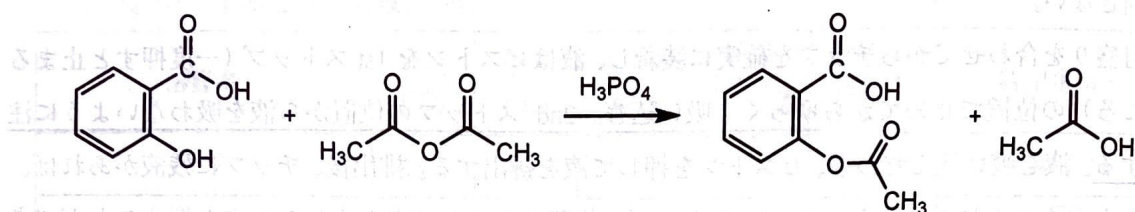


3. 有機合成実験

実験1. アセチルサリチル酸の合成とスペクトル解析



試薬

サリチル酸	2.0 g	
無水酢酸	4 mL ($d = 1.08 \text{ g cm}^{-3}$)	腐食性、刺激性
85% リン酸	数滴	強酸、腐食性
塩化第二鉄水溶液		
メタノール		

方法¹⁾

100 mL のナスフラスコにサリチル酸 2.0 g を量り取り、そこへドラフト中で量った 4 mL の無水酢酸を加える。軽く振り混ぜた後に、ドラフト中でパスツールピペットを用いて、2-3 滴のリン酸を加える。フラスコにかくはん子を入れてコルク栓をし、室温で混合物を軽く振り混ぜた後、80 °C に温めたオイルバスにフラスコを浸し、スターラーでかくはんする。混合物をオイルバス上で 10 分間かくはんした後、フラスコを氷水に浸し冷却する。白色固体が析出するか観察せよ。白色固体が析出しない場合は、軽くフラスコの底や側面をガラス棒でこすってみる。このとき、フラスコを破損しないように注意すること。約 30 mL の氷水をビーカーに準備し、フラスコ内の析出した白色固体に加え、10 分間かくはんする。白色固体がさらさらになったら吸引ろ過する。ろ過ができたならアスピレーターが逆流しないように注意しながら吸引をいったん止め、フラスコ内に残った白色固体を 10 mL 程度の水でろ紙上へ移し、同時にろ紙上の白色固体を水でよく洗浄してから再度吸引する。この操作を、さらに 2 回繰り返す、固体を十分に洗浄する。最後にアスピレーターで 5-6 分間吸引し、白色固体から水を十分に除去する。白色固体をろ紙で圧搾してさらに水分を除いた後、アセチルサリチル酸の粗収量と粗収率を確認する。

アセチルサリチル酸の粗結晶を 100 mL 三角フラスコに入れ、粗収率 100% あたり 2.0 mL のメタノールを加えて ²⁾、軽くコルク栓をのせてオイルバス上で温めて溶解させる。白色個体がすべて溶解したらバスから引き上げてさまし、水 10 mL を加えて静かに振り混ぜてから氷浴に

浸けて冷却する。変化がなければスパチュラで器壁をこすってみよ。十分結晶化ができれば粗結晶のときと同様の操作で白色結晶を集め、秤量する。収量 1.5 g。mp 135 °C。

20mL の試験管 2 本を用意し、原料のサリチル酸と上の白色固体をそれぞれ少量ずつスパチュラで試験管にとり、0.1 mL のメタノールに溶解させる。スパチュラはよく洗ったものを用いて、サリチル酸とアセチルサリチル酸のサンプルが互いに混入しないようにする。それぞれのサンプルを蛍光剤を添加したシリカゲルの TLC プレートにスポットし、酢酸エチル-メタノール (1:1) を溶媒として展開する。展開後のプレートを UV ランプにかざして展開のようすを観察するとともに、 R_f 値を求めよ。続いて、それぞれの試験管に 0.9 mL のメタノールを加えてから塩化第二鉄の水溶液を 1 滴加え、溶液の色の変化を観察する。合成したアセチルサリチル酸の溶液が紫色に着色しないか、観察せよ。

注意点

- 1) 操作に関しては、2-(1)~(5), (12)を熟読のこと。
- 2) 再結晶に用いるメタノールの量は粗収率をもとに計算する。
- 3) アセチルサリチル酸は融点と熱分解温度 (140 °C) が近いので、融点測定は行わない。

予習課題

用いたサリチル酸と無水酢酸の物質量を算出せよ。無水酢酸の量はサリチル酸のアセチル化に必要な理論量の何倍になっているか。

設問

- 1) 実験で生成した物質がサリチル酸とは異なること、およびそれがアセチルサリチル酸であることを確かめるには、今回の実験で行った方法以外にどのような方法が考えられるか、説明せよ。
- 2) 反応機構 (考察の項に書いたはずである) に基づき、リン酸の役割を説明せよ。リン酸を加えない条件での反応と比較するとどのような差があるかに注意して書くこと。
- 3) 表 4-1、4-2、4-3 を利用して、アセチルサリチル酸の IR (KBr法)、 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 + dms o-d_6)、および $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR スペクトル (75 MHz, CDCl_3 + dms o-d_6) (図 3-1) の帰属を表にして示せ。また、それぞれの帰属についてどのようにして決定したのかを説明せよ。IR では波数と対応する官能基、結合、振動モードを、 ^1H NMR では化学シフトと多重度、水素数、水素の帰属を、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR では化学シフトと炭素の帰属を、それぞれ表にまとめること。ただし、IR は重要な吸収帯 (記号で指示) のみを示せばよい。
- 4) サリチル酸の誘導体として、カルボン酸部分がメタノールとのエステルとなった、サリチル酸メチルが知られている。実際にサリチル酸メチルを合成するためには、どのような実験方法、装置 (ガラス器具) が必要と考えられるか、説明せよ。