

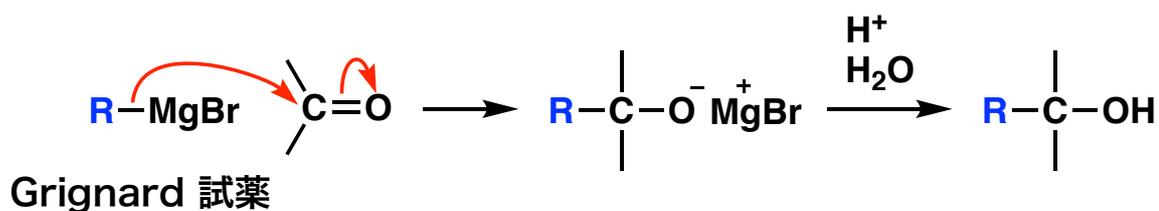
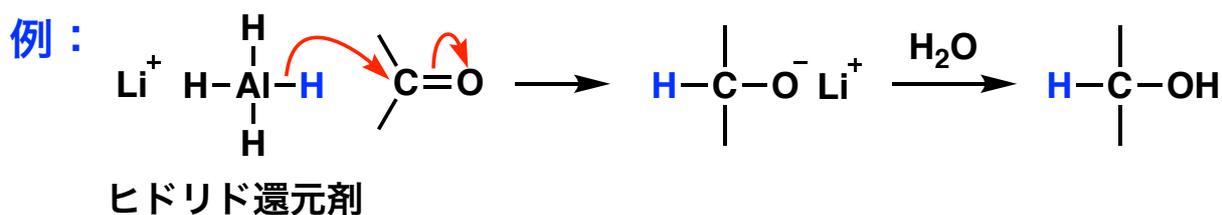
## 17章：今回の要点

### 17章 アルデヒドとケトン：p1036-1053

- (1) カルボニル基とアミンの付加反応  
イミンとエナミンの生成
- (2) カルボニル基の脱酸素反応
- (3) シアノヒドリンの生成
- (4) リンイリドの付加：Wittig 反応  
・ 反応機構と特徴
- (5) 過酸による酸化：Baeyer-Villiger 酸化

