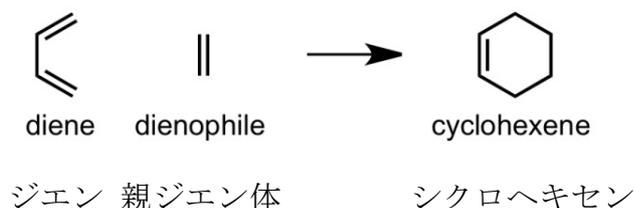


# Preparatory Problems IChO 2012

## Theoretical Problems

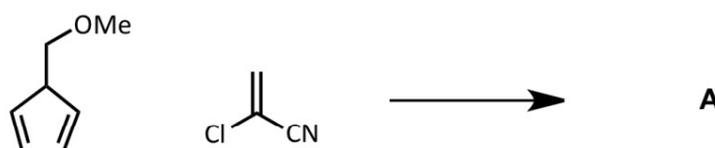
### 問題 24. Diels-Alder反応

1928年、Otto DielsとKurt Alderは、後に彼らの名が冠されることとなる反応を最初に発表した。最も単純な例は、以下に示す共役ジエンと親ジエン体からシクロヘキセンを与える反応である。



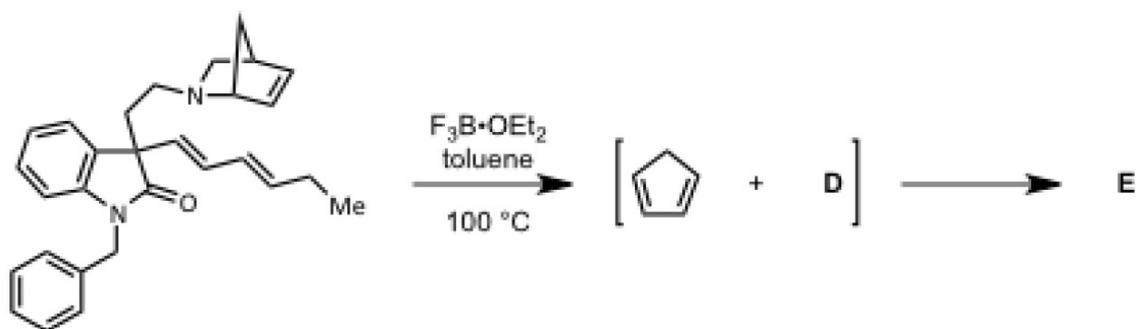
反応剤が置換基を持つと、不斉中心が生じる可能性が高くなる。Diels-Alder反応は有機合成化学者の使える最も便利な反応の一つである。

- a) E. J. Corey (ハーバード大学教授、1990年ノーベル化学賞受賞) はよく知られた彼のプロスタグランジン合成においてDiels-Alder反応を利用した。次の反応の生成物を描き、不斉中心に星印(\*)をつけよ。



その人気の高さから、多くの化学者がこの反応のより有用な変形を生み出し、応用しようとした。二つの最も直接的な応用例は、ヘテロDiels-Alder反応と逆Diels-Alder反応である。ヘテロDiels-Alder反応では、ジエンまたは親ジエン体の炭素の一つがヘテロ原子 (N, O, S など、炭素・水素以外の元素) で置き換えられており、生成する六員環がヘテロ環となる。逆Diels-Alder反応では、シクロヘキセンがジエンとオレフィンに変換される。

- b) これら両方の反応が、プソイドタバersonin(pseudotabersonine)合成における次の一連の反応に用いられている。

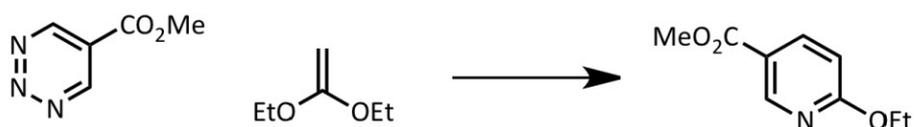


i. 反応中間体**D**と最終生成物**E**の構造式を描け。

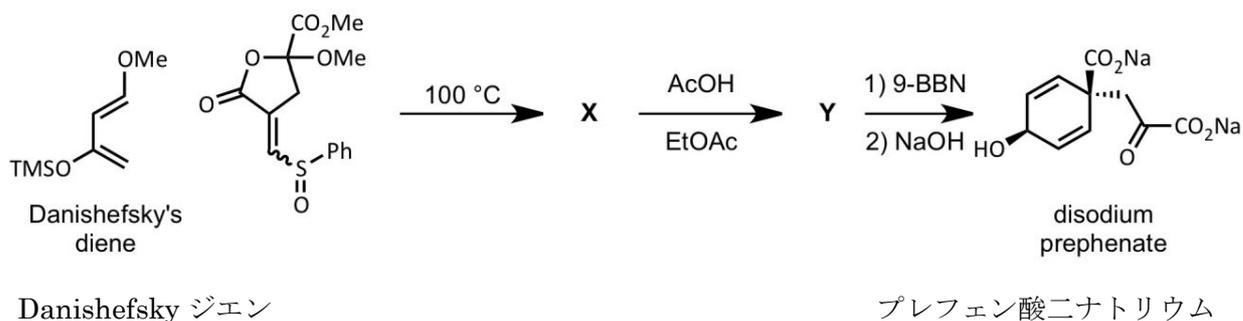
ii. 両方の変換段階における「電子の押し出し」機構（訳者注：巻矢印によって電子対の動きを表す図）を考えよ。

c) トリアゼン（正しくは1,2,3-トリアジン）のDiels-Alder反応によって芳香環が構築できる。次の反応の電子の押し出し機構を考えよ。また、同時に生成する他の二つの生成物を描け。

訳者注：トリアゼンは一般構造式 $RR'N-N=N-R'$ で表される有機化合物のことであるが、窒素を3つ含む芳香環のことはトリアジンと呼ぶのが普通であり、この反応で用いられているのは1,2,3-トリアジンである。



d) Danishefsky ジエンはコロンビア大学の Samuel Danishefsky にちなんで名付けられた試薬である。酸に対して不安定な官能基を含んでいることから、この官能基を Diels-Alder 反応の後で選択的に取り除くことができる。以下の Danishefsky によるプレフェン酸二ナトリウムの合成スキームにおける構造式 **X**, **Y** を描け。



訳注：9-BBN は 9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナンの略であり、以下のような構造式で表される試薬である。

