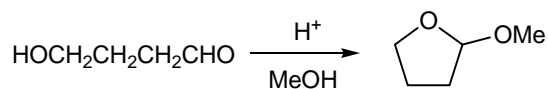


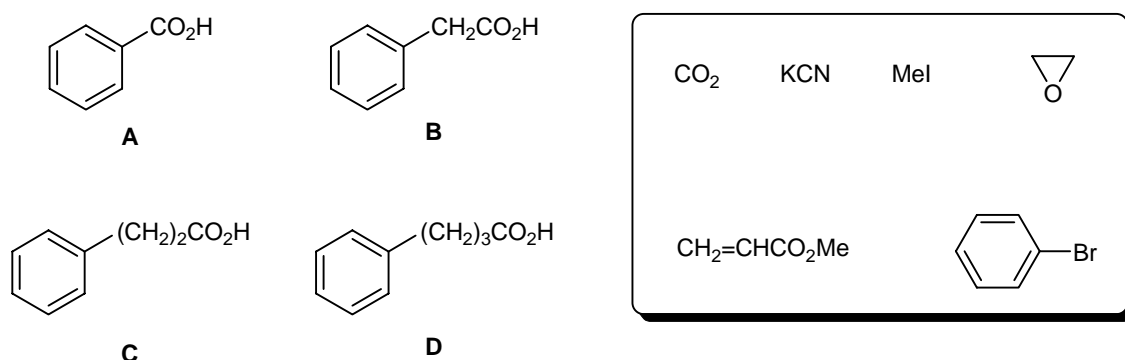
# 2010 年度有機反応論（伊藤正人）試験問題

2010 年 4 月 19 日

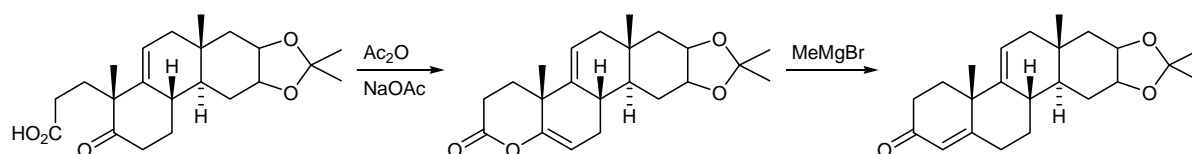
- (1) 下式に示すように 4-ヒドロキシブタナールを酸触媒存在下メタノールを作用させると 2-メトキシテトラヒドロフランが得られた。この結果について反応機構を記して説明しなさい。



- (2) 右下図の化合物のうち少なくとも一つを原料として次の 4 つのカルボン酸 A-D を合成したい。それぞれについて適切な反応剤をあげ、その変換反応の概略を説明しなさい。



- (3) 次の変換反応について矢印を用いて説明しなさい。



問題 「ある化合物 A に対して  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$  を作用させて合成した」と記録されていた化合物 B の  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) を測定してみたところ、裏面の図 1 に示すスペクトルが得られた (スケールは ppm 表示, ピークの上の数字は Hz)。このとき NMR サンプルに  $\text{D}_2\text{O}$  を加えると  $\delta$  6.13 のピークは消失した。また化合物 B に対して  $\text{LiAlH}_4$  を作用させると裏面の図 2 のスペクトルを示す化合物 C が得られた。このときも NMR サンプルに  $\text{D}_2\text{O}$  を加えると  $\delta$  5.5–6.0 ならびに 2.0–2.5 のピークは消失した。ちなみに化合物 A の元素分析の結果は C, 63.15%; H, 5.30%; O, 31.55% であることが分かっていた。

