

## ここにタイトルを記入

SUZUKEN

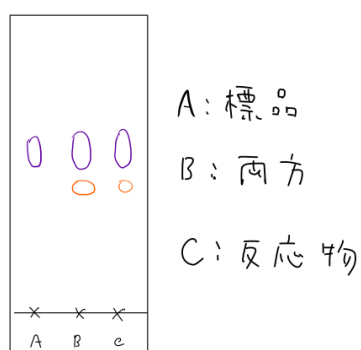
### 1 日目

diethyl malonate に  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{AcOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  を加えて、diethyl isonitrosomalonate を合成する反応を行った。

### 結果

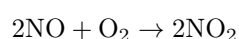
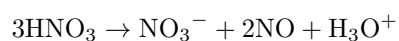
$\text{NaNO}_2$  25 g を 10 等分してフラスコに入れていくと、始めは透明だった液体が白く濁り始め、次第に黄色く変化していった。また、3 口フラスコのスリの付近にも黄色い付着物が観測された。最後に分液ロートに移すと黄色い油状の上層と、白濁した下層に分離したことが確認された。

### TLC



### 考察

フラスコのスリが黄色く変色したのは  $\text{NaNO}_2$  由来の亜硝酸が以下の反応式に示すような不均化反応によって二酸化窒素に変化し、ガラスやその内部に付着する有機化合物に沈着したからであると考えられる。

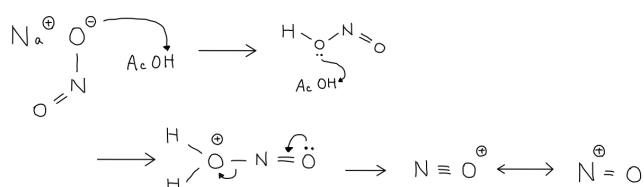


今回の反応において  $\text{NaNO}_2$  を 10 分割して加えたり、diethyl malonate に対して三等量ほど用意されていたのは、この不均化反応によって失われる亜硝酸とそれに付随する  $\text{NO}^+$  の不足を補うためである。

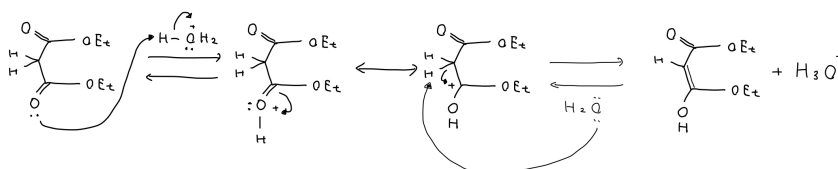
## 課題

### (1) 反応機構

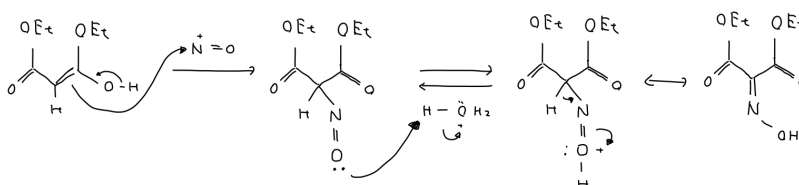
#### 1. $\text{NO}^+$ を生じさせる



#### 2. diethyl malonate がエノール形に互変異性化する



#### 3. エノール形に $\text{NO}^+$ が反応して diethyl isonitrosomalonate が生じる



また、 $\text{C}=\text{C}$  結合より  $\text{C}=\text{O}$  結合  $\text{NO}$  方が強いことから、一般的にはエノール形よりケト形の方が安定であるが、今回用いた diethyl malonate のような  $\beta$ -ジカルボニル化合物は図のように分子内水素結合と共役による  $\pi$  電子の非局在化によって安定するので、エノール形の方が割合が高くなることもある。

