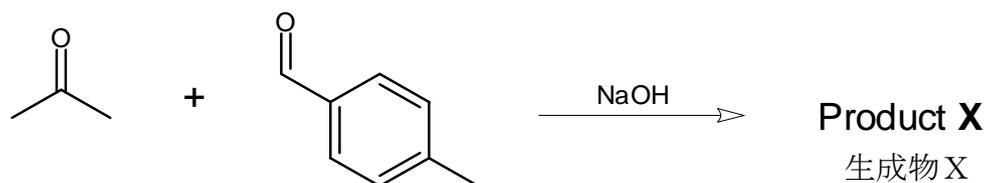


実験問題4 単純なアルドール縮合

芳香族アルデヒドとケトンの縮合による α,β -不飽和ケトンの合成はクライゼンシユミット反応に属する。芳香族アルデヒドは、カルボニル基の α -位に水素を持たないので、それ同士での縮合は進行せず、共存するケトンと速やかに反応する。

初期段階のアルドール付加体は単離できない。これはアルドール反応の反応条件では簡単に脱水して α,β -不飽和ケトンを与えてしまうためである。この不飽和ケトンは、カルボニル基の α -位に活性な水素を持つため、別のアルデヒドと縮合する可能性がある。



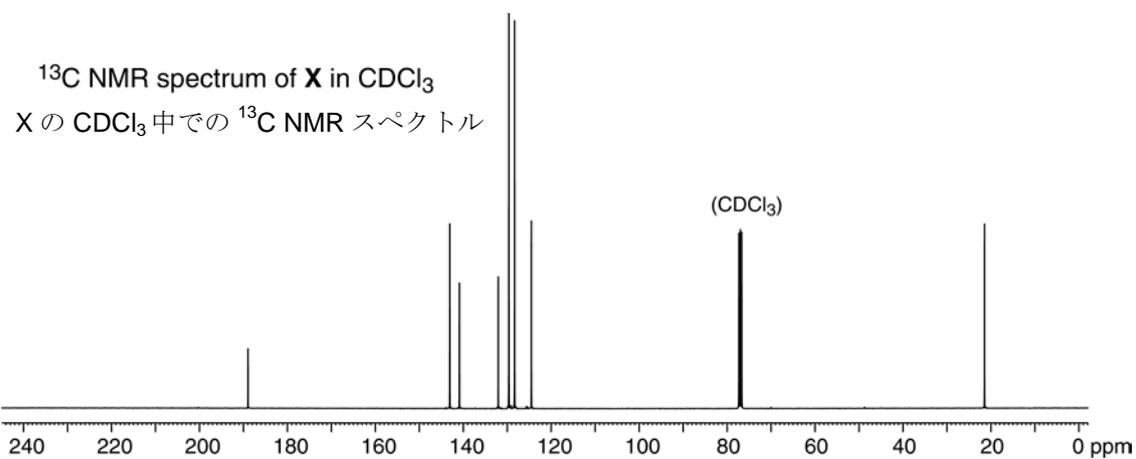
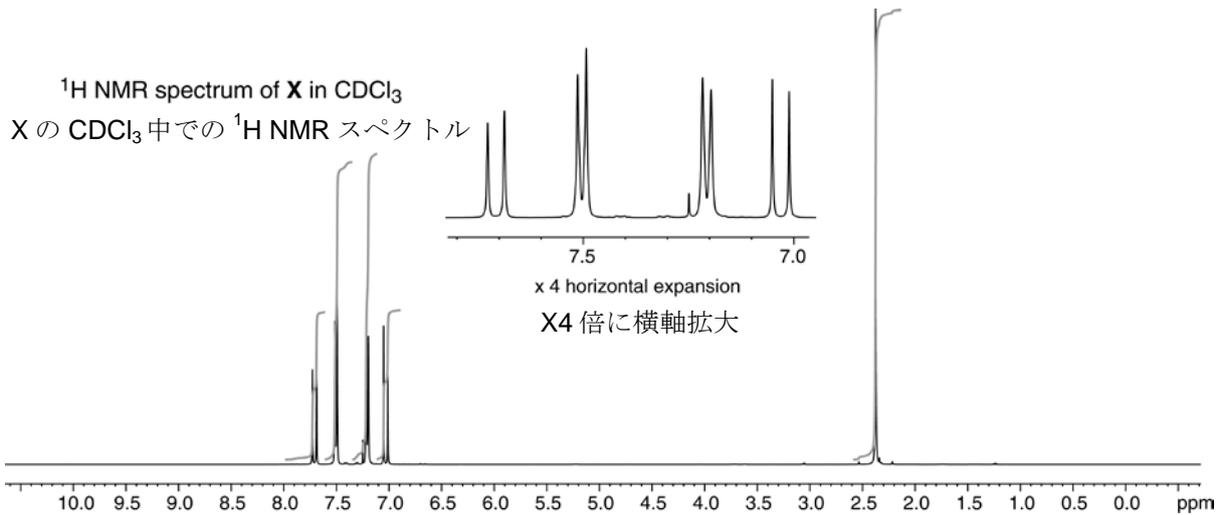
この実験では、塩基触媒による *p*-トルアルデヒドとアセトンのアルドール縮合を行う。生成物は再結晶によって精製し、その構造は与えられたスペクトルから決定する。

実験

p-トルアルデヒド(2.5 cm³)とアセトン(1 cm³)を栓付のフラスコ中でエタノール(25 cm³)に溶かす。水酸化ナトリウム溶液(10%水溶液 5 cm³)と水(20 cm³)を加える。フラスコに栓をして、10 分間振り混ぜる。なお、時々栓を開けて内圧を開放すること。時々振り混ぜながら、反応混合物を 5-10 分放置した後、氷浴中に入れて冷やす。生成物を吸引ろ過によって集め、ロート上にて冷水でよく洗浄した後、エタノールから再結晶する。

生成物の収率を記録せよ。エーテル/石油エーテル(2:8)を展開溶液として使ってシリカプレート上での薄層クロマトグラムを行い、生成物の R_f 値を記録しなさい。生成物 **X** の融点を測定し記録しなさい。

X の元素分析値は炭素 88.99%、水素 6.92%である。この情報と NMR スペクトルを使って、**X** の構造を推定せよ。



試薬		リスクフレーズ	セーフティフレーズ
<i>p</i> -トルアルデヒド	固体	22-36/37/38	26-36
アセトン	液体	11-36-66-67	9-16-26
水酸化ナトリウム	10% 水溶液	36/38	26
ジエチルエーテル	液体	12-19-66-67	9-16-29-33
石油エーテル †	液体	45-22	53-45

† この化合物は化学オリンピックでは使用しない。