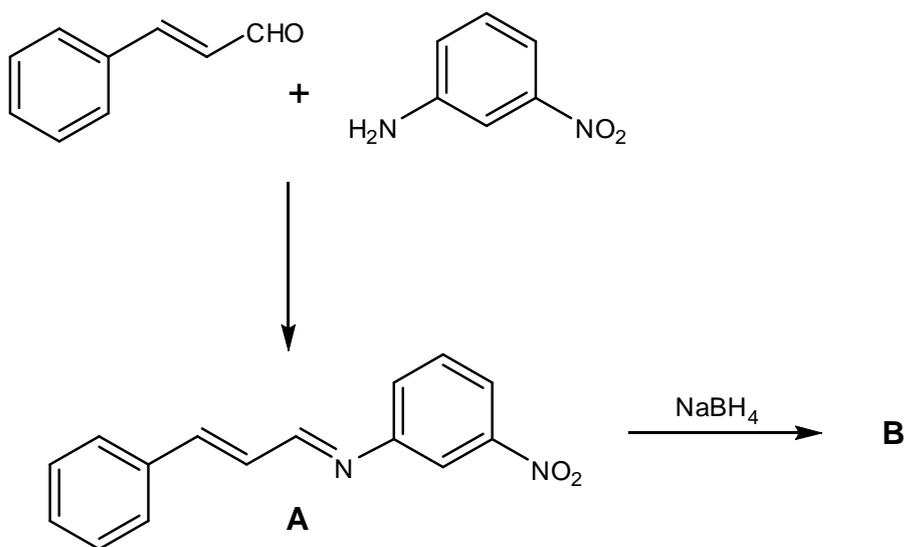
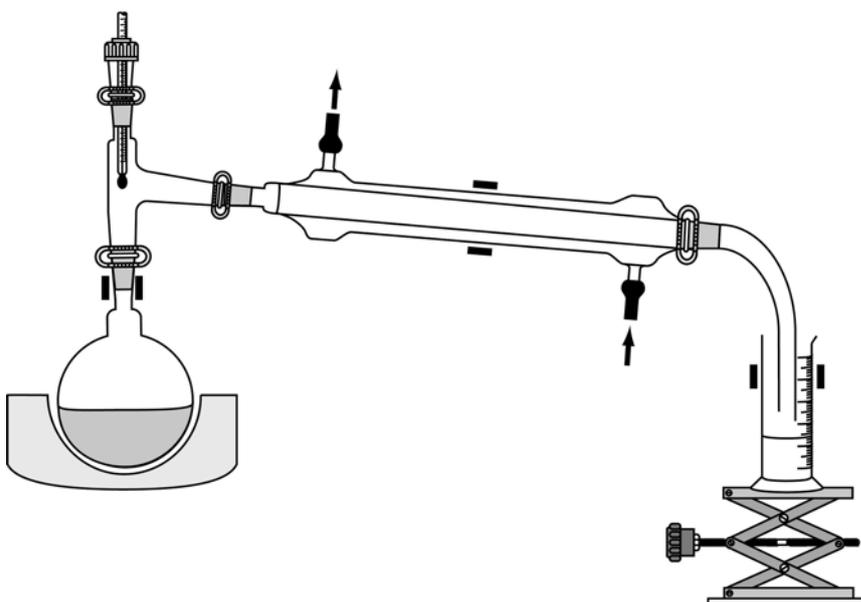


### 問題 P 3 高度不飽和イミンの選択的還元

水素化ホウ素ナトリウムは選択的な還元化剤である。この実験では、まず3-ニトロアニリンとケイ皮アルデヒドとの縮合反応により、高度不飽和中間体**A**（イミン）を合成する。続いてこれを水素化ホウ素ナトリウムで選択的に還元して**B**を得る。**B**の構造は、 $^1\text{H NMR}$ により推定できる。



