

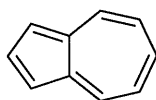
有機化学 I

Organic Chemistry I

I-a

- (1) 下の化合物は、アズレン ($C_{10}H_8$) と呼ばれる青色の安定な固体である。平面構造をとり、 1H NMR は、 $\delta = 6.92 - 8.12$ ppm である。この分子が芳香族性をもつかどうか理由とともに答えなさい。

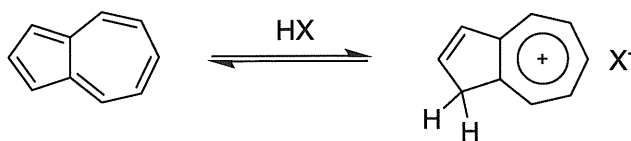
The following is the structure of azulene ($C_{10}H_8$) as a stable blue solid. It is a planar compound, and the 1H NMR spectrum shows signals between 6.92 and 8.12 ppm. Answer whether this molecule is aromatic or not and explain the reason.



アズレン (azulene)

- (2) アズレンは、強酸 (HX) 中でアズレニウムイオンを生じる。プロトン化が 5 員環上で起きる理由を説明しなさい。

Azulene forms azulenium ion with a strong acid (HX). Explain the reason why the protonation takes place on the five-membered ring?



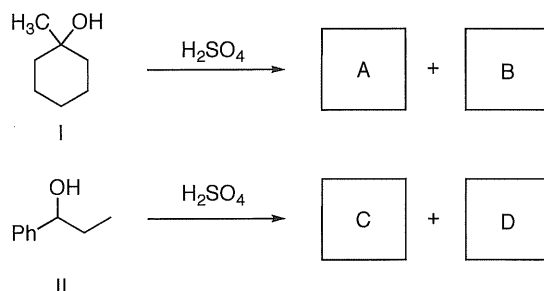
- (3) アズレンと同じ組成式 ($C_{10}H_8$) をもち、芳香族安定性の大きな分子の構造と名前を答えなさい。

Answer the structure and name of a compound with the formula $C_{10}H_8$, which has large aromatic stability

I - b

以下の化合物 I および II を硫酸で処理することにより、I からは、二種類の位置異性体 (A と B)、II からは二種類の立体異性体 (C と D) を与えることが予想される。

Treatment of compound I with H_2SO_4 gives two regioisomers A and B. Compound II is converted to two stereoisomers C and D under the same reaction conditions.



- (1) 生成が予想される化合物 A-D を答えなさい。

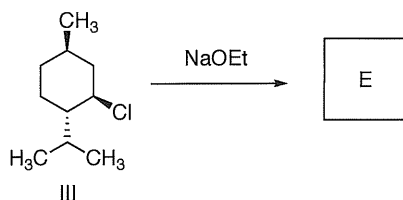
Draw the structure of products A-D.

- (2) それぞれの反応における主生成物を答え、その理由を述べなさい。

Explain the selectivity of each reaction (answer which is the major product and which is minor with the reason).

以下の化合物 III を NaOEt で処理することにより、生成物 E が選択的に得られる。

Treatment of compound III with NaOEt affords product E, exclusively.



- (3) 生成物 E を答えなさい。

Draw the product E.

- (4) なぜ生成物 E が選択的に得られるかをシクロヘキサン環の立体配座を用いて説明しなさい。

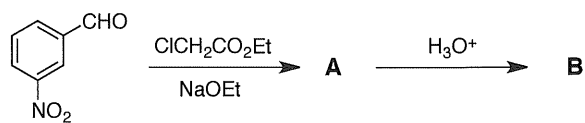
Draw the reaction mechanism to form E including the conformational analysis of cyclohexane ring.

