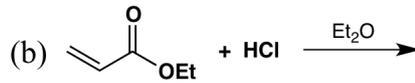
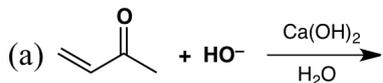
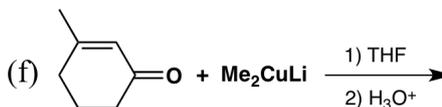
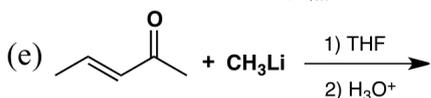
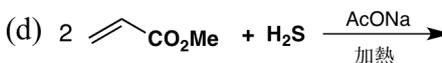
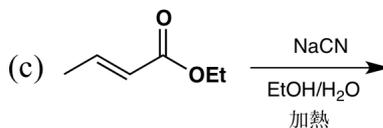
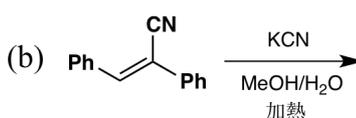
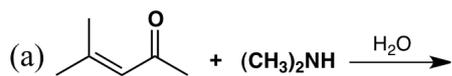


## 18 章 補充問題

**A18.01** 次の反応の機構を書け.



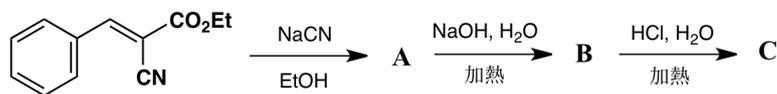
**A18.02** 次の反応の主生成物の構造を示せ.



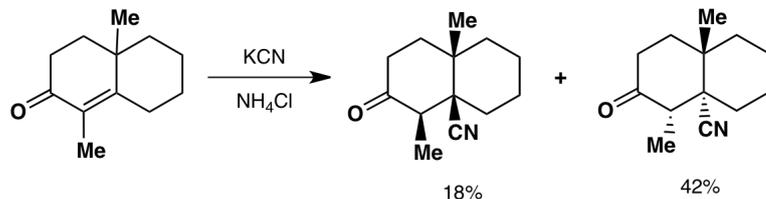
**A18.03** 次の変換反応がどのように起こるか段階的な式で表せ.



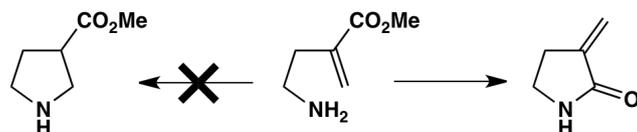
**A18.04** 次の反応式において A~C の構造式を書け.



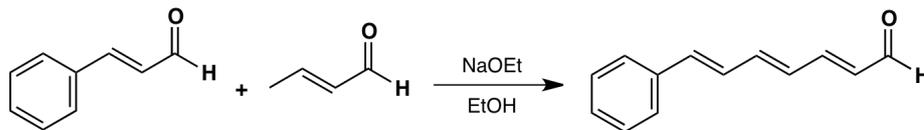
**A18.05** 次の反応の機構を示し、二つの生成物の構造をいす形配座を使って表せ.



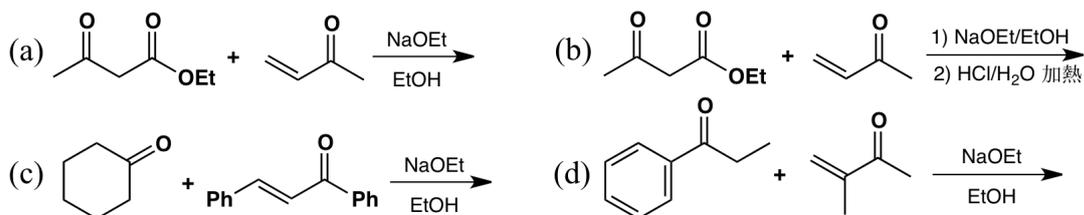
**A18.06\*** 次の  $\alpha,\beta$ -不飽和エステルの分子内のアミノ基は、共役付加ではなくカルボニル付加によって、選択的にラク톤を生成する. この結果を説明せよ.



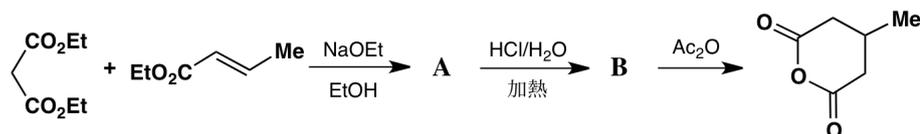
**A18.07** 2-ブテナールから生成するエノラートイオンを共鳴で表し、このエノラートから始まる次の反応の機構を示せ.



