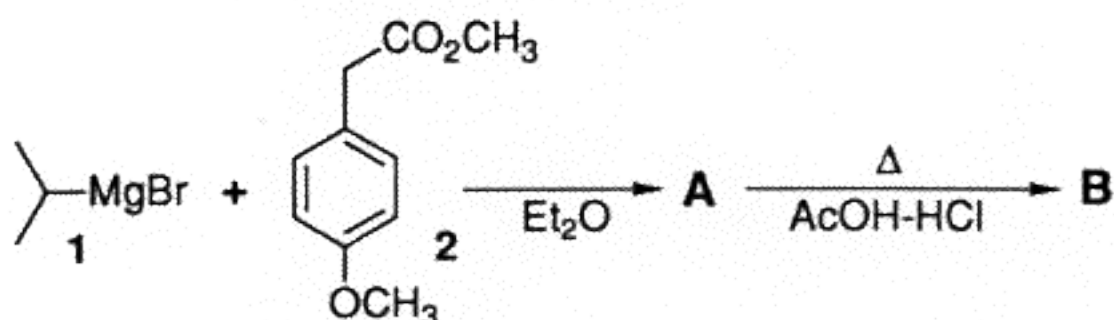


## [有機化学II] (全3題)

## [問題1]

必要に応じて以下の原子量を用いよ。

C: 12.011, H: 1.008, O: 15.999, Mg: 24.312, Br: 79.904, Cl: 35.453



0.40モルの isopropylmagnesium bromide (1) を含む無水エーテル溶液を  $0^\circ\text{C}$  に冷却しておいて、0.22モルの methyl 4-methoxyphenylacetate (2) を滴下した。15時間室温にて反応混合物を放置後、10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液、10%  $\text{HCl}$  水溶液で反応混合物を洗浄し、エーテル層を分液した。更に水層からエーテル抽出を行い、先のエーテル層と合わせ、10%  $\text{NaOH}$  水溶液、水で順次洗浄後、乾燥し、溶媒を減圧留去した。残さとして、約 35 g の化合物Aが無色油状物として得られた。

化合物Aを $\text{HCl}$ 水溶液を含む酢酸中で6.5時間加熱還流した。反応混合物を加熱濃縮後、水酸化ナトリウム水溶液で中和し、エーテル抽出した。有機層を乾燥後、溶媒を減圧留去、残留物をヘキサンから再結晶し、無色針状晶の化合物Bを収率58%で得た。化合物Bは、融点 $83\text{--}84^\circ\text{C}$ であり、赤外吸収スペクトル( $\text{KBr}$ 法)において、 $1700\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収を示した。その $^1\text{H NMR}$ スペクトル、および、元素分析値は以下の通りであった。

化合物B:NMRスペクトル( $\text{CDCl}_3$ 中)

$\delta = 3.55\text{ ppm}$  (singlet 相対強度2),  $3.70\text{ ppm}$  (singlet 相対強度3),

$7.00\text{ ppm}$  (doublet,  $J = 9\text{ Hz}$  相対強度2),

$7.33\text{ ppm}$  (doublet,  $J = 9\text{ Hz}$  相対強度2)

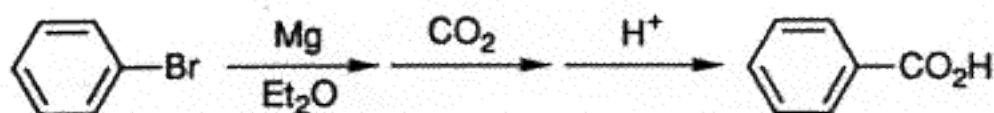
元素分析値 C, 75.53%; H, 6.71%

化合物A、Bの構造式を記し、その生成機構を示せ。

## [問題2]

例にならって、左の化合物から右の化合物 (A), (B) を合成するルートを記せ。  
 なお、合成には二段階以上かかってもよい。

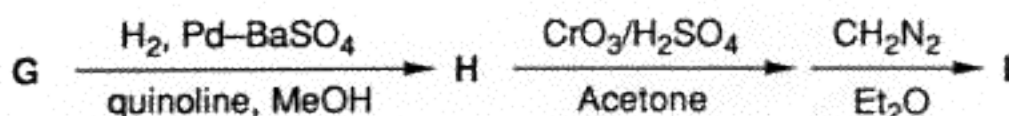
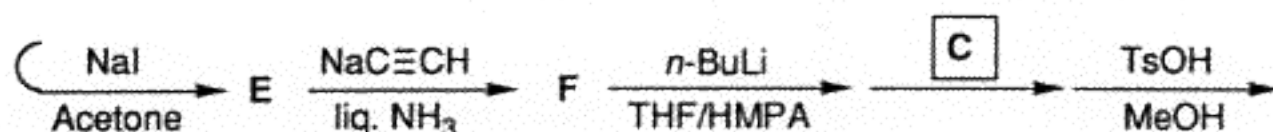
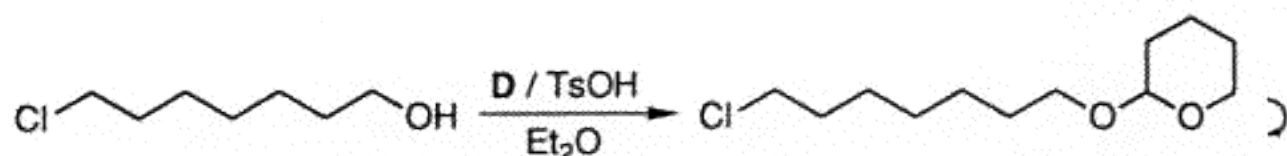
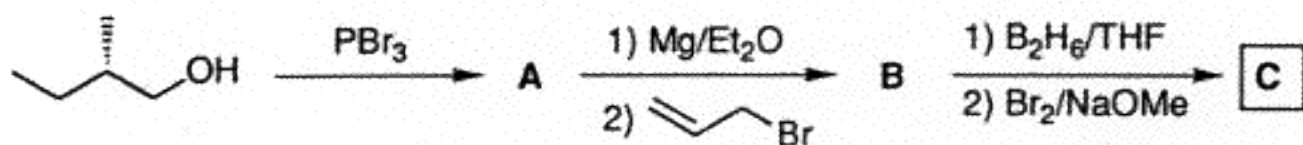
(例) プロモベンゼン                      安息香酸



- |              |                    |
|--------------|--------------------|
| (1) 1-オクテン   | (A) 1-オクタノール       |
|              | (B) 2-オクタノール       |
| (2) フェノール    | (A) 2-アリルフェノール     |
|              | (B) 2-ヒドロキシアセトフェノン |
| (3) トルエン     | (A) フェニルアセトニトリル    |
|              | (B) 4-プロモ安息香酸      |
| (4) シクロヘキサノン | (A) 2-メチルシクロヘキサノン  |
|              | (B) 3-メチルシクロヘキサノン  |

## [問題3]

(S)-2-メチル-1-ブタノールおよび7-クロロ-1-ヘプタノールを出発物質に用いた以下の合成について、合成スキームの空白の化合物A~Iを、立体構造がわかるように描け。また、化合物BをIUPAC命名法に従って命名せよ。



HMPA; Hexamethylphosphoric triamide