

実験 アニリンとアゾ染料

①ニトロベンゼン、粒状スズに濃塩酸を加える。



水蒸気蒸留 steam distillation

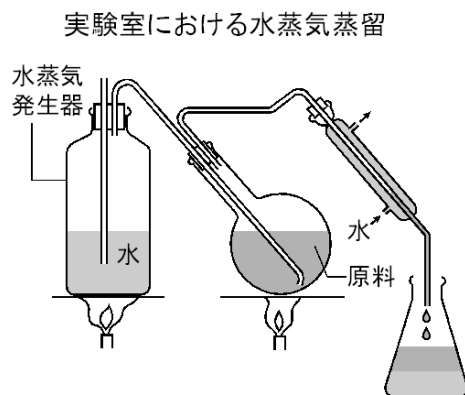
水への溶解度が小さい物質(たとえば油類)を蒸留精製する際に水を加えたり水蒸気を吹きこんだりして行う蒸留法。

互いに不溶解な二つの物質の混合物の蒸気圧は、それぞれの物質の蒸気圧の和に等しいので、水に溶けない物質に水を加えて加熱すると、その物質の蒸気圧と水の蒸気圧との和が大気圧に等しくなると沸騰することになり、その物質の沸点より低い温度で沸騰する。

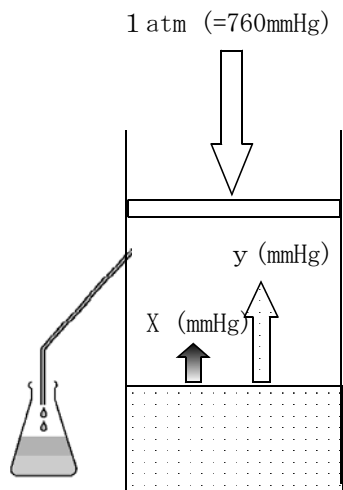
したがって、大気圧下で蒸留すると分解したり重合したりする物質も、水蒸気蒸留によれば低い温度で蒸留できることになる。

このように、水に溶けにくい物質では真空蒸留の代わりに水蒸気蒸留を用いることができ、場合によっては両者を併用することもできる。

水を加えて加熱する代わりにフラスコまたは蒸留缶に直接水蒸気を吹きこむのが普通である(図)。



蒸留すべき物質は水に溶けないので留出液は2層に分かれ、容易に分離できる。



アニリンの沸点は185°C (1 atm)
水の沸点は100°C (1 atm)

1 atm (=760mmHg) : 大気圧

y (mmHg) : 水蒸気圧

X (mmHg) : アニリンの蒸気圧

$X + y = 760$ (mmHg)

例えば、98°Cでアニリンの蒸気圧 50(mmHg)
98°Cで水の蒸気圧は、約710(mmHg) 712.7mmHg

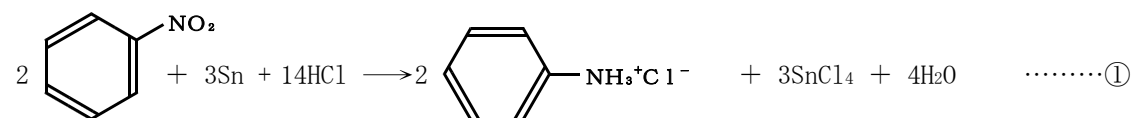
98°Cのアニリンの蒸気圧 + 98°Cの水の蒸気圧 \approx 760(mmHg)

よって、アニリンと水の混合液は98°Cで沸騰する。 (98°Cでアニリンを抽出できる。)

アニリンは水に溶けない。(両者は互いに不溶解)

