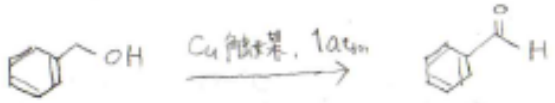
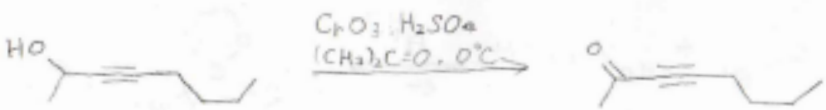
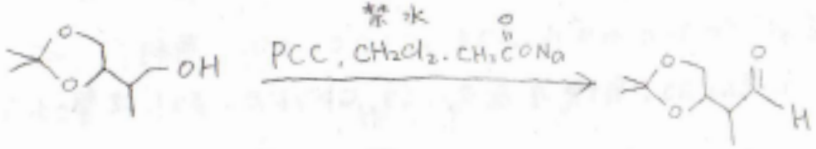
☆合成法

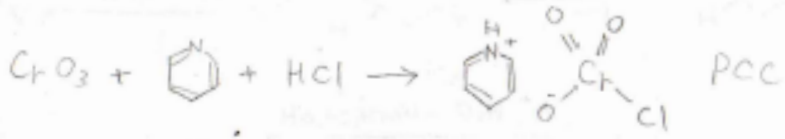
・空気による酸化

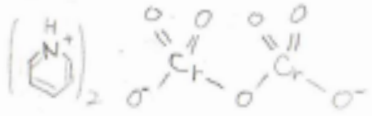


・クロム(VI)反応剤を用いたアルコールの酸化



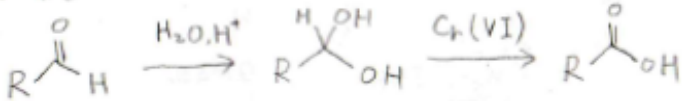




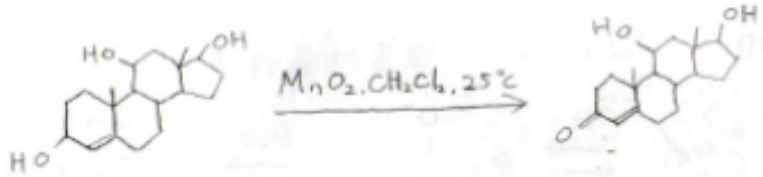


ニクロム酸ピリジニウム(PDC)
中性条件で使用可能
DMF中ではカルボン酸まで過剰酸化

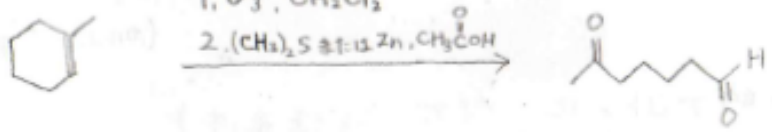
水があるとカルボン酸まで過剰酸化される



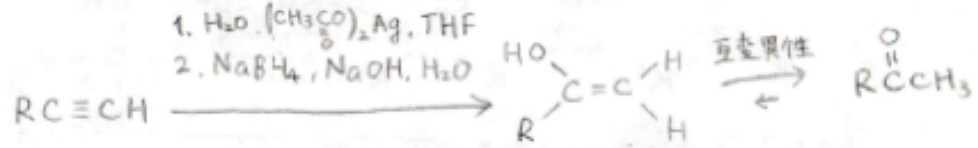
・アリルアルコールの選択的酸化

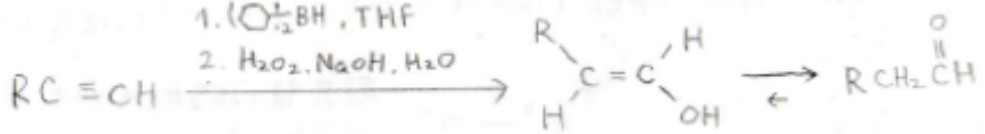


・オゾン分解

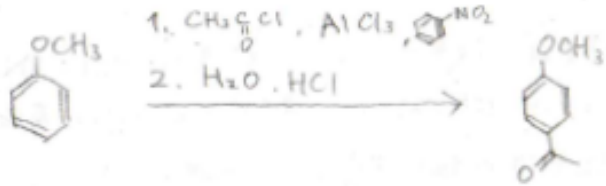


