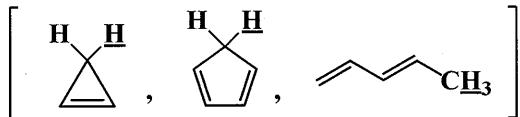


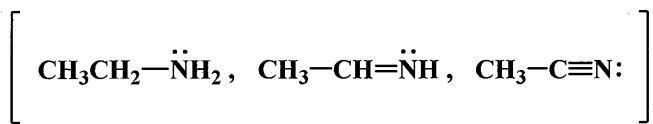
# 有機合成化学

【問1】次の各組の化合物を指定された順に左から並べて書け。

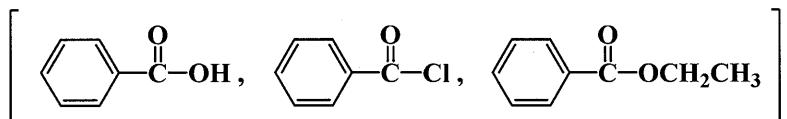
- 1) 下線で示した水素の酸性が強い順 ( $pK_a$  が小さい順)



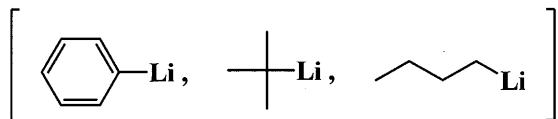
- 2) 氮素の塩基性が強い順 (共役酸の  $pK_a$  が大きい順)



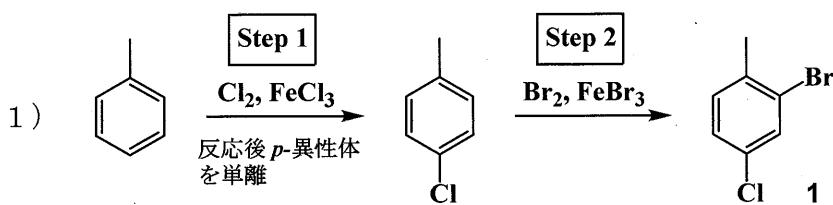
- 3) エチルアミン ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) のカルボニル基への求核アシル置換反応に対する反応性が高い順



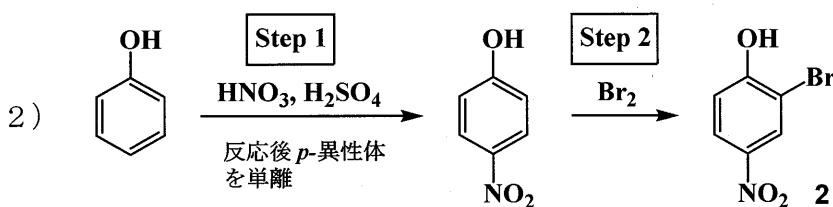
- 4) アセトアルデヒド [ $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{H}$ ] への求核付加反応に対する反応性が高い順



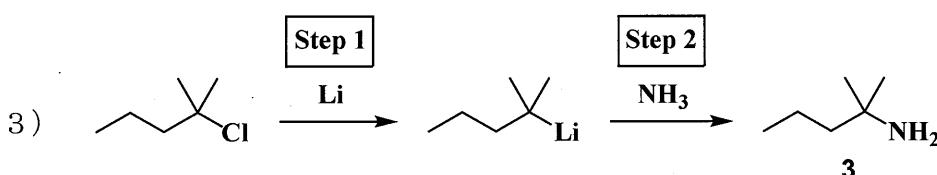
【問2】化合物 **1**～**4** を合成する目的で 1) ～ 4) に示す合成計画を立てた。これらの合成計画には、意図した生成物が選択的に得られないなどの問題点がある。それぞれの合成計画について、どの段階 (Step) に問題があるのかを指摘し、その理由を述べよ。また、枠内に示した物質または物質の組み合わせのみを試薬として用いて、化合物 **1**～**4** を合成する合理的な経路を 1 つずつ示せ。同じ物質または物質の組み合わせを何度も使ってもよく、使わない物質または物質の組み合わせがあってもよい。*aq* は水溶液を示す。多段階の反応で合成する場合には、各段階について、用いる物質または物質の組み合わせ、および生成物の化学構造式を示せ。二置換ベンゼンの *o*-異性体と *p*-異性体の混合物からは、再結晶により *p*-異性体のみを単離できるものとする。



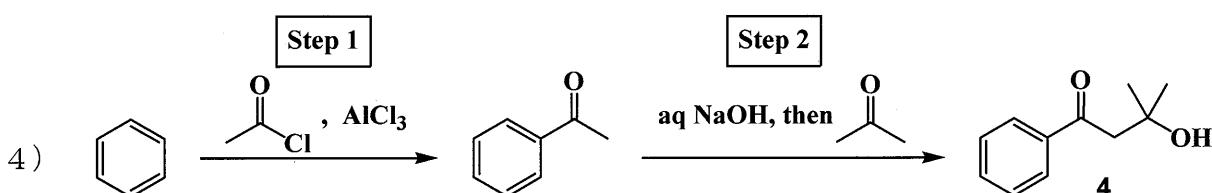
benzene, *p*-chlorotoluene, CH<sub>3</sub>Cl + AlCl<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub> + FeBr<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub> + FeCl<sub>3</sub>, CuBr, CuCl, Fe + aq HCl, HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aq H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 発煙 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub> + aq HCl



benzene, acetyl chloride, Br<sub>2</sub> + 必要に応じて FeBr<sub>3</sub>, CuBr, Cu<sub>2</sub>O + aq Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
Fe + aq HCl, HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aq H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>2</sub> + aq H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



2-chloropropane, 2-chloropropanoyl chloride, 2-oxindolin-3-one + aq K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaN<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub> + aq NaOH, LiAlH<sub>4</sub> then H<sub>2</sub>O, aq NaOH



benzoyl chloride, benzyl bromide, Ac<sub>2</sub>O + Zn, Ac<sub>2</sub>O + TiCl<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuLi, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>NLi (LDA), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl, aq HCl, Zn(Cu)