

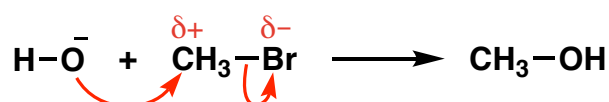
22章：今回の要点

22章 ベンゼンの置換基の反応性：
アルキルベンゼン、フェノールおよびアニリン
p1347-1366

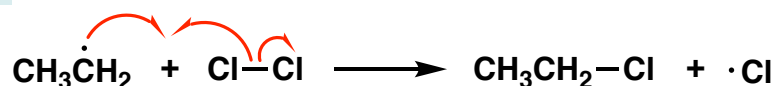
- (1) ベンゼン環を含むペリ環状反応：
Claisen転位と関連反応
- (2) フェノールの酸化
- (3) アレーンジアゾニウム塩を用いる
置換ベンゼンの合成：
 - Sandmeyer 反応
 - ジアゾカップリング

はじめに：有機化合物の3つの反応(復習)

極性反応：求電子剤と求核剤の反応(いわゆるイオン反応, +と-)

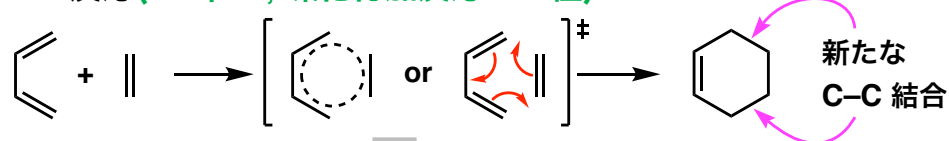


ラジカル反応：2つの反応物が1電子ずつ出し合い結合を形成



ペリ環状反応：電子環状機構により構造を再構築する反応(14章)

例：Diels-Alder 反応(14章-8, 環化付加反応の一種)

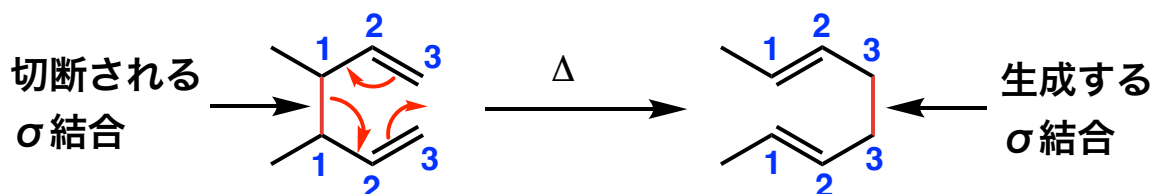


本章：ベンゼン環を含むペリ環状反応、特にシグマトロピー転位を学ぶ

シグマトロピー転位について

シグマトロピー転位(ペリ環状反応の一種)：互いに共役していない2つの π 結合を結ぶ σ 結合が切断されると同時に、二重結合の移動を伴い新しい σ 結合が形成される転位反応 (注意：①協奏反応、②分子内反応、③出発物と生成物の π 結合数は同じ)

[3,3]シグマトロピー転位(特に重要)



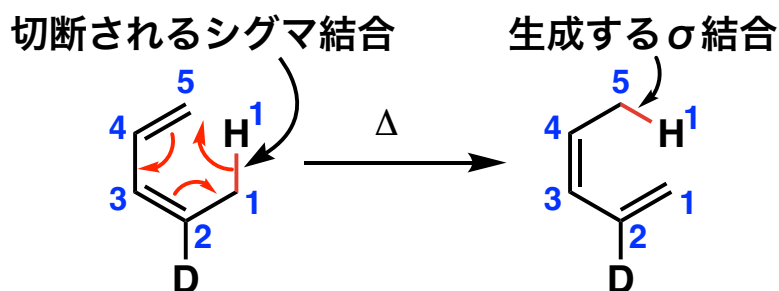
表記法：角括弧の2つの数字 $[n,m]$ は、切断される σ 結合から見た新たに生成する σ 結合の位置を示す。

- ・切断される σ 結合につながる2つの原子が”1”番
- ・2つの数字は小さい方から順に入れる

シグマトロピー転位について

シグマトロピー転位(ペリ環状反応の一種)：互いに共役していない2つの π 結合を結ぶ σ 結合が切断されると同時に、二重結合の移動を伴い新しい σ 結合が形成される転位反応 (注意：①協奏反応、②分子内反応、③出発物と生成物の π 結合数は同じ)

[1,5]シグマトロピー転位

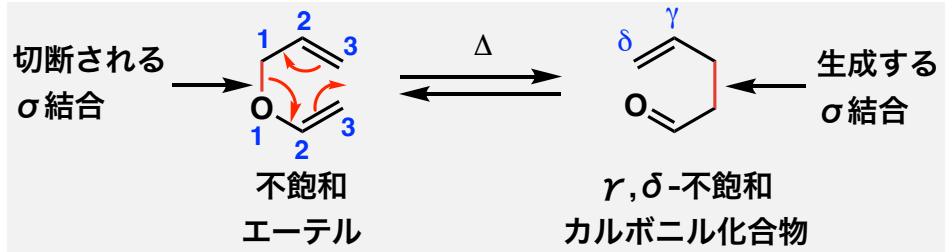


表記法：角括弧の2つの数字 $[n,m]$ は、切断される σ 結合から見た新たに生成する σ 結合の位置を示す。

- ・C-H結合の転位を伴うので、1つ目の数字は”1”

