

Chapter 23 エステルエノラートとClaisen 縮合 その1)

(2週間かけて講義する)

基本反応

Claisen 縮合 (エステル 2分子間の縮合)

1当量のbaseが必要であること, 反応を促進させる要因をしっかりと理解すること

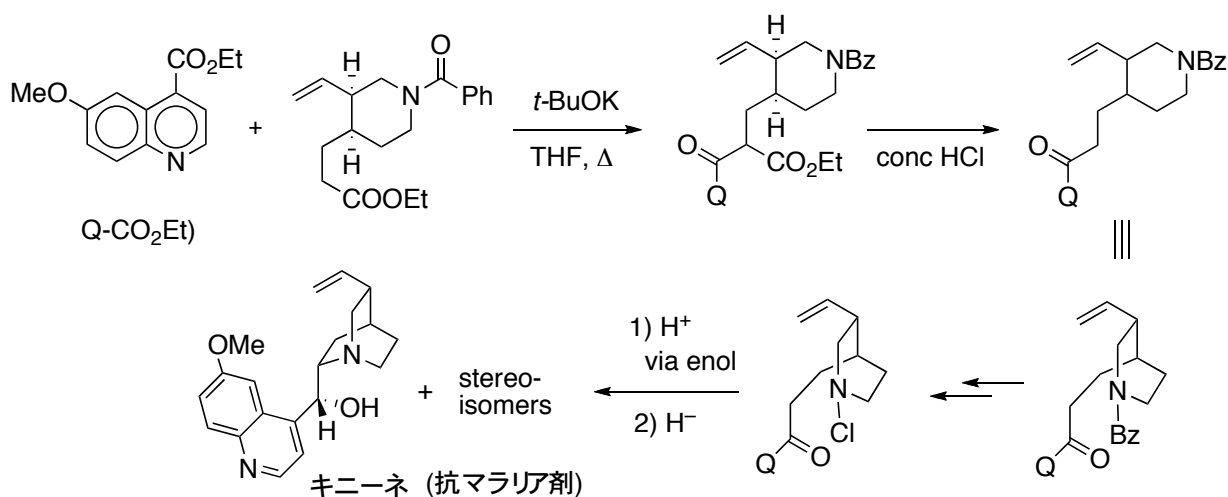
Dieckmann 縮合 (Claisen 縮合の分子内バージョン)

注意点

retro-Claisen 反応例 (P1120)

