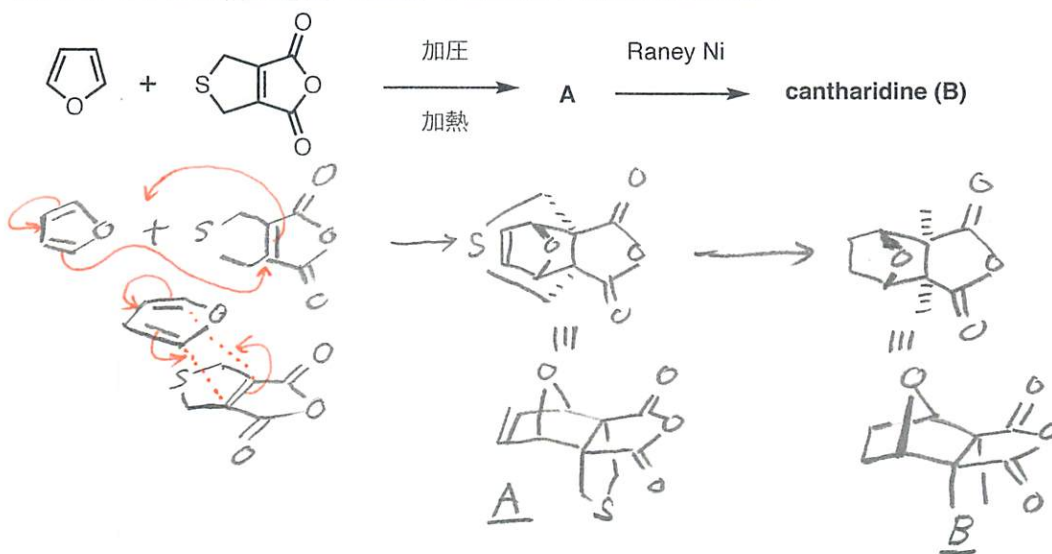
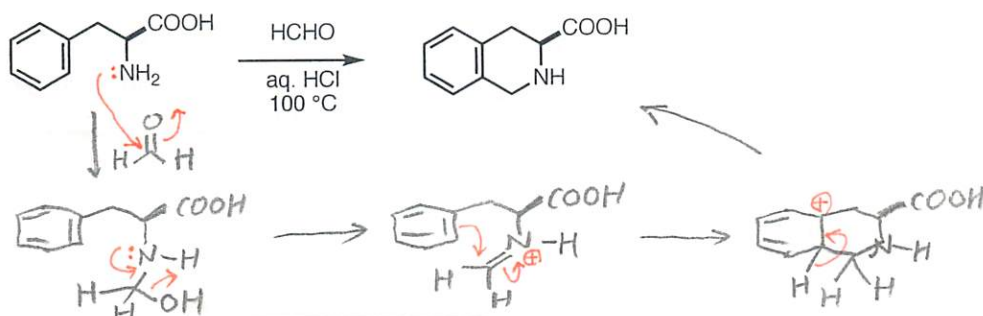


有機化学 4 課題 07 解答例

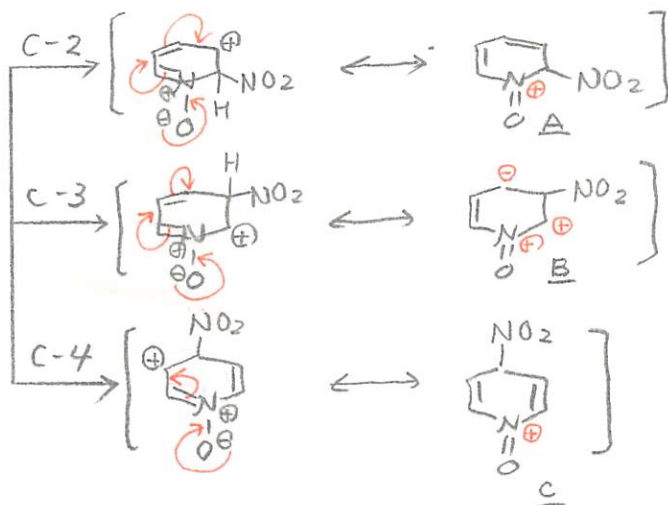
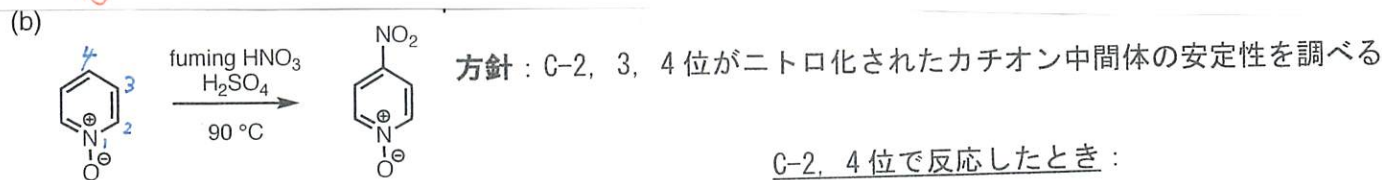
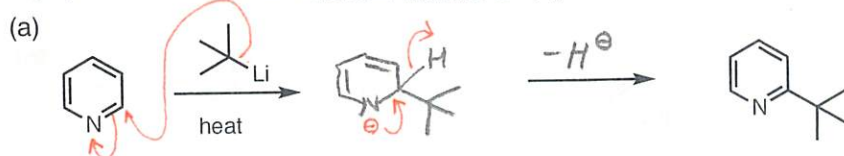
1. 以下はある昆虫が分泌する毒素カンタリジン(B)の合成法である。AとBの構造を記せ。
(カンタリジンの構造を調べれば、Aの生成する反応は明らか)



