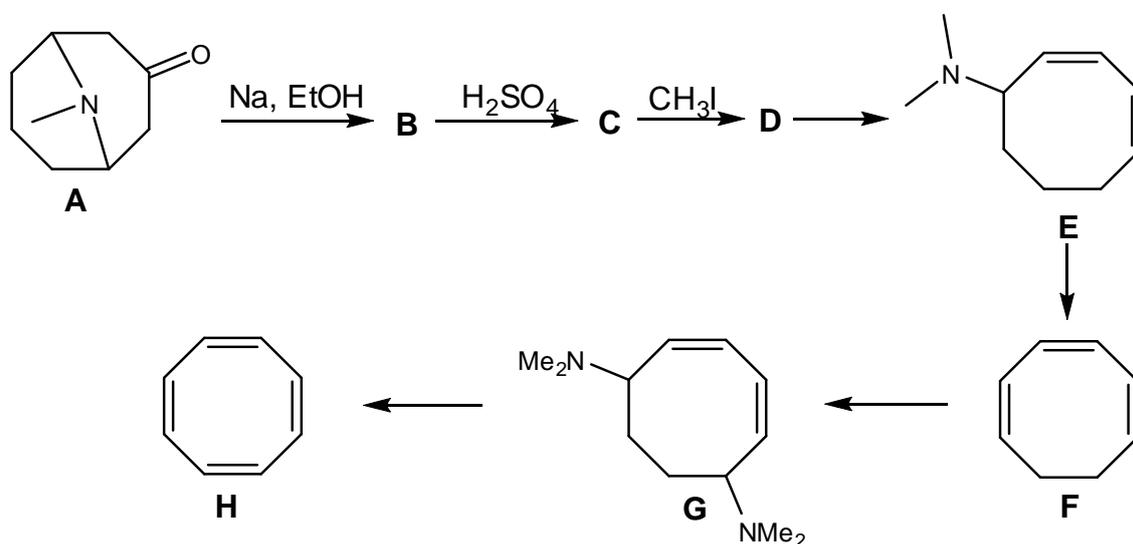


問題 2 4 シクロオクタテトラエン

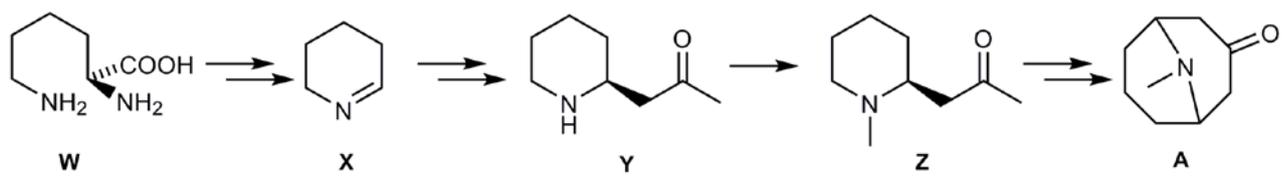
シクロオクタテトラエンHは、有機化学理論を確立する上で非常に重要な分子であった。シクロオクタテトラエンは環上に単結合と二重結合が交互に並んだ構造をしているが、同じような構造をもつベンゼンが芳香族性により安定化されるのに対して、この分子は芳香族性による安定化を受けない。シクロオクタテトラエンは、ヴィルシュテッターによって、天然物であるプソイドペレチエリンAを出発原料として初めて合成された。その合成経路は以下の通りである。このようにシクロオクタテトラエンは実験室レベルで合成される貴重な化合物であったが、1940年にレッペによってアセチレンから一段階でシクロオクタテトラエンを合成する方法が見出され、市販もされるようになった。



