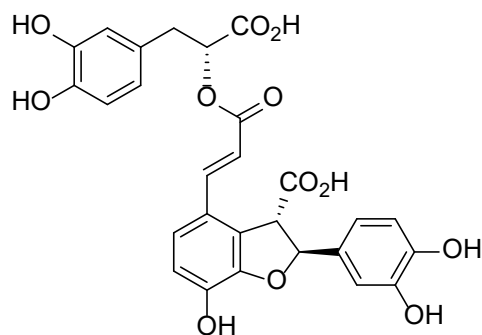


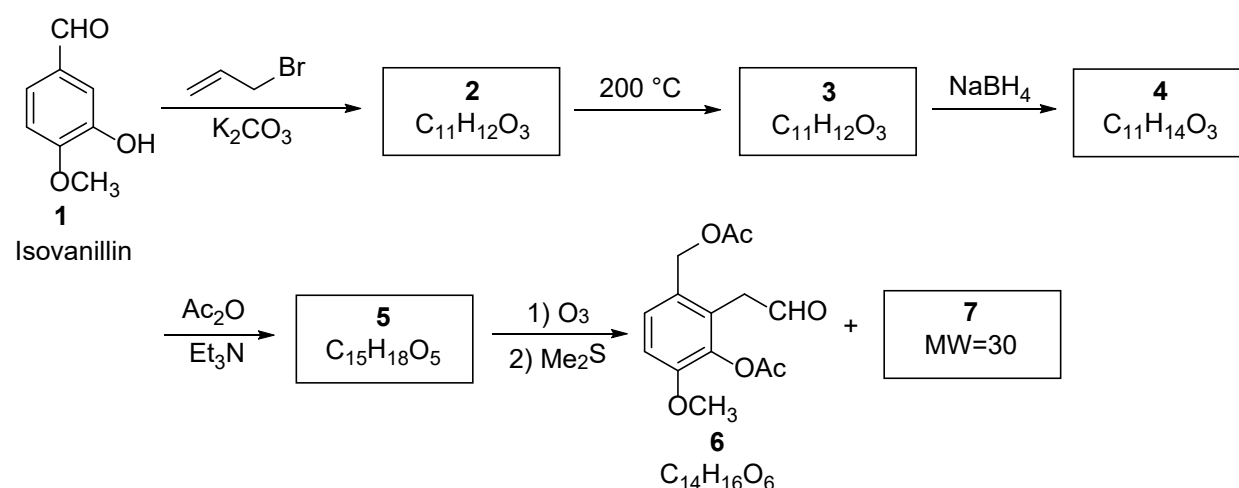
問題 18. リトスペルミン酸の全合成

リトスペルミン酸は、1963年に Johnson らによって *Lithospermum ruderale* の根から初めて単離された。リトスペルミン酸は漢方薬の丹参の有効成分であり、重要な生理活性を示す。ここでは、リトスペルミン酸の全合成経路を示す。



