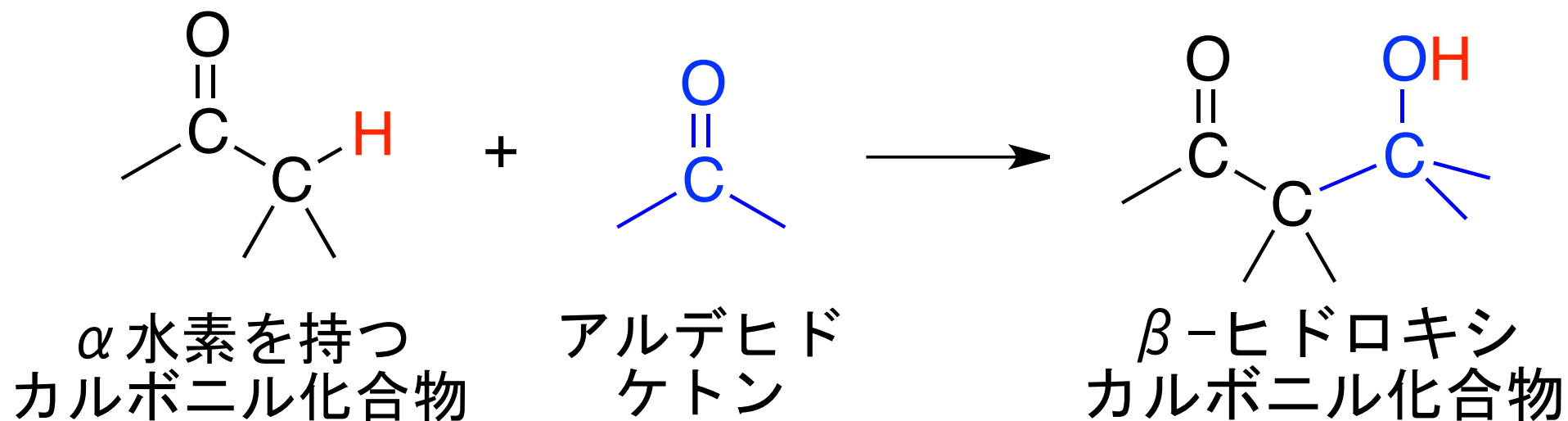


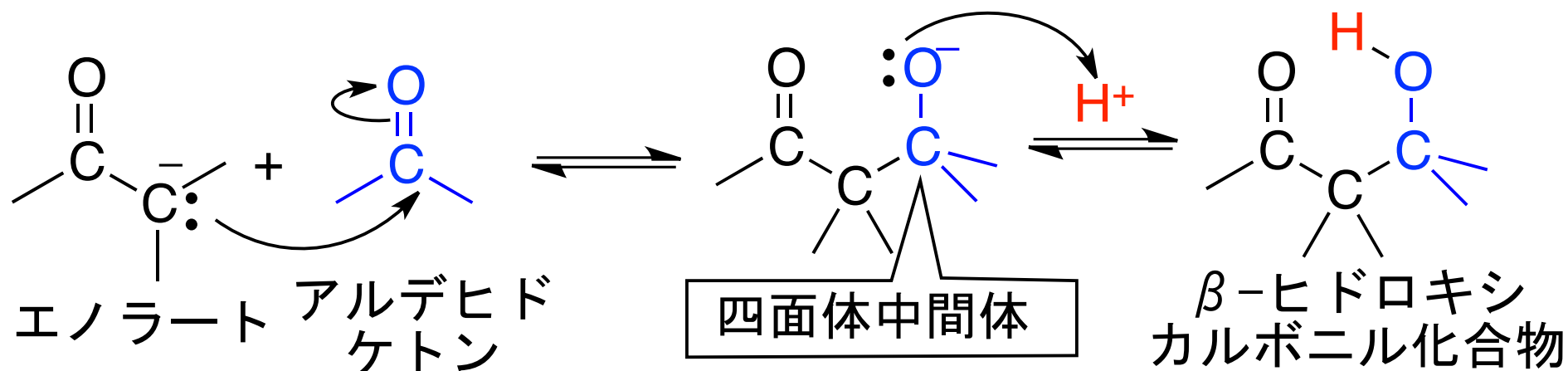
アルドール付加



エノラートによるアルデヒド・ケトンへの求核付加



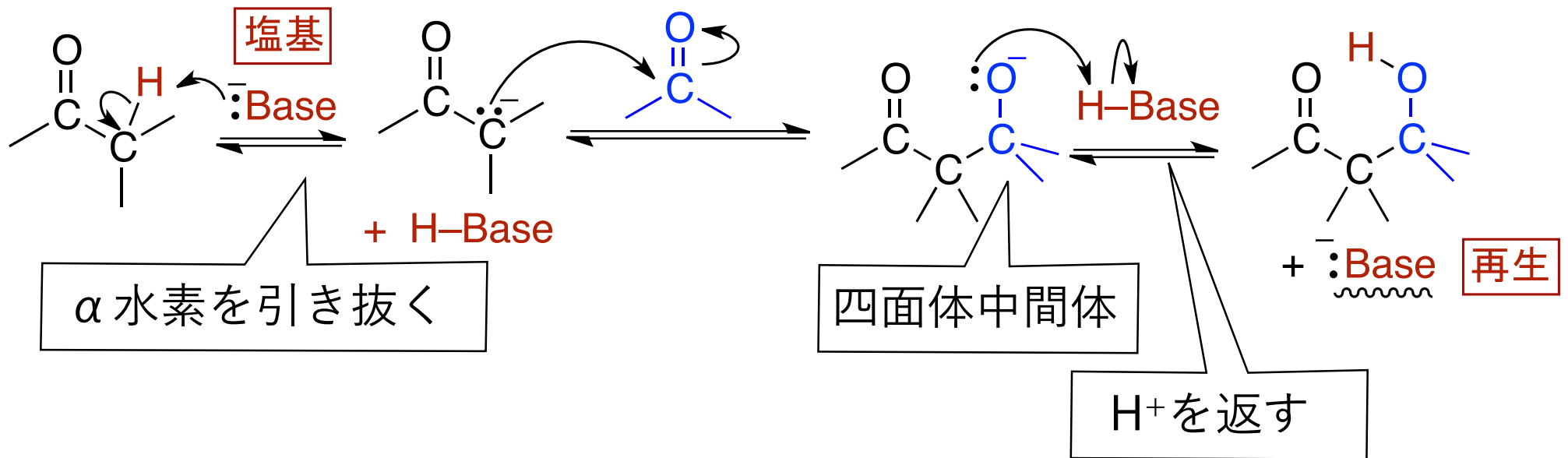
エノラートによるアルデヒド・ケトンへの求核付加



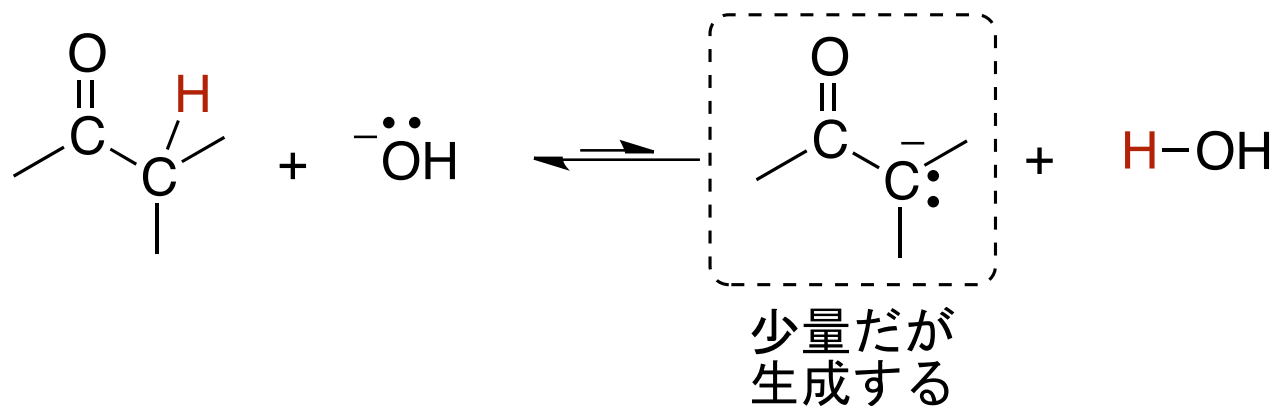
