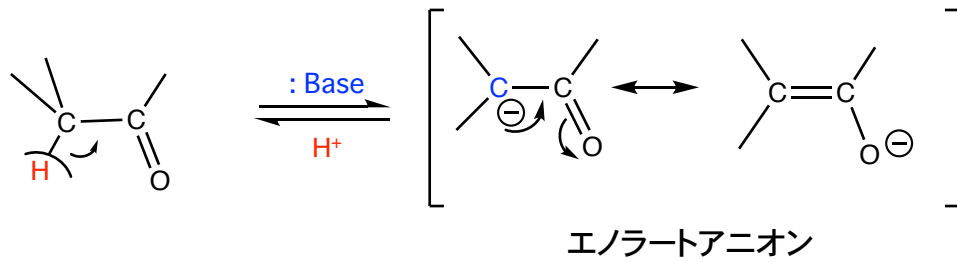
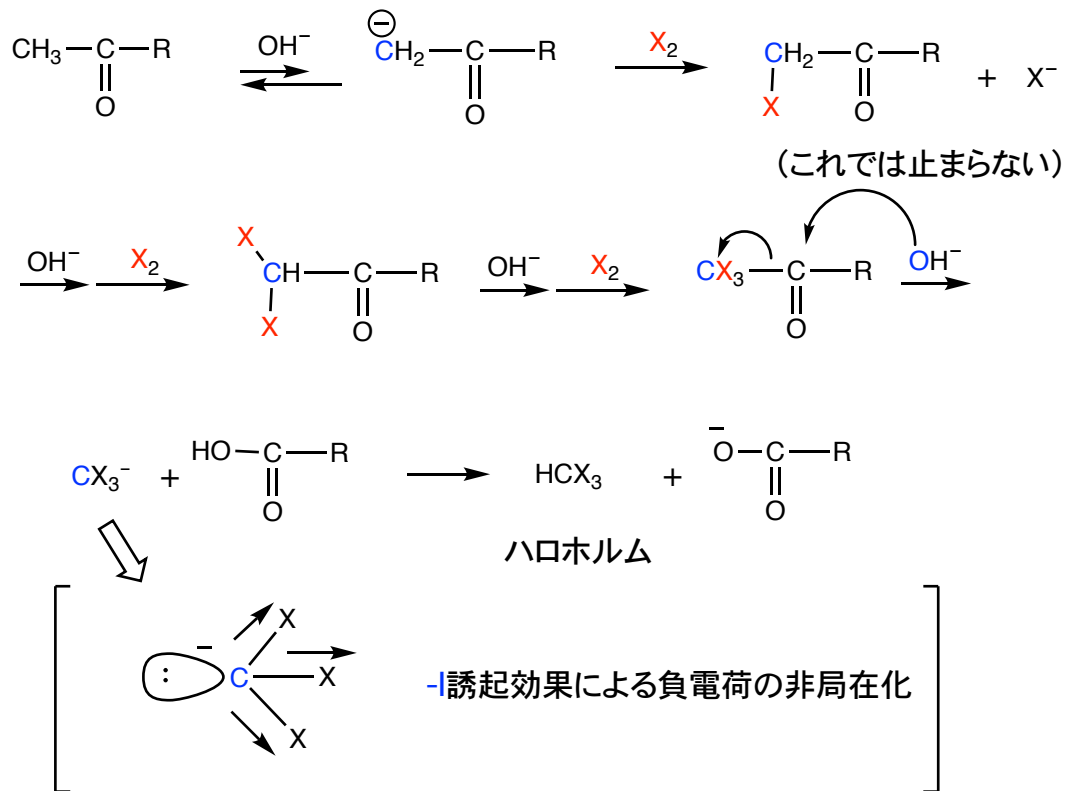


