

20章：今回の要点

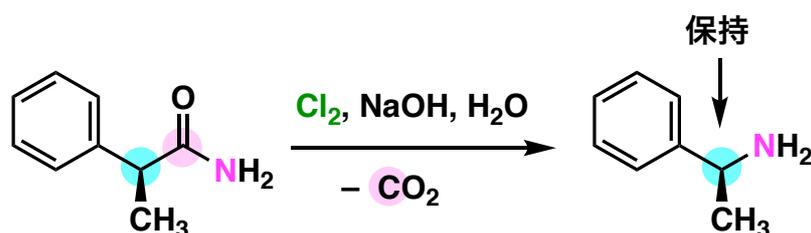
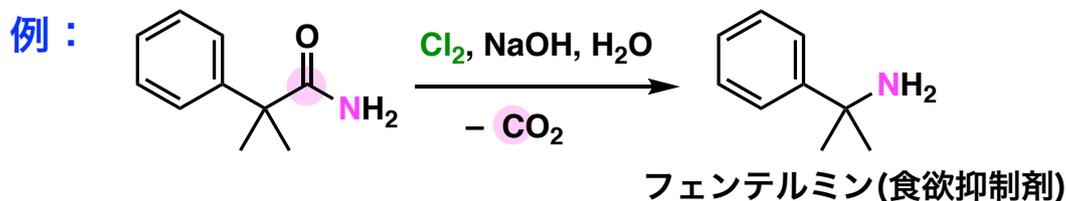
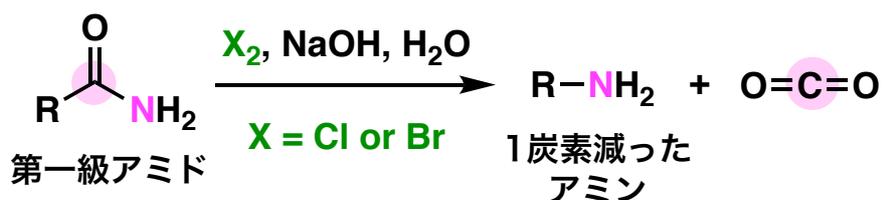
20章 カルボン酸誘導体：p1226-1234

- (1) アミダートとそのハロゲン化：
第一級アミドのHofmann 転位と反応機構
- (2) ニトリルの性質
- (3) ニトリルの反応
 - ・加水分解(イミド酸-アミド互変異性)
 - ・有機金属反応剤との反応
 - ・ヒドリド還元

ニトリルをカルボン酸誘導体の等価体として
使いこなせるように

20-7：Hofmann 転位 p1226

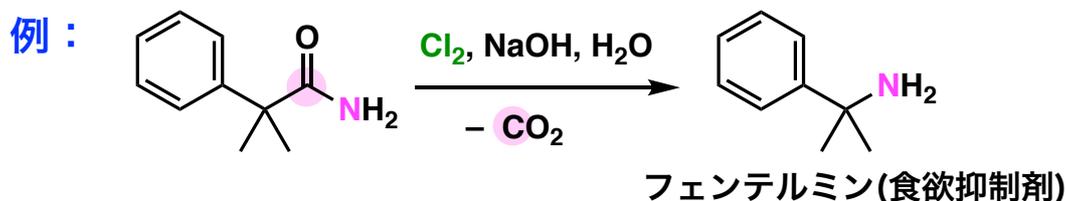
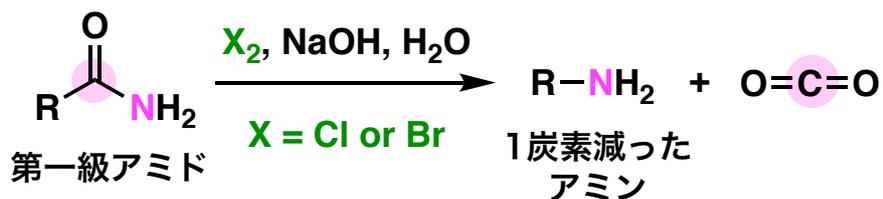
第一級アミドを1炭素減ったアミンへ分解する反応



