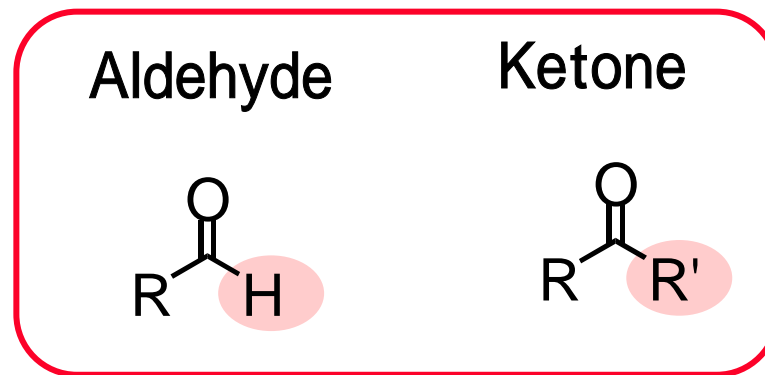
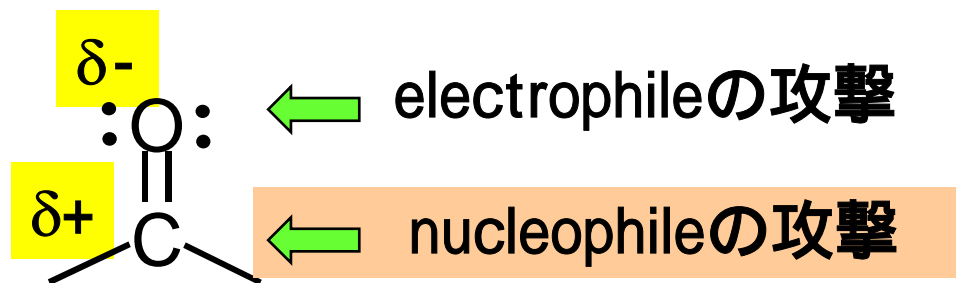


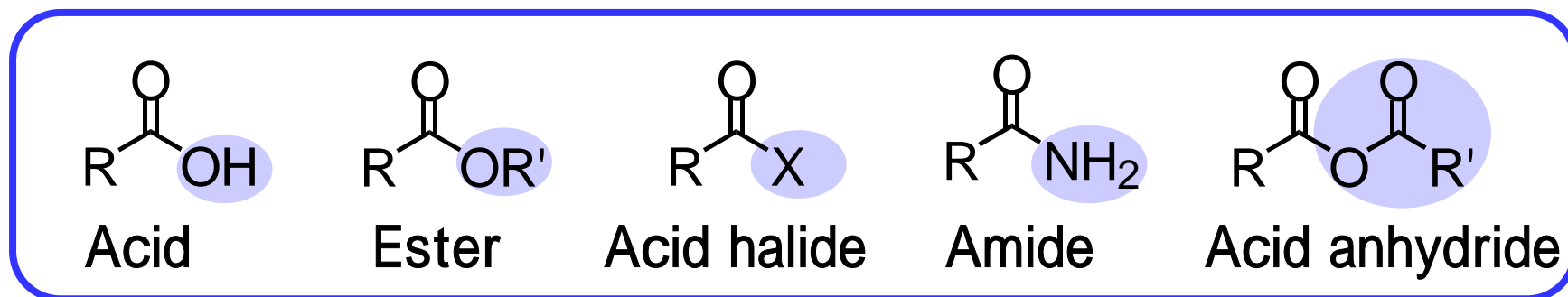
# Chap. 9 アルデヒド、ケトン

## 9-1. カルボニル化合物



● 負の荷電を安定化できない  
脱離基になれない

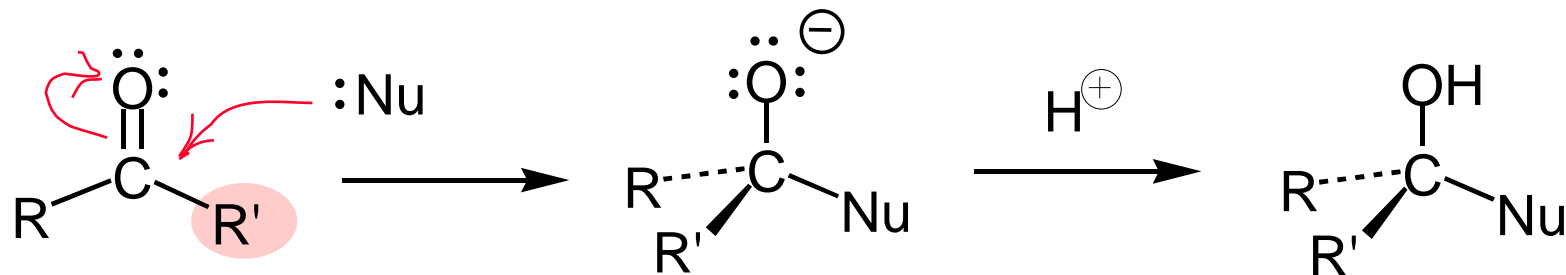
● 負の荷電を安定化できる  
脱離基として機能



## 9-1. カルボニル化合物

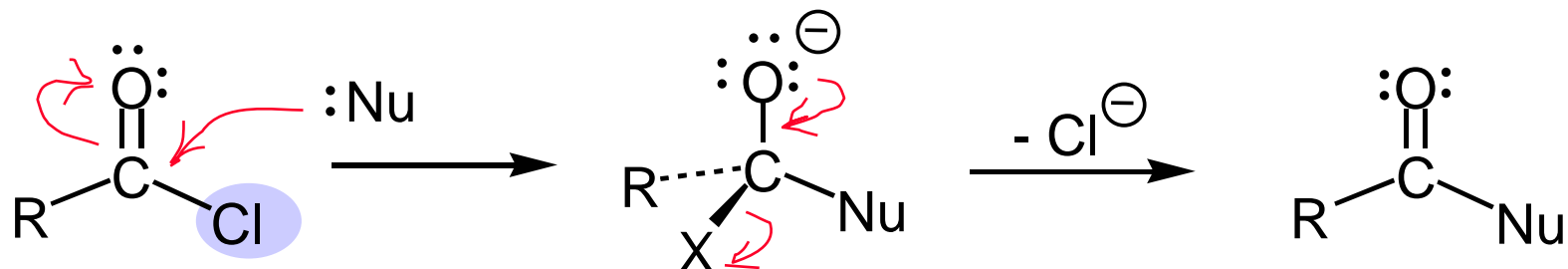
aldehyde と ketone

➡ 求核付加反応



負の荷電を安定化できない  
脱離基になれない

acid chloride など



負の荷電を安定化できる  
脱離基として機能

➡ 求核アシル置換反応

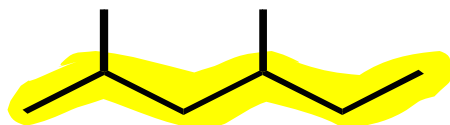
## 9 - 2. 命名法

### aldehyde

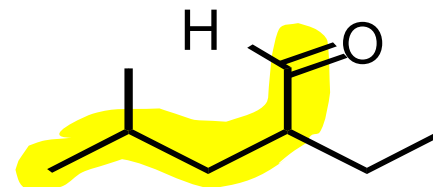
IUPAC      alkane      →      alkanal

#### 注意

1) 主鎖は -CHO基を含む最長のもの

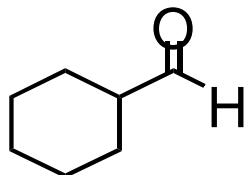


2,4-dimethylhexane



2-ethyl-4-methylpentanal

2) 複雑な構造のものなどにはcarbaldehyde (接尾語) を使う



cyclohexanecarbaldehyde

3) 慣用名もある      表 9-2

formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde

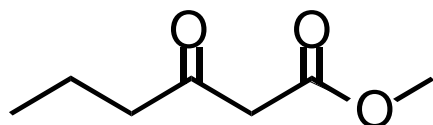
## 9 - 2. 命名法

### ketone

IUPAC          alkane       $\longrightarrow$       alkanone

#### 注意

- 1) 主鎖は ケト基を含む最長のもの、numberingはケト基に側から
- 2) 上位の官能基を含む場合は、oxo(接頭語)を使う

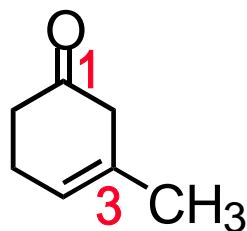


methyl 3-oxohexanoate

- 3) 置換基としての呼称もある  
acyl (-COR), acetyl (-COMe), benzoyl (-COPh)
- 4) 慣用名もある  
acetone, acetophenone, bezophnone

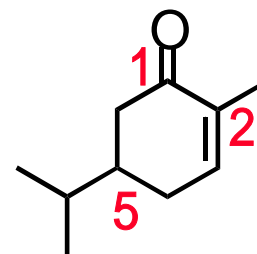
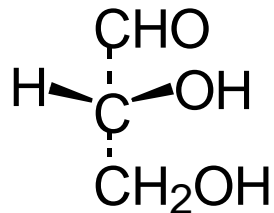
# 補充問題

9 · 3 0



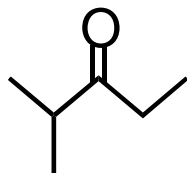
(a) 3-methylcyclohex-3-enone

(b) (2*R*)-2,3-dihydroxypropanal  
(D)-glyceraldehyde

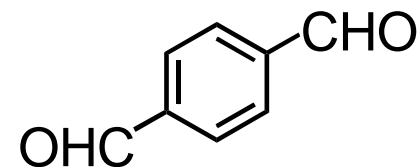
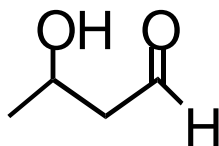


