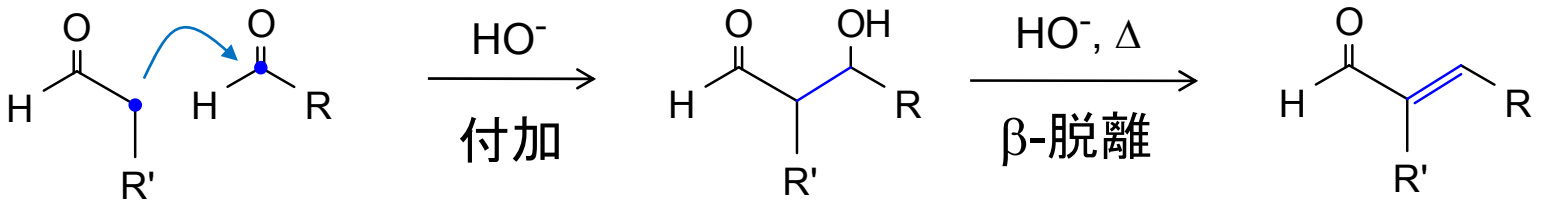
23章エステルエノラートとClaisen縮合　　2009年11月４日

要点

１）アルドール反応の復習
２）Claisen 縮合
３）Dieckmann 縮合
４）逆合成解析
５）β－ジカルボニル化合物のアルキル化
６）3－ケト酸の脱炭酸反応
７）アセト酢酸エステル合成法
８）マロン酸エステル合成法
９）Michael 付加とRobinson 環化の復習
１０）アルカノイルアニオン等価体
　　①環状チオアセタール、②チアゾリウム塩

