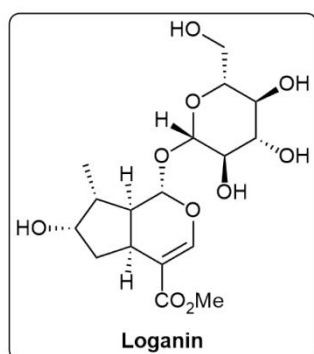


## 問題25. リンドウの化学

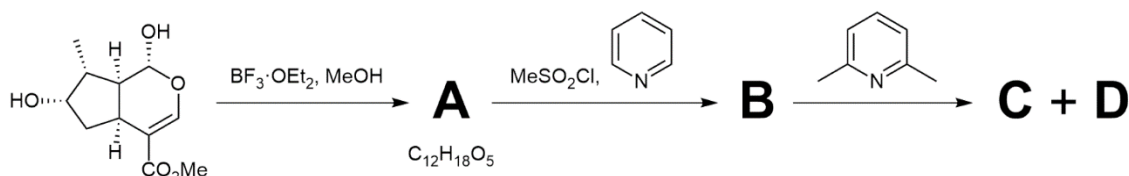
リンドウ(竜胆)は山地に生育する顕花植物で、紫色や鮮やかな青色のラッパ状の花を咲かせる。その根は、アルプスで生産されるリキュール(gentian liqueur)などの蒸留酒に特徴的な香りづけとして使用される。また、リンドウの根からは様々な天然化合物が見つかった。リンドウから単離されたロガニンはモノテルペン配糖体であり、構造が類似した一連のアルカロイドの生合成において起点となる。



ロガニン

- 25.1 ロガニンの全ての立体異性体の個数を計算せよ。また、糖の部分の立体異性を無視した場合に何個の立体異性体が存在するか答えよ。

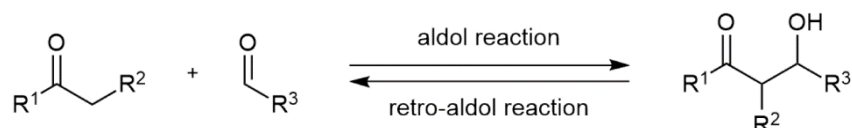
新たに単離された天然物の構造(特に立体構造)を同定するためには、特徴的な化合物データ(融点、旋光度、IRスペクトルなど)を構造既知の化合物のそれと比較することが定石である。ロガニンのアグリコン(非糖部分)をオレフィン**C**, **D**に変化し、文献既知のオレフィンと比較することで、自然界には上記の1種類の立体異性体しか存在しないことが確認された。



- 25.2 **A**から**D**に当てはまる構造を描け。この条件では、ヘミアセタールはエーテル化されやすいことを考慮せよ。

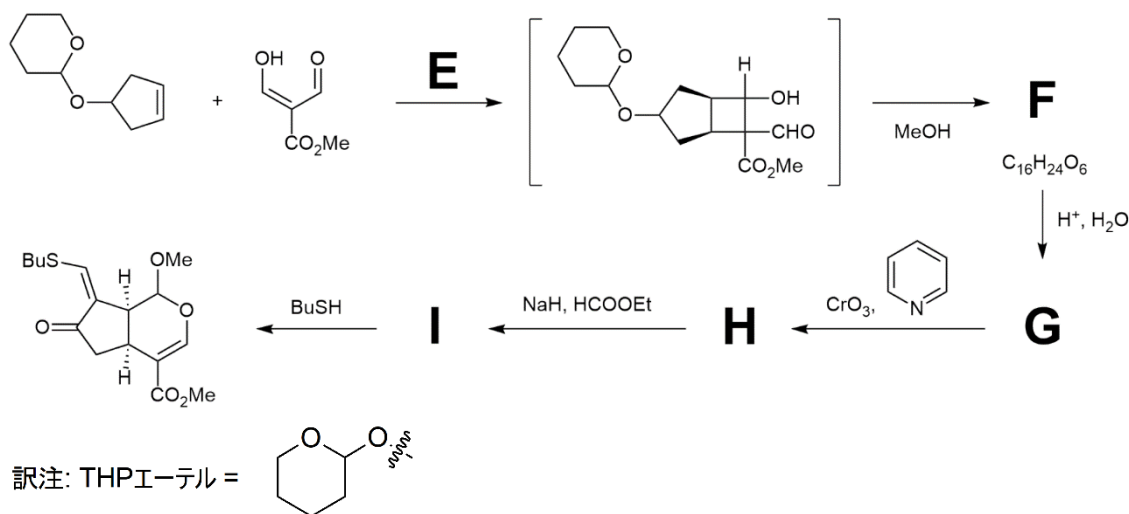
## 問題25. リンドウの化学

最初のロガニンの(形式)全合成はスイスの化学者であるジョージ・ビュッヒによって達成された。最初に[2+2]環化付加を行った後、中心の5/6縮環構造がレトロアルドール反応(アルドール反応の逆反応)によって形成された。



