

訂正版 : Part 5 (5ページ) を訂正しました。

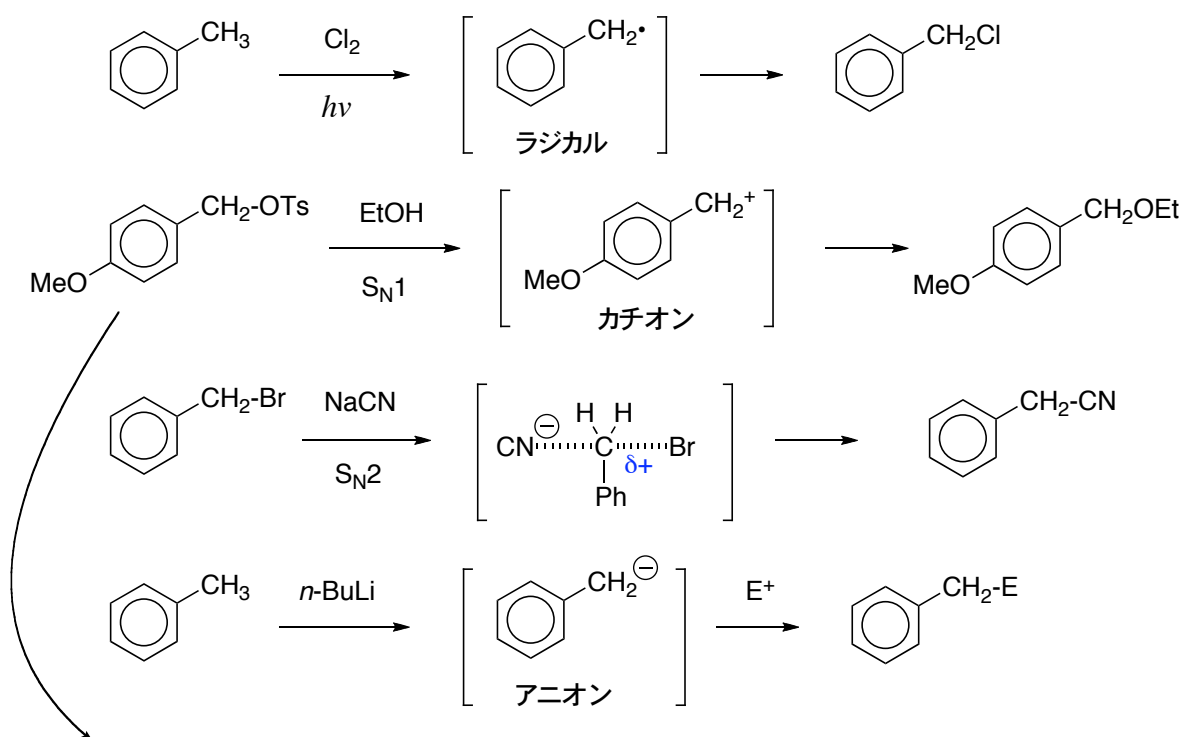
Chapter 22 ベンゼンの置換基の反応性 (part 1)

(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

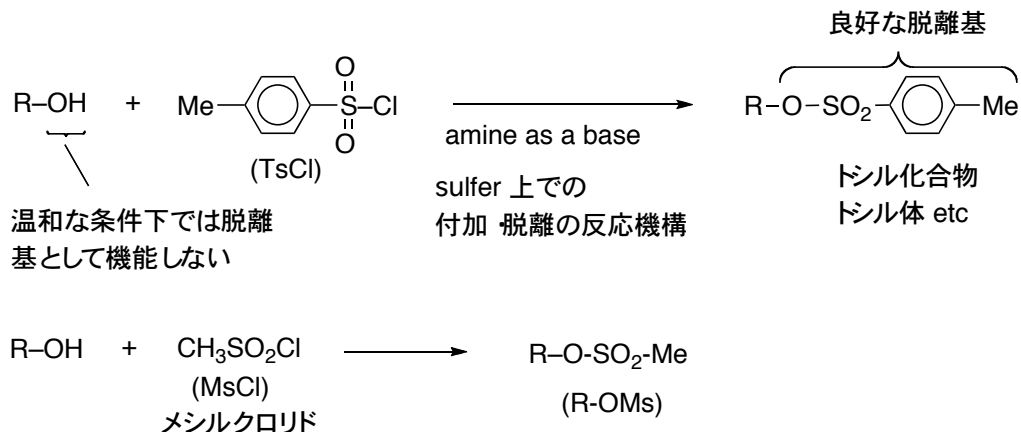
ベンジル位にラジカル, カチオン, アニオンを容易に調製できる。それぞれの場合について, ベンゼン環上の π 電子との共鳴を自分で書いて納得すること。