16.カルボニルのα位での置換反応

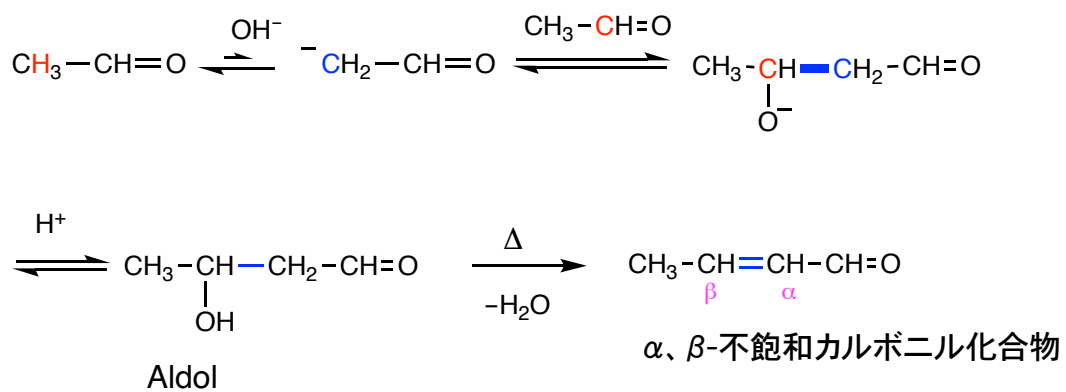
16.1. 塩基性下の反応 (Case 2)



(1) ハロゲン単体の反応: ハロホルム反応

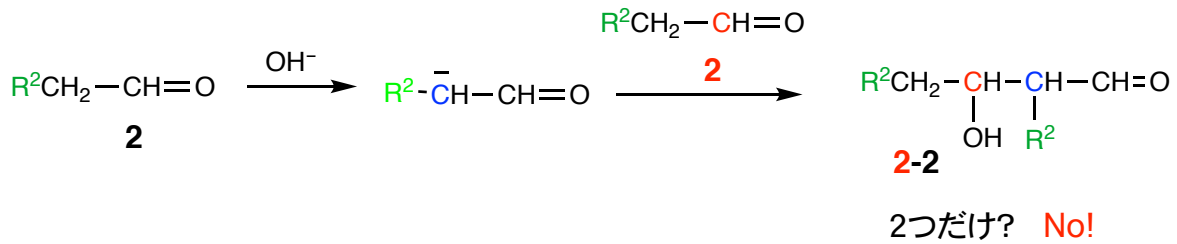
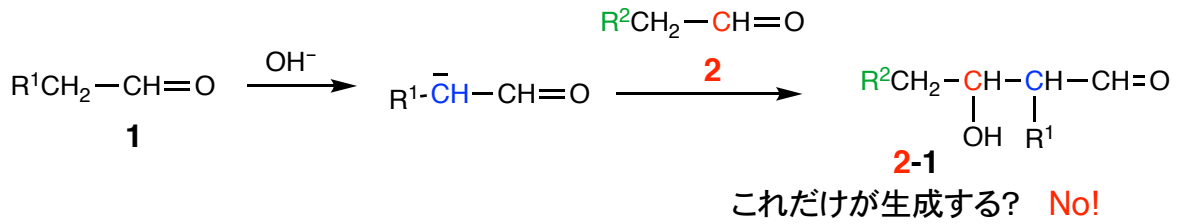