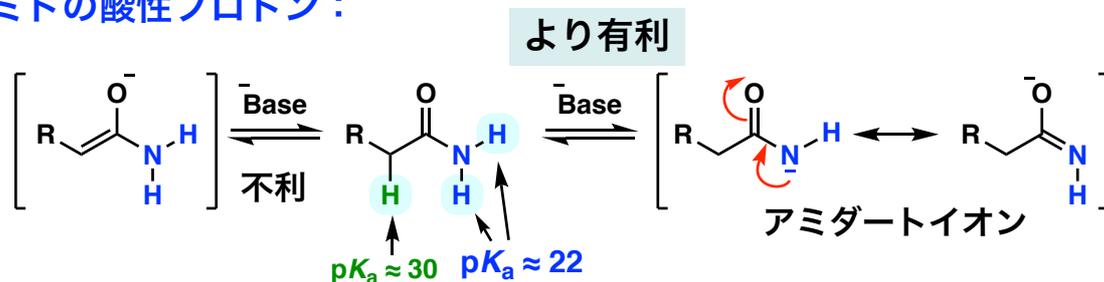
重要：立体化学は保持される

20-7 : Hofmann 転位 p1226

第一級アミドを1炭素減ったアミンへ分解する反応

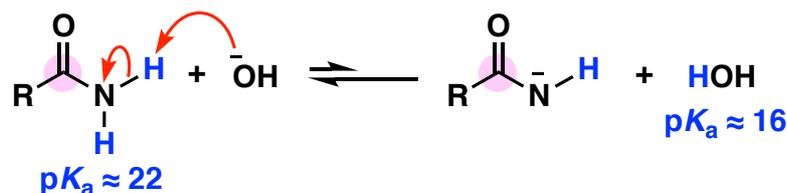


アミドの酸性プロトン：

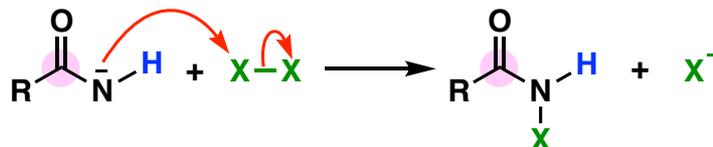


20-7 : Hofmann 転位の反応機構 p1227

段階1 : アミダートの生成(不利な反応、平衡は原料に傾く)

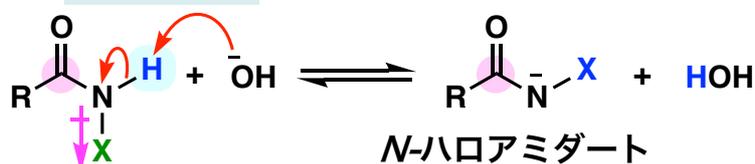


段階2 : ハロゲン化(有利な反応) この段階が非常に速い→アミドの加水分解は進行しない



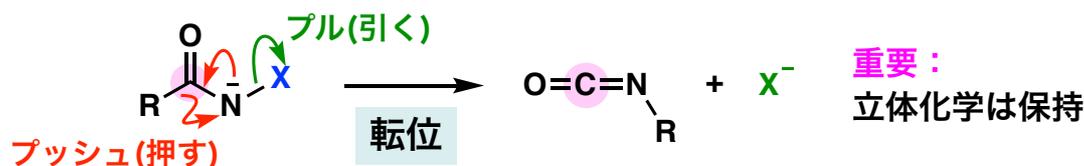
段階3 : N-ハロアミダートの生成

酸性度向上 脱プロトン化されやすい



20-7 : Hofmann 転位の反応機構 p1227

段階4 : ハロゲン化イオンの脱離を伴う転位(重要)

