

18章：今回の要点

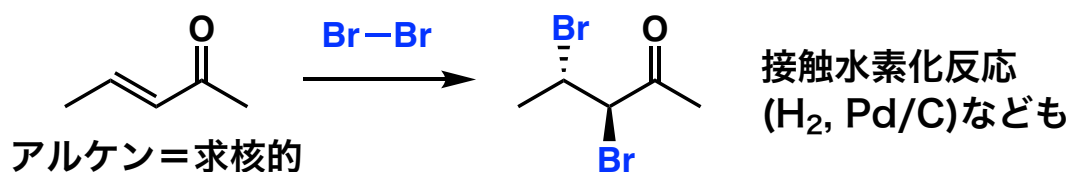
18章 エノール、エノラートとアルドール縮合： p1110-1114

- (1) エノラートイオンの共役付加(1,4-付加)
= Michael 反応
- (2) Robinson 環化(6員環エノンの合成法)：
①Michael 付加 + ②分子内アルドール縮合
の組み合わせ
- (3) Robinson 環化を用いる環状化合物の合成

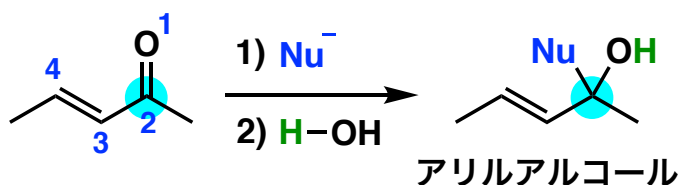
Robinson 環化の使い方を理解する

復習： α, β -不飽和カルボニル化合物の反応形式

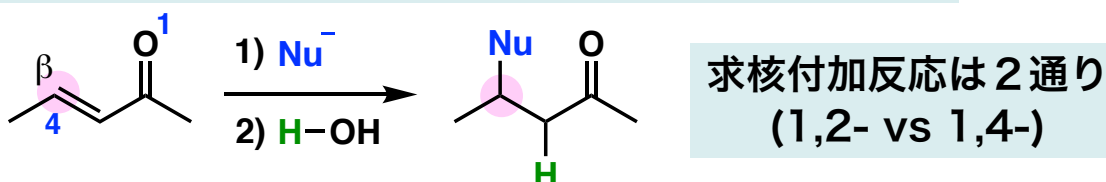
1) 求電子付加反応：アルケン単独の反応(12章)



