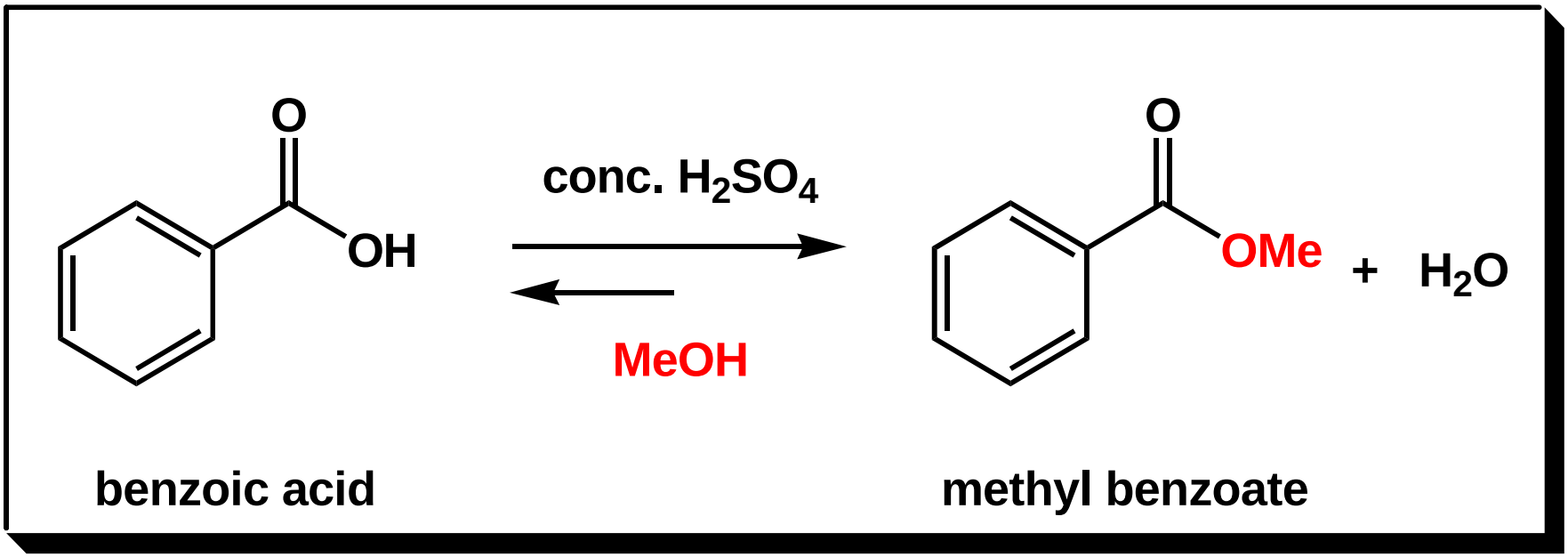
実験２．安息香酸メチルの合成

キーワード：Fischerのエステル化法，安息香酸，化学平衡，常圧蒸留



新しい実験操作

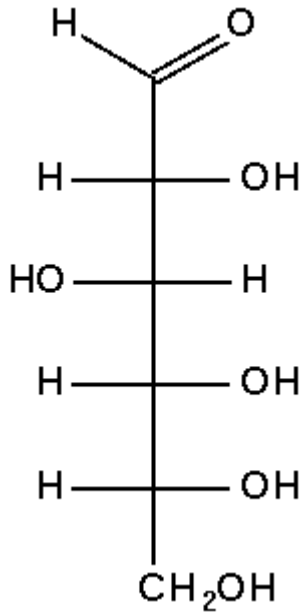
加熱還流，抽出，飽和食塩水洗浄，酸性物質と中性物質の分離，液体の乾燥，高沸点化合物の常圧蒸留

