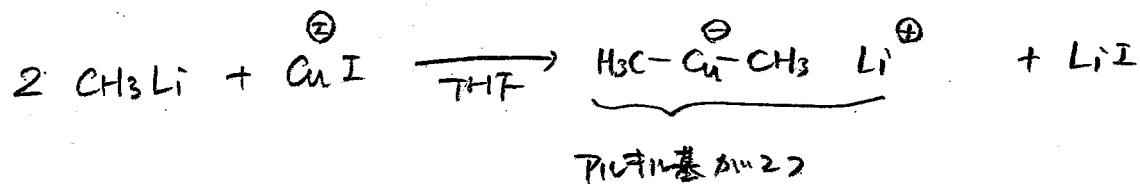
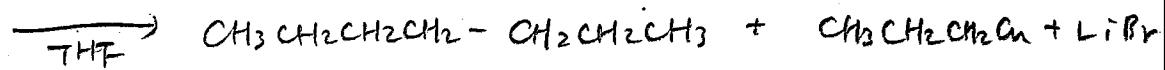


## Gilman 反応剤

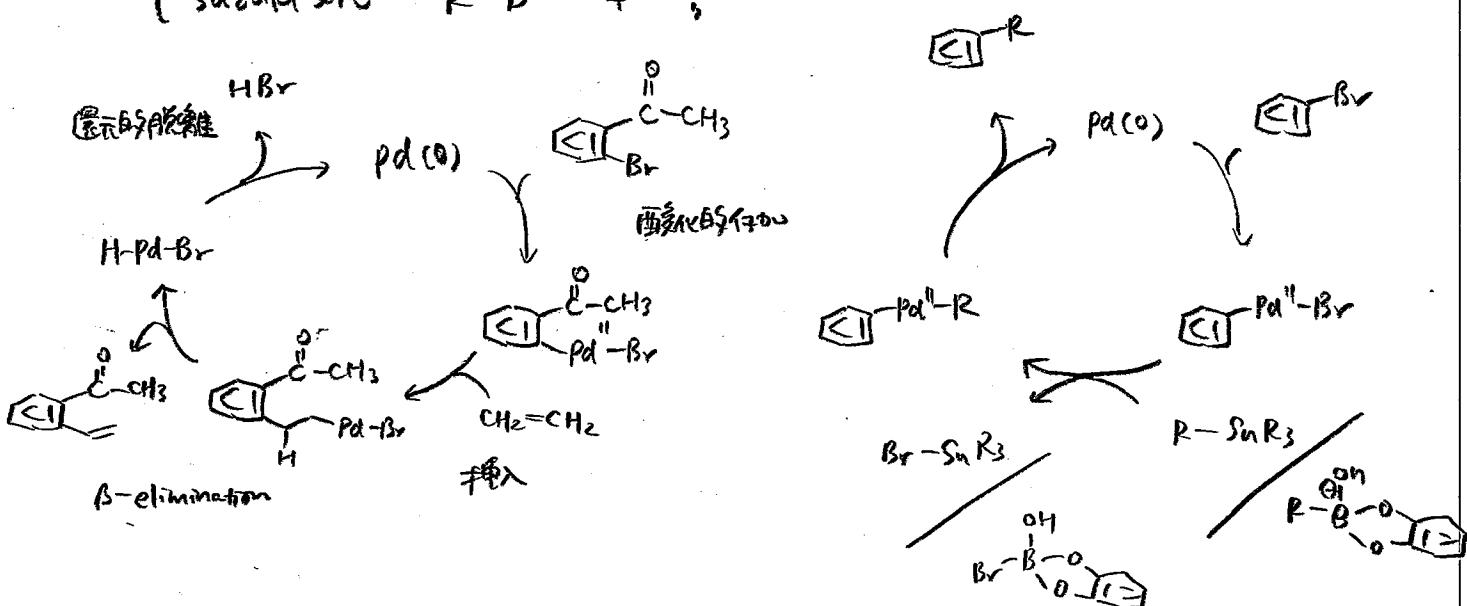
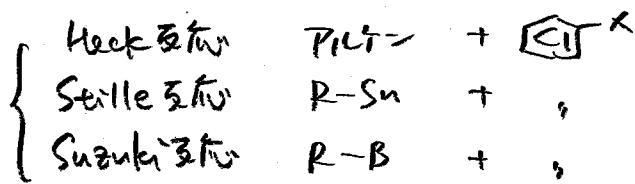
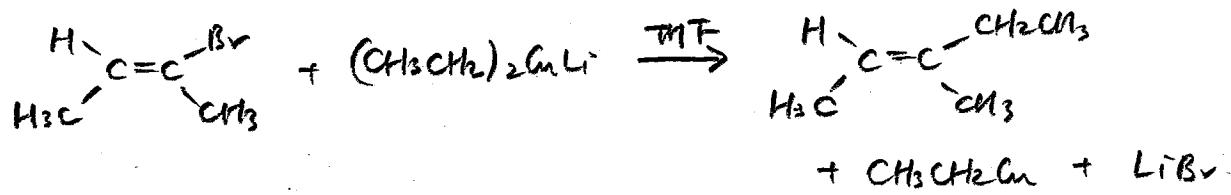