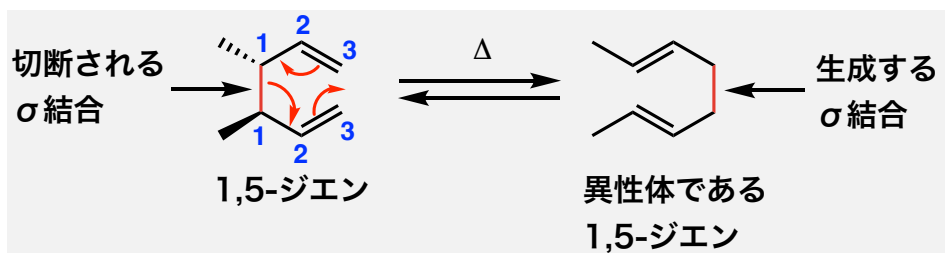
重要：22-7 Claisen 転位と Cope 転位 p1347

クライゼン Claisen 転位



不飽和エーテルの[3,3]シグマトロピー転位

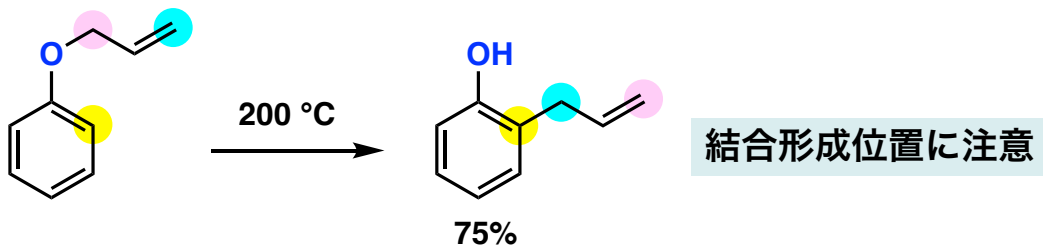
コープ Cope 転位



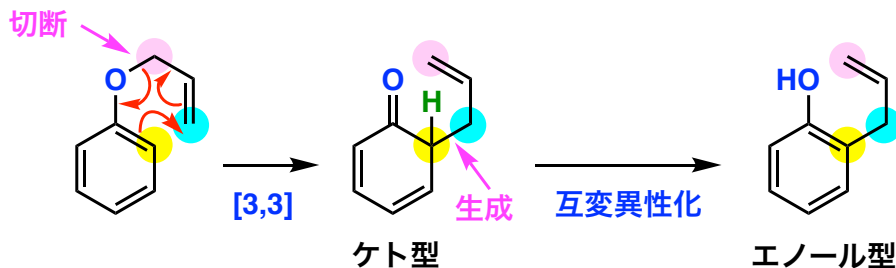
1,5-ジエンの[3,3]シグマトロピー転位

22-7 : Claisen 転位 p1348

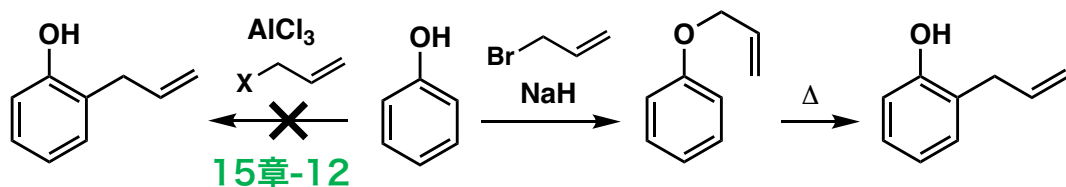
例：



反応機構



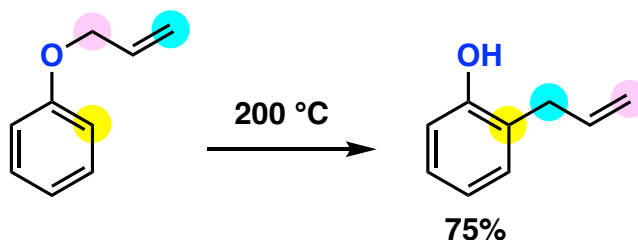
合成上の利点：フェノールのオルト位アリル化



