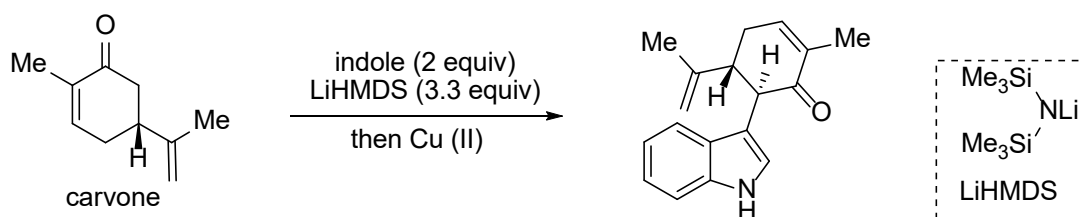


問題 20. ハパリンドール類天然化合物の全合成

ハパリンドールアルカロイドは、構造的に興味深い天然化合物であり、強力で優れた生理活性を示す化合物群である。このような複雑な分子構造の構築は、多くの面白く創造的な合成手法によって可能になっている。

フィル・バランのグループは下の図のような、この天然化合物群の核となる構造を素早く組み立てるための非常に効率的な合成戦略を開発した。

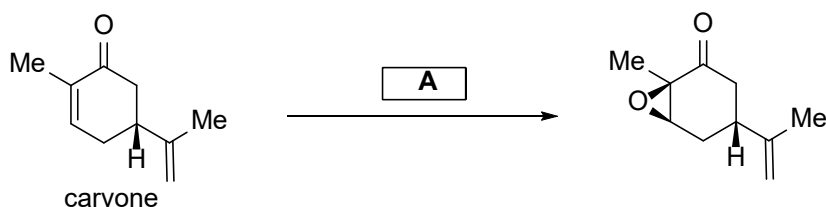


注) carvone: カルボン, indole: インドール

20-1 カルボンとインドール/LiHMDS との反応の種類として正しいものを下より選べ。

- (a) 求電子置換反応
- (b) 求核置換反応
- (c) 求電子付加反応
- (d) 求核付加反応
- (e) ラジカルカップリング

20-2 下記の反応条件から、次の反応に最も適するものを選べ。

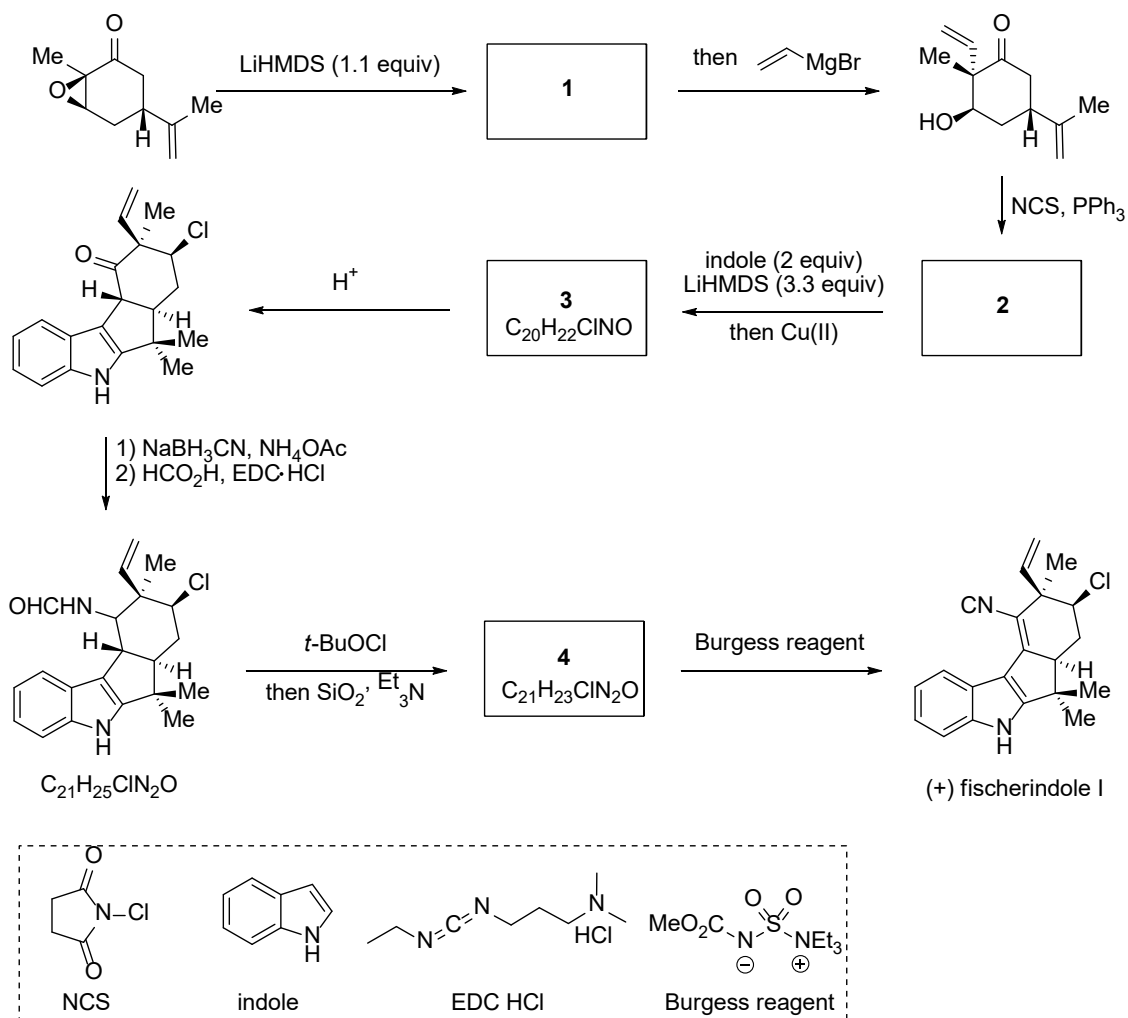


- (a) *m*-CPBA (*m*-クロロ過安息香酸)
- (b) H₂O₂, NaOH

(c) アセトン, オキシソ (ペルオキシ-硫酸カリウム)

