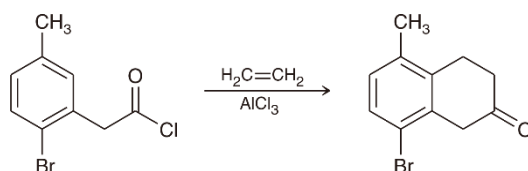


## クライン有機化学 挑戦問題 19 章

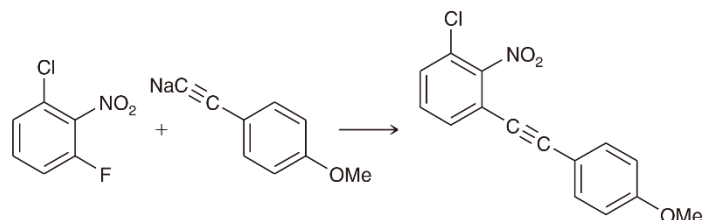
19・84 二置換スチルベン臭素化反応の速度定数を次の表に示した [J. Org. Chem., **38**, 493 (1973)]. スチルベンの二重結合が求核剤として働くとして、速度定数についてみられる傾向を説明せよ。

X	Y	$k (\times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1})$
—OMe	—OMe	220
—OMe	—Me	114
—OMe	—Cl	45
—OMe	—NO <sub>2</sub>	5.2

19・85 アミノテトラリン (aminotetralin) は、抗うつ薬として有望なため研究されている化合物群である。アミノテトラリン薬の合成経路に関連した反応機構の研究で、次の反応が行われた [J. Org. Chem., **77**, 5503 (2012)]. この反応の機構を示せ。

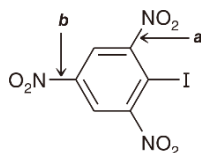


19・86 次の反応で、生成物は塩素の置換ではなく、フッ素の置換により生じている [Org. Lett., **9**, 2741 (2007)]. 次の問いに答えよ。

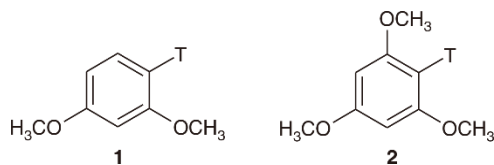


- (a) この反応の機構を示せ。  
 (b) この反応の位置選択性に基づいて、律速段階を明らかにせよ。また、そう考えた理由を述べよ。

19・87 次の化合物のなかで指示された結合 (a と b) を比べよ。結合 a は 0.145 nm だが、結合 b は 0.135 nm である [Prog. Stereochem., **2**, 125 (1958)]. 同じようにみえるにもかかわらず、このように結合長に差があるのはなぜか。理由を述べよ。

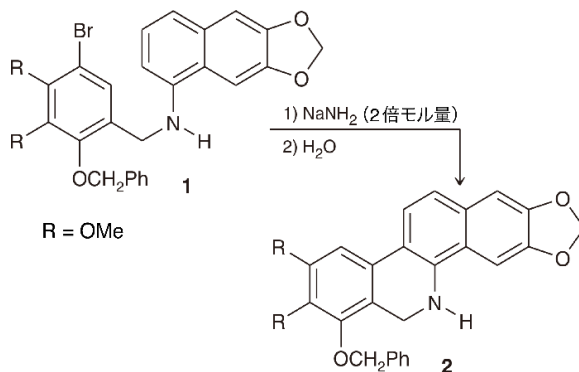


19・88 化合物 1 と化合物 2 はともに、トリチウム (T), すなわち水素の同位体 (トリチウム=<sup>3</sup>H) を含む。両化合物ともに、塩基性水溶液に対して安定である。しかし酸性水溶液と長時間反応させると、両化合物ともトリチウムを失い、1,3-ジメトキシベンゼンと 1,3,5-トリメトキシベンゼンをそれぞれ生じる [J. Am. Chem. Soc., **89**, 4418 (1967)].

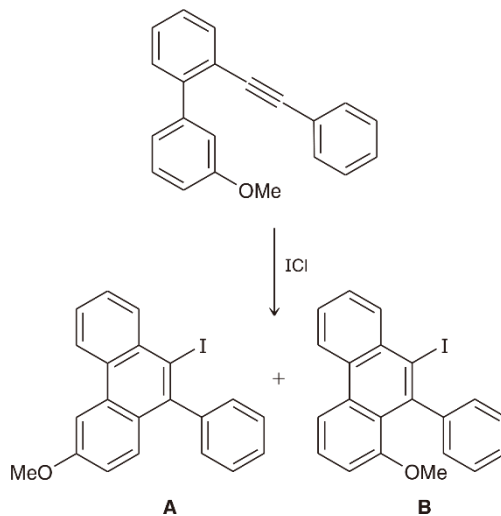


- (a) 化合物 **1** と **2** からどのようにトリチウムが除かれるのか、反応機構を示せ。  
 (b) 提案した反応機構に基づいて、**1** と **2** のどちらの化合物がより速くトリチウムを失うか予想せよ。また、その根拠も示せ。

