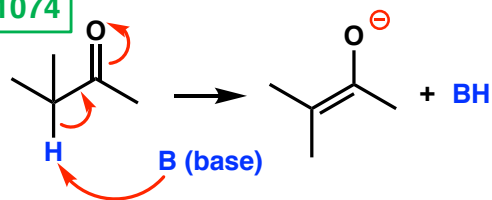


18-1 : アルデヒド・ケトンの酸性度 : エノラートイオン

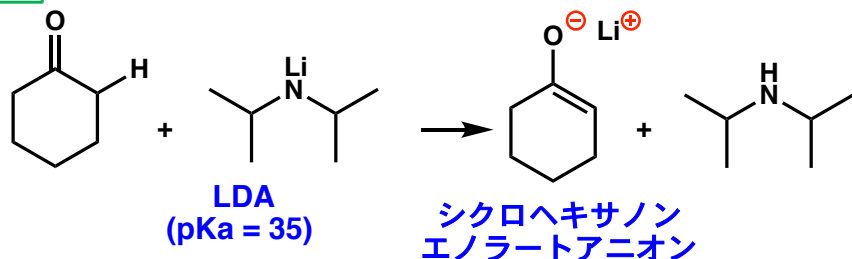
P 1074



pKa = 16 ~ 18 (アルデヒド)
19 ~ 21 (ケトン)

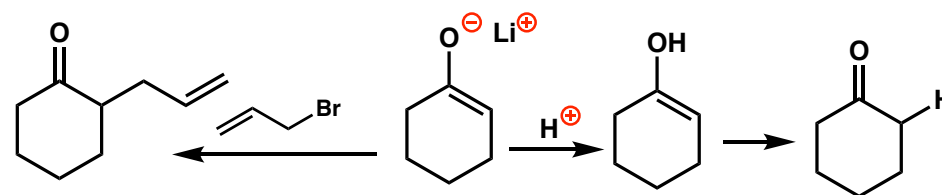
pKa = 44 (エテン)
25 (エチン)

P 1075



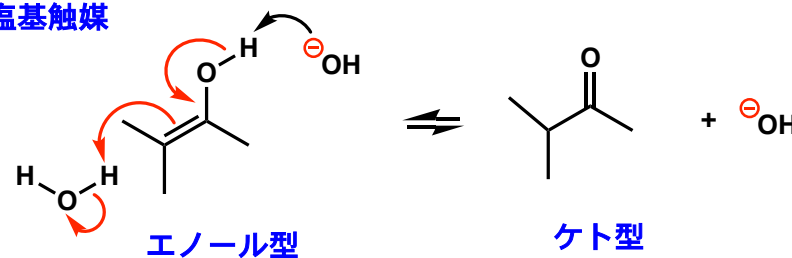
18-1 : エノラートイオン: 双生イオン

P 1078



18-2 : ケト-エノール平衡 (互変異性)

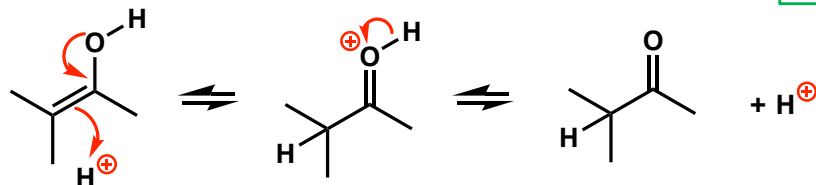
塩基触媒



P 1079

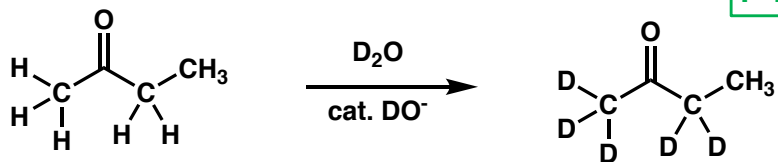
18-2 : ケト-エノール平衡 (互変異性体)

