

化合物 8

¹H-NMR スペクトルには不純物が目立ちますが、¹³C-NMR スペクトルでは分子式どおりの 10 本が確認できます。不足水素指標は 3 と計算されます。化学シフトから、C-a~f の 6 個の炭素で二重結合を 3 つ作ると推定され、これで不足水素指標を使い切り、環はありません。HSQC で C-e, f, g, h が負の相関ピークを示していることからメチレンとわかります。正の相関ピークのうち i, j は積分比からメチル、b, d はメチンと推定できます。C-a, C-c は第四級炭素です(図 36)。

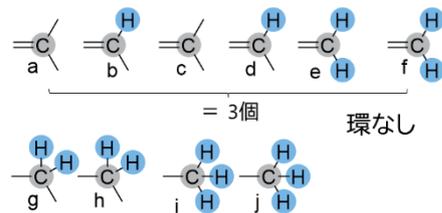


図 36 8 の CH_n の区別と二重結合。

COSY から H-b と H-f および、H-d, H-h, H-g がそれぞれ並んだ部分構造(図 37(a), (b))が推定できます。メチル基 H-i と H-j はシングレットで互いのカーボンに HMBC 相関があるほか、C-c, C-d との HMBC から図 37 (c)の部分構造がわかります。C-a~f でまだ使っていない C-a と C-e で二重結合を作ります(図 37(d))。H-e は HMBC や NOESY の相関から、ダブルレットではなく非等価メチレンと推定され、H-e, H-e' と振り直します。メチル基と同様、構造の端に位置する末端オレフィンプロトン H-e, e' と H-f, f' から HMBC を見ると、それぞれ、C-b, C-a と相関があり、図 37(a)と(d)の部分構造を(e)のようにつなぎます。図 37(b)と(e)の部分構造を C-a/ H-g, C-b/ H-g の HMBC 相関でつなぎ、これと図 37(c)を共通の C-d でつなぎます。完成した平面構造(図 37(f))には二重結合が 3 個あり、これに関して非等価メチレンとメチル基の帰属を図 38 のよ

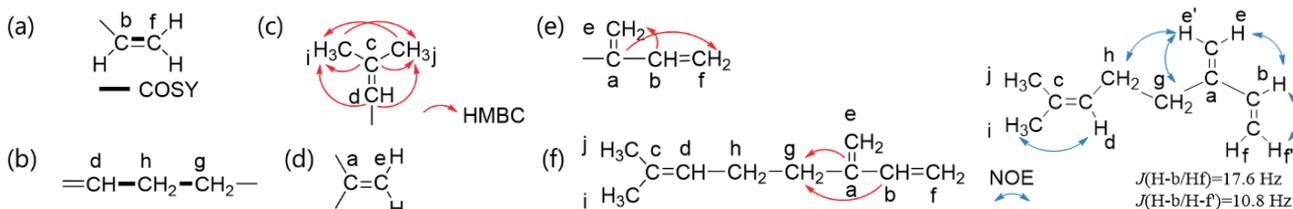


図 37 (a), (b) 8 の COSY でわかる部分構造。(c) メチル基からの HMBC。(d) 残りの二重結合。(e) 末端オレフィンからの HMBC。(f) 全体をつな