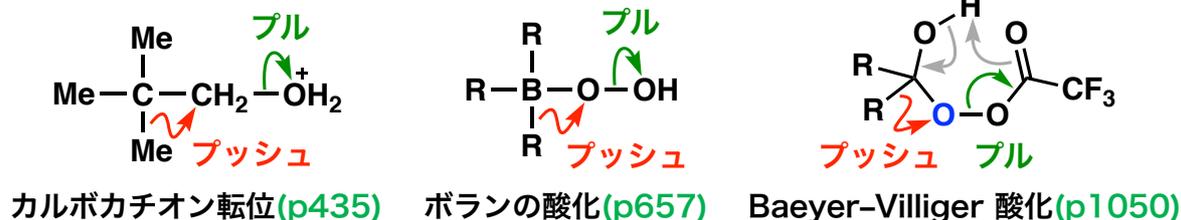


段階5 : イソシアナートの水和と自発的な脱炭酸

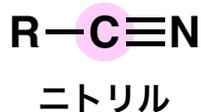


注意 : イソシアナートの反応点は求電子的な炭素原子

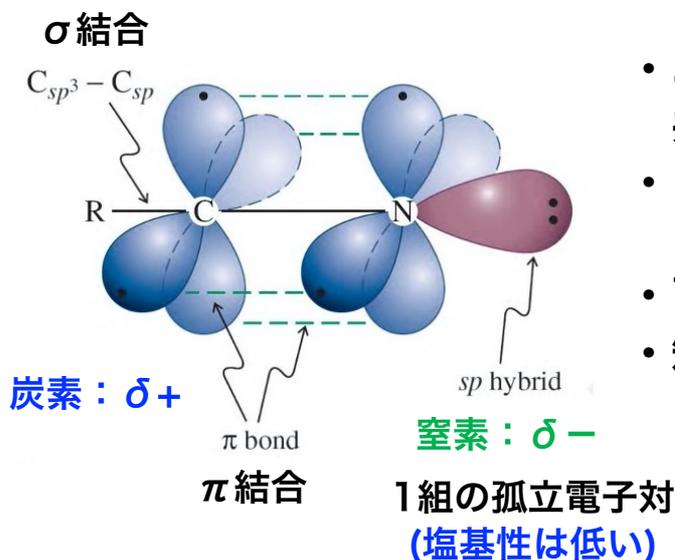
類比 : プッシュプル遷移状態



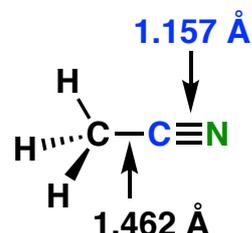
20-8 : ニトリルについて p1230



ニトリルはカルボキシ炭素と同じ酸化状態の炭素原子をもつ
→容易に他のカルボン酸誘導体へ変換できる



- ニトリルの炭素と窒素は共に **sp 混成**
- アルキンの混成状態と構造に似ている
- 直線構造
- 短い結合



20-8 : ニトリルの命名法 p1229

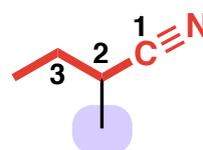
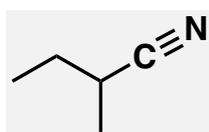
非環状(鎖状)ニトリル :

- ・ CN基を含む最長鎖を特定し母体アルカンに "nitrile" をつける
- ・ CNの炭素が最長鎖の炭素原子の一つとなり、CNの炭素がC1

アルカン (alkane) → アルカンニトリル (alkanenitrile)

注意 : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ はプロパンニトリル。エタンニトリルではない

例 :



ブタン (butane)



ブタンニトリル (butanenitrile)

答 : 2-メチルブタンニトリル (2-methylbutanenitrile)

注意 : プロパンニトリルではない

20-8 : ニトリルの命名法 p1229

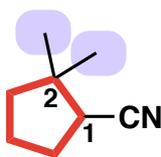
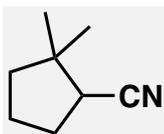
環上ニトリル :

CN基が結合した環を特定し名称をつける
CN基が結合した炭素がC1

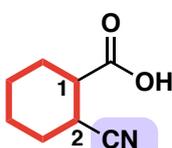
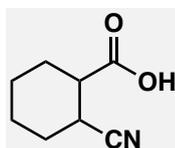
シクロアルカン (cycloalkane) → シクロアルカンカルボニトリル (cycloalkane carbonitrile)