・アルキンの水和



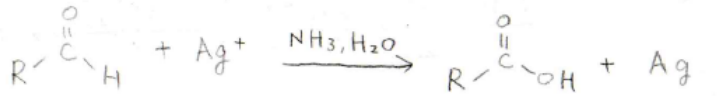


・Friedel-Crafts アシル化

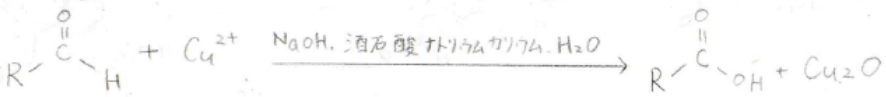


☆アルデヒドの検出方法

・Tollens試験

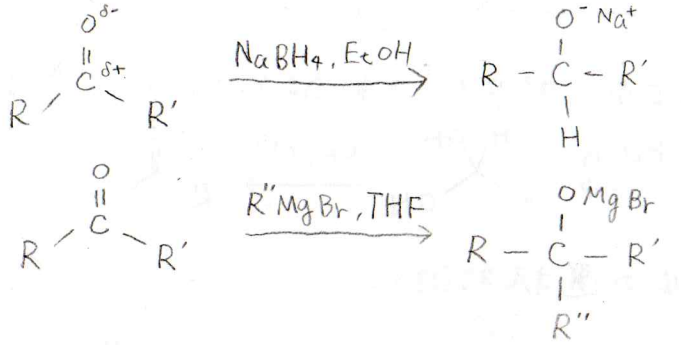


・Fehling試験

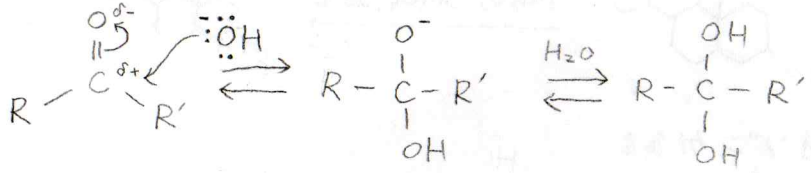


☆付加反応

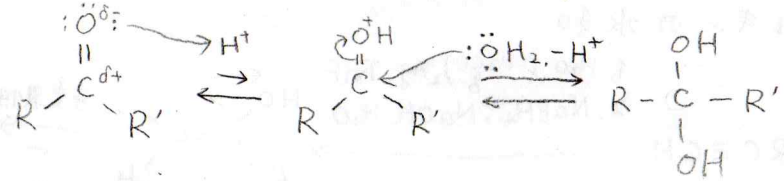
①極性の高い反応剤とのイオン的付加反応



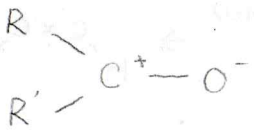
②求核付加－プロトン化（塩基性条件）



③求電子的プロトン化－付加（酸性条件）



ホルムアルデヒドおよび電子求引性基をもつアルデヒドは右へ偏り、
それ以外のアルデヒドでは平衡定数は1に近い。ケトンは左へ偏る。



超共役によるカルボカチオンの安定化と同じ

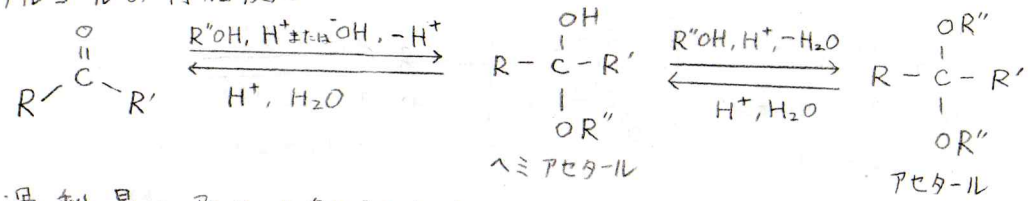
$R_2C{=}O^+H$ の pK_a は、およそ－8～－7で、多くはプロトン化していない。

