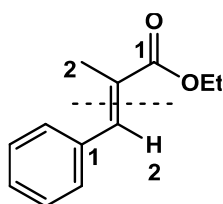


総合問題 の解答

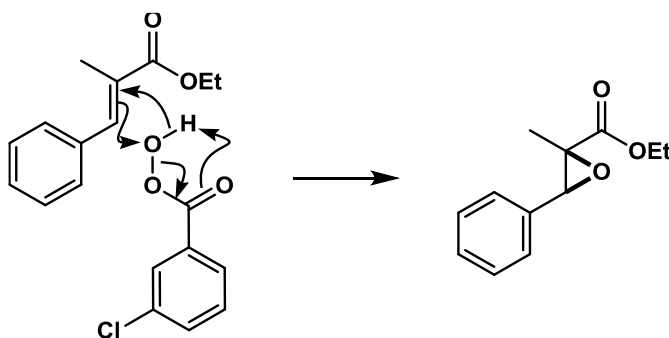
S1

(a) 最初にすることは、図のように二重結合を二つの部分に分けることである．上半分を最初に考えるならば、一番上の炭素は直接二つの炭素に結合しているので、次の「階層」を見つける必要がある．メチル炭素は原子番号が 1 の三つのプロトンに結合するのに対し、エステル炭素は原子番号 8 の二つの酸素原子に結合している．そのため、エステル炭素が優位になり、炭素が 1，メチル炭素が 2 となる．下半分のアルケンでは片側は原子番号 6 の炭素に結合し、もう一方は原子番号 1 の水素と結合する．炭素はより優位性が高く、それゆえ 1 番目である．1 と 2 の場所がオレフィンの反対側にあれば、トランスつまり (*E*) である．



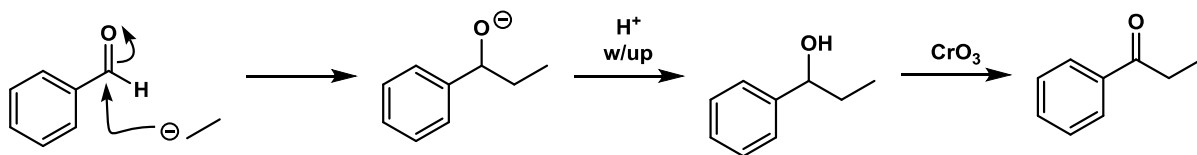
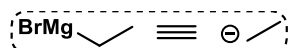
(b) *印をつけた炭素は sp^2 混成である．

(c) 生成物と反応機構を下に図示する．協奏的な反応機構のため、アルケンの元もとのトランス配置が生成物でも維持されている．エポキシドの絶対立体配置（すなわち、エポキシドが紙面の上方もしくは下方に突き出ている）は制御できない．アルケンのどちらの面にも容易に接近できるので、生成物はラセミ混合物となる．