CN基を置換基として命名する場合は、シアノ(cyano)基と呼ぶ

例 :



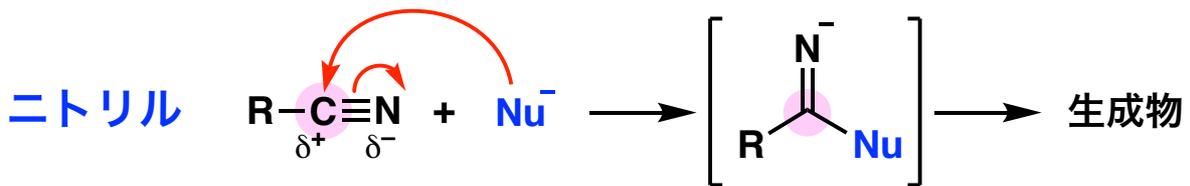
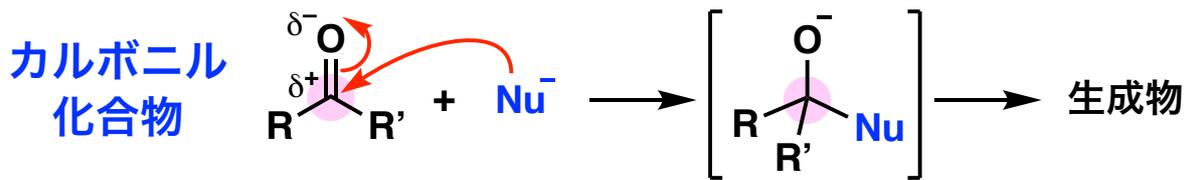
答 : 2,2-ジメチルシクロペンタンカルボニトリル (2,2-dimethylcyclopentane carbonitrile)



答 : 2-シアノシクロヘキサンカルボン酸 (2-cyanocyclohexanecarboxylic acid)

置換基の優先順位(p1133) : $\text{COOH} > \text{CN}$ → カルボン酸として命名

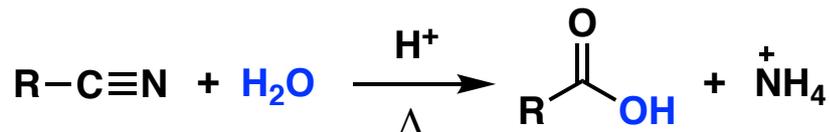
20-8：ニトリルの反応形式について



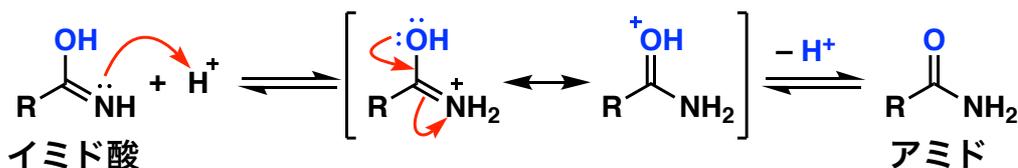
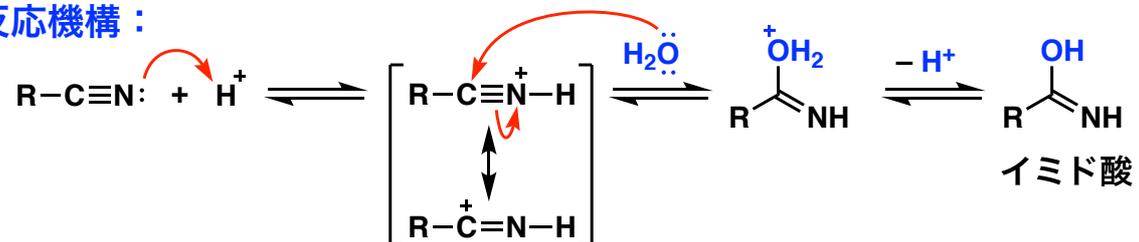
求核剤はニトリル炭素を攻撃する

