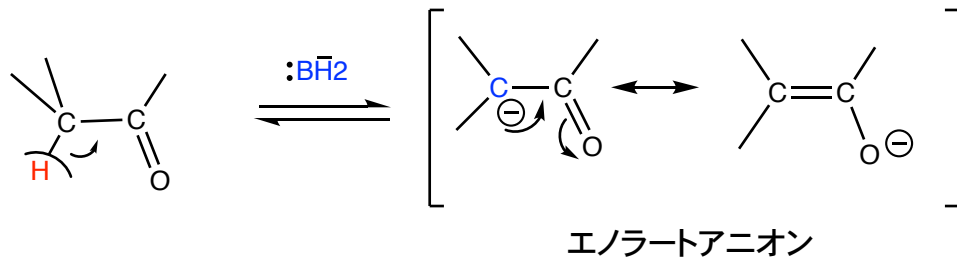
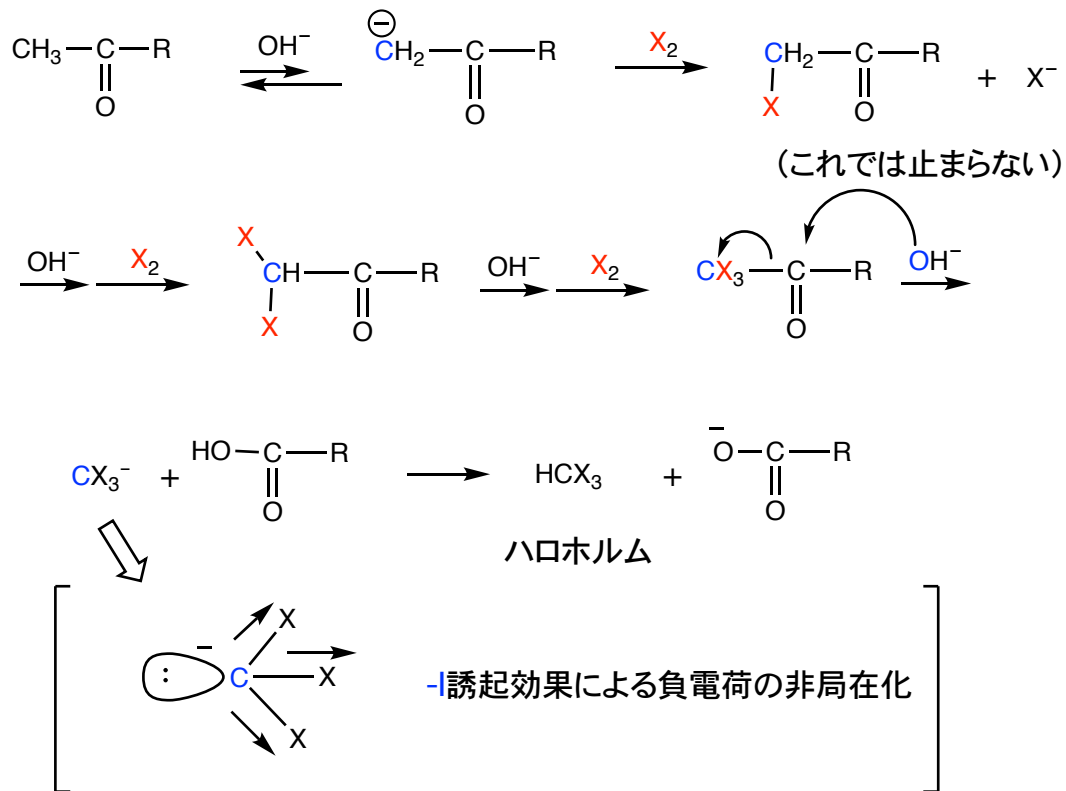


