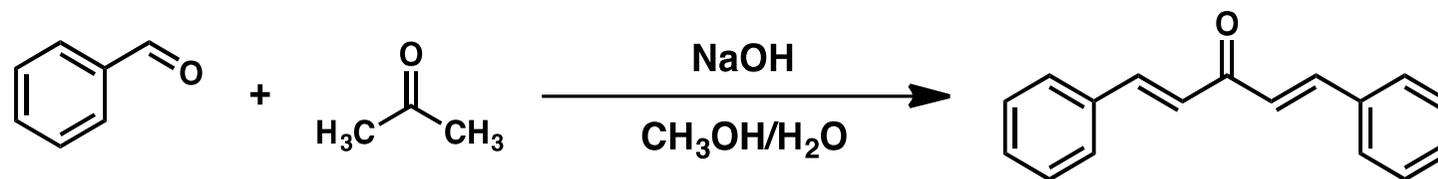


# 有機化学実験

5-A Aldol Reaction

# Aldol reaction



## Reagents

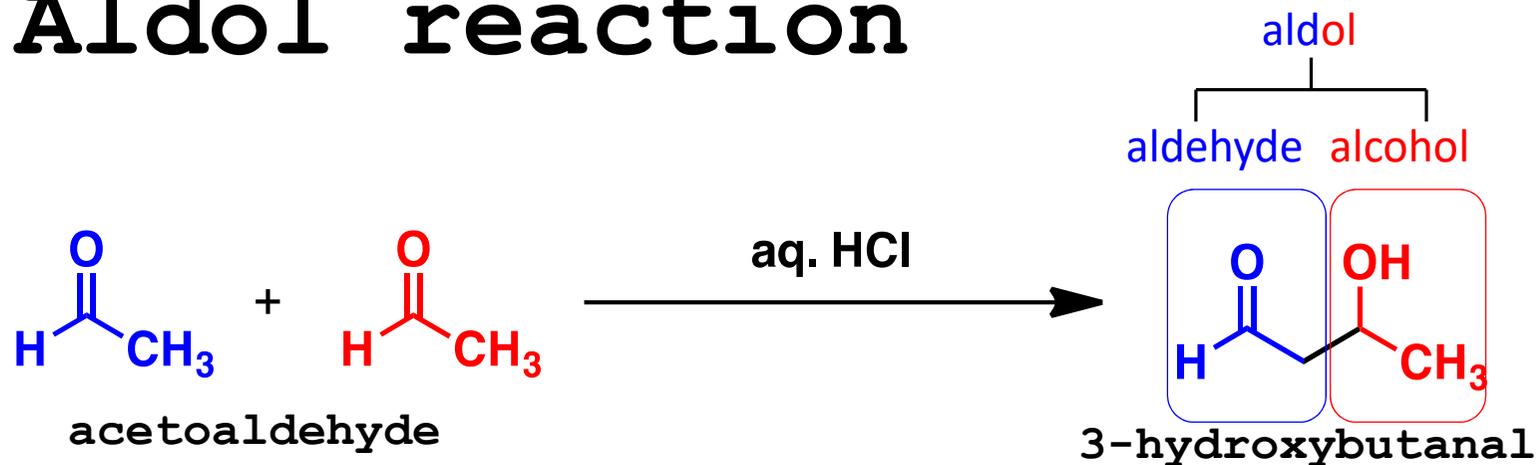
Sodium hydroxide (mw = 40.00) (3.0 g, 75 mmol)  
Benzaldehyde (mw = 106.12) (1.5 g x2, 28.3 mmol)  
Acetone (mw = 58.08) (0.82 g, 14.1 mmol)  
Water (15 mL)  
CH<sub>3</sub>OH (30mL)

## Preparations

1. In 100 mL Erlenmeyer flask, NaOH was dissolved in H<sub>2</sub>O at about 20-25 °C. After that, MeOH was added to the aqueous solution.
  2. Acetone was added to NaOH solution. Then, one-half of benzaldehyde was dropwise to the reaction mixture. with vigorously swirling and keeping at the temp.
- After that, the reaction was monitored by TLC.
3. After that, the rest of benzaldehyde was carefully added to the reaction mixture.
  4. After swirling for 20 min, the reaction was monitored by TLC. After that, the resulting precipitate was collected by filtration and washed with water (30 mL) with three times.
  5. After dried at temperature for over night, the crude product was recrystallized from methanol to give desired product as yellow crystals.