実験：下図は古典的なイミン合成（共沸による水分留去）に用いる装置を表している。

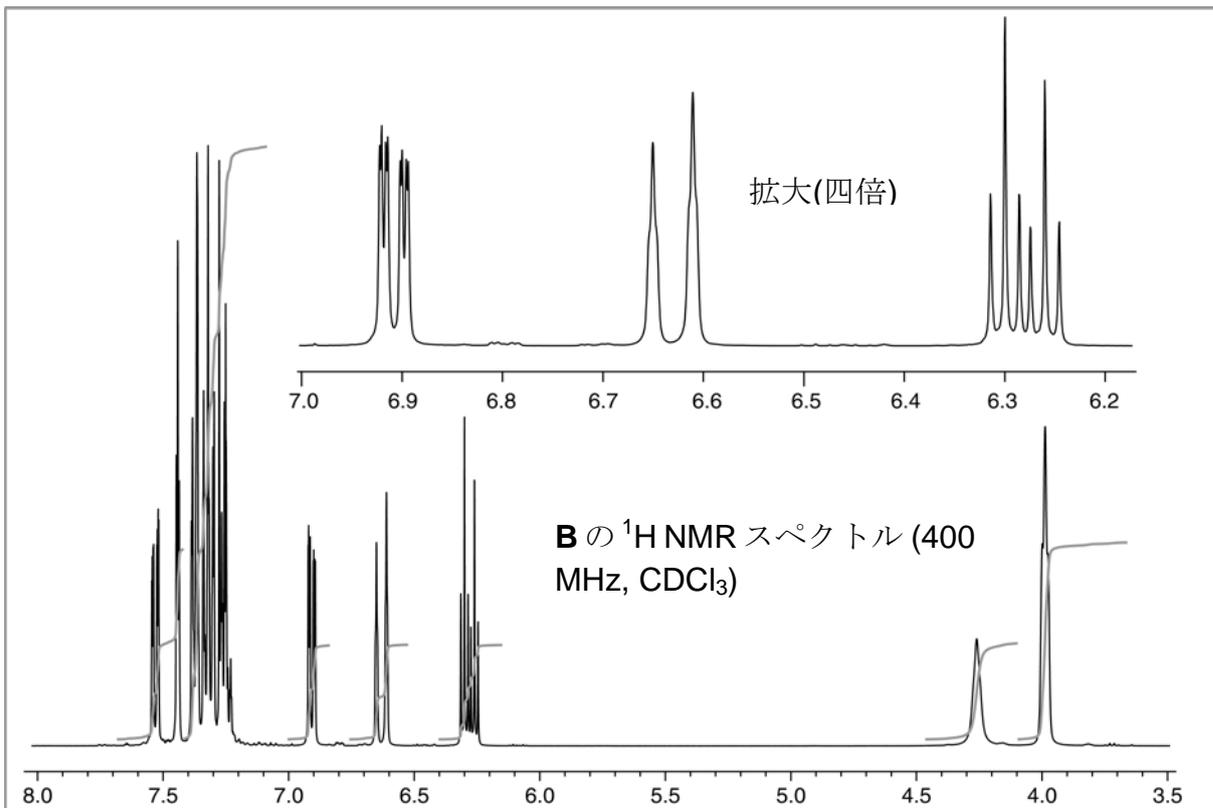


3-ニトロアニリン (2.76 g) および無水エタノール (20 cm<sup>3</sup>) を数粒の沸石 (直訳は突沸を防止する顆粒) とともに 100 cm<sup>3</sup> 丸底フラスコに入れる。フラスコを上図に示すように蒸留装置として組み上げ、加熱に用いるマントルヒーターあるいはスチームバスにセットする。蒸留物の受器としては、メスシリンダーを用いる。

無水エタノール (5 cm<sup>3</sup>) に溶解したケイ皮アルデヒド (2.9 g) を、温度計の差し込み口から徐々に滴下する。熱源のスイッチを入れ、30分ほどかけておよそ 22 cm<sup>3</sup> の溶媒を留去する。蒸留をしている間に、水素化ホウ素ナトリウム (0.76 g) を攪拌しながらを 95%エタノール (20 cm<sup>3</sup>) に溶かしておく。

22 cm<sup>3</sup> の溶媒を留去し終わったら、蒸留装置を解体する。ここで、薄層クロマトグラフィー用に、丸底フラスコの残留物 (A) から少量のサンプルを小分けしておく。その後、フラスコに 95 %エタノール (20 cm<sup>3</sup>) を加えて残留物を溶解する。得られたAの溶液に、細心の注意を払いながら水素化ホウ素ナトリウム溶液を加える。水素化ホウ素ナトリウムは、常にフラスコを回して中の溶液をかき回しながら、ゆっくり添加する (激しく発泡する)。添加後、反応混合物を15分間加熱還流し、その後、フラスコを冷却してから内容物を水 (50 cm<sup>3</sup>) に注ぎ込む。氷浴中に置いておくと、生成物Bがゆっくりと晶出する。生成物を 95%エタノールから再結晶する。

生成物の収率を記録する。また、得られたBおよびAを、ヘキサン/酢酸エチル = 1 / 1 混合溶媒を展開溶媒として、シリカゲルプレートを用いた薄層クロマトグラフィーで展開する。それぞれについてR<sub>f</sub> 値を記録せよ。Bの融点を測定し記録する。下記に示す<sup>1</sup>H NMRスペクトルから、Bの構造を予想せよ。



## 問

Aの合成では何故**95%**エタノールではなく**無水エタノール**を用いたか？何故反応中に**溶媒**を取り除いたのか？

試薬		リスクフレーズ	セーフティフレーズ
3-ニトロアニリン	固体	33-23/24/25-52/53	28-45-36/37-61
ケイ皮アルデヒド	液体	41	26-39
水素化ホウ素ナトリウム	固体	25-34-43	26-27-28-45-36/37/39
ヘキサン	液体	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
酢酸エチル	液体	11-36-66-67	16-26-33