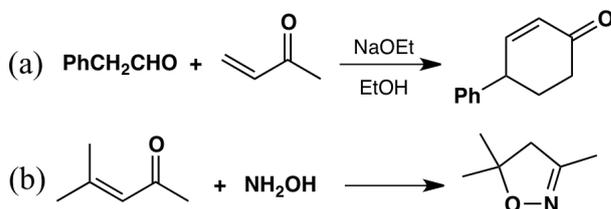
**A18.08** 次の反応の主生成物は何か.



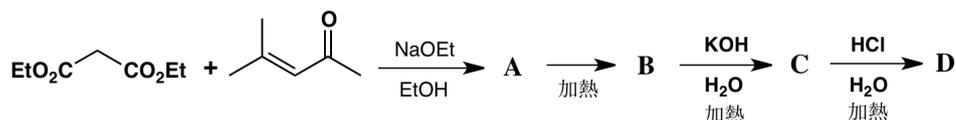
**A18.09\*** 次の反応式において **A** と **B** の構造を示し、**B** から最終生成物を与える反応の機構を書け.



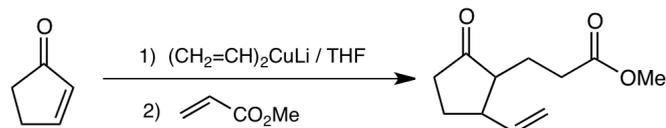
**A18.10\*** 次の反応の機構を書け.



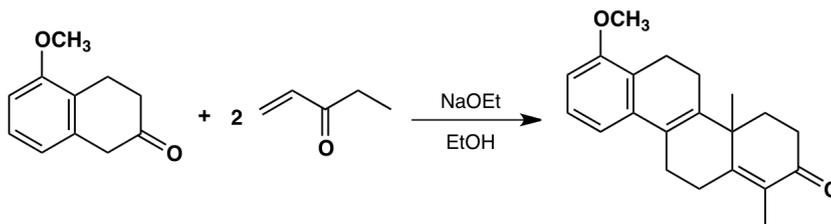
**A18.11\*** マロン酸ジエチルと 4-メチル-3-ペンテン-2-オンの Michael 反応の生成物 (**A**) は環化して **B** になる. その加水分解生成物 (**C**) は加熱すると脱炭酸して **D** を与える. **A**~**D** の構造式を書いて、この変換反応の全過程を段階的な式で示せ.



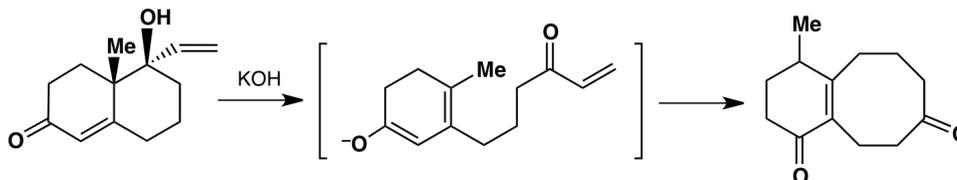
**A18.12** 次の変換反応がどのように起こるか段階的な反応式で示せ.



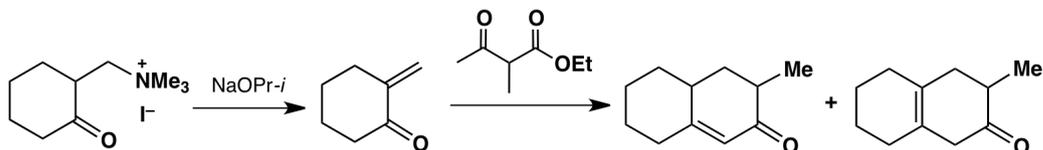
A18.13 次の変換反応がどのように起こるか段階的な反応式で示せ.



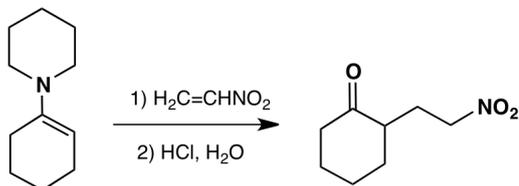
A18.14\*\* 次の転位反応がどのように起こるか段階的な反応式で示せ.



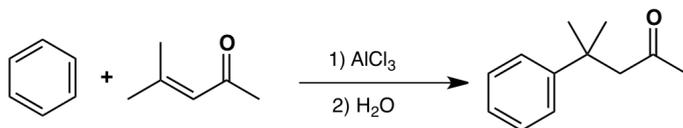
A18.15 次の変換反応がどのように起こるか段階的な反応式で示せ.



