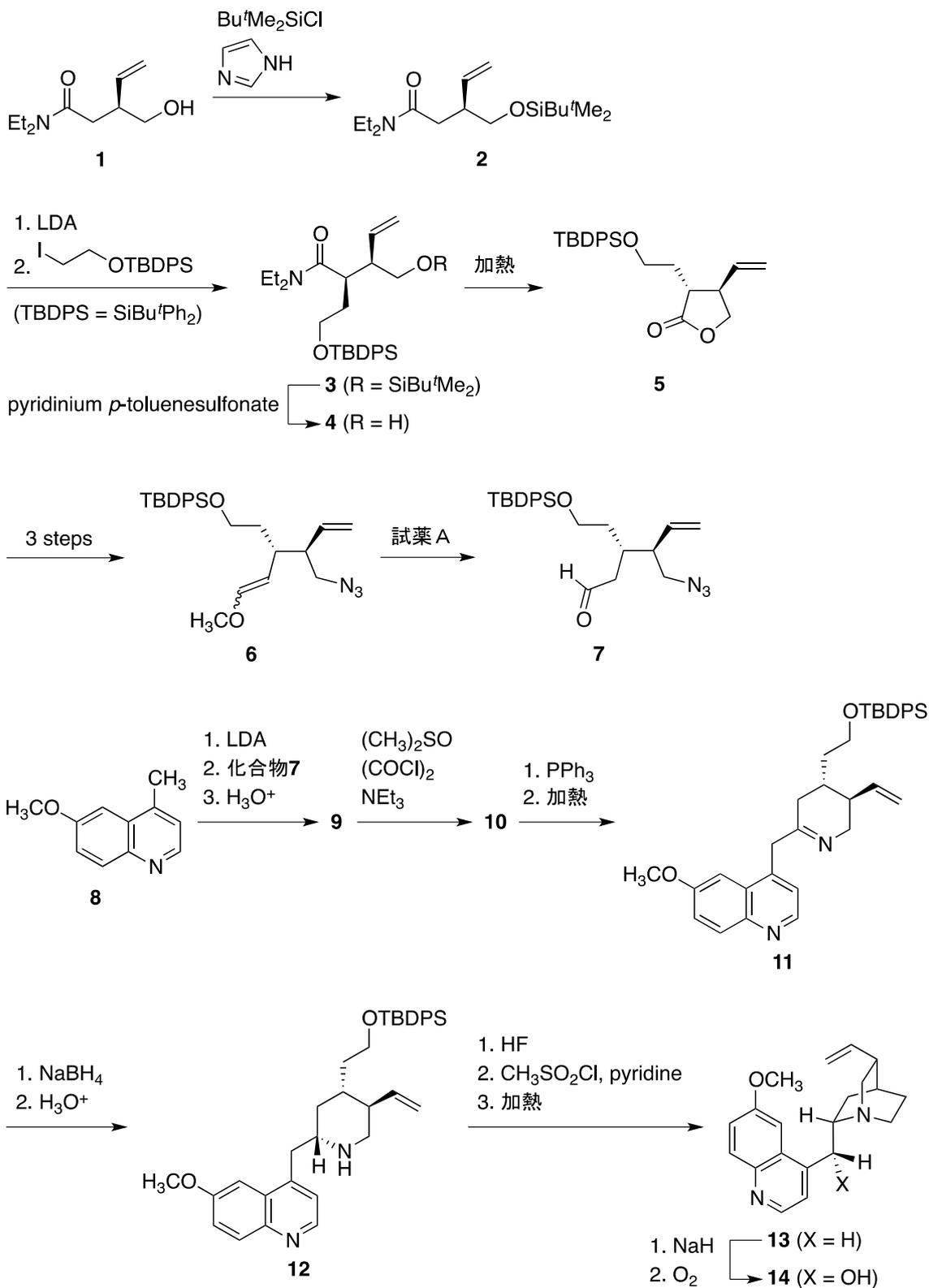


[有機化学標準]

次に示す Quinine の全合成に関して、以下の設問に答えよ。なお、各段階において、反応溶媒の表記は省略されている。



(LDA = lithium diisopropylamide)

- (1) 化合物 **1** から化合物 **4** への変換において、化合物 **1** のヒドロキシ基の酸素上をシリル化 (**1**→**2**) した後にアミドの  $\alpha$  位をアルキル化し (**2**→**3**)、その後に脱シリル化した (**3**→**4**)。化合物 **1** を直接アルキル化せずに、ヒドロキシ基を一旦シリル化した後にアルキル化を行った理由を、簡潔に説明せよ。
- (2) 化合物 **6** から化合物 **7** を与える反応に必要な試薬 **A** と反応機構を示せ。
- (3) 化合物 **9** および化合物 **10** の構造式を示せ。
- (4) 化合物 **11** から化合物 **12** への反応が立体特異的に進行したことが、この全合成の鍵となった。化合物 **12** が立体特異的に得られた理由を説明せよ。解答にあたって、6-メトキシキノリン-4-イル (6-methoxyquinolin-4-yl) 基を Ar 基と略して表しても良い。
- (5) 最終生成物 Quinine (**14**) の  $^1\text{H}$  NMR を測定した。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて、ビニル基の末端  $\text{CH}_2$  の二つのプロトンはどのような形状のピークとして観測されるかを書け。
- (6) 光学活性体である **14** のヒドロキシ基が結合している炭素上の立体配置を、*R/S* 表示を用いて示せ。