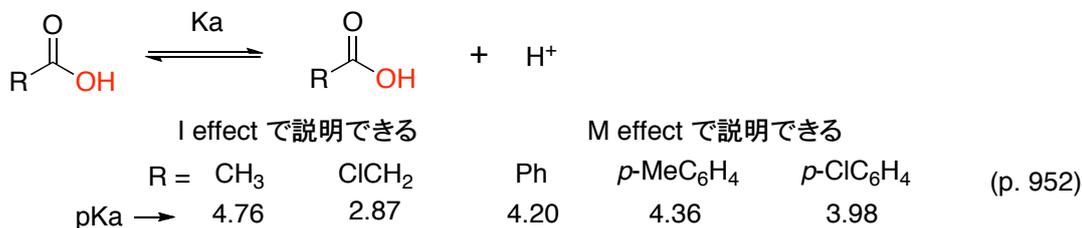


注意：この pdf ファイルは H20年4月の10日, 17日, 24日に行った3回分の講義の資料です。  
アップロードの制限により, 第1回目~3回目の講義ノートはいずれも同じです。

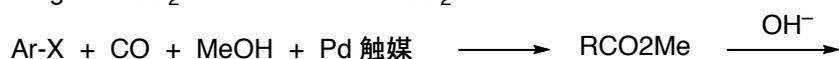
## Chapters 19, 20 carboxylic acids and Derivatives (part 1)

2008/4/24

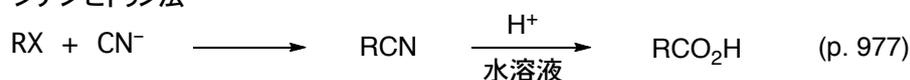
(1) pKa P902 Table 19-3



(2) カルボン酸の合成



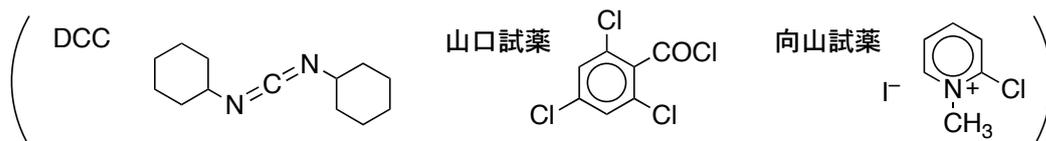
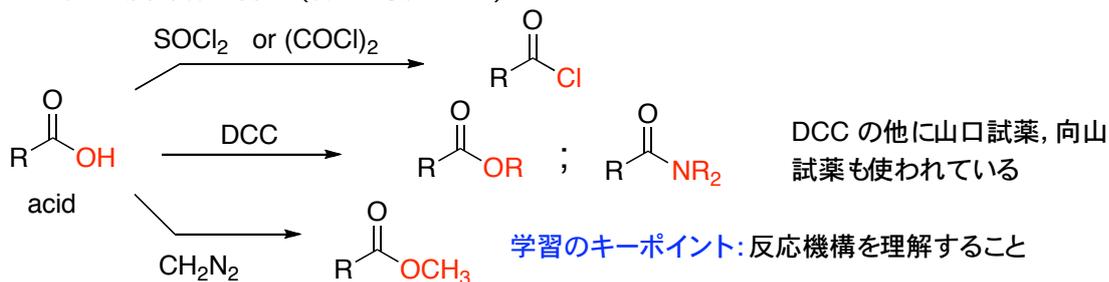
シアンヒドリン法



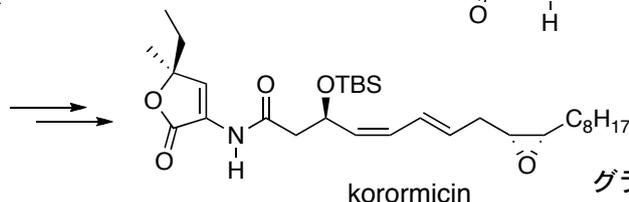
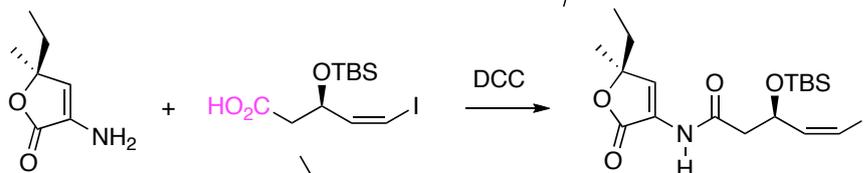
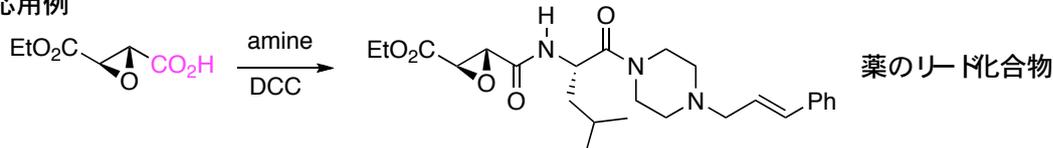
Wacker 法