(c) 5-isopropyl-  
2-methylcyclohex-  
2-enone

(e) 3-hydroxybutanal

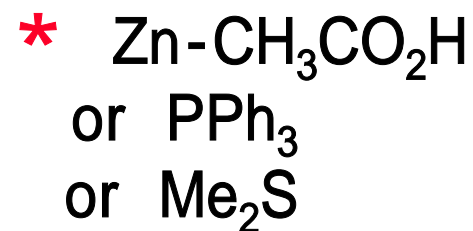
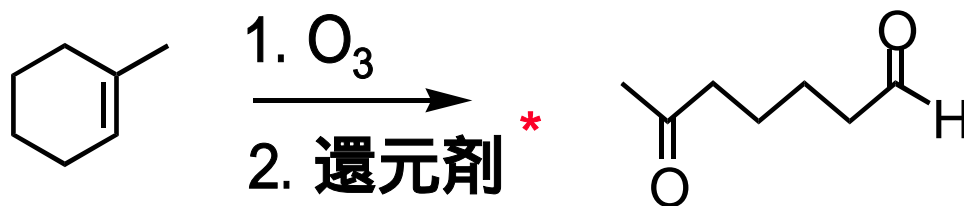
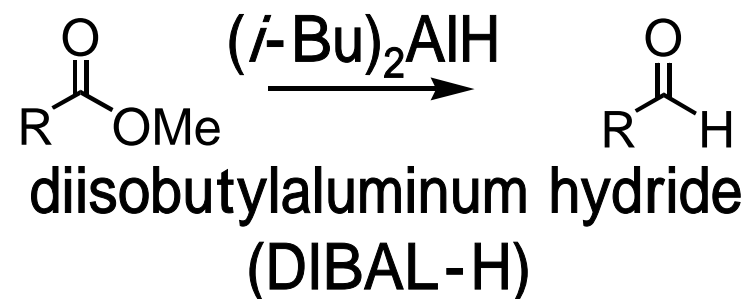
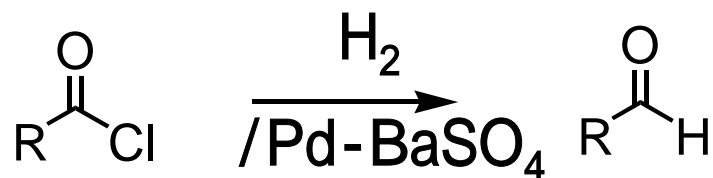
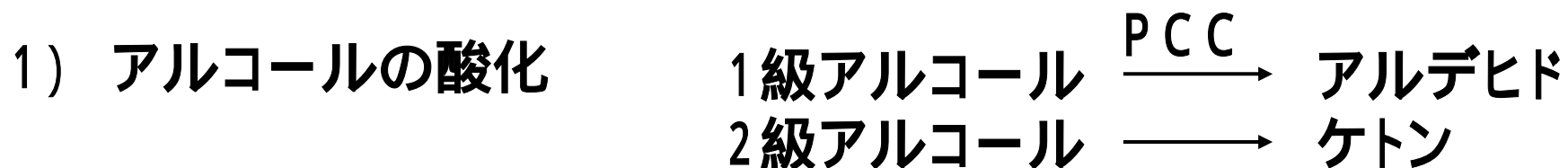


(d) 2-methylpentan-3-one



(f) *p*-benzenedicarbaldehyde

## 9-3. 合成

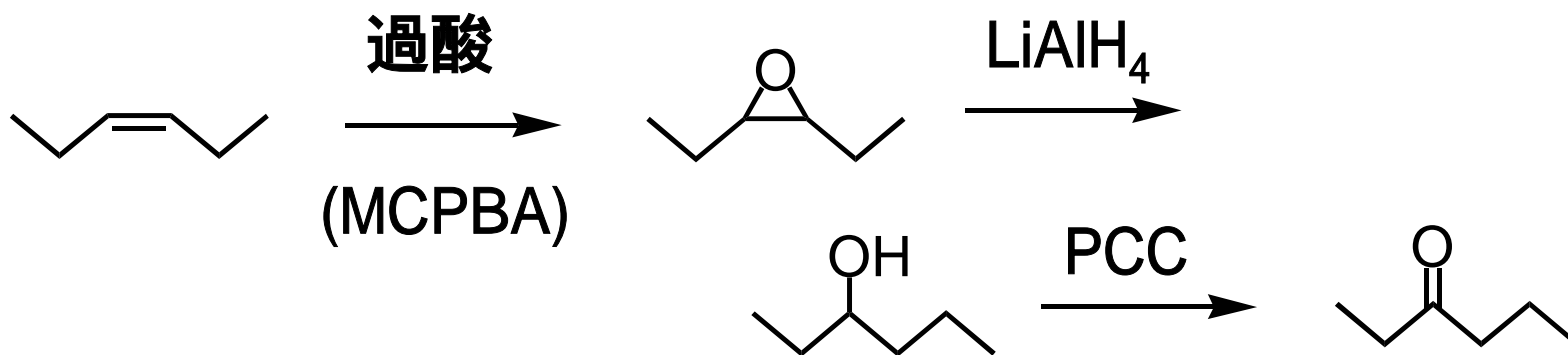


## 9-3. 合成

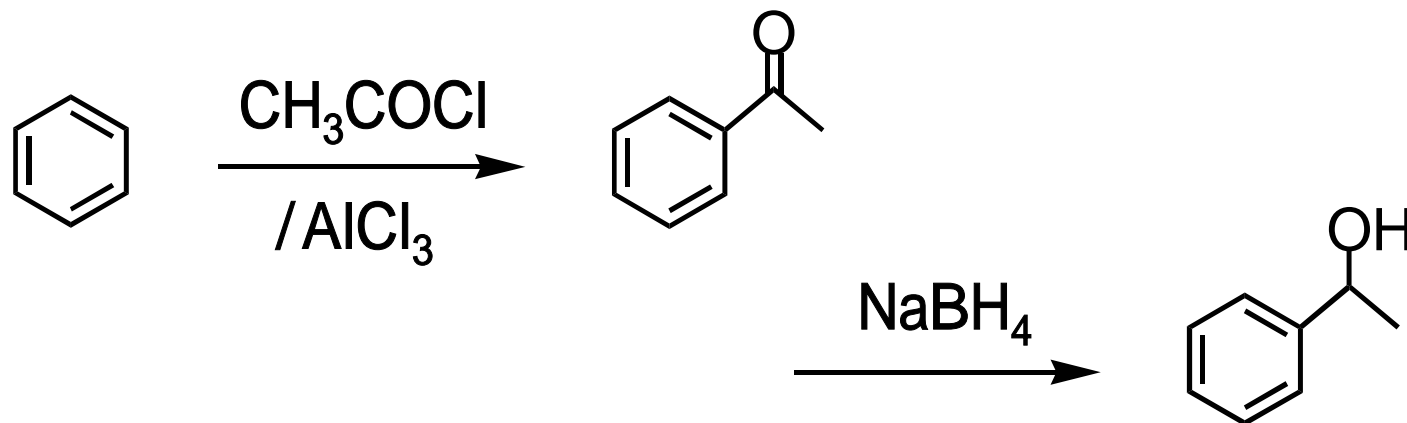
### 問題 9-6

逆合成 retro-synthesis

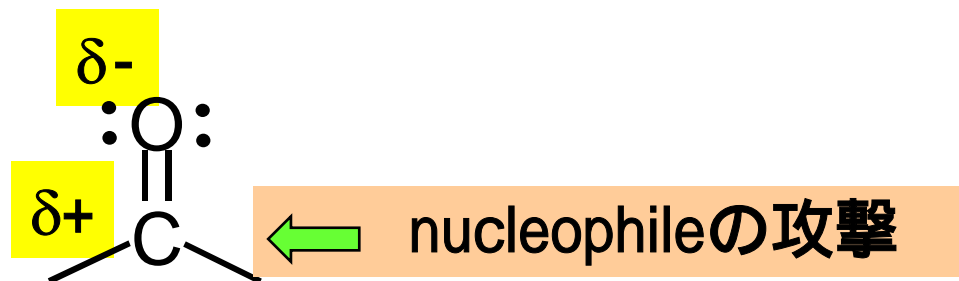
(a)



(b)



## 9-5 ~ 11. カルボニル基での求核付加



負に荷電したものの

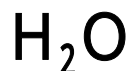


NaBH<sub>4</sub>での還元 (9-6)



塩基性での水和 (9-7)

荷電を持たないもの



酸性での水和 (9-7)



アセタールの生成 (9-8)



イミンの生成 (9-10)

Grignard反応 (9-11)

Grignard試薬 ( $\overset{\delta^-}{\text{R}}-\overset{\delta^+}{\text{MgX}}$ ) の攻撃

Wittig反応 (9-11)