酸触媒



P 1080

重水素化

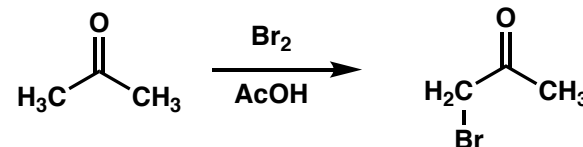


P 1081

P 1082 異性化とラセミ化

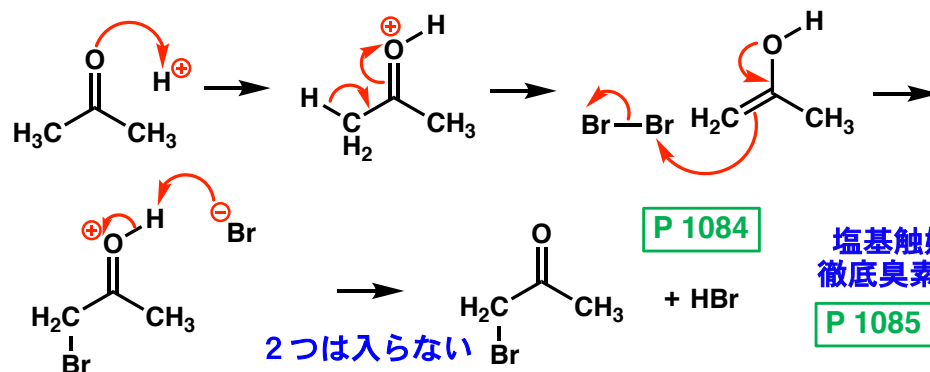
18-3 : アルデヒド・ケトンのハロゲン化

P 1084



酸触媒

エノール化

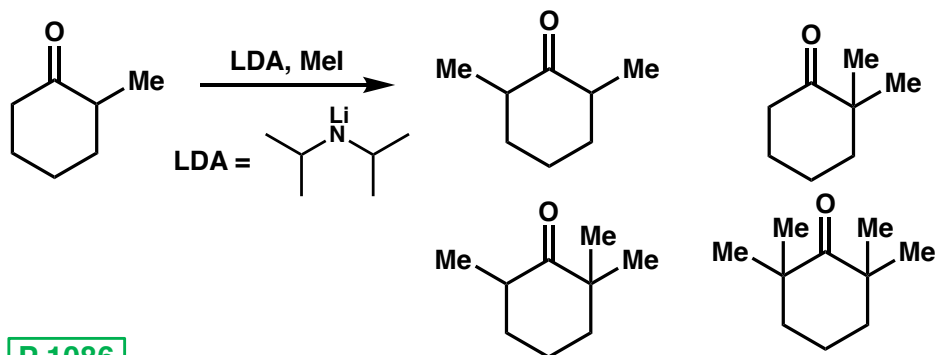


P 1084

塩基触媒
徹底臭素化

P 1085 下

18-4：アルデヒド・ケトンのアルキル化



P 1086

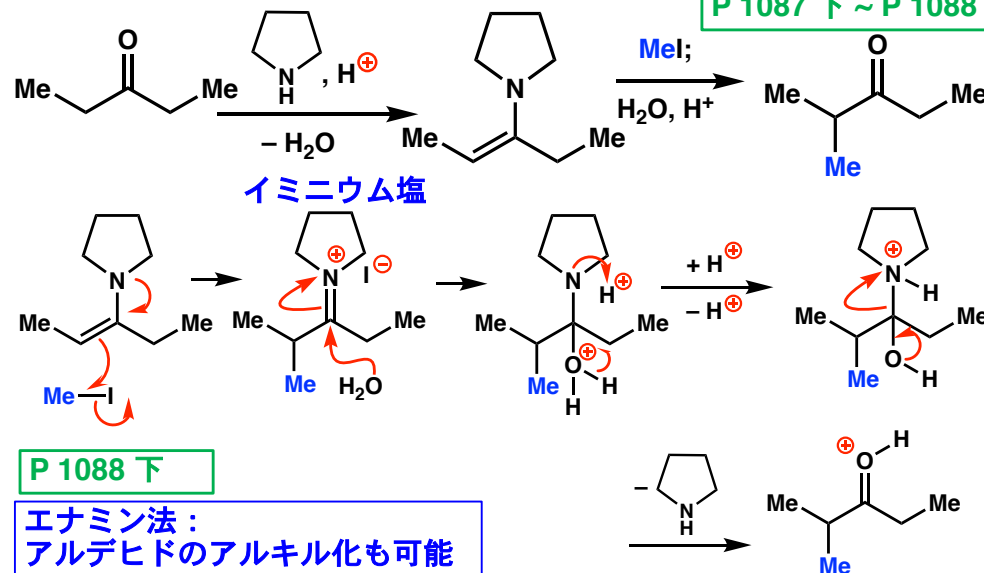
エノラートのアルキル化反応は困難なことが多い

- ・ 反応性の高いハライドのみ有効
- ・ 第二級ハライド → E2脱離反応
- ・ 多アルキル化の進行
