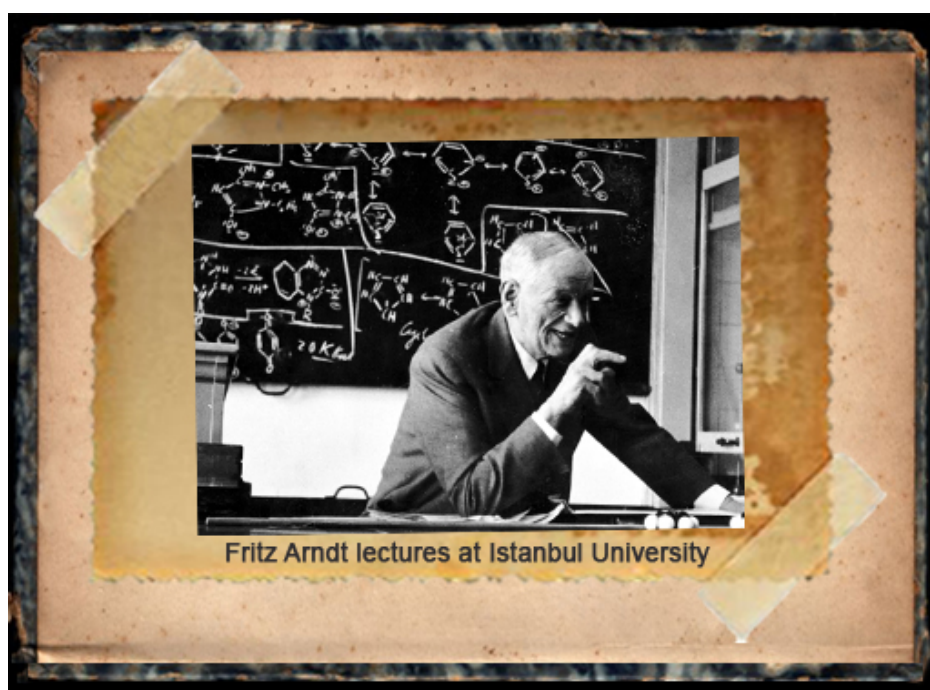


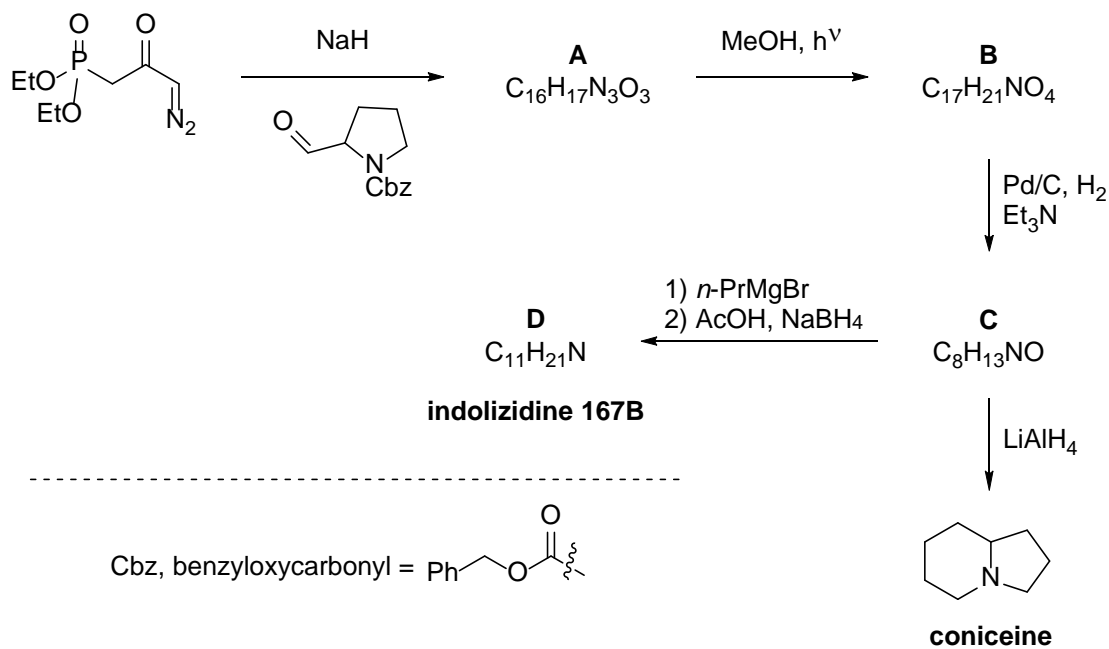
問題 5. Arndt–Eistert ホモログ化

Fritz Georg Arndt (1885 7/6 – 1969 12/8) はトルコの化学の発展に大きく貢献した、ドイツの化学者である。彼は 2 回、合計 20 年間にわたってイスタンブール大学にて研究生活を送った。彼は Bernd Eistert と共同で Arndt–Eistert 合成法を発見した。Arndt–Eistert 合成法は、 RCO_2H を $\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ へと変換する、カルボン酸の一炭素伸長反応である。これはホモロゲーション反応(homologation process) と呼ばれる。Arndt–Eistert ホモログ化の中で、ジアゾケトンがケテンへと変換される Wolff 転位反応が鍵となる。この Wolff 転位反応は熱、光や銀(I)触媒によって進行する。この反応は、水、アルコールやアミンといった求核剤の存在下で行われ、これらはケテン中間体をカルボン酸、エステル、アミドへとそれぞれ変換する役割を果たす。この問題では、インドリジジンアルカロイド (indolizidine alkaloid) の合成について学ぶ。