### 復習：カルボニル基の付加反応

塩基性の強い求核剤 = 求核性が高い

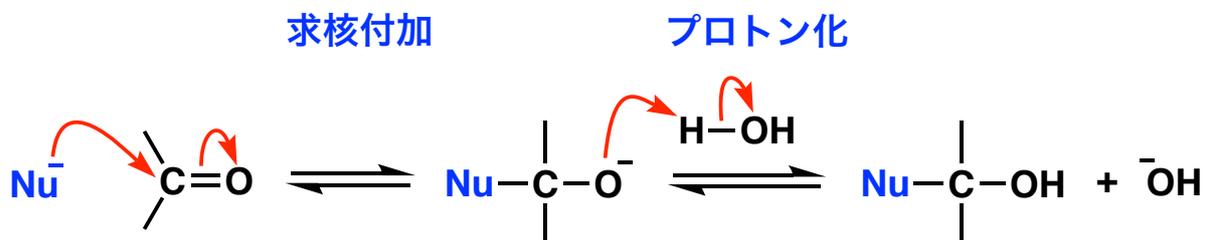


不可逆反応

## 復習：カルボニル基の付加反応

塩基性の弱い求核剤 = 求核性が低い

### 1) 塩基性条件：求核付加-プロトン化



$\text{NuH} = \text{H}_2\text{O}, \text{ROH}$

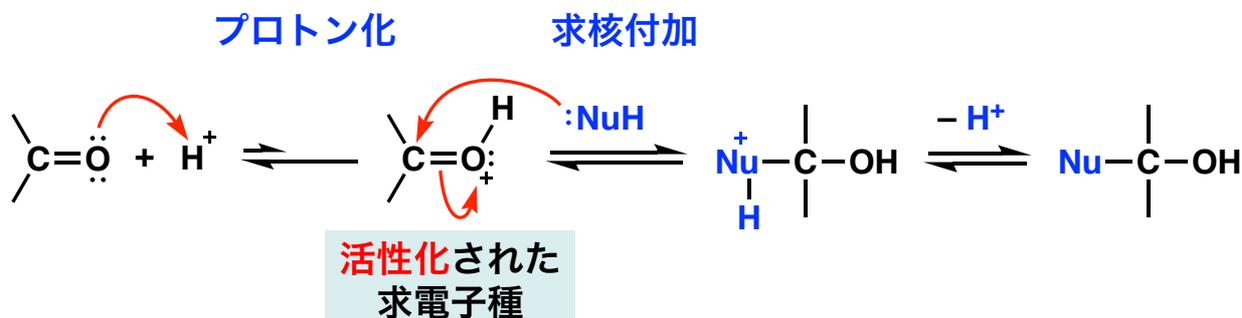
反応に関与する化学種は中性または負に帯電

**重要：平衡状態、可逆反応**

## 復習：カルボニル基の付加反応

塩基性の弱い求核剤 = 求核性が低い

### 2) 酸性条件：求電子的プロトン化-付加



$\text{NuH} = \text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{RSH}$

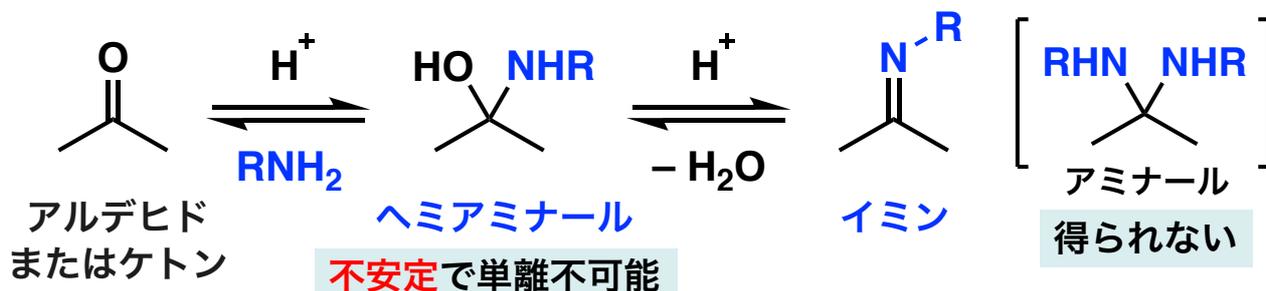
**今日はアミンとの反応**

反応に関与する化学種は中性または正に帯電

**重要：平衡状態、可逆反応**

# 17-9 : アルデヒドおよびケトンとアミンの反応 p1036

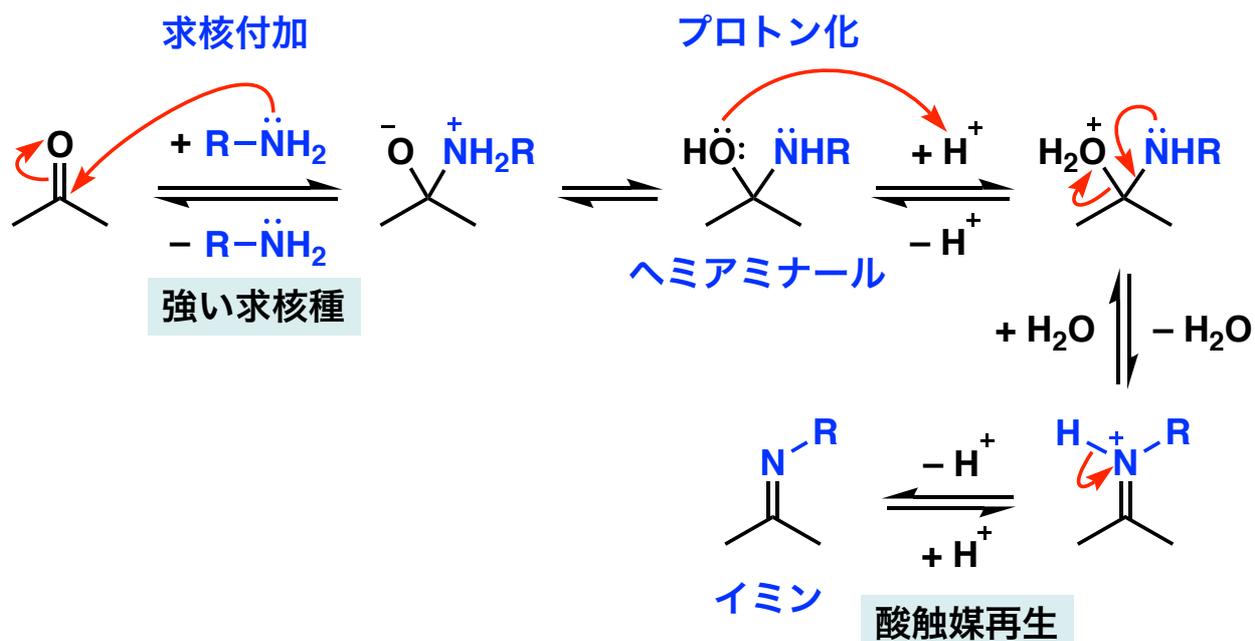
重要 : カルボニル+**第一級アミン**→イミンの生成



重要 : 可逆反応



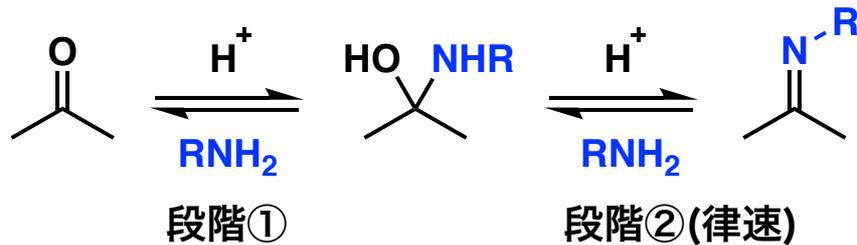
# 17-9 : イミン生成の反応機構 p1037



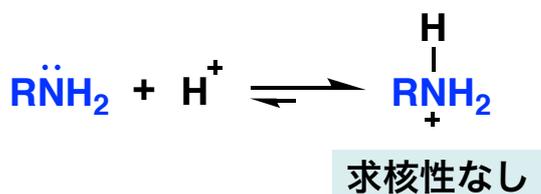
アミンは求核性が十分大きいので直接カルボニル基へ付加できる

## 17-9 : イミン生成における pH 制御 p1037

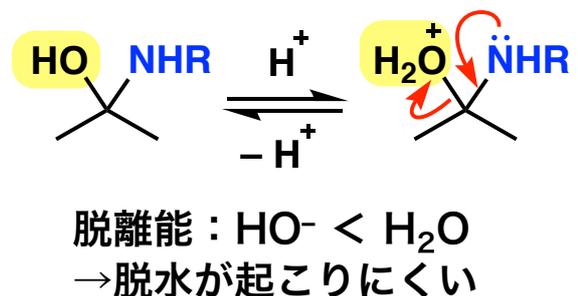
注意 : イミン生成の最適 pH は 4~5 (弱酸性)



