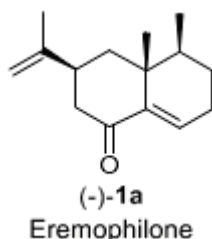


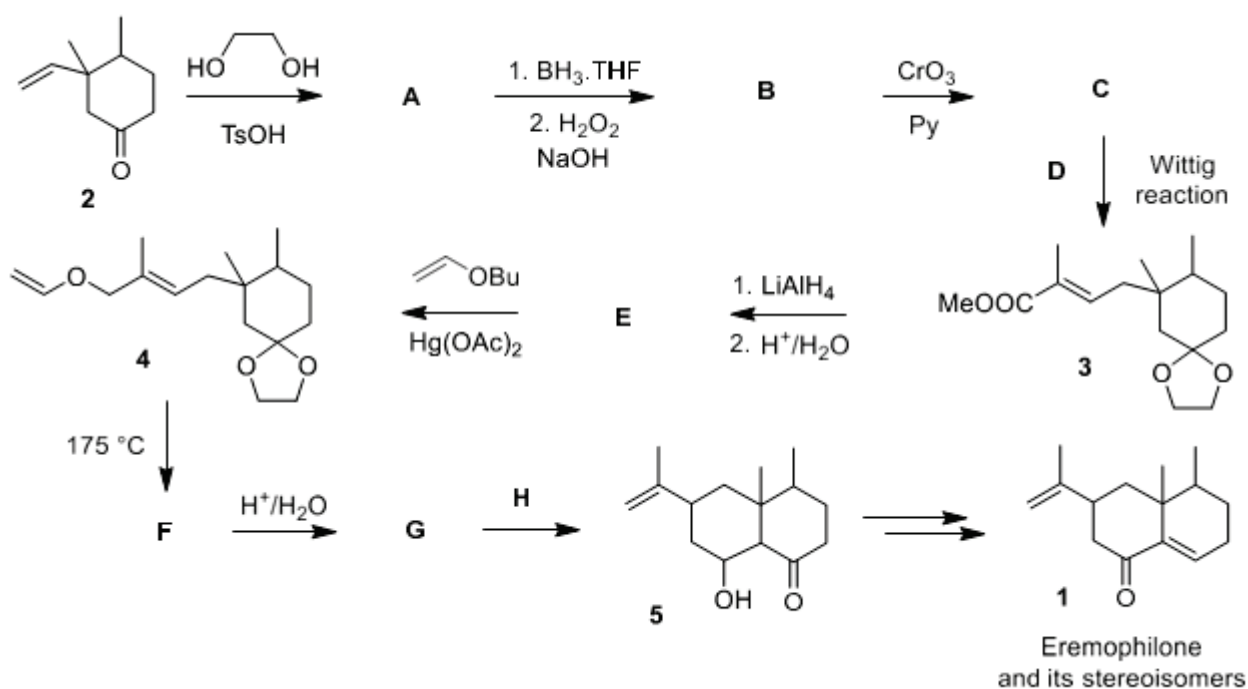


問題23. エレモフィロンの合成

エレモフィロン(-)-**1a** は *Eremophila mitchellii* (別名ブツダウッド) というオーストラリアの木材から抽出された解熱鎮痛作用のある市販薬の精油の成分である。



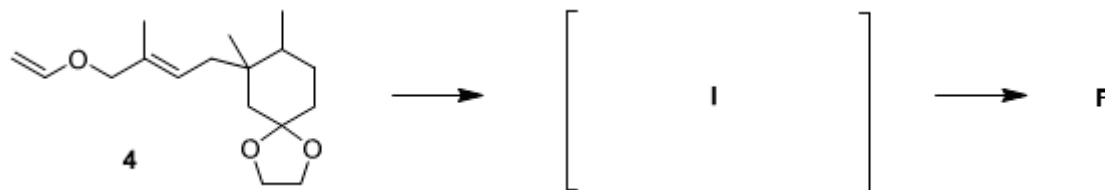
単一なエナンチオマーのエレモフィロンの合成は困難である。その理由は二つのメチル基がシス位にあることと、イソプロペニル基がアキシアル位にあることである。**1a**のジアステレオマー混合物**1**の合成はケトン**2**から始まる。まず酸性条件下でエタン-1,2-ジオールと反応させ化合物**A**を得たのち、ボラン-THF錯体により位置選択的な還元を行う。このボラン中間体に酸化的に後処理をすると化合物**B**を得る。さらに温和な条件で酸化を行って化合物**C**を合成した後、適切なイリド**D**を用いて立体選択的に反応させ、化合物**3**を得る。これを還元して**E**を生成する。その後、酢酸水銀の存在下でブチルビニルエーテルとの反応で化合物**4**となる。化合物**4**を加熱することで転位反応を起こし化合物**F**を得たのち、脱保護によって酸素を二つ含む**G**を得る。最終段階として試薬**H**を用いた分子内アルドール反応により二環式の化合物**5**を得る。これはエレモフィロンの立体異性体混合物(**1**)の合成において重要な中間体となる。



23.1 生成物及び反応剤**A-H**の構造式を書け。



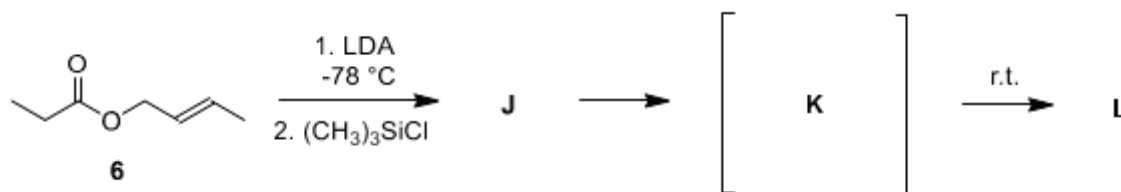
この合成において鍵となる段階がアリルビニルエーテル**4**の熱による転位により**F**を得る反応である。この反応が進むためには続くシグマトロピー転位が起こるように化合物**4**は適切な立体配座**I**を取る必要がある。



23.2 シグマトロピー転位が起こり得るような化合物**4**のアリルビニルエーテル部位の立体配座**I**を図示せよ。**F**が生成するよう転位反応の反応機構を電子の流れを表す巻き矢印で示せ。この反応の名前を答えよ

注)立体的に図示する必要はない。

この転位反応は通常高温条件を必要とするが、常に高温が必要とは限らない。例えば化合物**6**のようなアリルエステルにリチウムジイソプロピルアミド(LDA)などの求核的でない強塩基を -78°C で作用させて対応するエノラートを得る。続いて、得られたエノラートをトリメチルシリルクロリドを用いてトラップしてシリルエノールエーテル**J**を得る。それを室温に戻すと化合物**J**は立体配座**K**を経由して自発的に転位反応を起こすことで置換されたシリルエステル**L**を得る。



23.3 化合物**J**,**L**の構造式及びシグマトロピー転位を可能とする**K**の立体配座を書け。化合物**L**を得る転位反応の反応機構を電子の流れを示す巻き矢印を用いて表せ。

注)立体的に図示する必要はない。