図 38 8 の NOESY、J_{HH} による立体化学の帰属。

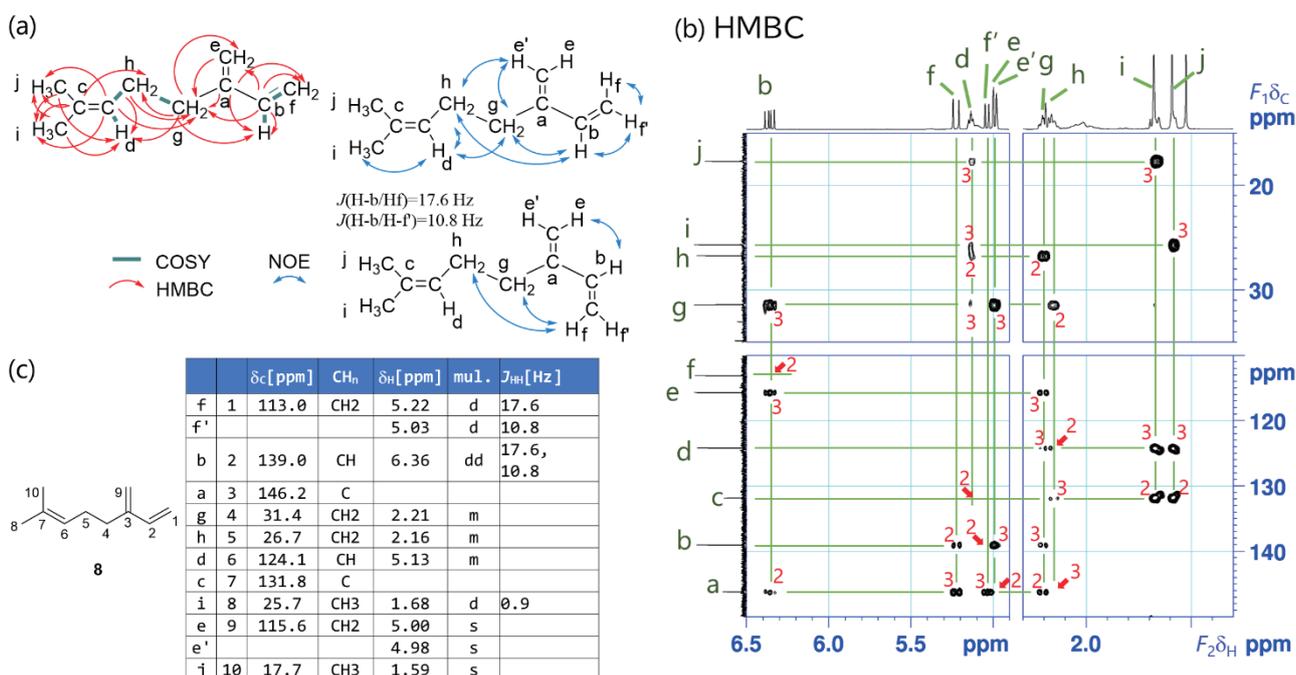


図 39 仕上げ。(a) 8 の COSY、HMBC 相関。(b) HMBC スペクトルの検証。(c) データテーブル。

うに行います。

推定した構造に COSY, HMBC, NOESY の相関を書き入れ検証します(図 39(a))。NOE は、回転できる結合とできない結合に注意して確認します。また、HMBC スペクトルの、2、3 結合はなれたプロトンとカーボンの位置に結合本数と、ほかに相関があればその結合本数を記入します(図 39(b))。データテーブルを化合物のナンバリング順に並べ替えると図 39(c)のようになります。8 はミリセンです。各種合成香料の中間体であり、また、8 自体もさわやかな香りを持ち、そのまま香料として使われることもあります。

化合物 9

不足水素指標は 2 です。HSQC で二つのプロトンと負の相関ピークがある b をメチレン、正の相関ピークはプロトンの積分比から、e, f をメチル、c をメチンと推定します。C-a, d は第四級炭素

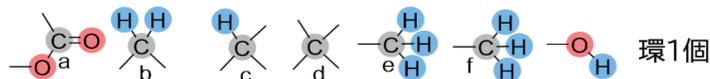


図 40 9 の CH_n の区別と不足水素指標の使いみち。

です。分子式の残りから水酸基一つと C-a をエステルと推定します。カルボニル以外の二重結合がないので、環が一つあります(図 40)。

HSQC で相関がない δ_H 2.66ppm のダブルレットプロトンは、H-c と COSY 相関があることと C-c の化学シフトから、C-c に結合した水酸基と推定します。HMBC スペクトルを H-e と H-f のシングレットメチル基プロトンから下に見ていくと、互いのカーボンおよび C-d と相関があり、さらに C-b と C-c にまたがって相関ピークが出ています。C-e, C-f から横に見ていくとどちらも H-b, H-c 両方と相関があります。以上より、メチル基 e と f を四級炭素 C-d に結合させ、C-d の両隣を C-b と C-c と推定します(図 41)。C-a と H-b, H-c, c-OH の HMBC 相関から、平面構造を図 42 のように完成させます。

