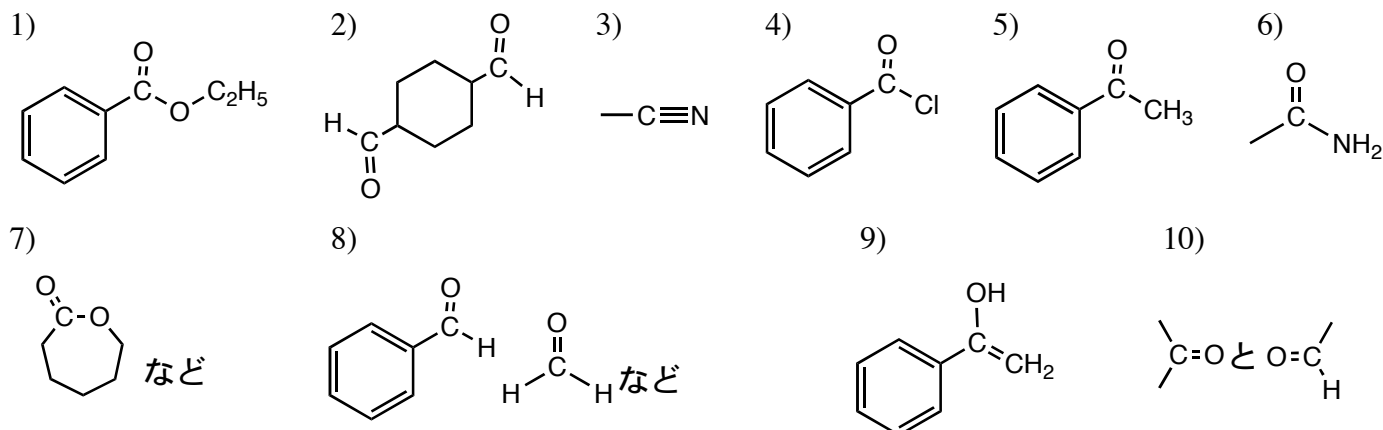


問 1

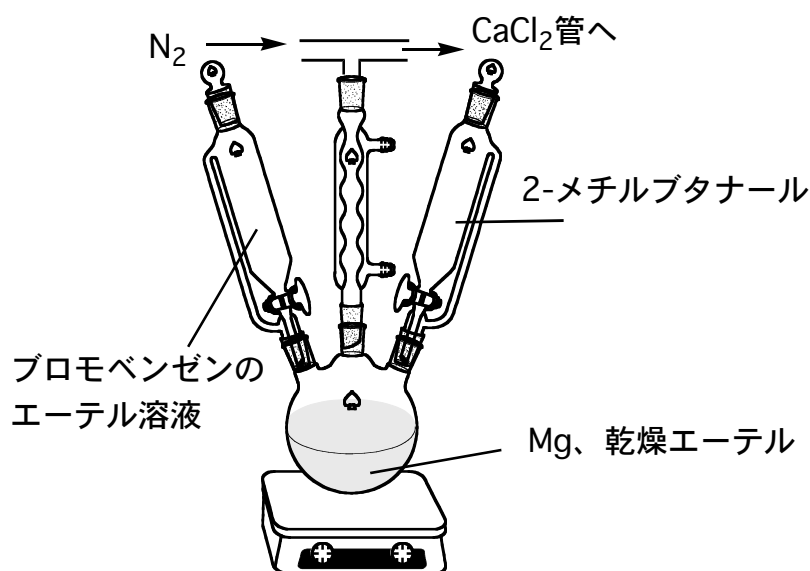


11)ブタン酸 12)塩化ブタノイル 13)(*E*)-6-メチル-3-ヘプテン-2-オン 14)N-エチル-アセトアミド
15) 2-シクロペンテノン 16)プロパン酸メチル 17)無水酢酸 18)マロン酸 (或いはプロパン二酸)
19)2,4-ペンタンジオン 20)アセト酢酸メチル (或いは 3-オキソ-ブタン酸メチル)

問 2

1) イ (Grignard 試薬の付加) とニ (アセタールの生成)

2) 例えば右図のような装置。ポイントは Grignard 試薬の合成に適した攪拌ができるか、水分の影響を受けないような配慮がされているか、ハロゲン化アルキルを滴下しているか、など。



