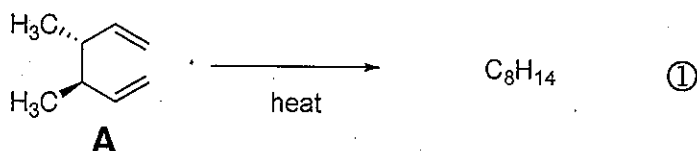


[有機化学標準]

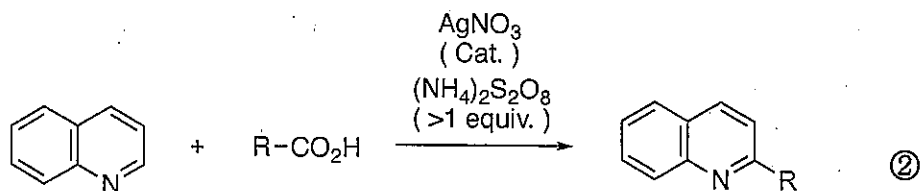
以下の問(1)～(3)に答えよ

- (1) 式①に示す(3*R*, 4*R*)-3,4-dimethylhexa-1,5-diene (**A**) の Cope 転位反応によって生成する化合物  $C_8H_{14}$  の可能な構造式をすべて描け。さらに、それぞれについて、想定される遷移状態の構造を描け。



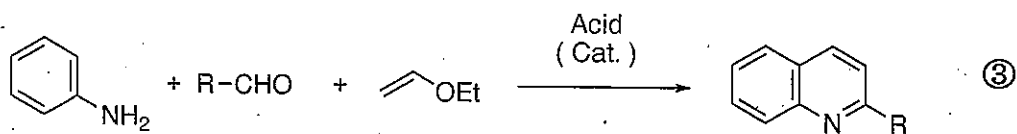
- (2) キノリンの合成に関する以下の問(a), (b)に答えよ。

- (a) 式②は、キノリンを原料とした 2 位置換キノリンの合成反応を表す。ここでは、過硫酸アンモニウムがラジカル開始剤となり、カルボン酸から炭素ラジカルが発生し、最終的に 2 位置換キノリンが生成する。この反応において、過硫酸アンモニウム由来の共生成物を化学式で答えよ。

