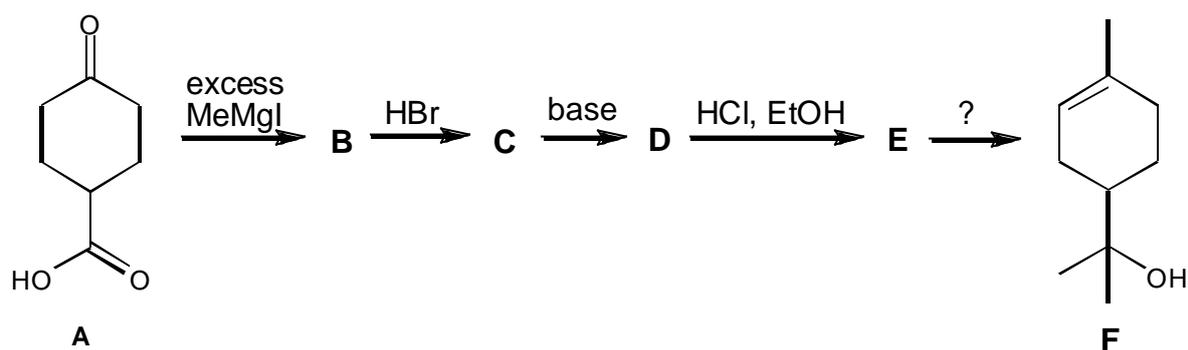


問題23 パーキン二世によるテルペンの合成

ウィリアム・ヘンリー・パーキン卿は、1856年に自宅の研究室で実験をしていた時に、世界最初の市販の合成染料である「モーブ」を偶然にも発見した。彼の化学への愛は彼の長男であるウィリアム・ヘンリー・パーキン二世（1860-1929）へ伝わった。パーキン二世は α -テルピネオールなどの天然物の合成と構造決定の仕事でよく知られている。この問題は、パーキン二世によって開発された、このモノテルペンの合成法に基づいている。

パーキン二世は以下のように述べている。 α -テルピネオール (**F**) の合成は「テルピネオールを合成するという目的で着手された。それは、この種の合成に常に伴う純粋な興味のためだけでなく、このような重要な物質で、構造について疑う余地がもう全くないであろうというくらい単純な化合物の合成法にも進展があるかもしれないという希望のためでもある。」

パーキン二世による α -テルピネオールの合成を、ケトン **A** から始めることにする。



excess : 過剰の

base : 塩基

- a) 中間体 **B**, **C**, **D**, **E** の構造を決めよ。
- b) 化合物 **E** を α -テルピネオール **F** に変換するにはどのような試薬を使えばよいか。
- c) 化合物 **A** を 4-ヒドロキシ安息香酸から合成するにはどのような反応を行なえばよいか。

α -テルピネオール **F** は他のモノテルペンの合成に用いられてきた。

- d) α -テルピネオール **F** を硫酸水素カリウムで処理すると、化合物 **G** が得られる。**G** の 1 mol は 2 mol の臭素と反応する。**G** はキラルな化合物である。**G** の構造を決めよ。
- e) α -テルピネオール **F** を酸性水溶液で処理すると化合物 **H** が得られる。**H** をより強い酸にさらすと化合物 **I** が得られる。**H** および **I** の構造を決めよ。

化合物 **H** の ^1H NMR スペクトルでは、重水 D_2O を加えると 1 つのシグナルが消失する。このシグナルは水素 2 個分に相当する。一方、化合物 **I** の ^1H NMR スペクトルでは、重水 D_2O を加えても変化は全く見られない。

化合物 **H** も化合物 **I** もキラルではない。そして、どちらも臭素とは反応しない。