Hermann Emil Fischer

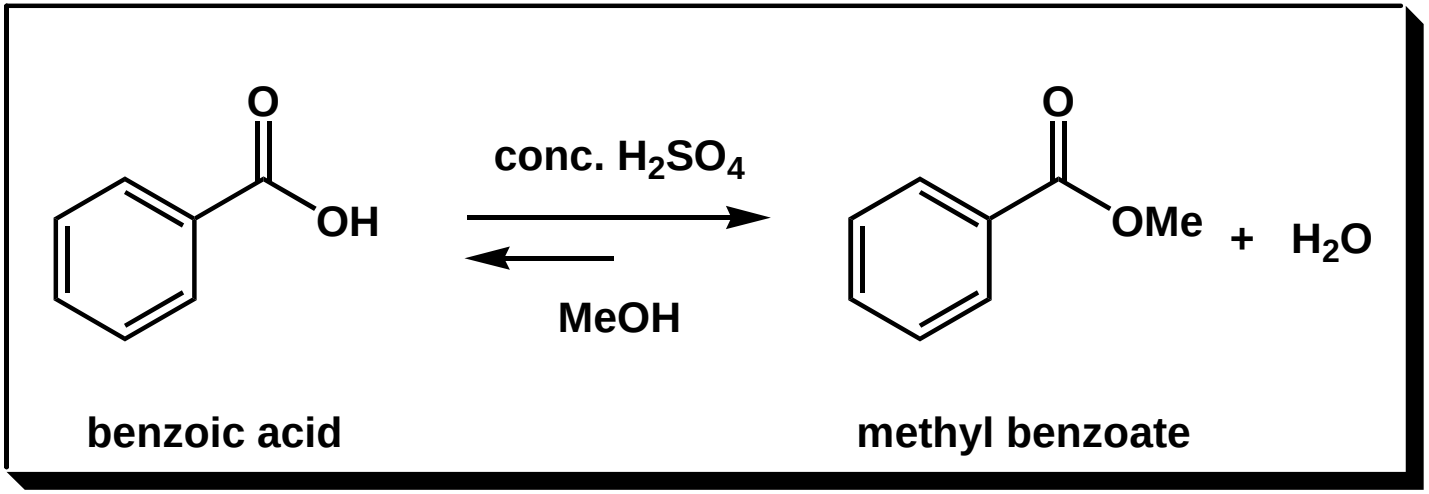
1852年10月19日 – 1919年7月15日

インドールの合成，フィッシャー投影式の発案，エステル化法の発見などの功績がある．
1902年には，ノーベル化学賞を受賞した．

フィッシャー投影式で表したD−グルコース

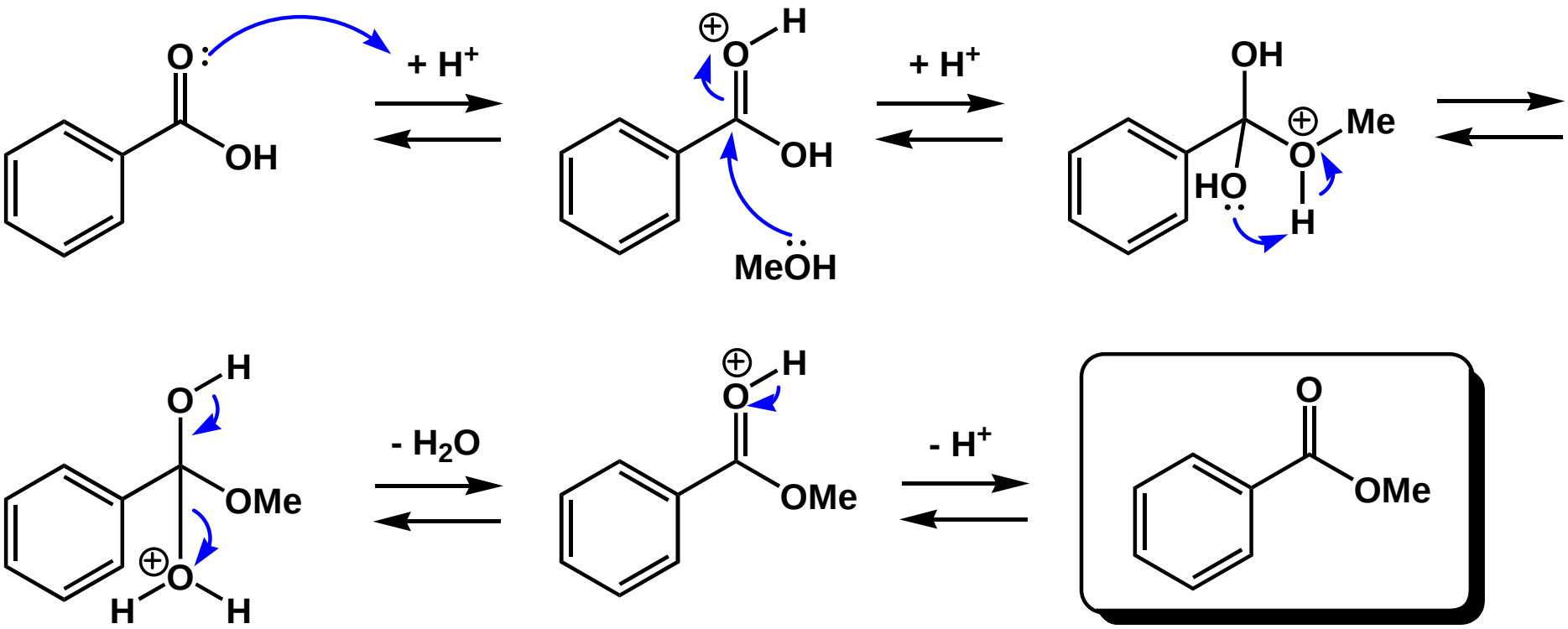


Fischer Esterification



