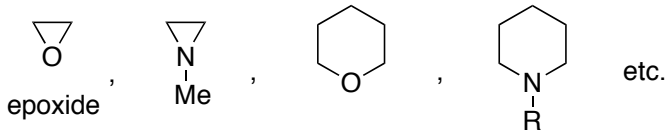
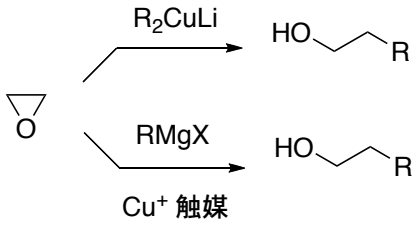
Chapter 25　　ヘテロ環化合物 （ その1 ）

(1)

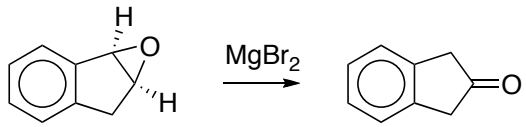




重要

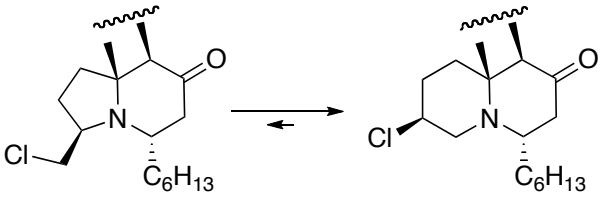
Text には Cu^+ 触媒なしでも進行すると書いてあるが，置換基のついているエポキシドでは Cu^+ 触媒をいれないと反応しない。

練習問題 25–2 (p 1212)

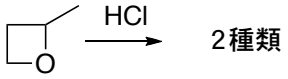


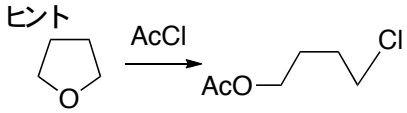
ヒント: ヒドリド移動

練習問題 25–4 (p 1213)

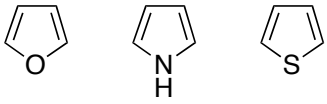


練習問題 25–6 (p 1214); 類似した問題 27-C (p 1243)



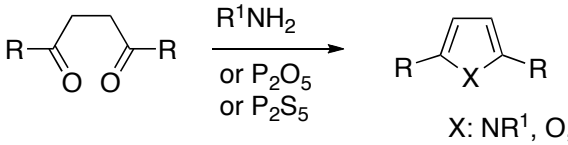


(2)



(電子豊富なヘテロ環の例)

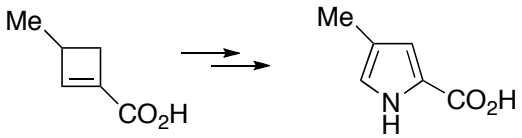
Paal-Knorr合成法　メカニズムは 練習問題　25–9 (p 1217) を参照



X: NR^1, O, S

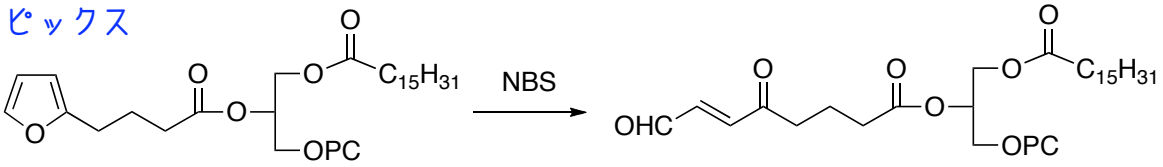
練習問題 25–10 (p 1217)

上記反応を含んでいる。



アリの道しるべフェロモン

トピックス



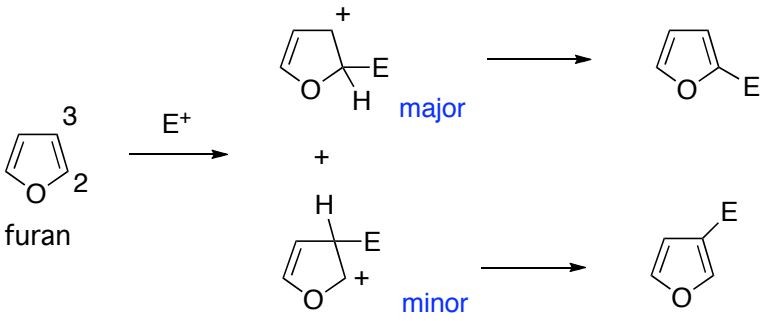
LDL に含まれている不飽和脂質の酸化生成物
(動脈硬化を増悪させる因子のひとつ)