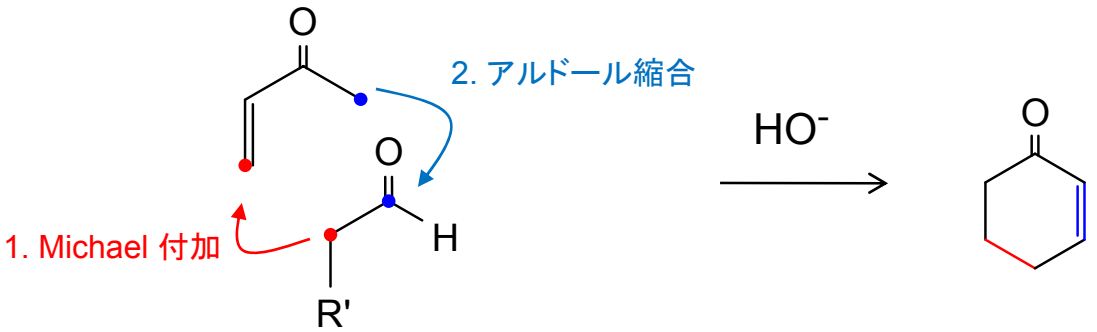
「ケトン、アルデヒド」の章で出てきた反応のうち重要反応の復習

アルドール縮合

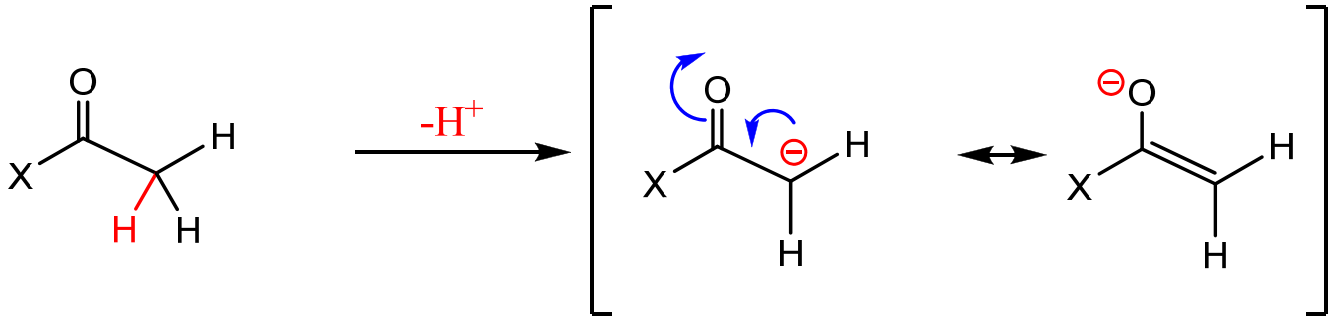


Michael 付加

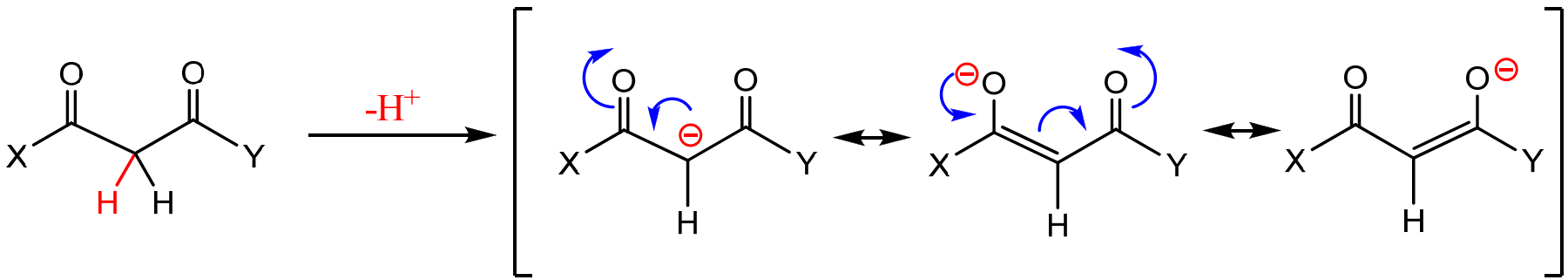
Robinson 環化



共鳴安定度と pKa



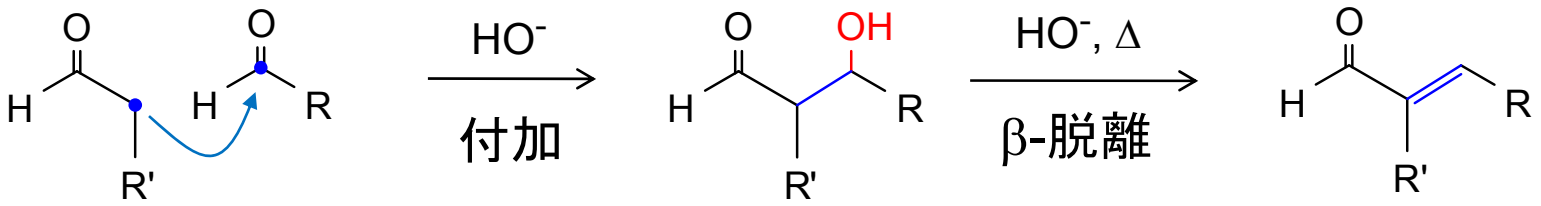
X	$N(CH_3)_2$	OCH_3	CH_3	Cl
pK_a	30	25	20	16



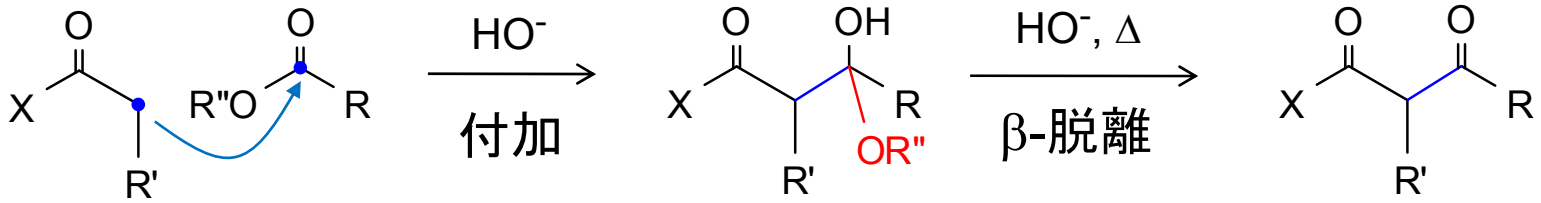
X	OCH_3	CH_3	CH_3
Y	OCH_3	OCH_3	CH_3
pK_a	13	11	9