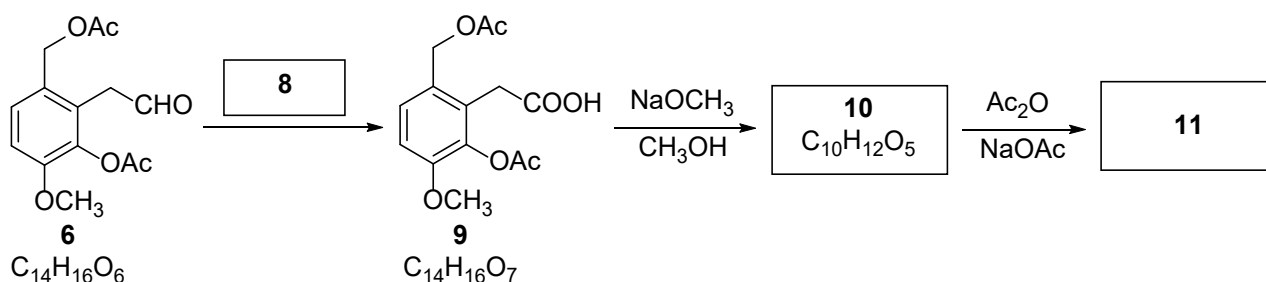
(+)-Lithospermic acid

注) Lithospermic acid : リトスペルミン酸



注) Isovanillin : イソバニリン MW = molecular weight、分子量

18-1 化合物 2, 3, 4, 5, 7 の構造を描け。



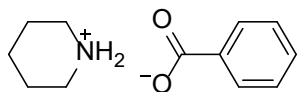
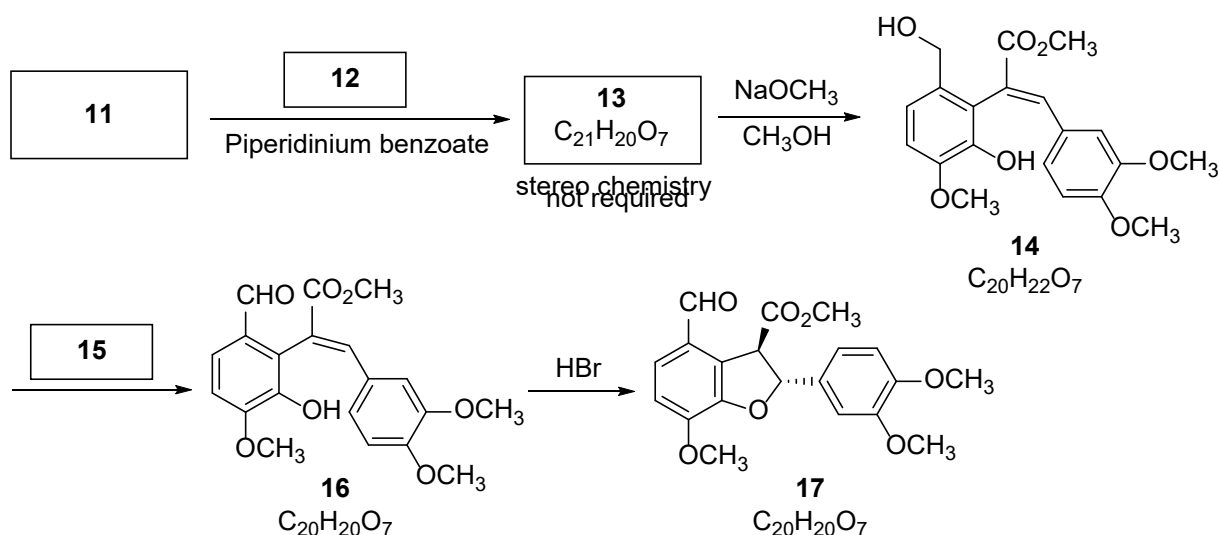
18-2 下記の反応条件から、8 に適するものを選べ。

- (a) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (b) $\text{CrO}_3(\text{Pyridine})_2$
 (c) H_2CrO_4 (d) $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{Al}[\text{O}^i\text{Pr}]_3$

18-3 化合物 10 の構造を描け。

18-4 化合物 11 はベンゾ縮環した複素六員環構造(訳注:ベンゼン環が縮環し、環の中に複数の異なる元素を含む六員環構造)を持つ。化合物 11 の $^1\text{H NMR}$ スペクトルは次のとおりである。化合物 11 の構造を描け。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.32 (s, 3H), 3.54 (s, 2H), 3.79 (s, 3H), 5.23 (s, 2H), 6.84 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 9$ Hz, 1H).



Piperidinium benzoate

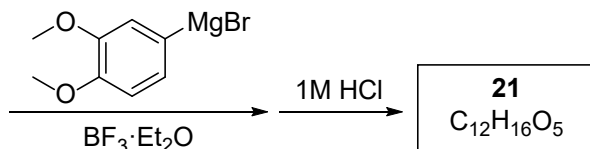
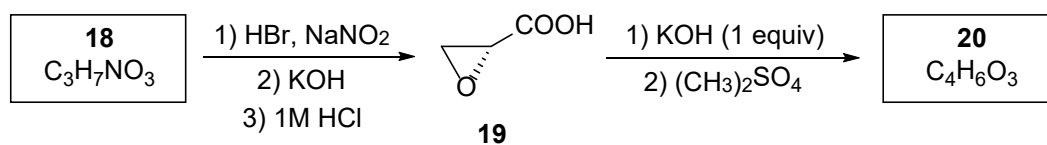
注) Piperidinium benzoate : 安息香酸ピペリジニウム

