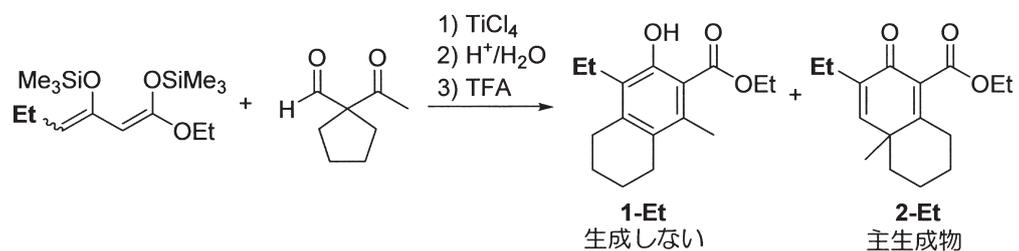
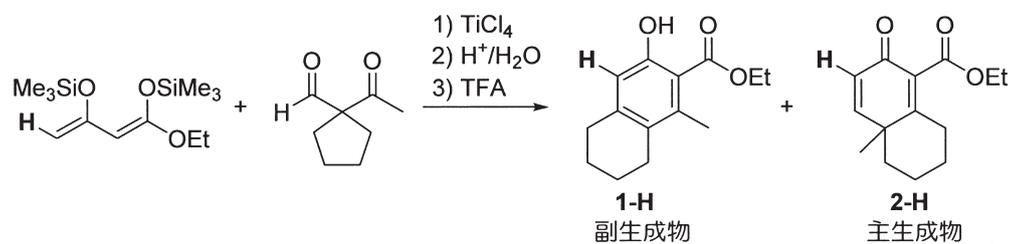
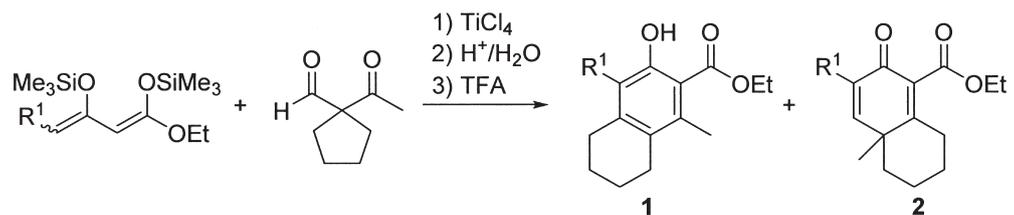


