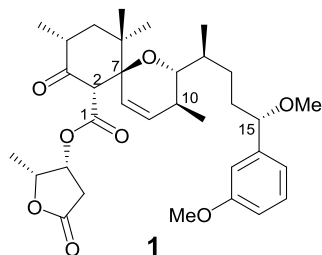


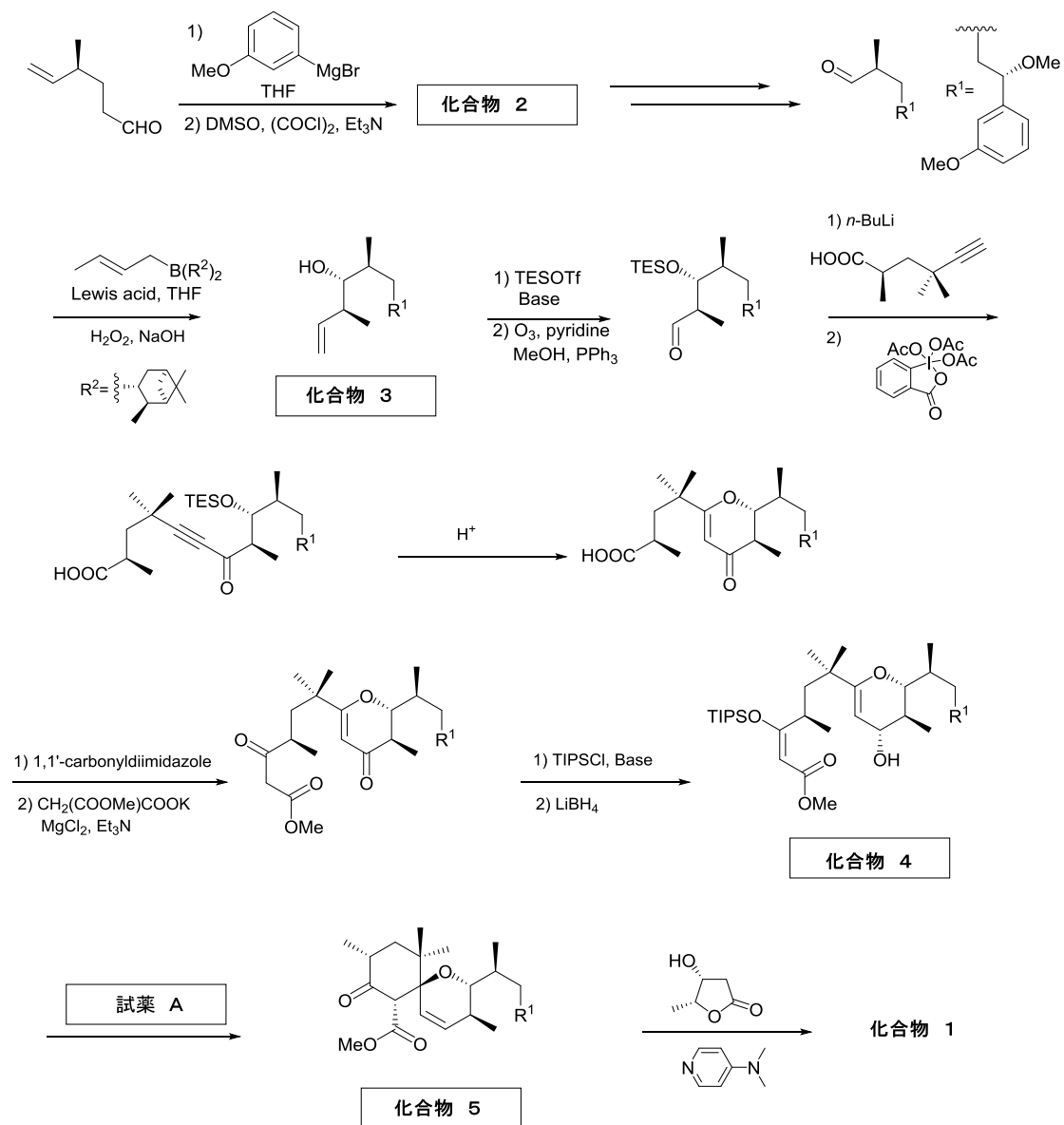
[有機化学標準]

以下の問 (1) ~ (6) に答えよ.

