

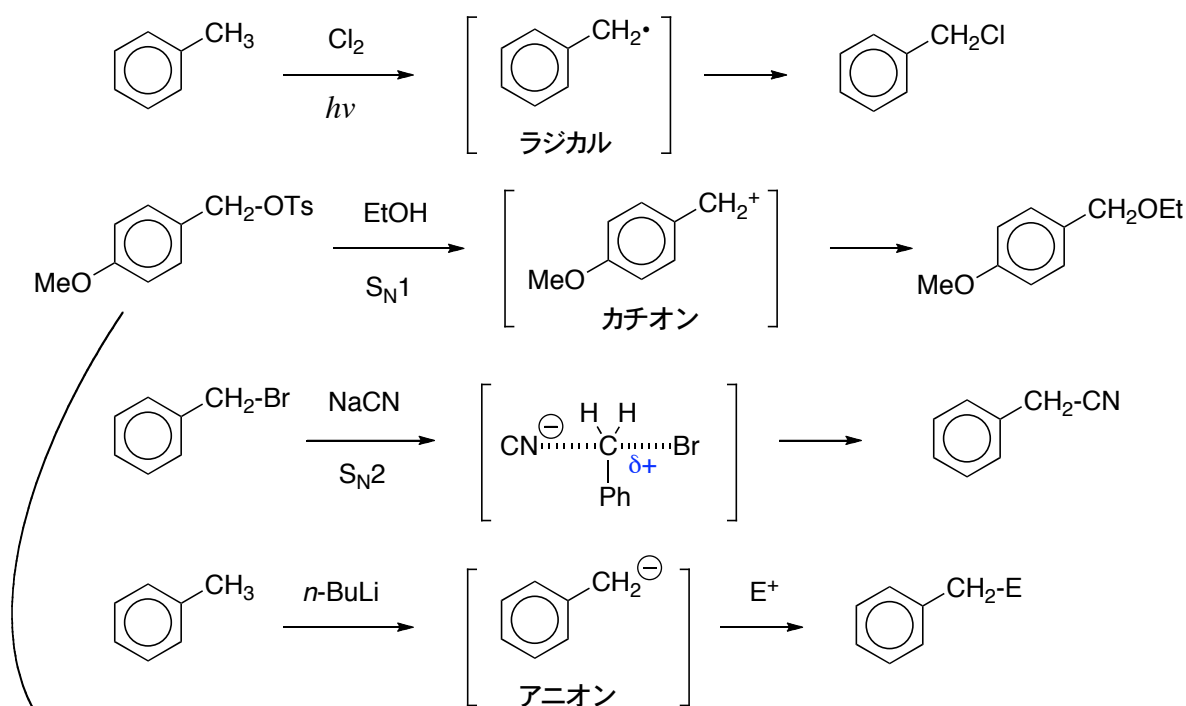
Chapter 22 ベンゼンの置換基の反応性 (part 1)

(1) ベンジル位での反応

(a) ベンジル位のラジカル, カチオン, アニオン

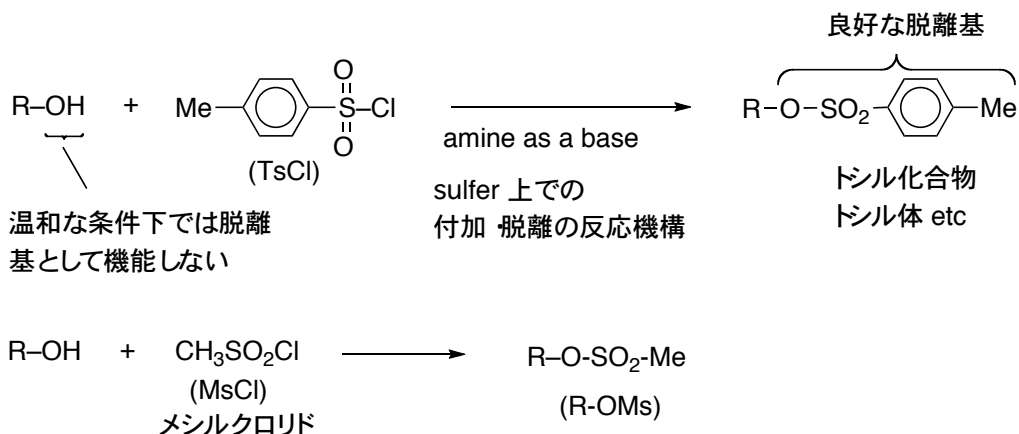
ベンジル位にラジカル, カチオン, アニオンを容易に調製できる。それぞれの場合について, ベンゼン環上の π 電子との共鳴を自分で書いて納得すること。

学習のポイント: ベンゼン環上の π 電子との共鳴により, ベンゼン環が無い場合よりも安定である。しかし, 安定であると言っても十分な反応性を持っている。



補足説明：トシル基 (OTs) について

水酸基 (OH) を OTs にすると, OTs 基は脱離基になる。水酸基をハロゲン化するより便利であり, 有機合成の現場では常識的な脱離基。TsCl を ROH に反応させて合成する。この他, メシル基 (OMs) も OTs と同様。OMs 基の方が, OTs よりも合成しやすいが, 反応性は劣る。