2) 1,2-付加(直接付加)：カルボニル基単独の反応

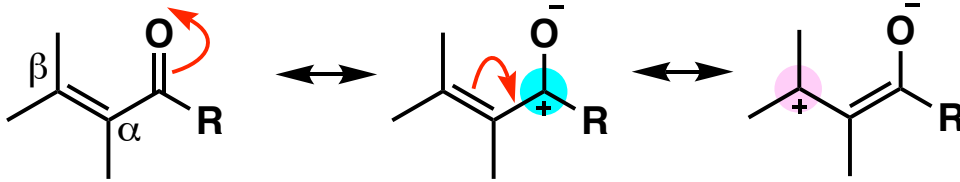


3) 1,4-付加(共役付加)：共役系全体が関与する反応



復習：1,2-付加

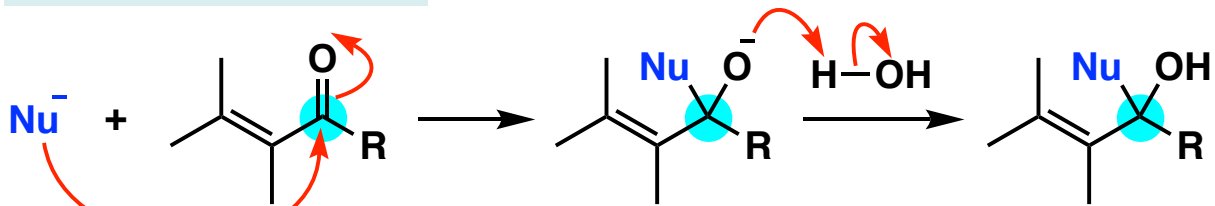
共鳴構造：2つの求電子位置



求核剤はカルボニル炭素とβ炭素のどちらにも付加できる

試薬の性質で付加の位置が決まる

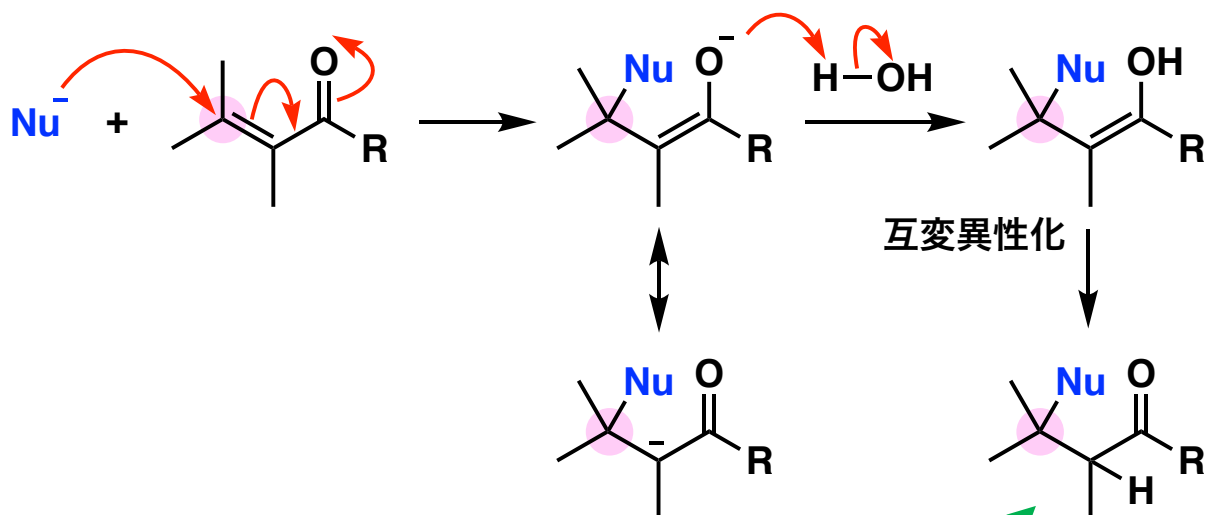
1,2-付加(直接付加)



Nu^- = ヒドライドイオン、有機リチウム反応剤、
Grignard 試薬 (強塩基性求核剤)

復習：1,4-付加

1,4-付加(共役付加)

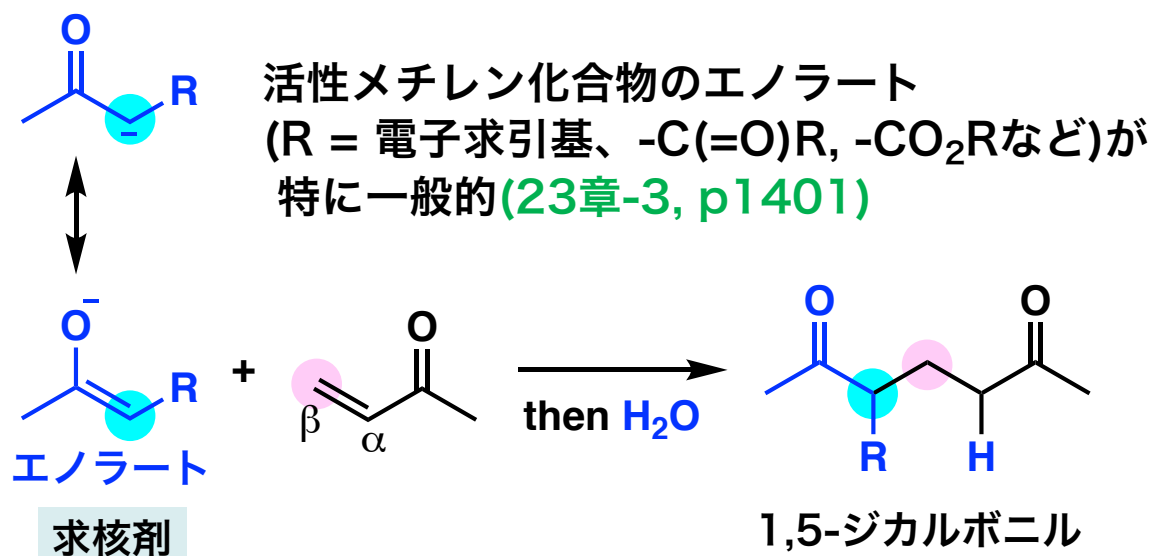


反応全体としては二重結合への付加

Nu^- = X^- , $-\text{CN}$, RSH , ROH , RNH_2 (弱塩基性求核剤)
 R_2CuLi 有機キュプラート

重要：18-11 エノラートイオンの共役付加 p1110

Michael 反応：エノラートの α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加(1,4-付加)