LDL: Low Density Lipoprotein の略。体内にコレステロールを運ぶ役割を担っている。悪玉コレステロールと呼ばれているが，悪ではない。LDL が必要以上に増えると酸化され上，動脈硬化の原因となる。

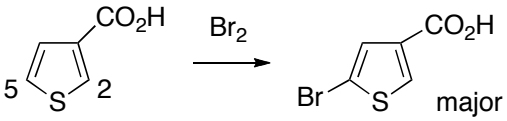
Chapter 25　ヘテロ環化合物 （その2 ）

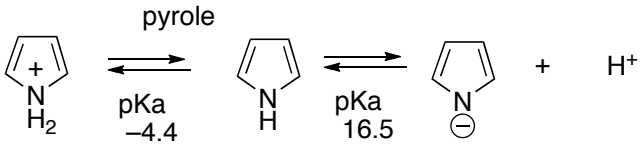
(3) 芳香族性

その他の例
P.1219



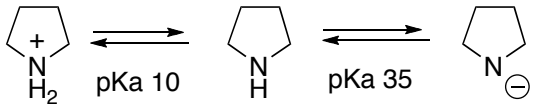
練習問題 25–12 (p 1219)





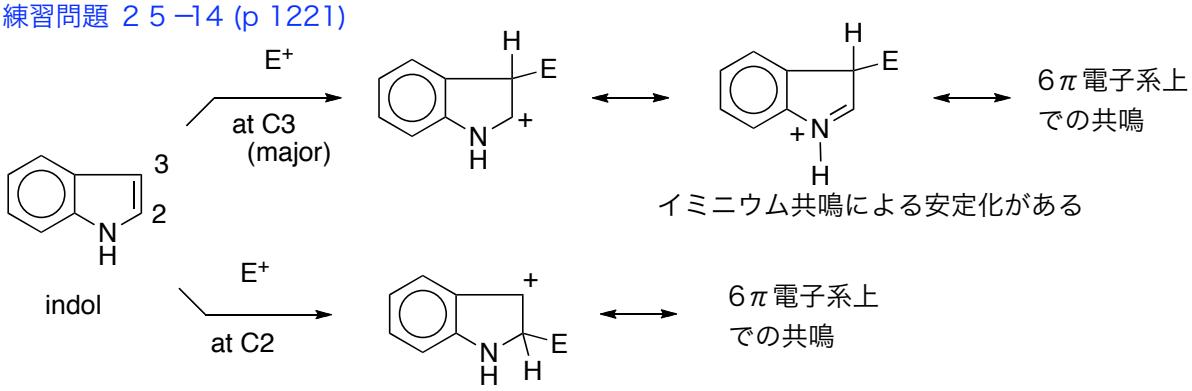
比較的酸性
(ピロールよりも酸性)

cf.



ピロール

練習問題 25–14 (p 1221)



6π電子系上での共鳴

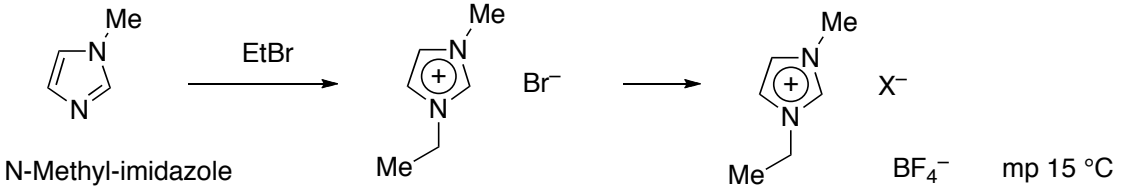
イミニウム共鳴による安定化がある

6π電子系上での共鳴

窒素原子との共鳴無し

トレンディーな話：イオン液体

環境に優しい溶媒，蓄電池，医薬品，宇宙で使える機械油 etc

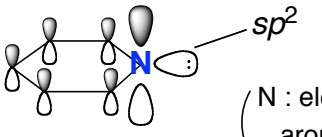


N-Methyl-imidazole

mp 78 °C

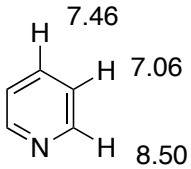
Chapter 25　ヘテロ環化合物 （ その 3 ）

（4） ピリジン　(電子不足しているヘテロ環の例)



