

[有機化学標準]

以下の問 (1) ~ (8) に答えよ。

次ページ **Scheme 1** に光学活性化合物 (+)-SCH 54016 (**X**, 図 1) の合成スキームを示す。各段階において、反応溶媒の表記は省略されている。Me = CH<sub>3</sub>, Et = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>i</sup>Pr = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, Bu = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> である。

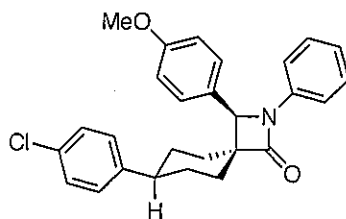
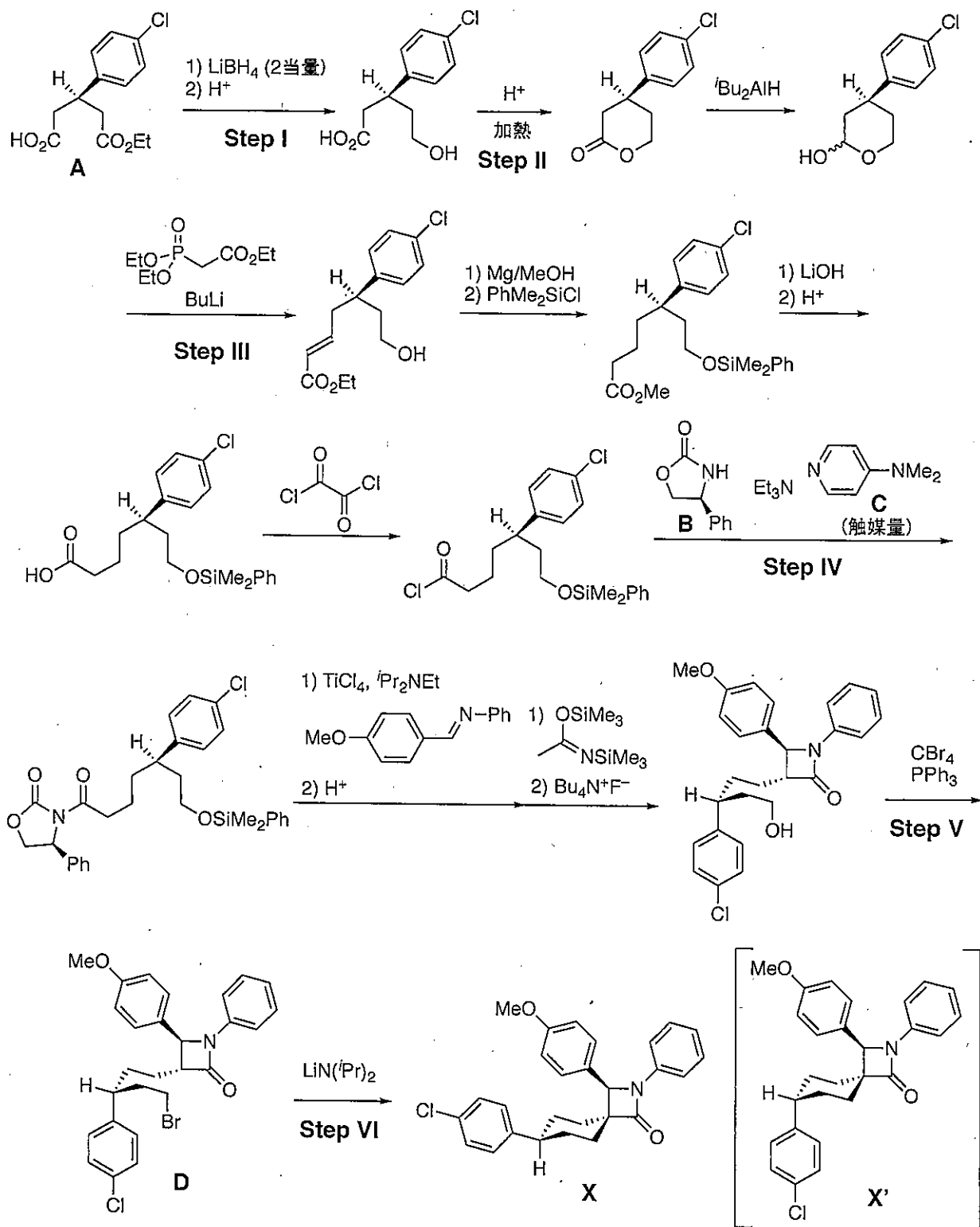


