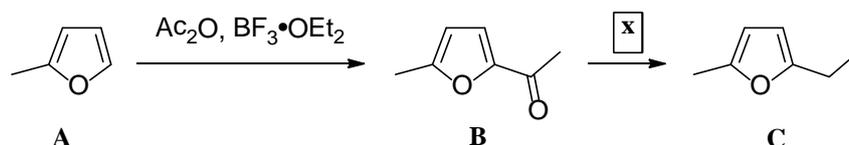
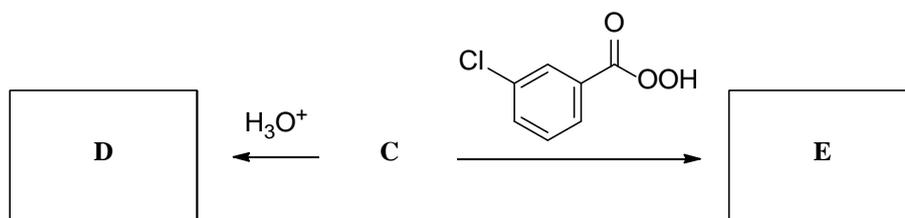


[有機化学Ⅱ (専門)] (全2題)

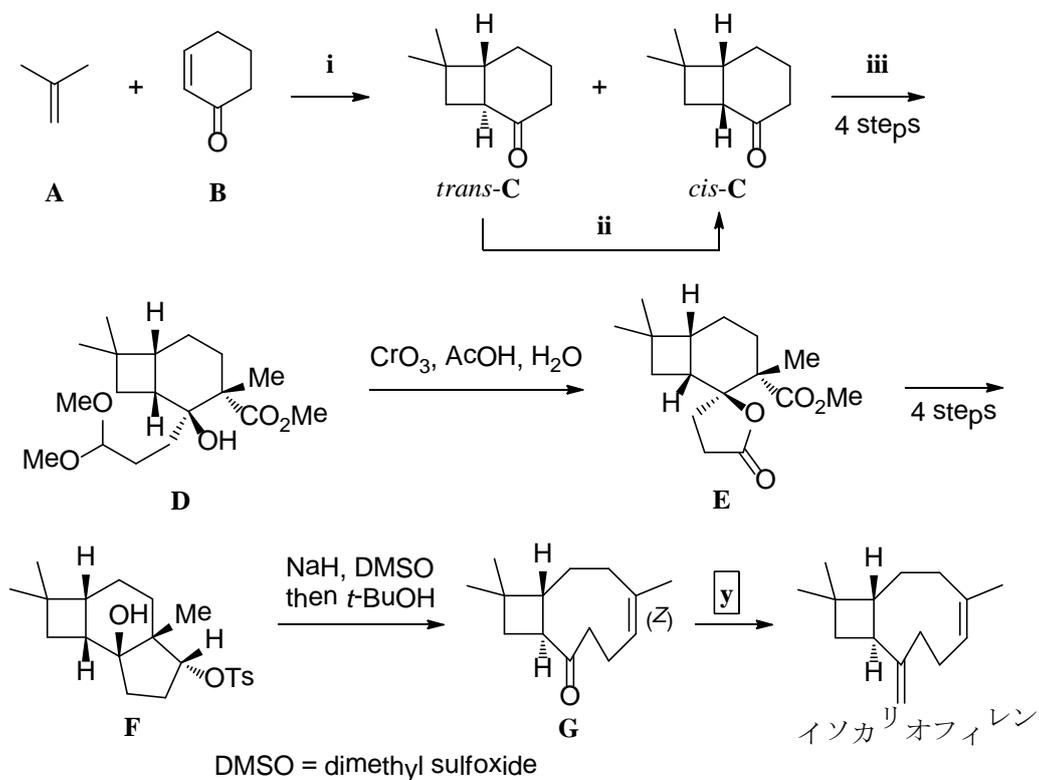
[問題1] フラン類の反応性に関する以下の問A~Eに答えよ.



- 問A 化合物Cを得るには、化合物AのFriedel-Craftsエチル化反応は適切ではない。その理由を一つ述べよ。
- 問B 化合物Aから化合物Bへの変換の際、フラン環がアシル化される反応機構を電子の移動を示す矢印を用いて示せ。
- 問C 上記のフラン環のアシル化における位置選択性を説明せよ。
- 問D 化合物BからCへの変換に必要な試薬xを示せ。ただし用いる試薬は一種類とは限らない。
- 問E 化合物Cは以下の条件下で、それぞれ異なる開環生成物DおよびEを与える。その構造を示せ。幾何異性体が生じる場合にはその立体化学も考慮せよ。



[問題 2] 以下に示すのはイソカリオフィレンの合成経路である。以下の問 A~F に答えよ。



問 A 化合物 A と B から C を合成する [2+2] 環化反応 i を行うのに適切な手法を示せ。

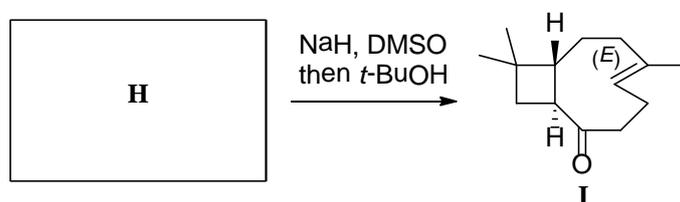
問 B 化合物 C はトランス体 (*trans*-C) とシス体 (*cis*-C) が 4:1 の比で得られる。このトランス体をシス体に変換する簡便な手法 ii を理由とともに記せ。

問 C 化合物 *cis*-C から D へ導く iii には、次の (a) ~ (d) の試薬を用いた 4 段階が必要である。合理的な順番に並べよ。

- (a) $\text{H}_2, \text{Pd/C}$ (b) NaH, MeI (c) $\text{MeO}-\text{C}(\text{MeO})\equiv\text{Li}$ (d) $\text{NaH, (MeO)}_2\text{CO}$

問 D 化合物 **D** から **E** への変換反応の機構を電子の移動を示す矢印を用いて記せ。なお構造に変化のない部分は適宜省略してもよい。

問 E 化合物 **F** から **G** が得られる反応は Grob 開裂を経由する。以下に示すように、この化合物 **F** のジアステレオマー **H** を用いて同様の反応を行うことにより、**G** の幾何異性体 **I** の合成が可能である。考えられるジアステレオマー **H** を記せ。



問 F 最終生成物であるイソカリオフィレンを得るのに必要な Wittig 試薬 **y** と、その合成法を記せ。