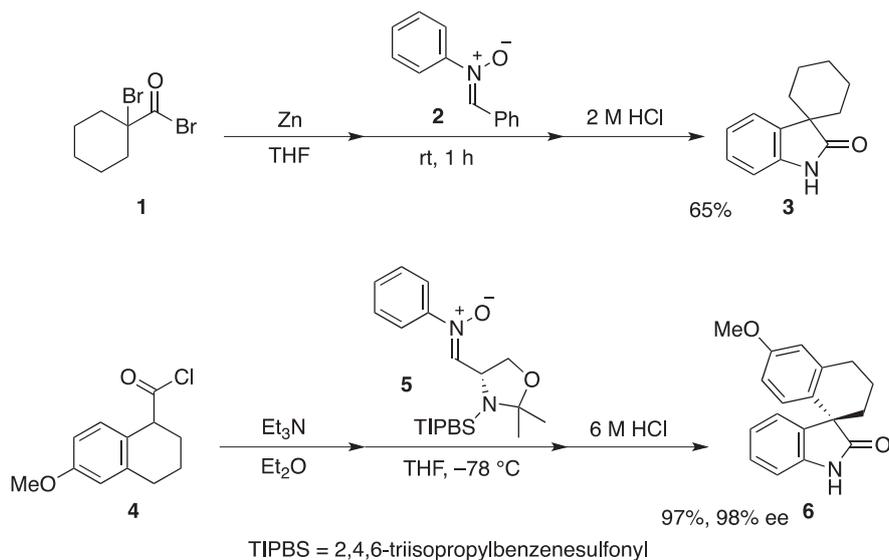


有機合成化学演習

作題：有機合成化学協会誌 編集委員会

問題：ペリ環状反応に関する以下の問いに答えなさい。

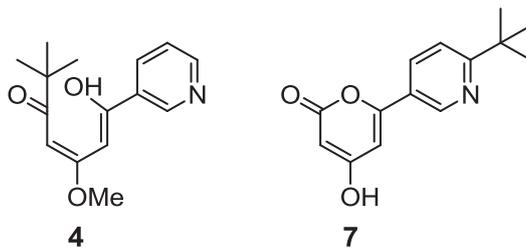


問 1. 出発原料 1 と 2 から 3 を与える反応の機構を答えよ (ヒント：2 種類のペリ環状反応が関与している)。

問 2. 本反応はキラルなニトロン 5 を用いることで不斉反応へと展開できる (98% ee)。その立体選択性の発現機構について答えよ。

出典：E. Richmond, N. Duguet, A. M. Z. Slawin, T. Lébl, A. D. Smith, *Org. Lett.*, **14**, 2762 (2012)See, also: N. Çelebi-Ölçüm, Y.-h. Lam, E. Richmond, K. B. Ling, A. D. Smith, K. N. Houk, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11478 (2011)

解答は次号および協会 HP に掲載



化合物 3 の望む水素引き抜きが進行せず，代わりにピロン環への *t*-BuLi 求核置換反応が進行して 4 が得られた。

化合物 5 に *t*-BuLi を添加すると，速やかにヒドロキシ基のプロトンが引き抜かれて，ピロン環が電子豊富となり，上記のピロン環への求核置換反応は抑制される。しかし，この場合も望む水素引き抜きは起こらず，*t*-BuLi がピリジン環に付加し，後処理時に空气中で酸化されて化合物 7 が得られた。ピリジンはイミン等価体と考えることができるため，反応性の高い求核剤は付加反応が進行する。

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)