



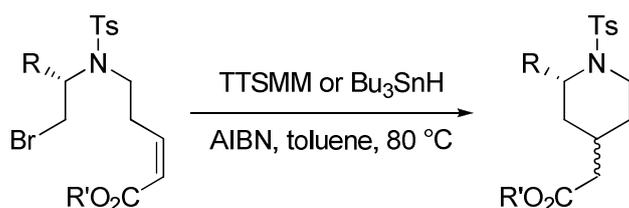
問題 23. トリス (トリメチルシリル) シランとアゾビスイソブチロニ トリル

1980年代後半、Chatgililoglu らはトリス (トリメチルシリル) シラン (TTMSS または $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ と表記) を開発し、官能基変換のためのラジカル型の還元剤やラジカル連鎖反応のための反応剤として用いた。

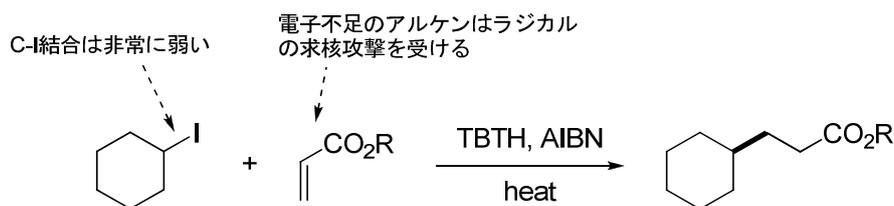
$(\text{TMS})_3\text{SiH}$ を用いると、反応を穏やかな条件で行うことができ高い収率で生成物が得られる。また、反応の化学、位置、立体選択性はとても高い。 $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ はさまざまな官能基を除去するための効果的な還元剤でもある。よく知られた例として、脱ハロゲン化 (Cl, Br, I) やカルボゲン族 (SR と SeR) の還元的除去がある。もっともよく用いられる熱的開始剤はアゾビスイソブチロニトリル (AIBN, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})]_2\text{N}_2$) であり、トルエン中加熱条件下で用いられる。

1. 以下は TTMSS と AIBN を用いた反応の例である。

1.1 二種類の還元剤を用いてラジカル環化反応が検討された：水素化トリブチルスズ (TBTH または Bu_3SnH と表記) とトリス (トリメチルシリル) シラン (TTMSS)



1.2 ラジカル反応による側鎖の導入 (アルキル化)

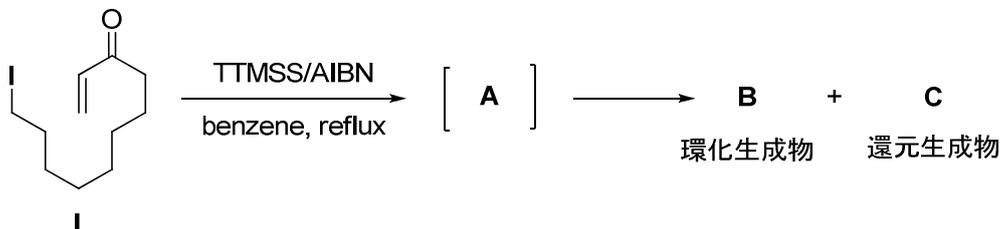




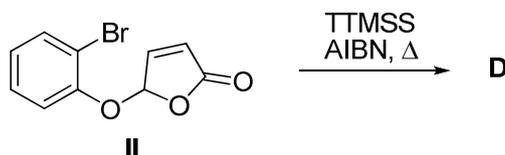
46th International Chemistry Preparatory Problems
Olympiad Hanoi, Vietnam - 2014

2. 以下の反応例に示すように、有機合成において TTMSS はさまざまに利用されている：

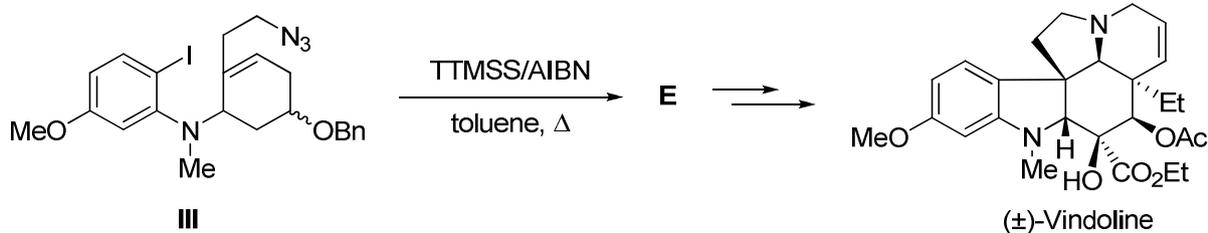
2.1 化合物 **I** からラジカル中間体 **A** を経て **B** と **C** が得られた。



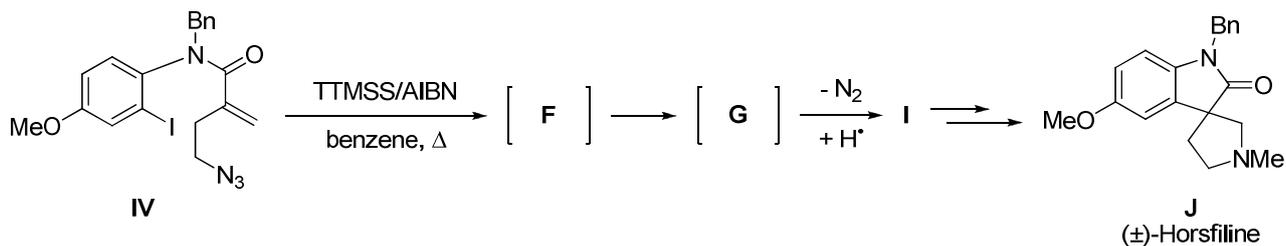
2.2 化合物 **II** は **D** へと変換された。



2.3 化合物 **III** は **E** へと変換されたのち、数工程を経て(±)-vindoline が得られた。



2.4 Horsfiline (**J**)は *Horsfieldia superba* という植物から発見されたオキシインドールアルカロイドであり、鎮痛作用がある。化合物 **IV** から出発して horsfiline を合成する方法は以下のとおりである：





46th International Chemistry Preparatory Problems
Olympiad Hanoi, Vietnam - 2014

上の反応式中にある化合物 **A** から **I** の構造式をすべて答えなさい。