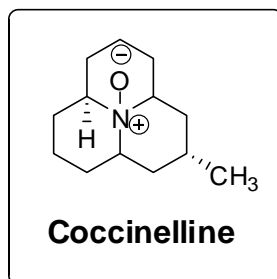


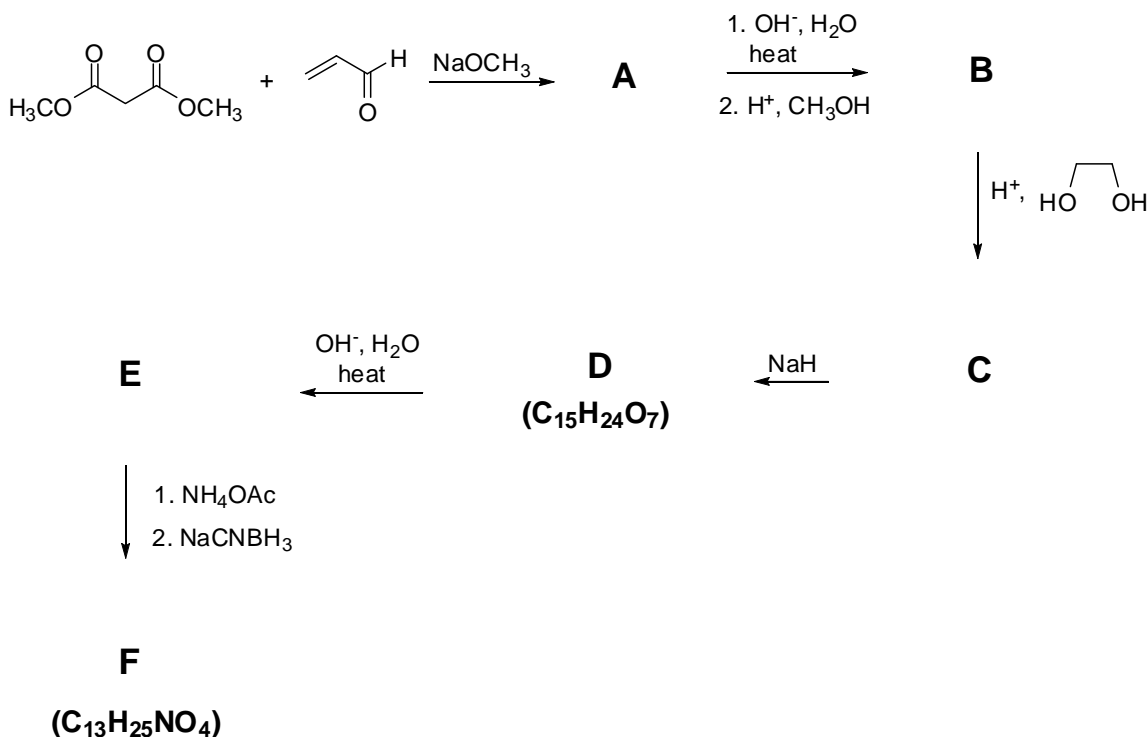
問題 30 テントウムシの生活



自然界にはテントウムシ科 (*Coccinellidae*) のたくさんの種がいる。テントウムシはかわいいだけでなく、害虫の数の制御という、生態学上有益な役割もはたす。テントウムシは、危害を加えられたときや不安を感じたときに、関節から体液を分泌する。「反射出血」として知られるこの過程は、効果的な防御手段としてはたらく。この体液は単離同定され、コシネリン (*Coccinelline*) と名付けられた。コシネリンの構造式を下に示す。