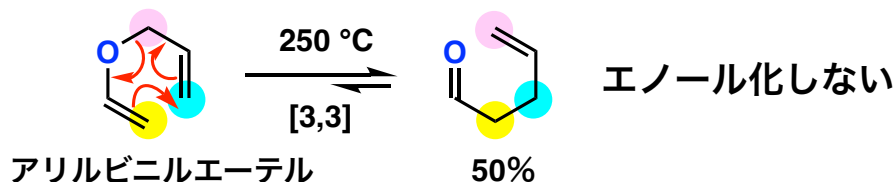
注意：Friedel-Crafts反応でアリル基をベンゼン環に直接導入できない

22-7：脂肪族の[3,3]シグマトロピー転位 p1348

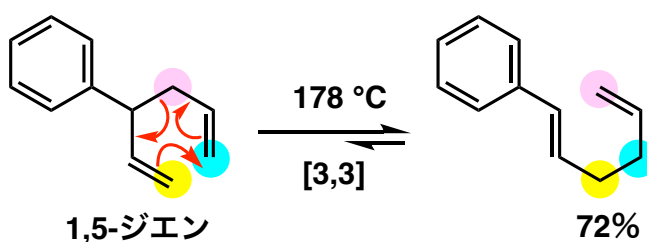
芳香族の
Claisen転位



脂肪族の
Claisen転位



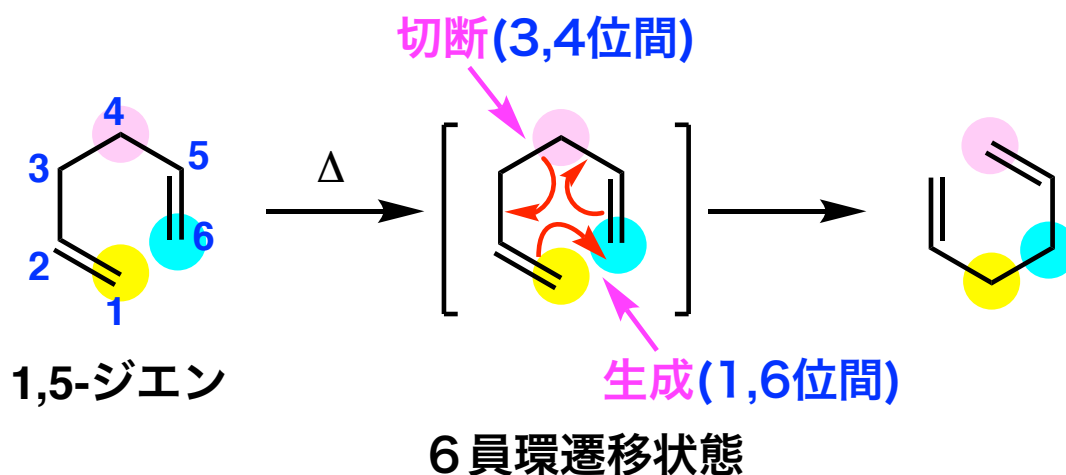
Cope 転位



3つの反応は同じ形式、関連付けて理解する(参考：14章-9も)

22-7：[3,3]-シグマトロピー転位の要点 p1348

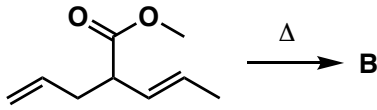
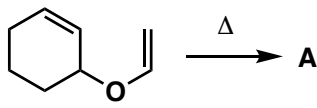
[3,3]-シグマトロピー転位の一般式