stereochemistry not required : 立体構造は明示しなくてよい

18-5 化合物 12 と 13 の構造を描け。13 の立体構造は明示しなくてよい。

18-6 下記の反応条件から、**15** に適するものを選べ。

- (a) $I_2, NaOH$ (b) $(COCl)_2, Me_2SO$ (c) $Ag(NH_3)_2OH$ (d) CrO_3, H_2SO_4

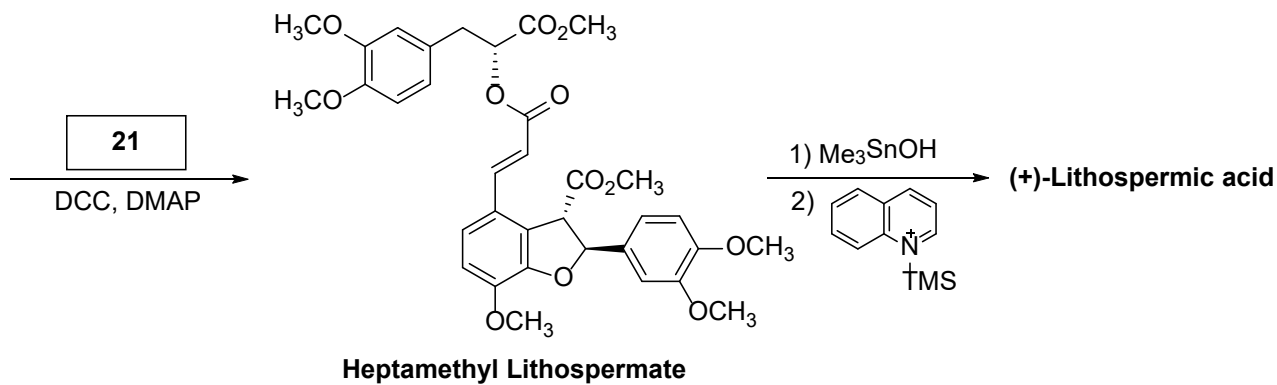
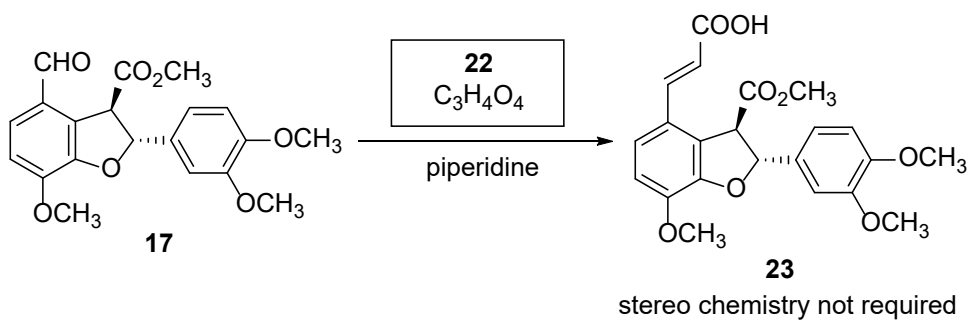


18-7 化合物 **18** は α -アミノ酸である。化合物 **18** のフィッシャー投影図を描け。(化合物 **18** から **19** への反応では、不斉炭素中心の立体配置が背面からの求核攻撃により反転することに注意せよ。)

18-8 化合物 **19** の不斉中心の絶対立体配置を R/S 表示法を用いて示せ。

18-9 化合物 **20** の構造を、立体化学を明示して描け。

18-10 化合物 **21** の構造を、立体化学を明示して描け。



注) piperidine : ピペリジン, stereo chemistry not required : 立体構造は明示しなくてよい

Heptamethyl lithospermate: リトスペルミン酸七メチル化体

18-11 Draw the structure of compound **22**.

18-11 化合物 **22** の構造を描け。