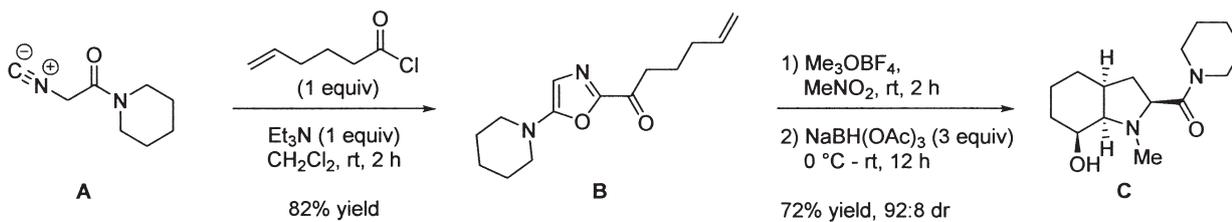


有機合成化学演習

作題：有機合成化学協会誌 編集委員会

問題：次の反応スキームに関する以下の問いに答えよ。



(1) 化合物 A から化合物 B が生成する反応機構を記せ。

(2) 化合物 B から化合物 C が生成する反応機構を記せ。

出典：C. H. Basch, J. A. Brinck, J. E. Ramos, S. A. Habay, G. P. A. Yap, *J. Org. Chem.*, 77, 10416 (2012)

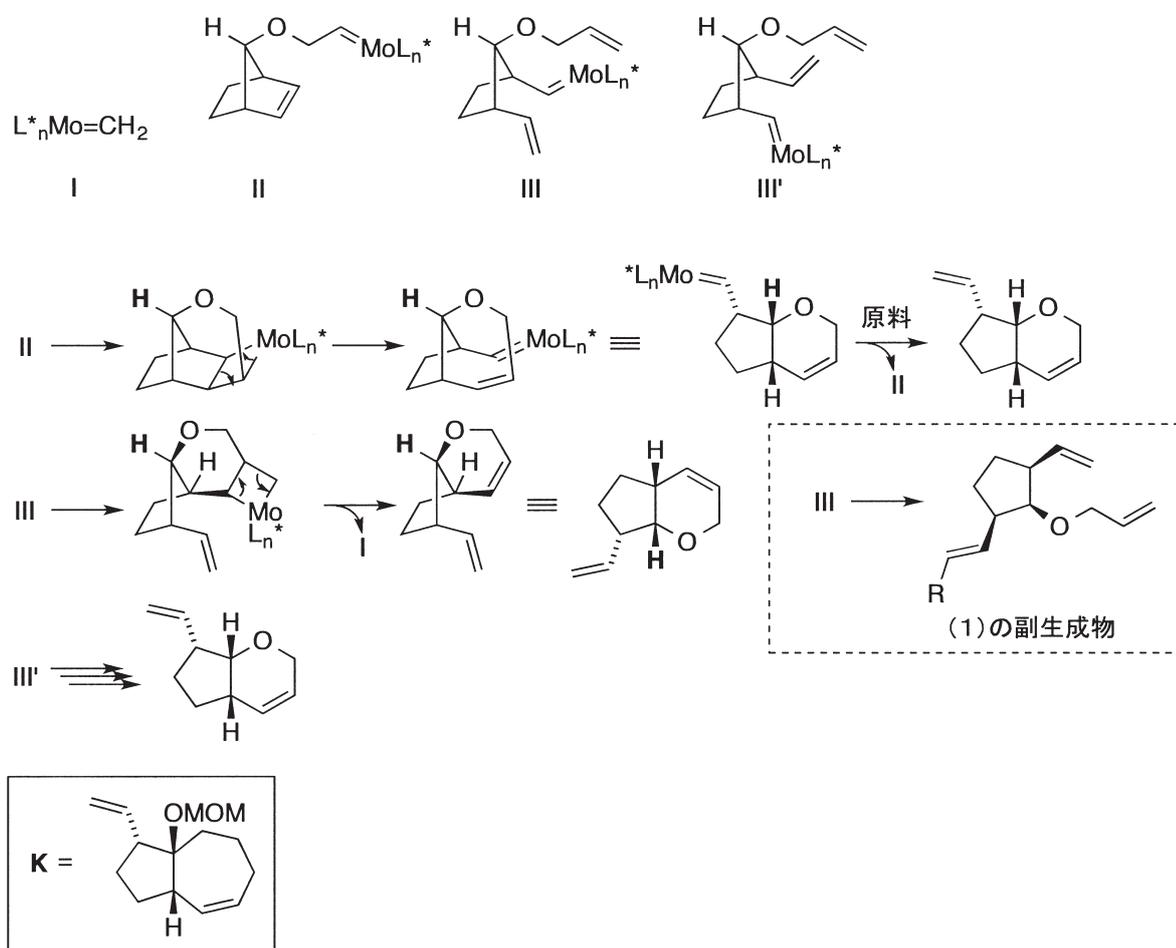
解答は次号および協会 HP に掲載

Vol. 75, No. 3 の解答

分子内での不斉開環-閉環メタセシス反応の例であり，反応式(1)の生成機構を考えたのち，反応式(2)の生成物の構造と立体化学を問う問題である。

(1)の反応を解析するには，次の中間体のカルベン錯体 I~III' を考える。まず，I は前駆体から系内で発生するカルベン錯体である(したがって，系内には常に，エチレンと $RCH=CH_2$ が存在している)。中間体のカルベン錯体は，アルケンの反応性によって決まる。II は，末端アルケンから生じた中間体であり，III および III' はシクロアルケンから先に生じる中間体である。この反応の場合，立体障害の少ない末端アルケンから生じると考えられる(原著中には，次に示す副生成物 V の立体化学と構造が示されている)。この問題の場合，下記のスキームから理解できるように，与えられた生成物の立体化学から II または III' 経由の反応機構が妥当である。副生成物が示されていないので，この場合どちらも正解である(ただし，キラルな Mo 錯体がシクロアルケンの奥の炭素に結合しメタセシスが起きていることを考え合わせると，II を経由する方がより妥当である)。

したがって，太文字で示した橋掛け炭素上の水素原子の位置がわかる。よって，反応式(2)の MOMO 基の位置が特定でき，さらにアルケンの長さ(反応 1 より炭素が一個多い)から，ビシクロ[5.3.0]デセン骨格として解答すれば正解である。



出典 : G. S. Weatherhead, G. A. Cortez, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *PNAS*, **101**, 5805 (2004)