問題20 有機反応のメカニズム (反応機構)

a) 次の反応の反応機構を<u>記せ</u>. (ロビンソン環化) (訳注:一般にロビンソン環化と呼ばれている反応は,これとはちょっと違うものになりますが考え方には似たようなところがあります)

b) 次の反応によりゴナンの骨格が生成する反応機構を示し、<u>説明せよ</u>。

(訳注:ゴナン(図中の生成物,正しくはゴネンだと思います):ステロイド(6,6,6,6,5) 5 員環の骨格をもつ化合物の総称)の一種 次の HP 参照 http://homepage1.nifty.com/nomenclator/triv/steroid1.htm)

プロキラルな α クロロケトンは酵素反応により還元されてハロヒドリンになる。(Rはアルキル基を表す)。酵素,アルコールデヒドロゲナーゼ(*Rhodococcus ruber 学名,気にしなくて良い*)はR体を生成し,一方、別の酵素 *Lactobacillus brevis(これも学名)*はS体を与える。塩基性の条件では,ハロヒドリンから光学的に純粋なエポキシドが生成する。

c) 中間体のハロヒドリン並びにそれから生成するエポキシドの立体構造を<u>示せ</u>。また、その閉環反応の反応機構の詳細を<u>説明せよ</u>。(訳注:R体とS体の絶対配置を書き示し、エポキシドに変化するときにその立体化学がどのようになるかをはっきりさせるということ)