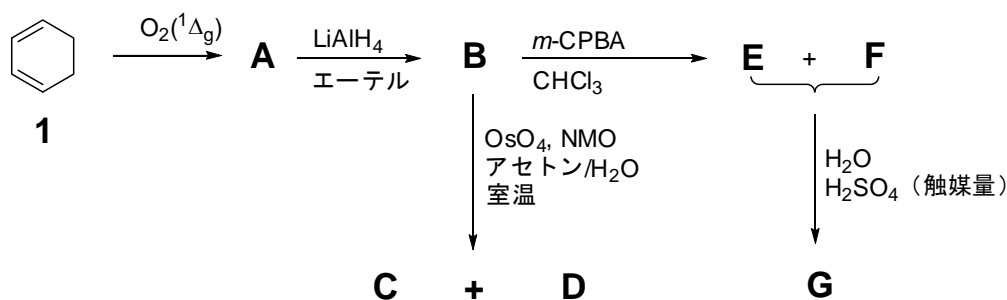


問題 27 シクリトール

シクリトールには多様な生物活性があり、さらに色々な物質へ導く合成中間体となり得ることから、近年、非常に注目を集めている。イノシトール、ケルシトール、コンズリトールといったポリヒドロキシシクロヘキサンはシクリトール類に属する。これらの化合物には多数の立体異性体が存在する。実際、イノシトールには9種類ケルシトールには16種類、コンズリトールには6種類がある。1,3-シクロヘキサジエン (**1**) はさまざまなシクリトール類が合成できる重要な化合物である。分子式が $C_6H_{12}O_4$ のシクリトールの異性体の合成は次の式で表わされる。



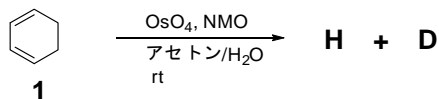
1,3-シクロヘキサジエン (**1**)に、増感剤存在下で酸素に紫外線を照射して生成する一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ を反応させると、不安定な二環性の化合物 **A** が得られる。**A** をエーテル中で $LiAlH_4$ と反応させると **B** ができる。**B** の ^{13}C -NMR スペクトルを測定すると3本のシグナルが観測され、そのうちの一本は sp^2 炭素に対応する領域に現われる。

B を過剰量の NMO (N -メチルモルホリン- N -オキシド) (2倍量以上) を用いてアセトン/水 混合溶媒中、室温でオスミウム酸化すると、異性体である **C** と **D** に変化する。**C** が主生成物である。

B を m -クロロ過安息香酸(m -CPBA)を用いて酸化すると、ジアステレオマーの混合物である **E** と **F** に変化する。この混合物を触媒量の硫酸を含む水で処理すると分子式が $C_6H_{12}O_4$ であるラセミ体の **G** だけが得られる。

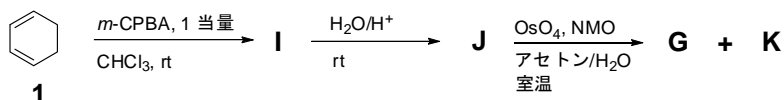
- a) **A, B, C, D, E, F, G** の構造式を、相対配置を「くさび」と「点線」で表記して描きなさい。

- b) **1** を過剰量（2 倍量以上）の **NMO** (*N*-メチルモルホリン-*N*-オキシド) を用いてアセトン/水 混合溶媒中、室温でオスミウム酸化すると、ジアステレオマーの混合物である **H** と **D** に変化する。**H** が主生成物である。



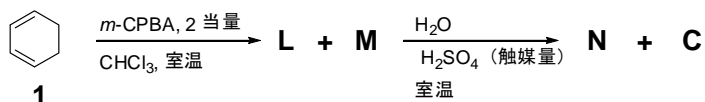
H の構造式を、「くさび」と「点線」を用いて描きなさい。

- c) **1,3**-シクロヘキサジエン(**1**)を等量の *m*-クロロ過安息香酸(*m*-CPBA)を用いて酸化すると、単一の生成物 **I** を与える。これを触媒量の硫酸を加えた水と反応させると **J** に変化する（転位した生成物は得られない）。**J** を過剰量（等量以上）の **NMO** (*N*-メチルモルホリン-*N*-オキシド) を用いてアセトン/水 混合溶媒中、室温でオスミウム酸化すると、異性体である **G** と **K** になる。



I, J, K の構造式を、「くさび」と「点線」を用いて描きなさい。

- d) **1,3**-シクロヘキサジエン(**1**)を2倍量の *m*-クロロ過安息香酸(*m*-CPBA)を用いて酸化すると、ジアステレオマーの混合物である **L** と **M** を与える。この混合物 **L** と **M** を触媒量の硫酸を加えた水と反応させると **N** と **C** が得られる。



L, M, N の構造式を、「くさび」と「点線」を用いて描きなさい。