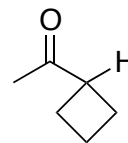
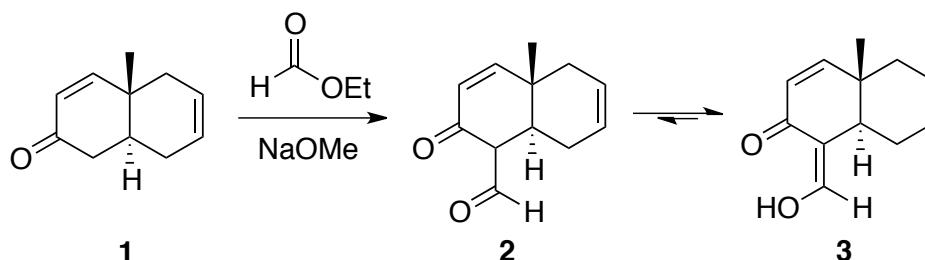


2019 年度前期 有機化学演習 第 11 回 エノール・エノラートの反応

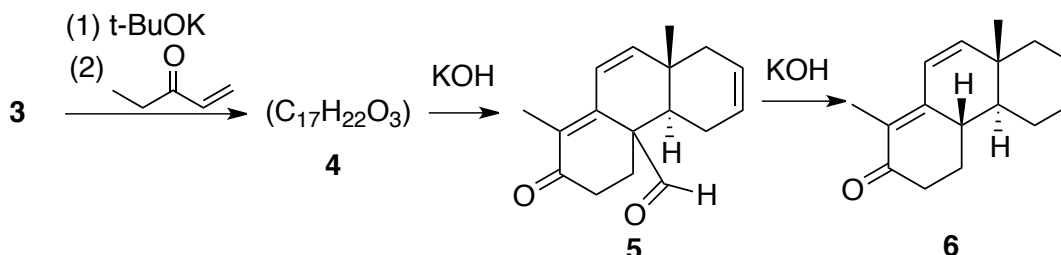
1. 右の化合物を合成するため、アセト酢酸エチルと 1,3-ジブロモプロパンを NaOEt 存在下で反応させて、加水分解・脱炭酸を試みた。ところが、脱炭酸は起きず、酸素原子を含む六員環を持つカルボン酸が得られた。何が起きたか説明しなさい。



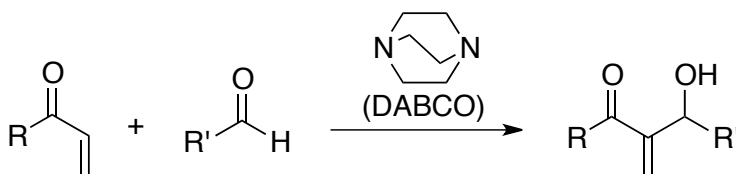
2. (1) 下の 1 → 2 の反応を説明しなさい。(2) 3 は 2 のエノール型である。なぜエノール型の方に平衡が偏るのか説明しなさい。



3. 下に示したのは、2. の続きの反応である。(1) 4 の構造を書きなさい。(2) 5 → 6 の反応で、CHO が脱離する機構を説明しなさい。(参考文献: R. B. Woodward et al, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4223-4251. <https://doi.org/10.1021/ja01137a001>)



4. (1) 下の反応 (Morita-Baylis-Hillman 反応) を説明しなさい。(2) この反応は水やアルコールを添加すると加速される場合がある。どの段階を加速しているか推測しなさい。



5. (1) 下の反応 (Darzens 縮合) を説明しなさい。(2) 生成物のエステルを加水分解・脱炭酸すると、アルデヒドが得られる。説明しなさい。