今極端に弱い  $RLi$  も塩基性 (1) (C 2.5, Li 1.0, Cu 1.8)

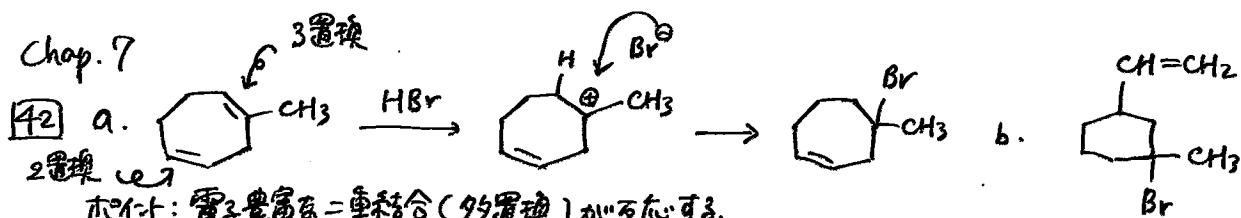


反応機構 → ラジカル機構 (詳細は不明)

$SN2$  並行で生成する反応物質が複数ある。



Chap. 7

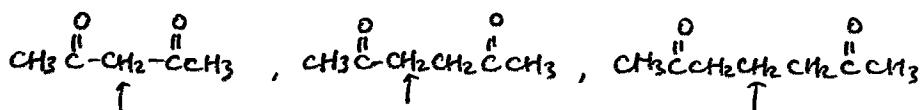
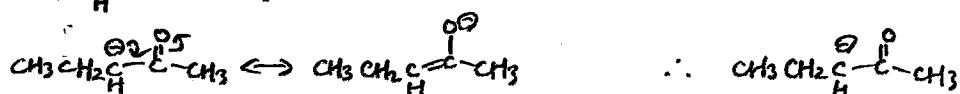
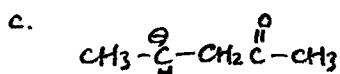
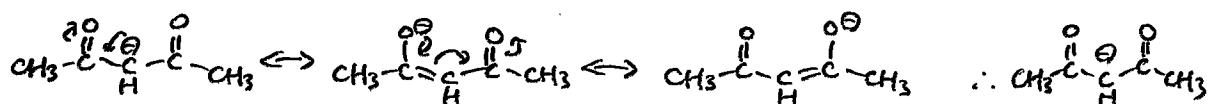
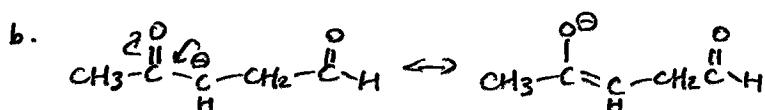
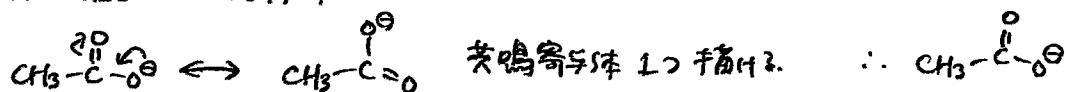
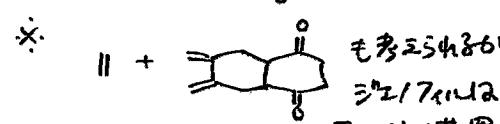
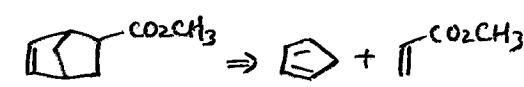
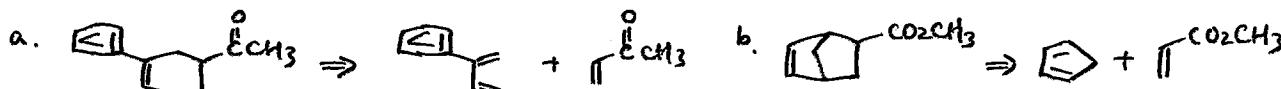


