

## 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： p1097-1110

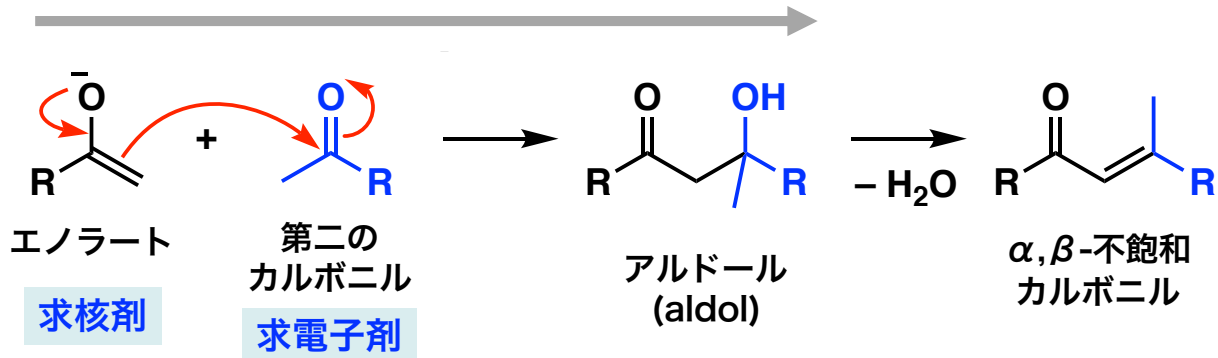
- (1) 分子内アルドール縮合
  - ・ 5員環、6員環形成が有利
- (2)  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物
  - ・ 性質と特徴
  - ・ 反応(1,2-付加と1,4-付加)
  - ・ 付加反応の選択性
- (3) 有機金属反応剤の1,4-付加

$\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物の反応は重要

### 復習：エノラートのカルボニル基への付加

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



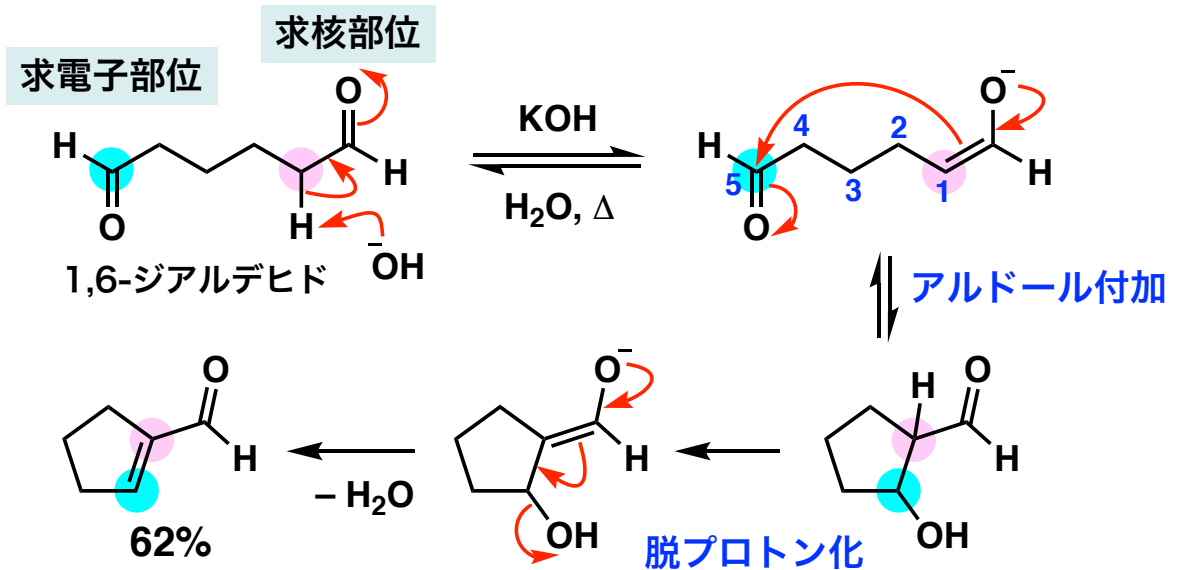
アルドール縮合

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

有用な炭素-炭素結合形成反応

## 重要：18-7 分子内アルドール縮合 p1097

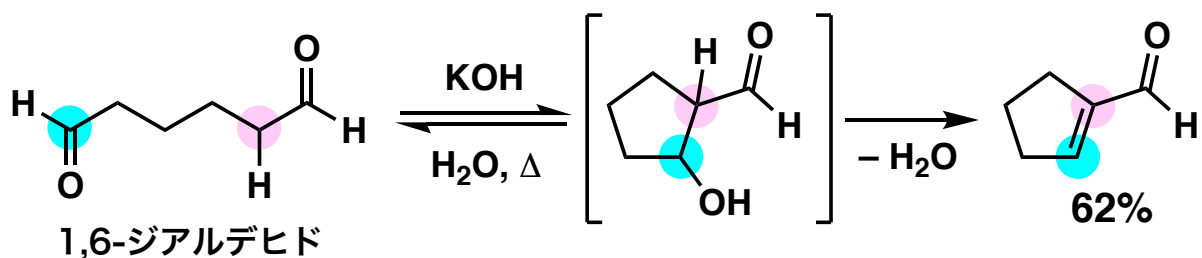
一方のカルボニルが求核的なエノラート、  
もう一方が求電子的なカルボニルとして作用



