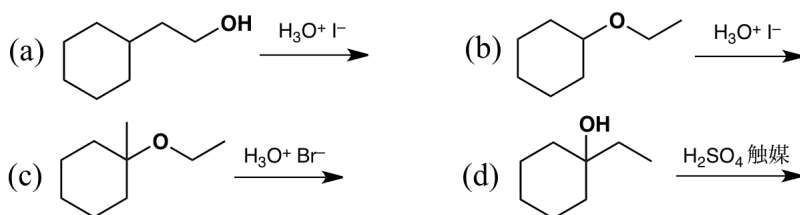


## 14章 補充問題

A14.01 次の反応の主生成物は何か.



A14.02 分子式  $C_5H_{10}O$  のエーテルを濃ヨウ化水素酸で処理すると 1,4-ジヨード-2-メチルブタンが主生成物として得られた. このエーテルの構造を示し, この変換反応の式を書け.

A14.03 トリメチルオキシニウムイオン  $(CH_3)_3O^+$  はテトラフルオロホウ酸塩として単離できるが, 水分に対しては非常に不安定である.

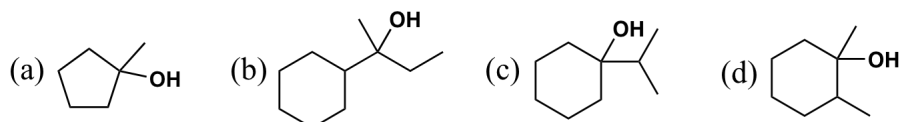
- (a) この塩が水分に対して不安定なのはなぜか.  
 (b) この塩を  $NaBr$  と反応させると何が得られるか. トリメチルオキシニウムテトラフルオロボラートと臭化物イオンの反応の機構を書け.

A14.04 硫酸触媒によって 2-メチル-1-プロパノールからエーテルが生成する反応の機構を書け.

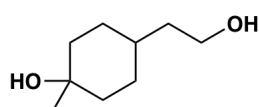
A14.05 1-ブタノールのメトキシメチルエーテル  $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2OCH_3$  は酸性水溶液中で容易に 1-ブタノールを生成する. この反応の機構を書け.

A14.06 2-メチル-2-プロパノールの硫酸存在下における脱水反応の機構を書け.

A14.07 次のアルコールの酸触媒脱水反応で生じる可能性のあるアルケンの構造をすべて示し, どれが主生成物になるか示せ.

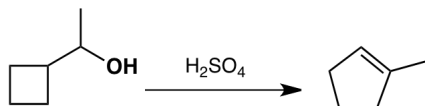


A14.08 硫酸触媒を用いて次のジオールの脱水反応を行ったとき, 最初に得られるおもなアルケンの構造を示せ.



**A14.09** 2-ヘキサノールと3-ヘキサノールは、エタン酸中で塩化水素と反応させると、いずれも2-クロロヘキサンと3-クロロヘキサンの混合物を与える。この結果を説明せよ。

**A14.10** 次の反応の機構を示せ。



**A14.11** 4-ヘキセン-3-オールを  $\text{HBr}$  水溶液中で反応させると、4-ブromo-2-ヘキセンと2-ブromo-3-ヘキセンの混合物が得られた。この反応の機構を書け。

**A14.12** 3-メチル-1-ヘキサノールを次の反応剤と反応させたとき得られる主生成物は何か。

- (a)  $\text{SOCl}_2$     (b) 塩化 *p*-トルエンスルホニル    (c)  $\text{PBr}_3$     (d)  $\text{NaNH}_2$

**A14.13** *trans*-3-メチルシクロヘキサノールから *cis*-1-ブromo-3-メチルシクロヘキサンを合成するための反応を段階的な式で示せ。

**A14.14** 次の二つの反応はメチルシクロヘキサンの位置異性体を与える。反応機構を書いてそれぞれの主生成物を予想せよ。



**A14.15** 水-エタノール溶液中でシクロヘキセンオキシドを (a) ナトリウムベンゼンチオラートあるいは (b) シアン化カリウムと反応させたとき得られる主生成物は何か。

**A14.16** 1-メチルシクロヘキセンオキシドをエタノール中ナトリウムエトキシドと反応させたとき得られる主生成物は何か。



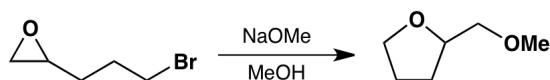
**A14.17** *trans*-1,2-ジメチルオキシランを酸性水溶液中で反応させると単一の立体異性体生成物が得られた。