強酸性 → 段階①を阻害



塩基性 → 段階②を阻害

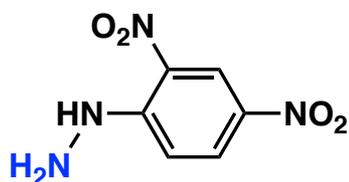


## 17-6 : イミン誘導体 p1040

$\text{C}=\text{O}$  との反応剤

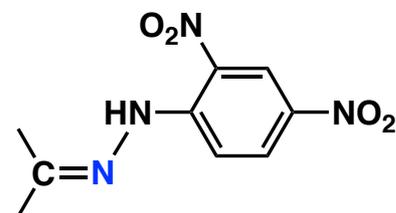
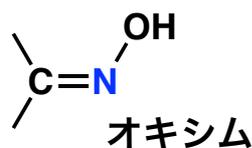


ヒドロキシルアミン



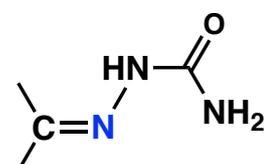
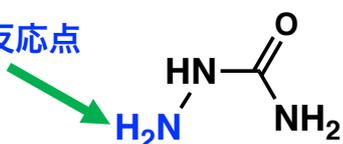
2,4-ジニトロフェニルヒドラジン

生成物(結晶性誘導体)



2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン

ここが反応点



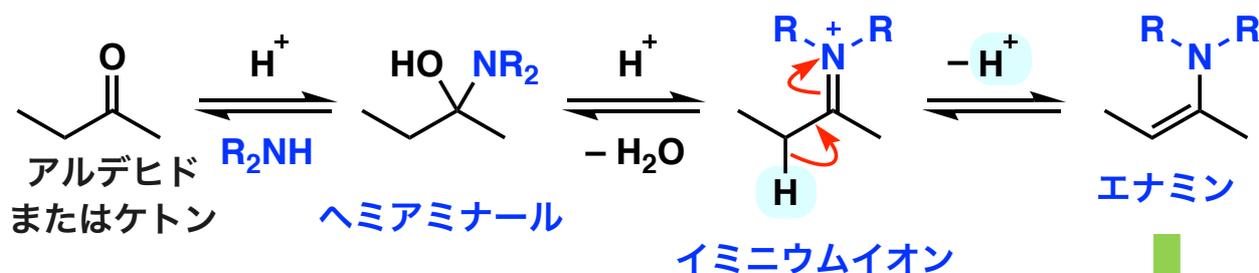
セミカルバゾン

## 17-9 : アルデヒドおよびケトンとアミンの反応 p1041

重要 : カルボニル+**第二級アミン**→エナミンの生成

エナミンは二重結合に結合した窒素原子をもつ  
(alkene + amine = enamine)

