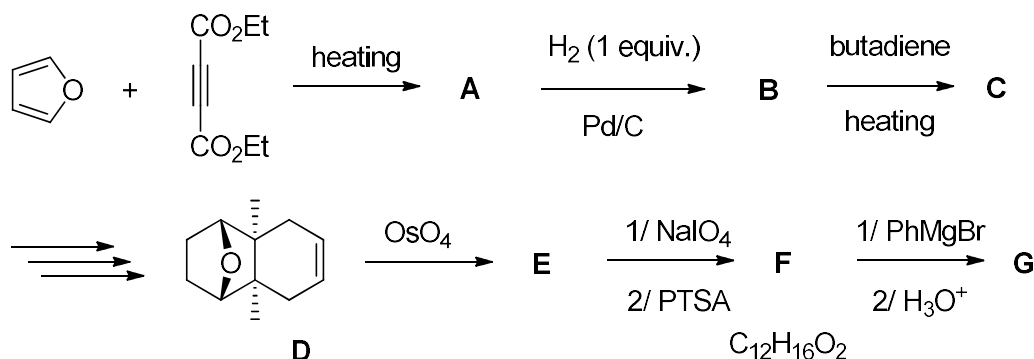


問題 24 Cantharidin の合成

カンタリジン(Cantharidin)はいくつかの昆虫が分泌するテルペノイドの一種である。この化合物は古代より医薬として利用されていたもので、1810年にフランス人化学者ロビケ(P. Robiquet)により単離されたことをきっかけに、精力的に研究されるようになった。現在では、この化合物は特に馬に対して強く作用する毒物であり、毒性に付随してイボの治療薬として利用されていることが知られている。Cantharidinの合成は1951年にベルギー人化学者ストーク(G. Stork)により達成された。この問題ではその合成からいくつかのステップを抜粋して扱う。



PTSA = *para*-toluene sulfonic acid

注) heating: 加熱, butadiene: ブタジエン, PTSA: パラトルエンスルホン酸

- A** と **B** の構造式を描け。
- A** は光学活性か否か?
 光学活性である
 光学活性ではない
- ブタジエンの最も安定な立体配座を描け。
- C** の3次元構造を描け。(Cは単一のジアステレオマーとして得られる。)
- C** が生成する反応における遷移状態の3次元構造を描け。

問題では扱わないが、**C** は数工程を経て **D** へと変換された。

- E** と **F** は異性体の混合物として得られる。**E** と **F** それぞれの構造式を描け。
- F** が生成する反応を熱力学的に有利にする方法として適切なものはどれか?
 加熱する
 無水硫酸マグネシウムを加える
 冷却する
 酸化剤を加える

訳者注) パラトルエンスルホン酸を用いる段階の反応について答えよ。

- G** は異性体混合物として得られる。**G** の異性体の全ての構造式を描け。