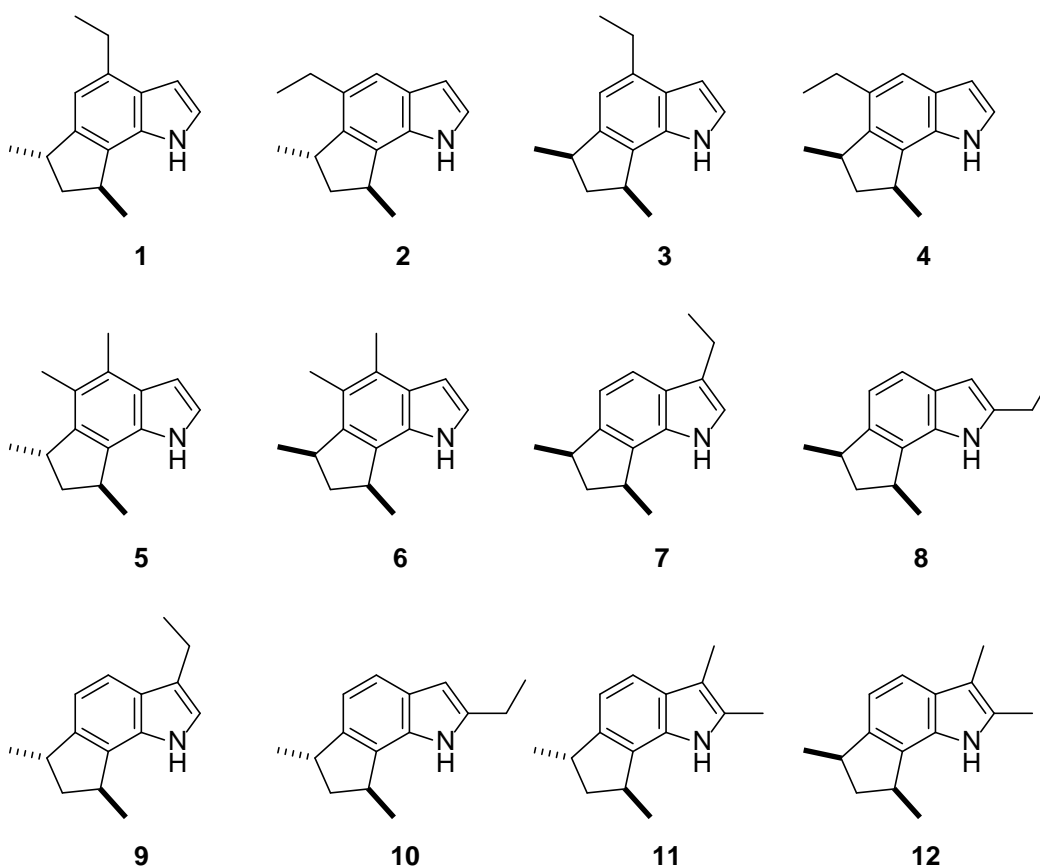


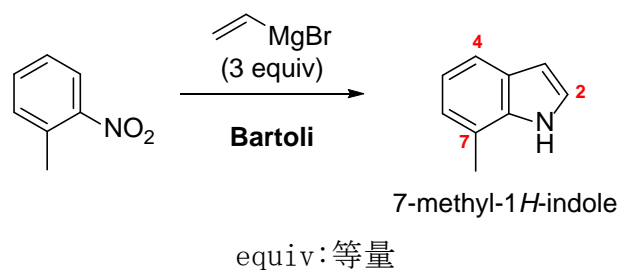
問題 7. (±)-トリケントリン A はどれか?

