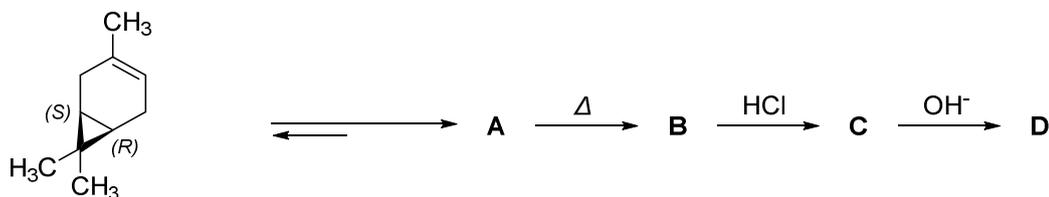




問題24. (+)- δ -3-カレンからの(-)-メントール合成

カレン (δ -3-カレン) は二環性モノテルペンであり、テレピン油 (松から得られる精油) に含まれる成分の一つである。(+) - δ -3-カレンは(-)-メントールの合成原料として適した構造を持つ。

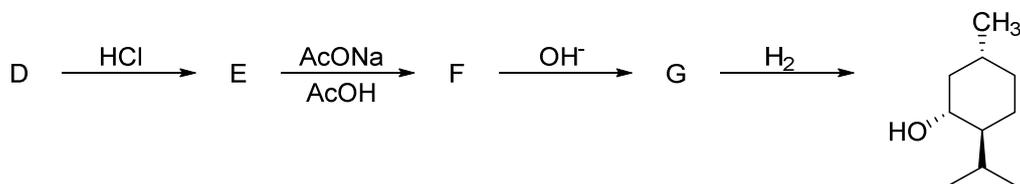
(-) -メントールを(+)- δ -3-カレンから合成する方法は以下の通りである。(+) - δ -3-カレンの触媒的な異性化により(+)- δ -2-カレン (A) を生成させ、熱分解によりシクロプロパン環を開裂させる。生成する2,8-メンタジエン (B) は炭素C1とC4について(-)-メントールと同じ絶対配置をしている。非共役ジエンであるBを1等量の塩化水素で処理するとCとなり、続いて脱塩化水素反応により共役ジエン (D) に変換できる。



1S, 6R(+)-delta-3-Carene

Dに塩化水素を加えると8-クロロ-3-*p*-メンテン (E) が生成し、これに酢酸ナトリウムと酢酸を反応させると、アリル転位を伴う置換反応により *cis/trans*体の混合物としてプレゴールのエステル (F) が得られる。Fの加水分解により(-)-*cis*-および(+)-*trans*-プレゴール (G) が得られる。

C1の絶対配置は固定されているため、Gの異性体2つを還元して得られるメントールの異性体は、平衡により容易に(-)-メントールに偏らせることができる (訳注: この平衡反応については下のスキームに示されていない)。



(-) -メントール

化合物A-Gの構造式を書け。



46th International Chemistry Olympiad
Hanoi, Vietnam - 2014

Preparatory Problems

訳注：ここでのメントールの炭素番号付けは通常とは異なり、メンタジエンに従い右図のようになっていると思われる。

