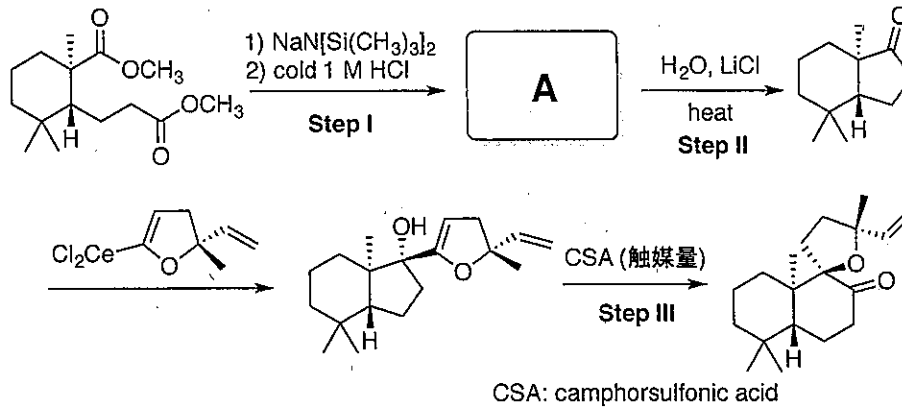


[有機化学標準]

以下の問 (1) ~ (9) に答えよ。

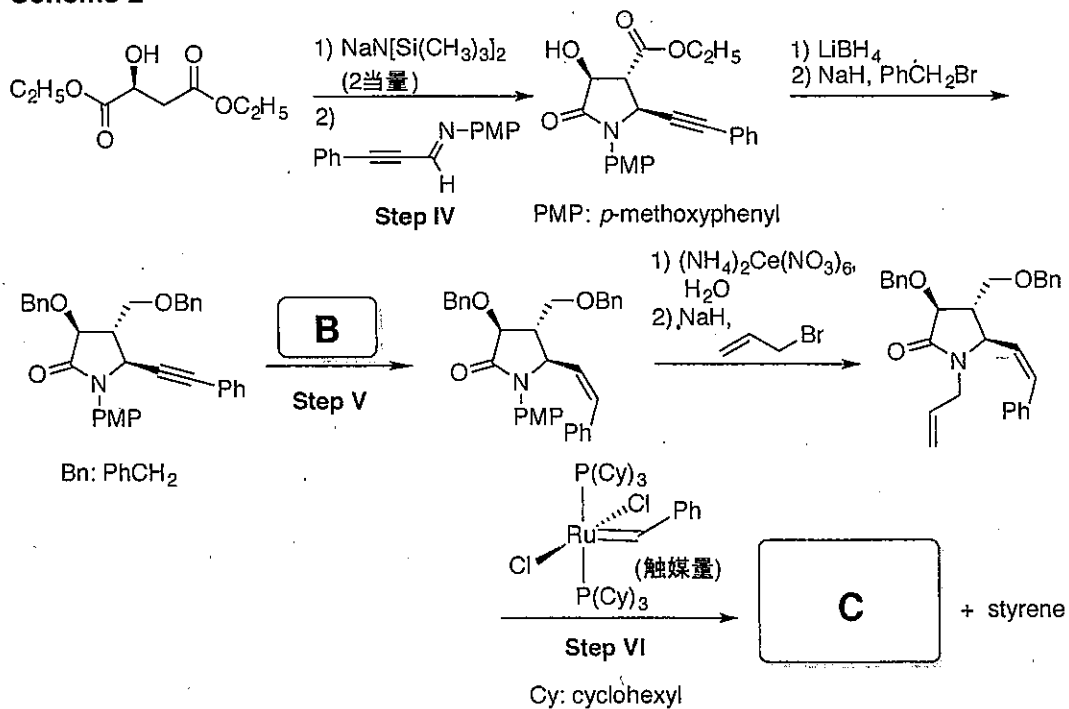
次の三つのスキームに示す合成について、各問に答えよ。なお、各段階において反応に直接関与しない溶媒の表記は省略されている。

