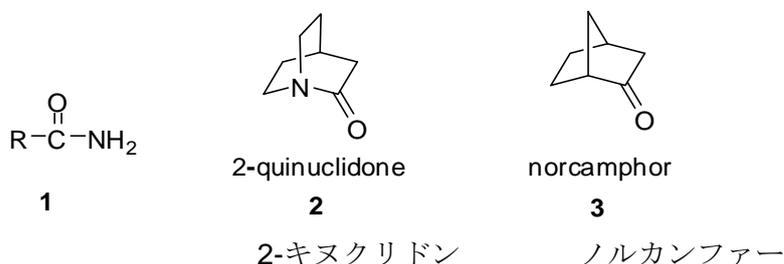


問題 25 アミド

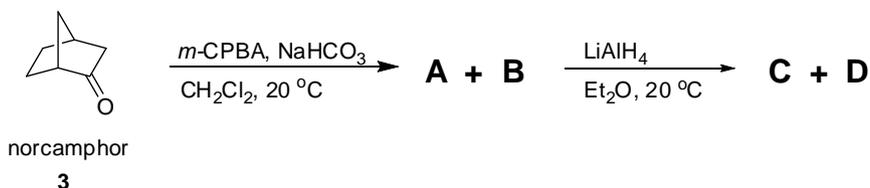
アミド官能基は化学と生物学で見られるもっとも基本的な化学構造の一つである。典型的な非環状アミド **1** は平面構造であり、安定であるのに対して、環状アミド(橋頭ラクタム：橋頭位が窒素原子である環状アミド) は不安定である。

[訳者註 橋頭位：二つの環が共有している原子の位置をさす。]



2-キヌクリドン (**2**) は典型的な橋頭ラクタムの一例であり、窒素原子の非共有電子対とカルボニル基とが π -相互作用 (共役による非局在化) をするには不適当な位置関係にあるため、非常に不安定である。そのため、このアミド基はアミンに似ている。これは、このアミドが容易に塩を作ることからもわかる。2-キヌクリドン (**2**) のテトラフルオロホウ酸塩をつくる合成反応は、下記のようにノルカンファー (**3**) を出発物質とする6段階からなり、その最後の段階はアジド-ケトンのシュミット反応である。

- a)** 光学活性のノルカンファー (**3**) と *m*-クロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) とを反応させると **A** と **B** を生じる。**A** が主生成物で収率は78%であり、もう一つの異性体である **B** は副生成物である。**A** に水素化アルミニウムリチウムを作用させると **C** が生成するが、**B** を同じ条件で還元すると光学不活性の化合物 **D** を生じる。化合物 **A**, **B**, **C**, **D** の構造と、**A**, **B**, **C**, および **D** のもつ不斉炭素原子の絶対配置 (*R/S*) を答えなさい。



ノルカンファー

