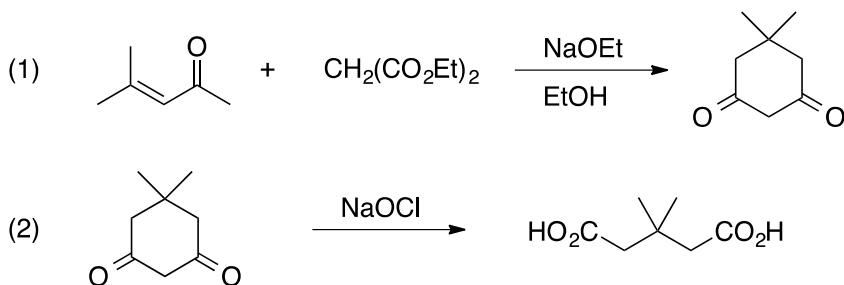


## 2. Michael 付加とハロホルム反応



### (1) 5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサジオン (5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione)

乾燥した 100 mL 三口フラスコに回転子を入れ、滴下漏斗と還流冷却器（内部が乾燥していることを確認）を付け、ナトリウムエトキシドの 20% エタノール溶液 12 mL（ナトリウムエトキシド 30 mmol 相当）を加え、オイルバス中で 50 °C 程度に加熱する。そこに攪拌しながらマロン酸ジエチル 32 mmol を加え、3 mL のエタノールで希釈した 4-メチル-3-ペンテン-2-オン 30 mmol を滴下漏斗からゆっくり加える。反応溶液をオイルバス中で 30 分還流した後、温かいまま水酸化ナトリウム 75 mmol を水 15 mL に溶かした溶液を加え、さらに 1 時間半程度還流する。還流冷却器を外して、反応混合物が熱いうちに 4 M 塩酸（M = mol/L）をゆっくり加えて中和し pH 2～3 程度にする（試験紙で確認。25 mL 程度必要。発泡注意）。発泡がある程度収まったら、蒸留装置を付け、オイルバス中で加熱しアルコールを留去する（約 15 mL）。放冷すると生成物が晶出する。晶出した固体を吸引ろ過後、水で洗い、さらに 5 mL 程度の氷冷したアセトンで洗った後、乾燥する。収量 2.5 g（60%）。得られた 5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサジオンは次の合成に使用するには十分純粋だが、NMR スペクトルを取るための試料を得るために再結晶する。再結晶には 0.5 g 程度の粗生成物を取り、6 倍程度の熱アセトンに溶かした後、ほぼ同量のヘキサンを加え徐冷する。得られた精製試料はダイアフラムポンプを用いて乾燥し、NMR スペクトルを測定する。

### (2) 3,3-ジメチルグルタル酸 (3,3-dimethylglutaric acid)

ドラフト中、回転子を入れた 100 mL ナスフラスコに次亜塩素酸ナトリウム水溶液\*を有効塩素  $\text{Cl}_2$  にして 30 mmol 分加え、攪拌しながら氷浴中で冷却する。これに 7.0 mmol の 5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサジオンを加えた後、氷冷をやめ約 1 時間攪拌を続ける。反応終了後、攪拌しながら 15% 亜硫酸ナトリウム溶液 7 mL（亜硫酸ナトリウム 9 mmol 相当）を加え、残存する次亜塩素酸ナトリウムを分解（還元）し、試験紙で pH が 6 以上であることを確認する<sup>注1</sup>。次亜塩素

\* 実験に先立って、使用する次亜塩素酸ナトリウム  $\text{NaClO}$  溶液の有効塩素濃度を指示するので、それに基づいて所要量を決める。次亜塩素酸ナトリウム溶液の濃度は、通常、同等の酸化力を持つ塩素  $\text{Cl}_2$  を含む溶液と見なし、その塩素量（有効塩素）で示される。 $\text{NaClO}$  の 1 mol は塩素  $\text{Cl}_2$  の 1 mol に相当する。次亜塩素酸ナトリウム溶液はゆっくり分解し、室温保存の場合、市販の有効塩素量約 12% の溶液は半年で 6% 程度まで有効塩素量が低下することが知られている。

酸ナトリウムの分解が終わったら、フラスコ底部に沈んだ液体をパスツールピペットでサンプル管に分取し、IR スペクトルを取ってクロロホルムが含まれていることを確認する。

溶液を分液漏斗に移し 15 mL の酢酸エチルで 1 回洗う。有機層を分離し、試験紙で確認しながら水層に 4 M 塩酸を加えて中和して pH 2~3 程度にした後、15 mL の酢酸エチルで 3 回抽出する。酢酸エチル溶液を一つにし、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、固体が析出するまでロータリーエバポレーターで有機溶媒を留去する。残渣を少量の温酢酸エチル (2~3 mL 程度) に溶かした後、ヘキサンを加えて再結晶する。収量 0.45 g (40%)。

(1)および(2)の反応は多数の段階からなる反応であるが、反応機構をよく理解の上実験すること。なおレポートには、ハロホルム反応について、塩基性条件下の反応において塩素化剤として塩素 ( $\text{Cl}_2$ ) を想定して反応機構を書くこと。

注 1 : pH 試験紙で pH を確認後、1 分程度で試験紙が脱色するようなら、未反応の次亜塩素酸ナトリウムが残っているので、亜硫酸ナトリウム溶液を追加する。

#### [試料の同定]

$^1\text{H}$  NMR 測定 : (1), (2) の生成物をそれぞれ NMR 測定用の重クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) に溶かし、600 MHz の NMR で測定する (各組で一つ)。

IR 測定 : (1), (2) の生成物。