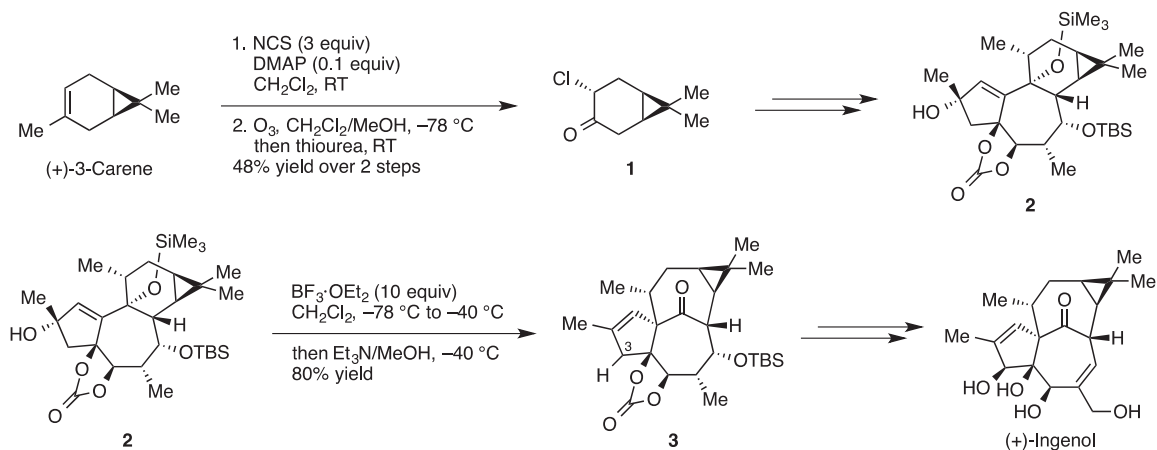


有機合成化学演習

作題：有機合成化学協会誌 編集委員会

問題：(+)-Ingenol の不斉全合成を下記に記す。

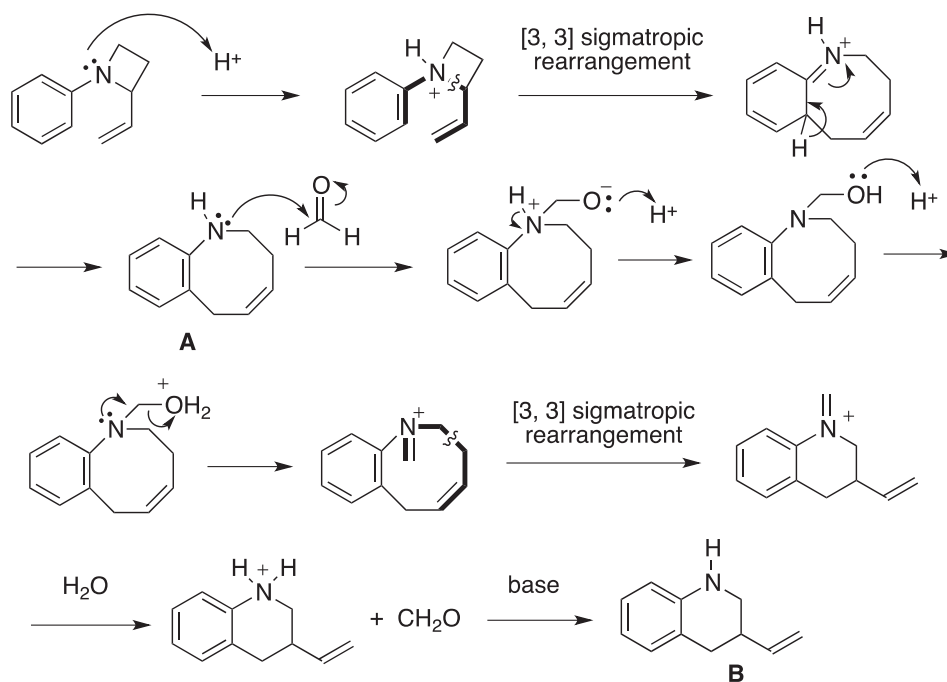


問1) (+)-3-Carene から 1 を与える反応機構を記せ。

問2) 2 から 3 を与える反応機構を記せ。

出典：(1) L. Jørgensen, S. J. McKerrall, C. A. Kuttruff, F. Ungeheuer, J. Felding, P. S. Baran, *Science*, **341**, 878 (2013)
 (2) S. J. McKerrall, L. Jørgensen, C. A. Kuttruff, F. Ungeheuer, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5799 (2014)

解答は次号および協会 HP に掲載



窒素原子がプロトン化されることにより，[3, 3]シグマトロピー転位反応が進行し，環拡大-プロトン移動を経て8員環化合物 **A** が得られる。また，この化合物に対してホルムアルデヒドを作用させるとイミニウムイオンが生成するが，この中間体においても[3, 3]シグマトロピー転位反応が進行し，環縮小反応が進行してビニルテトラヒドロキノリン **B** が得られる。このとき，ホルムアルデヒド由来の炭素原子が6員環構造に組み込まれる。一方，反応の結果生成するホルムアルデヒドに含まれている炭素原子は8員環化合物に由来している。

出典：T. Shimizu, S. Koya, R. Yamasaki, Y. Mutoh, I. Azumaya, K. Katagiri, S. Saito, *J. Org. Chem.*, **79**, 4367 (2014)