インドール骨格は自然界に広く存在しているが、ベンゼン環に隣接して環状構造を持つインドール類はまれである。トリケントリン類(trikentrins)と、それと構造的に似ているハーブインドール類は、それぞれ、6,7-位で環化したインドール類、もしくはポリアルキル化シクロペント[g]インドール類の天然化合物である。これらは、環状構造を持つインドール類の魅力的な例を代表するものである。トリケントリン類はカイメンの一種である *Trikentrion flabelliforme* から分離され、抗菌活性を持つ。トリケントリン A の取りうる構造が下の図に示されている。この問題では、これらのうちどれがトリケントリン A か同定する。



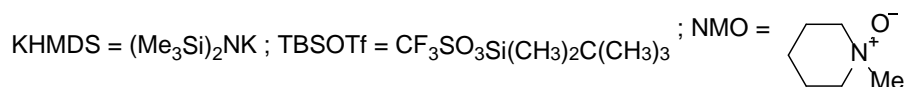
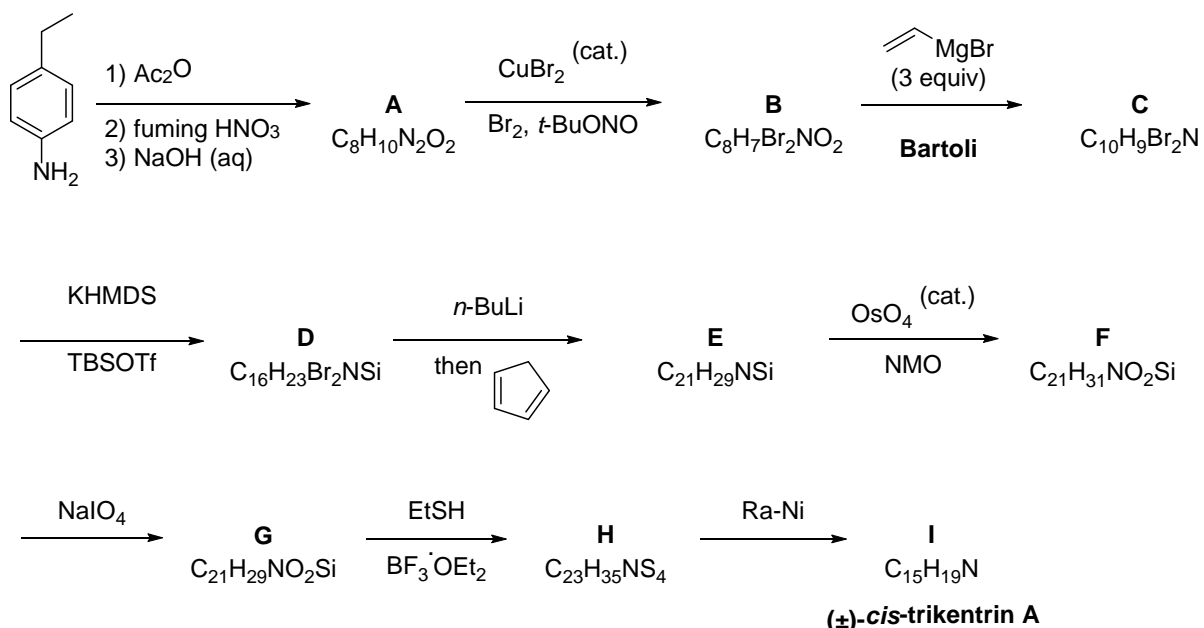
トリケントリン A を合成する方法はいくつかある。下の 2 つの経路は、アラインを用いた合成戦略とヒドロビニル化の合成戦略であり、どちらも最終的にトリケントリン A が生成する。問題 7.1 と 7.2 の最初の段階は、オルト置換型ニトロアレーンとビニルグリニャール試薬を反応させ、置換型インドール類を得る有機反応であるバー

トリ反応、あるいはバートリンドール合成を用いている。特に、これは7位置換型インドール類を得るために最も効率的な経路である。



(±)-**Trikentrin A**: ¹³C NMR (CDCl₃): δ 143.4–101.6 (8本のシグナル), 44.8–15.1 (7本のシグナル).