Monsanto 法

(3) カルボン酸誘導体の合成 (特に重要な反応)

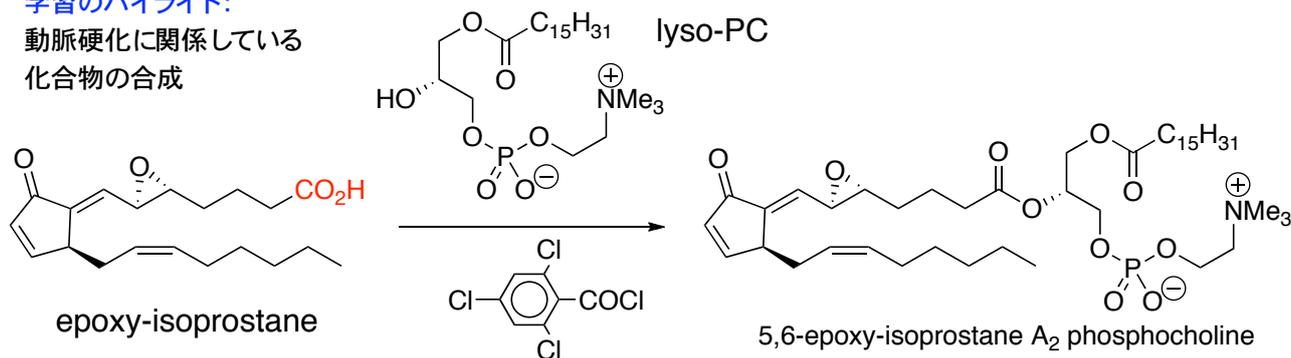


応用例



学習のハイライト:

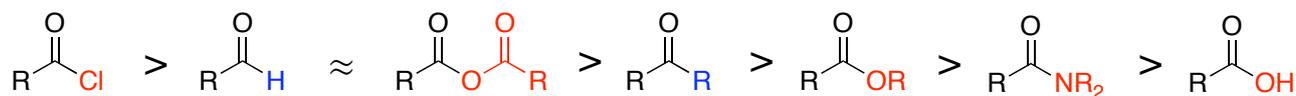
動脈硬化に関係している  
化合物の合成



LDL (悪玉コレステロール) はからだの中の細胞にコレステロールと中性脂肪を運ぶキャリアーであるが、これが増えると酸化され、上記の化合物を生じ、これが、マクロファージを活性化して動脈硬化を引き起こす。

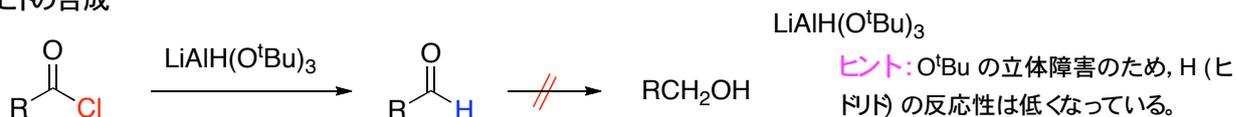
反応性 (カルボニル基への求核付加のステップ)

学習のキーポイント: 反応性の違いを説明できる様にする



以下、注意を要する反応についてのみ記す。

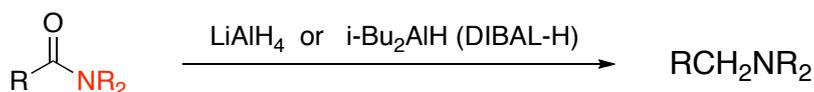
アルデヒドの合成



cf LiAlH<sub>4</sub> を使う還元

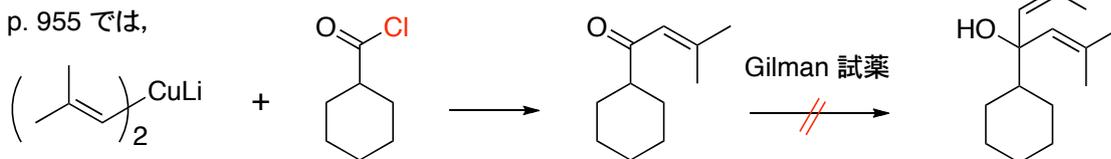


但し、アミドの還元ではアミンが生成する。(アルコールは生成しない)