アルドール付加



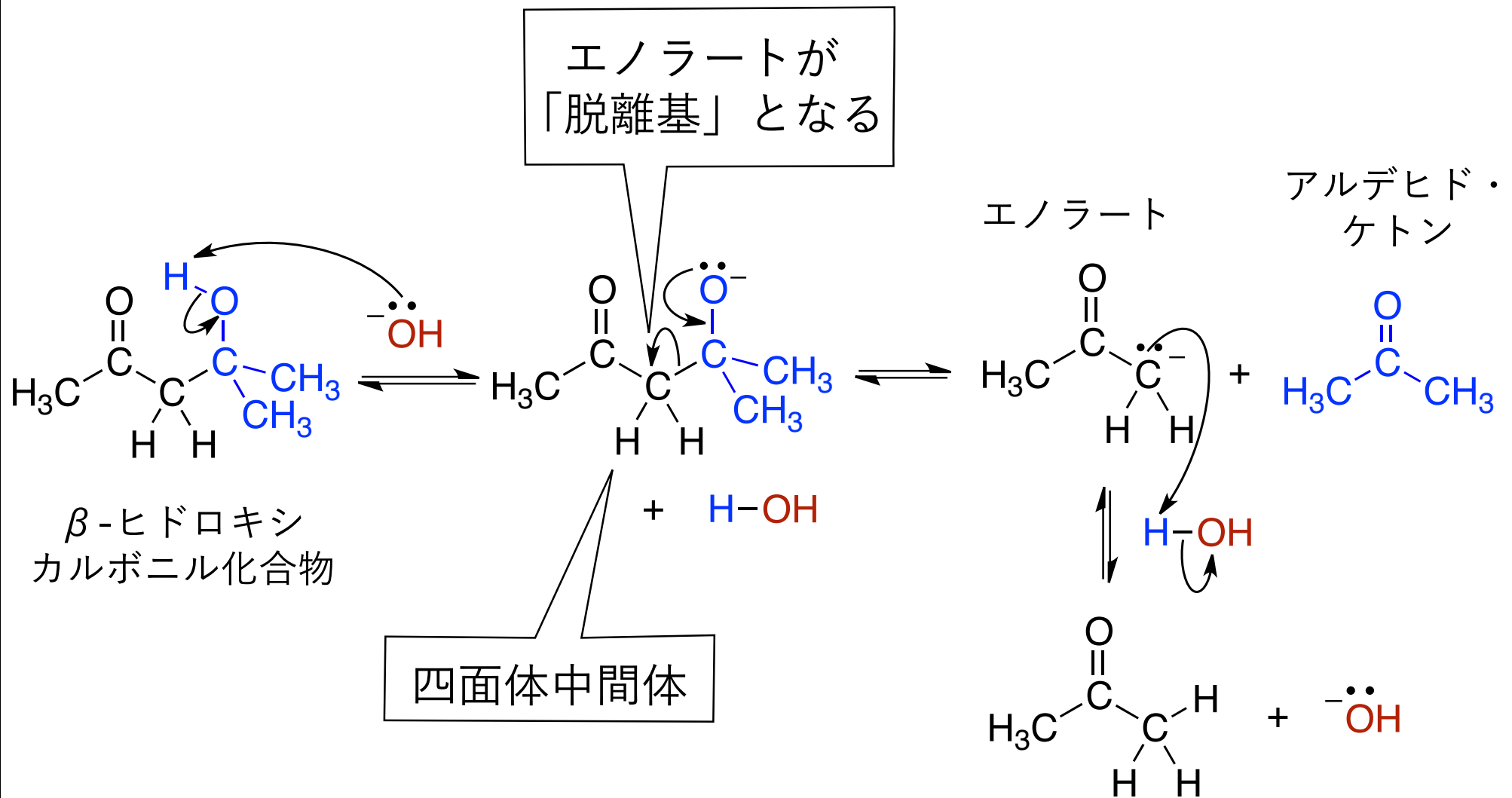
アルドール付加の塩基は触媒量で良い



※ エノラートより弱い塩基でもよい

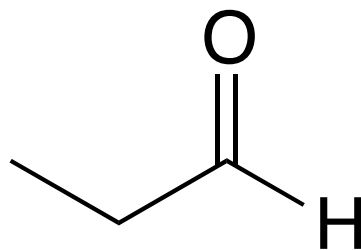


アルドール付加は可逆反応

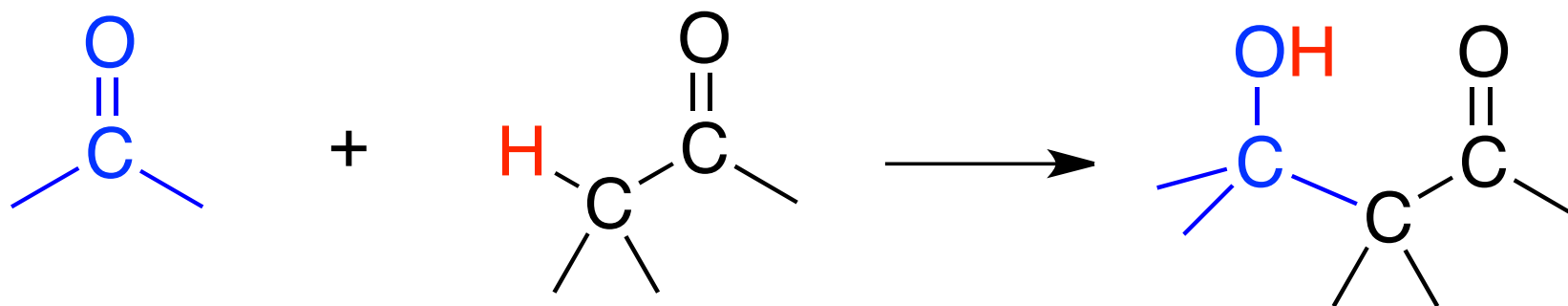


逆アルドール反応 (retro-aldol reaction)