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安定である。しかし, 安定であると言っても反応性は十分にある。



補足説明：トシル基 (OTs) とメシル基 (OMs) について

水酸基 (OH) を TsCl を使って OTs に変換すると, 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頻繁に使われている。メシル基 (OMs) も OTs と同様。

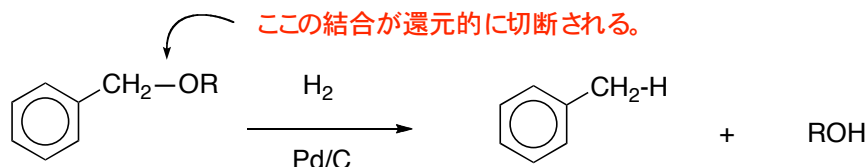


Chapter 22 ベンゼンの置換基の反応性 (part 2)

(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

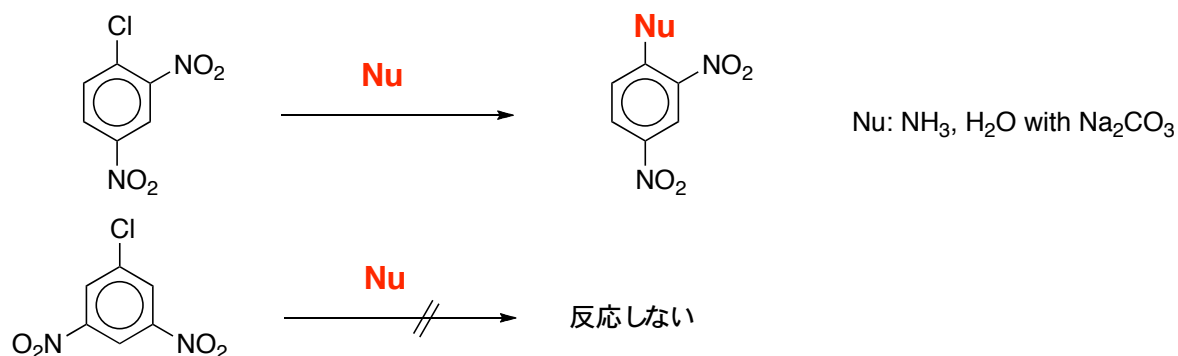


キーポイント: アルコール (R-OH) の水酸基 (OH) の保護基として使える。但し, R の中にオレフィンやアセチレン結合があると使えない (当然のこと)。この場合, Birch 還元を使ってベンジル基を外す。

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, それぞれの保護基のメリットとデメリットを挙げよ。

(2) 芳香族求核置換反応 (イプソ位での反応)



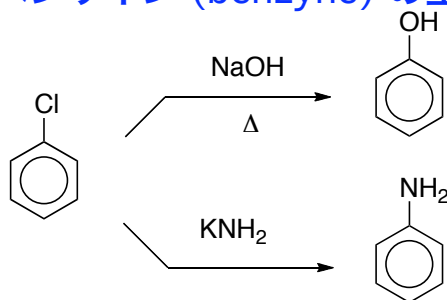
学習のポイント: 反応性の違いを理解すること。

練習問題 22-9 : p 1072

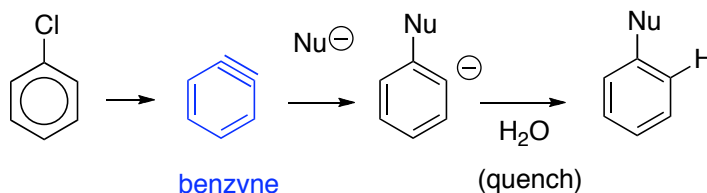
練習問題 22-10 : p 1073

Chapter 22 ベンゼンの置換基の反応性 (part 3)

