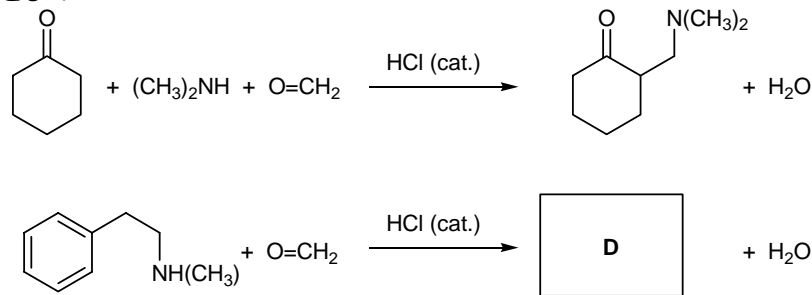


2010 年度有機反応論（伊藤正人）試験問題

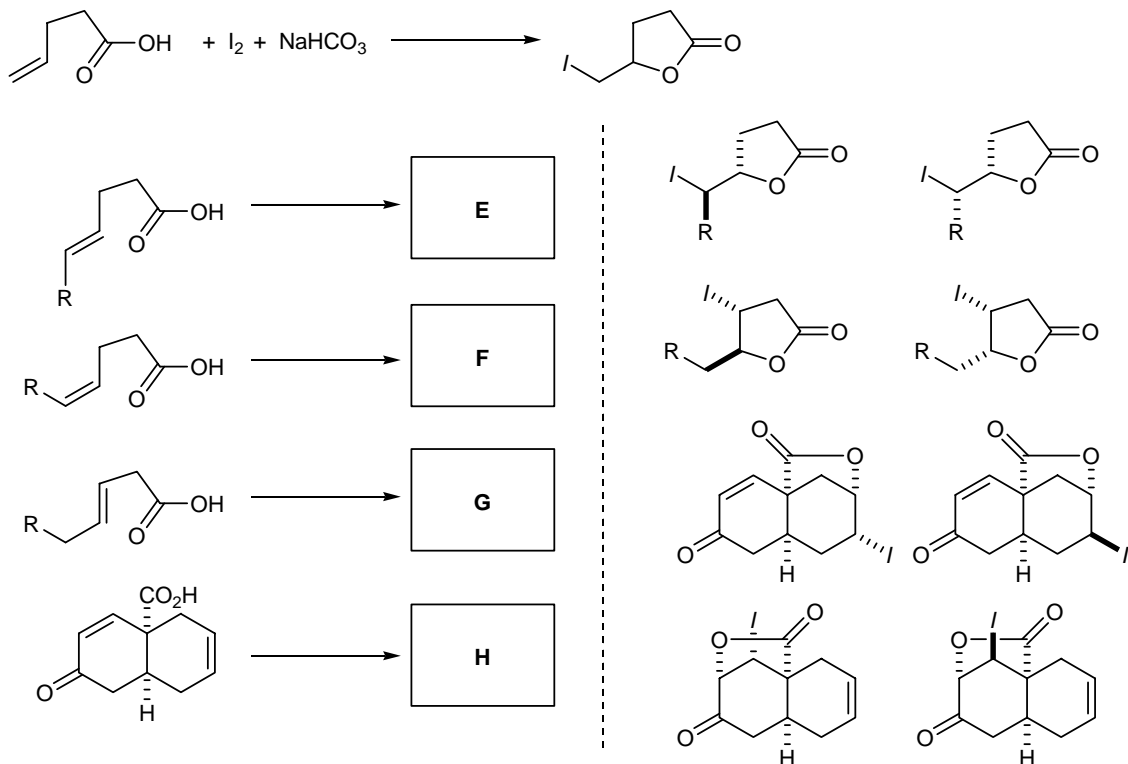
2010 年 6 月 14 日

- 問 1 3,5-ジメチルシクロヘキサノンと書いたラベルが貼られた二種類の試薬 A と B があつた．それぞれを ^1H NMR(CDCl_3)で分析したところ A は 1.06 ppm に $J = 6.0$ Hz の二重線を与えたのに対して B は 1.00 ppm に $J = 7.0$ Hz の二重線を与えるという違いが見られた．さらに酸触媒存在下にエチレングリコール($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)と反応させると, A は速やかに反応し新たな化合物 C を与えたが, B は同じ条件下にほとんど反応せずに原料が回収された．化合物 C を単離して元素分析を行ったところ, C, 70.55; H, 10.66 という結果が得られた．
- (1) 元素分析の結果から化合物 C の構造を推論しなさい．
 - (2) 化合物 A の構造を推論しなさい．
 - (3) 化合物 B の構造を示しなさい．またエチレングリコールとの反応で A と異なり化合物 C と同じ組成の生成物を速やかに与えない理由を論じなさい．

