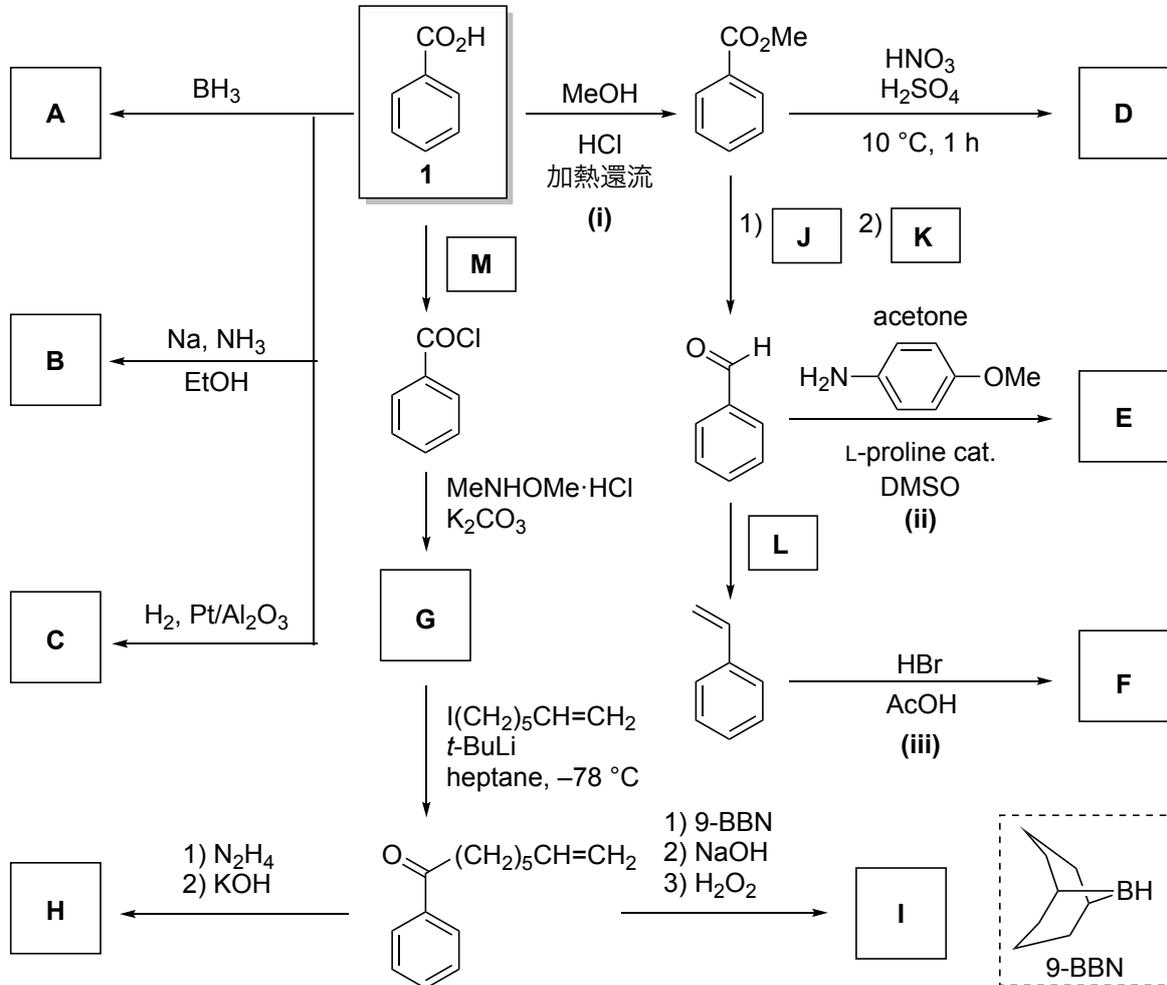


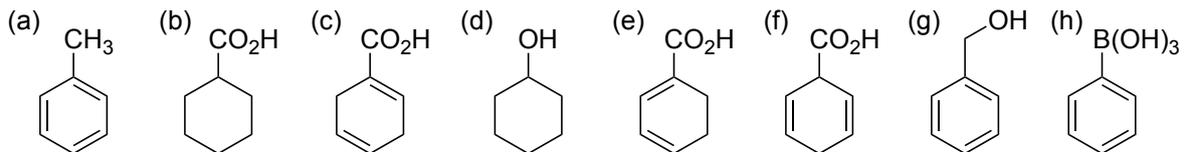
有機化学

【全4ページ】

I 安息香酸(1)を起点とした分子変換に関して、次の設問に答えなさい。



(1) 化合物 **A, B, C** にあてはまる構造を次の(a)~(h)からそれぞれ1つ選びなさい。

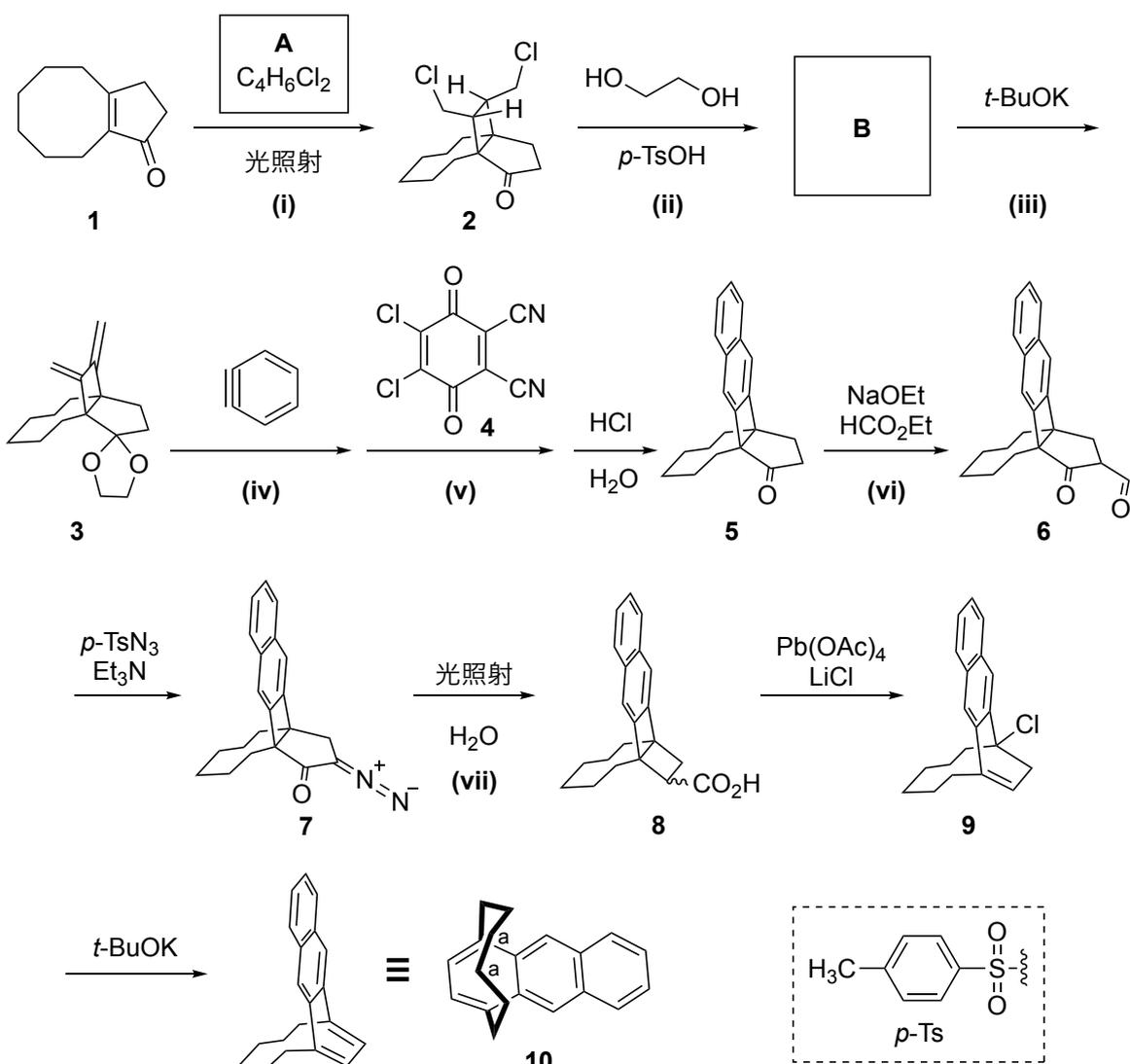


(2) 反応(i)の反応機構を答えなさい。

(3) 化合物 **D** の分子式は $C_8H_7NO_4$ である。当てはまる構造式を描きなさい。

- (4) **J, K, L, M** に当てはまる反応剤を下記からそれぞれ 1 つ選びなさい。
- (a) Me_2SO_4 (b) SOCl_2 (c) MeSO_2Cl (d) Me_3SiCl
(e) $\text{H}_2, \text{Pd/C}$ (f) LiAlH_4 (g) NaCNBH_3 (h) Zn, HCl
(i) O_3 (j) $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}=\text{CH}_2$ (k) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiMe}_3$ (l) $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_3\text{Br}^-$, *n*-BuLi
(m) $\text{CH}_2\text{CHBr, Mg}$ (n) Pyridinium dichloromate (o) *N*-chlorosuccinimide