求核剤は、②では OH^- であるのに対し、③では H_2O であり、反応速度が異なる。

酸性条件は、塩基性の強い求核剤には適さない。

容易に脱水が起こるため、ジェミナルジオールの単離は不可能。

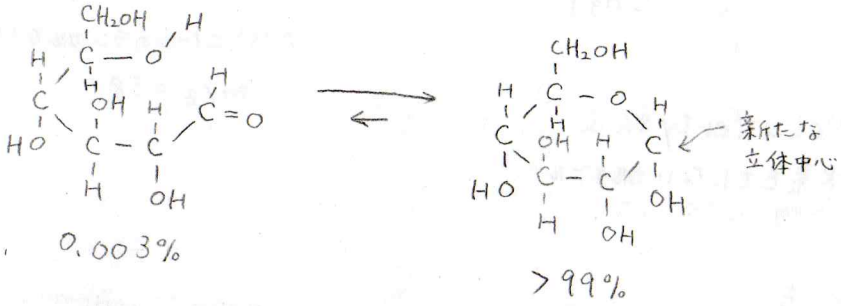
・アルコールの付加反応



過剰量のアルコールを加えたり、水を除去することで、平衡は右へ偏く。

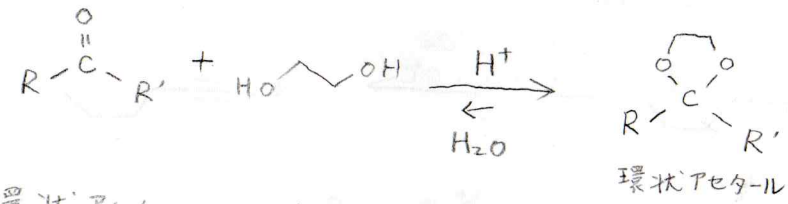
触媒である酸を中和すれば、アセタールを単離できる。

ヘミアセタールの単離は、カルボニルの反応性が高いとき、または五員環や六員環を形成するときだけ例外的に可能。



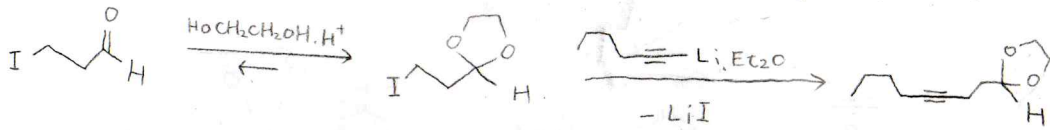
0.003%　　>99%

反応性が低いアセタールはカルボニルの保護基となる。

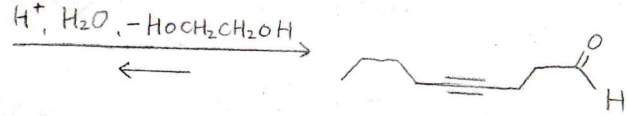


