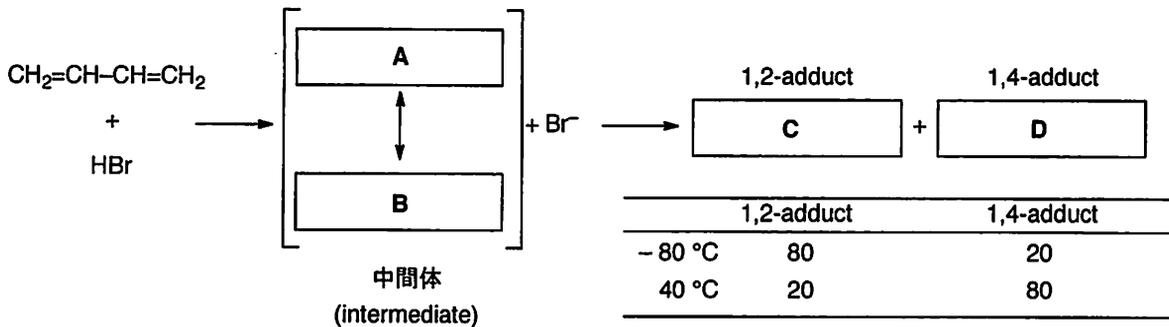


[有機化学 II (専門)] (全2題)

[問題1] 問A, Bに答えよ。

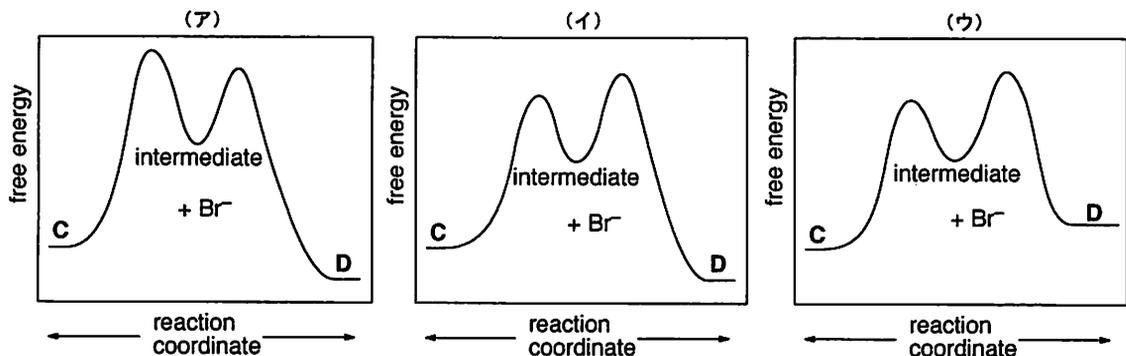
問A HBrの1,3-butadieneへの付加反応について下記の間(1), (2)に答えよ。

- (1) 下に示した反応式において、中間体の共鳴構造 **A**, **B** と化合物 **C**, **D** の構造を記せ。なお、立体化学は無視してよい。



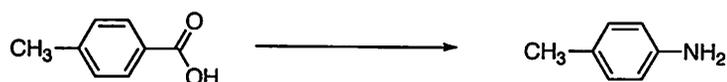
- (2) (1)に示した反応をある一定時間、 -80°C で行なったところ **C** と **D** は 80:20 の比で生じた。一方、反応を 40°C で十分平衡に達するまで行くと **C** と **D** の比は 20:80 となった。本反応において、反応の第一段階で生じる中間体から生成物に至る反応の様子を反応座標図(reaction coordinate diagram)で示すとどのようになるか。