ylide ( $\overset{-}{\text{R}_2\text{C}}-\overset{+}{\text{PPh}_3}$ ) の攻撃

Nobel prize

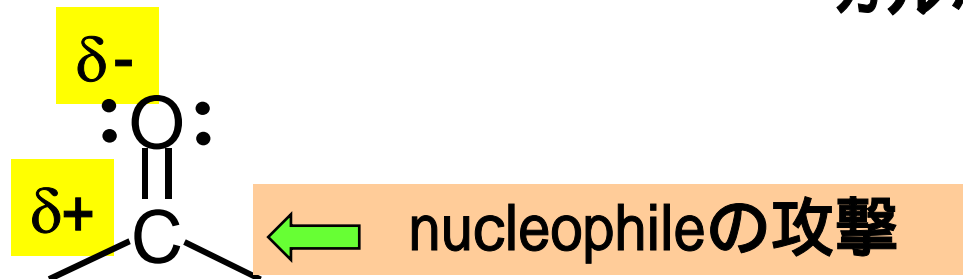
1912年 V. Grignard

1979年 G. Wittig



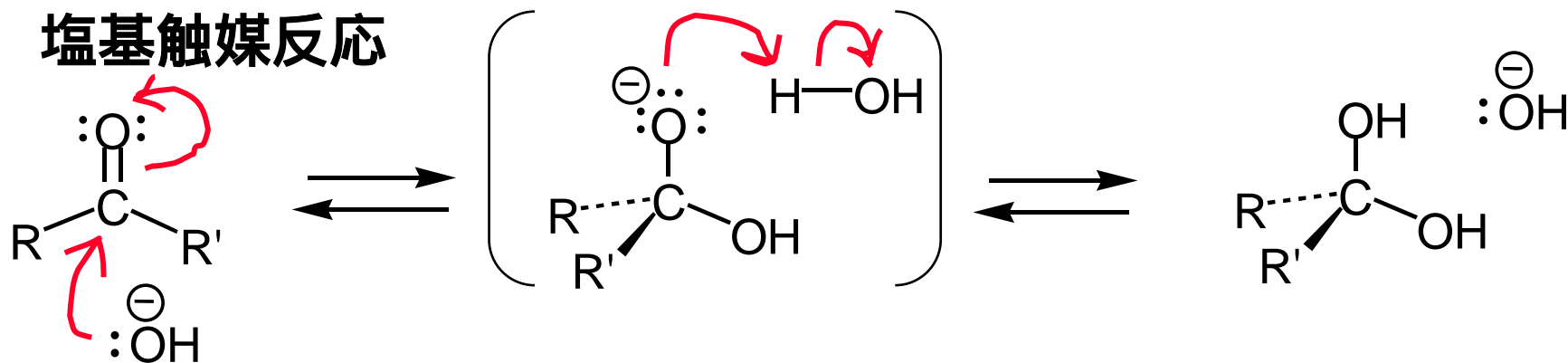
## 9-7 水和

### カルボニル基の起ち上がり

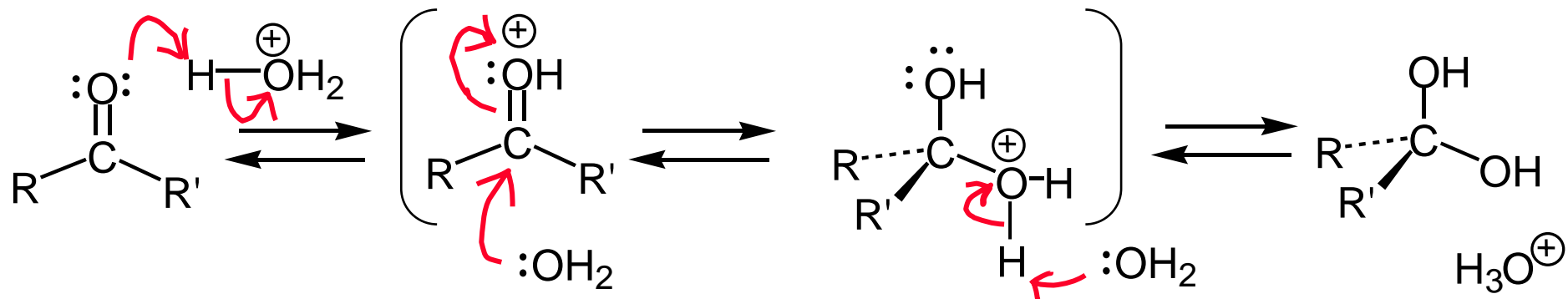


塩基触媒反応:  $\text{OH}^-$   
酸触媒反応:  $\text{H}_2\text{O}$

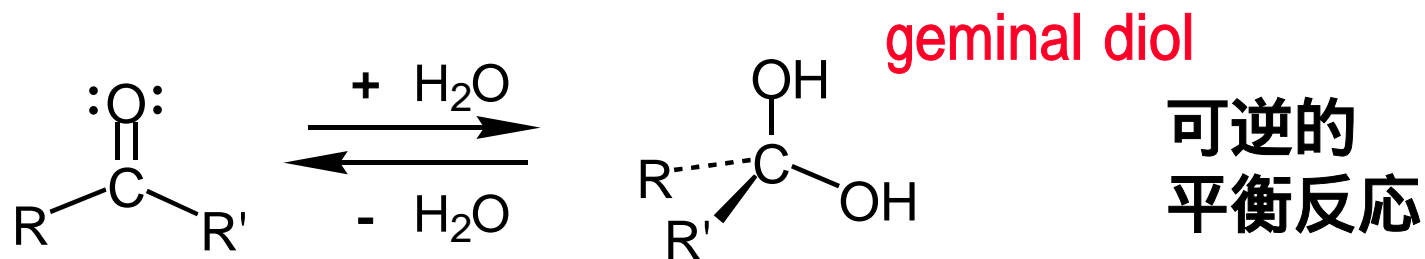
#### 1) 塩基触媒反応



#### 2) 酸触媒反応

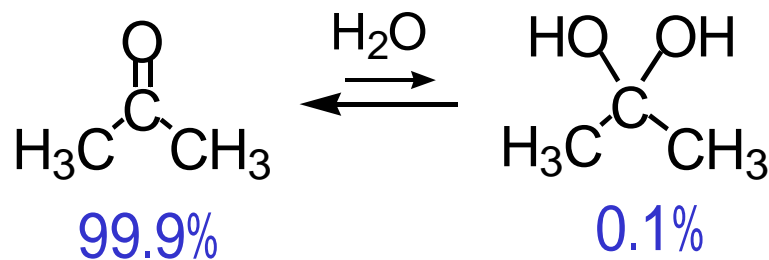


## 9-7 水和

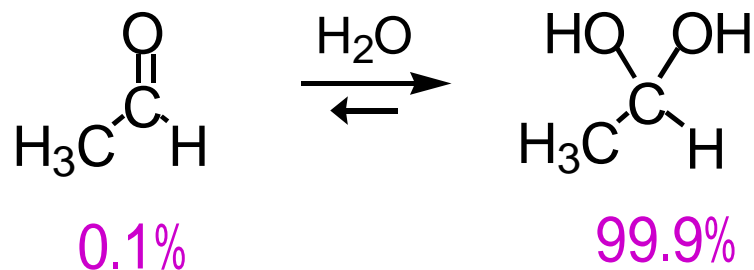


通常：カルボニル化合物が優勢

### アセトンの水溶液



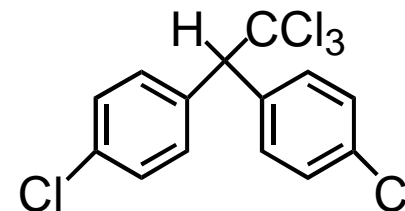
### ホルムアルデヒドの水溶液



### 問題 9・10

包水クロラル Cl3CCH(OH)2  
chloral hydrate

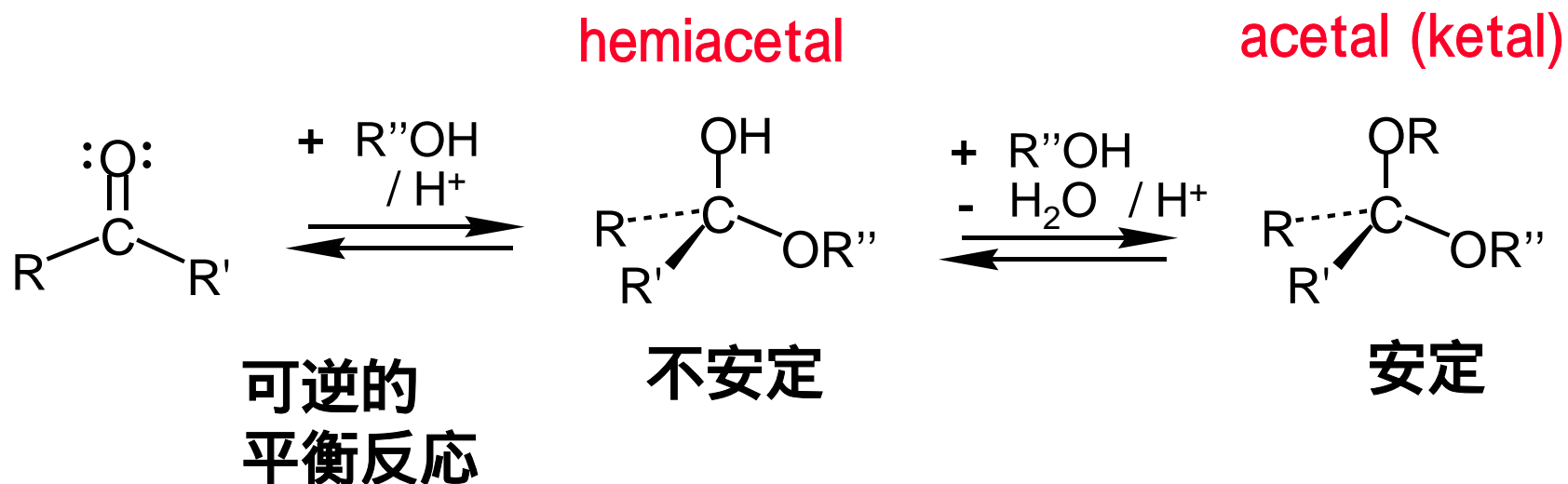
