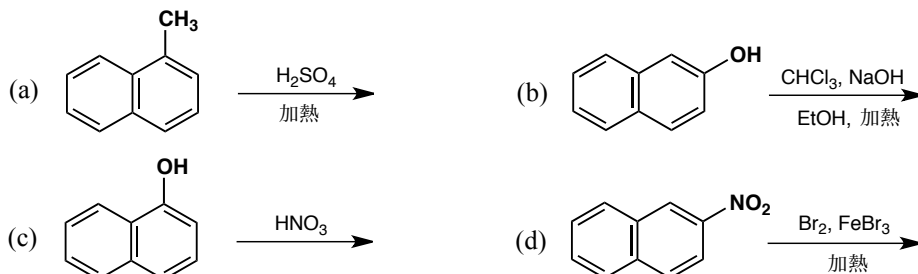


19章 補充問題

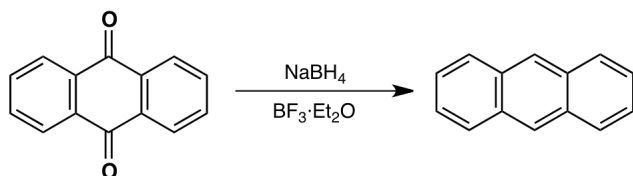
A19.01 次の反応の主生成物は何か.



A19.02 アントラセンと求電子種の反応が置換になるか付加になるかは、微妙なバランスで決まっており、反応剤や反応条件による．臭素 Br_2 との反応で付加物が生成する反応と、その付加物の脱離反応によって置換生成物の 9-ブロモアントラセンが生成する反応を書け．

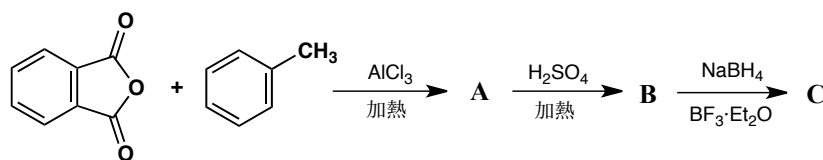
A19.03 アントラセンはブチン二酸ジメチルと Diels-Alder 反応を起こす．付加物の構造を示せ．

A19.04 9,10-アントラキノンの還元は 9-ヒドロキシアントラセンを中間体として進む．

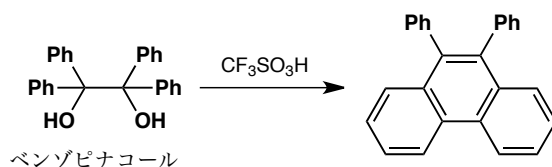


- (a) 9-ヒドロキシアントラセンのより安定な互変異性体の構造を示せ．
 (b) この還元がどのように進むか反応式で示せ．

A19.05 次の反応式において、化合物 A~C の構造を示せ．

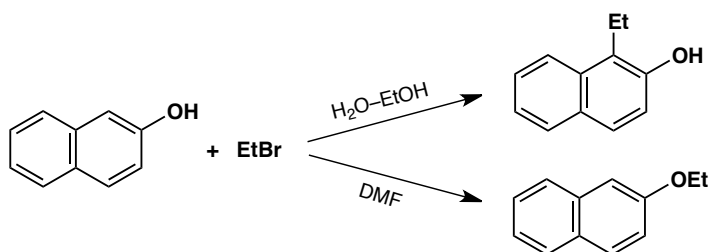


A19.06 硫酸存在下にベンゾピナコールはピナコール転位でトリフェニルアセトフェノンになる (21 章参照)．それに対して、超強酸のトリフルオロメタンスルホン酸を使うと脱水反応を 2 回起こして 9,10-ジフェニルフェナントレンになる．この反応の機構を書け．

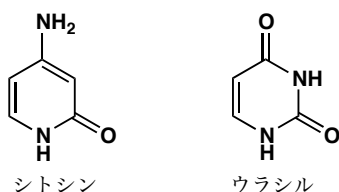


A19.07 塩化エタノイルと AlCl_3 による 2-メトキシナフタレンのアセチル化の主生成物は、 0°C 以下では 1-アセチル-2-メトキシナフタレンであるが、 10°C 以上では 2-アセチル-6-メトキシナフタレンになる。この結果を説明せよ。

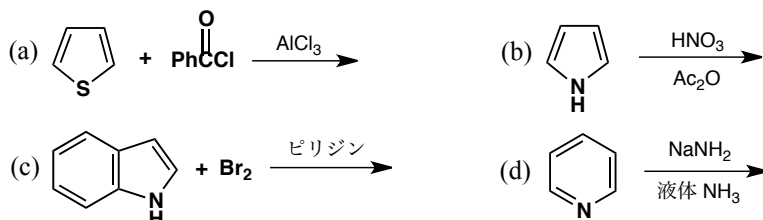
A19.08 2-ナフトールとブromoエタンとの反応の主生成物は $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ 中では 1-エチル-2-ナフトールであるが、非プロトン性溶媒の DMF 中では 2-エトキシナフタレンである。この溶媒効果を説明せよ。