(ア) ~ (ウ) のなかで最も適切な図を選びその記号を記せ。また、その図を選んだ理由を簡潔に記せ。

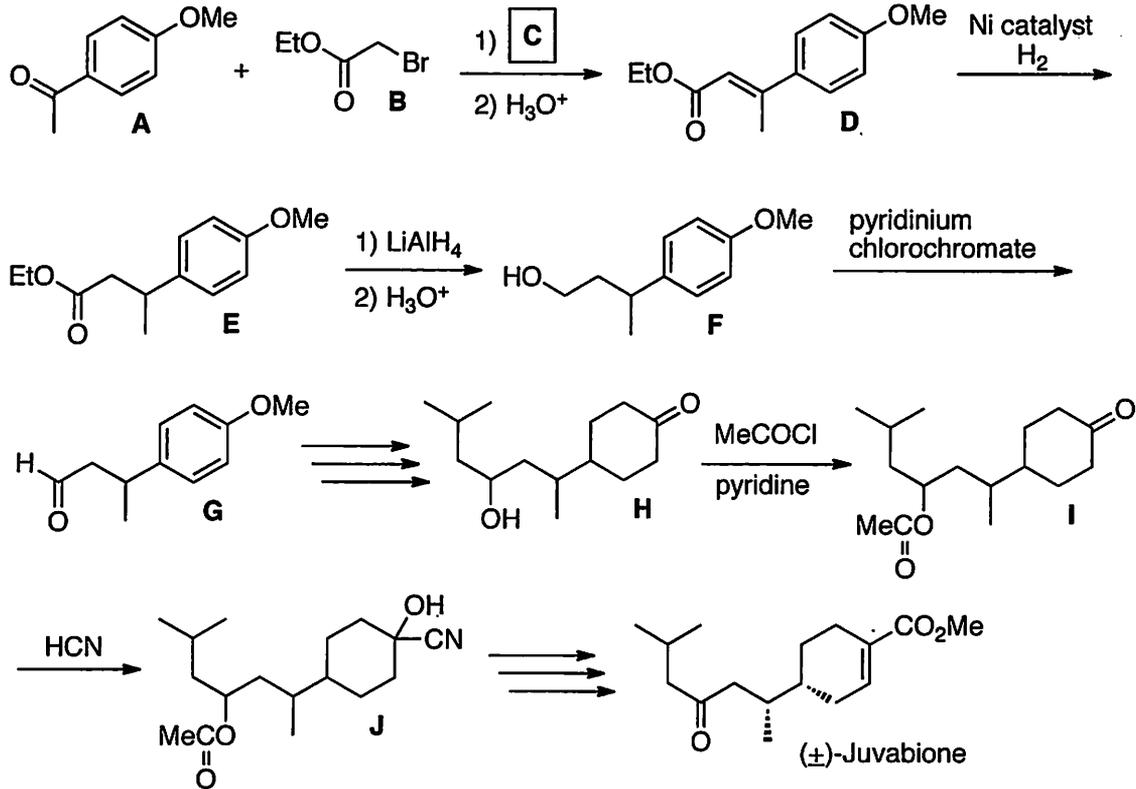


問B カルボン酸の反応について下記の間(1)~(3)に答えよ。

- benzoic acid と ethylamine から DCC (dicyclohexylcarbodiimide) を用いて対応する amide を合成する反応の反応機構を記せ。なお、電子の流れを矢印で示すこと。
- benzoic acid を benzoyl chloride に一段階で変換する反応剤を二つ挙げよ。
- 以下に示すカルボン酸の変換反応について、目的物を選択的に与えるルートを必要な反応剤とともに示せ。なお、合成は一段階とは限らない。



[問題 2] ラセミ体の Juvabione の合成ルートを以下に示した. 問 A~F に答えよ.



問 A 化合物 D を収率良く合成するために必要な金属単体 C の元素記号を示せ.

問 B 金属単体を使わずに A と B から D を合成するルートを必要な反応剤と共に示せ. ただし全工程は三段階以内とする.

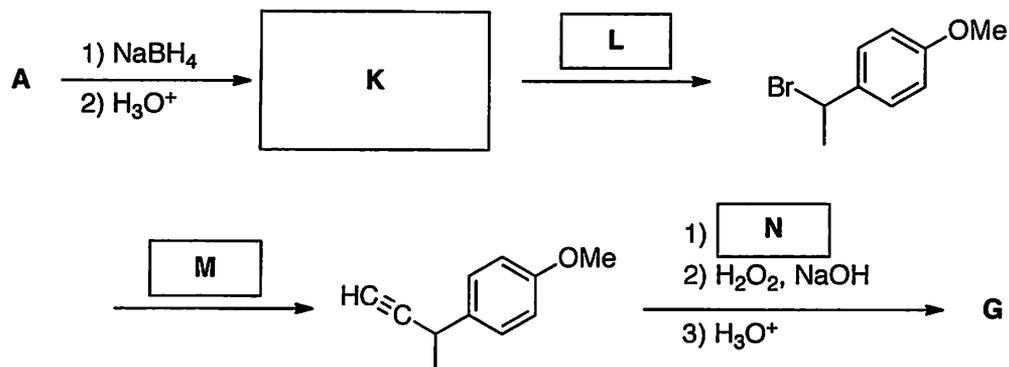
問 C エステル E の還元反応における最適な溶媒を次に挙げる六つの溶媒から選べ.

acetonitrile, *N,N*-dimethylacetamide, ethanol,

hexane, nitromethane, tetrahydrofuran

問 D 化合物 J には光学異性体も含めて理論上何種類の立体異性体があるか記せ.

問 E 化合物 **A** から **G** を合成するためのもう一つのルートを下に示した. 化合物 **K**~**N** の構造式を示せ.



問 F 重金属化合物を用いずに **F** を **G** に酸化する手法として Kornblum 酸化がある (下図参照). すなわち, **F** を対応する *p*-トルエンスルホン酸エステル **O** とし, 得られた **O** に dimethyl sulfoxide と triethylamine を作用させると, dimethyl sulfide の発生を伴って **G** が生じる. この際, 六つの D (重水素, ^2H) と ^{18}O でラベルした dimethyl sulfoxide を用いると, 五つの D と一つの H からなる dimethyl sulfide が発生するとともに, **G** の formyl 基に ^{18}O が導入される. 同位体ラベル実験の結果をもとに, スルホン酸エステル **O** から **G** が生成する反応の反応機構を電子の流れを明確にしつつ示せ.