- 結合の組み替えが起こる
- 最低限この一般式を覚えておけばよい

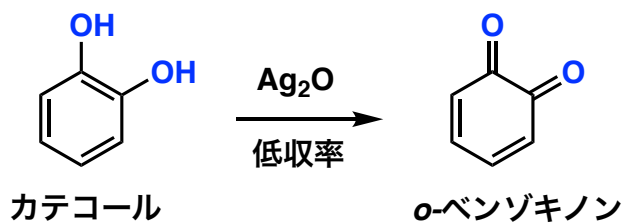
練習問題

次の化合物の Claisen転位あるいは Cope転位の生成物を示せ

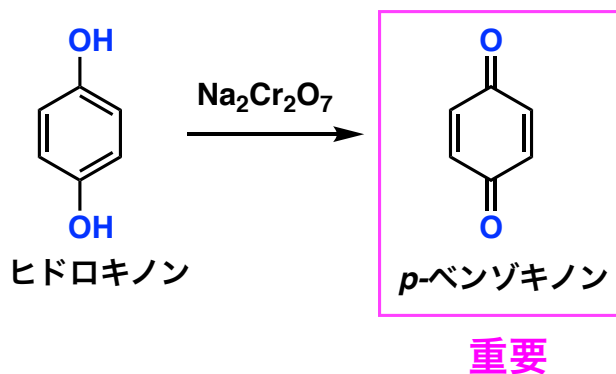


22-8 : フェノールの酸化 : ベンゾキノン p1351

1,2-または1,4-ベンゼンジオールは一電子酸化され、対応するキノンを与える



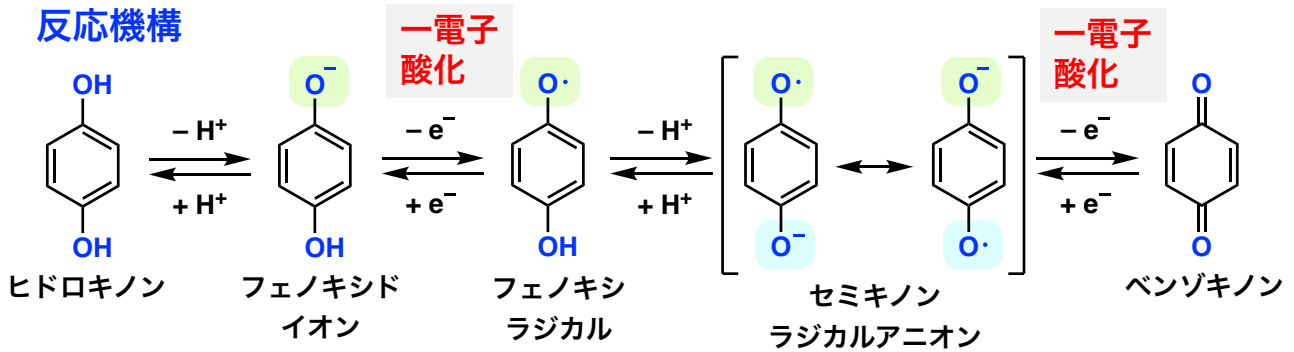
反応性が高く分解しやすい



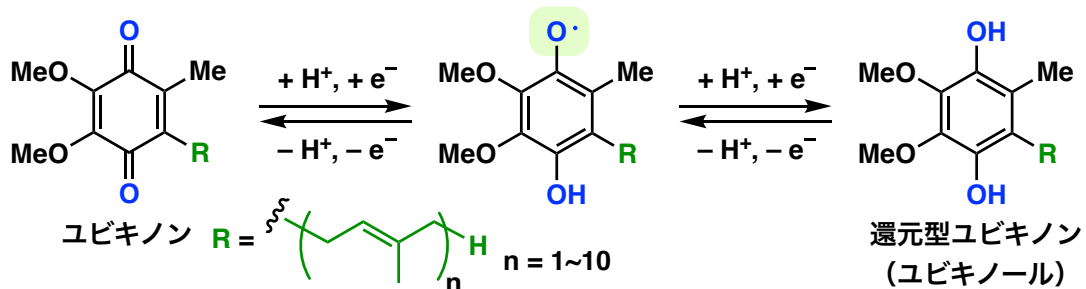
安定で合成反応に利用

参考：22-9 ヒドロキノンとキノンの酸化還元 p1352

反応機構



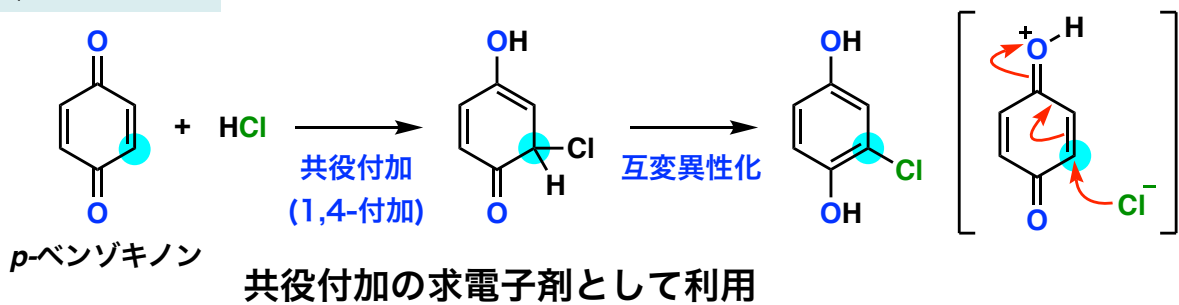
ヒドロキノン → 脱プロトン化 → 一電子酸化 → 脱プロトン化 → 一電子酸化 → キノン



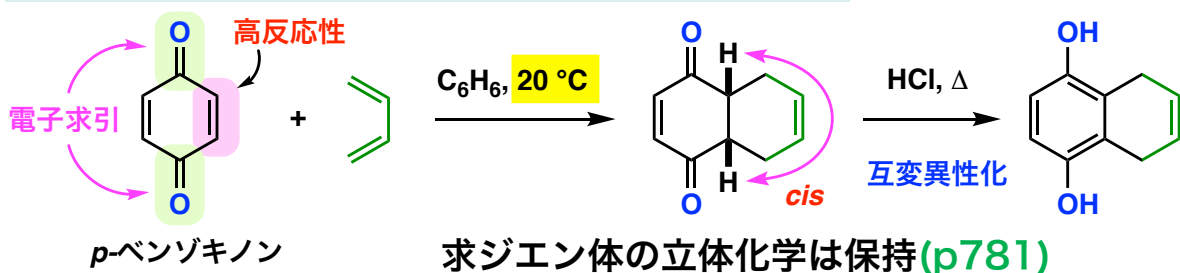
生体内電子伝達に酸化還元対(ユビキノン/還元型ユビキノン)の形成が利用されている (p1354)

