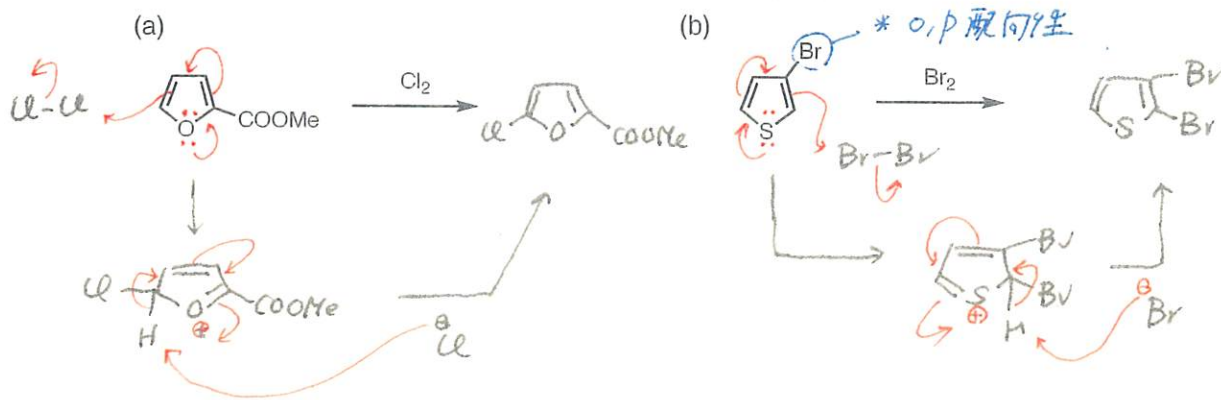


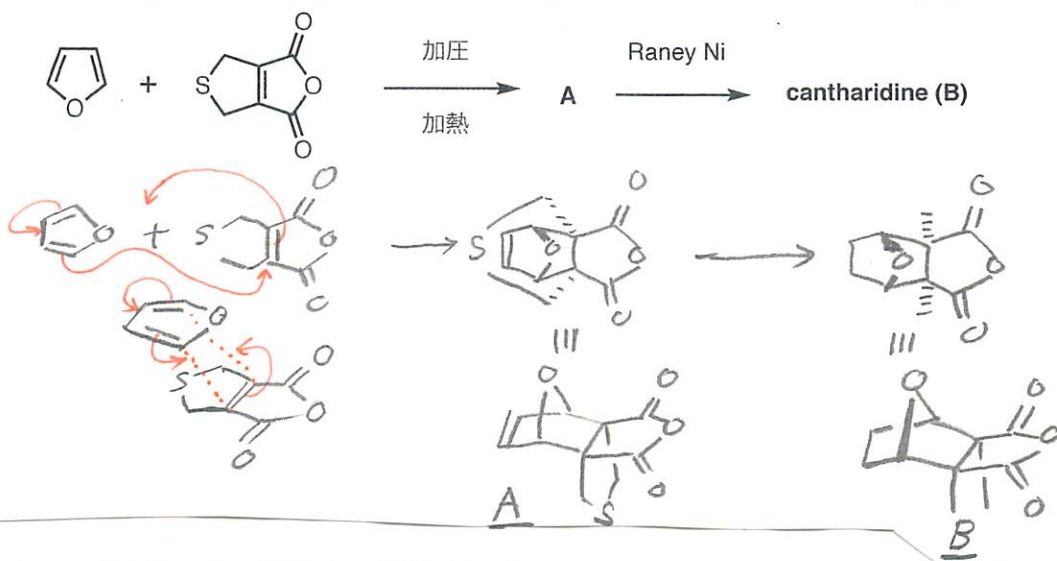
# 有機化学 4 課題 06 解答例

1. 次の反応の主生成物を反応機構を書いて予想せよ。

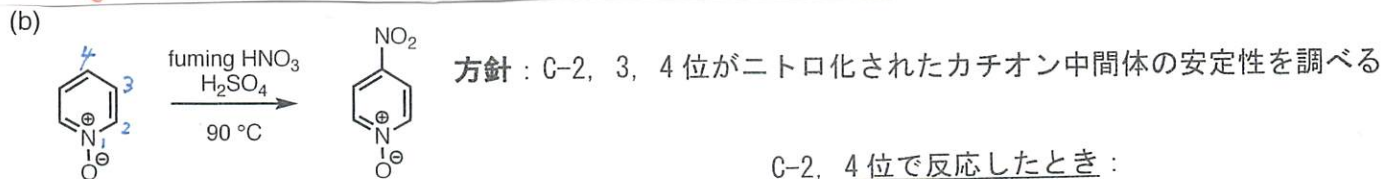
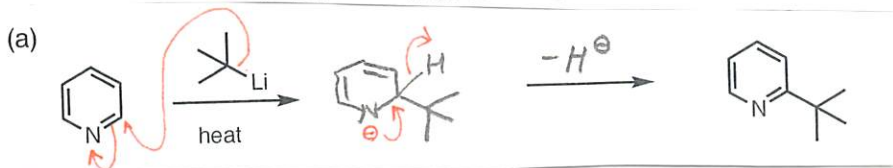
- ・これらヘテロ環の配向性は、元来 2 位 > 3 位。
- ・これにベンゼン環の求電子置換における置換基の配向性 (o, p- or m-) を考慮する