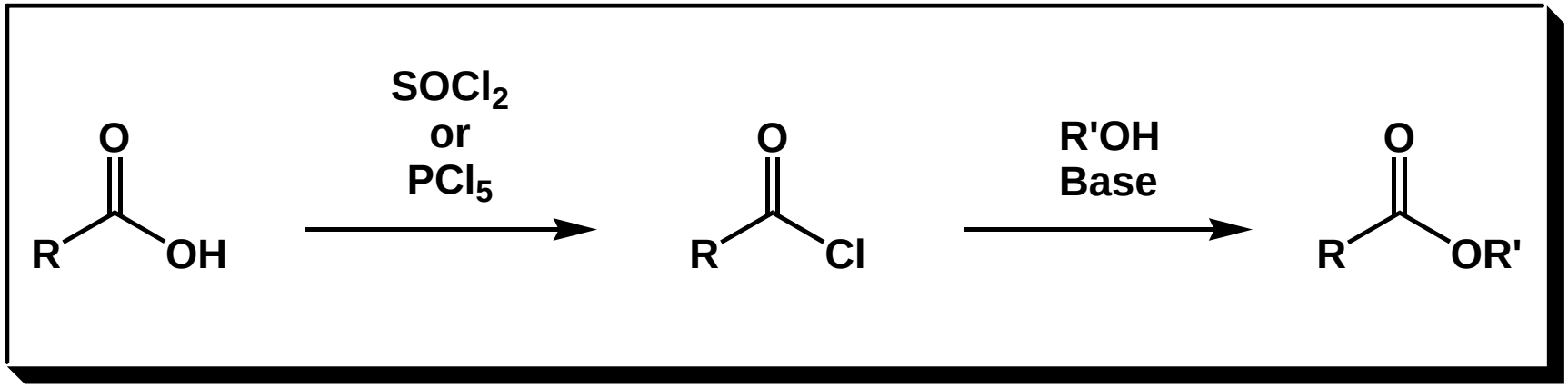
- 少量の強酸触媒を含むアルコール溶液中でカルボン酸を加熱し，エステルを合成する方法.
- 平衡反応のため反応は定量的には進行しないが，生成する水の除去，アルコールを過剰量用いることで平衡を生成系へずらすことができる.
- アルコールを溶媒として過剰に用いるため，メチル，エチル，プロピルおよびブチルエステルの合成に限られる.

Mechanism



Other Methods (1)

