

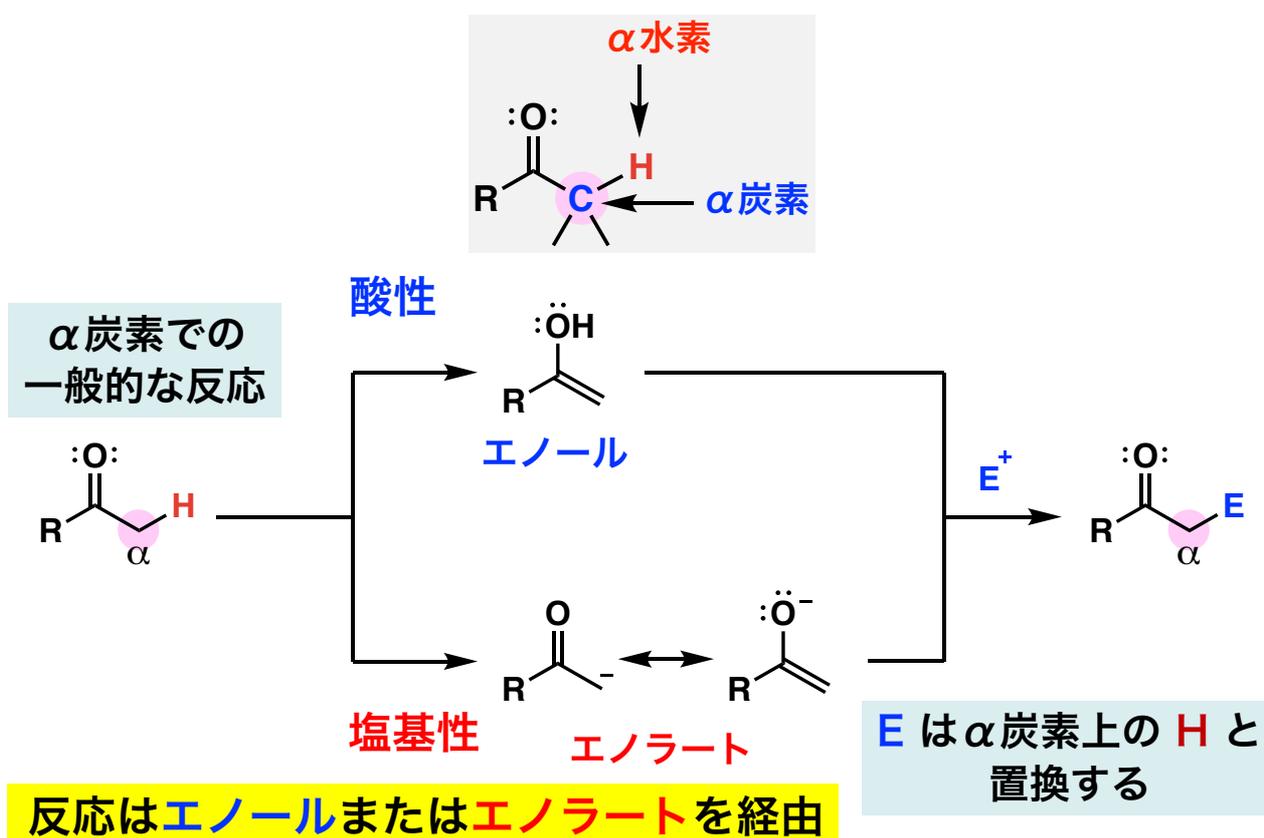
18章：今回の要点

18章 エノール、エノラートとアルドール縮合： p1083-1097

- (1) アルデヒドおよびケトンのハロゲン化
- (2) エノラートのアルキル化
- (3) **エナミンのアルキル化**
- (4) **アルドール付加・縮合**
 - ・エノラートのカルボニル基への付加
- (5) **交差アルドール縮合**
 - ・問題点と成功例

アルドール付加・縮合は**特に重要**

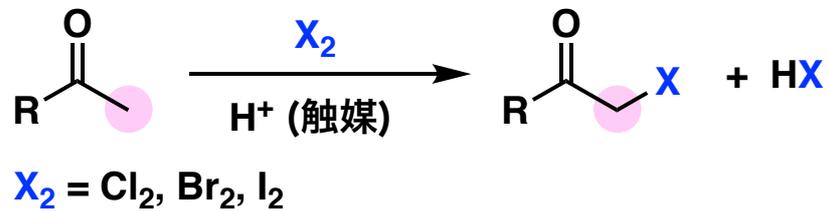
復習：18章 α 炭素での反応(総論)



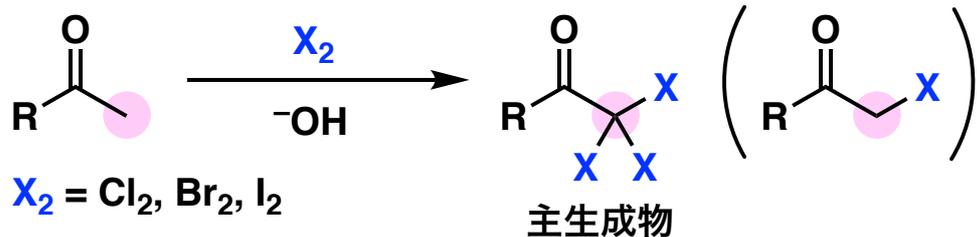
18-3 : アルデヒドおよびケトンのハロゲン化 p1083

注意 : 酸性条件、塩基性条件で生成物が異なる

酸性条件(酸触媒)



