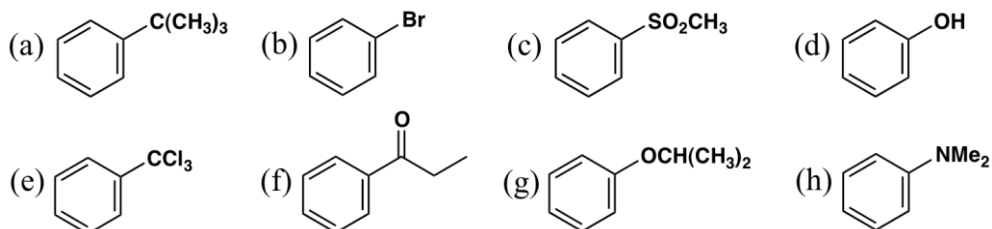


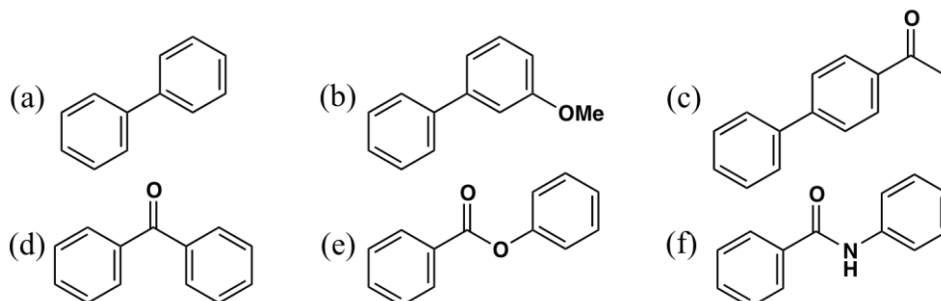
16章 補充問題

A16.01 ジメチルベンゼン（キシレン）には3種類の異性体 **A**, **B**, **C** がある。それらの求電子置換反応によって生成する一置換ジメチルベンゼンの数は、異性体によって異なる。**A** は1種類の生成物しか与えない。**B** は主生成物を1種類与えるが、原理的にはほかにもう2種類の生成物が可能である。**C** は2種類の生成物を与えるがその選択性は低い。異性体 **A**, **B**, **C** の構造を示し、以上の記述を説明せよ。

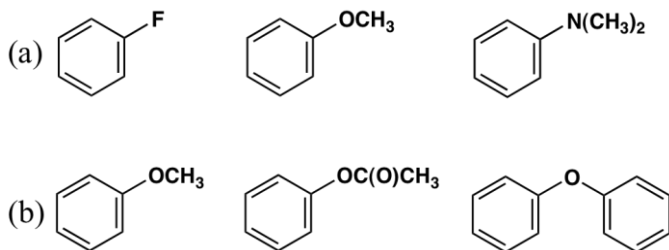
A16.02 次の置換ベンゼンを臭素化したときに得られるおもなモノブロモ化合物は何か。反応条件は適当に選ぶものとする。