図 1. (+)-SCH 54016 (**X**)

- (1) 化合物 **A** がもつ不斉炭素の絶対立体配置を *RS* 表示を用いて示せ。
- (2) **Step I** で化合物 **A** のカルボン酸部位とエステル部位のうち、エステル部位が選択的に還元される理由を簡潔に説明せよ。
- (3) **Step II** の反応の反応機構を途中で生成する中間体や共生成物の構造を明示しつつ、電子の移動を表す巻矢印表記法を用いて示せ。
- (4) **Step III** の反応の反応機構を途中で生成する中間体や共生成物の構造を明示しつつ、電子の移動を表す巻矢印表記法を用いて示せ。
- (5) **Step IV** で用いている不斉補助基 **B** は光学活性非天然  $\alpha$ -アミノ酸から合成することができる。原料となる光学活性非天然  $\alpha$ -アミノ酸の構造式を示せ。また、その  $\alpha$ -アミノ酸を出発原料とする不斉補助基 **B** の合成スキームを用いる試薬を含めて示せ。
- (6) 化合物 **C** は触媒的に **Step IV** の反応を促進する。反応を触媒的に促進する機構を簡潔に説明せよ。必要であれば図を用いてもよい。
- (7) **Step V** の反応で、用いた試薬由来の二つの共生成物の構造式を示せ。
- (8) **Step VI** の反応では、目的物 **X** とその立体異性体 **X'** が生成する可能性があるが、目的物 **X** が選択的に得られる理由を図を用いて説明せよ。

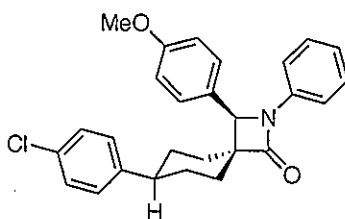
Scheme 1



[Organic Chemistry: Standard]

Answer problems (1) through (8).

The synthetic scheme of optically pure (+)-SCH 54016. (**X**, **Figure 1**) is shown in **Scheme 1** on the next page. The reaction solvents are omitted. The following abbreviations are used: Me = CH<sub>3</sub>, Et = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, <sup>t</sup>Pr = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, Bu = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, <sup>i</sup>Bu = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.



**Figure 1.** (+)-SCH 54016 (**X**)

- (1) Show the absolute configuration of the chiral carbon center of compound **A** according to the *RS* convention.
- (2) Briefly explain why the ester moiety of compound **A** was reduced selectively among the ester and carboxylic acid moieties in **Step I**.
- (3) Show the mechanism of the reaction in **Step II** using the curved arrow formalism by showing the structures of the reaction intermediates and co-products.
- (4) Show the mechanism of the reaction in **Step III** using the curved arrow formalism by showing the structures of the reaction intermediates and co-products.
- (5) The chiral auxiliary **B** in **Step IV** can be synthesized from an optically active non-natural  $\alpha$ -amino acid. Show the structure of the optically active non-natural  $\alpha$ -amino acid. Also show a synthetic scheme for **B** from the  $\alpha$ -amino acid with reagents required.
- (6) In **Step IV**, the compound **C** promotes the reaction catalytically. Briefly explain the mechanism of the catalytic reaction. If necessary, use figures in your explanation.
- (7) Show the structures of two co-products derived from the reagents in the reaction in **Step V**.
- (8) In **Step VI**, the target compound **X** formed selectively among the two possible compounds **X** and **X'**. Explain using figures why the compound **X** formed selectively.

**Scheme 1**