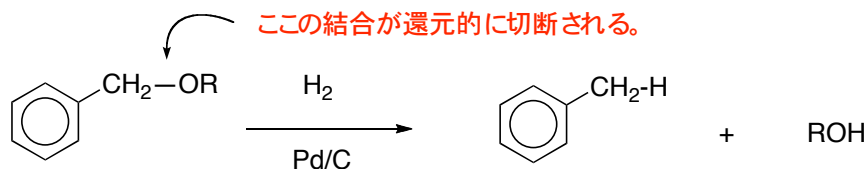


Chapter 22 ベンゼンの置換基の反応性 (part 2)

(b) ベンジル位での酸化反応

教科書参照

(c) ベンジルエーテルの水素化分解

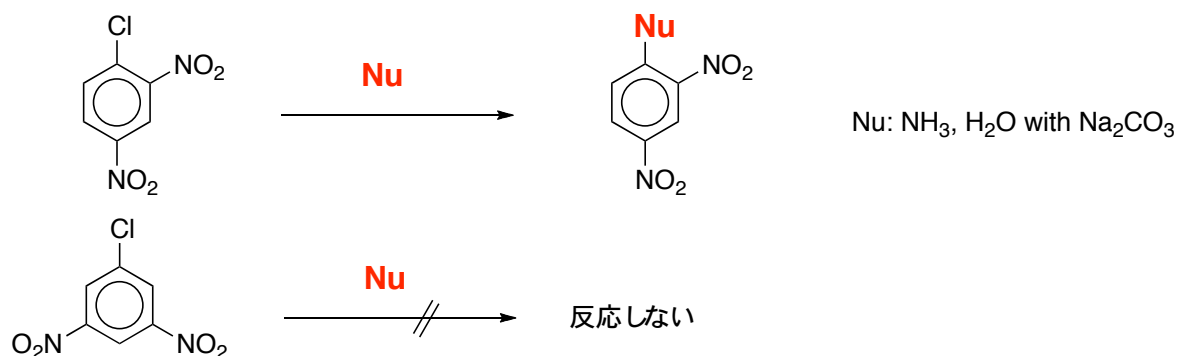


キーポイント: アルコール (R-OH) の水酸基 (OH) の保護基として使える。但し, R の中にオレフィンやアセチレン結合があると使えない (当然のこと)。この場合, Birch 還元を使う。

例題 : p 1066 の変換反応

問題 : 水酸基 (OH) の代表的な保護基として, シリル基, THP 基, ベンジル基をあげる。それぞれの保護基の付け方と外し方について整理し, 特徴について検討せよ。

(2) 芳香族求核置換反応 (イプソ位での反応)



学習のポイント: 反応性の違いを理解すること。

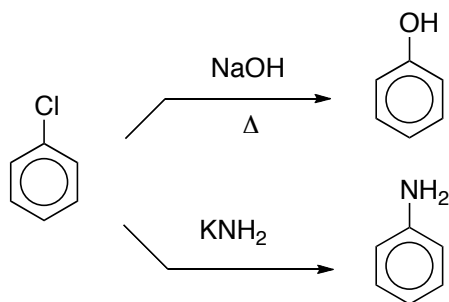
練習問題 22-9 : p 1072

練習問題 22-10 : p 1073

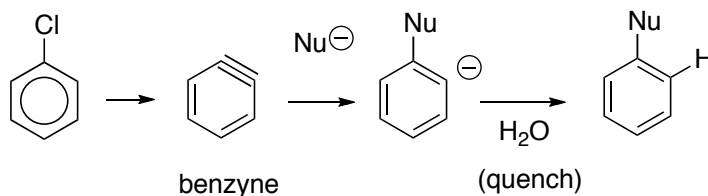
フェノールの合成: クメン法 p 1079

Chapter 22 ベンゼンの置換基の反応性 (part 3)

