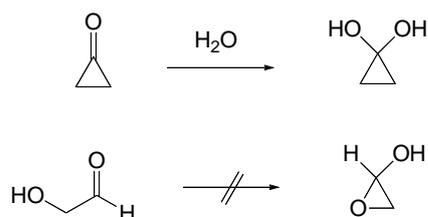


『有機化学』章末問題解答 12 章

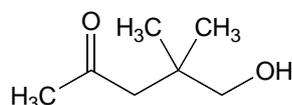
1. シクロプロパノン水中では水和物として存在する。一方、ヒドロキシアセトアルデヒドは分子内へミアセタールにはなりにくい。これらの理由を説明せよ。



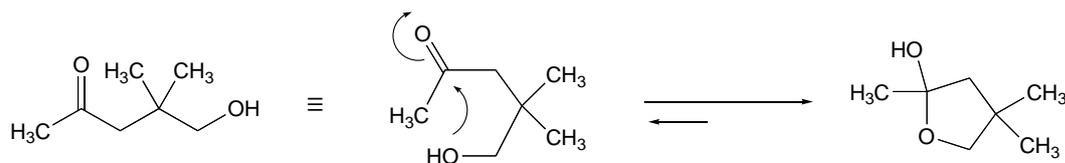
【解答】カルボニル基を形成する sp^2 混成炭素は、理想的には 120° の結合角で他の原子と共有結合をつくる。しかし、シクロプロパノンでは三員環形成のためカルボニル炭素に著しい歪みがかかる。一方、水和物の炭素は sp^3 混成（理想的結合角は 109° ）となり、カルボニル基よりも歪みが緩和される。以上の理由から、シクロプロパノンは水中では水和物として存在するようになる。

ヒドロキシアセトアルデヒドが分子内へミアセタールになるためには歪んだ三員環を形成しなければならず、歪みをキャンセルした形のほうを好むこととなる。

2. カルボニル化合物は赤外吸収スペクトルを測定すると $1650\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に由来する強い吸収が観察される。しかし、下記の化合物の赤外吸収スペクトルを測定したところ、 $1650\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ に吸収は見られなかった。なぜか。



【解答】

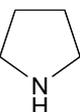


カルボニル基とヒドロキシ基が空間的に近接しており、安定な五員環状のへ

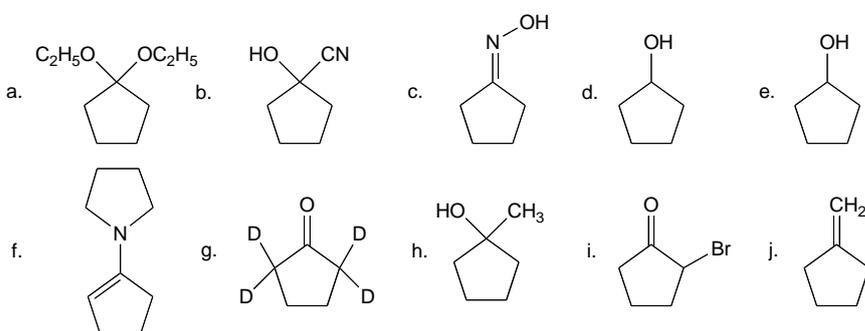
ミアセタールとして存在しているためである。

3. シクロペンタノンと次の各反応剤との反応で生じる主生成物を予想せよ。

a. C_2H_5OH , cat. p -TsOH, 加熱 b. HCN c. NH_2OH d. $NaBH_4$ e. $LiAlH_4$

f. , 加熱 g. NaOD, D_2O h. CH_3MgI i. $Br_2, AcOH$ j. $(C_6H_5)_3P=CH_2$

【解答】



4. 次の化合物から 2-ブタノンを作成する適切な反応を示せ。

a. $H_3C-CH_2-C\equiv CH$ b. $H_3C-C\equiv C-CH_3$ c. $H_2C=C(CH_3)-CH_2CH_3$ d. $H_3C-CH(OH)-CH_2-CH_3$

【解答】

a. $HgSO_4, H_2SO_4, H_2O$ (Markovnikov 型のアルキンの水和反応, p.144: 7 章 6.2 節を参照) .

