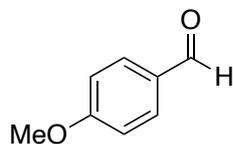
Problem 091



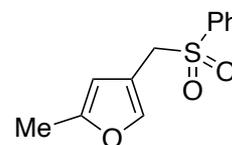
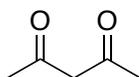
Problem 092



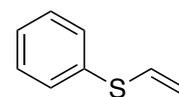
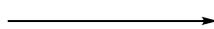
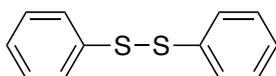
Problem 093



Problem 094



Problem 095



## 薬造 バーチャルグループセミナー 18 (ヒント) 令和2年8月17日提出

### Problem 091 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0730>)

フェニルジクロロメタンに  $t\text{BuOK}$  を作用させると、酸性度の高いメタン水素の引き抜きに続き、カルベンが発生しアセチレンとの付加によりシクロプロペンが生成する。高反応性のアリル位の塩素原子は  $t\text{BuO}^-$  との置換反応が進行する。最後に  $\text{HBr}$  を加えると  $t\text{BuO}$  の引き抜きとシクロプロペンカチオンの  $\text{HBr}$  塩が結晶として得られる。

### Problem 092 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0091>)

DABCO の THF 溶液に 30% の過酸化水素溶液を加えると、 $\text{DABCO}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$  錯体が結晶として得られる。 $\text{DABCO}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$  錯体の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液に  $0^\circ\text{C}$  にて  $\text{TMSCl}$  を加え、濾液を濃縮と蒸留により精製して  $\text{BTMSPO}$  が得られる。 $\text{BTMSPO}$  は非プロトン性溶媒にも可溶であり、有用な酸化剤である。

### Problem 093 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0230>)

ジクロロホスホネート (Gilbert 試薬) の簡便な合成方法。安価なトリクロロホスホネートに  $\text{iso-proMgBr}$  グリニヤール試薬を加えると、塩素と  $\text{Mg}$  の金属交換の後、エタノールを加えプロトン化を行う。減圧蒸留により精製した後、ホスホネートに  $\text{LDA}$  を作用させアルデヒドとの反応によりジクロロオレフィンが得られる。引き続き  $n\text{-BuLi}$  による金属交換を行うとビニルカルベンが発生と 1,2-転位反応によりアセチレンが生成する。

### Problem 094 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0207>)

塩化スルフリルとプロパギルアルコールを  $\text{Et}_3\text{N}$  存在下にて反応させると、アルコールのスルフリル化と 2,3-転位によりアレーンスルホキシドが得られる。続いて、 $\text{H}_2\text{O}_2$  によりスルホンへの酸化の後、臭素による二重結合への臭素化を行う。アリルブロマイドに  $\text{NaOMe}$  存在化  $\beta$ -ジカルボニルを反応させると、アリル化とエノールのビニルスルホンへの付加脱離と異性化によりフラン環を形成する

### Problem 095 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0662>)

ジフェニルスルフィドと臭素が反応してスルホニウム塩が形成され、エチレンの付加と臭素アニオンの攻撃によりフェニルチオブロモエタンが得られる。引き続き、 $\text{DBU}$  を加えると  $\text{HBr}$  の脱離が進行し、減圧蒸留により有用な  $\text{C}_2$  ユニットのフェニルビニルスルフィドが得られる。