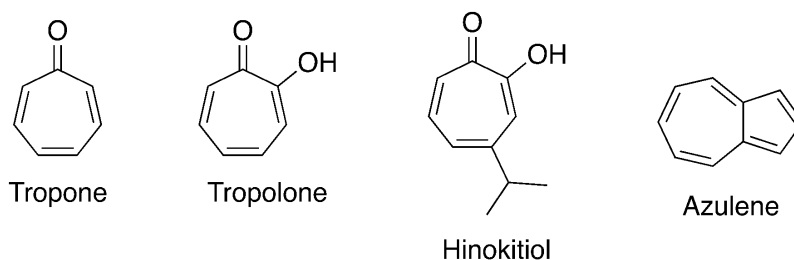
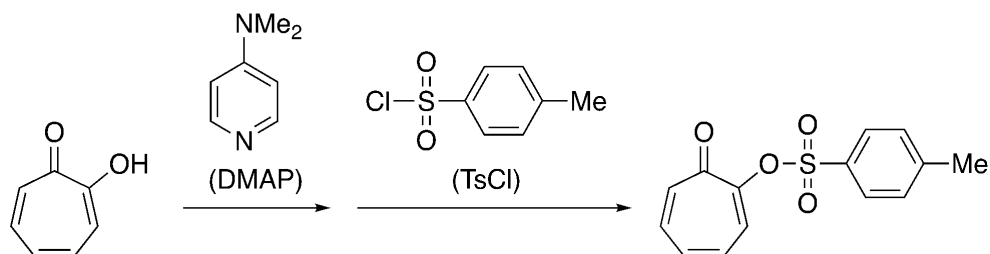


## 実験問題 5. 七員環の修飾: トロポントシラートの合成

トロポロンはトロポン(シクロヘプタ-2,4,6-トリエノン)の誘導体である。トロポロンのヒドロキシ基は、共役した七員環上のケトンの隣接炭素に結合している。トロポンやトロポロン、およびその誘導体は、 $6\pi$ 電子系のトロピリウムイオンの寄与によって芳香族性を示す、重要な環状有機化合物の一群である。ヒノキチオール(4-イソプロピルトロポロン)という天然物は、ヒノキ科の精油から得られる典型的なトロポロン型の化合物であり、顕著な抗菌活性を有する。



この問題では、トロポロンと 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、および続く塩化トシル(TsCl)との反応により、トロポントシラートを合成する。トロポントシラートは市販されており、アズレンなどの縮環構造の構築によく用いられる。



### 試薬

化学式	物質名	状態	GHS コード
$C_7H_6O_2$	トロポロン	固体	
$(CH_3)_2NC_5H_4N$	4-ジメチルアミノピリジン (DMAP)	固体	H315, H319, H301, H371
$C_2H_5OH$	エタノール	液体	H225, H320
$CH_3C_6H_4SO_2Cl$	塩化トシル (TsCl)	固体	H314, H315, H318

### 器具

- 20 mL バイアル 2 個
- スパーテル 1 本

- 電子天秤 (0.001 g 単位)
- 薬包紙 2 枚
- マグネチックスターラー
- 小さい攪拌子 1 個
- パスツールピペット 2 本
- 小さい漏斗 1 個
- ろ紙 1 枚
- 吸引ビン 1 個
- アスピレーター

#### 手順: トロポロントシラートの合成

1. 20 mL バイアル (バイアル A とする) に、トロポロン (125 mg)、エタノール (1.0 mL) および小さな攪拌子を加える。
2. バイアル A を攪拌しながら、4-ジメチルアミノピリジン (DMAP, 126 mg) を徐々に加える。(訳注: スパーテルを用い、何度かに分けて少しずつ加える。)
3. DMAP を加え終わったら、反応混合物をさらに 10 分間室温で攪拌する。
4. 反応混合物を攪拌しながら、塩化トシル (TsCl, 196 mg) を徐々に加える。
5. TsCl を加え終わったら、反応混合物をさらに 50 分間室温で攪拌する。
6. 小さい漏斗を用いて、吸引ろ過により生成物をろ取する。バイアル A の内容物すべてを漏斗上に移すこと。
7. パスツールピペットを用い、少量のエタノールで生成物を洗う。
8. 吸引を続けたまま生成物を漏斗上で 10 分間以上放置し、よく乾かす。
9. 20 mL バイアル (バイアル B とする) の重さを量り、記録する。
10. ろ紙上の生成物をバイアル B に移し、提出する。

(訳注: 重さを量り収率を計算する。減圧ろ過だけでエタノールを完全に除くことは難しいため、最後にバイアルをデシケーターに入れて真空ポンプにつなぎ、減圧乾燥することが望ましい。)

上記の手順により、ほぼ純粋なトロポロントシラートが薄茶色の固体として 30%程度の収率で得られるはずである。純度は  $^1\text{H}$  NMR で分析することにより確かめられる。

#### 問題

1. トロポロンと 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP) との反応で得られる反応中間体の構造を描きなさい。また、この反応における DMAP の役割を説明しなさい。
2. トロポロンのトシル化の後、DMAP を回収する手順を考えなさい。(訳注: 手順 5 から続

くように考えなさい。)

3. もしトロポロンの代わりにヒノキチオールを用いたとき、上記の反応により得られるトシル化体としてどのような化合物が考えられるだろうか？ヒノキチオールのトシル化生成物の構造を描きなさい。複数あるならばすべて示すこと。