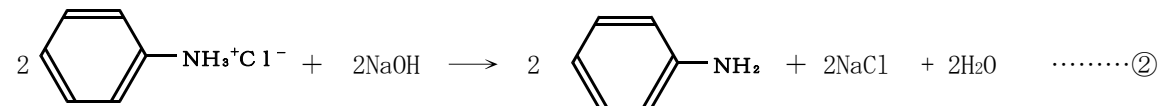
ニトロベンゼンとスズの反応

ニトロベンゼンをスズと塩酸で還元して生成する。



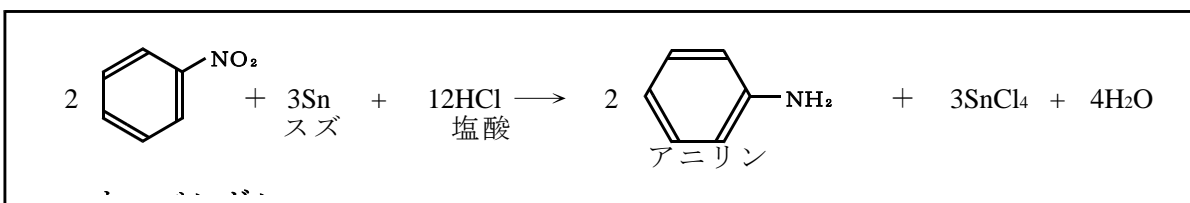
ニトロベンゼン

アニリン塩酸塩

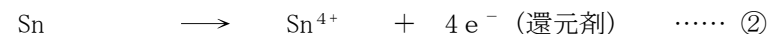


アニリン塩酸塩

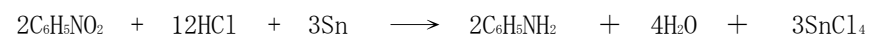
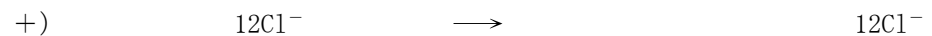
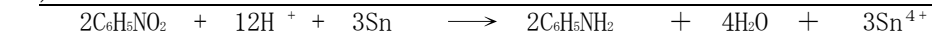
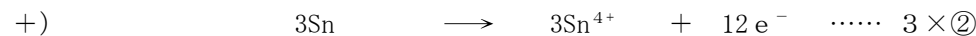
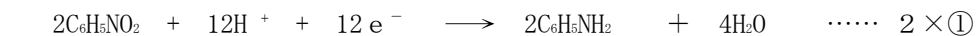
①+②



半反応式から組み立てると



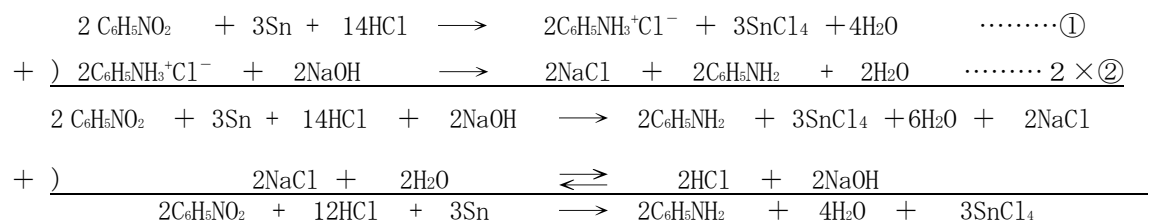
$2 \times \text{①} + 3 \times \text{②}$



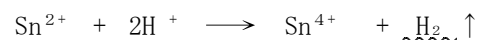
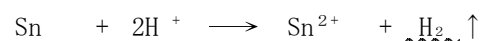
実験は、次の①, ②の手順でアニリンを得ている。



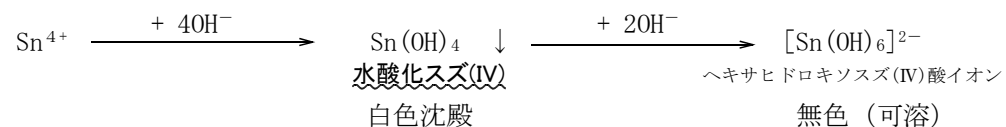
① + 2 × ②



実験 1 の a) の気体 (気泡)