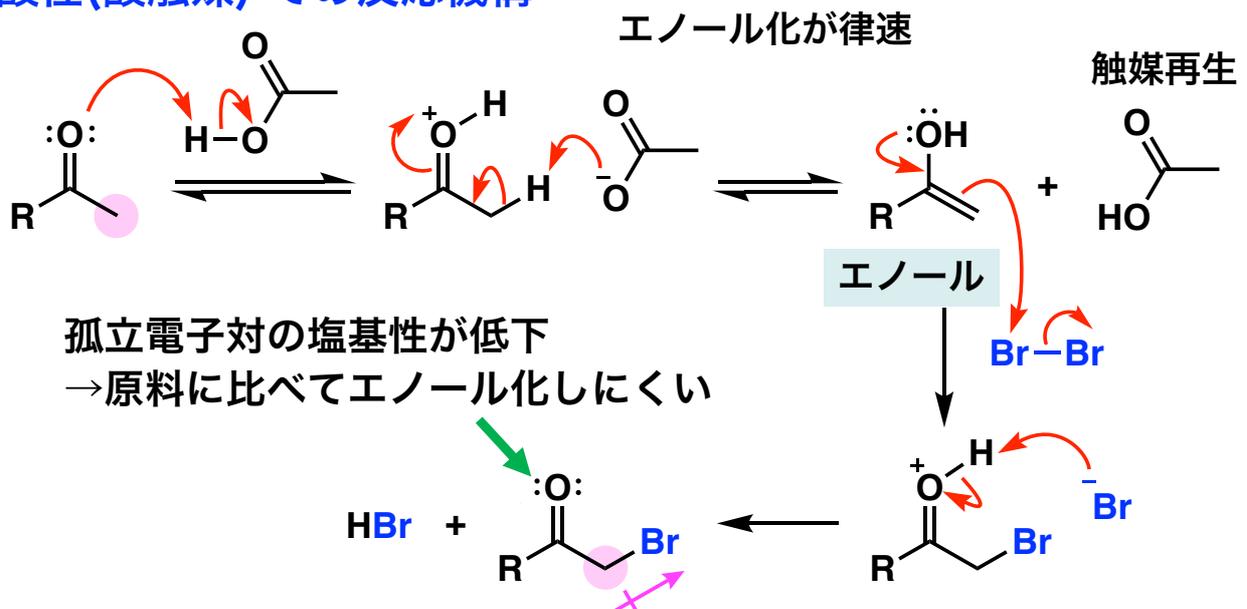
塩基性条件(触媒ではない)



副生成物のHXは強酸なので塩基が消費され、触媒反応にはならない

18-3 : α 炭素ハロゲン化の反応機構 p1084

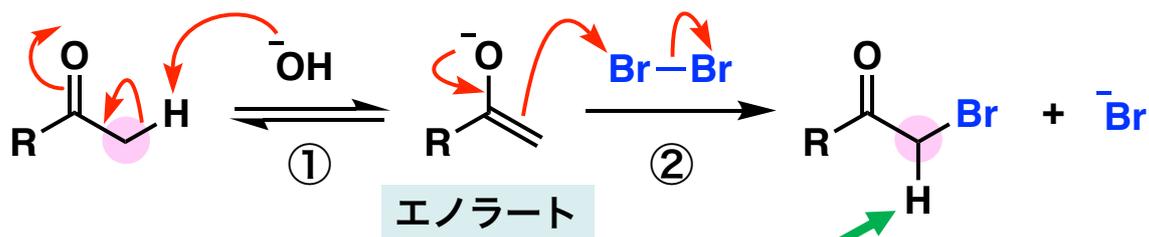
酸性(酸触媒)での反応機構



重要 : ハロゲン化は1回で止まる

18-3 : α 炭素ハロゲン化の反応機構 p1084

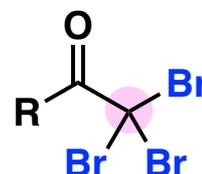
塩基性での反応機構



原料よりも α 水素の酸性度が高く、
エノラートの生成が加速

①と②を
2回繰り返す

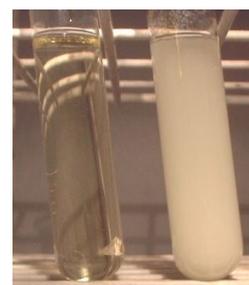
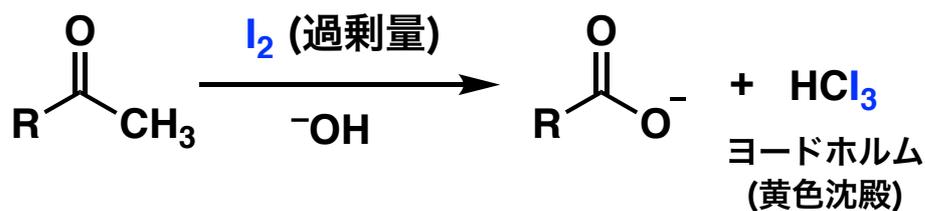
ハロゲン化の反応性：原料 < 生成物
モノハロゲン化で止めることは難しい