非環状アセタールの生成よりもエントロピー的に有利

塩基性反応剤、有機金属反応剤、ヒドリド反応剤に攻撃されなくなる

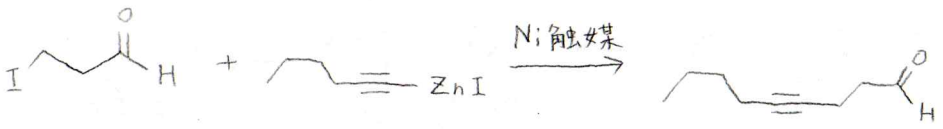


（続き）

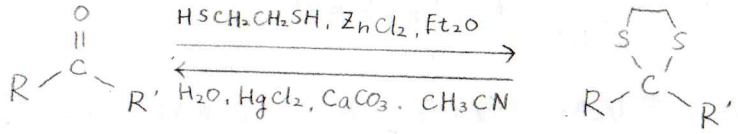


α位の反応も起こらなくなる

※保護しない方法



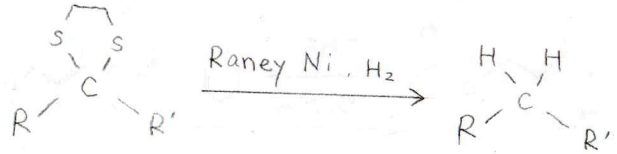
・環状チオアセタール化



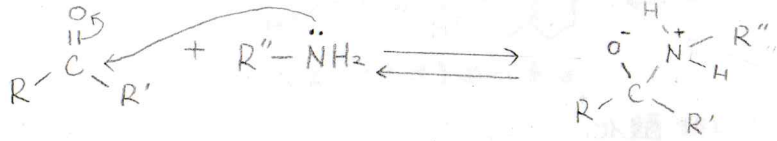
酸性水溶液中でも脱保護されない.

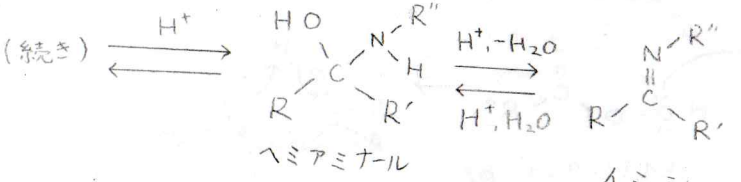
同一分子内の2つのカルボニル基を異なるタイミングで脱保護できる.

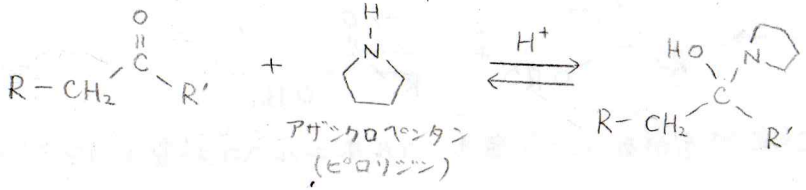
カルボニル基をメチレン基へ還元する反応にも利用される.