b. $HgSO_4, H_2SO_4, H_2O$

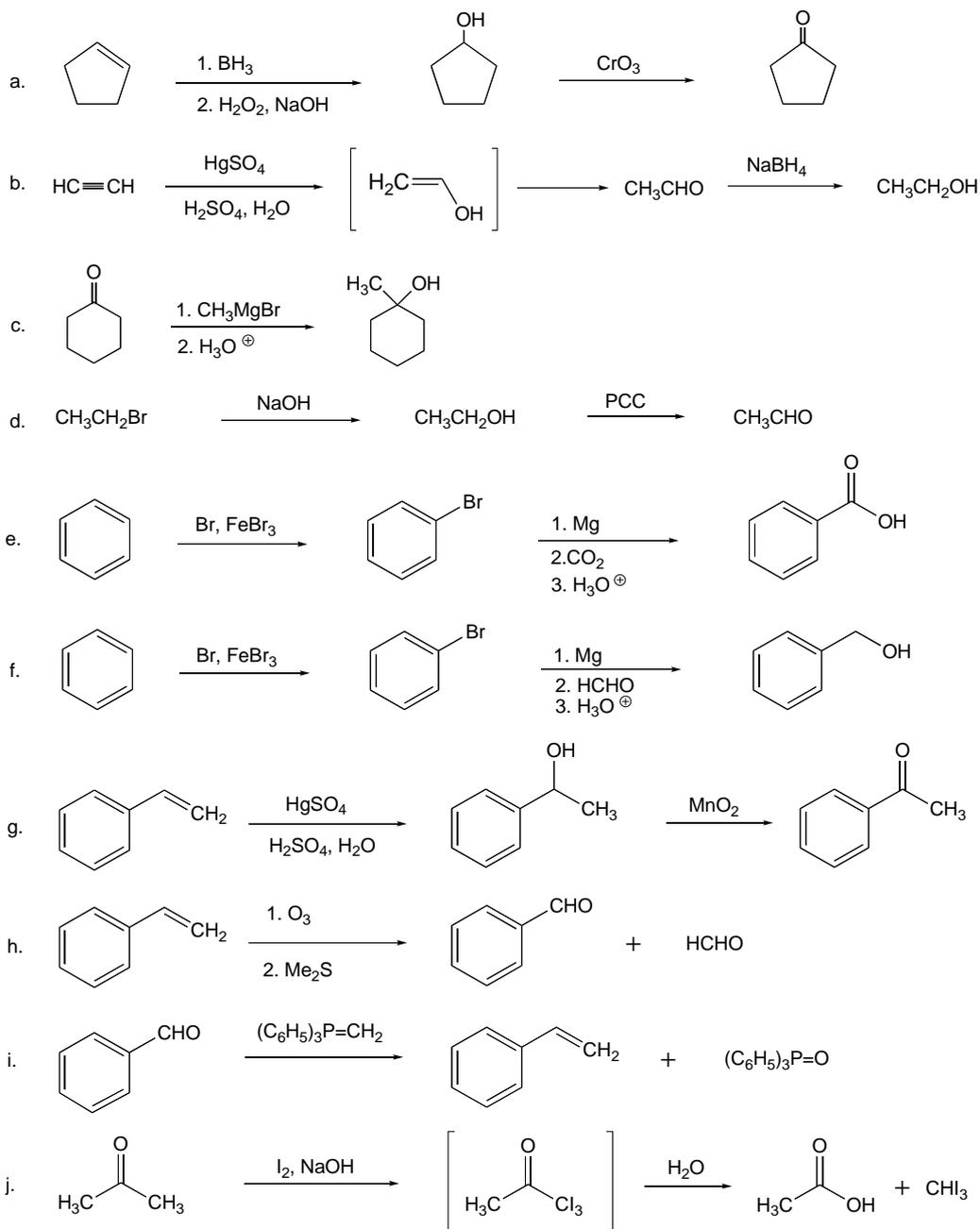
c. (1) O_3 , (2) Zn または Me_2S (オゾン分解)

d. CrO_3 (アルコールの酸化)