【練習問題】プロパナル二分子によるアルドール付加の反応機構と生成物を書きなさい。



交差アルドール付加



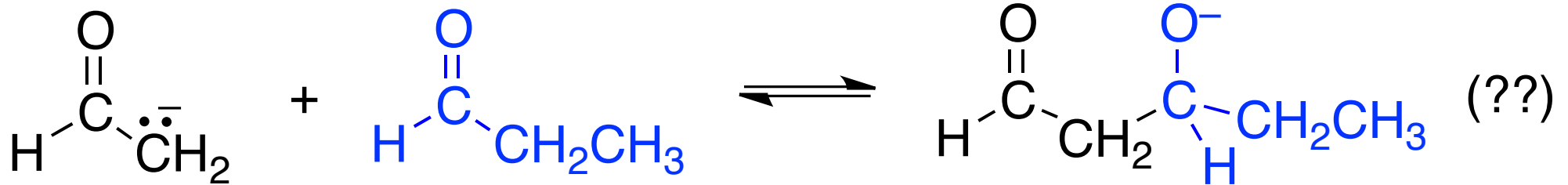
アルデヒド・ケトン

β -ヒドロキシ
カルボニル化合物

「別々の」アルデヒド・ケトンを使ったらどうなるか？



2種類のカルボニル化合物によるアルドール付加

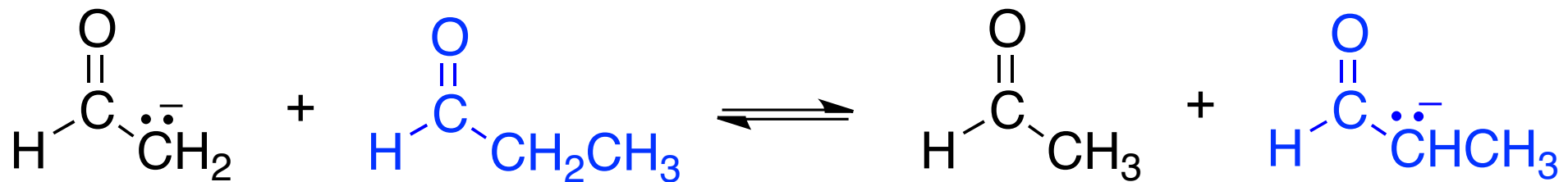


エノラート

カルボニル化合物

エノラートの
原料と異なる

2種類のエノラートの平衡混合物



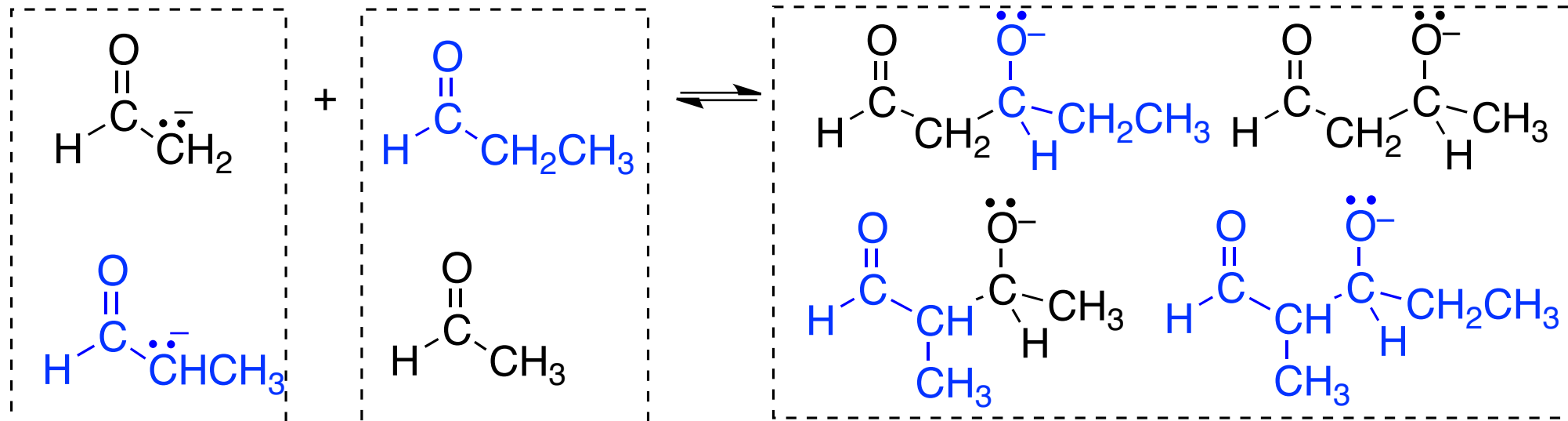
エノラート

このHを引き抜く

エノラート



交差アルドール付加：一般には有用性が低い



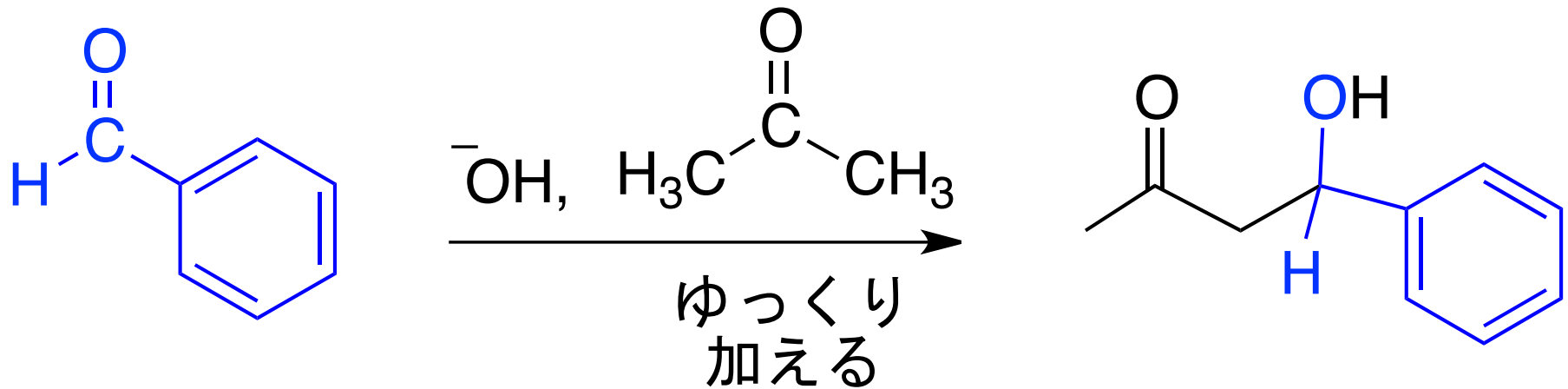
エノラート
(2種類)

カルボニル化合物
(2種類)

アルドール付加の生成物
(4種類)

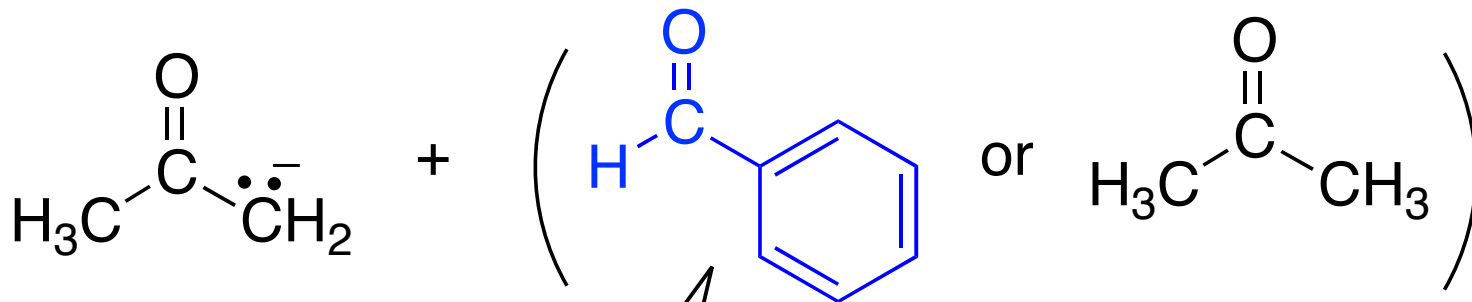


交差アルドール付加が成功する例



- α 水素を持たない
- 求核攻撃を受けやすい

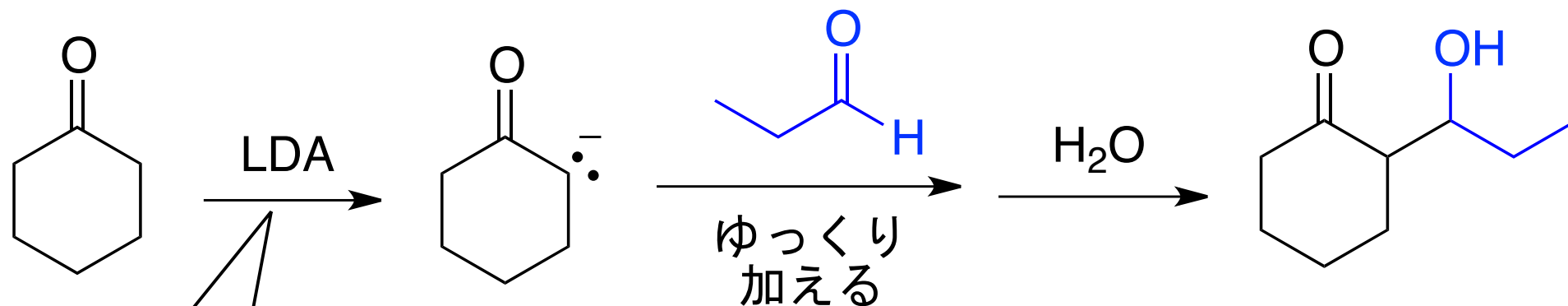
反応中の「アセトン」の濃度をなるべく低く保つ



こっちに勝たせたい

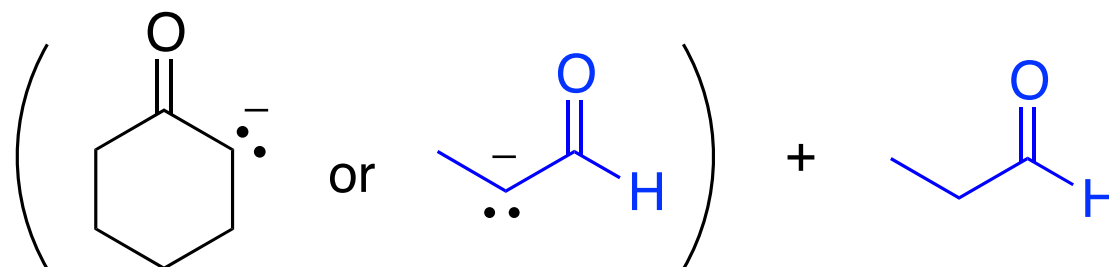


交差アルドール付加：反応物が共に α 水素を持つ場合



1 当量使う
(エノラートを
完全に作る)