- (5) 反応(ii)では、不斉 Mannich 反応によって(4*S*)-4-[(4-Methoxyphenyl)amino]-4-phenyl-2-butanone が生成する。**E** に当てはまる構造式を立体化学が分かるように描きなさい。
- (6) 反応(iii)に関して、スチレンに臭化水素を付加させた際の主生成物 **F** の構造を答えなさい。またその反応機構を答えなさい。
- (7) 化合物 **G, H, I** に当てはまる構造式を描きなさい。

II 次のシクロファンンの合成について、以下の問いに答えなさい。



- (1) 化合物 **A** の構造および IUPAC 名を答えなさい。
- (2) 反応 **(i)** で照射が必要な理由を簡潔に説明しなさい。
- (3) 化合物 **B** の構造を描きなさい。仮に、反応 **(ii)** を省略して、**2** に対して反応 **(iii)** を行うとどのような問題が生じると考えられるかを簡潔に説明しなさい。
- (4) 反応 **(iv)** は人名反応である。反応名を答えなさい。
- (5) 反応 **(v)** における反応剤 **4** の役割を簡潔に説明しなさい。
- (6) 反応 **(vi)** の反応機構を答えなさい。説明に関与しない部位は適宜省略して良い。
- (7) 反応 **(vii)** の反応機構を答えなさい。説明に関与しない部位は適宜省略して良い。

- (8) 化合物 **10** において、メチレン位 **a** の重クロロホルム中での ^1H NMR 化学シフトは平均で -0.07 ppm である。一般的なシクロアルカンのメチレンの ^1H NMR 化学シフト (約 $1.4\sim 1.5$ ppm) と異なる理由について説明しなさい。