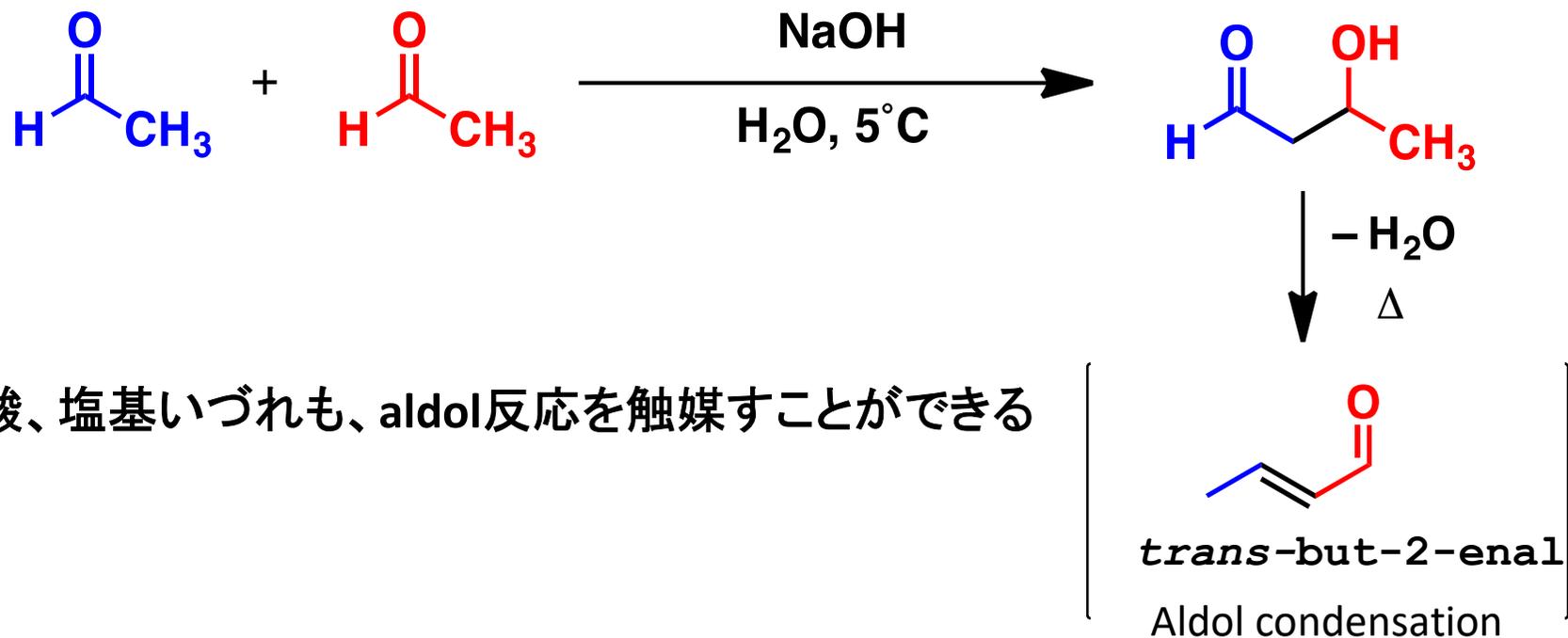
# Aldol reaction



A. Wurtz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [2] 17, 436 (1872)

---

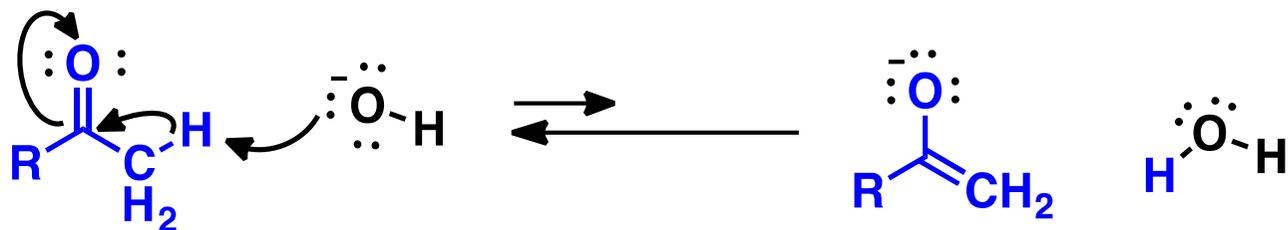
## Aldol reaction under basic condition



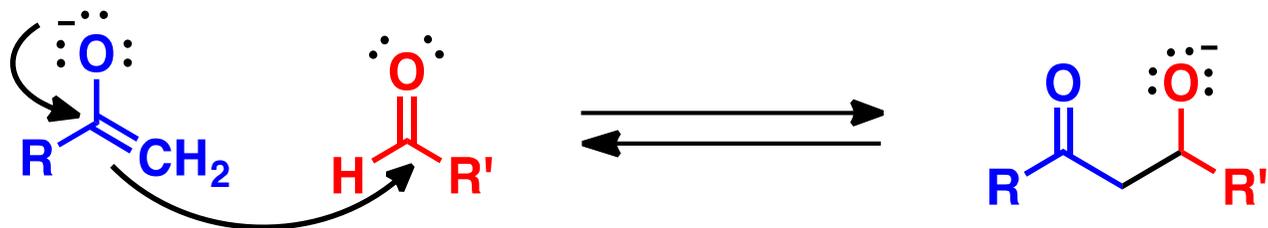
# Mechanism of Aldol reaction

Under Basic Condition

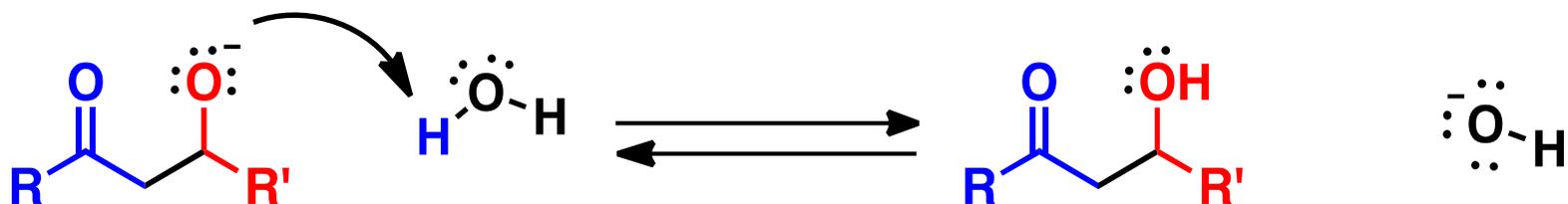
1) Enolate formation