(2) アルドール反応

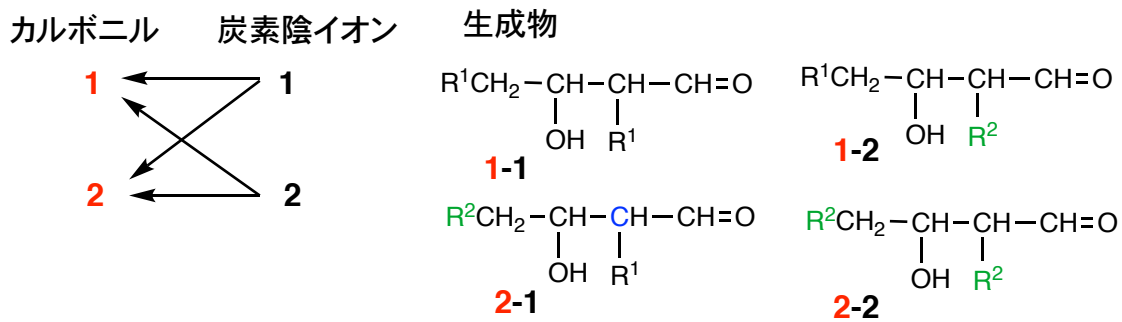


(3) 交差アルドール反応

(a) 2種類のアルデヒドの交差反応



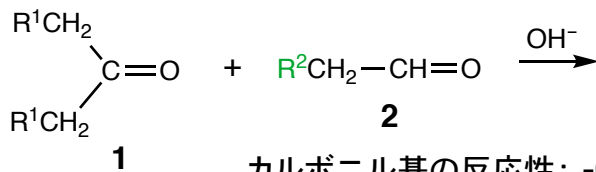
$\text{R}^1\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$
のC=Oでも反応する。



4種類の生成物が同じ割合で生じる(収率約25%)!
(実用的ではない。)

もう少し実用的な交差反応はないか?

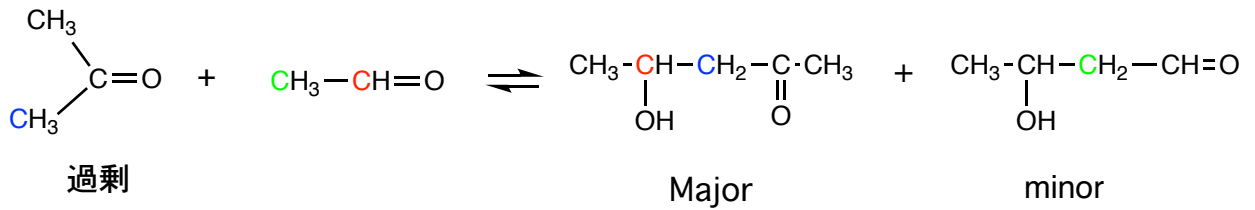
(b) ケトンとアルデヒドの交差反応



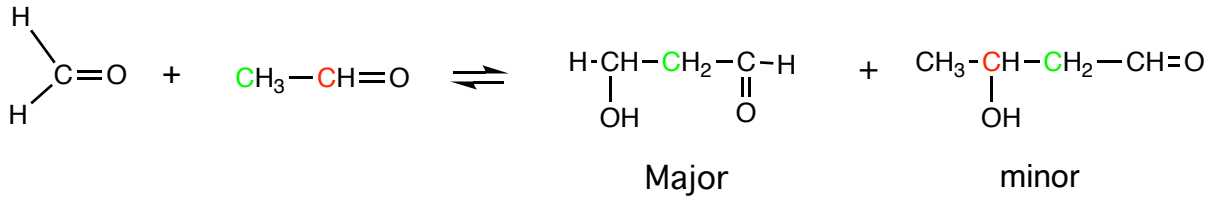
カルボニル基の反応性: $-\text{CHO} \gg >\text{C}=\text{O}$ を利用



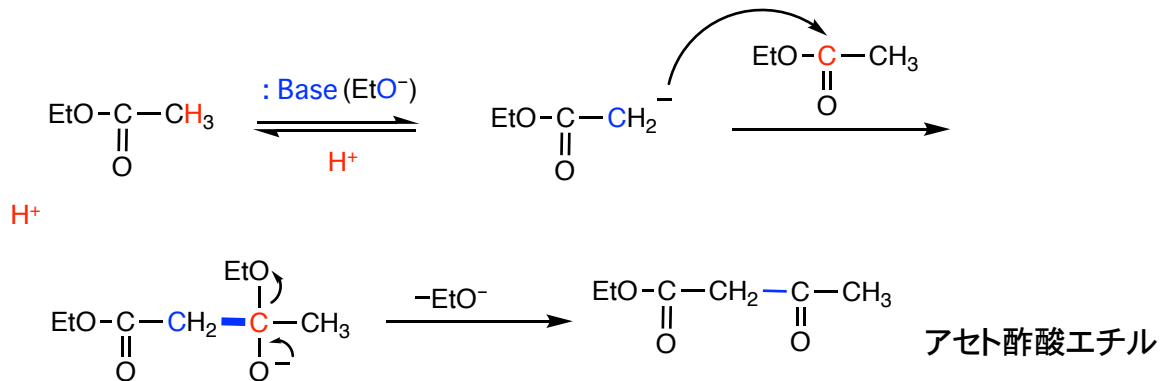
(b') さらに選択的に反応を起こすには....



