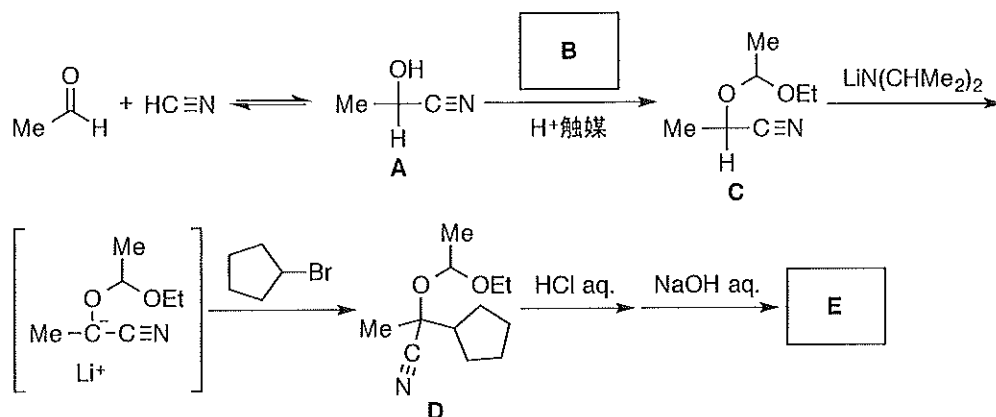


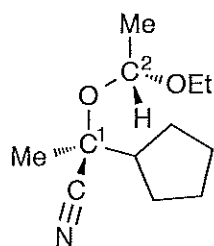
[専門科目 (有機化学)]

[問題1] 問AおよびBに答えよ。

問A カルボニル基の極性転換に関する以下の問(1)～(3)に答えよ。



- (1) シアノヒドリン **A** から化合物 **C** を得るために必要な化合物 **B** の構造式を示せ。なお、化合物 **B** の沸点は常圧で 36°C である。
- (2) 化合物 **E** の構造式を示せ。
- (3) 化合物 **D** は二つの不斉中心を有しているため、立体異性体が四つ存在する。そのうちの一つを下に示した。 C^1 および C^2 の絶対配置の組み合わせとして適切なものを以下の(a)～(d)のいずれかから選べ。



