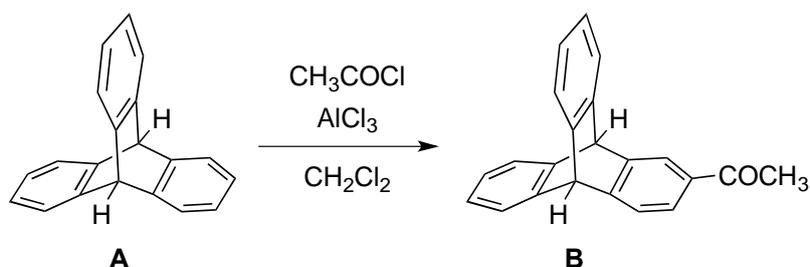


## [専門科目 (有機化学)] (全2題)

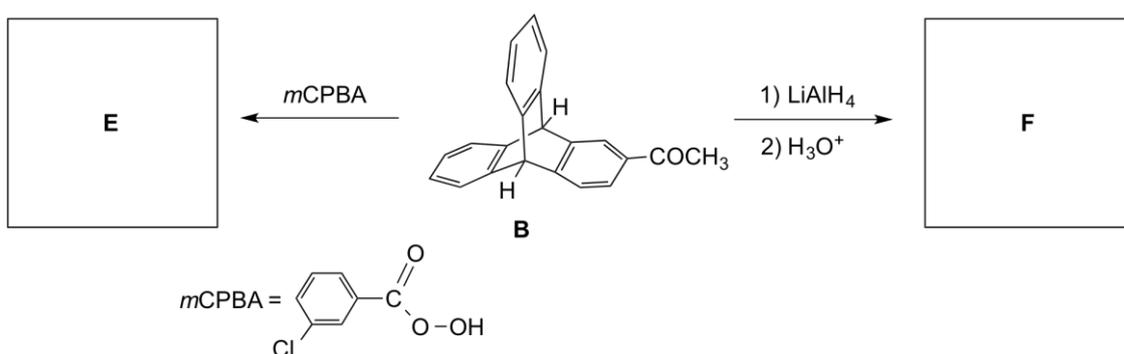
[問題1] トリプチセン(**A**)の反応に関する以下の問A~Fに答えよ。



- 問A Friedel-Crafts アセチル化反応では、 $\text{AlCl}_3$ を触媒量ではなく 1.0 当量以上用いる必要がある。その理由を説明せよ。
- 問B 化合物 **A** の Friedel-Crafts アセチル化反応において、 $\text{CH}_3\text{COCl}$  を 1.5 当量、 $\text{AlCl}_3$  を 1.0 当量用いた場合、モノアセチル化体 **B** が選択的に得られた。本反応において、化合物 **B** が選択的に得られた理由を述べよ。
- 問C モノアセチル化体 **B** には、他に構造異性体が考えられる。その中で、トリプチセン骨格を保持しアセチル基を有するもの二つを、上記の反応式の例にならって構造式で示せ。
- 問D 化合物 **A** の Friedel-Crafts アセチル化反応において、 $\text{CH}_3\text{COCl}$  を 2.5 当量、 $\text{AlCl}_3$  を 2.0 当量用いた場合、ジアセチル化体 **C** および **D** が得られた。それぞれの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )は互いによく似ていたが、橋頭位プロトン(メチン領域)のシグナルに違いが見られ、化合物 **C** は 5.57 ppm に 2H 分の強度のシグナル、化合物 **D** は 5.58 ppm