- ・ アルデヒド → 自己アルドール縮合

P 1087 上 成功例

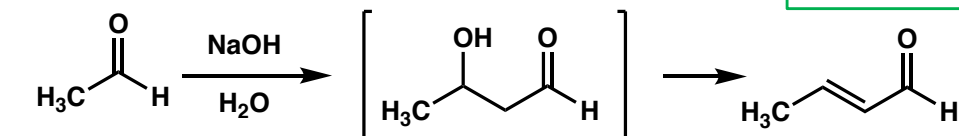
18-4：アルデヒド・ケトンのアルキル化 (エナミン法)

P 1087 下 ~ P 1088

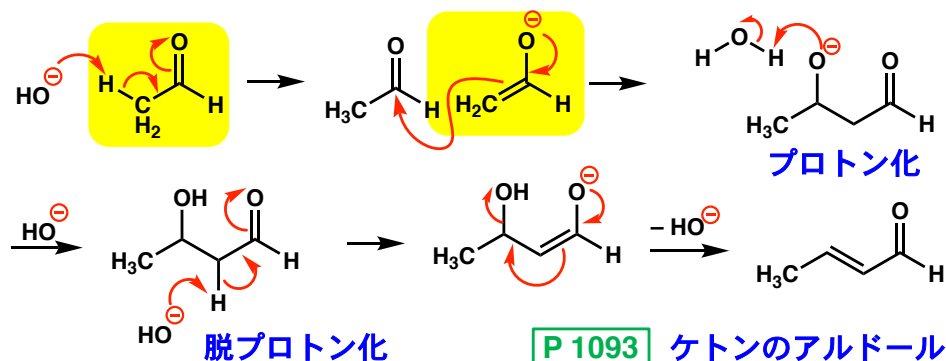


18-5：アルドール縮合 (エノラートアニオン)

P 1089 ~ 94

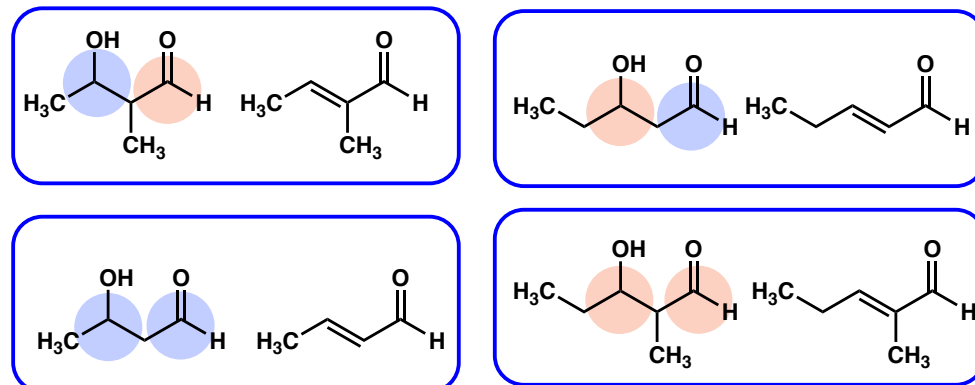
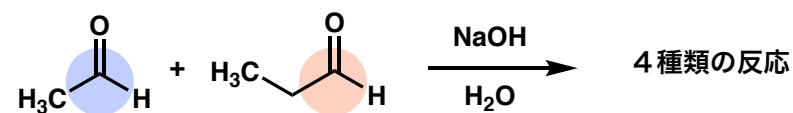


P 1090 ~ 91



18-6：交差アルドール縮合

P 1096

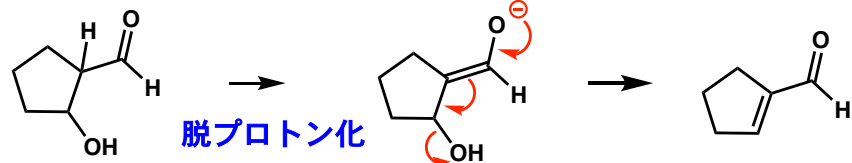
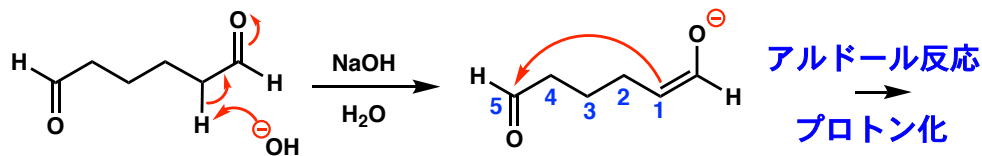