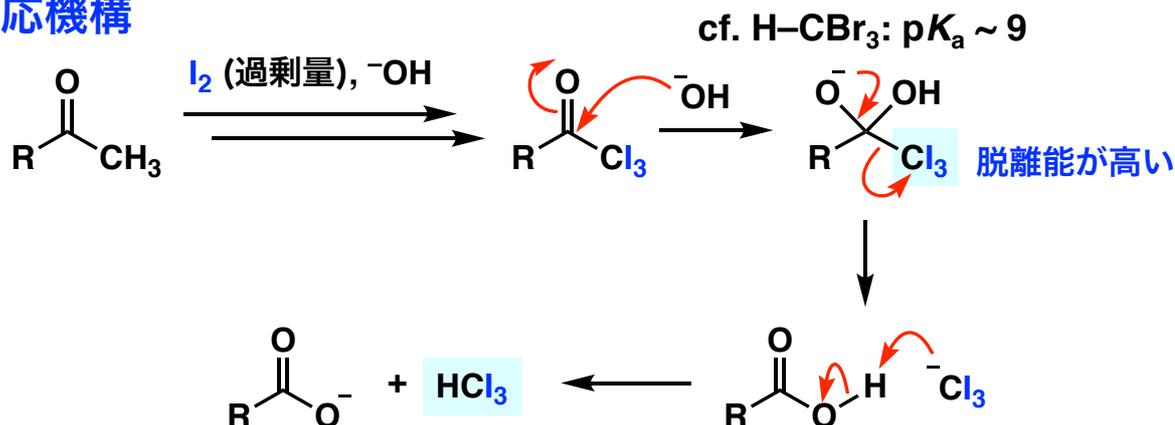
多重ハロゲン化が避けられない

参考：18-3：ハロゲン化の応用

ヨードホルム反応：メチルケトンの検出手法



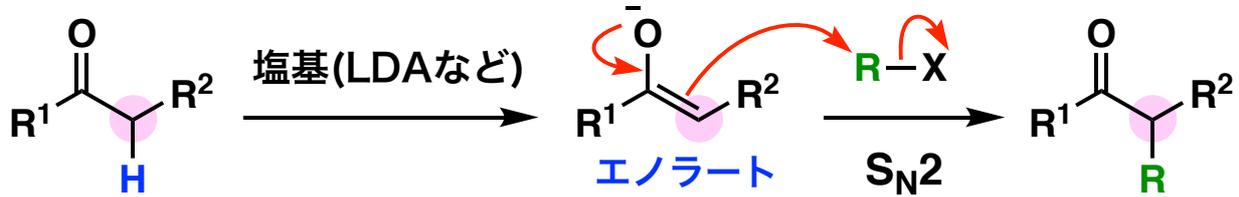
反応機構



重要：18-4 エノラートのアルキル化 p1086

アルキル化：反応点の炭素にアルキル基が結合

ハロアルカンが求電子剤

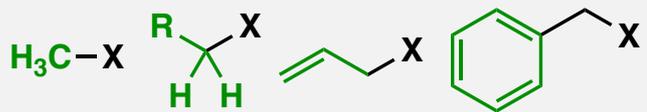


ケトンにおける有用な炭素-炭素結合形成反応

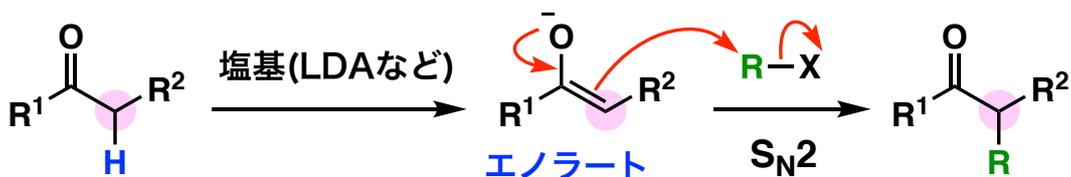
エノラートのアルキル化は困難なことが多い(問題点)