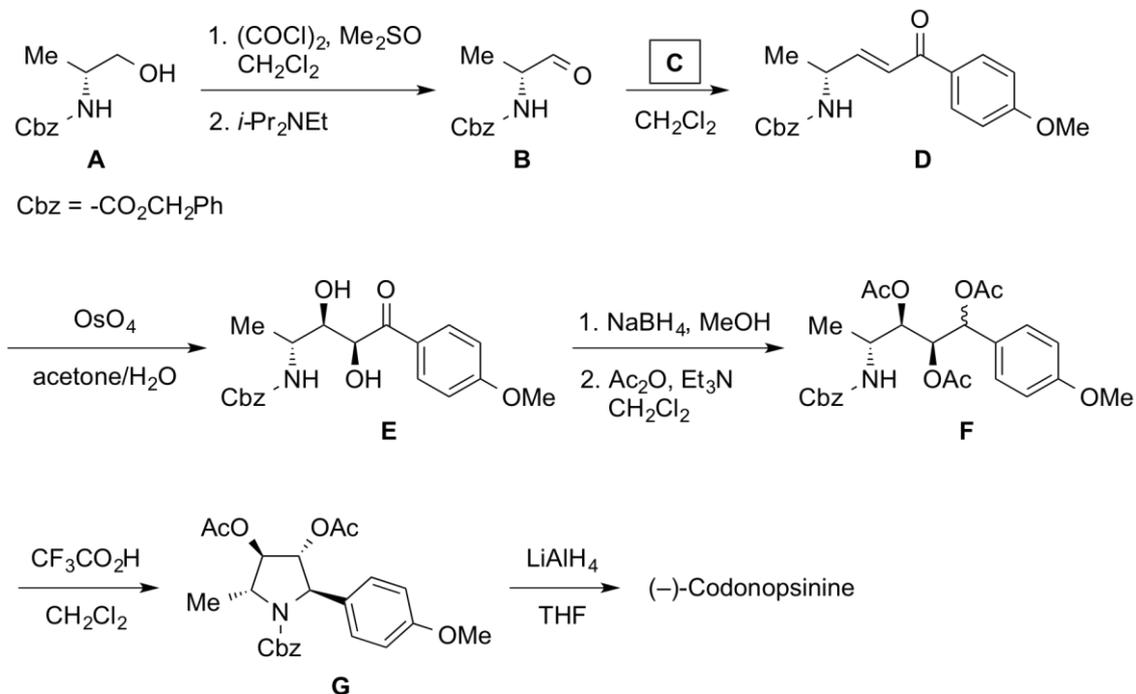
および 5.56 ppm にそれぞれ 1H 分の強度のシグナルが観測された。化合物 **C** および化合物 **D** の構造式をそれぞれ上記の反応式の例にならって示せ。

問 **E** 化合物 **B** は、以下の反応条件でそれぞれ化合物 **E** と **F** を与える。これらの構造式を反応式の例にならって示せ。



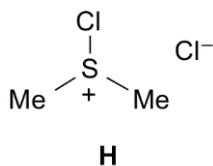
問 **F** トリプチセンの橋頭位のプロトン(化合物 **A** の図中の **H**)の酸性度(pKa 約 42)が、トリフェニルメタンのプロトン( $\text{Ph}_3\text{C}-\underline{\text{H}}$ )の酸性度(pKa 約 31)よりも低い理由を述べよ。

[問題 2] 以下に示すのは(-)-Codonopsinine の合成経路である. 以下の問 A~E に答えよ.



問 A アミノ酸であるアラニンから化合物 **A** を短段階で合成する方法を記せ.  
 なお, 溶媒や温度条件を示す必要はない.

問 B 化合物 **A** から **B** への酸化反応には, ジメチルスルホキシドと塩化オキサリルから生成する化合物 **H** およびジイソプロピルエチルアミンが関与している. 化合物 **H** による化合物 **A** の酸化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よい.



- 問 C 化合物 **B** から **D** を合成する反応に用いる Wittig 試薬 **C** を記せ. また, *p*-メトキシアセトフェノンから試薬 **C** を合成する方法を記せ. なお, 溶媒や温度条件を示す必要はない.
- 問 D 化合物 **D** から **E** への変換反応で得られるもう一つのジアステレオマーの構造式を記せ.
- 問 E 化合物 **G** を過剰量の  $\text{LiAlH}_4$  で処理して得られる(-)-Codonopsinine の構造式を記せ.