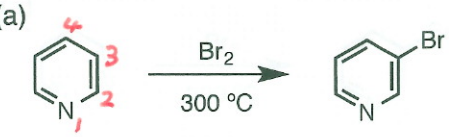
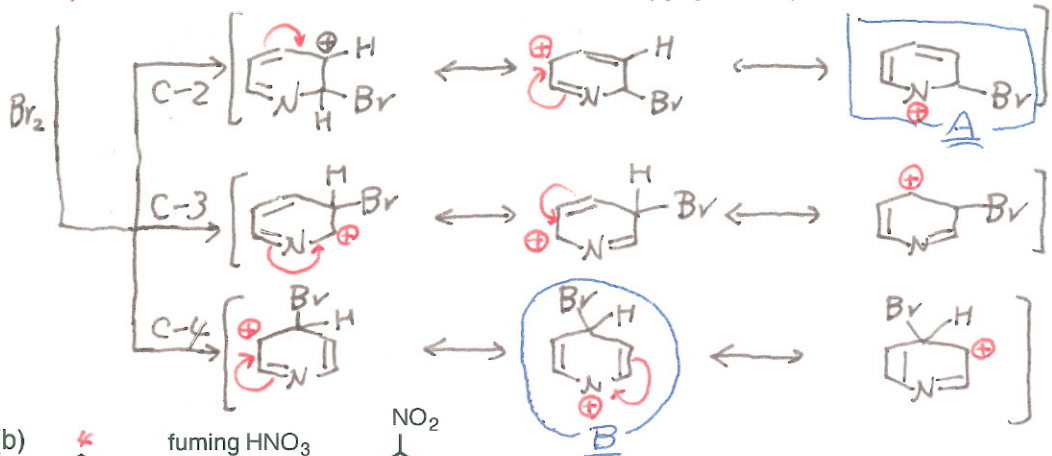
有機化学 4（2019）　課題 08　解答例

1. ピリジンの求電子置換反応は C- 3 位優先的に起きる（a）が、ピリジン N-オキシドは C-4 位で起る(b)。この位置選択性を反応機構を使って説明せよ。

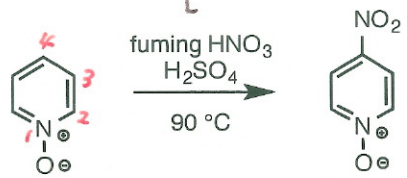
(a)



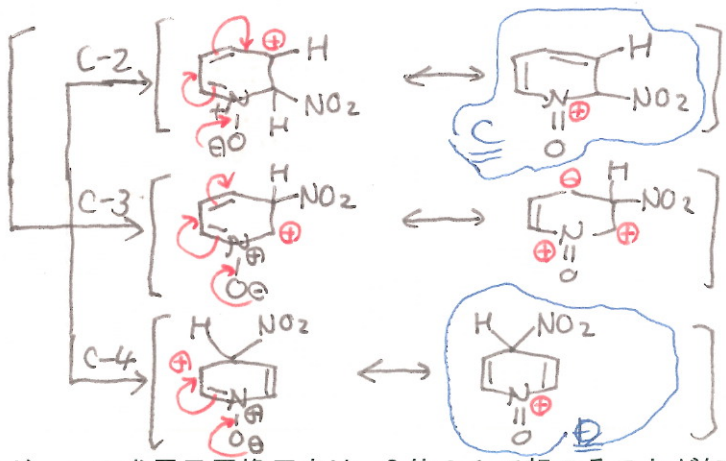
© C-2,3,4位で反応して生成するカチオン中間体の安定性を考える。→このなかで、A, Bは窒素よりも共鳴を使って電気陰性度の大きい窒素上に⊕の電荷があり、不安定である。したがってA,Bを通らない3位で反応が優先的に起こる。



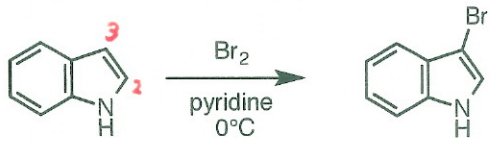
(b)



*上と同様、C-2,3,4位がニトロ化されたカチオン中間体の安定性を調べる。C-2, C-4で反応した主は発生したカチオンを安定化する共鳴構造式C, Dを書くことができるが、C-3では、ない。従って、C-2, C-4で優先して反応する。C-4 >> C-2なのは立体障害と思われる。

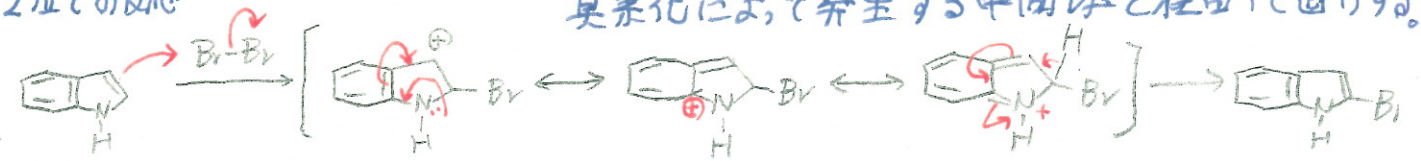


2. インドールの求電子置換反応は、3 位のみで起こることが知られている。これを以下の例で反応機構を使って説明せよ。



2位, 3位での臭素化で生成するカチオンの安定性を調べる。2位での臭素化で発生するカチオンを安定化する共鳴構造式は、必ずベンゼン環を壊したものとなる。→より安定な3位での臭素化によって発生する中間体を経由して直行する。

- 2位での反応



- 3位での反応



3．以下の反応は、Friedlander のキノリン合成として知られている。反応機構を考えよ。