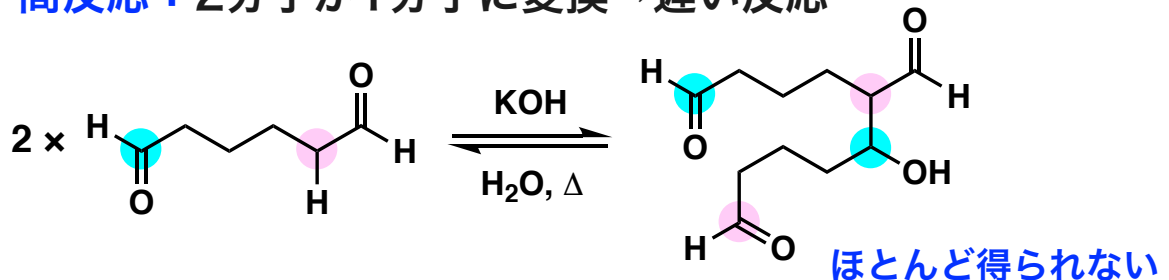
重要：5員環・6員環形成に有効

## 重要：18-7 分子内アルドール縮合 p1098

分子内反応：1分子が1分子に変換→速い反応

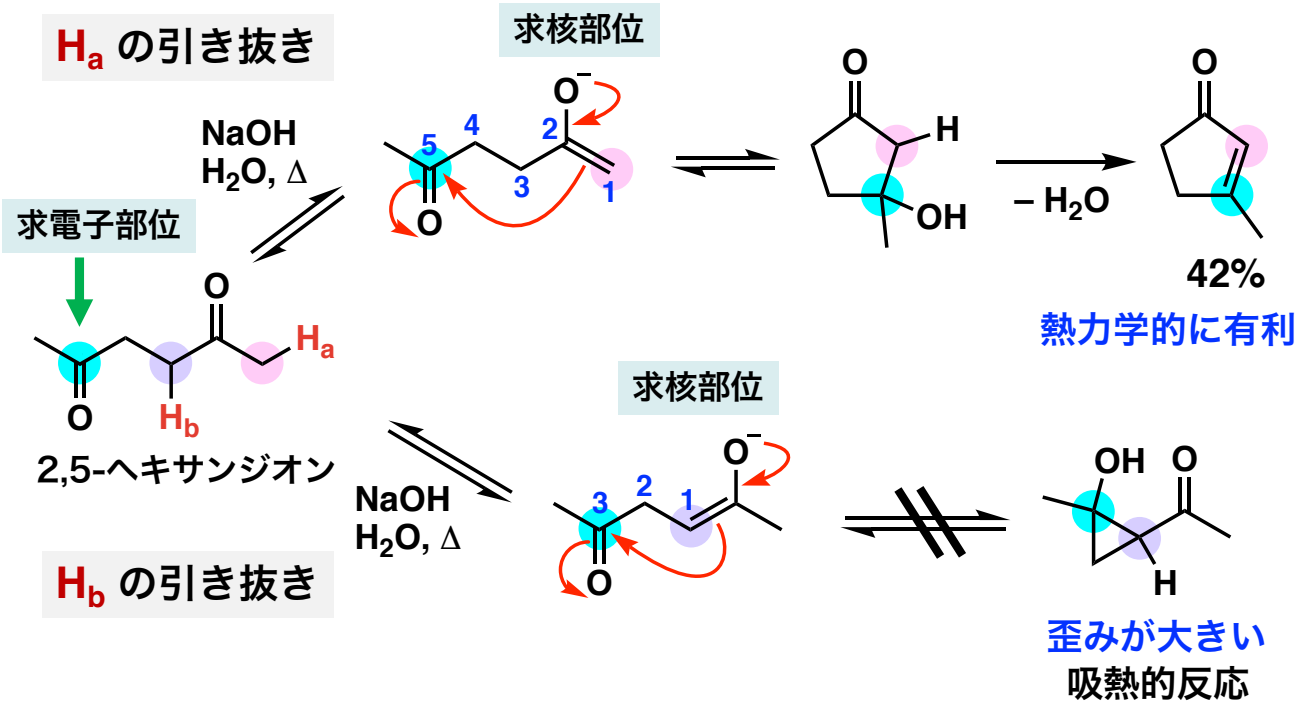


分子間反応：2分子が1分子に変換→遅い反応



分子内反応は分子間反応よりもエントロピー的に有利

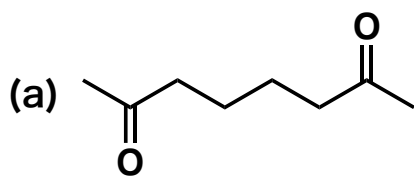
# 18-7：分子内アルドール縮合(ケトン縮合) p1099



歪みのある3員環, 4員環, >7員環は形成されない

## 練習問題

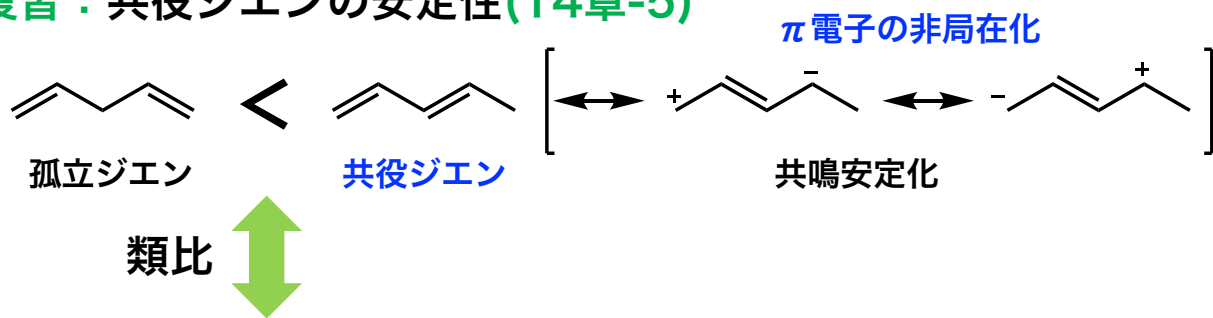
次の分子内アルドール縮合の生成物を予測せよ



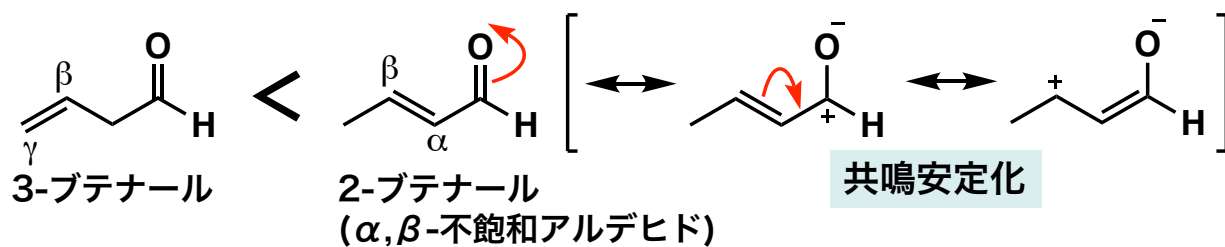
(b) シクロデカン-1,5-ジオン

# 18-8 : $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物の性質 p1101

## 復習 : 共役ジエンの安定性(14章-5)

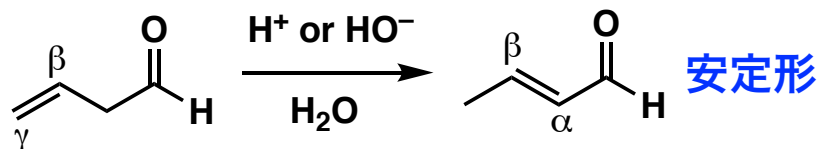
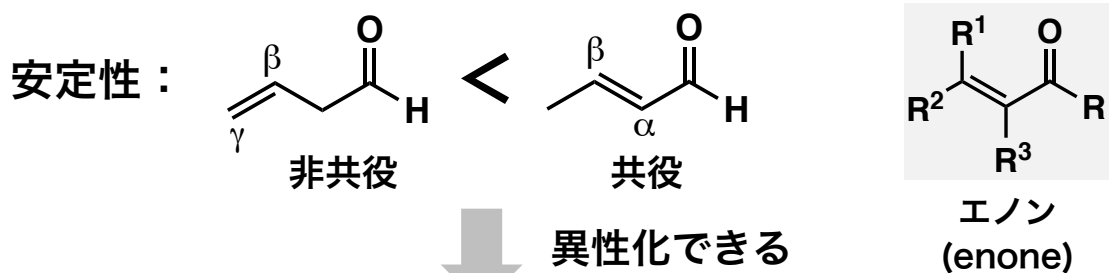