有機合成化学演習

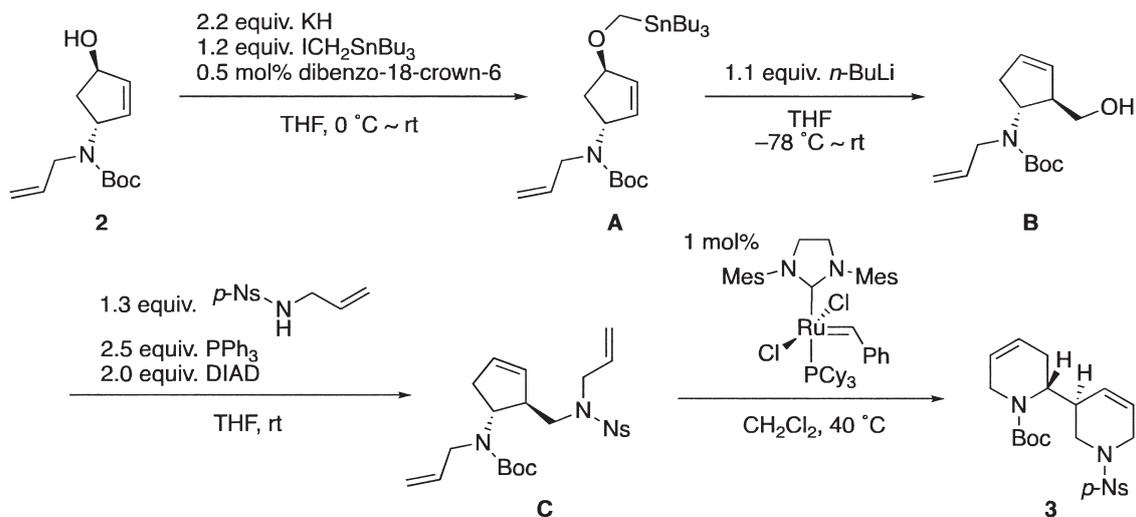
作題：有機合成化学協会誌 編集委員会

問題：下記の反応ではシリルエノールエーテルの置換基 R¹ の違いにより、以下のように副生成物の生成比が変化する。反応機構を記述し、その変化の理由を考察しなさい。

出典：G. Bose, E. Ullah, P. Langer, *Chem. Eur. J.*, 10, 6015 (2004)

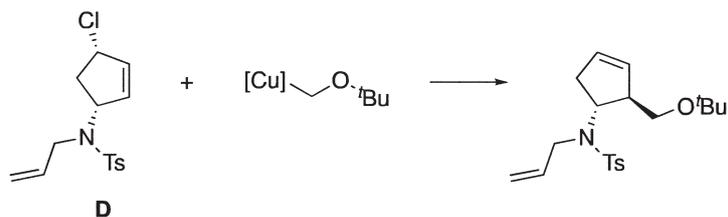
解答は p 1297 および協会 HP に掲載

1)



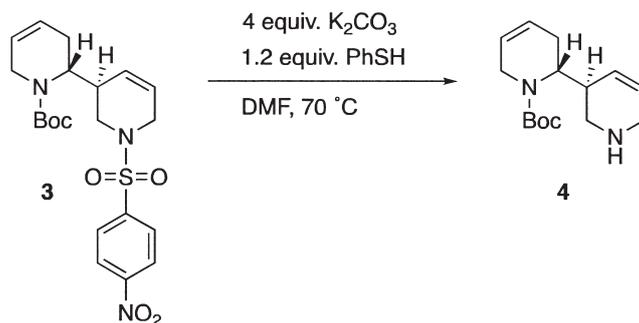
[2,3]-Wittig-Still rearrangement によって, *trans*-1,2-二置換シクロペンテン誘導体 B (ヒントの中間体) を立体選択的に合成した後, 光延反応によりもう 1 つのアリルアミン部位を導入し, ルテニウム触媒による tandem ring rearrangement metathesis によって, 3 が得られる。

別法として, Cu 反応剤を用いたアリルクロリド D に対する S_N2' 反応による合成経路でも目的物が得られる。それぞれの合成経路において, 反応の立体選択性に応じ, 望みの生成物を与えるように適切に原料が設計されている。



出典 : M. Schaudt, S. Blechert, *J. Org. Chem.*, **68**, 2913 (2003)

