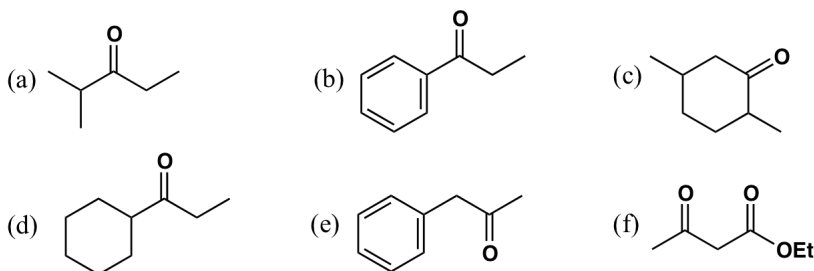
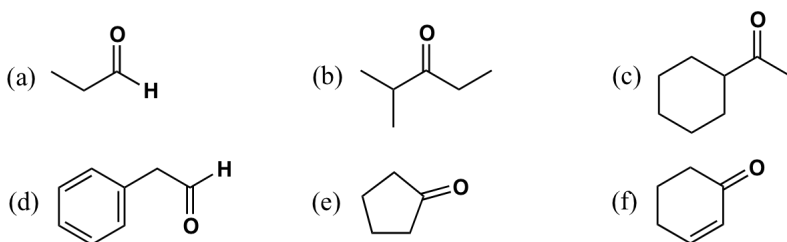


## 17章 補充問題

**A17.01** 次のカルボニル化合物から生成可能なエノラートイオンの構造をすべて書き、平衡状態で得られるおもなエノラートがどれになるか答えよ。



**A17.02** 次のカルボニル化合物を塩基性の  $D_2O$  溶液中で十分反応させたときに得られる重水素化物の構造を書け。



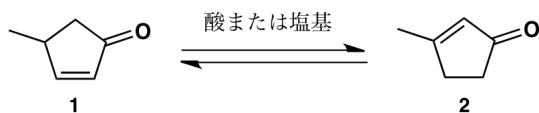
**A17.03** ケト-エノール互変異性の平衡定数  $K_E$  ( $= [\text{エノール形}]/[\text{ケト形}]$ ) を比べると、2-メチルプロパナール ( $K_E = 1.4 \times 10^{-4}$ ) よりも 2,2-ジフェニルエタナール ( $K_E = 0.10$ ) のほうが大きいのはなぜか

**A17.04** アセトフェノンのエノール化の反応機構を、(a) 酸触媒による場合と (b) 塩基触媒による場合について示せ。

**A17.05** アセトフェノンを塩基性の重水素化溶媒  $D_2O-EtOD$  中で反応させたところ、分子式  $C_8H_5D_3O$  の化合物が得られた。この反応の機構を示せ。

**A17.06**  $\beta,\gamma$ -不飽和カルボニル化合物、4-ペンテン-2-オン、の  $\alpha,\beta$ -不飽和異性体への酸触媒異性化の機構を書け。

**A17.07** 4-メチル-2-シクロペンテノン (**1**) と 3-メチル-2-シクロペンテノン (**2**) は酸性あるいは塩基性条件で互いに相互変換する。 **1** から **2** への (a) 酸触媒異性化と (b) 塩基触媒異性化の機構を書け。 また (c) 平衡においては **1** と **2** のどちらの割合が多くなるか説明せよ。