## 不飽和アルデヒドの安定性

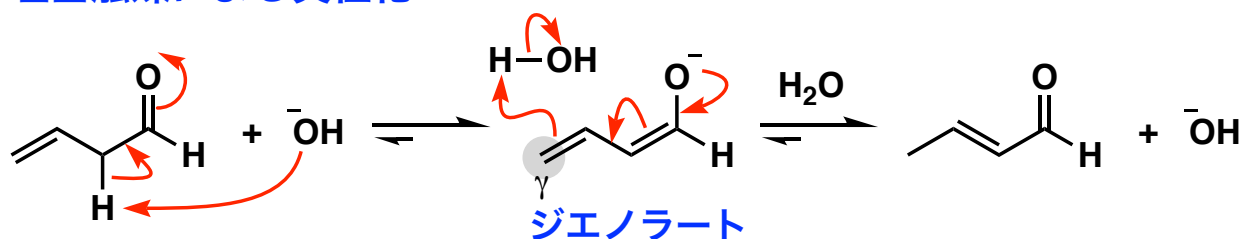


共役した不飽和カルボニル化合物は非共役異性体よりも安定

# 18-8 : $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物の性質 p1101

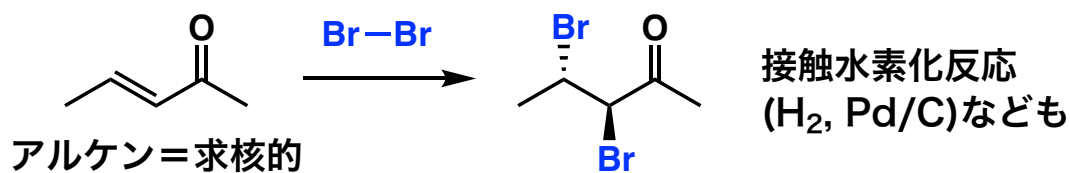


## 塩基触媒による異性化

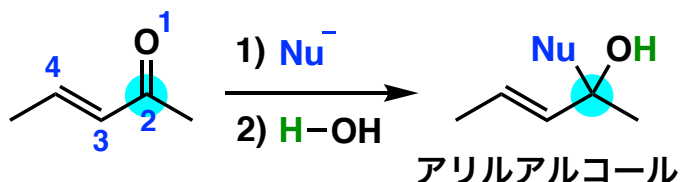


## 18-8 : エノンの反応形式の要点 p1103

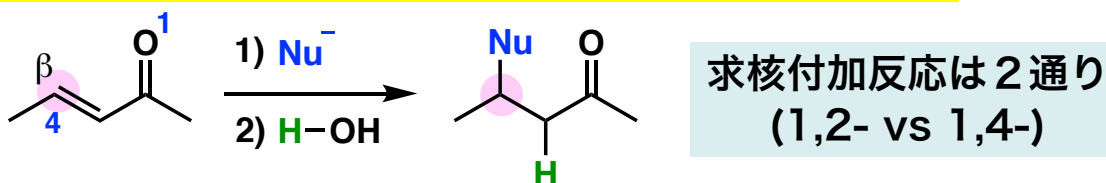
### 1) 求電子付加反応 : アルケン単独の反応(12章)