20-8：ニトリルの反応 p1230

① 酸加水分解：アミドの加水分解よりも過酷な条件が必要



反応機構：

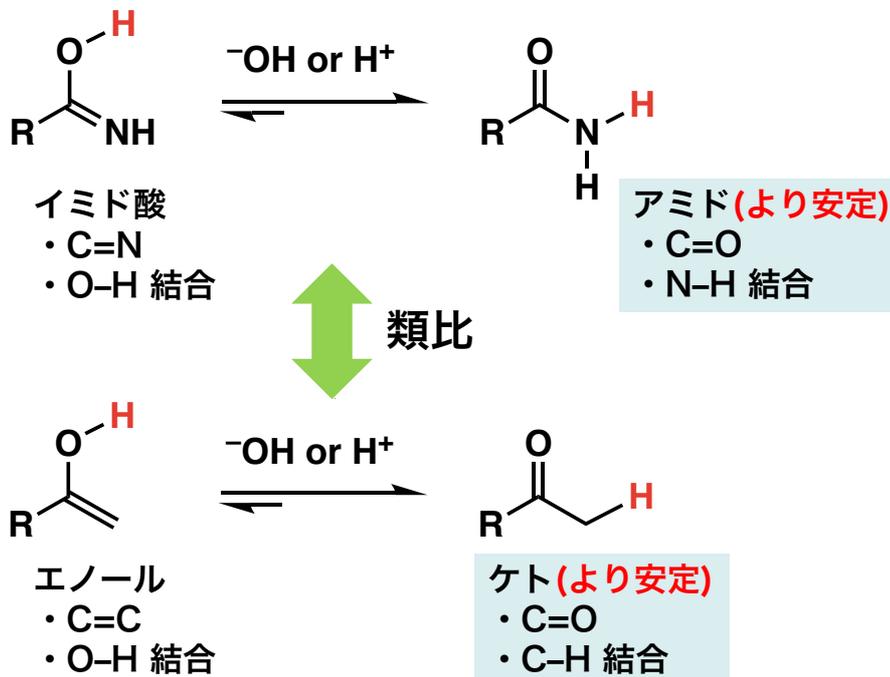


注意：アミド経由の加水分解。カルボン酸への直接変換ではない。

注意：20-8 イミド酸-アミド互変異性 p1231

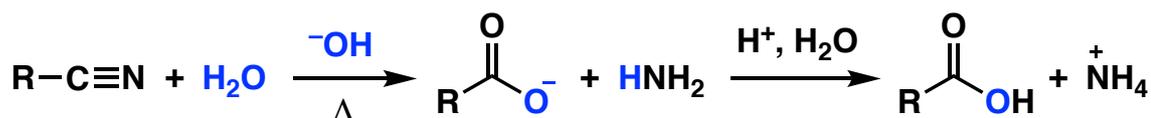
重要：アミドは C=O 結合と N-H 結合をもち、より安定な形
イミド酸は C=N 結合と O-H 結合をもち、より不安定な形

