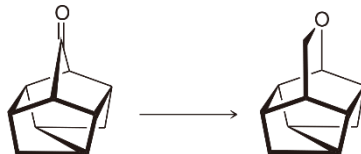
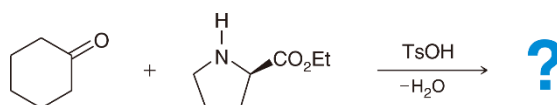


クライン有機化学 挑戦問題 20 章

20・87 次の変換を行う効率的な方法を示せ. これらの化合物のうちの片方は, もう片方の化合物に比べておよそ 2 倍近い数のシグナルを $^1\text{H NMR}$ スペクトル中に示す. シグナルの数がより少ないのはどちらか, 理由とともに答えよ [*J. Org. Chem.*, **66**, 2072 (2001)].



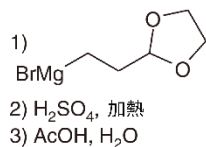
20・88 シクロヘキサノンに次に示す光学的に純粋なアミノエステルと反応させると, 配座異性体の関係にある 2 種類のエナミンが生じる [*Tetrahedron Lett.*, **10**, 4233 (1969)]. くさびと破線の結合を用いて立体化学を示しながら, この 2 種類の異性体を示せ. これらの 2 種類のエナミンが室温で非常にゆっくりと異性化するのはなぜか説明せよ.



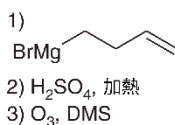
20・89 ケトン **1** をアルデヒド **2** に変換するには A~C に示す合成経路のうちのどれが正しいか, それとも三つの合成経路とも目的の化合物が得られるか [*J. Org. Chem.*, **68**, 6455 (2003)], 理由も述べよ.



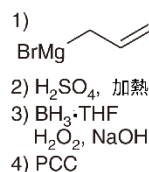
合成経路 A



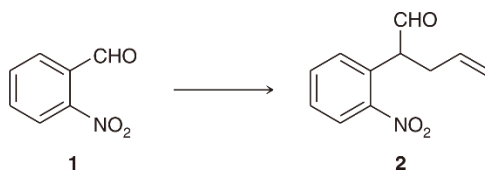
合成経路 B



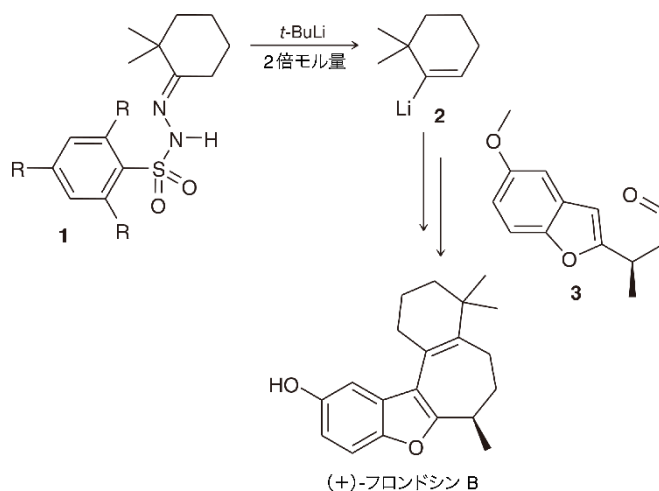
合成経路 C



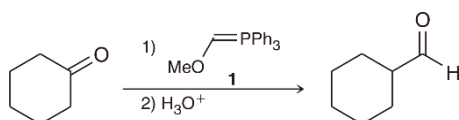
20・90 フロ [2,3-*b*] インドールは, 生物活性天然物の部分構造として数多く存在する. 最近報告されたフロ [2,3-*b*] インドールの合成では, 化合物 **1** を化合物 **2** に 2 段階で変換している [*Tetrahedron Lett.*, **51**, 4494 (2010)]. 2 段階で変換する適切な方法を示せ.



