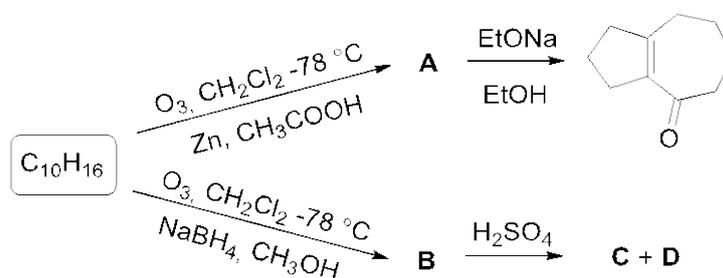


## 問題 18. 必要不可欠なオゾン

NMR が有機化合物の構造決定のための主な手法になるまでは、1840 年に Schönbein によって発表されたオゾン分解反応が分子内の不飽和結合の位置の確認によく使われていた。あなたがそれと似た状況にあると想像せよ（但し、試薬は現在と同じものが使えるとする）。ある炭化水素  $C_{10}H_{16}$  が Scheme 1 に示された分子変換を起こす受け手がわかっている。

Scheme 1

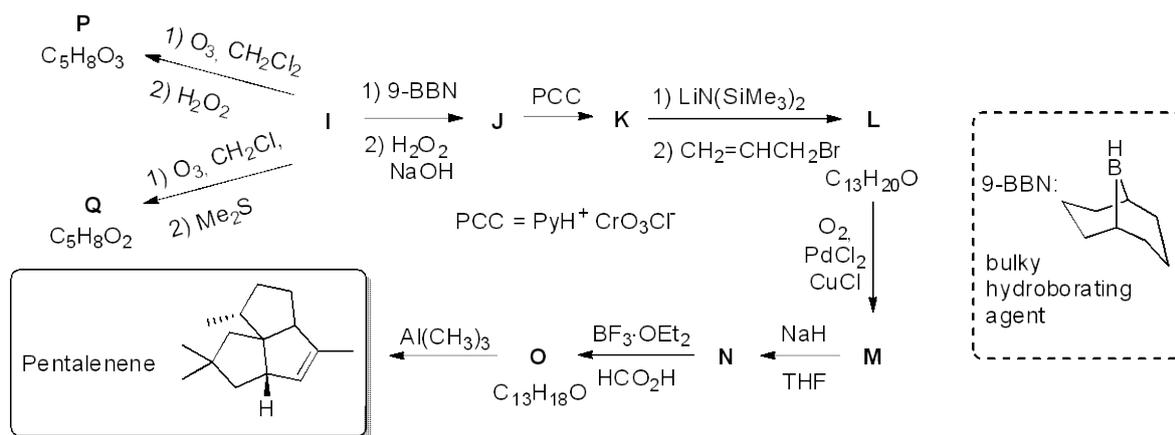


- 炭化水素  $C_{10}H_{16}$  と分子 **A–D** の構造式を決定せよ。ただし、化合物 **C** と **D** は出発物質の炭化水素の異性体であり、また、**C** をオゾン分解した後、反応混合物をアルカリ性条件下  $H_2O_2$  で処理すると単一の生成物を与えるが、**D** は同じ操作により 2 種類の化合物を生じる。

別のある炭化水素 **E** ( $\omega_C = 90.6\%$ ) は、オゾン分解 (1.  $O_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2.  $Me_2S$ ) を受けると 3 種類のカルボニル化合物 **F** ( $C_2H_2O_2$ ), **G** ( $C_3H_4O_2$ ), **H** ( $C_4H_6O_2$ ) を 3:2:1 の比で与える。最初の炭化水素 **E** は臭素水を脱色しない。

- 炭化水素 **E** とオゾン分解の生成物 **F–H** の構造式を描け。

対称中心を持つ炭化水素 **I** がペンタレネン (pentalenene) の全合成の出発物質として用いられた (Scheme 2):



(bulky hydroborating agent: 嵩高いヒドロホウ素化試薬)

炭化水素 **I** のオゾン分解は、そのオゾン分解された生成物の処理に応じて単一の化合物 **P** または **Q** を与える。 $\text{I}_2$  と  $\text{NaOH}$  で処理すると、化合物 **Q** は 96.7% のヨウ素を含む黄色沈殿を生じる。塩基性条件下で化合物 **Q** は、4 種類の水素原子を持つ化合物 **R** に変換される ( $^1\text{H}$  NMR スペクトルで、積分強度が 1:1:2:2 となる 4 つのシグナルを与える)。**R** の分子式は  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$  である。化合物 **N** の分子は、**R** を部分的に含んだ 2 環式骨格を持つ。**O** の分子は 3 つの環からなる。

3. ペンタレネン (pentalenene) の合成スキームを描け。