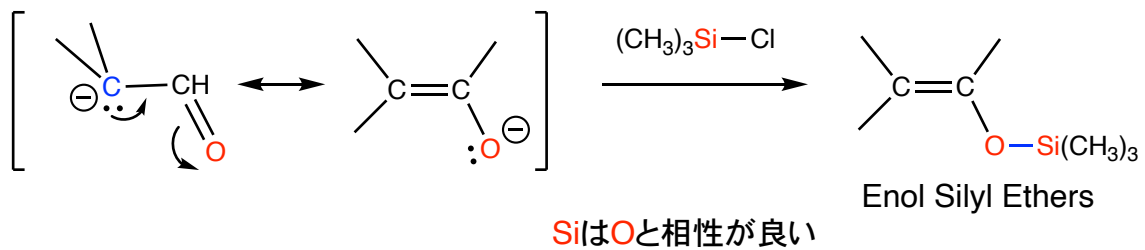
(c) α 水素のないアルデヒドの利用



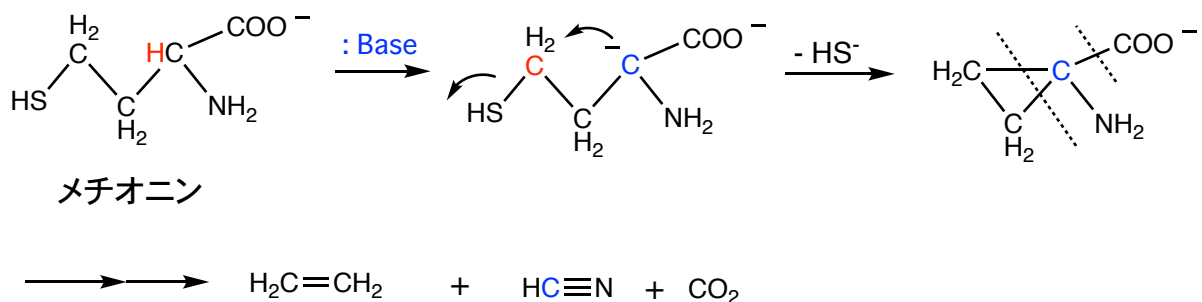
(4) クライゼン縮合



(補足)(5) Silyl Electrophileとの反応

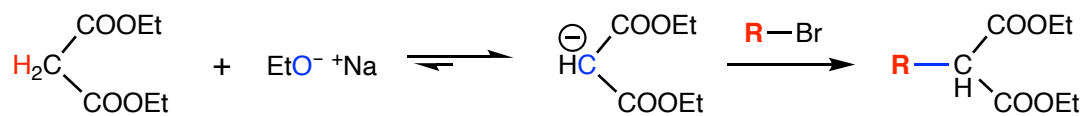
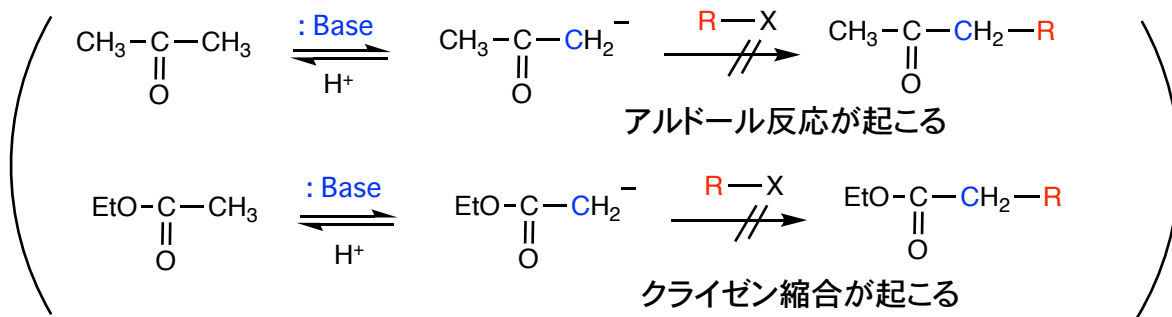