2) Nucleophilic addition



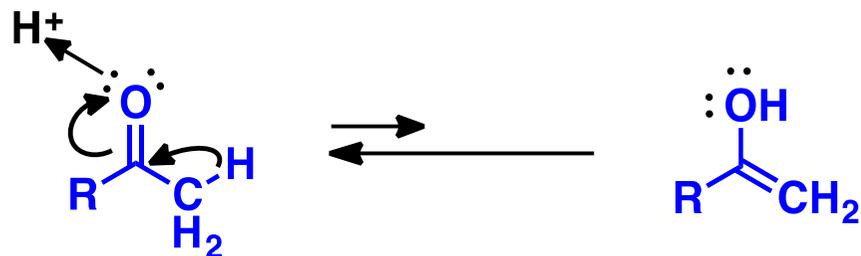
3) Protonation



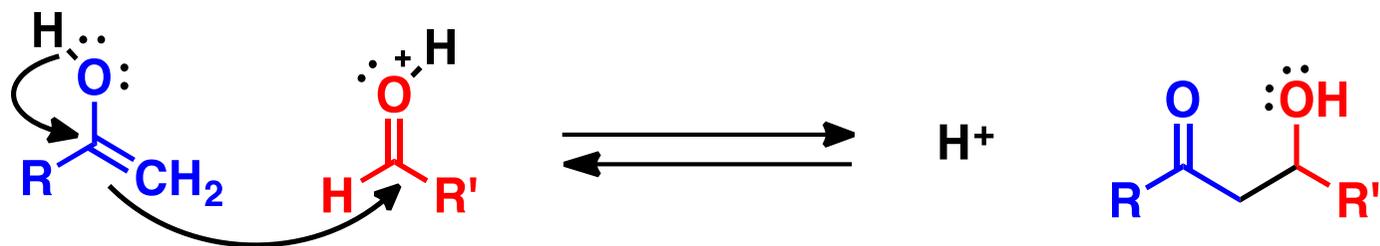
# Mechanism of Aldol reaction

Under Acidic Condition

1) Enol formation



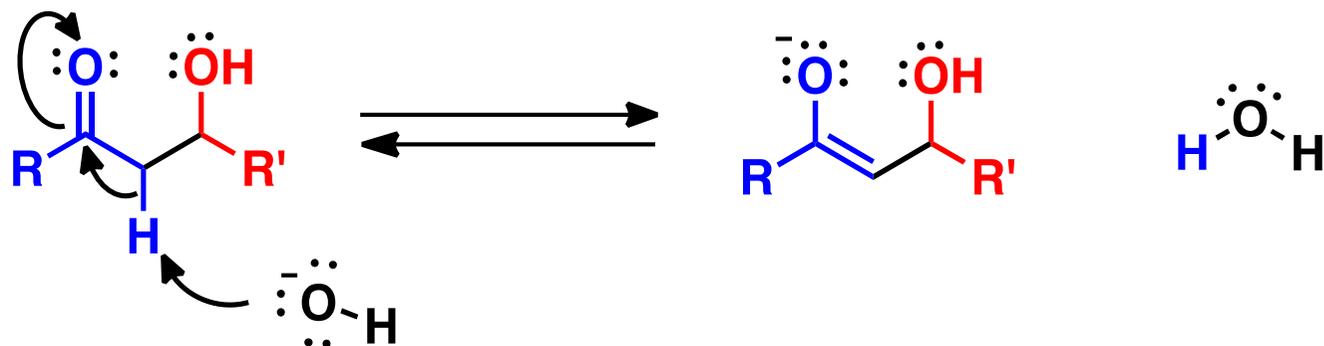
2) Nucleophilic addition



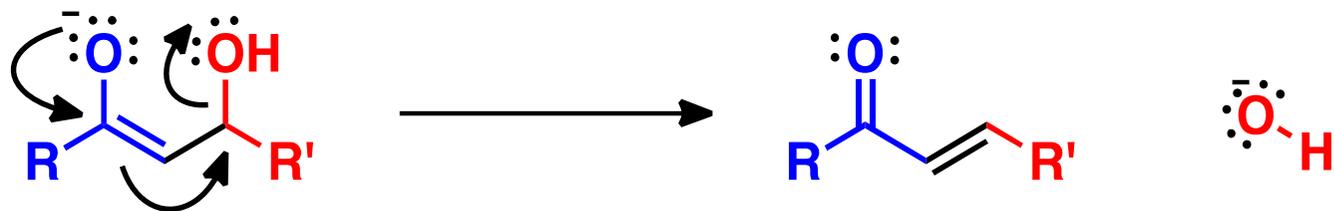
# Mechanism of Aldol condensation

Under Basic Condition

