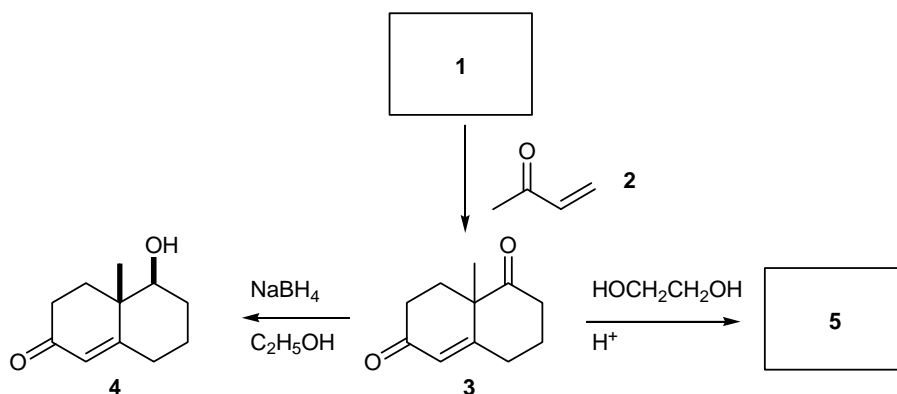
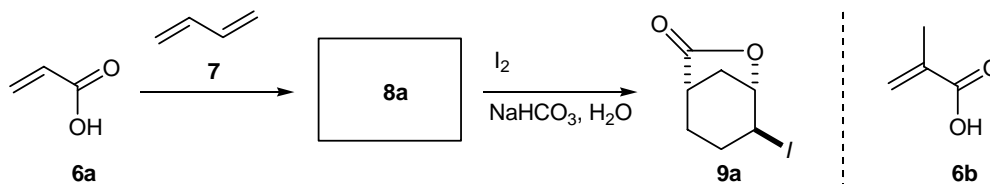


2011 年度有機反応論（伊藤正人）試験問題

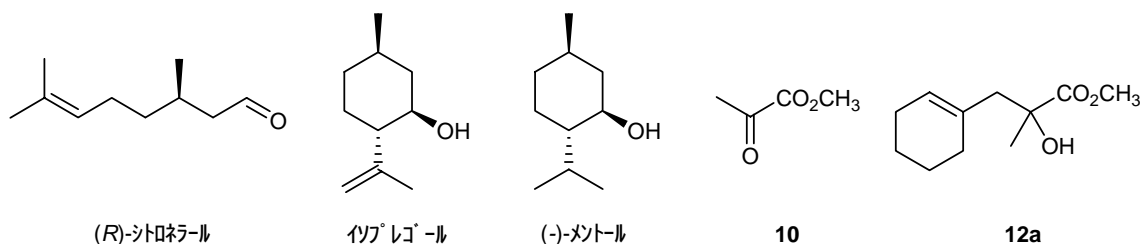
- 問 1 化合物 1 と 2 の Robinson 環化反応によって得られる Wieland-Miescher ケトン 3 は、二つの異なるカルボニル基を有しているが、その反応性の差を利用して選択的な変換反応を施すことが可能であり、さまざまなステロイド合成の合成中間体として用いられてきた。例えばエタノール溶媒中 NaBH_4 を作用させると化合物 4 のみが生成する。次の問いに答えなさい。



- (1) 化合物 3 に対して酸触媒存在下、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ を 1 等量作用させて生じる化合物 5 の構造を図示しなさい。
- (2) 化合物 1 の組成は $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ である。化合物 1 の構造を図示すると共に化合物 3 が生じる反応機構を必要な反応剤とともに図示して説明せよ。
- 問 2 化合物 6a と 7 の Diels-Alder 反応によって得られる化合物 8a は、 NaHCO_3 水溶液中にてヨウ素と反応させることによって化合物 9a を与える。次の問いに答えなさい。

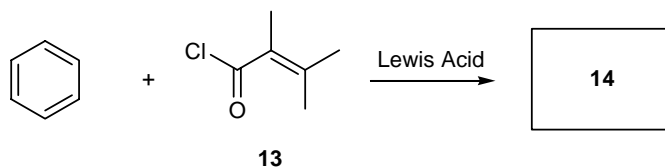


- (1) 化合物 8a の構造を図示しなさい。
- (2) 化合物 6a に代えて化合物 6b を出発原料とした場合に、同様の 2 工程を経て得られる化合物 9b の構造を立体化学を明記して図示しなさい。
- 問 3 高砂メントールプロセスにおいては合成中間体である(*R*)-シトロネラルに対してカルボニルエン反応を行うことによってイソプレゴールを得たのち、触媒的水素化反応を行うことにより(-)-メントールが製造されている。一方化合物 10 と 11a とのカルボニルエン反応によって化合物 12a が得られることが知られている。次の問いに答えなさい。

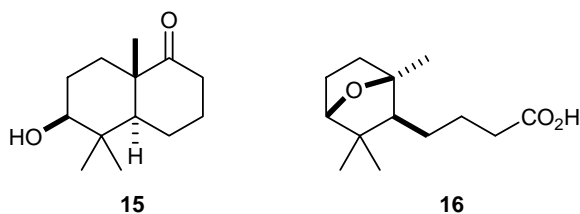


- (1) 化合物 11a の構造を図示しなさい。
- (2) 化合物 10 と $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ とのカルボニルエン反応で得られる化合物 12b の構造を記しなさい。

- 問4 ベンゼンに対してルイス酸存在下,化合物 13 を反応させると化合物 14 が生成した.この化合物 14 の元素分析を行うと C, 82.72%, H, 8.10% という結果を与えた.またその ^1H NMR 分析では複数のシグナルが観測されたが芳香族領域と脂肪族領域の積分の総和は 4 : 10 となった.化合物 14 の構造を推定し,その生成機構を説明せよ.



- 問5 化合物 15 に対して過酸化水素と $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ より生じた反応剤を 0 で 30 分間作用させ,その後室温に昇温して 3 時間反応させると化合物 16 が収率よく得られた.次の問いに答えなさい.



- (1) 本反応において二つの酸素原子が共に ^{18}O で標識された過酸化水素を用いると,化合物 16 のどの部位に ^{18}O が導入されるか.
- (2) 本反応を室温に昇温する前に停止すると,化合物 16 と組成は同じで構造の異なる化合物 17 が観測された.17 の構造を立体化学を明記して図示するとともにその生成機構を説明せよ.

以上