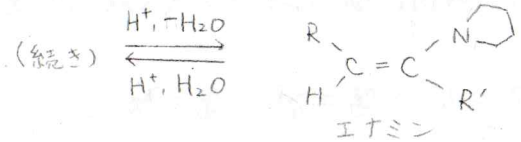


・アミンの付加反応

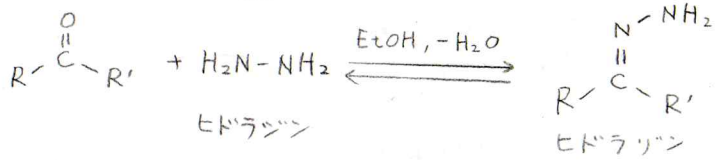


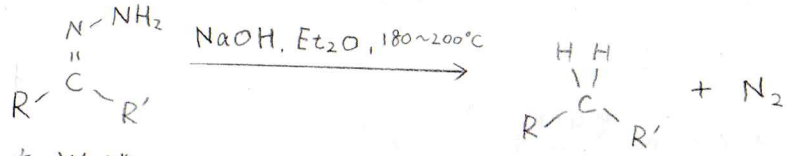




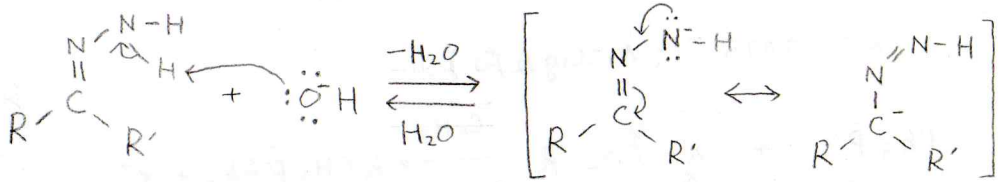


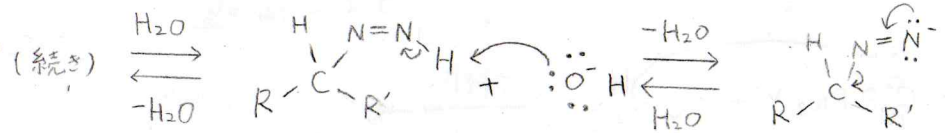
・Wolff-Kishner 還元

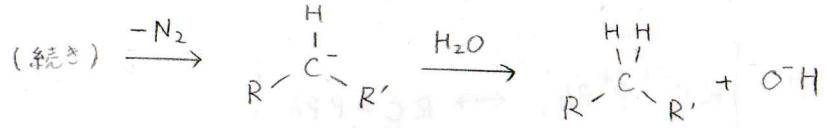




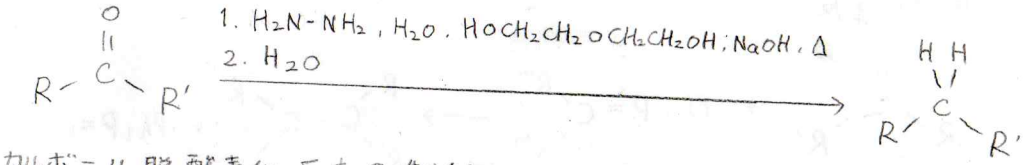
反応機構







実際には、ヒドラゾンを単離しないことが多い



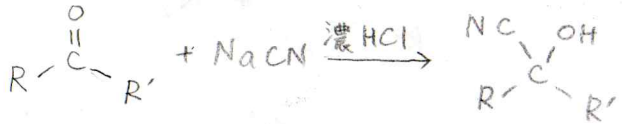
カルボニル脱酸素化反応の制約

- パラジウム触媒 + H_2 → 多重結合水素化の可能性
- ヒドリド還元剤 + ハロゲン化水素 → 脱プロトン化、求核攻撃の可能性
- Clemmensen 還元 → 酸性条件、水銀の毒性
- チオアセタール脱硫還元 → 多重結合水素化の可能性
- Wolff-Kishner 還元 → 塩基性条件、高温