- (4) 化合物 B の構造を推論し、図 1 のスペクトルの各ピークの化学シフトならびにカップリング定数との関係を説明せよ。
- (5) 化合物 A の構造を推論し、その  $^1\text{H}$  NMR を測定するとどのようなスペクトルが得られるか概略図を示して説明せよ。
- (6) 化合物 C の構造を推論し、図 2 のスペクトルの各ピークとカップリング定数との関係を説明せよ。
- (7) 化合物 C に対して酸触媒存在下、 $\text{MeC}(\text{OEt})_3$  を作用させて生成する化合物 D の構造を推定し  $^1\text{H}$  NMR を測定するとどのようなスペクトルが得られるか概略図を示して説明せよ。

以上

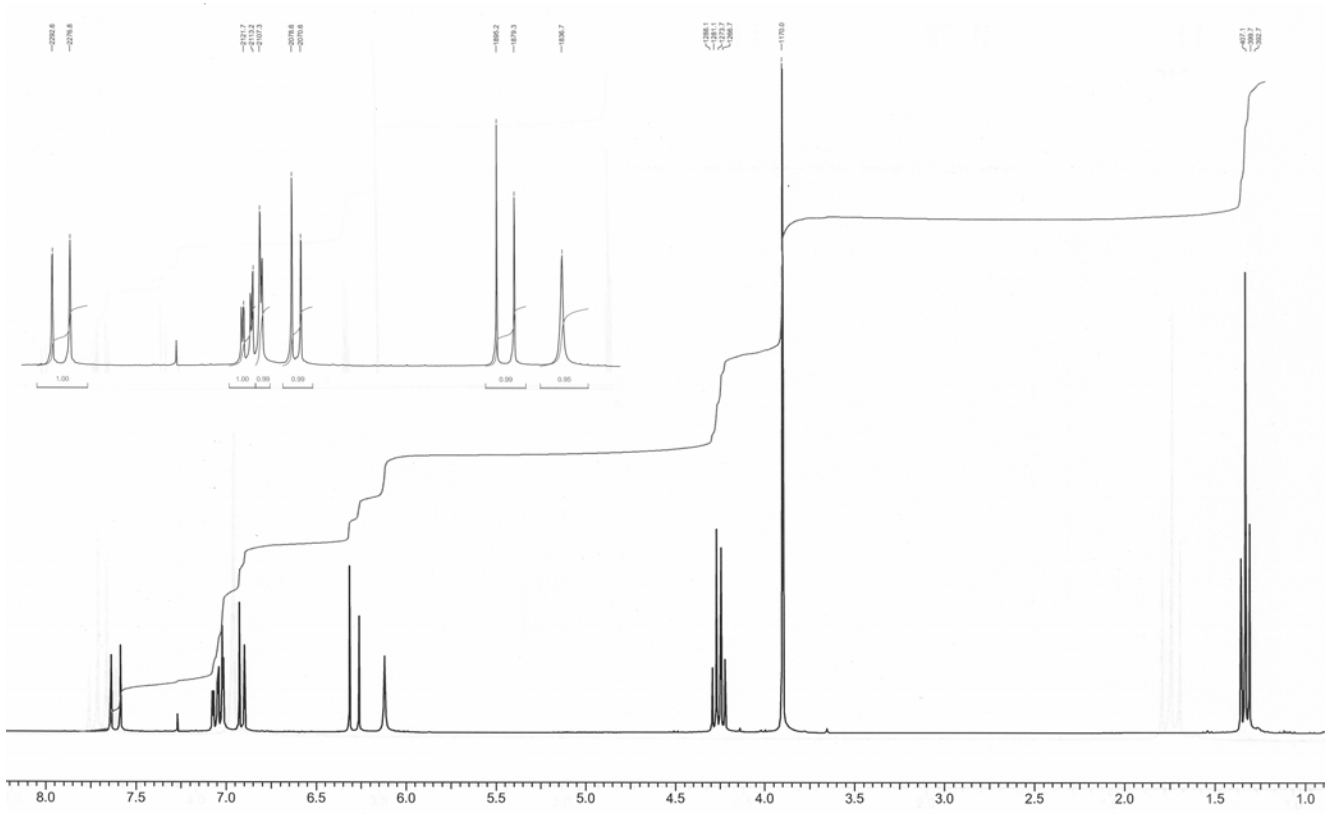


图 1

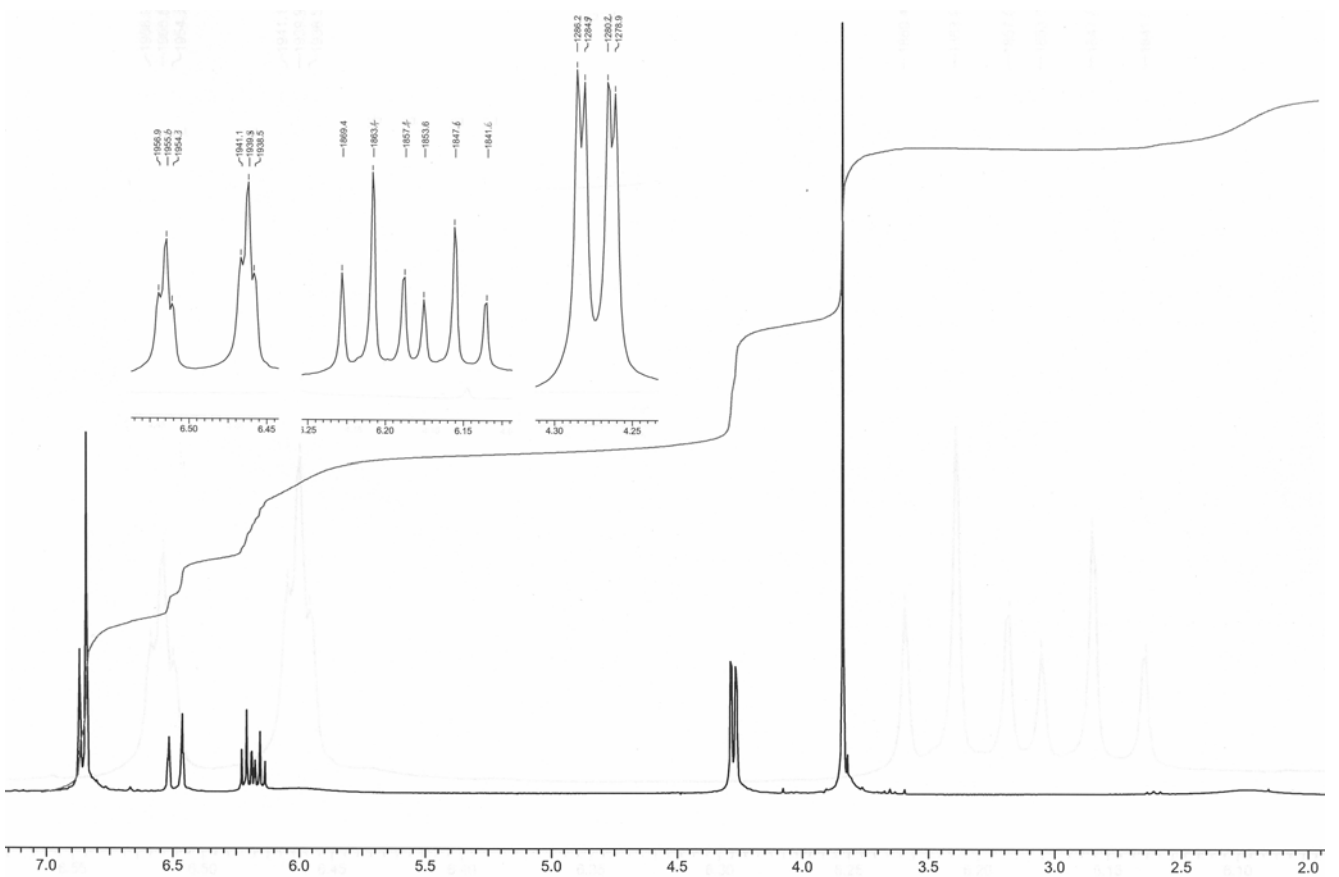


图 2