隣接炭素から脱プロトン化可能ならエナミンが生成

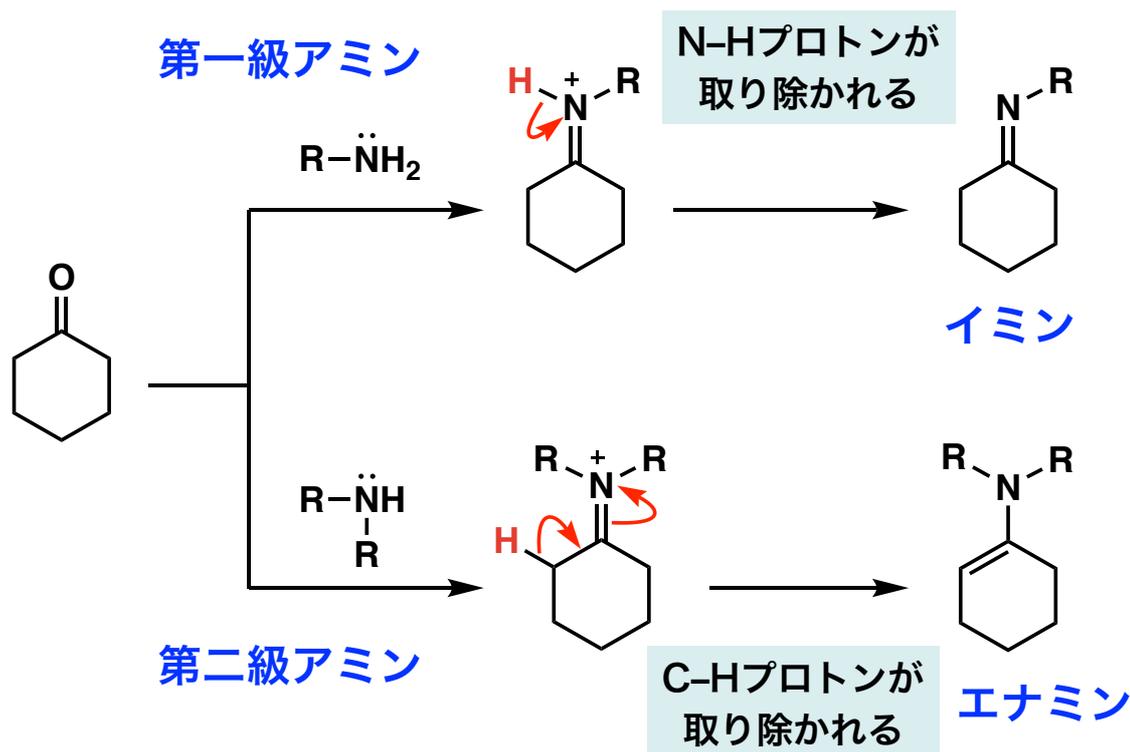


イミン生成と同様の反応機構で進行

反応は18章

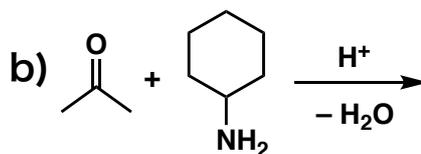
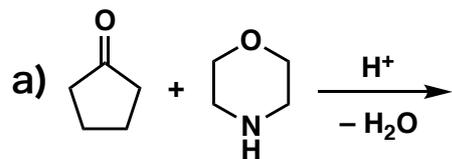
重要 : 可逆反応

## 17-9 : イミンとエナミン生成の比較 p1041

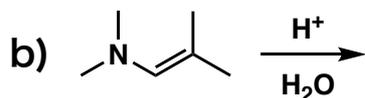
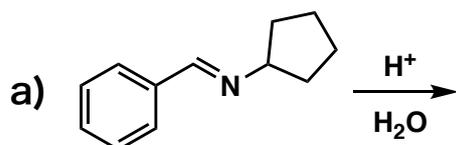


## 練習問題

1) 次の酸触媒反応の生成物を書け

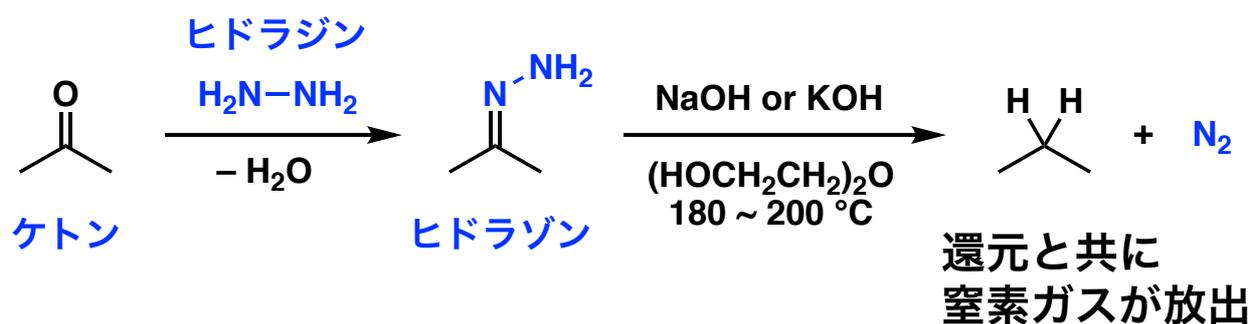


2) 次の化合物を加水分解して得られるカルボニル化合物とアミンを書け



## 17-10：カルボニル基の脱酸素反応 p1043

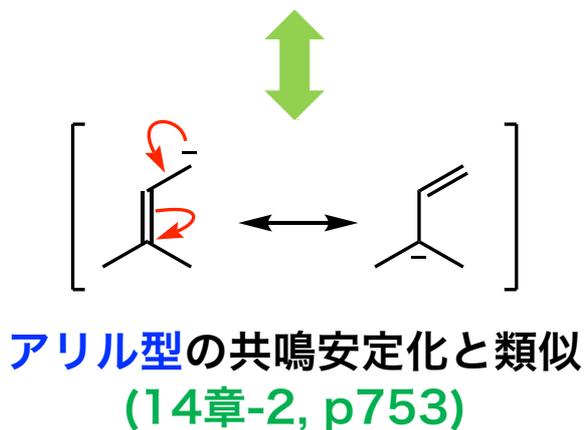
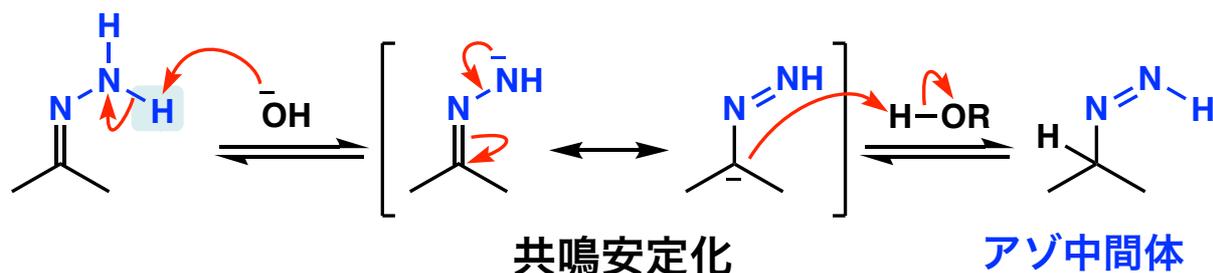
重要：Wolff-Kishner 還元



