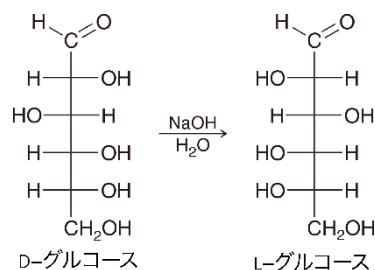


## クライン有機化学 挑戦問題 24 章

**24・85** D-グルコースを水酸化ナトリウム水溶液と反応させると、D-マンノースと D-フルクトースを含む糖質の複雑な混合物が生じる。時間の経過とともに、ほとんどすべてのアルドヘキソースが混合物中に存在するようになる。非常に低い濃度ではあるが、L-グルコースですら検出することができる。可能な限り最も少ない数の反応経路を使い、D-グルコースから L-グルコースが生成する適切な反応機構を示せ。



**24・86** 化合物 **X** はただ一つのアキシャル置換基をもつ  $\beta$ -ピラノース構造をとる D-アルドヘキソースである。化合物 **X** は Wohl 分解によりアルドペントースを生成し、これをさらに水素化ホウ素ナトリウムと反応させると光学活性なアルジトールへ変換される。この情報をみたと化合物 **X** の構造は二つしかない。この二つの可能な構造を示し、この二つを区別して、化合物 **X** の構造を決定する実験方法を示せ。

**24・87** 化合物 **A** は D-アルドペントースである。水素化ホウ素ナトリウムと反応させると、化合物 **A** は  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルで、三つのシグナルを与えるアルジトールへと変換される。この化合物 **A** は、Kiliani-Fischer 合成を経て、化合物 **B** と **C** の二つのアルドヘキソースが生成する。硝酸と反応させると、化合物 **B** は化合物 **D** を生じ、化合物 **C** は化合物 **E** を生じる。化合物 **D** と **E** は光学活性なアルダル酸である。

(a) 化合物 **A** の構造を書け。

(b) 化合物 **D** と **E** の構造を書き、 $^{13}\text{C}$  NMR を使ってこれら二つの化合物を区別する方法を示せ。