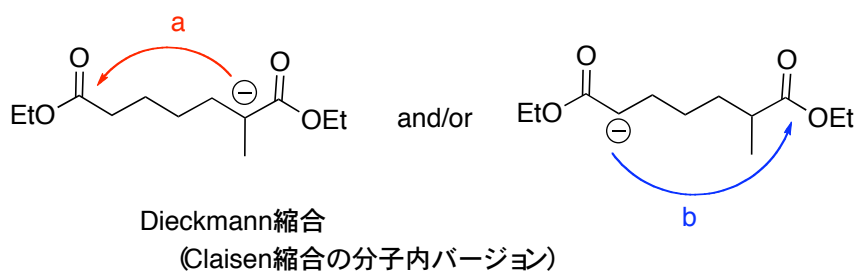
混合Claisen縮合

基本的にはひとつの化合物を合成することは無理だが
次の様にうまく使える場合もある。

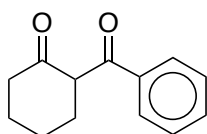


ケトンは混合Claisen縮合を起こす

練習問題 23-5 P 1122



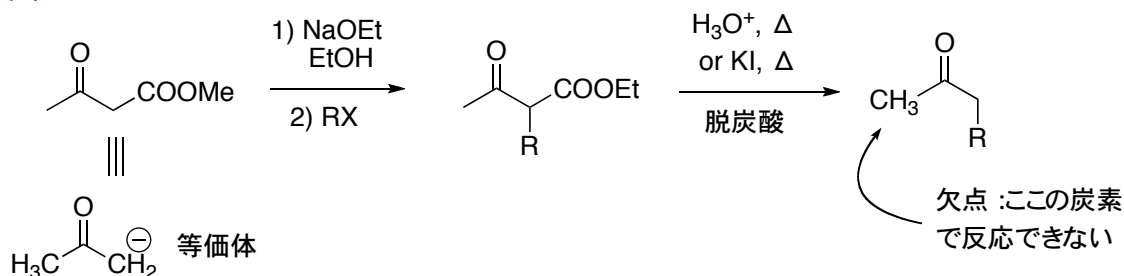
例 P 1124 の反応式を解説



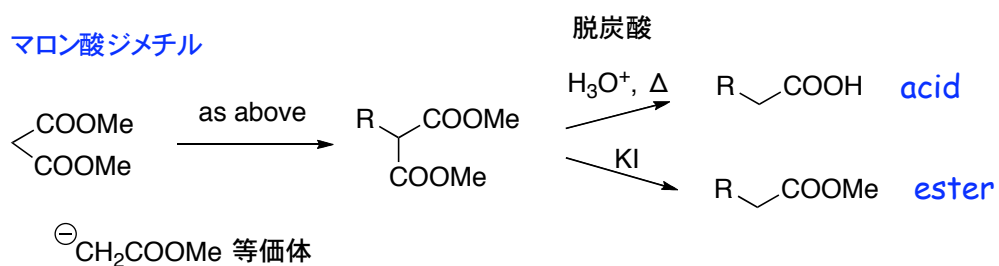
Chapter 23 エステルエノラートとClaisen 縮合 (その2)

重要 アセト酢酸エステル合成とマロン酸エステル合成

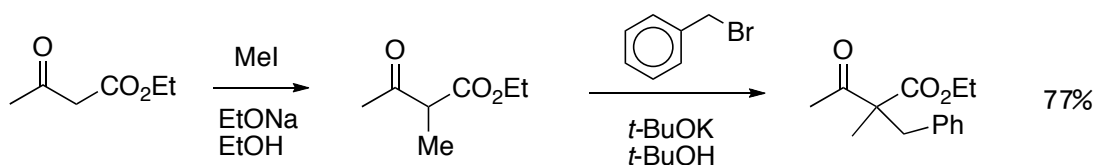
(1) アセト酢酸メチル



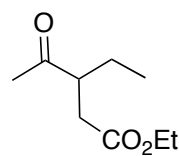
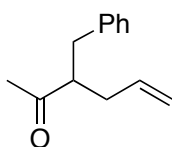
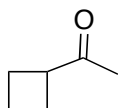
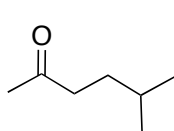
(2) マロン酸ジメチル



合成例 (P 1126)