アラインを用いた合成戦略

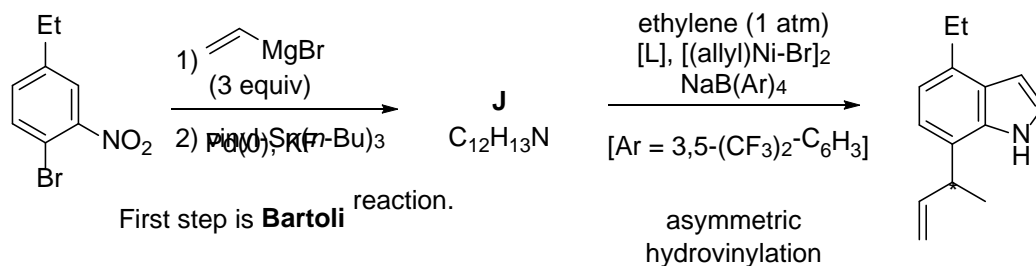


注: fumig 発煙、then その後、Ra-Ni ラネーニッケル、equiv 等量、cat 触媒

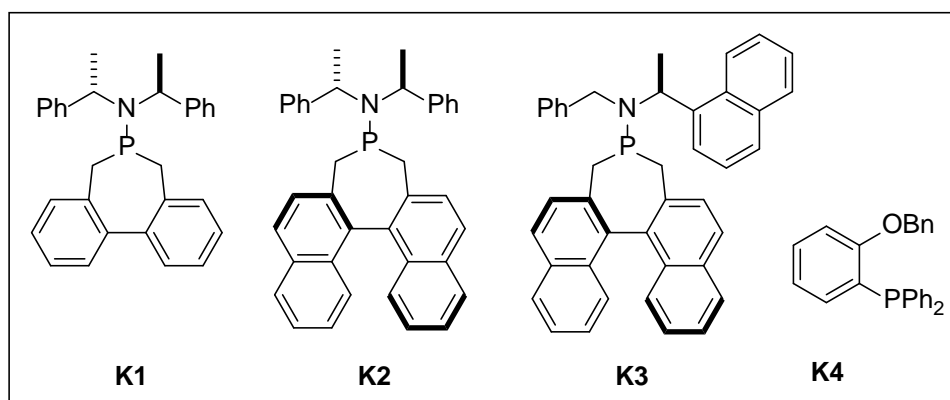
7.1. A-Iの構造式を描け。

7.2. ステップ D→E の反応中間体として関わるベンザインの構造式を書け。

ヒドロビニル化の合成戦略



ligand	yield (%) / ee%
K1	96 / 86
K2	95 / 87
K3	99 / 96
K4	90 / 0



First step is Bartoli reaction. 第一段階はバートリ反応

ethylene. エチレン

asymmetric hydrovinylation 不斉ヒドロビニル化

ligand 配位子

yield 収率

7.3. ブロモニトロベンゼンが7-ビニルインドールJになる化学構造変化は、ビニルスタンナンによるビニル化が後に続くバートリ反応を含む。Jの構造式を描け。

7.4. 2つ目の段階は、Ni(II)に触媒されるJの不斉ヒドロビニル化である。ヒドロビニル化に用いられる配位子(K1-K4)は上に与えられている。

注：ee=鏡像体過剰率；%ee = (% 主要なエナンチオマー) - (% 少ないエナンチオマー)