A19.09 次の核酸塩基が芳香族安定化を受けていることを、共鳴寄与式を書いて説明せよ。

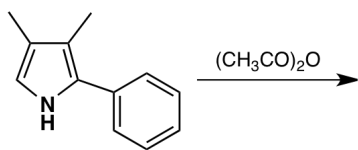


A19.10 次の反応の主生成物は何か。



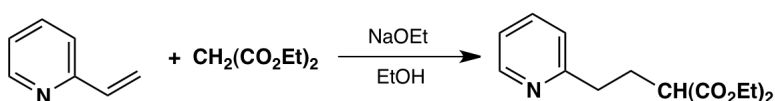
A19.11 無水酢酸とリン酸によるチオフェンのアセチル化の反応機構を示せ。

A19.12 次の反応の主生成物は何か。位置選択性を説明せよ。

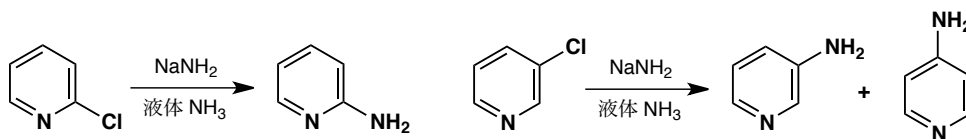


A19.13 ベンゼンの Br_2 による求電子的臭素化は少量のピリジンによって加速される。この反応の機構を示せ。

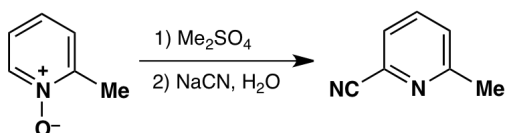
A19.14 次の変換反応の機構を書け。



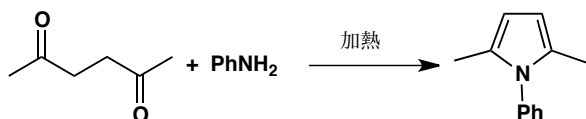
A19.15 クロロピリジンは液体アンモニア中ナトリウムアミドと反応するが、2-クロロピリジンと 3-クロロ異性体で反応機構が異なる。それぞれの反応機構を示し、その違いを説明せよ。



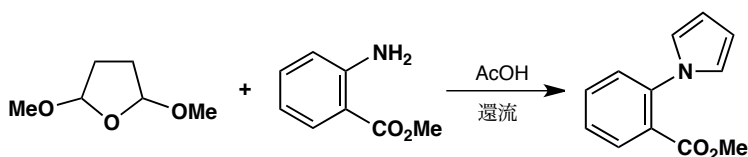
A19.16 次の変換反応の機構を書け。



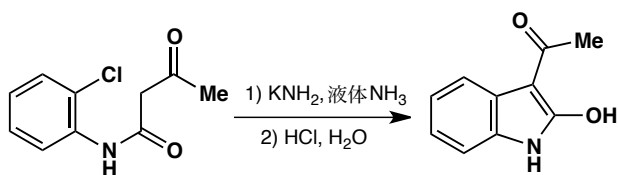
A19.17 次の反応の機構を書け。



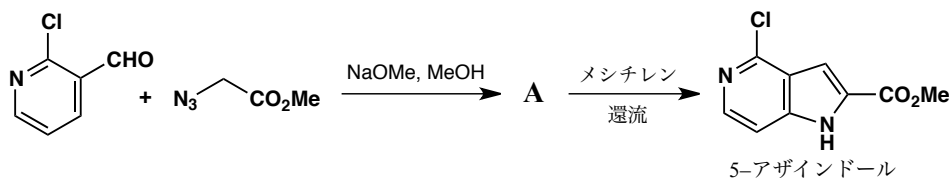
A19.18 次の反応の機構を書け。



A19.19 次の変換反応の機構を書け.

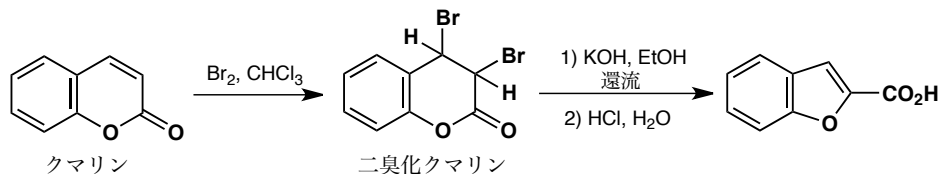


A19.20 次の反応は 5-アザインドール誘導体の合成に使われている.

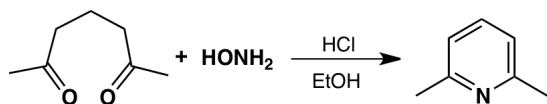


- (a) ブロモエタン酸からアジドエタン酸メチルを生成するための反応式を書け.
 (b) アジドエタン酸メチルと 2-クロロピリジン-3-カルボアルデヒドとの反応の機構を書いて, 中間生成物 A の構造を示せ.
 (c) 中間生成物 A からニトレン中間体 (21 章参照) を経て 5-アザインドールになる反応を示せ.

A19.21 二臭化クマリンは, HO⁻の求核攻撃について, 置換や脱離を経てベンゾフラン-2-カルボン酸になる. この変換反応がどのように起こるか説明せよ.



A19.22 1,5-ジケトンとヒドロキシアミンを酸性条件で反応するとピリジンが合成できる. この反応の機構を書け.



A19.23 次のアシル化反応の機構を書け.