ホウイチ：電子豊富な二重結合（多置換）が反応する。

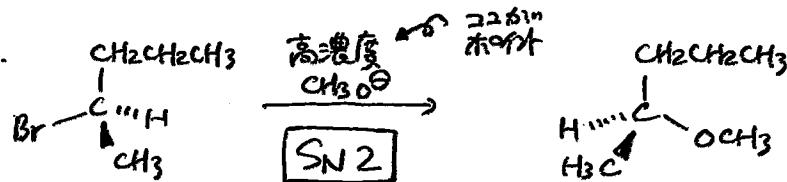
より安定なカルボカチオンを生成する様に  $H^+$  と反応する。

55 非局在化により、電荷を分散させられる化学種がより安定。

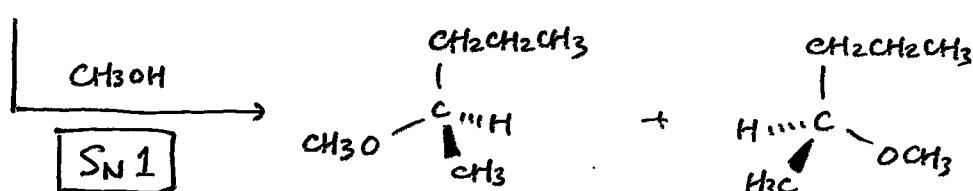
より多くの共鳴寄与体が描けるもの E 置換。

61 Diels-Alder 反応 ...  $\square$  の構造を見次第。電子求引基置換基で  
有りながら良い  
反応性を示す。  
従って上の方が“better”。

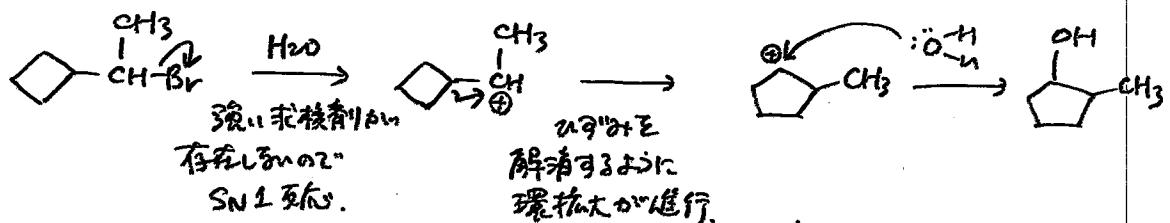
Chap.8 [42] a.



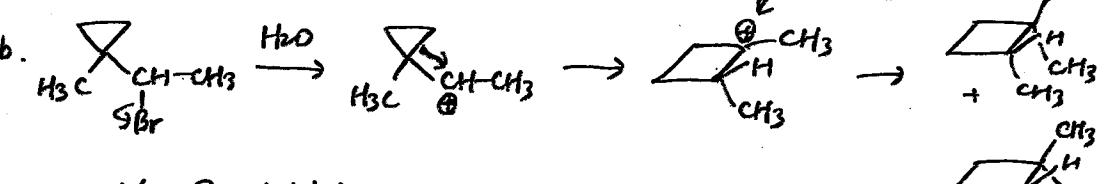
b.