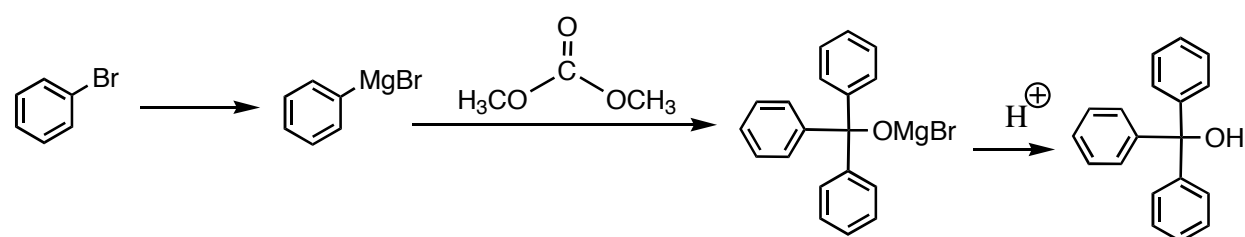
実験操作としては、乾燥した装置内でブロモベンゼンのエーテル溶液を

攪拌しながらマグネシウムに加える。Grignard 試薬が生成したら、そこへ 2-メチルブタナールを加える。反応終了後に希硫酸中に注いでからエーテル抽出し、乾燥、濾過、濃縮、減圧蒸留により目的物を単離する。

3) 光学不活性。この化合物には不斉炭素が存在するが、この反応では生成物はラセミ混合物になっている。これらは蒸留では分離不能なので、生成物は旋光性を示さない。

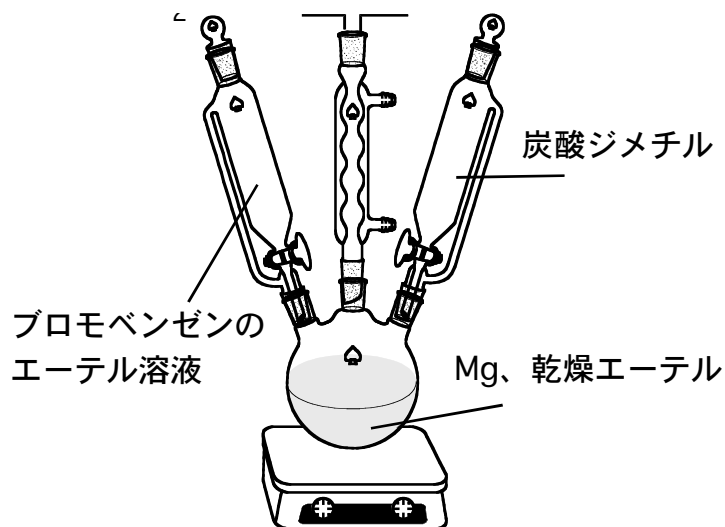
問 2'

1)



2) 例えば右図のような装置。ポイントは Grignard 試薬の合成に適した攪拌ができるか、水分の影響を受けないような配慮がされているか、ハロゲン化アルキルを滴下しているか、など。

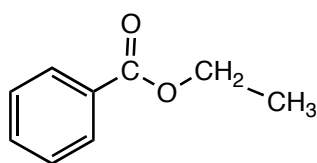
実験操作としては、乾燥した装置内でブロモベンゼンのエーテル溶液を撹拌しながらマグネシウムに加える。Grignard 試薬が生成したら、そこへ炭酸ジメチルを加える。反応終了後に希硫酸中に注いでからエーテル抽出し、乾燥、濾過、濃縮、減圧蒸留により目的物を単離する。



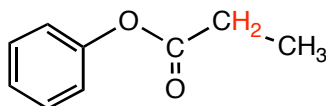
- 3) 生成物は同じになる。炭酸エステルと Grignard 試薬との反応では、カルボニル基に対して当量の Grignard 試薬が反応するが、最初の 2 当量は求核アシル置換反応をおこすため、アルコキシ基（この問題ではメトキシ基やフェノキシ基）は共に脱離してしまう。従って生成物は変わらない。

問 3

1)