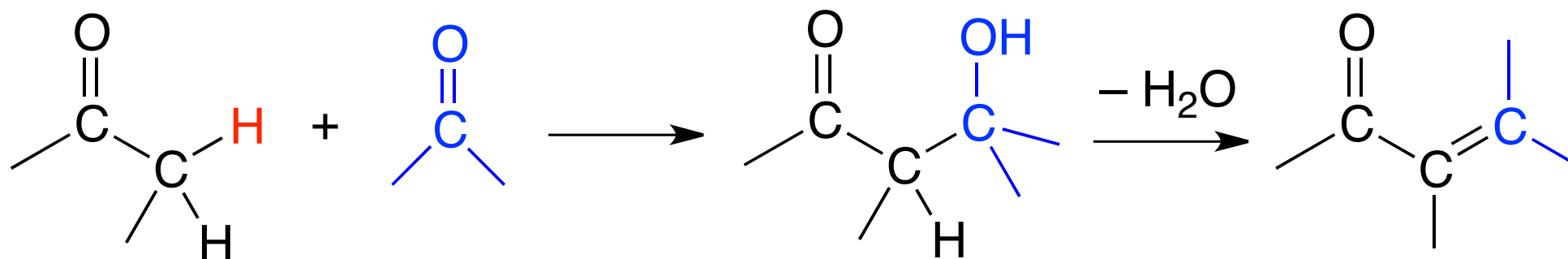
ゆっくり
加える
これ由来のエノラートの
濃度をなるべく低く保つ



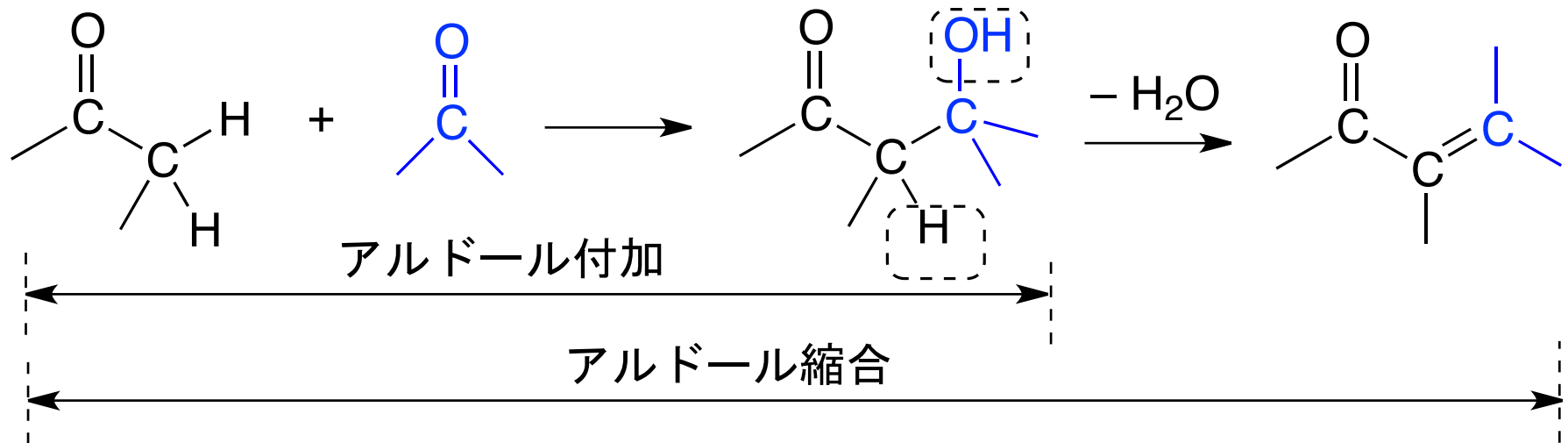
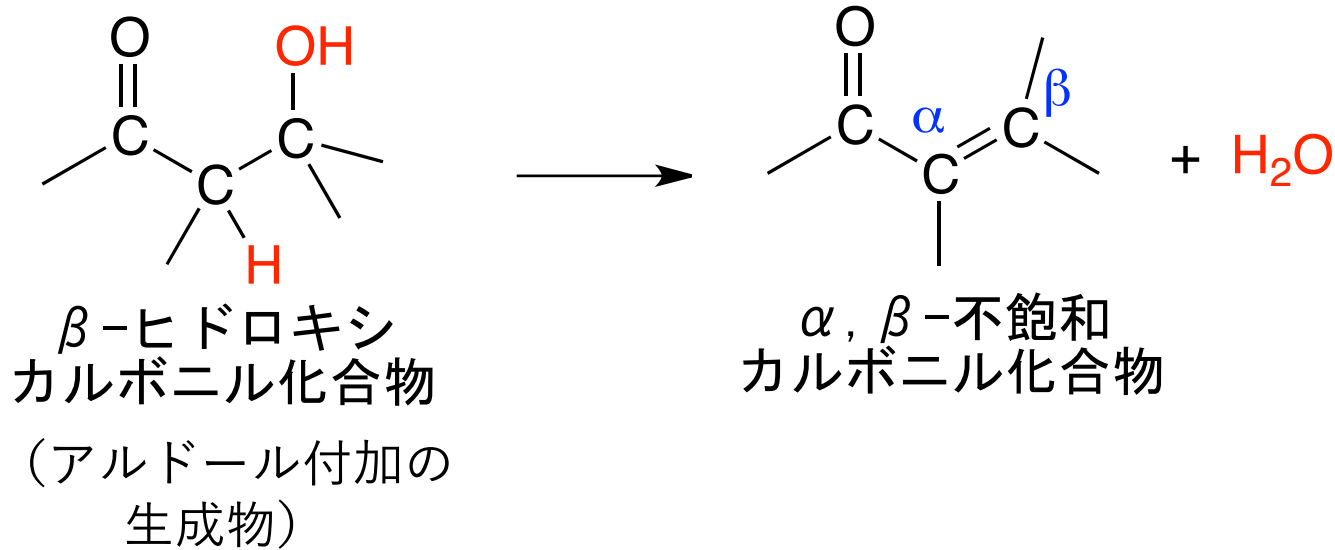
こっちに勝たせたい