1) Enolate formation



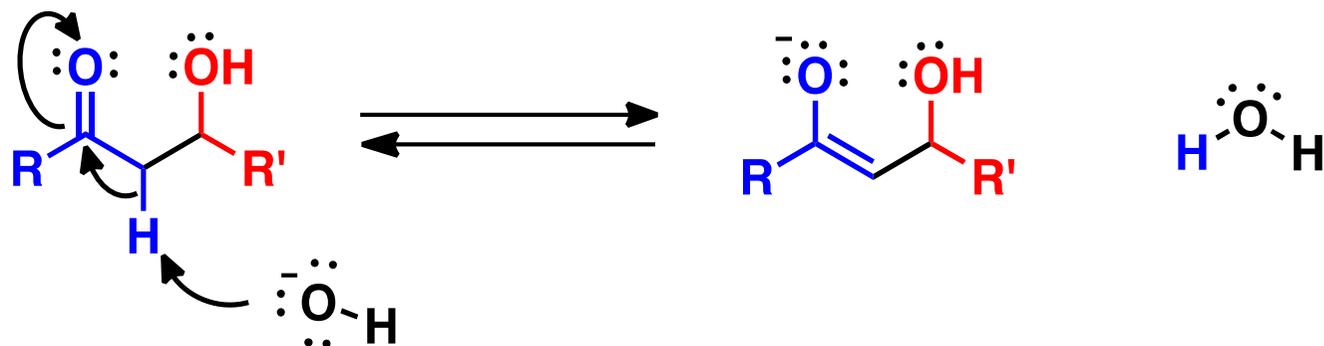
2)  $\beta$  elimination



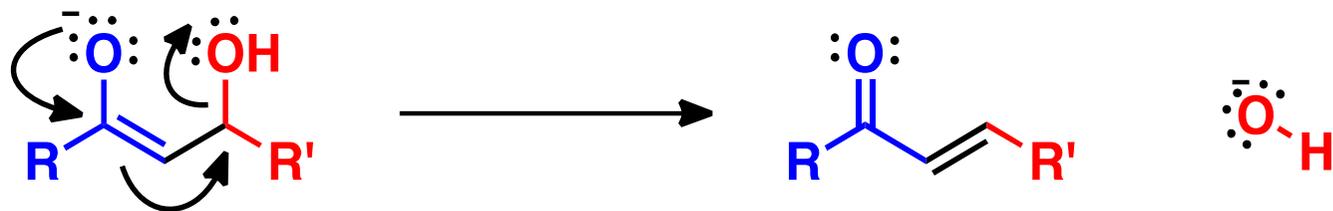
# Mechanism of Aldol condensation

Under Basic Condition

1) Enolate formation

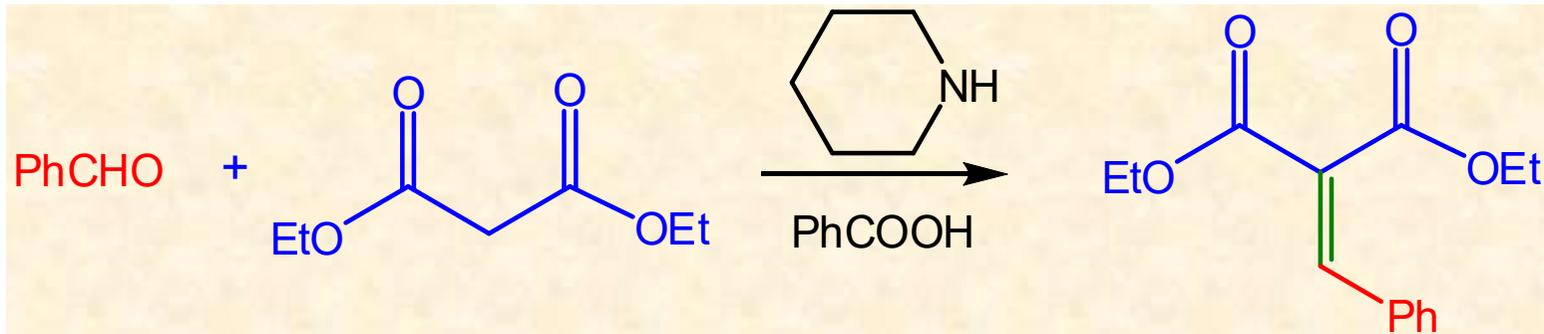


2)  $\beta$  elimination



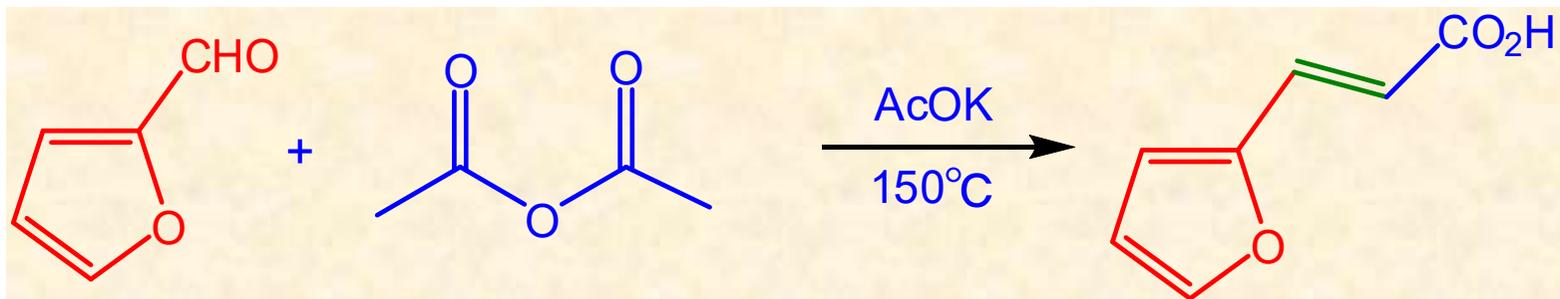
# Knoevenagel反応

(活性メチレン化合物とカルボニル化合物とのアルドール縮合)



