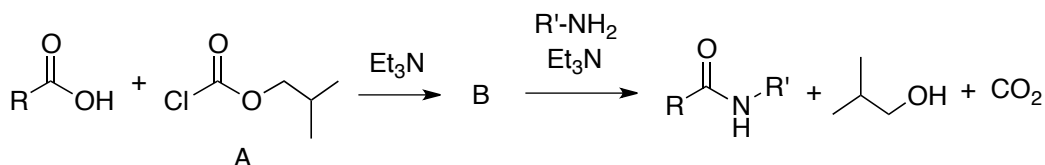


2019 年度前期 有機化学演習 第 10 回 カルボン酸誘導体と求核アシル置換反応

1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ を用いて 3-エチル-3-ペンタノールを合成する方法をなるべく多く考えなさい。
2. Acetic formic anhydride (酢酸ギ酸無水物) はアルコールやアミンのホルミル化に用いられる有用な試薬である。(1) この化合物を合成する反応式を書き、反応機構を示しなさい。(2) この化合物とアニリンとの反応式を書き、反応機構を示しなさい。また、2つのカルボニル基のうち一方だけが反応する理由を考察しなさい。(参考: L. I. Krimen, *Organic Syntheses*, 1970, 50, 1. <http://dx.doi.org/10.15227/orgsyn.050.0001>)
3. (1) 酢酸 CH_3COOH を H_2^{18}O (^{18}O は質量数 18 の酸素の同位体) と反応させると、2つの酸素原子がともに ^{18}O で置き換わった酢酸 $\text{CH}_3\text{C}^{18}\text{O}_2\text{H}$ が得られた。反応機構を示しなさい。(2) $\text{CH}_3\text{C}^{18}\text{O}_2\text{H}$ から出発して、 ^{18}O を2つ持つ酢酸エチルを合成する経路を示しなさい。ただし、他の ^{18}O を含む化合物は使用しないこと。
4. クロロギ酸イソブチル (下図 A) は、カルボン酸の活性化に用いられる。下図の化合物 B の構造を書き、B から生成物が得られる反応機構を示しなさい。B の2つのカルボニル基のうち一方が選択的に反応するのはなぜか？



5. 下の反応は、Gabriel 合成と呼ばれる一級アミンの合成法である。(1) ステップ (i) はどういう反応か。(2) 化合物 A の構造を書きなさい。(3) ステップ (ii) は単なる加水分解ではいけないのか？