2 以下はある昆虫が分泌する毒素カンタリジン (B) の合成法である。A と B の構造を記せ。



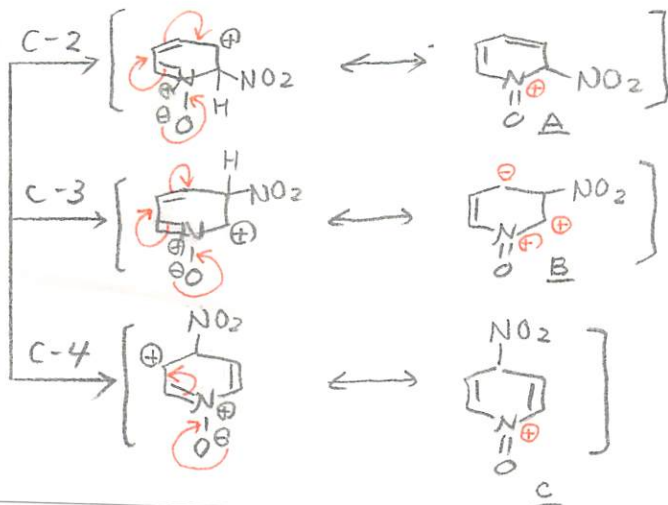
3. 以下のピリジンの置換反応の機構をかけ。



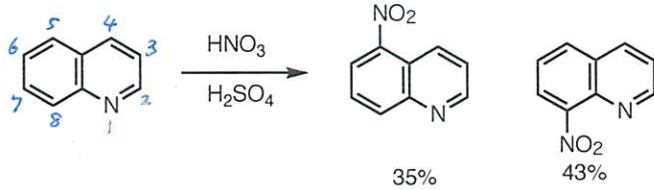
C-2, 4 位で反応したとき:  
発生したカチオンを N-オキシド (N-O) が安定化することができる。共鳴構造式 A, C を書ける。

C-3 位で反応したとき:  
発生したカチオンを N-オキシド (N-O) が安定化できない。共鳴構造式 B では、N-オキシドがカチオン安定化に寄与していない。

