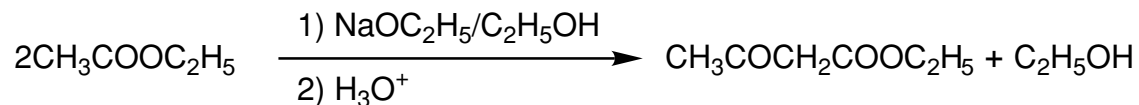


[有機化学 II (専門)] (全3題)

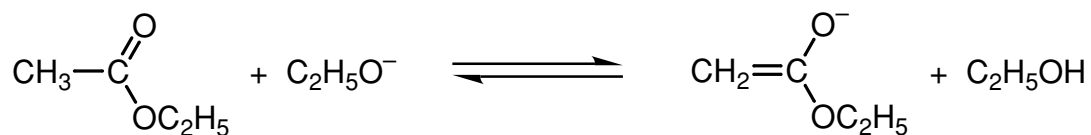
[問題 1]

酢酸エチル (CH₃COOC₂H₅) のクライゼン縮合 (Claisen condensation) を下式に示す .



問 A この反応では酸加水分解 (H₃O⁺) により初めて CH₃COCH₂COOC₂H₅ が生成する . 酸加水分解以前の生成物の構造を示せ .

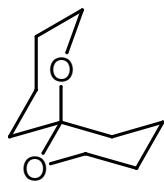
問 B CH₃COOC₂H₅, HOC₂H₅, CH₃COCH₂COOC₂H₅ の pK_a 値はそれぞれ , 25, 16, 11 である . 下記の平衡は , 右左どちらに偏っているか . またその理由を記せ .



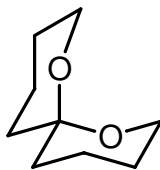
問 C 上記の pK_a 値を用いてクライゼン縮合の反応機構を説明せよ .

[問題 2]

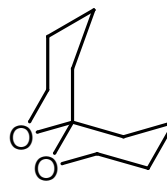
スピロ化合物 , 1,7-dioxaspiro[5.5]undecane , の 3 種のいす形立体配座異性体 **A**, **B**, **C** を次に示す . この中で最も安定な異性体は **B** である . その理由を述べよ



A

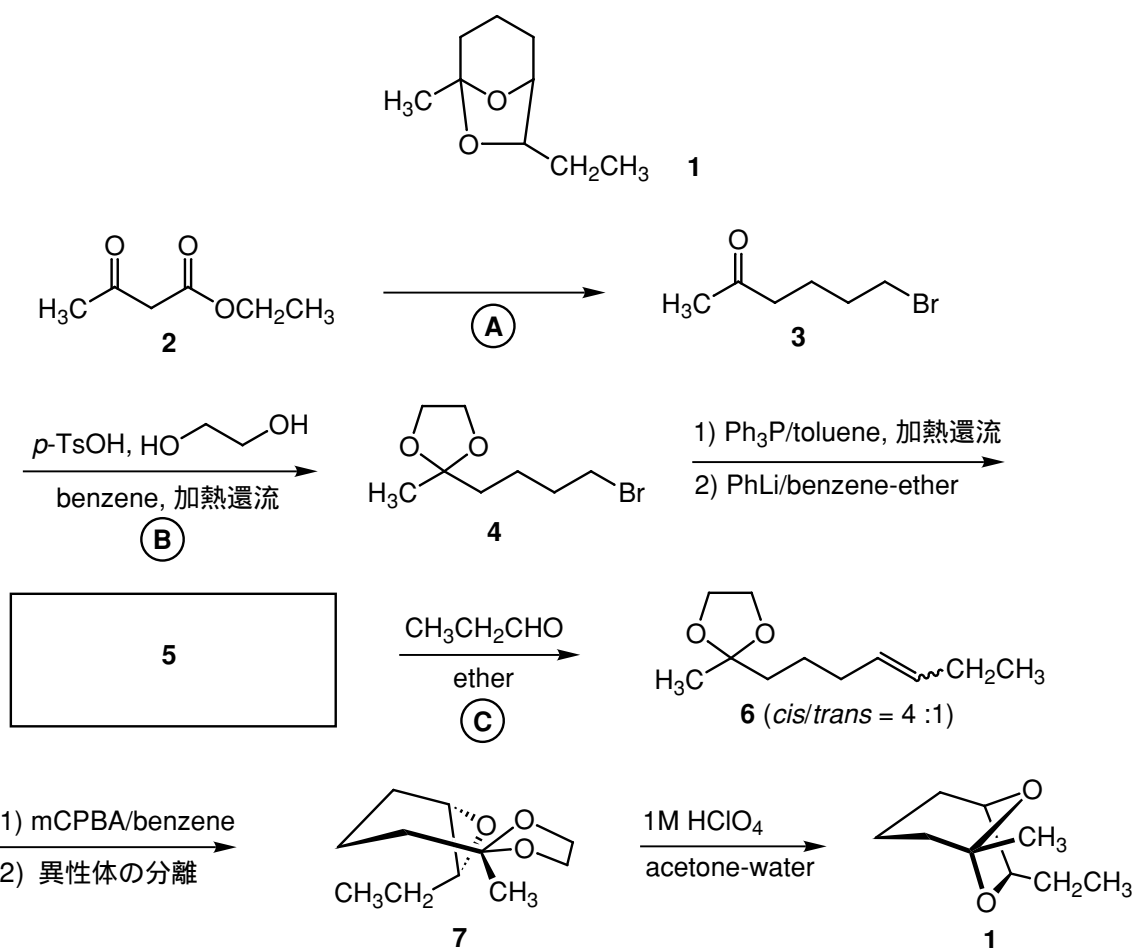


B



C

[問題3] プレビコミン(brevicomine, **1**)は森林の樹木につく害虫から分泌される集合フェロモンであり、次のような平面構造を有する。以下にそのジアステレオ選択的合成の一例を示したが、これについて問A - Eに答えよ。



問A **1**は3個の不斉炭素を有するので理論上 [] 個の立体異性体が考えられるが、実際には [] 個しか取り得ない。上の合成では互いにエナンチオマーの関係にある2個のみが得られるが、その一方を生成物として示してある。文中の括弧をうめ、上の合成で得られるもう一方のエナンチオマーも含め、**1**が取り得る残りの立体異性体の構造をすべて書け。

問B (A)の反応はアセト酢酸エステル合成と呼ばれる。実際に**2**から**3**を得るための合成スキームを書け。

問C (B)のアセタール**4**への変換反応はケトンを保護するための常法である。酸触媒の存在下行われるこの反応の機構を順を追って示せ。

問D **5**に相当する活性種の構造を書け。またその総称を答えよ。

問E (C)の反応では**6**がシス体とトランス体の混合物として得られる。それぞれの立体異性体を与える反応中間体の構造を立体化学が分かるように書け。ただし、以下のような省略を用いてよい。

