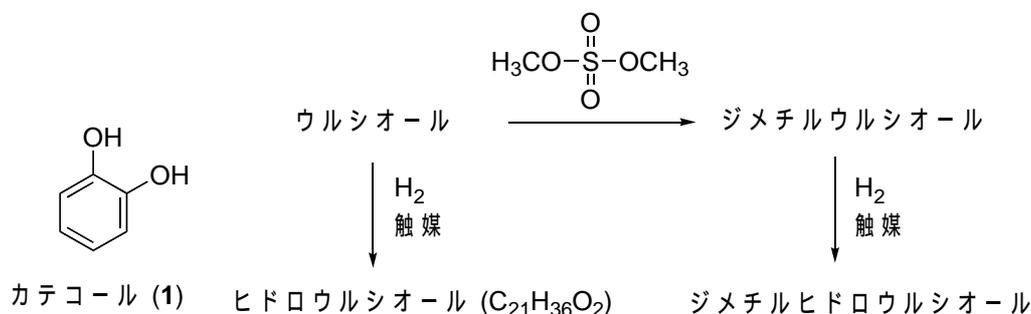


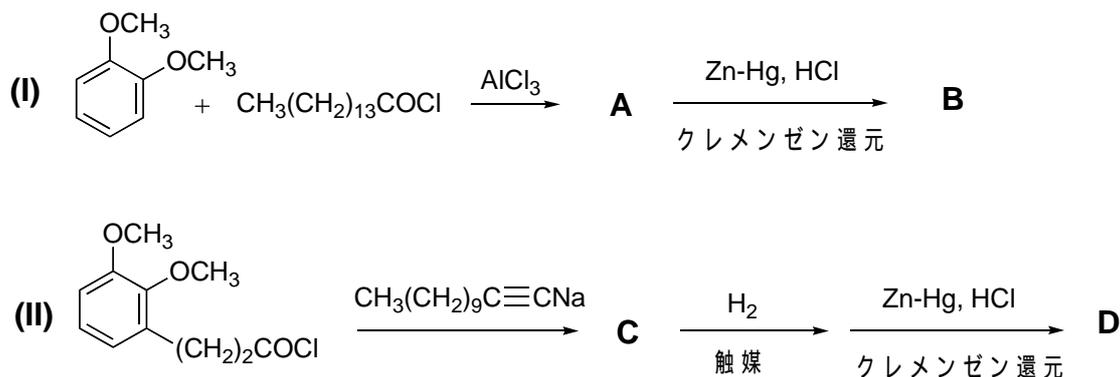
問題 28 : ウルシオール の 構造 研究

漆は古代から使われている天然の塗料で、ウルシの木の樹液から作られる。漆は光沢のある美しい塗料で、漆塗りの製品や伝統工芸品に使われている。ウルシの木の樹液の主成分はウルシオールである。ウルシの木が持つ酵素（ラッカーゼ）はウルシオールの酸化と重合を触媒し、ウルシの樹液を固化させる。

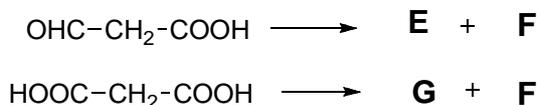
ウルシオールの化学構造は 20 世紀の初頭から研究され、1918 年に真島利行によって決定された。ウルシオールは似たような化学構造をもつ複数の化合物の混合物で、非常に不安定で容易に重合してしまう物質であるため、分子式の決定だけでも非常に困難である。ウルシオールを乾留するとカテコール (1) と不飽和炭化水素を与えたことから、ウルシオールは不飽和なアルキル側鎖を持つカテコール誘導体であると考えられた。また、ウルシオールを硫酸ジメチルで処理すると、ジメチルウルシオールが得られた。さらに、ウルシオールを常圧で水素添加すると（この触媒的な水素添加の方法はちょうどその頃ヴィルシュテッターによって開発されたものである）、純粋なヒドロウルシオールが結晶として得られ、ヒドロウルシオールの分子式は $C_{21}H_{36}O_2$ であると決定された。このことは、ウルシオールの構造研究を大いに進展させた。



- a) もし、ウルシオールのアルキル側鎖が 1 本だけでそれが分岐していないのだとすると、ヒドロウルシオールには可能な構造が 2 つある。それぞれの構造を描け。アルキル基は $(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ のように示せ。
- b) ヒドロウルシオールの構造を決定するために、以下の 2 つの合成反応(I)および(II)が行われた。合成した化合物**B**および**D**のうち、化合物**D**が天然のウルシオールから誘導されたジメチルヒドロウルシオールと一致した。このことから、ウルシオールの不飽和アルキル鎖の位置が決まった。合成中間体**A**および**C**の構造を描け。



- c) ウルシオールの不飽和アルキル鎖がどこにいくつの二重結合を持っているのかを決定するために、ジメチルウルシオールのオゾン分解が行なわれた。ウルシオールは混合物であるので、実験の結果、様々なカルボニル化合物が得られた（下記の間 d 参照）。しかし、炭素 3 つのカルボニル化合物（ $\text{OHC-CH}_2\text{-COOH}$ と $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ ）はこの実験では見られなかった。これは、いずれのカルボニル化合物も、下記の式のように分解するからである。**E**、**F**、および、**G**の化学式を示せ。



- d) ジメチルウルシオールのオゾン分解で得られたカルボニル化合物を下記に示す。全ての二重結合とベンゼン環は（オゾン分解で）開裂したと考えてよい。この実験結果をもとに、ウルシオールの構造式として考えられるものの中から 3 つの構造式を描け。不飽和アルキル鎖は二重結合の位置を $(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ のように示せ。二重結合の立体（シスカトランスか）については考慮しなくてよい。