Scheme 1



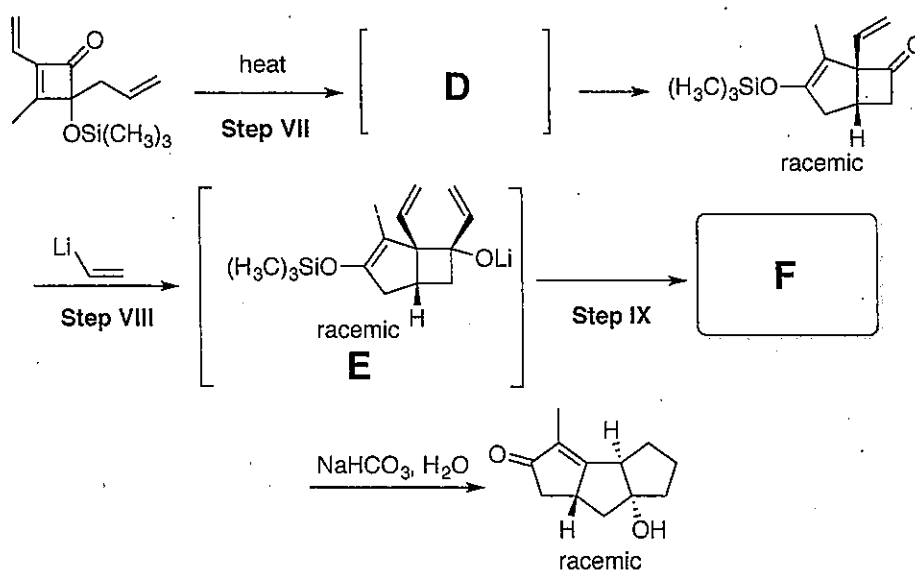
- (1) Step I の反応生成物である化合物 A の構造を示せ。
- (2) Step II の反応の反応機構を途中で生成する中間体の構造を明示しつつ、電子の移動を表す巻矢印表記法を用いて示せ。
- (3) Brønsted 酸触媒によって起こる Step III の反応の反応機構を、電子の移動を表す巻矢印表記法を用いて示せ。

Scheme 2



- (4) **Step IV** では、 $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  を原料に対して 2 当量用いて反応を行っている。2 当量用いる理由を簡潔に説明せよ。
- (5) **Step V** で用いている試薬 **B** として最もふさわしいものを次の(a)から(e)の中から一つ選べ。
- (a)  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$                       (b)  $\text{LiAlH}_4$                       (c)  $\text{Pd/C}$ ,  $\text{H}_2$   
 (d)  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3/\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ ,  $\text{H}_2$     (e)  $\text{Na}$ ,  $\text{NH}_3$
- (6) **Step VI** では、1 当量のスチレンの生成を伴って環化反応が進行する。化合物 **C** の構造を示せ。

Scheme 3

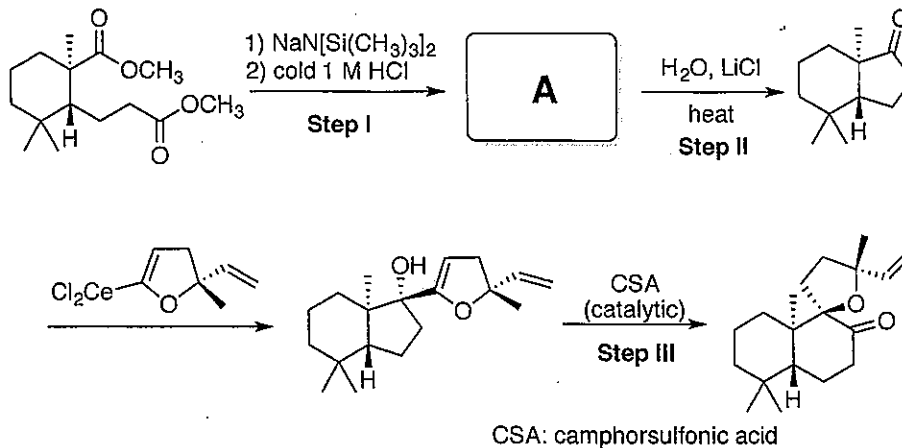


- (7) **Step VII** では、加熱することによって 4 員環構造が開環した中間体 **D** を経由して目的物を与える反応が進行する。この中間体 **D** の構造を示せ。
- (8) **Step VIII** では、ビニルリチウムがカルボニル基に反応して中間体 **E** を立体選択的に与えるが、その反応の際の立体選択性発現の理由について簡潔に説明せよ。
- (9) **Step IX** の反応で生成する化合物 **F** の構造を示せ。

Answer problems (1) through (9).