(a) 反応機構を示し、立体化学表示をつけた生成物の IUPAC 名を書け。

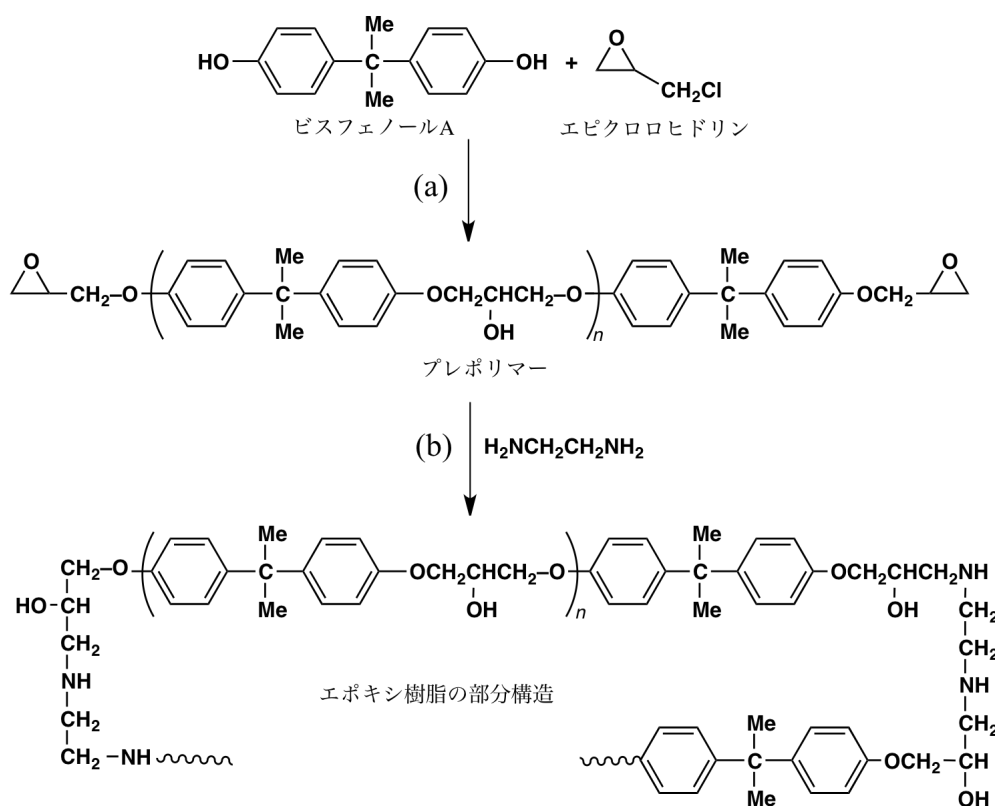
(b) 同じ反応を塩基性水溶液中で行ったときの生成物を予想せよ。

(c) *cis*-1,2-ジメチルオキシランを酸性水溶液中で反応させると、立体異性体が生成物として得られた。これらの異性体生成物の構造と IUPAC 名を書け。

**A14.18** 次のブロモアルキルオキシランをナトリウムメトキシドと反応させると五員環生成物が得られた。この反応の機構を書け。副反応によって少量の六員環生成物も得られた。この副反応を書いて副生成物の構造を示すとともに、反応選択性を説明せよ。

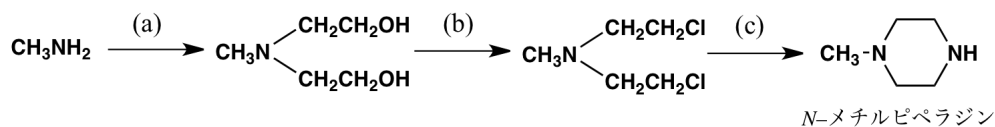


**A14.19** エポキシ樹脂は熱硬化性樹脂の一つで強力な接着剤にも用いられる。この樹脂を得る一つの方法ではプレポリマーとポリアミンを反応させる。プレポリマーはビスフェノール A と 1-クロロメチルオキシラン (エピクロロヒドリン) から調製される。

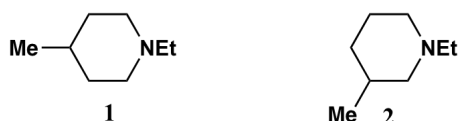


(a) プレポリマーの生成および (b) プレポリマーと 1,2-エタンジアミン (エチレンジアミン) との反応の機構を書け。

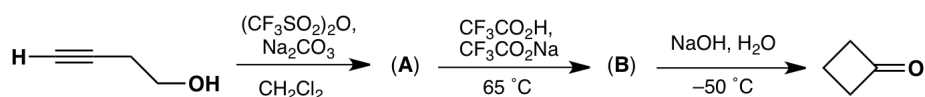
**A14.20** 次に示す *N*-メチルピペラジンの合成反応に必要な反応剤 (a)~(c) を書け.



**A14.21** メチル置換 *N*-エチルピペリジンの異性体, **1** と **2**, をヨードメタンと反応させると, 分子式  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NI}$  のアンモニウム塩が得られる. 得られたアンモニウム塩の立体異性体の数は **1** と **2** で異なる. この違いを説明せよ.

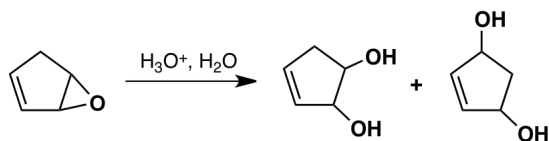


**A14.22** シクロブタノンの合成に, 次の反応が用いられている.

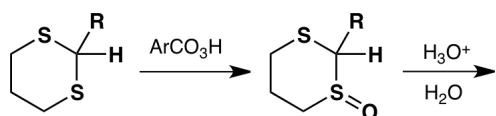


- (a) 中間体生成物 **A** と **B** の構造を示せ.  
 (b) **A** から **B** への変換反応の機構を書け.  
 (c) **B** をシクロブタノンに変換する反応の機構を書け.

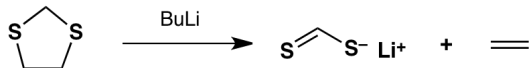
**A14.23** シクロペンタジエンから生成したエポキシドを酸性水溶液で処理すると 2 種類の異性体ジオールが得られる. この反応の機構を書け.



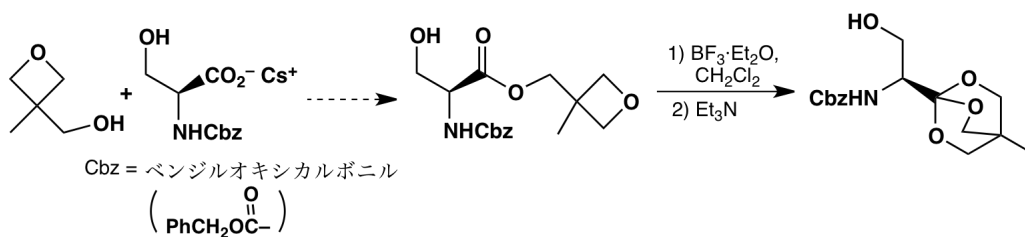
**A14.24** ジチオアセタールの加水分解を促進するために, よく水銀塩が用いられる. しかし水銀塩は有毒であり, 廃棄に問題が生じる. 中間にスルホキシドを経て反応すると, 同じ変換反応を効率よく水銀塩を用いることなく行うことができる. 中間体スルホキシドの酸触媒加水分解の反応機構を書け.



**A14.25** ジチアンは二つの硫黄で安定化されたカルボアニオンを生成しやすいが、類  
 似の五員環化合物 1,3-ジチオランは強塩基 BuLi で処理すると分解する。この分  
 解がどのように起こるか巻矢印で示せ。



**A14.26** 保護された  $\alpha$ -アミノ酸のオルトエステルは次の反応で合成することができ  
 る。



- (a) 出発物を中間体のエステルに変換する反応を示せ。  
 (b) 中間体のエステルをオルトエステルに変換する反応の機構を書け。