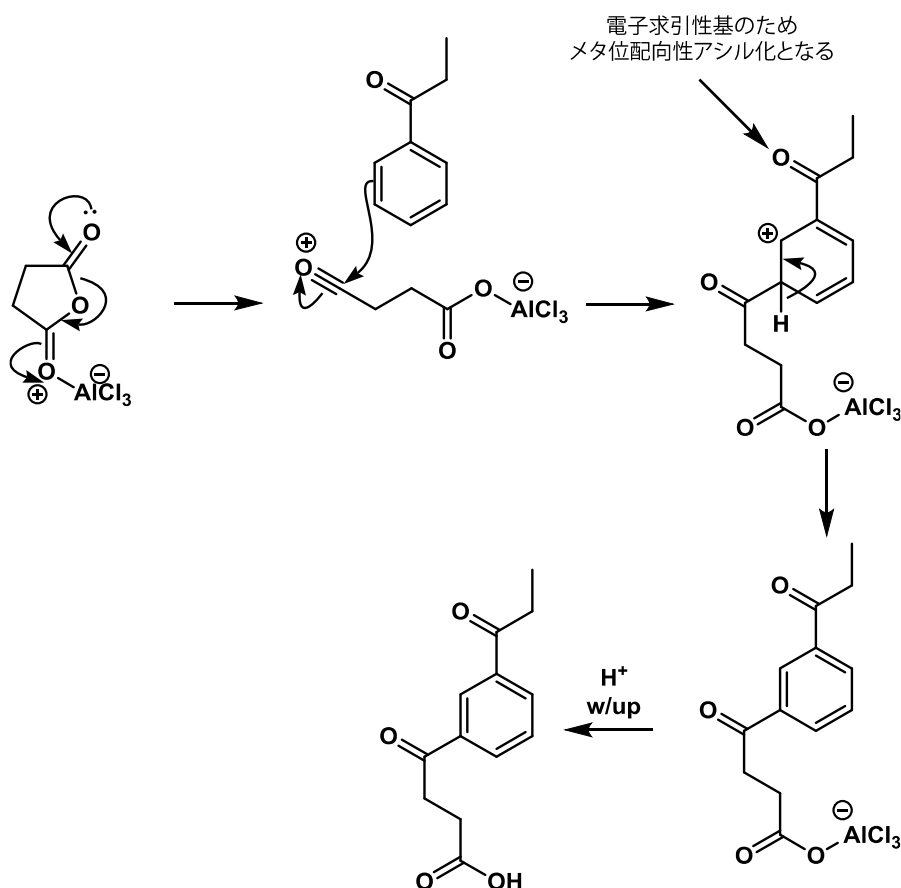
S2

(a) EtMgBr , THF, -78°C 引き続き H^+ という反応剤と条件で、第二級アルコールが得られ、次に酸化してケトンとする．適切な酸化剤は CrO_3 であるが、ほかの答えも可能ではある．

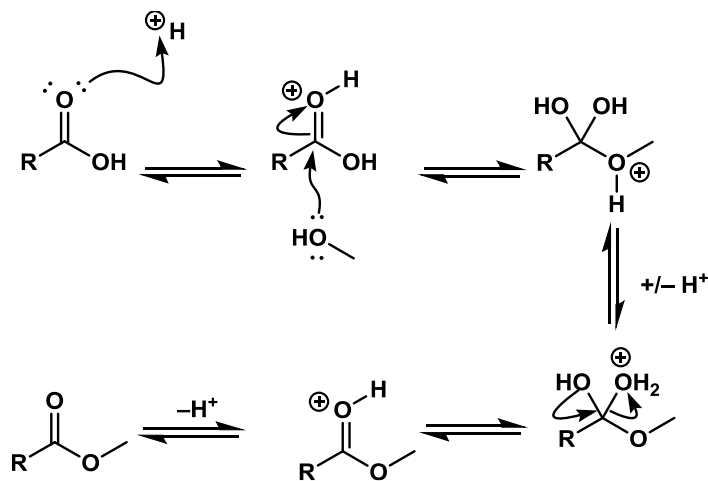


(b) フリーデル・クラフツアシル化．実際には、ベンジル位のケトン ($-I$ 効果は小さく、 $-M$ が支配的である) の電子求引性のために、この反応は遅い．したがって、ベンゼン環の π 電子雲の求

電子剤への攻撃能力は高くない ($-M$ 効果のため). 反応機構的には, ルイス酸性の Al(III) 中心が, コハク酸無水物の sp^2 酸素上の孤立電子対 (sp^3 中心の電子対はカルボニルに共鳴して使えない) に配位し, もう一つの酸素の孤立電子対を蹴飛ばしてカルボン酸イオン種を脱離させ, オキシニウムイオンを生成し, 通常フリーデルクラフツ反応を行う. 最後に, 酸による後処理でアルミニウム塩がカルボン酸イオン部分から分離してカルボン酸を与える (その反応機構は図示していない).