I - c

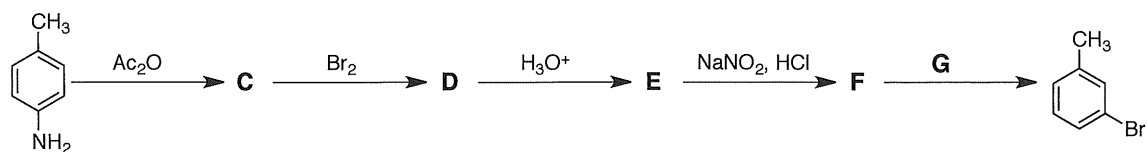
以下の反応について、生成物または試薬 A-P を示しなさい。

Draw product or reagent A-W of the following reactions.

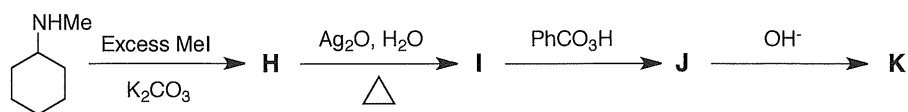
(1)



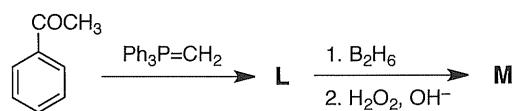
(2)



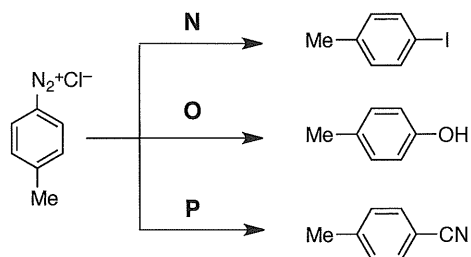
(3)



(4)



(5)



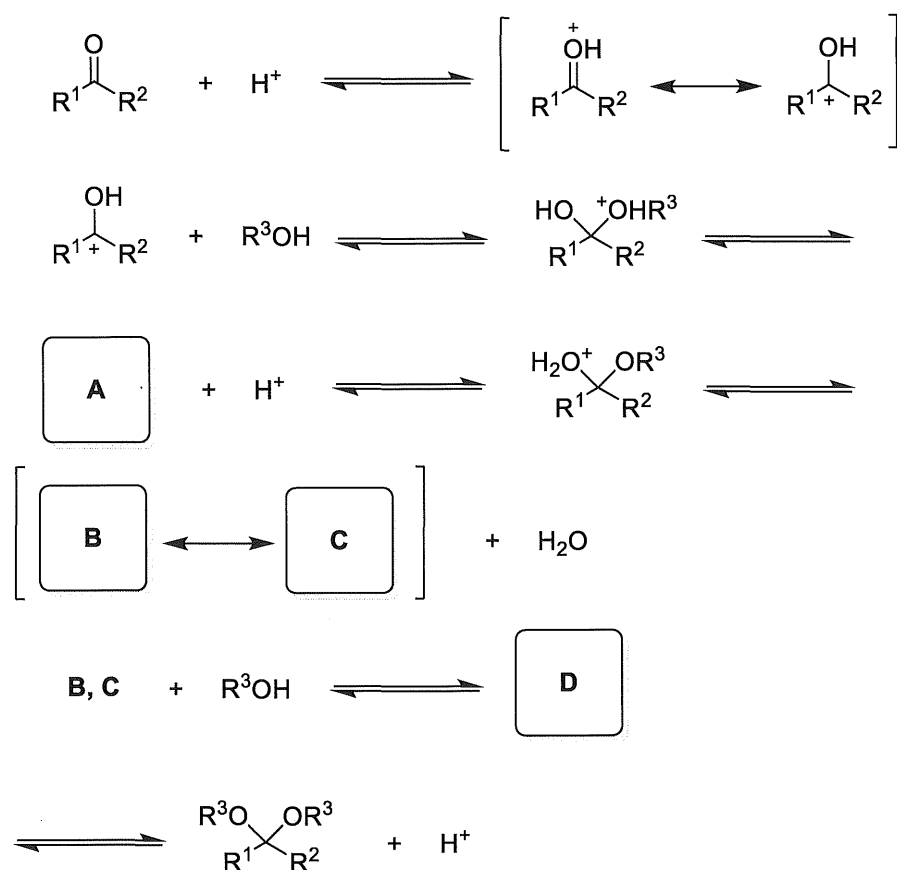
有機化学 II

Organic Chemistry II

II-a

以下は、アルデヒドあるいはケトン ($R^1R^2C=O$) とアルコール (R^3OH) から酸触媒によるアセタールあるいはケタール ($R^1R^2C(OR^3)_2$) の生成を表している。

The following is the mechanism for acetal/ketal formation from an aldehyde/ketone ($R^1R^2C=O$) and an alcohol (R^3OH).