20・91 Bamford-Stevens-Shapiro 反応では, スルホニルヒドラゾン (sulfonylhydrazone, **1**) から塩基によりビニルリチウム **2** を生成し, これをたとえば化合物 **3** のような求電子剤と反応させる. この反応を用いて, がんの化学療法薬として期待される海洋性天然物フロンドシン B (frondosin B) の全合成が最近報告された [*Chem. Sci.*, **1**, 37 (2010)]. **2** の生成は Wolff-Kishner 還元と類似の機構で起こると考えられている. **1** から **2** が生成する反応機構を示せ.

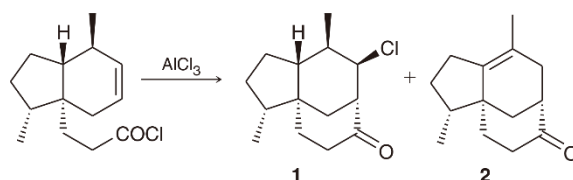


20・92 ケトンを経 Wittig 反応剤 **1** と反応させ、これを酸加水分解すると 1 炭素増炭したアルデヒドが得られる [Chem. Ber., **95**, 2514 (1962)].

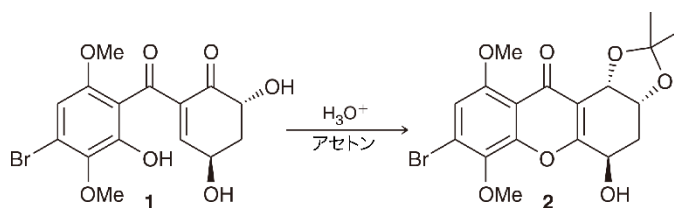


- (a) Wittig 反応の生成物を予想せよ。
 (b) アルデヒドを生成する酸加水分解反応の機構を示せ。

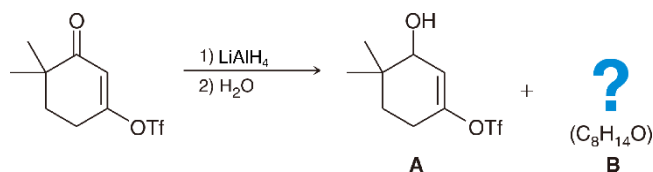
20・93 真菌から単離されたホスホリパーゼ C 阻害剤であるヒスピドスペルミジンの最近の合成では、あまり例のない脂肪族 Friedel-Crafts アシル化反応が用いられている [J. Am. Chem. Soc., **120**, 4039 (1998)]. 次に示す酸塩化物物を Lewis 酸と反応させると、2 種類の化合物 **1** と **2** が 3 : 2 の比で生成する。化合物 **1** と **2** が生成する反応の機構を示せ。



20・94 土壌中の細菌から単離された細胞毒性をもつ天然物キブデロン C (kibdelone C) の最近の全合成では、アセトンと触媒量の酸水溶液を用いて化合物 **1** をアセタール **2** へ変換している [J. Am. Chem. Soc., **133**, 9956 (2011)]. この反応の機構を示せ。



20・95 次のケトンを LiAlH_4 と反応させると、2 種類の生成物 **A** と **B** ができる。化合物 **B** の分子式は $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ で、その赤外スペクトルには 3305 cm^{-1} (幅広) と 2117 cm^{-1} に強い吸収がある [J. Am. Chem. Soc., **128**, 6499 (2006)].



- (a) 次の $^1\text{H NMR}$ のデータをもとに、化合物 **B** の構造を書け。

0.89 ppm (6H, 一重線)	1.49 ppm (1H, 幅広い一重線)
1.56 ppm (2H, 三重線)	1.95 ppm (1H, 一重線)
2.19 ppm (2H, 三重線)	3.35 ppm (2H, 一重線)

(b) 化合物 **B** が生成する機構を示せ. [ヒント: Tf = トリフラート, §7・8 参照.]