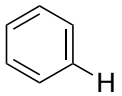
π電子系

(N : electron negativity が大きいため
aromatic ring が positive になる)

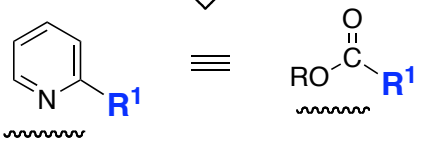


NMR からわかる

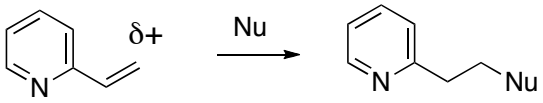
cf.

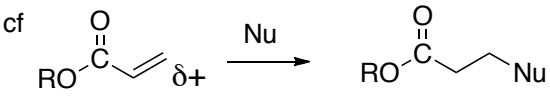


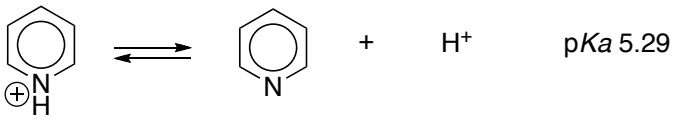
7.27



ester と同じ程度に電子を引きつける



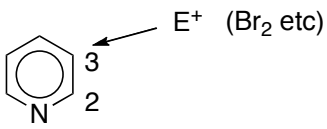




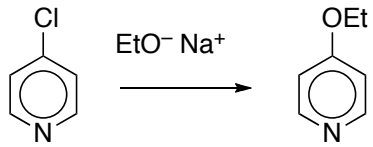
cf. $R_3NH^+ \rightleftharpoons R_3N + H^+$　　p*Ka* ≈ 10