DDTの原料



### 問題 9・11

<sup>18</sup>Oの取り込み

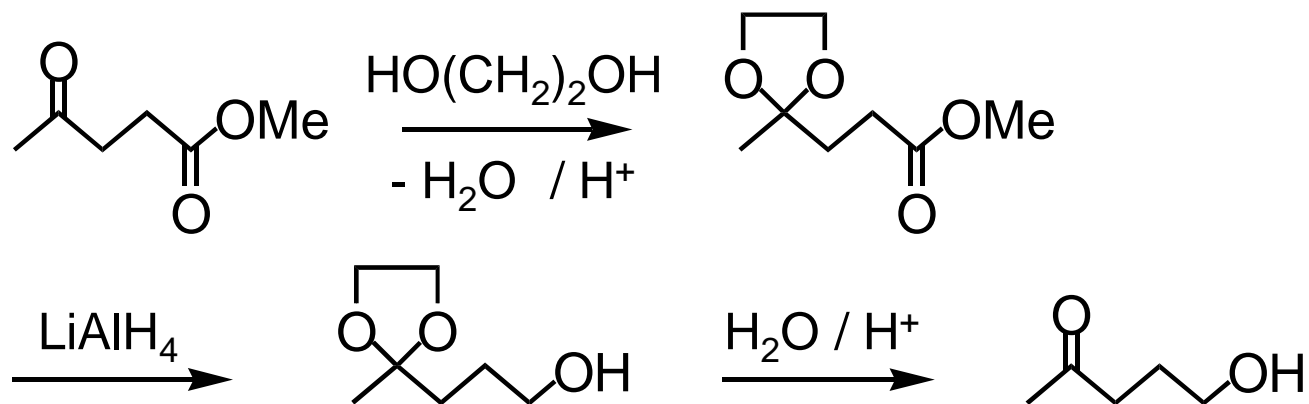
## 9-8 アルコールの付加



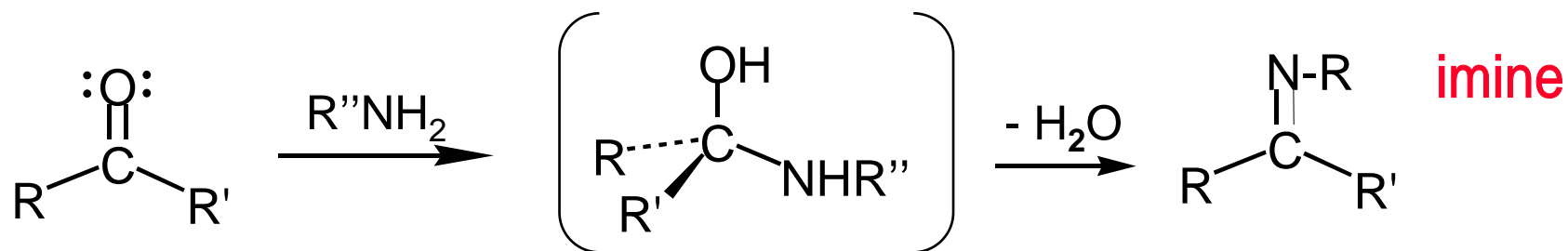
反応系から水を除く  $\rightarrow$  アセタールが優先

1) 反応機構: 酸触媒条件下の水和と同様

2) 保護基

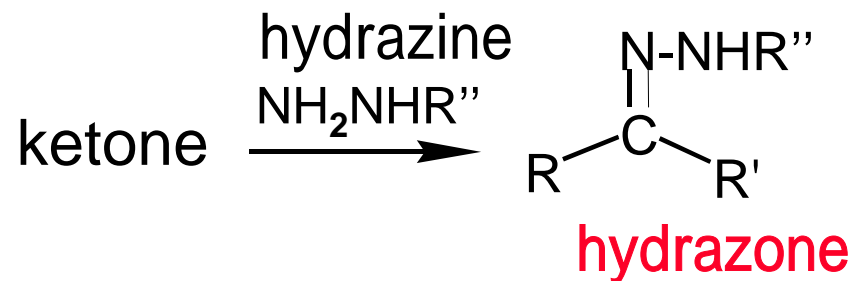
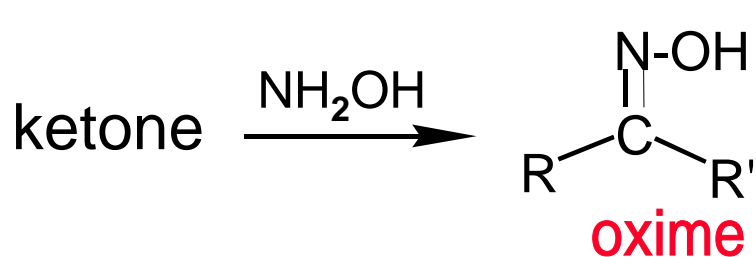


## 9-10 アミンの付加

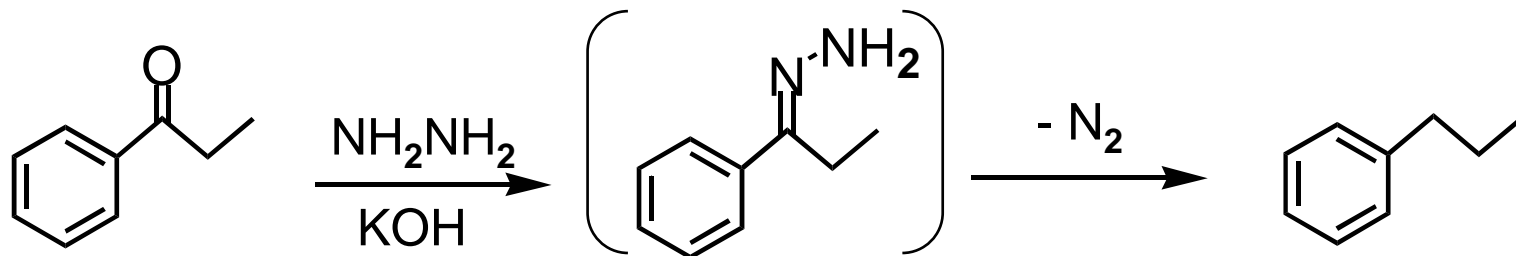


### 1) 液体のアルデヒド・ケトンの固体誘導体(結晶)化

→ 融点測定 → 既知化合物との比較



### 2) Wolff-Kishner反応

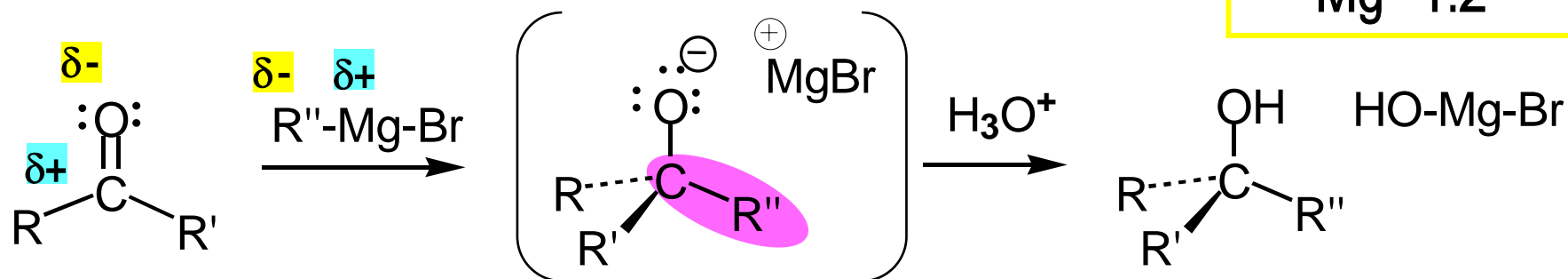
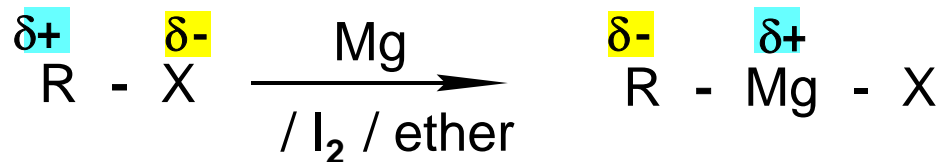


# 9-11 Grignard反応

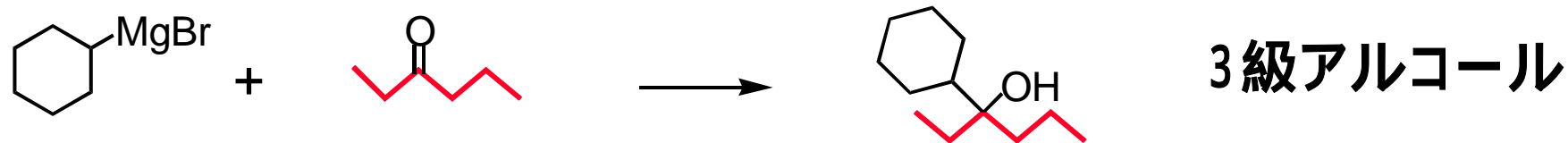
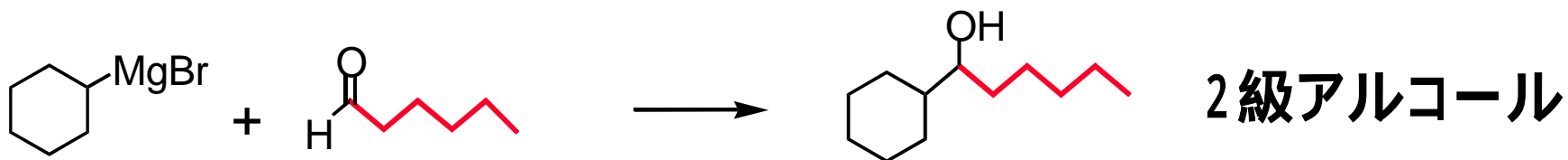
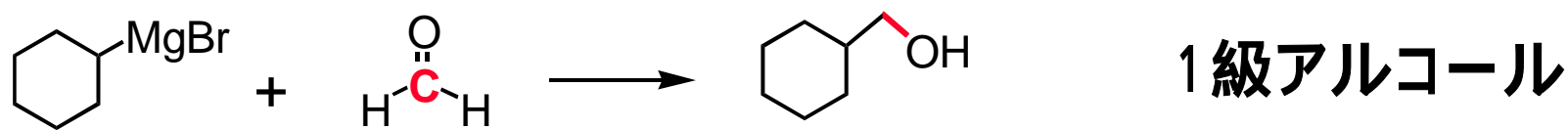
Grignard試薬  
グリニャール