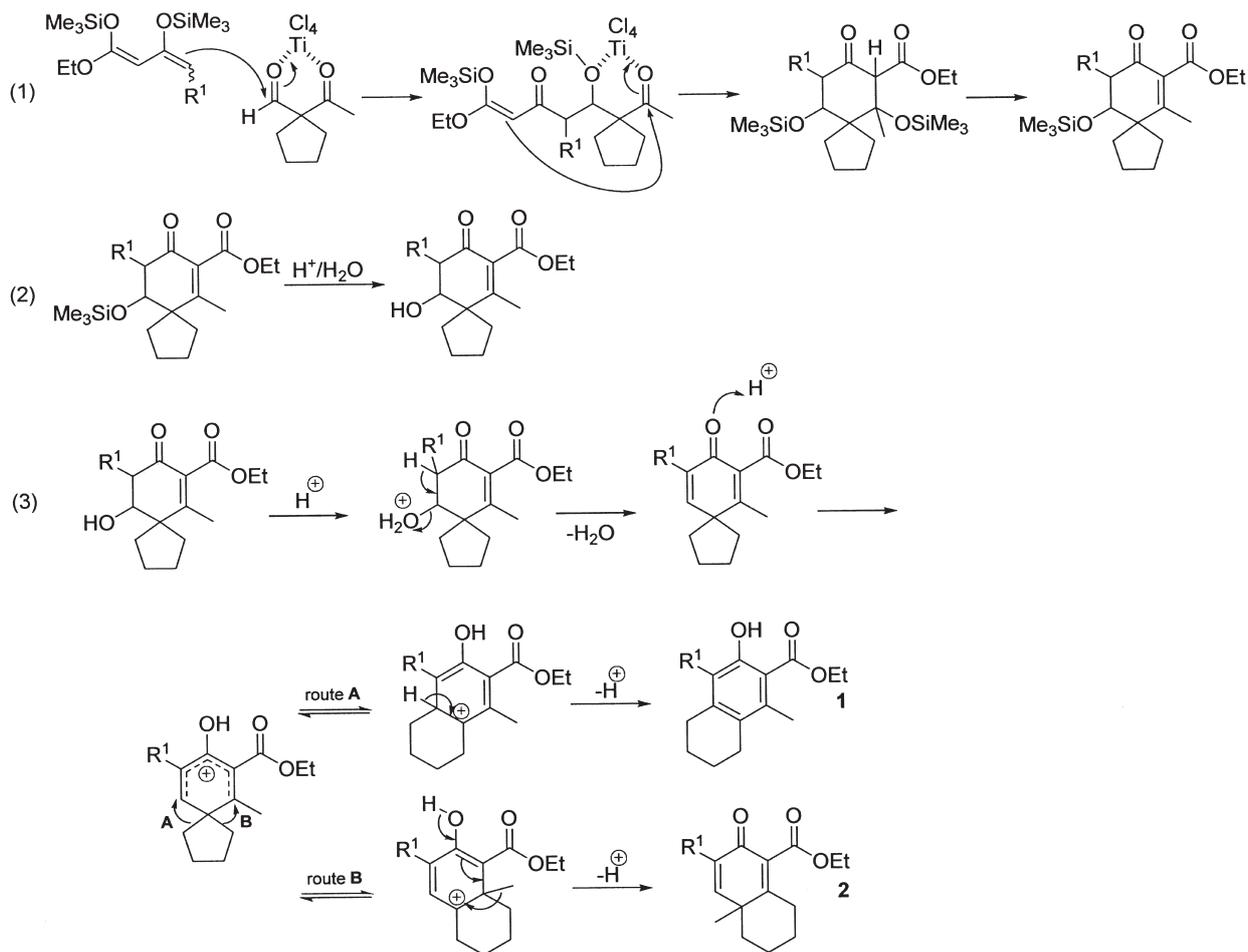
2)



出典 : T. Kan, T. Fukuyama, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **59**, 779 (2001).

T. Kan, T. Fukuyama, *Chem. Commun.* **2004**, 353.

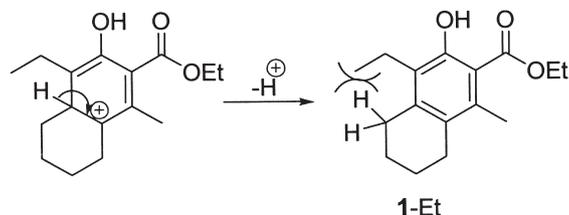
反応機構



工程 1 と 2 では、 TiCl_4 触媒によるアルドール反応と脱水反応が連続的に進行する。

工程 3 では、中間体として考えられるカチオンにおいて 5 員環から 6 員環への環拡大を伴う転位反応が起こる。この時にルート A とルート B の転位の形式により生成物が決定される。

転位反応の選択性は出典文献中では、Et 基に由来する立体反発によると記述がある。安定な第三級カルボカチオン部位への炭素鎖の転位が優先し、脱プロトン化することにより、ケトン体 2 が主生成物となる (ルート B)。 $\text{R}^1 = \text{H}$ の場合は、不安定な第二級カルボカチオン部位への転位も競合して、フェノール体 1-H も生成する (ルート A)。一方、 $\text{R}^1 = \text{Et}$ の場合のルート A においては、転位反応に続く脱プロトン化の際に、下図に示す Et 基とメチレン鎖との立体反発があるためにフェノール体 1-Et へとは至らずに逆反応によりケトン体 2-Et が選択的に生成すると考えられる。



出典 : G. Bose, E. Ullah, P. Langer, *Chem. Eur. J.*, 10, 6015 (2004)