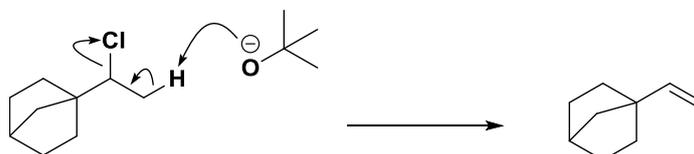


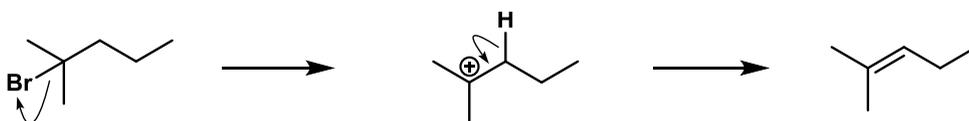
第 4 章 脱離反応 の解答

問題 4.1

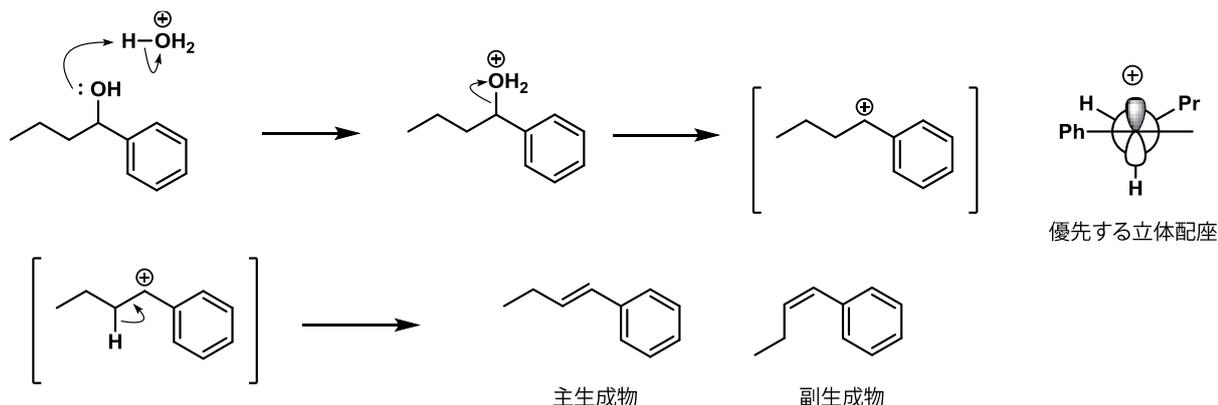
(a) 強塩基および（脱離したとしても安定なカルボカチオンが生成しない位置に）クロロ基（脱離基）があるため、反応機構は E2 となる。架橋環系には引き抜けるプロトンがないので、末端 CH_3 からプロトンが脱離する。



(b) 強塩基の非存在下で、ブロモ基の脱離により形成される第三級カルボカチオンが比較的安定なため、この反応は E1 機構に従う可能性が高い。カルボカチオンの生成後、生成物は 2 種類できる可能性がある。主生成物は安定性がより高いため、ザイツェフ (Zaitsev) アルケンである。

