

目 次

序文 iii
略語表 xiii

第 I 部 有機合成ラボガイド 1

1 本書の目的	3
2 実験に際して留意すべきこと	4
2.1 反応試薬, 溶媒の性質の調査と準備	4
2.2 反応試薬の選択	5
2.3 実験条件の設定と実施	7
A. 合成スケールの設定	7
B. 実験装置の組み立てと反応試薬 ・溶液のしこみ	7
C. 実験の記録作成	8
D. 後処理と生成物の単離・精製	9
E. 生成物の構造確認	9
F. 実験廃棄物の処理	10
3 溶媒の精製法	12
3.1 炭化水素類	12
3.2 アルコール類	13
3.3 エーテル類	14
3.4 ケトン類	15
3.5 エステル	16
3.6 カルボン酸	16
3.7 ハロゲン化物	16
3.8 極性溶媒 (非プロトン性)	17

第 II 部 実験例 21

A アルカン誘導體	23
A-1 炭素 - 炭素二重結合の還元	23

A-2	ベンゼン環の還元	24
A-3	Wolf-Kischner 還元	25
A-4	ボランによる Wolf-Kischner 型還元	26
A-5	ハロゲン化物の還元	27
B	アルケン誘導体	29
B-1	アルコールの脱水によるアルケン合成	29
B-2	脱ハロゲン化水素反応によるアルケン合成	30
B-3	ジハロアルカンの脱ハロゲン反応によるアルケン合成	32
B-4	アルキン還元による <i>cis</i> -アルケン	33
B-5	Birch 還元による非共役ジエン合成	34
B-6	カルボニル化合物とジハロメタンからの 1-アルケン合成	36
B-7	アミンの酸化による 1-アルケン合成	37
B-8	Bamford-Stevens 反応 (ヒドラゾンからのアルケン合成)	38
B-9	Wittig 反応 (カルボニル化合物とリンイリドからアルケン合成)	40
B-10	Horner-Emmons 反応 (カルボニル化合物とホスホナートカルボアニオンによるアルケン合成)	41
B-11	McMurry 反応 (カルボニル化合物のカップリングによるアルケン合成)	44
B-12	オレフィンメタセシス	46
B-13	Suzuki カップリング反応	48
B-14	Knoevenagel 縮合によるアルケン合成	50
B-15	ニトロアルドール反応によるニトロアルケン合成	51
B-16	デヒドロアミノ酸合成	52
C	アルキン誘導体	54
C-1	脱ハロゲン化水素によるアルキン合成	54
C-2	脱ハロゲン化水素によるシクロアルキン合成	56
C-3	1-アルキンのアルキル化	57
C-4	トリメチルシリルジアゾメタンによるアルキン合成	59
C-5	Fritsch-Wiechell 転位 (ハロゲン化ビニルからアルキン)	61
C-6	1-アルキンの酸化カップリングによるジアセチレン化合物	62
C-7	Sonogashira カップリングによるアリールアセチレン化合物	63
C-8	1-アルキンとハロゲン化ビニルから共役エンイン化合物	65
C-9	アルキンのカップリングによる共役エンイン化合物	66
D	アルコールおよびフェノール誘導体	68
D-1	カルボニル基の還元によるアルコール合成 (NaBH_4 還元)	68
D-2	カルボン酸, エステルの $\text{NaBH}_4\text{-AlCl}_3$ 還元	69