## 16.カルボニルのα位での置換反応

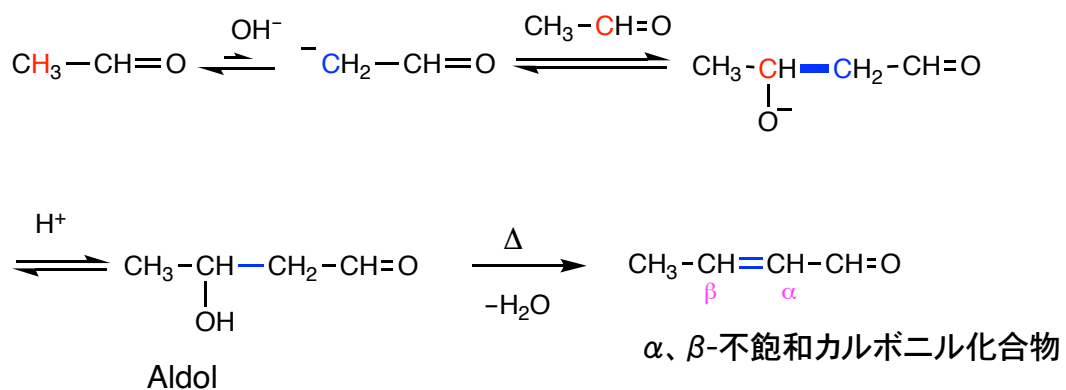
### 16.1. 塩基性下の反応 (Case 2)



#### (1) ハロゲン単体の反応: ハロホルム反応

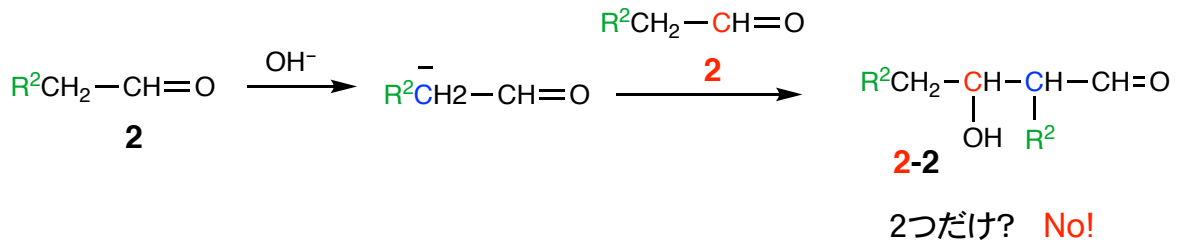
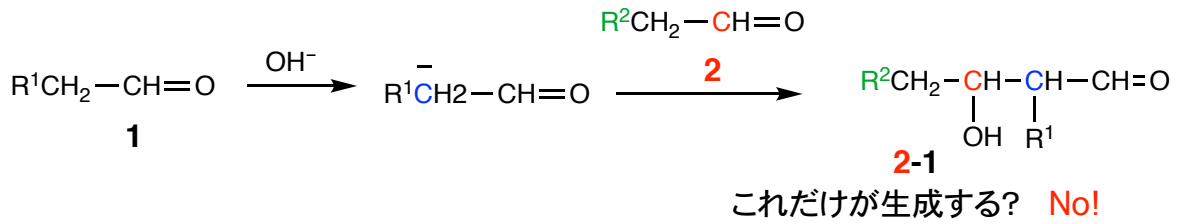