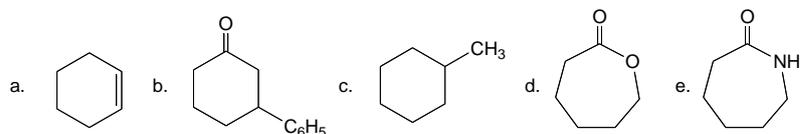
5. 次の化学変換を行う方法を示せ。1 段階で行えるとはかぎらない。

a. シクロペンテン \longrightarrow シクロペンタノン b. アセチレン \longrightarrow エタノール
 c. シクロヘキサノン \longrightarrow 1-メチルシクロヘキサノール d. 臭化エチル \longrightarrow アセトアルデヒド
 e. ベンゼン \longrightarrow 安息香酸 f. ベンゼン \longrightarrow ベンジルアルコール
 g. スチレン \longrightarrow アセトフェノン h. スチレン \longrightarrow ベンズアルデヒド
 i. ベンズアルデヒド \longrightarrow スチレン j. アセトン \longrightarrow 酢酸

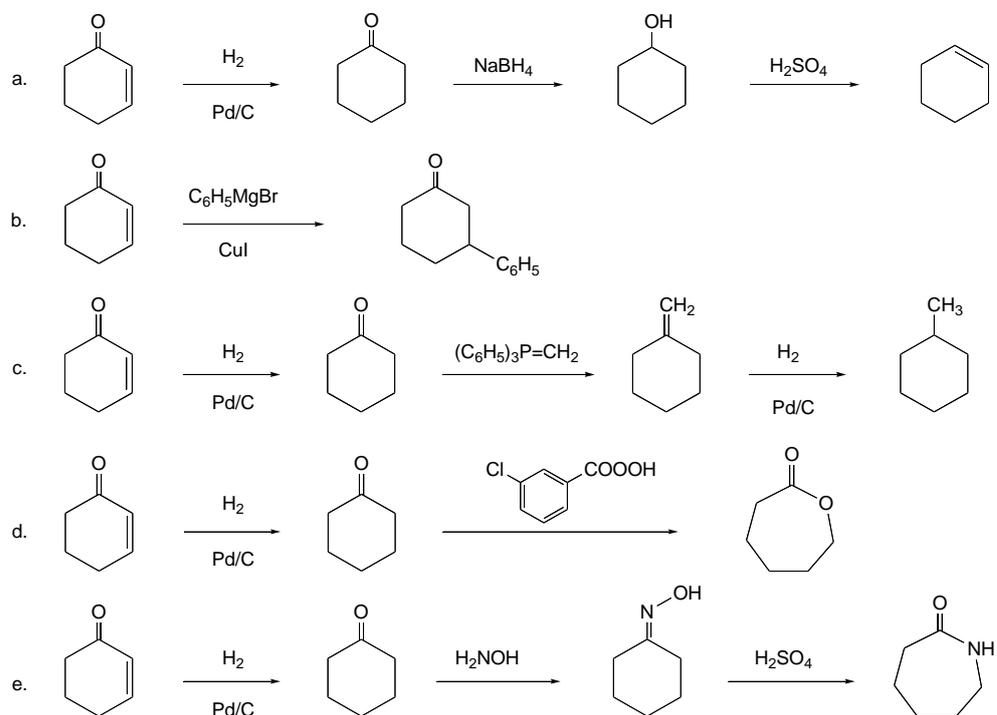
【解答】



6. シクロヘキセン-2-オンから次の化合物を合成するにはどのようにすればよいか。2段階以上の反応が必要な場合もある。

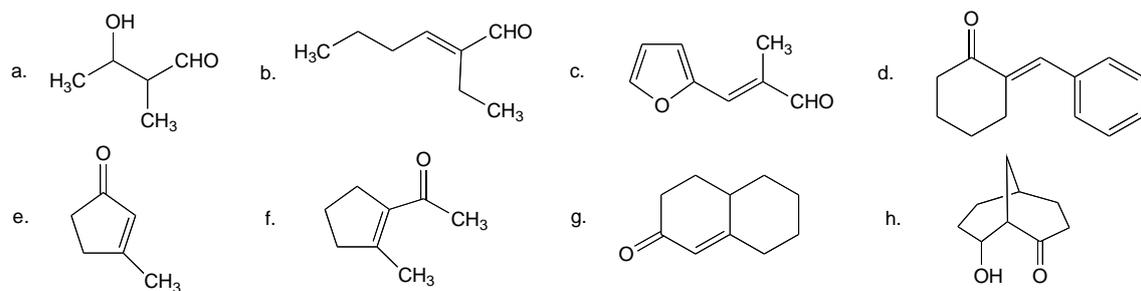


【解答】



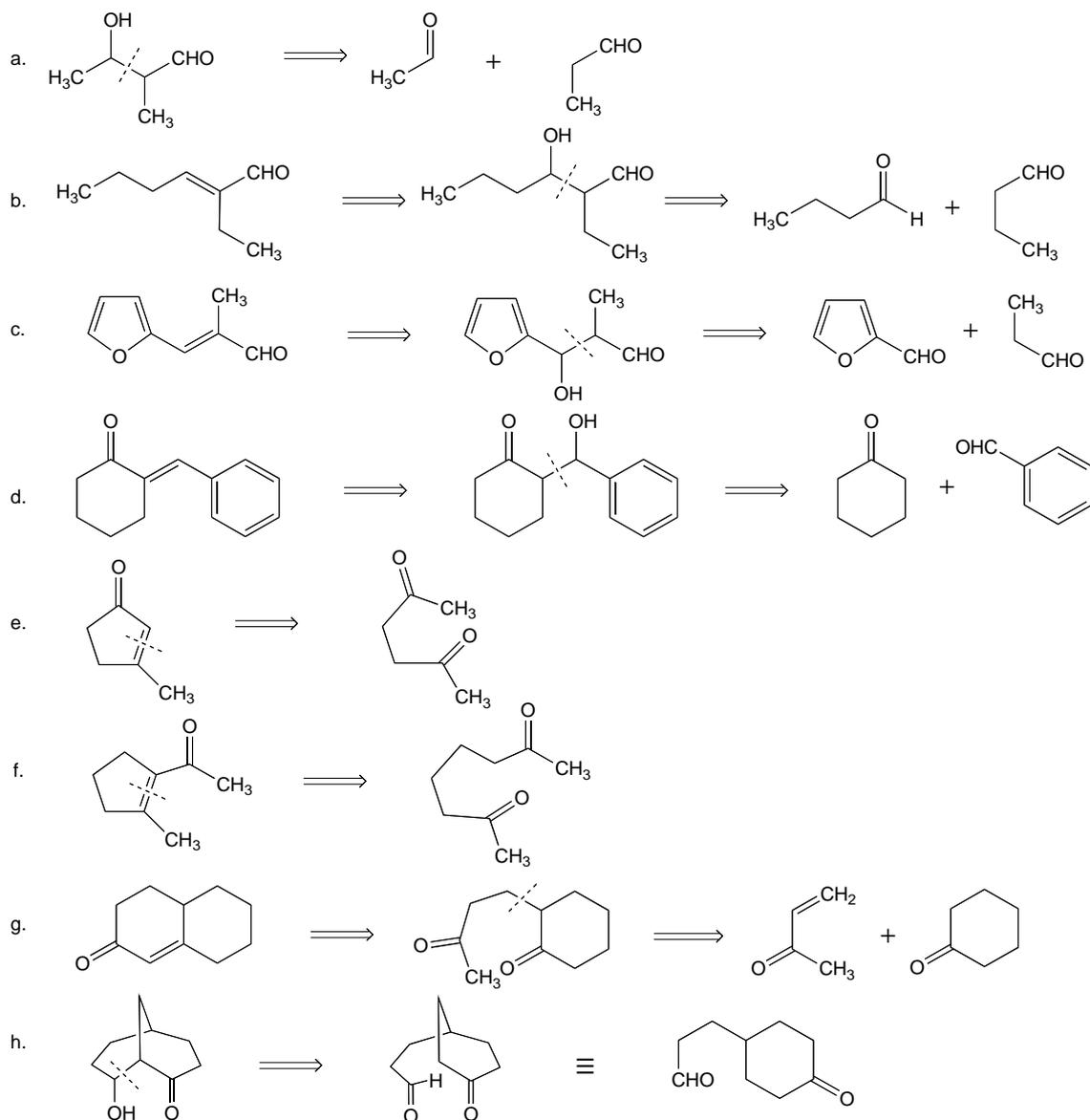
オキシムを経るこの反応を **Beakmann 転位** という (p.387 参照).

