

4

次の文章を読み、問ア～ウに答えよ。必要があれば原子量として以下の値を用いよ。

H : 1.0 C : 12.0 N : 14.0 O : 16.0 S : 32.1

炭素、水素、酸素のみからなり、互いに異性体の関係にある分子量 250 以下のエステル A、B、C がある。学生実験で以下の (1) ～ (7) の操作を行うことにより、これらの構造式を決定することにした。

- (1) 図 3-1 の装置を用いて、A75mg を乾燥した酸素中で完全に燃焼させたところ、塩化カルシウム管の重量が 45mg、ソーダ石灰管の重量が 198mg 増加した。

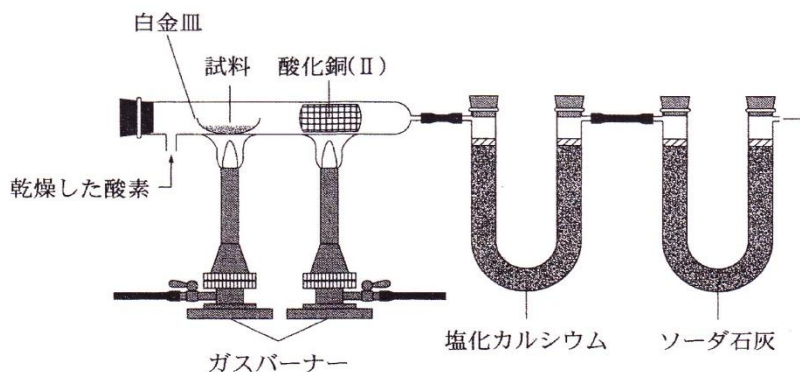


図 3-1

- (2) A、B、C の混合物を水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解した。反応液が強アルカリ性を示すことを確認した後、分液漏斗に移した。ジエチルエーテルを加えて振り混ぜた後、静置したところ二層に分かれ、ジエチルエーテル層からは化合物 D が得られた。
- (3) (2) の操作で得られた水層を三角フラスコに移し、二酸化炭素を十分に通気した。これを別の分液漏斗に移し、ジエチルエーテルと振り混ぜ、エーテル抽出を行ったところ、ジエチルエーテル層から化合物 E が得られた。
- (4) (3) の操作で得られた水層を別の三角フラスコに移し、酸性になるまで塩酸を加えた。これを別の分液漏斗に移し、ジエチルエーテルと振り混ぜ、エーテル抽出操作を行ったところ、ジエチルエーテル層から化合物 F が得られた。なお、D、E、F はすべてベンゼン環を有する構造をもつ。
- (5) 化合物 D にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、特異の臭気をもつ黄色沈殿が生じた。
- (6) 化合物 E をニッケル触媒を用いて高温・高圧の条件下、水素で還元すると、分子式 $C_7H_{14}O$ をもつアルコールが得られた。このアルコールを適当な酸化剤で酸化して得られたケトンには不斉炭素原子が存在しなかった。
- (7) 化合物 F を過マンガン酸カリウムで十分に酸化して得られた化合物を 180°C 以上に加熱すると脱水が起こり、分子式 $C_8H_4O_3$ をもつ化合物が得られた。

[問]

- ア 化合物 A の分子式を求めよ。結果のみでなく求める過程も示せ。
- イ 化合物 D、E、F の構造式を示せ。
- ウ 加水分解により化合物 D は A から、E は B から、F は C から生じたと考えた場合の、化合物 A、B、C の構造式を示せ。

(2007 年度 東大)