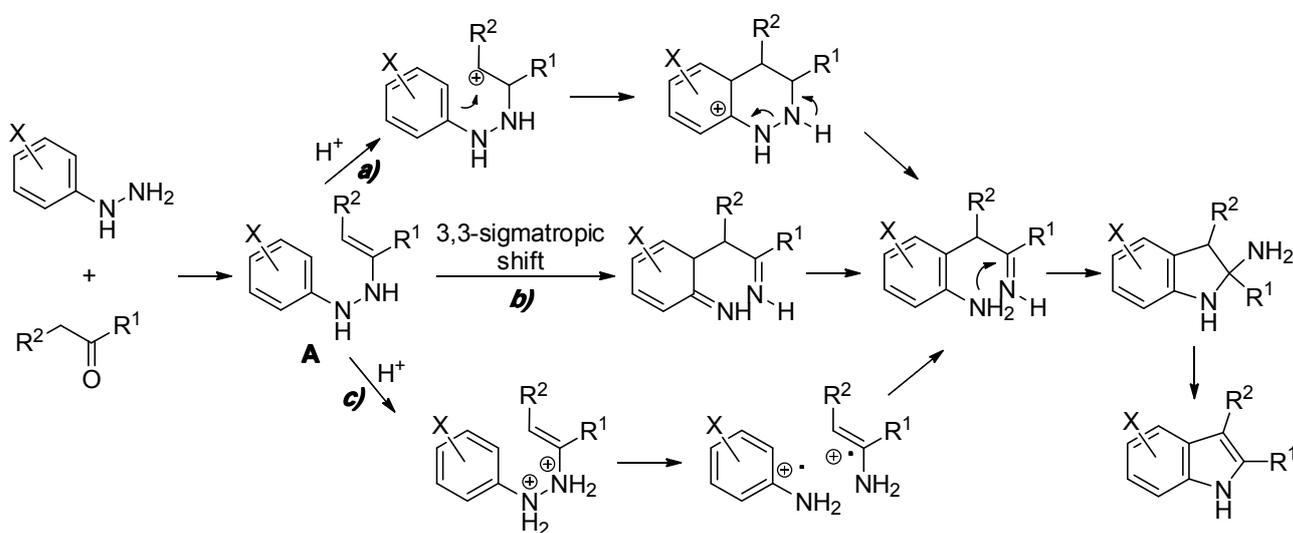


## 問題 20 ヘテロ環化合物

150年以上にわたり、化学者はピロール類や、そのベンゼン環を含む類縁体であるインドール類に魅了されてきた。それらは多様な変換反応を行うことができ、幅広い生理活性を有しているからである。アリアルヒドラジンとケトンを出発原料とする Fischer 合成法は、さまざまなインドール類を合成するための古典的な方法である。長い間、この反応機構は議論的となり、以下に示す3つの経路が考えられてきた。



1. エンヒドラジン **A** が生成する機構を書きなさい。

1970年代に、ロシア人科学者の I. Grandberg は *N,N*-ジアリアルヒドラジン (Ar<sup>1</sup>Ar<sup>2</sup>NNH<sub>2</sub>) とケトンとの反応を研究し、二種類のインドールのほぼ 1:1 の混合物が生成することを見出した。この結果はアリアル基上の置換基の性質 (ドナーかアクセプターか) には関係がなかった。これらの実験結果は Fischer インドール合成の機構を明確に示していた。

2. I. Grandberg の結果が示す機構は、**a, b, c** のいずれか答えなさい。

アミンと 1,4-ジケトンの Paal-Knorr 反応はピロール骨格の古典的な合成法である。また、1,3-ジケトンとの反応でピロール環を形成するアミンもある。すなわちグリシン (アミノ酢酸) のエチルエステルは、酸触媒によるヘキササン-2,5-ジオンとの反応により **B** を、塩基触媒によるペンタン-2,4-ジオンとの反応により **C** をそれぞれ与える。