- 通常はヒドラゾン生成と還元を同時に行う
- 高沸点のプロトン性溶媒中、加熱する

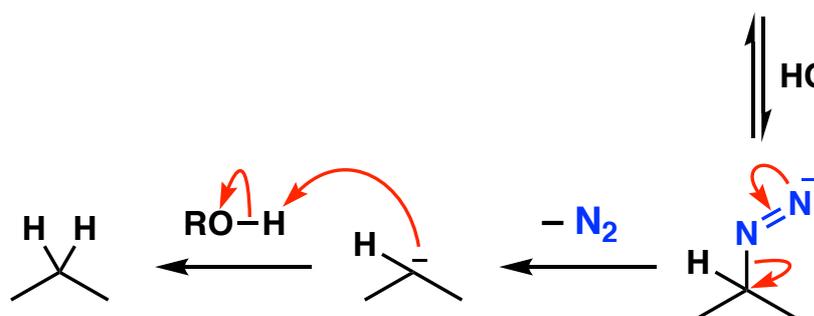
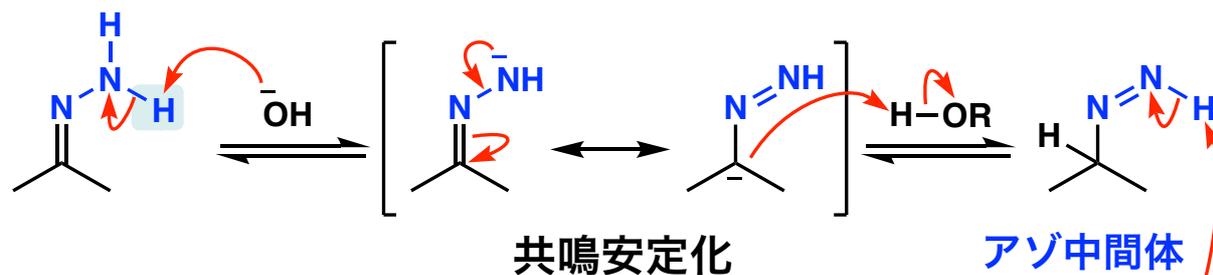
## 17-10 : Wolff-Kishner 還元反応機構 p1043

弱い酸の引き抜きなので高温必要



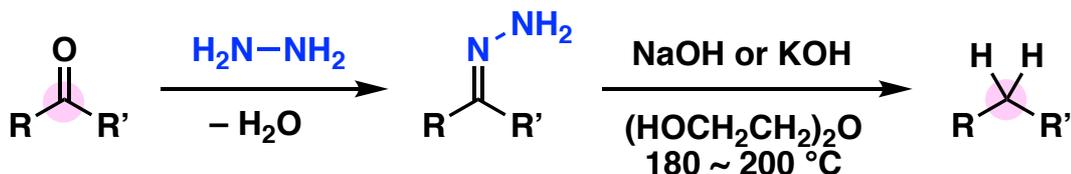
## 17-10 : Wolff-Kishner 還元反応機構 p1043

弱い酸の引き抜きなので高温必要

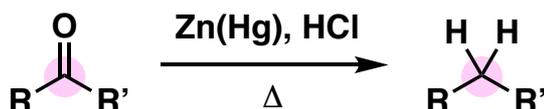


## 17-10 : 脱酸素化の比較 p1044

### 1) Wolff-Kishner 還元 : 塩基性条件



### 2) Clemmensen 還元(16章-5, p981) : 酸性条件



### 3) ジチオアセタールの脱硫(17章-8, p1035) : 中性条件

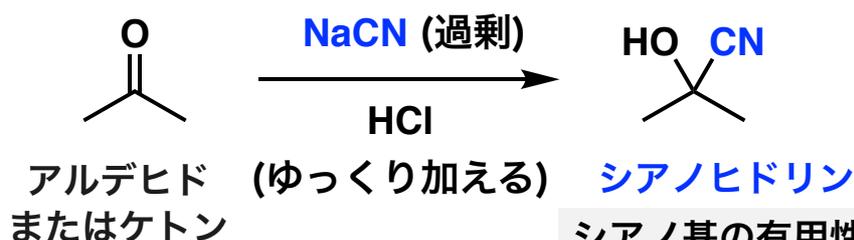


多重結合が共存不可

基質に応じて3つの方法を使い分ける

## 17-11 : シアノヒドリンの生成 p1045

シアン化物イオンの付加反応 : 炭素求核種として反応(注意)



シアノ基の有用性 : 19, 26章  
(多様な官能基へ変換可能)

