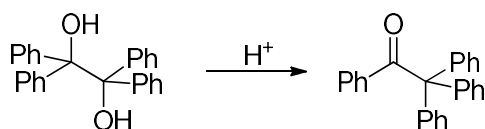


### 問題 38 P5. ベンゾピナコロンの合成

ピナコール-ピナコロン転位は、1,2-ジオールをカルボニル化合物へと変換する反応である。この反応は酸性条件下で進行する。この実験では、ベンゾピナコールをベンゾピナコロンへと変換する。



この実験における課題を以下に示す。

酸触媒によるピナコール-ピナコロン転位を行え。

精製した生成物の収率を求めよ。

#### 用いる化学物質

ベンゾピナコール

酢酸エチル

氷酢酸

ヘキサン

ヨウ素

氷（氷浴に用いる）

シリコンオイルもしくはそれに相当するもの（オイルバスに用いる）

#### 用いるガラス器具

ビーカー（500 mL）

ブフナー漏斗

三角フラスコ（200 mL）

濾紙

氷浴

メスシリンダー

攪拌子または沸騰石

パストゥールピペットもしくは駒込ピペット

ナスフラスコ（100 mL）

還流冷却器

ガラス棒

吸引瓶

オイルバス

スパチュラまたは薬さじ

#### 装置

電子天秤（0.1 mg まで量れるもの）

ホットプレート付きスターラー  
水流アスピレーターもしくはダイヤフラムポンプ  
スタンドとクランプ

## 手順

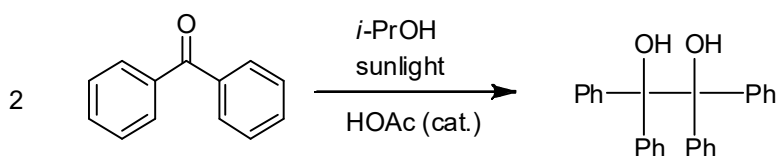
1.  $25\text{ cm}^3$  の氷酢酸と  $0.1\text{ g}$  のヨウ素を  $100\text{ mL}$  のナスフラスコに入れる。
2.  $0.015\text{ mol}$  のベンゾピナコールを加える。（ベンゾピナコールは、ベンゾフェノンのイソプロピルアルコール中での光反応により合成できる。付録 C を参照せよ）
3. ナスフラスコに還流冷却器を取り付け、オイルバスで  $10$  分間加熱還流する。
4. 反応混合物を室温まで冷やす。
5. 混合物から吸引濾過で固体を集める。粗生成物の収量を記録せよ。
6. 酢酸エチルとヘキサンを溶媒に用いて粗生成物を再結晶する。（再結晶操作は問題 P4 の記述を参考にせよ）
7. 得られた結晶を吸引濾過で集める。再結晶後の生成物の収量を記録せよ。
8. 生成物の収率を計算せよ。

## 付録 C

### ベンゾピナコールの合成

*Org. Synth.* **1934**, *14*, 8.

URL: <http://doi.org/10.15227/orgsyn.014.0008>



### 手順

1 L のナスフラスコにベンゾフェノン (150 g, 0.82 mol) と 1 滴の水酢酸、イソプロピルアルコール (665 g, 850 cm<sup>3</sup>, 11 mol) を入れ、45 °C に加熱する。フラスコはコルク栓と針金で固く密閉し、倒れないように安定に固定した上で太陽光に直接さらす。3-5 時間後、ベンゾピナコールの結晶が析出を始めるはずである。8-10 日後にはベンゾピナコールの結晶が完全に析出する (脚注参照)。氷浴でフラスコを冷やして結晶化を完結させ、吸引濾過で結晶を集める。結晶を少量のイソプロピルアルコールで洗浄し、吸引を続けることで風乾する。生成物は多くの用途において十分な純度を有している。精製する場合は、熱ベンゼンに溶解させて熱時濾過し、まだ熱い溶液に 400 cm<sup>3</sup> のヘプタンを加える。氷浴で冷やしてから吸引濾過を行うことで、130 g 程度の高純度なベンゾピナコールが得られる。

### 脚注

反応を完結させるには約 5 日間は強い太陽光にさらすことが必要である。反応途中でも生成物は回収可能であり、その場合は濾過した後に濾液を再び太陽光にさらすことでさらに生成物が得られる。