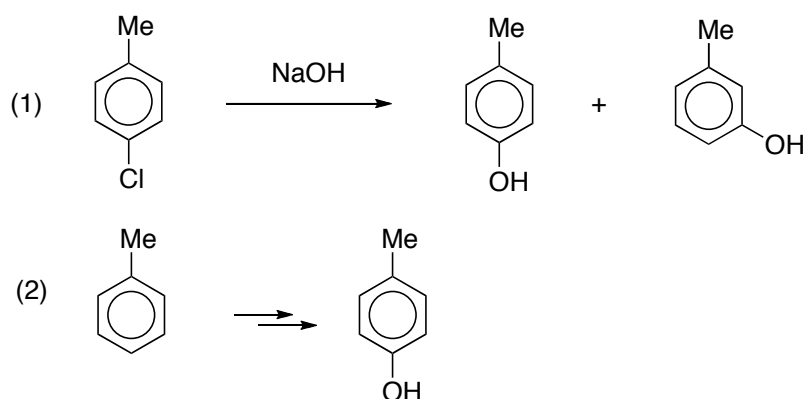
(3) ベンザイン (benzyne) の生成と反応



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。

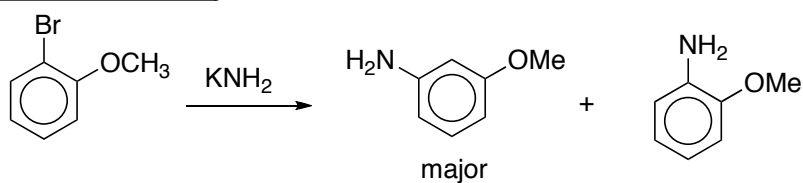


練習問題 22-11 : p 1077

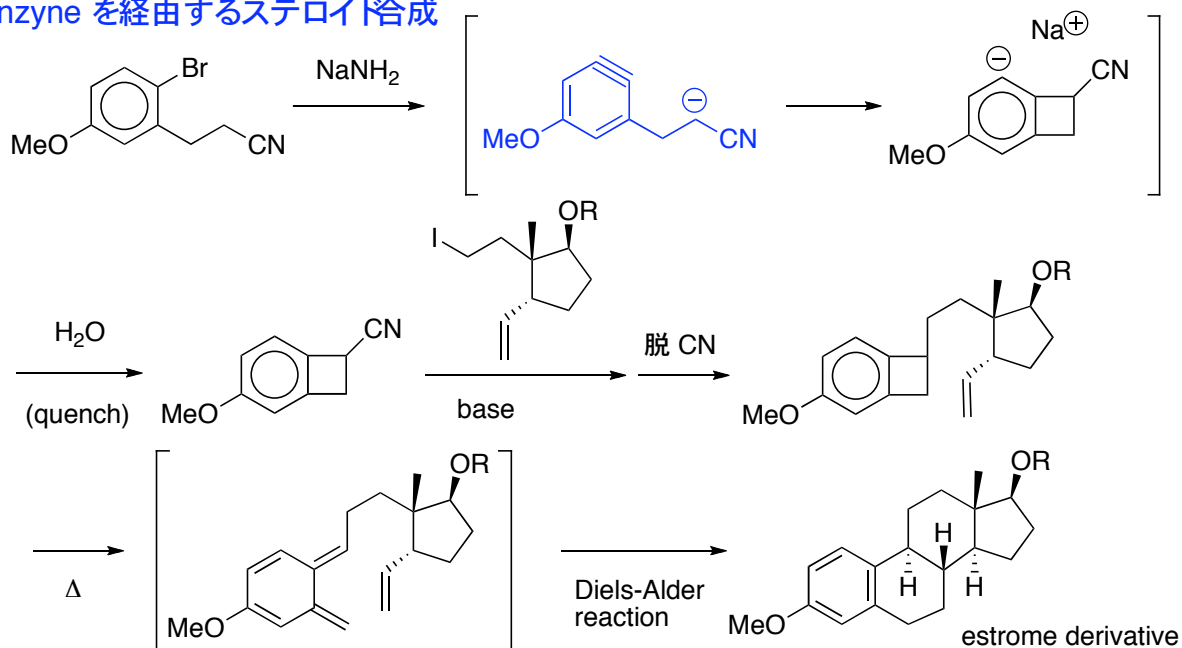


