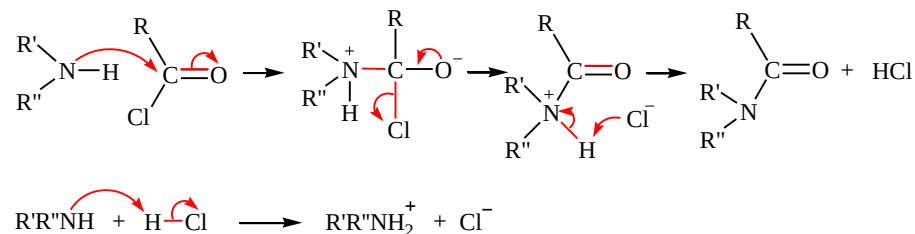


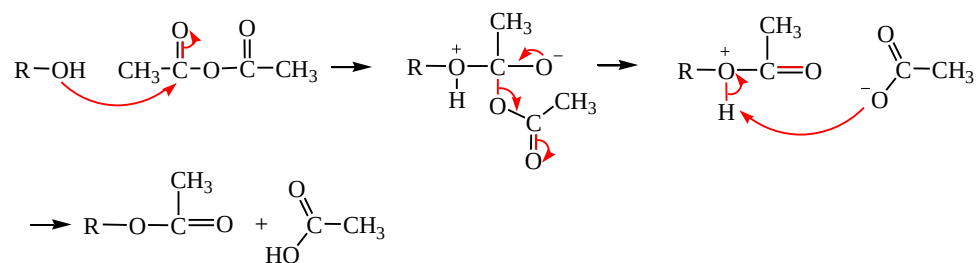
第 14 章 付加-脱離による求核置換反応

設問 14.1

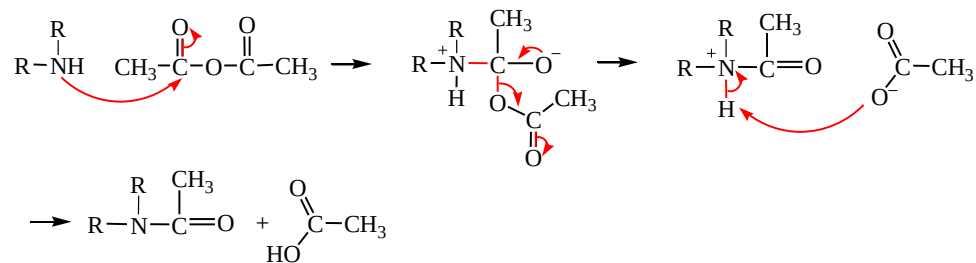


設問 14.2

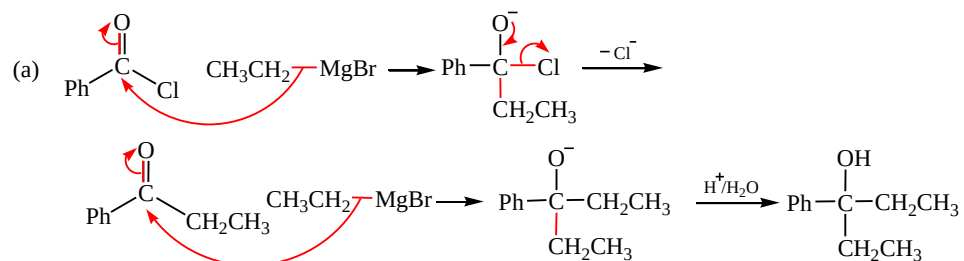
酸無水物とアルコールの反応

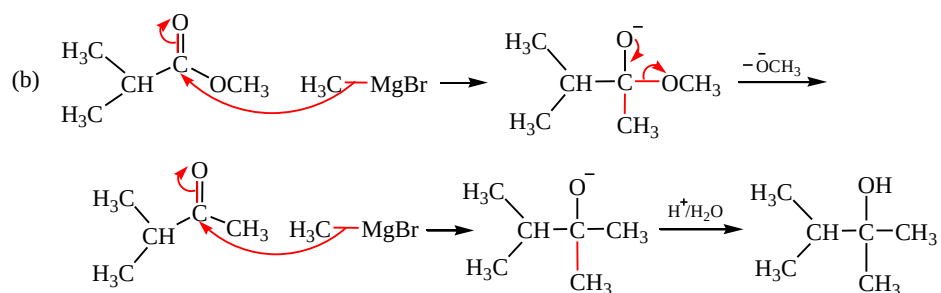


酸無水物とアミンの反応

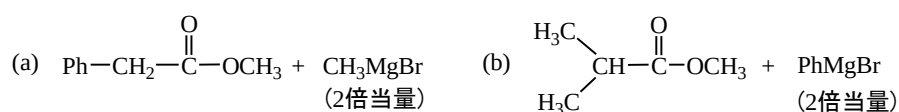


設問 14.3