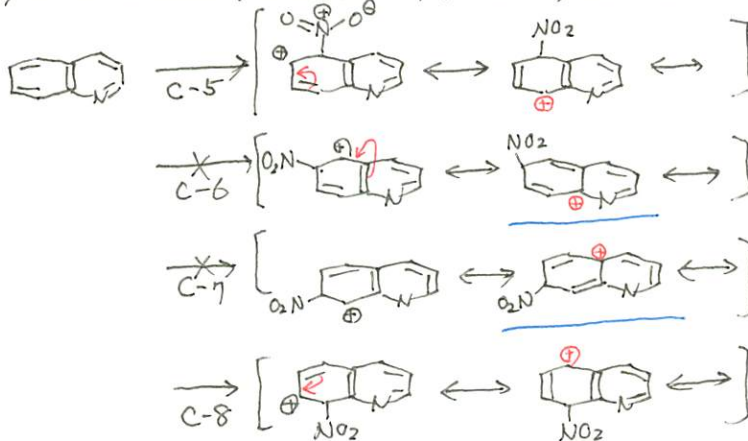
したがって C-2, 4 で優先して反応する。  
C-4 > C-2 なのは、立体障害だと思われる。



4. 以下の置換反応の配向性を説明せよ。



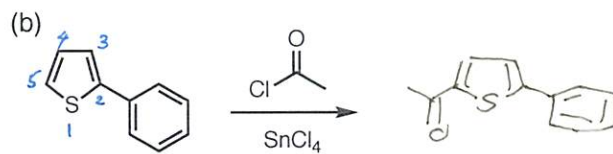
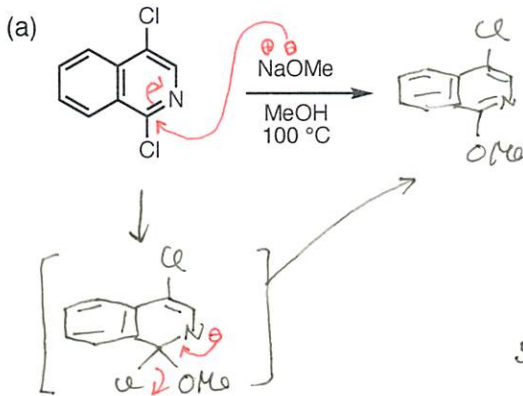
- ① ベンゼンとピリジン環のどちらが反応するか。  
 ピリジンはベンゼンに比べ電子欠乏型なので  
 反応性が低く、ベンゼン環で置換反応が起こる。
- ② 5, 8位で反応する理由 ⇒ ナフタレンの配向性と同じ。



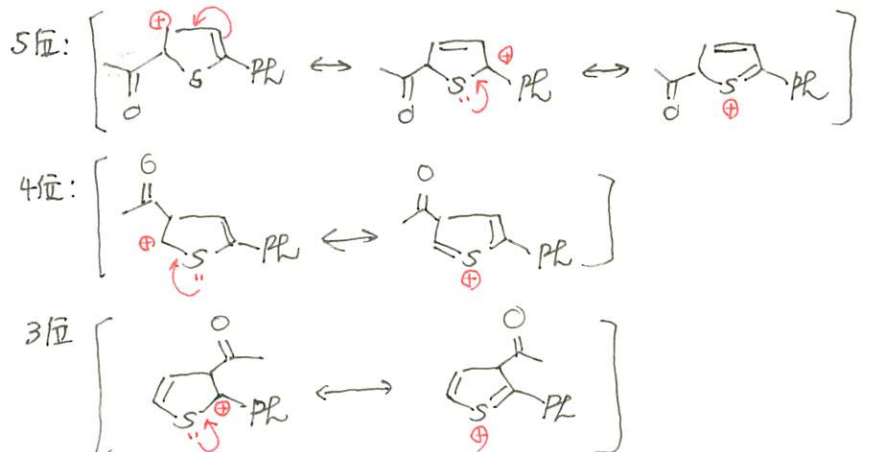
C-6, C-7位での反応で生成する中間体カチオンの共鳴構造式は、1つ以外は全てベンゼン環の芳香族性をくずしたものである(⇒非常に寄与が小さいものになる)。

一方、C-5, C-8で反応したものは、ベンゼン環構造をくずさない2つの共鳴構造式が書ける。

5. 以下の置換反応の主生成物を予想せよ。またその理由を簡単に記せ。



チオフェンは、ベンゼンよりもπ電子過剰型なので、求電子置換反応が起こりやすい。



5位での反応で生成する中間体カチオンは、他の場合より共鳴安定化されているから。