#### (2) アルドール反応

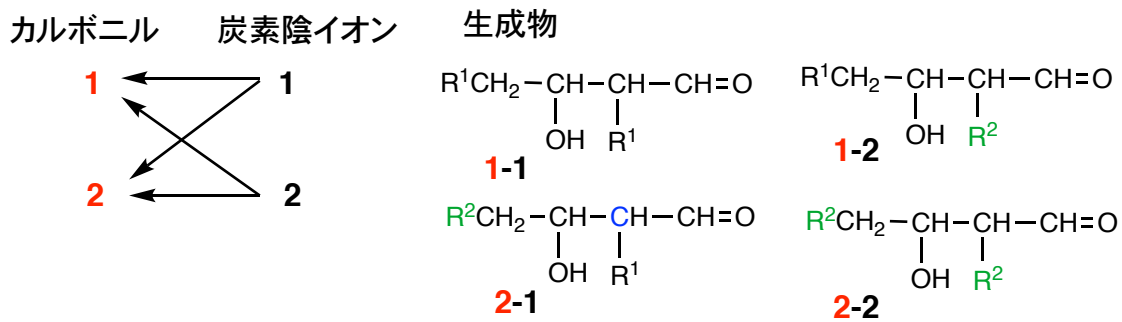


## (3) 交差アルドール反応

## (a) 2種類のアルデヒドの交差反応



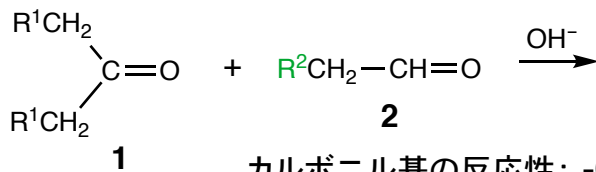
$\text{R}^1\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$   
のC=Oでも反応する。



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?

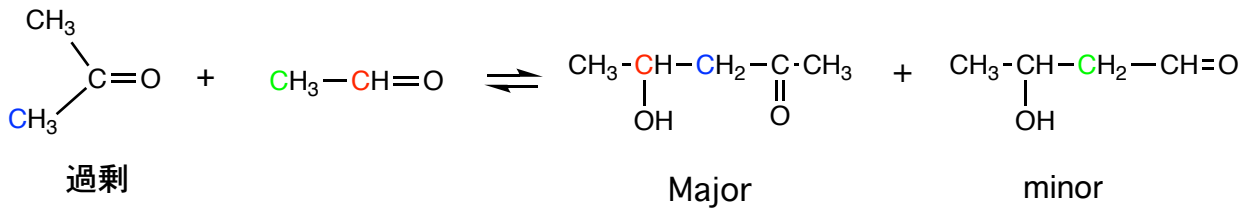
## (b) ケトンとアルデヒドの交差反応



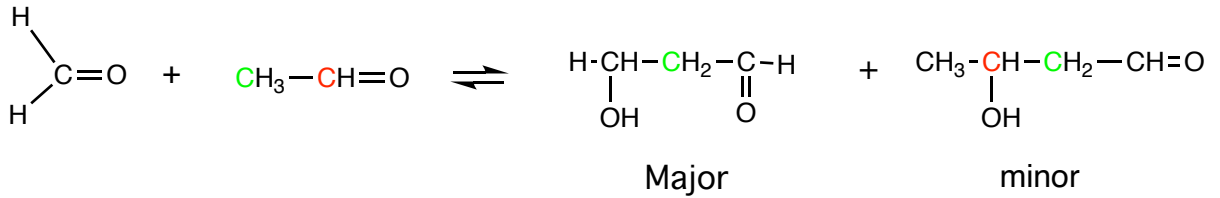
カルボニル基の反応性:  $-\text{CHO} \gg >\text{C}=\text{O}$  を利用



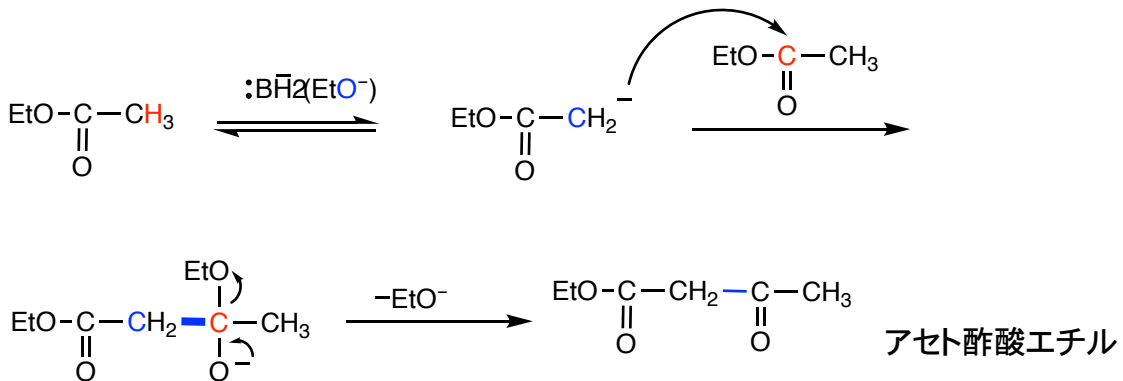
(b') さらに選択的に反応を起こすには....