電気陰性度

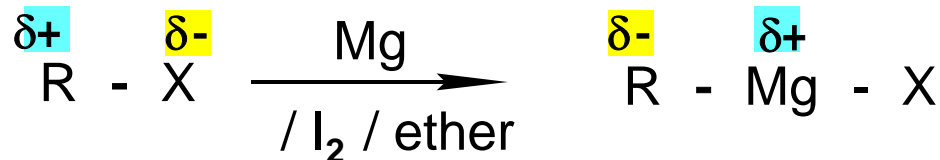
C	2.5
Br	2.8
Mg	1.2



新たなC-C結合 → 有機合成上、重要



# 9-11 Grignard反応



Grignard試薬  
グリニャール

電気陰性度

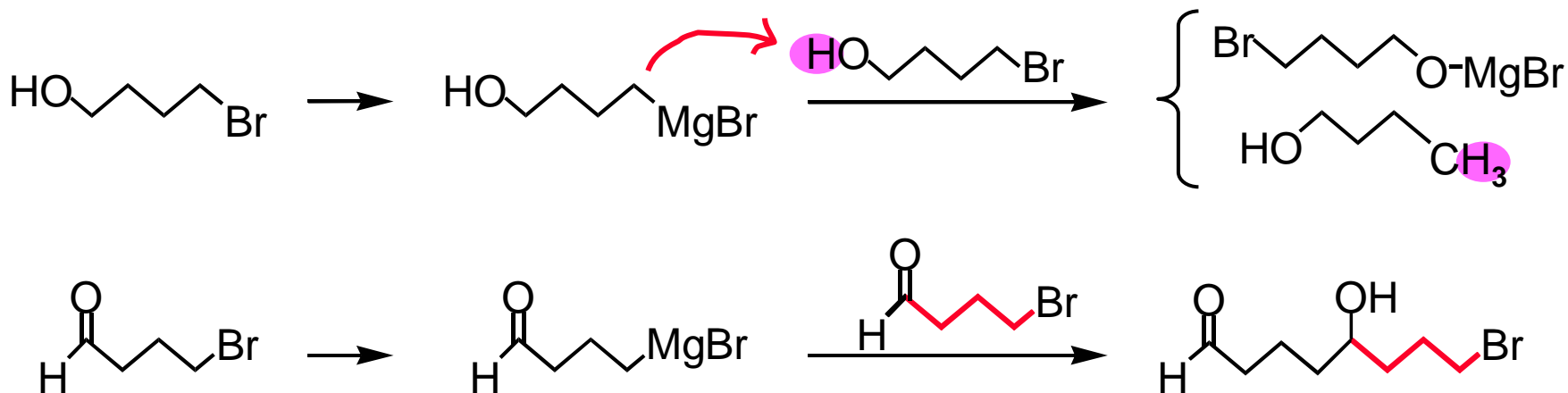
C	2.5
Br	2.8
Mg	1.2

Grignard試薬ができないハロゲン化物  $\Rightarrow$  反応上の限界

分子内に、さらに  
アシディックな水素を含む官能基  
カルボニル基

-C(=O)N, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>R

を含む場合

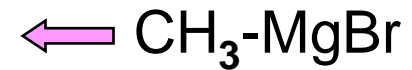
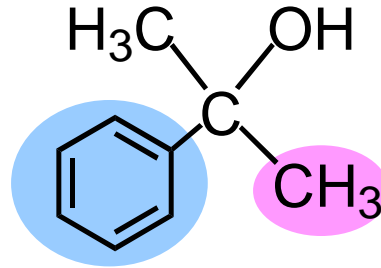


# 9-11 Grignard反応

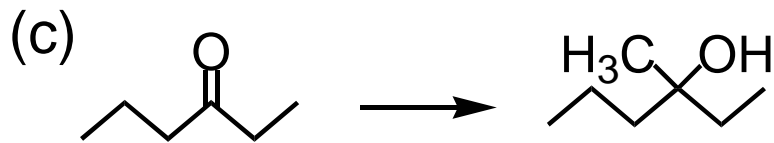
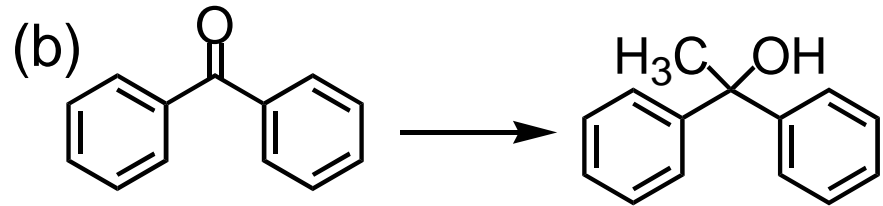
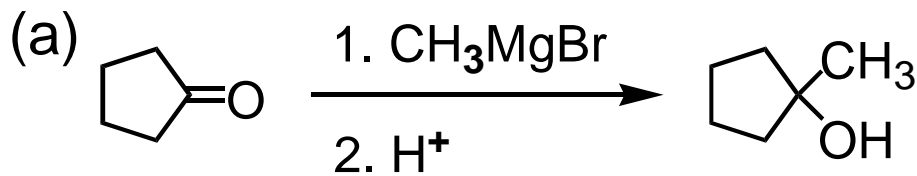
## 例題 9-5

3級アルコール

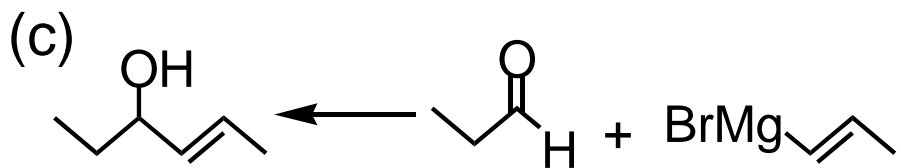
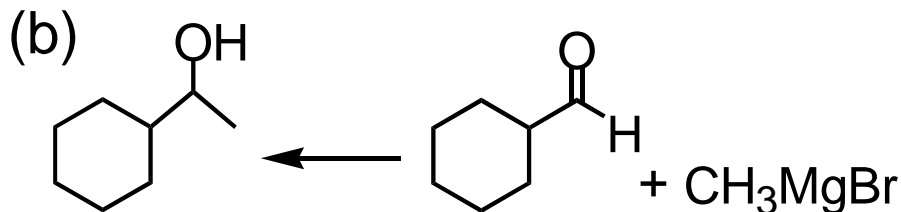
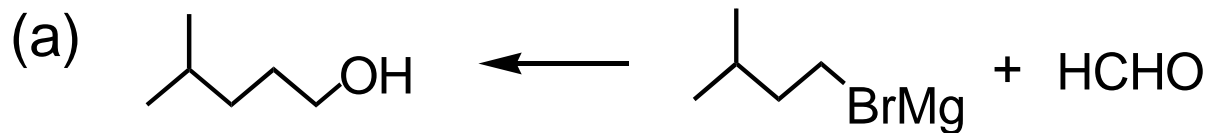
↑  
ケトン



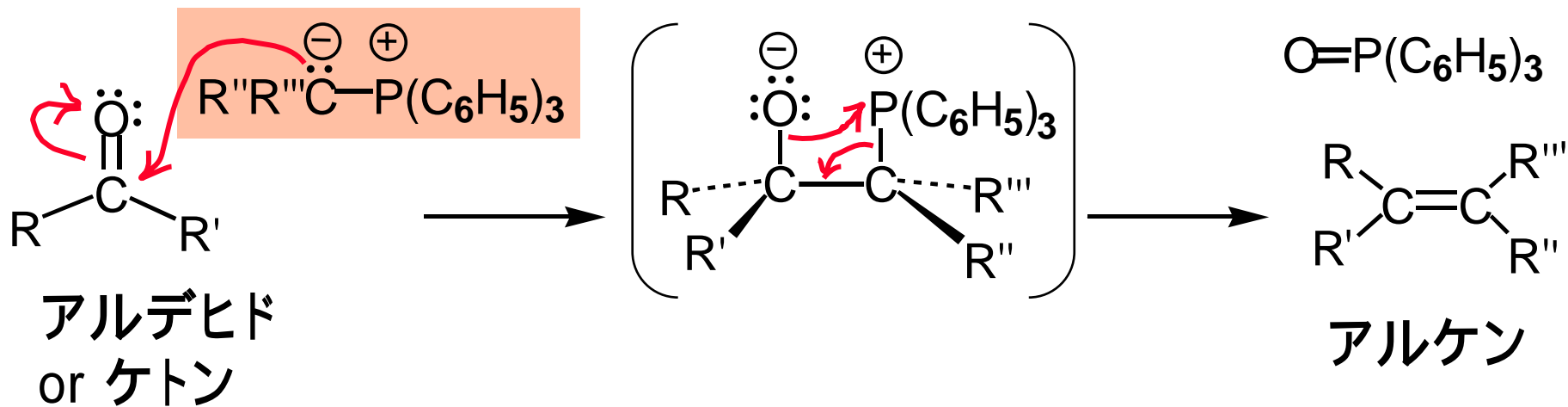
## 問題 9-17



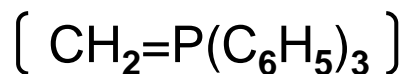
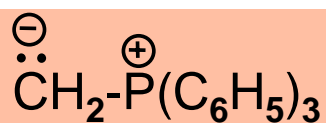
## 補充問題 9・41



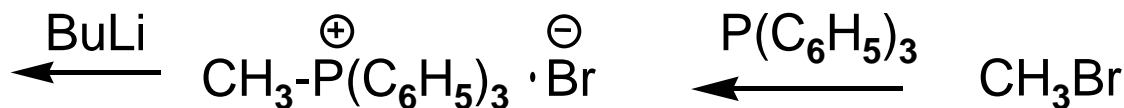
# 9 - 1 1 Wittig反応



**ylide** 正と負の荷電を隣接して有する双極化合物



オレンジ色  
不安定  
水とも反応

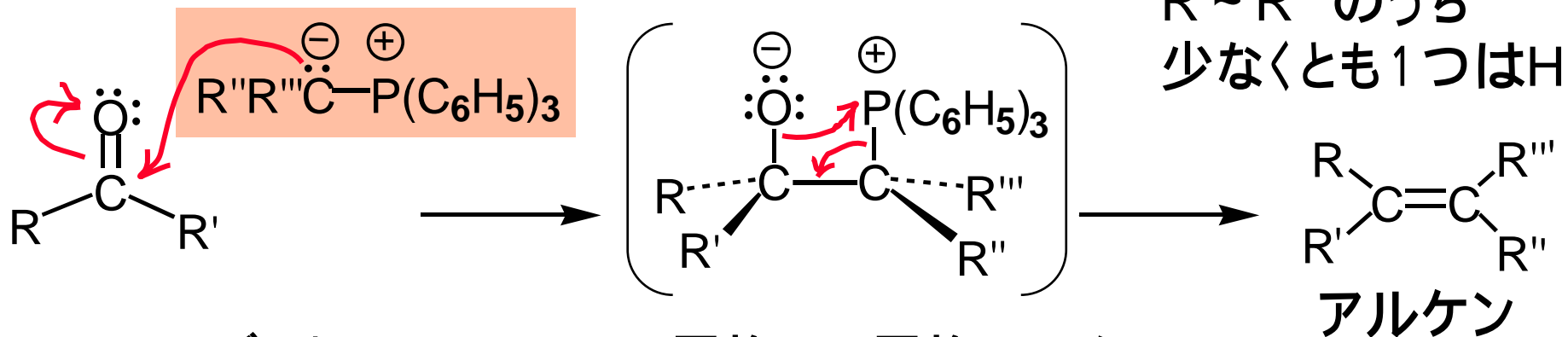


ホスホニウム塩  
(Wittig試薬)