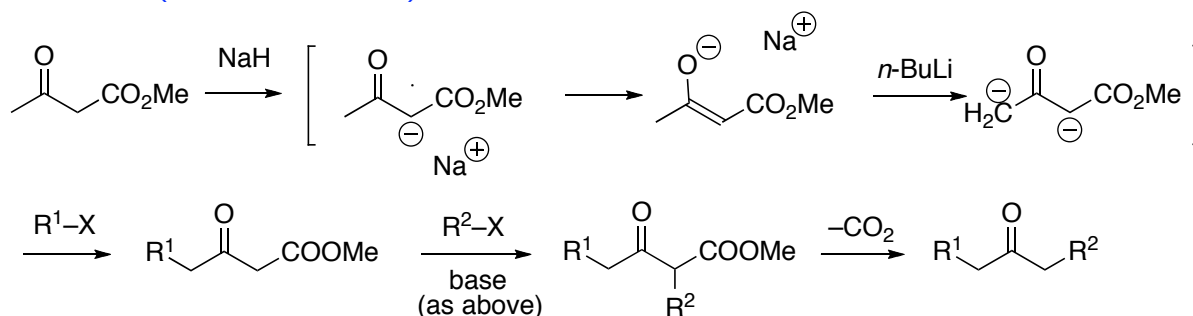


問題 28 (P 1147) アセト酢酸エステル合成法を使って合成せよ。

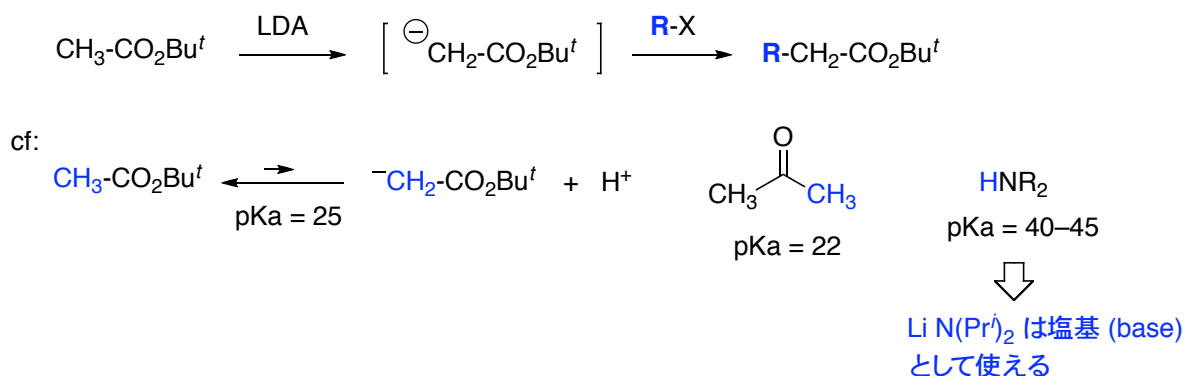


Chapter 23 エステルエノラートとClaisen 縮合 (その 3)

モダンな方法 (dianion method)



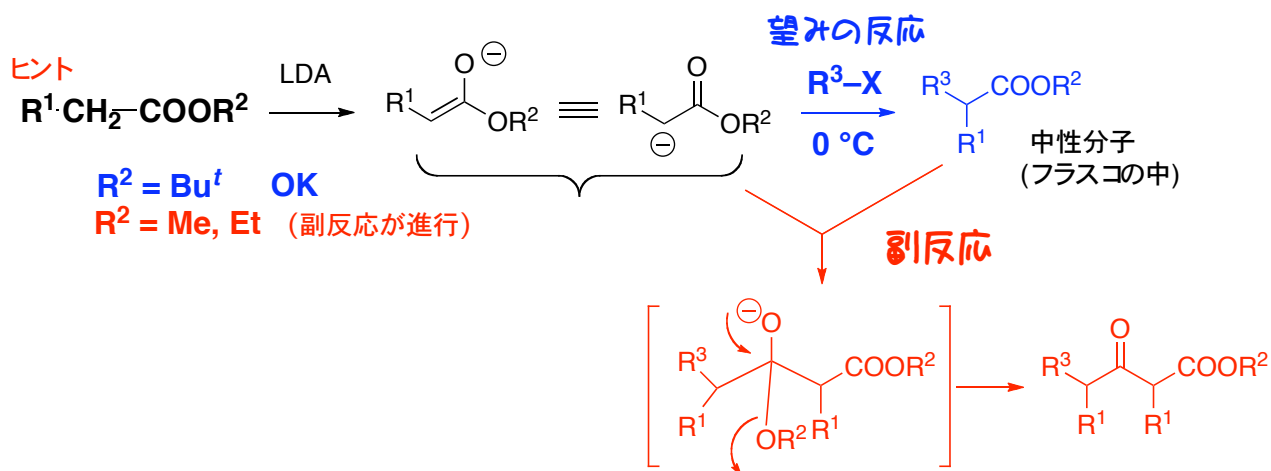
モダンな方法 (エステルのアルキル化) 但し, ケトンではだめ



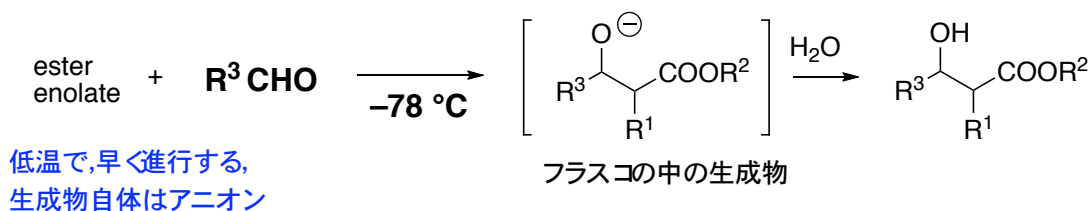
問題: エステルのアルキル化反応では Bu^t エステルを使用しなければならない。Me or Et エステルを使用した場合の副反応を予想せよ。 Bu^t = -CMe₃

問題: アセトンのアルキル化もうまく進行しない。なぜか。

ヒント: poly alkylation, aldol reaction, etc.