酸塩化物を用いる方法

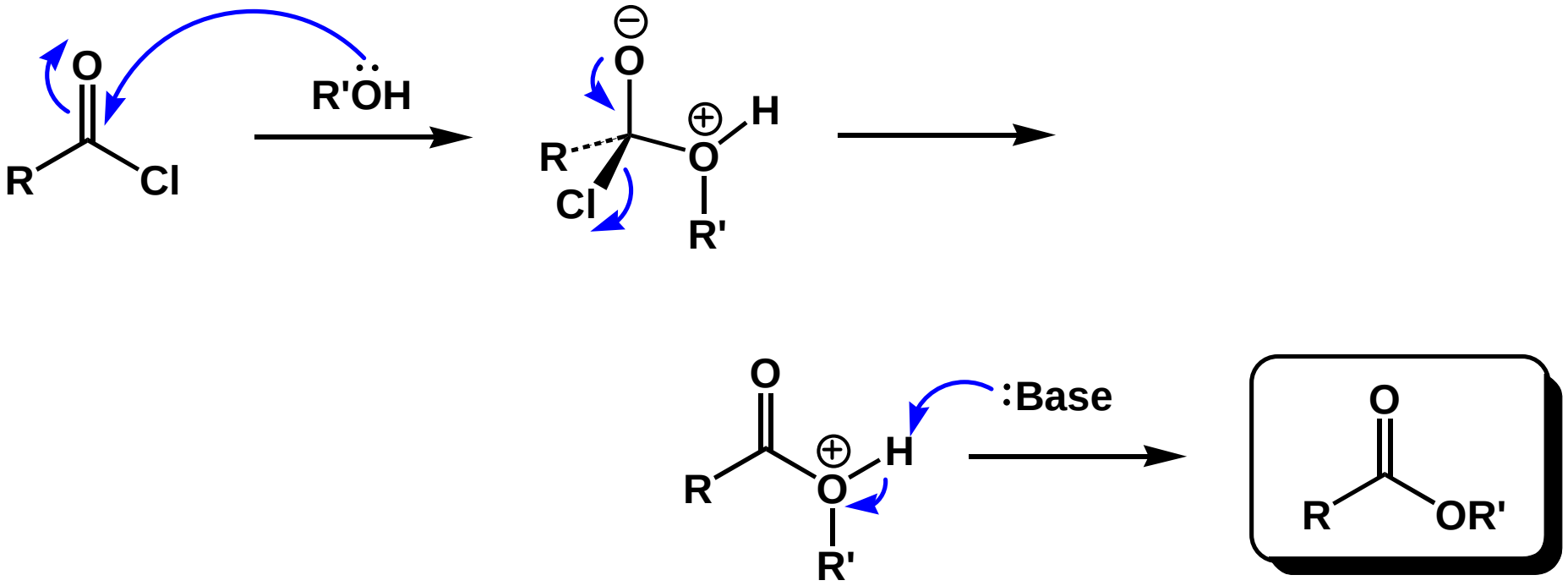


・不可逆的な反応である.

・立体障害の影響を強く受ける.
　２級アルコールよりも１級アルコールの方が，酸塩化物と反応しやすい.

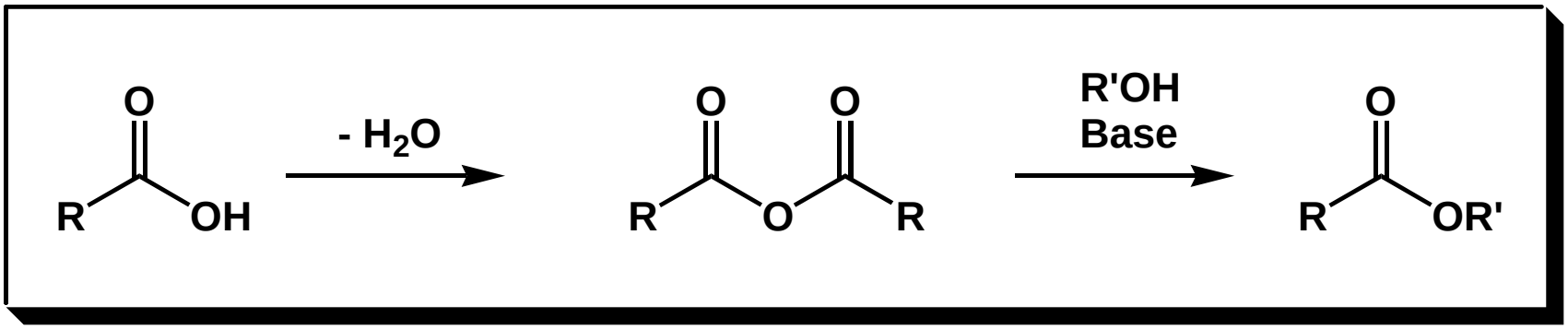
・HClが発生するため，ピリジンやNaOHなどの塩基を加え，副反応を防ぐ必要がある.