5.1. 下の図に示されるように、 β,γ -不飽和エステル **B** から、167B とコニセイン (coniceine) の 2 つのインドリジジンは容易に合成される。鍵となる段階は **A** \rightarrow **B** の変換における Wolff 転位反応である。化合物 **C** は、六員環が飽和五員環に縮合した構造を含み、ラクタム構造をもつ。架橋原子のうちのひとつは窒素である。

A – D の構造を書きなさい。ただし、立体化学的は示さなくてもよい。



脚注：benzyloxycarbonyl: ベンジルオキシカルボニル基

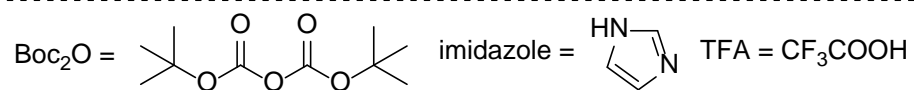
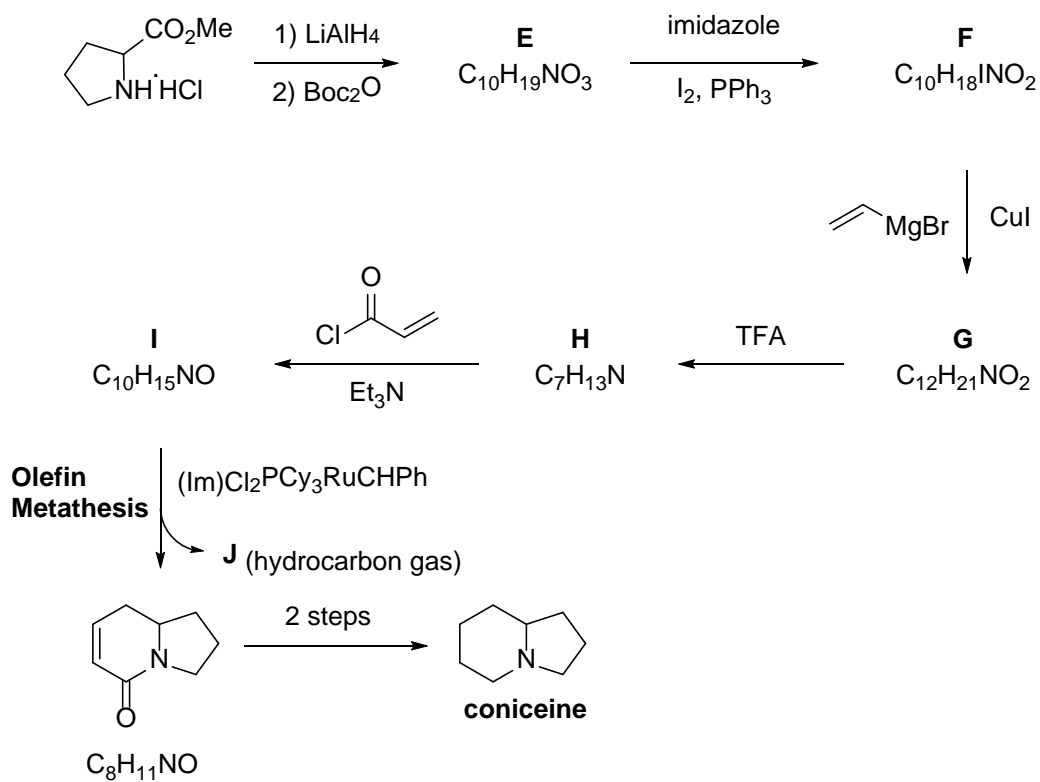
5.2. Arndt–Eistert ホモログ化反応の中で、 α -ジアゾケトンには窒素の引き抜きを伴って光化学的 Wolff 転位反応を起こし、 α -ケトカルベンが生成する。この中間体は 1,2-アルキル転位反応により、ケテン化合物となる。

A → B の反応で生成する α -ケトカルベンとケテン中間体の構造を書きなさい。

5.3. インドリジジン167Bの合成の最後の段階は、化合物Cに臭化プロピルマグネシウムを加え、その後にAcOH/NaBH₄で処理することである。

C → D の反応で生成する中間体 (C₁₁H₂₀N⁺) の構造を書きなさい。

5.4. コニセインの別の合成方法を以下に示す。E – J の構造を書きなさい。



(脚注)imidazole: イミダゾール、Olefin Metathesis: オレフィンメタセシス、
 hydrocarbon gas: 気体の炭化水素