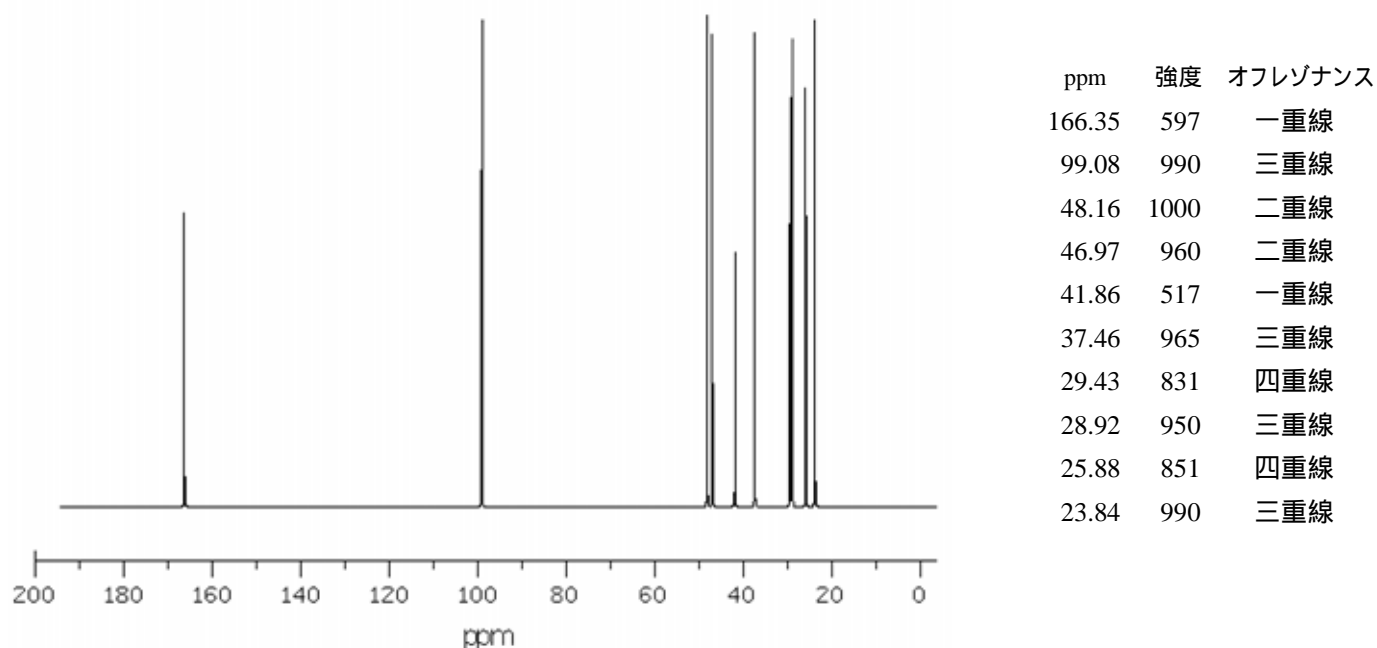
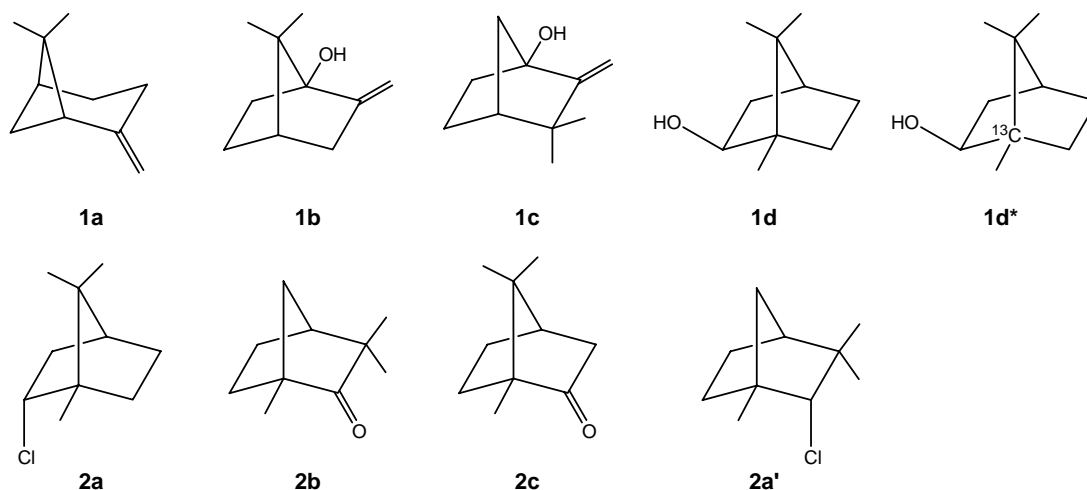


## 2007 年度実践応用化学（伊藤）試験問題

化合物 **1a** に対して 0 度で乾燥させた HCl ガスに作用させると収率 40% で化合物 **2a** が生成することが 1899 年に発見されたが、この反応は一見奇妙な炭素骨格の変化を含んでいたためその後 20 年ほど化学者を困惑させ続けた。しかしこの反応の機構が明らかにされた後には、これと共通の反応形式を経る変換反応が数多く開発されてきた。例えば化合物 **1b** や **1c** を原料に用いて 10% HCl 水溶液に作用させることで化合物 **2b** や **2c** が定量的に得られる（これらの反応では原料の C-O 結合の切断は起きていない）。また化合物 **1d** を触媒量の HCl で処理すると **2d** が得られる。

さて今回はこの化合物 **2d** の構造を考えてみたい。化合物 **2d** は **1a** と全く同じ組成を持っていたが、その  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR は **1a** のものとは異なる下図のスペクトルを与えた。そのスペクトルの 10 本のピークのデータは、オフレゾナンスデカップリングスペクトルの結果と共に右に示した。なお **1a-d**、**2a-d** はすべて光学的に純粋な化合物である。



- (1) **1a** から **2a** への変換では、**2a** のほかに副生成物 **2a'** が 8% 生成することが今日では明らかにされている。**2a** と **2a'** の生成経路について述べよ。
- (2) **1b** から **2b** への変換と **1c** から **2c** への変換について、それぞれ反応機構を記し単一の生成物を与える理由について考察しなさい。
- (3) **2d** の最も適当な構造を二つ図示しその理由を述べなさい。
- (4) 化合物 **1d** の一つの炭素を  $^{13}\text{C}$  でラベルした **1d\*** から得られた化合物 **2d\*** の  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR スペクトルを、上図と比較すると、そのピークの強度が著しく増加した。この結果から (3) で提案される二つの構造の一つに限定することができる。このことについて論じなさい。

以上