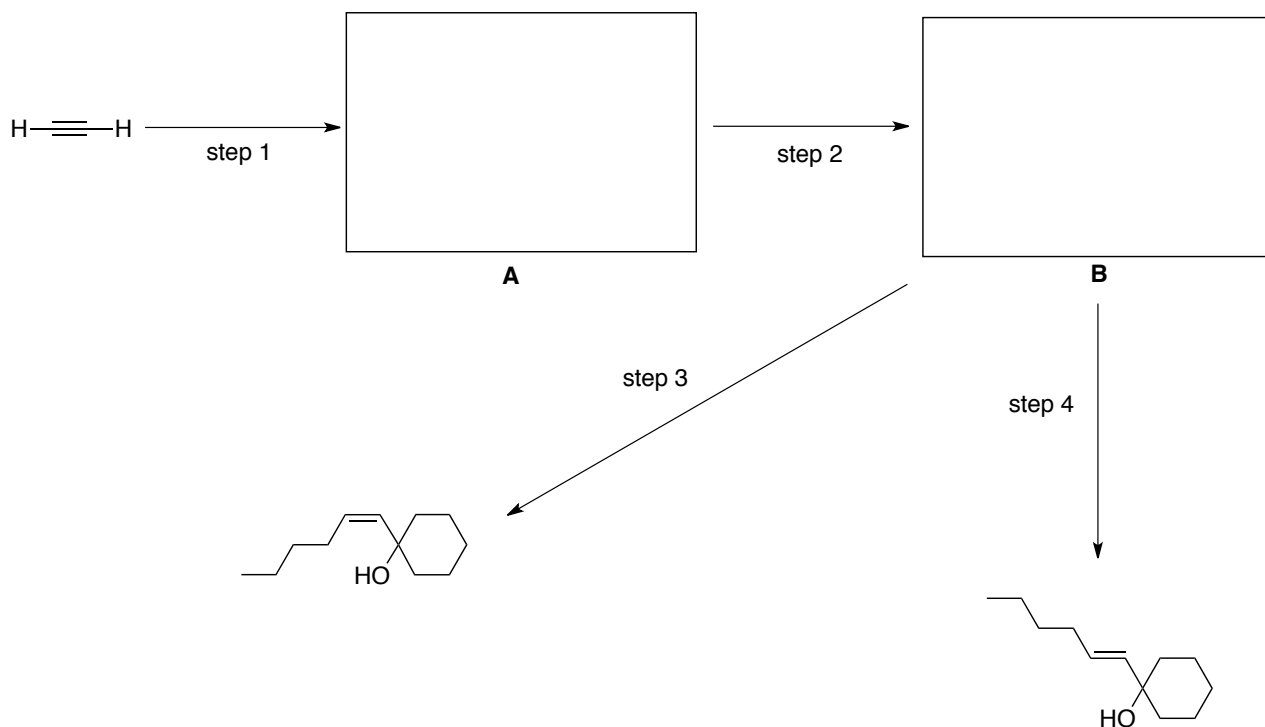


令和元年度 有機化学 II 小テスト 第 10 回

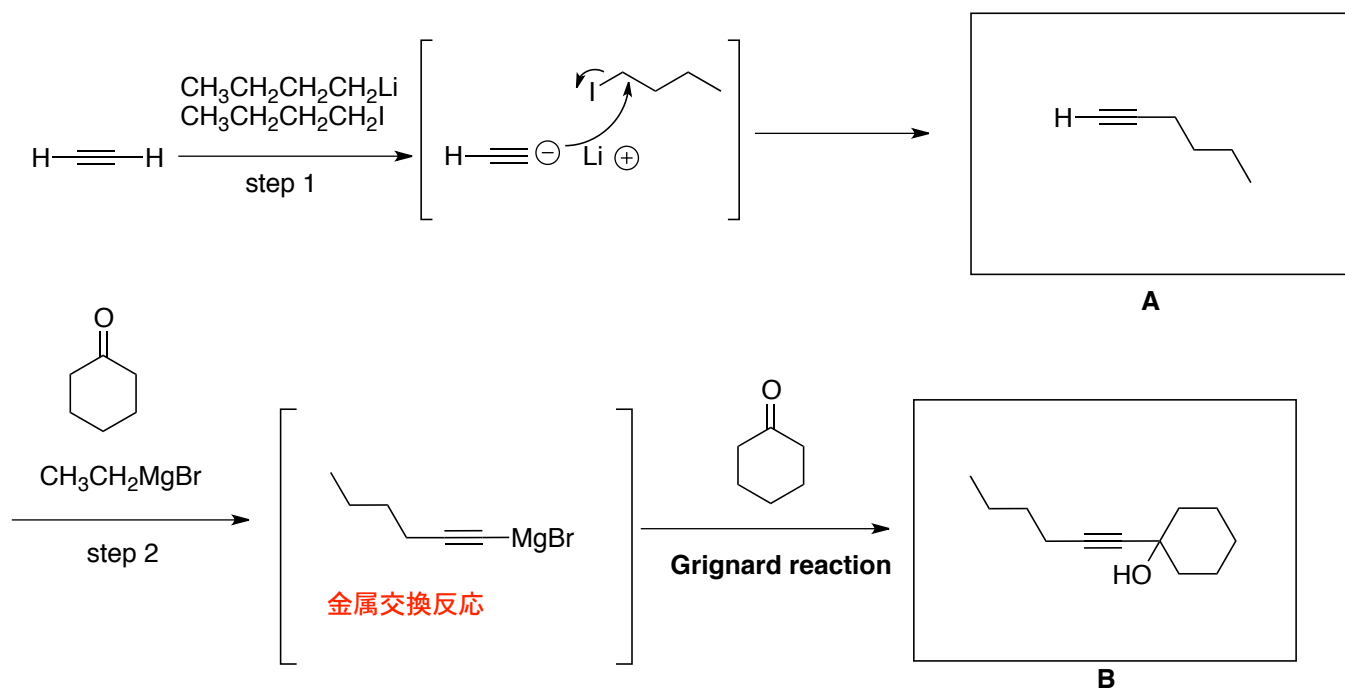
【問題 10】 次の 2 種類の化合物をエチンから共通の中間体 A および B を経由して 3 段階で合成できる。中間体 A, B の構造と各段階の反応剤を含めた反応条件を下の試薬から選んで示せ。溶媒、温度は省略してよい。