- 1) 反応性の高いハロアルカンのみ有効
- 2) 第二級および第三級ハロアルカン→E2反応
- 3) 多重アルキル化の進行
- 4) アルデヒド→自己縮合

1) 反応性の高いハロアルカン



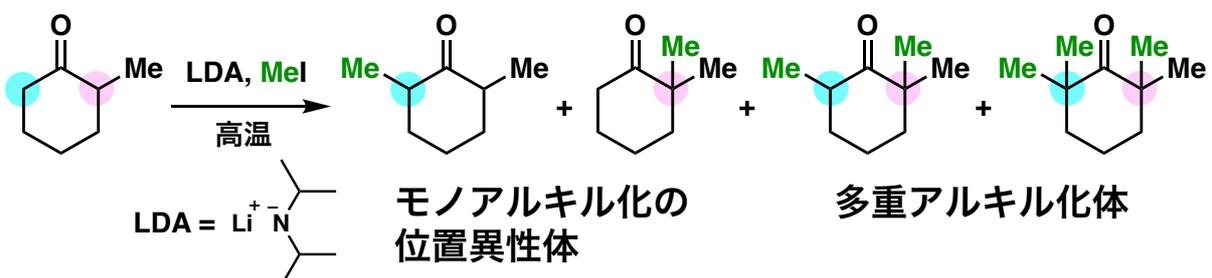
18-4：エノラートのアルキル化の問題点 p1086



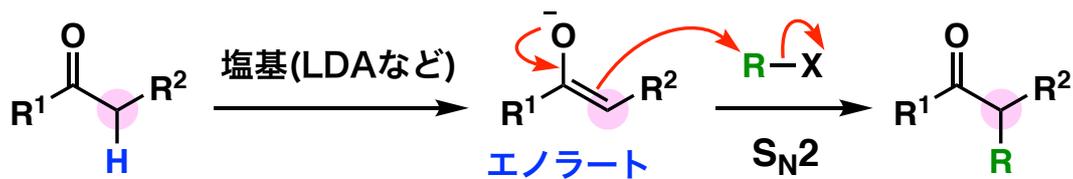
2) 第二級および第三級ハロアルカン→E2反応



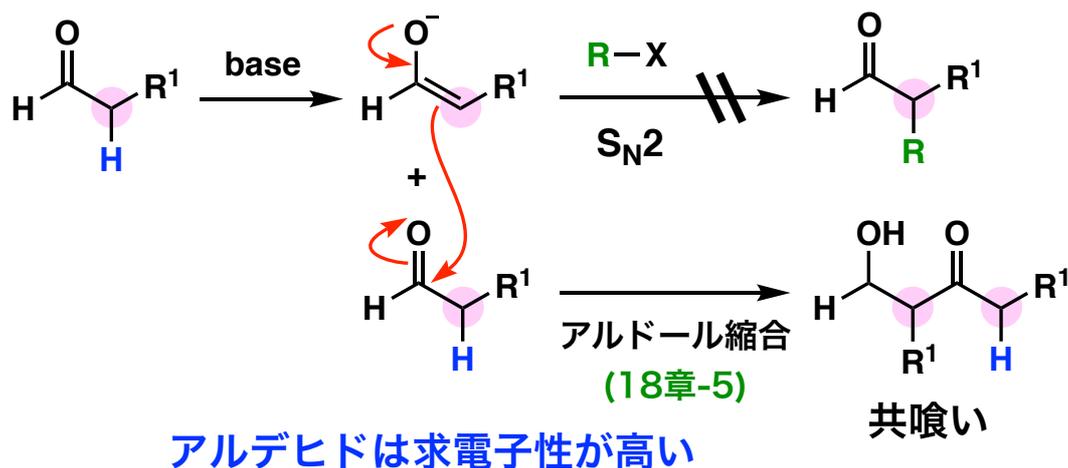
3) 多重アルキル化



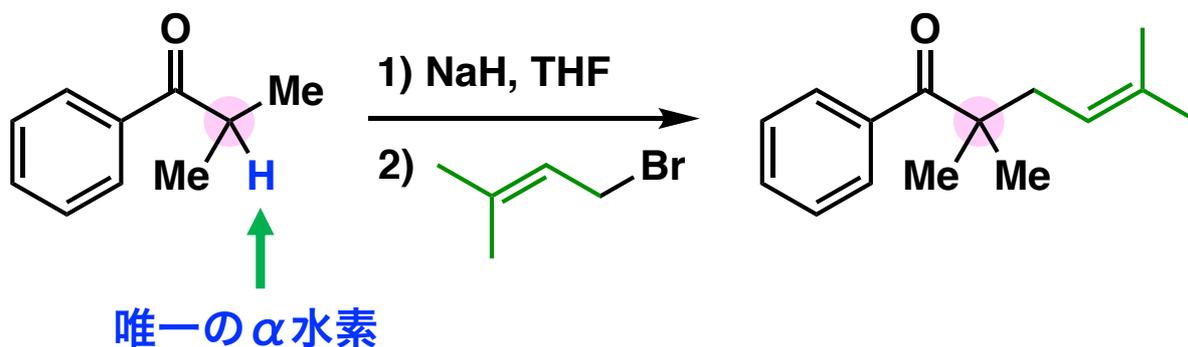
18-4 : エノラートのアルキル化の問題点 p1086



4) アルデヒド→自己縮合

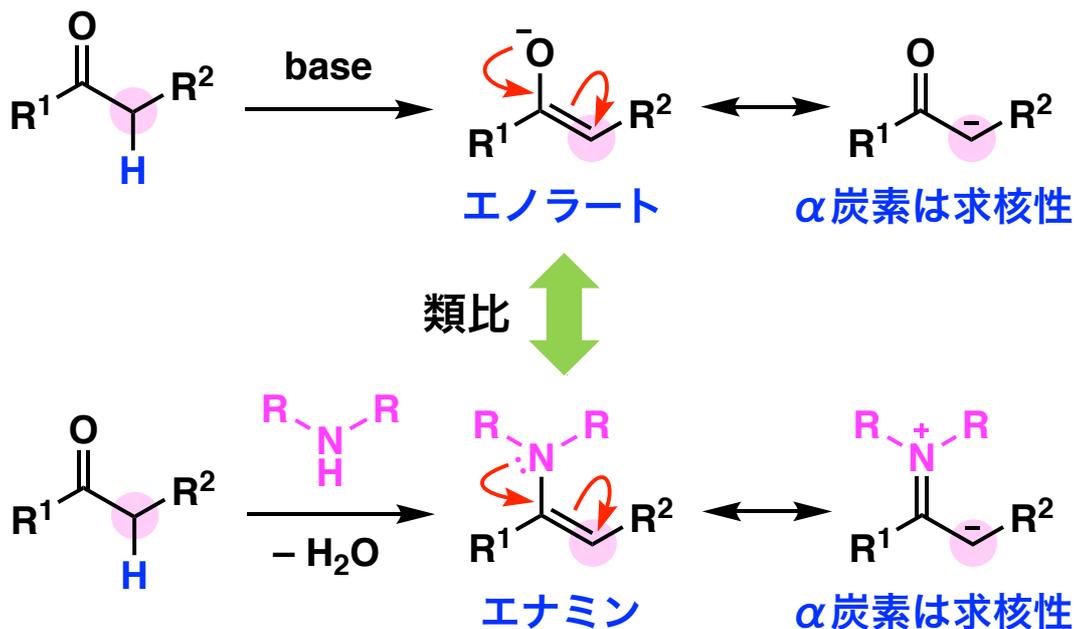


18-4 : アルキル化の成功例 p1087



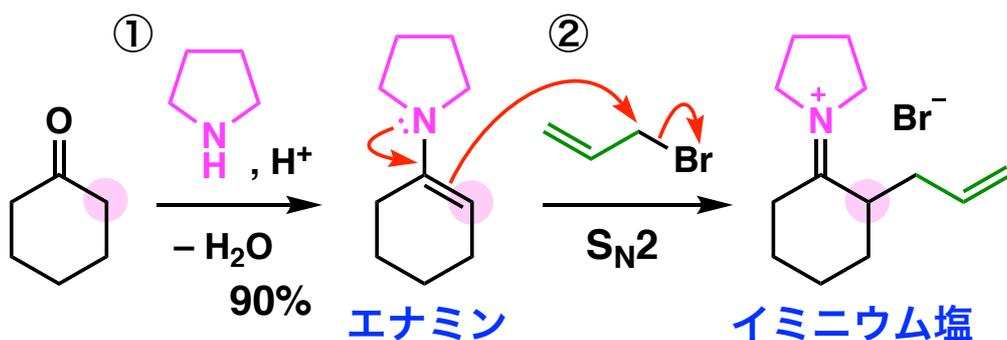
適切な基質の選択が必要

18-4 : エノラート等価体としてのエナミン p1087



重要：エナミンはエノラートと同じように求核種として反応

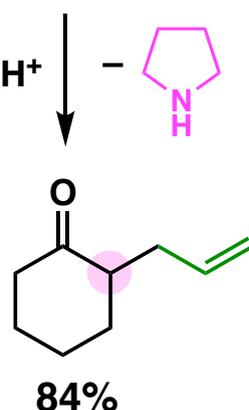
重要：18-4 エナミンのアルキル化 p1088



- ①エナミン生成、②アルキル化、
③加水分解の3工程

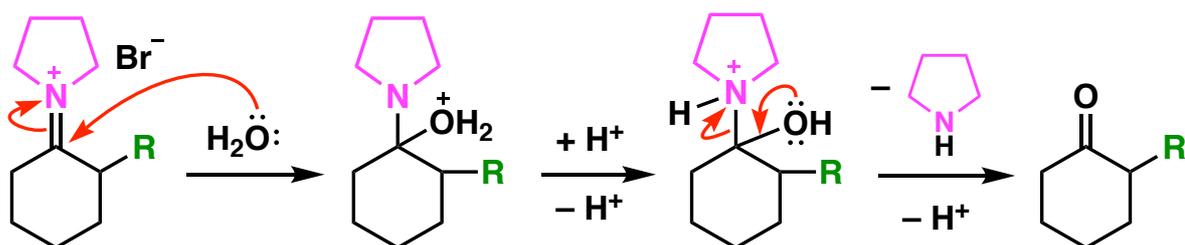
エナミン法の利点：

- 1) 多重アルキル化を抑えられる
(イミニウム塩はアルキル化されない)
- 2) アルデヒドのアルキル化も可能
(次スライド)

