

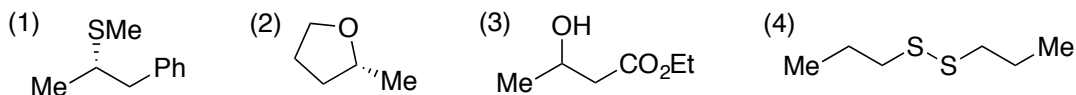
問1. 2 > 3 > 1 > 4

問2. 4 > 2 > 3 > 1

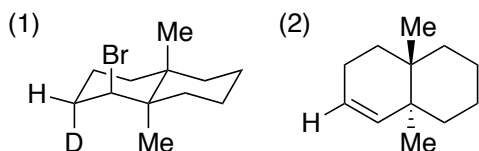
問3. 4 > 1 > 3 > 2

問4. 3, 5

問5.

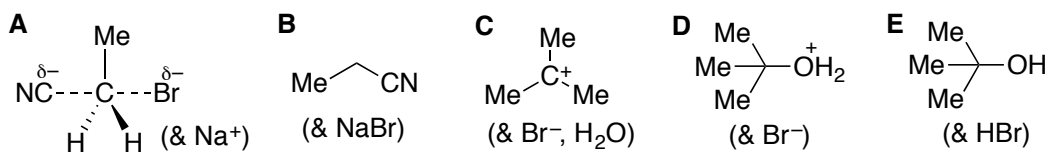


問6.

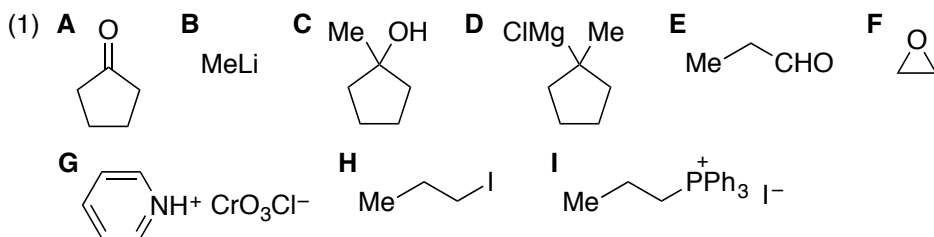


(理由) 1 のイソ形立体配座において、脱離基である臭素原子のアンチの位置に D があるため、E2 反応では D が脱離し、H が 2 位の炭素上に残る。

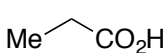
問7. (1) … (b) (2) … (a)

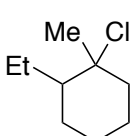


問8.

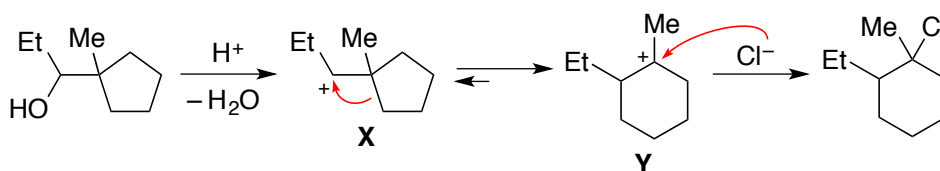


(2) CH₂Cl₂

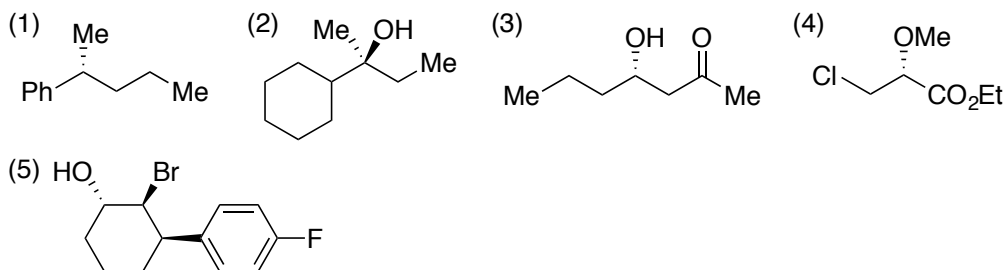
(3) 

