

2007 年度応用化学実験専門「有機金属」(伊藤)試験問題

ある有機化合物 A に対して $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ と POCl_3 を作用させたのち水で分解すると香辛料として使われる化合物 B が生成した。また化合物 A に対して AlCl_3 共存下に $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ を作用させると化合物 C が得られた。元素分析の結果は化合物 A の場合 C, 77.75%; H, 7.46%; O, 14.80% , B の場合 C, 70.57%; H, 5.92%; O, 23.50% , C の場合 C, 79.96%; H, 9.39%; O, 10.65% であった。化合物 B と C については図 1 および図 2 のような $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) スペクトルが得られている。さらに化合物 B に対して $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_3]\text{I}$ と塩基から発生させた試薬を作用させたところ図 3 のような $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) スペクトルを示す化合物 D が得られた。次の問いに答えよ。

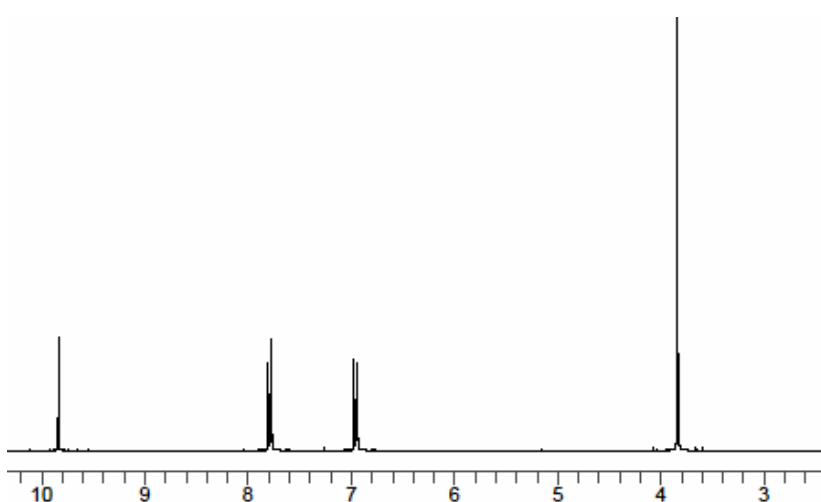


図 1

ピークデータ

9.87 ppm	2962.6 Hz
7.84	2352.6
7.81	2343.7
7.01	2102.9
6.98	2094.0
3.87	1162.3

積分値 (左から)

1:2:2:3

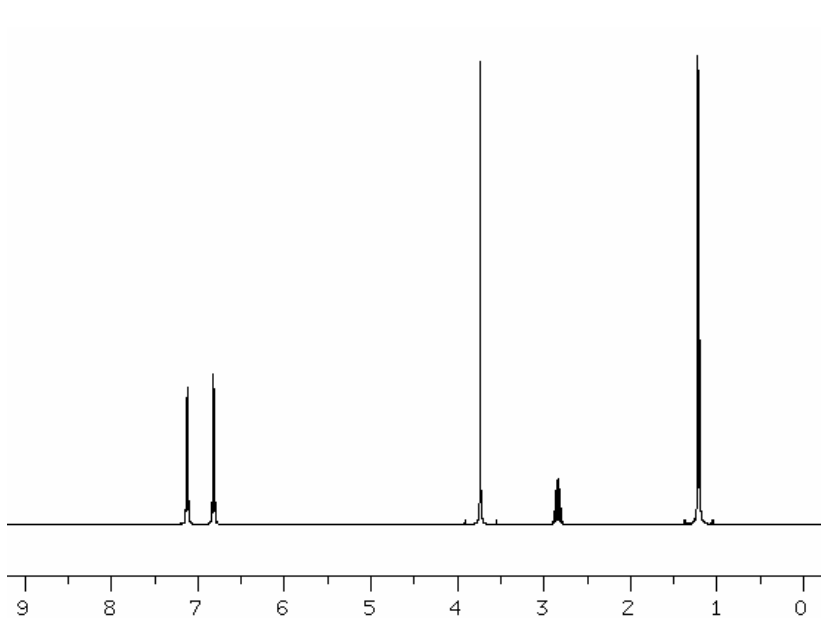


図 2

ピークデータ

7.14 ppm	2852.2(Hz)
7.11	2843.4
6.83	2730.1
6.81	2721.3
3.74	1493.6
2.89	1155.7
2.87	1148.8
2.86	1141.9
2.84	1135.0
2.82	1128.1
2.81	1121.2
2.79	1114.3
1.22	488.3
1.20	481.4

積分値 (左から)

2:2:3:1:6

- (1) 化合物 B の構造について推論し、図 1 のシグナルの帰属について解説しなさい。
 - (2) 化合物 C の構造について推論し、図 2 のシグナルの帰属について解説しなさい。
 - (3) 化合物 A の構造を推定するとともに化合物 B や化合物 C が生成する理由について説明せよ。
- (裏面に続く)