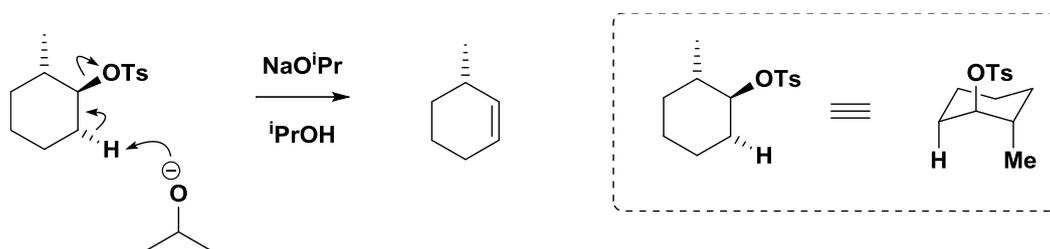


(c) アルコールを濃い酸で処理するとヒドロキシ基の酸素のプロトン化が進む。このことは、よい脱離基である OH_2^+ が形成されることを意味する。強塩基がないため、フェニル基の安定化効果も手伝って、この反応は E1 機構で進行する。脱離基の脱離により相対的に安定なカルボカチオンが生成し、続いて隣接するプロトンが脱離する。フェニル基上に脱離できるプロトンはないので、アルキル鎖上の隣接するプロトンが脱離する。立体効果があれば、E1 反応は立体選択的になる。カルボカチオンのニューマン投影図を見ると、フェニル基からなるべく遠くにアルキル鎖を配置することが好ましい立体配座のはずである。カルボカチオンの空の p 軌道に平行に並んだプロトンが脱離すると、E 体が生成する。E1 反応は立体選択的なのでわずかに Z 体が副生する。

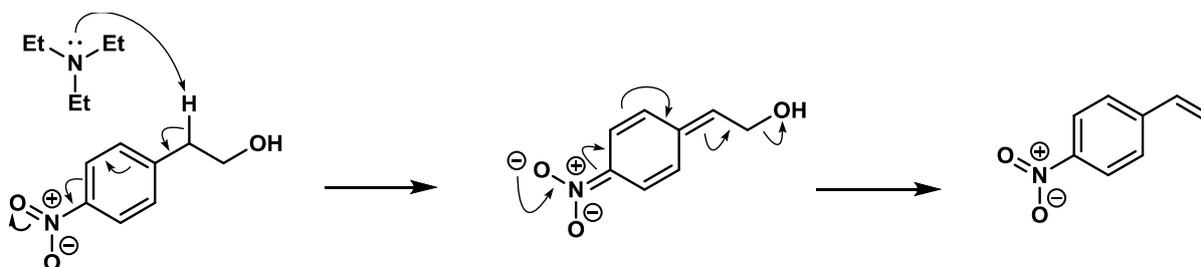


(d) この反応の塩基はナトリウムイソプロポキシドというアルコキシドであり、これは強塩基なので、E2 脱離となりそうである。この反応の最も安定な生成物はメチル置換基がついた二重結合をもつザイツェフ生成物であろう。しかし、その立体化学を見ると、ザイツェフ生成物を与える脱離反応に必要なプロトンはアンチペリプラナー配座をとることはできない。したがって、脱離はより置換基の少ないホフマン (Hofmann) 生成物を与えるように進行せざるを得ない。このようなシ

クロヘキサン誘導体が E2 脱離を起こすためには、脱離すべき水素と脱離基がトランスかつアキシャルになければならない。反応剤の立体配座をできるだけ書こうとしても、メチル基のつけ根に脱離できる水素原子は見つからない。

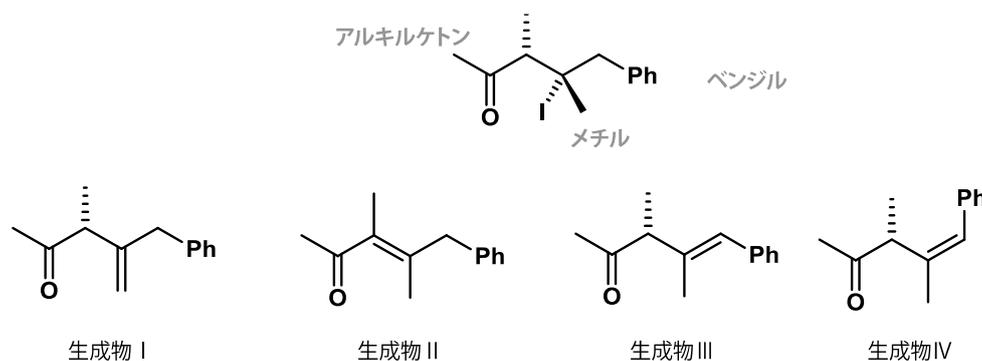


(e) 塩基であるトリエチルアミン (Et_3N) が、ここではあまりよくない脱離基をもつ化合物に使われている。p-ニトロフェニル部は電子求引性基として働くことができ、E1cB 機構で進行する脱離反応が起こる。まず、トリエチルアミンがフェニル基に隣接するプロトンを引き抜く。この電荷がニトロフェニル基で共鳴安定化される。次にヒドロキシ基が脱離してビニル基が形成される。



