

23章：今回の要点

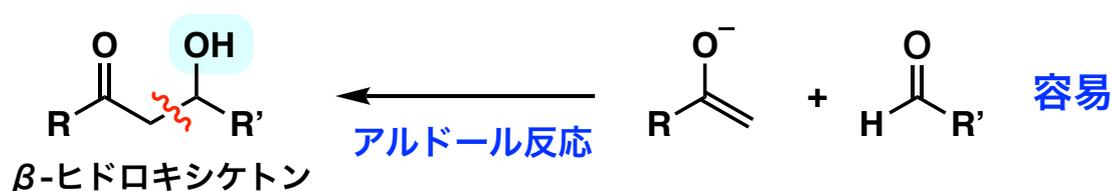
23章 エステルエノラートと Claisen 縮合： β -ジカルボニル化合物の合成、アシルアニオン等価体 p1404-1412

アシルアニオン等価体(極性転換の概念)：

- ・ 環状チオアセタール
- ・ チアゾリウム塩

23-4：はじめに p1404

β -ヒドロキシケトンの合成(参考：18章-5)



α -ヒドロキシケトンの合成



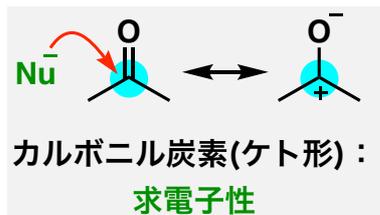
上記反応が実現できれば、合成可能

23-4 : はじめに p1404

α-ヒドロキシケトンの合成

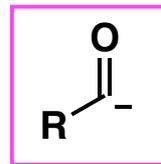


復習 : カルボニル炭素の性質



アシルアニオン

矛盾

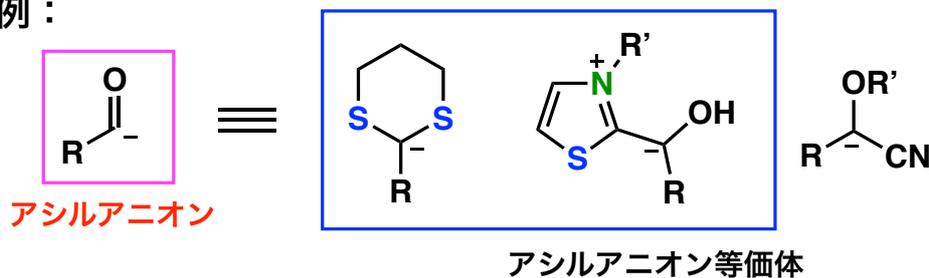


求核性のカルボニル炭素
を含むアニオンの
直接調製は難しい

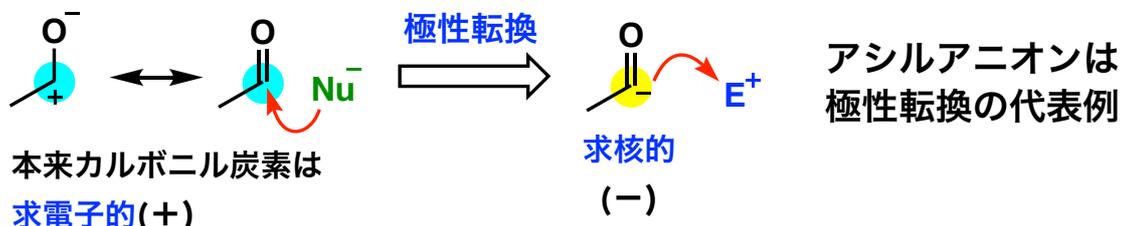
23-4 : アシルアニオン等価体 p1404

アシルアニオン等価体 or マスクされたアシルアニオン:
負電荷を帯びた炭素原子をもち、付加(あるいは置換)反応を
行った後にカルボニル基に変換できる別の化学種

代表例:



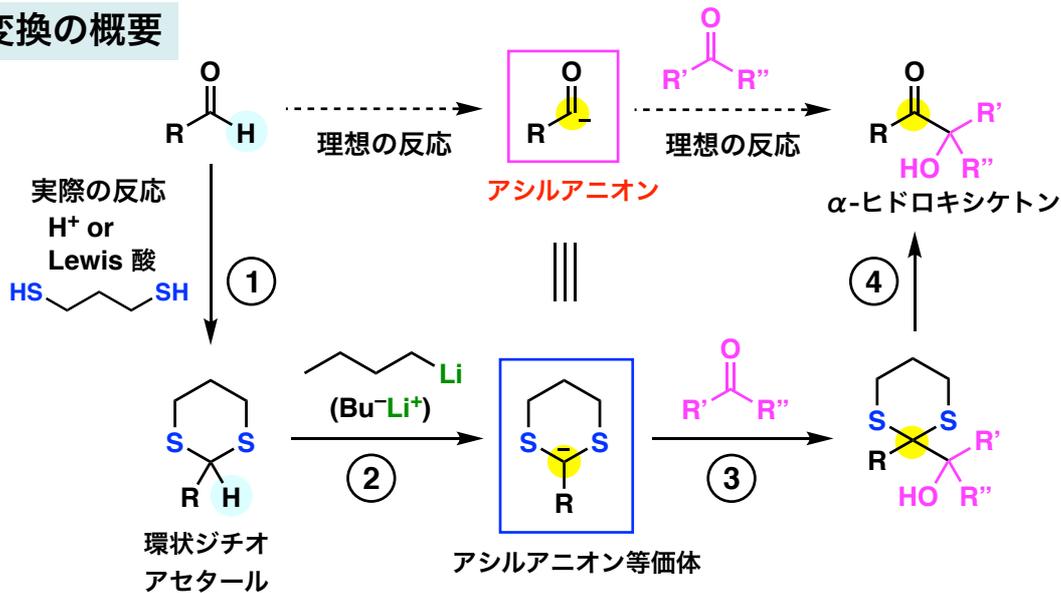
発展 : 極性転換 = 官能基に備わる極性(+,-)を入れ替えること



重要：23-4 環状ジチオアセタール p1405

環状ジチオアセタールはアシルアニオン等価体の前駆体

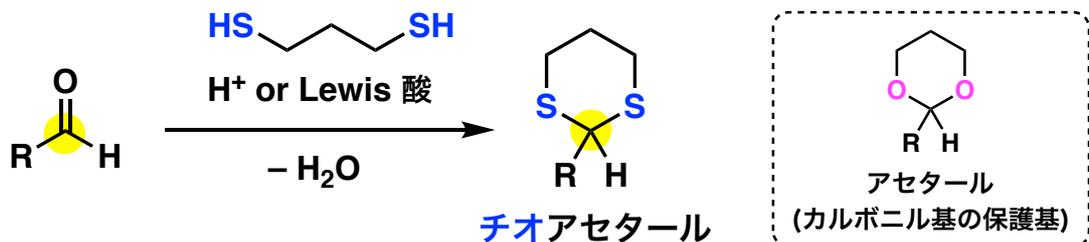
変換の概要



- 手順①：カルボニル基を、負電荷を安定化できる「新しい官能基」に変える
 手順②：アニオンを発生させる
 手順③：炭素-炭素結合形成を行う
 手順④：先に変えた官能基を再びカルボニル基に戻す

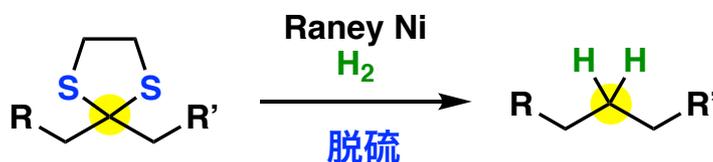
23-4：環状ジチオアセタールの生成 p1405

手順①の解説：カルボニル基を、負電荷を安定化できる官能基に変換 (チオアセタール化)