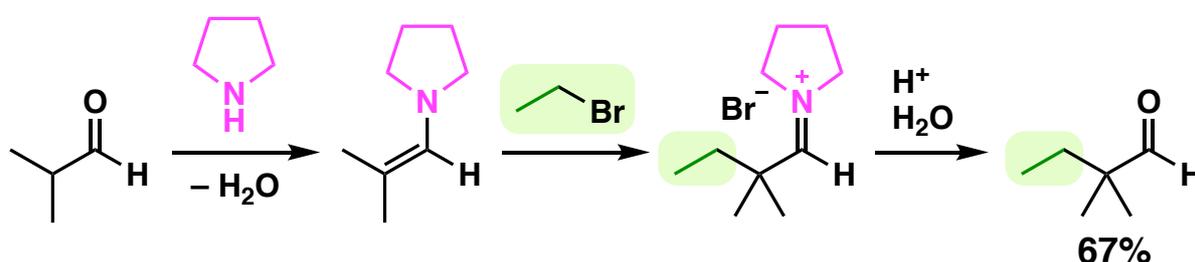


18-4 : エナミンのアルキル化 p1088

イミニウム塩の加水分解=イミンの酸加水分解と同じ



アルデヒドのアルキル化

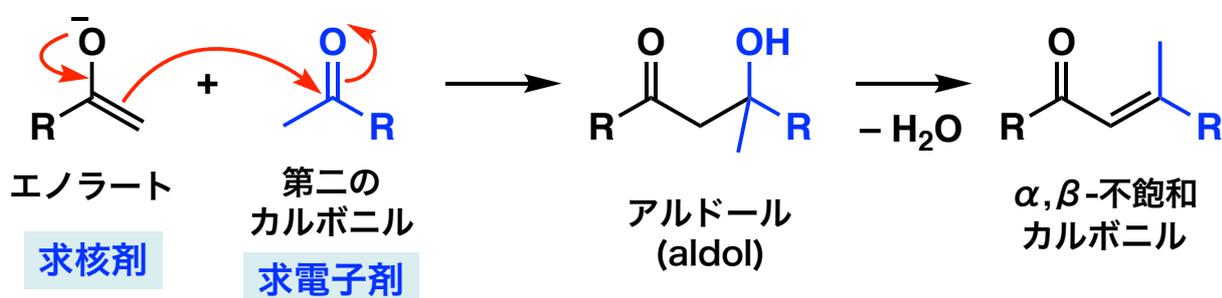


超重要 : 18-5 エノラートのカルボニルへの付加 p1088

エノラートはアルデヒドやケトンのカルボニル基に付加する

アルドール付加またはアルドール反応

(アルドール : ald + ol
アルデヒド+アルコール)

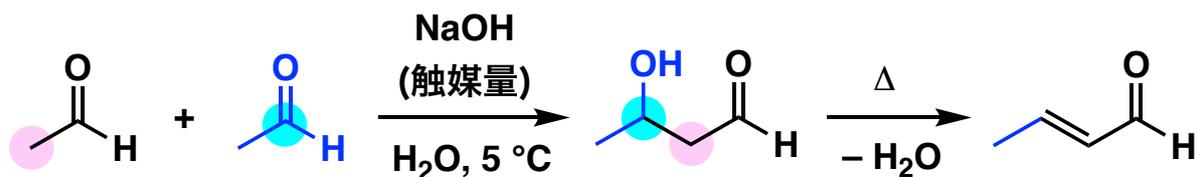


アルドール縮合 (縮合=2分子が結合して
水が脱離する反応)