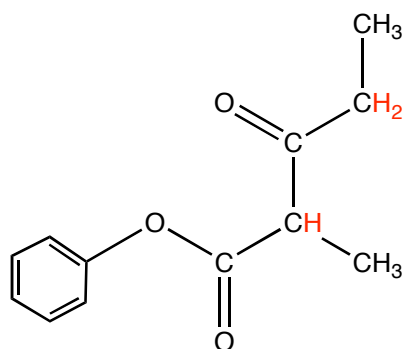
安息香酸エチル



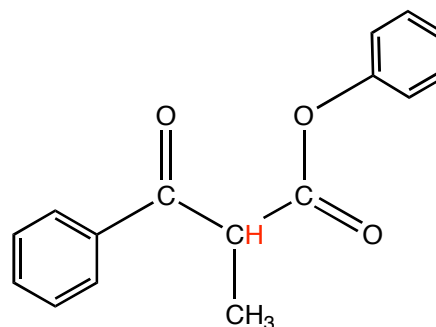
プロパン酸フェニル

赤字が酸性度の高い水素

2) 安息香酸エチル（以下 B と略す）とプロパン酸フェニル（以下 P と略す）の交差クライゼン縮合では、P にのみ酸性度の高い水素が存在するので、生成物は P アニオンと B の反応（P-B）、および P アニオンと P との反応（P-P）の二種類になる。



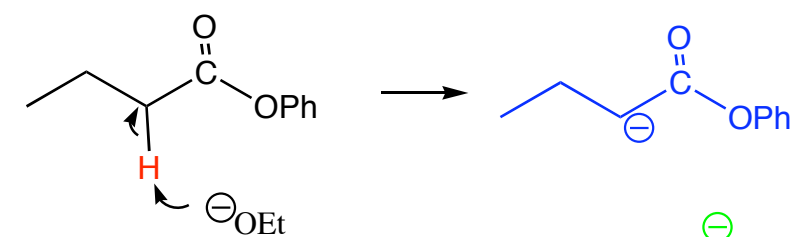
2-メチル-3-オキソブタン酸フェニル



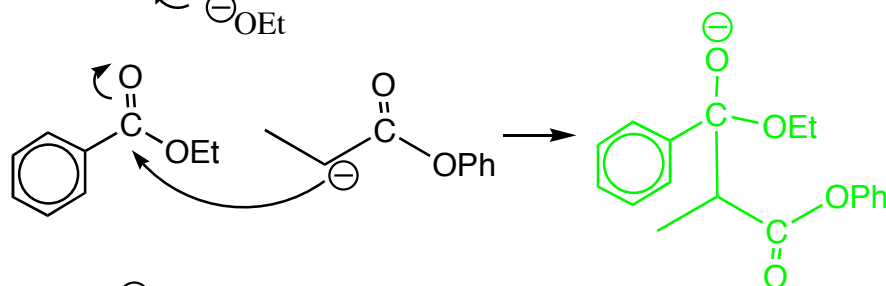
2-メチル-3-オキソ-3-フェニルプロパン酸フェニル

3) 光学的に不活性。何れの生成物中にも不斉炭素は存在するが、生成物はラセミ混合物となり、かつこれらは蒸留では分離できないので旋光性は示さない。

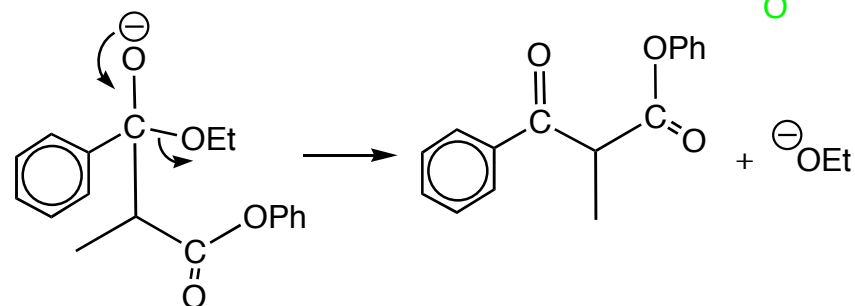
4) P アニオンと B との反応を例にして説明する。



ナトリウムエトキシドがプロパン酸フェニルの酸性度の高いプロトンを引き抜いてエノラートアニオンを発生させる。



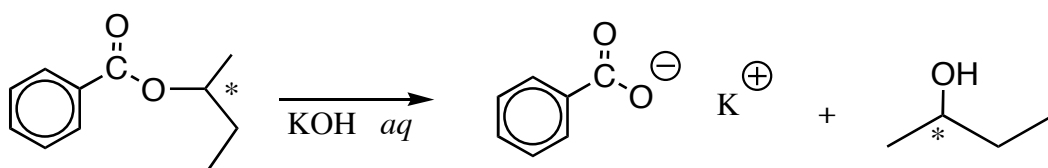
エノラートアニオンが安息香酸エチルのカルボニル炭素を求核攻撃し、正四面体中間体となる。



