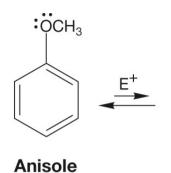
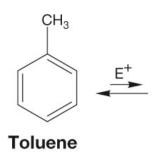
-NH₂/-OH/-OR基はo/p配向で高反応性



オルト位では?:練習問題

オルト位での反応における中間体の 共鳴構造式を書け

アルキル基はo/p配向でちょっと高反応性



オルト位では?:練習問題

オルト位での反応における中間体の 共鳴構造式を書け

Ortho substitution of toluene

適当な無機試薬と、5個以内の炭素を含む有機試薬を用いて、ベンゼンから次の 化合物を合成する反応経路を考えよ。

(a) Benzene and HNO₃/H₂SO₄ gives nitrobenzene, which can be reduced with Sn/HCl to aniline.

(b, c, and d) Aniline is first treated with $NaNO_2/HCl$ to give the diazonium ion. Treatment of the diazonium ion with ${}^-BF_4$ gives (b), treatment with KI gives (c), and treatment with acidic water gives (d).

(e) Start with the aniline made in part (a).

AICI₃

$$(f) \qquad \begin{array}{c} NH_2 \\ \hline \\ 1. \ NaNO_2/HCl \\ \hline \\ 2. \ CuCN \\ \hline \\ FeBr_3 \\ \hline \\ (g) \\ \hline \\ (g) \\ \hline \\ (g) \\ \hline \\ (h) \\ \hline \\ (g) \\ \\ (g) \\ \hline \\ (g) \\ \\ (g) \\ \hline \\ (g) \\ \\ (g) \\ \hline \\ (g) \\ \hline \\ (g) \\ \\ (g) \\ \hline \\ (g) \\ \\ (g) \\ \hline \\ (g) \\ (g) \\ (g) \\ \\ (g) \\ \\ (g)$$

シアノベンゼン(C_6H_5CN)を用いた求電子置換反応において、なぜメタ置換が優先するのか、説明せよ。

—G	Position	Relative Rate
-c = N	m	Slow
o, ortho; p, para; m, meta.		

配付資料に記載の二トロ基の場合と類似。 CN基は以下の通り、炭素上にδ+電荷を持つことに留意。

適当な無機試薬と、3個以内の炭素を含む有機試薬を用いて、ベンゼンから次の 化合物を合成する反応経路を考えよ。

$$(a) \qquad \begin{array}{c} \underset{H_2SO_4}{\text{HNO}_3} \\ \underset{H_2SO_4}{\text{H}_2SO_4} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \underset{H_2}{\text{NO}_2} \\ \underset{H_2SO_4}{\text{FeBr}_3} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \underset{H_2}{\text{NO}_2} \\ \underset{H_2SO_4}{\text{H}_2} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \underset{H_2}{\text{NH}_2} \\ \underset{H_2SO_4}{\text{NH}_2NH}_2 \\ \underset{\text{ethylene}}{\text{Glycol}} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \underset{H_2SO_4}{\text{NH}_2NH}_2 \\ \underset{\text{ethylene}}{\text{Some ortho product}} \\ \underset{\text{glycol}}{\text{HNO}_3} \\ \underset{\text{ethylene}}{\text{HNO}_3} \\ \underset{\text{glycol}}{\text{HNO}_3} \\ \underset{\text{H}_2SO_4}{\text{HNO}_3} \\ \underset{\text{ethylene}}{\text{HNO}_3} \\ \underset{\text{ethylene}}{\text{HNO}_3} \\ \underset{\text{H}_2SO_4}{\text{HNO}_3} \\ \underset{\text{H}_2SO_4}{\text{HNO}_$$

適当な無機試薬と、3個以内の炭素を含む有機試薬を用いて、ベンゼンから次の 化合物を合成する反応経路を考えよ。

(a)
$$\frac{CI}{AICl_3} \xrightarrow{\text{HNO}_3} \frac{1. \text{H}_2/\text{Pd/C}}{1. \text{H}_2/\text{Pd/C}} \xrightarrow{\text{ethanol}} 0$$

$$\frac{1. \text{H}_2/\text{Pd/C}}{2. \text{NaNO}_2/\text{HCl}} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{NH}_2} \xrightarrow{\text{KOH}} 0$$

$$\frac{1. \text{H}_2/\text{Pd/C}}{2. \text{NaNO}_2/\text{HCl}} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{NH}_2} 0$$

$$\frac{1. \text{H}_2/\text{Pd/C}}{2. \text{NaNO}_2/\text{HCl}} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{NH}_2} 0$$

$$\frac{1. \text{H}_2/\text{Pd/C}}{2. \text{NaNO}_2/\text{HCl}} \xrightarrow{\text{NO}_2} 0$$

適当な無機試薬と、3個以内の炭素を含む有機試薬を用いて、ベンゼンから次の 化合物を合成する反応経路を考えよ。

(d)
$$Cl_2$$
 HNO_3 H_2SO_4 O_2N HO_2 O_2N HO_2 O_2N HO_2 O_2N HO_2

つぎの化合物に芳香族求電子置換反応を行うと、どの位置が置換されるかを示せ。置換される場所が2カ所以上の場合もある。

The substituents and the unsubstituted positions to which those substituents direct are shown with little arrows. In each case, both substituents direct further substitution to the same position. In (c), the position between the two methyl groups will be disfavored by steric effects.

(a)
$$NO_2$$
 NO_2 $NO_$

In (e), both nitro groups direct to the same position, although further substitution is sure to be *very* slow. In (f), all positions are equivalent and only one product from single addition is possible.