- a) 実験室でのコシネリンの合成には、ありふれていて容易に入手できる化合物が出発物質に選ばれる。ナトリウムメトキシド存在下での、マロン酸ジメチルとアクロレインとの反応から化合物 **A** が得られる。続いてこれを塩基性水溶液中で加熱した後に、酸性条件下でメタノールを用いてエステル化すると化合物 **B** となる。化合物 **B** の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルには、170 ppm と 200 ppm に二つの特徴的なシグナルが観測される。その後、化合物 **B** をエタン-1,2-ジオールと、わずかに酸性の条件で反応させると化合物 **C** となる。化合物 **B** の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルで見られた 200 ppm のシグナルは、化合物 **C** のスペクトルでは消失する。化合物 **C** は NaH の存在下で自己縮合して化合物 **D** となる。化合物 **D** の脱炭酸反応により化合物 **E** ができる。次の段階では、化合物 **E** をまず酢酸アンモニウムと反応させ、次に水素化シアノホウ素ナトリウムを用いて還元する。この段階では、化合物 **E** の還元的アミノ化により化合物 **F** が生成する。

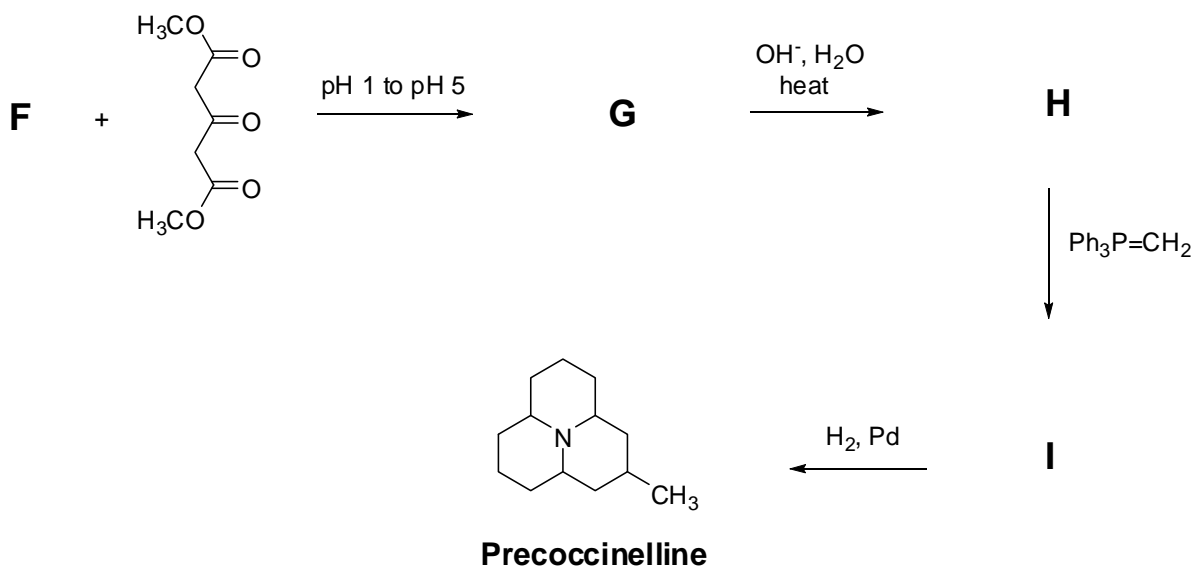


化合物 **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** の構造式を書け。

b) 合成の次の部分では、まず化合物 **F** を pH 1 で脱保護し、その後 pH を 5 に調節してから容易にエノール化するアセトンジカルボン酸エステルを加える。この段階の結果、三環式化合物 **G** が単一生成物として単離される。化合物 **G** の構造式を書け。また化合物 **G** の生成に対する妥当な反応機構を示せ。

(ヒント：脱保護のあとイミニウムイオンが生成して、これがエノール化可能なアセトンジカルボン酸エステルと反応する。)

c) 合成の最後の部分では、塩基性条件下での化合物 **G** の脱炭酸によって化合物 **H** を得る。化合物 **H** の ^{13}C -NMR スペクトルには 200 ppm 付近に特徴的なシグナルが観測される。化合物 **H** とメチレントリフェニルホスホランとの反応によって化合物 **I** ができ、続けて水素化するとプレコシネリン (Precoccinelline) が得られる。最後に、プレコシネリンを *m*-クロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) で酸化するとコシネリンが得られる。



化合物 **H** および **I** の構造式を書け。