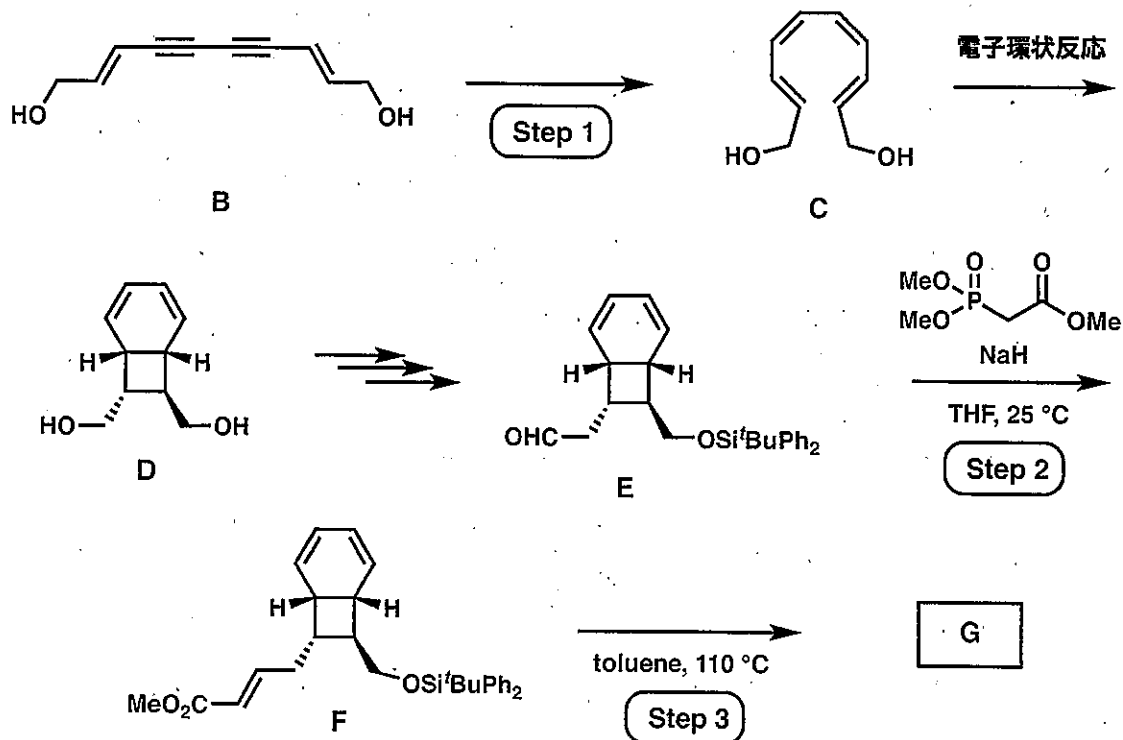


- (b) 2 位置換キノリンはアニリン類を原料としても合成することができる。代表例は、式③のように記される。

目的とする化合物の分子量が、それを合成する際に用いた反応試剤の分子量の総和に占める割合は、原子効率と呼ばれる (アトムエコノミーともいう)。式②と式③を、原子効率の観点から 150 字程度で比較せよ。



(3) 下記に示す多段階合成に関する問(c)~(f)に答えよ。



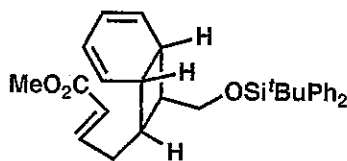
(c) 化合物 **B** を化合物 **C** に変換する **Step 1** に用いる反応試剤として最も適したもの  
を次の中から一つ選べ。

- $\text{H}_2$ , Pd/C (パラジウム炭素)
- $\text{H}_2$ , Pd/CaCO<sub>3</sub>/Pb (リンドラー触媒)
- Na/liq. NH<sub>3</sub>
- BH<sub>3</sub>·THF

(d) 化合物 **C** は二度の電子環状反応を経て化合物 **D** に変換される。この時の反応機  
構を示せ。熱的な電子環状反応では  $\pi$  電子の数が  $4n$  個のとき共旋過程,  $4n+2$  個  
のとき逆旋過程となることに留意せよ。

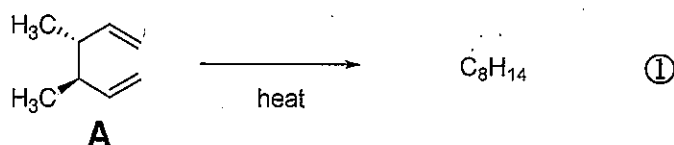
(e) 化合物 **E** から化合物 **F** に至る **Step 2** の反応機構を示せ。電子の移動を表す巻矢  
印表記法を用いること。

(f) **Step 3** の工程で、化合物 **F** から下記の立体配座を経て生成する化合物 **G** の構造  
式を描け。なお、生成物の立体化学を明示すること。



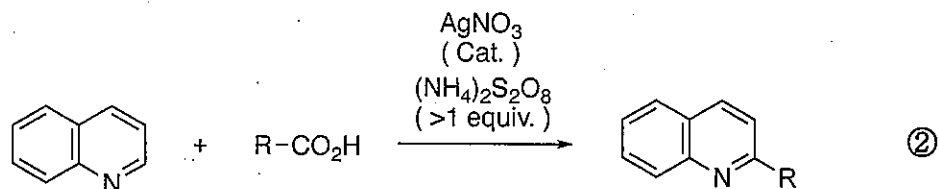
Answer problems (1) through (3).

- (1) Draw the structures of all possible compounds with the molecular formula  $C_8H_{14}$  that can be formed by the Cope rearrangement reaction of (3*R*, 4*R*)-3,4-dimethylhexa-1,5-diene (**A**), shown in eq. ①. Additionally, draw the expected transition states leading to each compound.

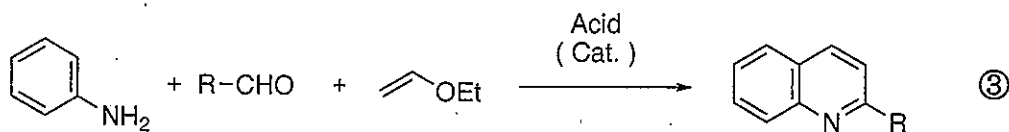


- (2) Answer the following questions (a) and (b) regarding the synthesis of quinoline derivatives.