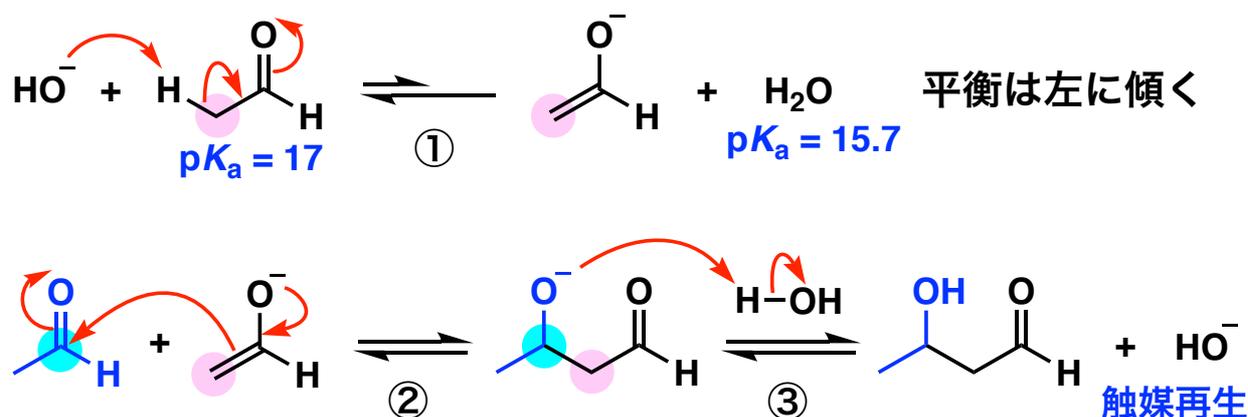
アルドール反応(縮合)は2つのカルボニル化合物間の反応

非常に有用な炭素-炭素結合形成反応

18-5 : アセトアルデヒドのアルドール縮合 p1090

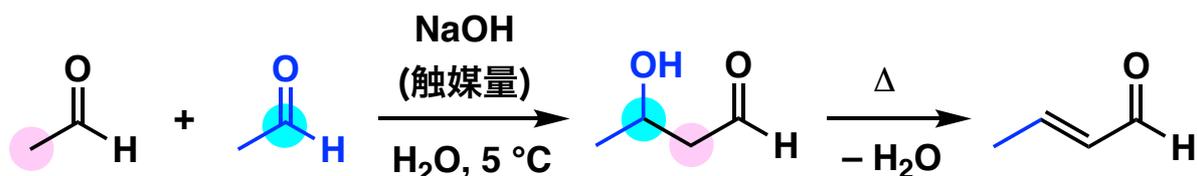


反応機構

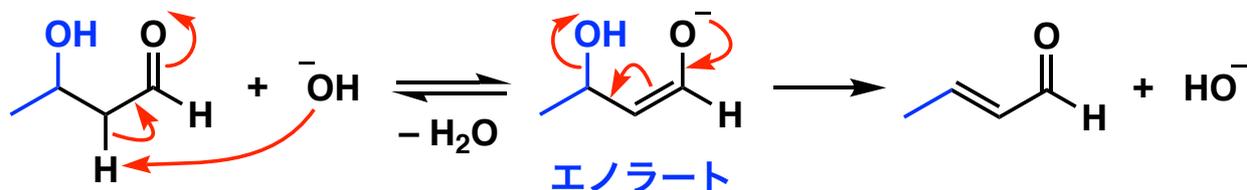


アルドール付加：①エノラート生成、②求核攻撃、③プロトン化の3段階

18-5 : アセトアルデヒドのアルドール縮合 p1090



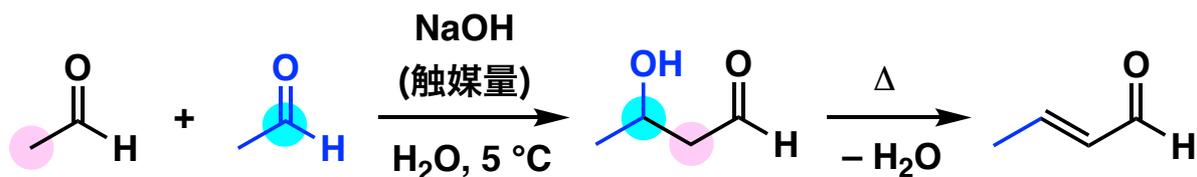
脱水の反応機構



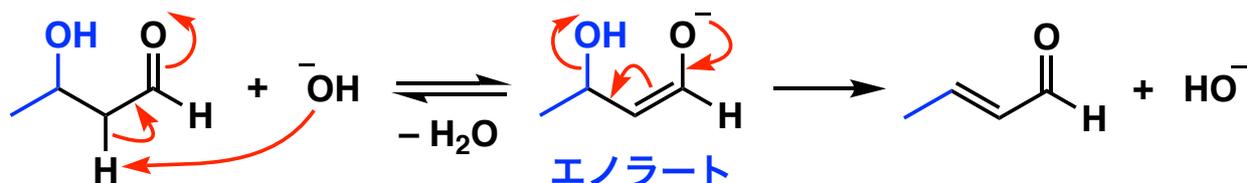
共役系生成による安定化のため水酸化物イオンが脱離する