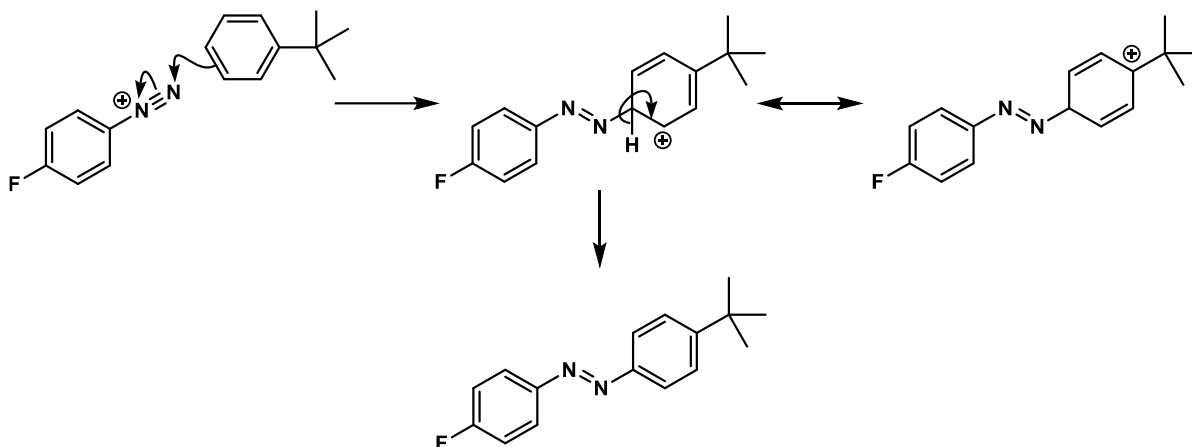


(c) これはフィッシャー (Fischer) エステル化であり, 硫酸とメタノールはカルボン酸をメチルエステルに変換するのに必要である. ほかのエステル化法も適用できるが, これは試験問題として頻繁に出題される!

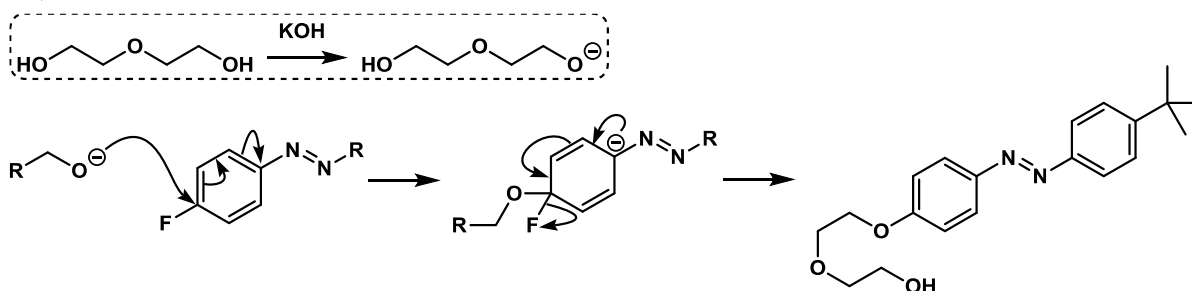


S3

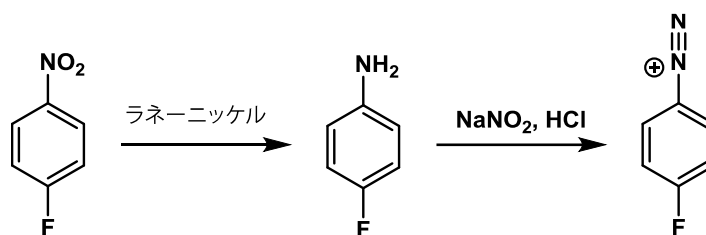
(a) これはアゾカップリングである．*tert*-ブチルベンゼンがジアゾニウムの 4 位を攻撃するのは電子的（生成したカチオンの安定化）と立体的（*tert*-ブチル基が非常にかさ高く オルト 付加は不利である）要因による．



(b) 溶媒にはアルコールが含まれており，塩基によって脱プロトン化される可能性がある．脱プロトン化された溶媒は，次にフッ化ベンゼンを攻撃し， S_NAr 反応機構によってフッ素と置き換わり，図のような生成物を生成する．

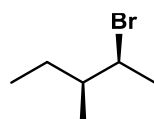


(c) 最初の段階はニトロ基の還元〔ラネー（Raney）ニッケル，塩化スズ（II），亜鉛／HCl〕であり，続いて芳香族アミンの HCl 存在下での亜硝酸ナトリウム処理である．