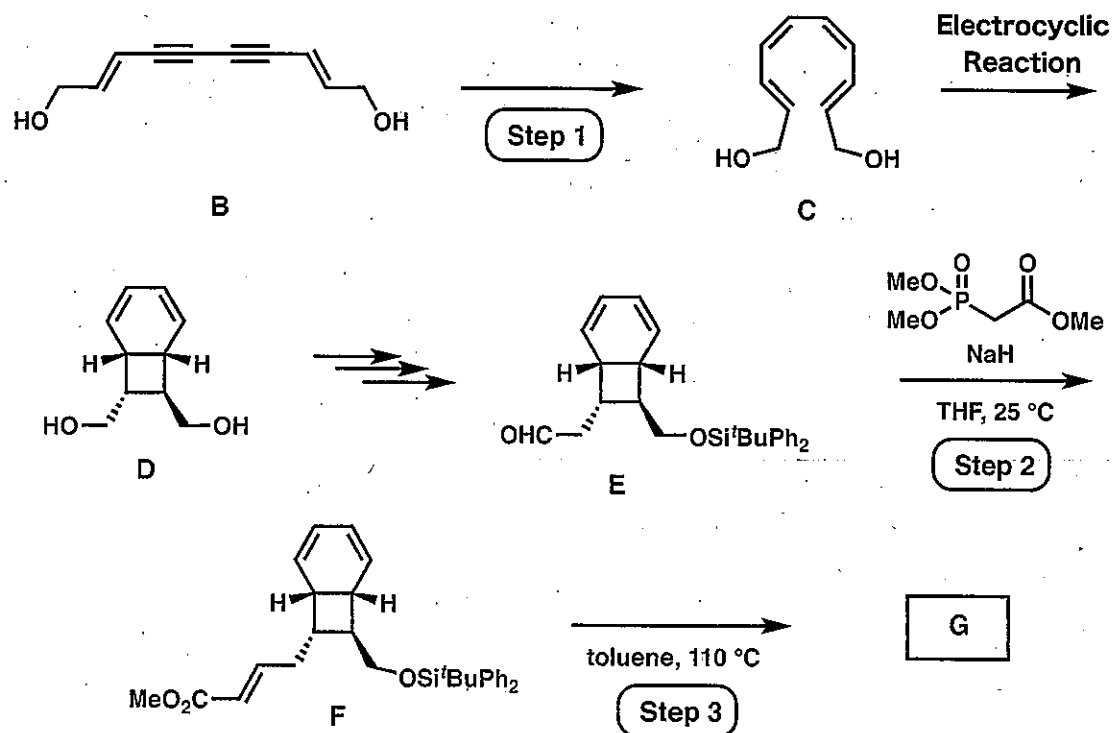
- (a) Eq. ② represents the synthesis of 2-substituted quinoline from quinoline. Here, ammonium persulfate acts as a radical initiator, and a carbon radical is generated from a carboxylic acid to eventually produce a 2-substituted quinoline. Give the chemical formula of the compound derived from ammonium persulfate, which is a co-product of this reaction.



- (b) 2-Substituted quinoline can also be synthesized from anilines. A typical example is written as in eq. ③. The ratio of the molecular weight of the target compound to the sum of the molecular weights of the reagents used to synthesize it is called atom economy. Compare eq. ② and eq. ③ in about 100 words in terms of atom economy.



(3) Answer questions (c) through (f) regarding the multi-step synthesis shown in below.



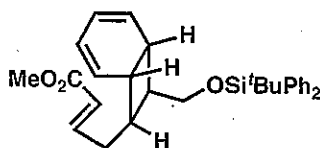
(c) Of the following reagents, choose one of that is the most suited for use in **Step 1** of the conversion of compound **B** to compound **C**.

- $\text{H}_2$ , Pd/C (Palladium on carbon)
- $\text{H}_2$ , Pd/CaCO<sub>3</sub>/Pb (Lindlar catalyst)
- Na/liq. NH<sub>3</sub>
- $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$

(d) Compound **C** is converted to compound **D** through two electrocyclic reactions. Show the reaction mechanism of this conversion. Note that a thermally induced electrocyclic reaction proceeds conrotatory when the number of  $\pi$ -electrons is  $4n$  and proceeds disrotatory when the number of  $\pi$ -electrons is  $4n+2$ .

(e) Show a reasonable reaction mechanism of **Step 2** from compound **E** to compound **F** using the curved arrow formalism.

(f) Draw the molecular structure of compound **G** formed in **Step 3** from compound **F** via the configuration shown below. Ensure to correctly depict the stereochemistry of the product.



Correction (English only)

Subject: Organic Chemistry: Basic

(1) (b)

Incorrect) Sulfonic acid

Correct) Sulfuric acid