第一級アミド
について：

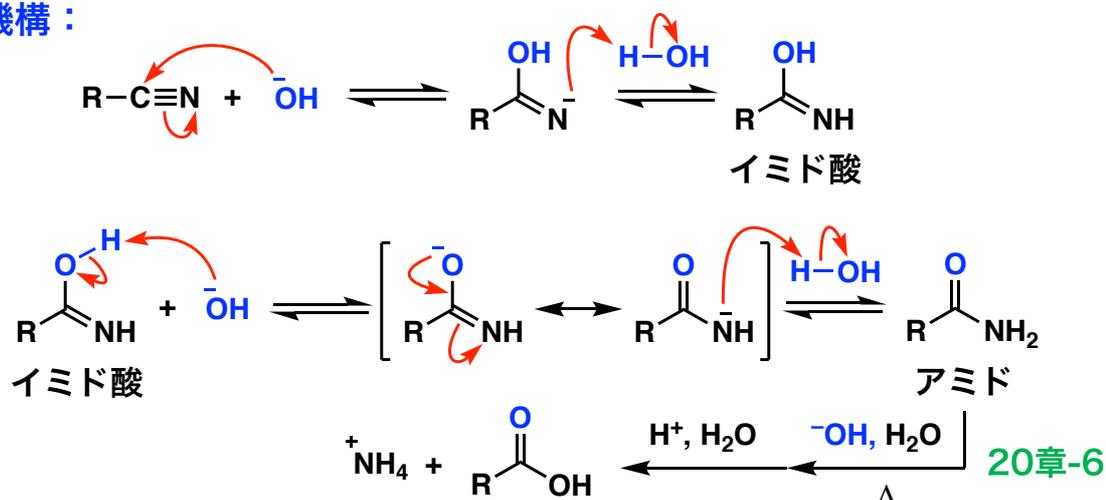


20-8：ニトリルの反応 p1231

② 塩基性加水分解：アミドの加水分解よりも過酷な条件が必要



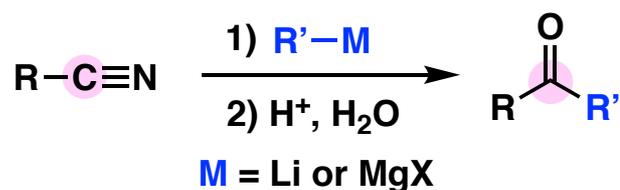
反応機構：



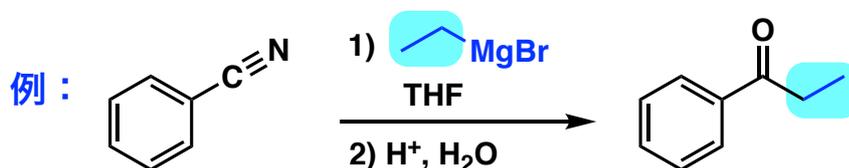
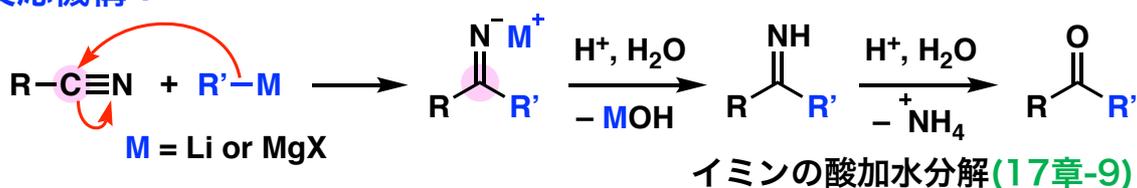
注意：アミド経由の加水分解。カルボン酸への直接変換ではない。

20-8 : ニトリルの反応 p1232

③ 有機金属反応剤との反応(ケトンの合成)



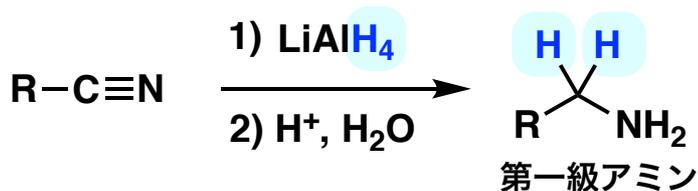
反応機構 :



