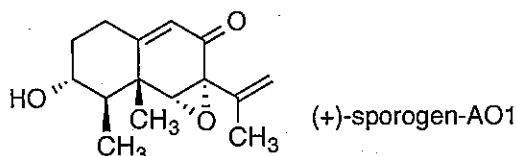


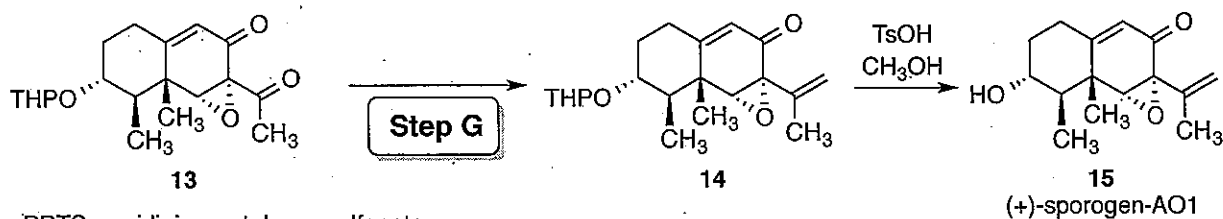
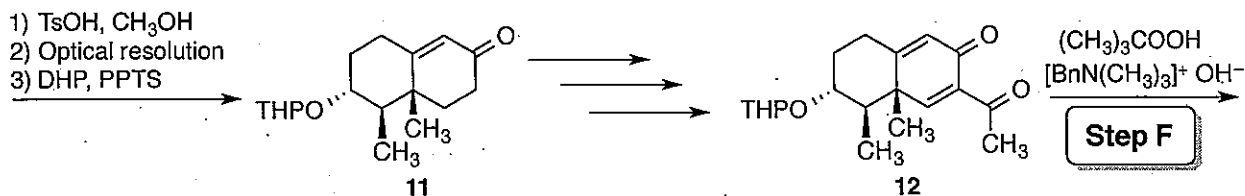
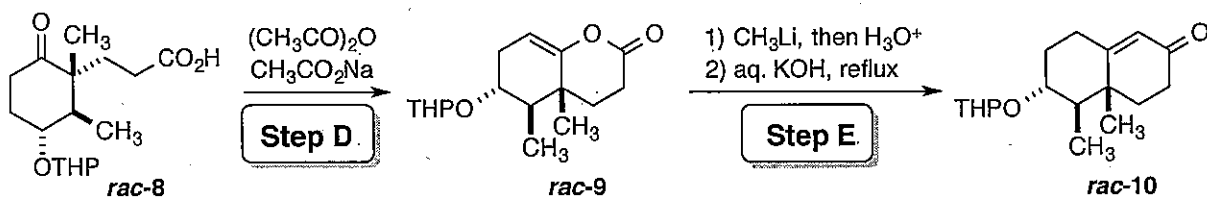
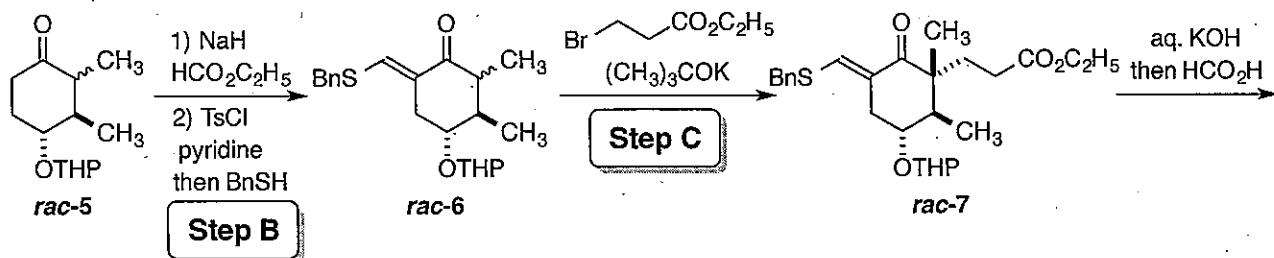
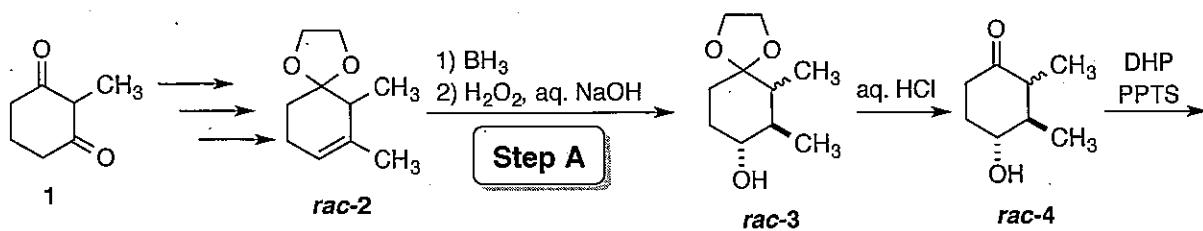
[有機化学標準]

以下の問 (1) ~ (7) に答えよ。

次ページに(+)-sporogen-AO1 の全合成スキームを示す。各段階において反応に直接関与しない溶媒の表記は省略されている。また、スキーム中の“rac-”は、その化合物がラセミ体であることを示しており、化合物 *rac-3*~*rac-6* の構造中の波線の結合は、その化合物が波線の結合における両ジアステレオマーの混合物であることを示している。



- (1) (+)-sporogen-AO1 の構造上に存在するすべての不斉炭素原子を挙げ、その絶対立体配置を *R/S* 表示法を用いて示せ。解答用紙にその構造式を示して解答すること。
- (2) **Step A** の反応で、化合物 *rac-2* から化合物 *rac-3* を与える反応の反応機構を、電子の流れを表す巻矢印法で示せ。その際中間体の構造を明示すること。また、反応の位置選択性および立体選択性発現の理由について、80 字程度で説明せよ。
- (3) 合成スキームの中で用いている DHP は、 $C_5H_8O$  の分子式をもつ環状エーテルである 3,4-dihydro-2*H*-pyran の略号である。DHP の構造式を示せ。また、アルコールを酸性条件で DHP と反応させると、2-tetrahydropyranyl 基 (THP 基) で保護されたアルコールを与える。アルコールの構造を ROH とし、保護されたアルコール ROTHP の構造式を示せ。
- (4) **Step B** ではベンジルチオメチレン基を化合物 *rac-5* に導入している。この基を導入せずに **Step C** の反応を化合物 *rac-5* に行うと、目的物の収率が低下してしまう。その理由を 100 字程度で説明せよ。
- (5) **Step D** および **Step E** の反応の反応機構を、電子の流れを表す巻矢印法で示せ。その際中間体の構造を明示すること。
- (6) **Step F** の反応で、二つの炭素-炭素二重結合のうちの一つが選択的に反応する理由、および立体選択性発現の理由について、図を示しつつ 100 字程度で説明せよ。
- (7) **Step G** の変換反応を行うための試薬の組み合わせを、(a)~(d)の中から一つ選べ。
  - (a)  $CH_3Li$ ,  $CuI$
  - (b)  $[CH_3PPh_3]^+ Br^-$ ,  $BuLi$
  - (c)  $[(CH_3)_3S]^+ Br^-$ ,  $NaH$
  - (d)  $CH_2I_2$ ,  $Zn/Cu$



PPTS: pyridinium *p*-toluenesulfonate

TsCl: *p*-toluenesulfonyl chloride

TsOH: *p*-toluenesulfonic acid

Bn: benzyl

Ph: phenyl