無色、安定  
結晶のものが多い



# 9 - 1 1 Wittig反応



アルデヒド → 1置換 ~ 3置換アルケン

ケトン → 2置換 ~ 3置換アルケン

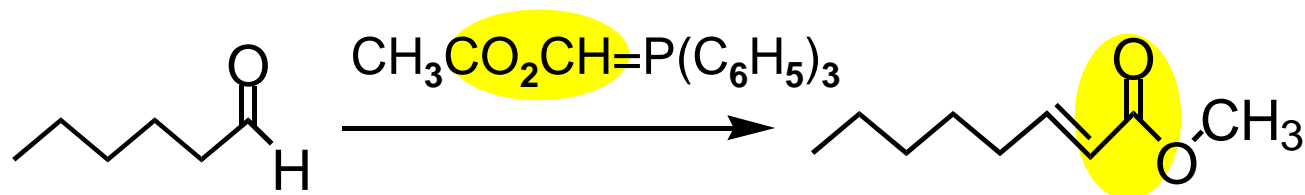
4置換アルケンは合成できない(立体障害) ➡ 反応上の限界

Wittig試薬には水酸基やアルデヒド基などを含まない

Grignard試薬と類似した制約

➡ 反応上の限界

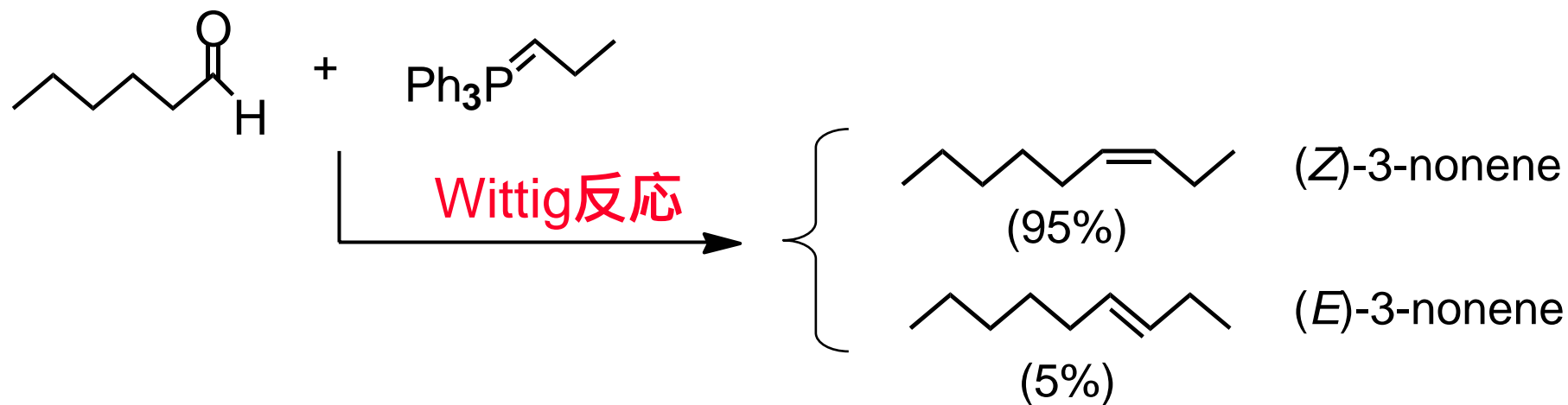
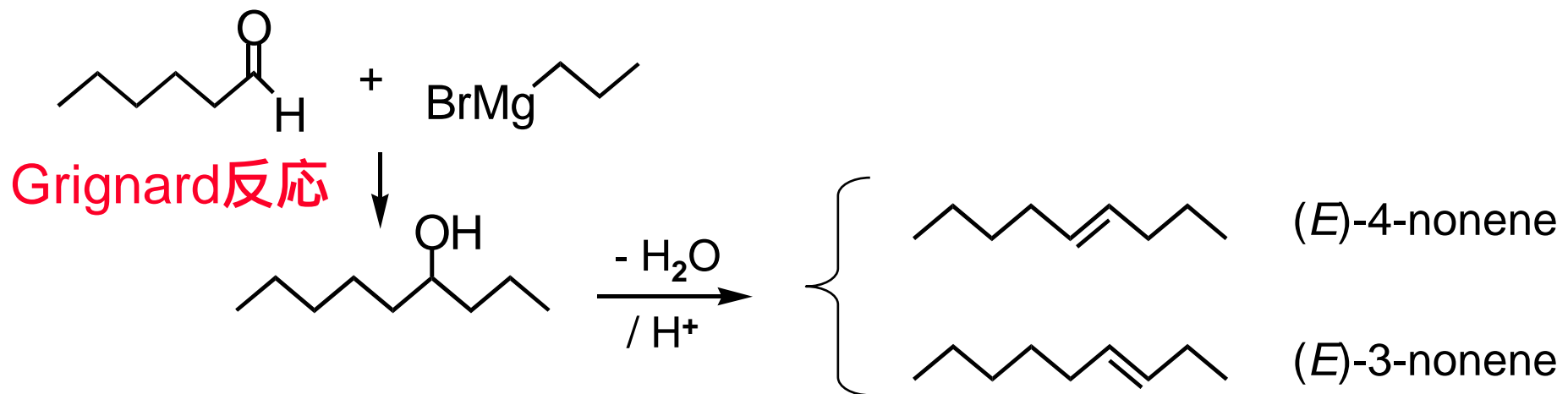
安定なylide  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (無色)  
(carbomethoxymethylene)triphenylphosphorane



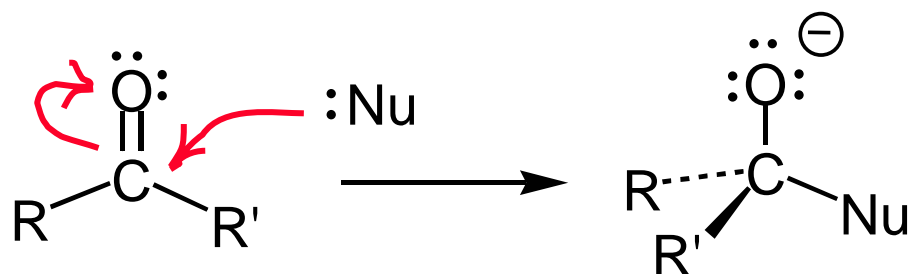
$\text{C}_2$ ユニット  
の添加

# 9-11 Wittig反応

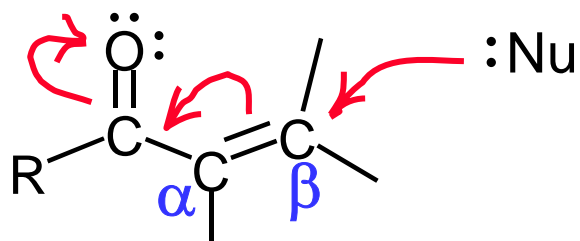
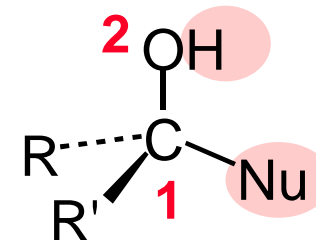
## アルケンの合成



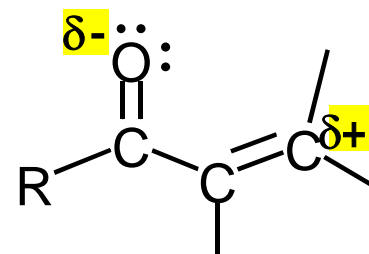
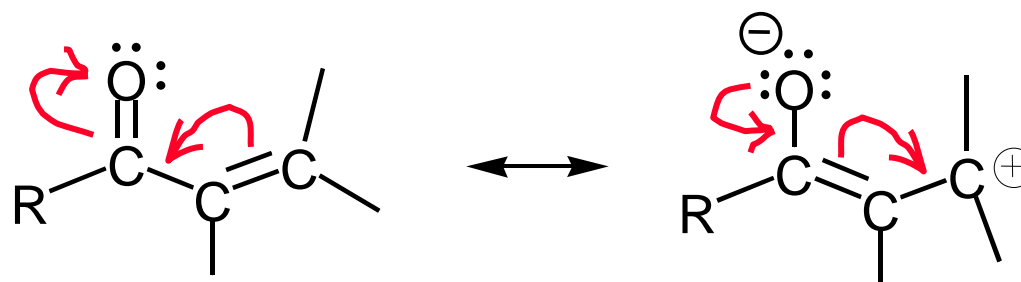
## 9-12 共役付加反応