注意： α, β -不飽和カルボニル化合物が生成すると、アルドールへは戻らない

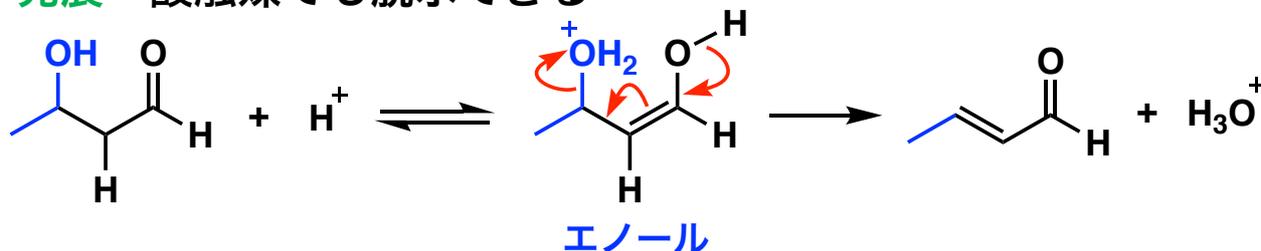
18-5 : アセトアルデヒドのアルドール縮合 p1090



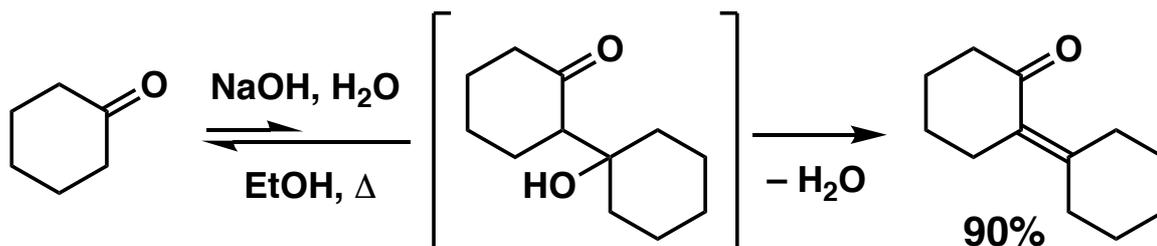
脱水の反応機構



発展 : 酸触媒でも脱水できる



18-5 : ケトンのアルドール縮合 p1090



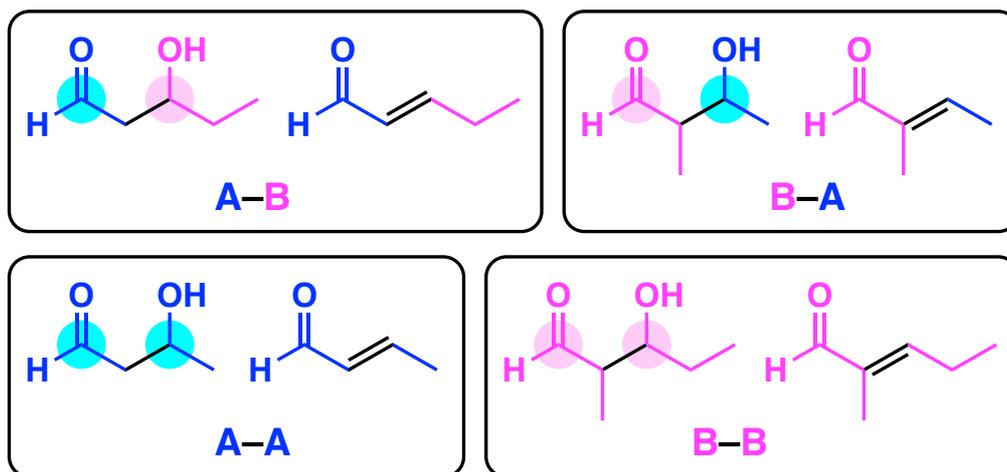
- 1) ケトンはアルデヒドにくらべて求電子性が低い
- 2) アルドール付加体は第三級アルコールで、
立体反発のため不安定であり、逆反応を起こしやすい



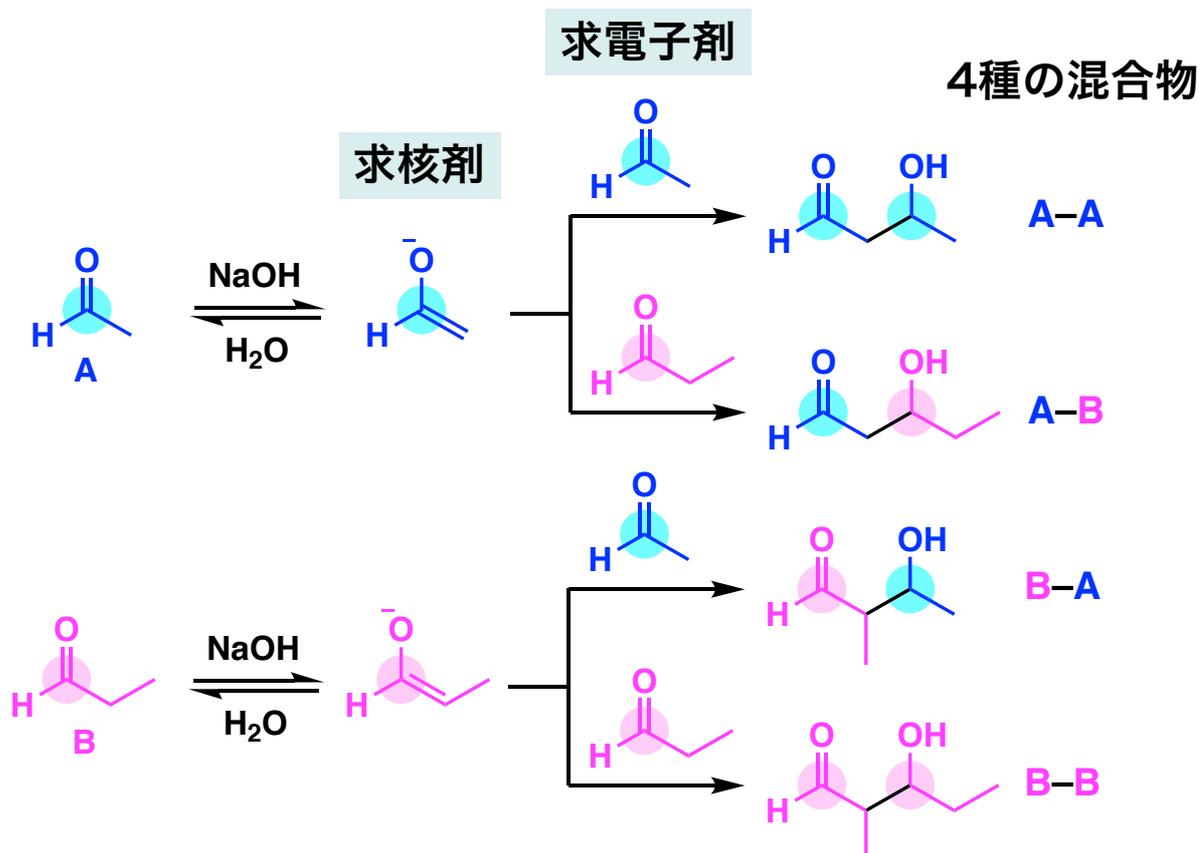
ケトンのアルドール縮合はゆっくりと進行する(反応性が低い)