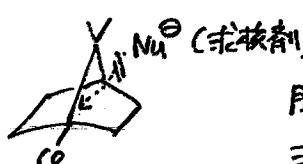
[58] a.



b.

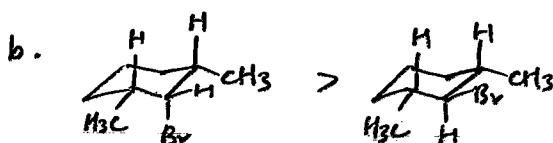


[61]



脱離基 Cl の裏側から  
脱離剤 Nu- が接近できなかったので、SN2 反応は進行しない。

Chap. 9 [36]

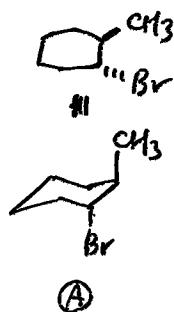


E2

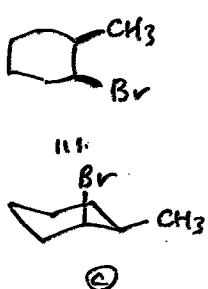
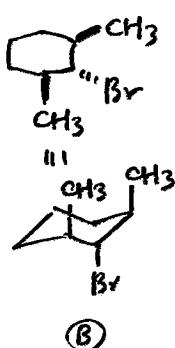
E2 脱離は不可。(脱離基 Br が P=O に競争する  
場合にあたる場合 E2 は起こらない)

[41]

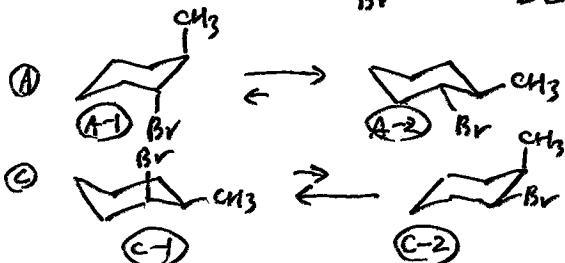
Br が  
脱離する  
副産異性体  
 $\downarrow$



Br が  
P=O に  
接近する  
シロアキサンを構成。



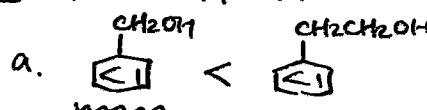
Br が P=O に  
接近する  
E2 反応は起らざる。



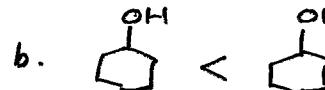
(A), (C) は競争。 $\times$  基がアラビルで反応子と  
1,3-シクロプロパンエボン反応により、3の配位子  
が不安定である。存在比が少くある。  
従って、Br がアラビルで反応する異性体 (C) がより速く  
E2 反応を起こす。

基本的には E1.

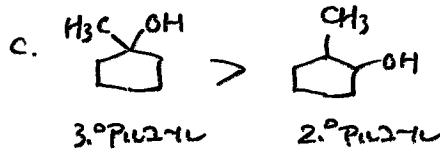
[44] 酸性条件下の脱水. カルボカチオン活性:  $3^{\circ} \text{PiD}-\text{L} > 2^{\circ} \text{PiD}-\text{L} > 1^{\circ} \text{PiD}-\text{L}$



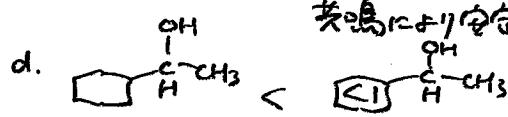
二級以上のアルキルが存在しない



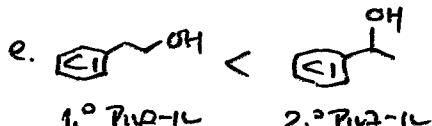
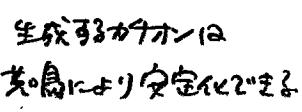
生成するカチオン  $\text{C}_6\text{H}_5^+ \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$