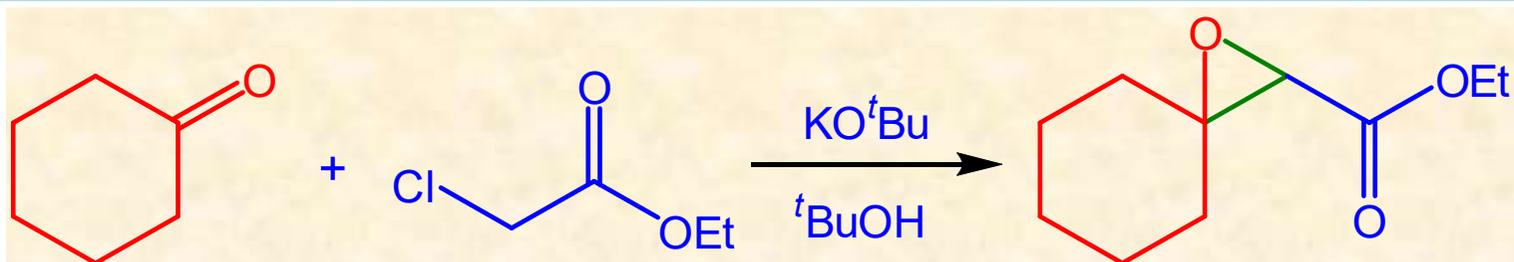
# Perkin反応

(酸無水物と芳香族アルデヒドとのアルドール縮合)



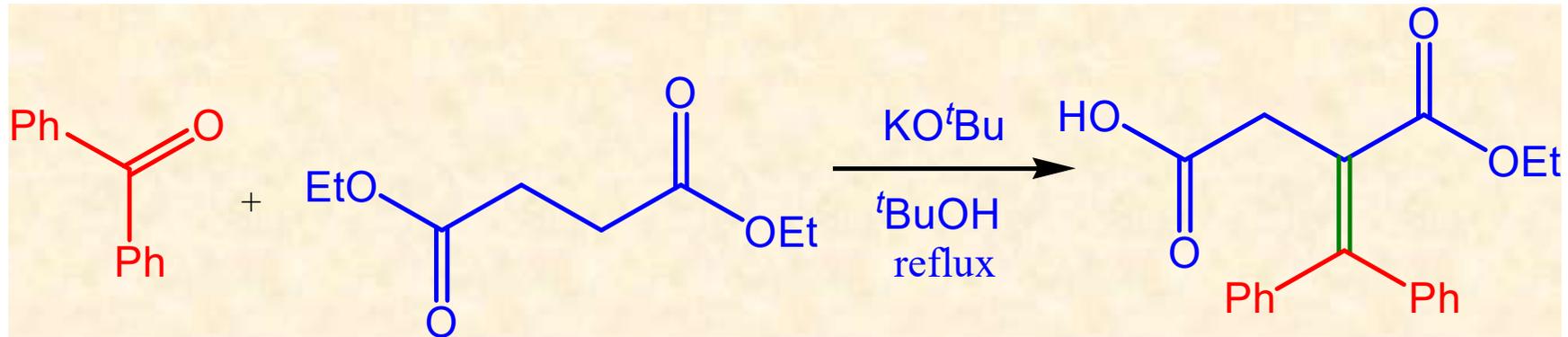
# Darzens反応

( $\alpha$ -ハロエステルとカルボニル化合物とのアルドール反応と分子内求核置換反応)



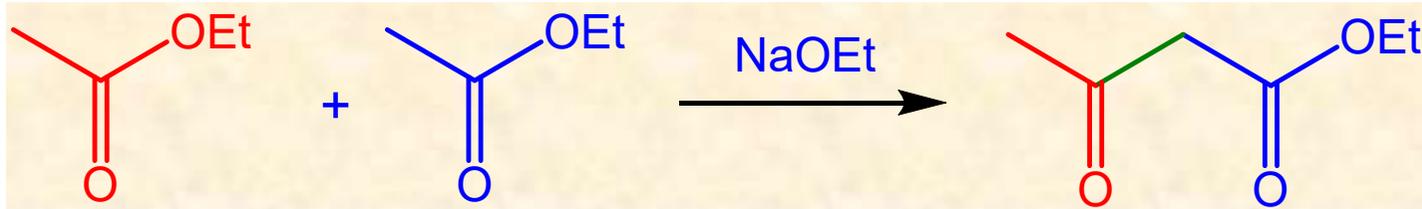
## Stobbe反応

(コハク酸エステルとカルボニル化合物とのアルドール縮合)



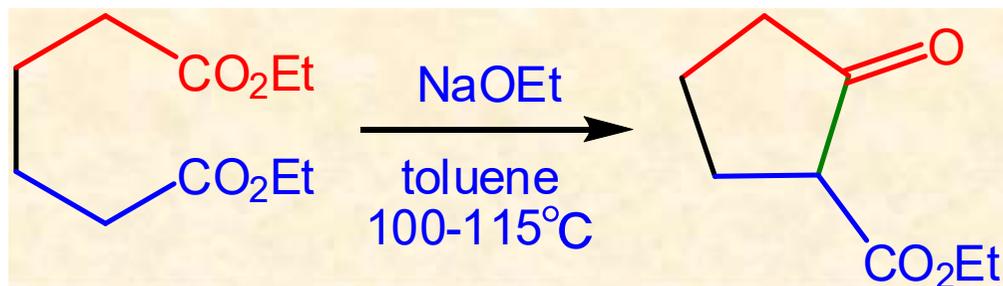
## Claisen縮合

(カルボニル化合物とエステルとの反応: カルボニル化合物の $\alpha$ -アシル化)