### 2) 1,2-付加(直接付加) : カルボニル基単独の反応

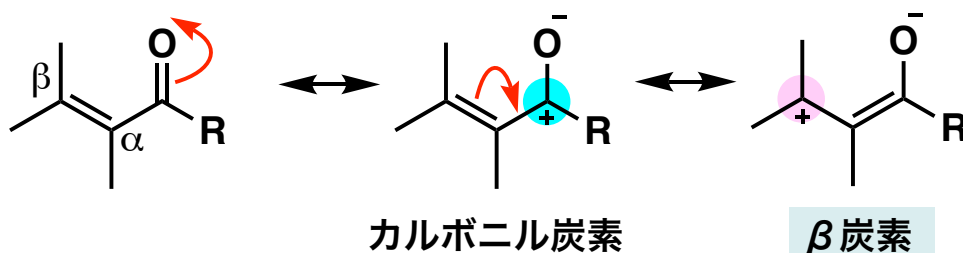


### 3) 1,4-付加(共役付加) : 共役系全体が関与する反応



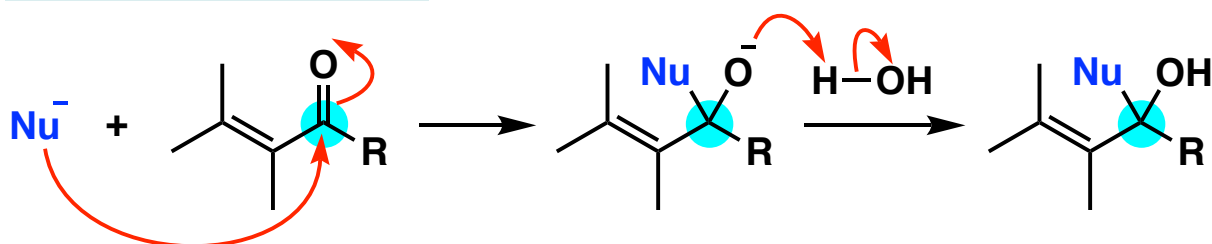
## 18-8 : 1,2-付加 p1104

共鳴構造 : 2つの求電子位置



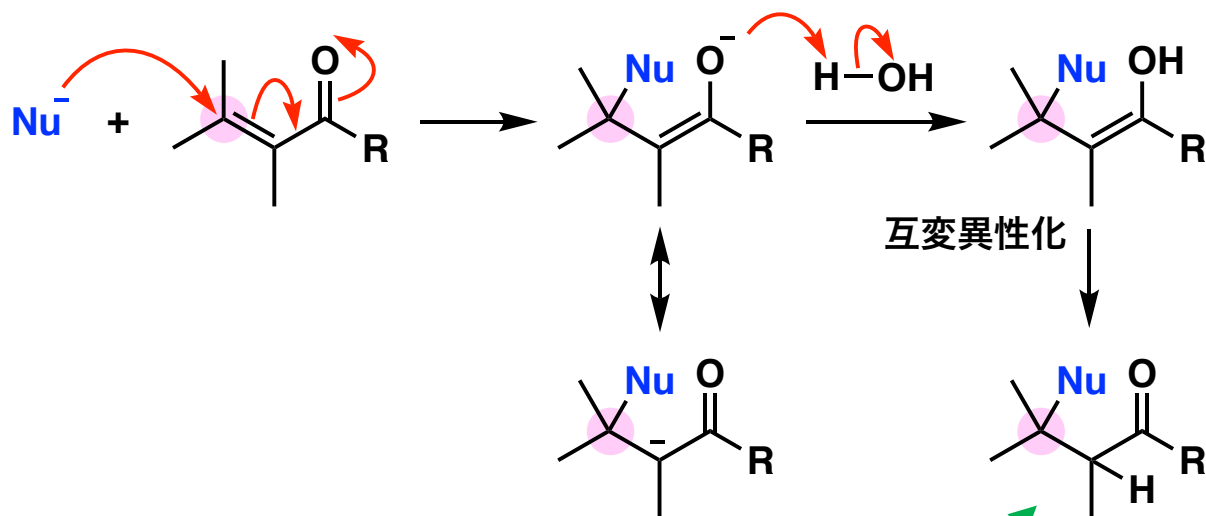
求核剤はカルボニル炭素と $\beta$ 炭素のどちらにも付加できる

### 1,2-付加(直接付加)



## 18-8 : 1,4-付加 p1105

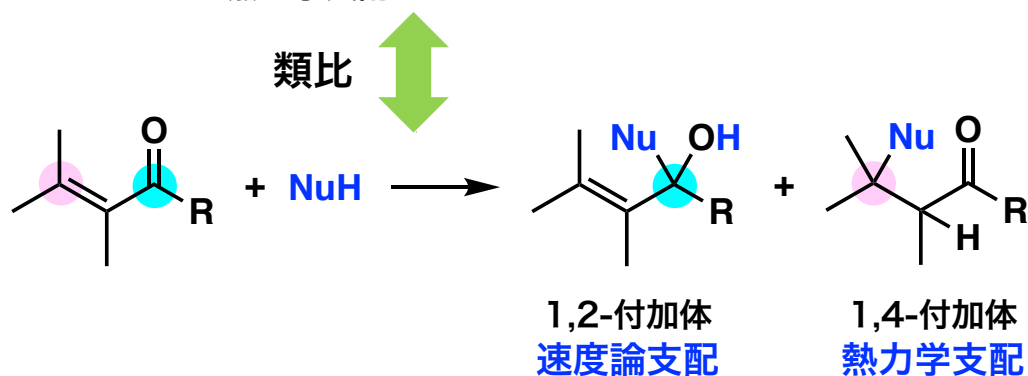
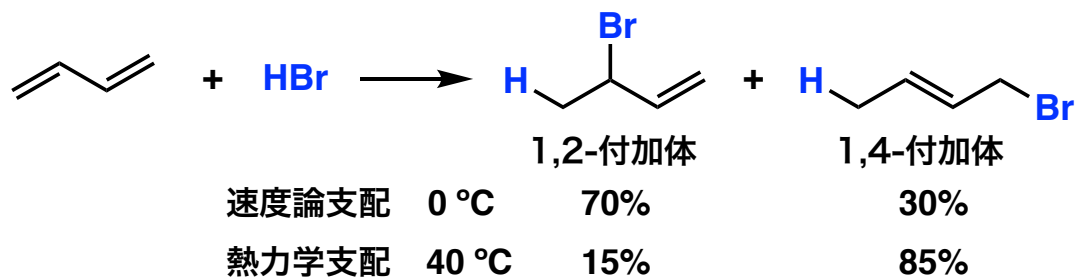
### 1,4-付加(共役付加)



反応全体としては二重結合への付加

## 18-8 : 1,2-付加 vs 1,4-付加の選択性 p1105

復習 : 共役ジエンのHBr付加(14章-6)

