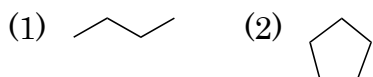


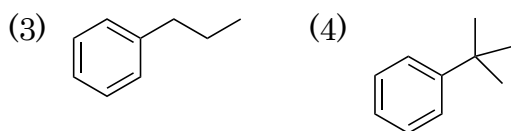
1. 単位反応のまとめ

以下の化合物を一段階で合成する方法を、なるべく多く考えなさい。原料は何を使ってもよい。また、それぞれの方法について、「何から何を作る反応なのか」を特定すること。(例：「アルケンからアルカン」「ハロゲン化アシルとアルコールからエステル」など)

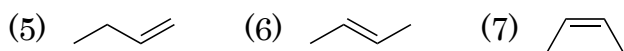
【アルカン】



【芳香族+アルカン】



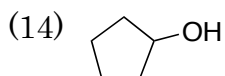
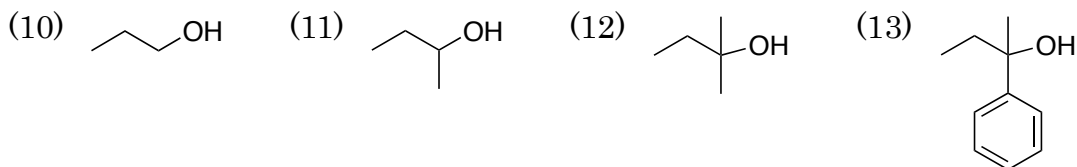
【アルケン】



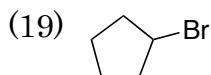
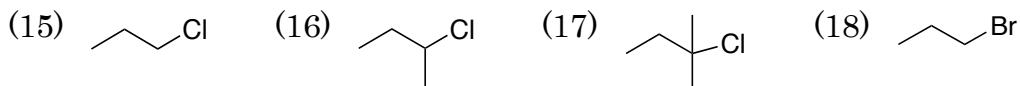
【アルキン】