シアン化物イオンの性質



$pK_a \sim 9.2$

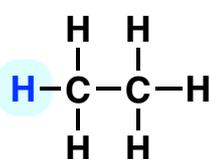


$pK_a \sim 16$



$pK_a \sim 25$

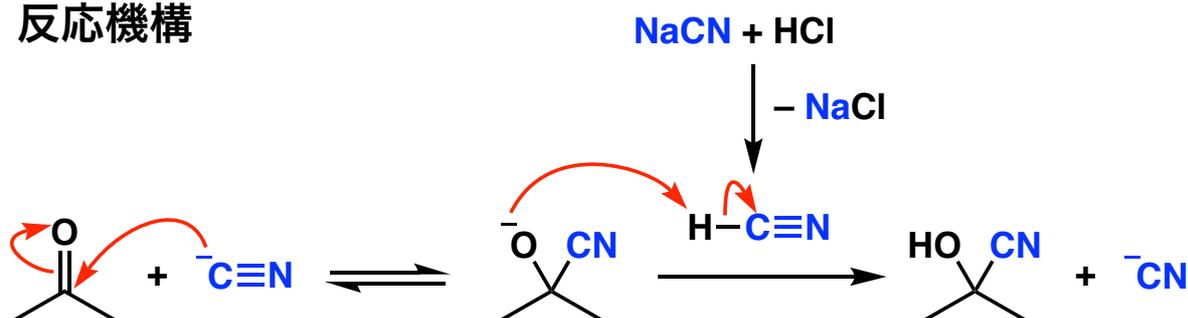
シアン化物イオンはメトキシドや水酸化物イオンに匹敵する求核種



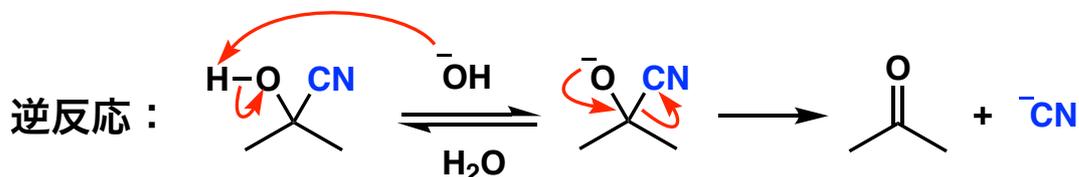
$pK_a \sim 50$

## 17-11：シアノヒドリンの生成 p1046

反応機構



$\text{CN}^-$  は有機金属反応剤やアセチリドに比べて弱い塩基。  
従って、付加物アニオンは逆反応を起こしやすく、  
平衡を付加物に偏らせるために、酸を適量加える必要がある。

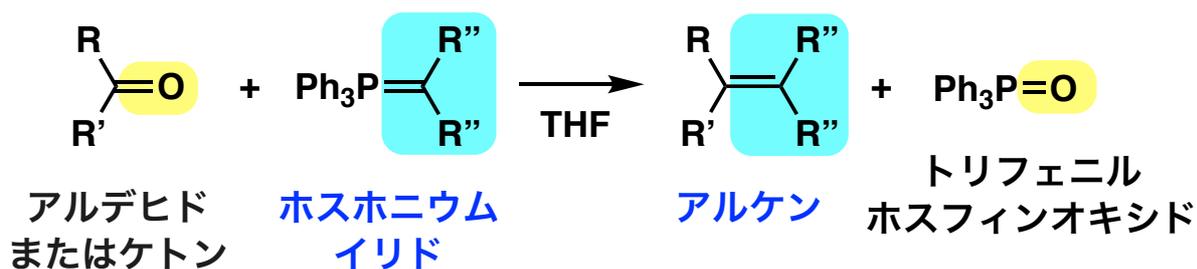


塩基性溶液中では、シアノヒドリンはカルボニル化合物へ戻る

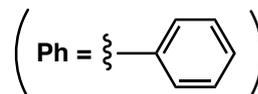
## 超重要：17-12 リンイリドの付加 p1047

ウィッティヒ

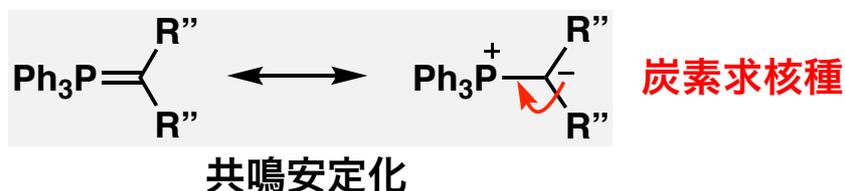
Wittig 反応：アルデヒドやケトンからアルケンを合成



基が入れ替わる反応(黄色と水色)



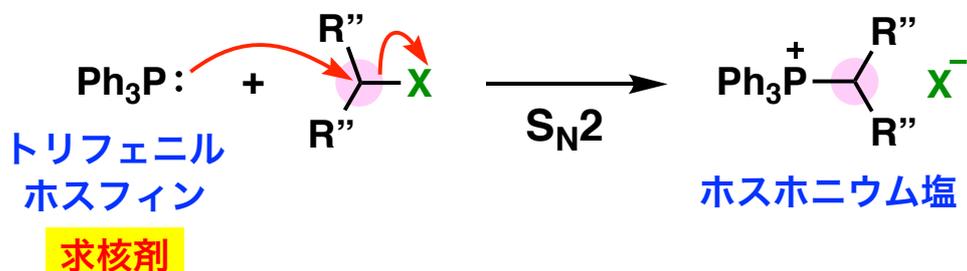
**イリド**：隣接した原子上に正および負の電荷をもち、  
どちらの原子も8電子則を満たすもの