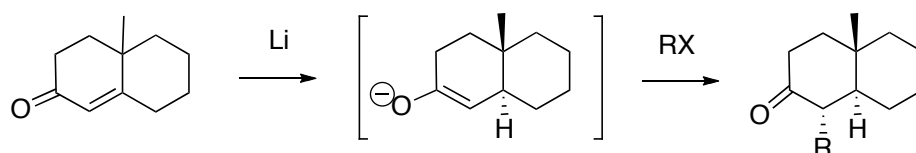
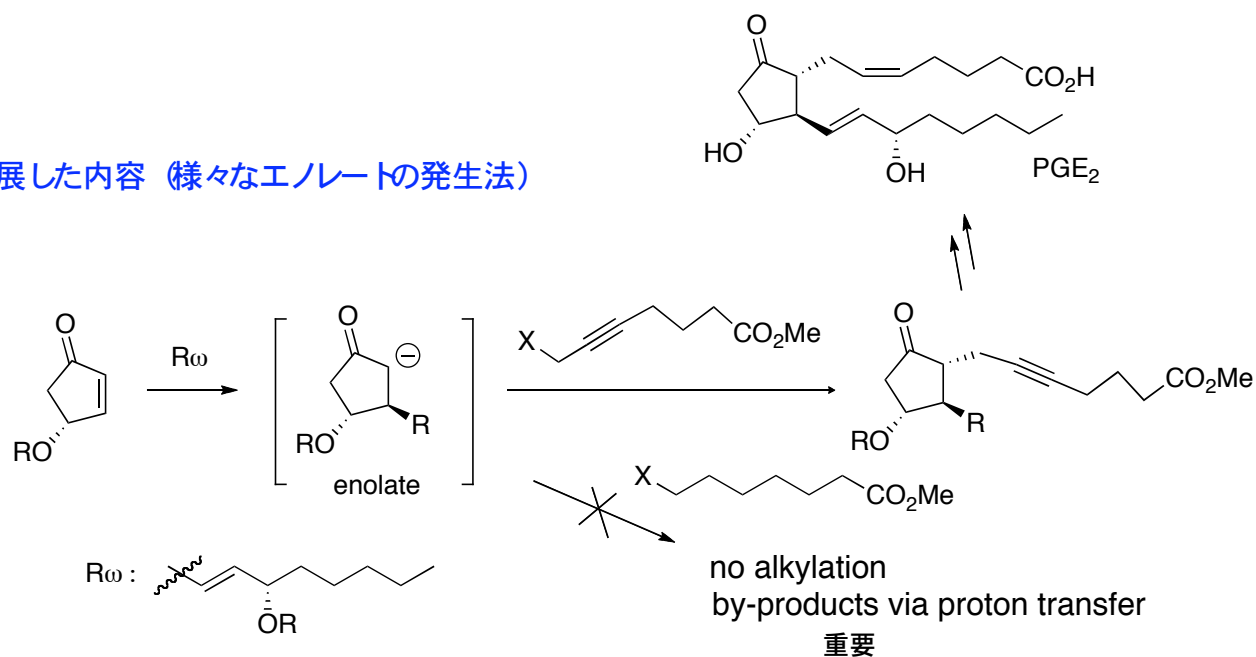


重要: ester enolate のアルドール反応はうまく進行する。

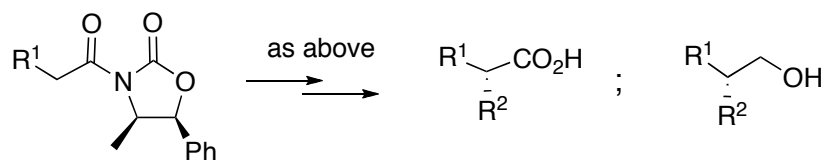
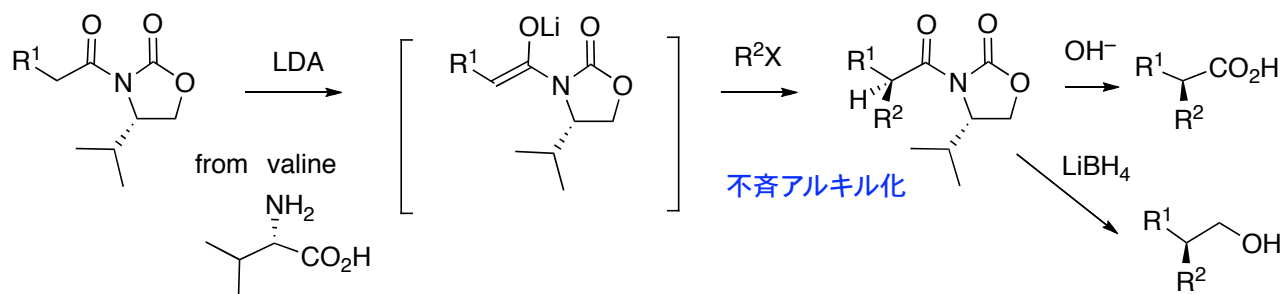