Mechanism



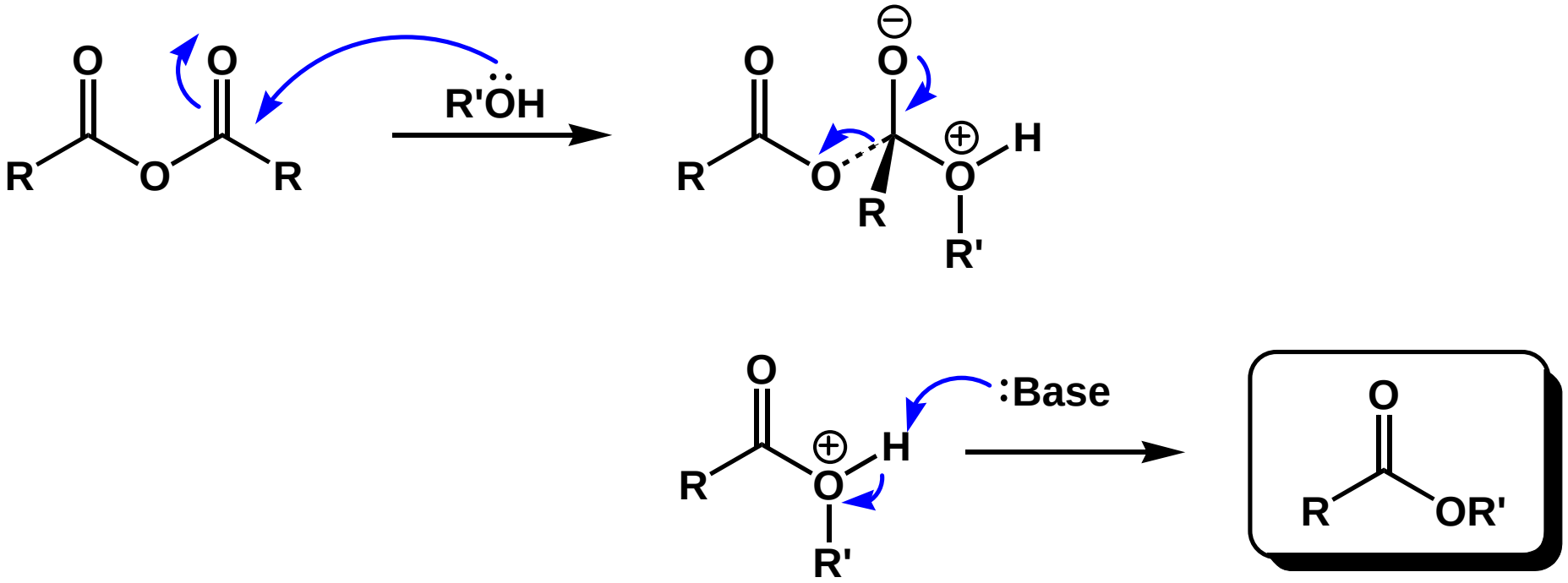
Other Methods (2)

酸無水物を用いる方法



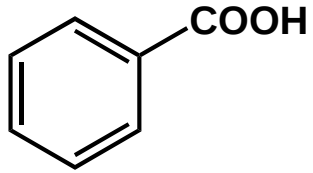
- 酸無水物は酸塩化物よりもゆっくりと反応するが，この２つの反応の種類は同じである.
- 酸無水物として無水酢酸を用いた反応の例では，アスピリンの合成が挙げられる.
  (サリチル酸の無水酢酸によるアセチル化)

Mechanism



Reagents

安息香酸 (Benzoic acid)



Mw : 122.12 g/mol
bp : 249 ℃
mp : 124℃
pKa : 4.2
形状 : 無色固体

1832年に，リービッヒらによって構造決定された.

濃硫酸 (Sulfuric acid)

H_2SO_4

Mw : 98.08 g/mol
bp : 290 ℃
mp : 10.49 ℃
pKa : - 5.0
形状 : 無色無臭
油状液体

強い吸湿性と脱水作用を持つ.
皮膚に付着した場合には，すばやく多量の水で洗い流す.

メタノール (Methanol)

CH_3OH

Mw : 32.04 g/mol
bp : 64.7 ℃
mp : - 97.8 ℃
pKa ： 15.5
形状 : 無色液体

揮発性が高く，メタノールが入った容器に火を近づけると爆発する恐れあり.
また，メタノールの炎は薄青色であるが，非常に透明感があり視認しにくい.

実験操作

安息香酸　１０．０ｇ　　メタノール　２５ｍｌ

１）氷冷下、濃硫酸３ｍｌを加える

２）直火で１時間還流する

３）冷却後、反応液を水５０ｍｌの入った分液ロートに移す

４）エーテル３０ｍｌを加え分液する

水層（下層）

（含硫酸、メタノール）

エーテル層（上層）（含安息香酸、安息香酸メチル）

１）水２５ｍｌを加え洗う

２）５％炭酸水素ナトリウム水溶液２５ｍｌを加え洗う

水層（含安息香酸Na塩）

希塩酸１０ｍｌを加え
酸性にする

析出した結晶を吸引濾取
回収率を確認

エーテル層（含安息香酸メチル）

１）飽和食塩水で洗う

２）無水硫酸ナトリウムを加え乾燥する

３）自然ろ過後、エバポレーターで減圧濃縮

常圧蒸留（安息香酸メチル：bp 198-199℃）