22-8 : p-ベンゾキノンの反応 p1352

1) 共役付加



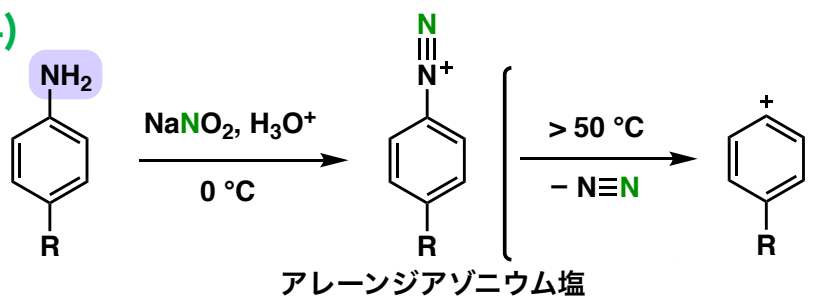
2) 重要：Diels-Alder反応(参考：14章-8)



p -ベンゾキノン は 反応性が高い求ジエン体

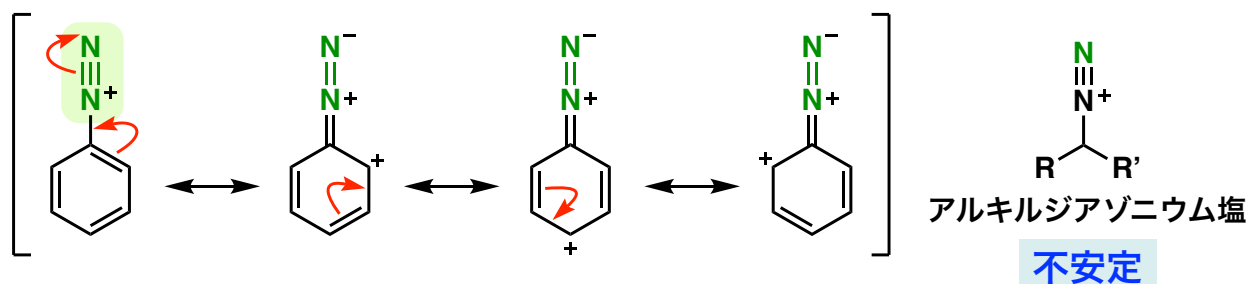
22-10 : アレーンジアゾニウム塩 p1359

復習(22章-4)



比較的安定

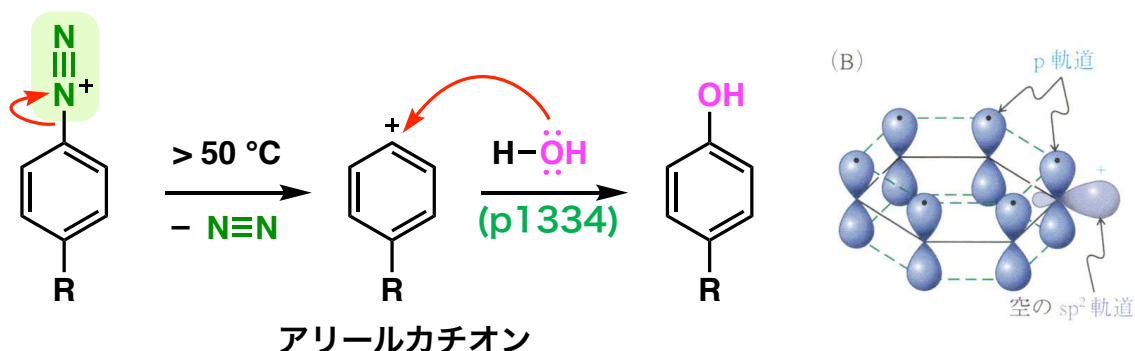
アレーンジアゾニウム塩の安定化



共鳴安定化に加えて、窒素の脱離により生成するアリールカチオンのエネルギーが高い

22-10 : アレーンジアゾニウム塩の反応 p1359

アレーンジアゾニウム塩の分解



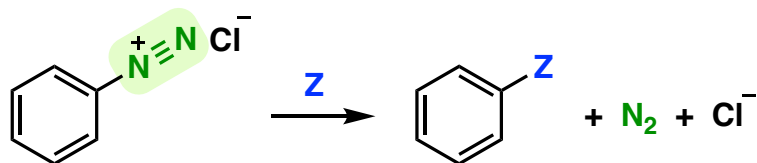
正電荷のある空の sp^2 軌道が、 π 結合に垂直に存在するため、カチオンの共鳴安定化がない