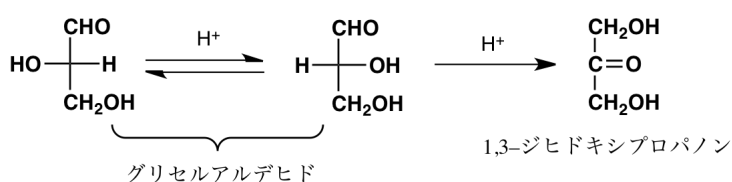


**A17.08**  $\alpha$ -アミノ酸が酸性条件でも塩基性条件でもエノール化せず、ラセミ化しないのはなぜか。

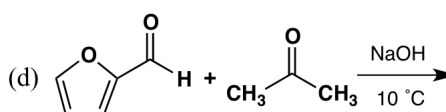
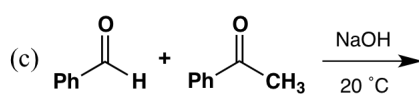
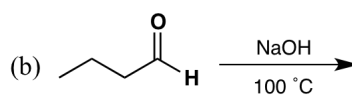
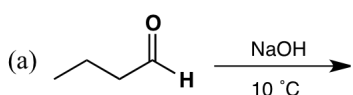
**A17.09** 酸性溶液中において 3-ペンタノンと  $\text{Br}_2$  の反応がどのように起こるか段階的な反応式で示せ。

**A17.10**  $\text{NaOH}$  水溶液中において 1,1-ジメチルプロパノンと  $\text{Br}_2$  の反応がどのように起こるか段階的な反応式で示し、十分時間をかけて反応させたときに得られる最終生成物の構造を書け。

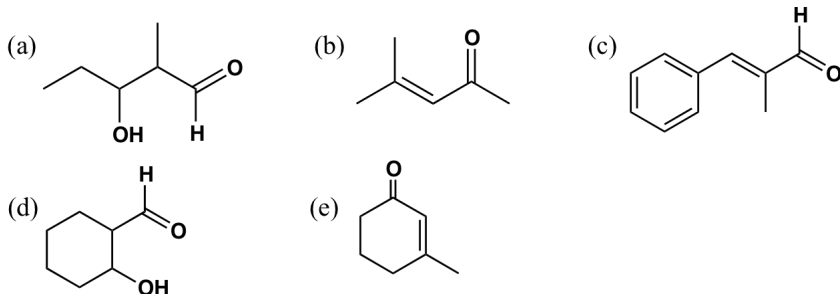
**A17.11** 酸性水溶液において光学活性なグリセルアルデヒドはラセミ化し、1,3-ジヒドロキシプロパノンに異性化する。この全反応の機構を示せ。



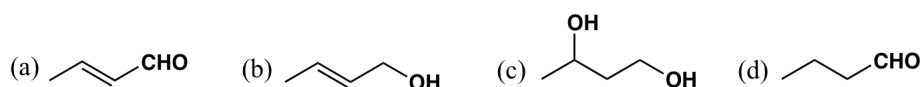
**A17.12** 次の各反応において、最終生成物に至る反応がどのように進むか段階的な反応式で示せ。



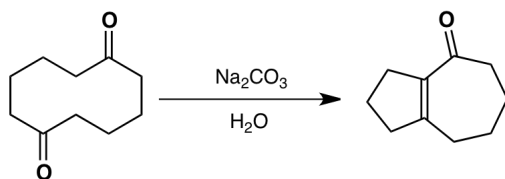
**A17.13** 次の化合物を生成するアルドール反応を反応式で示せ.



**A17.14** エタナールから次の化合物を合成するための反応式を書け.



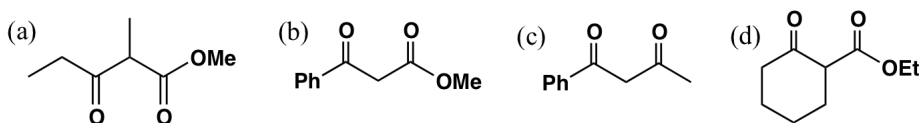
**A17.15** シクロデカン-1,6-ジオンを  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のような温和な塩基存在下に反応させると、分子内アルドール反応によって二環性化合物が得られる. この反応の機構を書け.



