

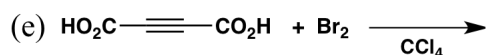
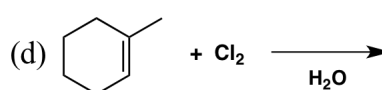
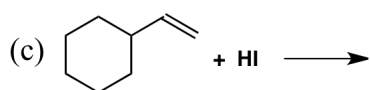
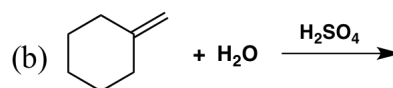
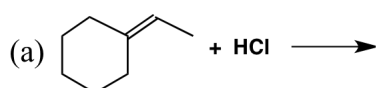
15 章 補充問題

A15.01 1-ペンテンを次の反応剤（反応条件）と反応させたときに得られる主生成物は何か．生成物のエナンチオマーについては考えなくてもよい．

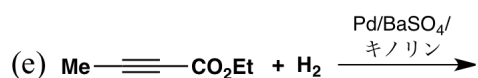
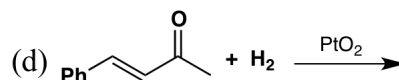
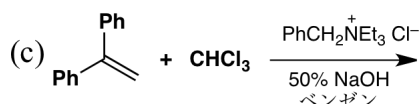
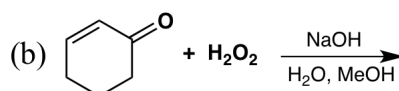
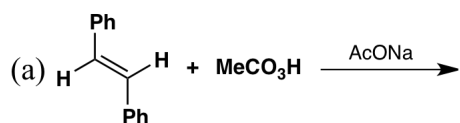
- (a) HBr/AcOH (b) H₂SO₄（触媒量）+ H₂O (c) Br₂/CCl₄ (d) Br₂/MeOH
 (e) BH₃/THF ついで H₂O₂/HO⁻ (f) Hg(OAc)₂/H₂O ついで NaBH₄/HO⁻
 (g) CF₃CO₃H (h) CHCl₃/*t*-BuOK

A15.02 1-メチルシクロペンテンを問題 **A15.01** の反応剤（反応条件）と反応させたときに得られる主生成物は何か．シス・トランス異性を明らかにする必要がある場合にはそれを示すこと．

A15.03 次の反応の主生成物は何か．(d) と (e) についてはシス・トランス異性を示すこと．



A15.04 次の反応の主生成物は何か．(a) と (e) についてはシス・トランス異性を示すこと．

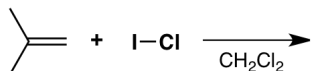


A15.05 2-ブテンの *E* と *Z* 異性体は，エタン酸中で HBr と反応させると，同じ混合物を生成する．その理由を説明せよ．同じように Br₂ と反応させるとどういう結果になると予想されるか．

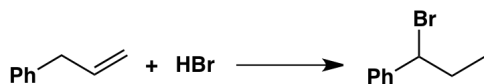
A15.06 1,2-ジメチルシクロヘキセンの AcOH 中における HBr との反応生成物は立体異性体混合物である。生成物の構造式を書き、それらの異性体関係を示せ。

A15.07 1,2-ジメチルシクロヘキセンを CCl₄ 中で Br₂ と反応させると何種類の立体異性体を得られるか。それらの構造式を書け。

A15.08 次の反応の主生成物は何か。反応の配向性を説明せよ。



A15.09 次の反応の機構を書け。



A15.10 1-メチルシクロヘキセン (1) とその異性体、メチレンシクロヘキサン (2) をそれぞれ次のように反応させたときに得られる主生成物の構造を示せ。

- (a) オキシ水銀化, ついで NaBH₄ 還元
- (b) ヒドロホウ素化, ついで H₂O₂ 酸化

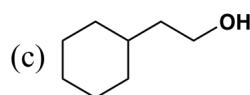
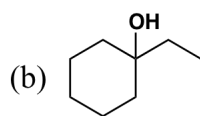
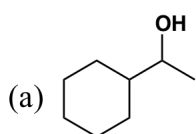
A15.11 1-ヘキシンあるいは 3-ヘキシンを次のように反応させたときに得られる主生成物の構造を示せ。