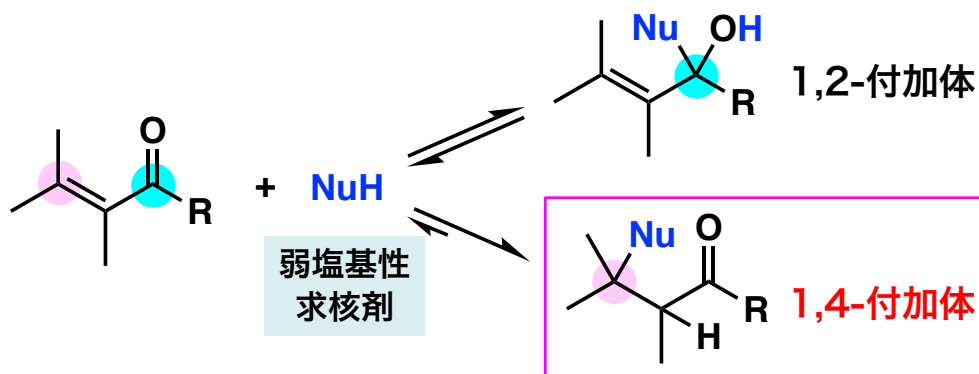


**重要 :** 1,2-付加と1,4-付加のどちらが進行するかは求核剤の性質およびカルボニル化合物の構造による

## 重要：18-8 熱力学支配の1,4-付加 p1105

熱力学支配：求核剤が弱塩基

弱塩基は優れた脱離基であるので、1,2-付加は可逆



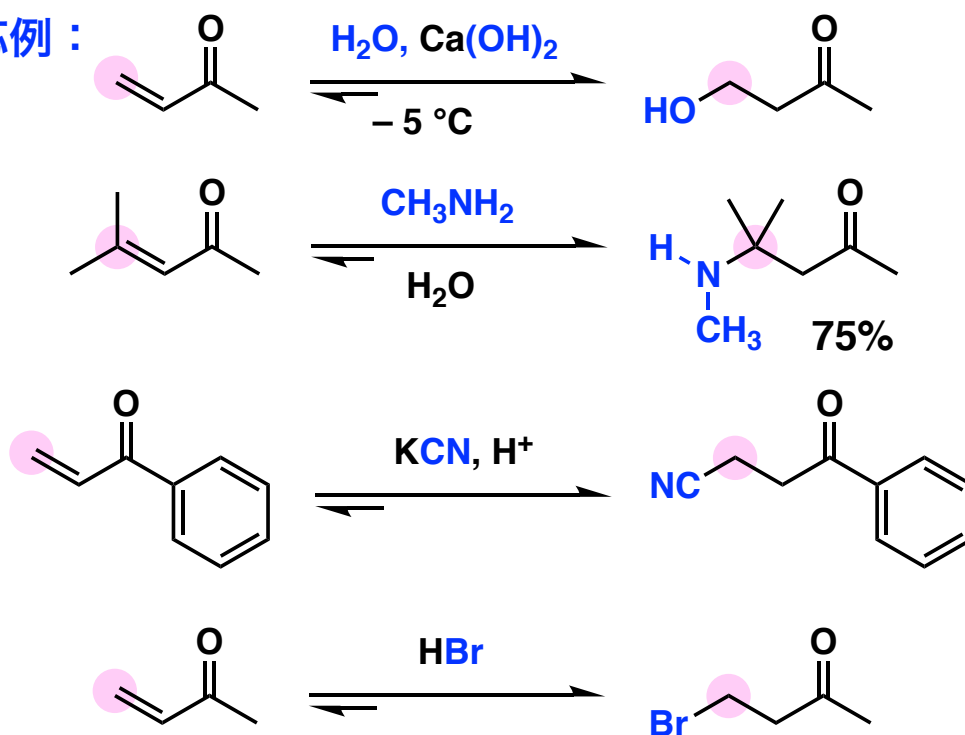
1,4-付加体は非常に安定なカルボニル基をもつのでより安定

弱塩基性求核剤：ハロゲン化物イオン、シアニドイオン  
チオール、アルコール、アミン  
( $X^-$ ,  $^-CN$ ,  $RSH$ ,  $ROH$ ,  $RNH_2$ )

## 18-8：熱力学支配の1,4-付加 p1106

熱力学支配：求核剤が弱塩基

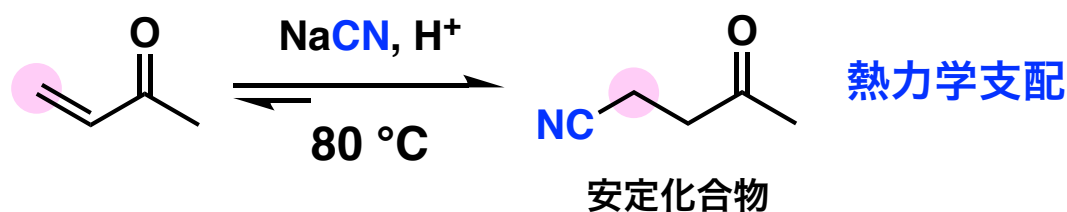
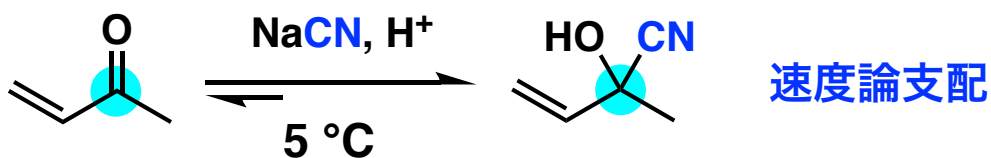
反応例：



## 18-8 : 熱力学支配の1,4-付加 p1106

熱力学支配 : 求核剤が弱塩基

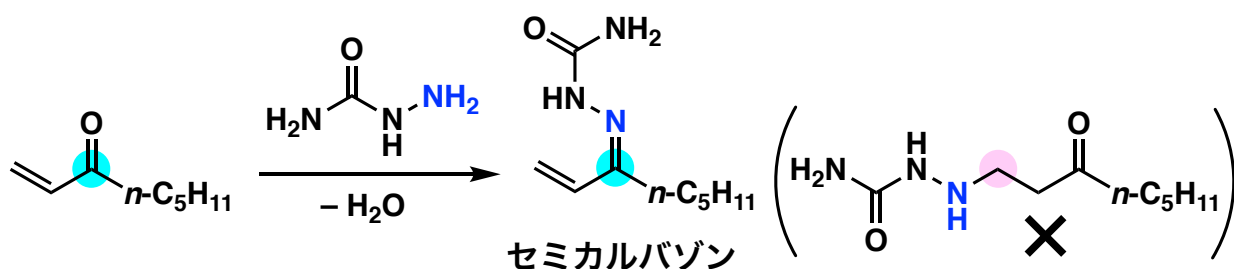
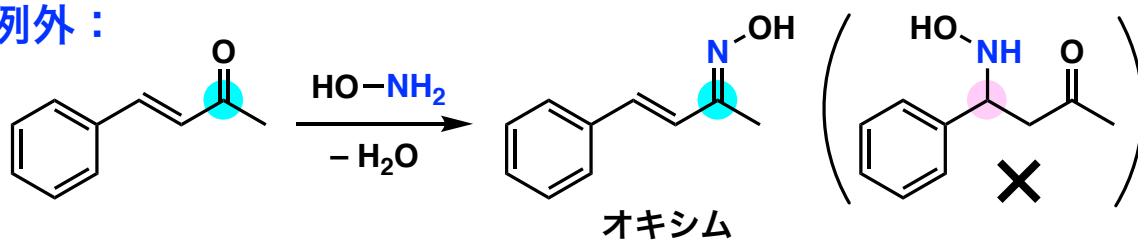
反応条件(温度)で生成物が異なる



## 発展 : 18-8 熱力学支配の1,4-付加 p1104

熱力学支配 : 求核剤が弱塩基

例外 :