ピロールとの違いも把握すること。

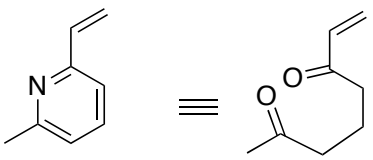
(5) pyridine の反応

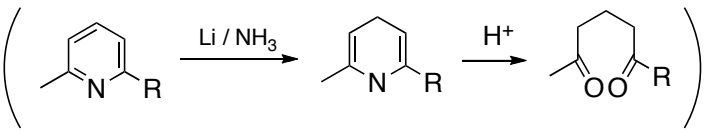


- Chichibabin 反応　P.1226

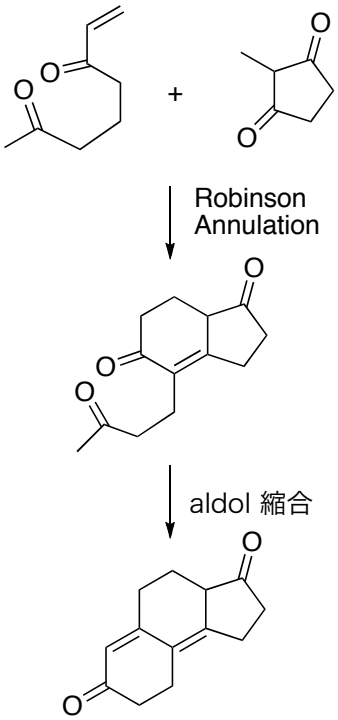


- Damishefski bisannulation 試薬

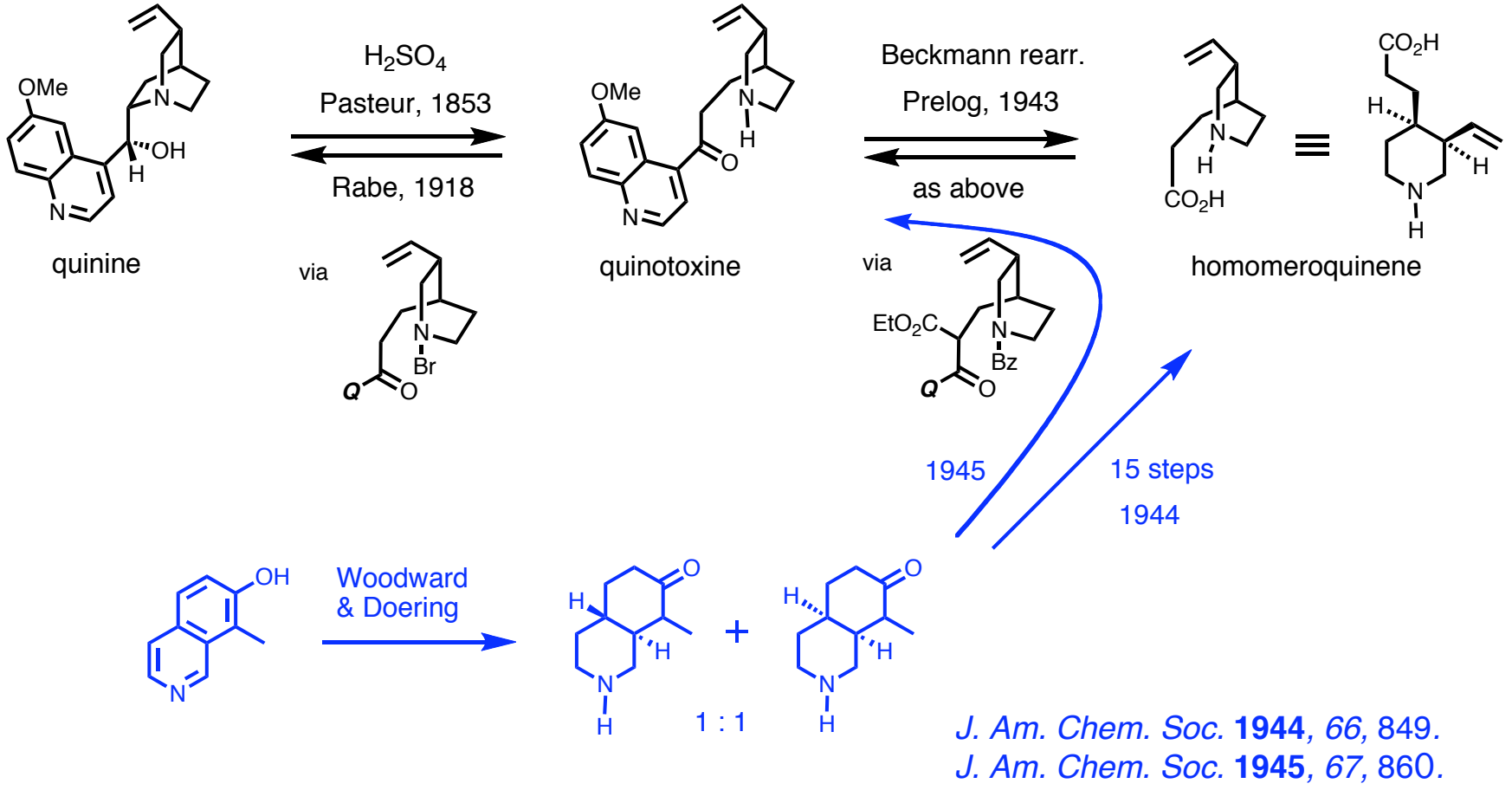




bisannulation 試薬の一般式



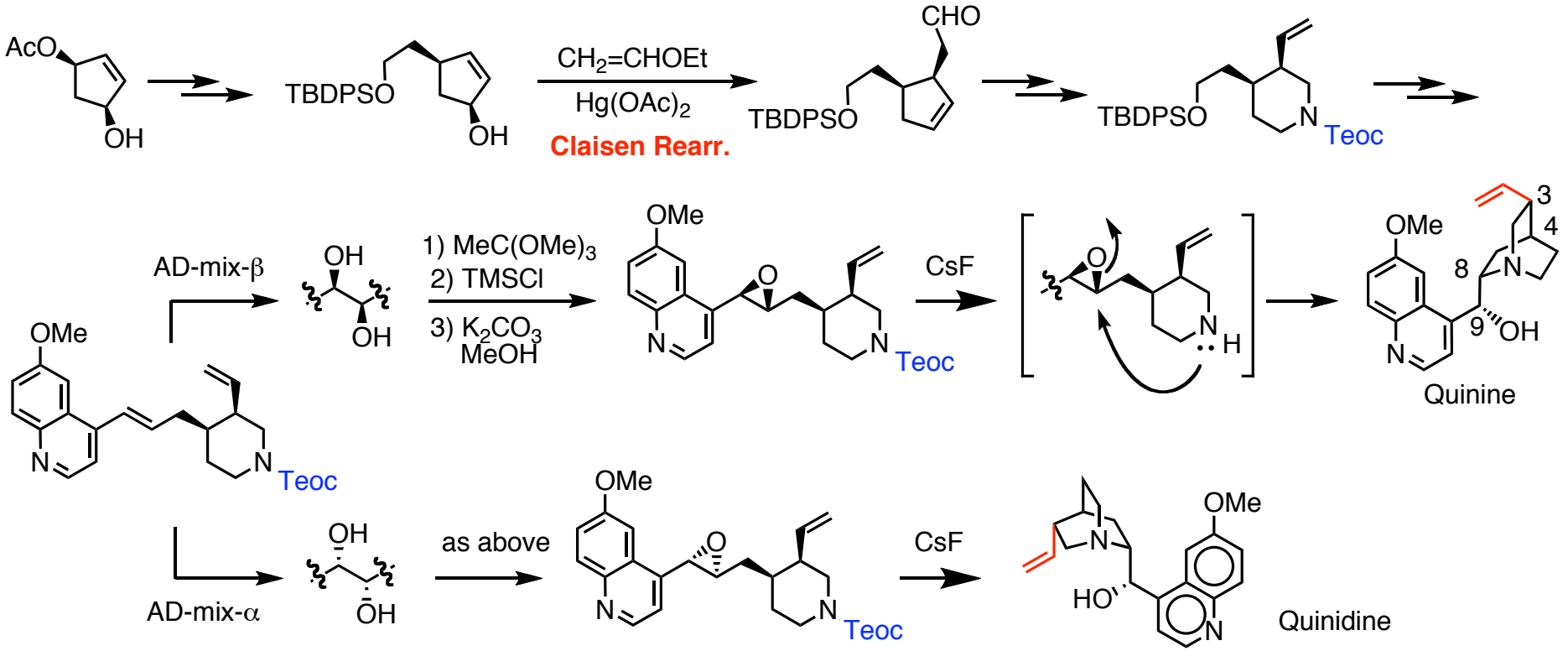
Synthetic Efforts of the Intermediate, Quinotoxine