(d) BH_3 , then H_2O_2 , NaOH

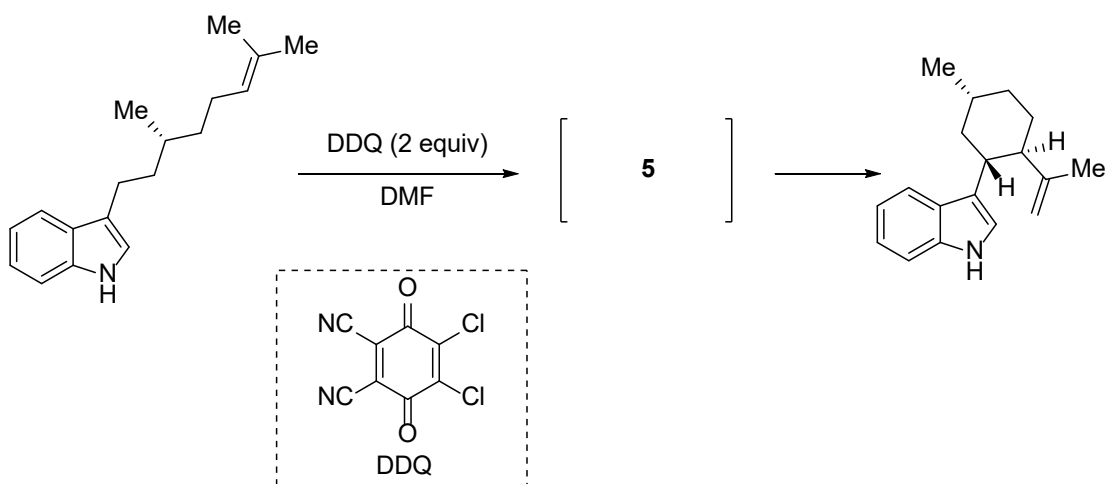
20-3 化合物 1-4 の構造を、必要に応じて立体化学を明示して描け。



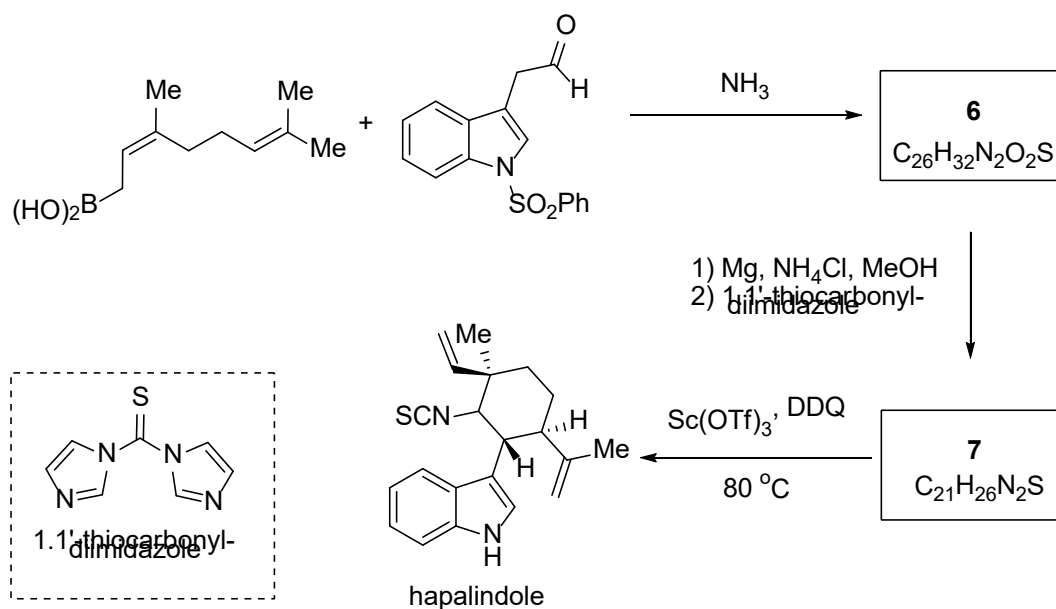
注) indole: インドール, Burgess reagent: バージェス試薬, fischerindole: フィシェリンドール

また、アン・リーのグループは、この天然化合物群の全合成に非常に貢献した。アン・リーのグループはこのアルカロイドの生合成経路として提案されている反応からヒントを得て、目的物の主要骨格を素早く構築することを可能とする次の合成手順を設計した。