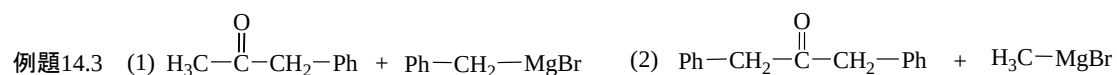




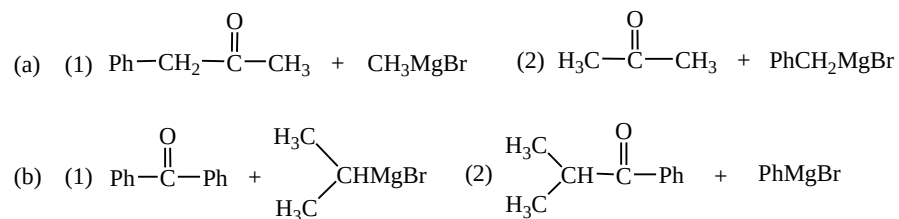
設問 14.4



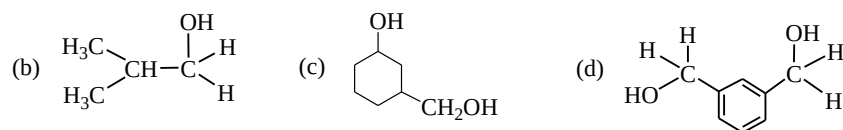
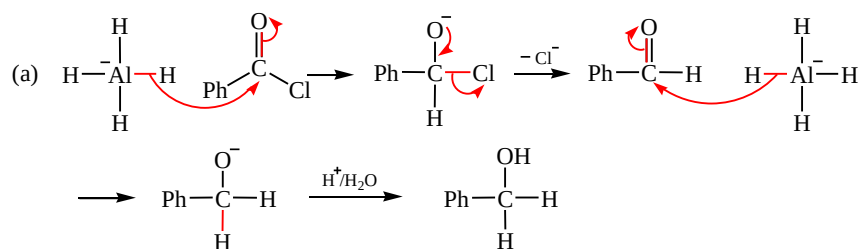
設問 14.5 合成したいアルコールは第三級なので、例題 13.2 を参考にしてグリニャール試薬とケトンの組合せを考える.



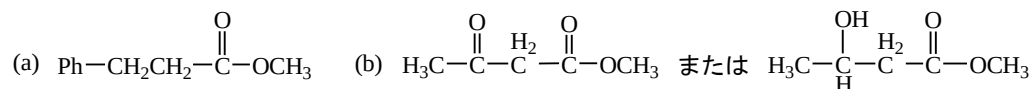
設問 14.4



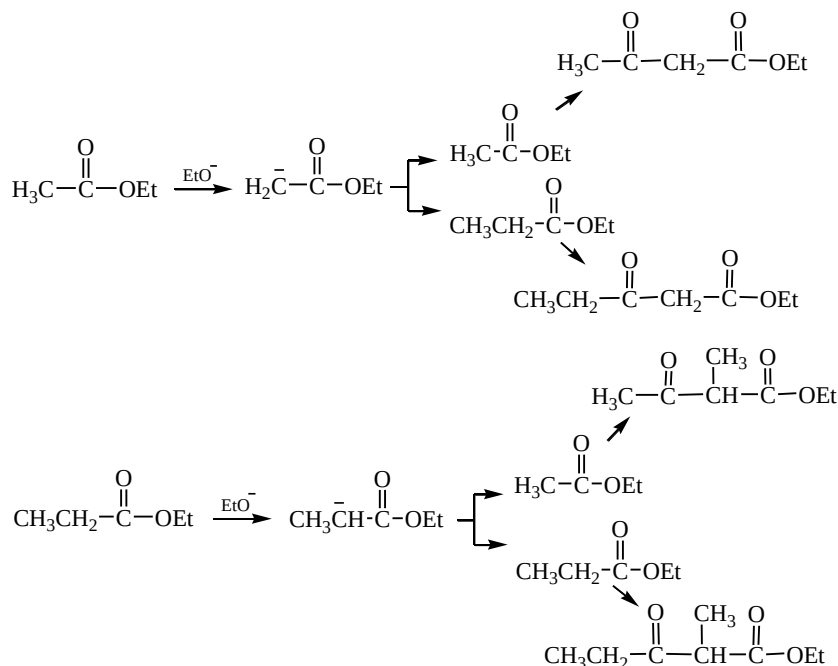
設問 14.6 (a) のみ巻矢印で示す.



