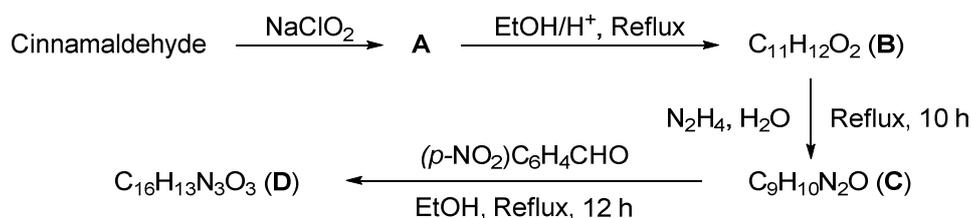




問題21 ベトナムシナモン

ベトナムシナモンとしても知られる *Cinnamomum loureiroi* は、ベトナムの中央部から北部に生育する常緑樹である。芳香のある樹皮は薬あるいは料理に用いられる。樹皮の精油はシナムアルデヒド（ケイ皮アルデヒド、(2E)-3-フェニルプロパ-2-エナール）を主成分として含む。

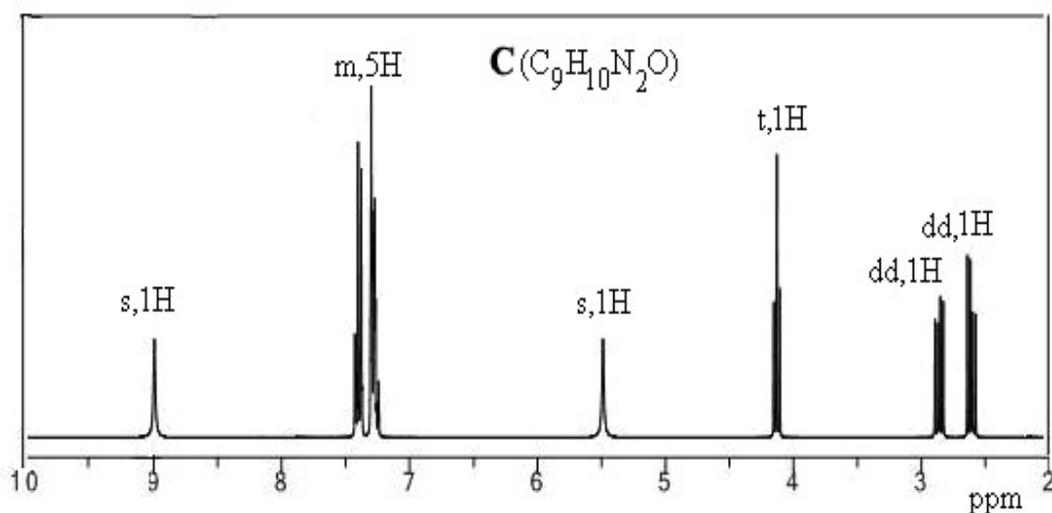
シナムアルデヒドを NaClO_2 で温和に酸化すると酸 **A** を生じる。**A** はエタノールによるエステル化を受け、ケイ皮酸エチル (**B**) を生成する。ケイ皮酸エチルを 80% ヒドラジン-水和物溶液と 10 時間加熱還流することで **C** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$) ができる。**C** と *p*-ニトロベンズアルデヒドをエタノール中で 12 時間加熱還流すると **D** ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$) を生じる。

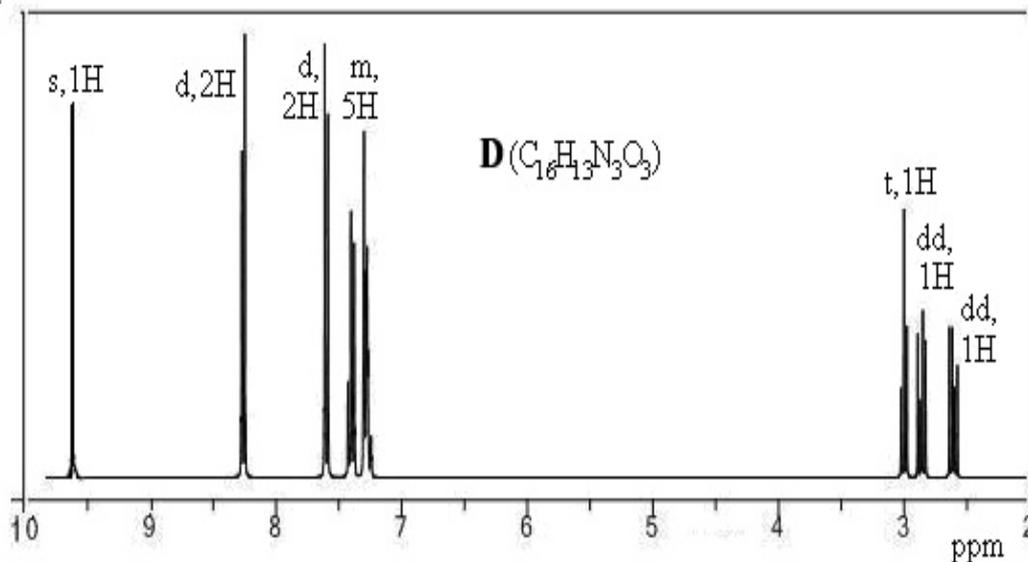


cinnamaldehyde: シナムアルデヒド

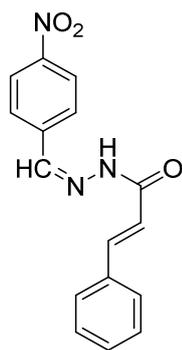
Reflux: 還流

C と **D** の ^1H NMR スペクトルを下に与える（各シグナルについて多重度と相対強度が示されている）。

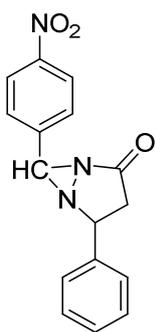




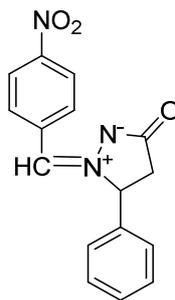
1. **A**, **B**, **C**の構造をかけ。
2. 一番目のスペクトルの¹H NMRシグナルを**C**の適切なプロトンに帰属せよ。
3. **B**から**C**が生成する反応機構を考えよ。
4. 下の 四つの構造の中から**D**としてふさわしいものを選び、その理由を説明せよ。



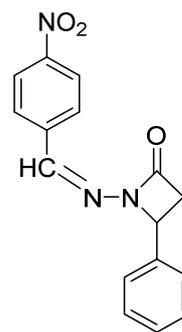
(D1)



(D2)



(D3)



(D4)

5. 二番目のスペクトルの¹H NMRシグナルを**D**の適切なプロトンに帰属せよ。