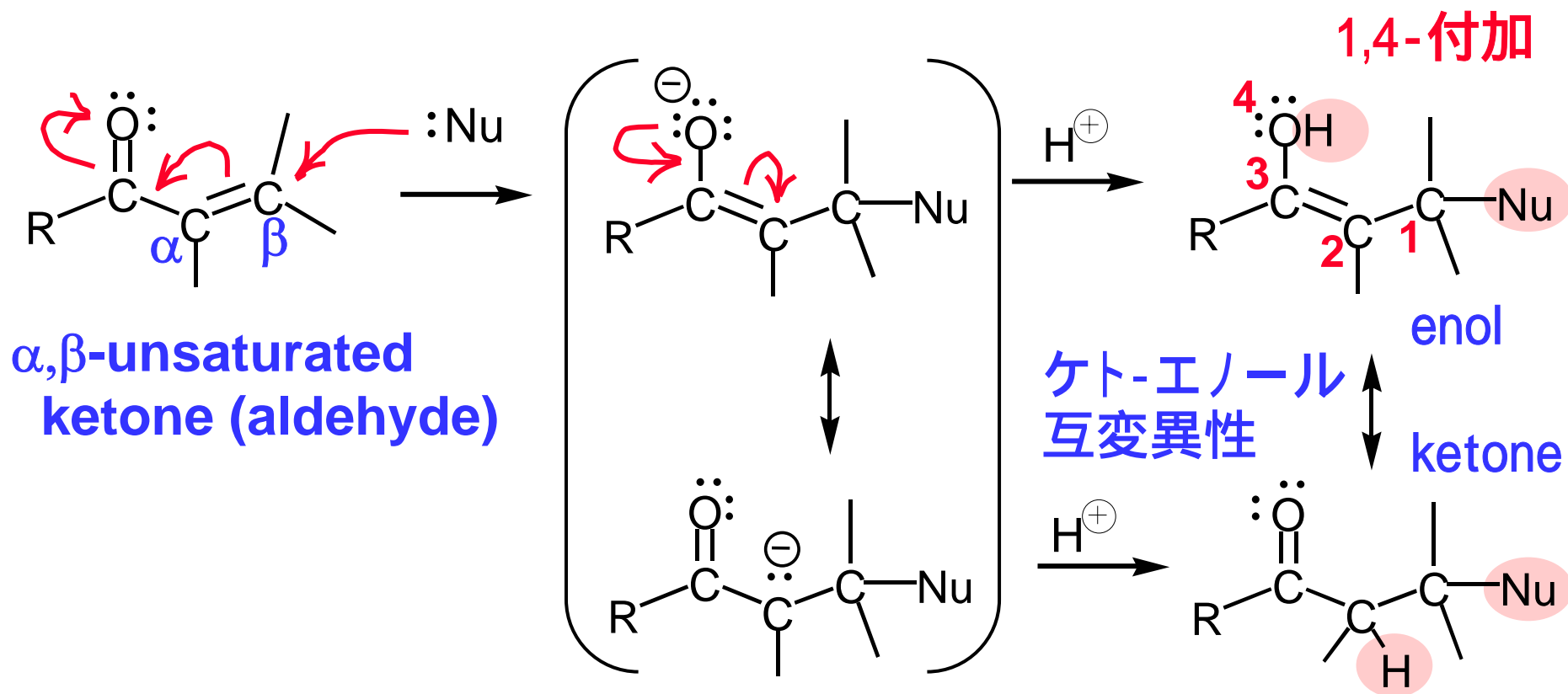
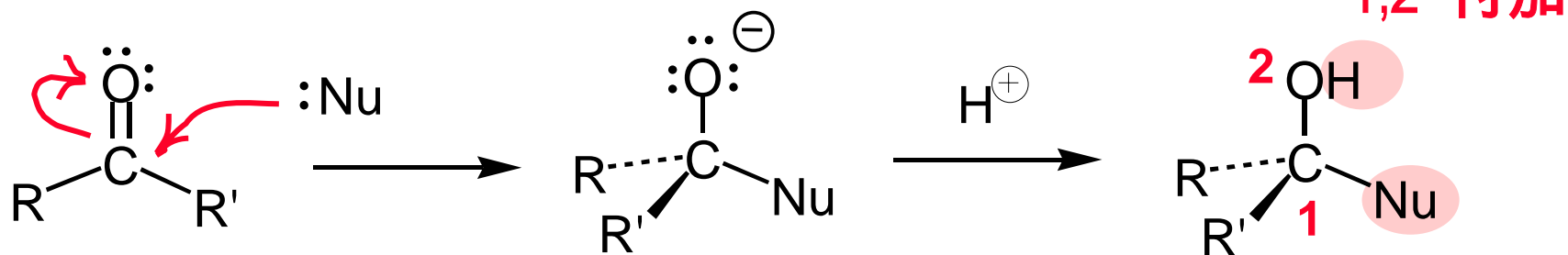
1,2-付加



$\alpha,\beta$ -unsaturated  
ketone (aldehyde)