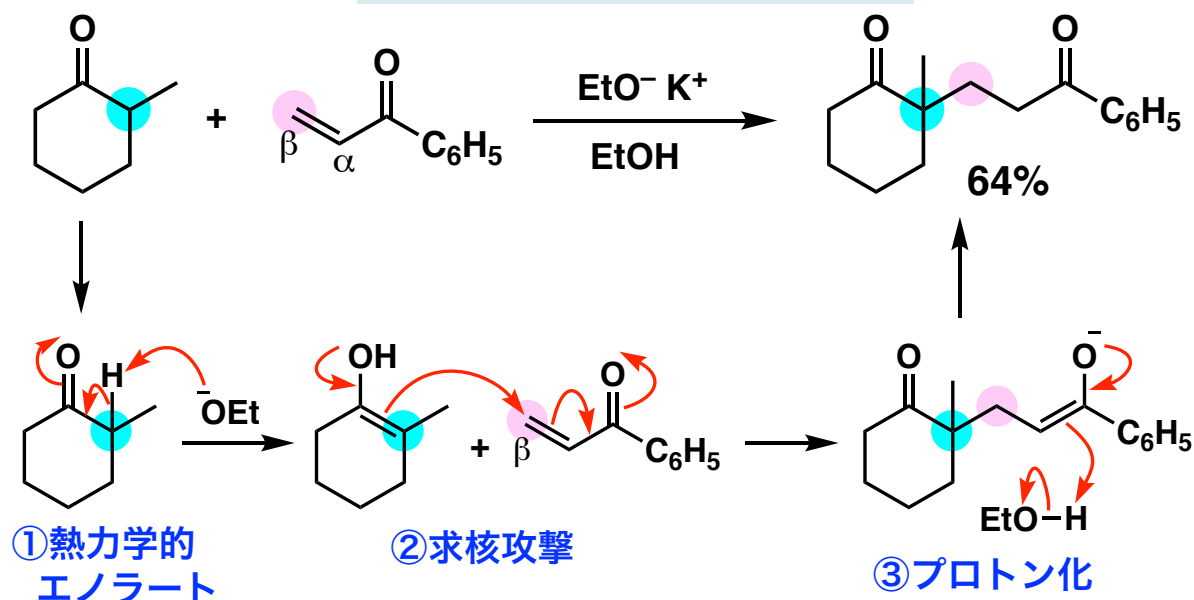


18-11：エノラートイオンの共役付加 p1110

Michael 付加：エノラートの α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加(1,4-付加)