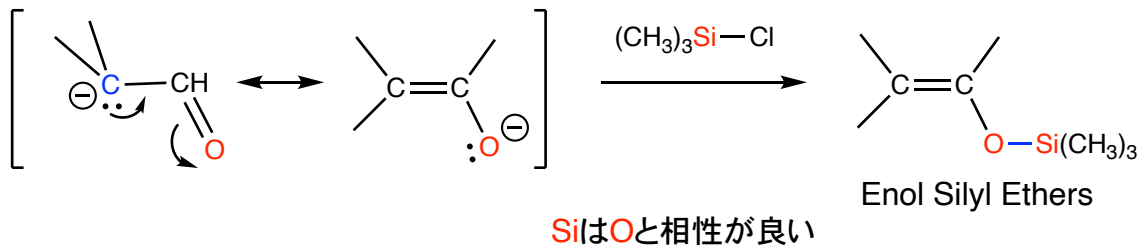
(c)  $\alpha$ 水素のないアルデヒドの利用



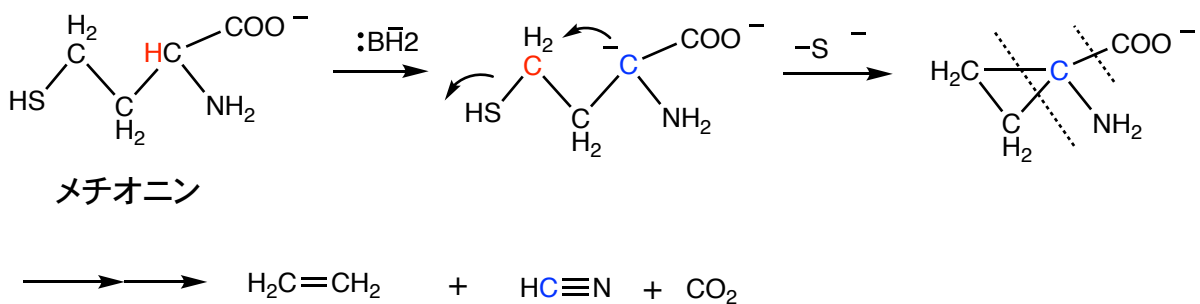
(4) クライゼン縮合



(補足)(5) Silyl Electrophileとの反応

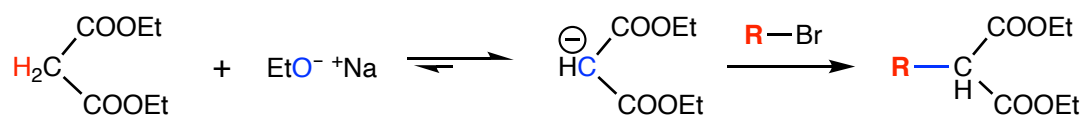
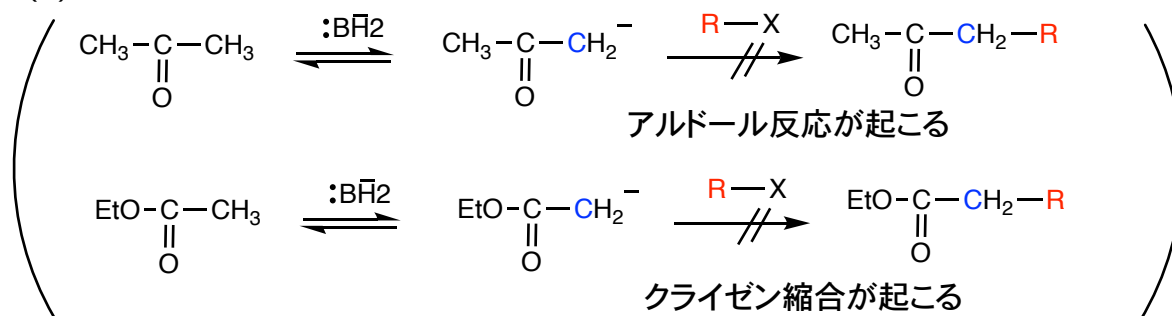


