

ヒントと解説

Problem 001

原料と生成物の炭素数は同じで、カルボニルとハロゲンの中で **CC** 結合ができています。ハロゲンを **Grignard** やリチウムにすると、分子間反応の副反応やエトキシを追い出してケトンになる。ここで、思い出す必要があるのは **Acyloin** 縮合です。(B-115) エステルのカルボニルに一電子還元でケチルラジカルアニオンになって、酸素アニオンを **TMS** がトラップして、もう一電子が入って酸素の付け根がアニオンになって分子内 **SN2** 反応で環化する。

Problem 002

シクロプロパンは **SP2** 性を持つので、ハロゲン化と金属交換は容易である。アルコキシシクロプロパノールが **Pinacol** 転位でシクロブタンになること (c-088) をイメージできると、クロチルアルデヒドへのアタックがイメージがしやすい。

Problem 003

原料と生成物では炭素数が一つ増えているので、エステルの α 位に2回 **SN2** アルキル化反応である。エステルには光学活性なアルコールを入れることで、不斉合成ができる。

Problem 004

アリルエポキシドに対する **AcO⁻** の **SN2'** 反応である。さらに、立体化学が保持されているので、 π アリルパラジウム経由の反応である。(B-040)

Problem 004

下の5員環は無水マレイン酸とアニリンからできるイミドになるので、**3+2** 反応であることがわかる。真ん中に窒素原子を持ったアゾメチンイリドとの環化付加反応で生成物になる。