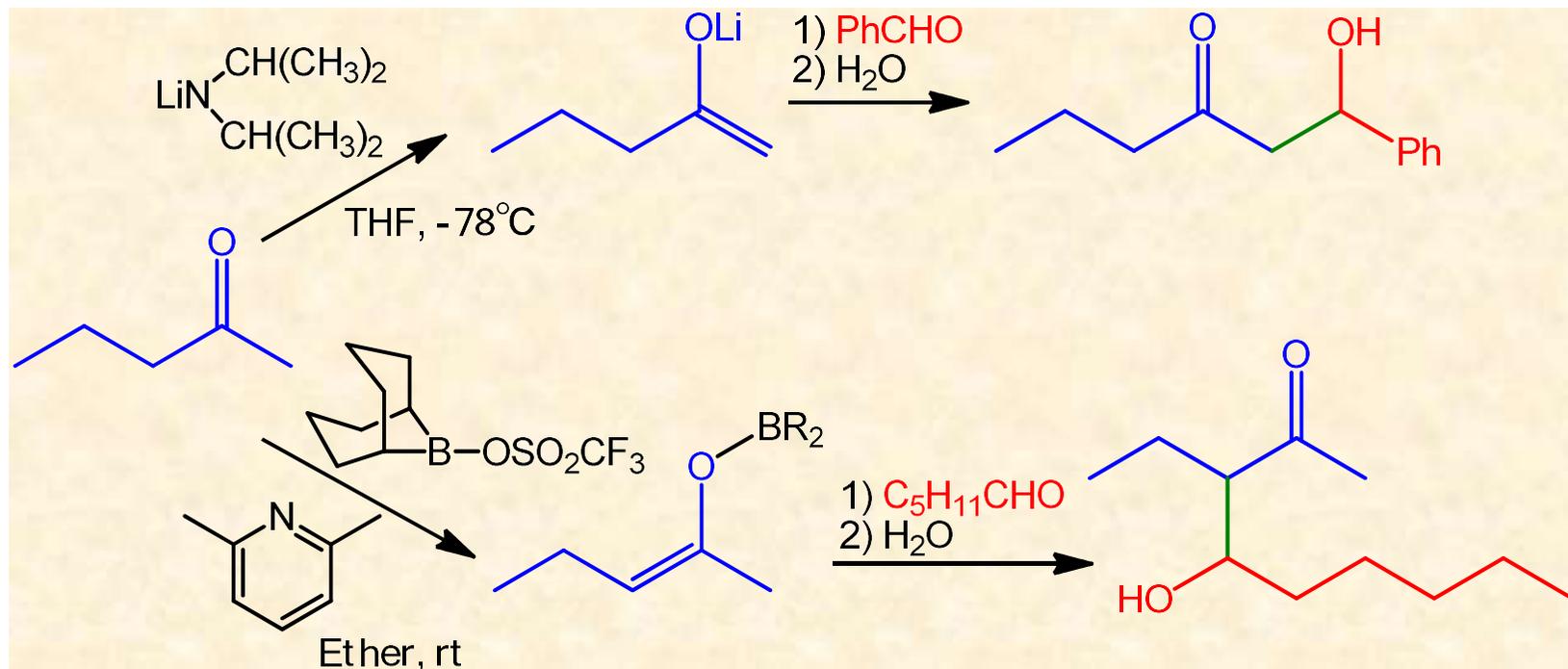


## Dieckmann縮合

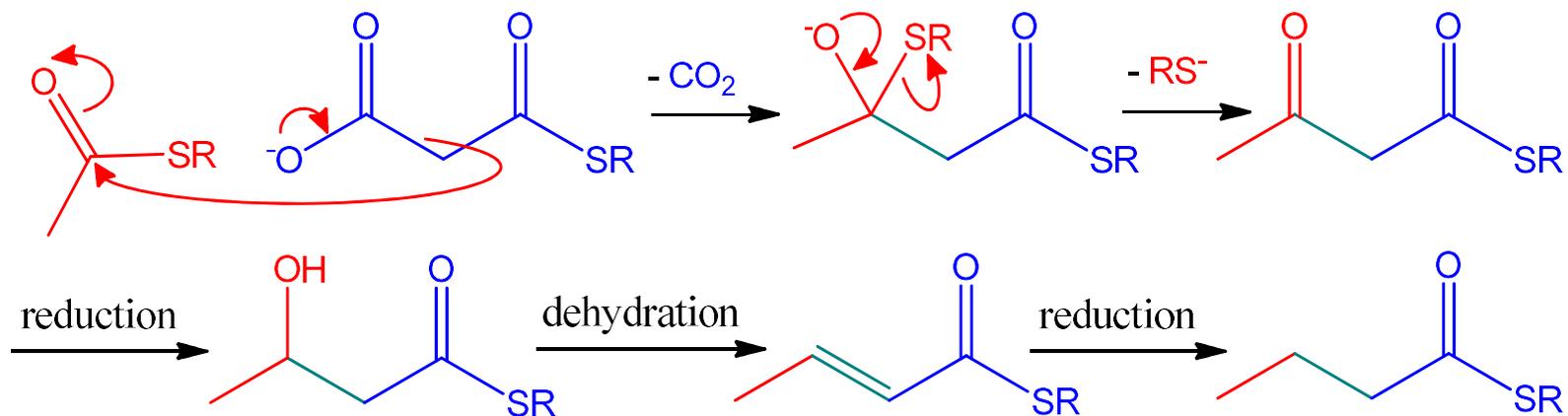
(ジカルボン酸エステルの分子内Claisen縮合)