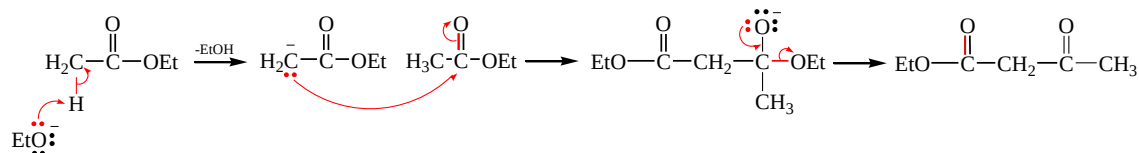
設問 14.7



設問 14.8



一番上の反応式を巻矢印で示す.



章末問題

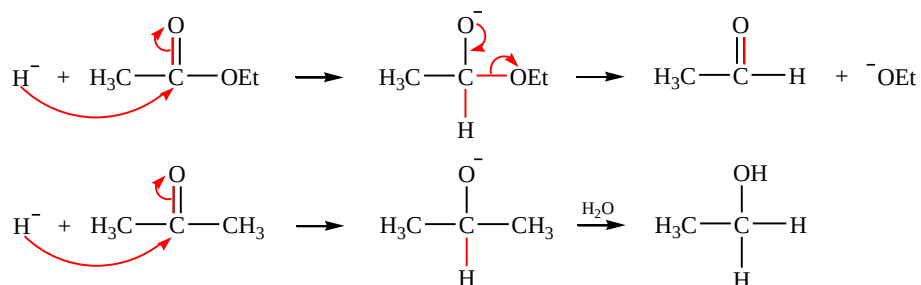
問 14.1

共通点：基質の置換基（脱離基）が外部の求核剤と置き換わっている.

相違点：前者は π 結合をもつ炭素への攻撃で、最初に付加が起こり、続いて脱離が起こる.

後者は σ 結合をもつ炭素への攻撃で、求核剤が攻撃する前に脱離基が離れる場合 ($\text{S}_{\text{N}}1$ 反応) もある.

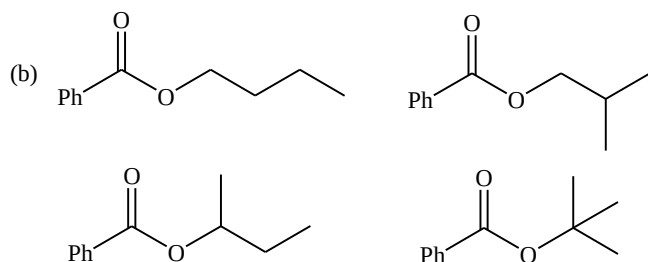
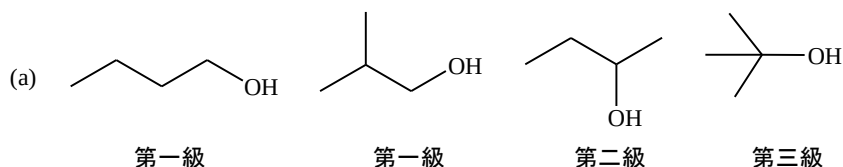
問 14.2 それぞれの反応経路を以下に示す.



酢酸エチルの場合，中間体アルコキシドイオンは脱離しやすい ^-OEt をもつので，これが容易に脱離してアルデヒドを与える．一方，アセトンの場合， $^-\text{CH}_3$ は非常に脱離しにくいので，プロトン化を受けアルコールを与える．

