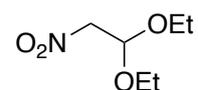
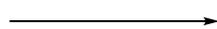


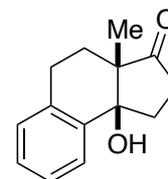
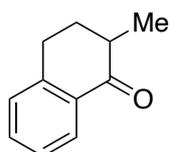
薬造 バーチャル グループ セミナー (問題)

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。

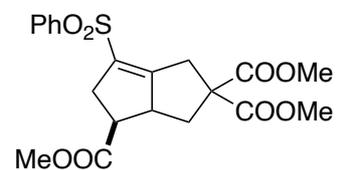
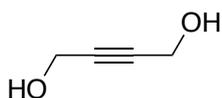
Problem 096



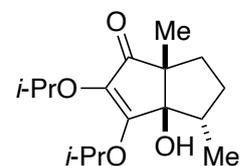
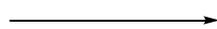
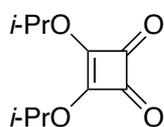
Problem 097



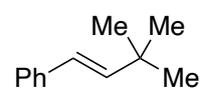
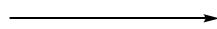
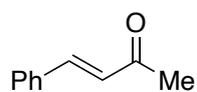
Problem 098



Problem 099



Problem 100



Problem 096 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0636>)

オルトギ酸エチルとニトロメタンの混合液に ZnCl_2 を加えて加熱するとエタノールの脱離に基づく付加反応が進行して、蒸留によりニトロアセトアルデヒドのジエチルアセタールが得られる。(B-47)ニトロ基は様々な官能基への変換が容易なため有用な **C2** ユニットとなる。

Problem 097 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0466>)

$\text{MgBr}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 溶液にジイソプロピルアミンを加え Mg アミドを調整し、テトラロンを加えると Mg エノラートが得られる。シクロプロパノンジエチルアセタールに MeMgBr を加えて調整した Mg アルコキシドの溶液にテトラロンエノラートを加えると、エタノールの脱離に伴い発生するシクロプロパノンへの付加が進行する。シクロプロピルカルビノールをアルコキシドにするとホモエノラートが発生し分子内付加による環化が進行する。

Problem 098 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0082>)

プロパギルアルコールに塩化フェニルチオールを作用させると、**O-S** 結合の形成と **2,3-Wittig** 転位によりビニルスルホキシドが得られ、2回進行しジエンとなり過酸化水素にてビニルスルホンへと変換する。マロネートと **4-ブロモクロチルエステル** から得られるトリエステルに NaH を作用させてアニオンとした後、ビニルスルホンを加えるとビニルスルホンへの **1,4** 付加と不飽和エステルへの **1,4** 付加とスルホンの脱離によりビシクロ[**3.3.0**]骨格が得られる。

Problem 099 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0670>)

スクワリン酸エステルのカルボニルに2分子のビニルリチウムが付加し、**4 π** のシクロブテン環の開環によりテトラエン中間体を經由して **8 π** 電子環状反応によりシクロオクテン中間体を形成し、分子内アルドール反応によりビシクロ骨格へと変換する。

Problem 100 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0649>)

ニッケル触媒による、ケトンからジェミナルジメチルへの変換方法であり、アリル位でも進行する。ジチオアセタールに MeMgI 存在下 $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ を作用させると、**C-S** 結合への Ni の酸化的付加と MeMgI の金属交換、還元的脱離が進行する。