ヒント: benzyne を考える

練習問題 22-12 : p 1077

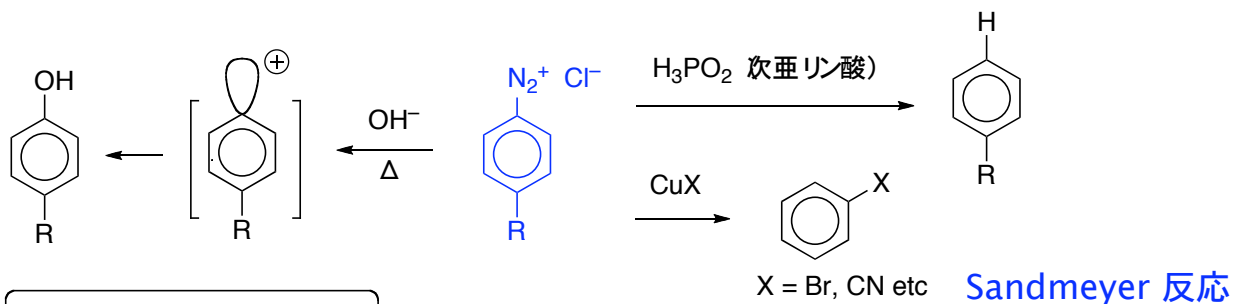
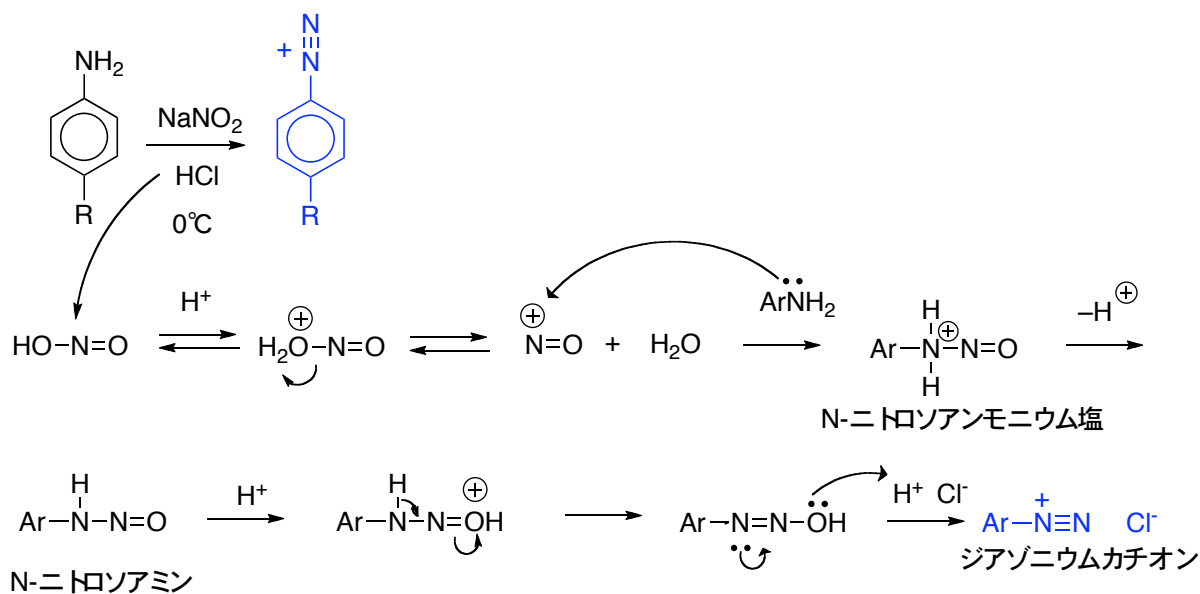


benzyne を経由するステロイド合成

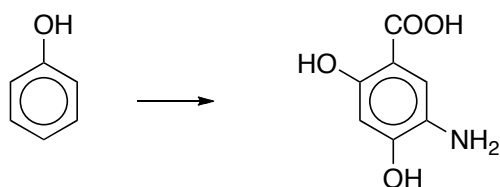


Chapter 22 ベンゼンの置換基の反応性 (part 4)

