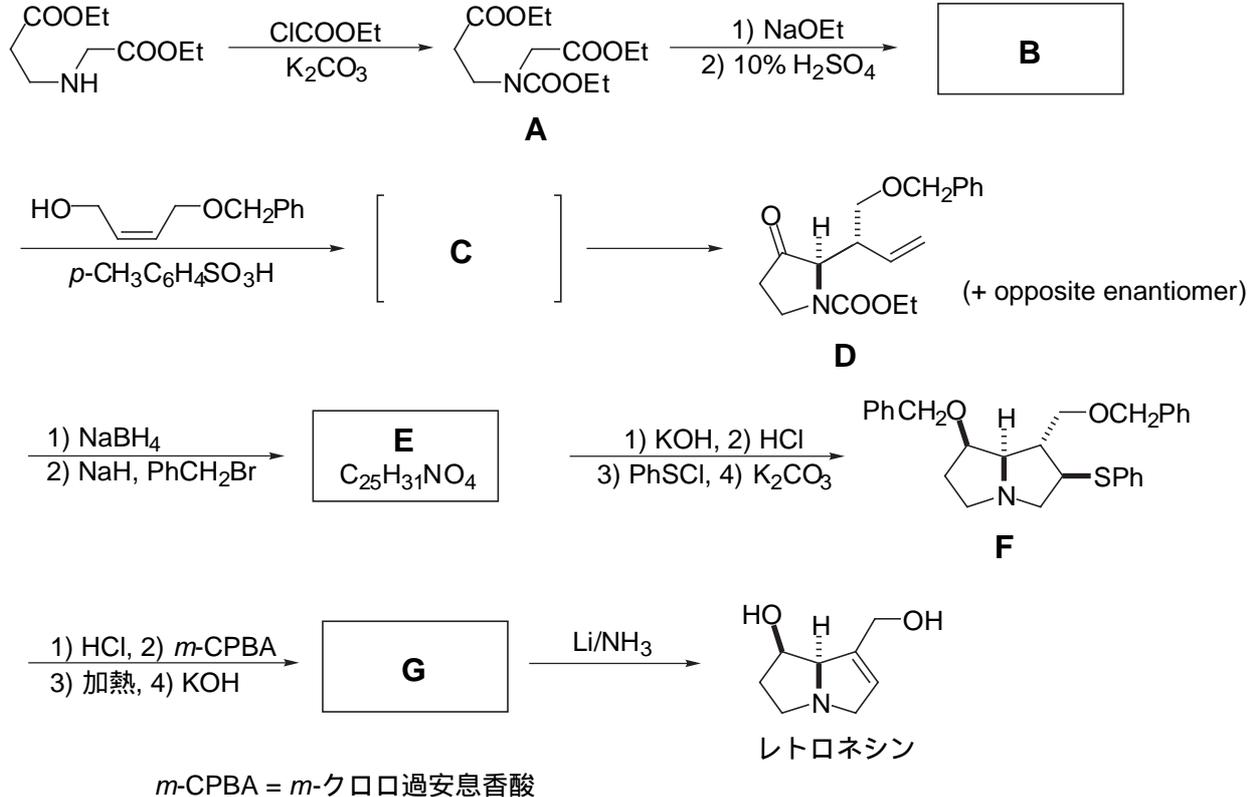


[有機化学 (専門)] (全2題)

[問題1]

ピロリジジナルカロイドの一種であるレトロネシン (retronecline) のラセミ体の合成スキームを以下に示した(簡略のため、エナンチオマーについてはその一方しか記していない)。これについて以下の設問に答えよ。

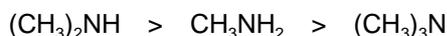


- 問 A **B**, **E**, **G** にあてはまる構造を示せ。ただし、ここに示した合成例ではラセミ体のレトロネシンが得られるが、**E**, **G** については、上記のスキーム中、**D** に示した立体異性体から得られる構造をその立体構造を含めて記すこと。
- 問 B **A** における窒素上の置換基 $-\text{COOEt}$ の役割について簡潔に説明せよ。また、上記のスキーム中、これと同様の目的で導入されている置換基を示せ。
- 問 C **B** から **D** への変換は[3,3]シグマトロピー転位を経て進行する。その中間体 **C** の構造を記すとともに、**C** から **D** に至る反応機構を電子の矢印を用いて示せ。
- 問 D **F** を **G** に変換する際に最初に HCl で処理をしているが、この HCl の役割について簡潔に説明せよ。
- 問 E レトロネシンには2つの不斉炭素がある。上記のスキーム中に示したエナンチオマーにおけるそれぞれの不斉炭素の絶対配置を *R/S* 標記によって示せ。

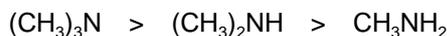
[問題2]

問A 以下の設問に答えよ。

- a) 水中におけるメチルアミン類のプロトンに対する塩基性の強さは以下の順である。



また、気相中においてはプロトンに対する塩基性の強さは以下のような順番になる。

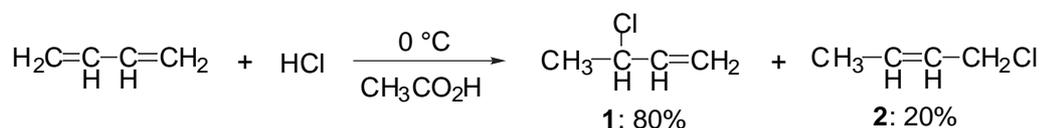


何故このような順番になるのか、水中と気相中での違いが判るように説明せよ。

- b) メチルアミンとアセトアルデヒドとの反応によりアセトアルデヒドメチルイミンが生成する。この反応は Brønsted 酸によって触媒されるが、酸性が強すぎても、弱すぎても反応速度は減少する。その理由を示せ。

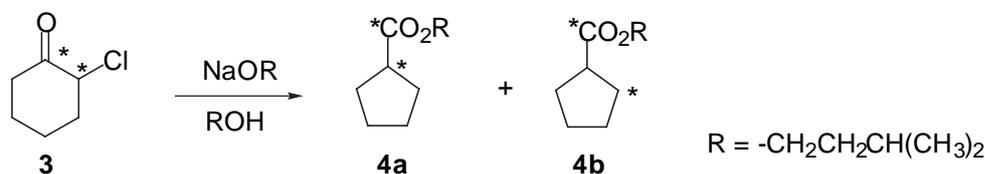


問B 1,3-ブタジエンと HCl との反応において、主生成物として 1、副生成物として 2 が得られた。



- a) この反応の反応機構を示し、1 が主生成物として得られる理由を説明せよ。
-
- b) 1,3-ブタジエンと HCl との反応において、2 を主生成物として得るためにはどのような条件下で反応を行えばよいか。また、その場合 2 が主生成物となる理由についても説明せよ。

問C 2-ヨードペンタンを出発物質として 1-ペンテンを主生成物として合成したい。合成法をふたつ記せ。

問D 2-クロロシクロヘキサノンの1位と2位の炭素を ^{14}C でラベルした化合物 3 とナトリウムイソペンチルオキシドとを反応させたところ、シクロペンタンカルボン酸イソペンチルのカルボニル基と1位の炭素が ^{14}C でラベルされた化合物 4a とカルボニル基と2位の炭素が ^{14}C でラベルされた化合物 4b がほぼ 1:1 の比率で得られた。

- a) この反応の反応機構を電子の矢印を用いて示せ。
-
- b) 以下の反応における主生成物の構造を記せ。