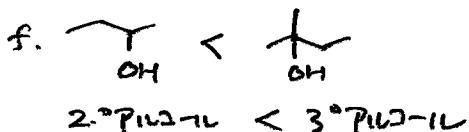
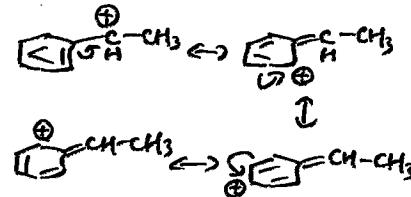
$3^{\circ} \text{PiD}-\text{L}$  <  $2^{\circ} \text{PiD}-\text{L}$



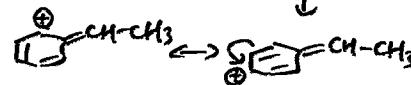
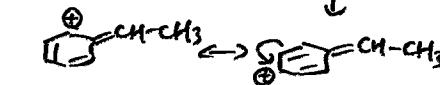
共鳴により安定化 $2^{\circ} \text{E1}$ .



$1^{\circ} \text{PiD}-\text{L}$  <  $2^{\circ} \text{PiD}-\text{L}$



$2^{\circ} \text{PiD}-\text{L} < 3^{\circ} \text{PiD}-\text{L}$

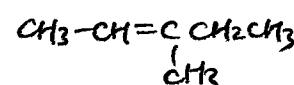
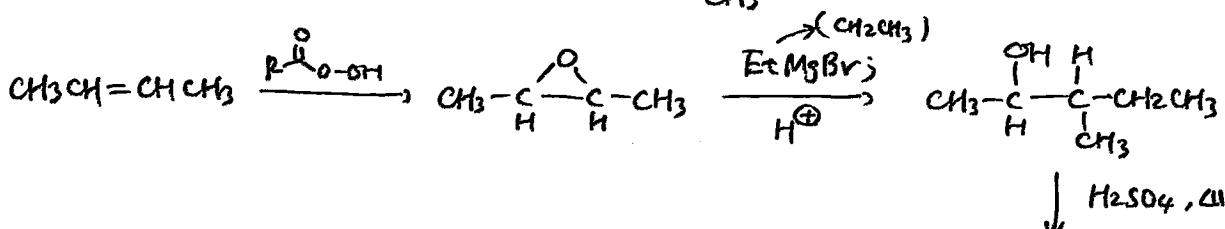
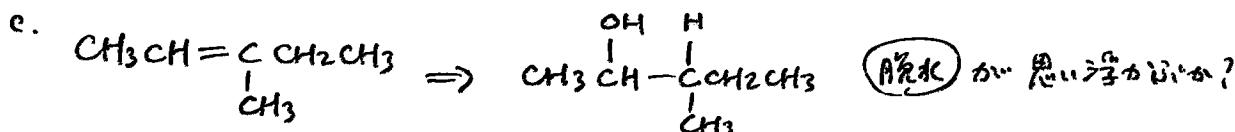


[45] a. ブルボン酸は  $\text{PiD}-\text{L}$  の酸化により得られる。

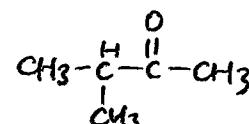
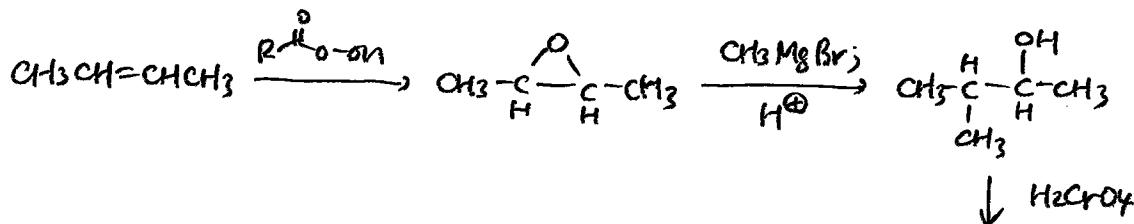