反応例：

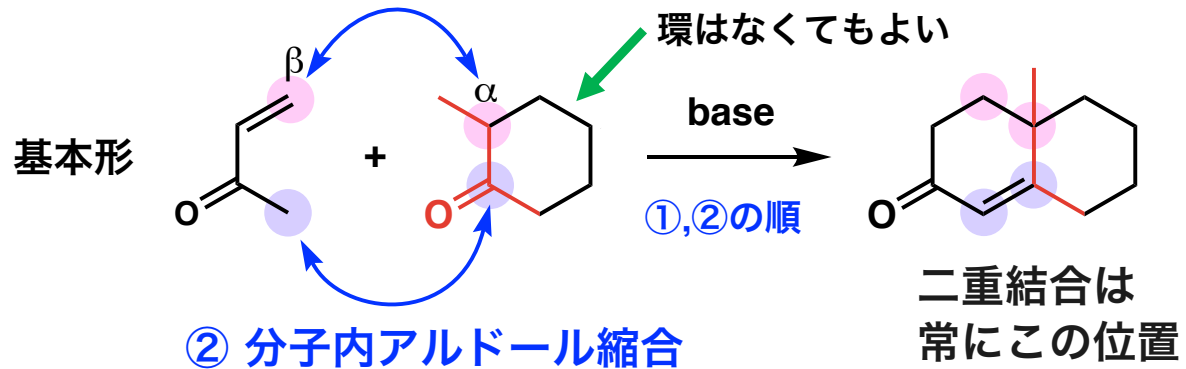
熱力学的エノラート生成条件



重要：18-11 Robinson 環化 p1111

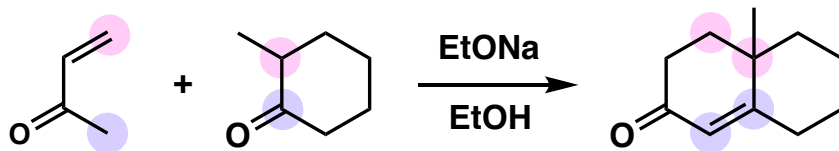
Robinson 環化：Michael 付加と分子内アルドール縮合を
組み合わせた6員環形成反応

① Michael 付加(熱力学的エノラート)