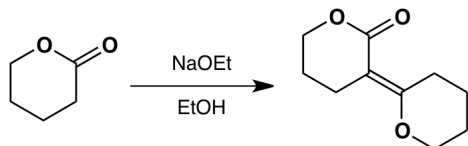
**A17.16** ナトリウムエトキシドのエタノール溶液中におけるブタン酸エチルの Claisen 縮合の反応機構を書け.

**A17.17** 2-メチルプロパン酸エチルの Claisen 縮合は、エタノール中ナトリウムエトキシドを用いる通常の反応条件ではうまく進まない. その理由を説明せよ. 一方、このエステルを LDA で処理して得られたエノラートを用いると、Claisen 縮合生成物に相当する  $\beta$ -ケトエステルを収率よく合成することができる. その反応を書け.

**A17.18** 次のジカルボニル化合物をエステル縮合によって合成するための反応を示せ.



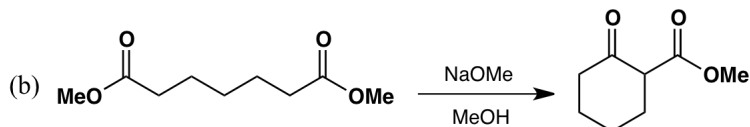
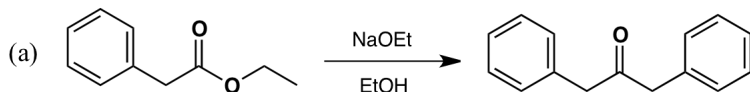
**A17.19** ラクトンは環状エステルであるが，通常のエステルと違ってアルドール縮合を起こす．次の反応の機構を書け．



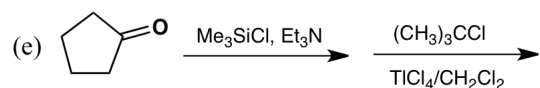
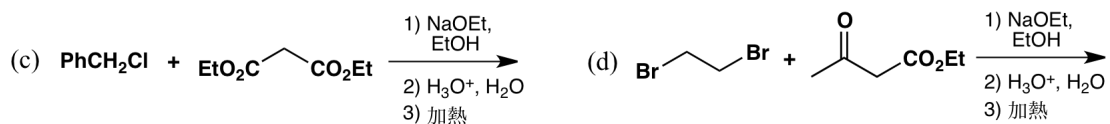
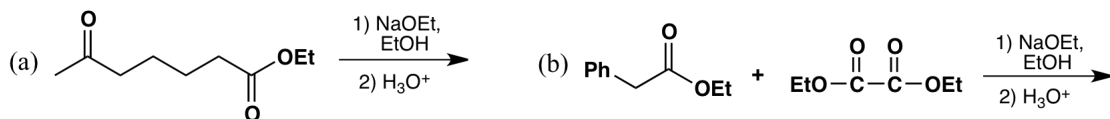
**A17.20** 次のエステルの共役塩基の共鳴寄与式を書いてその安定性を示せ．

(a) シアノエタン酸エチル (b) ニトロエタン酸エチル

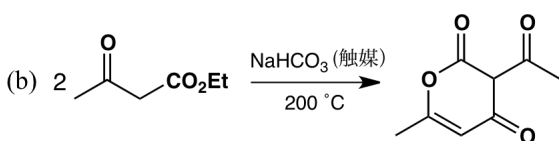
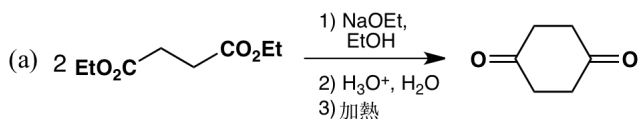
**A17.21** 次の変換反応がどう起こるか段階的な反応式で示せ．



