



問題22. 桂皮酸

1. 紫外光の照射により、溶液中の*trans*-桂皮酸 (*(E)*-3-phenylprop-2-enoic acid) は*cis*-桂皮酸と*trans*-桂皮酸の混合物となる。また、*trans*-桂皮酸の結晶は α 型および β 型の2つの構造をとる。*trans*-桂皮酸の α 型結晶に紫外線を照射すると、 α -トルキシル酸 (2,4-diphenylcyclobutane-1,3-dicarboxylic acid) が生成する。*trans*-桂皮酸の β 型結晶に紫外線を照射すると、 β -トルキシシン酸 (2,3-diphenylcyclobutane-1,4-dicarboxylic acid) が生成する。 α -トルキシル酸は対称中心を持つ化合物である。 β -トルキシシン酸の2つのフェニル基はシクロブタン環の同じ側にあり、2つのカルボキシル基はその逆の側にある。

1.1 *trans*-桂皮酸の異性化のメカニズムを説明せよ。

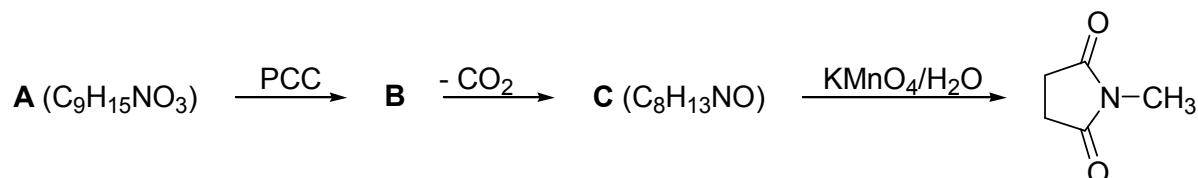
1.2 α -トルキシル酸と、考えうるすべてのジアステレオマーを描け。

1.3 β -トルキシシン酸と、考えうるすべてのジアステレオマーを描け。また、光学異性体を持つものを示せ。

1.4 *trans*-桂皮酸の α 型および β 型結晶の構造におけるどのような違いによって α -トルキシル酸と β -トルキシシン酸がそれぞれ生成するのか、その理由を考えよ。

1.5 なぜ桂皮酸は溶液中で紫外線を照射しても二量化しないのか？

2. α -トルキシリン ($C_{38}H_{46}N_2O_8$, *Truxillo coca* から得られるアルカロイド) を加水分解すると、 α -トルキシル酸、メタノールと酸A ($C_9H_{15}NO_3$) が生成する。Aをクロロクロム酸ピリジニウム (PCC) によって酸化するとBが生じ、続く脱炭酸によって光学不活性なケトンC ($C_8H_{13}NO$) が生じる。Cを過マンガン酸カリウムで酸化すると、*N*-メチルスクシンイミドとなる。



2.1 A、B、Cの構造を書け。AとBはそれぞれ光学活性であるか否か、理由とともに答えよ。

また、Cはなぜ光学不活性であるのか？

2.2 α -トルキシリンの構造を予想せよ。また、この化合物は光学活性であるか否か、理由とともに答えよ。