交差アルドール縮合の成功例

P 1096 下 ~ 97 上

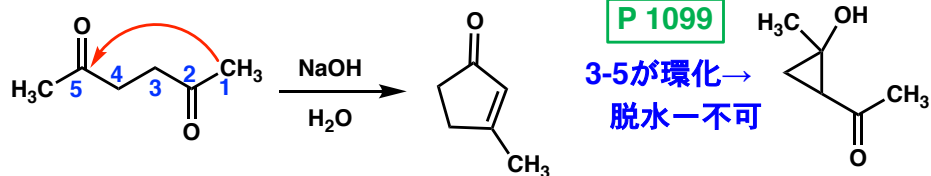
18-7: 分子内アルドール縮合

P 1098



五員環・六員環形成に有効

分子内ケトン縮合 P 1098 下

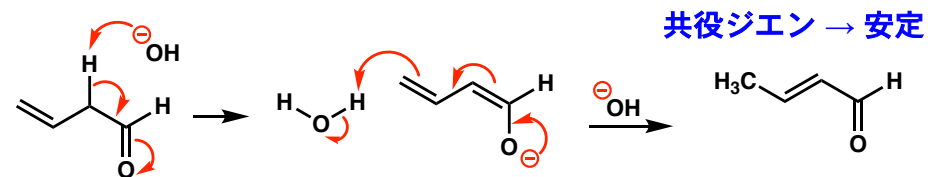


P 1099

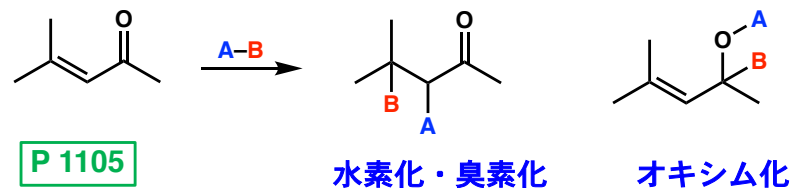
3-5が環化→
脱水不可

18-8: α, β-不飽和アルデヒド・ケトン

塩基触媒による異性化 P 1102 ~ 1103



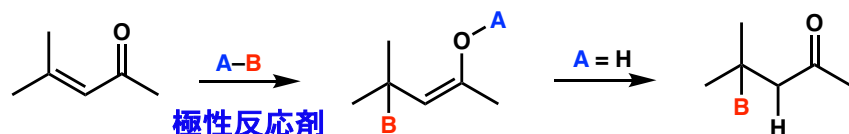
18-9: α, β-不飽和アルデヒド・ケトンへの共役付加



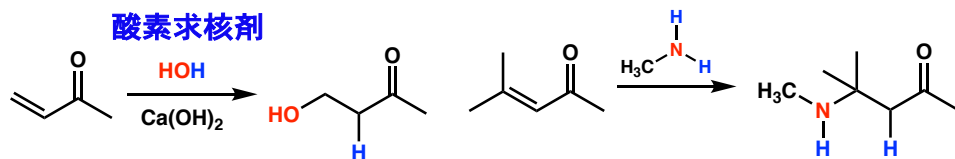
18-9: α, β-不飽和アルデヒド・ケトンへの共役付加

共役エノンへの 1,4-付加反応

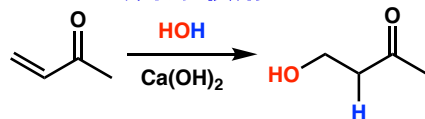
P 1105 ~ 07



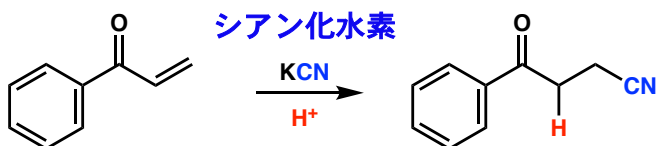
