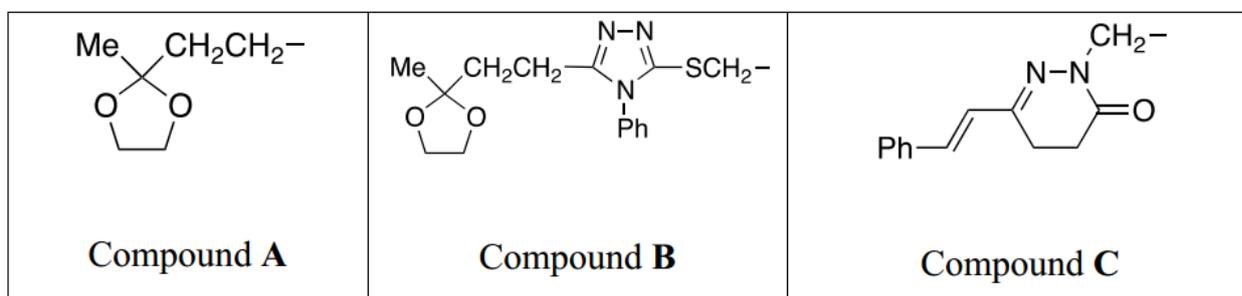




問題26 複素環式化合物

(20140301 修正：ピンク色の部分)

近年、レブリン酸（4-オキソペンタン酸）のいくつかの化学変換がベトナムの化学論文誌で報告された（訳注：原文には *levulic acid* とあるが *levulinic acid* の誤りである）。そのうちの1つは、3種類のヒドラジド(R-CONHNH₂)**A**, **B**, **C**をレブリン酸から合成するというもので、それぞれ置換基 R は下図のような構造になっている。



仮にあなたが、以下のものを持っているとしよう：各種無機試薬、レブリン酸、他の非環式有機化合物、ベンゼン誘導体(PhCHO, PhNCS, 3-NO₂C₆H₄SO₃Na)、触媒（ピペリジン、TsOH）、各種溶媒

- 1.** **A**を得るための合成スキームを示せ。1,3-ジオキソラン環を形成する目的についても答えよ。また、トルエンから TsOH を合成する方法を考え、その反応式を示せ。
- 2.** **B**を得るための合成スキームを示せ。フェニルイソチオシアナート (PhNCS) はどのような機構で反応しているかも答えよ。また、アニリンから PhNCS を合成する方法を考え、その反応式を示せ。
- 3.** **C**を得るための合成スキームを示せ。3-NO₂C₆H₄SO₃Na の役割も答えよ。また、3-NO₂C₆H₄SO₃Na をベンゼンから合成する方法を考え、その反応式を示せ。さらに、3-NO₂C₆H₄SO₃Na との反応が起きていることを ¹H NMR によって確かめることは出来るか答えよ。
- 4.** 3種類のヒドラジド **A**, **B**, **C**は PhCHO と反応して、それぞれ対応する生成物 **E**, **F**, **G**を生じる。これらの変換に共通した反応機構を示せ。また、PhCHO の代わりに 4-NO₂C₆H₄CHO や 4-Me₂NC₆H₄CHO を用いた場合、この反応が起きやすくなるか起きにくくなるかを予想せよ。