アルドール縮合と Claisen 縮合の違い

アルドール縮合

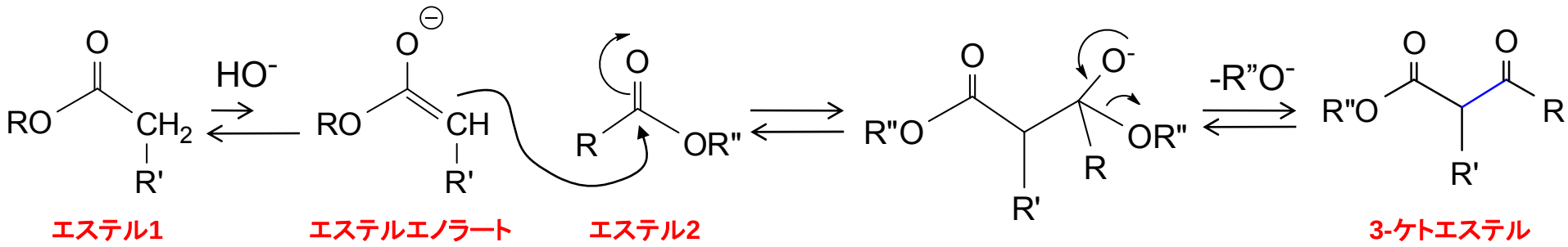


Claisen 縮合



エステル （求核的付加脱離）

Claisen 縮合の反応機構 （平衡が右に片寄る理由：生成物の共鳴安定度が高い）



教科書に見るClaisen 縮合の特徴

１. 生成物のアニオンは共鳴安定化大きい → 平衡が右に片寄る

２. ∴生成物に、酸性のα-水素がない時にはうまくいかない（p.1120）

３. 逆 Claisen 縮合（p.1121 上図）
　　α-水素がない生成物は簡単に逆反応が進行。

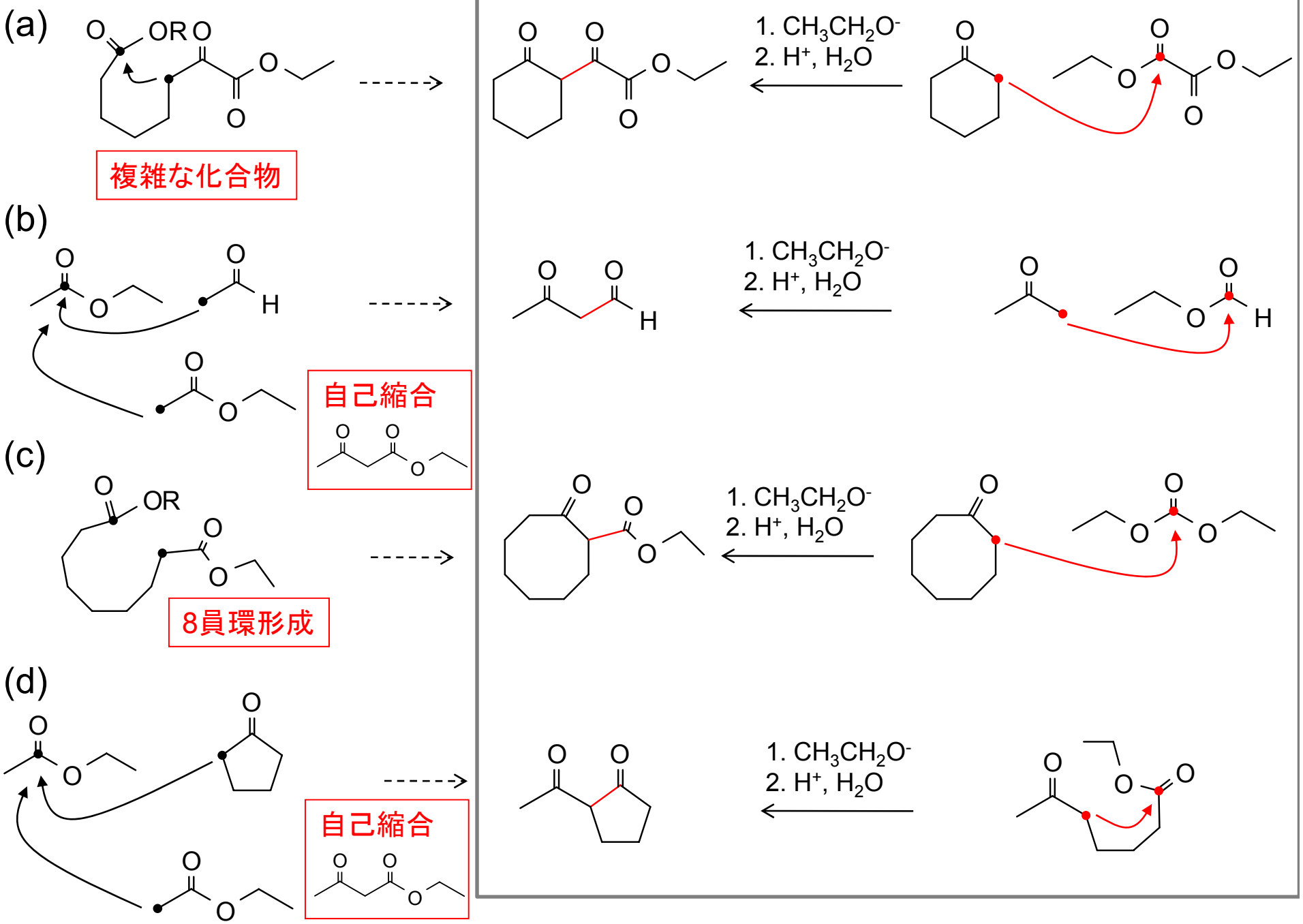
４. 混合 Claisen 縮合①（p.1121 下図）
　　２つのエステルが違う種類でも場合によっては選択的に進行。

