

[ 有機化学II ( 専門 ) ] ( 全 2 題 )

[ 問題 1 ]

問 A カルボニル化合物からリチウムエノラートを発生させる塩基として LDA ( $i\text{Pr}_2\text{NLi}$ ) が幅広く用いられているのに対し,  $n$ -ブチルリチウム ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) は用いることができない. その理由を述べよ. また, LDAの調製法を記せ.

問 B 2級アルコールを酸化してケトンを合成したい. (A) クロム酸(VI)を用いる方法, および, (B) ジメチルスルホキシド-無水酢酸を用いる方法について, 反応機構がわかるように記せ.

問 C 化合物Aは、元素分析値がC, 59.73%; H, 5.01%; N, 6.33%; O, 28.93% であり, そのスペクトルデータは以下の通りである. 化合物Aの構造式を記せ. また、構造を決定するに至った理由を述べよ.

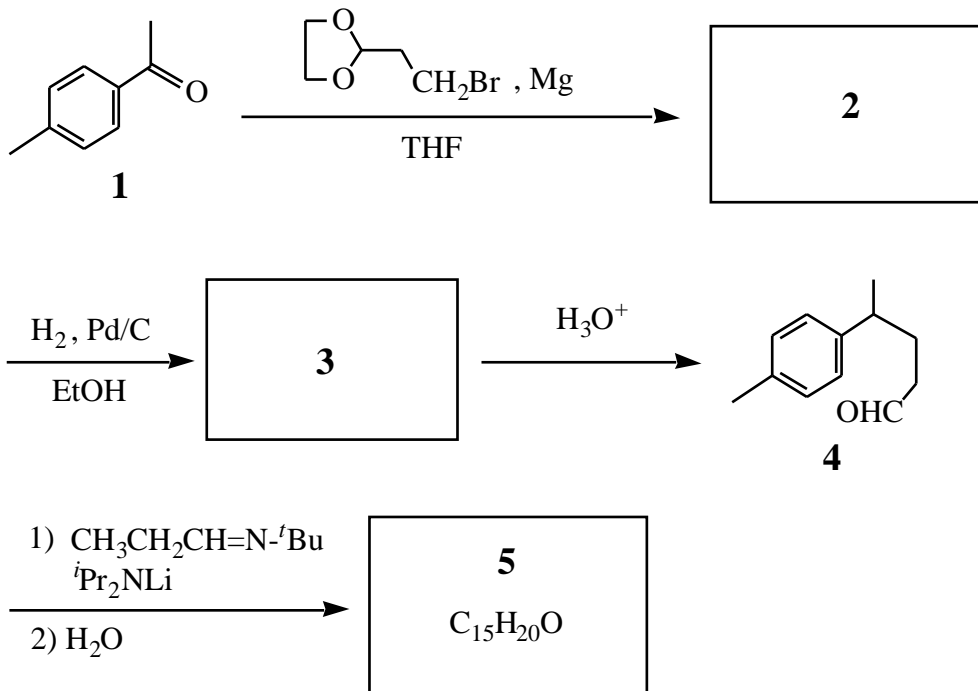
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.35 (3H, t,  $J = 7$  Hz), 4.30 (2H, q,  $J = 7$  Hz), 6.56 (1H, d,  $J = 17$  Hz), 7.68 (2H, d,  $J = 8$  Hz), 7.70 (1H, d,  $J = 17$  Hz), and 8.24 (2H, d,  $J = 8$  Hz) ppm.

IR (KBr): 1713, 1600, 1517, and 1342  $\text{cm}^{-1}$ .

MS:  $m/z = 221$  ( $\text{M}^+$ ).

[問題2]

カヤの木の抽出成分から単離されたセスキテルペン誘導体の合成スキームを示す。  
この合成に関して以下の設問に答えよ。



問 A トルエンから 1 を合成するために必要な試薬名を記せ。

問 B 2, 3, 5 の構造式を記せ。また, 5 については IUPAC 命名法に従って命名せよ。  
ただし, 光学異性体の表示はしなくてもよい。

問 C  $CH_3CH_2CH=N-tBu$  は  $CH_3CH_2CHO$  と  $tBuNH_2$  から合成されるが, 反応系にモレキュラーシーブを添加すると反応の収率が上がる。その理由を述べよ。また, 同様の効果を得るための他の方法をひとつ記せ。

問 D 4 → 5 においてスキームに示した試薬を用いずに, 4 と propanal を塩基存在下で反応させる方法を用いるのは適当でない。その理由を述べよ。