

問題 20. ケト-エノール互変異性

ケトンまたはアルデヒドの水溶液またはアルコール溶液は、ハロゲンまたはハロゲン間化合物の溶液によって滴定することができる。再現性のよい結果を得るためには、 NaHCO_3 のような緩衝塩の存在下手早く滴定操作を行う必要がある。

例えば、10 g のシクロヘキサノンの含水メタノール溶液に 2.00 mmol の NaHCO_3 と 2.00 M の ICl (一塩化ヨウ素) のメタノール溶液 1.00 mL を加えた。十分にかきまぜてから NaI の水溶液を過剰量加えた後、デンプンを指示薬として用いて 1.00 M の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定したところ 1.594 mL 要した。

1. この分析で起こっている反応の反応式を書きなさい。
2. ICl と反応するのはどのような化学種か？シクロヘキサノンの中で、この化学種の構造になっているものの割合を推測せよ。
3. 緩衝塩の役割は何か？ NaHCO_3 の代わりに Na_2CO_3 を使うとどうなると考えられるか？

実験式 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ をもつ無色の物質 **A** は、 ^{13}C NMR で 94 と 159 ppm の 2 本のシグナルだけを示す。**A** はハロゲンあるいはハロゲン間化合物と即座に反応するが、これは上で述べたような滴定には有効でない。それは、**A** 1 モルあたり 1 モル以上のハロゲンを消費して重い沈殿物が析出するからである。

A は、酸触媒か塩基触媒のいずれの存在下でもアルデヒドと速やかに反応し、その時の反応させる反応剤のモル比に応じて、1:1, 1:2, 1:3 の比で反応した生成物を形成する。そのようにして得られる生成物は着色していることが多いので、アルデヒド基を含む物質の定性反応として広く利用されている。例えば、炭水化物は、**A** と 1 滴の塩酸で処理すると、赤色を呈する。

アルカリ性条件下、**A** はヨウ化メチルと反応してさまざまな生成物の混合物を与える。大過剰の MeI との反応では、単一物質 **B** が生成する。**B** は、塩基性触媒条件下にて形成

される既知のジメチルケテンの三量体と一致することが判明した。一方、**A** と過剰量の **MeI** との反応を NaHCO_3 の存在下で行なうと、異なる化合物 **C** が生成した。この化合物はよい香りを持っており、バラの香りの重要成分の一つとして同定されている。 ^1H NMR では、化合物 **B** は 1 本だけのシグナルを示し、**C** は積分比 1 : 3 の 2 本の鋭い一重線を示す。

A と NaHSO_3 を加熱する反応では、無色の水溶性の物質が生じ (組成式 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NaO}_5\text{S}$) , その生成物は FeCl_3 溶液の添加で紫色を呈する。その D_2O 中での ^{13}C NMR スペクトルには、157, 144, 106, 105 ppm に 4 本のシグナルが現れる。

A とヒドロキシアミン(ヒドロキシルアミン)との反応は、化合物 **D** (組成式 $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$) を与え、それは Raney-Ni (ラネーニッケル) 触媒の存在下で H_2 によって完全に還元され化合物 **E** (組成式 $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) となり、空気中ではすぐに暗色になる。この化合物は、水にはあまり溶けないが、薄い塩酸にはすぐに溶ける。この溶液を煮沸すると **A** に戻る。

4. **A, B, C, D, E** の構造を決定しなさい。

5. 本文中に現れた反応の反応式を書きなさい。