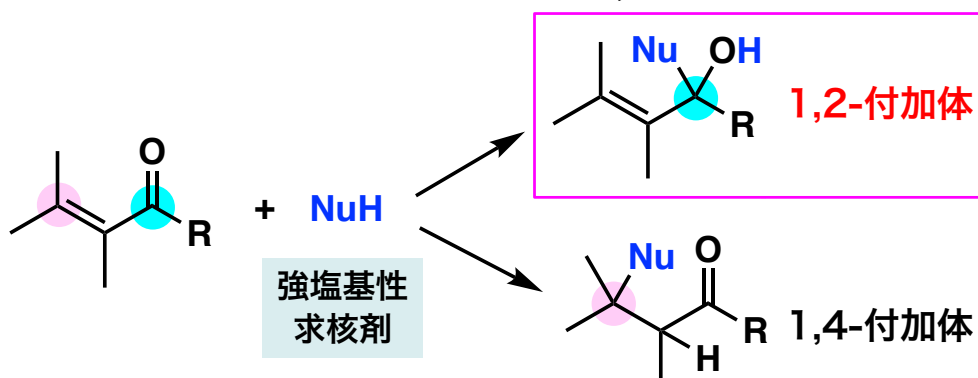
ヒドロキシルアミンやセミカルバジドは  
1,2-縮合生成物を与える(生成物が非常に安定なため)