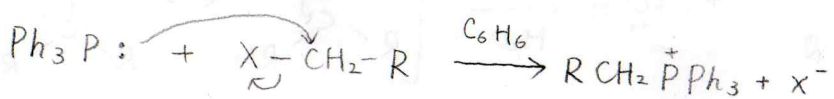
・シアン化水素の付加反応

シアノヒドリン

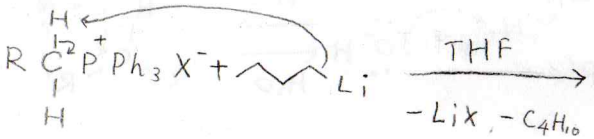
より一般的な方法

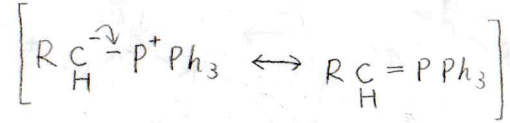


・リンイリドの付加反応（Wittig反応）



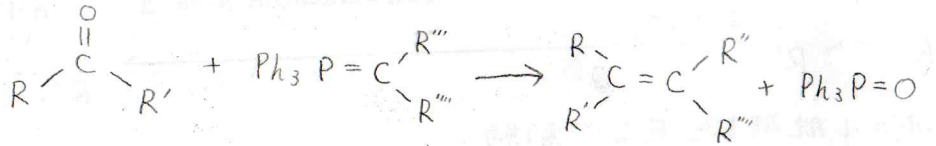
ホスホニウム塩





リンイリド

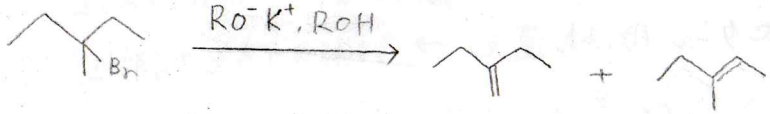
Wittig反応



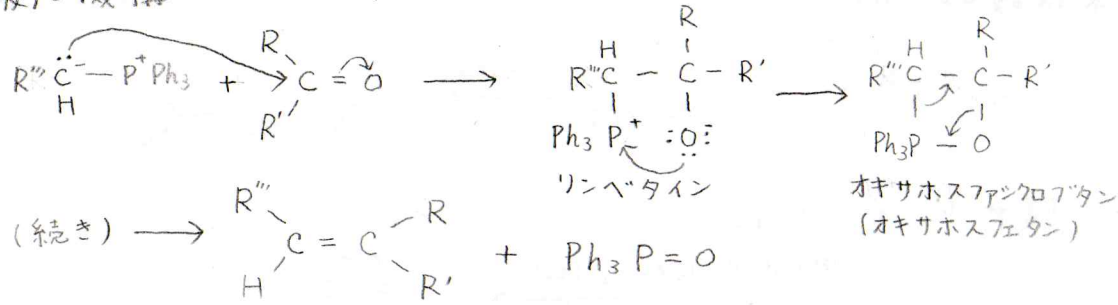
アルケン

トリフェニルホスフィンオキシド

脱離反応とは異なり、二重結合の位置が決まっている



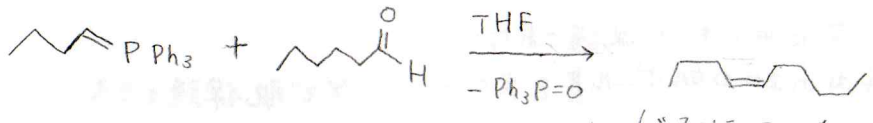
反応機構



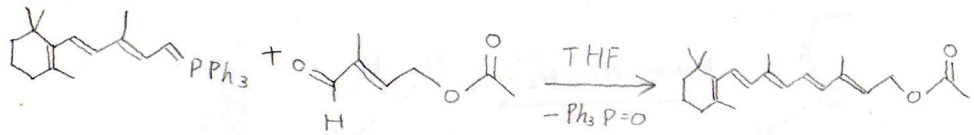
リンベタイン