- 問 2 シクロヘキサノンに対して塩酸触媒存在下にジメチルアミンとホルムアルデヒド水溶液を作用させると式のように 2-ジメチルアミノメチルシクロヘキサノンが得られる．このことを参考にして $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ に対して塩酸触媒存在下ホルムアルデヒド水溶液を作用させると得られる有機化合物 D の構造を示し, その生成機構を説明せよ．

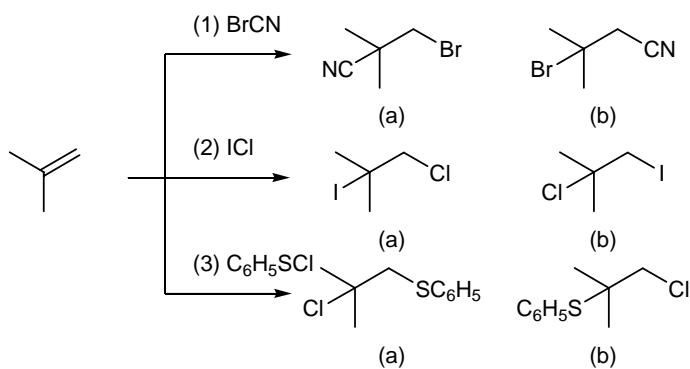


- 問 3 4-ペンテノイックアシッドに対して重曹水溶液存在下, ヨウ素を反応させると γ -ヨードメチル- γ -ラクトンが生成した．同様の反応剤を 3 つの異なるアルケニルカルボン酸に対して作用させると, それぞれ化合物 E, F, G, H が生成した．E, F, G, H の構造として最も適切なものを右の化合物群から選択し, その理由を論じなさい．

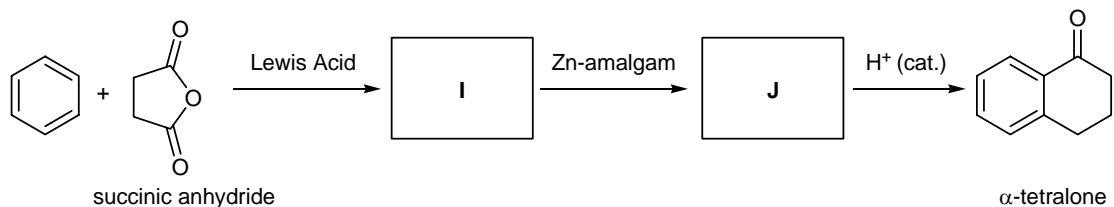


(裏面に続く)

問4 2-メチルプロペンに対して(1)~(3)の反応剤を作用させたときに生成するのは(a)と(b)のいずれの化合物か？理由と共に答えよ。



問5 ベンゼンに対してルイス酸存在下、コハク酸無水物を反応させると新たな化合物 I が生成した。この化合物 I を亜鉛アマルガムで還元すると化合物 J を与えた。さらにこの化合物 J を酸存在下反応させると α -テトラロンを与えた。化合物 I と J の元素分析を行うと下記のような結果となった。

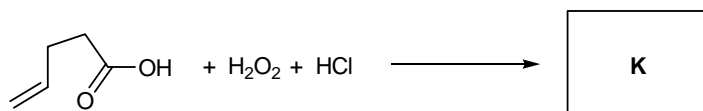


化合物 I: C, 67.41; H, 5.66

化合物 J: C, 73.15; H, 7.37

- 化合物 I の構造を図示し、その生成機構を説明しなさい。
- 化合物 J の構造を図示し、この化合物から α -テトラロンが生成する機構を説明しなさい。

問6 次の反応で生成する有機化合物 K の構造を予想し、その理由を述べなさい。



以上