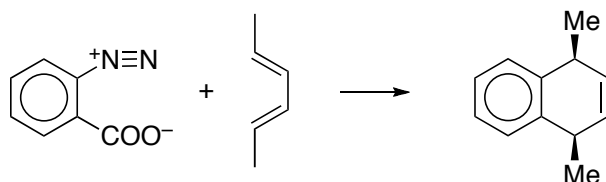
(4) アレーンジアゾニウム塩の生成と反応



総合問題 22-28 P1101



練習問題 22-13 : p 1080

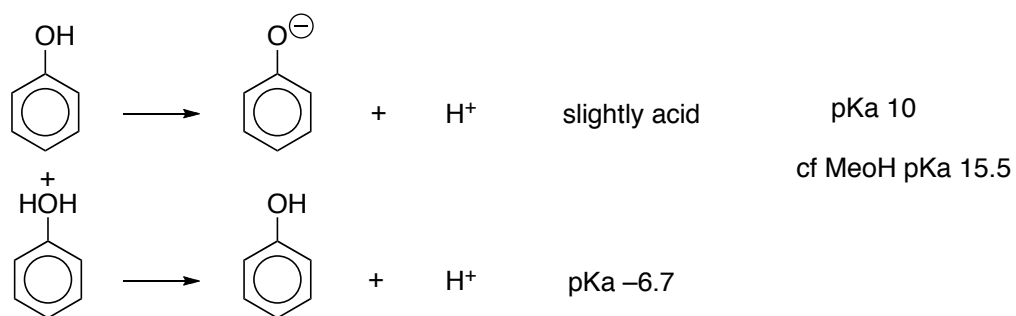


ヒント: (1) benzyne が生成する
 (2) Diels-Alder 型反応

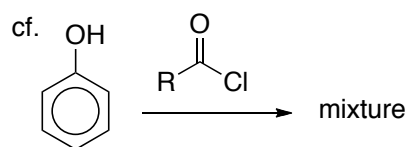
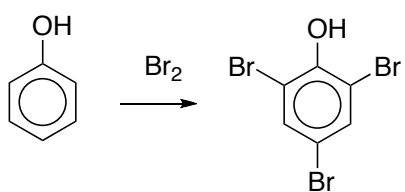
Chapter 22 ベンゼンの置換基の反応性 (part 5)

(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が多い。



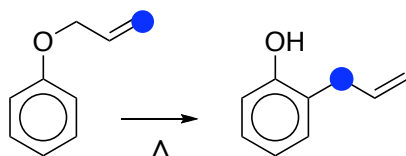
Chapter 22 ベンゼンの置換基の反応性 (part 6)

(6) 電子環状反応 (Claisen 転位反応 等)

重要 : 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いるが, 鎖上化合物にも適用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, 30章

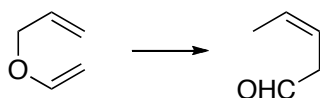
ジョーンズの「有機化学 (下)」東京化学同人, 21章



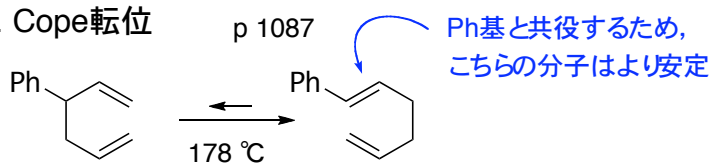
- Claisen転位
- Johnson転位 (応用は次ページ)
- Ireland転位

