

## 5440 補充項目：その他の活性メチレン化合物について

### 活性メチレン

カルボニル基だけでなく、一般に電子吸引性基 (Z, Z') で挟まれたメチレン基は活性で (H<sup>+</sup> を放出しやすい) あり、**活性メチレン**といます。活性メチレンとなる例を図 1 に示します。

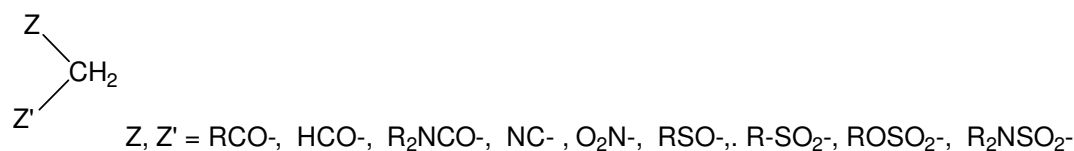


図 1. 活性メチレンとなる例.

図 2 に活性メチレンの反応例を示します。

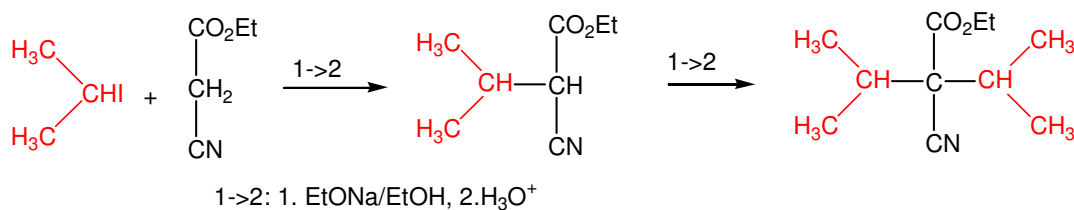


図 2. 活性メチレンの反応例：エステルの活性メチレンの直接アルキル化

β-ケト酸エステルの α-位の CH の pKa は低く (9~10) 強い酸性を示します。それに対し、カルボン酸エステルの α-位の CH の pKa は約 20 でそれほど強くありませんが、通常の CH に比べれば酸性は強いです。

カルボン酸エステルの α-位の CH は、強い塩基でカルバニオンを生成させることができます。これを用いてアルキル化する方法を直接アルキル化といいます。通常塩基として LDA (Lithium diisopropylamide: ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>NLi) が用いられます。

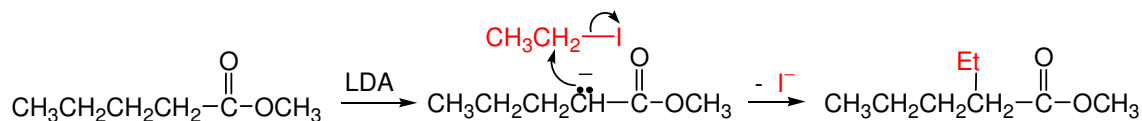


図 3. 直接アルキル化.

### Mannich 反応

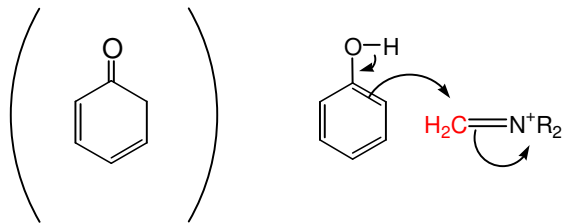
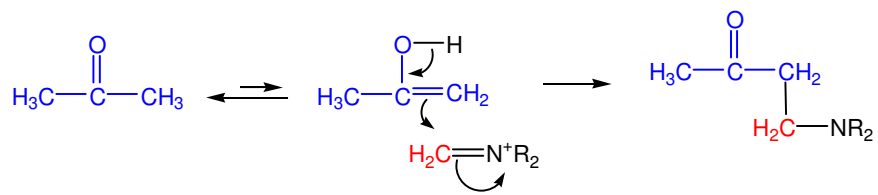


図 4. マンニヒ反応.

フェノールはシクロヘキサジエノンのエノール体 (図 4 下) であり, しかもエノール型が対部分ですすので, **Mannich** 反応が容易に進行します.