aldol reaction: アルドール反応、retro-aldol reaction: レトロアルドール反応

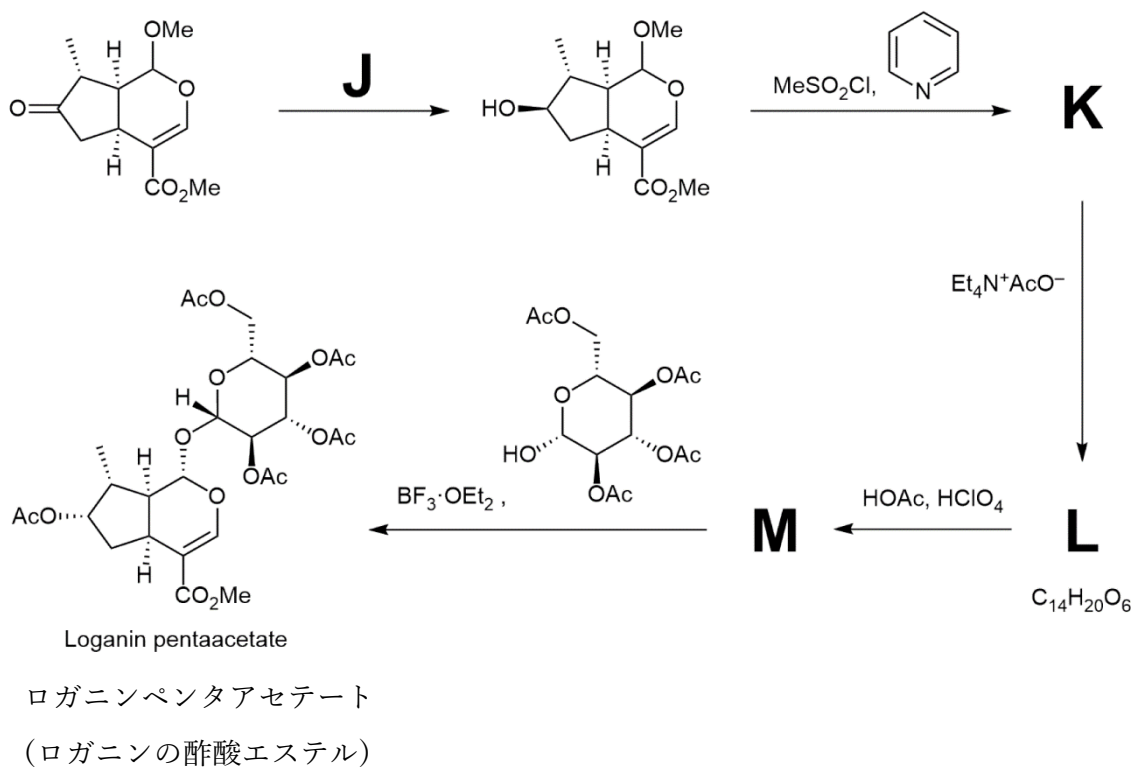
25.3 下のスキーム中に[]で示された中間体のレトロアルドール反応によって生じる中間体FからIの構造を描け。THPエーテルは酸性条件下で不安定であることを考慮せよ。



25.4 スキームに示されている2つの出発物質それぞれについて、適切なフロンティア分子軌道(FMO)を示し、反応の立体選択性を説明せよ。また、FMOを用いて、望みの変換を起こすために適切な反応条件**E**を提案せよ。

ニッケル触媒を用いてチオエーテルを除去した後、Büchiらは以下に示す二環式のケトンを得た。その後5段階を経て目的のロガニンペンタアセテートを合成した。これは天然のロガニンから誘導された化合物と一致した。

問題25. リンドウの化学



25.5 スキームに示した変換を起こすために適切な反応条件Jを提案せよ。また、KからMにあてはまる中間体の構造を描け。