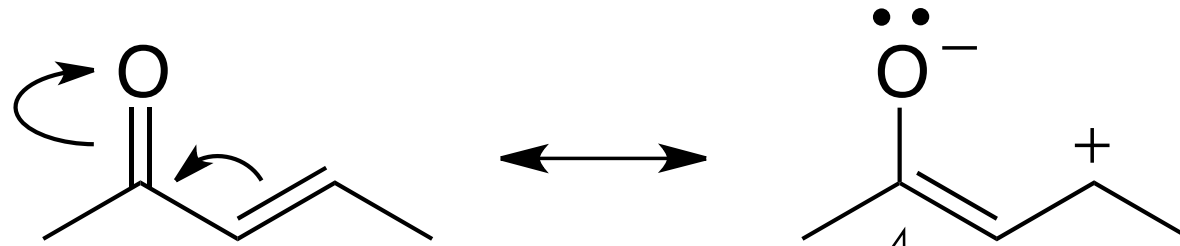
アルドール縮合



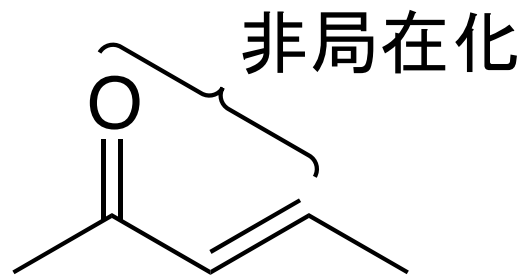
アルドール付加とアルドール縮合



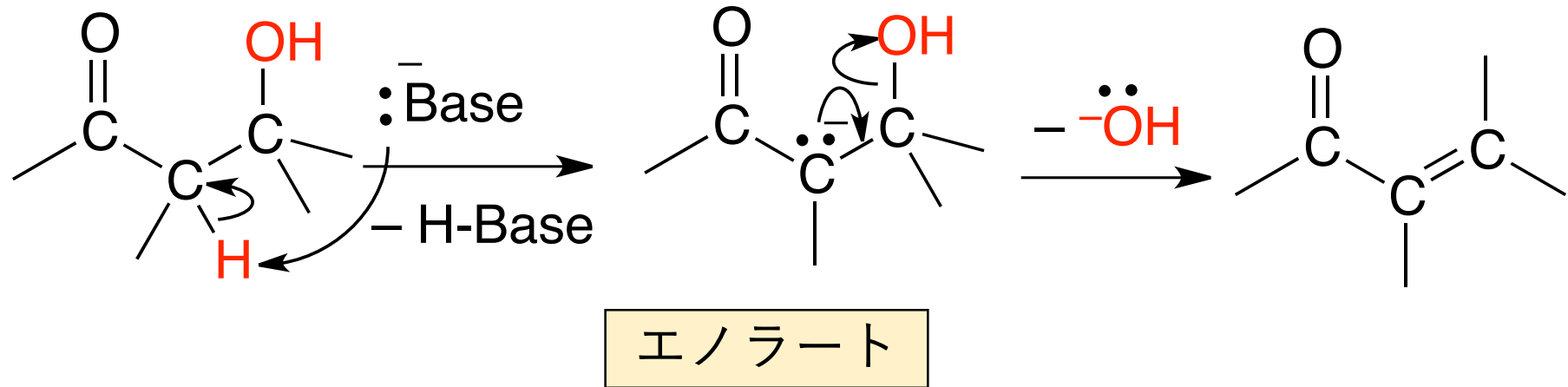
α, β -不飽和カルボニル化合物



共鳴寄与体
(電荷が分離しているが
一方は O^- なので
ある程度の寄与あり)



アルドール縮合：脱水の反応機構

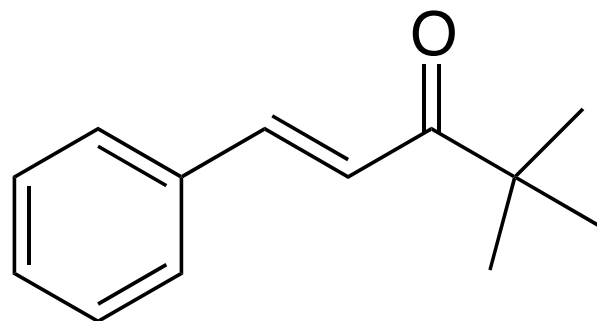


H^+ が脱離したあと X^- (脱離基) が外れる脱離反応 = E1_{cB} 機構

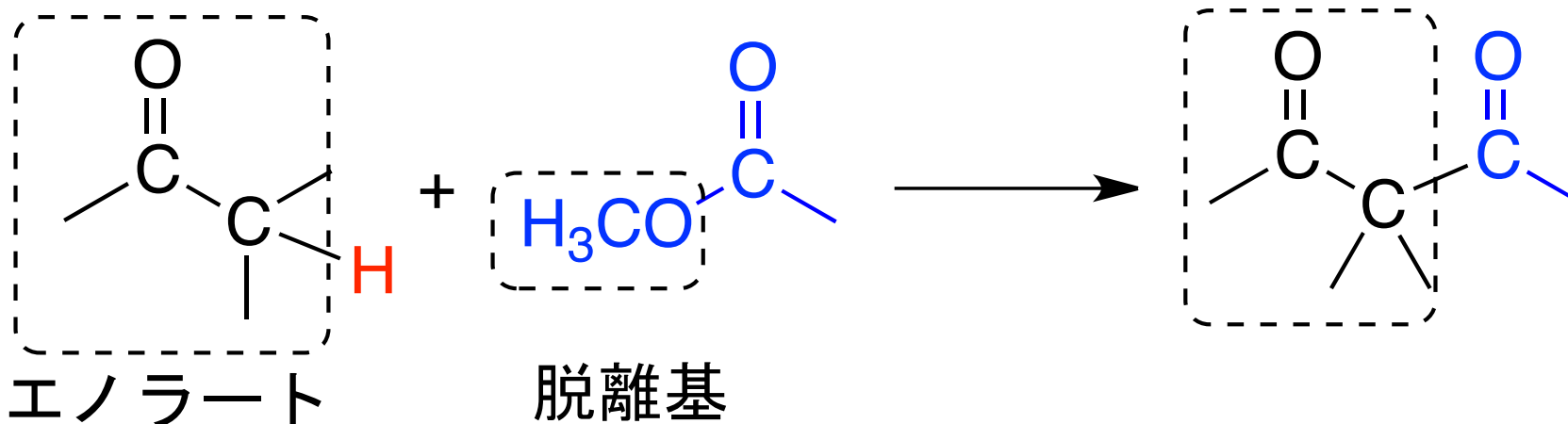
H^+ が脱離したあとのカルボアニオン (共役塩基 = conjugate base) がある程度安定なときに見られる



【練習問題】 下の化合物を交差アルドール縮合で合成したい。出発物質を書きなさい。



クライゼン縮合



エノラートによるエステルの求核アシル置換

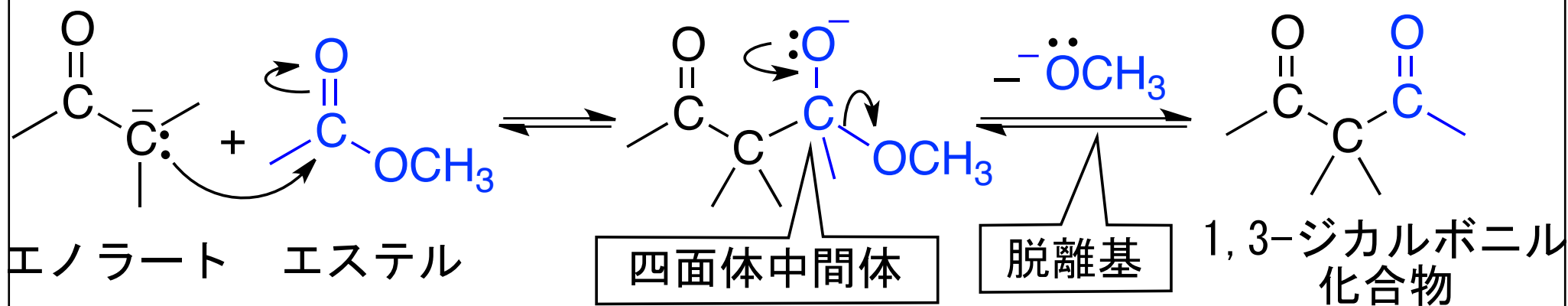


Rainer L. Claisen
(1851–1930)

