

## 問題 25 リシノール酸

トウゴマの種子の 50-70%はトリグリセリドであり、その脂肪酸部分の 90%近くはリシノール酸である。オレイン酸とリノール酸も少量含まれる(それぞれ脂肪酸全体の約 4%, 3%)。脂肪酸とは長い脂肪族炭素鎖を持つカルボン酸のことである。脂肪酸には主要な 2 つの分類があり、飽和脂肪酸と、1 つ以上の C=C 不飽和結合をもつ不飽和脂肪酸である。1 つ以上の C=C 結合があるとき、その位置と立体配置は IUPAC 規則に従って表記される。

1. 飽和脂肪酸の一般的な分子式を書け。

訳者注) 炭素数を  $n$  と置くなどし、分子式を書けばよい。この間ではカルボキシル基以外の官能基は無いものとしている。

リシノール酸は分子式  $C_{18}H_{34}O_3$  の脂肪酸で、その炭素鎖は直鎖である。C9=C10 二重結合を持ち、C12 に絶対配置  $R$  の立体中心を持つ。

リシノール酸の分光データの一部

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz): 5.53 と 5.40 ppm の化学シフトを持つ 2 種類のアルケン水素が観測され、両者間のカップリング定数は 7.8 Hz だった。

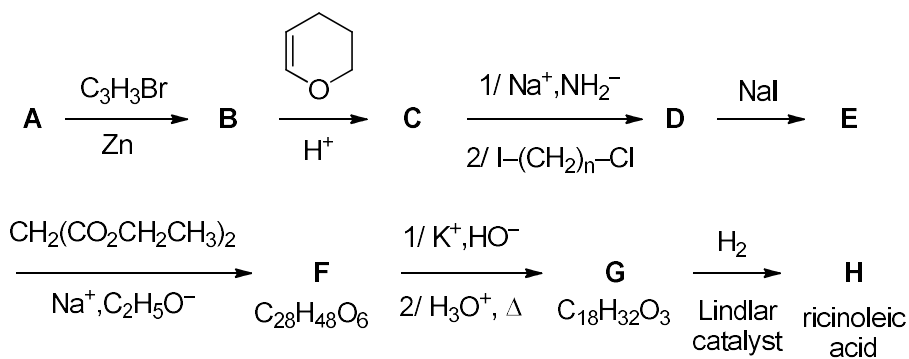
IR ( $\sigma$ ,  $cm^{-1}$ ): 1711; 3406.

2. 分光データに基づき、リシノール酸の構造式を描け。

3. リシノール酸の立体異性体の数を答えよ。

4. C12 上の置換基の優先順位を考慮することで、絶対配置が  $R$  であることを確かめよ。

1955 年に L. Crombie と A. G. Jacklin により、リシノール酸のラセミ体としての全合成が下記スキームによって達成された。A から B の合成はレフォルマトスキー反応により達成された (R-Br と亜鉛を用いる)。



注) Lindlar catalyst: リンドラー触媒, ricinoleic acid: リシノール酸

訳者注)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_2^-$ とは通常は表記せず、 $\text{NaNH}_2$ と表記する。

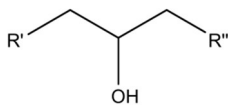
使用した試薬に関するデータ:

**A:**

-質量組成: C = 74%; H = 12%; O = 14%

-<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm in 300 MHz): 9.7 (s, 1H), 2.1 (m, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.3 (m, 6H), 0.9 (t, 3H)

**B:**



-部分的な構造:

I-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Cl:

-質量組成: I = 52%; C = 29%; Cl = 14%; H = 5%

5. **A**と**B**の構造式を描け。

6. 正しい文を選べ。

- B**の合成の際に得られる混合物は旋光性を持つ。
- B**の合成の際に得られる混合物は旋光性を持たない。
- B**は1つの不斉炭素を持つ。
- B**は2つの不斉炭素を持つ。
- B**が生成する反応は立体選択的である。
- B**の合成では50:50の*R/S*混合物が得られる。

7. 3,4-ジヒドロ-2*H*-ピランの代わりに用いることができると考えられる反応剤を選べ。

- 臭化ベンジル PhCH<sub>2</sub>Br
- ヨードエタン C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I
- トリメチルシリルクロリド Me<sub>3</sub>SiCl
- 塩化チオニル SOCl<sub>2</sub>
- ヘキサ-1-エン *n*-BuCH=CH<sub>2</sub>

訳者注) これらの反応剤と共に加える試薬、及び脱保護条件は適宜変更するものとする。

8. **B**から**C**の反応において生成するオキソニウムイオン中間体の構造式を描け。

9. **C**の構造式を描け。

10. **C**とNaNH<sub>2</sub>の反応の化学反応式をかけ。

11. **D**から**E**の反応における遷移状態の構造を描け。主要な炭素鎖は**R**と省略して表記してよい。ただし、反応が起こる炭素原子周辺の立体配置を明示して描け。

12. **D, E, F, G**の構造式を描け。

13. **F** から **G** の反応の一段階目の化学反応式を書け。また、続く二段階目の反応では、ある気体分子が生成する。この気体分子の分子式を書け。

14. **G** から **H** の反応の立体化学的な特性は何か？

- 立体特異的
- 立体選択的
- エナンチオ特異的
- ジアステレオ選択的