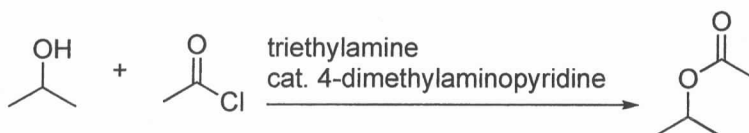


[有機化学 II (専門) ](全3題)

[問題 1]

問A ピリジンが芳香族であることを示す簡便な方法を一つ挙げよ。また、ピペリジンと比べて、ピリジンがはるかに弱い塩基である理由を述べよ。

問B 4-Dimethylaminopyridine は、アルコールの酸クロリドによるアシル化の有効な触媒となる。4-Dimethylaminopyridine の構造を示すとともに、以下の反応式に即してその機構を説明せよ。



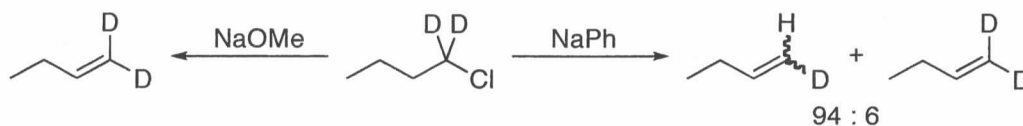
[問題 2]

問A ジアゾメタン ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) の重要な共鳴構造式を二つ示せ。なお、非共有電子対と電荷は必ず書くこと。

問B カルボン酸はジアゾメタンとの反応によって対応するメチルエステルに変換される。この反応機構を示せ。

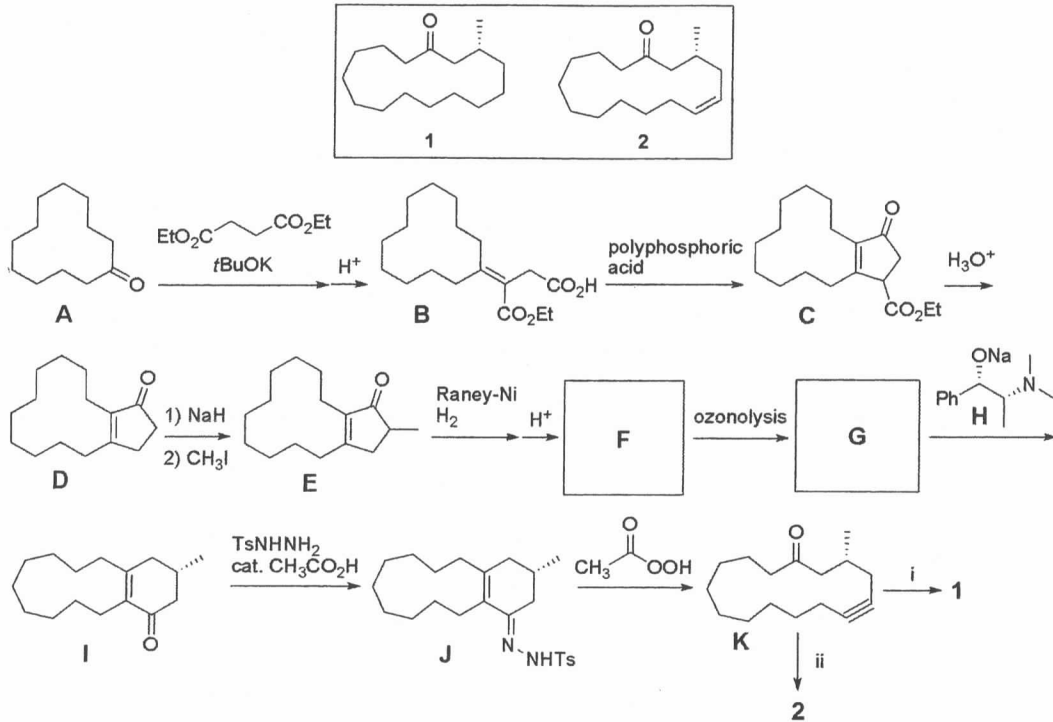
問C ジアゾメタンを用いて脂肪族アルコールをメチル化する方法として、光照射による方法がある。どのような活性種が生じているかを述べよ。また、その活性種と炭化水素の反応例を一つ挙げよ。

問D 1-Chloro-1,1-dideuteriobutane に NaOMe および NaPh の何れを作用させても 1-butene が得られるが、下式のように重水素の残存量が大きく異なる。それぞれの反応の機構を示せ。



## [問題 3]

じゃ香類 **1** と **2** の合成スキームを以下に示した。問 A~E に答えよ。



- 問A 反応式 **A**→**B** は Stobbe condensation として、また **I**→**J**→**K** は Eschenmoser fragmentation としてそれぞれ知られている。反応機構を示せ。
- 問B 反応式 **C**→**D** における反応機構を示せ。
- 問C 化合物 **I** は、ナトリウムアルコキシド **H** によって促進される **G** の分子内アルドール縮合反応によって得られる。このことを踏まえて、**F** および **G** にあてはまる構造を示せ。
- 問D 化合物 **I** および目的生成物 **2** における不斉炭素の絶対配置をそれぞれ *R/S* 表記で記せ。
- 問E 化合物 **K** から **1** および **2** を合成するのに必要な試薬をそれぞれ示せ。