(参考) エチレンの生合成 (植物ホルモン)

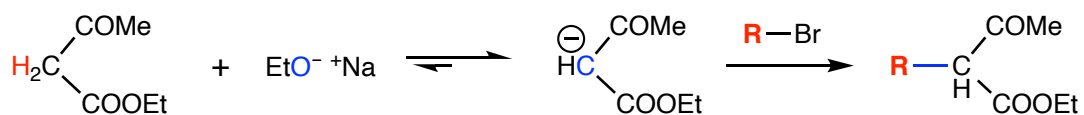


## 16.2. 活性メチレン化合物の反応

(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

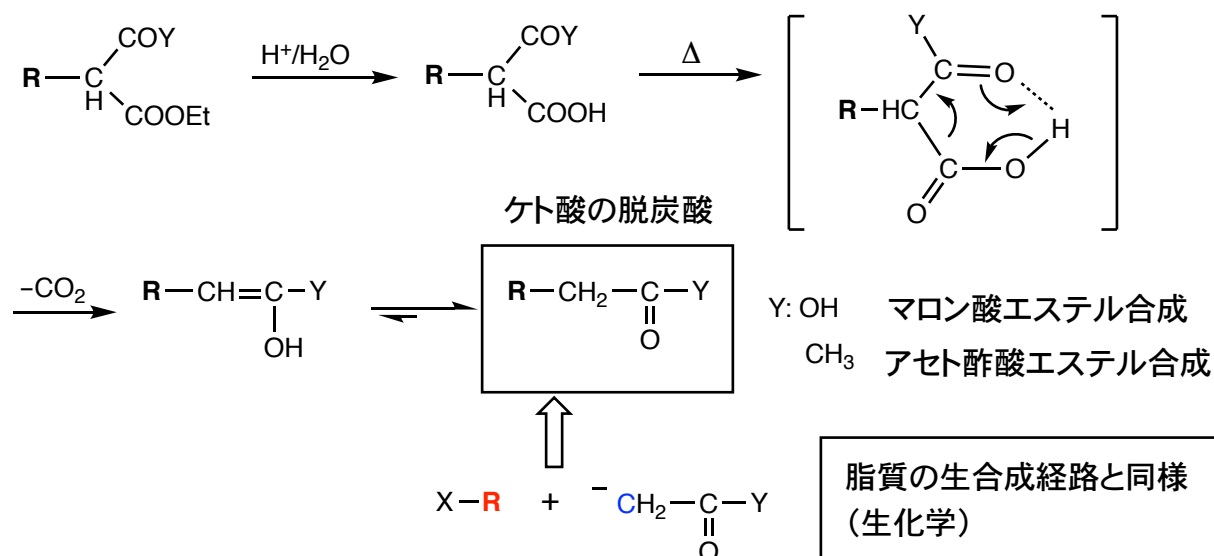
Acid	Base	pK <sub>a</sub>	Acid	Base	pK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COOR	CH <sub>3</sub> COCH <sup>-</sup> COOR	11	H <sub>2</sub> O	HO <sup>-</sup>	15.7
CH <sub>2</sub> (COOR) <sub>2</sub>	<sup>-</sup> CH(COOR) <sub>2</sub>	13.5	CH <sub>3</sub> OH	<u>CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup></u>	16
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	<sup>-</sup> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	20			