b.  $\text{PiD}-\text{L}$  は  $\text{PiD}-\text{L}$  の酸化により得られる。

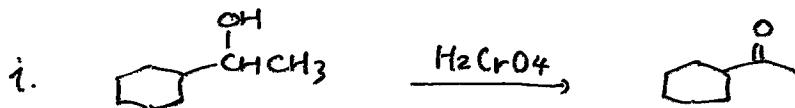
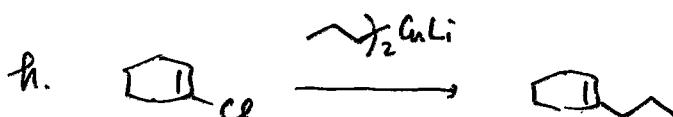
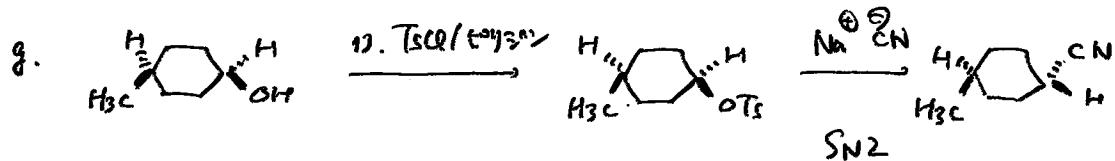
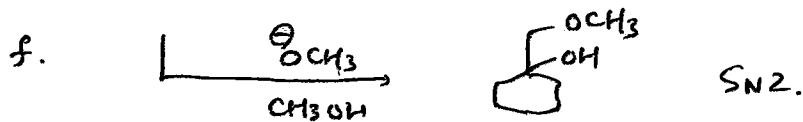
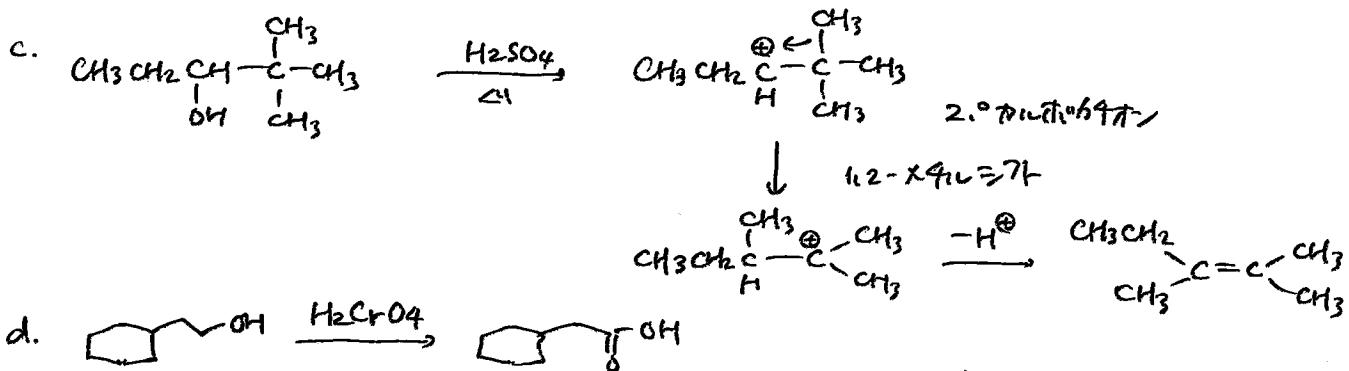
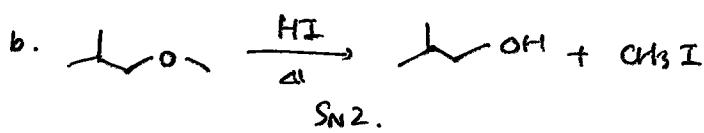
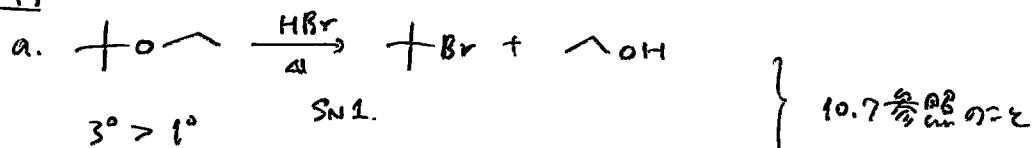
△ 2度素增加して  $\text{PiD}-\text{L}$  の合成に有用。無水酢酸で重合X!