D-3	共役エノンの選択的還元 ($\text{NaBH}_4\text{-CeCl}_3$ 還元)	71
D-4	共役エノンの選択的還元 (9-BBN 還元)	72
D-5	アミノ酸の還元によるアミノアルコール ($\text{NaBH}_4\text{-I}_2$ 還元)	73
D-6	カルボン酸, エステルの LiAlH_4 還元	74
D-7	カルボン酸, エステルの選択的還元 (AlH_3 還元)	76
D-8	カルボン酸の選択的還元 (ボラン還元)	77
D-9	ケトエステルの選択的還元 ($\text{LiAlH}_4\text{-SiO}_2$)	79
D-10	アルケン類のヒドロホウ素化と酸化	80
D-11	エステルと Grignard 試薬から第三級アルコール合成	81
D-12	RLi によるエポキシドの開環	82
D-13	エポキシアルコールの還元による 1,3-ジオール合成 (SMEAH 還元)	83
D-14	アルケン酸化による <i>cis</i> -ジオール (KMnO_4)	84
D-15	アルケン酸化による <i>cis</i> -ジオール (OsO_4 酸化)	86
D-16	アルケン酸化による <i>trans</i> -ジオール	88
D-17	アリールボロン酸からフェノール誘導体	89
D-18	Dakin 反応 (芳香族アルデヒドからフェノール誘導体)	90
E ハロゲン化アルキルおよびハロゲン化アリール誘導体		92
E-1	ハロゲン交換反応 (Finkelstein 反応)	92
E-2	アルコールのハロゲン置換	94
E-3	アルケンへのハロゲン化水素付加	95
E-4	アルケンへの Br_2 付加	97
E-5	活性メチル, メチレン基のモノブrom化	98
E-6	α -プロモケトン合成	99
E-7	Hell-Volhard-Zelinsky 反応 (α -ハロカルボン酸合成)	101
E-8	アルキンからハロゲン化ビニル	102
E-9	芳香環のプロモメチル化	103
E-10	芳香環のプロム化	104
E-11	Sandmeyer 反応 (アリールアミンからアリールハライド)	106
E-12	フェノール性 OH のハロゲン化	107
F エーテル類		109
F-1	大環状エーテル合成	109
F-2	アセタールからビニルエーテル合成	111
F-3	アリールボロン酸とフェノールのカップリング	112
F-4	アルケンのエポキシ化	113
F-5	アリールアルコールの立体選択的エポキシ化	114

G	アルデヒドおよびケトン誘導体	116
G-1	アルコールの酸化によるアルデヒド合成 (PCC 酸化).....	116
G-2	アルコールの酸化によるアルデヒド合成 (PDC 酸化).....	119
G-3	アルコールの酸化によるアルデヒド合成 (Swern 酸化).....	121
G-4	アルコールの酸化によるアルデヒド合成 (Ru 触媒酸化).....	122
G-5	アルケン酸化によるアルデヒド合成 ($\text{KMnO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$).....	124
G-6	二重結合のオゾン酸化.....	125
G-7	vic- ジオールの酸化開裂によるカルボニル基形成.....	126
G-8	シリルエノールエーテルの酸化による共役エノン合成.....	127
G-9	エステルの還元によるアルデヒド合成 (SMEA 還元).....	128
G-10	酸クロリド, 混合酸無水物からアルデヒド合成.....	129
G-11	ニトリルの還元によるアルデヒド合成 (DIBAL 還元).....	131
G-12	Grignard 試薬とホルムアミド誘導体によるアルデヒド合成.....	133
G-13	Grignard 試薬とオルトエステルからアルデヒド合成.....	135
G-14	Grignard 試薬とギ酸からアルデヒド合成.....	136
G-15	第二級アルコールからケトン合成 (Jones 酸化).....	137
G-16	ケトンカップリングとピナコール - ピナコロン転位.....	138
G-17	Grignard 試薬とアシルイミダゾール (アシルアミド) からケトン合成.....	139
G-18	Grignard 試薬とニトリルからケトン合成.....	140
G-19	アルキンのヒドロホウ素化反応によるケトン, アルデヒド合成.....	141
G-20	Sommelet 反応 (ハロメチル基からホルミル基).....	143
G-21	Vilsmeier 反応 (芳香環のホルミル化).....	144
G-22	Duff 反応 (芳香環のホルミル化).....	145
H	カルボン酸およびカルボン酸誘導体	147
H-1	アルデヒドの酸化によるカルボン酸合成.....	147
H-2	メチルケトンの酸化によるカルボン酸合成 (ハロホルム反応).....	149
H-3	立体障害の大きなエステルの加水分解.....	150
H-4	ニトリルの酸化的加水分解.....	152
H-5	Grignard 試薬 (有機リチウム化合物) のカルボキシル化.....	153
H-6	Koch-Haaf 反応によるカルボン酸合成.....	154
H-7	カルボン酸エステル合成.....	156
H-8	カルボン酸フェニルエステル合成.....	157
H-9	Baeyer-Villiger 酸化 (ケトンの酸化によるエステル合成).....	159
H-10	ヒドロキシカルボン酸からラクトン形成.....	161
H-11	カルボン酸からカルボン酸クロリド合成.....	162
H-12	ヘキサメチルジシラザンによるラクタム合成.....	164