CH<sub>2</sub>の酸性が強いため、EtO<sup>-</sup>を作用させると完全に解離する。

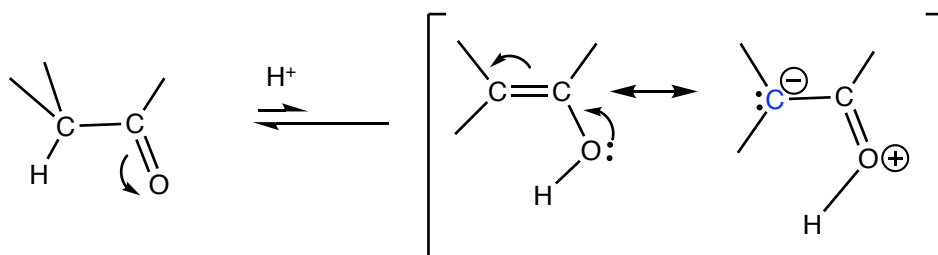
陰イオン同士は反発するため、アールドール反応やクライゼン縮合は起こりにくい。

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

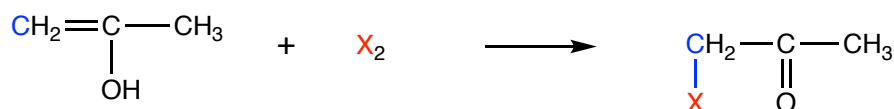


## 16.3. エノール体への求電子種の反応 [Case 2]

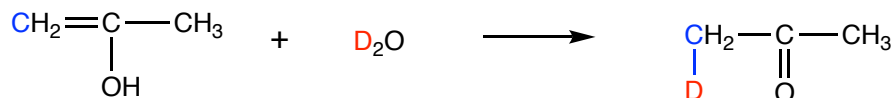


ケト-エノール互変異性 Tautomerism

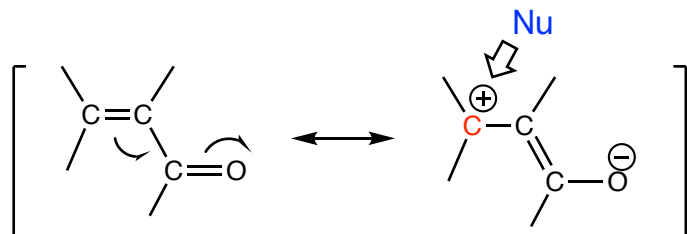
## (1) ハロゲン化



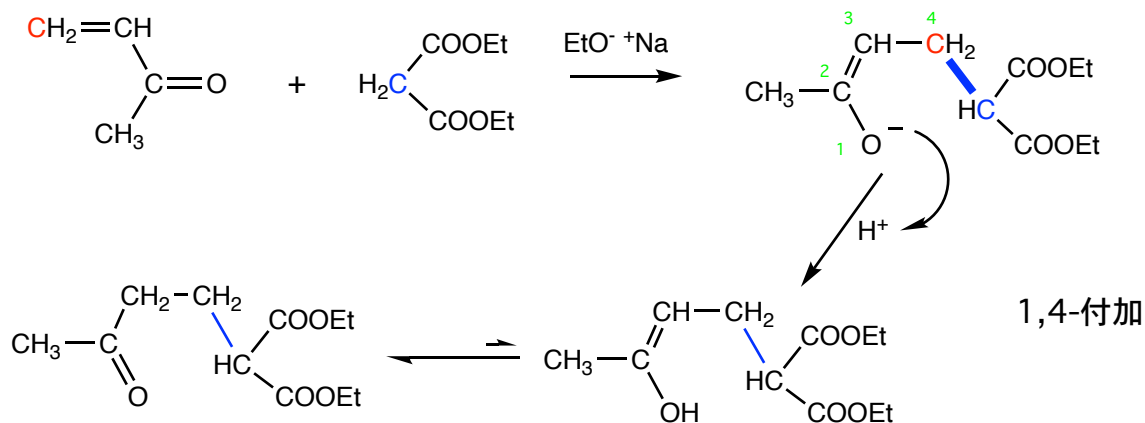
## (2) 水素の交換反応



## 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 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物

例)



1,4-付加