

問題 1 6 マラプラード反応 (黄色背景部分加筆 : 2013/4/16)

1-(3,4,5-トリメチルフェニル)ブタン-2,3-ジオールを過剰量の過ヨウ素酸ナトリウムで酸化すると、3,4,5-トリメチルフェニルアセトアルデヒドとアセトアルデヒドが得られる。他の α -ジケトンや α -ジオールや α -ヒドロキシカルボニル化合物も同様の酸化を受ける (マラプラード反応)。しかし、カルボキシル基、エステル結合、アルデヒド官能基 (ホルミル基) はこの条件下では酸化されない。

1. 過ヨウ素酸と混合物 **A** (グリセリンとブタン-1,2-ジオールの混合物) を反応させたときに生成する有機化合物の構造を示せ。
2. 混合物 **A** 1.64 g を過剰量の過ヨウ素酸と反応させ、生成したアルデヒド官能基を酸性溶媒中、過マンガン酸カリウムにより滴定したところ、0.14 mol 当量の KMnO_4 が必要であった (1 mol 当量 = KMnO_4 1/5 mol)。混合物 **A** を過ヨウ素酸で酸化して得られた生成物と過マンガン酸塩との酸性溶媒中での反応を書き下せ。混合物 **A** に含まれる各有機化合物のモル量を決定せよ。
3. アミノ基 1 つを含む単一の化合物 **B** 105.0 mg を水に溶かし、溶液を酸性にした。そこに過剰量の NaIO_4 を加えた。反応が終了したとき、 1.0×10^{-3} mol のカルボキシル基 (カルボン酸の一部※) と 1.0×10^{-3} mol のアンモニウムイオンが混合物内に存在した。また、生成物の過マンガン酸滴定を行うと 8.0×10^{-3} mol 当量の MnO_4^- を要した。**B** の可能な構造のうち、エーテルとエステルのどちらでもないもの全てを決定せよ。その構造のうちの一つを例にとり、過ヨウ素酸による **B** の酸化の反応式を書き記せ。

(※訳者注 : おそらく炭酸は含まないということを言いたかったと思われる)