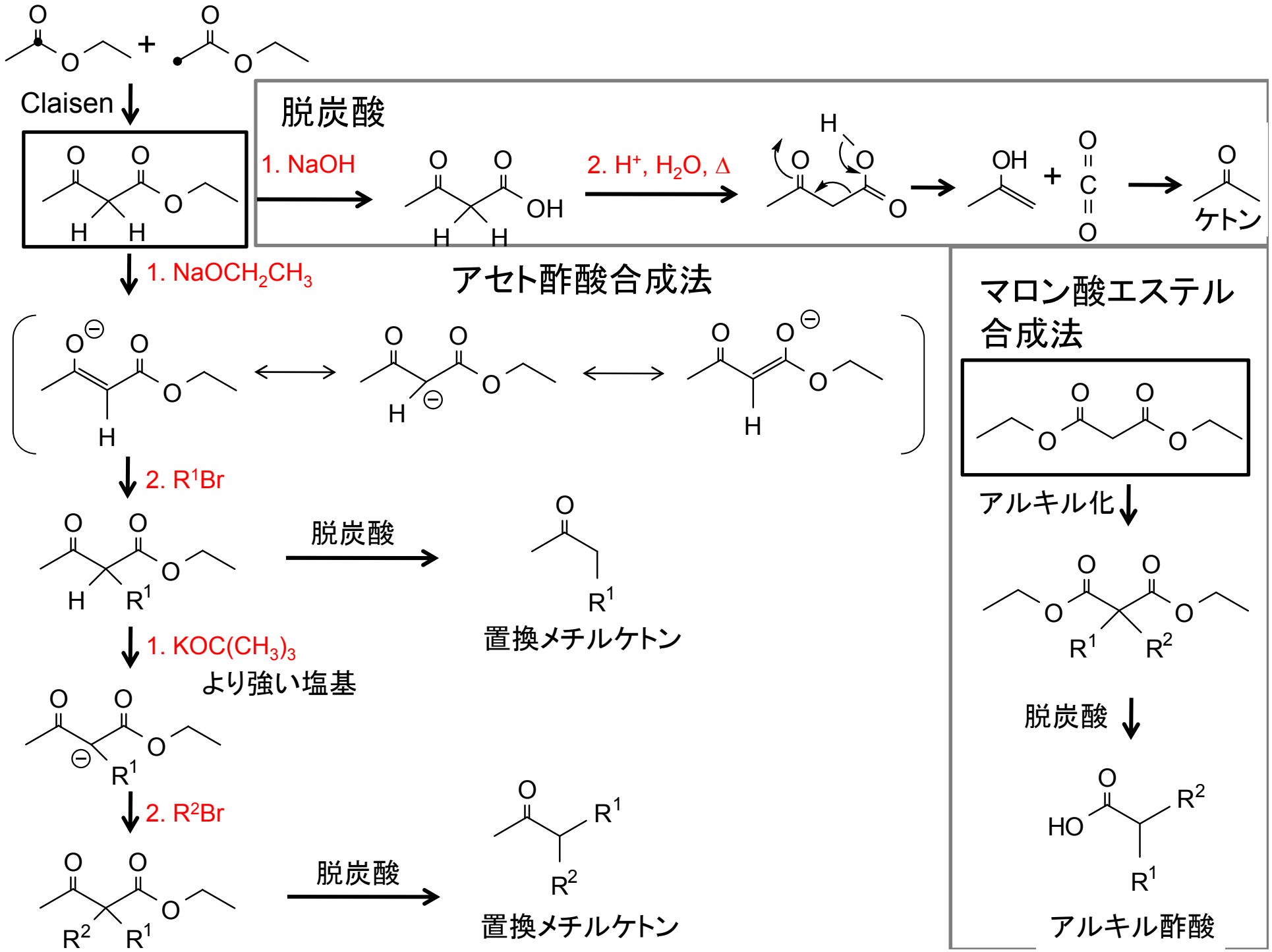
５. 混合 Claisen 縮合②（p.1124 上図）
　　ケトンとエステルで縮合。ケトンのα-水素の酸性度の方が大きい。