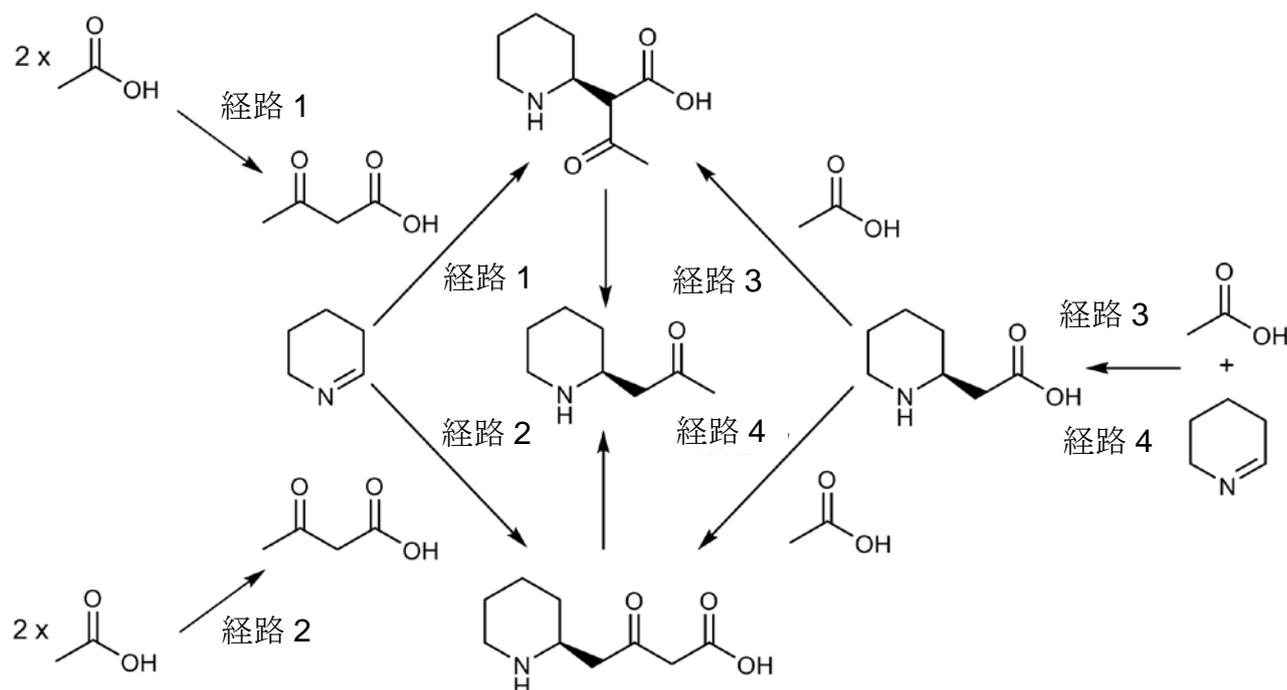
a) 中間体 B、C、D の構造を描け。

b) D から E、E から F、F から G、G からシクロオクタテトラエンを合成するために用いる反応試剤を挙げよ。

プソイドペレチエリンAはザクロの樹皮に含まれている天然物である。プソイドペレチエリンAは、リシンWおよび酢酸を原料とし、 Δ^1 -ピペリジンX、ペレチエリンY、およびN-メチルペレチエリンZを経由して生合成されていることが、生化学的な標識実験により明らかとなっている。



Δ^1 ピペリدينおよび酢酸からペレチエリンが生成する経路が、 ^{13}C 標識実験により明らかにされた。生成経路については以下の四つの可能性があると考えられる。



これらの四つの生合成経路のうちどれが正しいかを明らかにするため、二つの実験を行った。まず、ザクロに二箇所の炭素を ^{13}C 標識した酢酸ナトリウム（酢酸[1,2- $^{13}\text{C}_2$]ナトリウム）および標識していない酢酸ナトリウムの混合物を与えた（混合物を与えるのは、ペレチエリン各分子に対して ^{13}C 標識された酢酸分子が一分子だけ組み込まれる可能性を高めるためである）

c) 上記のそれぞれの生合成経路において、合成されるペレチエリンの ^{13}C 標識される炭素の位置を示せ。それぞれの場合において、ペレチエリンに組み込まれる酢酸分子のうち一分子のみが ^{13}C 標識されていると仮定してかまわない。

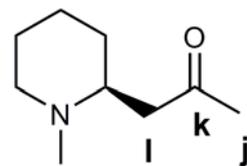
d) この実験により、どの経路を区別することができるか？

もう一つは、ザクロに対して全ての炭素を ^{13}C 標識した 3-オキソブタン酸ナトリウム（3-オキソブタン酸[1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$]ナトリウム）と、標識していない 3-オキソブタン酸ナトリウムの混合物を与える実験である。

e) この実験により、どの経路を区別することができるか？

それぞれの標識実験を行い育てたザクロから、N-メチルペレチエリンを単離した。また、対照実験として天然存在比で ^{13}C を含む酢酸ナトリウム、3-オキソブタン酸ナトリウムを与えて育てたザクロからもN-メチルペレチエリンを単離した。それぞれのサンプルについて、 ^{13}C NMRスペクトルを測定した。

対照実験において単離したN-メチルペレチエリンでは、右図のj, k, lの炭素の¹³C NMRにおける化学シフトは、それぞれ 31.0, 207.8, 47.1 である。ピークはいずれも一重線である。



これらのピークは実験 1 および 2 において単離された N-メチルペレチエリンのスペクトルにおいても現れていた。しかし、それに加えて以下のピークも観測された。

実験 1			実験 2		
¹³ C シフト (ppm)	多重度	結合定数 (Hz)	¹³ C シフト (ppm)	多重度	結合定数 (Hz)
31.0	二重線	40.4 ± 1.8	31.0	二重二重線	39.8 ± 1.8 14.4 ± 1.8
207.8	二重線	39.5 ± 1.8	47.1	二重二重線	39.4 ± 1.8 13.7 ± 1.8
			208.7	二重二重線	39.4 ± 1.8 39.5 ± 1.8
			(訳注： 207.8 の誤りか)		

f) ペレチエリンの生合成はどの経路を経由して行われていると考えられるか？