ケトンの合成

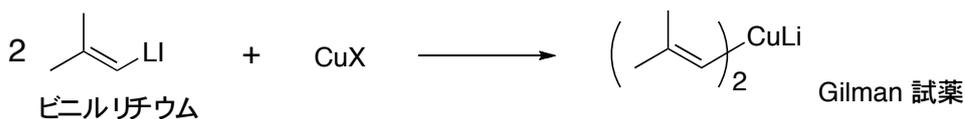
p. 955 では,



Gilman 試薬

ヒント: Gilman 試薬は弱い求核試薬なので, 生成したケトンとは反応しない。

Gilman 試薬の調製



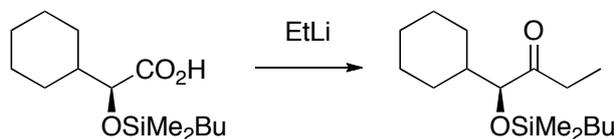
ビニルリチウム

Gilman 試薬

発展学習 : ビニルリチウムとカルボン酸との反応でもたケトン合成できる。この反応機構を理解すること。 Gilman 試薬を用いる方法とビニルリチウムを用いる方法のメリット・デメリットの違いを理解すること

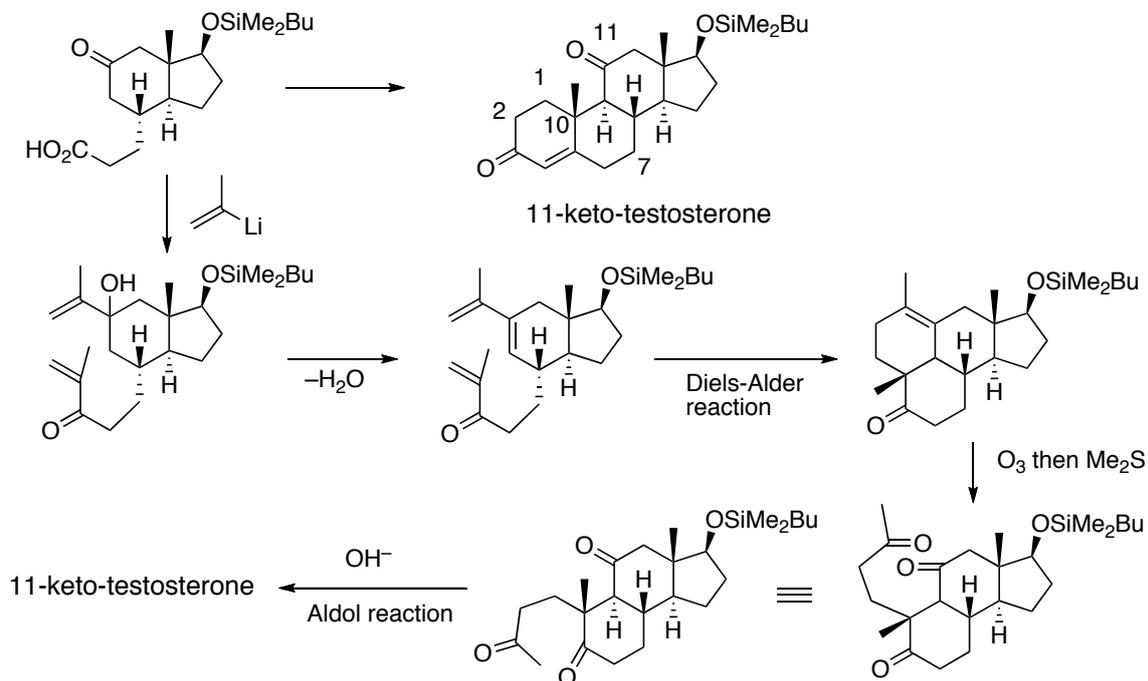
その他の例

(アルキルリチウムでも OK)