(4) 

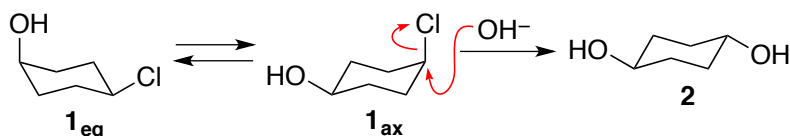
(理由) 2 からオキソニウムイオンの生成を経て生じる第 2 級カルボカチオン **X** に隣の炭素上からアルキル基が転位することによって、熱力学的により安定な第 3 級カルボカチオン **Y** が生成する。求核剤である Cl⁻ は **X** ではなく **Y** と反応し、**J** を与える。



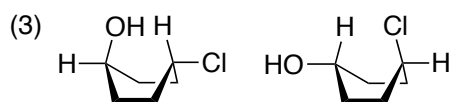
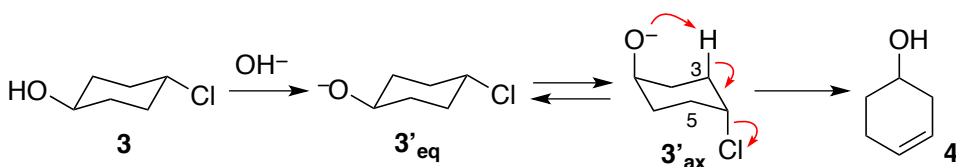
問9.



問 10. (1) **1** では、脱離基である塩素原子がエクソトリアル位にある配座 1_{eq} と、アキシアル位にある配座 1_{ax} との間に大きなエネルギー差はない。そのため、C-Cl 結合の背面への水酸化物イオンの求核攻撃が可能な 1_{ax} から S_N2 反応が立体反転を伴って進行するため、トランス体の **2** が生成する。



(2) **3** と水酸化ナトリウムとの反応により、アルコキシド $3'$ が生じる。E2 反応や S_N2 反応がおこるには塩素原子がアキシアル位に存在する必要があるため、そのような条件を満たす配座 $3'_{ax}$ から反応が進行する。 $3'_{ax}$ では分子内のアルコキシドが3位あるいは5位のアキシアル位に近接しているため、アルコキシドや水酸化物イオンの求核攻撃よりも、この位置にある水素原子の脱プロトン化が優先する。この脱プロトン化された水素原子のアンチ位に塩素原子があるため容易に脱離が進行し、**4** が生成する。



(4) 化合物 **3** の場合、求核剤になるヒドロキシル基が塩素原子とトランスの関係にあるため、ヒドロキシル基が C-Cl 結合の背面を求核攻撃することができる。一方、**1** の場合、ヒドロキシル基が塩素原子とシスの関係にあるため、ヒドロキシル基が C-Cl 結合の背面を求核攻撃することができない。

(解説) 厳密には、以下のように反応が進行していると考えられる。化合物 **3** から生じるアルコキシド $3'$ の最安定配座は $3'_{eq}$ であるが、塩素原子がエクソトリアル位にあるため S_N2 反応も E2 反応もおこさない。したがって、 $3'_{eq}$ が $3'_{ax}$ に異性化した後、反応すると考えられる。この異性化が舟形配座 **A** (厳密にはねじれ舟形配座で考えるべきだが...) を経

由して進行する場合、この配座ではアルコキシドが C-Cl 結合の背面に位置するため、**A** からアルコキシドの求核攻撃が速やかにおこり、**5** を与える。一方、**B** を経由して異性化が進行すると、このような求核攻撃をおこすことなく **3'**_{ax} まで異性化が進行し、脱離がおこる。なお、**1** の舟形配座 **1'**_{boat} では、塩素原子が環の外側にある場合、アルコキシドも外側を向くため、アルコキシドの C-Cl 結合への背面攻撃は不可能である。