20-4 化合物 5 の構造を、必要に応じて立体化学を明示して描け。

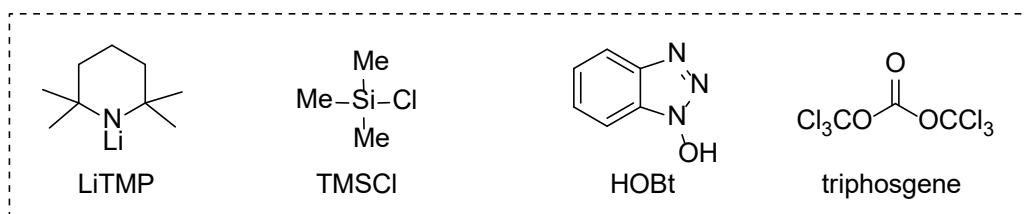
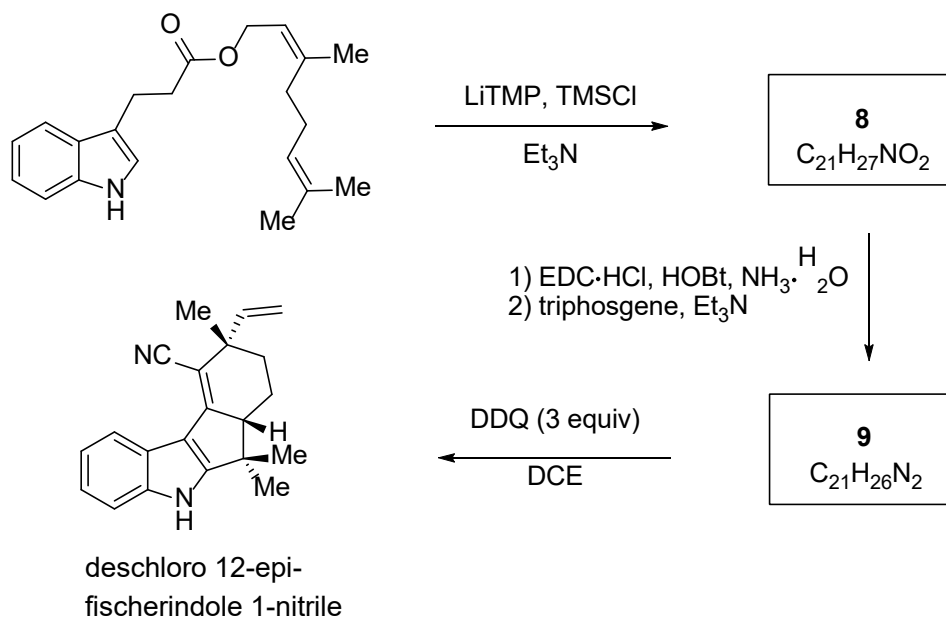


20-5 化合物 **6** と **7** の構造を描け。



注) hapalindole: ハパリンドール

20-6 化合物 **8** と **9** の構造を描け。



訳注：deschloro 12-epi-fischerindole 1-nitrile: ニトリル型 12-エピ-フィシェリンドール脱塩素化体
 (訳注: エピは一ヶ所のみ立体配置の異なるジアステレオマーのこと。)