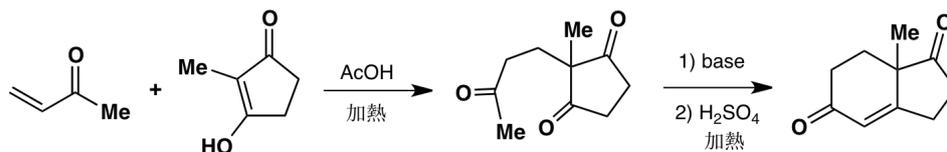
A18.16 次の変換反応がどのように起こるか段階的な反応式で示せ.



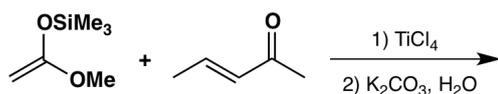
A18.17 (応用問題) 次の変換反応がどのように起こるか段階的な反応式で示せ.



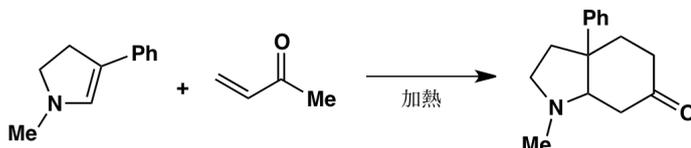
A18.18 次の反応の各段階はどのように進むか示せ.



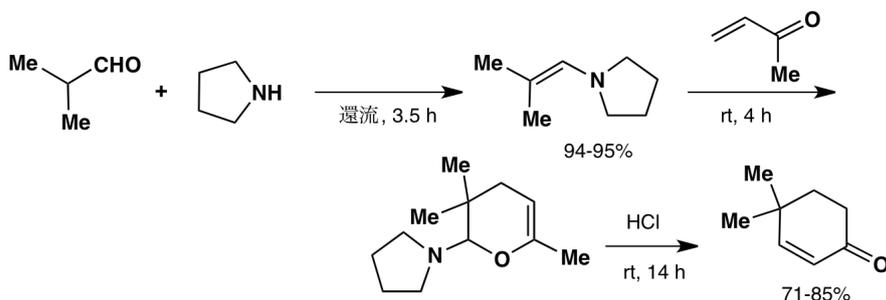
A18.19 次の反応がどのように進むか示せ.



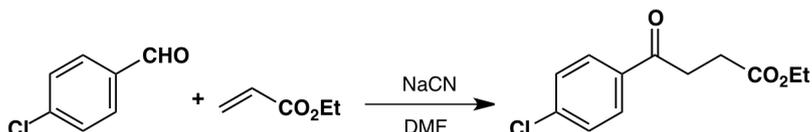
A18.20\* 次の変換反応の機構を書け.



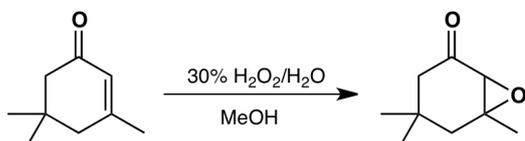
A18.21\* 次の合成反応の各段階がどのように進むか反応式で示せ.



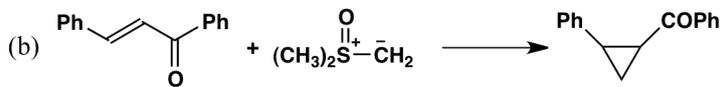
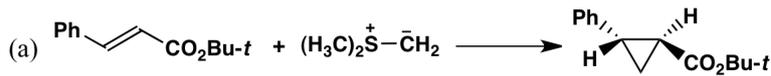
A18.22 次の反応は一方の出発物のシアノヒドリンから生成したカルボアニオンを中間体として進む. この変換反応の機構を書け.



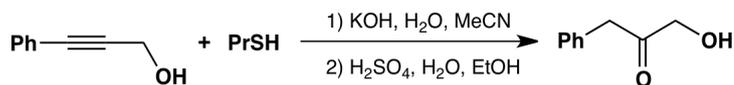
A18.23 次に示すのはヒドロペルオキシドアニオンの共役付加によって起こる“求核的エポキシ化”の一例である. この反応の機構を書け.



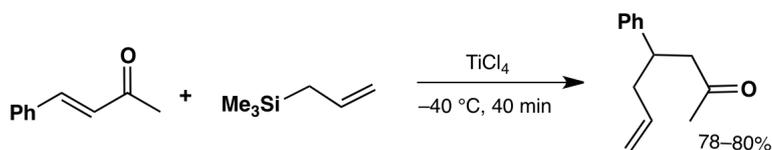
A18.24 スルホニウムイリドとよばれる活性化学種は求電子性アルケンと反応してシクロプロパン誘導体を与える. 次の反応の機構を書け.



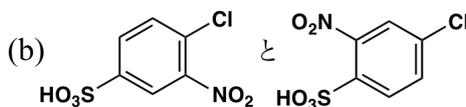
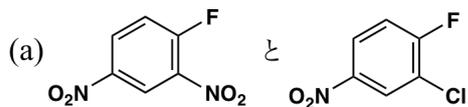
A18.25\*\* 次の変換反応に含まれる 2 段階の反応機構を書け.