d. 4/12  $2^{\circ} \text{PiD}-\text{L}$  の酸化(=?) 得られる。



49

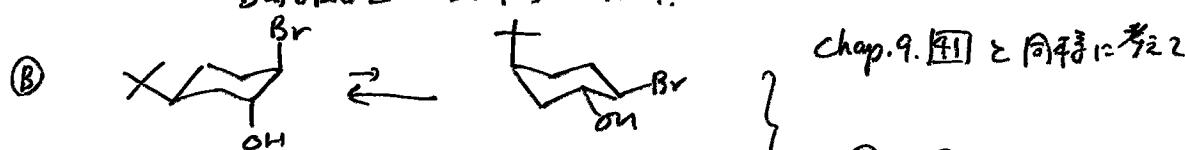


73 エボキシ化が進行するたびには  $\text{O}^\ominus$  と  $\text{Br}^\oplus$  の  $\text{P} > \text{T} < \text{R} > \text{S}$  の順序で進行する。

$\Rightarrow$  ①はシン体なので2モルエボキシ化は進行する。



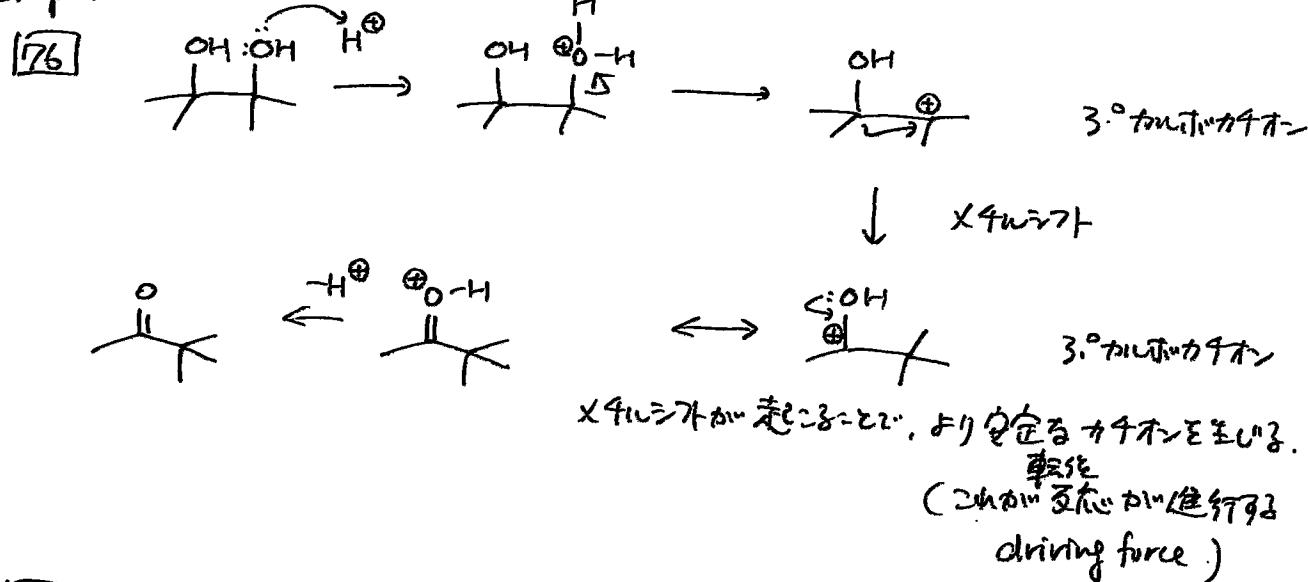
\*  $\text{+}\ddot{\text{O}}$  =  $t-\text{Bu}^\oplus$  基はかく高い。IZPHI 付近で  
左側の配座が反対的に有効。



Chap. 9. 41 と 同様に 22



② > ③



[78] 76. E 同様の平衡構造反応か(進行)