Chapter 23 エステルエノラートとClaisen 縮合 (その4)

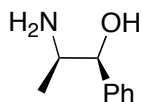
発展した内容（様々なエノレートの発生法）



不斉合成への展開



from Nor-ephedrine

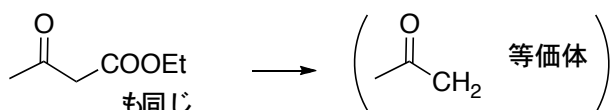
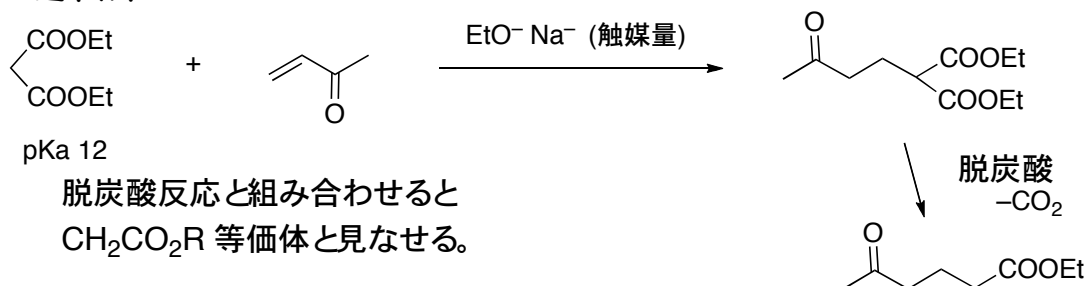


Chapter 23 エステルエノラートとClaisen 縮合 (その5)

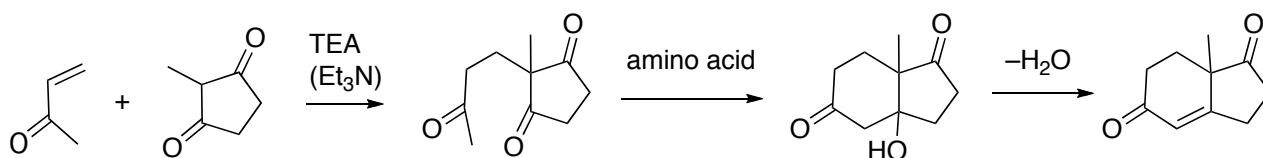
Michael付加 (1,4-addition 反応の一種)

触媒量の base だけで反応が進行する反応機構を理解すること。

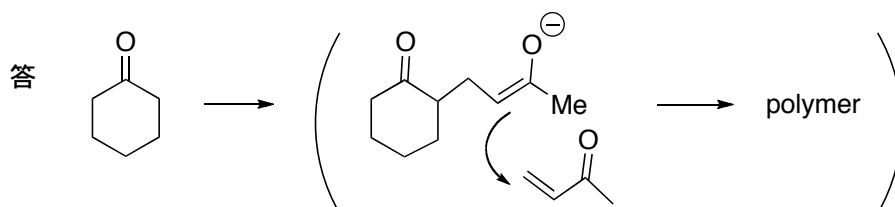
基本反応



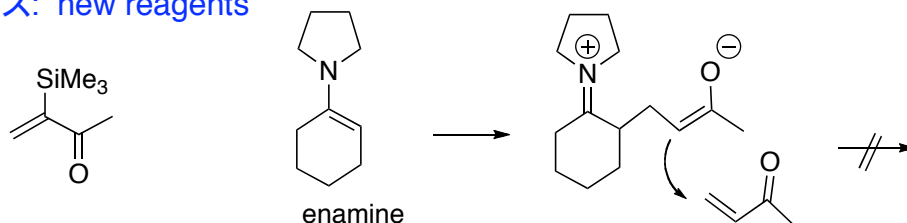
反応例 (3 年後期の学生実験)