６. Dieckmann 縮合（p.1122）
　　分子内 Claisen 縮合。５，６員環生成。α-水素がある生成物選択的。

７. 逆合成解析（p.1124下図、p.1125上図）
　　練習問題23-8 を次にやってみる。

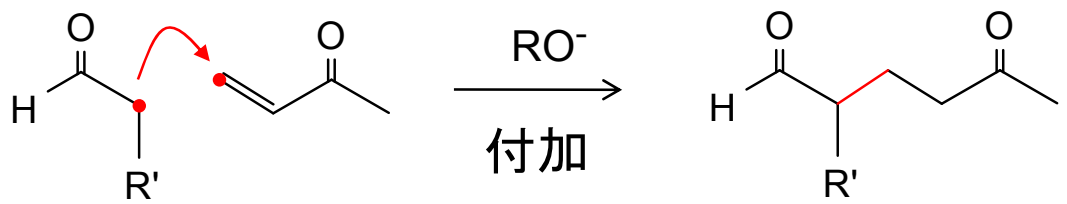
練習問題23-8

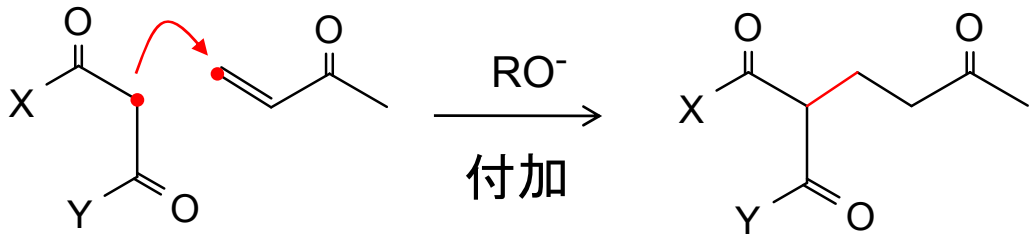

(a)
複雑な化合物
1. $CH_3CH_2O^-$
2. H^+, H_2O
(b)
自己縮合
1. $CH_3CH_2O^-$
2. H^+, H_2O
(c)
8員環形成
1. $CH_3CH_2O^-$
2. H^+, H_2O
(d)
自己縮合
1. $CH_3CH_2O^-$
2. H^+, H_2O


Claisen
脱炭酸
1. NaOH
2. H+, H2O, Δ
ケトン
1. NaOCH2CH3
アセト酢酸合成法
2. R1Br
脱炭酸
置換メチルケトン
1. KOC(CH3)3
より強い塩基
2. R2Br
脱炭酸
置換メチルケトン
マロン酸エステル
合成法
アルキル化
脱炭酸
アルキル酢酸