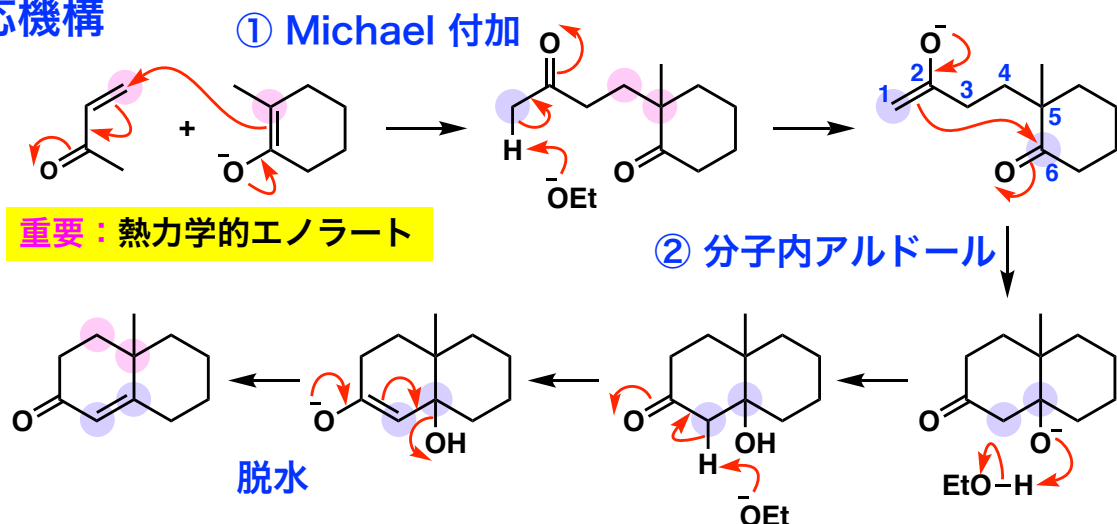


2つの炭素-炭素結合形成で6員環エノンが得られる

18-11 : Robinson 環化 p1111



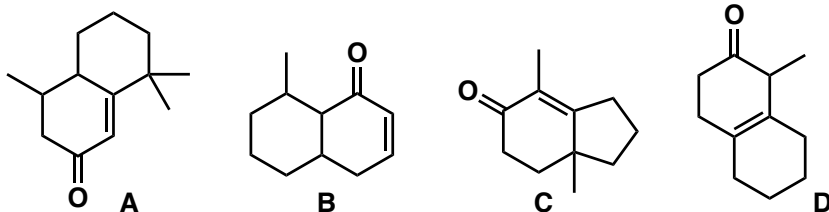
反応機構



アルドール付加体ではなく、エノンを直接与える場合が多い

練習問題

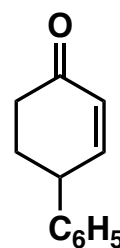
次の化合物のうち、Robinson 環化で合成できるものはどれか



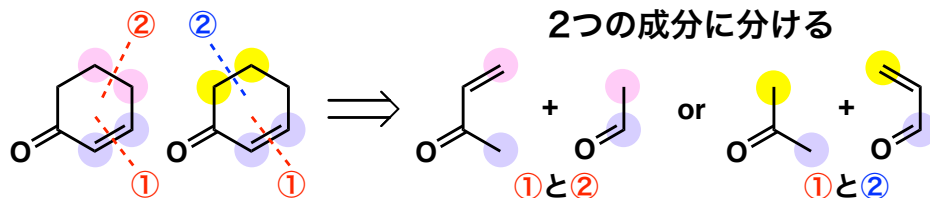
18-11 : Robinson 環化を利用した合成計画 p1112

練習問題18-28

Robinson 環化を用いて
右の化合物の合成法を
提案せよ



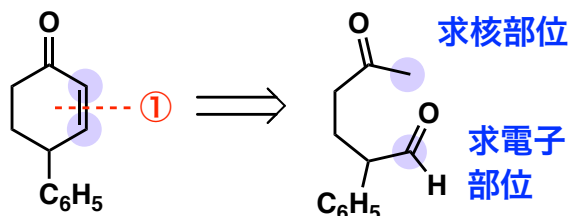
考え方



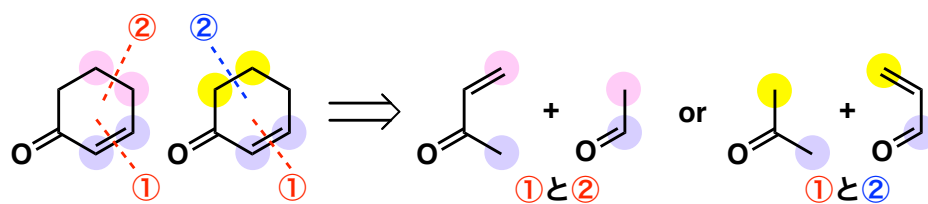
Robinson環化の部分構造の逆合成

① : 分子内アルドール縮合
② or ② : Michael 付加

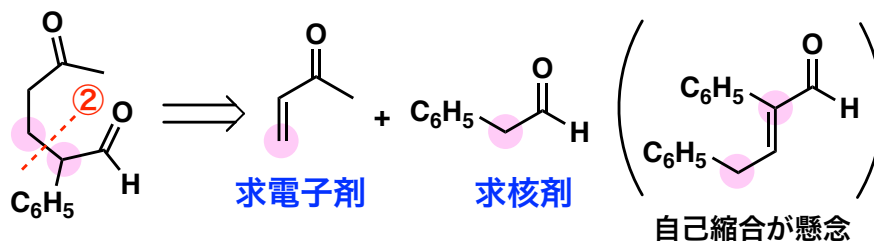
①分子内アルドール縮合に
対応する切断



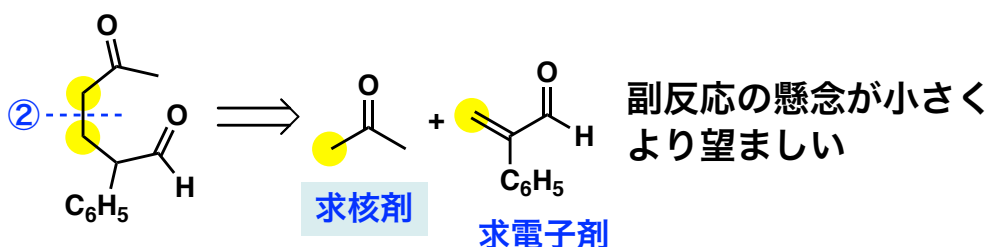
18-11 : Robinson 環化を利用した合成計画 p1112



② or ② Michael 付加に対応する切断

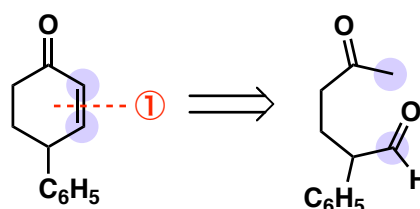


アルデヒドはケトンよりも容易にアルドール縮合するので不適當

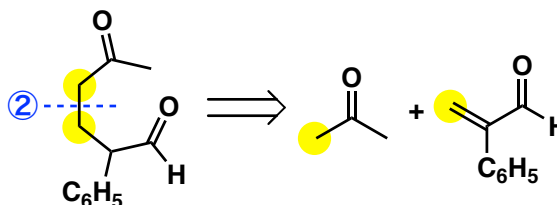


18-11 : Robinson 環化を利用した合成計画 p1112

①分子内アルドール縮合に対応する切断



② Michael 付加に対応する切断



解答 :