# 非プロトン性溶媒中でのアルドール反応

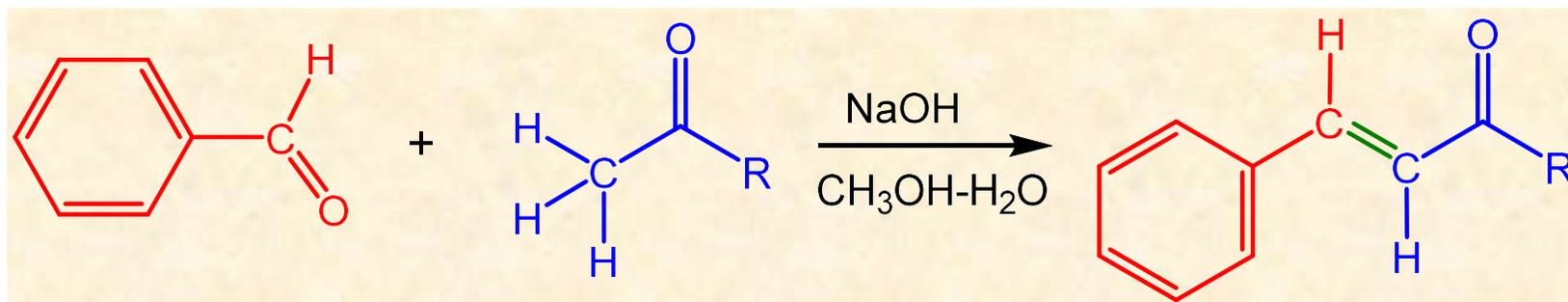


# 生体内での脂質の合成

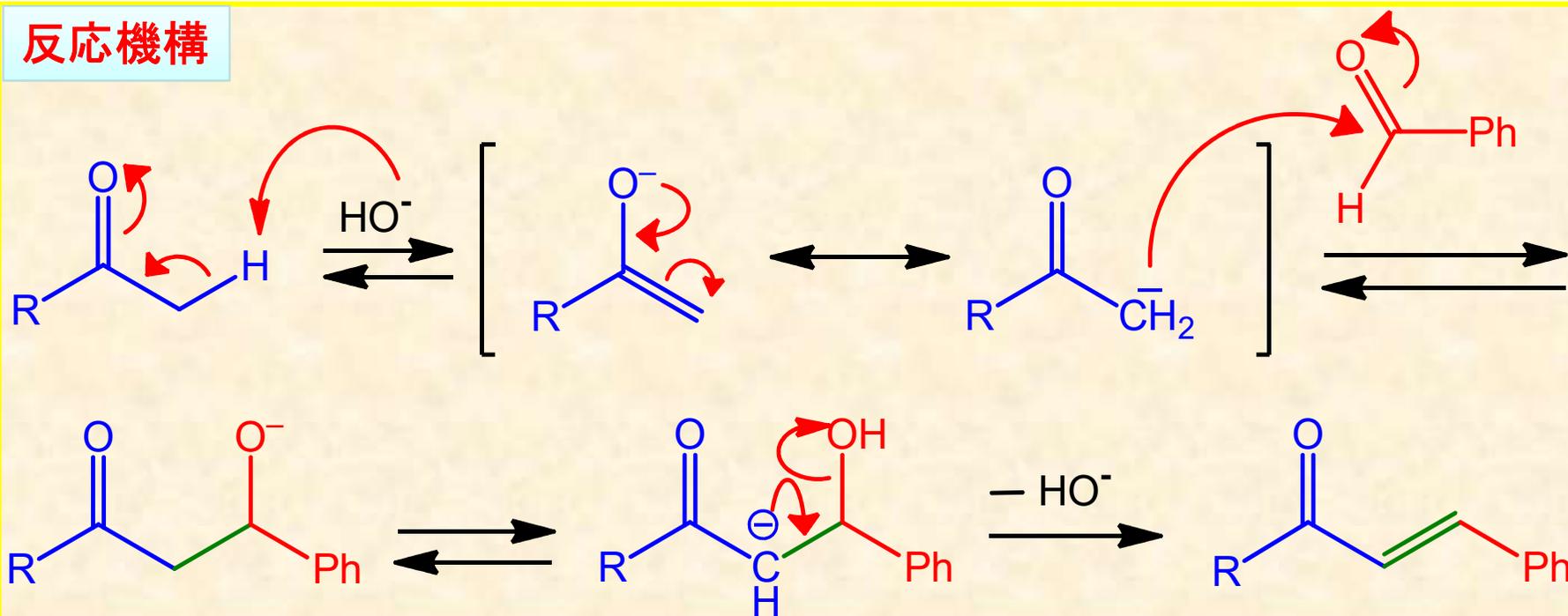


# Claisen-Schmidt Reaction

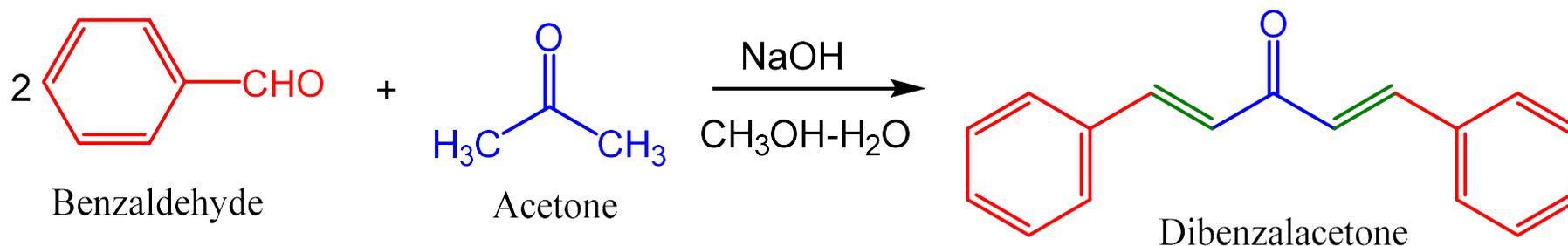
(芳香族アルデヒドとカルボニル化合物とのアルドール縮合)