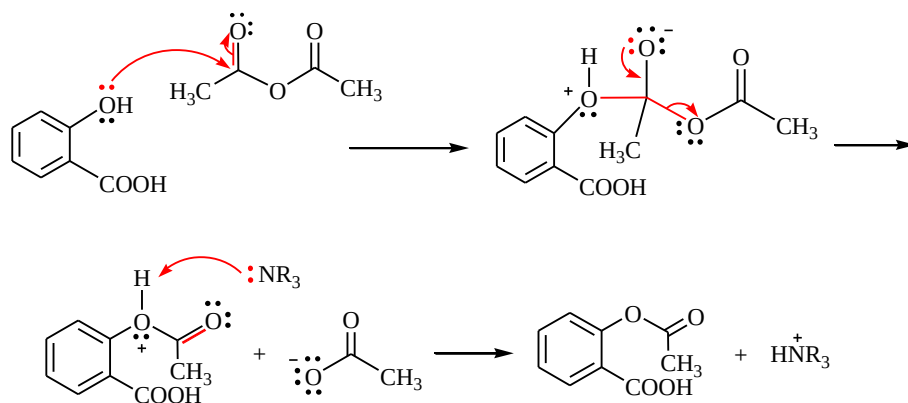
問 14.3 酢酸塩化物 > 無水酢酸 > 酢酸エチル，*N,N*-ジメチルアセトアミド．それぞれの脱離基は Cl^- ， CH_3COO^- ， EtO^- ， Et_2N^- であるが，その共役酸の $\text{p}K_{\text{a}}$ が小さくなるほど反応性は高くなる．

問 14.4

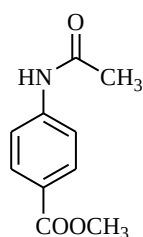


問 14.5 発生する HCl を中和するため (p.158 参照) .

問 14.6 (a) 以下のような反応経路で求核アシル置換が起こり， OH 基の水素がアシル ($\text{CO}-\text{CH}_3$) 基で置換された生成物が得られる．

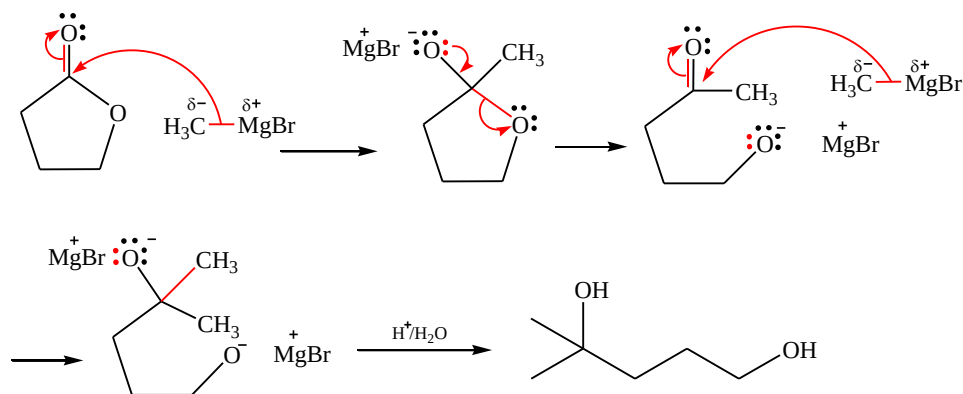


(b) 同様な反応でアミノ基の水素がアシル基で置換され、以下の生成物を与える。

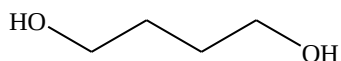


問 14.7 カルボン酸の酸性度はアルコールより大きいので不可逆になる (p.160 参照)。

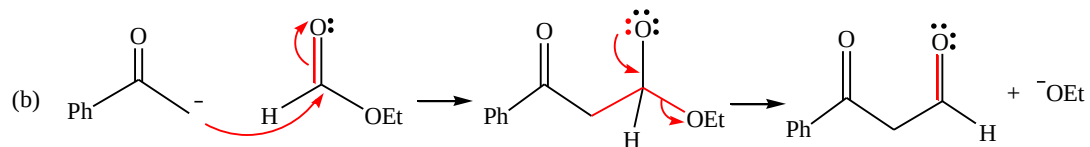
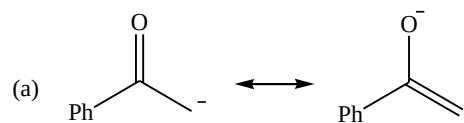
問 14.8 (a) 基質は、環状エステル (ラクトンという) であるので、求核アシル置換反応を行い、最初の生成物としてケトンを与え、これはさらにグリニヤール試薬の求核付加により以下に示すアルコールを与える。



(b) 同様にヒドリドイオンが2回求核付加反応をして以下のアルコールを与える。



問 14.9



(c) α 水素をもたないのでエノラートイオンを生成できないから。

問 14.10