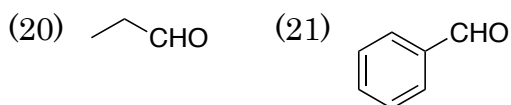
【アルコール】



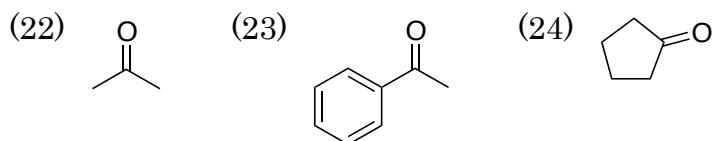
【ハロゲン化アルキル】



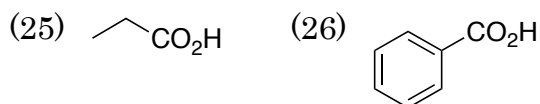
【アルデヒド】



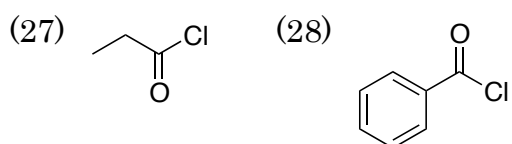
【ケトン】



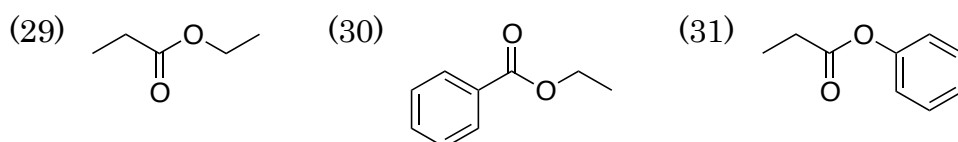
【カルボン酸】



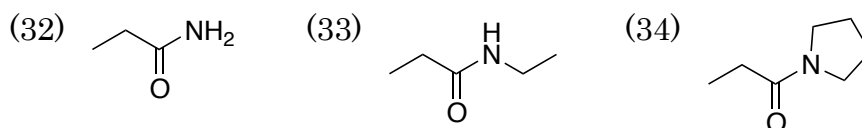
【ハロゲン化アシル】



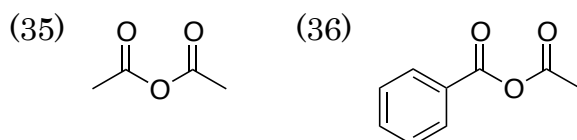
【エステル】



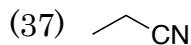
【アミド】



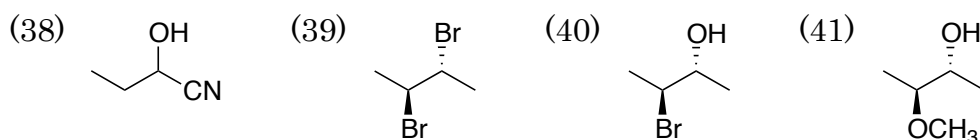
【酸無水物】



【ニトリル】

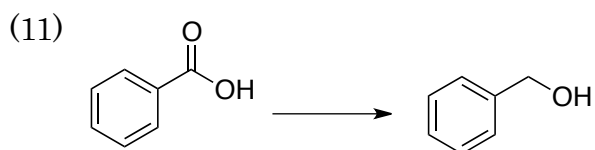
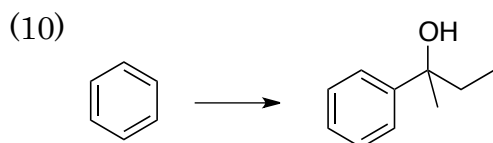
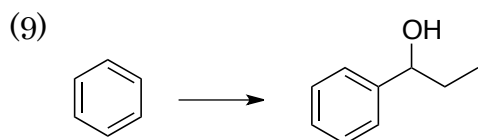
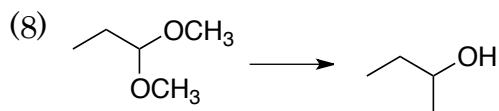
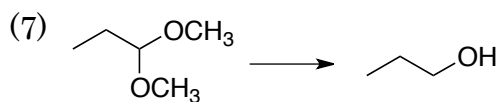
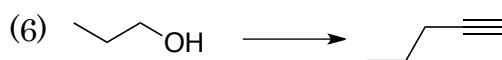
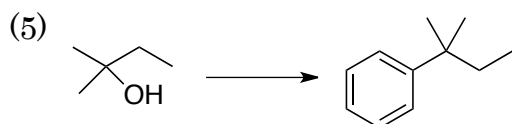
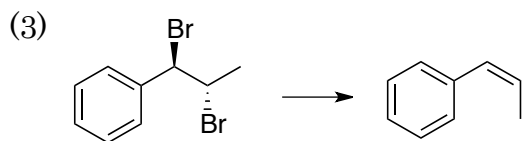
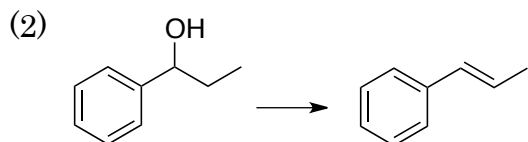
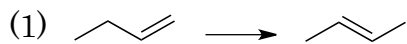


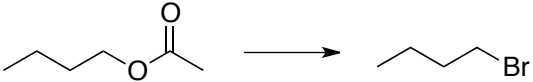
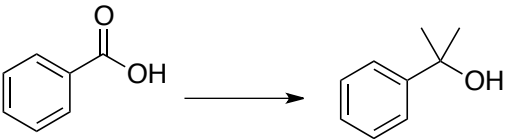
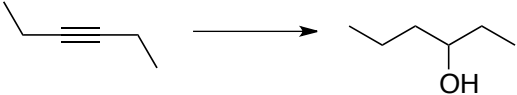
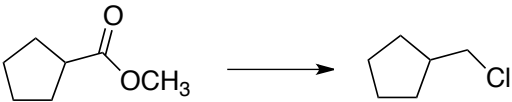
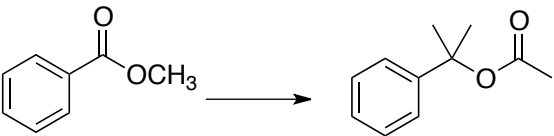
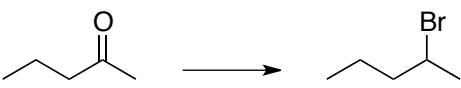
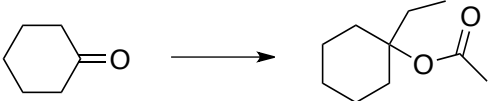

