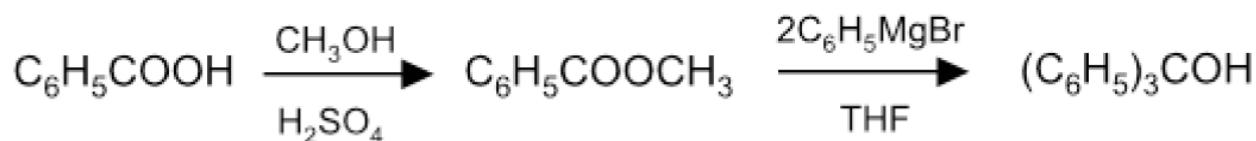


2 トリフェニルメタノールの合成



カルボニル化合物と求核剤との反応は、最も一般的な有機反応のひとつであり、有機合成上非常に有用である。また、有機合成においては、炭素求核剤となる有機金属試薬は不可欠とも言える存在である。そこで今回は、酸触媒によるカルボン酸のエステル化反応、および、有機金属試薬として最も一般的である Grignard 反応剤の調製とそれを用いた反応を行う。これらの合成実験を通じて、カルボニル化合物の反応性や Grignard 反応剤の性質を学ぶとともに、減圧蒸留、無水条件での実験操作などの技術も修得する。

(1) 安息香酸メチル (methyl benzoate)

[1日目] 100 mL のナスフラスコに安息香酸 20.0 g (1.0 当量) とメタノール 50 mL を入れ、続いて約 0.3 当量の濃硫酸^(注1)を加えて混合する。ジムロート冷却器を取り付け^(注2)、マグネチックスターラーを用いて攪拌しながら、オイルバスを用いて穏やかに還流する。反応の途中、進行状況を確認するために、約 15 分後ごとに TLC (薄層クロマトグラフィー) によって分析する (固定相: シリカゲル、移動相: ヘキサン/酢酸エチルの混合)^(注3)。TLC により反応の進行が停止したことを確認した後、反応溶液を室温まで冷やし、水 100 mL を入れた分液漏斗に移す。ヘキサン 75 mL でフラスコの壁面を洗い、洗液を分液漏斗に入れて抽出する。ヘキサン層を 5%炭酸水素ナトリウム水溶液 50 mL×2 で洗浄し (=分液漏斗で振る)、未反応の安息香酸を除去する。有機層を三角フラスコに移し、無水硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥する。乾燥剤をろ別した後、ヘキサンをロータリーエバポレータで留去する。

[2日目] 得られた残渣は、50 mL ナスフラスコに移しかえた後、ダイヤフラム真空ポンプを用いた減圧蒸留により精製し、純粋な安息香酸メチルを得る^(注4)。蒸気の温度が一定になったところで受器をかえて集める (受器の風袋を測定しておく)。収量約 16 g。安息香酸及び安息香酸メチルの IR 測定を行う。翌日の実験で調製する Grignard 反応剤は含水条件下で調製・使用ができないので、用いるガラス器具を全て乾燥機へ入れ、帰宅する。

(2) フェニルマグネシウムブロミド (phenylmagnesium bromide)

[3日目]本実験では、ガラス器具のすり面の癒着のおそれがあるため、ガラス器具のすり面に薄くグリース (ワセリン) を塗る^(注5)。次の実験 (3) で用いる安息香酸メチル 5.0 g が 1.0 当量となり、以下はそれに合わせて試薬をはかり取る。

ジムロート冷却器と滴下漏斗 (共にシリカゲルを詰めた塩化カルシウム管を付けて使用する) を付けた 200 mL の三つ口フラスコに回転子と削状マグネシウム 2.5 当量と脱水テトラヒドロフラン (THF) 10 mL をフラスコに入れる。プロモベンゼン 2.5 当量を脱水テトラヒドロフラン 40 mL に溶かした溶液を滴下漏斗に入れ、この溶液約 10 mL を上記フラスコに滴下した後、ドライヤーで加熱し反応を開始させる^(注6)。反応の開始を確認したら、残りのプロモベンゼンのテトラヒ

