

反応カード目次

アルケン

- 1 水の酸触媒付加
- 2 オキシ水銀化反応(オキシマーキュレーション)
- 3 ヒドロホウ素化反応(ハイドロボレーション)
- 4 HBrのラジカル付加
- 5 ハロゲン化水素HXの付加(X=Cl, Br, I)
- 6 ハロゲンX₂の付加(X=Cl, Br)
- 7 ハロヒドリンとエポキシドの合成
- 8 過酸によるエポキシドの合成
- 9 オゾン酸化
- 10 四酸化オスmium酸化
- 11 塩基性過マンガン酸カリウム酸化
- 12 酸性過マンガン酸カリウム酸化
- 13 接触還元と加水素分解
- 14 ブタジエンの共役付加
- 15 Diels-Alder(ジールス・アルダー)反応
- 16 アンチ脱離、1-ブロモ-2-メチルシクロヘキサンのE2反応
- 17 Hofmann(ホフマン)脱離

アルキン

- 18 水のアルキンへの付加
- 19 ハロゲン化水素HXのアルキンへの付加(X=Cl, Br, I)
- 20 ハロゲンX₂のアルキンへの付加(X=Cl, Br)
- 21 Lindler(リンドラー)還元
- 22 アルキンの金属還元(「液アン/リチウム」還元)
- 23 アセチリドアニオンのアルキル化
- 24 ハロゲン化水素の二重脱離、アルキンの合成
- 25 ハロゲン化合物の反応、酸性でのS_N1とE1の競合
- 26 ハロゲン化合物の反応、塩基性でのS_N2とE2の競合
- 27 Williamson(ウィリアムソン)のエーテル合成
- 28 Williamson(ウィリアムソン)のエーテル合成の適用例
- 29 マロン酸エステル合成
- 30 アセト酢酸エステル合成
- 31 ナトリウムアジドによるアミン合成
- 32 Gabriel(ガブリエル)アミン合成
- 33 メタンのラジカル塩素化
- 34 ベンジル位、アリル位のラジカル臭素化
- 35 アルデヒドとケトンの酸触媒ハロゲン化
- 36 アルデヒドとケトンの塩基触媒ハロゲン化
- 37 アルコールとSOCl₂, PBr₃の反応
- 38 炭ボン酸とSOCl₂, PBr₃の反応
- 39 アルコールのHXによるハロゲン化反応

ハロゲン化物

アルコール・エーテル・ エポキシド

- 40 アルコールの硫酸触媒による脱水反応
- 41 エーテルの強酸による開裂
- 42 エポキシドの水、アルコールによる開環
- 43 エポキシドのアミン、グリニャール試薬による開環
- 44 Jones(ジョーンズ)酸化
- 45 PCC酸化
- 46 過ヨウ素酸酸化、ジオールの開裂
- 47 ベンゼン環の塩素化、臭素化(芳香族求電子置換)
- 48 ベンゼン環のニトロ化、スルホン化(芳香族求電子置換)
- 49 Friedel-Crafts(フリーデル・クラフツ)反応(芳香族求電子置換)
- 50 ピリジン、ピロールの臭素化(芳香族求電子置換)
- 51 ジアゾニウムカップリング(芳香族求電子置換反応)
- 52 Sandmeyer(サントマイヤー)反応(ラジカル置換反応)
- 53 ベンジル位のKMnO₄酸化
- 54 白金触媒による芳香環の接触還元
- 55 Birch(バーチ)還元、芳香環の「液アン/リチウム」還元
- 56 Wolf-Kishner(ヴォルフ・キシュナ)還元とClemmensen(クレメンゼン)還元
- 57 芳香族ニトロ基の還元

芳香族化合物

カルボニル化合物

- 58 アセタール、チオアセタールの合成
- 59 イミン、エナミンの合成
- 60 アルデヒド、ケトンの還元的アミノ化
- 61 アルドール反応
- 62 アルドール縮合
- 63 Wittig(ウィッティグ)反応
- 64 Michael(マイケル)反応とRobinson(ロビンソン)環化反応
- 65 Bayer-Villiger(バイヤー・ビリガー)転位
- 66 Beckmann(ベックマン)転位
- 67 Grignard(グリニャール)試薬の合成と水との反応
- 68 Grignard(グリニャール)試薬のカルボニル化合物との反応
- 69 Grignard(グリニャール)試薬とエステル、ニトリルの反応
- 70 LAH還元
- 71 SBH還元

炭ボン酸誘導体

- 72 求核アシル置換によるO-アシル化、N-アシル化
- 73 Fischer(フィッシャー)のエステル化
- 74 シアン化による増炭反応と加水分解による炭ボン酸合成
- 75 第一級アミドの脱水によるニトリルの合成
- 76 Claisen(クライゼン)縮合
- 77 Dieckmann(ディックマン)縮合
- 78 Hofmann(ホフマン)転位



ケミスト
薬剤師になるための

99の反応

fumi-theory.com

アルケン:1-17

アルキン: 18-24

ハロゲン化物:25-39

アルコール・エーテル・エポキシド:40-46

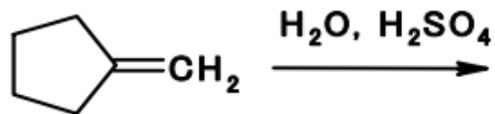
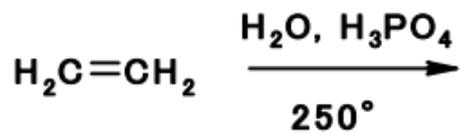
芳香族化合物:47-57

カルボニル化合物:58-71

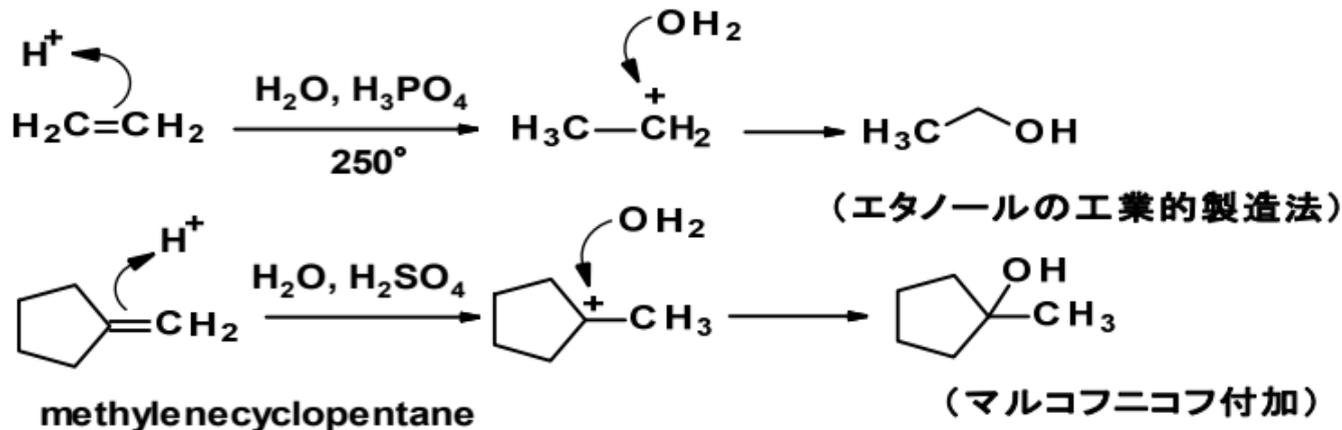
カルボン酸誘導体:72-78

著作者: 古川淳

© 2018 fkj



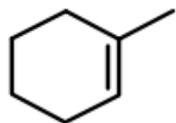
1 水の酸触媒付加



マルコフニコフ則＝「金持ちが儲かる法則」.

…Hを金貨と思えば、二枚の金貨を持つCは更に一枚の金貨を得ている.

…「持てる人は与えられ、いよいよ豊かならん. (マタイ伝13章)」



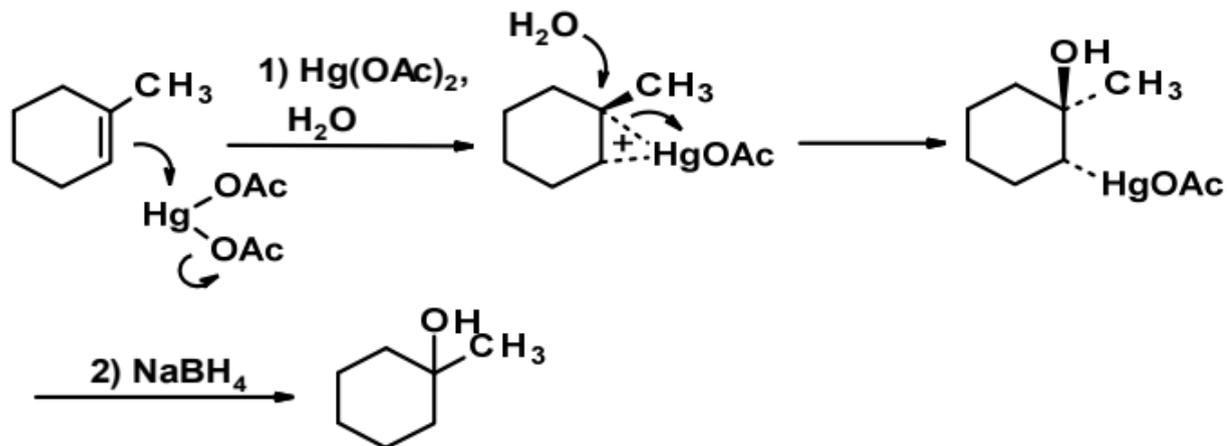
1) $\text{Hg}(\text{OAc})_2, \text{H}_2\text{O}$



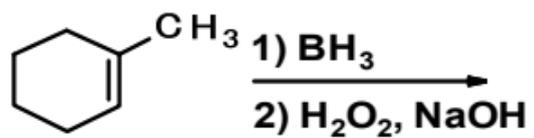
2) NaBH_4

-

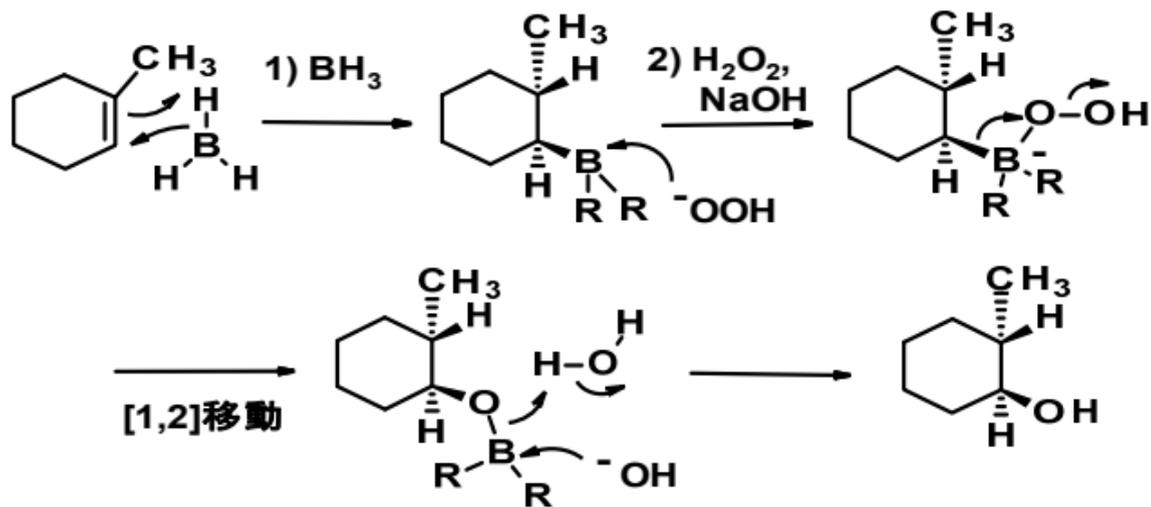
2 オキシ水銀化反応(オキシマーキュレーション)



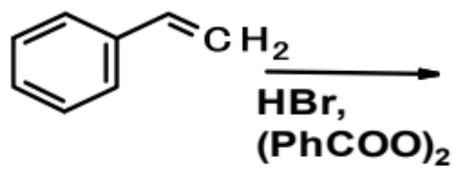
マルコフニコフ則に従う。環状水銀中間体はブロモニウムイオンに類似。反応系に存在する求核種 H_2O , ROH , AcOH が付加する。



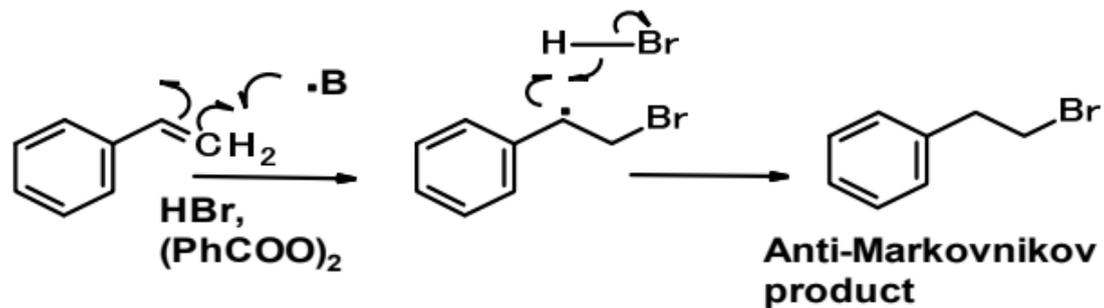
3 ヒドロホウ素化反応(ハイドロボレーション)



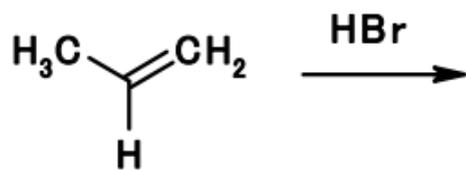
アンチ-マルコフニコフ則に従う重要反応.
[1,2]移動:移動する基に関して立体保持.



4 HBrのラジカル付加

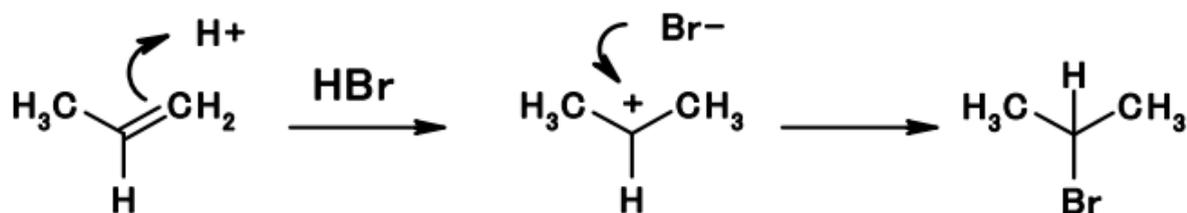


アンチマルコフニコフでラジカル付加するHXはHBrのみ.

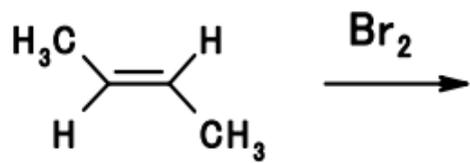


-

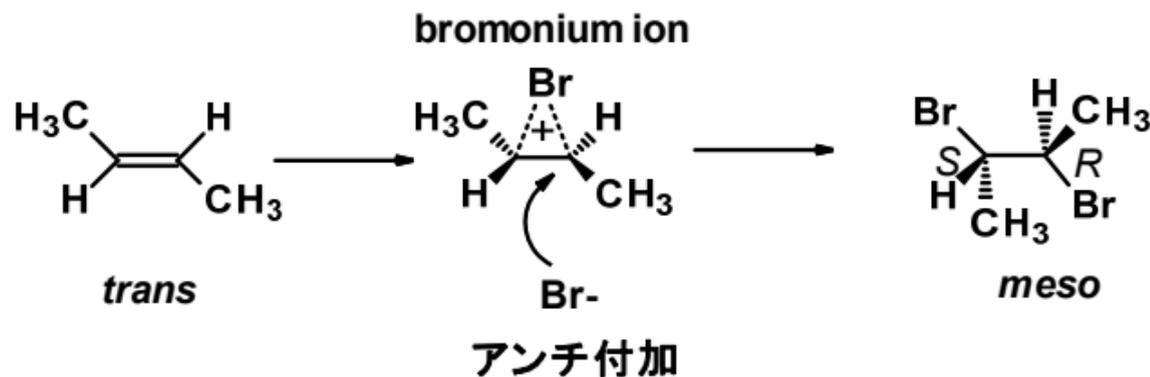
5 ハロゲン化水素HX の付加 (X=Cl, Br, I)



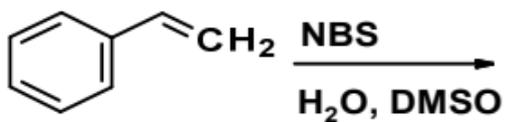
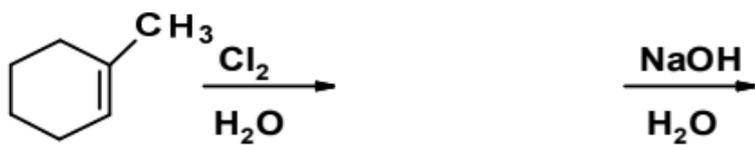
マルコフニコフ則に従う. 反応性は酸の強さと同順(HF<HCl<HBr<HI).
H⁺は3員環中間体を作る能力がなく、X₂の様にアンチ付加とは限らない.



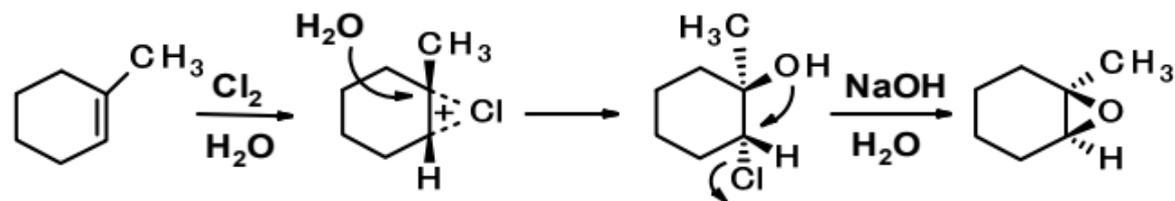
6 ハロゲン X_2 の付加 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)



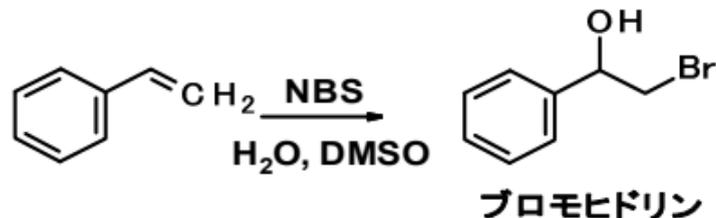
反応性は電気陰性度と同順 ($\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$). Cl_2 と Br_2 の反応が実用的.
 Cl, Br は3員環を作る能力があるために立体的にアンチ付加する.



7 ハロヒドリンとエポキシドの合成

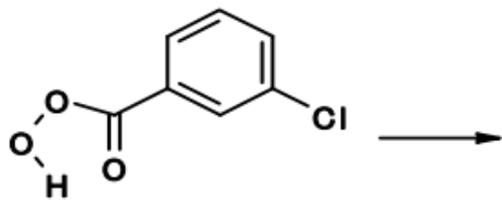


クロロニウムイオン クロロヒドリン



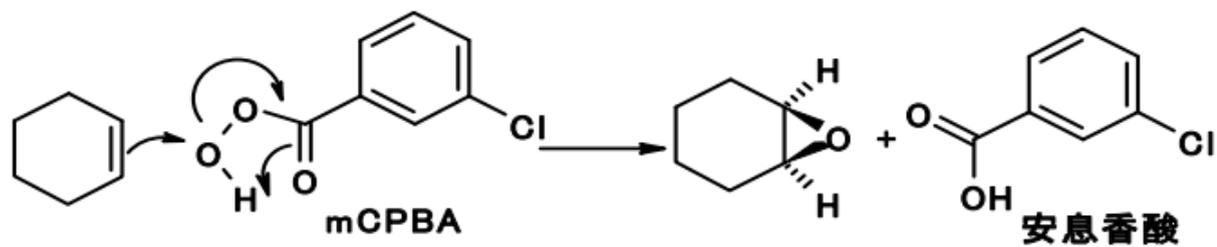
ブロモヒドリン

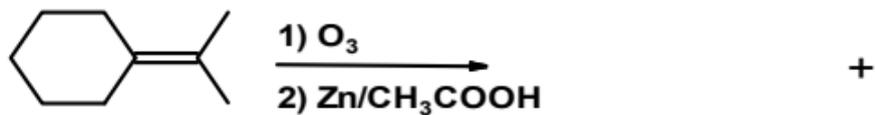
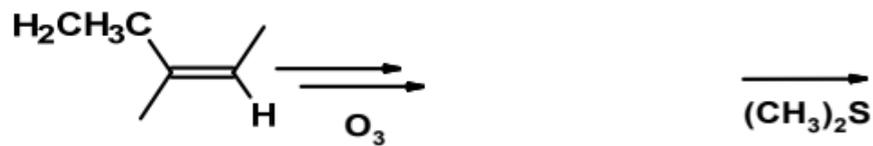
3員環中間体を攻撃するのは大量に存在する H_2O である。
 NBS は Br_2 をゆっくりと発生する。 DMSO は溶解補助。



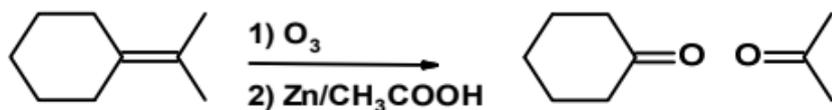
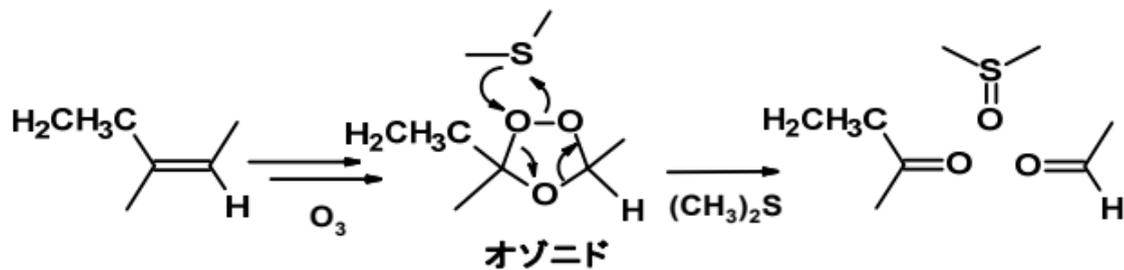
-

8 過酸によるエポキシドの合成

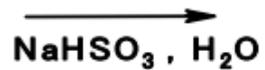
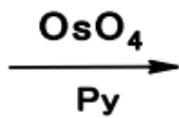
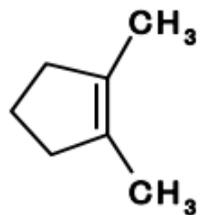




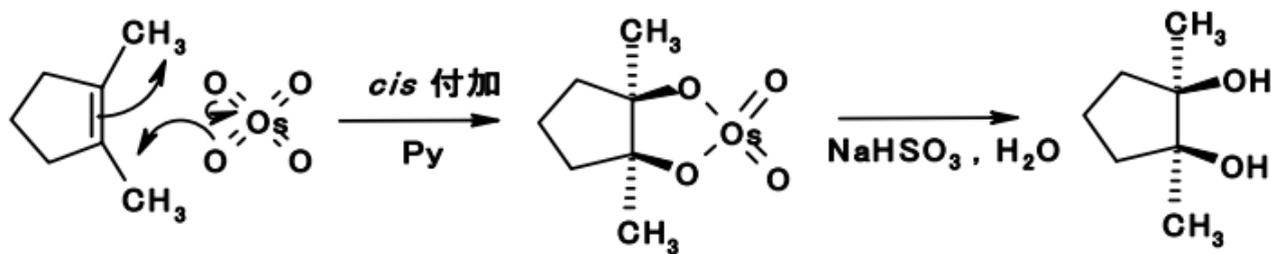
9 オゾン酸化



Zn/CH_3COOH の代わりに $(CH_3)_2S$ を使うのが簡便である。
また、 $NaBH_4$ で還元すればアルコールが生成する。

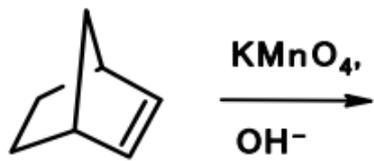


10 四酸化オスミウム酸化



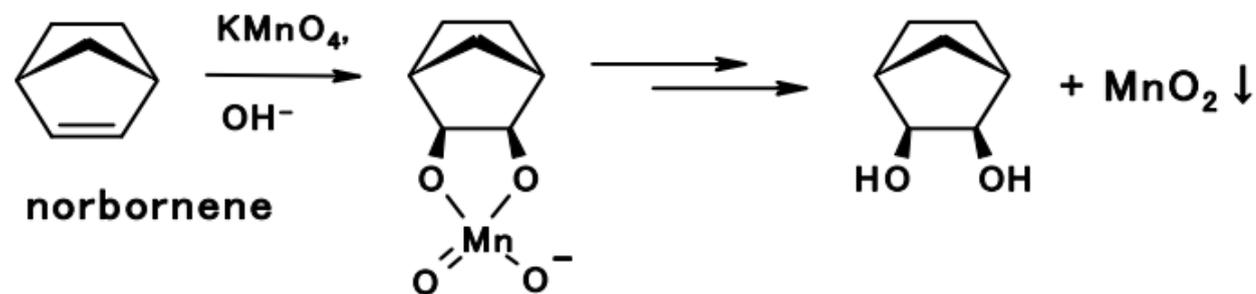
シン付加

NaHSO₃(還元剤)やNaClO₃(酸化剤)がよく使われる。

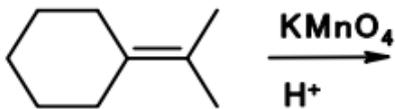
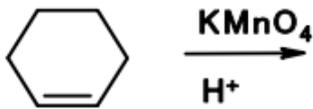


-

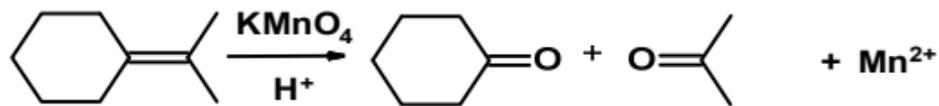
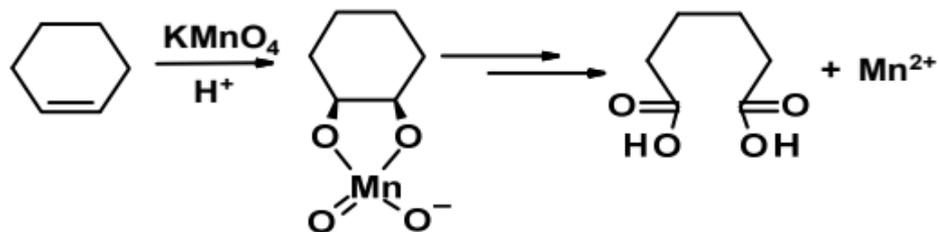
11 塩基性過マンガン酸カリウム酸化



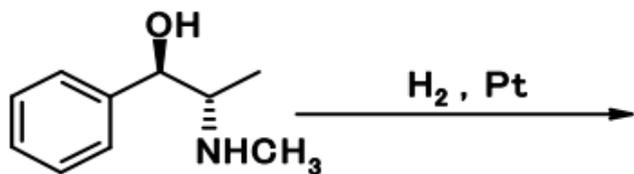
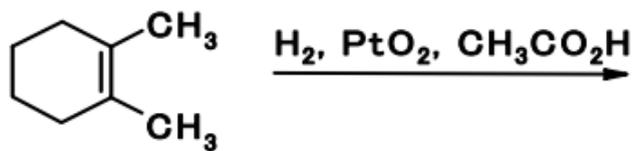
シン付加.



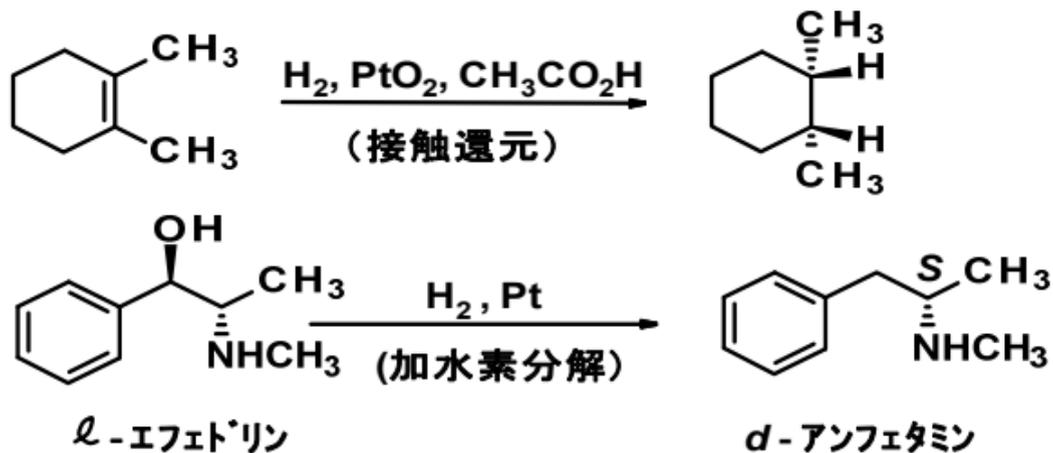
12 酸性過マンガン酸カリウム酸化



isopropylidenecyclohexanone

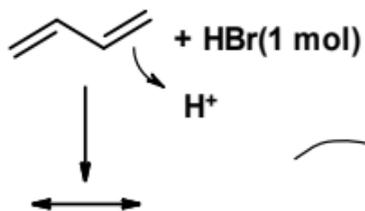


13 接触還元と加水素分解



PtO₂はPtに還元される。Pd-C(活性炭にまぶしたPd)も使われる。
接触還元では水素がシン付加する。
ベンジル位のC-O切断など一重結合の切断を加水素分解という。

(より不安定な遷移状態)



(より安定な遷移状態)

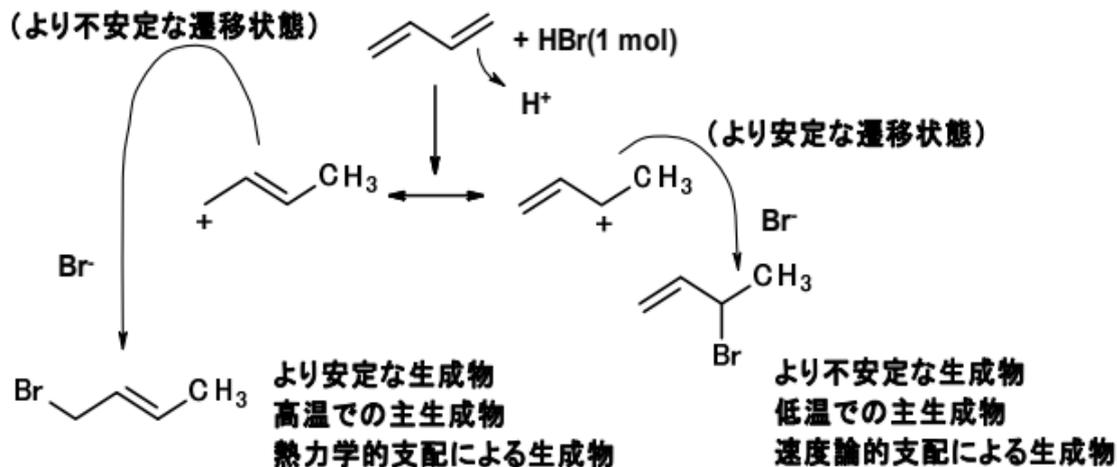
Br⁻

Br⁻

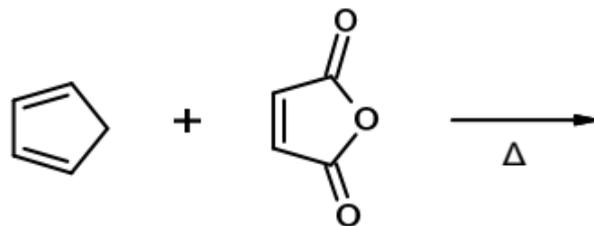
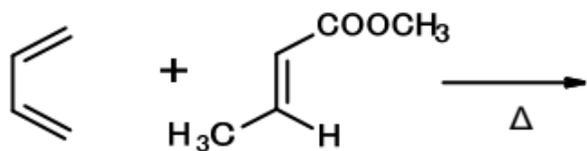
より安定な生成物
高温での主生成物
熱力学的支配による生成物

より不安定な生成物
低温での主生成物
速度論的支配による生成物

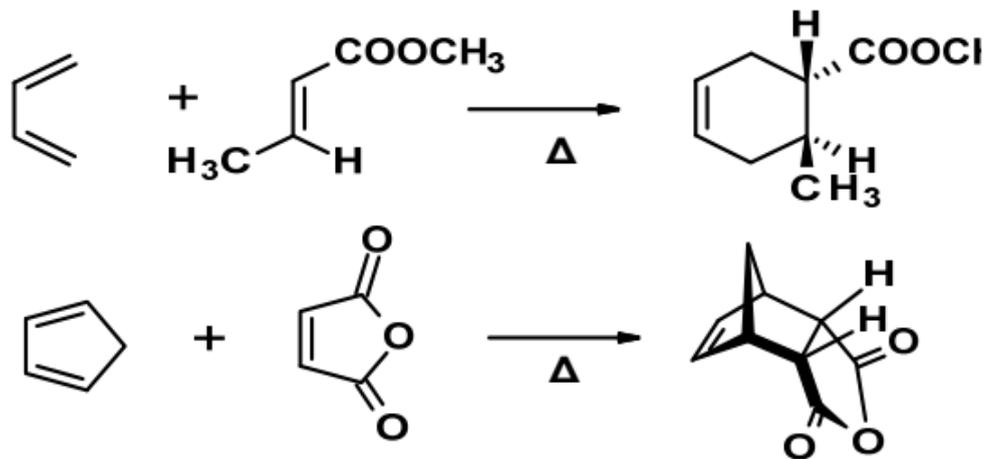
14 ブタジエンの共役付加



高温では可逆反応⇒より不安定な生成物は、より安定な生成物に変化。
低温では不可逆反応⇒より不安定な生成物もそのまま生成物になる。



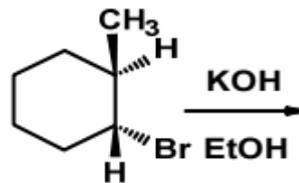
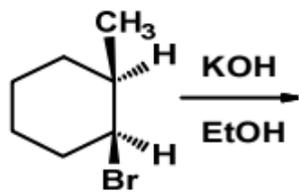
15 Diels-Alder(ジールス・アルダー)反応



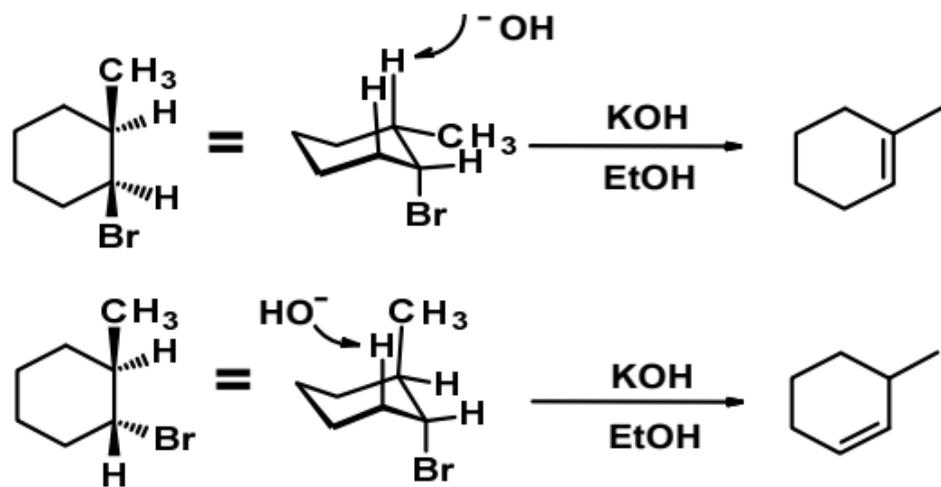
[4+2]環化付加反応(cycloaddition)とよぶ.

基本的にendo付加する(アルダーのエンド則).

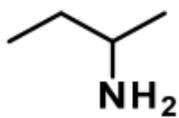
電子豊富なdieneと電子不足のeneの組み合わせが反応に有利.



16 アンチ脱離、1-ブロモ-2-メチルシクロヘキサンのE2反応



ザイツェフ則よりもアンチ脱離の要求が優先する.



過剰量の
 CH_3I

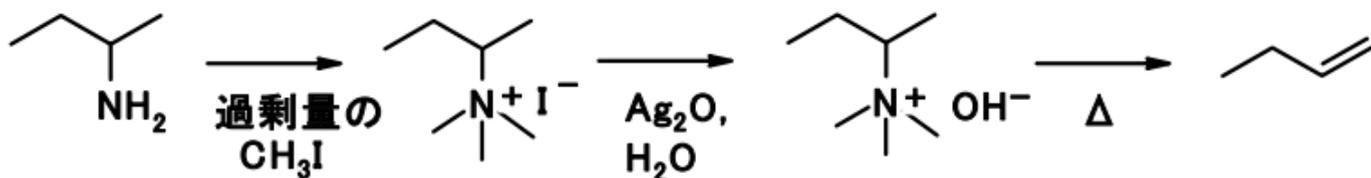


Ag_2O ,
 H_2O

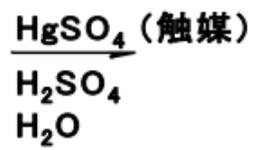
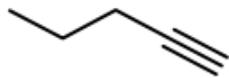


Δ

17 Hofmann(ホフマン)脱離

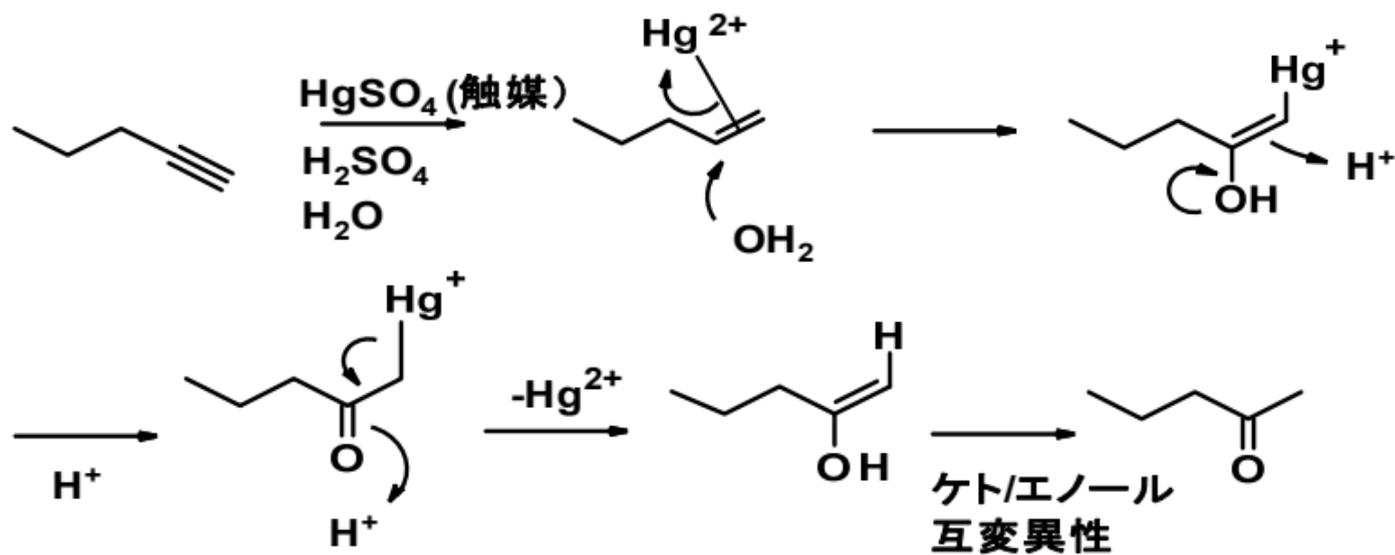


脱離基が $-N^+Me_3$ や $-S^+Me_2$ のときは脱離の方向はホフマン則に従う。プロトン放出が先行し、生成するアニオンの遷移状態から脱離基が離れる。カルボアニオンは置換が少ない方が安定なのでザイツェフ則と逆の結果。

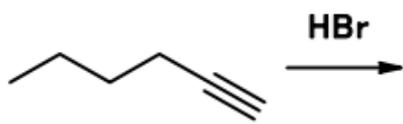


—

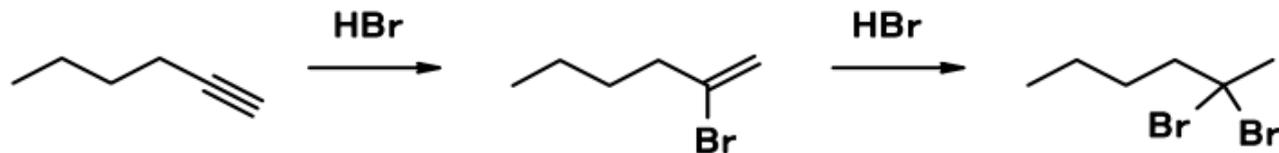
18 水のアルキンへの付加



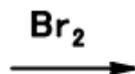
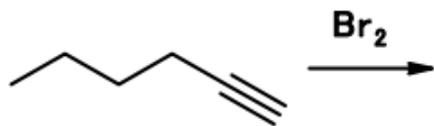
マルコフニコフ付加. 触媒として HgSO_4 のほかに $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ も使われる.



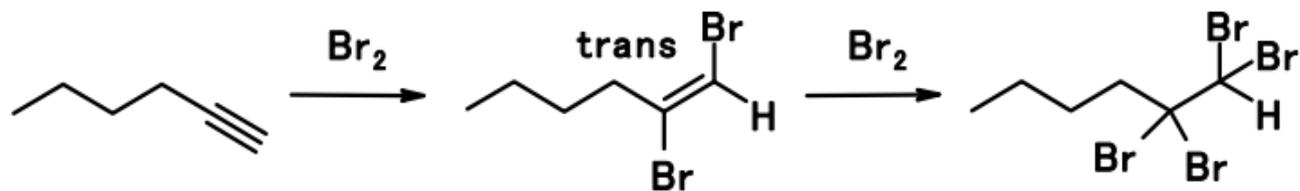
19 ハロゲン化水素HXのアルキンへの付加(X = Cl, Br, I)

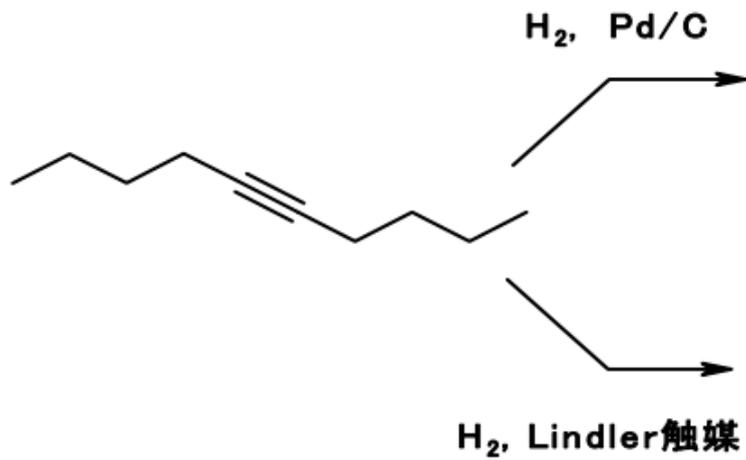


マルコフニコフ則(「金持ちが儲かる法則」)にしたがう.

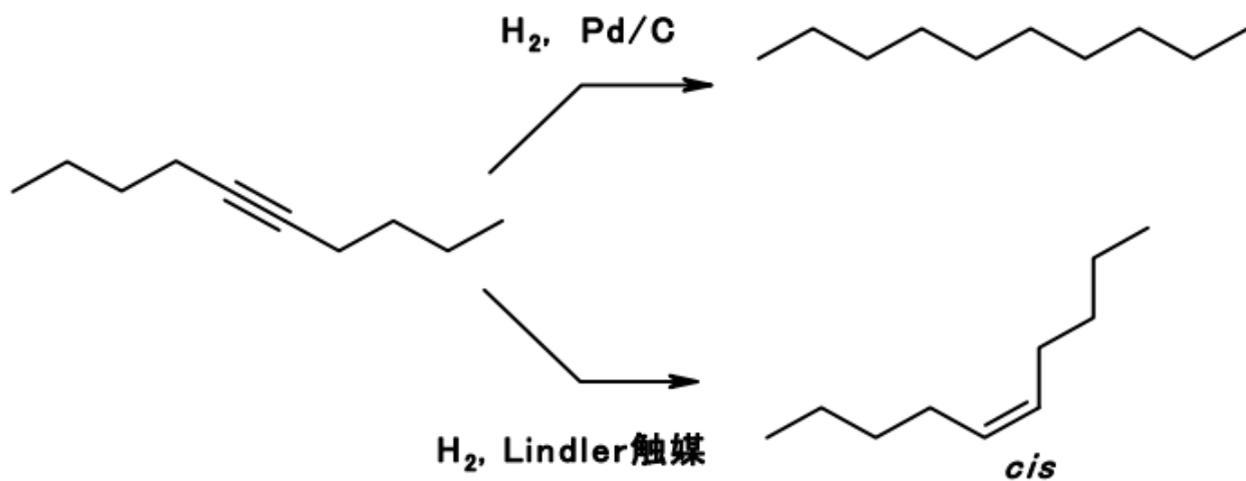


20 ハロゲン X_2 のアルキンへの付加($X = \text{Cl}, \text{Br}$)

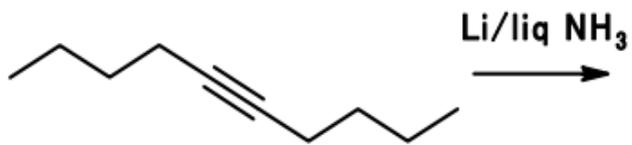




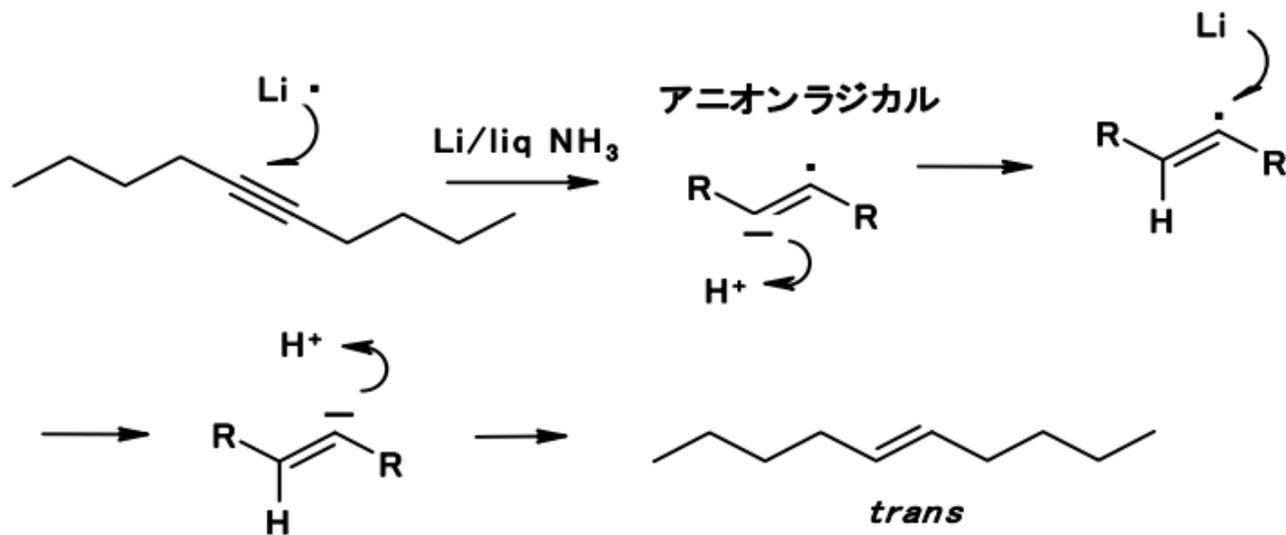
21 Lindler(リンドラー)還元



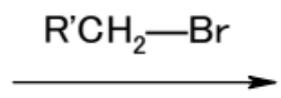
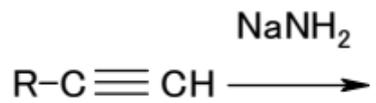
リンドラー触媒は活性を落とした(被毒した)パラジウム触媒.



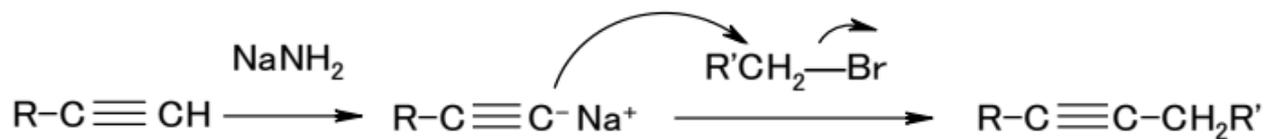
22 アルキンの金属還元(「液アン/リチウム」還元)



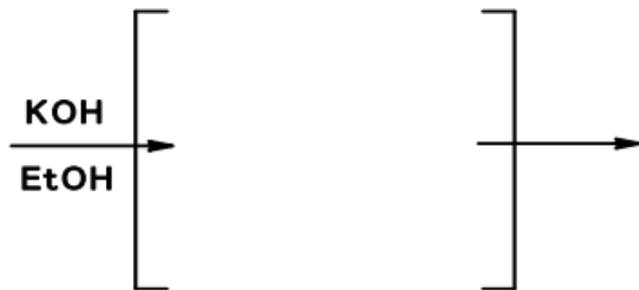
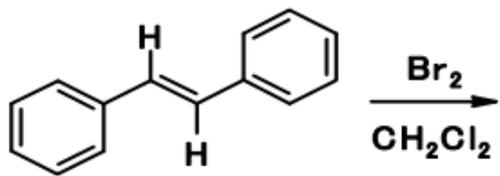
リンドラー還元ではシス、液アン・リチウムではトランスの二重結合.



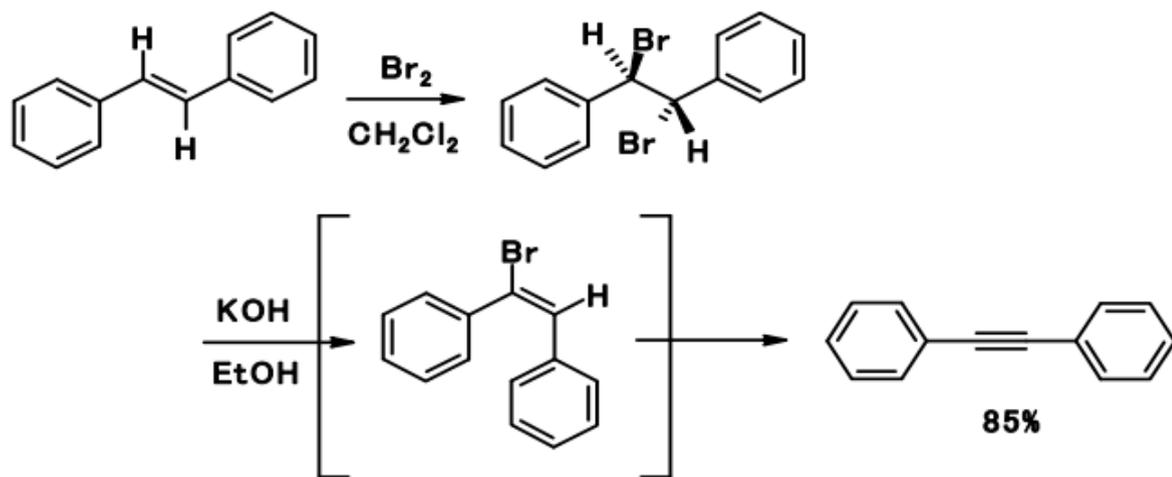
23 アセチリドアニオンのアルキル化



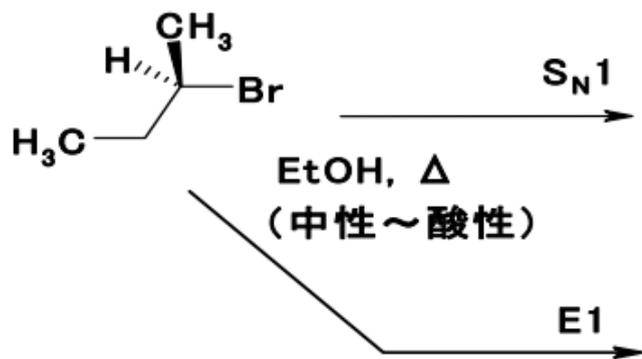
脱HX反応が起きるので第一級ハロゲン化物のみの反応.



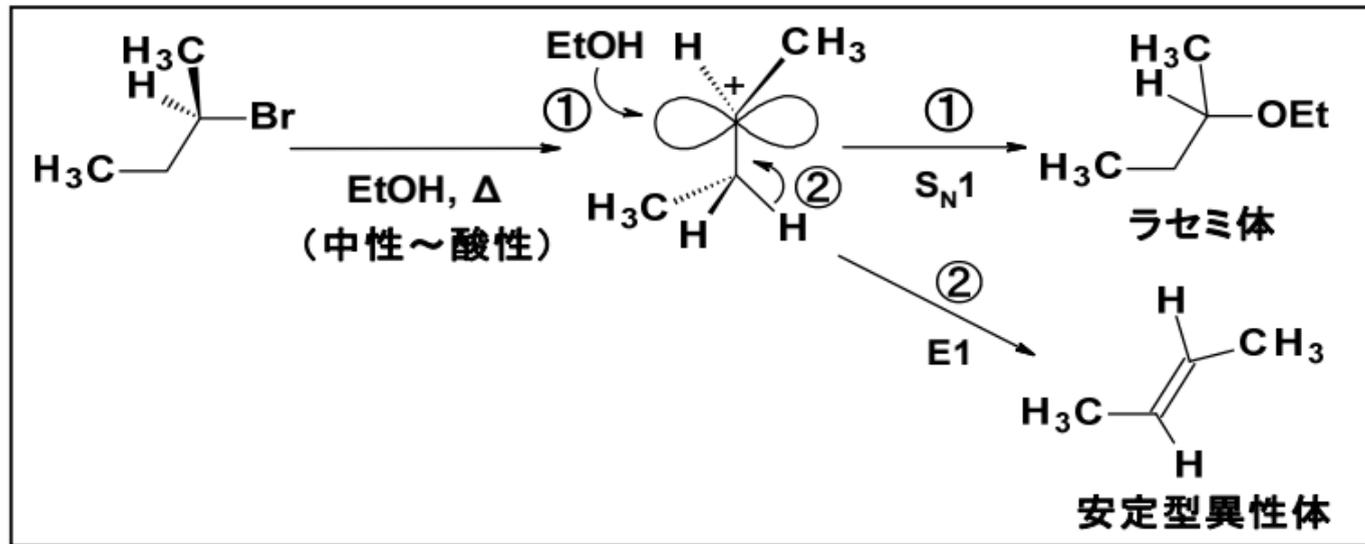
24 ハロゲン化水素の二重脱離、アルキンの合成



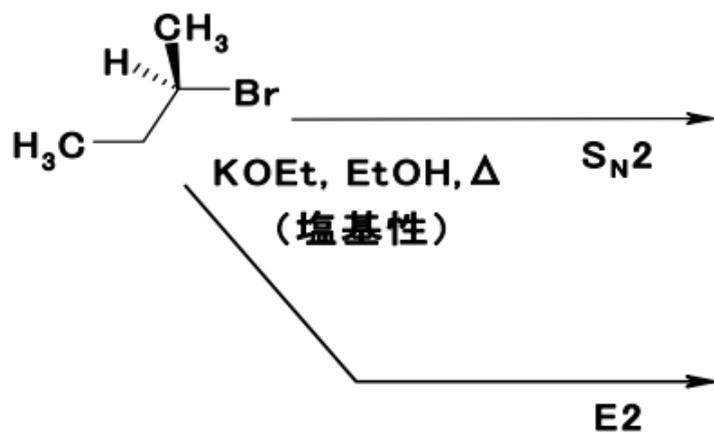
1段階目の脱離反応ではanti脱離でcis体が生成する。
2段階目の脱離反応はsyn脱離となるためにかなり遅い。



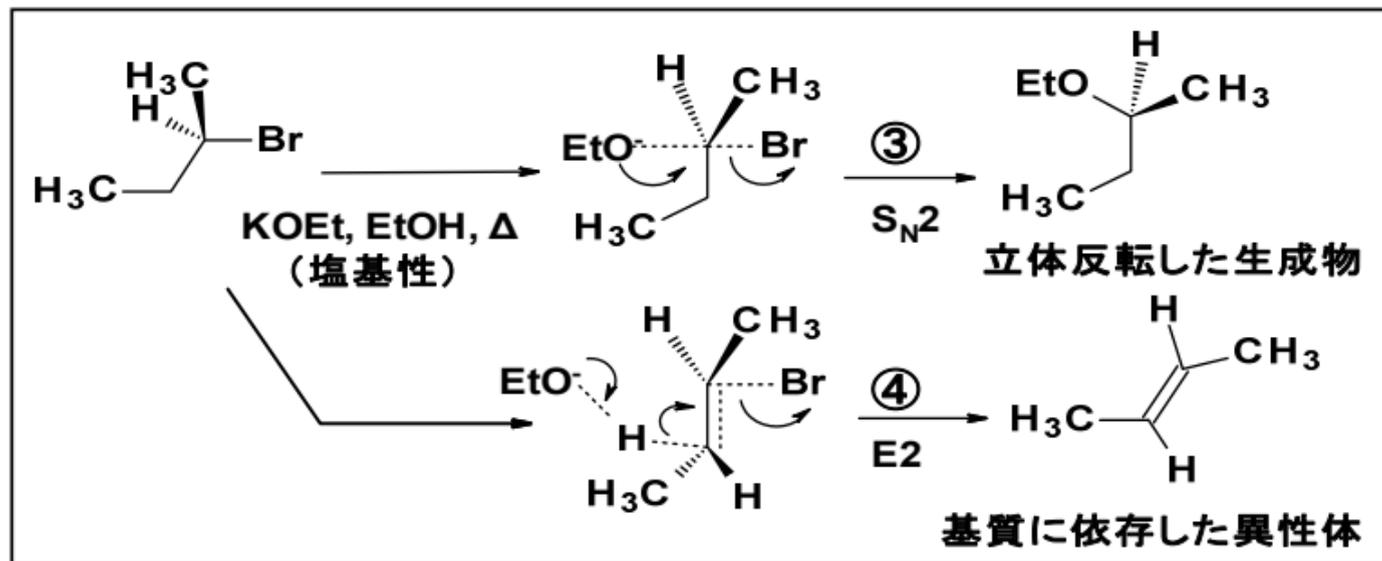
25 ハロゲン化合物の反応、酸性での S_N1 とE1の競合



t-alkyl, benzyl, allylで容易. ①と②が競合し、①ではラセミ体が生成.
②では安定異性体が生成(ザイツェフ則=「貧乏人が損をする法則」).
…「されど、持たぬ人はその持てるものをも取らるべし(マタイ伝13章)」



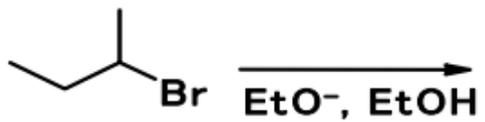
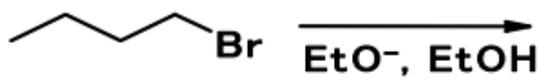
26 ハロゲン化合物の反応、塩基性での S_N2 とE2の競合



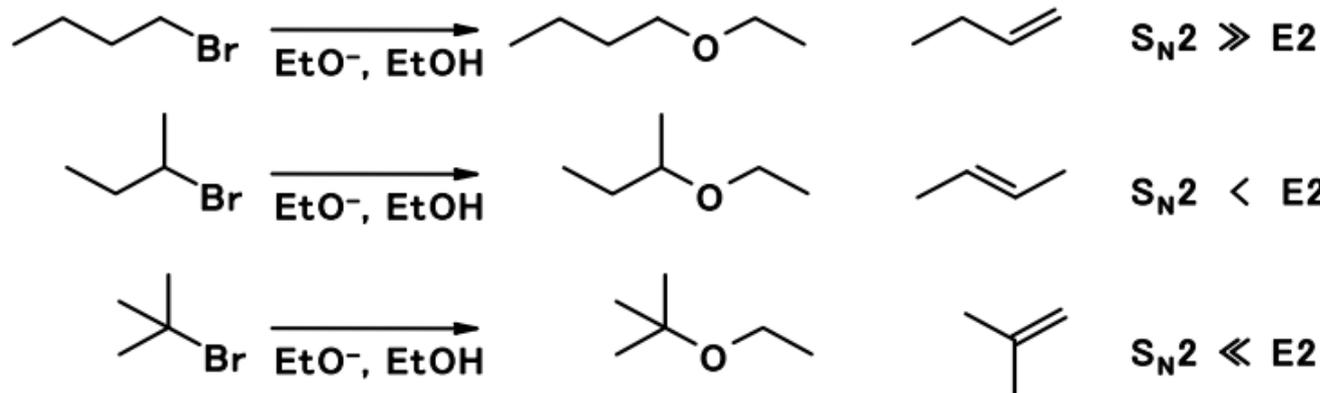
第1、2級アルキルで一般的. 第3級では立体障害のためE2が優先.

③ではワルデン反転をとまなう。

④ザイツェフ則にも従うが、アンチ脱離の条件が優先する

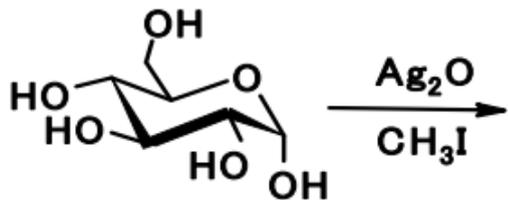
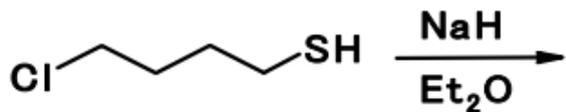
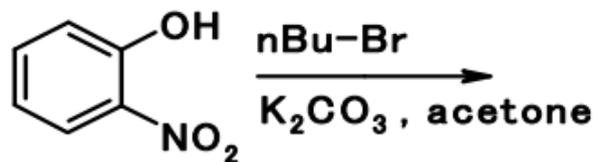


27 Williamson(ウィリアムソン)のエーテル合成

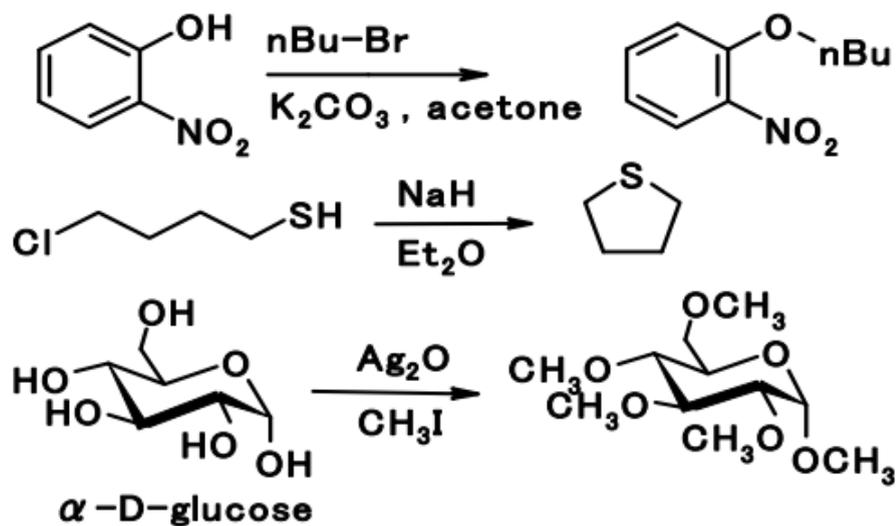


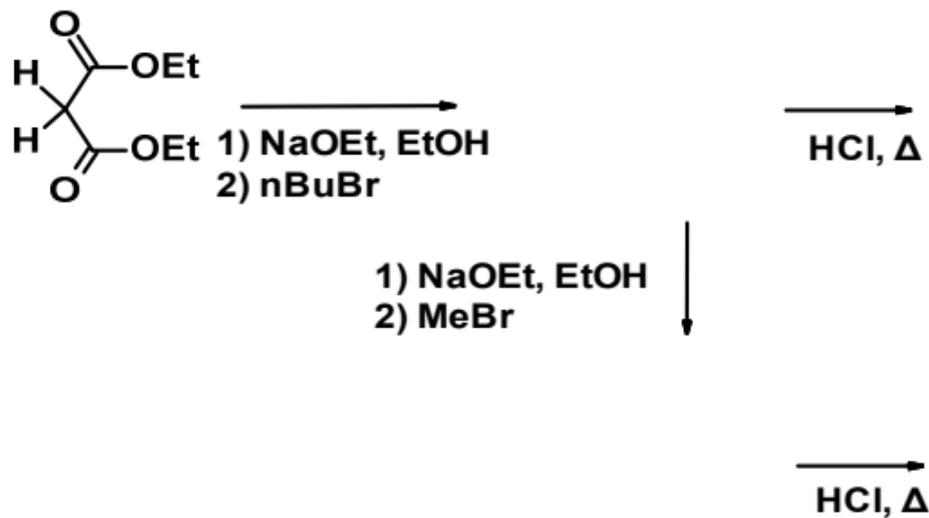
E2反応と $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の競合がおきる.

2級RXは低収率のため、3級RXはE2反応のためエーテル合成に不適.

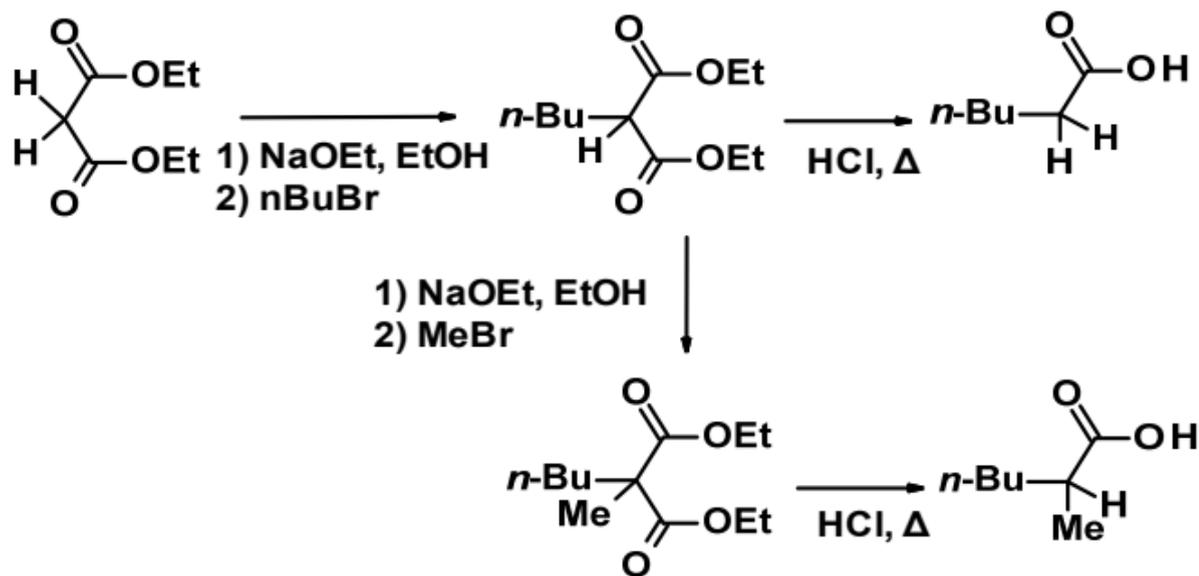


28 Williamson(ウィリアムソン)のエーテル合成の適用例

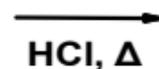
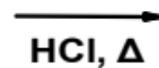
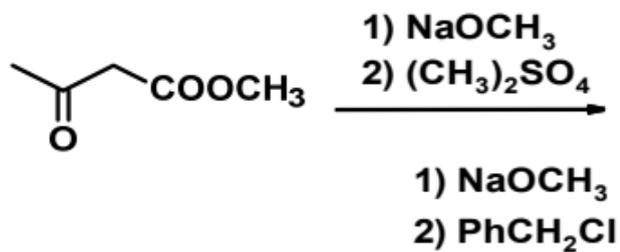




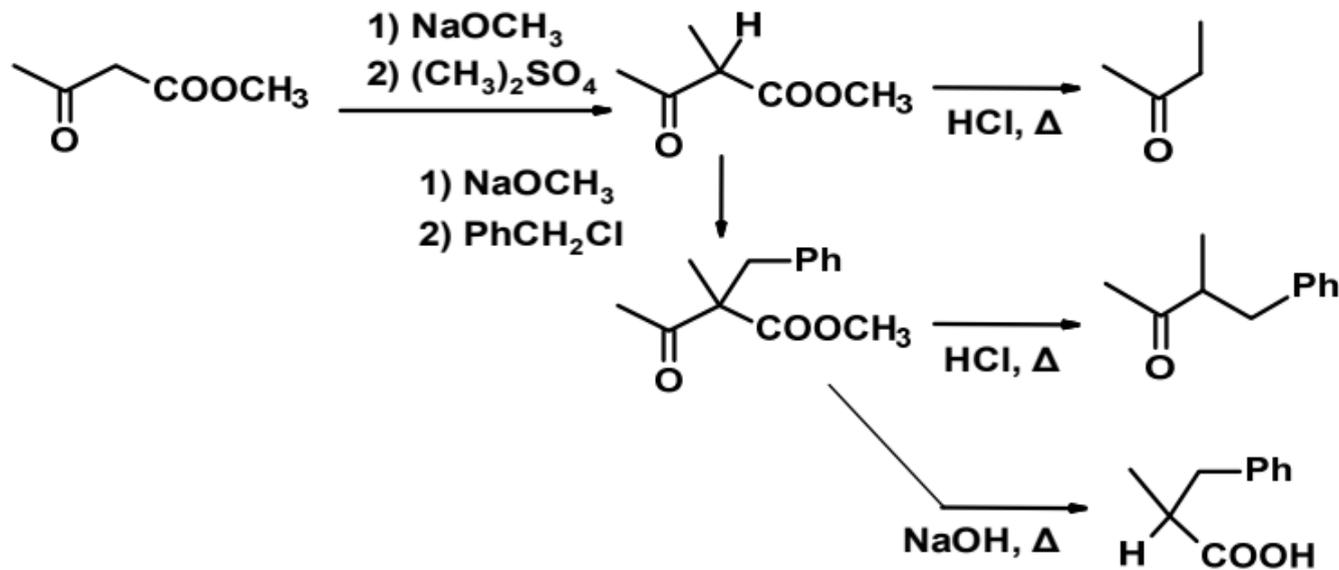
29 マロン酸エステル合成



β -ケトカルボン酸は加熱で脱炭酸する.

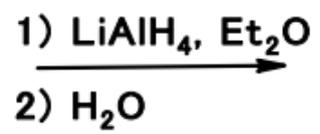
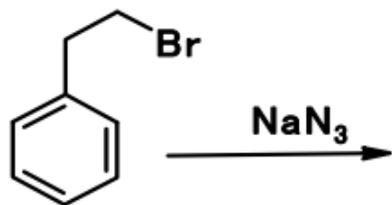


30 アセト酢酸エステル合成

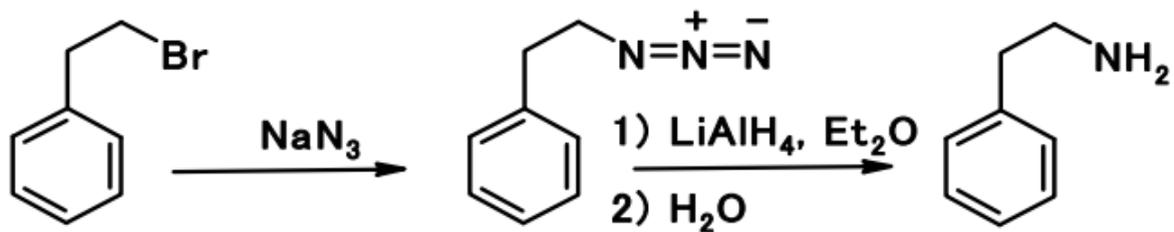


β -ケトカルボン酸は加熱で脱炭酸する。

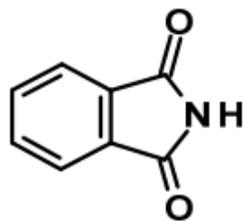
塩基でのアセチル基の開裂はハロホルム反応と同じ機構。



31 ナトリウムアジドによるアミン合成



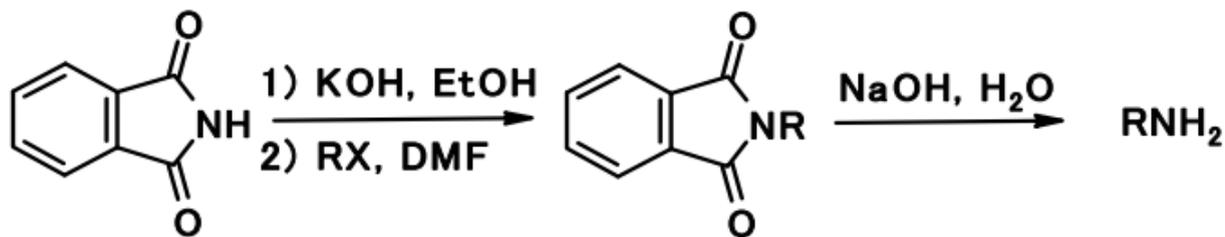
ハロゲン化アルキルとアミンの反応でのポリアルキル化を回避できる.



1) KOH, EtOH
2) RX, DMF

NaOH, H₂O

32 Gabriel(ガブリエル)アミン合成



ハロゲン化アルキルとアミンの反応でのポリアルキル化を回避できる.

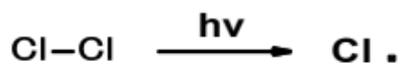
開始反應 $\text{Cl}-\text{Cl} \xrightarrow{h\nu}$

成長反應 $\text{H}_3\text{C}-\text{H} \longrightarrow$

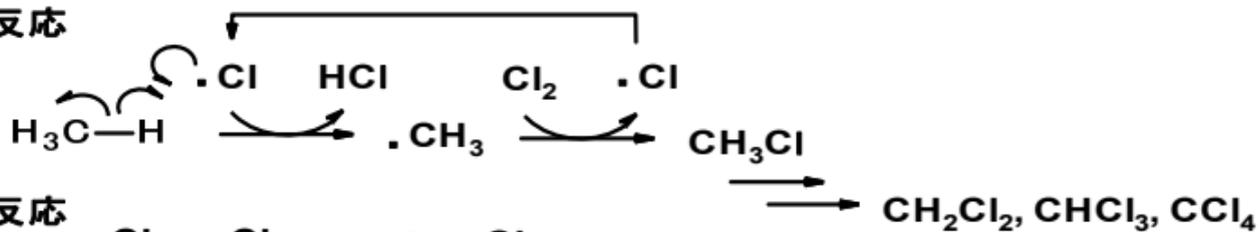
停止反應
 \longrightarrow
 \longrightarrow
 \longrightarrow

33 メタンのラジカル塩素化

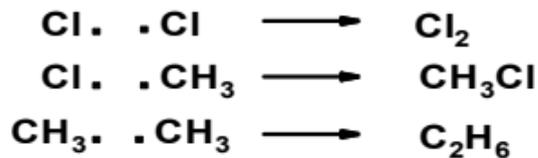
開始反応

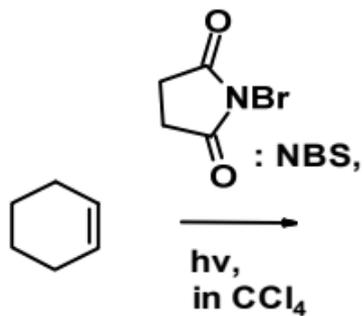
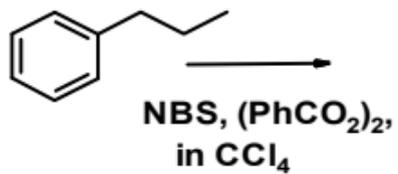
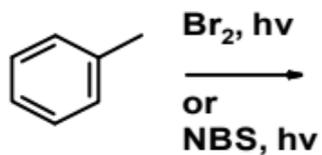


成長反応

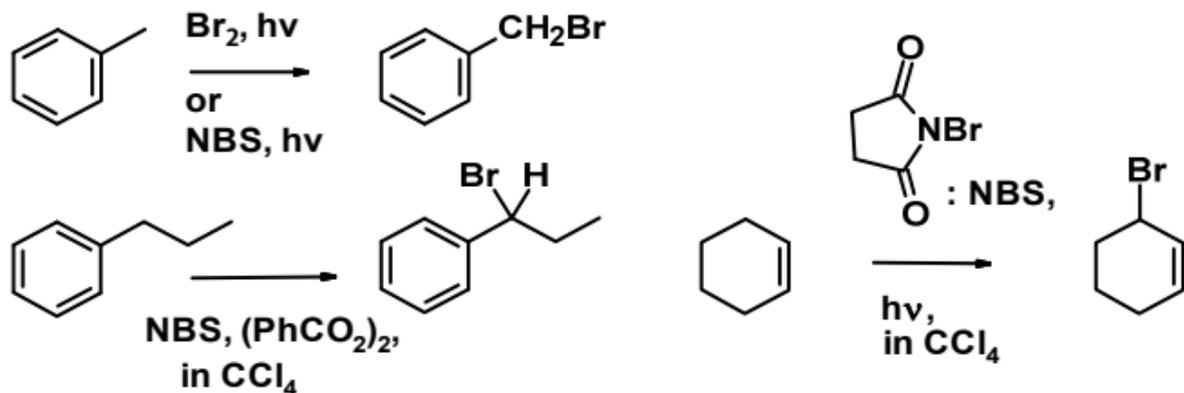


停止反応

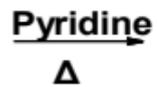
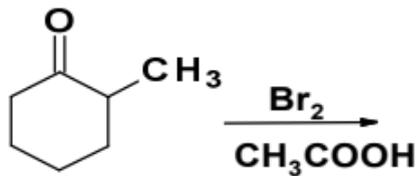
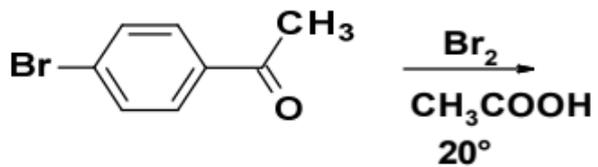




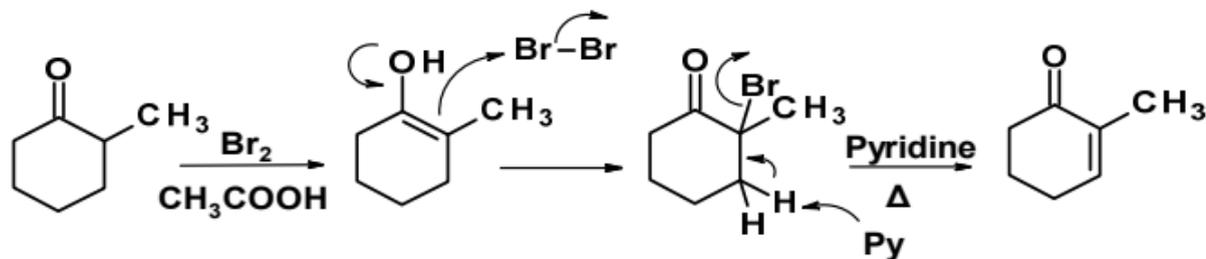
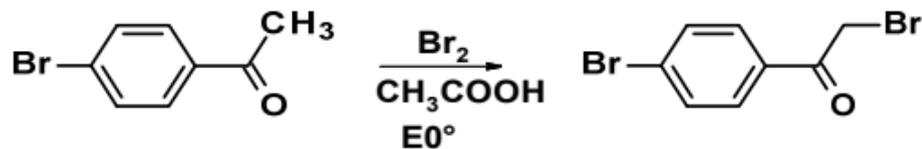
34 ベンジル位、アリル位のラジカル臭素化



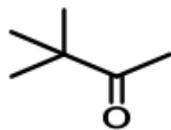
光照射($h\nu$)の代わりに、ラジカル開始剤の $(\text{PhCOO})_2$ がよく使われる。
NBSはゆっくりと分解して Br_2 を発生する。



35 アルデヒドとケトンの酸触媒ハロゲン化



酸触媒:ハロゲン量を制限すれば入るハロゲンの数を制御できる.
非対称ケトンではエノール化し易い多置換側がハロゲン化される.



Br_2



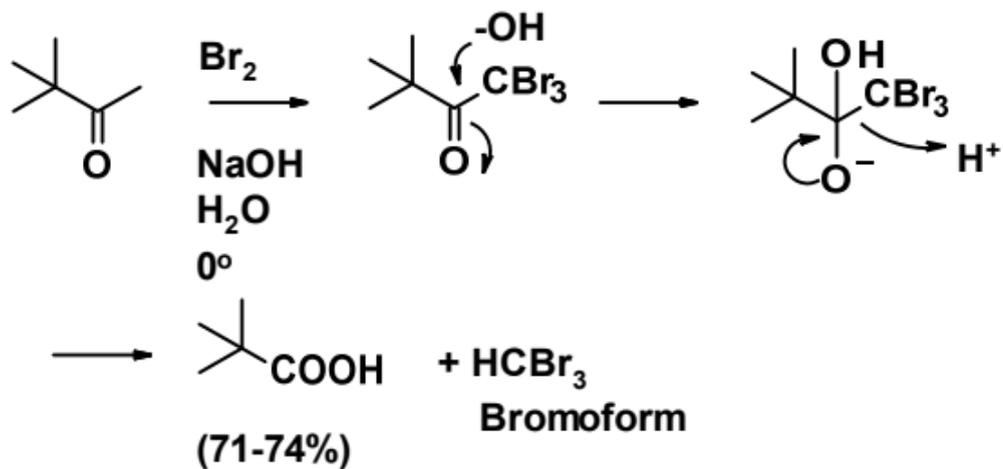
NaOH

H_2O

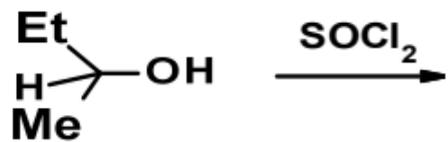
0°

-

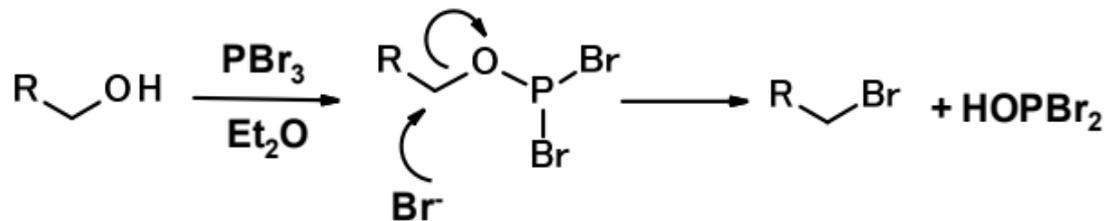
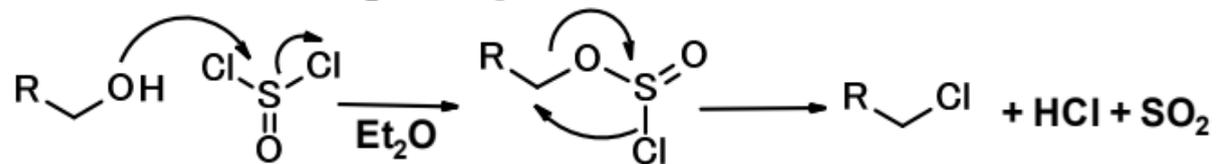
36 アルデヒドとケトンの塩基触媒ハロゲン化



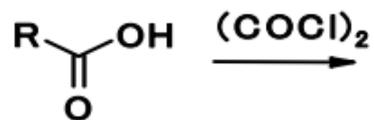
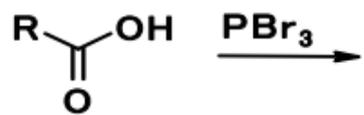
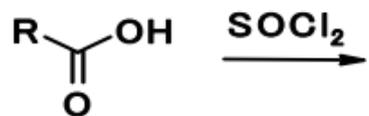
酸触媒と異なり塩基触媒の場合は入るハロゲンの個数を制限できない。
メチルケトンの場合はハロホルム反応と呼ばれる。



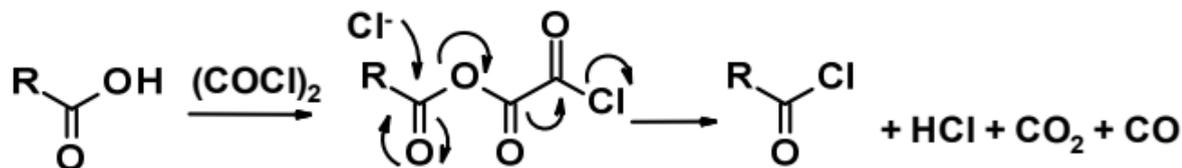
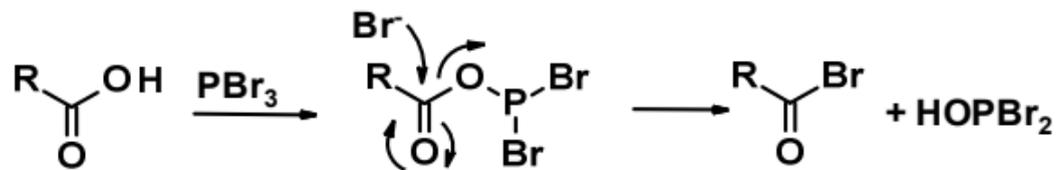
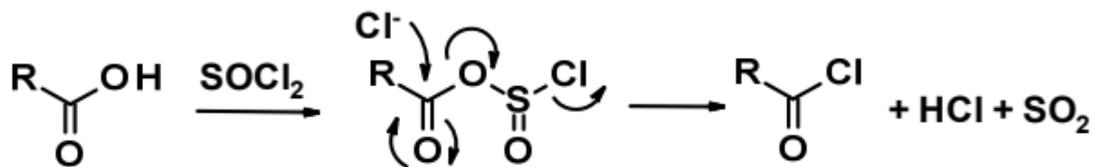
37 アルコールと SOCl_2 , PBr_3 の反応



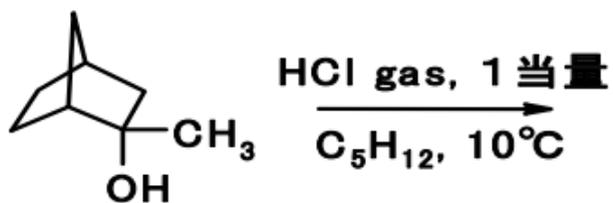
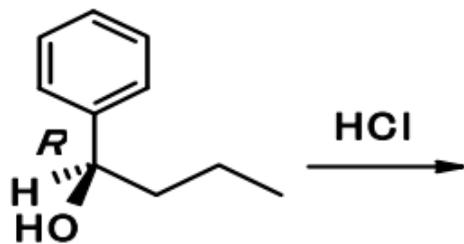
2,3級アルコールでは脱水反応が起きることがある.



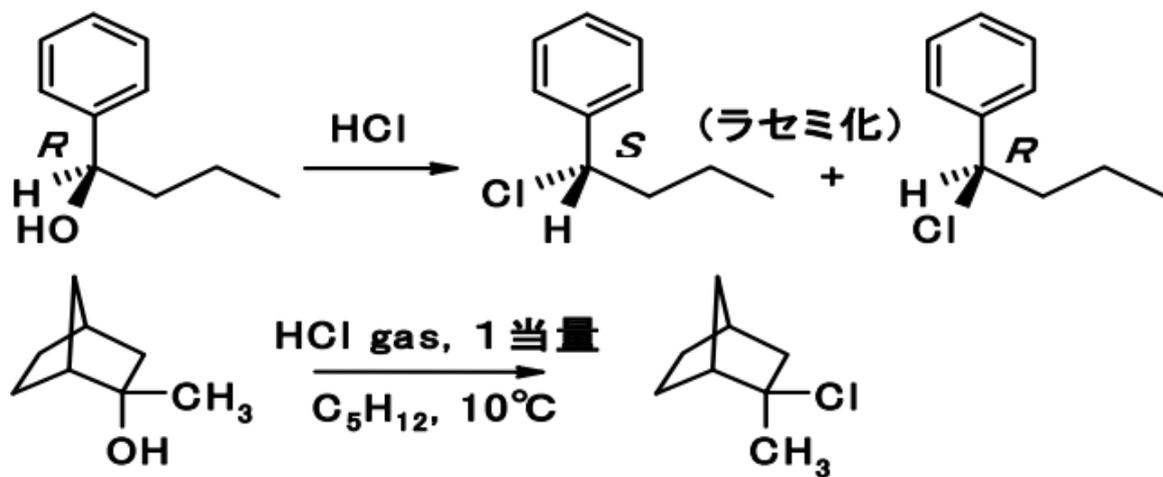
38 カルボン酸とSOCl₂, PBr₃の反応



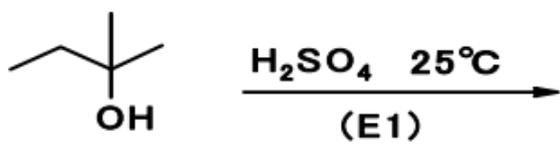
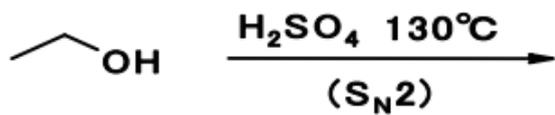
酸ハロゲン物の合成では(COCl)₂, (COBr)₂も使われる。



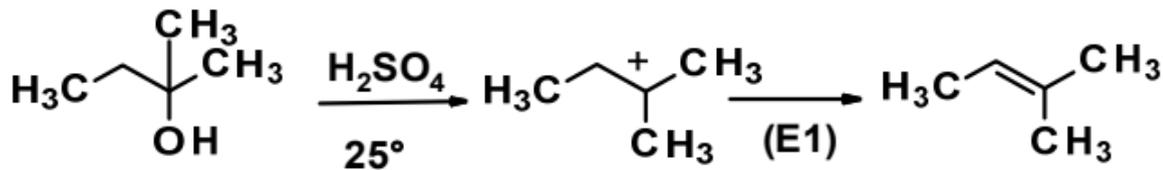
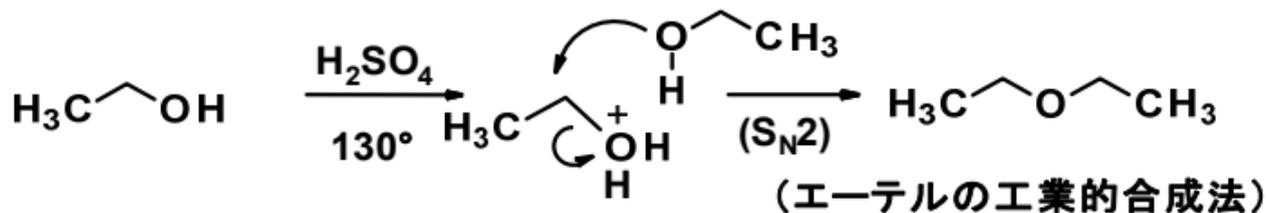
39 アルコールのHXによるハロゲン化反応



第3級、アリル、ベンジルアルコールはカルボカチオンが安定なのでS_N1.
第1級アルコールは反応しにくく、~120°CでS_N2.



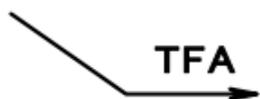
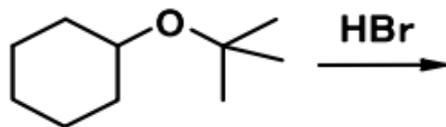
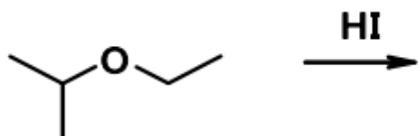
40 アルコールの硫酸触媒による脱水反応



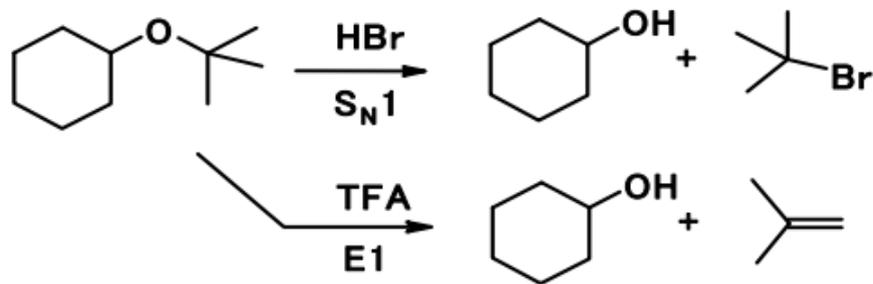
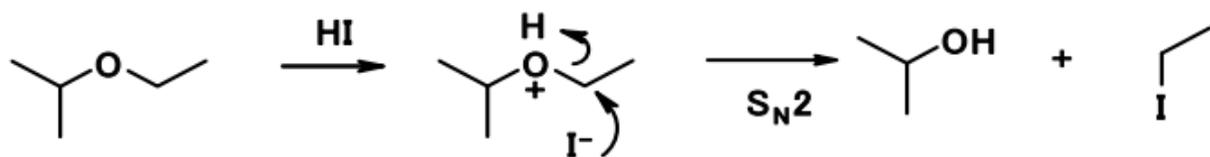
硫酸はHXと異なり求核反応を起こしにくい。

第1級アルコールは高温で $\text{S}_{\text{N}}2$, $\text{E}2$ でエーテル, オレフィンを与える。

第3級と第2級アルコールは $\text{E}1$ で脱水する。ザイツェフ則に従う。



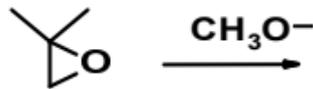
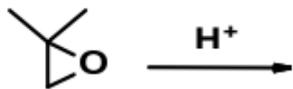
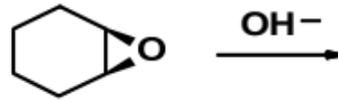
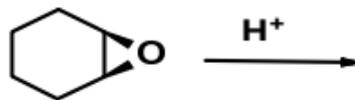
41 エーテルの強酸による開裂



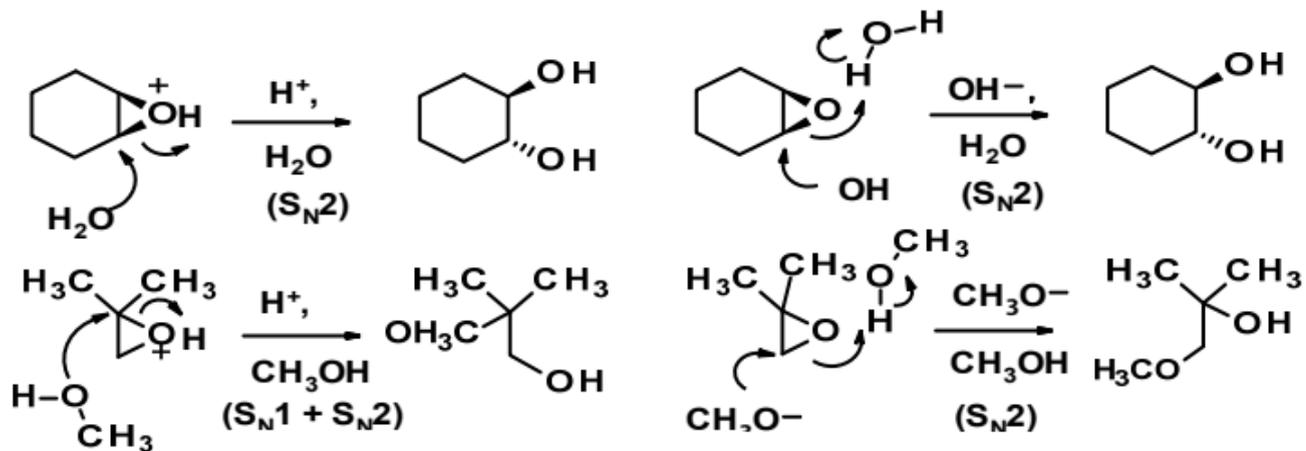
強酸HBr, HI, TFAで可能、HClでは不可。

エーテルは立体障害の小さい側からS_N2開裂する。

但し、3級炭素においては、強酸でS_N1またはE1で開裂する。



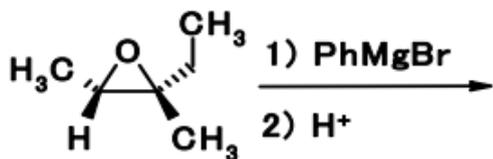
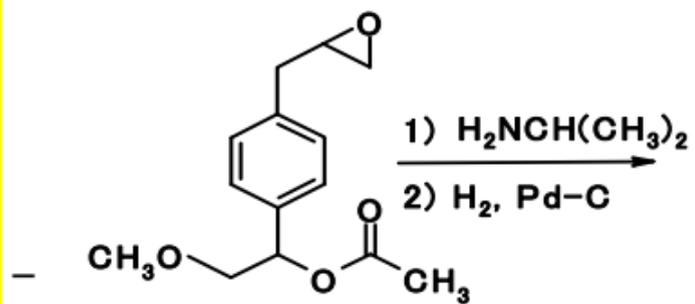
42 エポキシドの水、アルコールによる開環

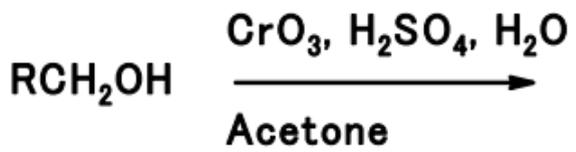


酸、アルカリ、アルコキシドで開環する。

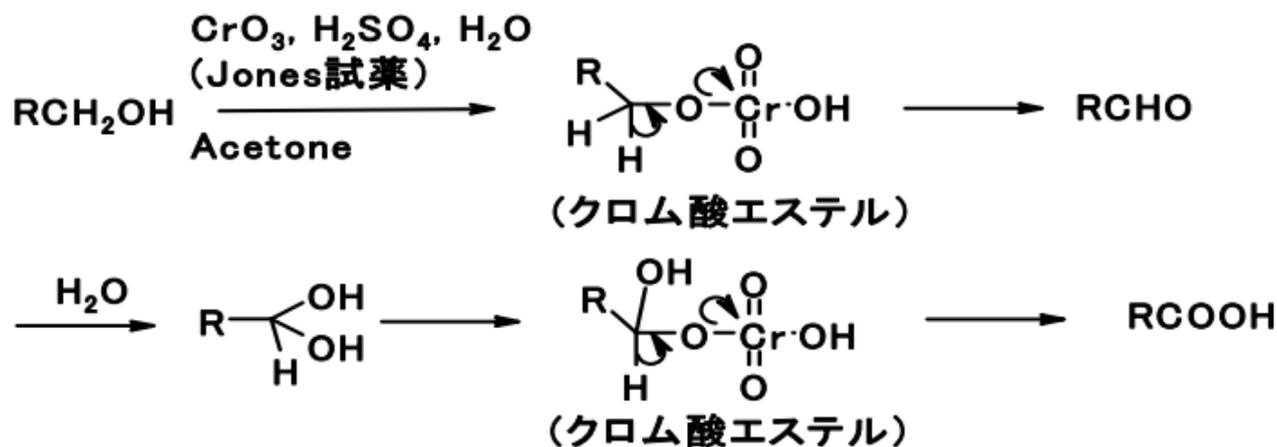
エポキシドは立体障害の小さい側から $\text{S}_{\text{N}}2$ 開環する。

但し、3級炭素においては、酸で $\text{S}_{\text{N}}1$ と $\text{S}_{\text{N}}2$ の中間型で開環する。

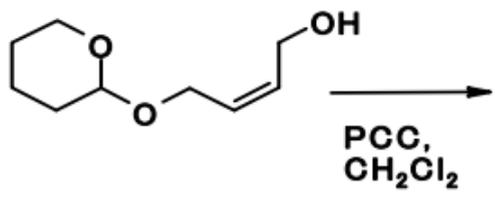




44 Jones(シヨーンズ) 酸化

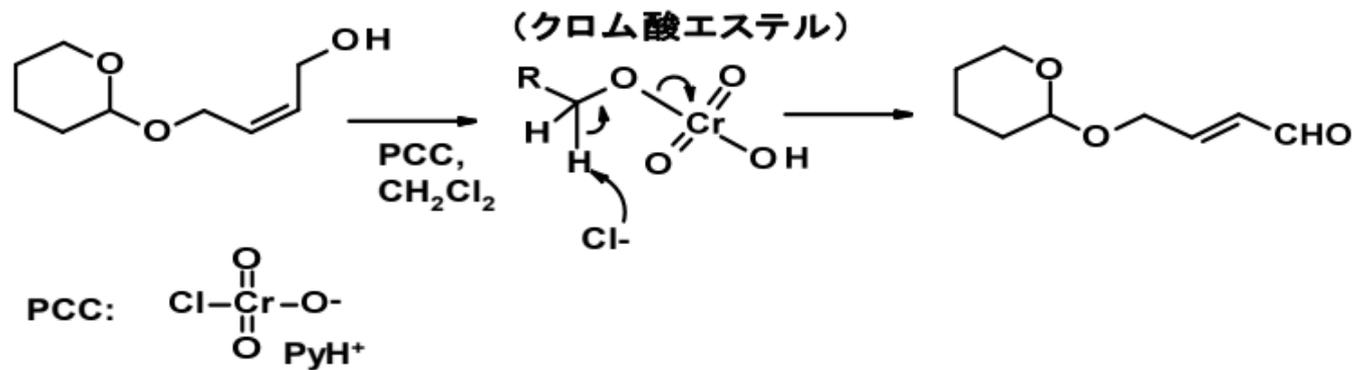


希硫酸にCrO₃を溶かした試薬をアルコールのアセトン溶液に滴下する。
 一級アルコールはカルボン酸に酸化される。

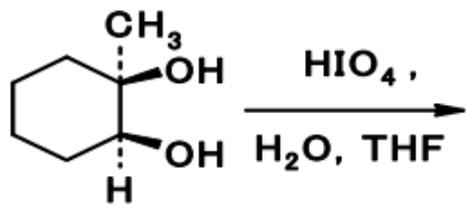


-

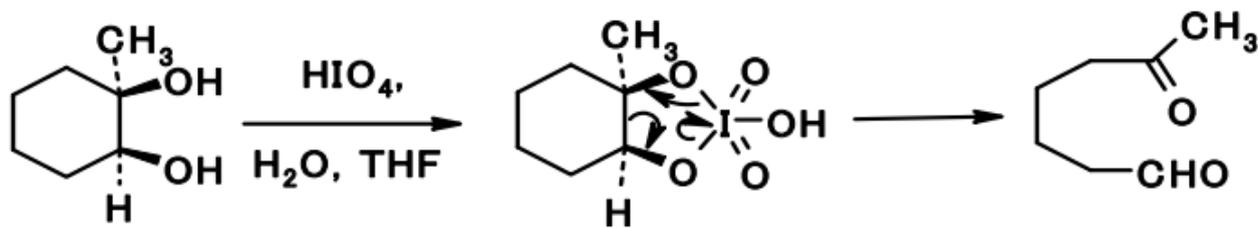
45 PCC酸化



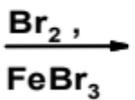
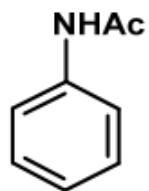
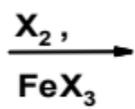
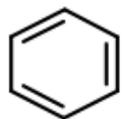
無水CH₂Cl₂中、第一アルコールからアルデヒドが得られる。
PCC酸化は酸性の反応なので異性化などの可能性あり。



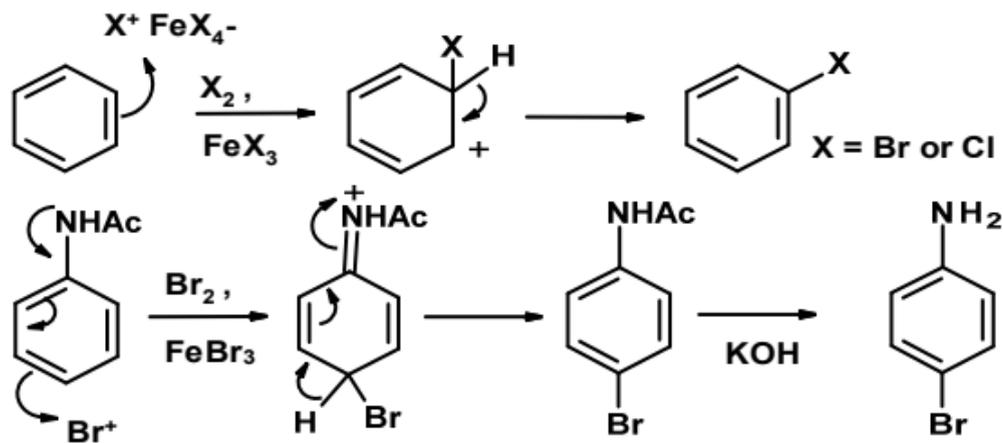
46 過ヨウ素酸酸化、ジオールの開裂



四酸化オスミウム酸化と組み合わせて使われることも多い.

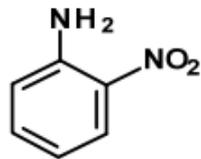
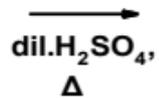
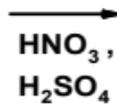
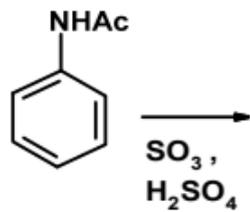
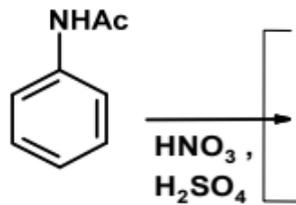


47 ベンゼン環の塩素化、臭素化(芳香族求電子置換)

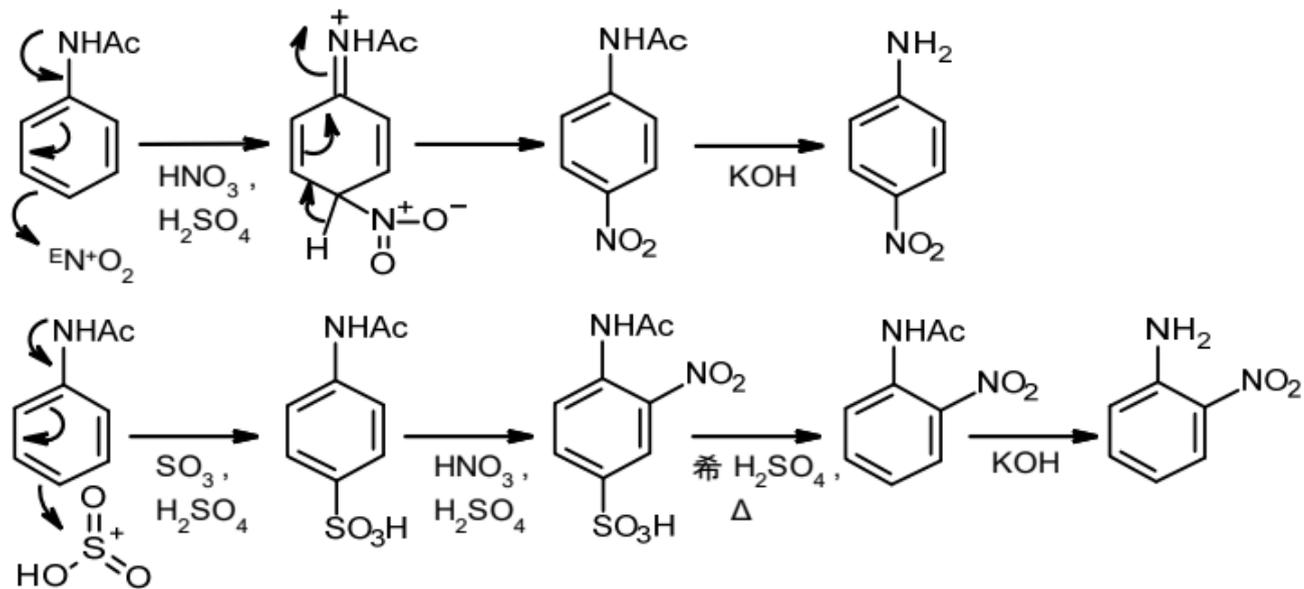


ルイス酸 $FeCl_3, FeBr_3$ を触媒とする.

2例目はp-臭化アニリンの合成法. ほとんどo-置換体は生成しない.

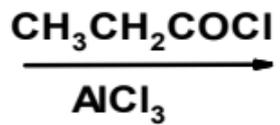
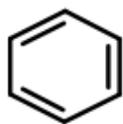
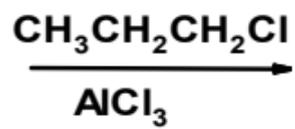
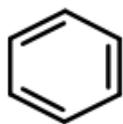


48 ベンゼン環のニトロ化、スルホン化(芳香族求電子置換)

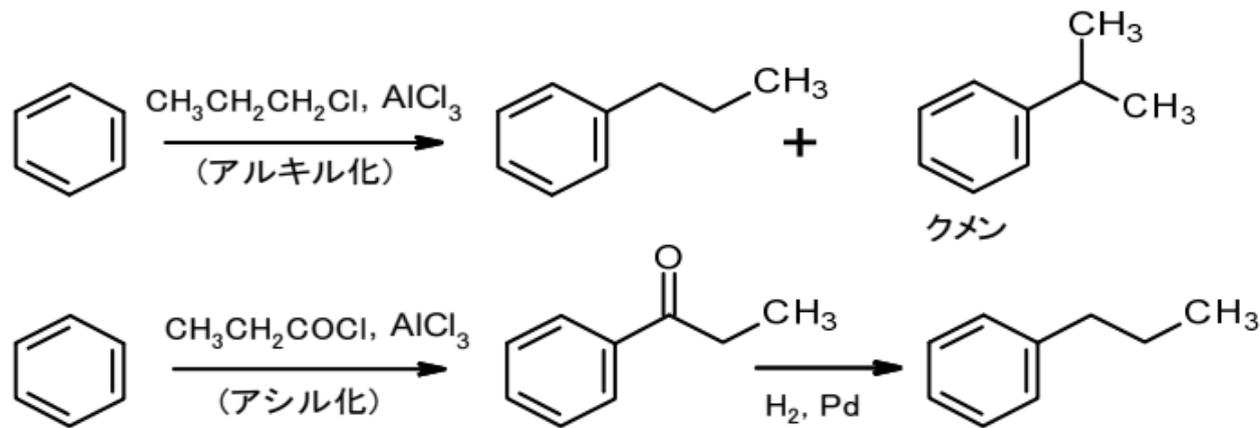


第1例: 立体障害の為、o-ニトロアニリンはほとんど生成し無い。

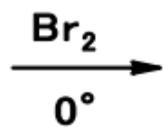
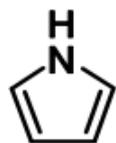
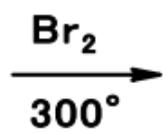
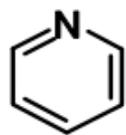
第2例: スルホン化は可逆なので、スルホン基を保護基として使用。



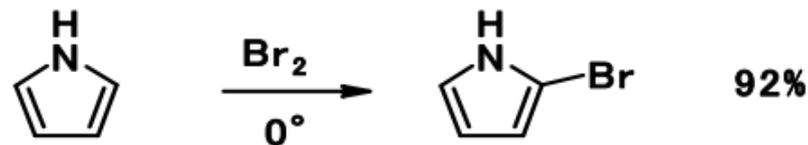
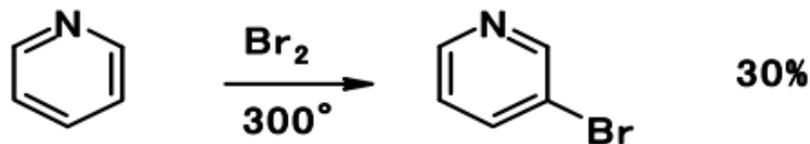
49 Friedel-Crafts(フリーデル・クラフツ)反応(芳香族求電子置換)



アルキル化ではアルキル基が活性化基なのでポリアルキル化する。
アシル化ではアシル基が不活性化基なのでモノアシル体で止まる。



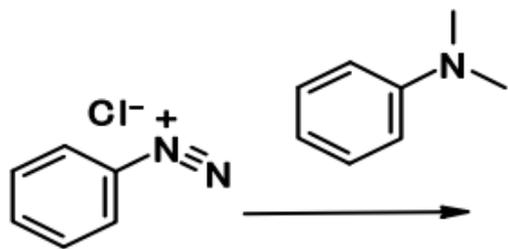
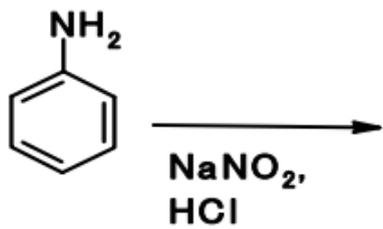
50 ピリジン、ピロールの臭素化(芳香族求電子置換)



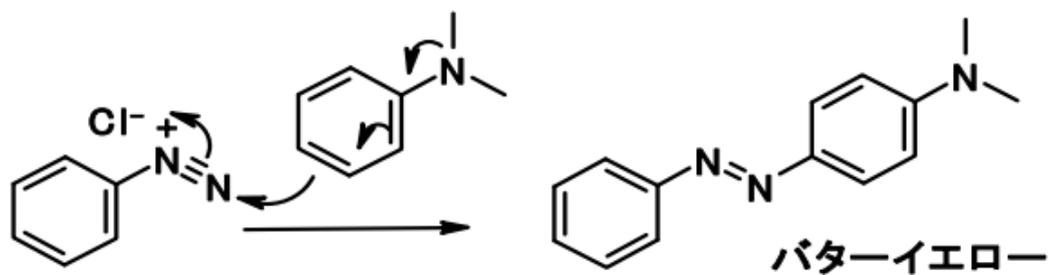
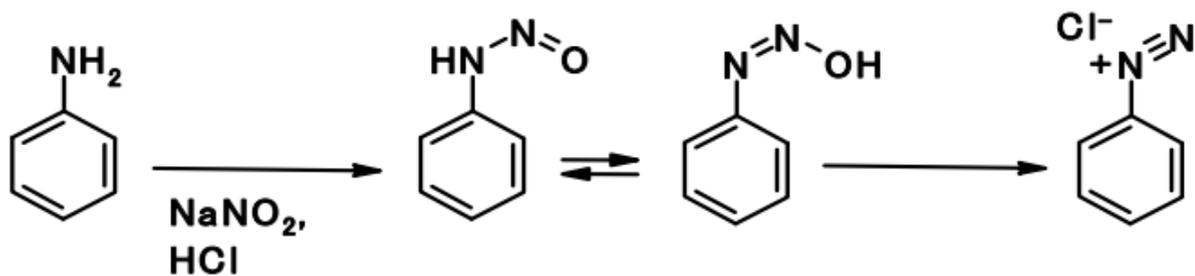
ピリジン:窒素の電気吸引性とルイス酸との塩形成で環の電子密度低下.
ニトロ化は低収率. フリーデル・クラフツ反応は成功しない.

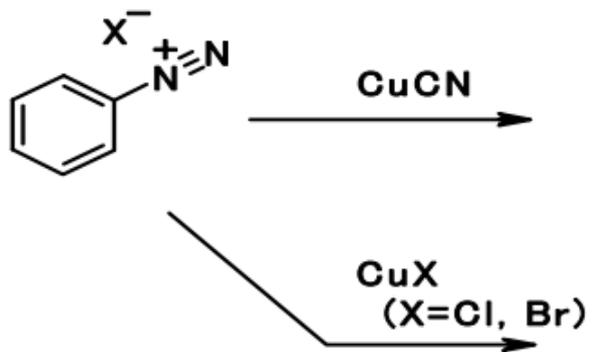
ピロール:5員環に6電子が存在して電子密度が高い.

フラン、チオフェンもピロールと同様に反応性が高い.

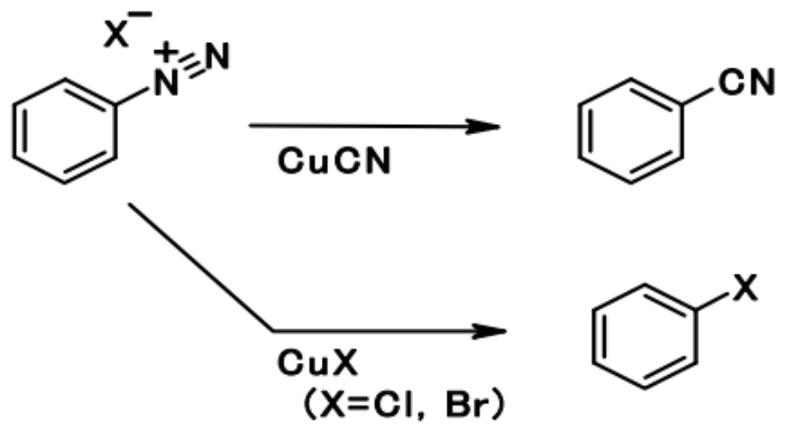


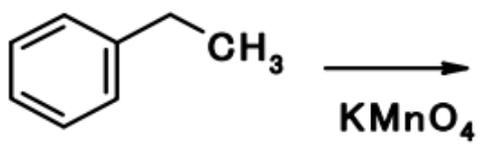
51 ジアゾニウムカップリング(芳香族求電子置換反応)



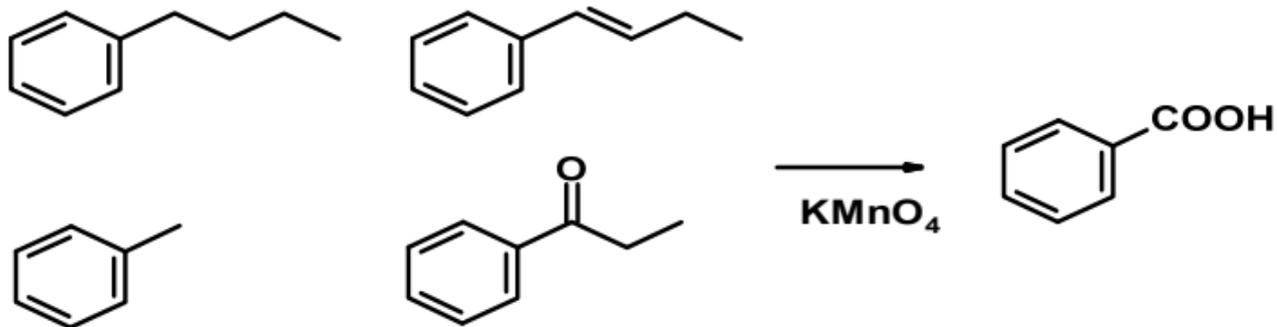


52 Sandmyer(サントマイヤー)反応(ラジカル置換反応)

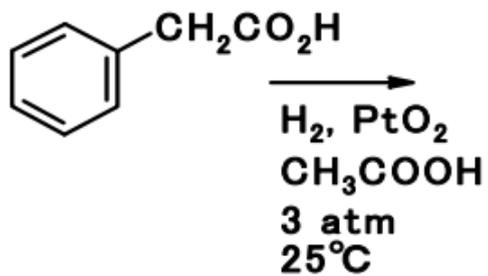
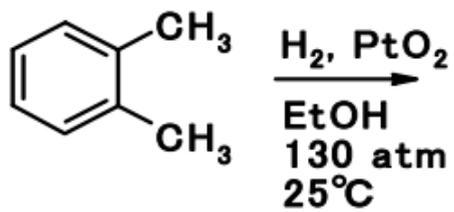




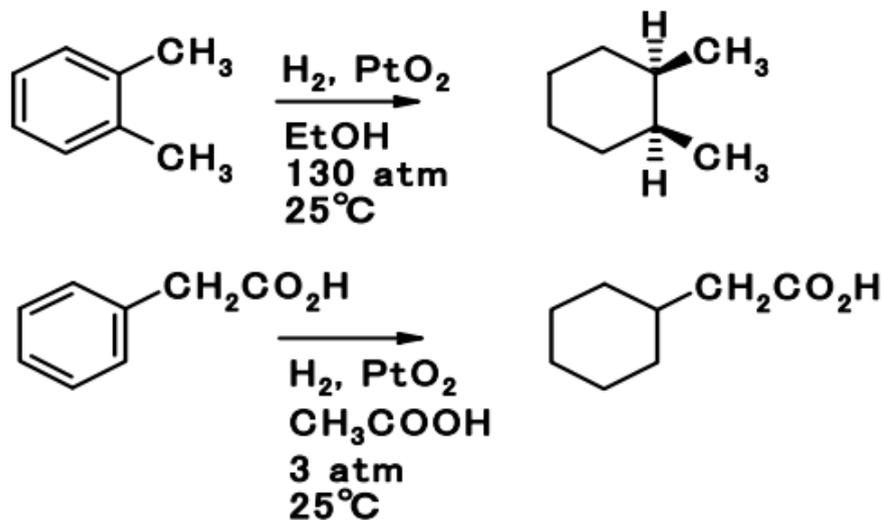
53 ベンジル位の KMnO_4 酸化



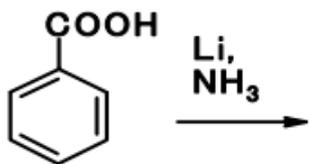
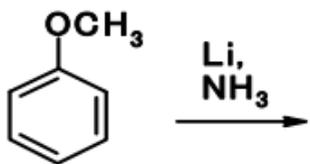
ベンジル位のC-H結合が酸化されて安息香酸に酸化される.



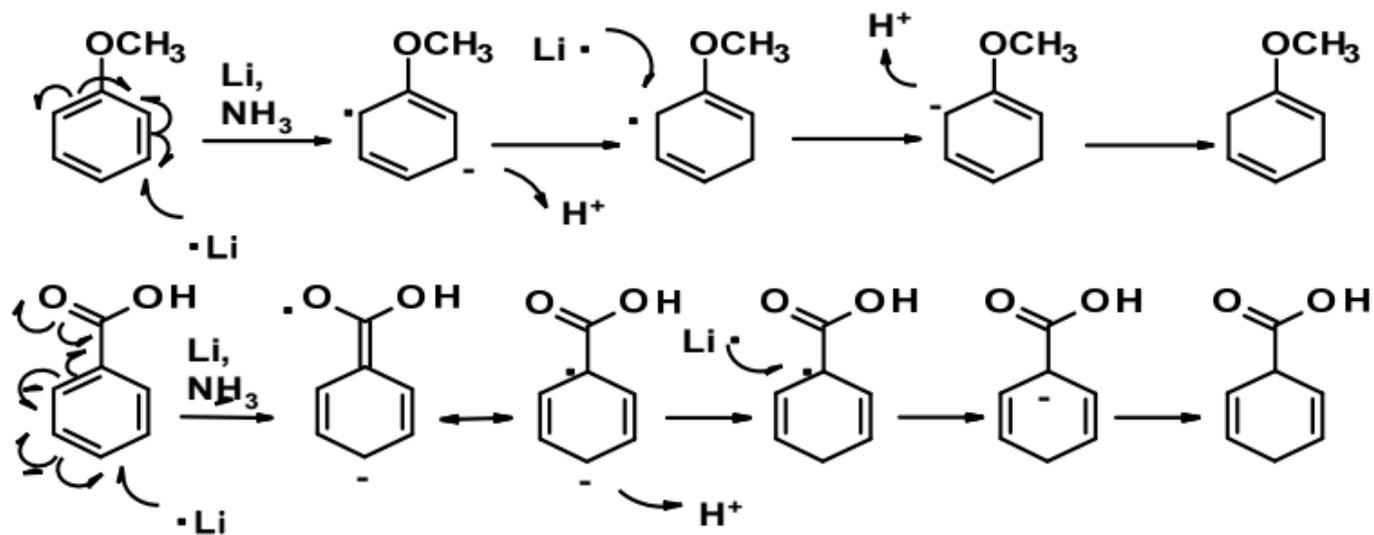
54 白金触媒による芳香環の接触還元



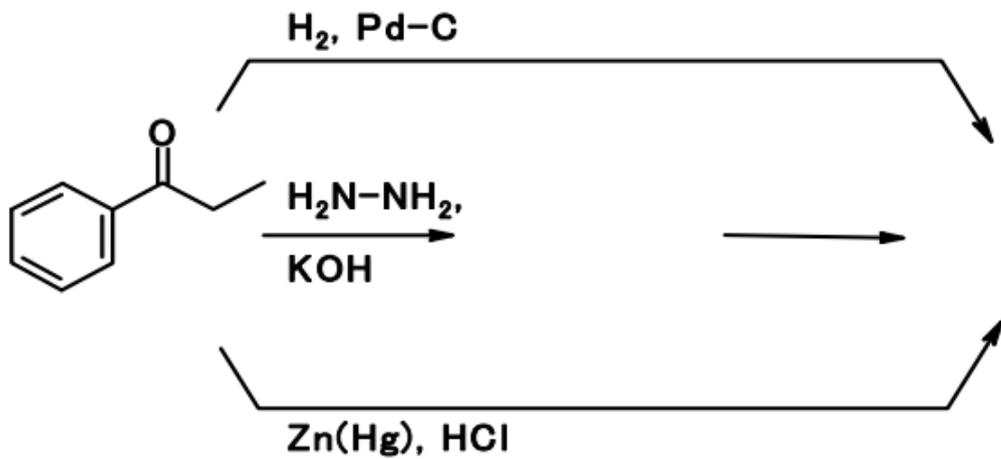
PtO₂は還元されてPtとして機能する。
強い還元条件が必要。



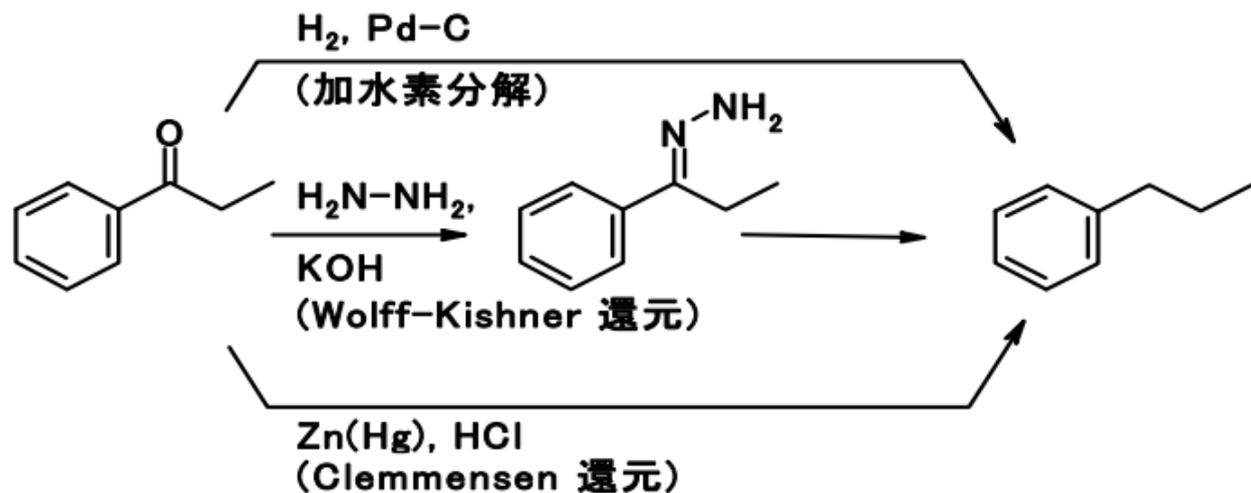
55 Birch(バーチ)還元、芳香環の「液アン/リチウム」還元



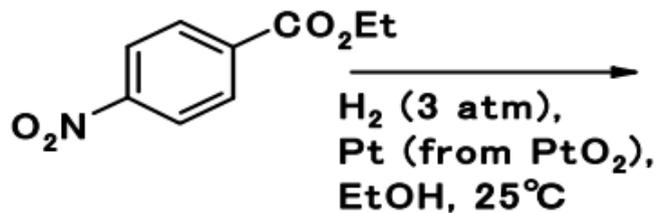
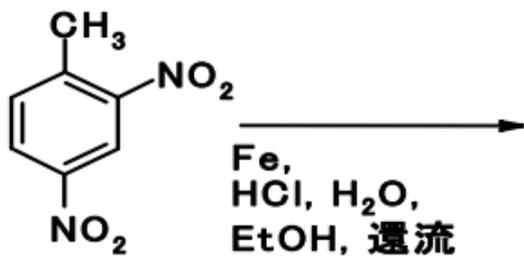
初めに電子が送り込まれる位置は置換基で決まる⇔芳香族求核反応.
最終的に共役しない二重結合が残る.



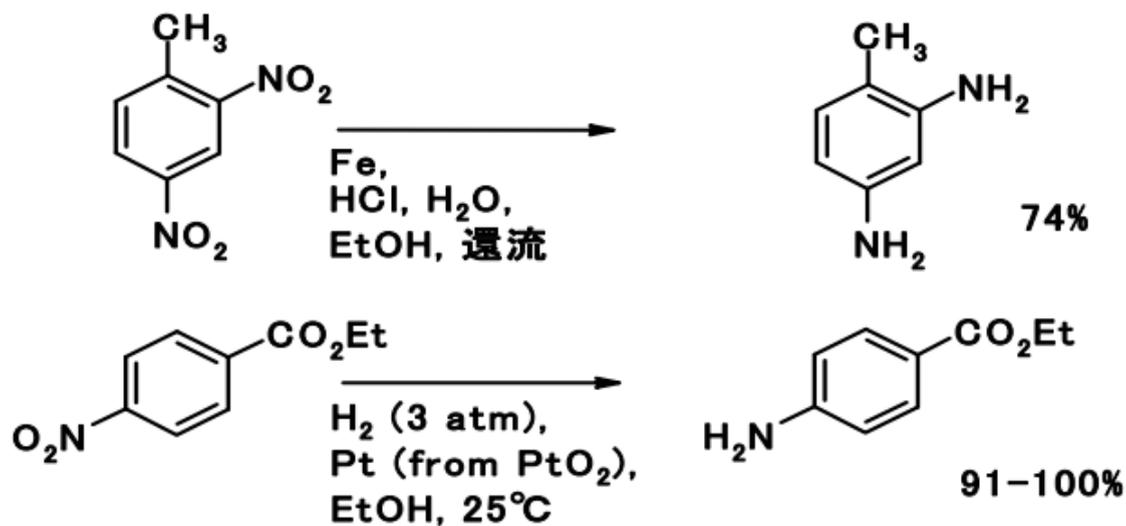
56 Wolf-Kishner(ウォルフ・キシユナー)還元 と Clemmensen(クレメンゼン)還元



フリーデル・クラフツのアシル化を経てモノアルキルベンゼンを合成。
酸性ではクレメンゼン還元、塩基性ではウォルフ・キシユナー還元を使う。

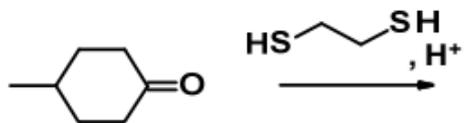
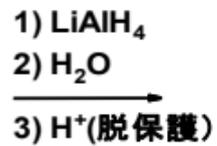
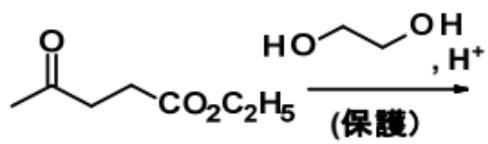


57 芳香族ニトロ基の還元

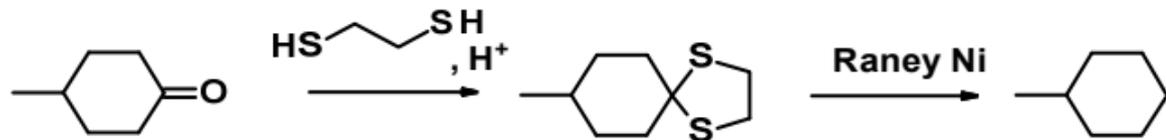
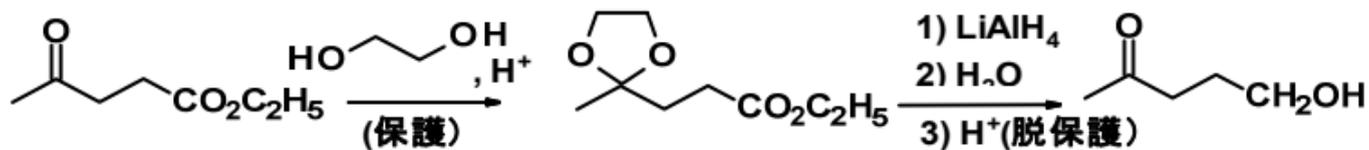


それぞれ金属還元と加水素分解である。

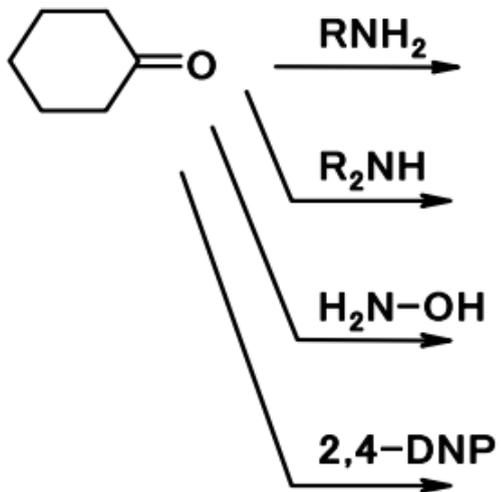
金属還元では金属Fe, Zn, Sn, SnCl₂は電子を供給、酸はH⁺を供給する。



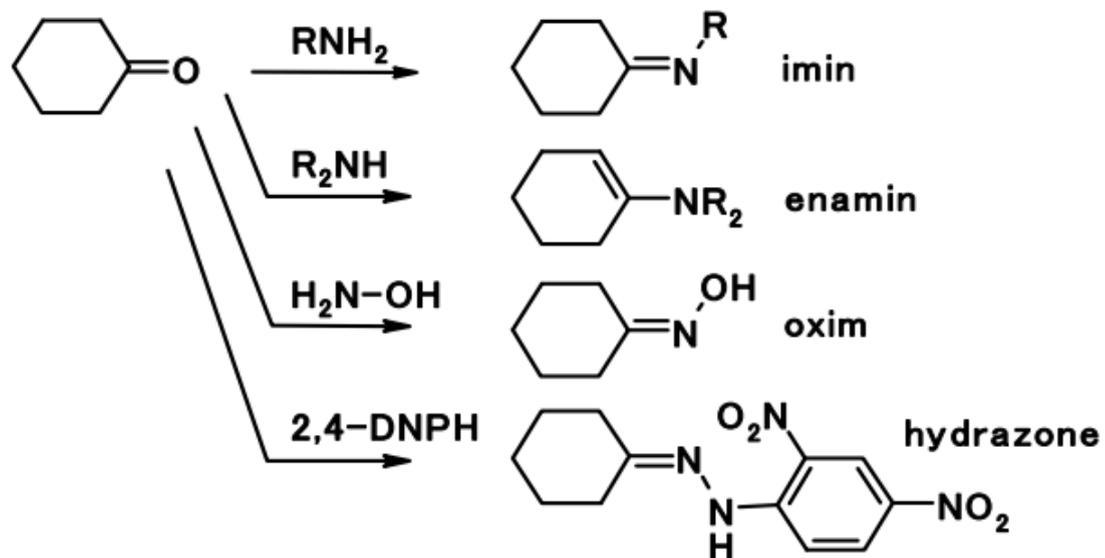
58 アセタール、チオアセタールの合成

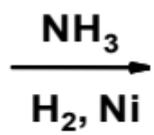
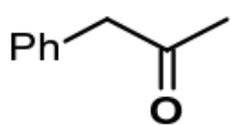


アセタールはエーテル⇒塩基性には抵抗するが酸性では加水分解.



59 イミン、エナミンの合成



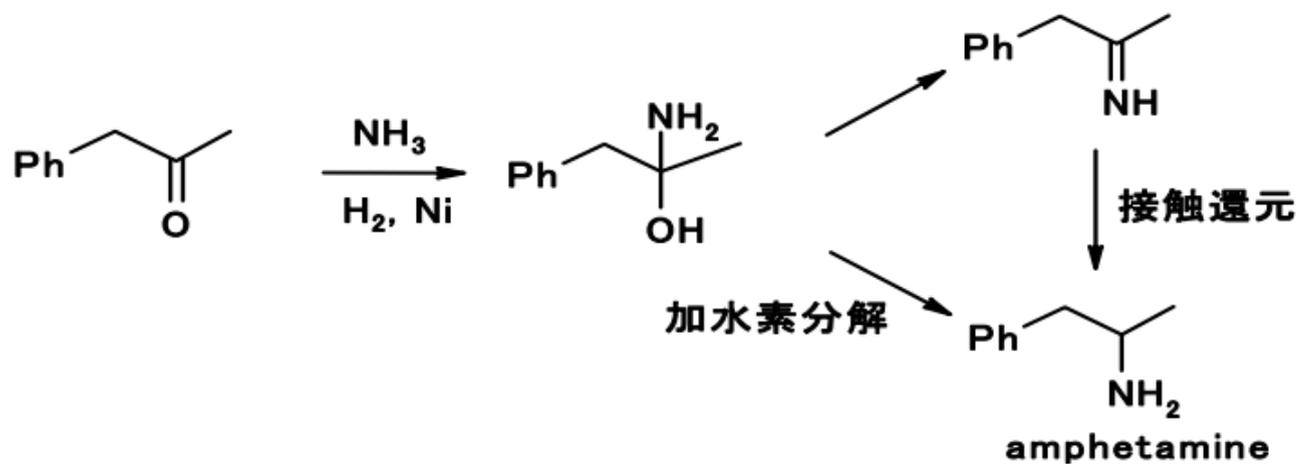


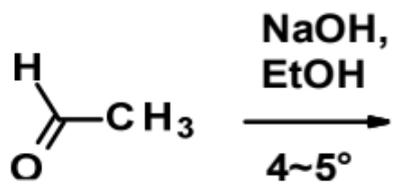
加水素分解



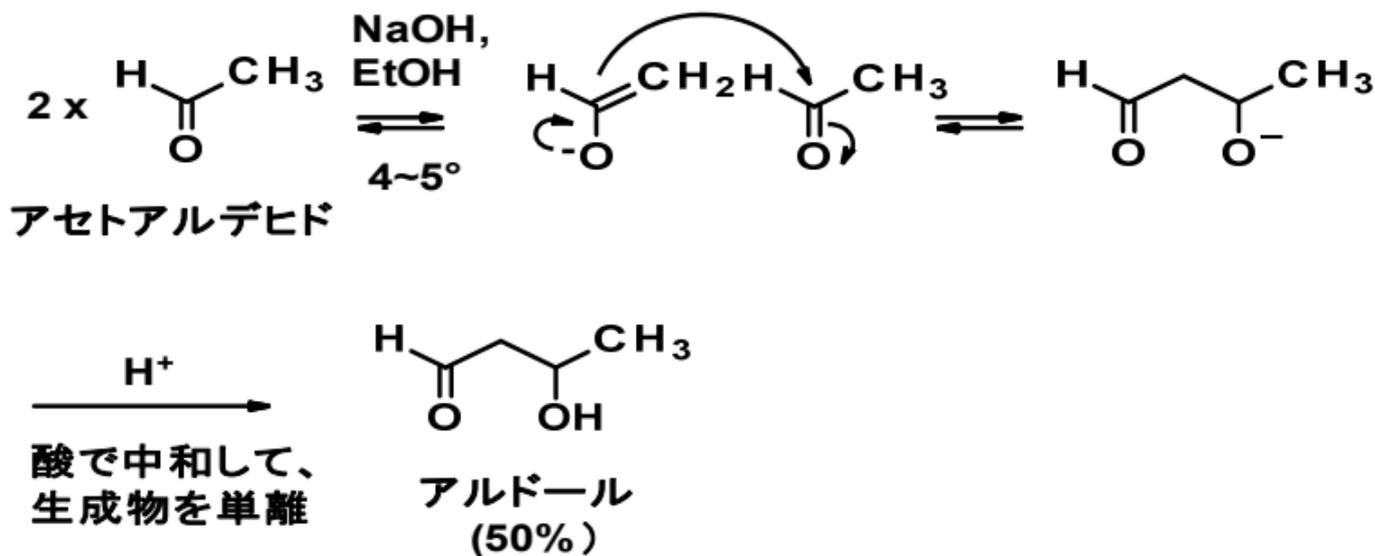
接触還元

60 アルデヒド, ケトンの還元的アミノ化

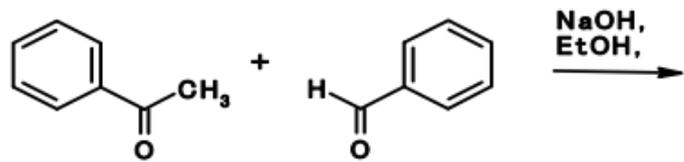




61 アルドール反応

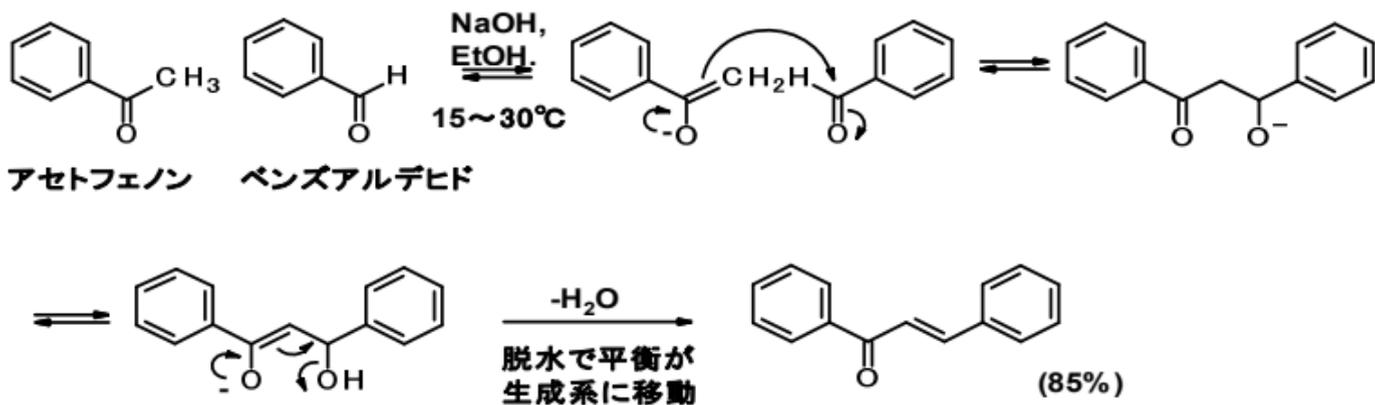


カルボニル化合物のエノール/エノラートのアルデヒド/ケトンへの付加.

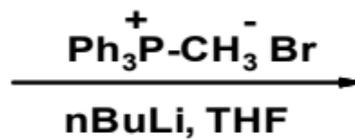
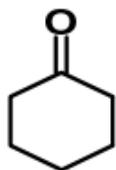


-

62 アルドール縮合

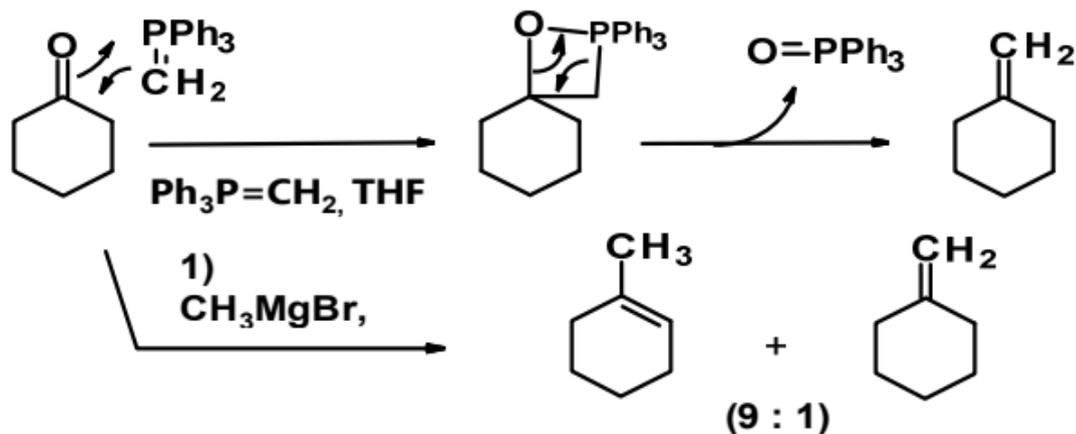
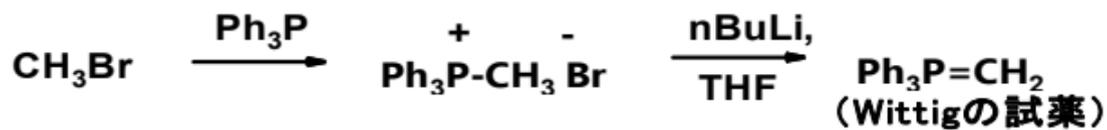


脱水反応が伴う場合にはアルドール縮合と呼ぶ。

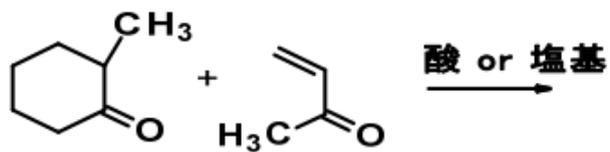
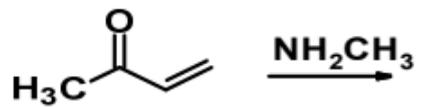


1) CH_3MgBr ,
2) POCl_3

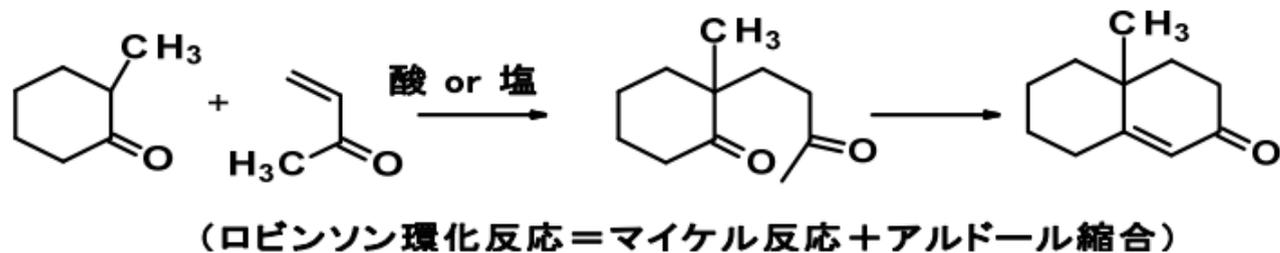
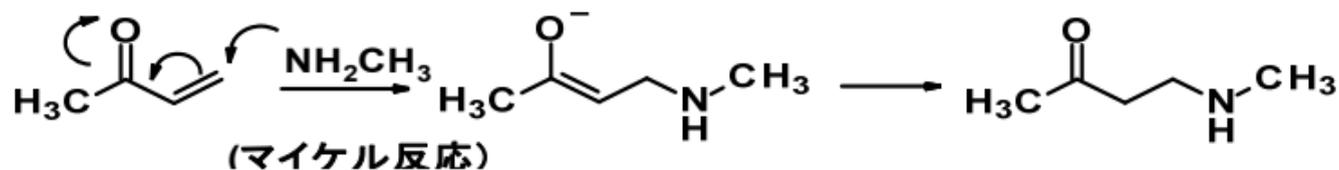
63 Wittig (ウィッティヒ) 反応



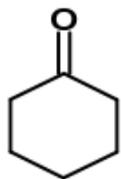
PPh_3 は NR_3 と同様のルイス塩基 $\Rightarrow \text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_3\text{Br}^-$ は NR_4^+X^- に相当する.



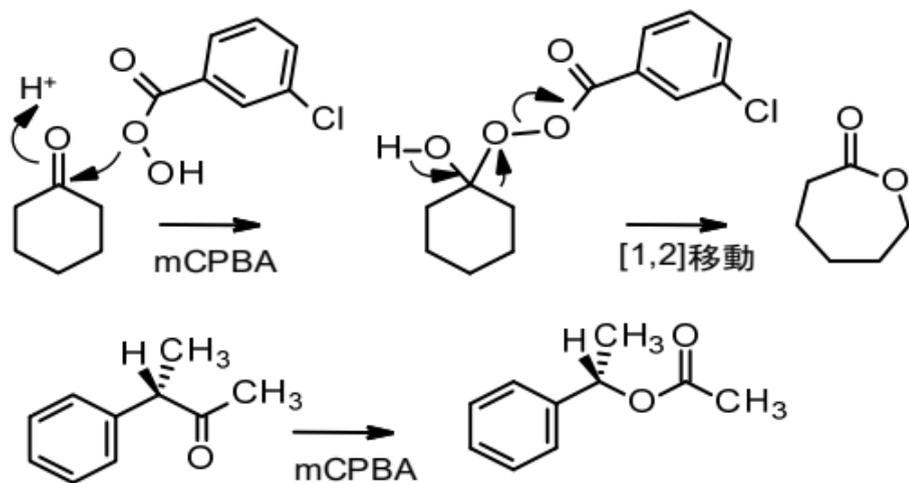
64 Michael(マイケル)反応とRobinson(ロビンソン)環化反応



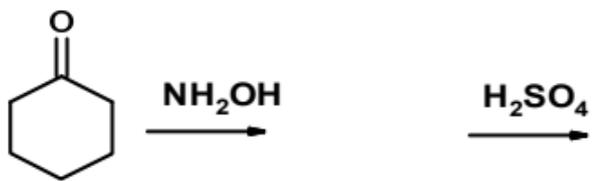
ロビンソン環化反応ではマイケル反応に続いてアルドール縮合が起きている。



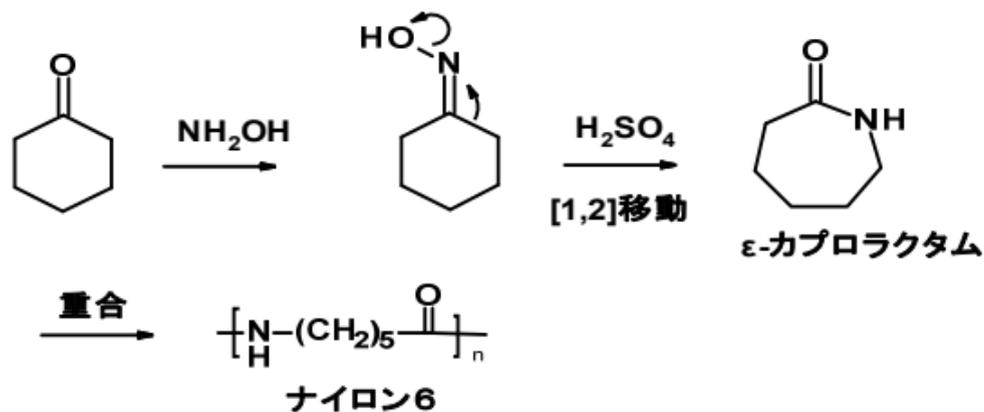
65 Bayer-Villiger(バイヤー・ヒリガー)転位



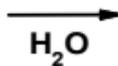
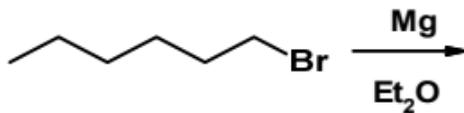
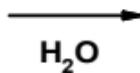
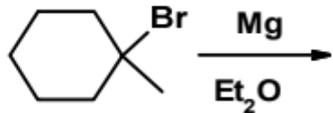
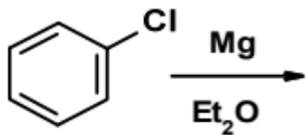
非対称ケトン: t-alkyl > sec-alkyl > aryl > n-alkyl > methylの順で移動.
アルデヒド: Hが移動してカルボン酸を生成する.
[1,2]移動: 移動する基に関して立体保持.



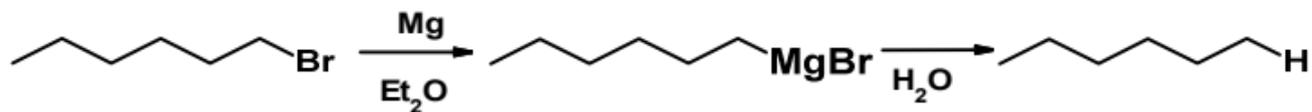
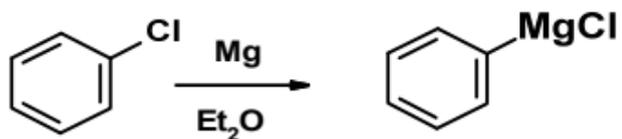
66 Beckmann(ベックマン)転位

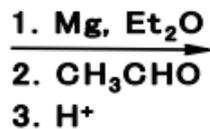
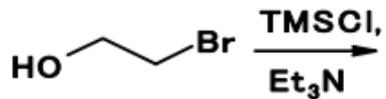
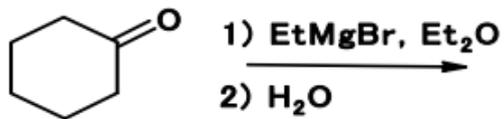
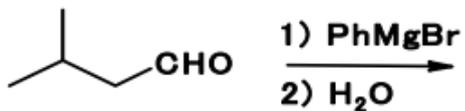
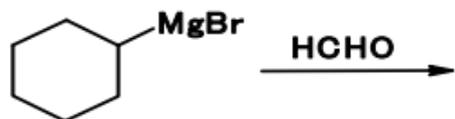


一般的にOHとアンチにある置換基が転位する.
[1,2]移動:移動する基に関して立体保持.

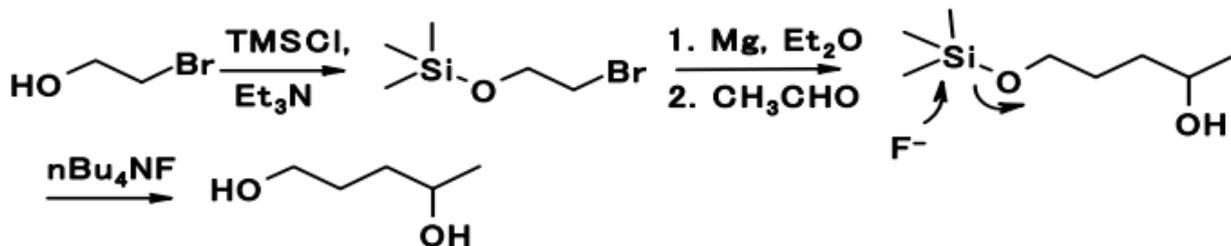
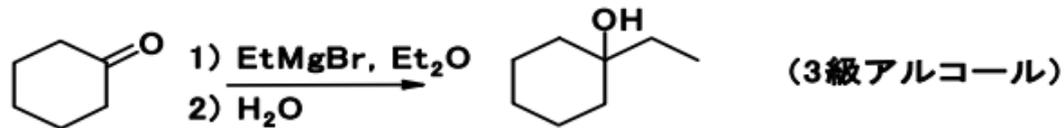
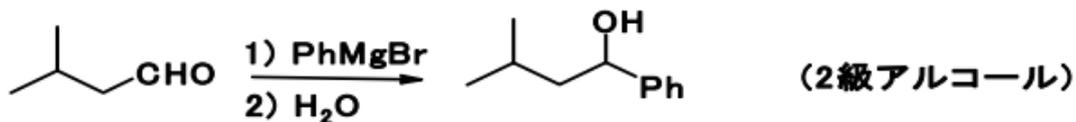
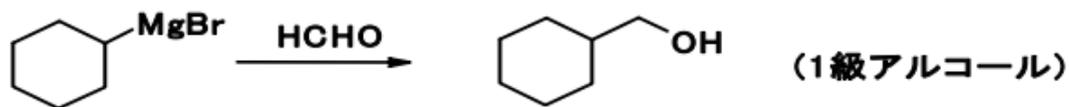


67 Grignard (グリニャール)試薬の合成と水との反応

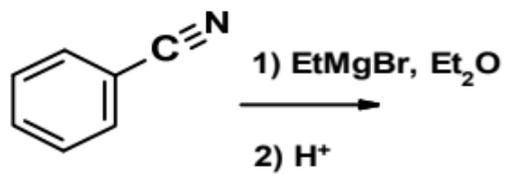
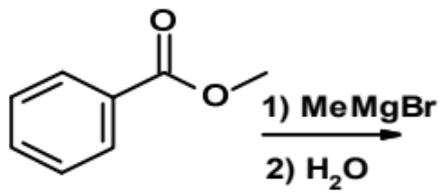




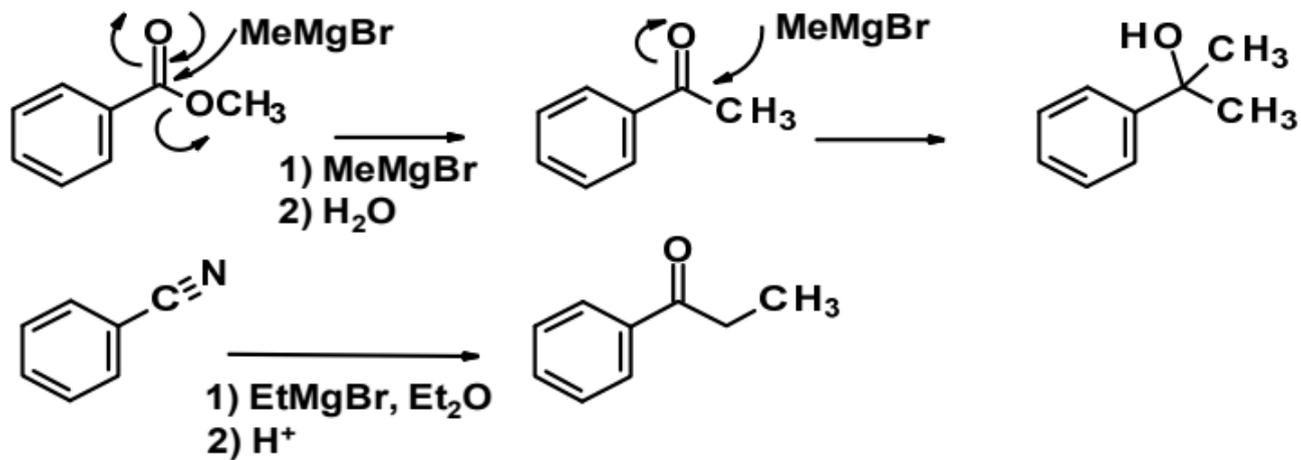
68 Grignard (グリニャール)試薬のカルボニル化合物との反応

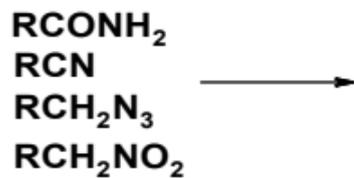
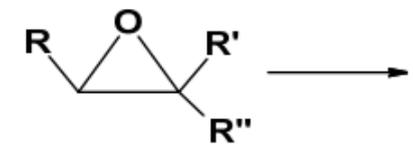
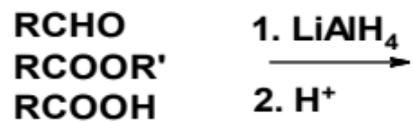


TMSエーテルはLiF、 $n\text{Bu}_4\text{NF}$ 、クエン酸、炭酸カリなどで脱保護できる。

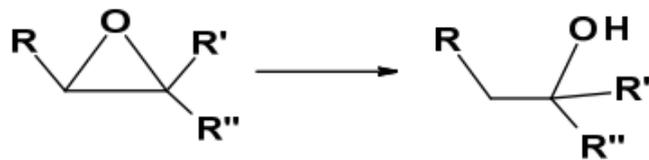
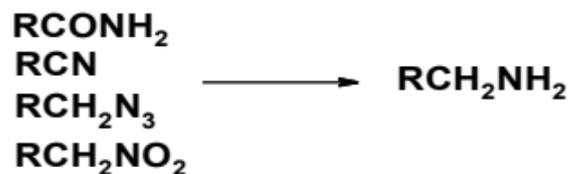
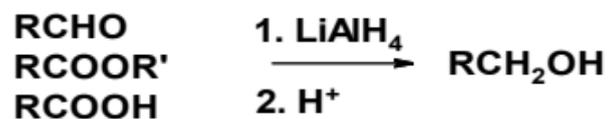


69 Grignard (グリニャール)試薬とエステル、ニトリルの反応

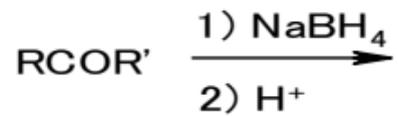
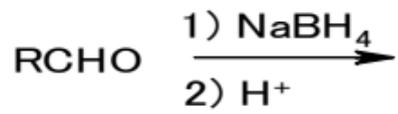




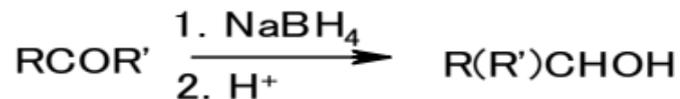
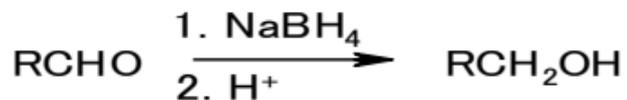
70 LAH還元



還元力が強力でプロトン性溶媒と反応するためエーテル系溶媒を使う。

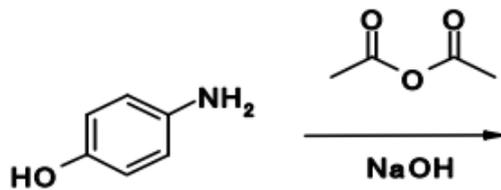
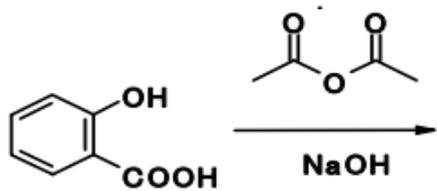


71 SBH還元

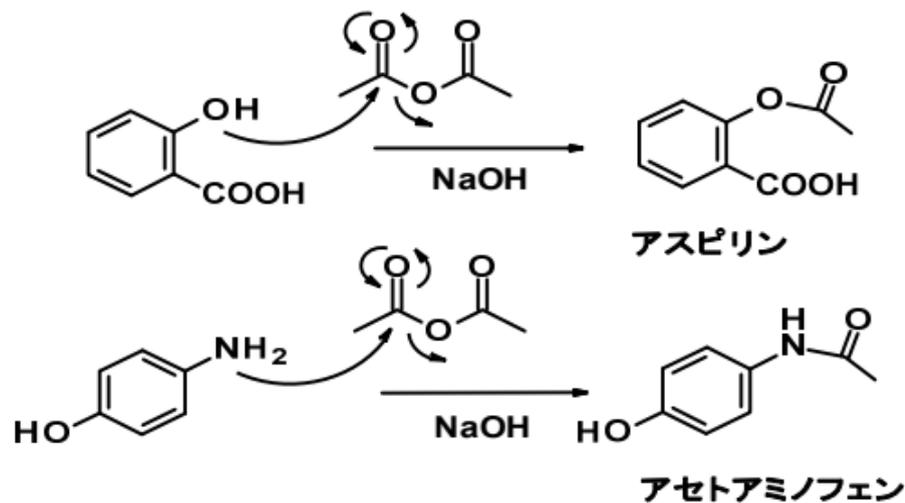


水やアルコールを反応溶媒に使うことが可能.

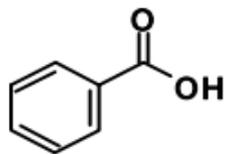
ケトン, アルデヒド, イミンを還元できるが、エステルの還元は普通は遅い.



72 求核アシル置換によるO-アシル化、N-アシル化



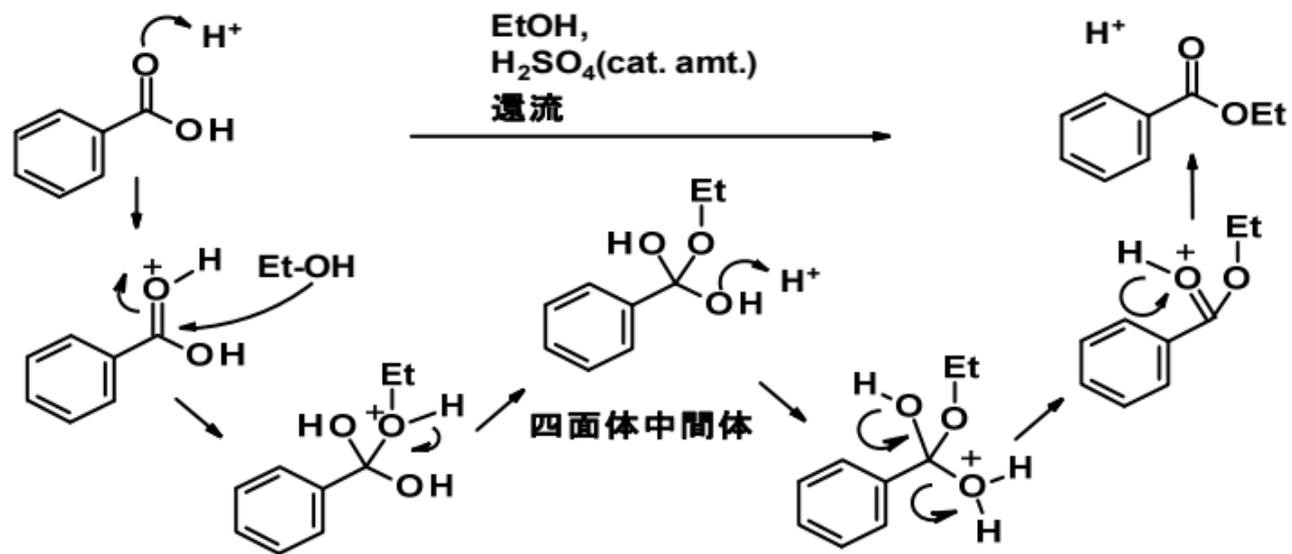
四面体中間体を通る反応。酸ハロゲン化物、酸無水物が使われる。
求核反応性は一般にNのほうがOよりも強い。

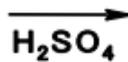
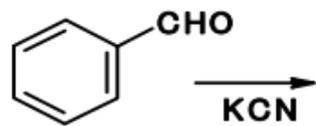
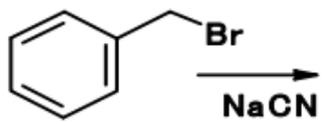


EtOH,
H₂SO₄(cat. amt.)
reflux

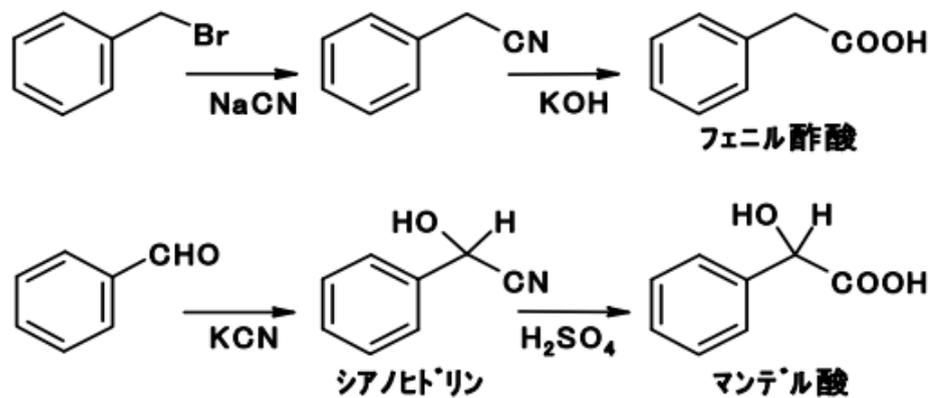


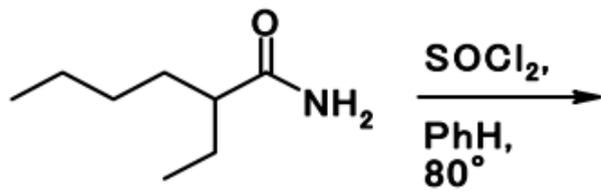
73 Fischer (フィッシャー) のエステル化



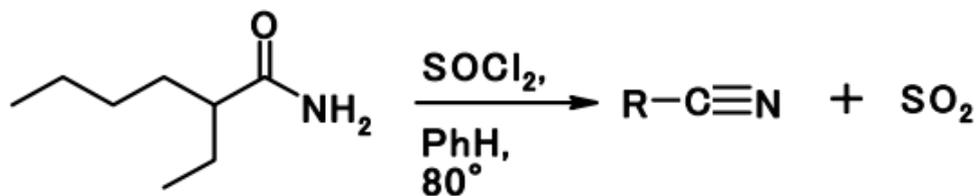


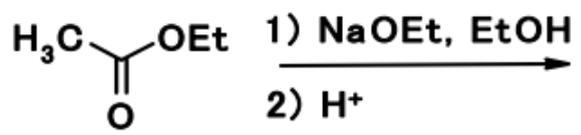
74 シアン化による増炭反応と加水分解によるカルボン酸合成





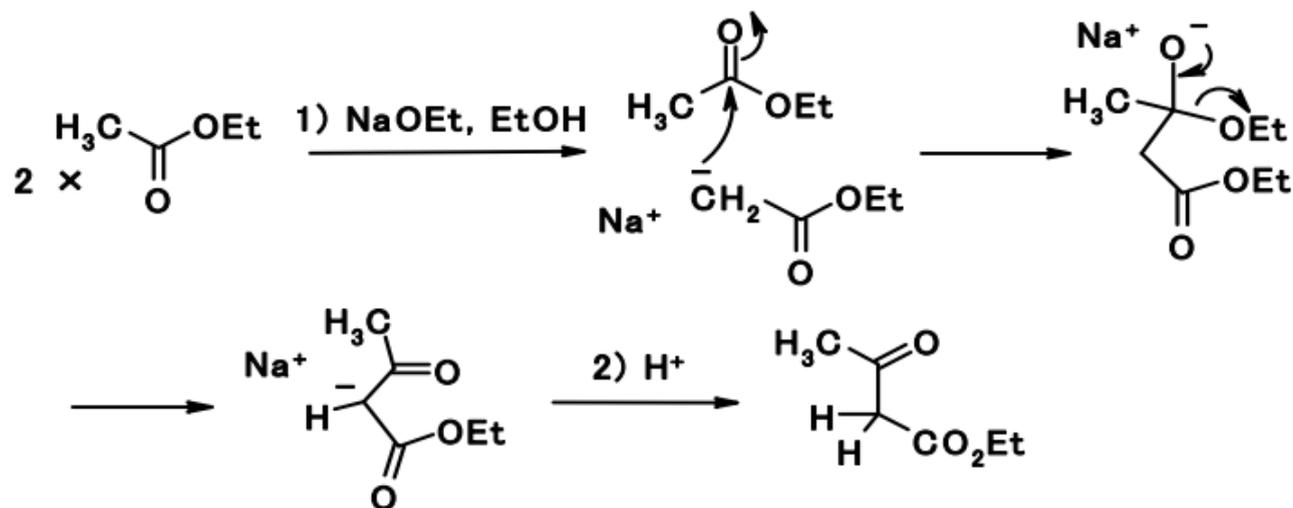
75 第一級アミドの脱水によるニトリルの合成



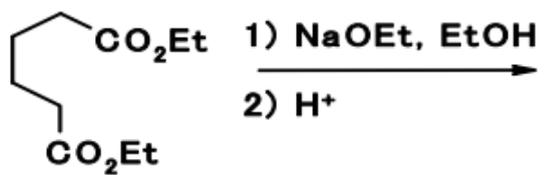


-

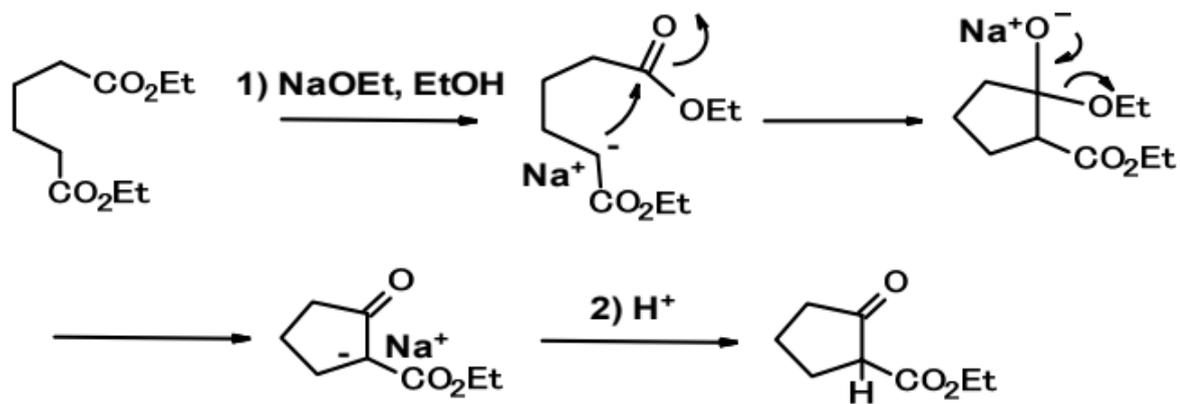
76 Claisen(クライゼン)縮合



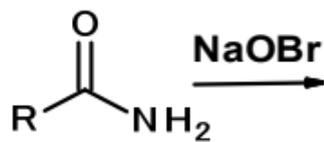
アセト酢酸エステル縮合ともよばれる。



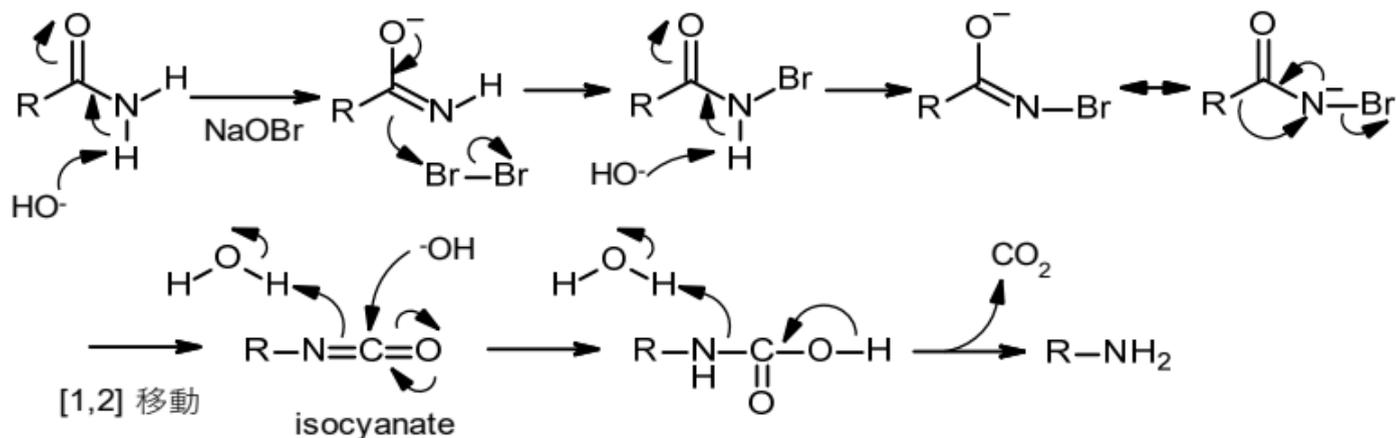
77 Dieckmann(ディックマン)縮合



分子内クライゼン縮合の別名.



78 Hofmann(ホフマン)転位



NaOBrの調製： $\text{Br}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaOBr} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

家庭用漂白剤の次亜塩素酸ソーダ(NaOCl)も使用できる.

[1,2]移動: 移動する基に関して立体保持.