7. 次の化合物はアルドール反応またはアルドール縮合によって合成されたものである. どのようなアルデヒドまたはケトンが原料として用いられたかを示せ.



【解答】

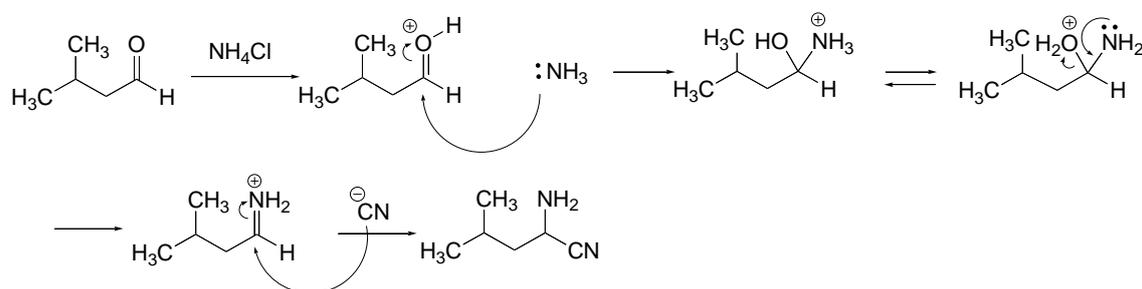
「 \Rightarrow 」は合成ルートをさかのぼって解析するとき用いる矢印である。



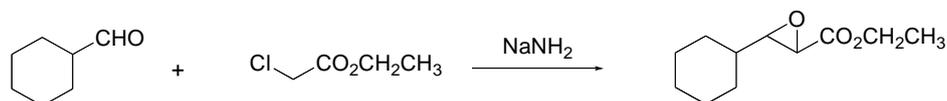
8. アルデヒドまたはケトンを塩化アンモニウムとシアン化ナトリウムと反応させると α -アミノニトリルが生成する。Strecker 合成とよばれるこの反応の機構を示せ。



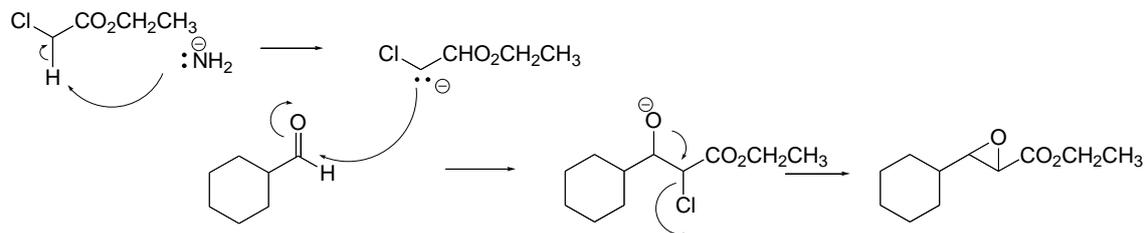
【解答】



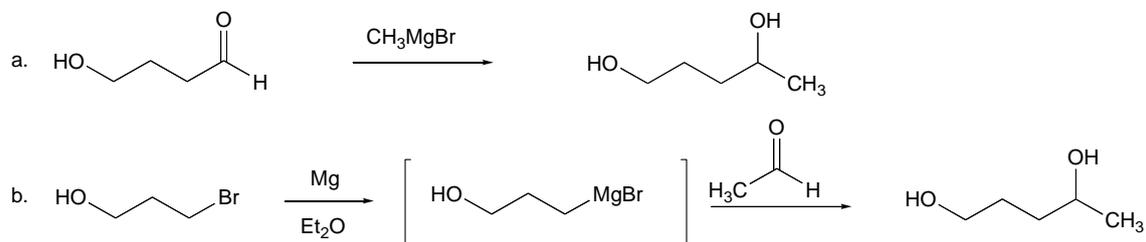
9. アルデヒドまたはケトンと α -ハロエステルを強塩基で処理すると **Darzens** 縮合とよばれる反応が進行し、 α, β -エポキシエステルが生成する。この反応の機構を示せ。



【解答】



10. ペンタン 1,4-ジオールを合成しようとして次の反応を試みたが、他の反応が進行してしまい、いずれもうまくいかなかった。どのような反応が進行してしまったかを考えよ。



【解答】