アリールカチオンは不安定で反応性が高い

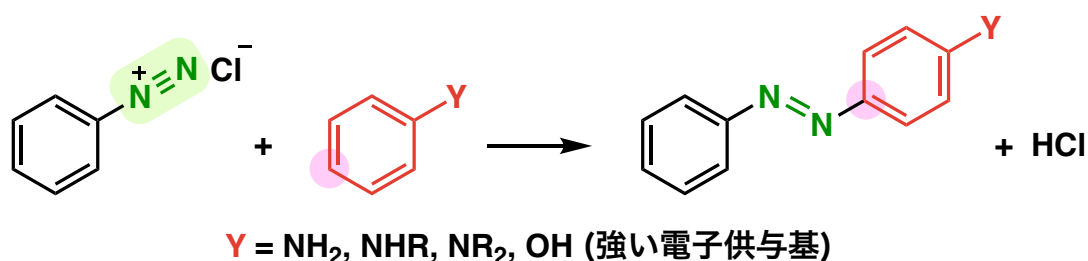
22-10 : アレーンジアゾニウム塩の反応

アレーンジアゾニウム塩は2つの形式の反応を起こす

1) 置換反応 : 原子または原子団 **Z** による N_2 の置換



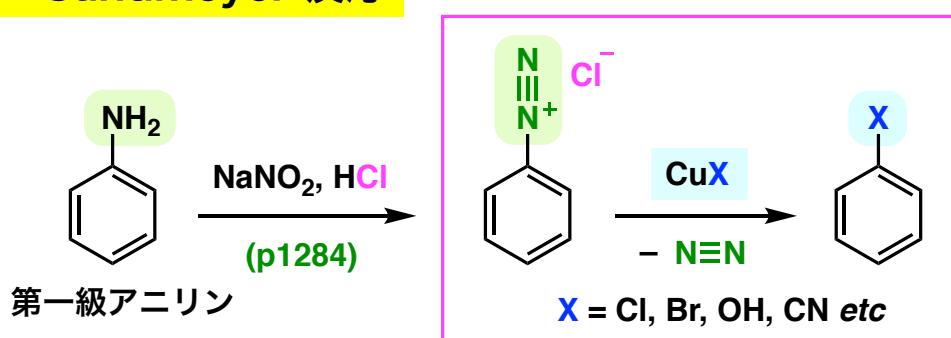
2) カップリング : ベンゼン誘導体とのカップリング



22-10 : アレーンジアゾニウム塩の反応 p1360

ザンドマイヤー

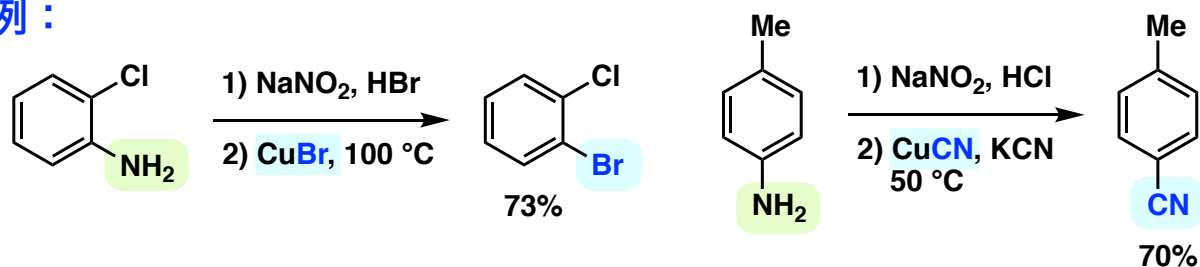
超重要 : Sandmeyer 反応



銅(I)塩を用いるアリールジアゾニウム塩の求核置換反応。収率高い。

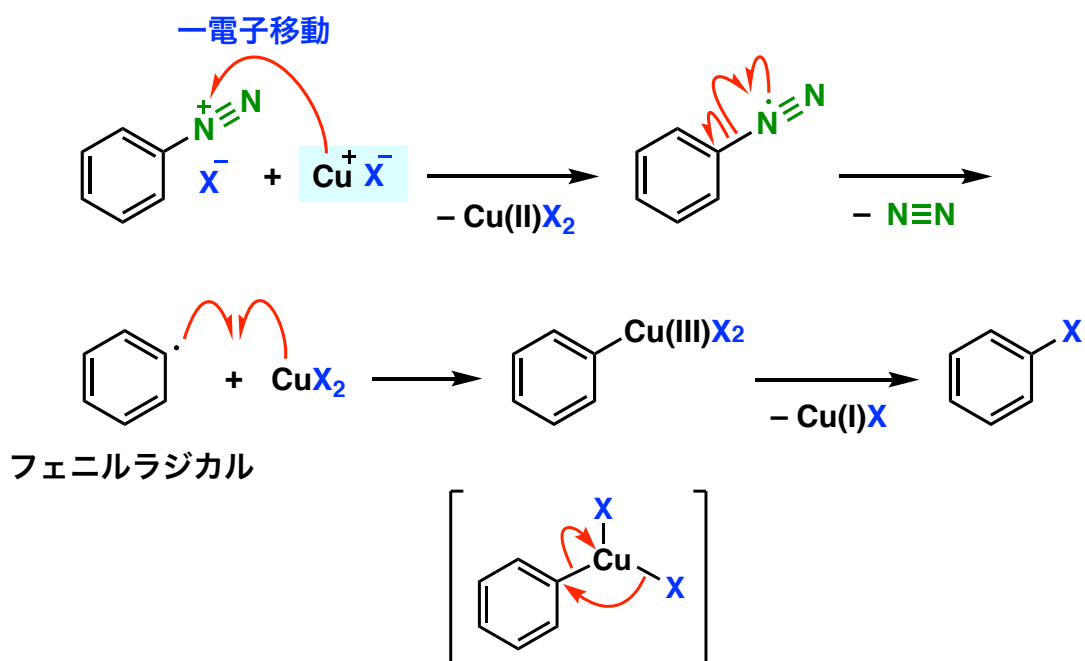
ただし、ヨウ素化に関してはヨウ化カリウム(KI)でも可

例 :