(参考) エチレンの生合成 (植物ホルモン)

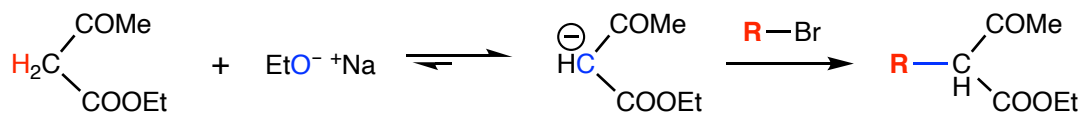


16.2. 活性メチレン化合物の反応

(a) 起こると便利な2つの反応



マロン酸ジエチル Diethyl Malonate



アセト酢酸エチル Ethyl Acetoacetate

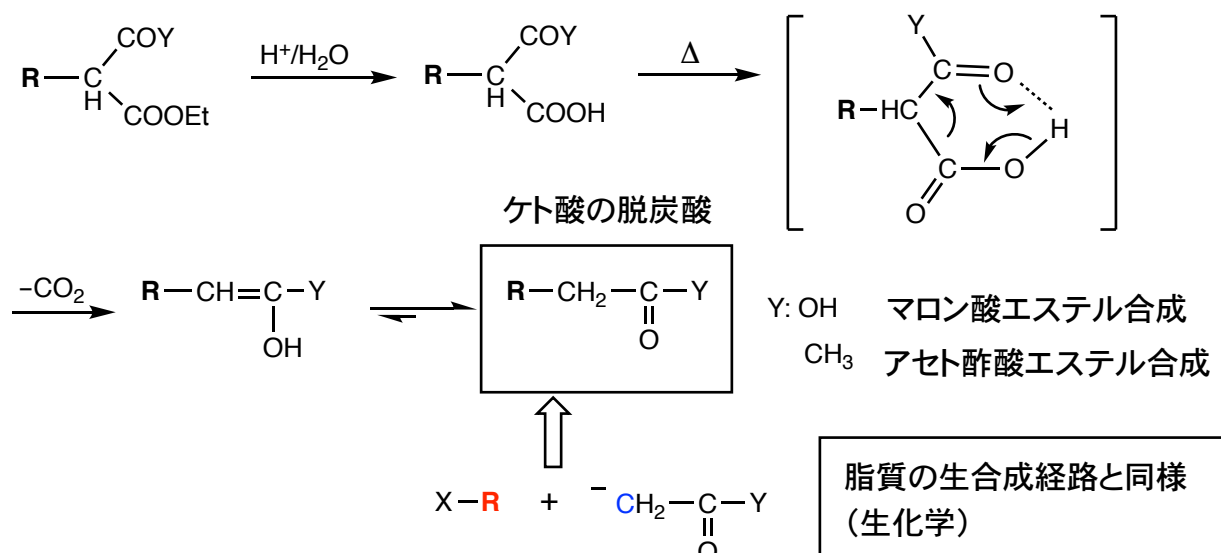
Acid	Base	pK _a	Acid	Base	pK _a
CH ₃ COCH ₂ COOR	CH ₃ COCH ⁻ COOR	11	H ₂ O	HO ⁻	15.7
CH ₂ (COOR) ₂	⁻ CH(COOR) ₂	13.5	CH ₃ OH	<u>CH₃O⁻</u>	16
CH ₃ COCH ₃	⁻ CH ₂ COCH ₃	20			