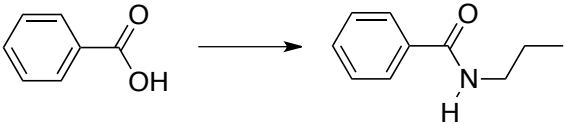
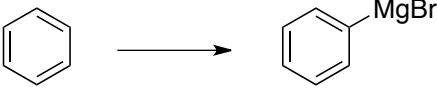
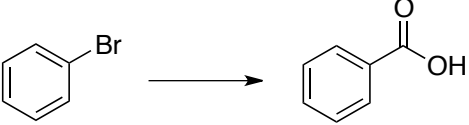
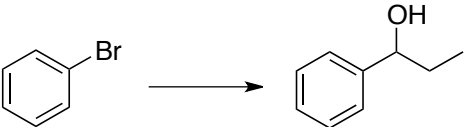
【2つの官能基を同時に生成】



2. 二段階合成

以下の変換を二段階で行いなさい。任意の脂肪族化合物、ベンゼン、無機化合物を用いてよい。



- (12) 
- (13) 
- (14) 
- (15) 
- (16) 
- (17) 
- (18) 
- (19) 
- (20) 
- (21) 
- (22) 
- (23) 

解答例

ここでは反応の種類のみ記す。反応式は自分で書き出してみることに。

1. 単位反応のまとめ

【アルカン】

- (1) アルケンの接触水素添加、アルキンの接触水素添加、ケトンの還元 (Wolff-Kishner または Clemmensen)
- (2) (1)と同様。ただしアルキンの接触水素添加を除く (シクロペンチンは合成不可能)

【芳香族+アルカン】

- (3) (1)と同様。(Friedel-Crafts アルキル化は転位するため不可)
- (4) アルケンの接触水素添加、ベンゼンの Friedel-Crafts アルキル化

【アルケン】

- (5) 1-ブロモブタンの E2, 1-ブチンの Lindlar 触媒による部分水素添加、Wittig 反応 (どちらをイリドにするかで2種類ある)
- (6) 2-ブロモブタンの E2, 2-ブチンの溶解金属還元。Wittig 反応は cis/trans の制御が困難なので好ましくない。
- (7) 2-ブチンの Lindlar 触媒による部分水素添加 (E2 では cis 体は合成困難)

【アルキン】

- (8) ブロモエタン+アセチリドの S_N2, 1-ブロモ-1-ブテン (または 2-ブロモ-1-ブテン) の E2
- (9) ブロモメタン+メチルアセチリドの S_N2, 2-ブロモ-2-ブテンの E2

【アルコール】

- (10) プロパン酸エステル+LiAlH₄ (プロパン酸は不可能ではないが好ましくない)、プロパナール+NaBH₄、1-ブロモプロパン+NaOH、プロペンのヒドロホウ素化-酸化 (反応は二段階だが、途中段階を単離しないので一段階と考えてもよい)、プロピルエステル (酢酸プロピルなど) の加水分解
- (11) 2-ブタノン+NaBH₄、2-ブロモブタン+NaOH (E2 が競争するので苦しいけど)、1-メチルプロピルエステルの加水分解、プロパナール+CH₃MgBr