発展：Sandmeyer 反応の反応機構 p1361

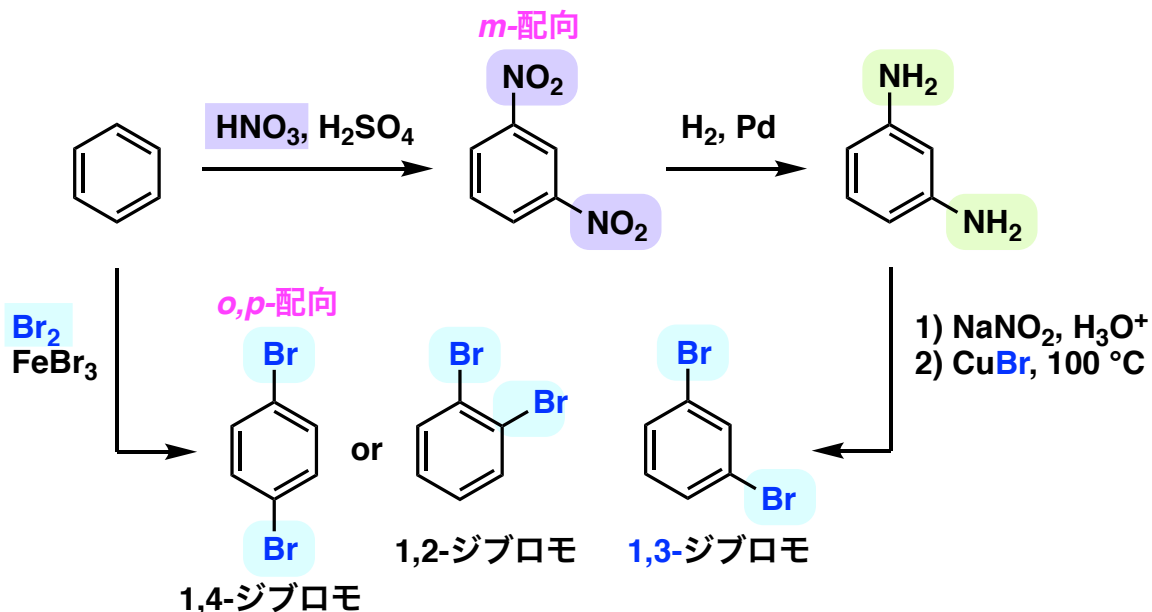
フェニルラジカルを経由するので速やかに進行



22-10：アレーンジアゾニウム塩の反応 p1362

Sandmeyer 反応の応用：ジアゾ化戦略

例：1,3-二置換ベンゼンの合成



位置異性体の作り分け可能

復習：求電子置換反応の配向性 p974

活性化基(電子供与基)：
オルトーパラ配向

- 強力な活性化基
-NH₂, -NHR, -NR₂
- 中程度の活性化基
-NRCOCH₃
-OH, -OR
- 弱い活性化基
-C₆H₅ (Ph)
-CH₃ (Me), アルキル基

不活性化基(電子求引基)：
メタ配向

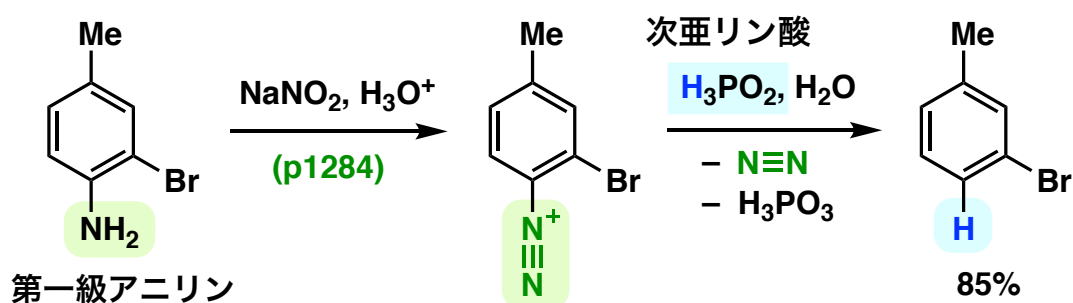
- NR₃⁺
- NO₂
- SO₃H
- CN
- C(=O)R, -COOR, COOH