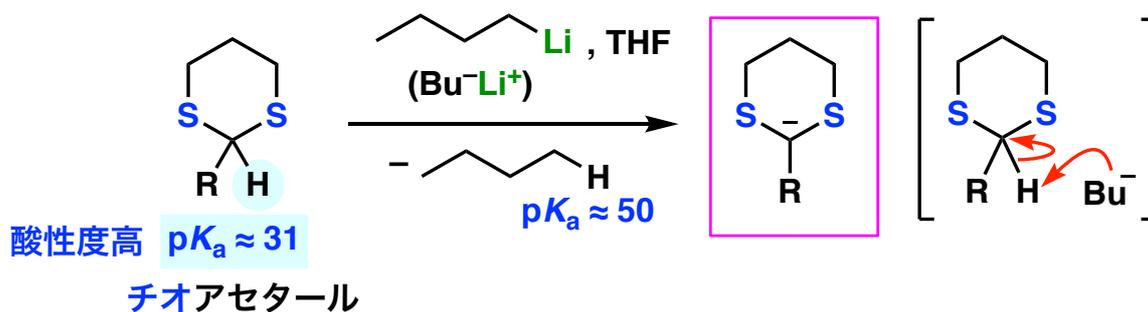
チオール(R-SH)は酸触媒存在下、アルデヒドまたはケトンと反応し、チオアセタールを与える=アルコールのアセタール化に類似(17章-8)

参考：チオアセタールの別用途(p1036)

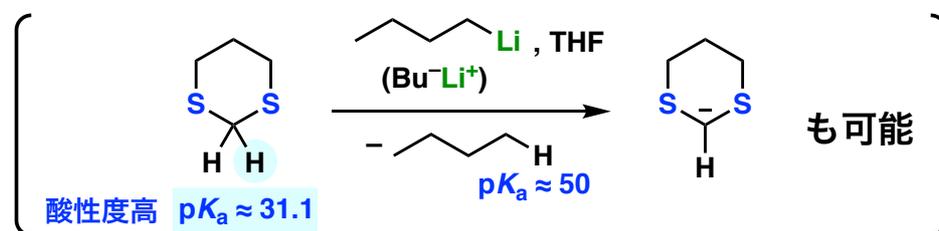


23-4 : 脱プロトン化 p1405

手順②の解説 : アニオンの発生(本手法の鍵!)

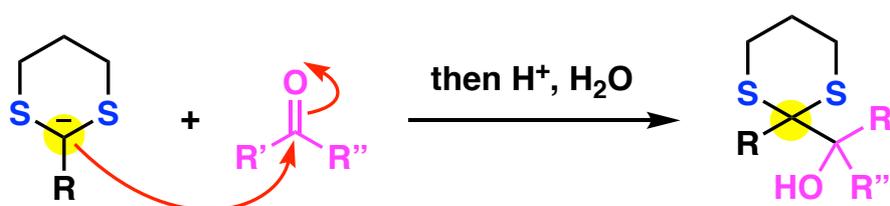


酸性プロトンはブチルリチウムで脱プロトン化できる
(理由 : 生成するアニオンが硫黄原子の誘起効果で安定化される)



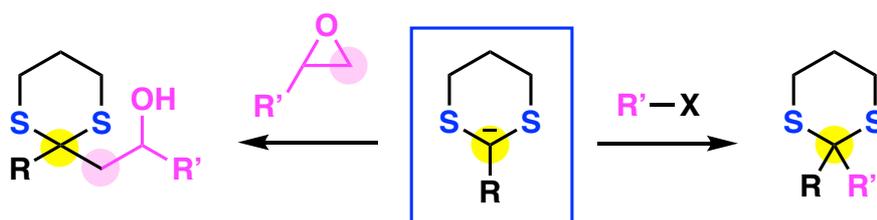
23-4 : 炭素-炭素結合形成 p1405

手順③の解説 : 炭素-炭素結合の形成



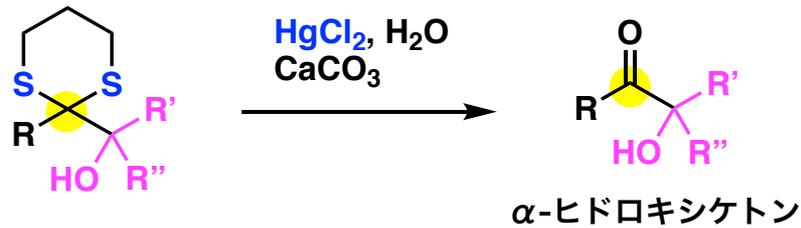
生成するカルボアニオンがカルボニル基へ付加する

参考 : 硫黄で安定化されたアニオンは
ハロゲン化アルキルとの求核置換反応(S_N2 機構)も可能



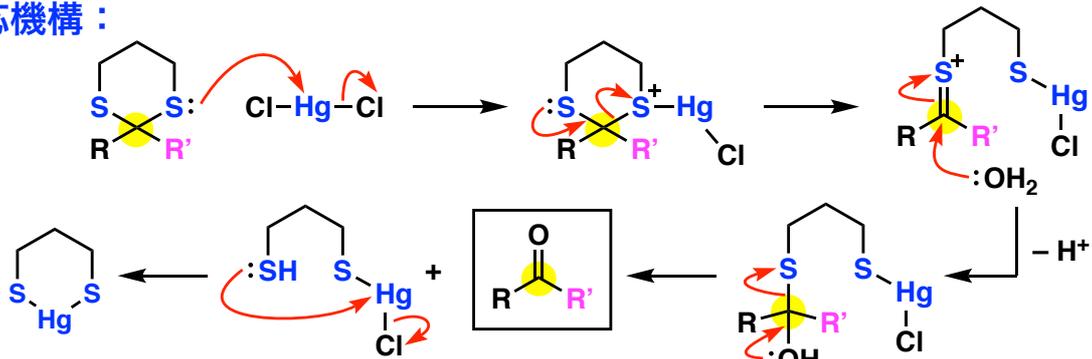
23-4：カルボニル基の再生 p1405

手順④の解説：カルボニル基の再生



塩化水銀を用いてジチオアセタールを加水分解する(p1035)

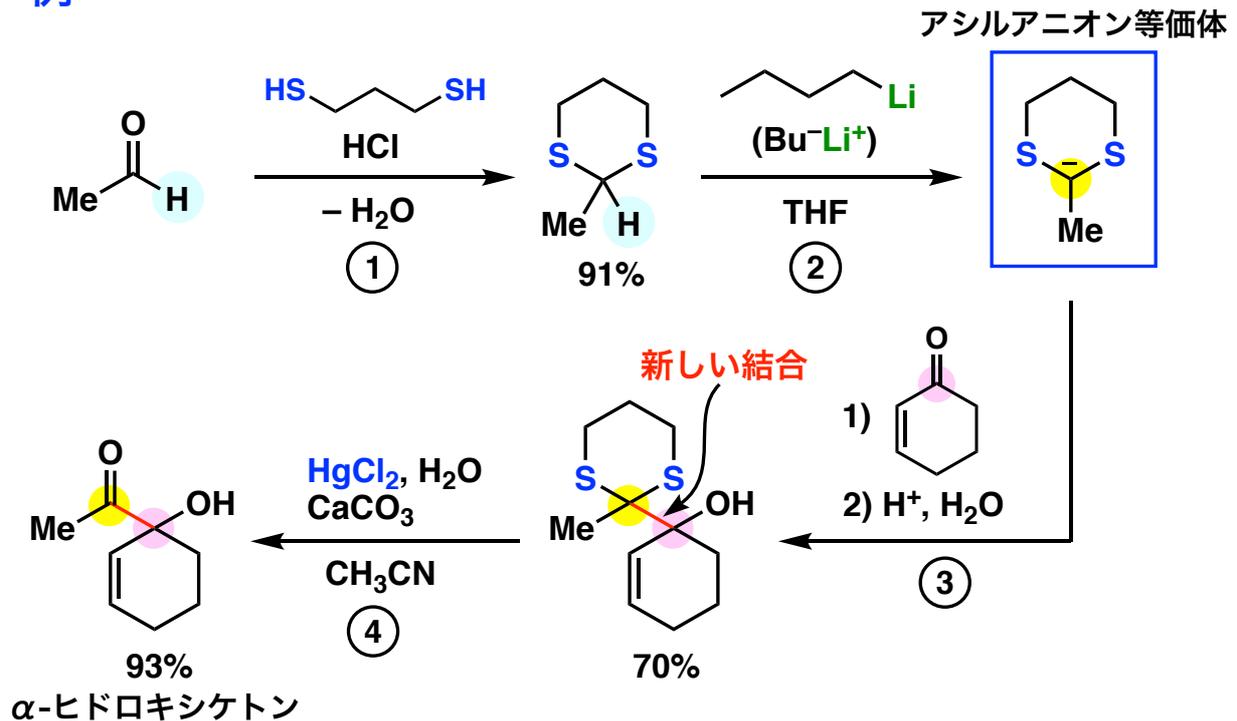
反応機構：



硫黄(S)と水銀(Hg)は親和性が高い

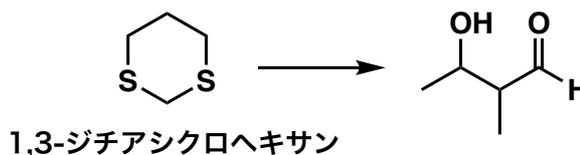
23-4：環状ジチオアセタールの利用例 p1408

例：

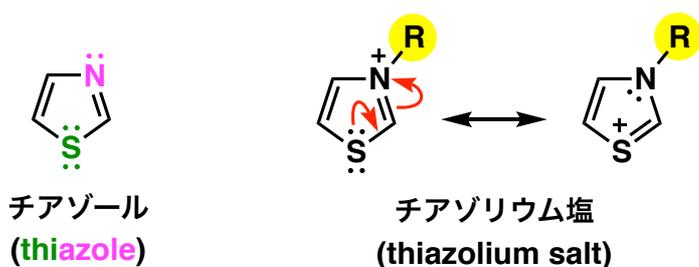


練習問題

1,3-ジチアシクロヘキサンから
次の化合物を合成する方法を示せ

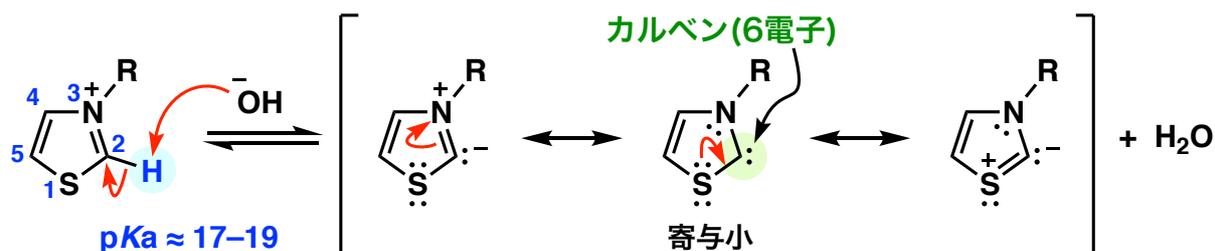


23-4 : チアゾリウム塩の性質 p1409



共鳴安定化した**正電荷**をもつ

重要 : チアゾリウム塩は**酸性**

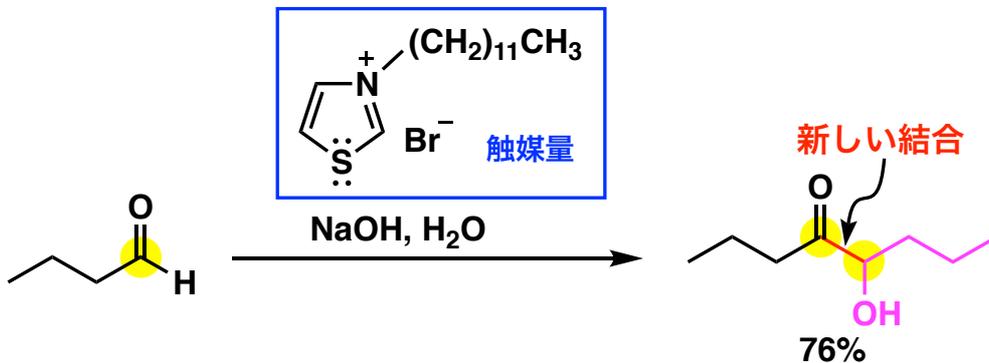


C2位水素の
酸性度が高い

共役塩基が共鳴安定化
(アニオンは両方のヘテロ原子にまたがり分布する
隣接した正電荷の誘電効果を受ける)

23-4：チアゾリウム塩の利用 p1409

チアゾリウム塩はアルデヒドのカップリング反応の触媒となる

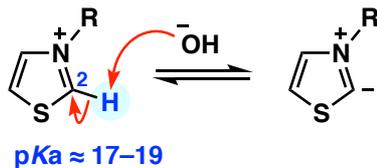


注意：同一分子の二量化に限定

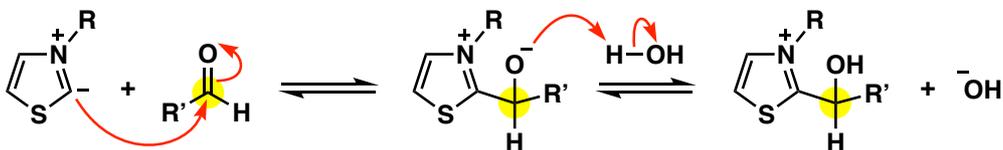
生成物に制限があるため、この反応はあまり使われない

23-4：カップリングの反応機構 p1409

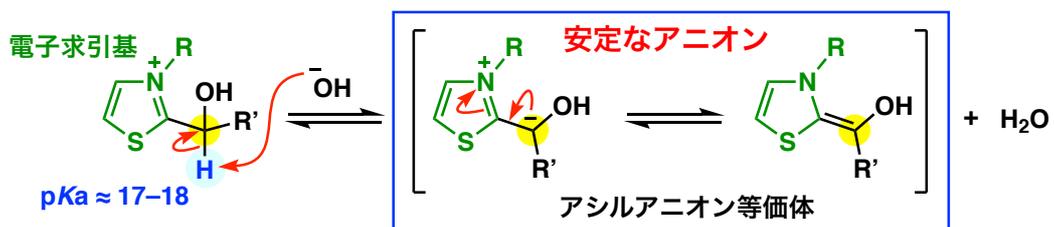
段階1：チアゾリウム塩の脱プロトン化



段階2：触媒の求核攻撃



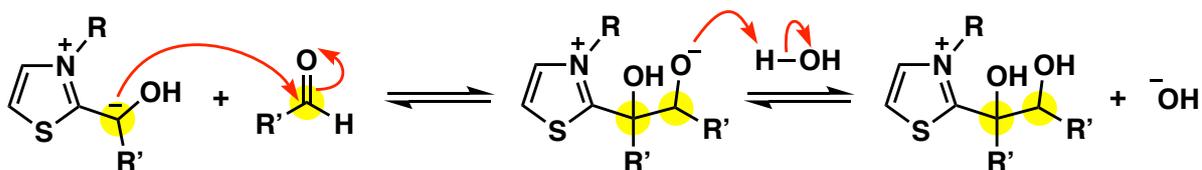
段階3：アシルアニオン等価体の生成



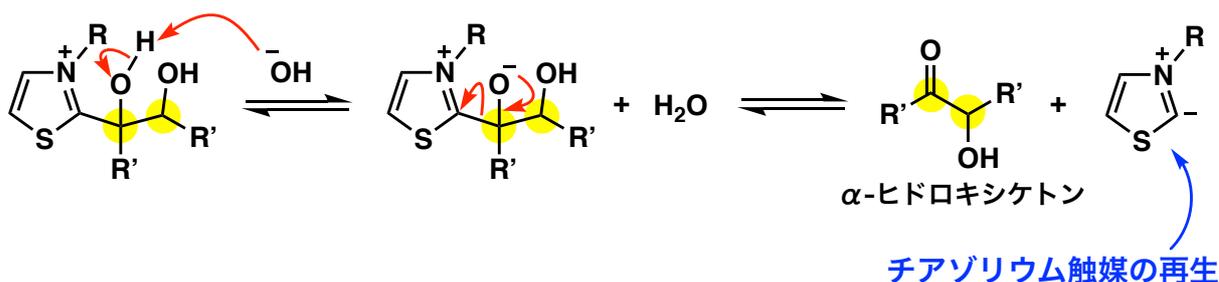
チアゾリウム基は電子求引基であるため、隣接位水素の酸性度は高くなる (=カルボニル基の α 位と同じ)

23-4 : カップリングの反応機構 p1409

段階4 : 2分子目のアルデヒドへの求核付加



段階5 : α-ヒドロキシケトンの遊離と触媒再生



注意 : 通常、同一分子の二量化に限られる
従って、環状ジチオアセタール法の方が汎用的