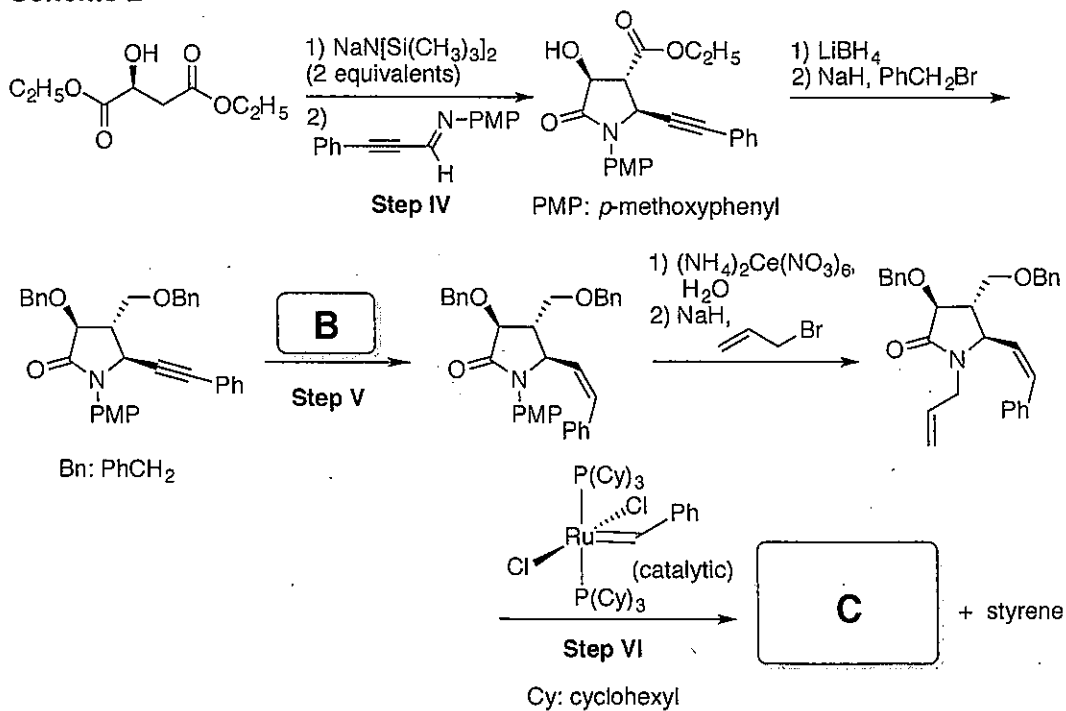
Answer the problems about the 3 synthetic schemes shown below. The reaction solvents are omitted.

**Scheme 1**



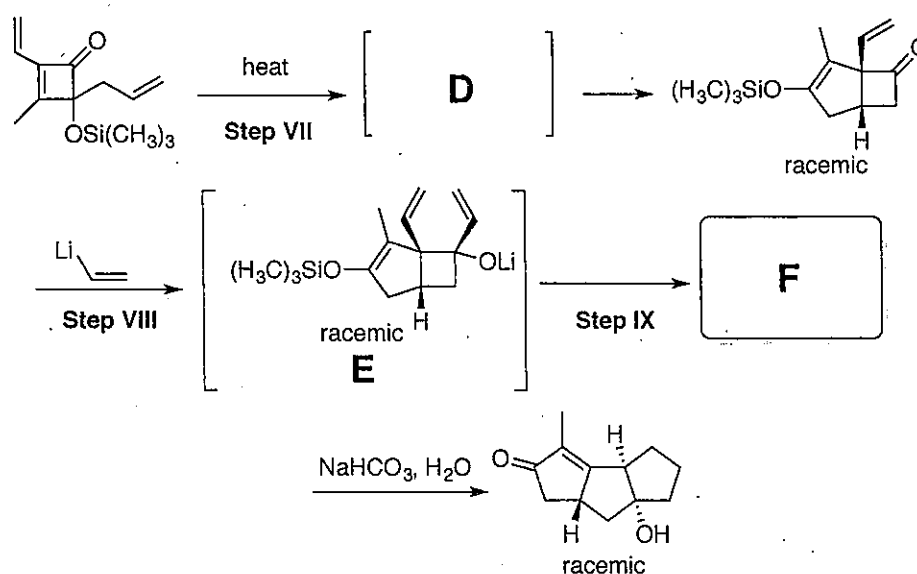
- (1) Show the structure of compound **A** in **Step I**.
- (2) Show the mechanism of the reaction in **Step II** using the curved arrow formalism and indicate the structure of the reaction intermediates.
- (3) Show the mechanism of the reaction in **Step III** using the curved arrow formalism. This reaction is promoted by a Brønsted acid catalyst.

**Scheme 2**



- (4) In **Step IV**, 2 equivalents of  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  are used to perform the reaction. Briefly describe the reason why 2 equivalents of  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  are used.
- (5) Select the most appropriate reagents from (a) – (e) for reagent **B** in **Step V**.
- (a)  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$                       (b)  $\text{LiAlH}_4$                       (c)  $\text{Pd/C}$ ,  $\text{H}_2$   
 (d)  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3/\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ ,  $\text{H}_2$       (e)  $\text{Na}$ ,  $\text{NH}_3$
- (6) In **Step VI**, a cyclization reaction proceeds accompanying formation of 1 equivalent of styrene. Provide the structure of compound **C**.

**Scheme 3**



- (7) In **Step VII**, first the four membered ring of the starting material is opened upon heating, and next the desired reaction proceeds via intermediate **D**. Provide the structure of intermediate **D**.
- (8) In **Step VIII**, the carbonyl moiety is attacked by vinyl lithium to form intermediate **E** stereoselectively. Briefly describe the reason for the stereoselectivity.
- (9) Provide the structure of compound **F**, which is formed in **Step IX**.