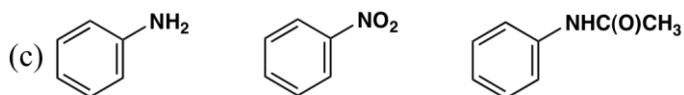


A16.03 次の化合物をニトロ化したときに得られるおもなモノニトロ化物は何か。

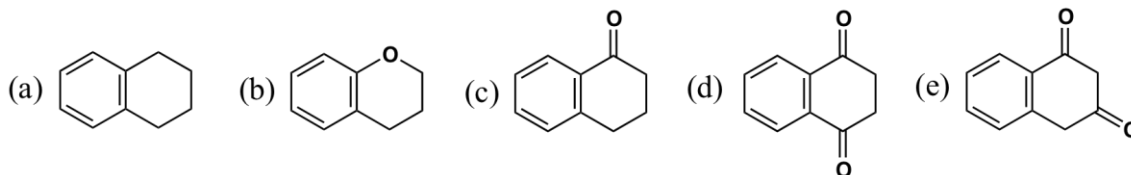


A16.04 次の各組の化合物について、求電子置換反応における反応性の順を予想し、その理由を説明せよ。

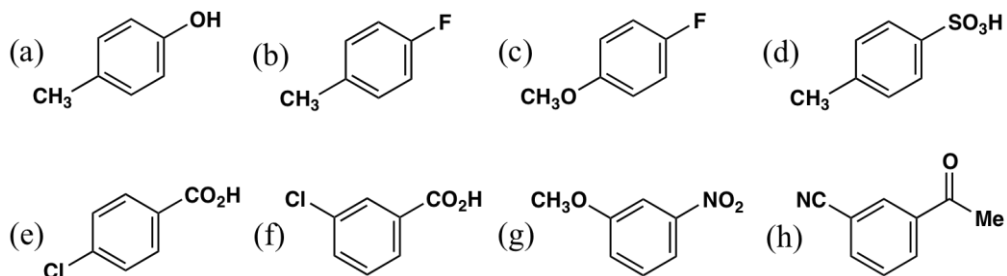




A16.05 次の化合物について，求電子置換反応における反応性の順を予想し，その理由を説明せよ．また，ニトロ化したときに得られるモノニトロ化物は何か．



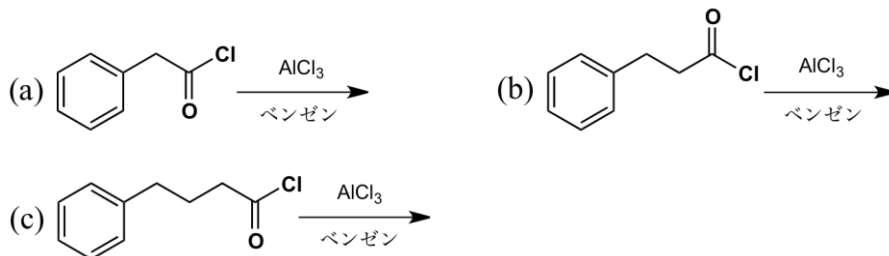
A16.06 次の化合物をニトロ化したときに得られるおもなモノニトロ化物は何か．



A16.07 ベンゼンの求電子置換反応において，フッ素置換基がオルト・パラ配向性を示す理由を説明せよ．

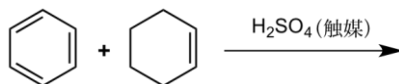
A16.08 ベンゼンの求電子置換反応において，アセチル置換基がメタ配向性を示す理由を説明せよ．

A16.09 次の反応の主生成物は何か．分子内反応も可能なので注意すること．



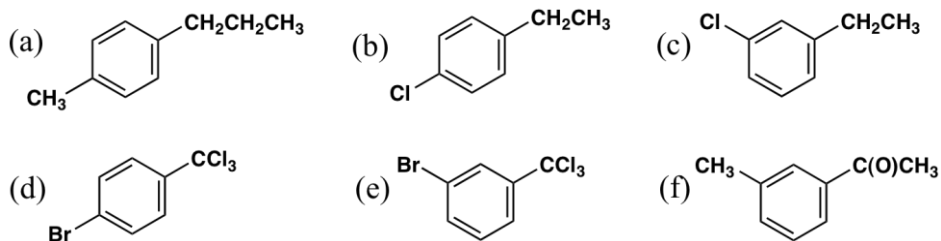
A16.10 ベンジルフェニルエーテルをニトロ化したときに得られるおもなモノニトロ化物を予想せよ．また，その理由を説明せよ．

A16.11 次の反応の機構を書いて、主生成物を予想せよ。



A16.12 ベンゼンからブチルベンゼンを合成するための反応式を書け。

A16.13 ベンゼンあるいはトルエンを出発物として、次の化合物を合成するために反応を示せ。

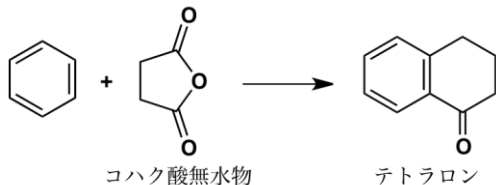


A16.14 ベンゼンから (a) *p*-ブロモアニリンと (b) *m*-ブロモアニリンを合成するための段階的な反応を示せ。

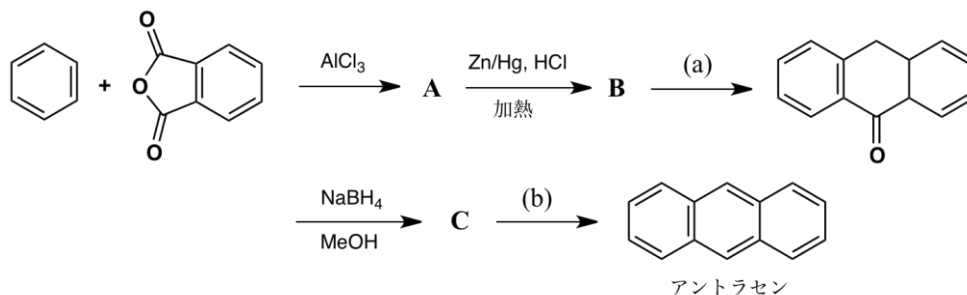
A16.15 フェノールから *o*-ブロモフェノールを合成するための段階的な反応を示せ。

A16.16 *m*-エチルニトロベンゼンを合成しようと思って、ニトロベンゼンの Friedel-Crafts アルキル化を試みたが失敗に終わった。この実験のどこが悪かったのか説明せよ。ベンゼンからこの目的化合物を合成するための方法を提案せよ。