Photo: public domain



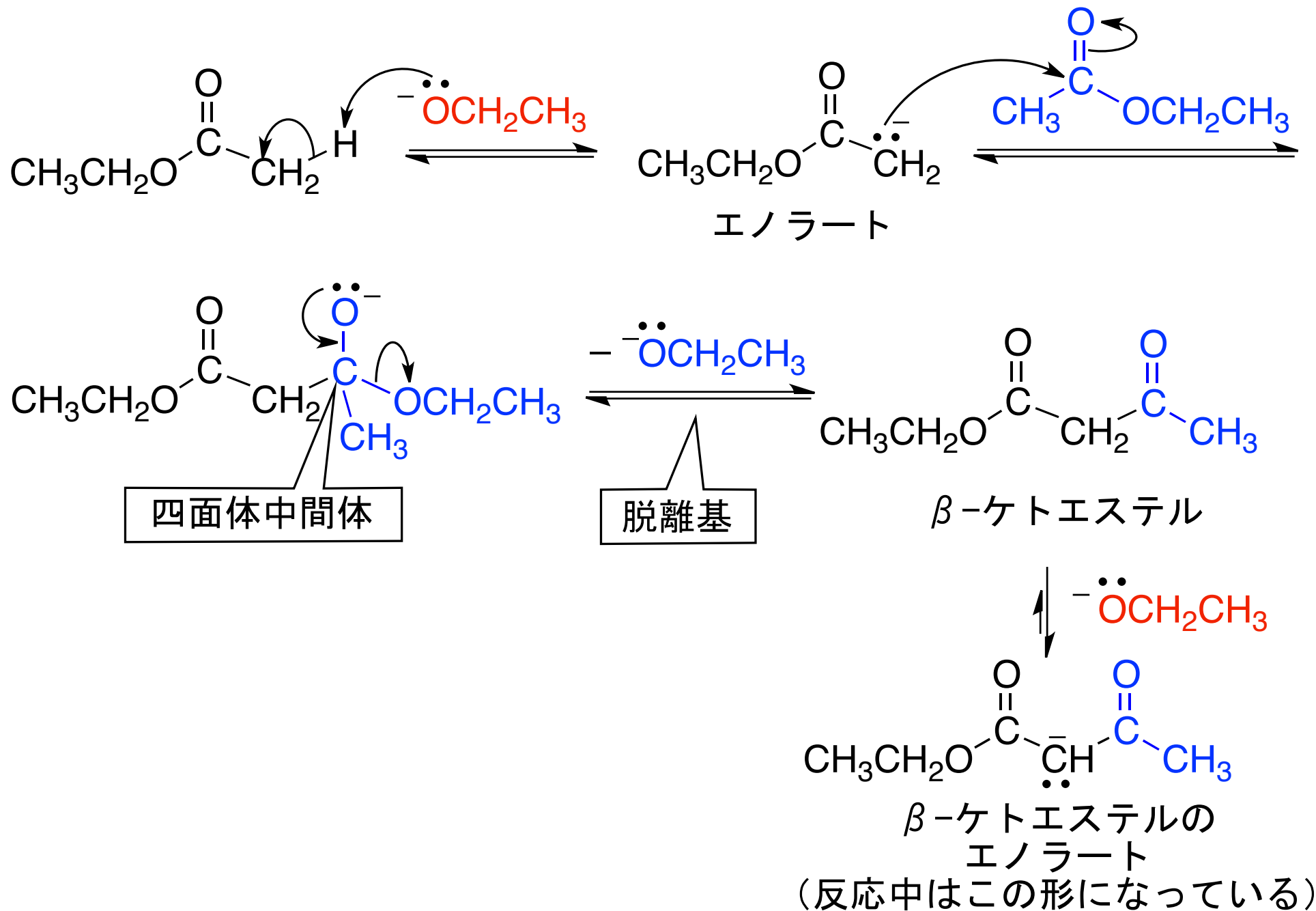
クライゼン縮合



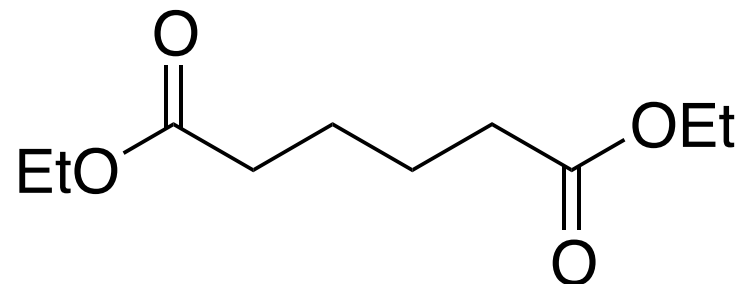
クライゼン縮合



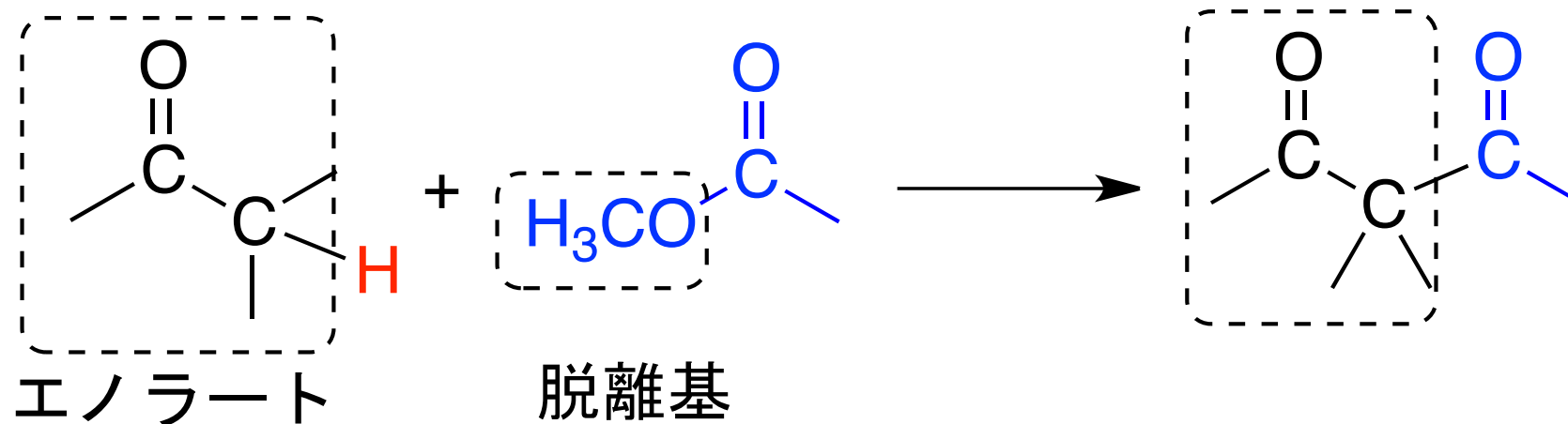
クライゼン縮合の例



【練習問題】 下の化合物を分子内でクライゼン縮合させた。反応機構を巻き矢印で書き、生成物を示しなさい。