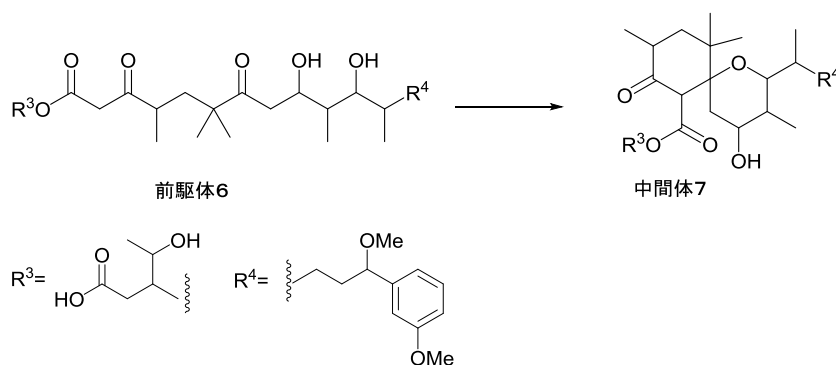
化合物 **1** は, ラン藻より単離された天然有機化合物の類縁体である. 下に化合物 **1** の合成スキームを示す (TESOTf: triethylsilyl trifluoromethanesulfonate; TIPSCl: triisopropylsilyl chloride).



化合物 **1** の合成スキーム



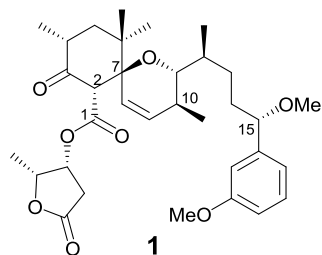
- (1) 化合物 **1** の 2 位炭素 (C2), 7 位炭素 (C7) の絶対立体配置を答えよ. *R, S* 表示を用いること.
- (2) 化合物 **2** の構造式を描け.
- (3) 化合物 **3** の生成反応は, 立体選択的に進行する. この立体選択性を説明できる遷移状態図を描け. 構造式を描く際は, R^1, R^2 を用いてよい.
- (4) 試薬 **A** としてふさわしいものを (a) ~ (e) より選べ.
- (a) Triethylamine
 - (b) Trimethylphosphine
 - (c) Dimethyl sulfoxide
 - (d) Boron trifluoride diethyl etherate
 - (e) Pyridine
- (5) 化合物 **4** から化合物 **5** の生成では, 最初に転位反応により脱ヒドロキシ中間体が生成する. この中間体から化合物 **5** が生成した反応機構を, 電子の移動を表す巻矢印表記法を用いて表せ. 構造式を描く際は, R^1 を用いてよい.
- (6) 化合物 **1** の生合成において, 中間体 **7** は, 前駆体 **6** から多段階反応により形成されると考えられる. 前駆体 **6** から中間体 **7** が形成される推定反応機構を電子の移動を表す巻矢印表記法を用いて表せ. 構造式を描く際は, R^3, R^4 を用いてよい.