S4

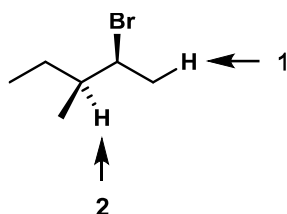
(a)



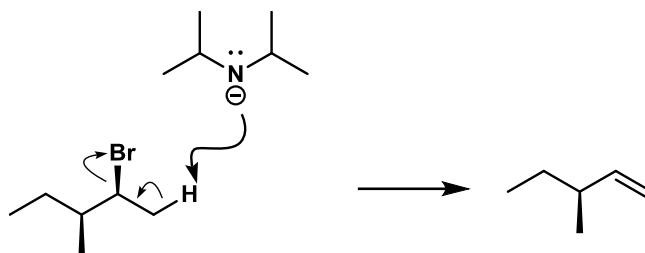
(2S,3S)-2-ブロモ-3-メチルペンタン

(b) この反応ではかさ高い強塩基 LDA を用いているので，E2 脱離反応が進みそうである．臭素

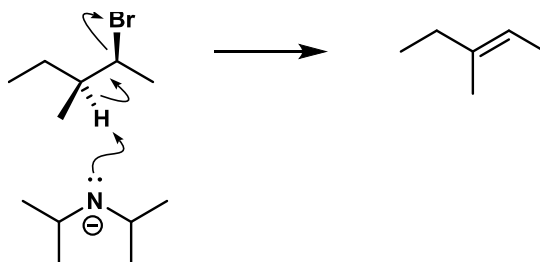
脱離基の α 位にある水素原子を探すと二つある.



プロトン 1 の E2 脱離は末端アルケンを与える. この経路では立体中心は形成されない.



プロトン 2 の E2 脱離は立体特異的にアルケンが形成される. α -水素が臭素脱離基にアンチペリプラナーになるように分子の立体配座を保てば *E* 異性体が得られる.

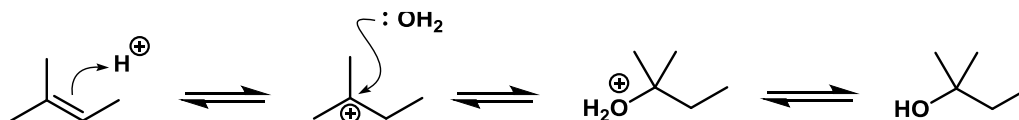


S5

(a) アルケンはその高い電子密度ゆえ, 求核剤である. BH_3 は空の p 軌道をもっているので求電子剤である. さらに知りたければ 3.1 節を見よ.

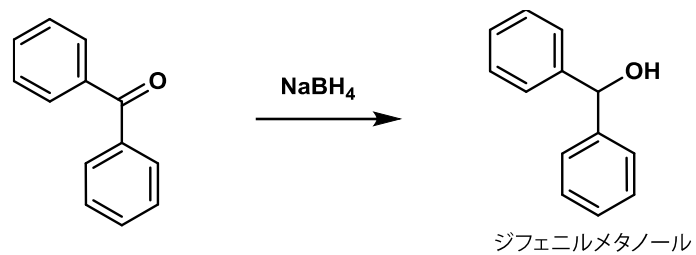
(b) H がアルキル置換基の多いほうの炭素に付加しているので, これは反マルコフニコフ生成物である.

(c) 図示された第三級アルコールは, 求電子付加によるマルコフニコフ生成物であろう. これをつくるためにはアルケンは酸触媒存在下, 水と反応させる必要がある.



S6

(a) 水素化ホウ素ナトリウムは還元剤であり, ベンゾフェノンをジフェニルメタノールもしくは「ベンズヒドロール (benzhydrol)」に還元する. プロトン化してアルコールを形成するには酸を用いた後処理が必要である.



(b) 酸 (PTS) の存在で、このアルコールのプロトン化が進む。そのジフェニルメタノールは、比較的安定なカルボカチオンができる位置により脱離基をもっているので、2-ブロモエタノールと $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応が進行し、生成物である [(2-ブロモエトキシ) メチレン] ジベンゼンが生成する。