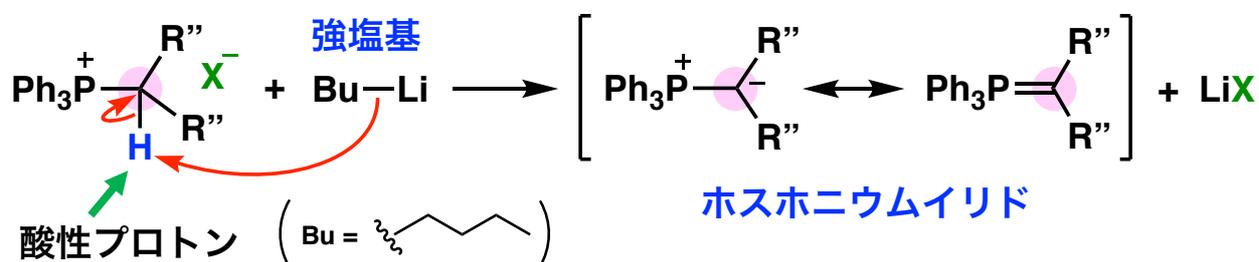
## 17-12 : アルケン合成法の詳細 p1047

Wittig 反応を含む **3 段階** でカルボニルからアルケンを合成

**段階1** : ホスホニウム塩の調製

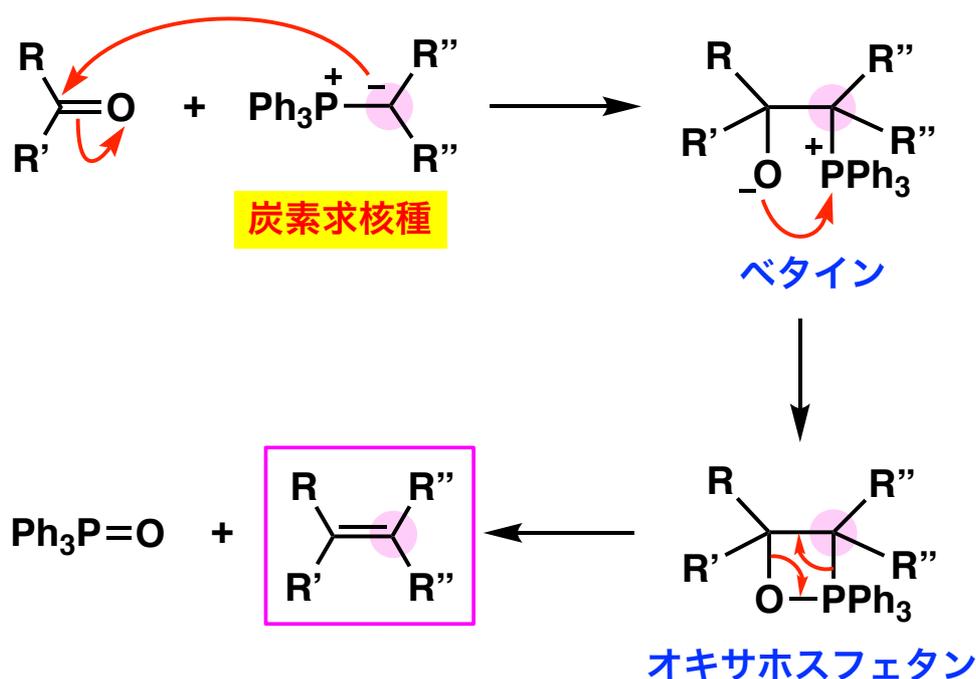


**段階2** : 脱プロトン化によるイリドの生成



## 17-12 : アルケン合成法の詳細 p1049

**段階3** : Wittig 反応による炭素-炭素二重結合の形成

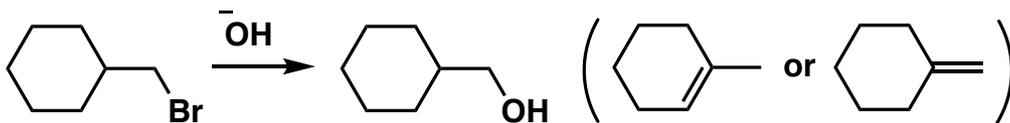
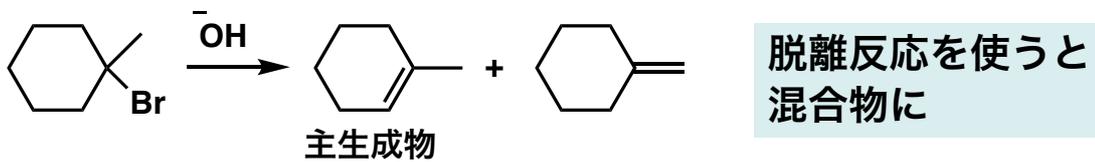
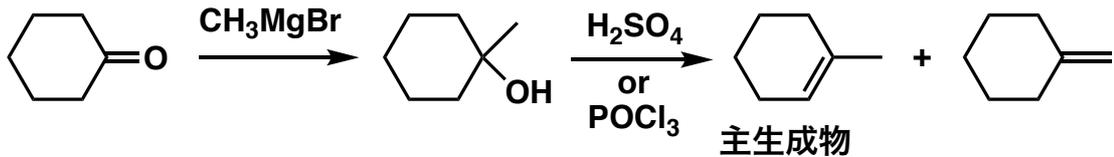


協奏的な[2+2]環化付加を経る反応機構も考えられる (p1048)

