

Problem 18

アスカリドールとその関連物質の構造決定

アスカリドール (**A**) はアカザをはじめとする多くの植物の揮発性オイルの中に見られる特徴的な構造の天然有機化合物である。この物質に関して、以下のことがわかっている。

高温では爆発性を示すため、純粋な **A** を得るためには高真空下で蒸留する必要がある。

A の ^{13}C -NMR は **A** が炭素-炭素二重結合を一つだけ含むことを示している。

A のジエチルエーテル溶液は金属ナトリウムと反応しない。水素化アルミニウムリチウム (LiAlH_4) による還元反応で **B** を与える。

B を酢酸存在下で水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) と反応させ、その後塩基性溶液中で過酸化水素 (H_2O_2) と反応させると、その生成物は二つの構造異性体の混合物となる。

B に金属触媒を加え水素を作用させると、1 当量の水素と反応して生成物 **C** となる。この反応と同じことを **A** に施すと、**B** の場合の 2 倍の水素ガスと反応してやはり **C** となる。この **C** はアセトン中でクロム酸と反応しない。

C の脱水反応では、二分子の水が脱離を伴って二つの化合物 **D** および **E** が生成する。**D** をオゾンと反応させ、還元的 (例えば亜鉛/水のような) な処理をすると、1 当量のグリオキザール (エタンジアル) と 1 当量の 6-メチル-ヘプタン-2,5-ジオンが生成する。同じ反応を **E** に施すと 1 当量の 3-オキソ-ブタナールと 1 当量の 4-メチル-3-オキソ-ペンタナールが生成する。

自然界では日光照射下、クロロフィルが触媒となり **D** と **F** が反応し、**A** が生成すると考えられる。

化合物 **A**–**F** の構造をすべて決定せよ。