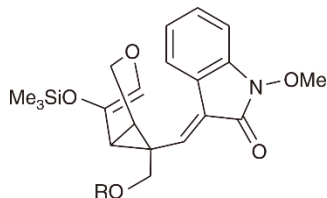
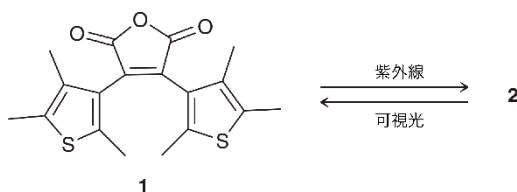


クライン有機化学 挑戦問題 17 章

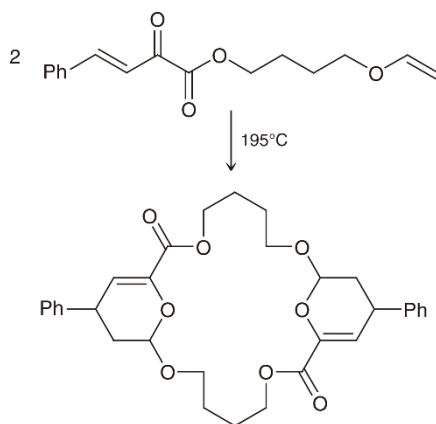
17・70 有毒なゲルセモキシニン (gelsemoxonine) は、東南アジアに自生する植物 *Gelsemium elegans* の葉より単離される。この天然物の合成における鍵段階は、次に示す化合物 (R は保護基) の熱 (70 °C) によるシグマトロピー転位である [*J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17634 (2011)]。この反応の生成物を予想せよ。またその生成機構を示せ。



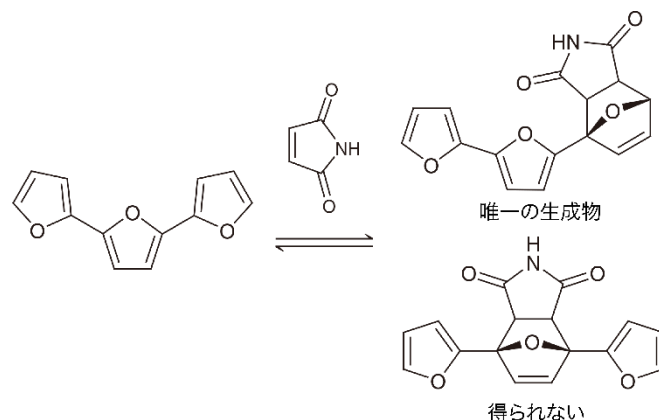
17・71 光を照射すると、シス-トランス異性化や π 共役系発色団の環化のように、分子構造に可逆な変化を起こす有機化合物がある。この性質は、フォトクロミズムとよばれ、光学データ記憶材料の開発に向けた応用が強く期待されてきた。たとえば化合物 **1** は、紫外線を当てると環状電子反応を起こして開環し、化合物 **2** を生じる [*J. Photochem. Photobiols. A*, **184**, 177 (2006)]。さらに化合物 **2** に可視光を当てると、可逆的な開環反応を起こして化合物 **1** を再生する。化合物 **2** の構造を書き、キラルかどうかを判断せよ。またその生成機構を示せ。



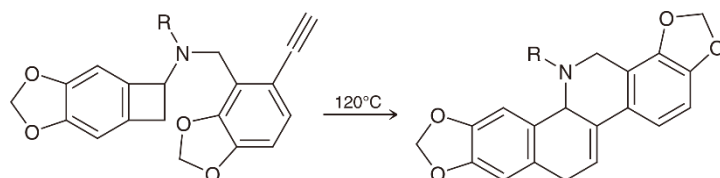
17・72 ヘテロ Diels-Alder 反応は、Diels-Alder 反応の一種であり、ジエンやジエノフィルの炭素原子の一つ以上を酸素原子や窒素原子など他の原子で置き換えたものである。このことを頭に入れたうえで、多官能性かつ非環状の出発物から大環状化合物を生成する次の変換反応の機構を示せ [*Org. Lett.*, **3**, 723 (2001)]。



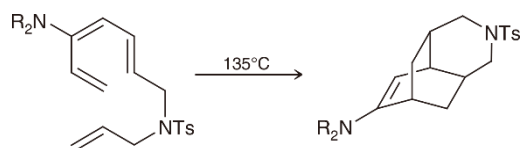
17・73 オリゴフラン (ヘテロ環化合物であるフランのポリマーで、材料としての利用が見込まれる) の化学に関する最近の研究により、ジエノフィルとの興味深い反応が見いだされた。次に示すトリフランにマレイミドを反応させると、末端のフラン環だけが [4+2] 付加環化反応を起こす [*Org. Lett.*, **14**, 502 (2012)]。この結果を説明せよ。



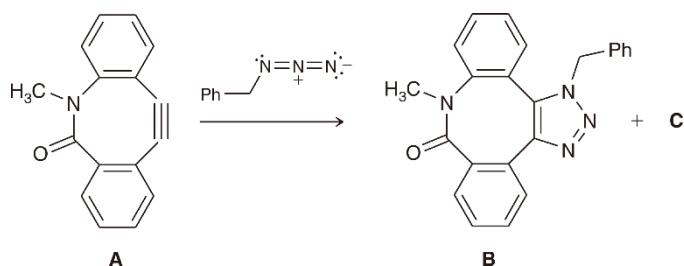
17・74 ケリドニン (chelidonine) は *Chelidonium majus* の根より単離された細胞毒性のある天然物で、その初の全合成においては、次に示す変換反応が加熱だけで進行している [*J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3836 (1971)]. この熱的な環化反応の機構を示せ。



17・75 アトロプルプラン (atropurpuran) は興味深い分子構造をもつジテルペンであるが、その合成に向けた研究のなかで、高温を用いることにより鎖状のテトラエンが次に示す三環性化合物へと変換されている [*Org. Lett.*, **12**, 1152 (2010)]. この熱的な環化反応の機構を示せ。



17・76 三環性シクロオクチン誘導体 **A** をベンジルアジド $C_6H_5CH_2N_3$ と反応させると、アルキン部分とアジド部分で [3+2] 付加環化反応 (クリック反応とよばれる) を起こし、新たな 5 員環ヘテロ環を形成する [*J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9199 (2012)].



- B** の生成機構を示せ。
- 化合物 **B** と **C** は、ほぼ同量ずつ生成する構造異性体である。化合物 **C** の構造を書け。
- アルキン **A** を次に示すアルキンで置き換えると、いずれも極度に反応が遅くなる。アルキン **D**~**F** それぞれについて、反応速度が低下する理由を一つ以上あげよ。

(b) **1** から **2** への変換の反応機構を示せ.

(c) 新たに生じたキラル中心に関して, **3** に示した立体化学をもつ生成物が得られる理由を説明せよ. [ヒント: 分子模型を使うとわかりやすい.]