2. 以下テトラヒドロイソキノリン合成の反応機構を書け。



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。

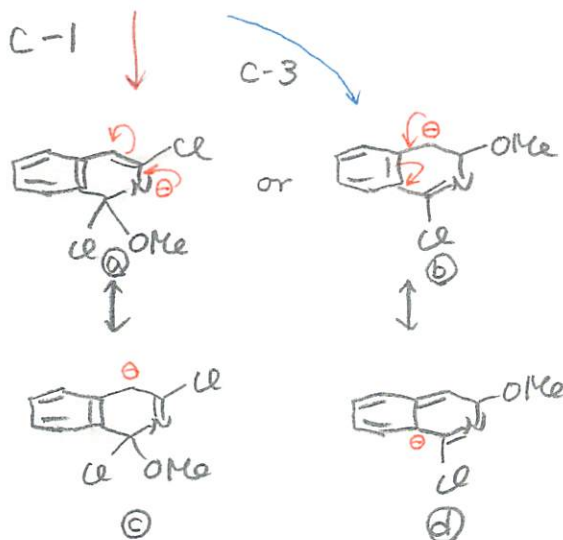
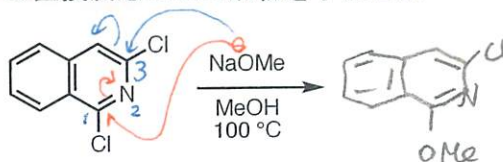
C-3 位で反応したとき：

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. 以下の置換反応の主生成物を予想せよ

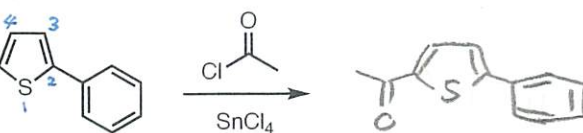
(a)



- * 共鳴構造 (c) は (d) より安定。
(∵ 電気陰性度)
2つ目の共鳴構造 (c) (d) も
(c) が安定。
(d) は芳香族性が崩れている。

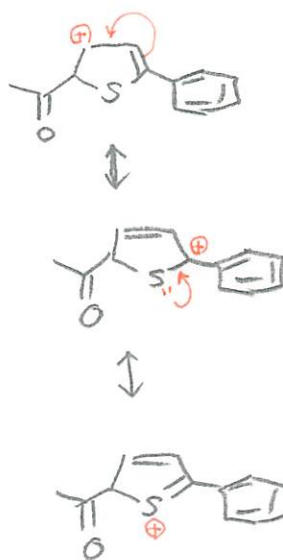
Friedel-Crafts アシル化

(b)

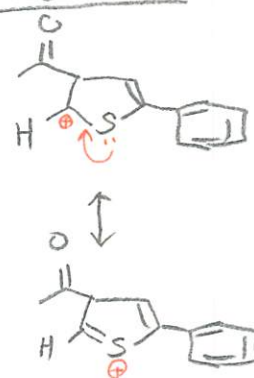


チオフェンは、π電子過剰系ヘテロ環
なので、ベンゼンより求電子置換反応が
起こりやすい。

5位で反応:



4位で反応:



3位: 省略

→ 5位で反応1回と主に発生する
カチオンの方が、
3 or 4位で反応1回と主よりも
より共鳴安定化されているため、
5位での置換体が
主生成物となる。

アリウムイオンの発生:

