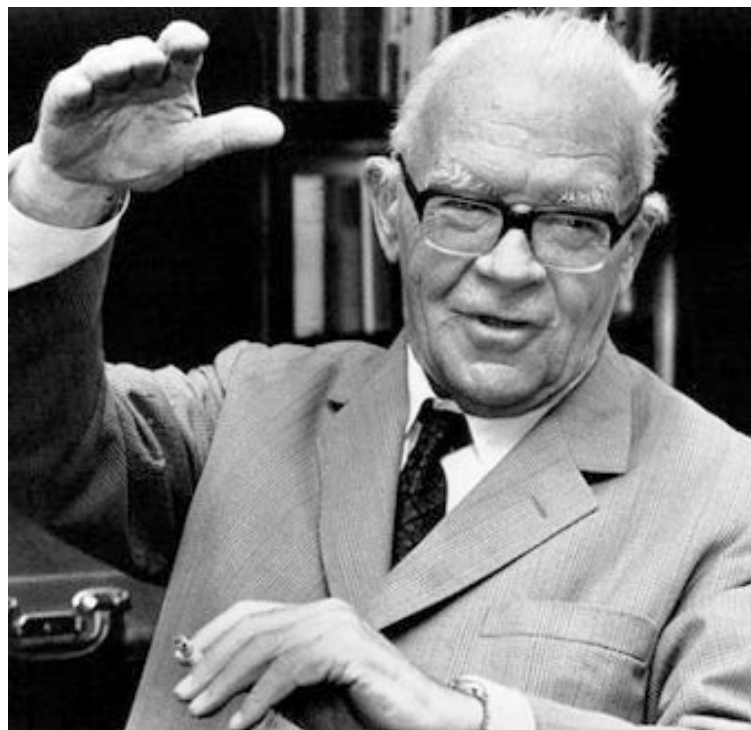


Wittig (ウィットティヒ) 反応

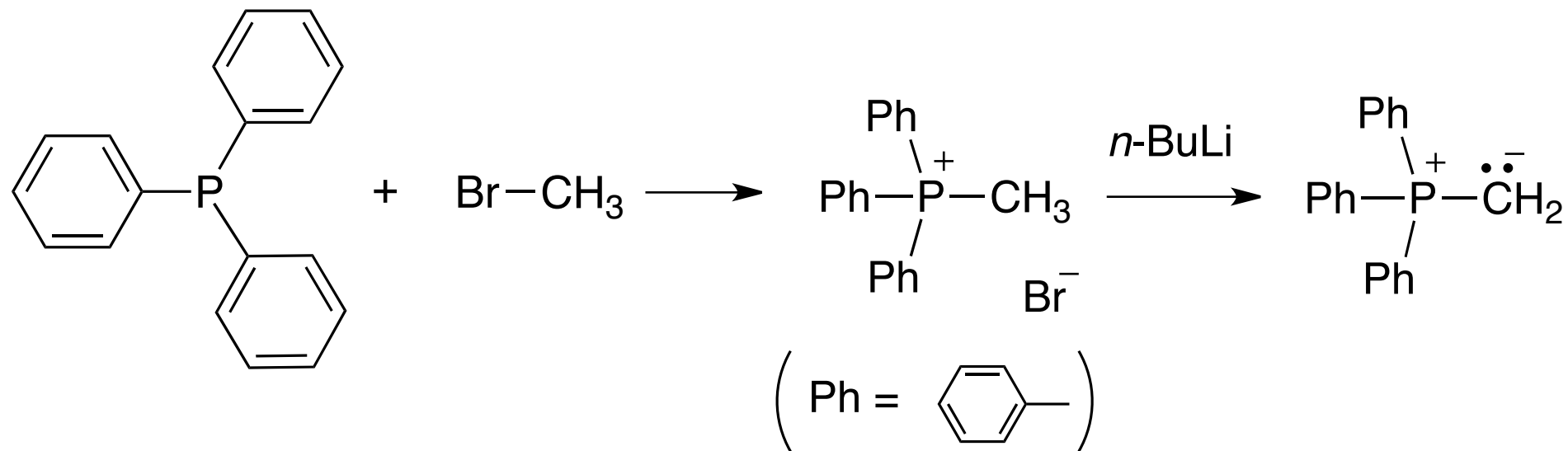


Georg Wittig (1897-1987)

Photo credit: <http://www.biografiasyvidas.com/biografia/w/wittig.htm>



ホスホニウムイリドの作り方



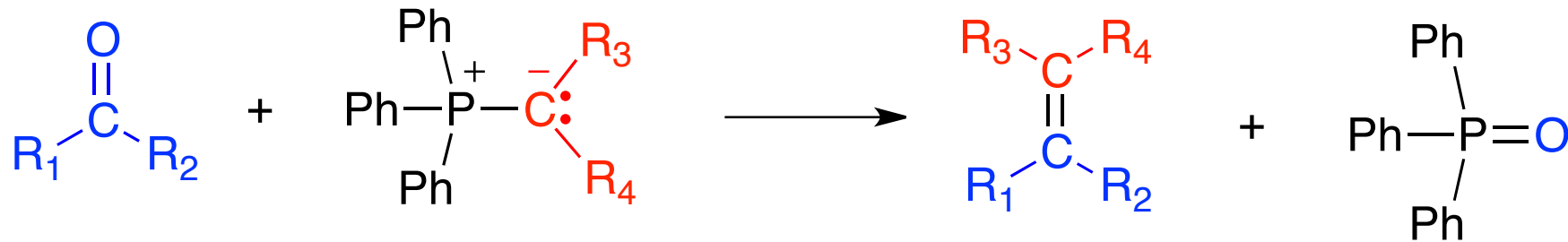
トリフェニルホスフィン

四級ホスホニウム塩

ホスホニウムイリド



アルデヒド・ケトンとホスホニウムイリドの反応



アルデヒド・
ケトン

ホスホニウムイリド

アルケン

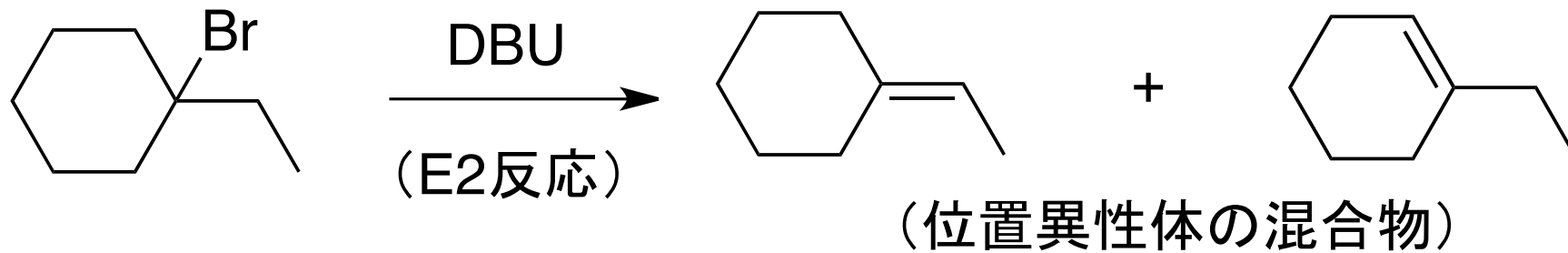
トリフェニルホスフィン
オキシド

Wittig (ウィッティヒ) 反応

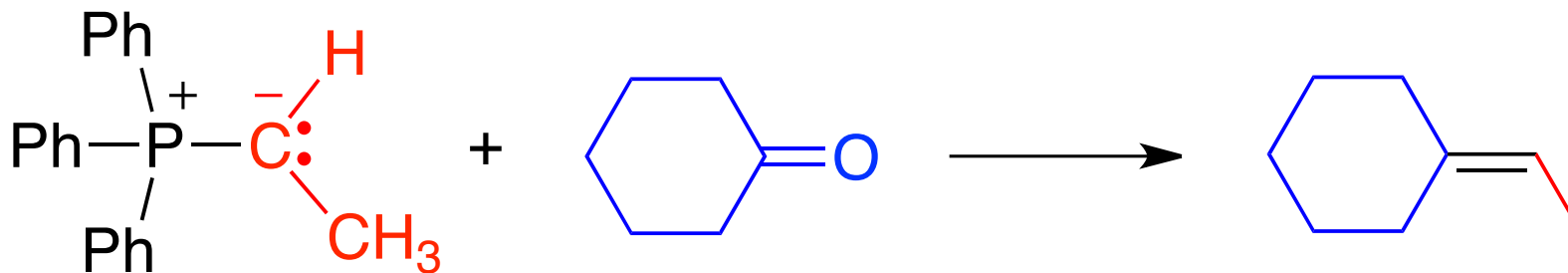


Wittig 反応はなぜ有用か

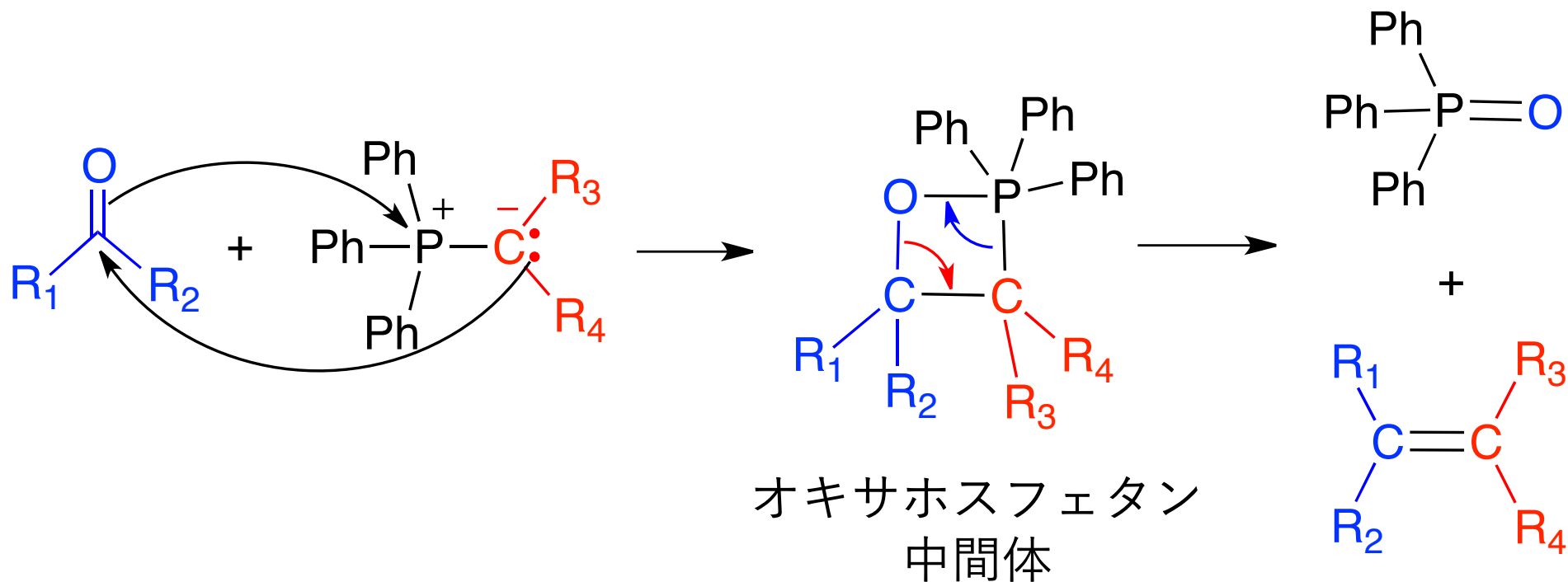
E2 反応によるアルケンの合成



Wittig反応によるアルケンの合成



Wittig 反応の機構

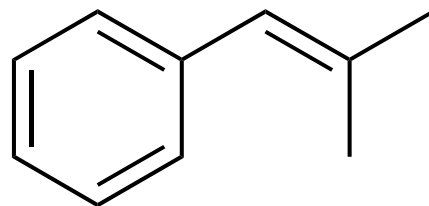


なぜ O-P 結合ができる？

→ リン原子と酸素原子の結合は強いので、その結合を作りたがる

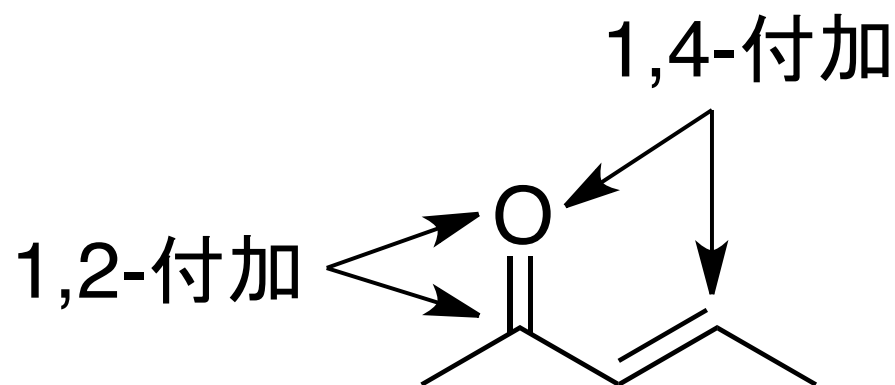


【練習問題】 次の化合物を Wittig 反応で合成したい。
どのような反応物を使えばよいか。

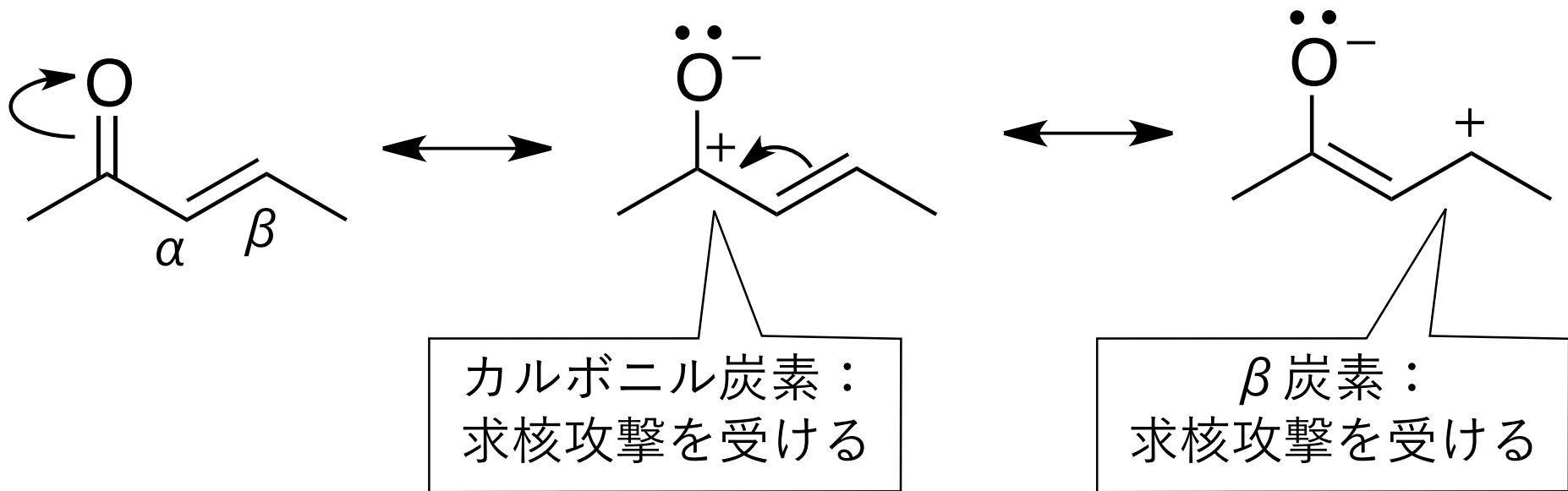


α, β -不飽和カルボニル化合物への求核付加反応

1,2-付加（直接付加）と1,4-付加（共役付加）

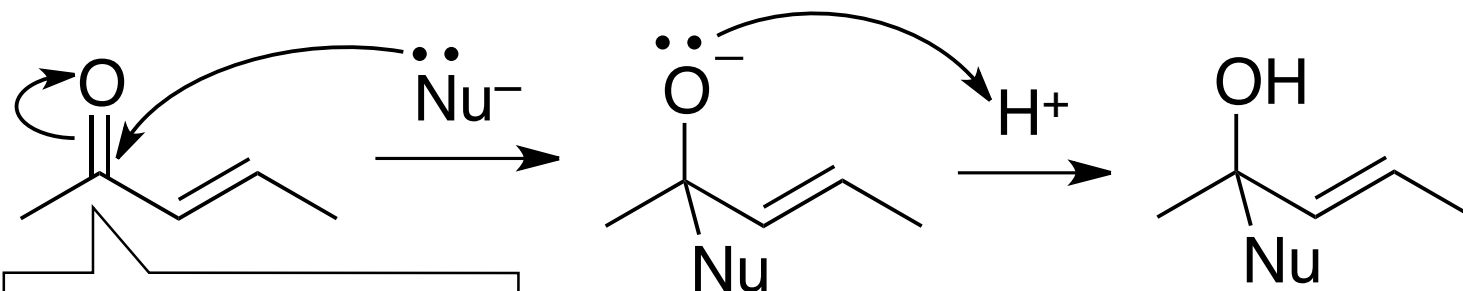


α, β -不飽和カルボニル化合物の共鳴構造



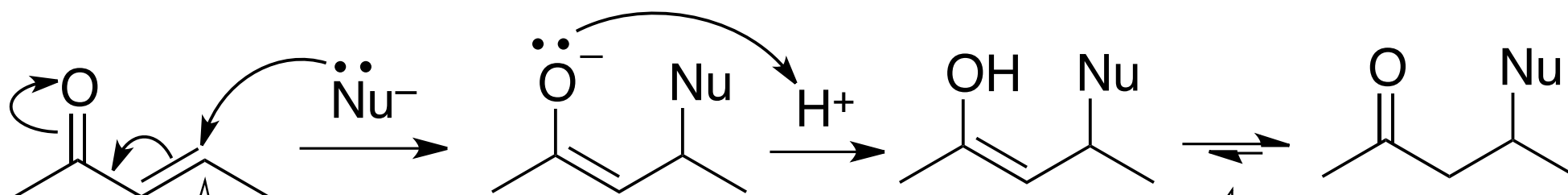
1,2-付加（直接付加）と1,4-付加（共役付加）

1,2-付加（直接付加）



カルボニル炭素への
求核攻撃

1,4-付加（共役付加）

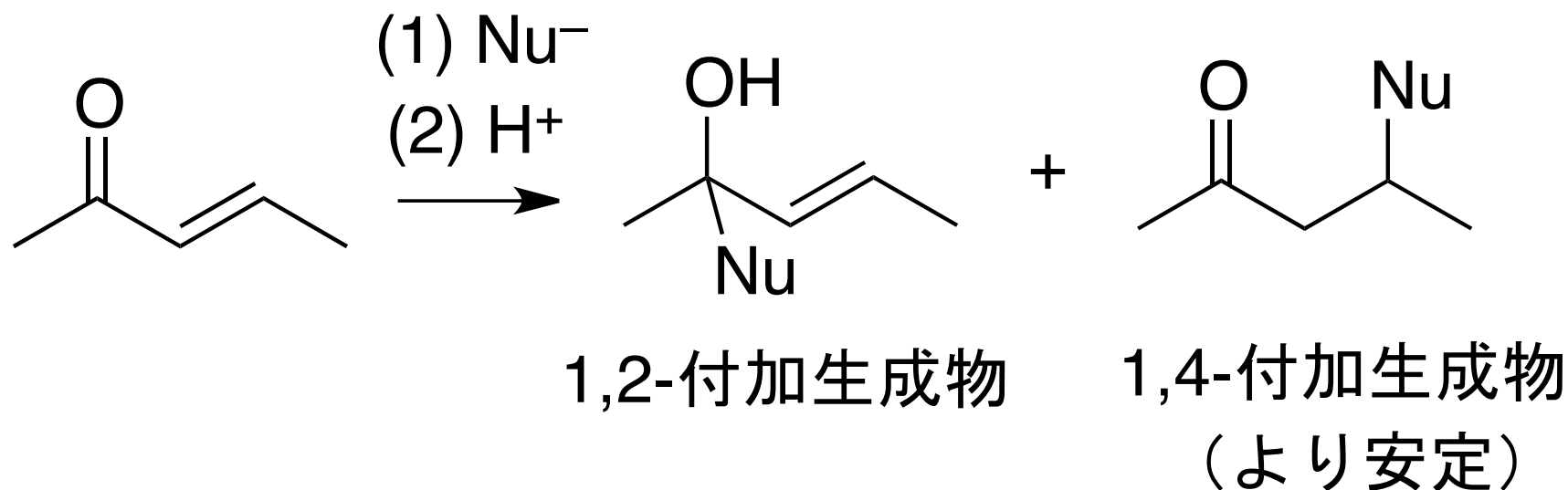


β 炭素への
求核攻撃

ケト・エノール
互変異性化



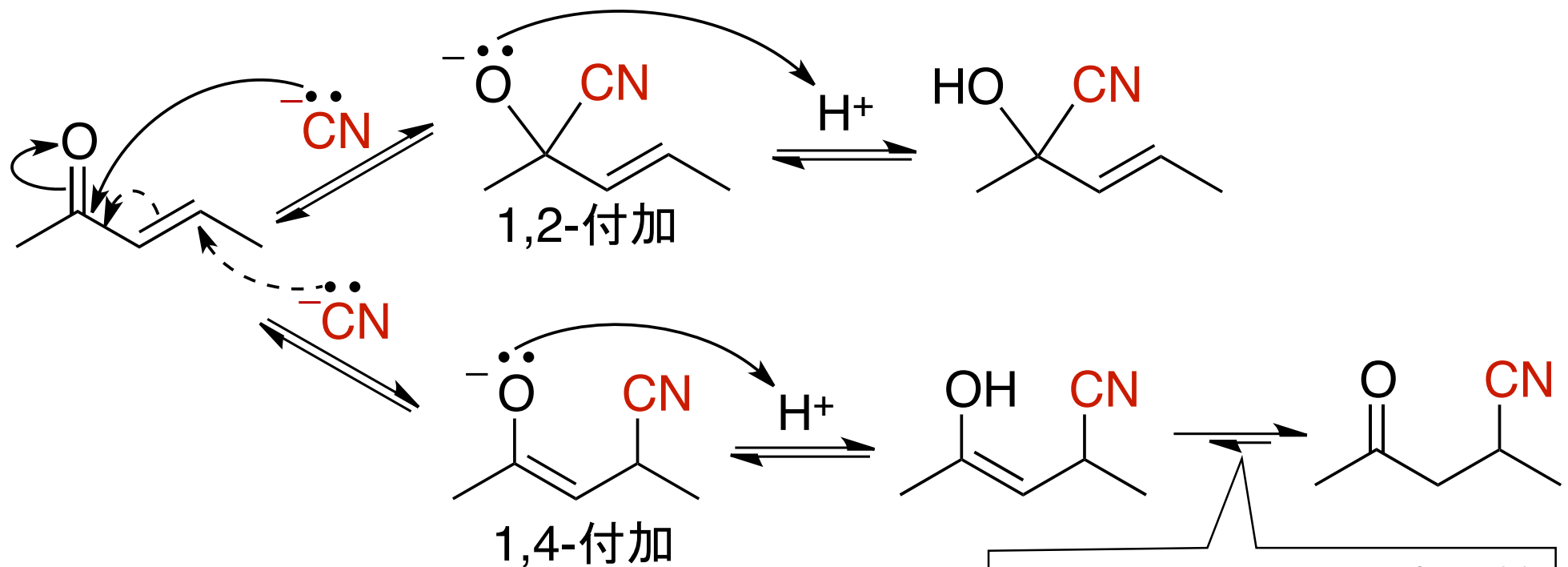
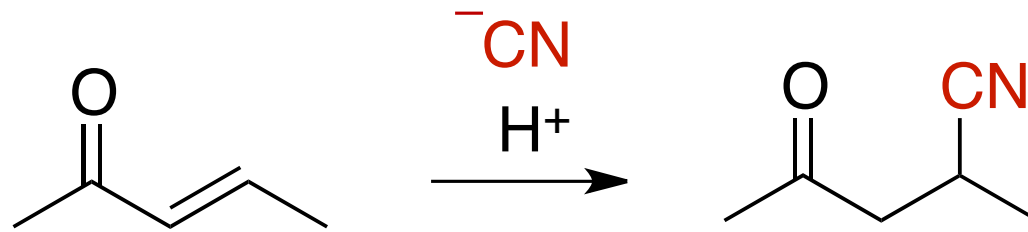
1,2-付加生成物と1,4-付加生成物



常に安定な生成物が優先するとは限らない



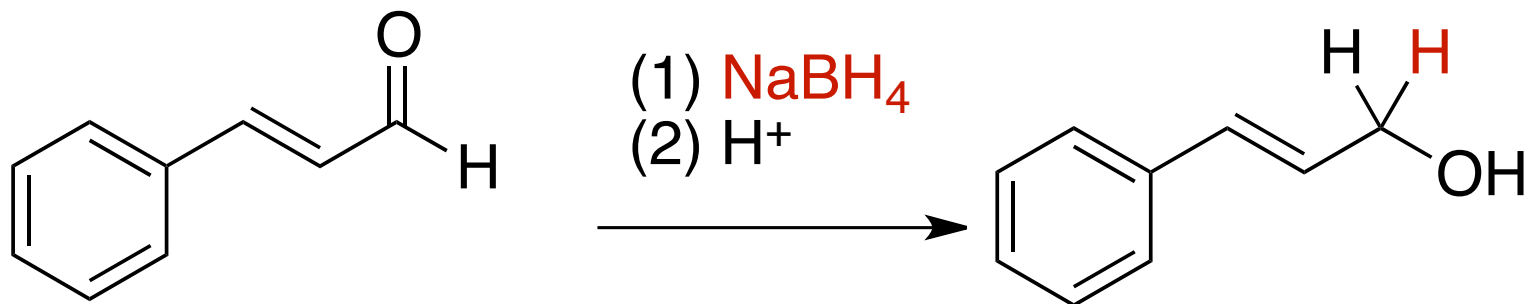
弱い求核剤：1,4-付加が優先



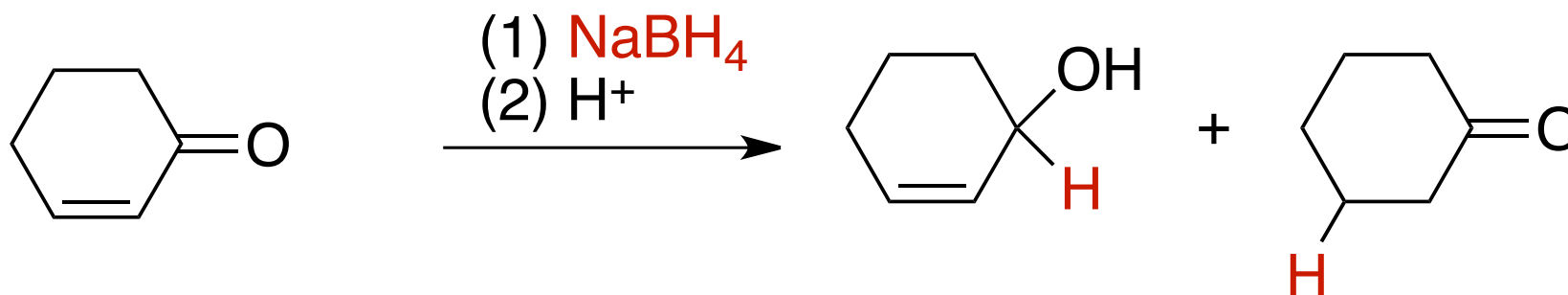
ケト・エノール互変異性
(右に偏る！)

強い求核剤：反応性の高い方が優先

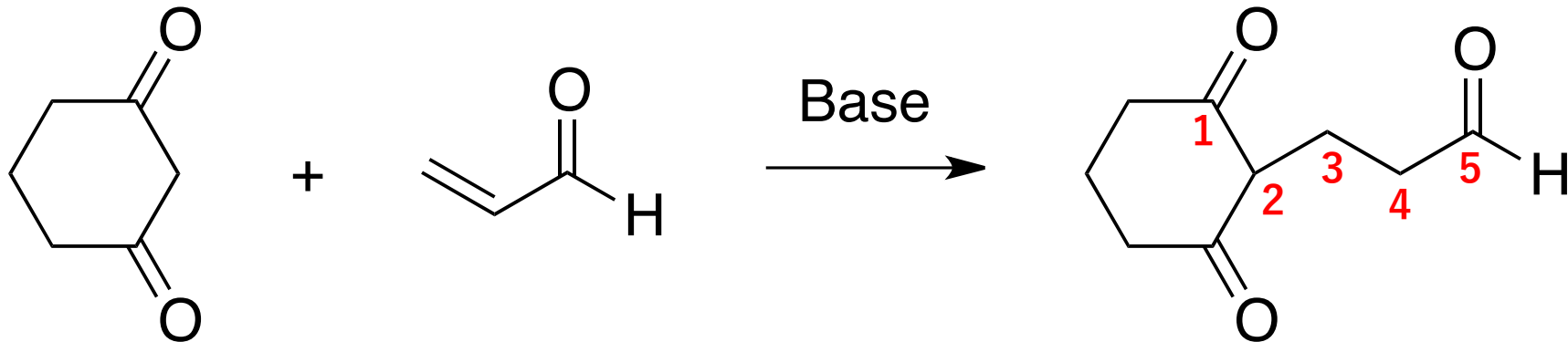
アルデヒド：普通は1,2-付加が優先



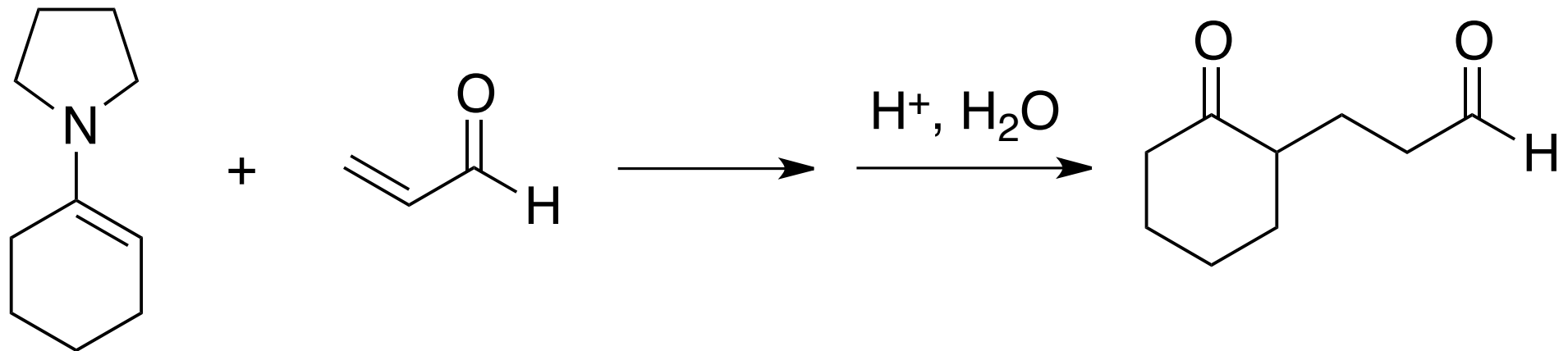
ケトン：1,4-付加も起きる



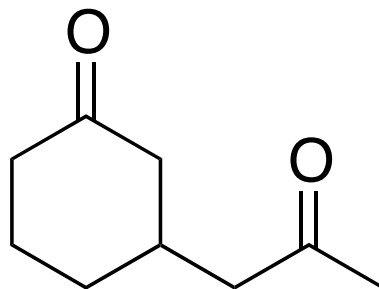
Micheal (マイケル) 付加



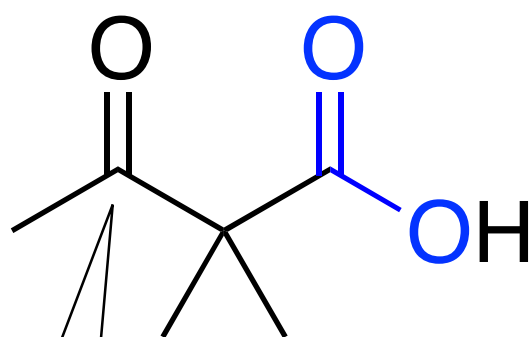
「1,5-ジカルボニル化合物」



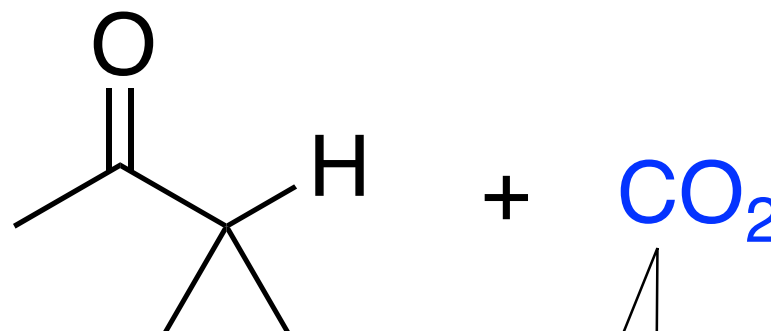
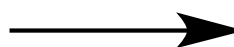
【練習問題】 次の化合物を Michael 付加を使って合成する方法を示しなさい。



3-位にカルボニル基を持つカルボン酸の脱炭酸



3-位にカルボニル基
を持つカルボン酸



二酸化炭素が脱離
(脱炭酸)



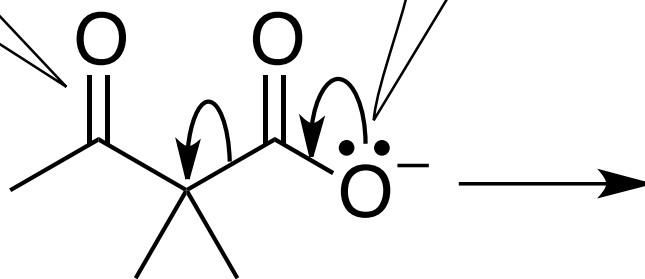
3-位にカルボニル基を持つカルボン酸の脱炭酸

塩基性条件

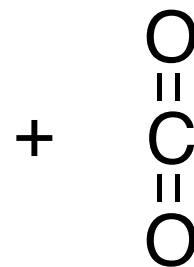
3-位の
カルボニル基

カルボン酸の
共役塩基

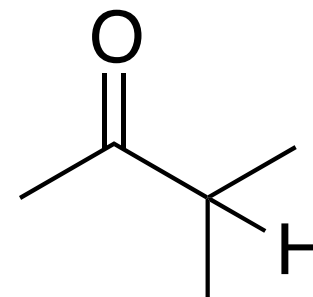
ここにローンペアと
負電荷が残る



エノラート

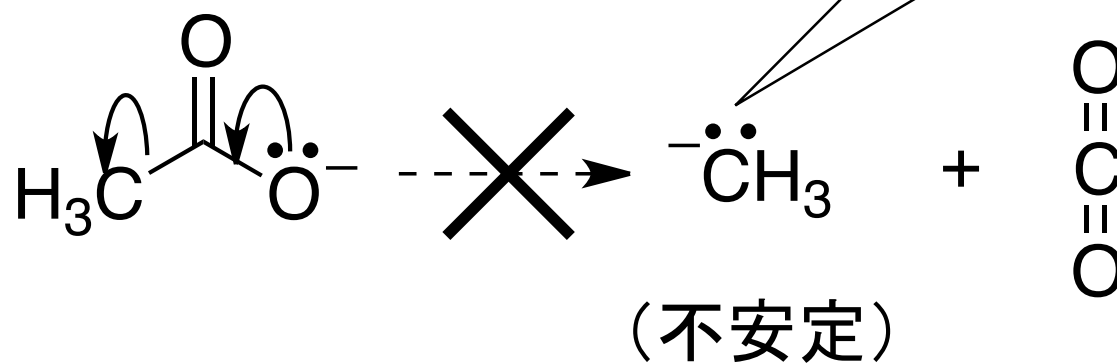


H⁺
(後処理)



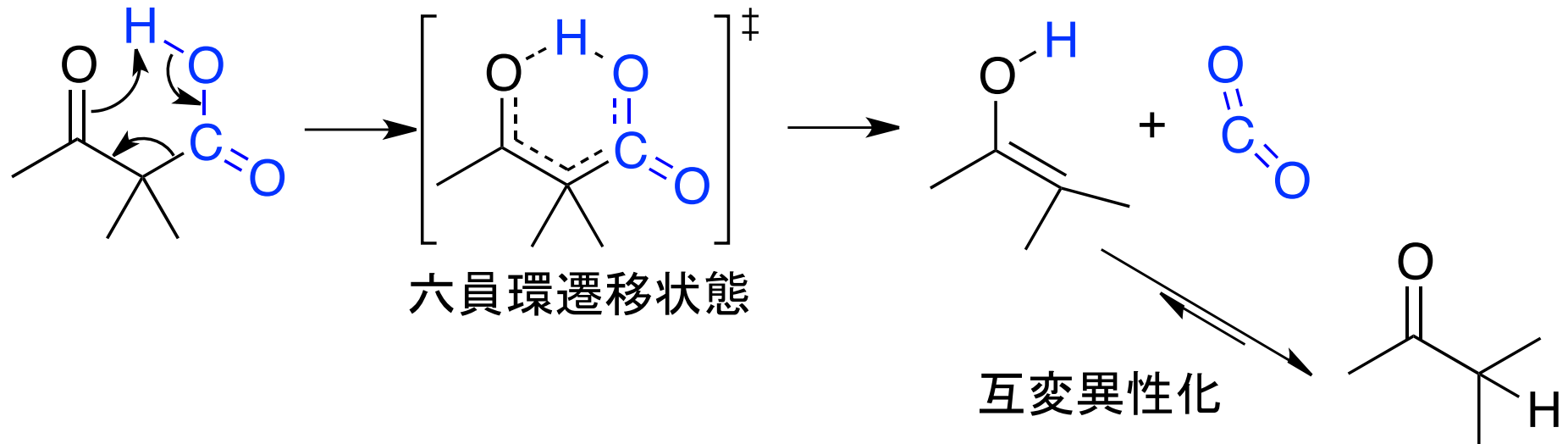
「3-位にカルボニル基を持たない」カルボン酸の場合

塩基性条件



中性・酸性条件での脱炭酸

中性・酸性条件



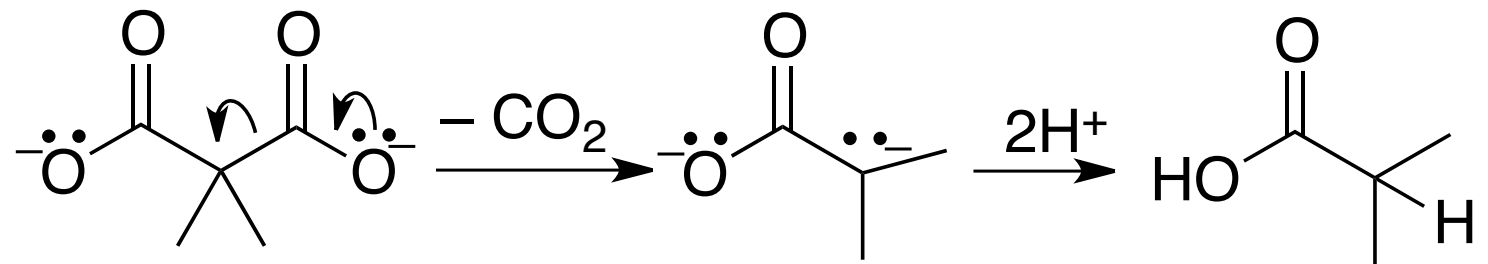
ペリ環状反応

環状の遷移状態で電子が一斉に動くことで、結合の組み換えが起きる反応

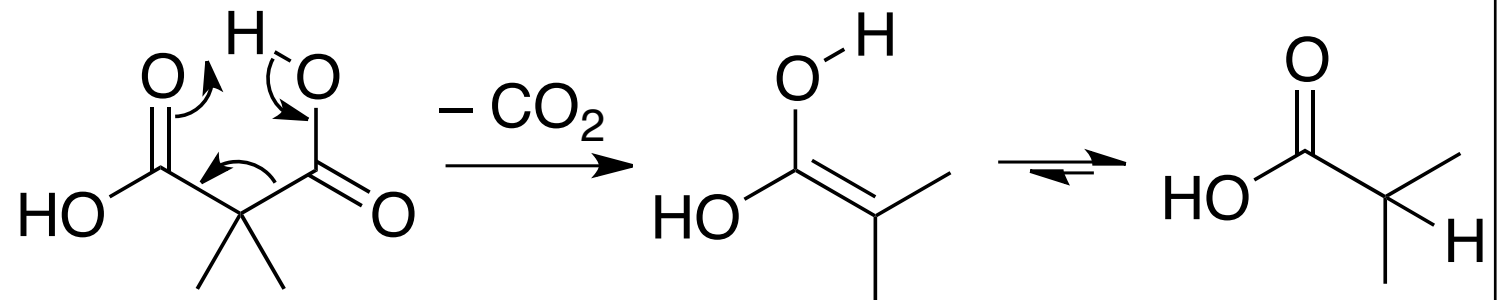


1,3-ジカルボン酸の脱炭酸

(塩基性条件)

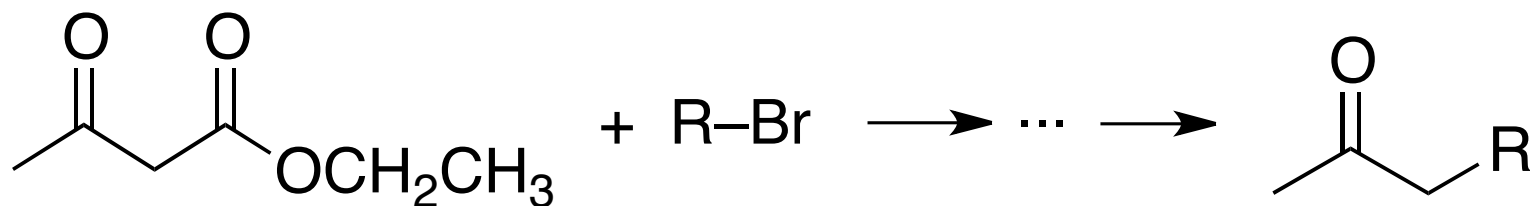


(中性・酸性条件)



カルボン酸の脱炭酸を利用した有機合成

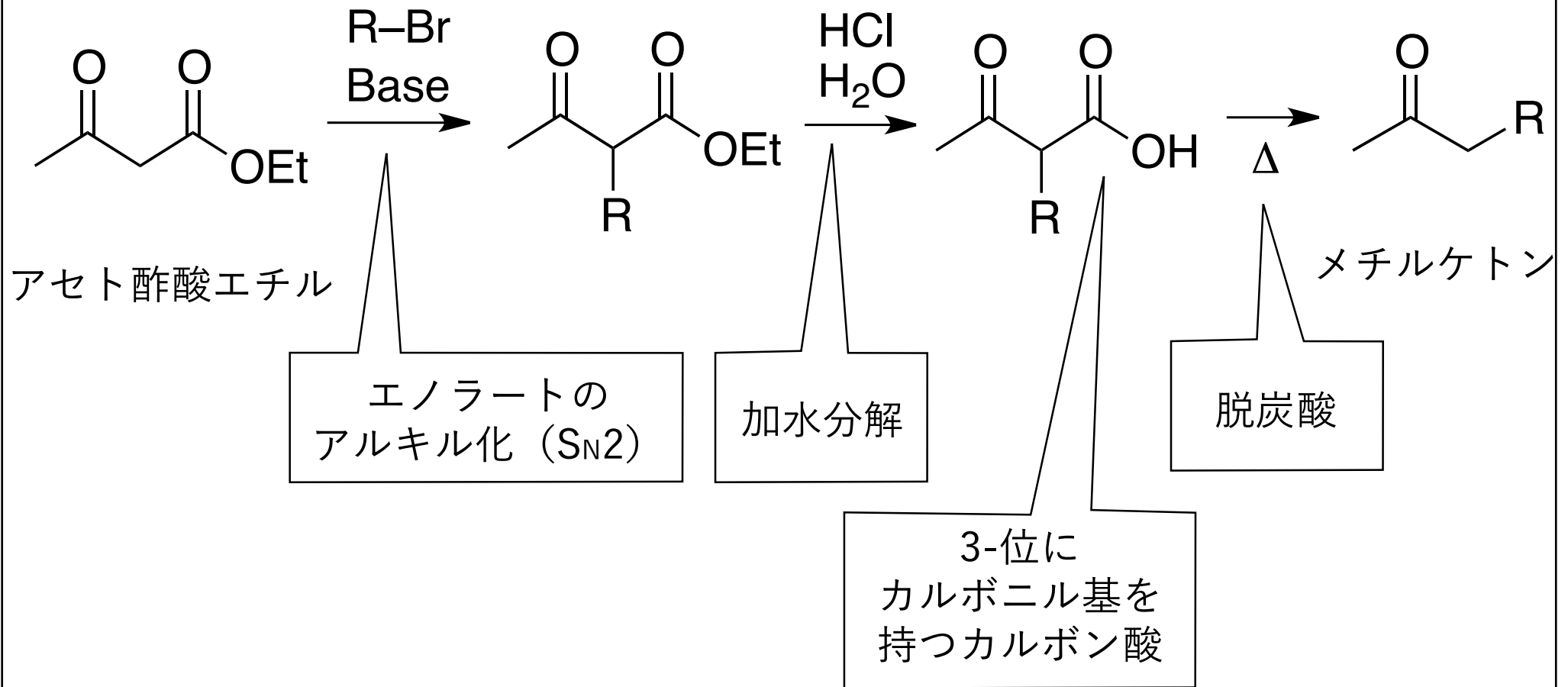
アセト酢酸エステル合成



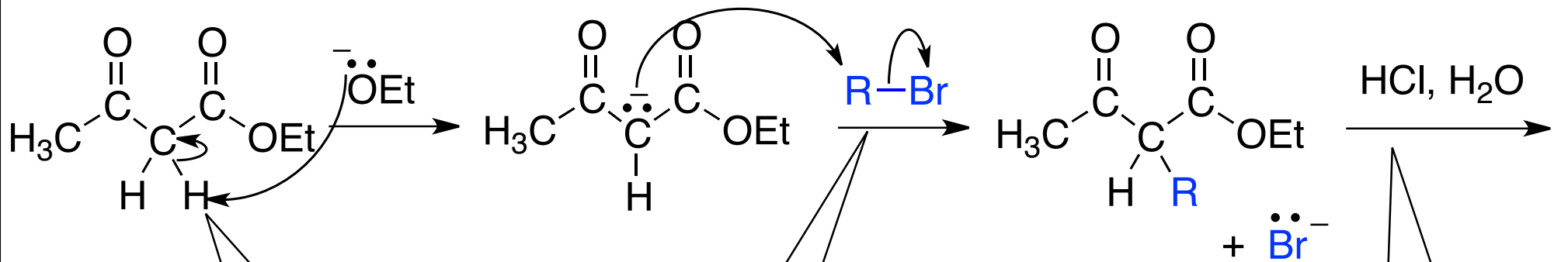
「メチルケトン」を
合成する反応



アセト酢酸エステル合成



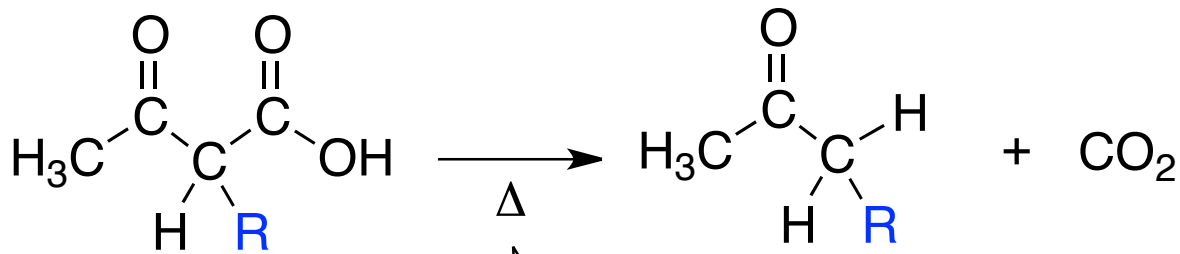
アセト酢酸エステル合成の詳細



酸性度が高い α 水素

$\text{S}_{\text{N}}2$ 反応

エステルの
酸加水分解
(求核アシル置換反応)

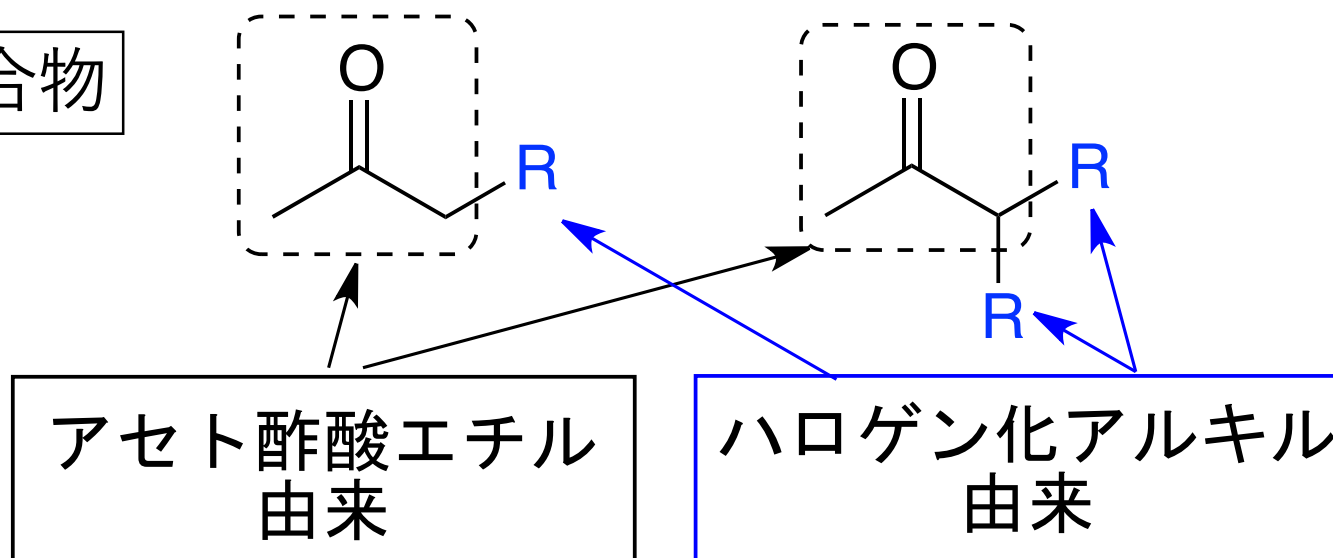


脱炭酸
(ペリ環状反応)



アセト酢酸エステル合成の適用範囲

目的化合物



R は S_N2 可能なアルキル基であること

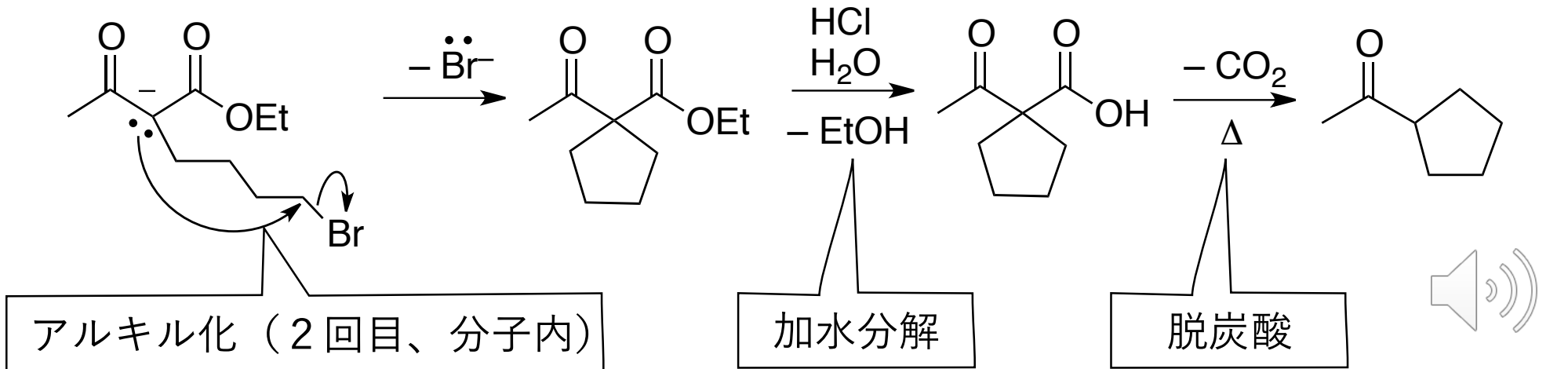
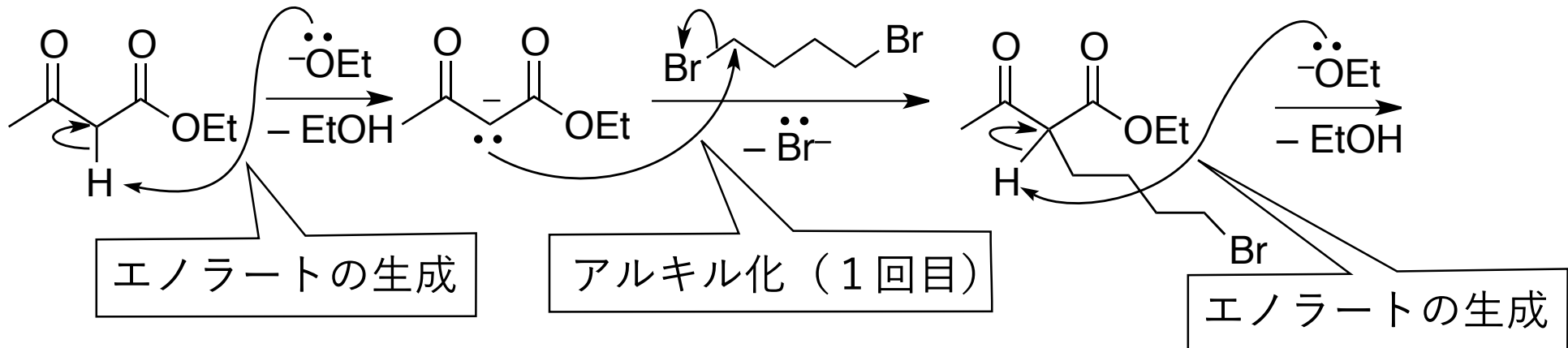
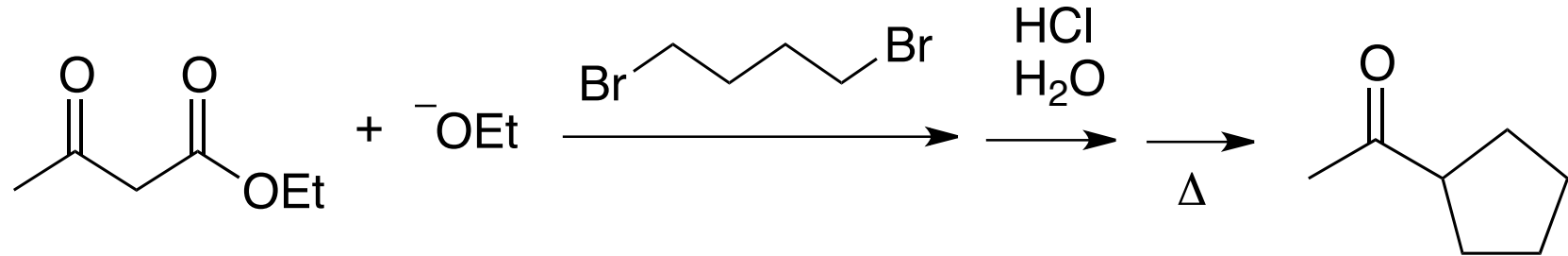
一級、二級アルキル基：可能

三級アルキル基：不可能

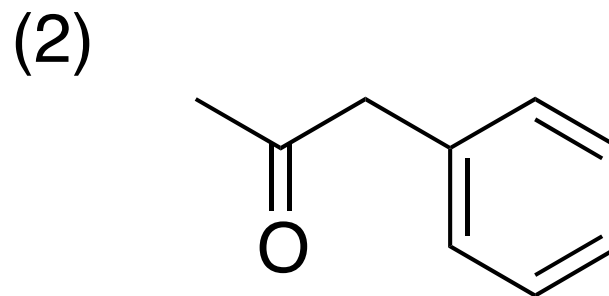
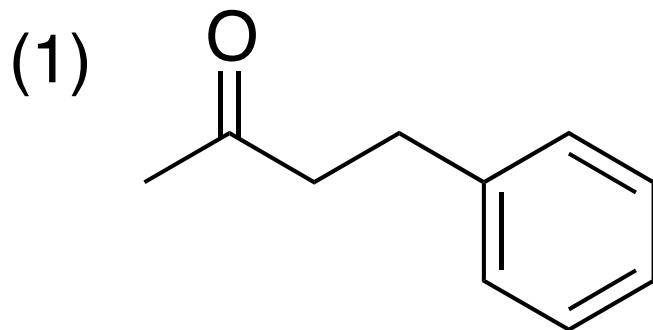
sp^2 炭素の基（アリール基、ビニル基）：不可能



