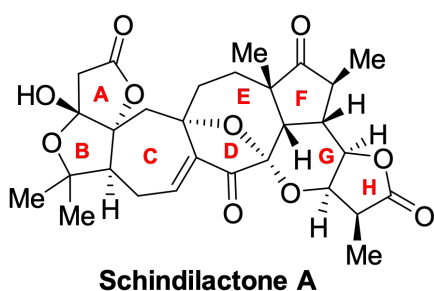


問題 21: シンジラクトン A の全合成

シンジラクトン A は代表的なノルトリテルペノイドの 1 つであり、マツブサ科の植物から単離された。この植物は中国語で五味子と呼ばれる伝統的な漢方薬であり、リウマチ性腰痛や関連疾患の治療に用いられている。シンジラクトン A は高度に酸素化された骨格上に 12 個の不斉中心を持ち、そのうち 8 個は F/G/H の 3 環に連続して存在している。そして、ほとんど他に類を見ない特異な七員環—八員環縮環炭化骨格構造中に、酸素で架橋されたアセタール構造を 1 個有する。

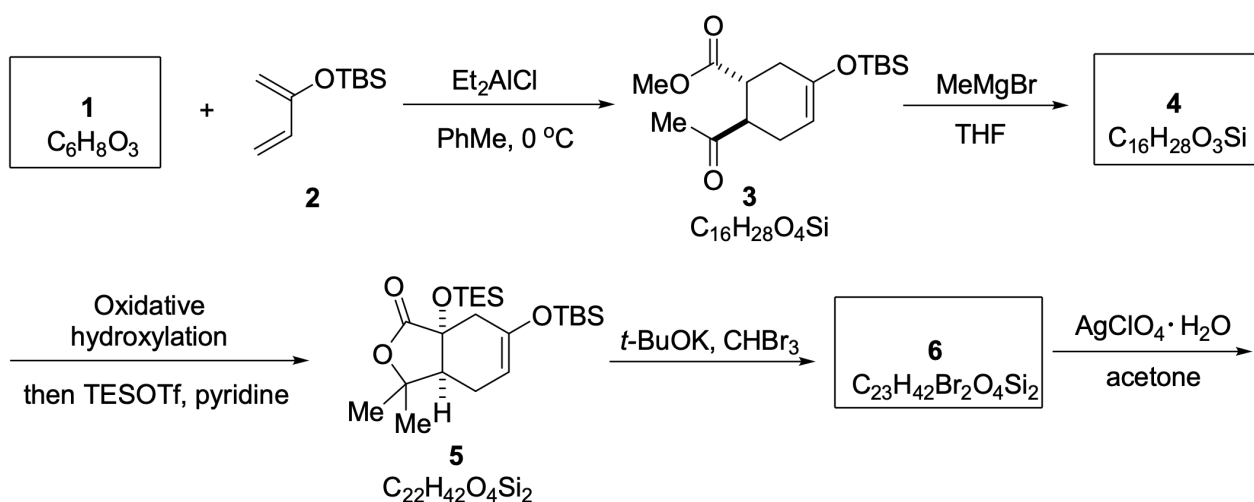


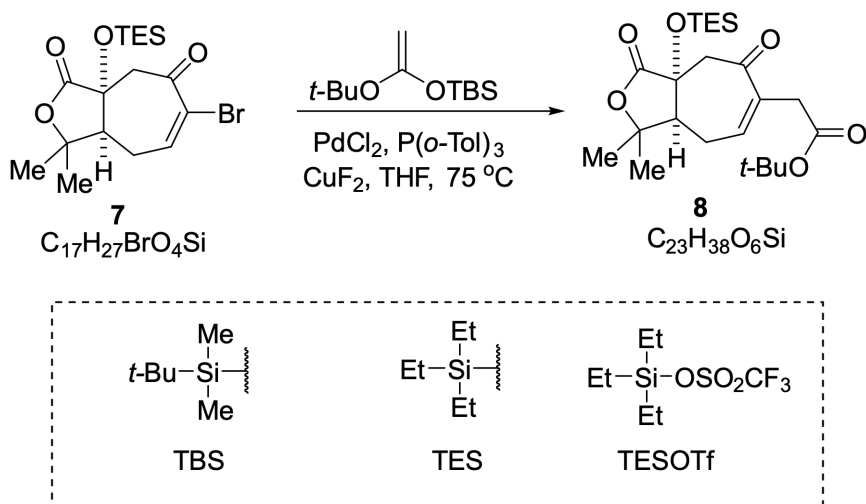
Wuweizi (五味子)

以下の問題中で描かれる光学活性化合物は、全てラセミ体であることに注意しなさい。

(訳注：原文の”racemic mixtures”は誤用；この場合は”racemates または racemic forms”；racemic mixture は conglomerate と同義；Crystallization in racemic solutions usually results in a racemic compound, a conglomerate or a solid solution.)

21-1 ラセミ体のシンジラクトン A の最初の全合成は、B/C 環の構築から着手された。鍵中間体 8 は、1 および 2 から以下に示す 7 工程で合成された。



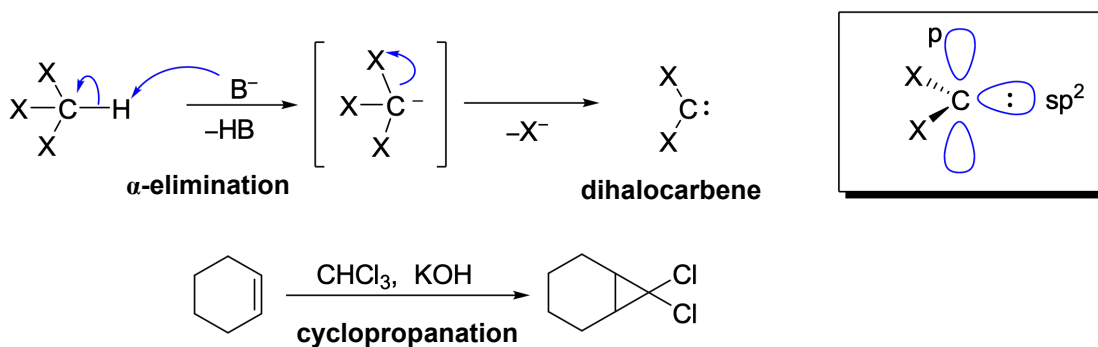


Oxidative hydroxylation: 酸化的ヒドロキシ化

21-1-1 化合物 1 と 4 の構造を、必要に応じて立体化学を明示して描け。

21-1-2 化合物 3 から 4 への変換における、2つのアニオン（陰イオン）性中間体の構造を描け。

21-1-3 塩基の存在下、ハロホルムは α -脱離によってジハロカルベンを生じる。この反応性中間体はアルケンによって捕捉され、シクロプロパン化生成物を与える。例えば、シクロヘキセンをクロロホルムと水酸化カリウムで処理すると、7,7-ジクロロビスクロ[4.1.0]ヘプタンが生じる。化合物 6 の構造を描け。



α -elimination: α -脱離; cyclopropanation: シクロプロパン化

21-2 化合物 8 を臭化ブタ-3-エニルマグネシウムで処理すると化合物 9 が立体選択的に生じ、これはさらに 10 へと酸化された。化合物 9 の構造を、適切な立体化学を示して描け。