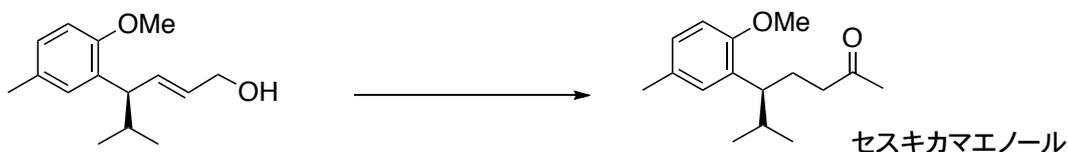


正宗試薬 不斉アルドール反応で使う

学習のハイライト: 11-ケト・ステロイドの合成 エレガントな合成ルートを楽しんでいただきたい!

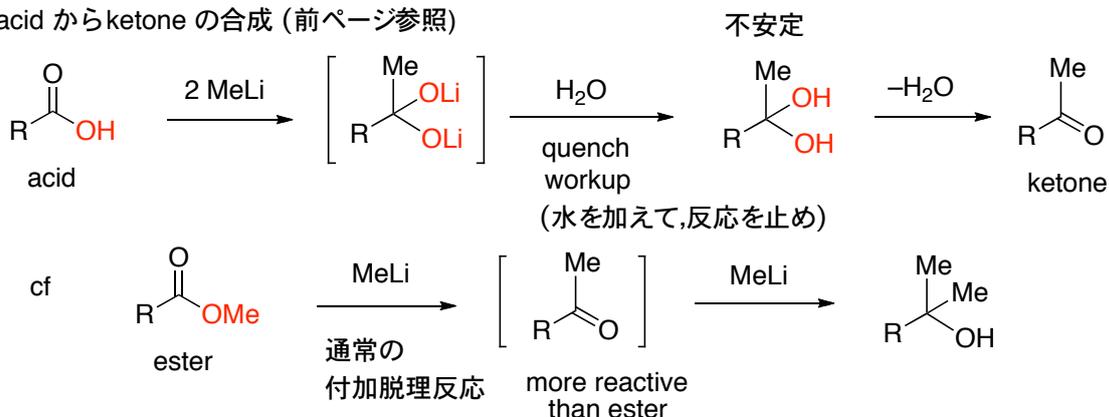


問題 : セスキカマエノールを合成せよ。3ステップ

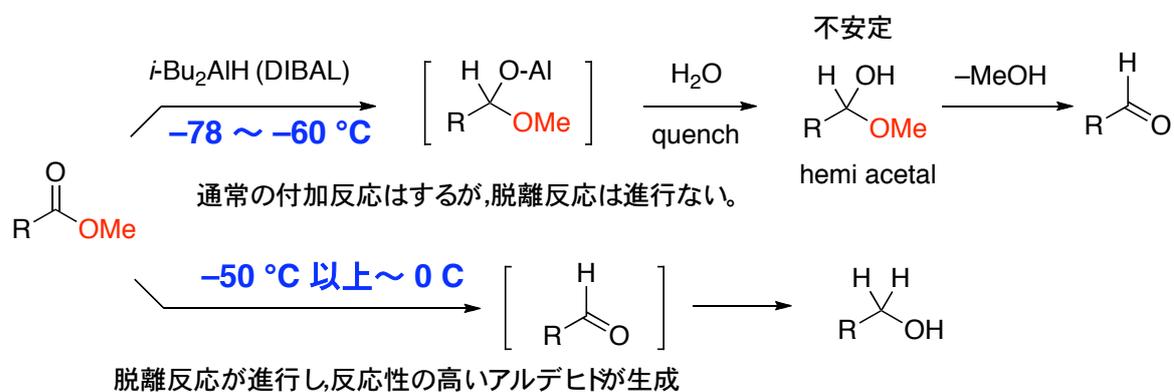


通常の反応性の順番と異なるケース

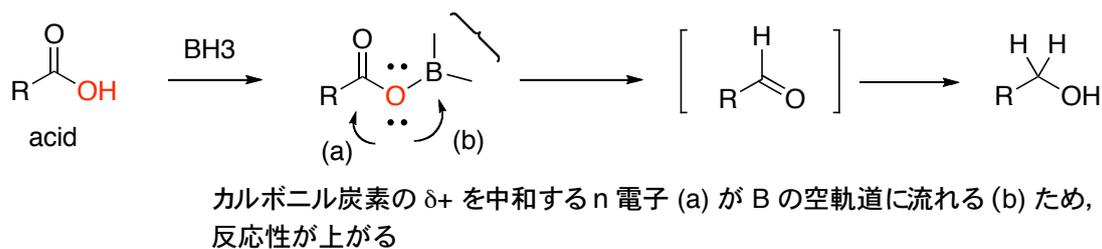
(1) acid から ketone の合成 (前ページ参照)