正しい記述(複数の場合もある)を選べ：

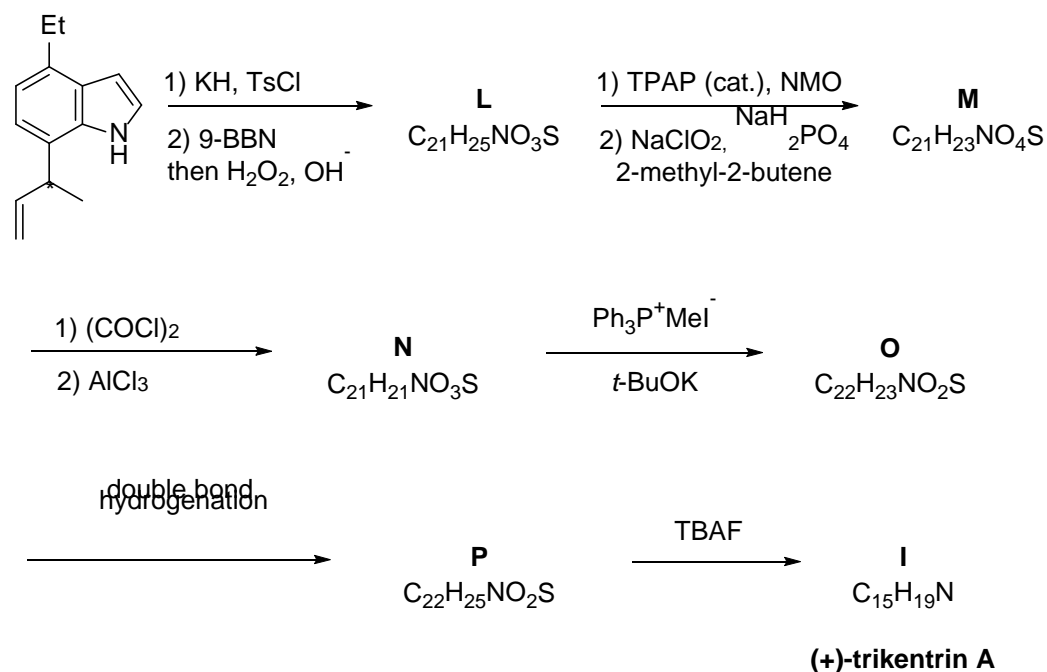
- 配位子 3 は最も高いエナンチオ選択性を示した。
- 配位子 4 はラセミ体を与えた。
- 配位子 K1-K4 はいずれもキラルである。
- 配位子 K1-K4 はいずれも良い収率(>95%)で反応を起こした。

7.5. ヒドロビニル化の段階について、正しい記述(複数の場合もある)を選べ。：

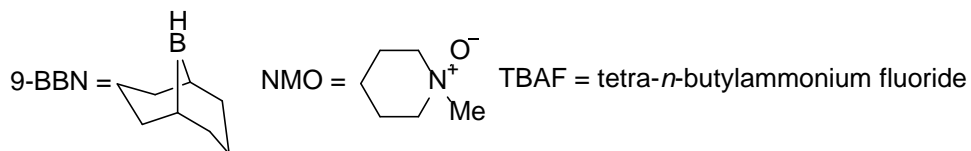
- ビニル基は $(\text{allyl})_2\text{Ni}_2\text{Br}_2$ あるいは $[(\text{allyl})\text{NiBr}]_2$ に由来する。
- このニッケル-アリル錯体において、ニッケル原子の酸化数はいずれも +2 である。
- このニッケル-アリル錯体において、ニッケルの電子数は 18 である。
- この錯体は平面四角形分子構造を持つ。

7.6. L-P の構造を描け。ヒドロビニル化生成物の不斉中心の絶対配置は S である。

ヒント：化合物 M の ^{13}C NMR スペクトルにおいて、一つのカルボニル炭素のシグナルが $\delta = 178.3$ ppm に観察された。



TsCl = *p*-toluenesulfonyl chloride ; TPAP = (C₃H₇)₄NRuO₄



then その後

cat. 触媒

2-methyl-2-butene 2-メチル-2-ブテン

double bond hydrogenation 二重結合の水素化

p-toluenesulfonyl chloride 塩化パラトルエンスルホニル

tetra-*n*-butylammonium fluoride フッ化テトラ *n*-ブチルアンモニウム