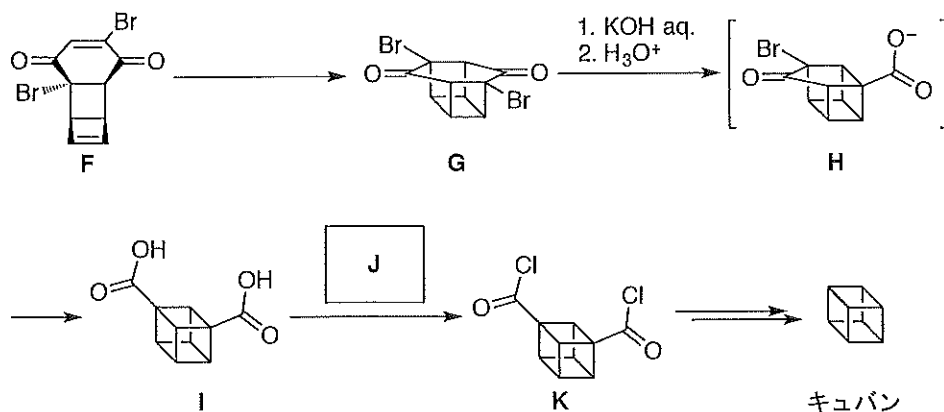
(a) $\text{C}^1: R, \text{C}^2: R$

(b) $\text{C}^1: R, \text{C}^2: S$

(c) $\text{C}^1: S, \text{C}^2: R$

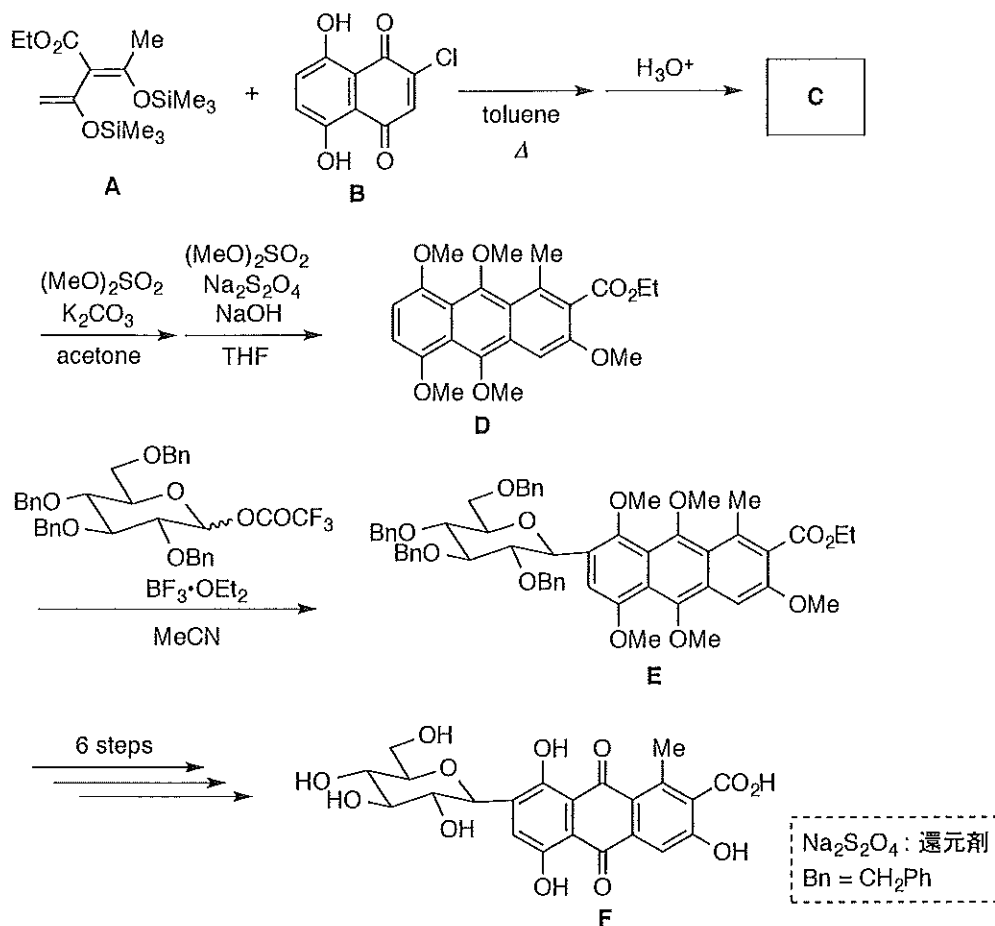
(d) $\text{C}^1: S, \text{C}^2: S$

問 B キュバンは C_8H_8 の分子式で示される立方体構造を有する炭化水素である。その合成は 1964 年 P. E. Eaton らにより初めて報告されている。以下にはその後改良された合成経路の一部を示す。問 (1) ~ (4) に答えよ。



- (1) 化合物 **F** から化合物 **G** への反応には何が必要か示せ。
- (2) 化合物 **G** から化合物 **I** への変換では、二箇所 **Favorskii** 転位反応が進行している。そのうち、化合物 **G** から中間体 **H** に至る転位反応の反応機構を電子の流れを示す矢印を用いて示せ。
- (3) 化合物 **I** から化合物 **K** を得るために必要な試薬 **J** を示せ。
- (4) キュバンの水素原子とイソブタン $\text{H}\underline{\text{C}}\text{Me}_3$ における下線部の水素原子の酸性度はどちらが高いか答えよ。またそのように判断した理由を述べよ。

[問題2] 赤色素カルミン酸の合成経路の一部を以下に示した. 問A~Dに答えよ.



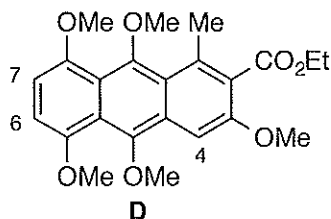
問A 化合物Cは化合物Aと化合物Bの環化付加反応を経て得られる.

炭素, 水素, 酸素のみからなる化合物Cの構造式を示せ.

問B 化合物Dの $^1\text{H NMR}$ スペクトル(400 MHz, CDCl_3)においてシングレット

(一重線)で現れるシグナルは何本観測されるか. ただし, 溶媒および水由来のシグナルは数に含まない.

問 C 化合物 **D** から化合物 **E** への変換反応の位置選択性について以下の問(1)および(2)に答えよ。



- (1) 6位に比べて7位の反応性が高い理由を説明せよ。
 (2) 4位に比べて7位の反応性が高い理由を説明せよ。

問 D 化合物 **E** から化合物 **F** を得るためには、反応工程(1)～(6)を順次おこなう必要がある。(ア)～(オ)にあてはまる試薬名の組み合わせとして正しいものを以下の(a)～(f)のいずれかから選べ。

- (1) 化合物 **E** を(ア)を用いて酸化する。
 (2) (イ)を用いてベンジロキシ基を水酸基に変換する。
 (3) (ウ)を用いてエステル結合を加水分解する。
 (4) ピリジンと(エ)を加えて水酸基をアセチル化する。
 (5) (オ)を用いてメトキシ基を水酸基に変換する。
 (6) 塩酸を加えて処理し、化合物 **F** を得る。

- | | | |
|---|---|--|
| (a) (ア) BBr ₃
(イ) Pd-C, H ₂
(ウ) LiAlH ₄
(エ) (MeCO) ₂ O
(オ) PCl ₃ | (b) (ア) KMnO ₄
(イ) BBr ₃
(ウ) LiAlH ₄
(エ) MeCOCl
(オ) Pd-C, H ₂ | (c) (ア) CrO ₃ , H ₂ SO ₄
(イ) Pd-C, H ₂
(ウ) NaOH, H ₂ O
(エ) (MeCO) ₂ O
(オ) BBr ₃ |
| (d) (ア) CrO ₃ , H ₂ SO ₄
(イ) BBr ₃
(ウ) LiAlH ₄
(エ) MeCOCl
(オ) Pd-C, H ₂ | (e) (ア) BBr ₃
(イ) LiAlH ₄
(ウ) NaOH, H ₂ O
(エ) (MeCO) ₂ O
(オ) PCl ₃ | (f) (ア) KMnO ₄
(イ) LiAlH ₄
(ウ) NaOH, H ₂ O
(エ) MeCOCl
(オ) BBr ₃ |