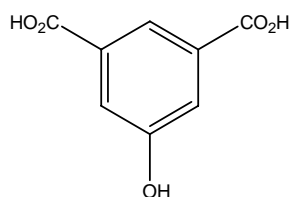


2010 年度芳香族複素環化学（伊藤正人） 試験問題

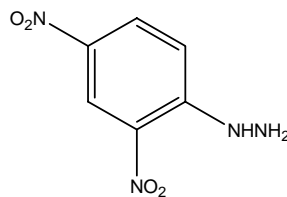
2010 年 11 月 1 日 8:40–10:10

Birkinshaw, Chambers, Raistrick らはアオカビの一種の培養液から単離したある化合物 A に関して、さまざまな実験結果からこの化合物の反応性に関するいくつかの特徴を 1942 年に報告している (*Biochemical Journal* 1942, 36, 242-251)。この時点で彼らは構造決定に至らなかったが、この特徴に興味を持った M. J. S. Dewar は 3 年後にその構造を提案し (*Nature*, 1945, 155, 50-51)、その構造が現在に至るまで矛盾なく受け入れられている。Birkinshaw らが報告した下記の 8 項目の特徴から化合物 A ~ H の構造を推定するとともに、その推定構造にいたった根拠を論じなさい。

- (1) 化合物 A は $C_8H_6O_5$ の組成をもつ化合物であり光学的に不活性である。この化合物はアルカリ融解によって組成が同一で構造が異なる 5-ヒドロキシイソフタル酸を良い収率で与える。また化合物 A は濃塩酸や硝酸中で変化しないが、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解して深い黄色を呈するジナトリウム塩の溶液を与える。
- (2) 化合物 A はアルカリ存在下に $(CH_3)_2SO_4$ と反応して $C_9H_8O_5$ の組成をもつ化合物 B を与える。この化合物 B も炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解して深い黄色を呈するジナトリウム塩の溶液を与える。
- (3) 化合物 A はメタノール溶媒中で塩酸を作用させると $C_{10}H_{10}O_5$ の組成の化合物 C を与える。この化合物 C は水酸化ナトリウム水溶液には溶解するが、炭酸水素ナトリウム水溶液には溶解しない。
- (4) 化合物 A はジエチルエーテル溶媒中でジアゾメタンを作用させると $C_{11}H_{12}O_5$ の組成の中性化合物 D を与える。
- (5) 化合物 A は $FeCl_3$ と反応して酸化され、赤褐色を呈する。
- (6) 化合物 A は銅と反応させると $C_7H_6O_3$ の組成をもつ化合物 E を与える。この化合物 E も $FeCl_3$ と反応して酸化され、赤褐色を呈する。また化合物 E はジアゾメタンとの反応で $C_9H_{10}O_3$ の組成をもつ中性化合物 F を与える。
- (7) 化合物 A は酸化白金 (PtO_2) を触媒とする水素化反応により $C_8H_{10}O_5$ の組成をもつ化合物 G を与える。この化合物 G はアルデヒド基を有していないものの、2 倍当量の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンと反応して対応するヒドラゾン化合物を与える。
- (8) 化合物 A は 80%酢酸水溶液中で臭素を作用させると、反応性が化合物 A と類似した $C_8H_5O_5Br$ の組成の化合物 H を与える。



5-ヒドロキシイソフタル酸



2,4-ジニトロフェニルヒドラジン