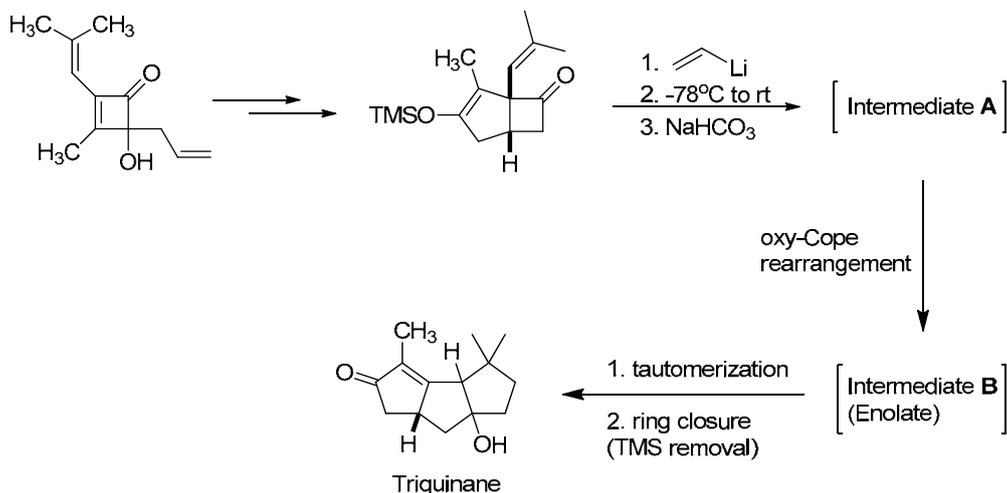


## 問題 32 ペリ環状反応

32.1) 一連のペリ環状反応は、立体化学を制御しながら複雑な有機化合物の構造構築に有用である。例えば、Moore らはトリキナン誘導体を対応するシクロブテノンから合成した。(J. Org. Chem. **1998**, 63, 6905.)そのスキームを以下に示す。



ただし、

rt: room temperature の略, 室温

intermediate: 中間体

oxy-Cope rearrangement: オキシ-コープ転位

enolate: エノラート

tautomerization: 互変異性化

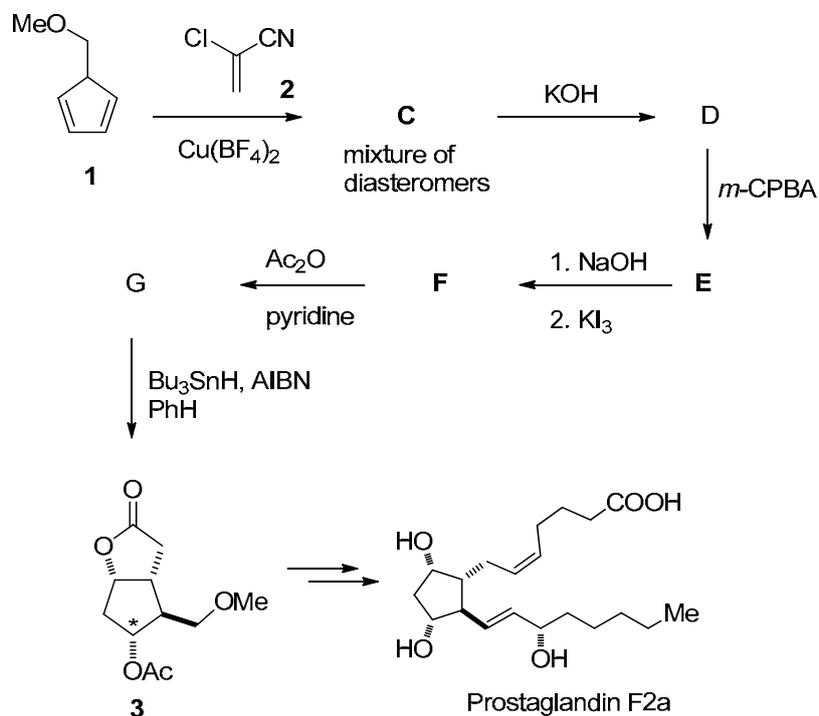
ring closure: 閉環

removal: 除去

Triquinane: トリキナン

中間体 **A** と **B** の構造式をかけ。

32.2) Corey らはプロスタグランジンの合成において、環化付加反応を鍵となる段階とし、簡単な化学変換と共に用いてシクロペンタン構造周辺の立体化学を構築した。(J. Am. Chem. Soc. **1969**, 91, 5675.)そのスキームを以下に示す。



ただし、

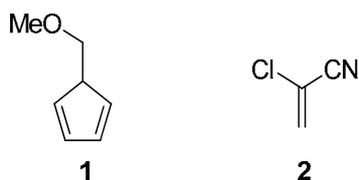
mixture of diastereomers: ジアステレオマー混合物

pyridine: ピリジン

Prostaglandin F2a: プロスタグランジン F2a

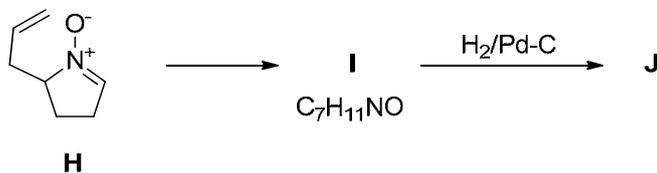
(i) 化合物 **C-G** の構造式を正しい相対立体配置と共に示せ。

(ii) 化合物 **3** にはアスタリスク(\*)で印をつけた炭素原子がある。この炭素原子の由来となった炭素原子の位置を、次の原料化合物 **1** 及び **2** の構造式中にアスタリスクを付けることにより示せ。



(iii) もしある学生が化合物 **3** を上のスキームに従い化合物 **1** と **2** から合成したら、化合物 **3** として何種類の立体異性体を得る可能性があるか。

32.3) 1,3-双極子付加環化はヘテロ環構造を構築する上で強力な手法である。例えば、化合物 **H** は加熱条件下で分子内[4+2]環化付加を起こして化合物 **I** が生成する。化合物 **I** の弱い N-O 結合を接触水素化により還元すると生成物 **J** が得られた。



(i) 化合物 **I** と **J** の構造式を示せ。

(ii) **H** のラセミ混合物を反応に用いた場合、得られる可能性のある生成物 **J** の全ての立体異性体をかけ。