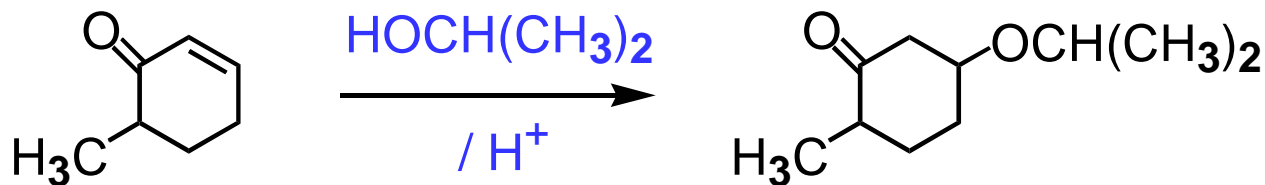


# 9-12 共役付加反応



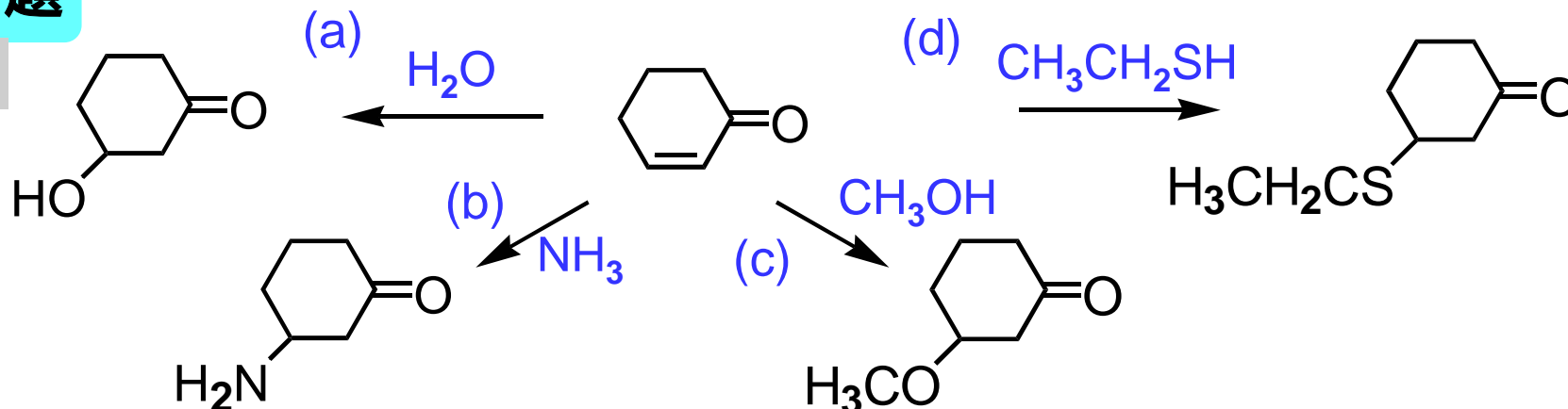
# 9-12 共役求核付加反応

## 問題 9-20



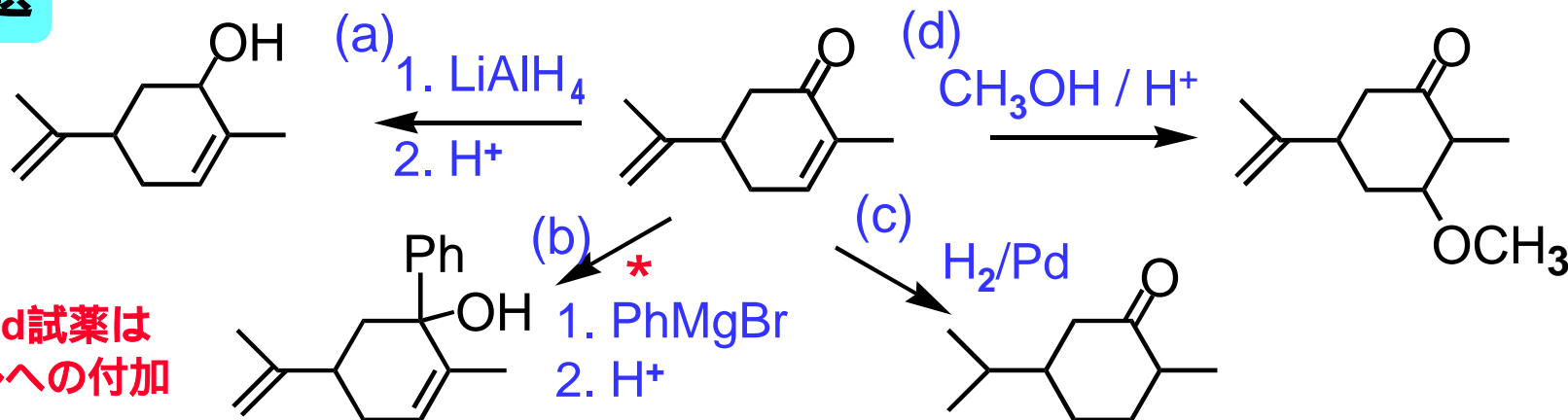
## 補充問題

9・48



## 補充問題

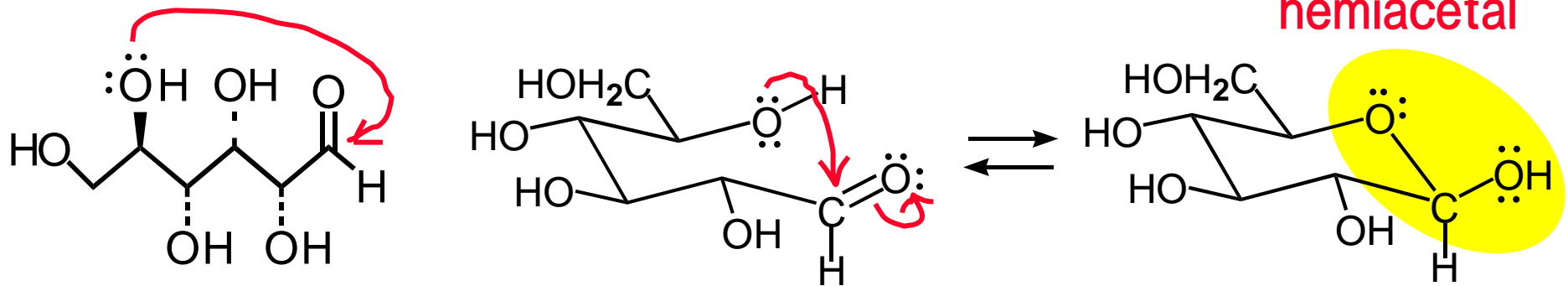
9・49



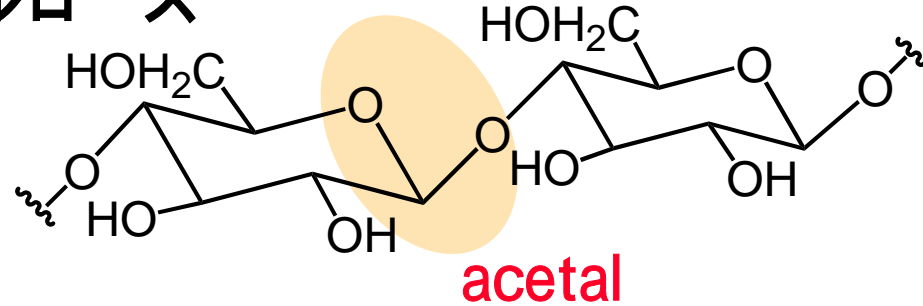
\* Grignard試薬はカルボニルへの付加

## 9-12 生体内での付加反応

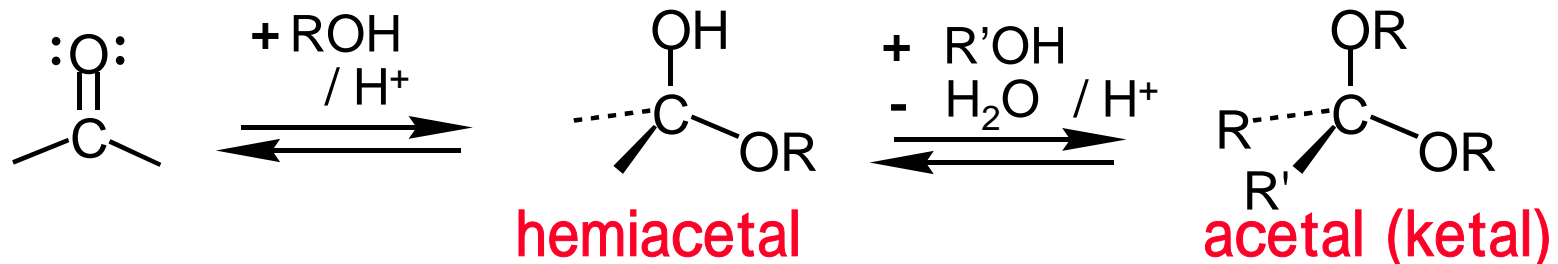
### 1) グルコース



### セルロース

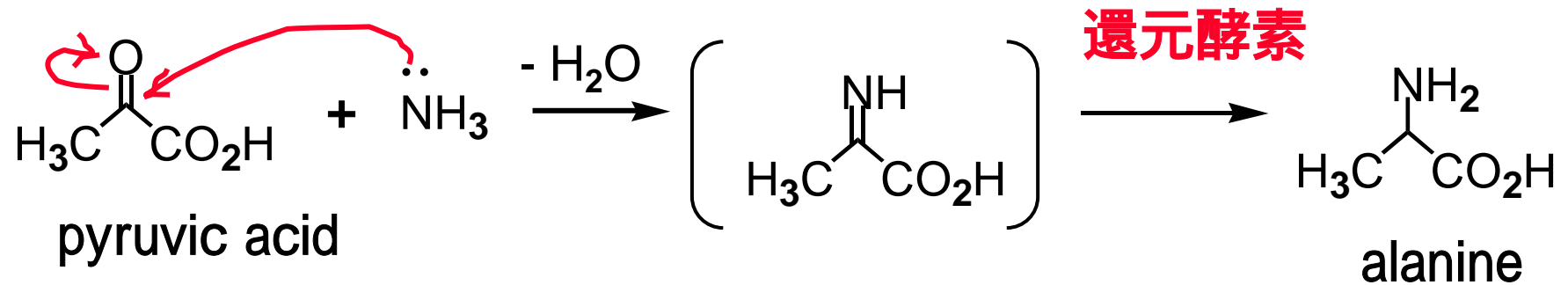


### アルコールの付加



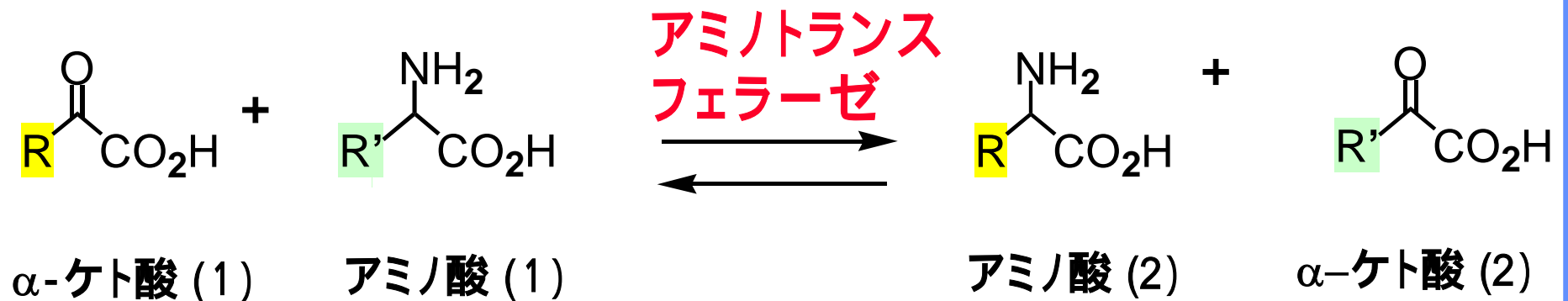
## 9-12 生体内での付加反応

### 2) アラニンの生合成 枯草菌



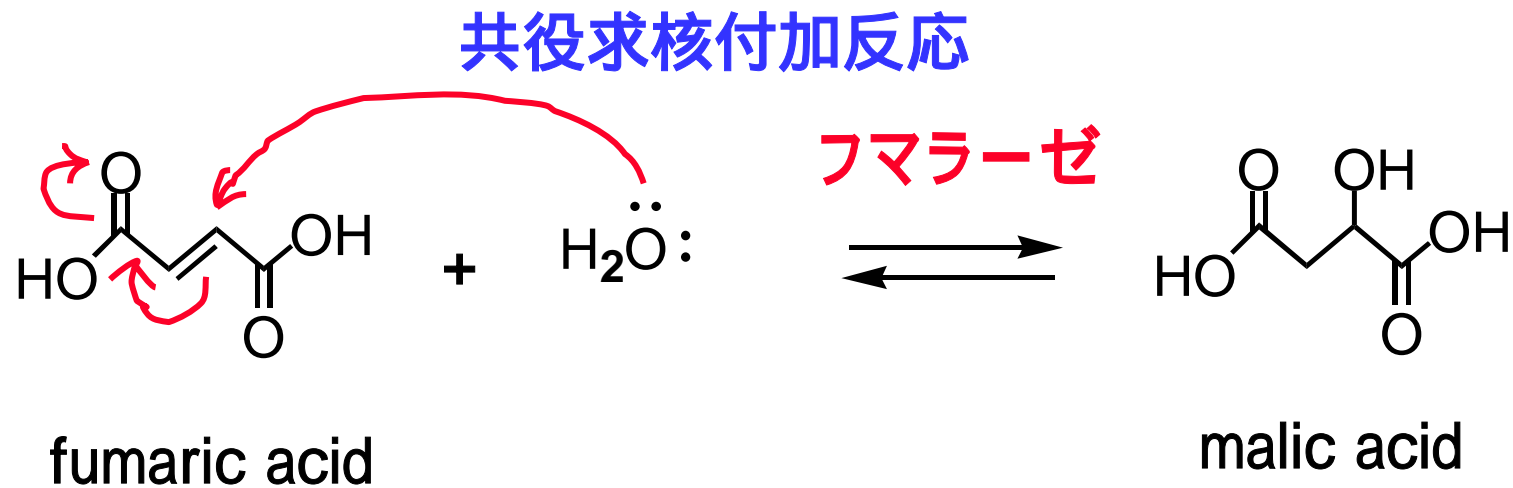
➡ 生化学反応も、カルボニル化合物の反応特性に合致

### アミノ転移



## 9-12 生体内での付加反応

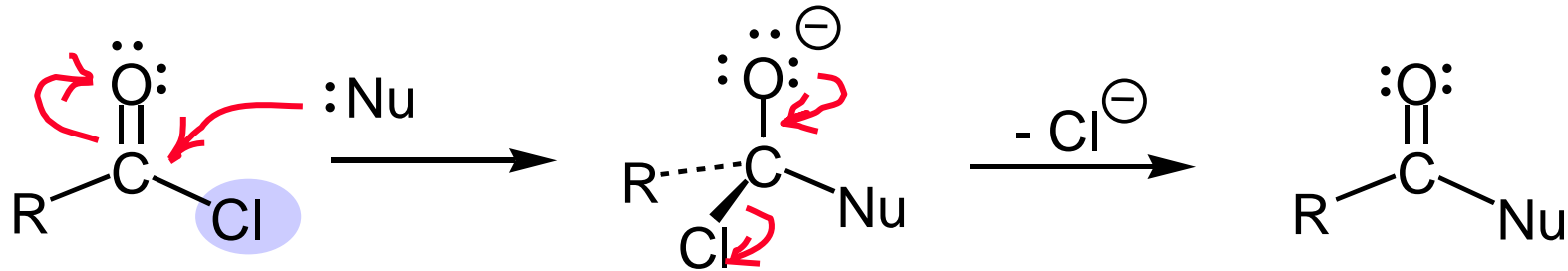
### 3) TCAサイクル





## 9-13 その他のカルボニル化合物の反応

### 1) 求核アシル置換反応 (acid chloride など)

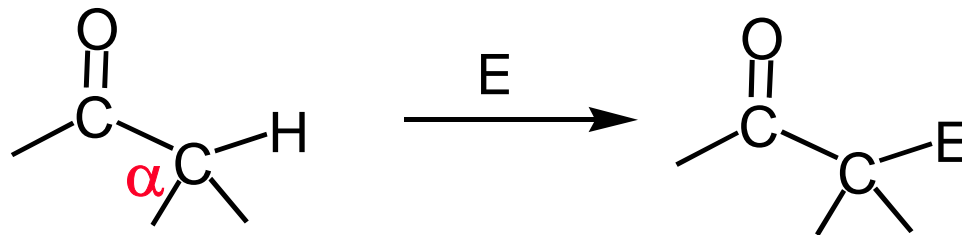


負の荷電を安定化できる

脱離基として機能

➡ 第10章

### 2) $\alpha$ 置換反応



なぜacidicなのか？

反応メカニズムは？

➡ 第11章

カルボニル化合物: nucleophile と electrophile の両方の攻撃を受ける (として働く) 可能性を持つ

➡ 縮合反応