注意 : ortho位に置換基がある場合, paraに入る。

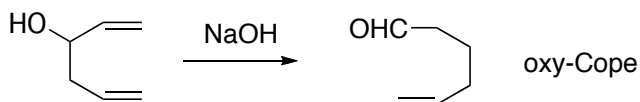
鎖状分子の場合 :



cf. Cope転位

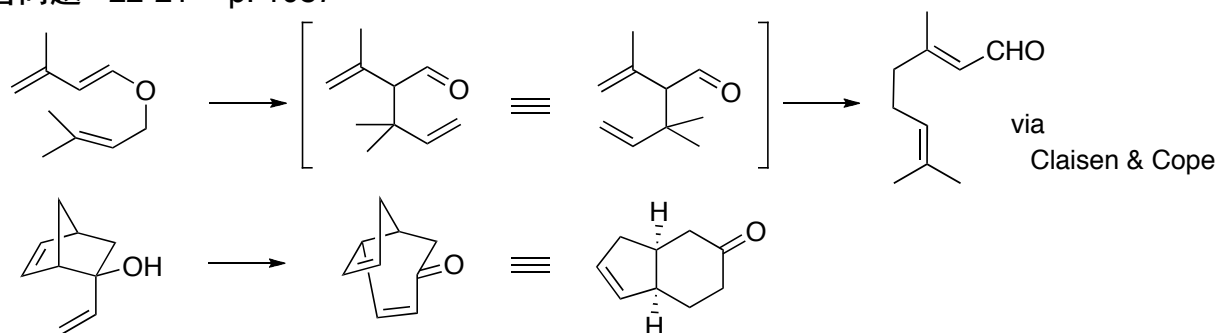


練習問題22-20



重要 : Anionic oxy-Cope 転位と oxy-Cope 転位の違いを理解すること

練習問題 22-21 p. 1087

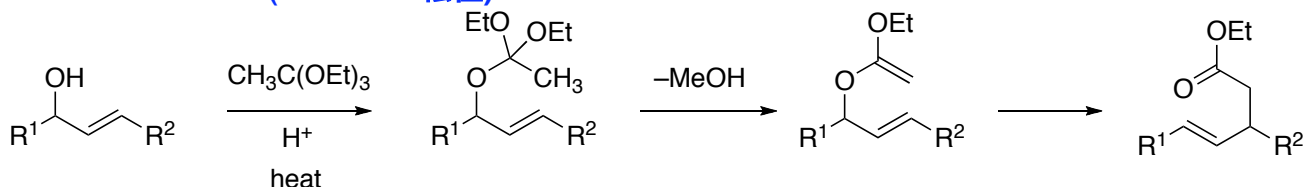


Chapter 22 ベンゼンの置換基の反応性 (part 7)

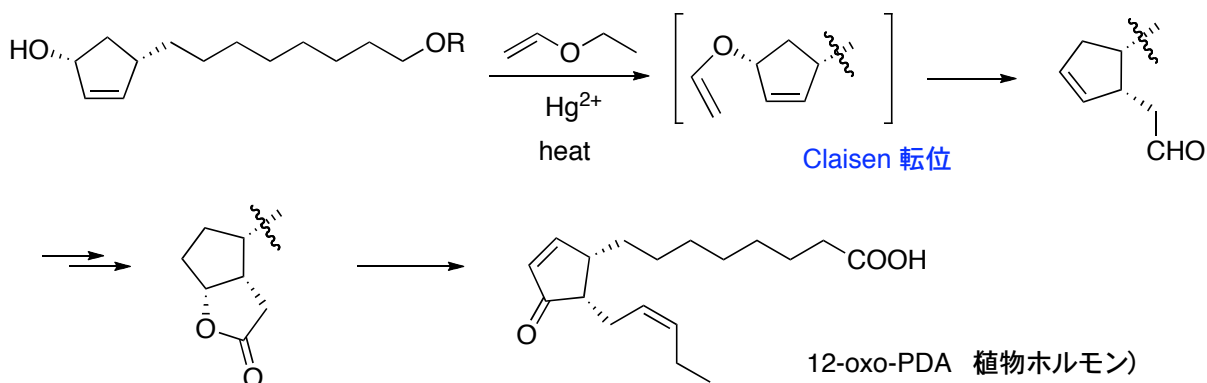
Ireland variation (Ireland 転位)



Johnson variation (Johnson 転位)



転位反応の活用



転位反応の活用

