

天然物合成化学教室 実習レポート

10191043 鈴木健一

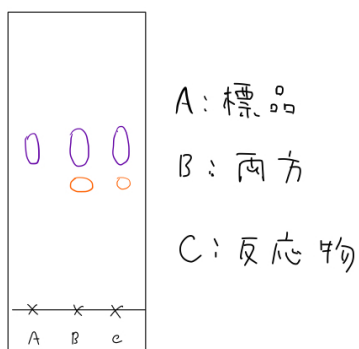
1 日目

diethyl malonate に NaNO_2 , AcOH , H_2O を加えて、diethyl isonitrosomalonate を合成する反応を行った。

結果

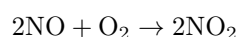
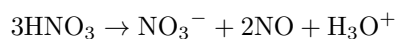
NaNO_2 25 g を 10 等分してフラスコに入れていくと、始めは透明だった液体が白く濁り始め、次第に黄色く変化していった。また、3 口フラスコのスリの付近にも黄色い付着物が観測された。最後に分液ロートに移すと黄色い油状の上層と、白濁した下層に分離したことが確認された。

TLC



考察

フラスコのスリが黄色く変色したのは 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。

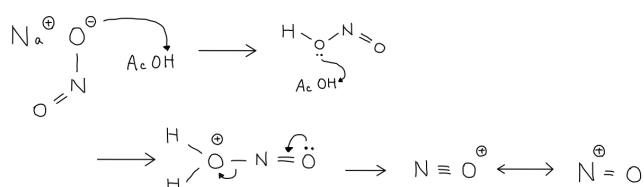


今回の反応において NaNO_2 を 10 分割して加えたり、diethyl malonate に対して三等量ほど用意されていたのは、この不均化反応によって失われる亜硝酸とそれに付随する NO^+ の不足を補うためである。

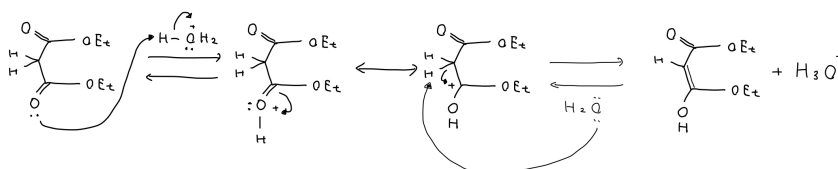
課題

(1) 反応機構

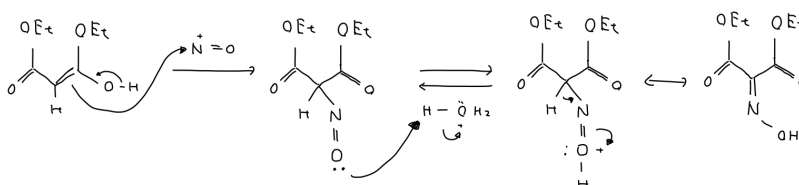
1. NO^+ を生じさせる



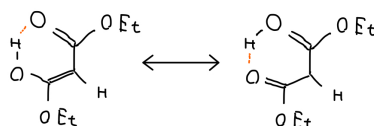
2. diethyl malonate がエノール形に互変異性化する



3. エノール形に 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 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 β -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 π 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。



2 日目

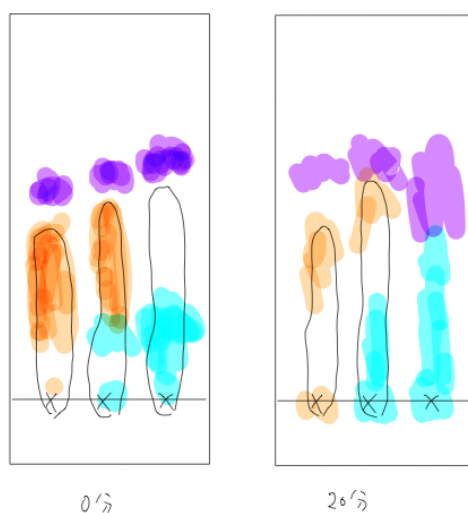
diethyl isonitrosomalonnate に亜鉛と酢酸、無水酢酸を加えて diethyl 2-acetamidometanole を合成した。

結果

三頸フラスコ内で diethyl isonitrosomalonnate に酢酸と無水酢酸を加えた後、亜鉛 30 g を 10 等分して加えていくと溶液が亜鉛で灰青色に染まり、溶液の温度が 67 度まで上昇した。その後も亜鉛を加える度に溶液の温度が上昇し反応が起きていることが確認された。

TLC

左の図が最後に亜鉛を加えた時のもの、右が 20 分後のものである。また、スポットは右から順に「出発物質、両方、生成物」である。

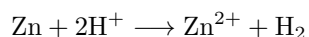


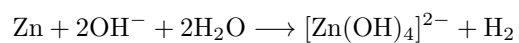
考察

TLC の結果からもわかるように最後に亜鉛を入れた時点で反応物である diethyl isonitrosomalonnate はなくなっており、代わりに生成物の diethyl 2-acetamidometanole ができていた。また、今回亜鉛を 10 回に分けて加えたのは、酢酸と反応することで $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ができて亜鉛が失われることを考慮し、常に純粋な亜鉛を溶液内に入れておくためだと考えられる。

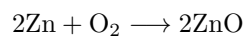
亜鉛の性質

亜鉛は両性金属であるため、酸だけでなく水やアルカリとも反応して水素を発生する。





また、空気中の水分などによって自然発火する恐れがあるので扱いには充分注意する必要がある。



課題

(1) 反応機構