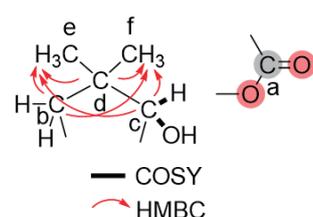


図 41 9 のメチル基周辺の HMBC。

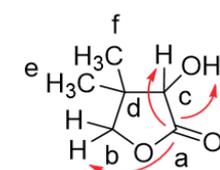


図 42 平面構造

c-OH を β と置いて、非等価メチレン H-b, H-b' とメチル基 e, f の相対立体配置を図 43(a)のように帰属します。NOESY で溶媒中の水と c-OH の間に対角ピークと同じ負のピークが出ています。これは化学交換によるものです。H-f はシングレットですが、H-b' との間に COSY 相関が見えていました。H-f と H-b' が W 字型になることができる位置にあり $^L R J_{HH}$ カップリングが見えていと推定できます(図 43(b))。

推定した構造に COSY, HMBC の相関を書き入れます(図 44(a))。HMBC スペクトルにプロトンとカーボンの結合本数を記入し(図 44(b)) 検証します。NOESY は構造推定に使ったもの以外には、H-b/H-b' が出ています。化合物のナンバリング順に並べ替えたデータテーブルは図 44(c)のようになります。

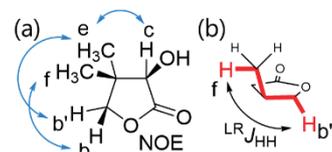


図 43 9 の立体化学

NMR ではエナンチオマーの区別はできませんが、測定した試薬および図示した構造式は 2 位が R の D-(-)-パントラクトンで、化粧品や、ビタミン B 群の一種パントテン酸の合成中間体として用いられます。

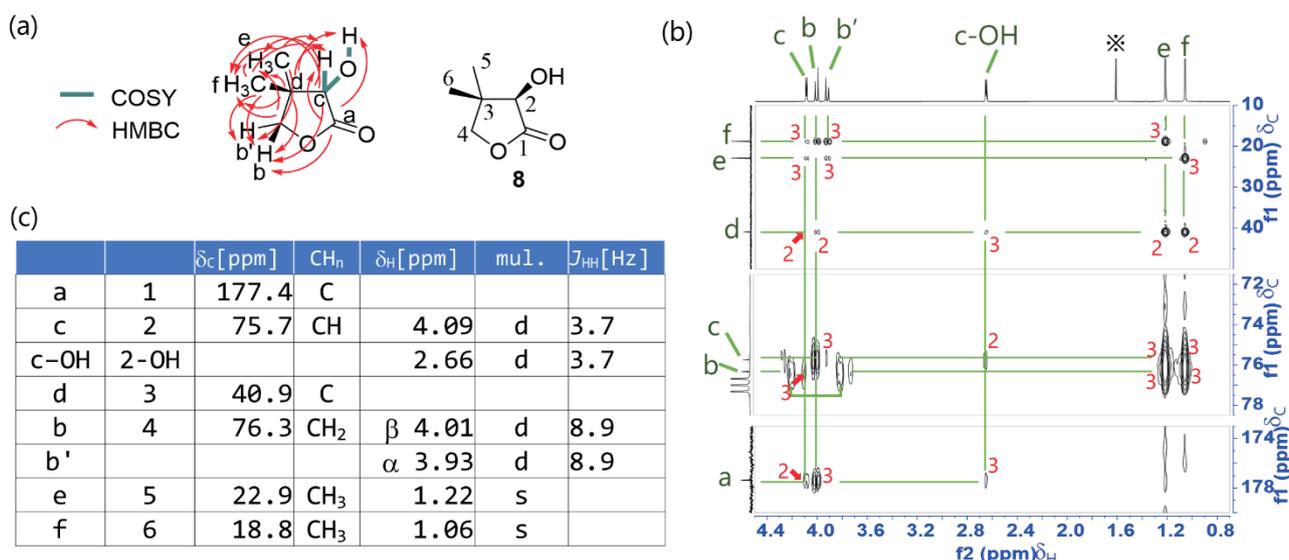


図 44 仕上げ。(a) 9 の COSY, HMBC 相関。(b) HMBC スペクトルの検証。(c) データテーブル。