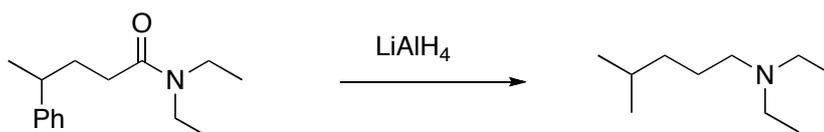
(2) DIBAL によるエステルの還元 (at  $-78^\circ\text{C}$  vs.  $0^\circ\text{C}$ ) (p. 962, 963)



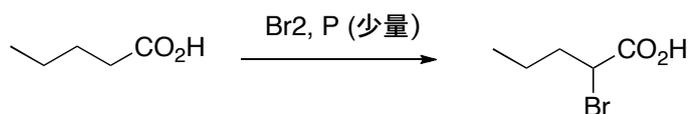
(3)  $\text{BH}_3$  による acid の還元。cf. エステルやアミドは反応しない。



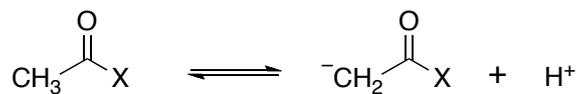
(4) アミドの還元ではアミンが生成する。 P. 970



その他の反応

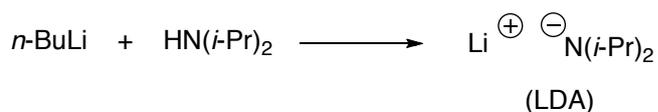
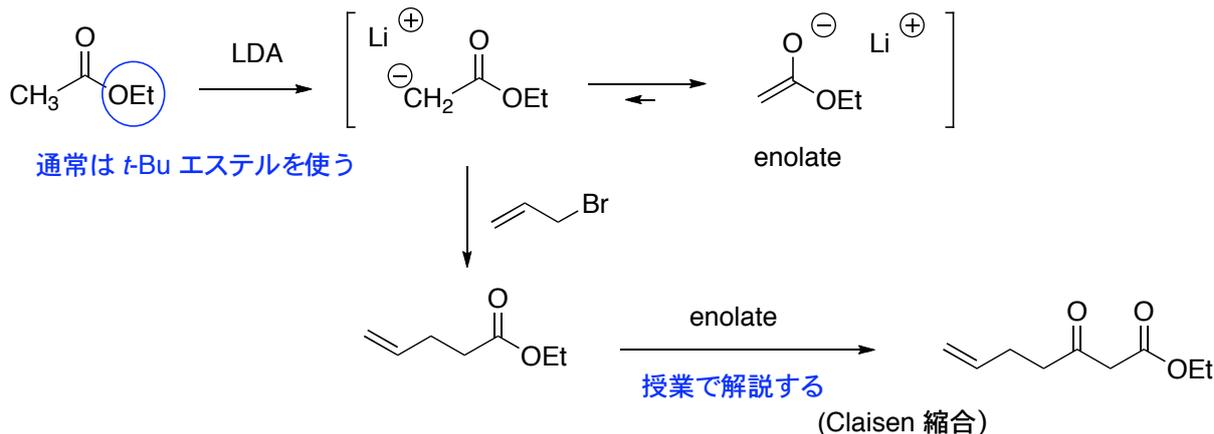


pKa acidity of acid derivatives (P 952)



X = Cl, pKa = 16  
 CH<sub>3</sub>, pKa = 20  
 OCH<sub>3</sub>, pKa = 25

エステルエノレートの反応 (重要 !!) (p. 963)



問題 : LDA の代わりに *n*-BuLi を用いるとどうなるか。

問題 : Hofmann 転位について具体例を挙げて示せ。反応機構についても示せ。

問題 : つぎの生成物を得る反応条件と反応機構を示せ。



問題 : つぎの反応の生成物と反応条件と反応機構を示せ。

