

## 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。

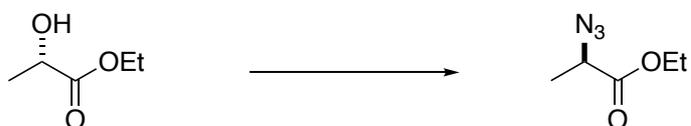
Problem 101



Problem 102



Problem 103



Problem 104



Problem 105



**Problem 101 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0510>)**

エチルプロピオレートへの HI の付加はアレーンを与える。アレーンエノールのプロトン化は大きなヨウ素を避けるように進行するため **cis** 体のアクリレートを与える。不飽和エステル DIBAL-H に続いて Grignard 試薬を加えることでの **cis** 体のアリルアルコールを与える。一方で、DIBAL-H に加えた後に 0°C 昇温すると安定な **trans** へと異性化が進行し Grignard 試薬を加えると **trans** 体のアリルアルコールが得られる。また、-78 °C にて Methanol とロッシェル塩を加えると **cis** 体のアクロレインが得られる。

**Problem 102 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv9p0281>)**

メシチルスルホンヒドラゾンに2当量の KCN を加えると、スルホンアミドプロトンの引き抜きとヒドラゾンへの求核付加により、アゾアニオンの形成とスルフィン酸の脱離が進行する。アゾアニオンから窒素の脱離を伴いニトリルの  $\alpha$  位のアニオンが生じる。B-50 を参照。

**Problem 103 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=v75p0031>)**

DBU が乳酸エチルをアルコキシにした後、DPPA とリン酸エステルを形成し、アセトアニオンの SN2 反応が進行する。

**Problem 104 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=v75p0037>)**

セリンに亜硝酸と KBr を加えるとジアゾニウム塩の形成の後、**b**-ラクTONの形成と臭素アニオンの SN2 反応により立体保持で臭化物が得られる。水酸化カリウムによりカルボン酸のカリウム塩の形成とエポキシ化の後、EtBr によりエチルエステルが得られる。

**Problem 105 (<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=v75p0139>)**

グリセルアルデヒドに安定イリドを反応させると、 $\alpha$  位に水酸基を有するアルデヒドは **cis** 体選択的に反応が進行し、アセトニドの除去によりラクTONが得られる。一級水酸基を TBS にて保護した後、メタノール中にてベンゾフェノン存在下にて 350-nm の光照射を行うと、ベンゾフェノンが光励起された後、メタノールの CH 結合の吸収が進行してメタノールラジカルが形成する。ラクTONの  $\alpha$  位のラジカルがメタノールのプロトンを引き抜きラジカル連鎖反応が開始される。