重要：18-6 交差アルドール縮合 p1094

交差アルドール縮合：
異なるカルボニル化合物間のアルドール縮合

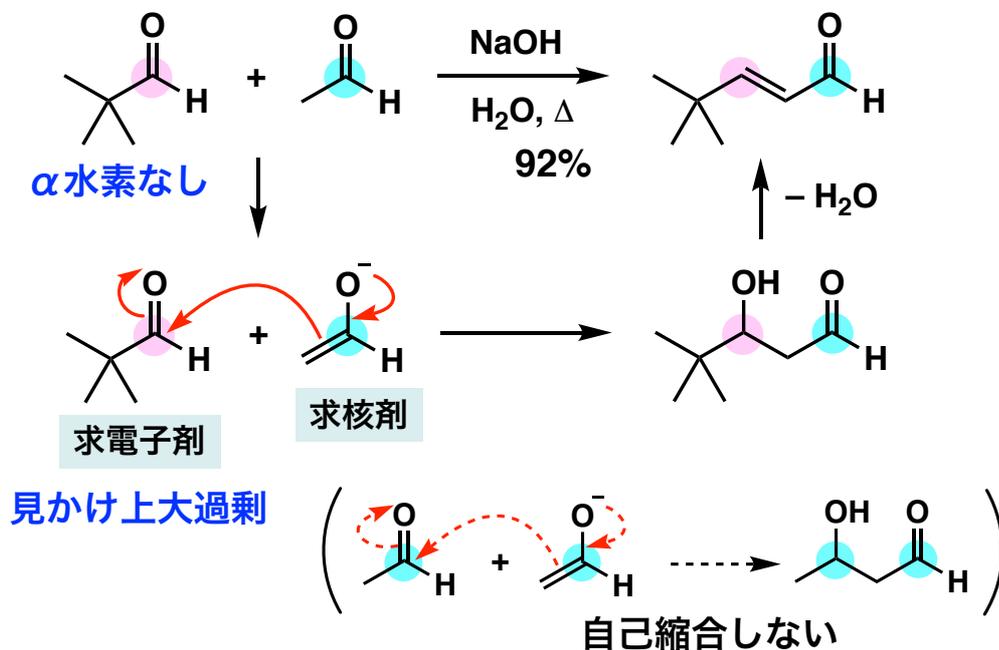


重要：18-6 交差アルドール縮合 p1094



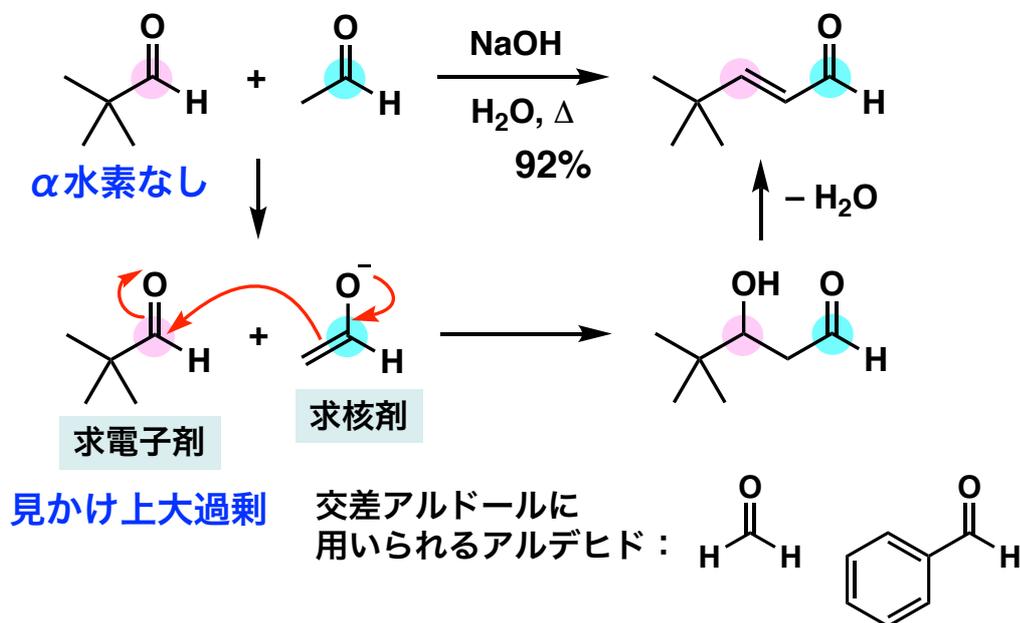
18-6 : 交差アルドール縮合が成功する場合 p1096

- 1) 1成分を α 水素のないアルデヒドにする
- 2) エノール化できるアルデヒドをゆっくり加える
= 自己縮合を抑制する



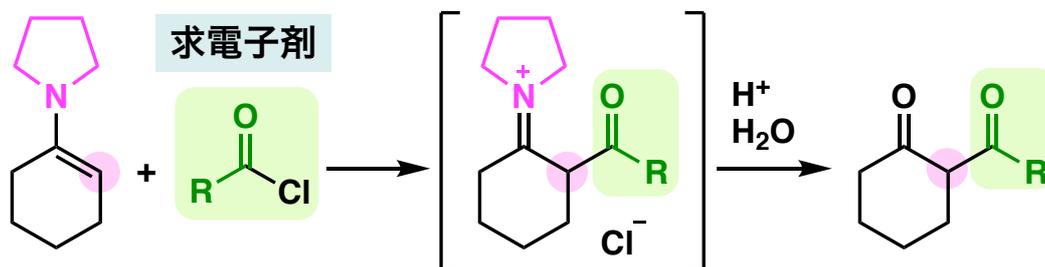
18-6 : 交差アルドール縮合が成功する場合 p1096

- 1) 1成分を α 水素のないアルデヒドにする
- 2) エノール化できるアルデヒドをゆっくり加える
= 自己縮合を抑制する

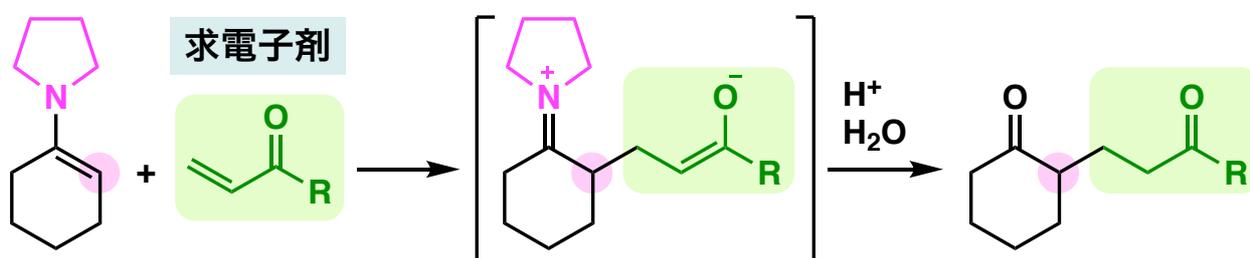


発展：18-4 エナミンの反応

エナミンのアシル化(20章)



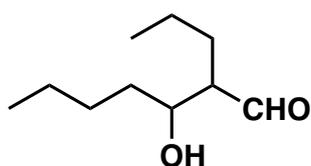
エナミンの共役付加(18章-11)



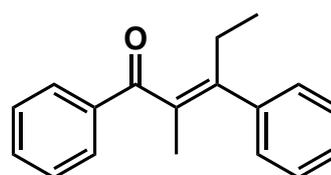
練習問題

アルドール反応を用いて次の化合物を合成するために必要な出発物質を示せ

(a)



(b)



練習問題

次の交差アルドール縮合の主生成物を示せ