## 重要：18-8 速度論支配の1,2-付加 p1105

速度論支配：求核剤が**強塩基**

強塩基は脱離基能が低いので、1,2-付加は不可逆

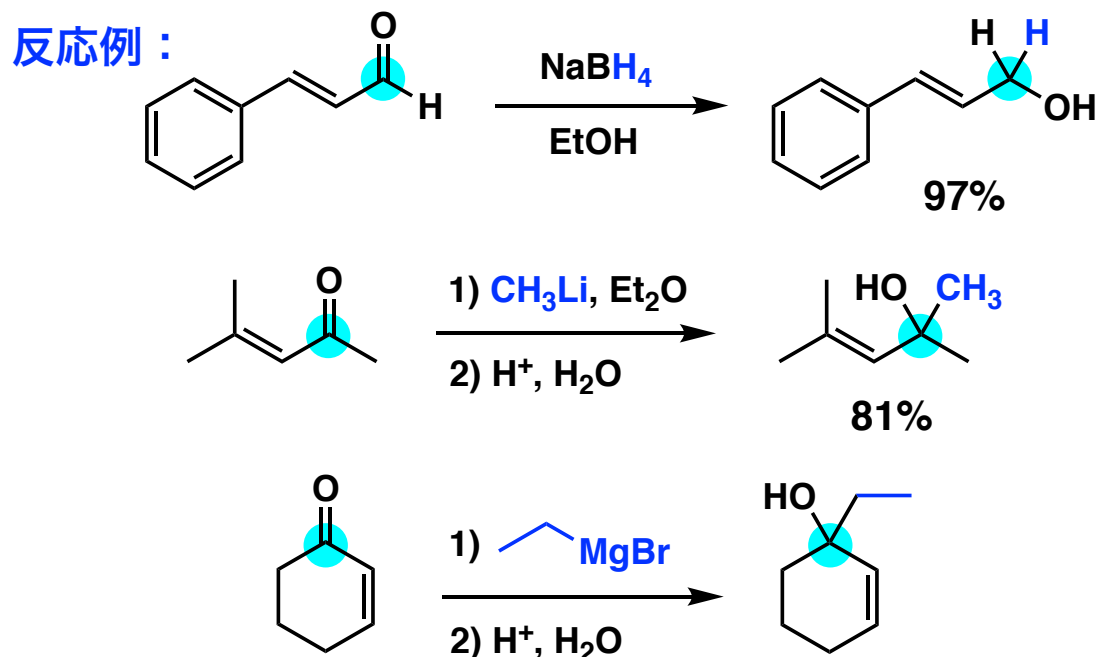


速度論支配の場合、2つのうち反応が速いほうを優先  
従って、生成物はカルボニル基の反応性に依存する  
一般に1,2-付加体を優先

**強塩基性**求核剤：ヒドリドイオン、  
有機金属反応剤(有機リチウム、Grignard 試薬)

## 18-8：速度論支配の1,2-付加 p1107

速度論支配：求核剤が**強塩基**



発展：有機リチウムの方が Grignard 試薬よりも1,2-付加の選択性が高い

## 重要：18-8 有機金属反応剤の1,4-付加 p1107

有機キュプラート(有機銅アート反応剤)は塩基性が低いので1,4-付加体を生成する

### 有機キュプラートの調製法

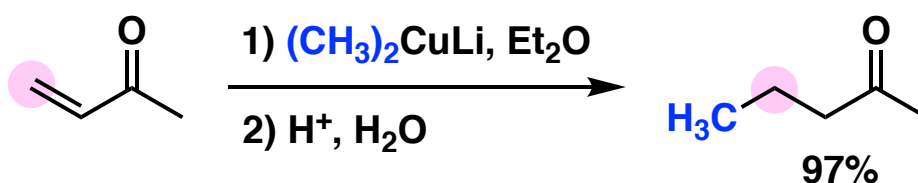


R：アルキル基  
またはアリール基

有機キュプラート

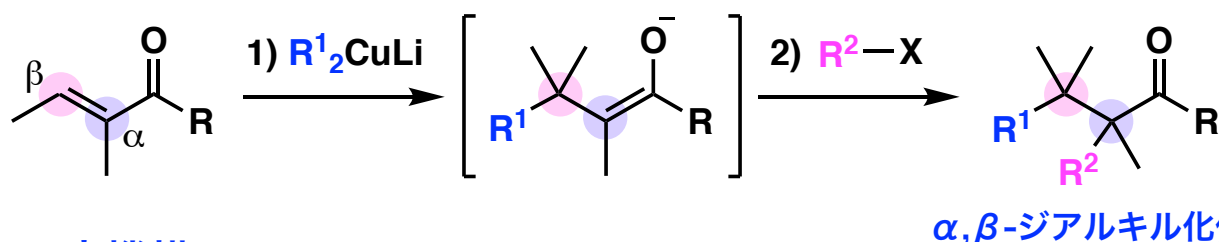
特徴：炭素-金属結合の極性が低くより反応性(=塩基性)が低い

反応例：

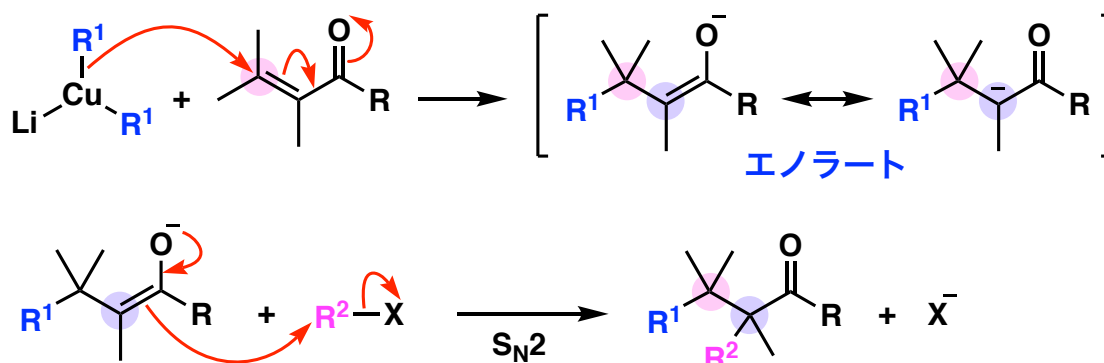


