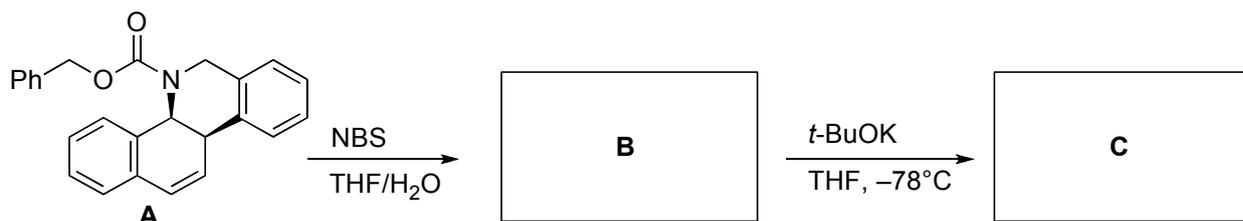


平成21年度

## [有機化学 I (専門)] (全3題)

## [問題1]

純粋なエナンチオマーである化合物 A を過剰の水存在下, *N*-bromosuccinimide (NBS) と反応させたところ, ブロモヒドリン B が得られた. ブロモヒドリン B を *t*-BuOK で処理すると化合物 C が得られた. 以下の問 A~C に答えよ.



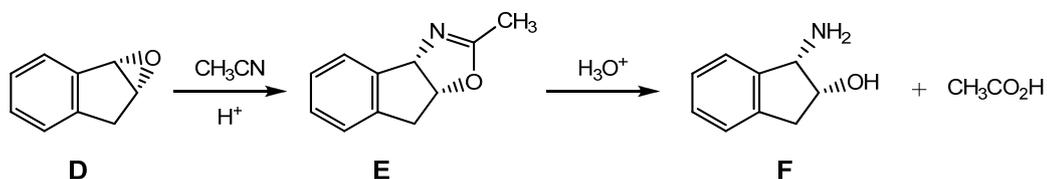
問 A 化合物 A からはトランス付加によりブロモヒドリンの位置および立体異性体が合計 4 種類生成する可能性がある. それらの立体構造をすべて示せ.

問 B 実際の反応では, 問 A で示した 4 種類の異性体のうちブロモヒドリン B が選択的に得られる. ブロモヒドリン B の構造式を示し, その化合物が主生成物となる理由を, 電子の矢印を使った反応機構を示し説明せよ.

問 C 化合物 C の構造式を示せ.

## [問題2]

以下の反応について以下の問 A~C に答えよ.



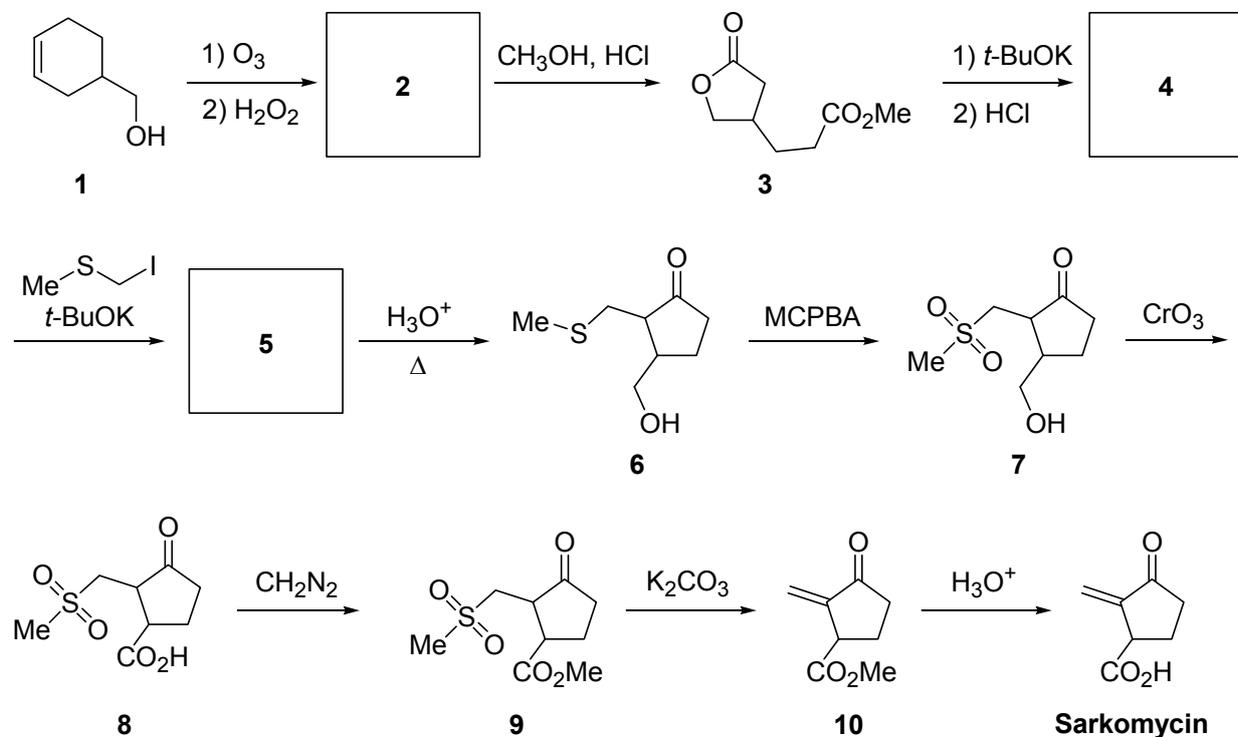
問 A 化合物 D から E への反応について, 反応機構を電子の矢印を使って示せ.

問 B 化合物 E が位置選択的に生成する理由を述べよ. また, 立体選択的にシス体のみが生成する理由を説明せよ.

問 C 化合物 E から F への反応について, 反応機構を電子の矢印を使って示せ.

## [問題3]

抗生物質 Sarkomycin のラセミ体の合成スキームを以下に示した。これについて以下の設問に答えよ。



MCPBA : *m*-chloroperbenzoic acid

問 A 1 の合成法を示せ。但し、使用できる試薬は、その組成式において炭素数がそれぞれ4以下とする。

問 B 2, 4, 5 にあてはまる構造を示せ。但し、ジアステレオマーは考慮しなくてもよい。

問 C 6 から 7 へと、スルフィド部位を酸化してスルホンに変換する理由を述べよ。また同様の理由から MCPBA の代わりにヨウ化メチルを 6 に作用させることもある。その際に得られる化合物の構造を示せ。

問 D 8 から 9 において、ジアゾメタンを用いる代わりに酸触媒下でメタノールを作用させてエステル化した場合に、予想される副反応を電子の矢印を使った反応機構と共に示せ。

問 E 上記の合成法を用いて (*R*)-Sarkomycin を合成する際、必要となる 1 のエナンチオマーの構造式を立体構造がわかるように示せ。また、不斉炭素の絶対配置を *R/S* 標記によって示せ。