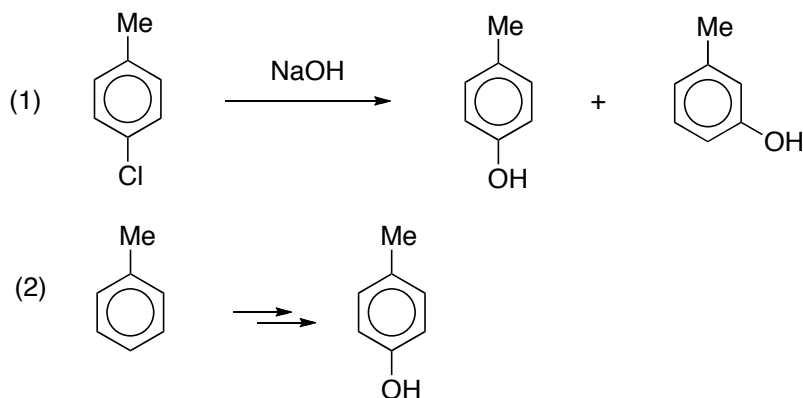
(3) ベンザイン (benzyne) の生成と反応



学習のポイント: 左の反応は芳香族求核置換反応では説明できないが, benzyne の生成とそれに対するアニオンの付加で理解できる。

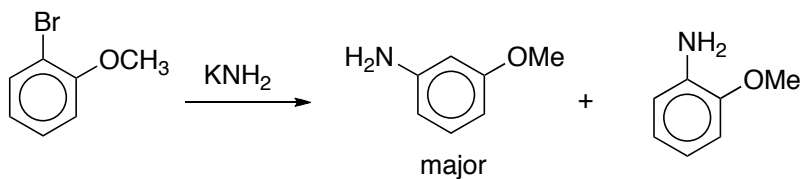


練習問題 22-11 : p 1077



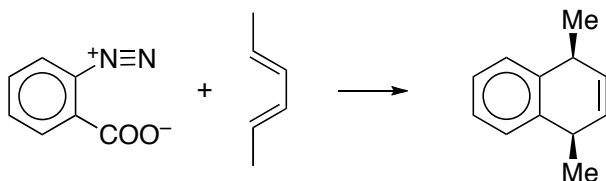
ヒント: benzyne を考える

練習問題 22-12 : p 1077



(4) アレーンジアゾニウム塩の生成と反応

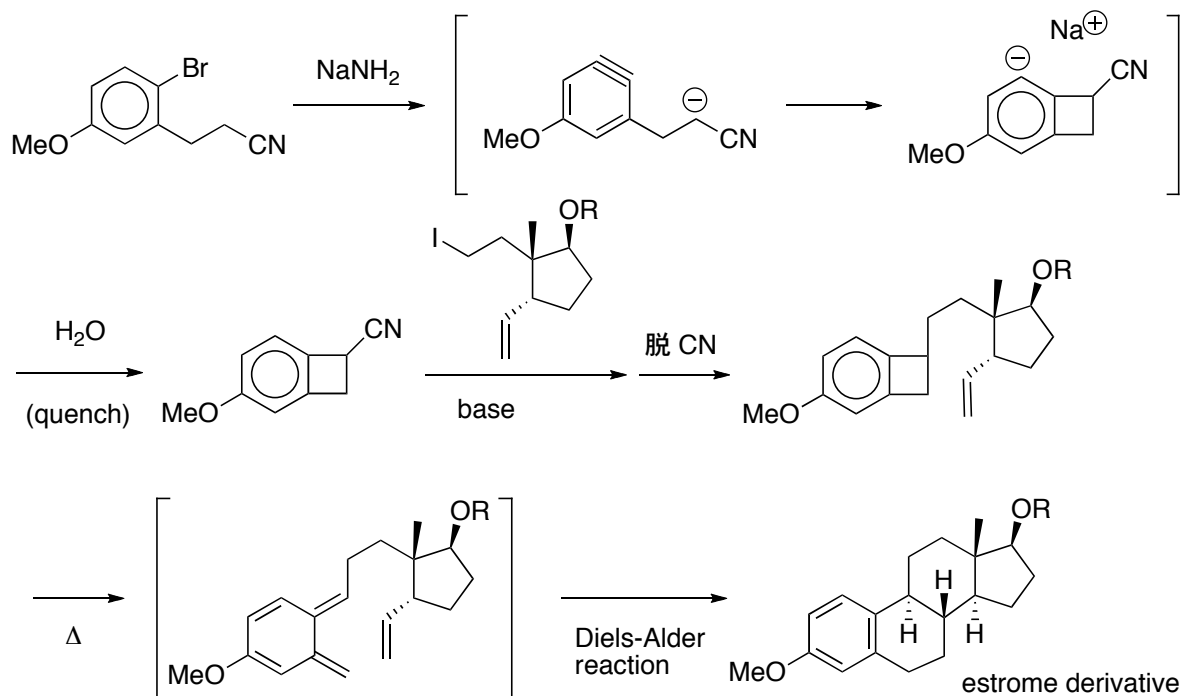
練習問題 22-13 : p 1080



ヒント: (1) benzyne が生成する
(2) Diels-Alder 型反応

Chapter 22 ベンゼンの置換基の反応性 (part 4)

benzyne を経由するステロイド合成



(5) フェノール

アルコール (ROH) よりも弱酸性である

求電子反応は触媒なしで進行する場合が多い。

(6) 電子環状反応 (Claisen 反応等)

電子環状反応 (Diels-Alder 反応, Claisen 反応 等) は芳香族化合物に限った反応ではない。教科書ではフェノールに関連したところで解説してあるが、鎖上化合物にも適応できる反応であることを認識すること。

参考書 : マクマリーの「有機化学(下)」東京化学同人