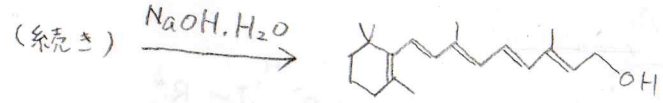
オキサホスファシクロブタン（オキサホスフェタン）

非共役イリド → シス、Z選択的、共役イリド → トランス、E選択的となる。



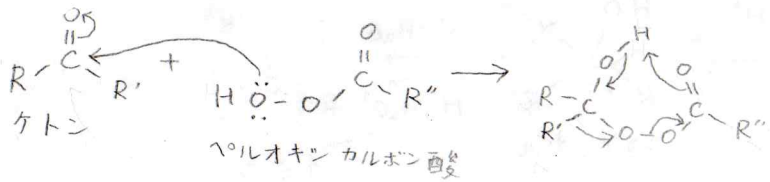
（シス：トランス＝6：1）



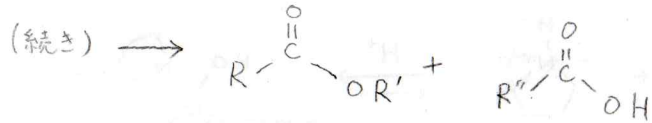


レチノール（ビタミンA）

☆ Baeyer-Villiger 酸化



ケトン　　ペルオキシカルボン酸

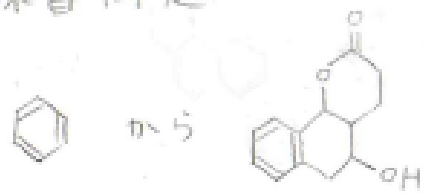
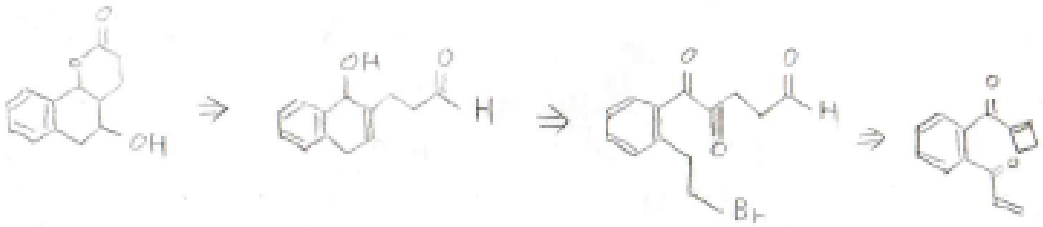
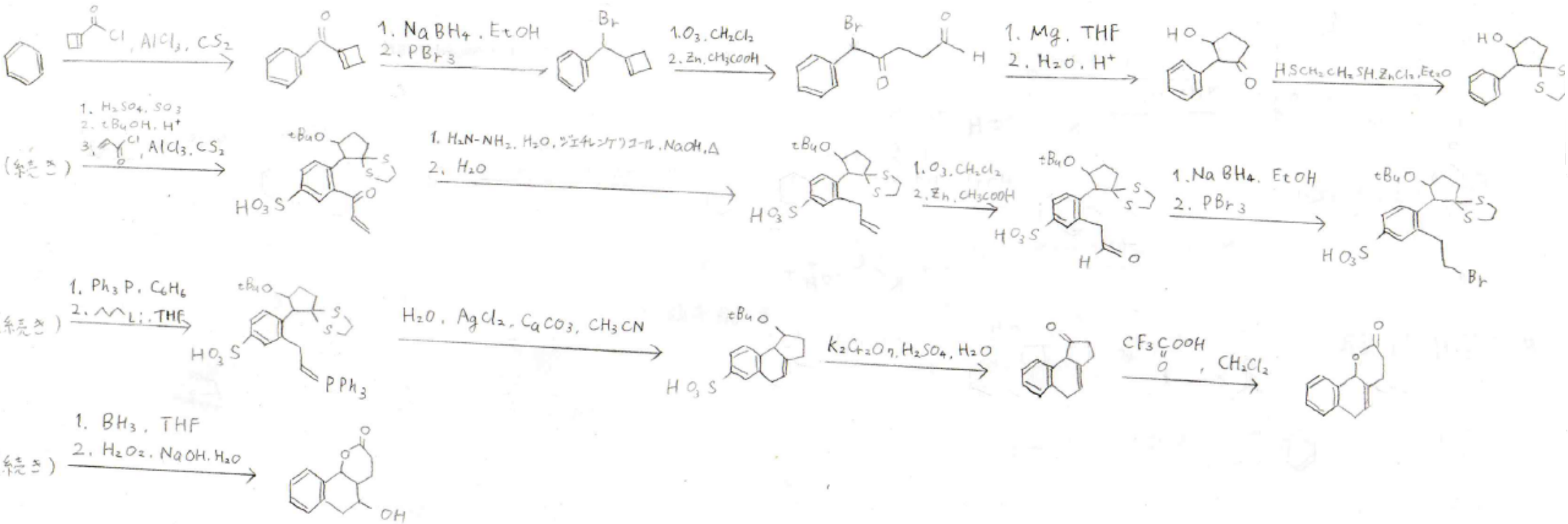


ケトンに C=C 結合があった場合も、カルボニルへの攻撃が起きやすい。

移動するアルキル基は、転位傾向に従うため、一方の生成物が選択的に得られる。

メチル ＜ 第一級 ＜ フェニル ≒ 第二級 ＜ 第三級

☆ 練習問題


から
を合成するには？

答え