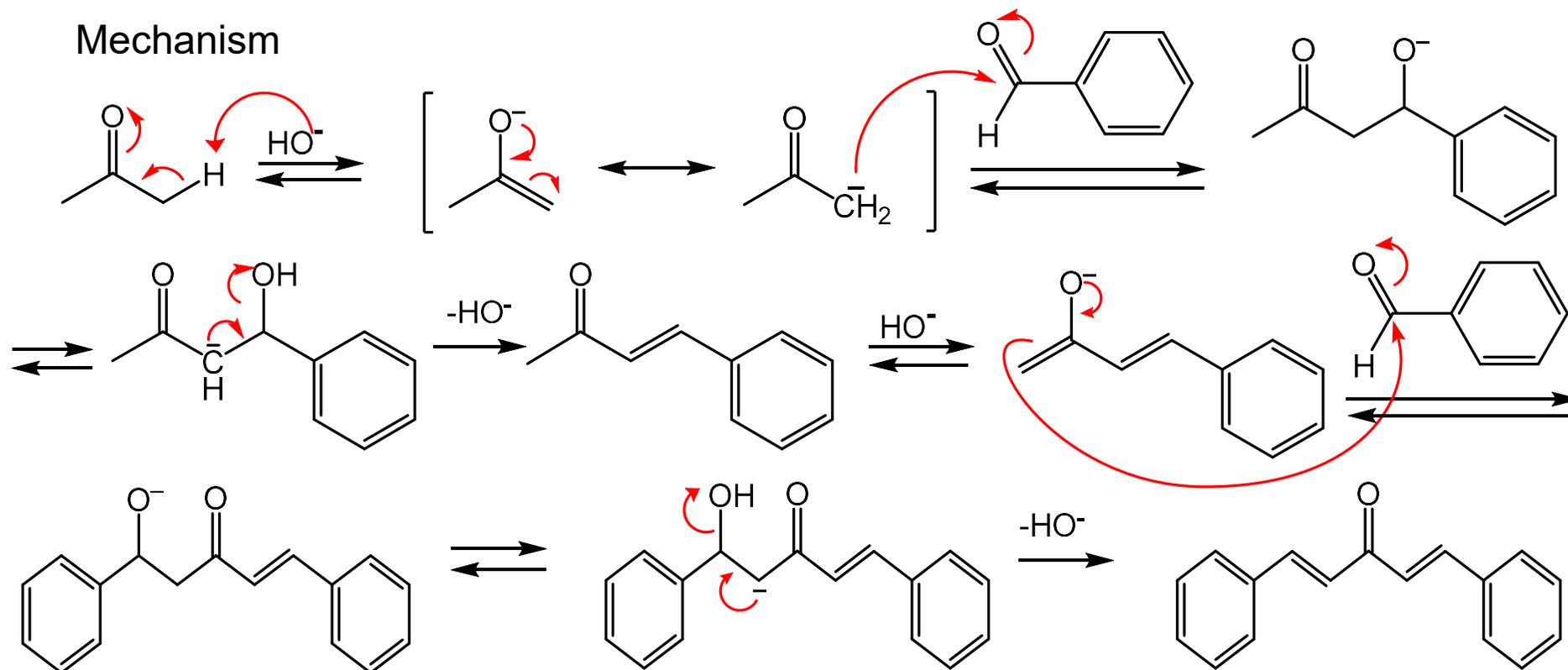
## 反応機構



## 5A Synthesis of dibenzalacetone



### Mechanism



# 実験5Aの操作について補足

## 1. 秤量

- ・メタノールはドラフトでメスシリンダーを使って量る。
- ・水は水道水を使い、実験台に置いてある50 mLのメスシリンダー(4人で一つ)で量る。
- ・ベンズアルデヒドとアセトンの秤量は、ドラフト中、天秤を使って行う。10 mLのサンプル瓶を天秤に乗せて、スポイトで化合物を加えていく。サンプル瓶をなくさないこと。

## 2. 使用器具

- ・サンプル瓶(10 mL)を配付(試薬の秤量、結晶の押さえつけ、サンプル提出に使う)。

## 3. ろ過

- ・ろ紙はドラフト前の実験台上にある。各自丸く切ってろ過に使う(サンプルの乾燥用には使わない)。
- ・最初にろ過したろ液は、廃液溜めに捨て、その後の洗浄水は流しに捨てる。
- ・再結晶の熱ろ過では、ひだ折りろ紙を用いる(ろ紙を丸く切って、ひだを付けておく)。

## 4. 融点測定

- ・第4実験室で行う。十分乾燥した結晶を少し取り分け、細かくしたのち、融点測定管に入れて、融点を測定する。

## その他の連絡

5Aのレポートは6月10日までに提出する。

実験5Aのサンプルは、5月28日までに提出(提出用box、または内田まで)。

融点測定は第4実験室で行う。

実験ノートについて: 左ページに予習、右ページに実験記録(実験操作は箇条書きがよい)

ノートだけを見て実験できるように必要事項を書いておく。物質量(モル)の計算を忘れない!

一連の操作はできるだけ休まずに行い、記録は一息ついたときに行う。

器具洗浄溶媒(アセトン)は、できるだけ少量で効果的に使用する(基本的には水洗い)。