

### 4750 アルデヒド・ケトンの反応

カルボニル基 (C=O) への求核付加反応 (3650 を参照) :

カルボニル基の C は正に分極するので, その位置に求核試薬が付加します.

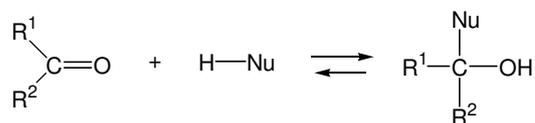


図 1. カルボニル基への求核試薬の攻撃.

求核付加反応に対する活性はアルデヒド C=O の方がケトンのそれより高くなります. 理由は, H よりアルキル基のほうが  $\sigma$  電子の供与性が大きいからです.

カルボニル基にアルコールを 1 分子付加してヘミアセタール, 2 分子付加してアセタールとなります. アセタールは, 塩基性条件では安定ですので, カルボニル基の保護に用いられます.

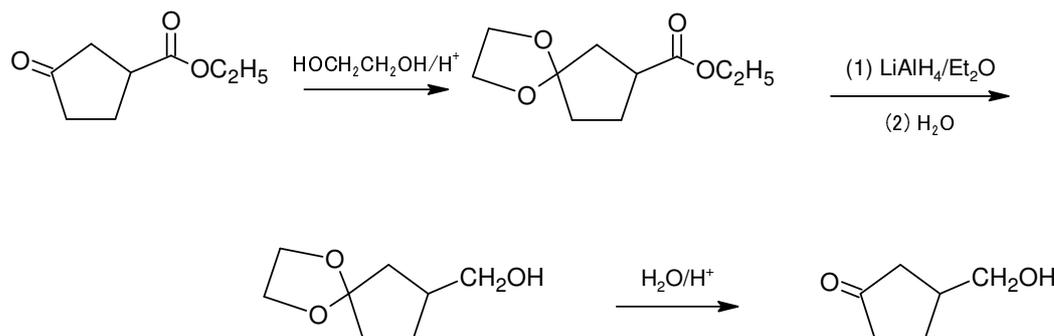


図 2. アセタール化によるカルボニル基の保護. エステルの部分をエチレングリコール (ethylene glycol) でアセタール化することで, LiAlH<sub>4</sub> による還元から保護することができる.

その他の求核試薬を付加して種々の付加体を与えます. 水を付加したものを水和物といいます. メルカプタン (R-SH) 付加してチオアセタールといい, この反応もカルボニル基の保護に用いられます.

第一級アミンを付加してアミノアルコール ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{OH})\text{NH}-\text{R}'$ ) となり, これを脱水するとイミン ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N}-\text{R}'$ ) となります. この種の反応で, ヒドロキシルアミン ( $\text{H}_2\text{NOH}$ ) と付加・縮合したものはオキシム ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NOH}$ ) といいます.

また, ヒドラジン ( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ ) と付加・縮合してヒドラゾン ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NNH}_2$ ), HCN を付加してシアノヒドリン ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$ ) となります.

$\alpha$  位に H を持つアルデヒド・ケトンは,  $\text{H}^+$  を放出したイオンが求核試薬となり, カルボニル基を攻撃して, アルドール付加・アルドール縮合反応を起こします (図 3).

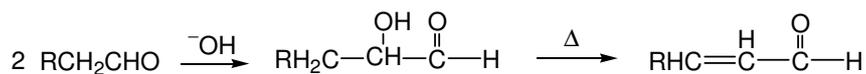


図 3. アルドール縮合.

リンイリドと反応して、アルケンを与えます (Wittig 反応, 4140 を参照).

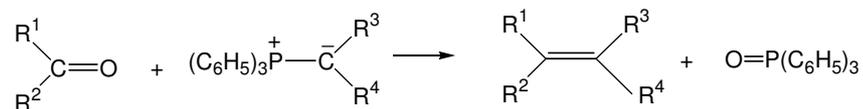


図 4. Wittig 反応.

カルボニル基は Grignard (グリニヤール) 試薬と反応して各種アルコールを与えます (3660).

#### Baeyer-Villiger 酸化

カルボニル化合物を過酸で酸化すると転位反応を起こしカルボン酸エステルへ変化する.

この反応を Baeyer-Villiger 酸化反応とよびます (3730 を参照).

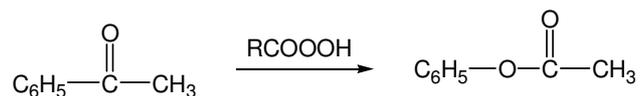


図 5. バイヤー・ビリガー反応の例. メチル基に比べてフェニル基のほうが転位しやすい.

このはんのうで, 転位のしやすさは:

H > フェニル > 第三級アルキル > 第二級アルキル > 第一級アルキル > メチル

の順になります.