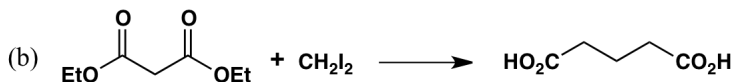
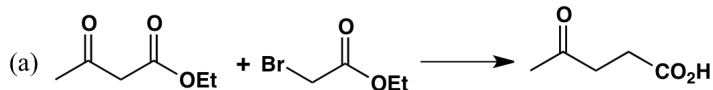
**A17.22** 次の反応がどのように起こるか概略を示し，主生成物の構造式を書け．



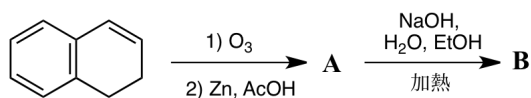
**A17.23** 次の各変換反応がどのように起こるか段階的な反応式で示せ．



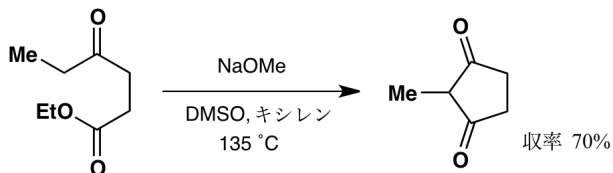
**A17.24** 次を示す合成はどのように行えばよいか. 必要な反応剤 (と反応条件) を示し, 段階的な反応式を書け.



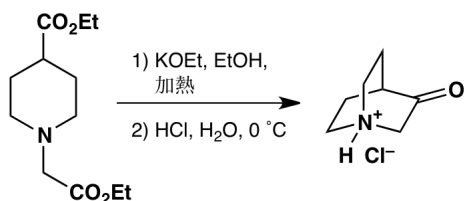
**A17.25** 次の反応式の中の化合物 **A** と **B** の構造式を書き, **A** から **B** への変換反応の機構を示せ.



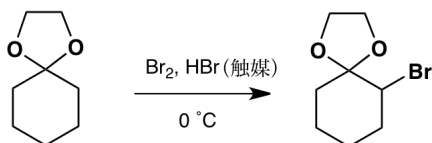
**A17.26** 次の反応は *Organic Syntheses* (Coll. Vol. 6, p. 774) に掲載されている合成反応である. この反応の機構を書け.



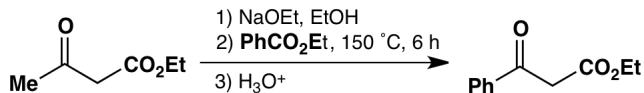
**A17.27** 次の反応の機構を書け.



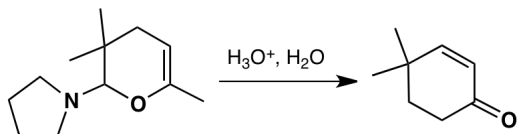
**A17.28** 次の臭素化の反応機構を書け.



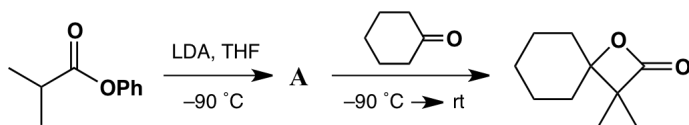
**A17.29\*** ナトリウムエトキシドのエタノール溶液中でアセト酢酸エチルから生成したエノラートイオンを安息香酸エチルと約 150 °C の高温で反応させ、酸処理するとベンゾイル酢酸エチルがえられる。この変換反応の機構を示せ。



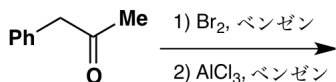
**A17.30\*\*** 次の化合物の酸触媒加水分解を行うと式に示すような転位生成物が得られる。この加水分解の反応機構を書け。



**A17.31** 次の変換反応について、中間体 **A** の構造を示し反応機構を書け。



**A17.32** (応用問題) 次の反応がどのように進むか示し、主生成物の構造式を書け。



**A17.33** (応用問題) ベンゼンと塩化アシルを出発物として、エフェドリン (マオウ *Ephedra* 属の植物に含まれる神経刺激物質) をラセミ体として合成するための反応を示せ。

