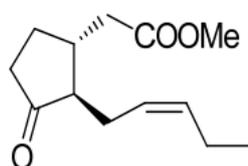


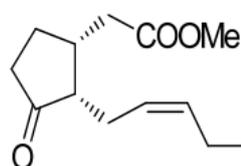


## 問題 20 ジャスミン無しに香水はありえない

ソケイ (Spanish jasmine, 学名は *Jasminum grandiflorum* L.) はヒマラヤ山脈が原産である。野生のツルマツリ (*Jasminum officinale* L.) の改良に使われた本種は、高山の気候の寒さに耐える能力を持っている。1962年、E. Demole と E. Lederer はジャスミン油における重要な芳香成分の単離に成功し、構造を決定した。ただし、それは実際には下図に示すような 2 つのジアステレオマーである (Z)-(3R,7R)- ジャスモン酸メチルと (Z)-(3R,7S)- ジャスモン酸メチルの混合物であった。



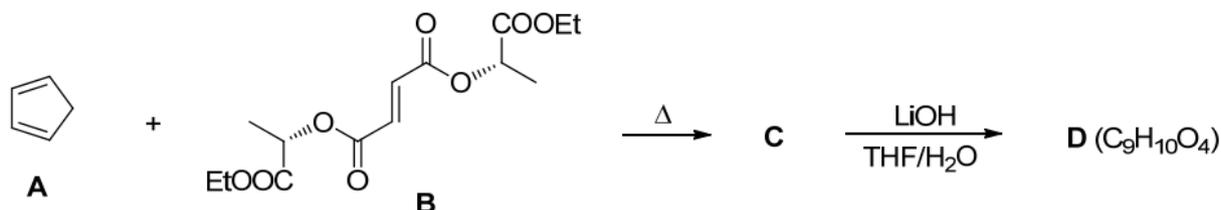
(Z)-(3R,7R) methyl jasmonate



(Z)-(3R,7S) methyl jasmonate

ジャスミン油に限られた天然資源であることと、香料産業におけるその重要性から、ジャスモン酸エステルの合成は多くの化学者の興味をひきつけてきた。他の立体異性体を含まない (Z)-(3R,7S)-ジャスモン酸メチルは 1990 年に Helmchen によって以下の手順で合成された。

1. 合成の最初の段階は、シクロペンタジエン **A** および (S)-乳酸エチルとフマル酸のエステル **B** から **C** を合成するディールス・アルダー (Diels-Alder) 反応である。



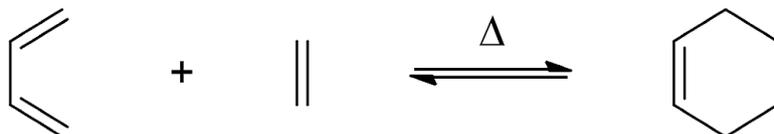
ペリ環状反応の一種である環化付加反応では、2つの $\pi$ 電子系の末端同士を繋いで新しい環を形成し(下図参照)、2つの新しい $\sigma$ 結合が生じると同時に2つの $\pi$ 結合が無くなっている。ディールス・アルダー反応、あるいは[4+2]付加環化反応とも呼ばれるこの有名な反応は、熱によって活性化される環化付加反応であり、その立体選択性はシン付加である。この協奏的なシン付



46<sup>th</sup> International Chemistry Olympiad  
Hanoi, Vietnam - 2014

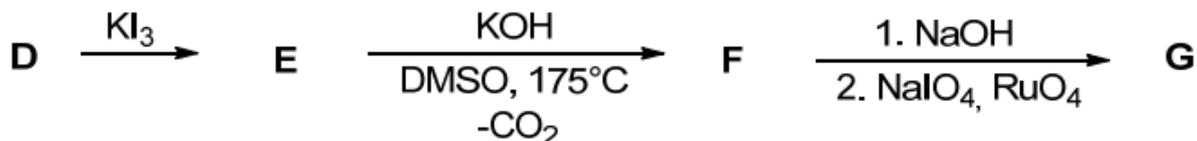
Preparatory Problems

加では、置換基同士の立体的な関係は生成物においても保持される。

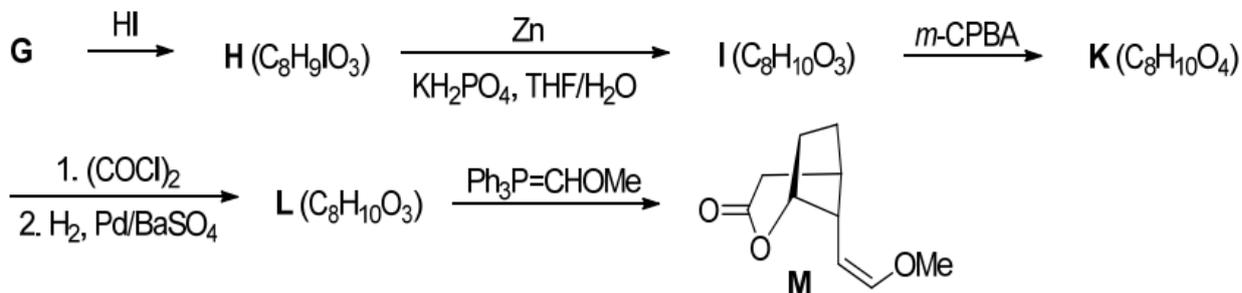


塩基性溶液中で **C** を加水分解した後に中和することで **D** が生成した。**C** と **D** の構造式を描け。

2. ヨウ化カリウム溶液に溶かした  $I_2$  と **D** の反応によって、*endo* の位置にあるカルボキシ基が  $\delta$ - $\gamma$ 内ドラクトンを形成した。塩基性条件下でこれを加熱すると、**E** は脱炭酸—環化反応を起こして **F** を生成した。塩基性条件下での加水分解してから  $NaIO_4/RuO_4$  を用いて酸化することによって、**F** は  $\gamma$ -ケト酸 **G** へと変化した。**E** から **G** の各化合物の構造式をかけ。



3. **G** をヨウ化水素と反応させると、5員環のみからなる化合物 **H** が得られた。**H** をテトラヒドロフラン中で  $Zn/KH_2PO_4$  によって還元すると、カルボン酸 **I** が生成した。**I** は *m*-クロロ安息香酸 (*m*-CPBA) を用いたバイヤー・ビリガー酸化によって、主生成物 **K** を生じる。**K** を塩化オキサリル (シュウ酸ジクロリド) と反応させた後に、 $Pd/BaSO_4$  触媒を用いて水素で還元すると (ローゼンムント還元) **L** が得られた。**L** とリンイリド  $Ph_3P=CHOMe$  とをウィッティヒ反応させた混合物から **M** が分離された。**G** から **L** の各化合物の構造式をかけ。



4. THF/ $H_2O$  中での酢酸による **M** の加水分解によって **N** が生じた。**N** とリンイリド  $Ph_3P=CHCH_2CH_3$  とのウィッティヒ反応で **O** が生成した。塩基性溶液中で **O** を加水分解した後に中



46<sup>th</sup> International Chemistry Olympiad  
Hanoi, Vietnam - 2014

Preparatory Problems

和し、ジアゾメタンと反応させると **P** が生じた。最終段階では、**P** を二クロム酸ピリジニウム (PDC) で酸化することによって、目的分子である (*Z*)-(3*R*,7*S*)-ジャスモン酸メチル **Q** が得られた。**N** から **P** の各化合物の構造式をかけ。