- (12) 2-ブタノン+ CH_3MgBr 、アセトン+ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ 、プロパン酸エステル+ CH_3MgBr (2当量)、2-クロロ-2-メチルブタン+ H_2O ($\text{S}_{\text{N}}1$ 条件。NaOH は E2 が優先するので不可)。
- (13) 2-ブタノン+ PhMgBr 、エチルフェニルケトン+ CH_3MgBr 、メチルフェニルケトン+ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ 、2-クロロ-2-フェニルブタン+ H_2O
- (14) ブロモシクロペンタン+NaOH、シクロペンタノン+ NaBH_4
【ハロゲン化アルキル】
- (15)(16)(17) アルコール+ SOCl_2 、(17)のみアルコール+HCl
- (18) アルコール+ PBr_3
- (19) アルコール+ PBr_3 、シクロペンタン+光+ Br_2 (すべての H が等価なのでこの反応が使える。(18) では選択性が不十分)
【アルデヒド】
- (20) 1-プロパノール+PCC または $(\text{COCl})_2 + \text{DMSO} + \text{Et}_3\text{N}$ (Swern 酸化)
- (21) ベンジルアルコール+PCC または $(\text{COCl})_2 + \text{DMSO} + \text{Et}_3\text{N}$ (Swern 酸化)
【ケトン】
- (22)(23)(24) 2級アルコール+ H_2CrO_4 , PCC または Swern 酸化
- (23) のみベンゼン+塩化アセチル+ AlCl_3 (Friedel-Crafts アシル化は芳香族ケトンに限る)
【カルボン酸】
- (25)(26) 1級アルコール+ H_2CrO_4 、アルデヒド+ H_2CrO_4 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} + \text{HCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr} + \text{CO}_2$
- (26) のみメチルフェニルケトン+ $\text{Br}_2 + \text{NaOH}$ (ハロホルム反応)。(25)では反対側の CH_2 も反応するので不適。
【ハロゲン化アシル】
- (27)(28) カルボン酸+ SOCl_2
【エステル】
- (29)(30)(31) カルボン酸+アルコール ((31)はフェノール) +酸触媒、塩化アシル+アルコール (フェノール)
【アミド】
- (32)(33)(34) 塩化アシル+アミン+ Et_3N
【酸無水物】
- (35)(36) 塩化アシル+カルボン酸の共役塩基。(36) はどちらを塩化アシルにし

でもよい。(35) は酢酸 + P_4O_{10} でも可能。

【ニトリル】

(37) $CH_3CH_2Br + NaCN$

【2つの官能基を一度に導入】

(38) プロパナール + $NaCN$ 、(39) *trans*-2-ブテン + Br_2 (立体化学に注意)、(40) *trans*-2-ブテン + $Br_2 + NaOH$ 、(41) *trans*-2,3-エポキシブタン + $NaOCH_3$

2. 二段階合成

(1) (i) HBr , (ii) DBU

(2) (i) $SOCl_2$, (ii) DBU

(3) (i) $NaNH_2$ (アルキンに変換), (ii) $H_2/Lindlar\ cat.$

(4) (i) DBU , (ii) $H_2/Pd-C$

(5) (i) $SOCl_2$, (ii) ベンゼン, $AlCl_3$ ※ 酸触媒で Friedel-Crafts すれば一段階で可能

(6) (i) PBr_3 , (ii) $NaC\equiv CH$

(7) (i) HCl, H_2O (アセタールを加水分解してアルデヒドに変換), (ii) $NaBH_4$

(8) (i) HCl, H_2O , (ii) CH_3MgBr

(9) (i) $CH_3CH_2COCl, AlCl_3$, (ii) $NaBH_4$

(10) (i) $CH_3CH_2COCl, AlCl_3$, (ii) CH_3MgBr (CH_3COCl, CH_3CH_2MgBr の順でもよい)

(11) (i) CH_3OH, H_2SO_4 , (ii) $LiAlH_4$ ※ いきなり $LiAlH_4$ でもできないことはない

(12) (i) $NaOH$ (エステルの加水分解), (ii) PBr_3

(13) (i) CH_3OH, H_2SO_4 , (ii) CH_3MgBr (2 eq.) ※ (11)とは違ってエステル化が必須

(14) (i) H_2SO_4, H_2O , (ii) $NaBH_4$ または (i) $H_2/Lindlar\ cat.$ (ii) H_2SO_4, H_2O

(15) (i) $LiAlH_4$, (ii) $SOCl_2$

(16) (i) CH_3MgBr (2 eq.), (ii) CH_3COCl

(17) (i) $NaBH_4$, (ii) PBr_3

(18) (i) CH_3CH_2MgBr , (ii) CH_3COCl

(19) (i) $NaOH$, (ii) $SOCl_2$

(20) (i) SOCl_2 , (ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{Et}_3\text{N}$

(21) (i) Br_2 , FeBr_3 (ii) Mg

(22) (i) Mg , (ii) CO_2

(23) (i) Mg , (ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$