

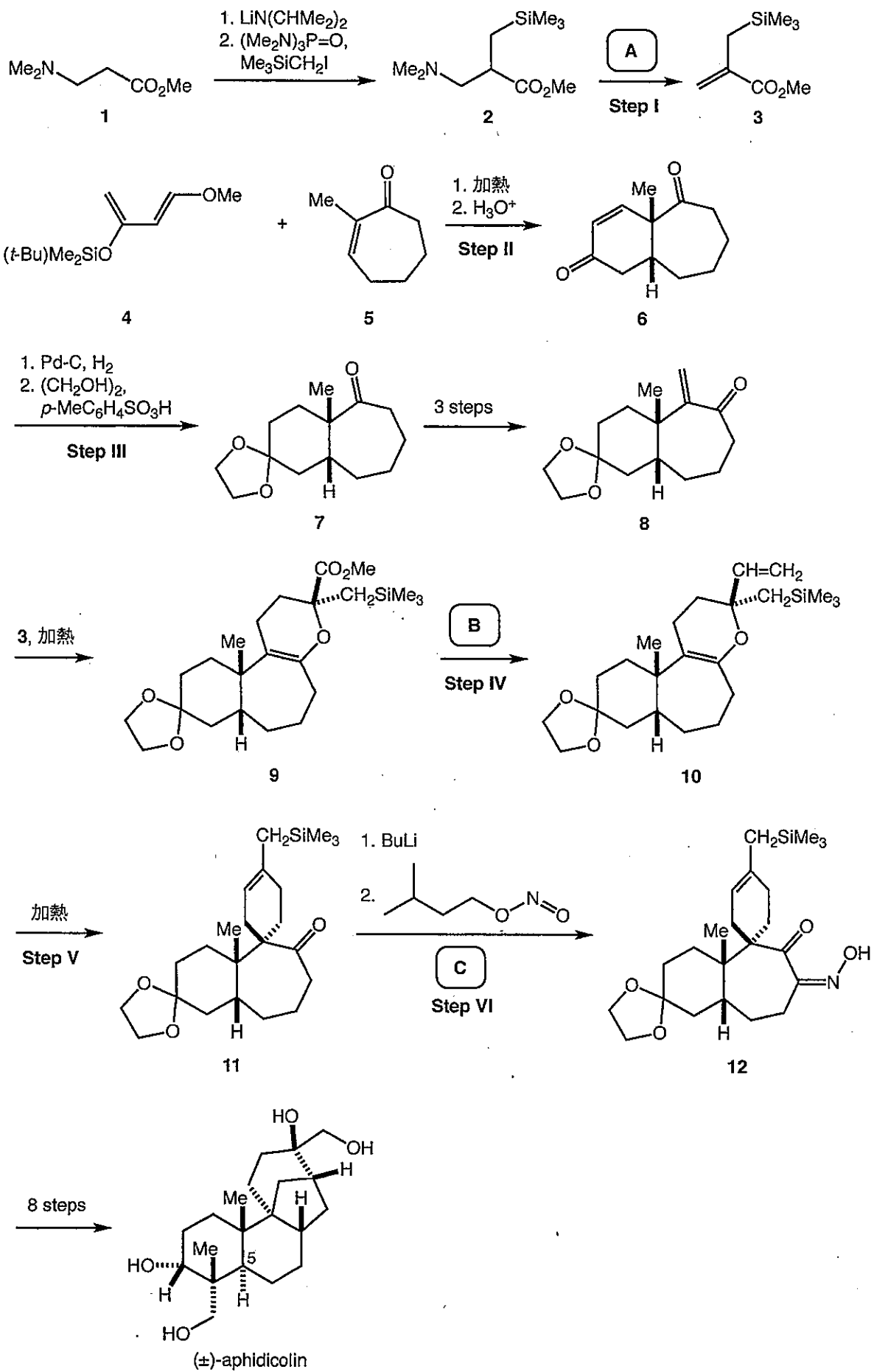
[有機化学標準]

以下の問 (1) ~ (8) に答えよ。

次ページの **Scheme 1** に(±)-aphidicolin の全合成スキームを示す。なお、各段階でラセミ体が生成する場合も、一方のエナンチオマーが示してある。各段階において、反応溶媒の表記は省略されている。Me = CH₃, Bu = C₄H₉ である。

- (1) **Step I** の反応に適切な試薬 **A** を示せ。反応は一段階とは限らず、複数の試薬を組み合わせてもよい。複数の試薬を使用する場合は、用いる順番も示せ。
- (2) (a) **Step II** の反応機構を、電子の移動を表す巻矢印表記法を用いて示せ。
(b) **Step II** の反応の位置選択性発現の理由を簡潔に説明せよ。
- (3) **Step III** で還元後に二つのカルボニル基のうち的一方だけが選択的にアセタール化される理由を簡潔に説明せよ。
- (4) **Step IV** の反応に適切な試薬 **B** を示せ。反応は一段階とは限らず、複数の試薬を組み合わせてもよい。複数の試薬を使用する場合は、用いる順番も示せ。
- (5) (c) **Step V** の反応機構を、電子の移動を表す巻矢印表記法を用いて示せ。
(d) **Step V** の反応の立体選択性発現の理由を簡潔に説明せよ。
- (6) **Step VI** の反応機構を、電子の移動を表す巻矢印表記法を用いて示せ。
- (7) **Step VI** で使用する溶媒 **C** としてもっとも適切なものを(i)~(vi)の中から選べ。
(i) *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) (ii) クロロホルム (iii) 四塩化炭素
(iv) テトラヒドロフラン (THF) (v) アセトン (vi) 水
- (8) 最終生成物(±)-aphidicolin の室温での ¹H NMR スペクトルにおいて、C5 位に結合するプロトンのシグナルの形状を図示せよ。

Scheme 1



[Organic Chemistry: Standard]

Answer problems (1) through (8).

The synthetic scheme of (\pm)-aphidicolin is shown in **Scheme 1** on the next page. One enantiomer is shown even if a racemic mixture forms. The reaction solvents are omitted. The following abbreviations are used: Me = CH₃, Bu = C₄H₉.

- (1) Find appropriate reagents **A** for the reaction in **Step I**. There may be more than one step involved in the reaction. You may use more than one reagent. List the reagents in the order of their addition if you use more than one reagent.
- (2) (a) Show the mechanism of the reaction in **Step II** using the curved arrow formalism.
(b) Briefly explain why the reaction in **Step II** proceeds regioselectively.
- (3) Briefly explain why one of two carbonyl groups is selectively converted to the acetal after the reduction in **Step III**.
- (4) Find appropriate reagents **B** for the reaction in **Step IV**. There may be more than one step involved in the reaction. You may use more than one reagent. List the reagents in the order of their addition if you use more than one reagent.
- (5) (a) Show the mechanism of the reaction in **Step V** using the curved arrow formalism.
(b) Briefly explain why the reaction in **Step V** proceeds stereoselectively.
- (6) Show the mechanism of the reaction in **Step VI** using the curved arrow formalism.
- (7) Select the most appropriate solvent from (i) - (vi) for solvent **C** in **Step VI**.
(i) *N,N*-dimethylformamide (DMF) (ii) chloroform (iii) carbon tetrachloride
(iv) tetrahydrofuran (THF) (v) acetone (vi) water
- (8) Draw the shape of the signal of the proton bound to C5 atom in the ¹H NMR spectrum of (\pm)-aphidicolin at room temperature.

Scheme 1