アセト酢酸エステル合成：環状化合物ができる例

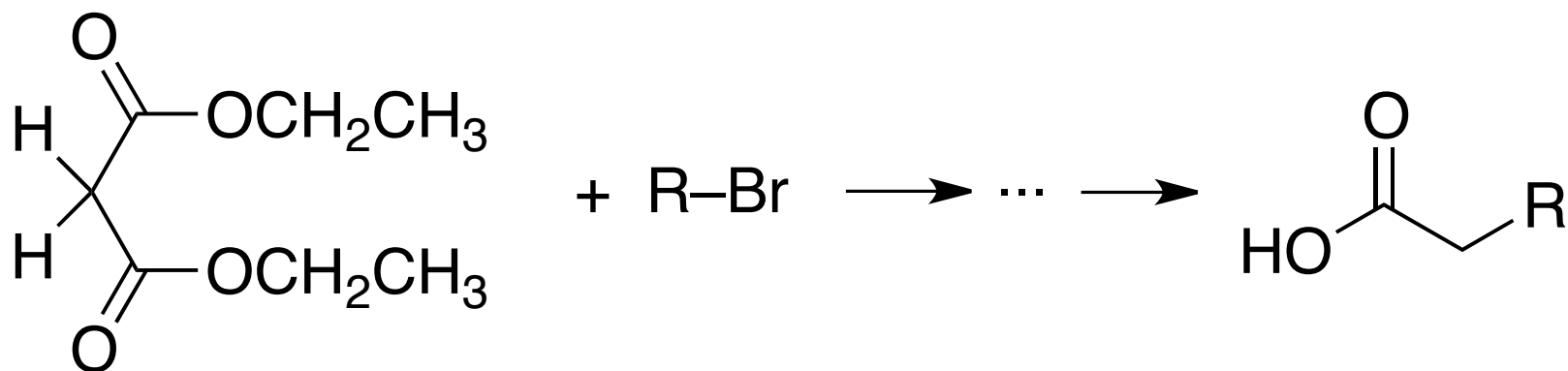


【練習問題】 次の化合物のうち、アセト酢酸エステル合成に適したものはどちらか。

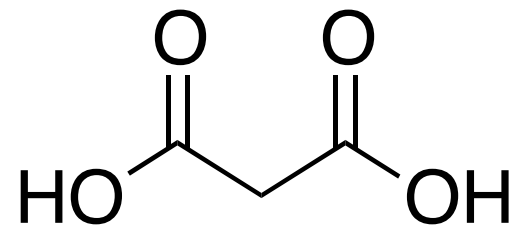


カルボン酸の脱炭酸を利用した有機合成

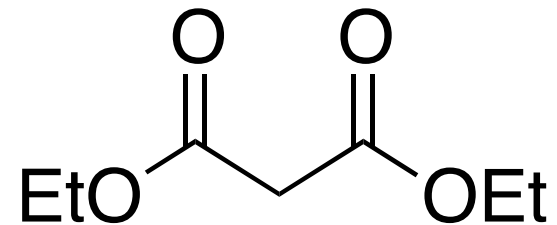
マロン酸エステル合成



マロン酸とマロン酸エステル



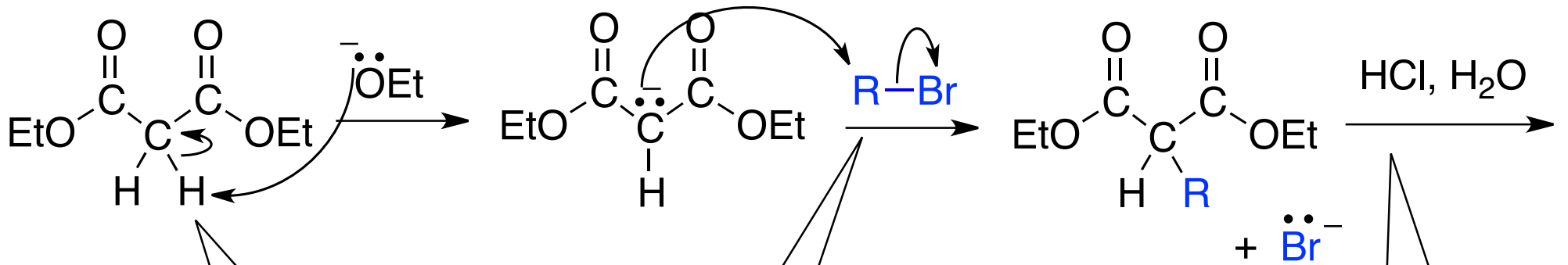
マロン酸
malonic acid



マロン酸ジエチル
diethyl malonate



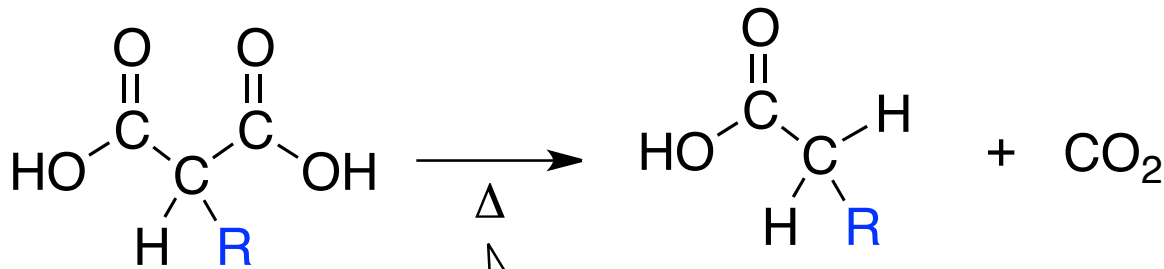
マロン酸エステル合成の詳細



酸性度が高い α 水素

$\text{S}_{\text{N}}2$ 反応

エステルの
酸加水分解
(求核アシル置換反応)

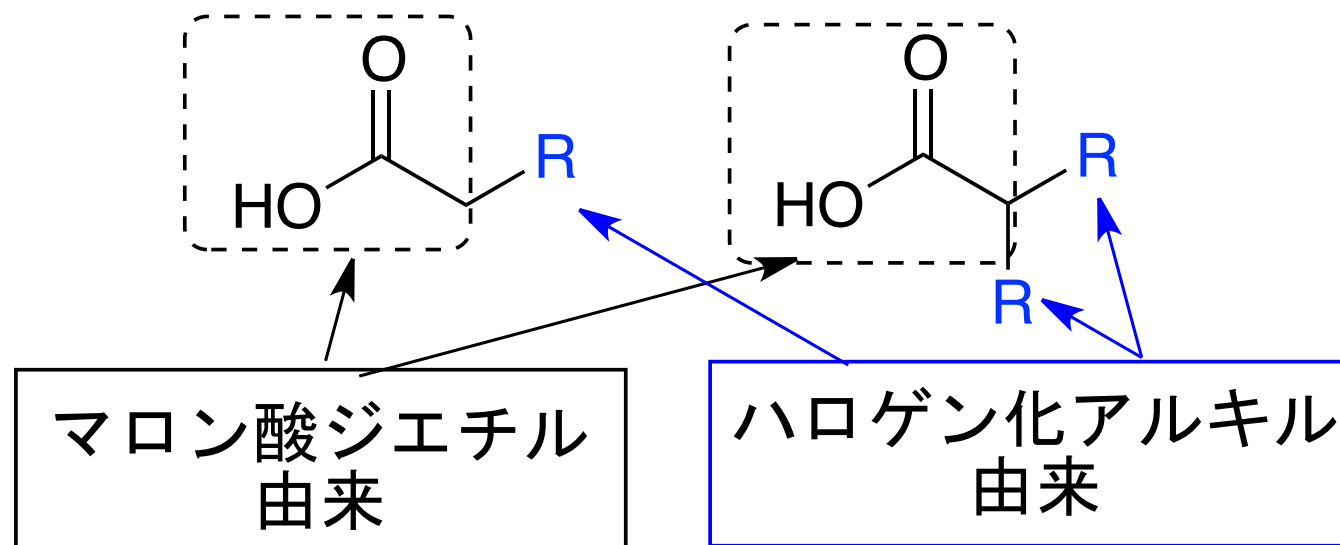


脱炭酸
(ペリ環状反応)



アセト酢酸エステル合成の適用範囲

目的化合物



R は S_N2 可能なアルキル基であること

一級、二級アルキル基：可能

三級アルキル基：不可能

sp^2 炭素の基（アリール基、ビニル基）：不可能



【練習問題】 次の化合物はマロン酸エステル合成で合成できる。出発物質は何か。