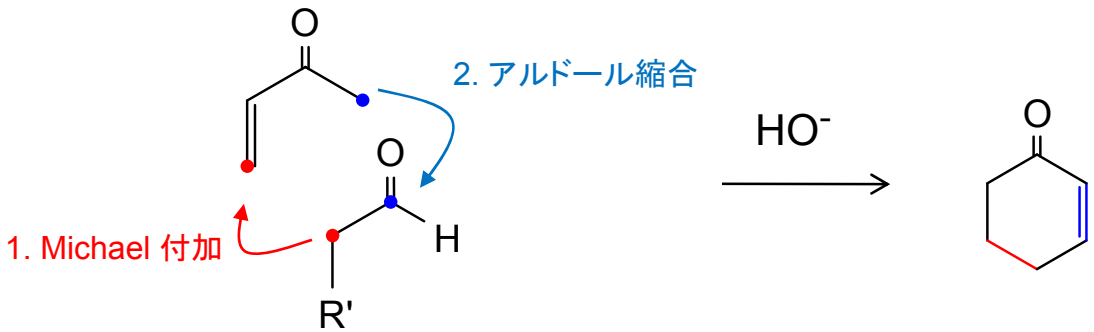
β-ジカルボニルアニオンのマイケル付加など

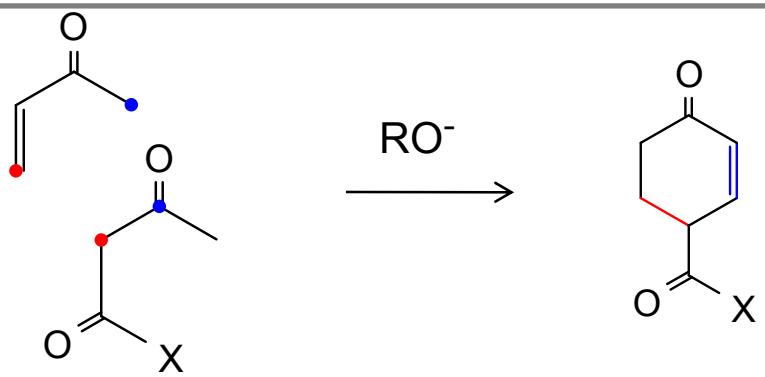
Michael 付加



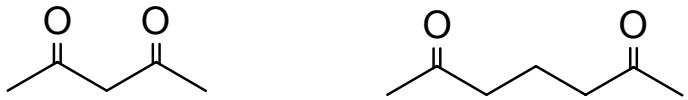


Robinson 環化



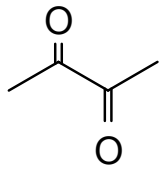


1,3-ジカルボニル　1,5-ジカルボニル

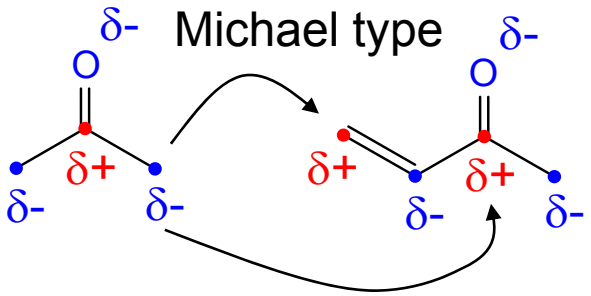


奇数個の炭素をはさんだジカルボニルは容易に合成できる。

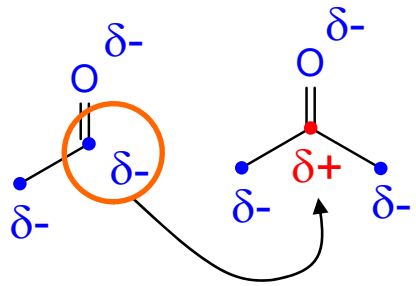
1,2-ジカルボニルはどうやって合成？



δ+ と δ- が反応する



通常 δ+ の所を δ- に転換する方法



アシルアニオン
等価体

1）ジチオアセタール（p.1134）
2）チアゾリウム塩（p.1135）

中間試験のためには、次の勉強をしておいてください
（正しく反応機構をかけるように）

19章　章末問題　２３、２７

20章　章末問題　３７、４７、５１、５４
　　練習問題　２０－２１

23章　章末問題　２６、２８、２９