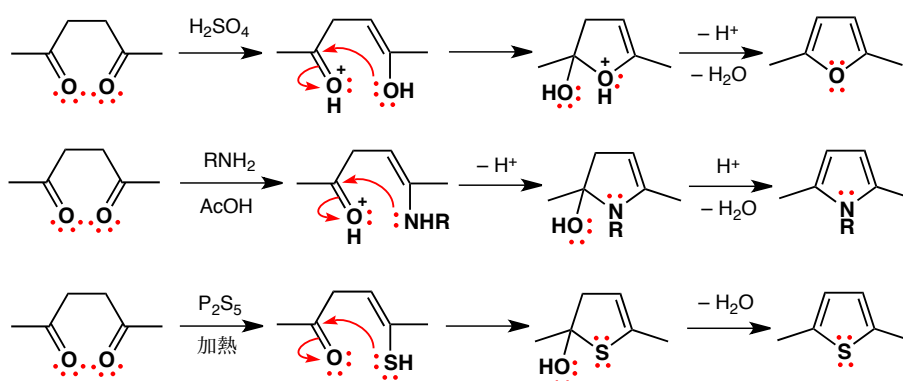
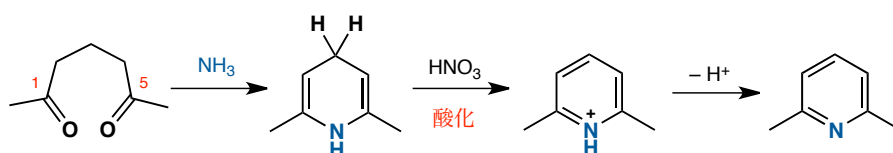


## ノート 19.4 芳香族ヘテロ環化合物の合成

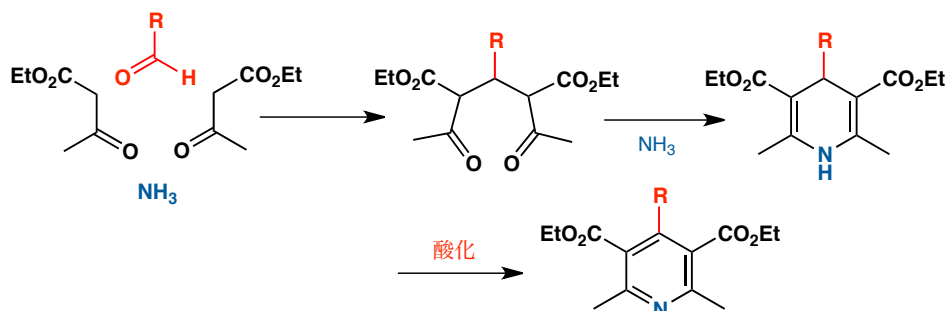
五員環と六員環の芳香族ヘテロ環化合物を合成する代表的な反応はジケトンの環化である。1,4-ジケトンに酸（プロトン酸か  $P_2O_5$ ）を加えて加熱すると、エノールが環化してフランが生成するが、第一級アミンかアンモニアあるいは  $P_2S_5$  を使えばピロールあるいはチオフェンが得られる。この合成法は **Paal-Knorr**（パール・クノール）合成として知られている。



ピリジンも同じ形式の反応で 1,5-ジケトンを経由して環化すればよいが、生成物は不飽和度が足りない。しかし、酸化剤を用いて脱水素することができる。酸化剤としては硝酸やキノンが用いられる。



この反応は、次の反応式に示す **Hantzsch**（ハンチュ）ピリジン合成とよばれる方法の一部である。このピリジン合成では、1,5-ジケトンが 2 分子の  $\beta$ -ケトエステルとアルデヒドの縮合によってつくられる。



1,5-ジケトンにヒドロキシアミンを用いれば、酸化することなく脱水反応が起こるので、簡単にピリジンを合成できる。