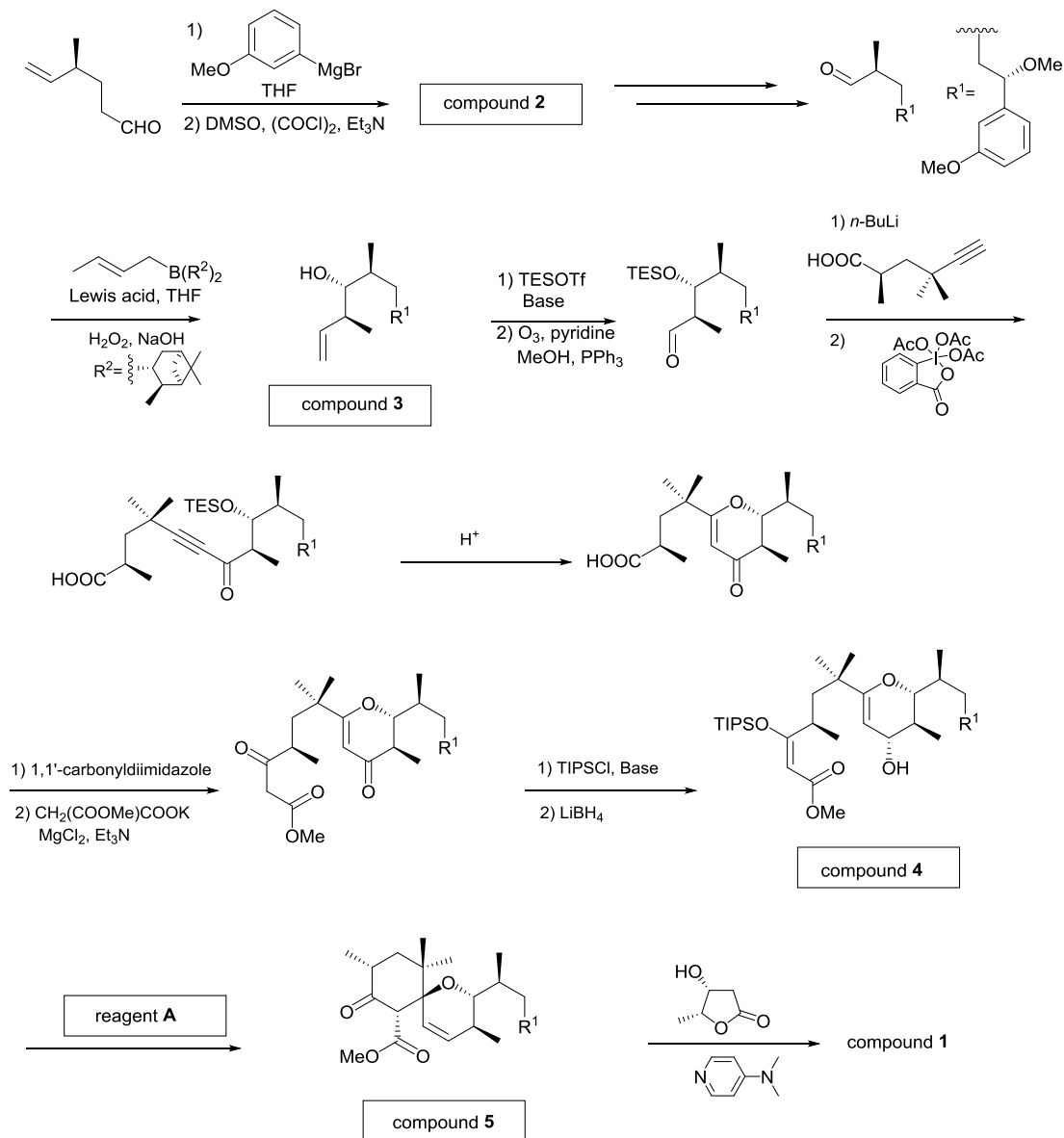
[Organic Chemistry: Standard]

Answer problems (1) through (6).

Compound **1** is a derivative of a natural product isolated from cyanobacteria. Its synthetic scheme is shown below (TESOTf: triethylsilyl trifluoromethanesulfonate; TIPSCl: triisopropylsilyl chloride).



Synthetic scheme of compound **1**



(1) Answer the absolute configurations at C2 and C7 of compound **1**, respectively according to the *R/S* convention.

(2) Draw the structure of compound **2**.

(3) Compound **3** is obtained in a stereoselective manner. Draw the transition-state structure that can explain this stereoselectivity. You may use R^1 and R^2 in drawing the structure.

(4) Choose an appropriate reagent for reagent **A** from (a) to (e).

(a) Triethylamine

(b) Trimethylphosphine

(c) Dimethyl sulfoxide

(d) Boron trifluoride diethyl etherate

(e) Pyridine

(5) Compound **5** is obtained from compound **4** through a dehydroxylated intermediate by a rearrangement reaction. Show the reaction mechanism from this intermediate to compound **5** by using the curved arrow formalism. You may use R^1 in drawing the structure.

(6) Compound **7**, an intermediate of **1** can be biosynthesized from a precursor **6** via multi-step processes. Show the mechanisms for these reactions from **6** to **7** by using the curved arrow formalism. You may use R^3 and R^4 in drawing the structures.