(e)
$$NO_2$$
 E^+ NO_2 E^+ NO_2 NO_2 NO_2 NO_2 NO_2

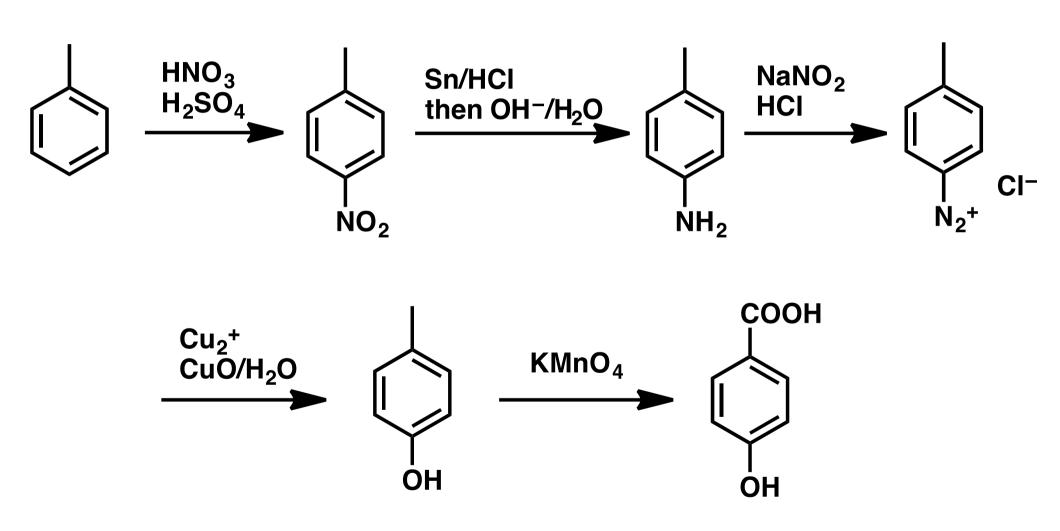
つぎの化合物に芳香族求電子置換反応を行うと、どの位置が置換されるかを示せ。置換される場所が2カ所以上の場合もある。

In (g), there are two ortho/para-directing groups. The stronger of these, OH, will "win" and further substitution will be ortho to the OH. In (h), all three groups direct to only one open position.

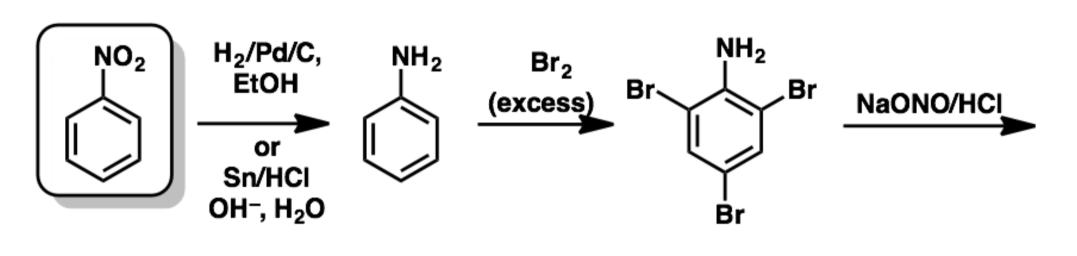
(g) OH OH OH OH OH OH CH3
$$E^{+} E^{-} CH_{3} E^{-} CH_{3}$$

$$CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3}$$

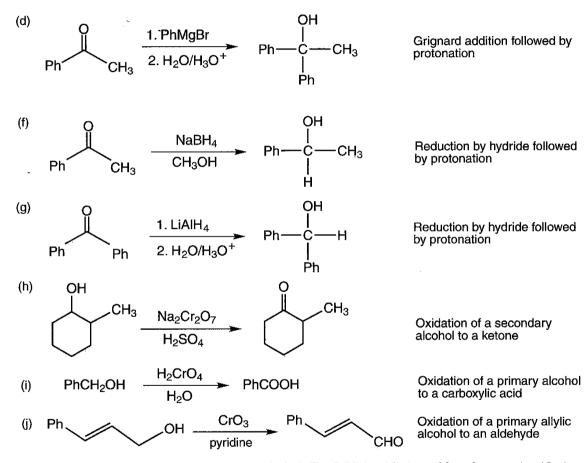
次の変換を行う方法を示せ。反応は一段階とは限らない。



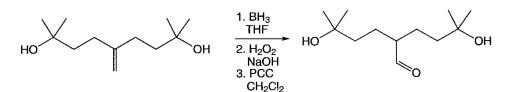
次の変換を行う方法を示せ。反応は一段階とは限らない。



次の反応でおもに生成する有機化合物は何か。



(c) The first two steps produce the primary alcohol. The PCC (pyridinium chlorochromate) oxidation gives the aldehyde shown.



- ごめんなさい。授業中に扱わなかった試薬が入ってました。 PCC:クロロクロム酸ピリジニウム (pyridinium chlorochromate) - CrO3やMpO2と同じく、アルデヒドで止まる酸化剤の一種です。

炭素原子3個以下のアルコール、炭素原子3個以下のハロゲン化アルキル、適当 な無機試薬を使って、以下の化合物を合成する反応経路を考えよ。

(a)
$$H_3C-OH$$
 CrO_3 $H_2C=O$

$$MgBr$$
 $1. H_2C=O$

$$2. H_2O$$

炭素原子3個以下のアルコール、炭素原子3個以下のハロゲン化アルキル、適当な無機試薬を使って、以下の化合物を合成する反応経路を考えよ。

(c) This secondary alcohol is unsymmetrical and can be dissected in two ways:

炭素原子3個以下のアルコール、炭素原子3個以下のハロゲン化アルキル、適当 な無機試薬を使って、以下の化合物を合成する反応経路を考えよ。