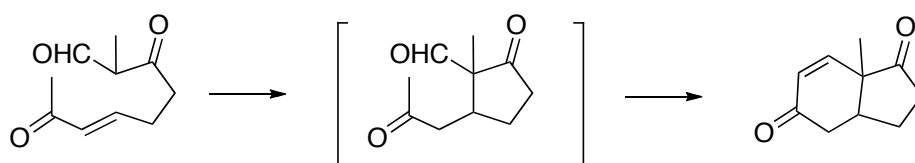
問題 : Michael 反応はマロン酸エステルやアセト酢酸エステルの様に,酸性度の高い (pKa 値が小さい) 化合物を使うとうまく反応するが,ケトンではうまくかない。その理由を考えよ。



トピックス: new reagents



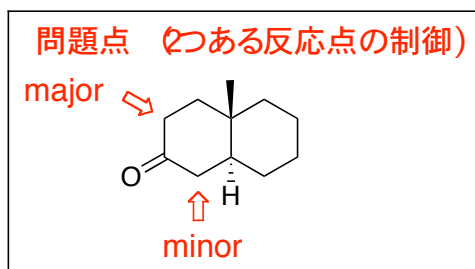
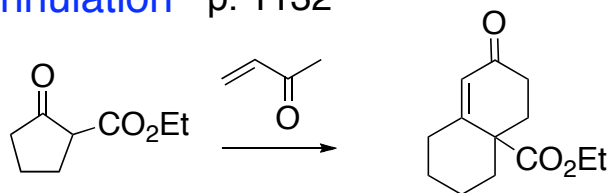
Michael 反応の分子内バージョン G. Stork (Columbia Univ., New York, NY)



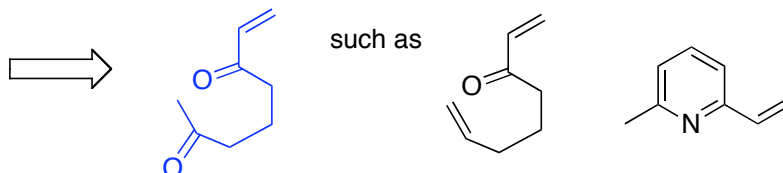
Chapter 23 エステルエノラートとClaisen 縮合 (その6)