ドロフラン溶液を反応溶液の沸騰が穏やかに持続する程度に少しずつ滴下する。滴下終了後マグネシウムの消費がおさまるまで攪拌し、次の実験に移る。

(3) トリフェニルメタノール (triphenylmethanol)

(2) で得られたフェニルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液のフラスコを氷浴で冷やしながらかマグネチックスターラーで攪拌する^(注7)。このフラスコに取り付けた滴下漏斗に安息香酸メチル 5.0 g (1.0 当量 36.7 mmol) と脱水テトラヒドロフラン 15 mL を入れて均一の溶液とし、フェニルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液へ少しずつ滴下する。滴下終了後、1 時間程度加熱還流する。還流を終えたら一晩室温で放置する。

[4 日目] 三角フラスコに 1 mol/L 硫酸 50 mL と氷約 25 g を入れ、粥状になった反応生成物をゆっくりと注ぎ入れて攪拌しマグネシウム塩を分解する^(注8)。三角フラスコの内容物を一旦分液ロートに取り、水層を分取する (有機層は分液ロートに入れたままにしておく)。分取した水層を酢酸エチル 10 mL とともに、反応に使用した三口フラスコに加えてフラスコ内に残ったマグネシウム塩を分解し、得られた溶液を再び分液漏斗に戻して先の有機層と一緒にして振った後、有機層を分取する。水層をさらに酢酸エチル 20 mL を用いて抽出する。得られた有機層をまとめて、1 mol/L 硫酸 20 mL で洗浄した後、5 %炭酸水素ナトリウム水溶液 30 mL、さらに飽和食塩水 30 mL で洗浄する。有機層を三角フラスコに移し、無水硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥する。乾燥剤をろ別した後、ロータリーエバポレータで、結晶が析出し溶液がなくなるまで溶媒を留去する。得られた粗トリフェニルメタノールは、メタノールから再結晶し^(注9)、真空乾燥器で乾燥して精製する。安息香酸メチルに対する収率約 70%。トリフェニルメタノールの IR 測定を行う。

(注1) 濃硫酸の取り扱いには十分注意する。

(注2) ジムロート冷却器に水流チューブを取り付ける際は、針金などを用いてしっかりと固定する。

(注3) TLC による分析方法および結果の読み取り方 (資料編 II-15 参照) は、別途説明をする。移動相に用いる溶媒の混合比は、分析する化合物に応じて、各自で検討して決める。

(注4) 減圧蒸留の装置については、「続実験を安全に行うために」の 12 章を参考にし、蒸気温を測定するための温度計は、シーリングテープを巻いて温度計ホルダーでしっかりと固定し、減圧時に真空系に吸い込まれないように注意する。減圧時の沸点は、資料編 V-3 の計算図を用いて求める。

(注5) 実験後にガラス器具を洗浄する前に、すり面のグリース (ワセリン) をヘキサンのしみ込んだキムワイプで完全に拭いとる。

(注6) 反応が始まると、反応熱で溶液の沸騰が起こる。反応が激しくなりすぎた場合に備えて、反応容器を氷冷できるようにしておく。

(注7) 氷冷すると溶液が懸濁するが、構わず安息香酸メチルの滴下を行う。

(注8) テトラヒドロフランは任意の比で水と溶け合うが、疎水性の有機物や硫酸・塩等の存在下では 2 相分離が起きる。

(注9) メタノールから再結晶で析出してくるのは、トリフェニルメタノールのメタノール和物 $\text{Ph}_3\text{COH}\cdot\text{MeOH}$ である。真空乾燥機中 80 °C 程度で乾燥することでメタノールを除く。

<廃棄物処理>

- (1) 廃液は、水層と有機層を分離し、それぞれ水溶性希薄有機廃液用タンク、有機廃液用タンクに入れる。
- (2) ろ別した乾燥剤は、乾燥剤のみを専用のバケツに入れ、ろ紙はゴミ箱に捨てる。
- (3) ろ過に使用したろ紙は、アセトンで洗浄して有機物を除いてから廃棄する。洗液は有機廃液用タンクに入れる。有機物が取れない場合、そのろ紙は専用のバケツに入れる。
- (4) 三つ口フラスコに残ったマグネシウムやマグネシウム塩は塩酸で溶かしたのちに、水溶性希薄有機廃液用タンクに入れる。