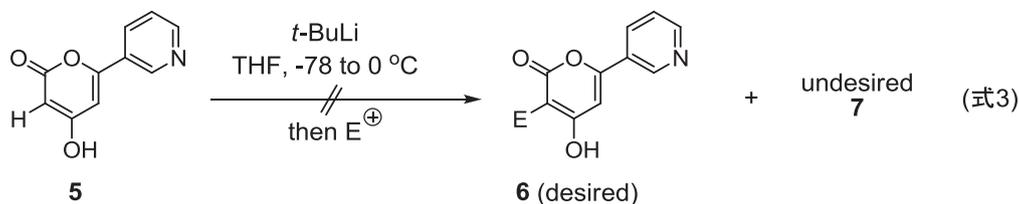
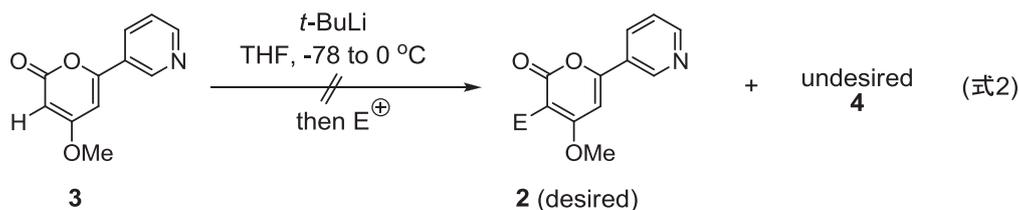
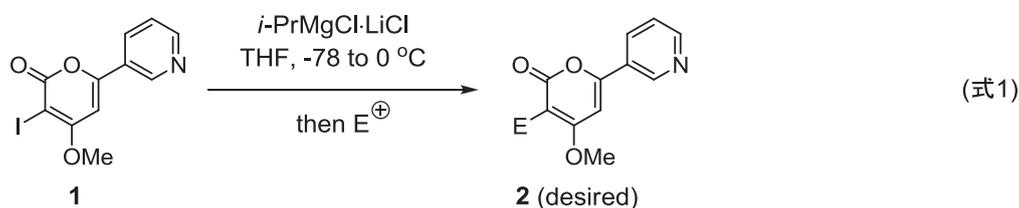


## 有機合成化学演習

作題：有機合成化学協会誌 編集委員会

問題：化合物 2 は、ヨウ素体 1 と turbo Grignard 試薬から調製したカルバニオンを求電子剤と反応させることにより得られる(式 1)。別合成法として、ヨウ素をもたない 3 の水素引き抜きによるカルバニオンの生成(式 2)、ヨウ素もメチル基ももたない 5 からのジアニオン生成を経由する方法(式 3)を検討した。しかしながら、求電子剤は反応せず目的の化合物 2 および化合物 6 は得られず、代わりに *t*-BuLi が反応した生成物 4(組成式: C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>) および 7(組成式: C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>) が得られた。4 および 7 の構造を描け。また、それぞれの化合物が生成した理由を答えよ。