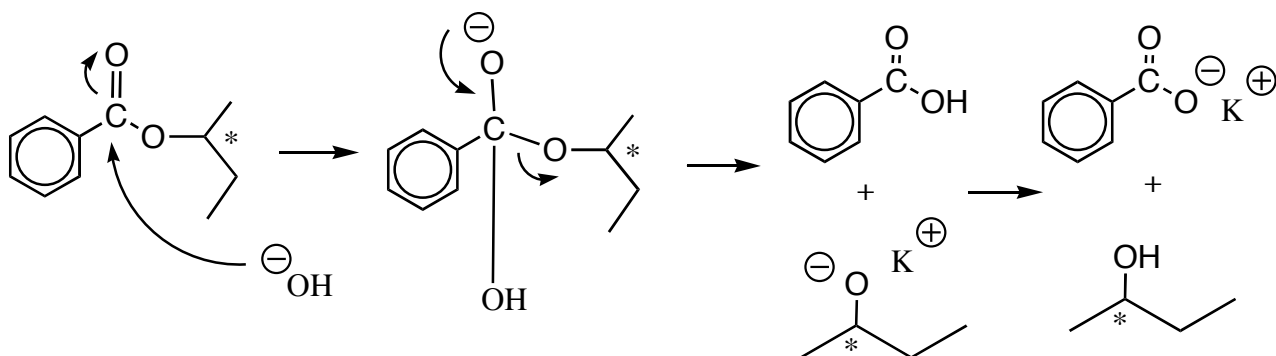
正四面体中間体から良い脱離基であるエトキシドアニオンが脱離し、目的物となる。

問4

1) これは単なるエステルの塩基条件での加水分解。



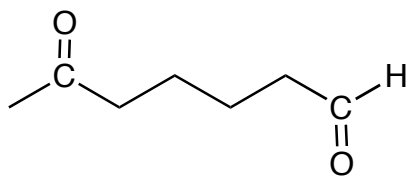
2) 教科書 319-320 ページ参照



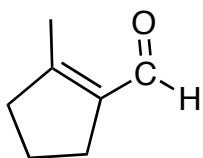
3) この反応では加水分解された安息香酸はカリウム塩として水相に溶けている。ここへカルボン酸よりも強い酸である塩酸を加えるとカルボン酸が遊離して析出する。従って析出した物質は安息香酸

問 5

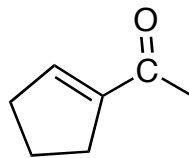
A



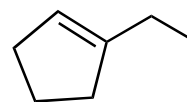
B



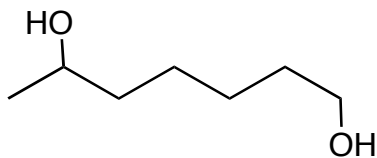
C



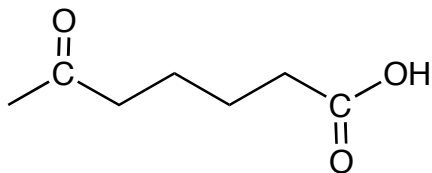
D



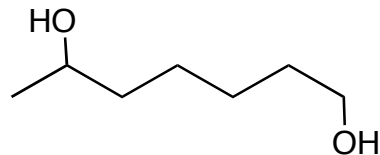
E



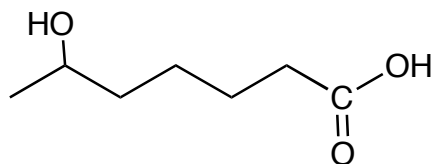
F



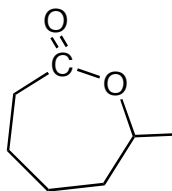
G



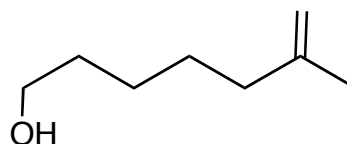
H



I



J



a) 1) LiAlH_4 2) H^+

b) 1) NaBH_4 2) H^+

c) $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} / \text{H}^+$

d) LiAlH_4

e) H_3O^+