Robinson annulation p. 1132

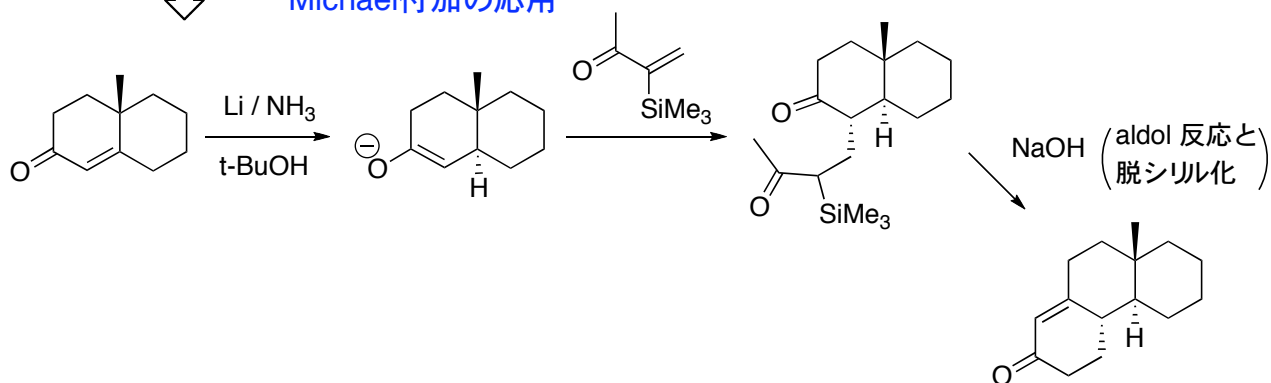
基本反応



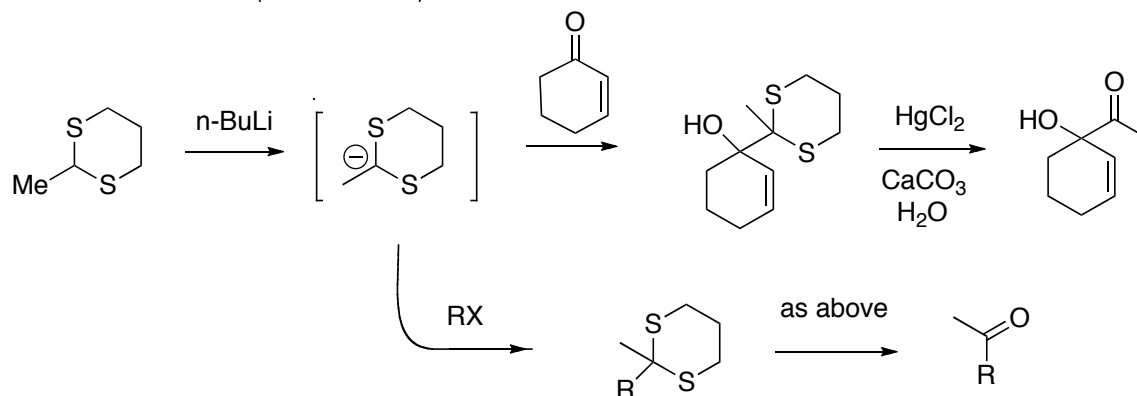
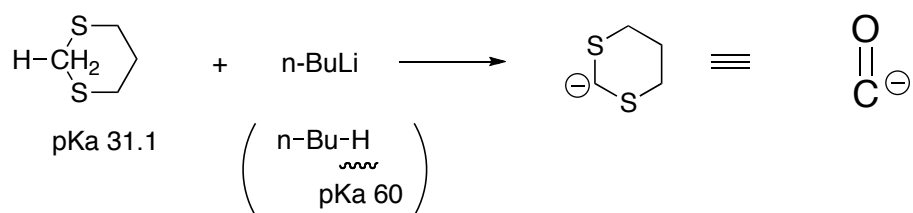
解決策 (1): bisannulation 試薬を用いる



解決策 (2):
Michael付加の応用



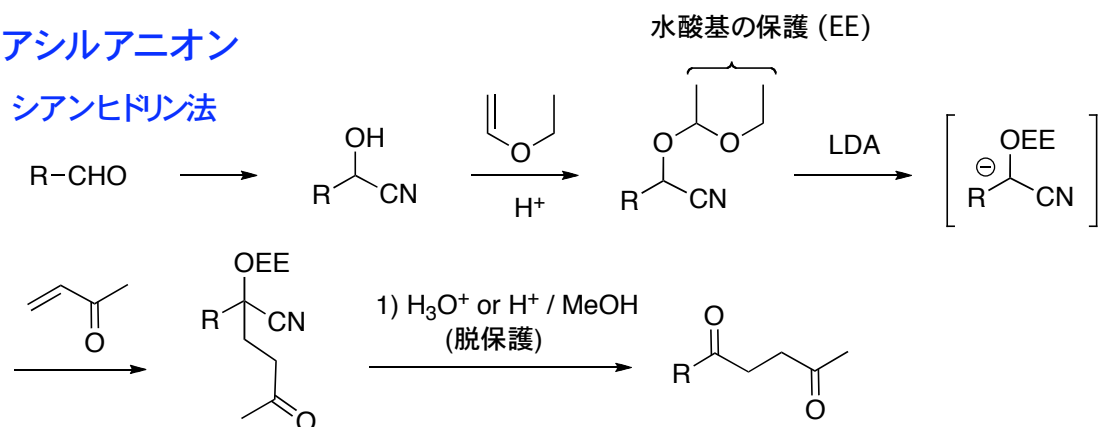
acyl anion (p1134)



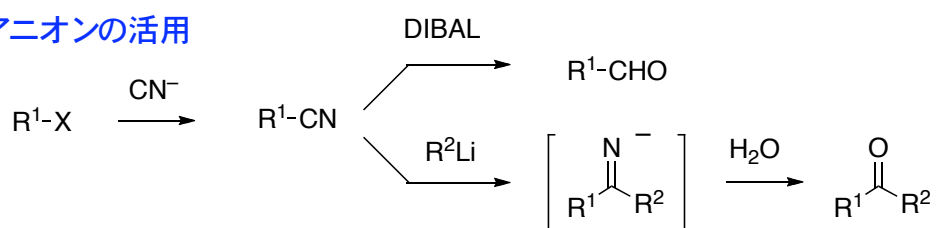
Chapter 23 エステルエノラートとClaisen 縮合 (その7)

その他のアシルアニオン

(1) シアンヒドリン法



(2) CN アニオンの活用



総合問題 23-23 P1141