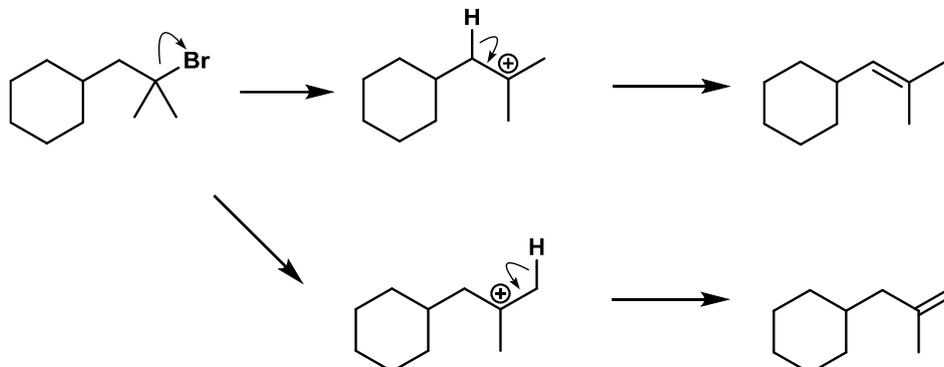
問題 4.2

この設問に解答するためには、脱離基に隣接する炭素原子上のプロトンに注目し、E2 形式で攻撃を受けたら何が起こるか考える必要がある。ヨウ素原子はよい脱離基であり、メチル基、ベンジル基 (CH_2Ph) の CH_2 、そしてケトンを含むアルキル置換基からプロトンが脱離する可能性があることに気がつくだろう。メチル基からどのプロトンが脱離しても同じ生成物 I ができる。アルキルケトンからプロトンが脱離すると生成物 II ができ、これは立体特異的に E 異性体である。これは、脱離するプロトンが脱離基とアンチペリプラナーになければならないからである。必要なら反応機構を書いてみよ。最後に、ベンジル置換基の CH_2 上の二つのプロトンのどちらも脱離できる。これらのプロトンの一つが脱離すると E 異性体である生成物 III が生成し、もう片方のプロトンが脱離すると Z 異性体である生成物 IV が生成する。

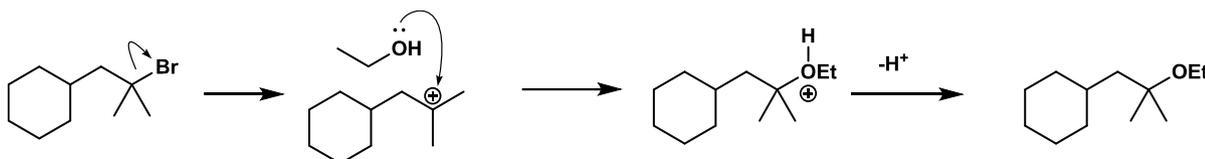


問題 4.3

(a) 強塩基を使用せず、脱離基は第三級の位置にあるので、この反応でアルケンを合成するのはE1機構によるものだろう。臭素が脱離して第三級カルボカチオンができ、下図に示したように、二つの別べつの水素原子が脱離することで、二つの異なったアルケンが生成する。



(b) 脱離反応は置換反応と非常に似かよった条件を使うことを忘れてはならず、どちらの反応が進行するかを完全に選択するのは難しいだろう。第三級カルボカチオンは溶媒であるエタノールにS_N1機構で攻撃され、エーテルを与える。



(c) 脱離反応は高温で起こりやすく、これらの反応剤を加熱することで脱離生成物、すなわちアルケンの選択性が高まる。