H-13	ペプチド合成 (活性エステル法)	166
H-14	ペプチド合成 (混合酸無水物法)	167
H-15	ニトリル加水分解によるアミド合成	168
H-16	Ritter 反応によるアミド合成	170
H-17	アミドの脱水によるニトリル合成	172
H-18	オキシムの脱水によるニトリル合成	173
H-19	芳香族アミンのシアノエチル化	175
I	アミン, イミン誘導体	176
I-1	Gabriel 合成 (第一級アミン合成)	176
I-2	オキシムの水素化による第一級アミン合成	178
I-3	ニトリルの還元による第一級アミン合成	179
I-4	イミンの還元による第二級アミン合成	181
I-5	アミドの還元によるアミン合成	182
I-6	第三級アミドのシラン還元による第三級アミン合成	184
I-7	アミノ基のメチル化による第三級アミン合成	185
I-8	Mannich 反応 (カルボニル化合物のアミノメチル化)	187
I-9	Grignard 試薬とイミニウム塩による第三級アミン合成	189
I-10	芳香族アミン合成 (ニトロ化合物の還元)	190
I-11	Tröger 塩基合成	192
I-12	アミンとカルボニル化合物からイミン合成	193
I-13	Grignard 試薬とニトリルからのイミン合成	194
I-14	第二級アミンとカルボニル化合物からエナミン合成	196
J	硫黄化合物	198
J-1	ハロゲン化アルキルの求核置換によるスルフィド合成	198
J-2	アルキルチオシランとカルボニル化合物からスルフィド合成	199
J-3	スルホキシドの Pummerer 転位	201
J-4	ジトシラート合成	202
K	等価体, 試薬	204
K-1	多官能性 Grignard 試薬	204
K-2	シリルエノールエーテル, ケテンシリルアセタール合成	206
K-3	アリーールボロン酸合成	207
K-4	Arbuzov 反応 (ホスホン酸エステル合成)	211
K-5	Meerwein 試薬によるアルキル化	212
K-6	イミニウム塩合成	213

L 官能基保護	216
L-1 テトラヒドロピラニルエーテル (ヒドロキシ基保護)	216
L-2 アセタール (カルボニル基保護)	217
L-3 カルボニル基の保護 (ジチオアセタール合成)	220
L-4 アミノ酸のカルボキシル基の保護	222
L-5 アミノ酸のアミノ基の保護	225
M 炭素—炭素結合形成	227
M-1 マロン酸合成	227
M-2 β -ケトエステルの γ 位アルキル化	228
M-3 イミンの α -アルキル化による α -アミノ酸合成	230
M-4 ジチオアセタールからのカルボアニオン生成	231
M-5 エノンへの Michael 付加反応	233
M-6 エナミンの求電子試薬との反応	235
M-7 エナミンとアルデヒドのアルドール反応	236
M-8 ケトンとアルデヒドから α,β -不飽和ケトン (アルドール反応)	238
M-9 向山アルドール反応	239
M-10 Reformatsky 反応 (有機亜鉛化合物による β -ヒドロキシエステル合成) ...	241
M-11 Claisen 縮合 (エステルから β -ケトエステル)	243
M-12 Dieckmann 縮合 (分子内 Claisen 縮合)	245
M-13 Heck 反応 (ハロゲン化アリールとビニル化合物からビニルアレーン合成) ...	246
M-14 Grignard 試薬とハロゲン化物のクロスカップリング (Ni 触媒)	248
M-15 有機亜鉛化合物とハロゲン化物のクロスカップリング (Pd 触媒)	250
M-16 ハロゲン化アリールのホモカップリング (Ni 触媒)	251
M-17 ハロゲン化アリールの Ullmann カップリング (銅触媒)	252
M-18 ナフトールの酸化カップリングによるピナフトール合成	254
M-19 Friedel-Crafts 反応 (アルキル化)	255
M-20 Friedel-Crafts 反応 (アシル化)	259
M-21 α -ジアゾ化合物による環拡大反応 (Rh 触媒)	261
M-22 Arndt-Eistert 反応 (ジアゾメタン誘導体による酸クロリドの増炭反応) ...	262
M-23 芳香環オルト位のアルキル化	264
N 環形成	266
N-1 Robinson 環化	266
N-2 Diels-Alder 反応 (六員環形成)	268
N-3 ベンザイン中間体による Diels-Alder 反応	271