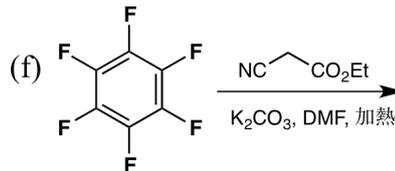
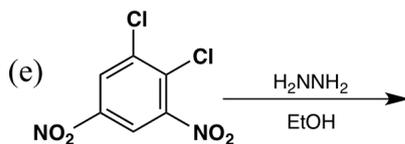
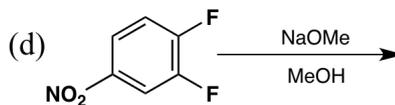
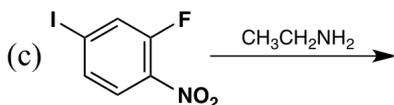
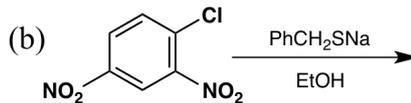
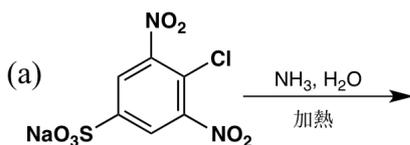
A18.26 次の細見-桜井反応とよばれる反応の機構を示せ.



A18.27 アミンによる求核置換反応における反応性は、次の化合物の組合せのうちどちらが大きいのか. 理由をつけて答えよ.



A18.28 次の反応の主生成物は何か.



A18.29 ハロゲンが脱離基となる飽和炭素化合物やカルボン酸誘導体の求核置換反応においては、その脱離能が  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$  の順に増大する. 一方、付加-脱離機構で進む芳香族求核置換反応においては、その反応性はフッ素化合物が最も大きい. この違いを説明せよ.

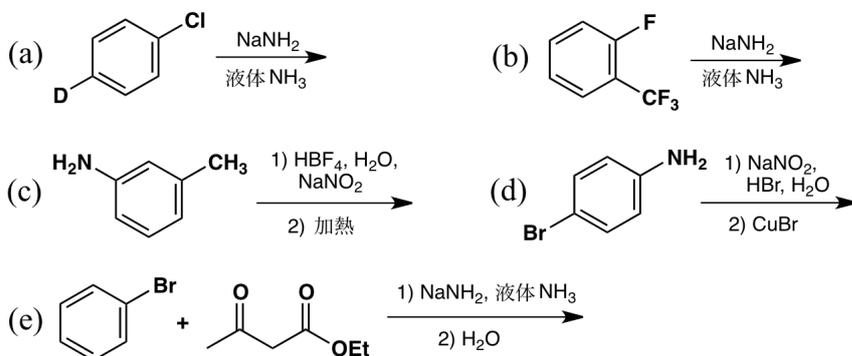
A18.30 (応用問題) ベンゼンから次の化合物を合成する方法を示せ.

(a) *p*-メトキシニトロベンゼン      (b) 2,6-ジニトロアニリン

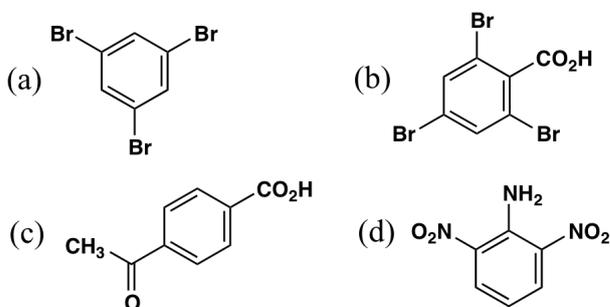
A18.31 *p*-ブロモフェノールを液体アンモニア中  $\text{NaNH}_2$  と反応させると、主として *m*-アミノフェノールが得られる. この反応の機構を書いて、反応選択性を説明せよ.

A18.32 *o*-クロロトルエンを液体アンモニア中  $\text{NaNH}_2$  と反応させたとき、得られる主生成物は何か. この反応の選択性を説明せよ.

A18.33 次の反応の主生成物は何か.



A18.34 (応用問題) アニリンから次の化合物を合成する方法を示せ.



A18.35 ジクロロベンゼンの *o*, *m*, および *p* 異性体を液体アンモニア中ナトリウムアミドと反応させると、それぞれ選択的に単一生成物を与える. それぞれの異性体から生成する化合物の構造を示し、その結果を説明せよ.

A18.36\*\* 次の転位反応はフェノールからアニリンへの変換反応として *Organic Syntheses* に掲載されている方法である. この転位反応の機構を書け.