- (a) HgSO₄ 触媒による硫酸水溶液における反応。
- (b) ヒドロホウ素化, ついで H₂O₂ 酸化。

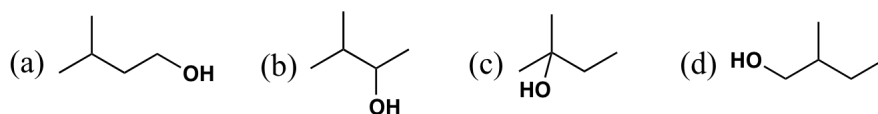
A15.12 3,3-ジメチル-1-ブテンの硫酸を触媒とする水和反応では転位したアルコールが得られる。しかし, ヒドロホウ素化-酸化の生成物は 3,3-ジメチル-1-ブタノールである。これらの結果を説明せよ。

A15.13 メタノール中でプロペンをおキシ水銀化し, ついで NaBH₄ で還元したとき得られる主生成物は何か。段階的な反応式を書いて結果を示せ。

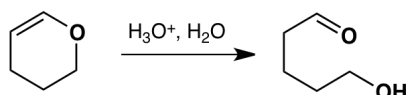
A15.14 適当なアルケンから次のアルコールを合成するための反応を示せ。(a) と (b) については少なくとも二つの方法を示すこと。



A15.15 適当なアルケンから次のアルコールを合成するための反応を示せ.



A15.16 次の反応の機構を書け.



A15.17 *m*-クロロ過安息香酸 (MCPBA) によるエテンのエポキシ化の速度定数はメチル置換基の数とともに大きくなる.

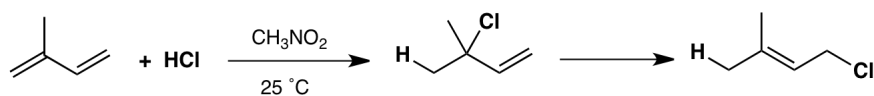


- (a) この反応性の順を説明せよ.
 (b) 次の化合物を MCPBA で酸化したときに得られる主生成物の構造を示せ.



A15.18 4-*t*-ブチルシクロペンテンから選択的にオキシラン (エポキシド) の二つの立体異性体を合成する方法を示せ.

A15.19 2-メチル-1,3-ブタジエン (イソプレン) に対する HCl の付加をニトロメタン中、25 °C で行ったとき、最初に生成するのは大部分 (>95%) 3-クロロ-3-メチル-1-ブテンだったが、長時間反応させたところほとんど 1-クロロ-3-メチル-2-ブテンになった。これらの結果を説明せよ.

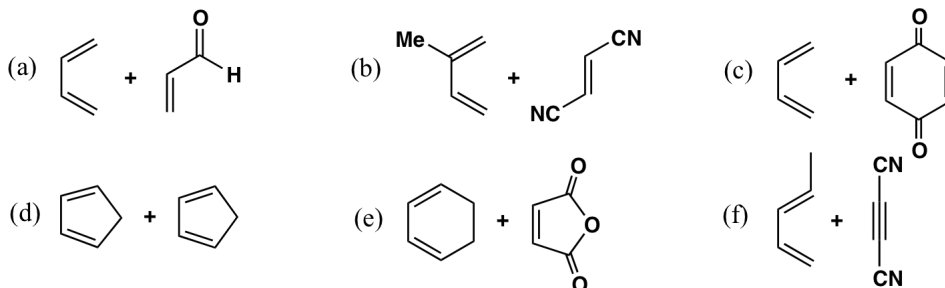


A15.20 1,3-ペンタジエンへの HCl の付加の生成物は、反応条件によらず、ほとんど 4-クロロ-2-ペンテンである.

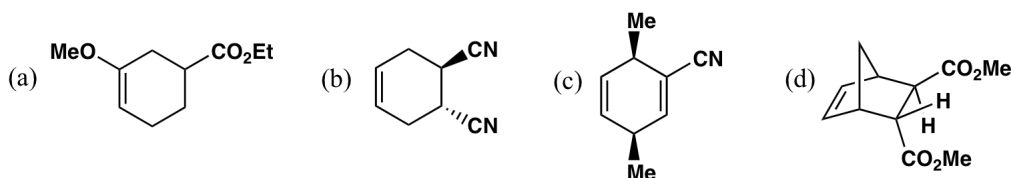
- (a) この結果を説明せよ.
 (b) 1,3-ペンタジエンへ DCl を付加させたときに得られる生成物において重水素の分布がどうなるか予想せよ.