N-4	1,3- 双極子付加環化反応 (五員環形成)	273
N-5	Nazarov 環化 (ジビニルケトンからシクロペンテノン誘導体)	274
N-6	α - ハロケトンの Favorskii 転位 (環縮小反応)	275
N-7	ジハロケトンの Favorskii 型反応	276
N-8	分子内 McMurry 反応 (三員環, 四員環形成)	277
N-9	Simmons-Smith 反応 (シクロプロパン環形成)	278
N-10	ジクロロカルベンによるシクロプロパン環形成	280
N-11	オキソスルホニウムイリドによるシクロプロパン環合成	281
N-12	スルホニウムイリドによるオキシラン環, アジリジン環形成	282
O	転位, シグマトロピー	284
O-1	Beckmann 転位	284
O-2	塩基による Beckmann 転位	286
O-3	アミドの Hofmann 転位によるアミン形成	287
O-4	フェニルエステルの Fries 転位	288
O-5	Claisen 転位 (<i>O</i> - アリルから <i>C</i> - アリルへ)	289
O-6	Lewis 酸触媒による Claisen 転位	290
O-7	Cope 転位	291
O-8	oxy-Cope 転位	292
O-9	[2,3]-Wittig 転位	294
O-10	[2,3]-Stevens 転位	295
O-11	エン反応	297
P	芳香族化合物	299
P-1	Suzuki カップリング反応 (アリールボロン酸とハロゲン化アリールからビ ア リール合成)	299
P-2	Friedel-Crafts によるナフタレン環形成	300
P-3	アントラキノンからアントラセン (NaBH_4 還元)	301
P-4	酸化的光閉環反応	302
P-5	芳香族アミドの求核的光閉環	305
P-6	カリックスアレーン合成	306
P-7	カリックスレゾルシノール合成	308
P-8	芳香環のニトロ化	309
P-9	ジニトロベンゼンのニトロ化	310
P-10	芳香族ジアゾニウム塩の還元	311
Q	ヘテロ芳香族化合物	312
Q-1	ピリジン合成 (Kröhnke 法)	312

Q-2	キノリン化合物合成	313
Q-3	イソキノリン合成 (Pomeranz-Fritsch 法)	315
Q-4	キノリジニウム塩合成 (Westphal 縮合)	317
Q-5	ベンゾキノリジニウム塩合成	318
Q-6	ピロール合成 (Paal-Knorr 法)	321
Q-7	インドール合成	323
Q-8	脱水素閉環によるヘテロ環形成	325
Q-9	イミダゾール合成	326
Q-10	イミダゾリウム化合物合成	328
Q-11	ベンズイミダゾール合成	329
Q-12	オキサゾール合成	330
Q-13	ピラゾール合成	331
R	触媒的不斉合成	333
R-1	デヒドロアミノ酸の不斉水素化 (Rh 触媒)	333
R-2	ケトエステルの不斉水素化	335
R-3	ケトンの不斉水素移動還元 (Ru 触媒)	336
R-4	アリルアルコールの Sharpless 酸化 (不斉エポキシ化) (Ti 触媒)	337
R-5	cis- アルケンの不斉エポキシ化 (Mn 触媒)	339
R-6	スルフィドの不斉酸化 (Ti 触媒)	341
R-7	アルケンの不斉ジヒドロキシ化反応 (Os 触媒)	342
R-8	不斉 Baeyer-Villiger 酸化 (Zr 触媒)	344
R-9	不斉アリルアルキル化 (Pd 触媒)	346
R-10	不斉向山アルドール反応	348
R-11	不斉ニトロアルドール反応 (La 触媒)	350
R-12	不斉 Michael 付加 (ボロン酸の付加)	351
R-13	不斉 Michael 付加 (アルキル亜鉛 - 銅触媒)	353
R-14	不斉 Michael 付加 (アミン系触媒)	354
R-15	不斉 Robinson 環化	356
R-16	ケトエステルの不斉 α - アルキル化 (第四級アンモニウム塩触媒)	357
R-17	不斉 Diels-Alder 反応 (Ti 触媒)	359
R-18	不斉 Simmons-Smith 反応 (ジオキソボロラン触媒)	360