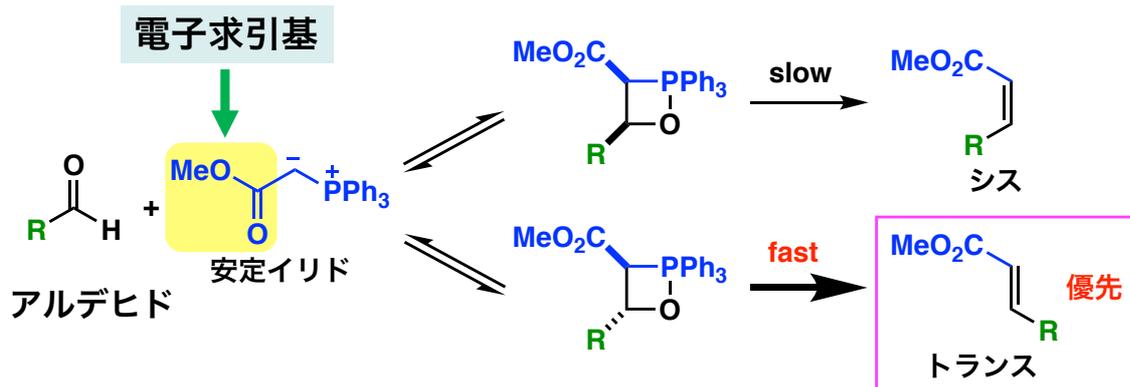
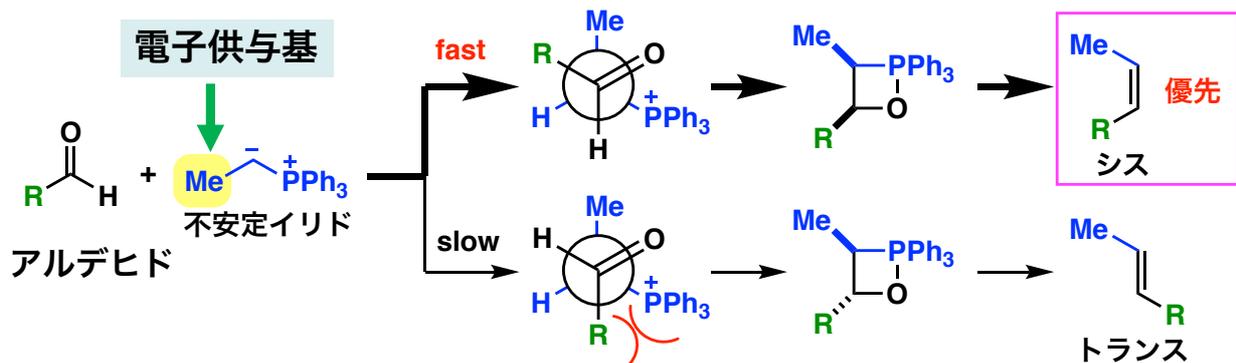
## 17-12 : Wittig 反応の有用性 p1049

1) 高い官能基共存性：エーテル、エステル、アミド、ハロゲン、アルケン、アルキンなどが共存できる

2) 望みの位置に二重結合を導入できる

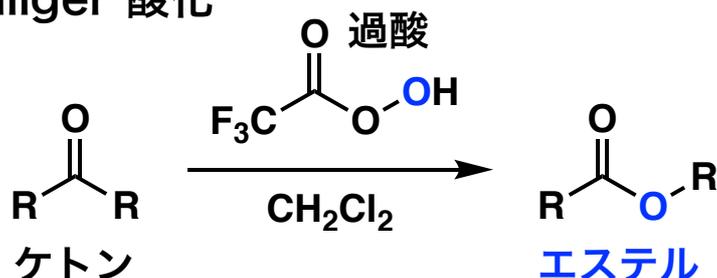


## 発展 : 17-12 Wittig 反応の幾何異性 p1049

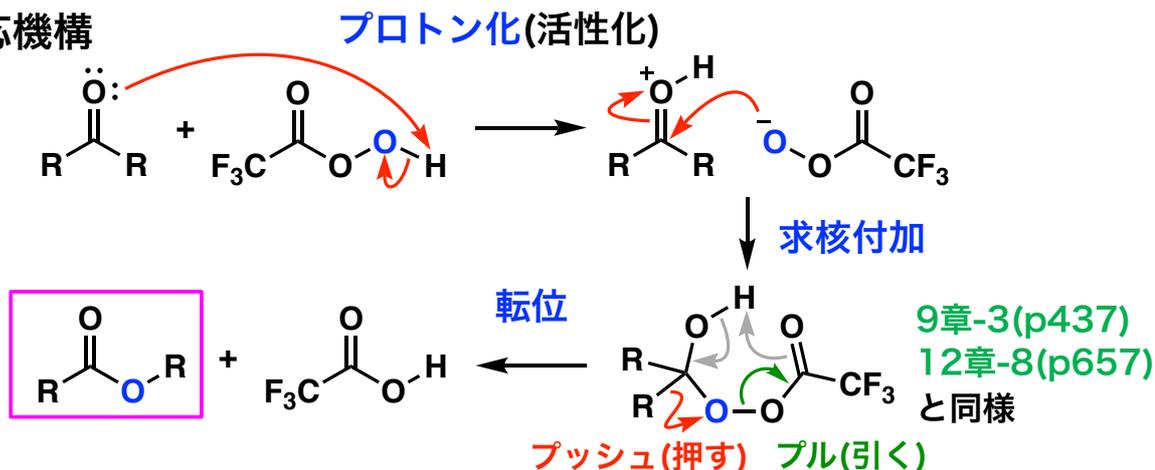


# 17-13 : 過酸による酸化 p1050

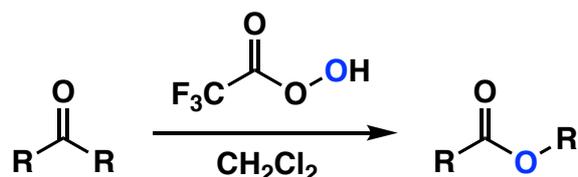
バイヤー  
Baeyer-Villiger 酸化



反応機構



## 発展 : 17-13 置換基の転位傾向 p1051



相対的な転位のしやすさ(非対称ケトンの際考慮する)

第三級 > 第二級~フェニル > 第一級 > メチル