窒素求核剤



酸素求核剤

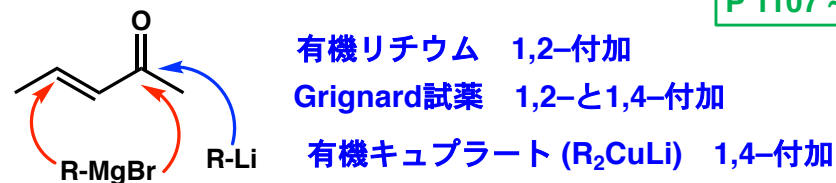


シアン化水素

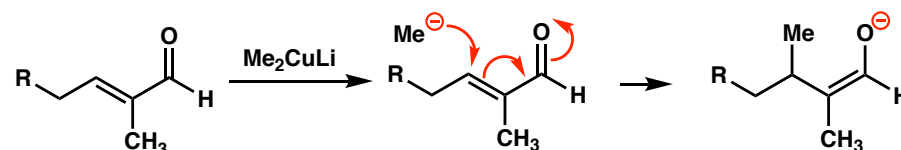


18-10: 有機キュプラート反応剤

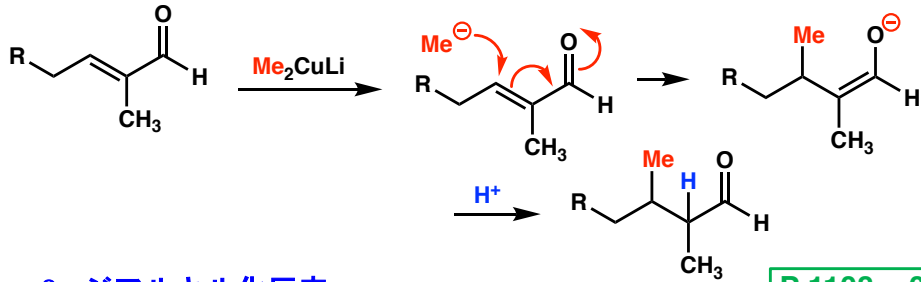
P 1107 ~ 08



有機キュプラート (R₂CuLi) の調整法 P 1108

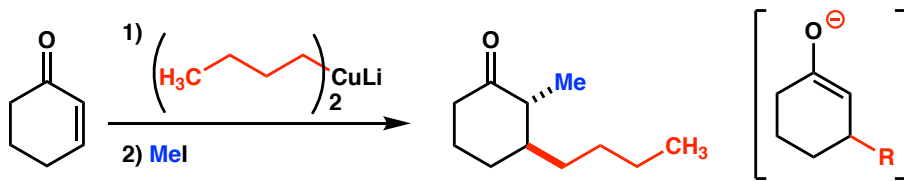


18-10 : 有機キュプラート反応剤



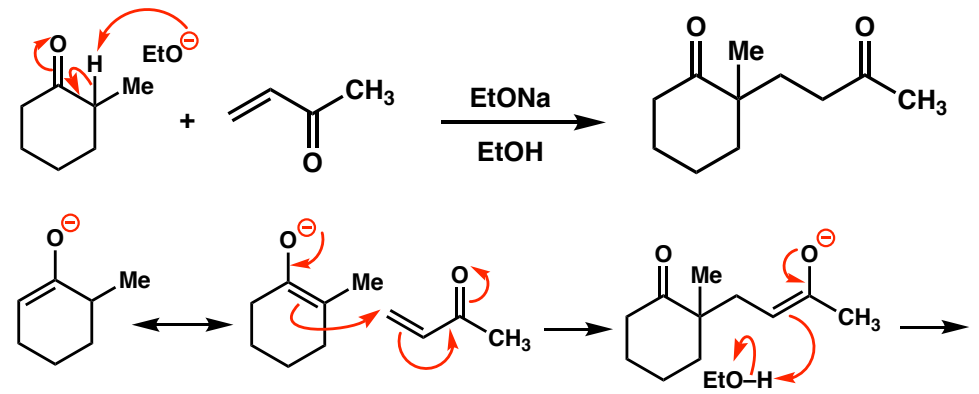
α,β - ジアルキル化反応

P 1108 ~ 09



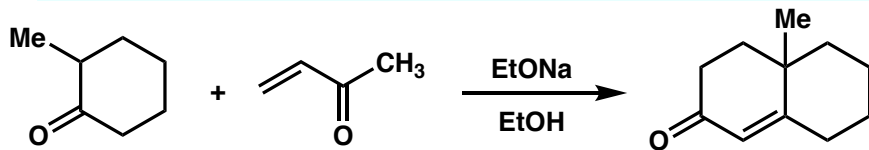
18-11 : エノラートアニオンの共役付加 (Micael付加)

P 1110下



安定なエノラートアニオン (多置換)

18-11 : Robinson環化 (Micael付加とaldol反応)



Micael付加体

P 1111 下