CH₂の酸性が強いため、EtO⁻を作用させると完全に解離する。

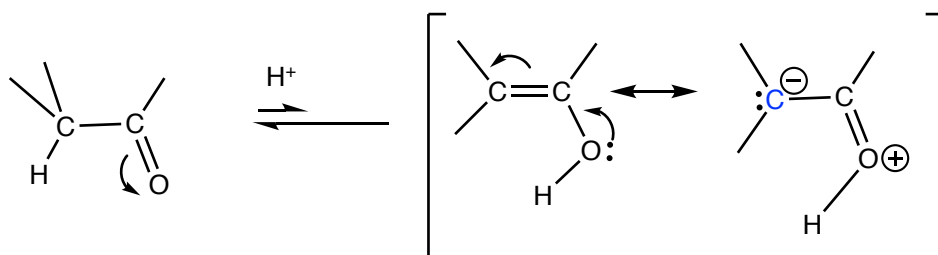
陰イオン同士は反発するため、アルドール反応やクライゼン縮合は起こらない。

R-Br に対して求核種として働く。

(b) 生成物の加水分解・脱炭酸

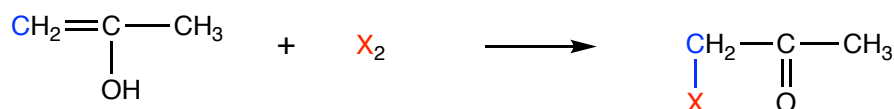


16.3. エノール体への求電子種の反応 [Case 2]

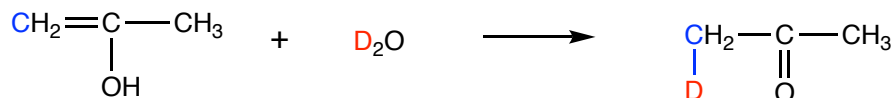


ケト-エノール互変異性 Tautomerism

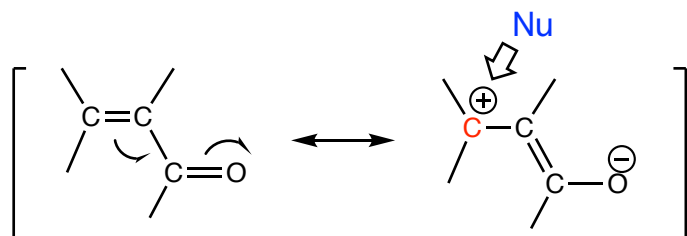
(1) ハロゲン化



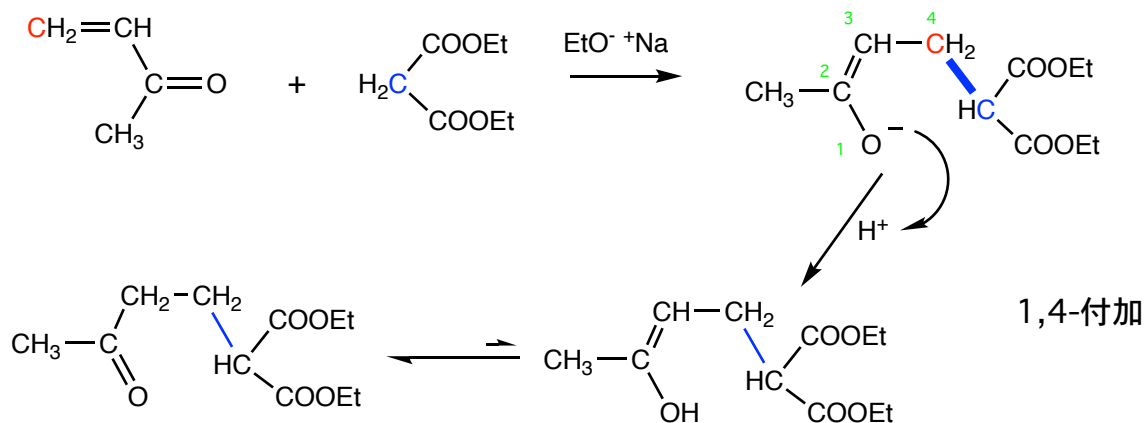
(2) 水素の交換反応



16.4. マイケル反応 Michael Reaction

電子不足二重結合への
求核付加反応 α 、 β -不飽和カルボニル化合物

例)



1,4-付加