Lindlar 触媒(5%-Pd-CaCO₃, Pb(OAc)₂, quinoline), 液体アンモニア(NH₃), CH₃CH₂CH₂CH₂Li, CH₃CH₂MgBr, CH₃CH₂CH₂CH₂I, H₂, 金属 Na, cyclohexanone

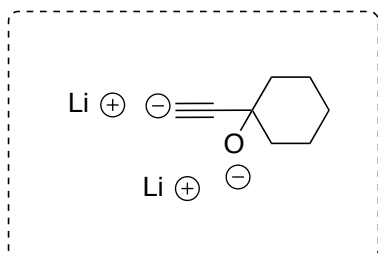


解説 :

Step1, 2: アルキニルアニオンを用いた S_N2 アルキル化反応に続くシクロヘキサノンに対するグリニャール試薬の求核付加反応により合成する。なお、化合物 B を MgBr の塩として解答した場合も問題に水の添加の指示が無かったため正解とする。

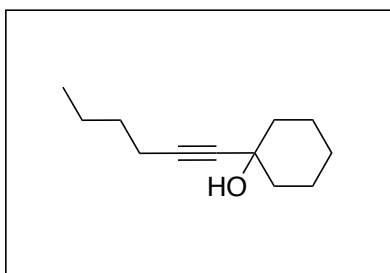


なお、先にグリニャール反応を行うと次のアルキル化反応の際にジアニオンを経由する中間体（点線枠構造）を経由しなければいけない上、O-アルキル化の可能性があるので適切な合成経路とは言えない。



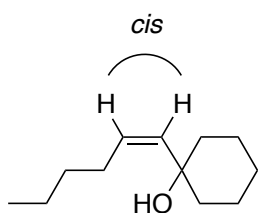
Step 2: 化合物 B の内部アルキンシスオレフィンに還元する場合、Pd 触媒を塩基により被毒化した Lindlar 触媒を用いる。アルケンの項で学んだ様に固体表面上で反応が進行し、水素がシン付加する事でシスオレフィンを与える。

Step 3: 金属ナトリウムを液体アンモニア中、低温で反応させるとナトリウム金属による一電子還元が進行し、トランスに安定化したアニオンラジカル中間体を与える。この中間体がアンモニアによるプロトン化に続いて更に一電子還元、プロトン化を経てトランスオレフィンを生じる。（Birch 還元という。）なお、末端アルキンは本条件ではアルキニルアニオンになってしまうため反応しない。

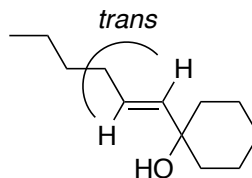
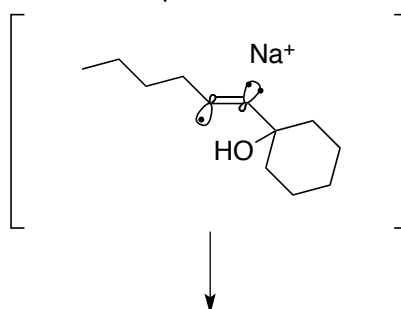


B

step2
Lindlar catalyst
(5%-Pd-CaCO₃, Pb(OAc)₂, quinoline)
H₂



step3
Na
liquid NH₃ (Birch reduction)



学籍番号 _____

名前 _____