20-8 : ニトリルの反応 p1232

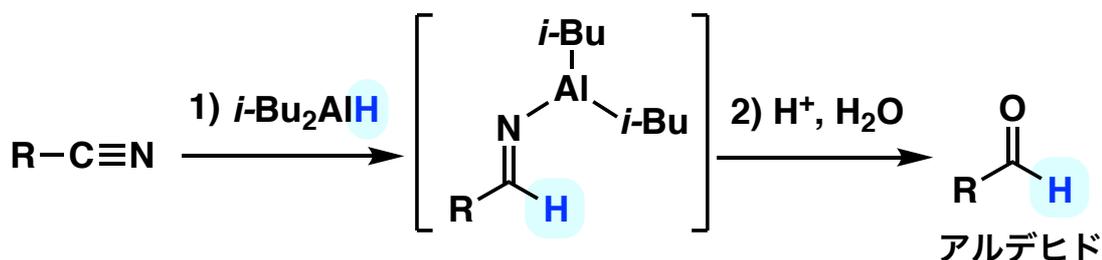
④ ヒドリド還元剤との反応

LiAlH_4 : アミンへ還元



対比 \updownarrow 生成物に注意

DIBAL ($i\text{-Bu}_2\text{AlH}$) : アルデヒドへ還元

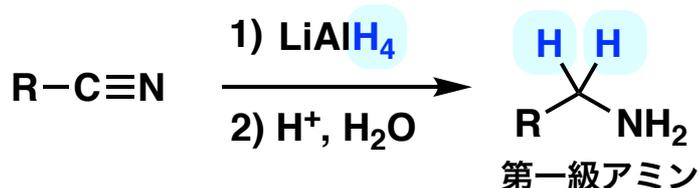


注意 : NaBH_4 はニトリルを還元できない

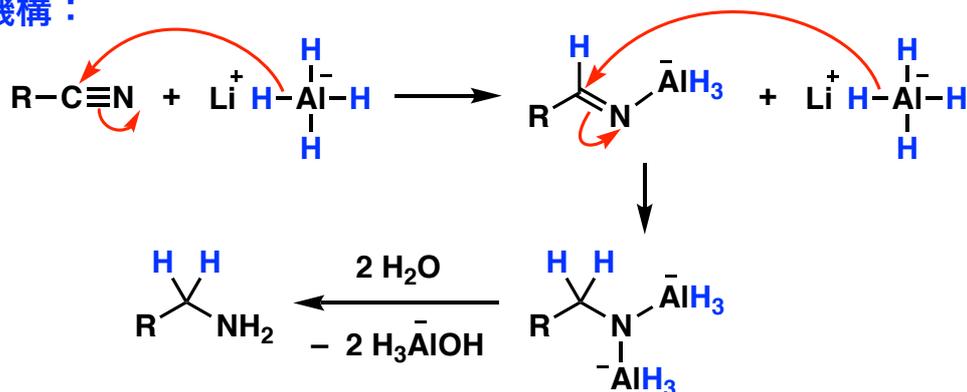
20-8 : ニトリルの反応 p1232

④ ヒドリド還元剤との反応

LiAlH₄ : アミンへ還元



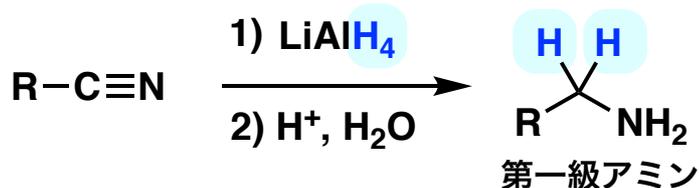
推定反応機構 :



20-8 : ニトリルの反応 p1232

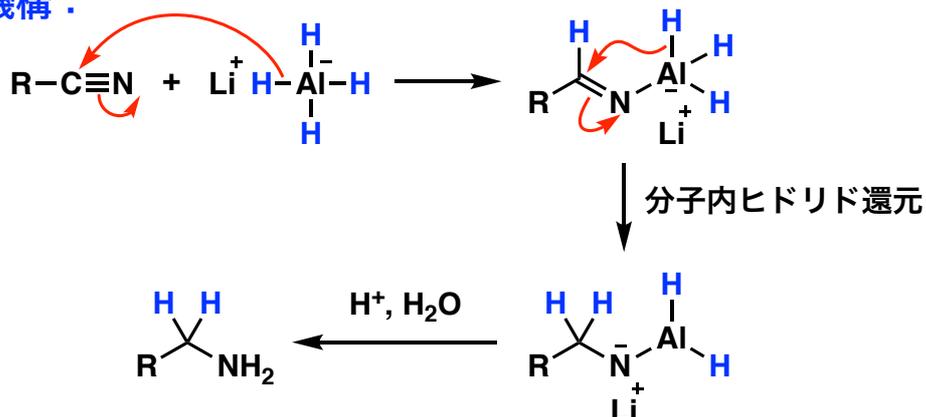
④ ヒドリド還元剤との反応

LiAlH₄ : アミンへ還元



以下の反応機構も
考えられる

推定反応機構 :



練習問題

次の一連の反応で生成する化合物 **A~M** を同定せよ。