(1) A から D の構造式を書きなさい。

Answer the structures of A-D.

(2) 酸触媒の存在により反応速度が増すが、その理由を答えなさい。

How does the acid catalyst increase the reaction rate?

(3) アセタールあるいはケタールを収率よく得るための方法を答えなさい。

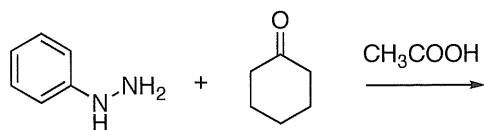
How do you get an acetal/ketal efficiently?

II-b

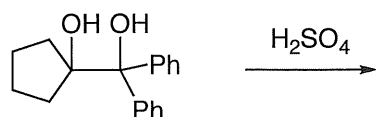
以下の反応(1)および(2)で得られる化合物および反応機構を答えなさい。

Answer the products and the reaction mechanism for reaction (1) and (2).

(1)



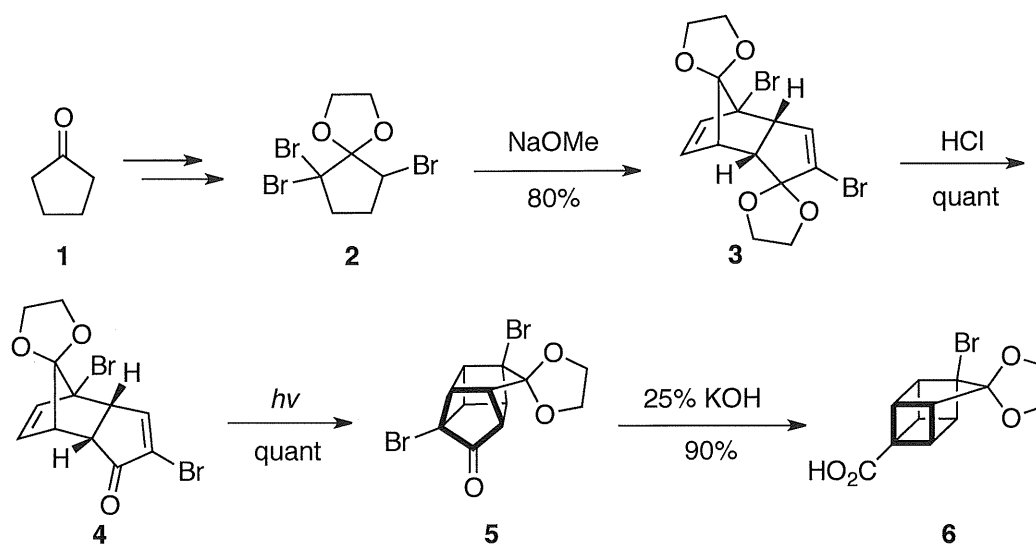
(2)



II-c

以下のスキームに関して質問に答えなさい。

Answer the questions about the following scheme.



(1) **2** から **3** を生成する反応の機構を示しなさい。

Show the reaction mechanism from **2** to **3**.

(2) **3** から **4** の反応においてひとつのケタールのみが脱保護される理由を説明しなさい。

Explain why only one ketal is deprotected during the reaction from **3** to **4**.

(3) **4** から **5** を生成する反応の機構を示しなさい。

Show the reaction mechanism from **4** to **5**.

(4) **5** から **6** を生成する反応の機構を示しなさい。

Show the reaction mechanism from **5** to **6**.