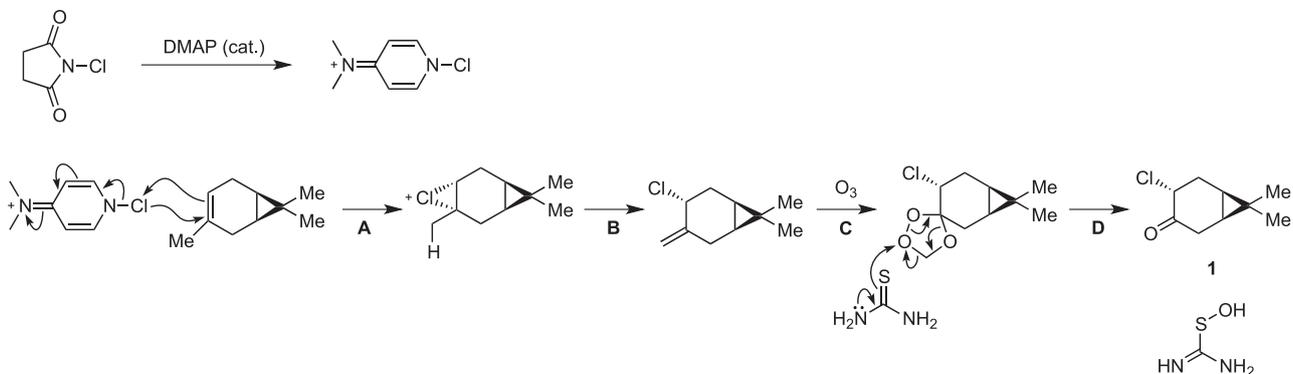


出典：S. Fuse, A. Ikebe, K. Oosumi, T. Karasawa, K. Matsumura, M. Izumikawa, K. Johmoto, H. Uekusa, K. Shin-ya, T. Doi, T. Takahashi, *Chem Eur. J.*, **21**, 9454 (2015)

解答は次号および協会 HP に掲載

Vol. 75, No. 8 の解答

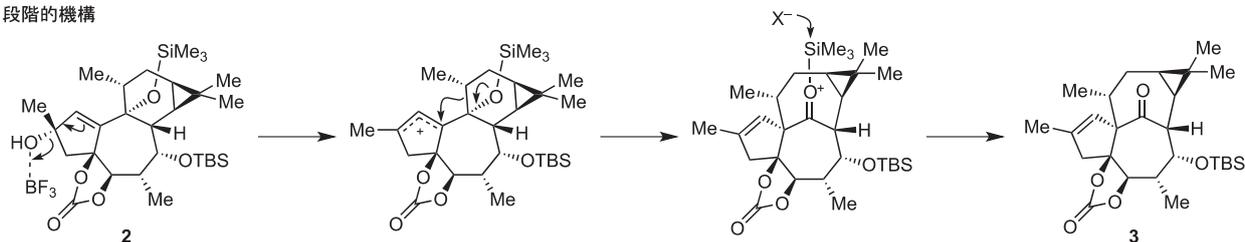
(1) 化合物 1 の合成: 触媒量の DMAP と NCS から活性種 DMAP-Cl ( $\text{Cl}^+$  の反応性が向上) が生成し, これとアルケンの反応はシクロプロパン環との立体反発を避けて下側から進行し, クロロニウム中間体, 続いて  $\beta$  脱離によってアリルクロリドが得られる。オゾン分解によって対応する  $\alpha$ -クロロケトンが得られるが, この際用いられたチオウレアはオゾニド中間体を分解する。



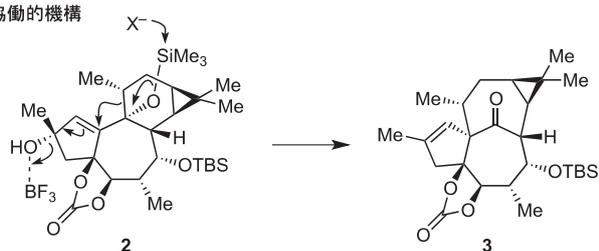
A:  $\text{Cl}^+$  の付加によるクロロニウムイオンの生成, B:  $\beta$  脱離, C: オゾン酸化によるオゾニドの生成, D: オゾニドの分解

(2) 化合物 2 の合成: 全合成の鍵ステップ。ピナコール転位。第三級水酸基が  $\text{BF}_3$  で活性化され, 段階的機構または協働的機構で反応が進行すると考えられるが, DFT 計算の結果段階的に進行していることがわかっている。また, 本反応は可逆的であり, 望む生成物 3 を得るためには, 反応を低温 ( $-40^\circ\text{C}$ ) でクエンチすることが極めて重要である。

段階的機構



協働的機構



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)