## 18-8：不飽和カルボニルの $\alpha, \beta$ -ジアルキル化 p1108

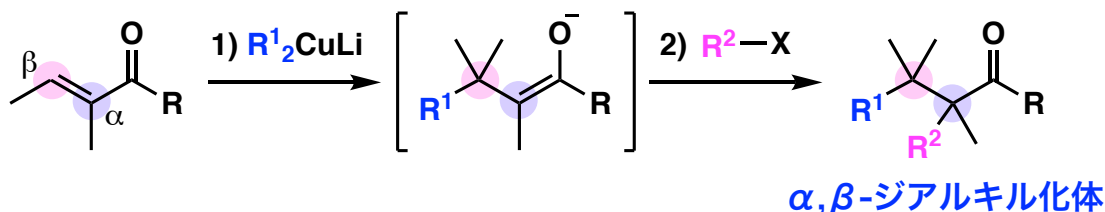
有機キュプラートの1,4-付加中間体はエノラートであり、アルキル化剤(ハロゲン化アルキル)で補足できる



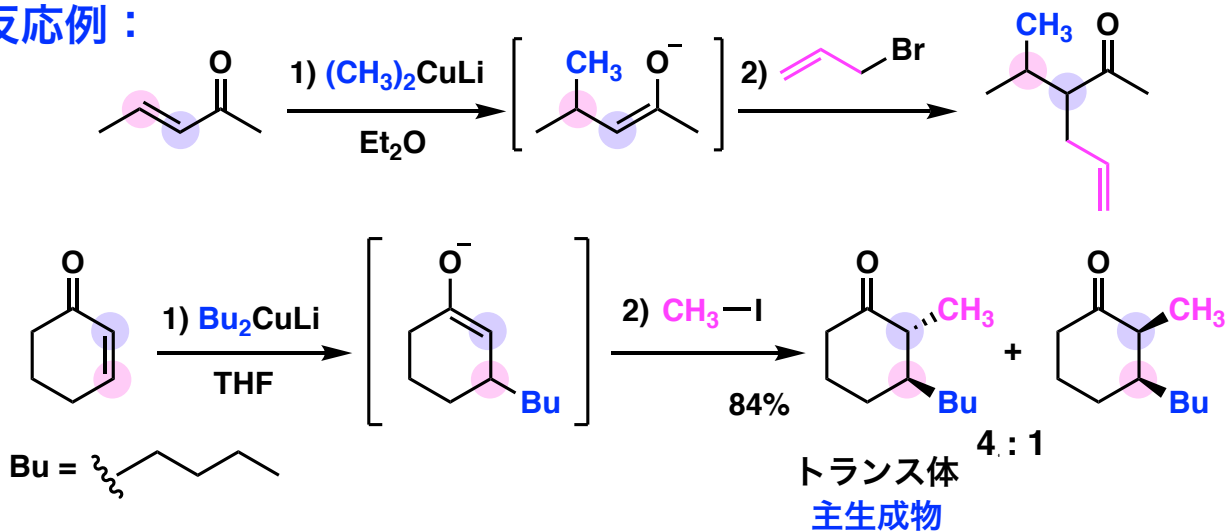
反応機構



# 18-8 : 不飽和カルボニルの $\alpha, \beta$ -ジアルキル化 p1108



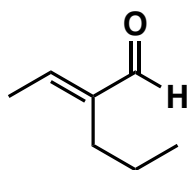
反応例 :



ブチル基の立体障害を避けてメチル化が進行する

## 練習問題

次の化合物と各反応剤(a)~(e)と反応の主生成物を書け



- (a)  $\text{H}_2, \text{Pd}, \text{EtOH}$
- (b)  $\text{LiAlH}_4, \text{Et}_2\text{O}$
- (c)  $\text{KCN}, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$

- (d)  $\text{CH}_3\text{Li}, \text{Et}_2\text{O}$
- (e)  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}, \text{THF}$