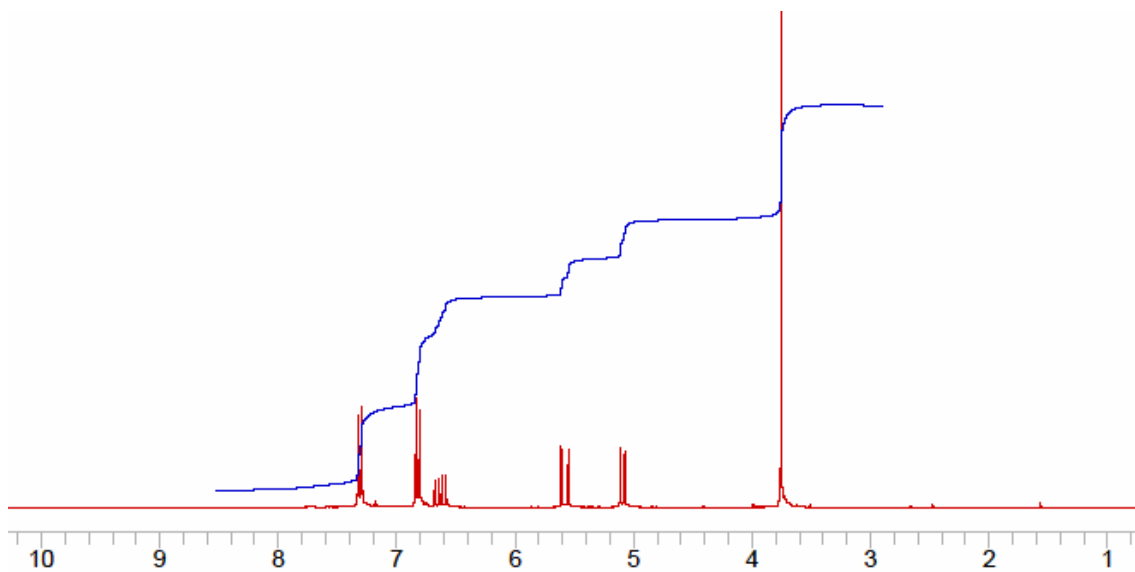
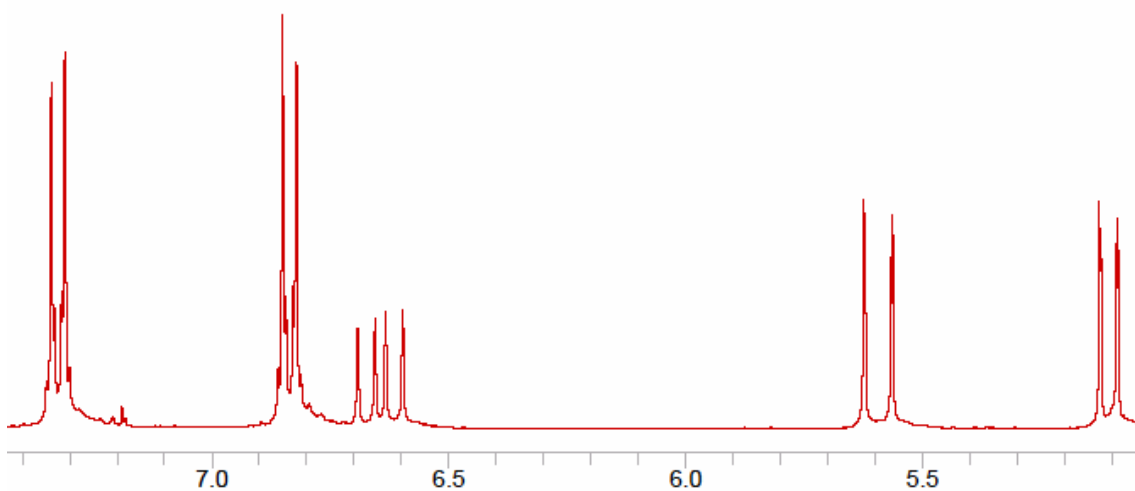


図3



2202.9	1991.1	1538.9
2194.1	1980.0	1538.2
2056.2	1688.1	1527.8
2047.4	1687.4	1527.1
2008.8	1670.4	(Hz)
1997.7	1669.7	

図3の5-7 ppm部分の拡大図とその部分のピークデータ

- (4) 化合物 **D** の構造について推論し、図3のシグナルの帰属について解説しなさい。
- (5) 化合物 **B** から **D** への変換反応において $[(C_6H_5)_3PCH_3]I$ の代わりに $[(C_6H_5)_3PCH_2CH_3]I$ を用いるとどのような化合物 **E** が生成するか予測せよ。また化合物 **D** と **E** の 1H NMR スペクトルを比較した場合、大きく異なる点をいくつかあげて説明しなさい。

以上