(注意)不活性化基：
オルトーパラ配向

- F, -Cl, -Br, I

22-10：アレーンジアゾニウム塩の反応 p1362

還元反応

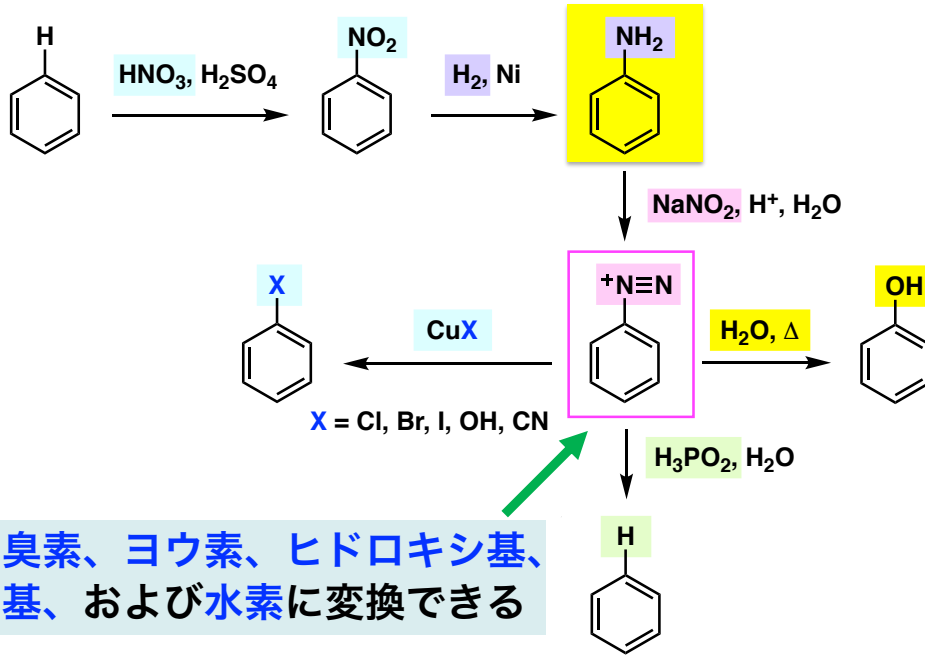


芳香族のアミノ基を水素に変換できる
→アミノ基をあとで除去可能な配向基として利用できる



アレーンジアゾニウム塩の有用性：
多彩な官能基へ変換できるため、置換ベンゼン合成の
中間体として利用できる

まとめ：アニリンを起点とする官能基導入法(重要)

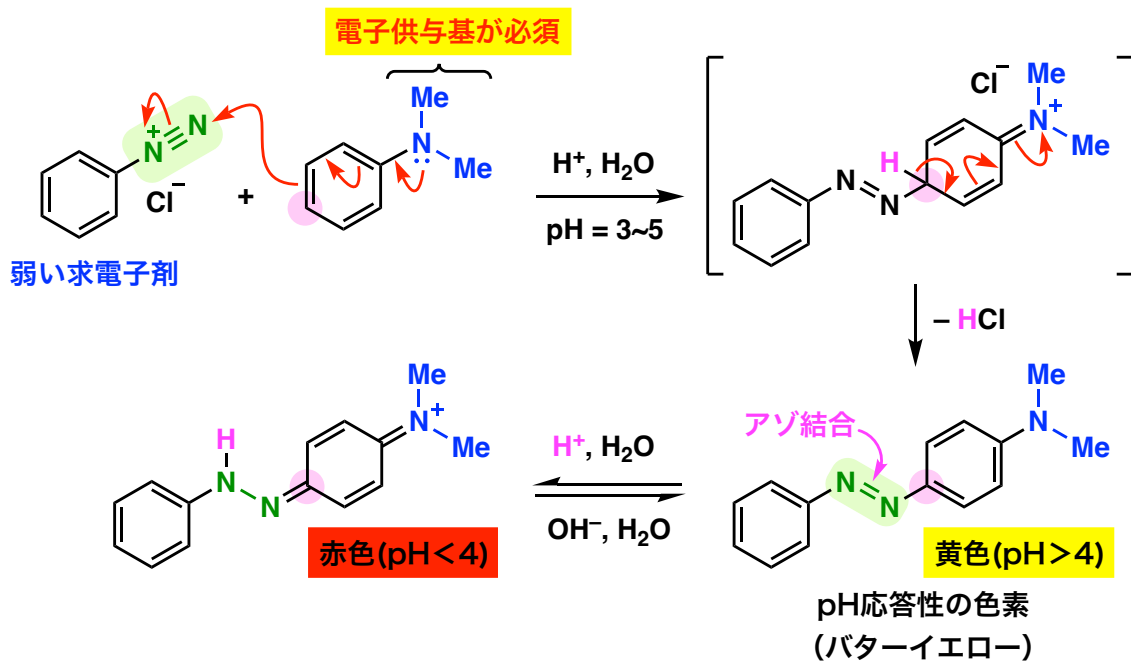


塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシ基、シアノ基、および水素に変換できる

重要：ニトロ化→還元→ジアゾ化→置換、の4段階変換

22-10：ジアゾカップリング p1363

注意：電子豊富なアレーン(フェノール類やアニリン類)のみ進行



- 立体的に空いているパラ位で優先して反応
- ジアゾ化合物は染料・色素に利用(p1364)