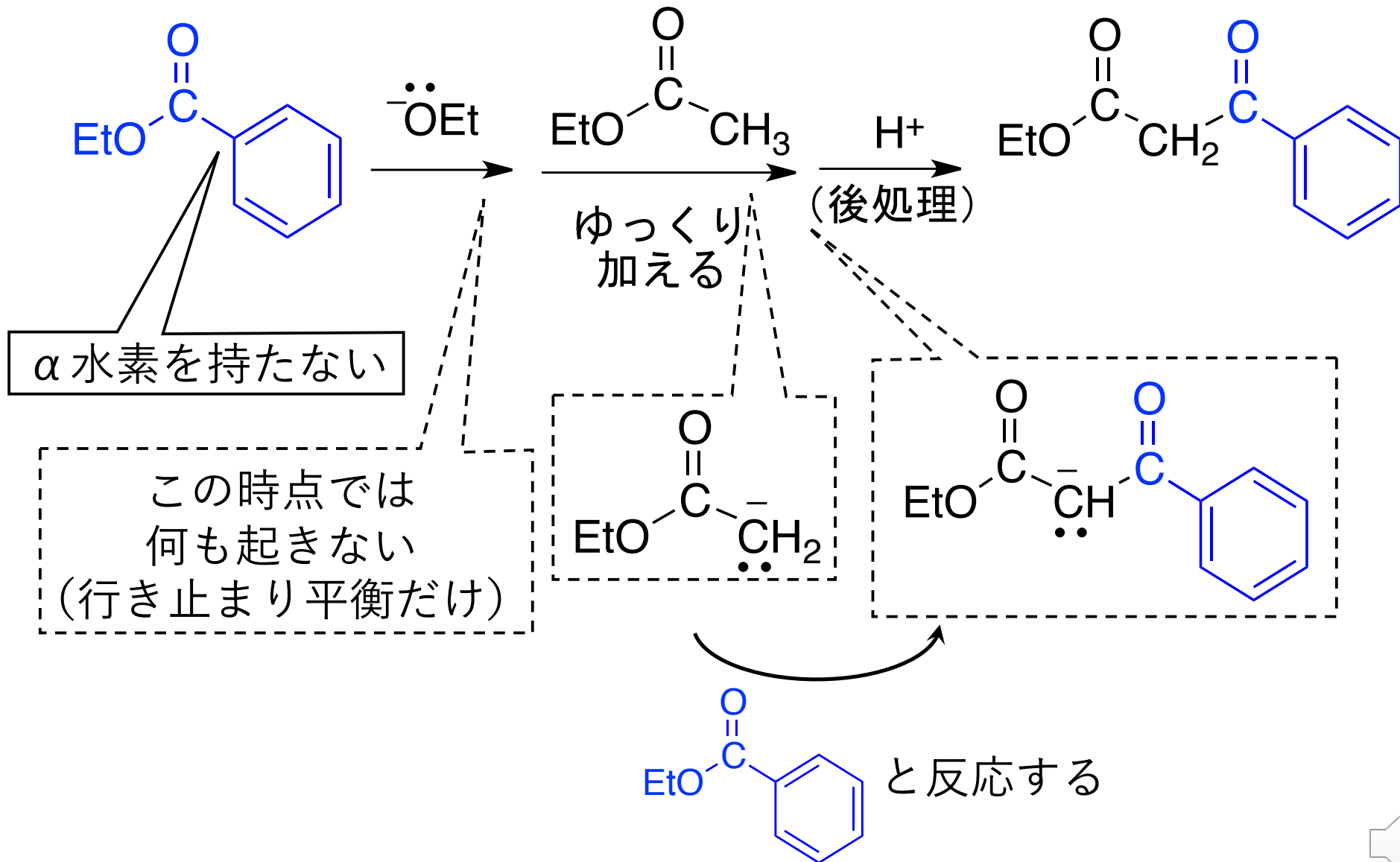
交差クライゼン縮合・その他の交差縮合



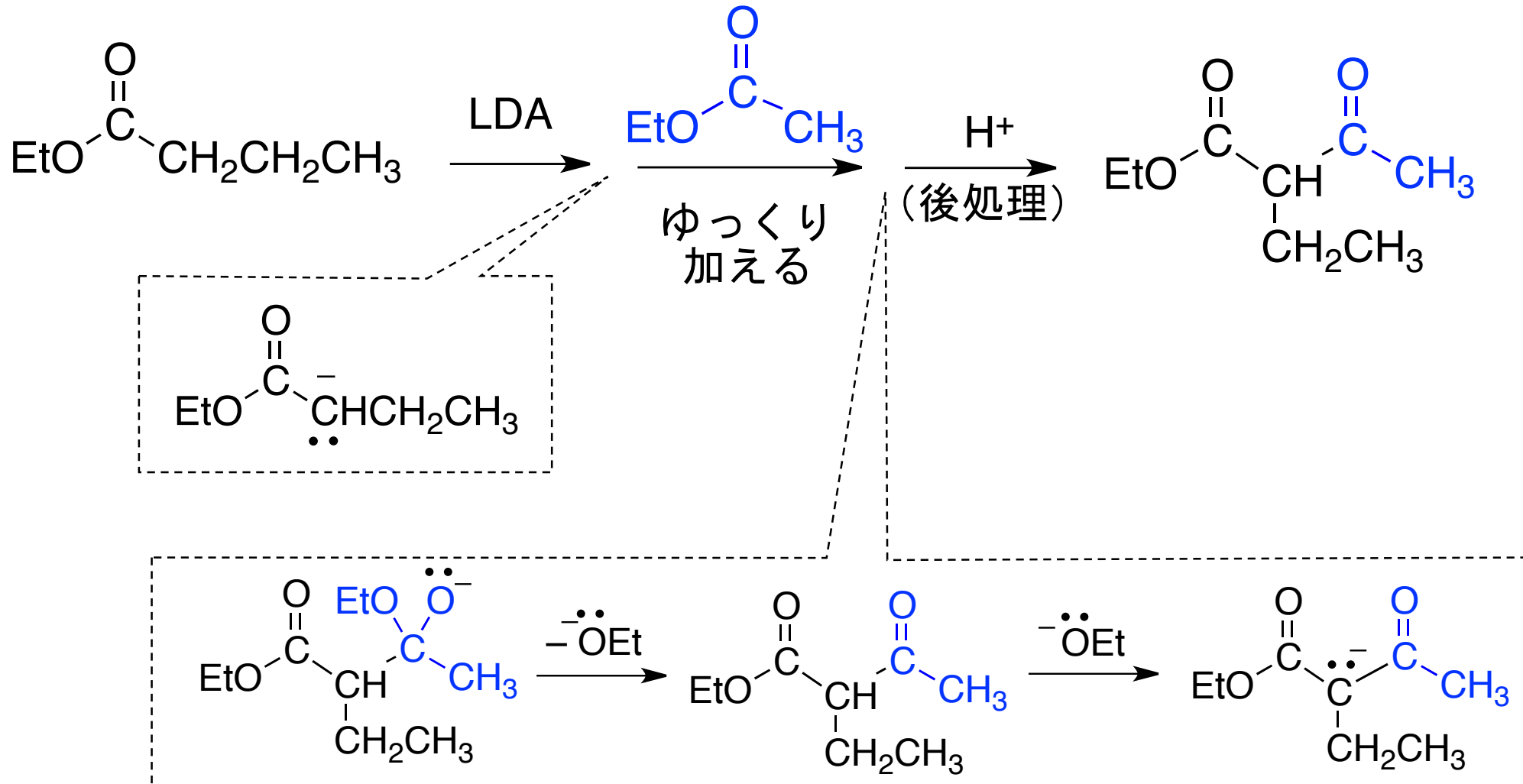
「エノラート」と「エステル」が別物質の場合



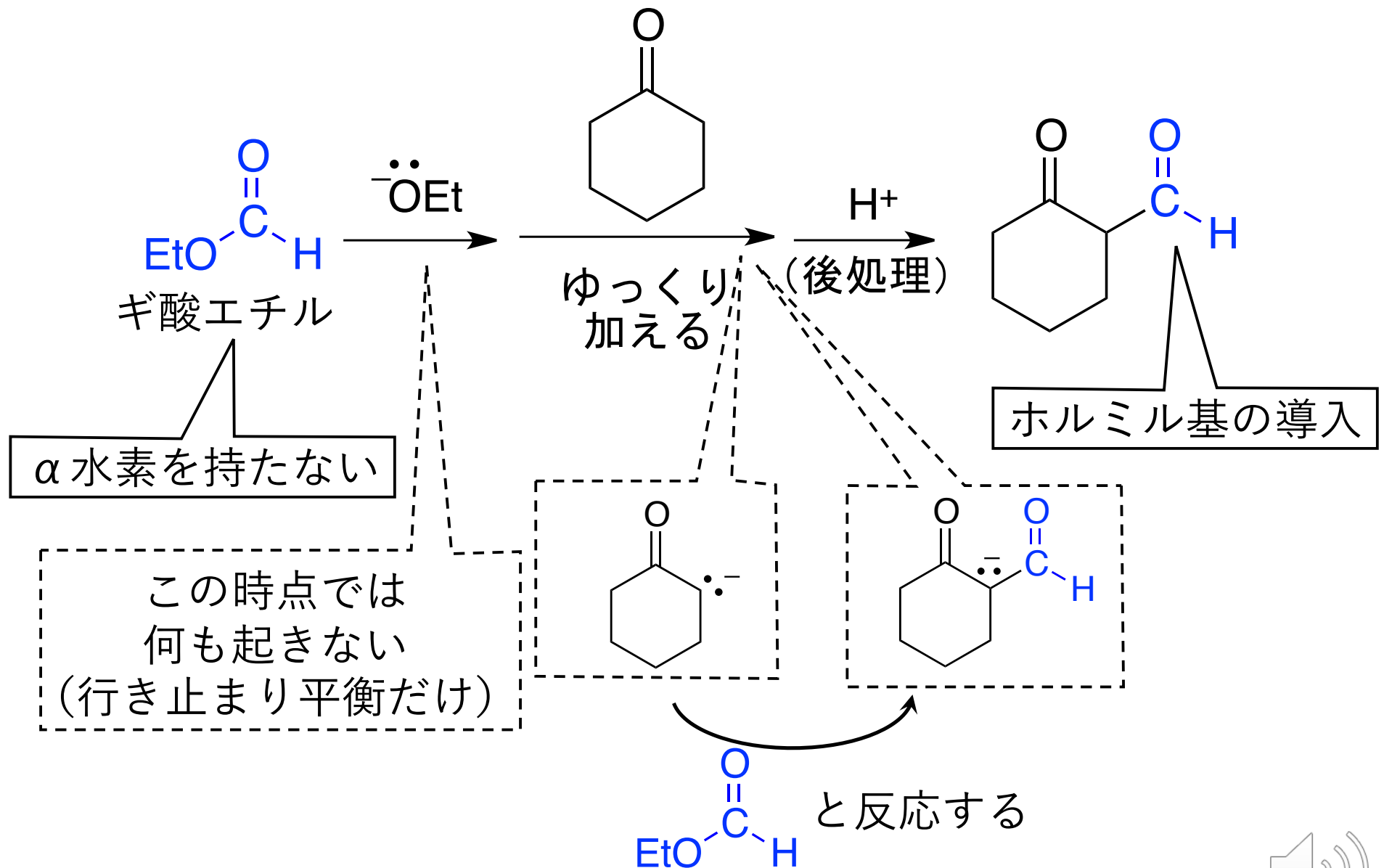
交差クライゼン縮合 (1)