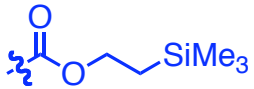
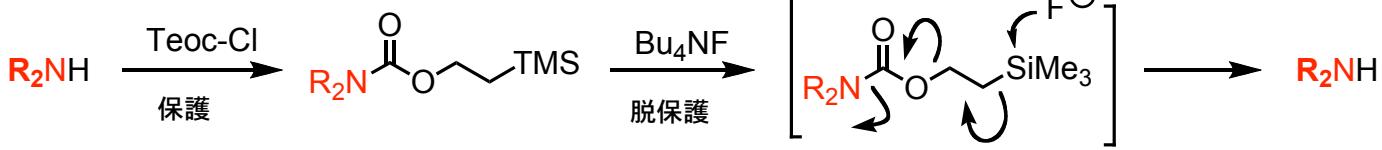


J. Am. Chem. Soc. **1944**, *66*, 849.
J. Am. Chem. Soc. **1945**, *67*, 860.

Completely Stereocontrolled Synthesis of Quinine and Quinidine

Y. Kobayashi *et al., Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 3783; **2005**, *46*, 6381



Teoc : 

(酸性条件,アルカリ性条件下で安定な窒素原子の保護基。しかも, 保護機として従来用いられていた Ts 基よりも簡単に除去できる。)