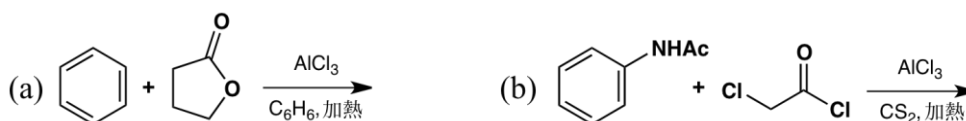
A16.17 テトラロンとよばれている化合物はベンゼンとコハク酸無水物から Friedel-Crafts 反応を使って合成することができる。この変換に必要な反応剤を示して、段階的な反応式を書け。



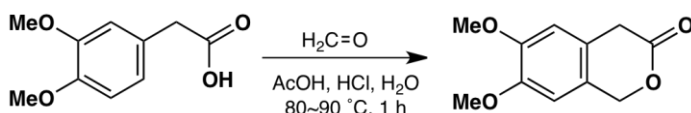
A16.18 次の反応はアントラセンの合成反応経路を示している．中間生成物 **A**～**C** の構造と必要な反応剤 (a), (b) を示せ．



A16.19 次の反応の主生成物は何か．反応機構を書いて答えよ．

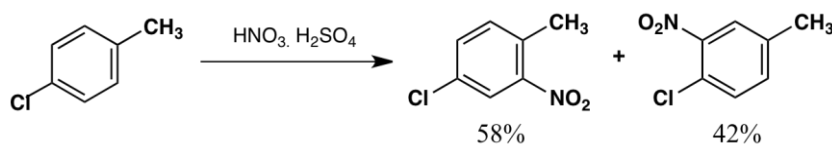


A16.20 次の変換反応がどのように進むか段階的な反応式を書け．



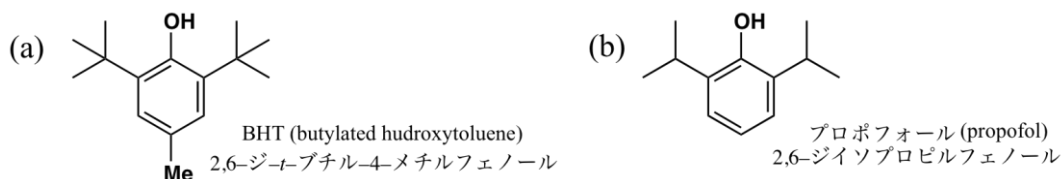
A16.21 濃硫酸を用いて 25 °C でトルエンのスルホン化を行うと，主として *o*- と *p*-トルエンスルホン酸が得られる．しかし，150 °C で反応すると，おもにメタ異性体が得られる．これらの結果を説明せよ．

A16.22 4-クロロトルエンをニトロ化すると，2-ニトロ化物と 3-ニトロ化物が 58 : 42 の割合で得られた．二置換ベンゼンの求電子置換反応の配向性は活性化基により強く影響されるという規則に従うと，不活性化基の塩素ではなくメチル基によって支配された 2-ニトロ化物が主生成物になると予想されるにもかかわらず，得られた結果になる理由を説明せよ．



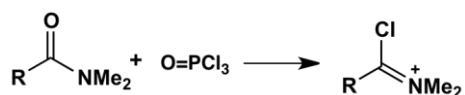
A16.23 抗酸化剤の BHT (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール) は食品保存剤として使われるだけでなく化粧品や医薬にも含まれている．またプロポフォル (2,6-ジイソプロピルフェノール) は即効性のある鎮静・催眠薬として全身麻酔の導入と維持に使われている．これらの化合物を，アルケンをアルキル化剤に用いて，

p-メチルフェノール (*p*-クレゾール) あるいはフェノールから合成するための反応式を書け.

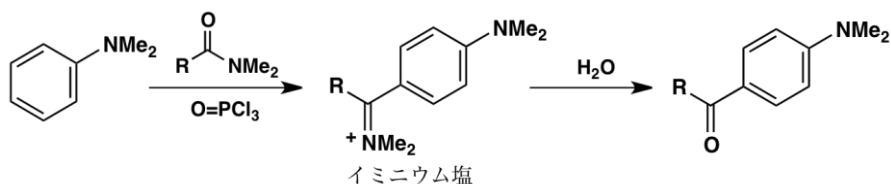


A16.24 *p*-メトキシフェノールから合成される BHA (butylated hydroxyanisole) は *t*-ブチル-4-メトキシフェノールであるが, BHT (butylated hydroxytoluene) と同じように合成され, 同じ目的に (抗酸化剤として) 用いられる. しかし, BHA は 2 種類の異性体混合物である. BHA の合成反応を書いて, 生成物が混合物になる理由を説明せよ.

A16.25 *N,N*-ジメチルアミドをオキシ塩化リン (POCl_3) で処理すると, イミニウム炭素求電子種が生成する.



この求電子種は反応性の高い芳香族化合物と反応してイミニウム塩を与える (Vilsmeier 反応とよばれる). *N,N*-ジメチルアニリンとの反応で示すように, 生成したイミニウム塩を加水分解すると容易にカルボニル化合物が得られる.



ホルムアミドからイミニウム炭素求電子種が生成し, さらにベンズアルデヒド誘導体が生成する Vilsmeier 反応の機構を書け.