**19・89** 抗がん剤として期待される 7-ヒドロキシニチジン (7-hydroxynitidine) の合成で、臭化物 **1** を 2 倍モル量の強塩基と反応させると、化合物 **2** が得られた [Org. Lett., **1**, 985 (1999)]。次に示す環形成反応の機構を示せ。

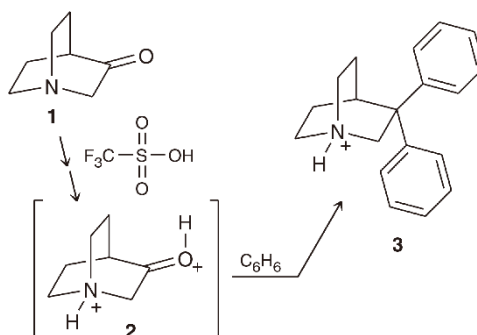


**19・90** 次の反応で、一塩化ヨウ素 (ICl) は求電子的なヨードニウム種 (iodonium species)  $I^+$  として有効に働いている [J. Org. Chem., **70**, 3511 (2005)]。

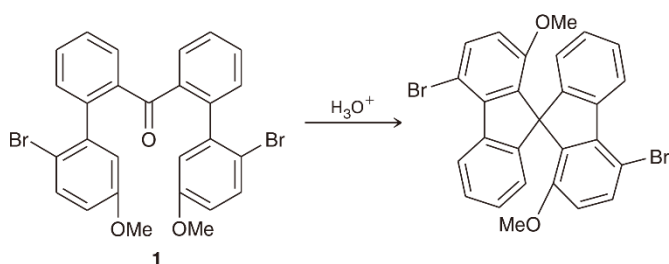


- (a) 二つの生成物 **A** と **B** それぞれの生成機構を示せ。  
 (b) 生成した混合物中の **A** : **B** の比は、およそ 3 : 1 であった。なぜ **A** の生成が **B** の生成を上回るのか、説明せよ。

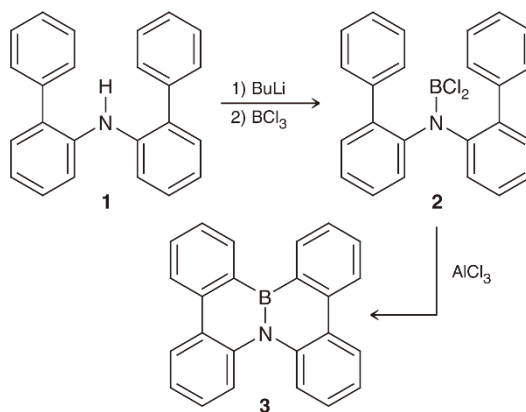
**19・91** トリフルオロメタンスルホン酸 (triflic acid)  $CF_3SO_3H$  中で化合物 **1** をベンゼンと反応させると、アンモニウムイオン **3** を生じる [J. Org. Chem., **64**, 6702 (1999)]。トリフルオロメタンスルホン酸は非常に強い酸 ( $pK_a$  -14) で、硫酸より強い。この反応条件でこの変換は、求電子性の高いジカチオンである中間体 **2** を経由して進行すると考えられている。**1** から **3** への変換の反応機構を示せ。



**19・92** 9,9'-スピロビフルオレン (spirobifluorene, 剛直な構造をもち、分子エレクトロニクスや発光材料に利用される化合物) の合成法として、触媒量の酸性水溶液を用いてケトン **1** をプロトン化する方法がある。C=O 基のプロトン化は、きわめて強力な求電子剤を発生し、環化反応が進行する [Org. Lett., 6, 2381 (2004)]。この反応の機構を示せ。



**19・93** 次の反応は、多環芳香族炭化水素の C=C 結合を B-N 部位で置き換えた類縁体を合成するために行われた [J. Am. Chem. Soc., 133, 18614 (2011)]。このような誘導体は、特異な光学的あるいは電気的な性質を示すことが期待され、新しい有機エレクトロニクス材料の合成に役立つであろう。



- 化合物 **1** を化合物 **3** へ変換する反応機構を示せ。
- 化合物 **3** では、六つの環それぞれが芳香族性をもち、分子全体で一つの拡張された芳香環系を形成することが期待できるか。理由とともに答えよ。
- 3** の実際の構造を分析すると (その炭化水素類縁体と同様に)、中央の二つの環は少しねじれている (つまり平面ではない)。この結果を説明せよ。