A15.21 シクロペンタジエンは室温で容易に二量化するが、その二量体を 140°C で蒸留すると解離してもとに戻る。二量体の構造式を書いて、この結果を説明せよ。

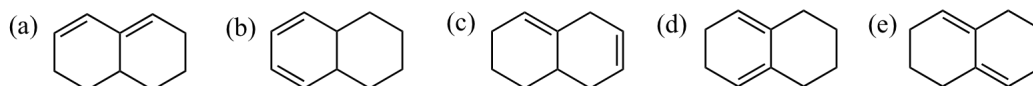
A15.22 次の Diels–Alder 反応の生成物の構造を示せ。



A15.23 次の Diels–Alder 付加物を与えるジエンとジエノフィルの組合せは何か。

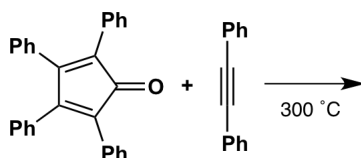


A15.24 次のジエン異性体が無水マレイン酸と反応させたとき、容易に Diels–Alder 付加物を与えるのはどれか。また、Diels–Alder 反応できないのはどれか。



A15.25 1,3-ブタジインと 1-ブテン-3-インはそれぞれ適当なジエノフィルと反応させたとき、付加環化により六員環生成物を与えるかどうか説明せよ。

A15.26 次の反応では、付加環化を起こした後、一酸化炭素を脱離して安定な生成物を与える。反応式を書いてこの反応を説明せよ。



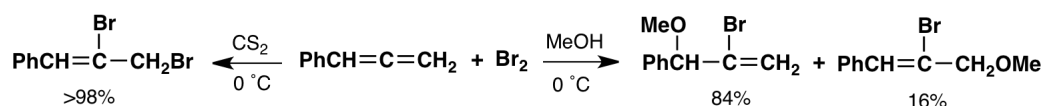
A15.27 次の化合物をオゾン分解し、エタン酸中 H_2O_2 で処理したとき得られる生成物は何か。

- (a) (*E*)-2-ペンテン (b) (*Z*)-2-ペンテン
 (c) メチレンシクロペンタン (d) 1-メチルシクヘキセン

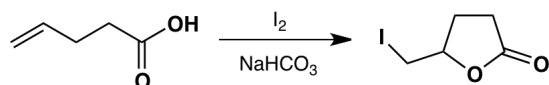
A15.28 問題 A15.27 にあげた化合物を OsO_4 と反応させ、 NaHSO_3 で処理したときに得られる生成物の構造を示せ.

A15.29 (*Z*)-2-ブテンに Br_2 が付加して得られる主生成物は二臭化物のラセミ体だったが、 OsO_4 と反応させ NaHSO_3 で処理して得られるジオールは 1 種類だけであり、光学不活性であった. これらの結果を説明し、(*E*)-2-ブテンを同じように反応させたときどのような結果になるか答えよ.

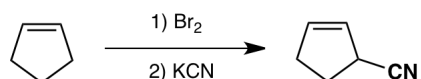
A15.30 フェニルプロパジエン (フェニルアレン) を 0°C で 1 当量の Br_2 と反応させたとき、溶媒 CS_2 と MeOH 中では下に示すように非常に対照的な位置選択的生成物を与えた. これらの結果を説明せよ.



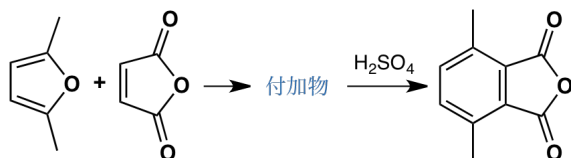
A15.31 次の反応はヨードラクトン化とよばれる反応の一例である. この反応の機構を書け.



A15.32 (応用問題) シクロペンテンを非プロトン性溶媒中で Br_2 と反応させ、ついで KCN と反応させると 3-シアノシクロペンテンが主生成物として得られた. この反応の機構を書け.



A15.33 (応用問題) 2,5-ジメチルフランは無水マレイン酸と Diels-Alder 反応を起こして付加物を与えるが、この付加物は酸触媒反応で 3,6-ジメチルフタル酸無水物になる. 付加物の構造を示し、酸触媒反応の機構を書け.



A15.34 (応用問題) シクロペンタジエノン¹は、シクロヘプタトリエノンと違って非常に不安定で、すぐに二量化する. シクロペンタジエノンが不安定である理由を述べ、二量体の構造を示せ.

A15.35 (応用問題) 次の変換反応がどのように進むか示せ.

