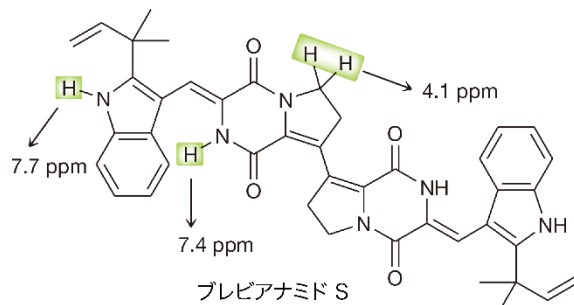
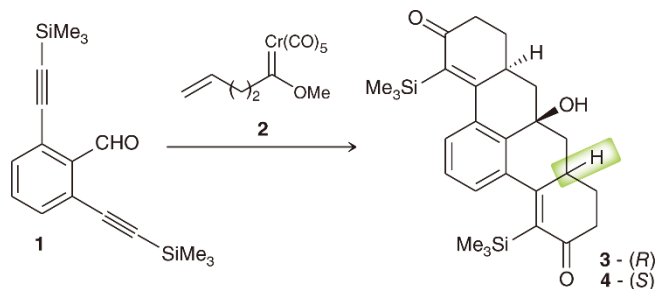


## クライン有機化学 挑戦問題 16 章

**16・72** 強力な抗結核性天然物であるブレビアナミド S (brevianamide S) が、最近中国沿岸沖の海底堆積物から単離された [Org. Lett., **14**, 4770 (2012)]. ブレビアナミド S の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル中の各シグナルの化学シフトと多重度を予想せよ (本章で関連する標準値を扱っていない水素の化学シフトは構造式中に表示してある).



**16・73** 次に示す化合物 **3** と **4** のように、ヒドロナフタセン環構造は五つの縮合した 6 員環からなる. この環構造を構築する方法の一つに、化合物 **1** と **2** に示す Fischer カルベン錯体との反応がある. 得られた生成物は 2 種類のジアステレオマー **3** と **4** であり、キラル中心の立体配置が一つ異なるだけである [Tetrahedron Lett., **52**, 4182 (2011)].  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルだけを用いて、二つの生成物をどのように区別することができるかを説明せよ.



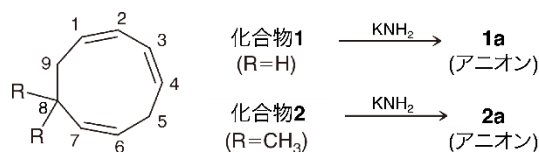
**16・74** 1,3,6-シクロノナトリエン (化合物 **1**) またはそのジメチル誘導体 (化合物 **2**) を液体アンモニア中でカリウムアミド  $\text{KNH}_2$  と反応させると、それぞれアニオン **1a** と **2a** が生成した [J. Am. Chem. Soc., **95**, 3437 (1973)].

(a) **1a** の四つの共鳴構造をすべて書け.

(b) **1a** と **2a** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、それぞれ何種類のシグナルが予想されるか.

(c) **1a** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、C1 と C3 位の水素に対応するシグナルがそれぞれ 3.74 と 3.39 ppm に現れた. 一方、C2 と C4 位の水素に対応するシグナルはそれぞれ 5.63 と 5.52 ppm に現れた. シグナルが二つの領域に離れて現れる理由を説明せよ.

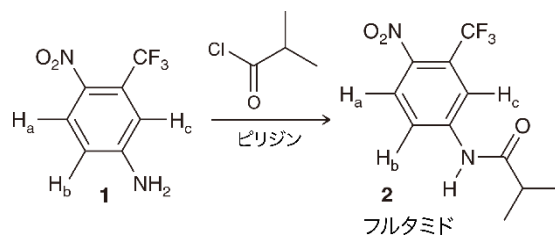
(d) **2a** の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、3~4 ppm および 5~6 ppm の範囲にそれぞれ何種類のシグナルが現れると予想されるか.



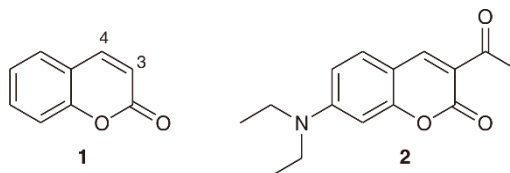
**16・75** 化合物 **1** は前立腺がんの治療薬であるフルタミド (flutamide, **2**) の合成の前駆体である [J. Chem. Ed., **80**, 1439 (2003)].

(a) 化合物 **1** は三つの芳香族水素  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$  と  $\text{H}_c$  をもつ. どの芳香族水素が最も低磁場にシグナルを与えるかを示せ. それを選んだ理由を共鳴効果と誘起効果に基づいて説明せよ.

(b) 化合物 **2** の同じ三つの芳香族水素を考えてみよう. 化合物 **1** の同じシグナルと比べて、三つのシグナルは高磁場と低磁場のどちらに移動すると予想されるか. その理由を説明し、**1** から **2** の変換によってどの水素が最も大きな影響を受けるか予想せよ.



**16・76** クマリン (coumarin, **1**) とその誘導体は、化粧品だけに限らず食品保存料や蛍光レーザー染料など工業的に幅広く応用されている。化合物 **2** (クマリン誘導体) の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、最も低磁場のシグナルは 7.38 と 8.42 ppm に現れる [*J. Chem. Ed.*, **83**, 287 (2006)]。



- (a) これらのシグナルに対応すると考えられる二つの水素を示し、共鳴構造を用いてその理由を説明せよ。  
 (b) C3-C4  $\pi$  結合に対応する赤外スペクトルの吸収は、化合物 **1** と化合物 **2** のどちらで強くなると予想されるか。その理由を説明せよ。