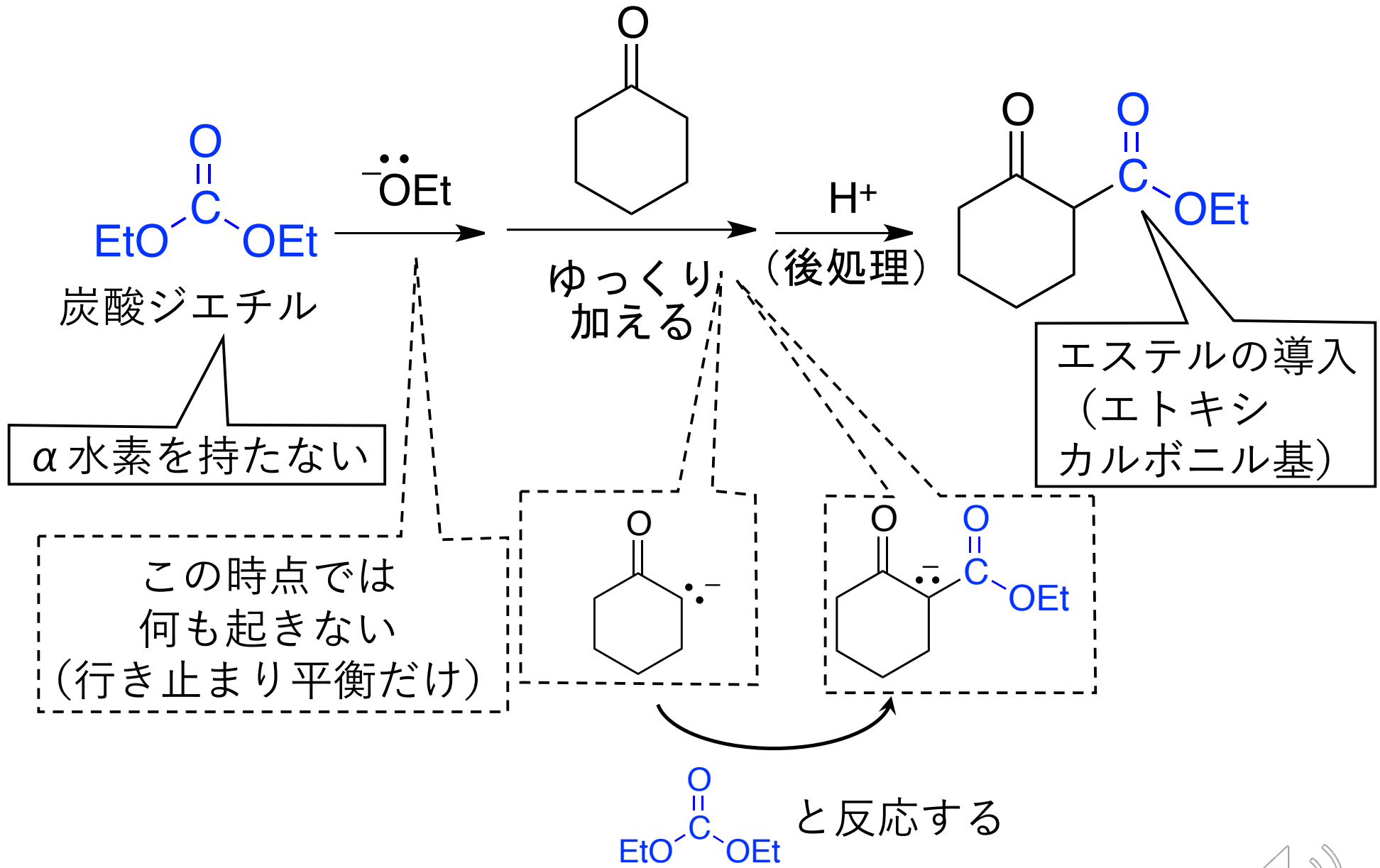
交差クライゼン縮合 (2)



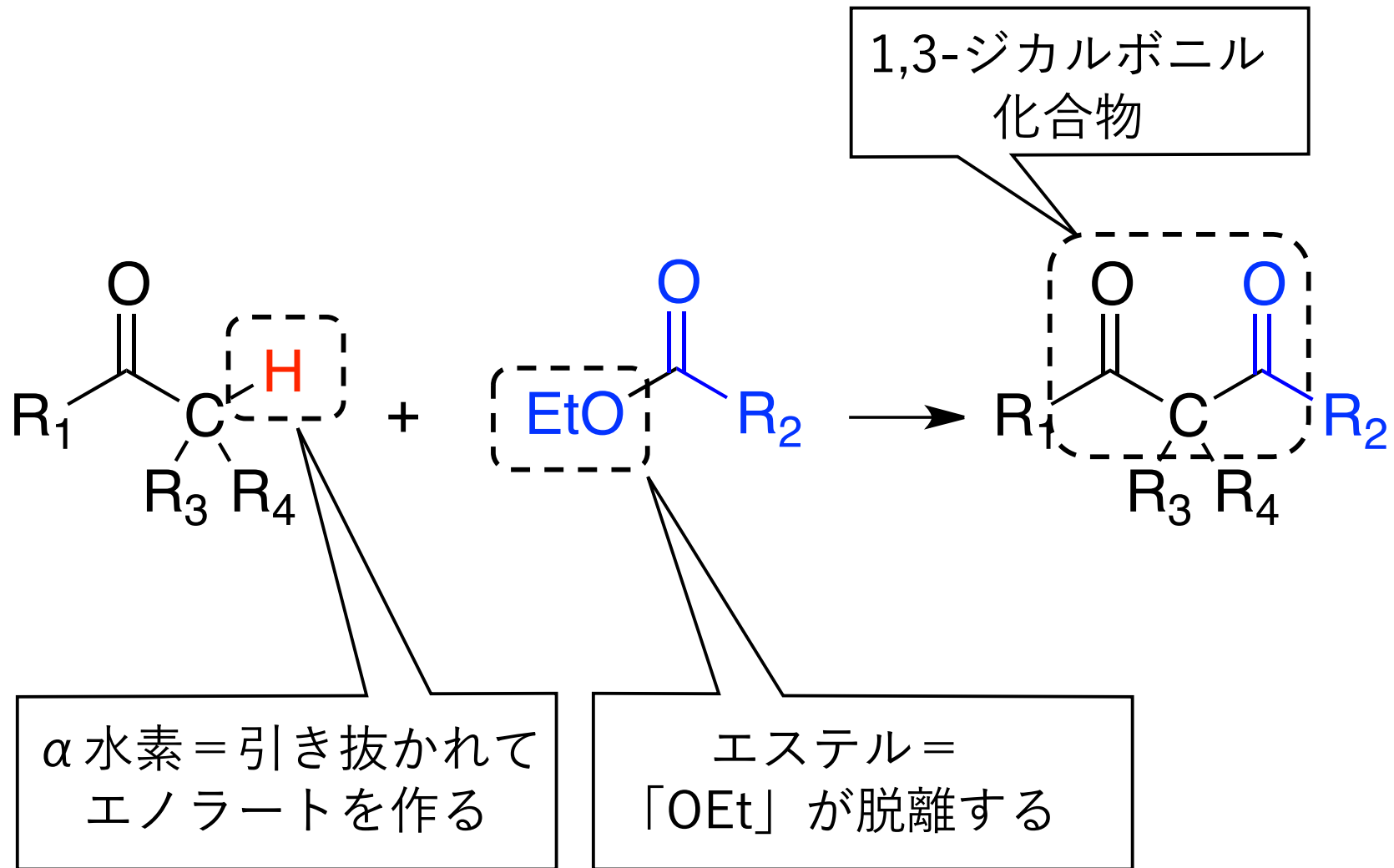
ケトンのエノラートとエステルの交差縮合 (1)



ケトンのエノラートとエステルの交差縮合 (2)



クライゼン縮合の総括



【練習問題】 下の化合物を交差クライゼン縮合で合成したい。出発物質を書きなさい。