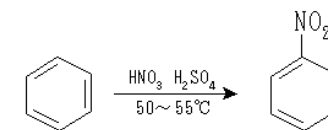


実験 1 の d) の白色沈殿

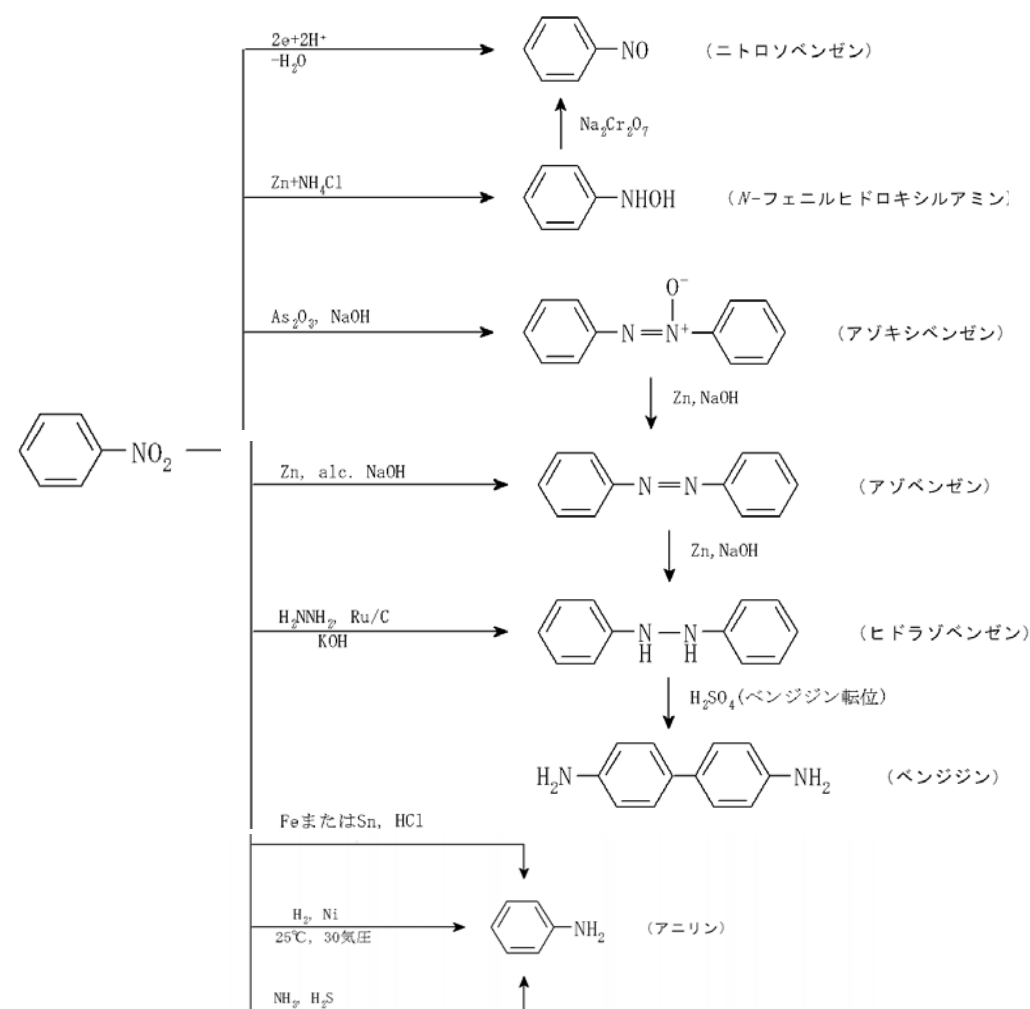


ニトロベンゼン nitrobenzene

ベンゼンを混酸(濃硫酸と濃硝酸の混合物)でニトロ化すると得られる芳香族ニトロ化合物。



1834年に E. ミッチェルリヒによって初めて合成された。純粋なものは無色の液体で、独特の強い臭いがある。密度 $d_4^{20}=1.2037$, 融点 5.85°C , 沸点 211.03°C 。水に難溶, 大部分の有機溶媒に可溶。毒性が高い上に皮膚から吸収されやすいので, 蒸気の吸入, 液体への接触のないよう注意が必要である。ニトロベンゼンを還元すると, 図に示すような種々の芳香族窒素化合物を得ることができる。工業的にはアニリンの製造原料として重要である。有機物に対して非常に大きな溶解力をもつので, 通常の溶媒に不溶な物質の再結晶溶媒としても用いられる。

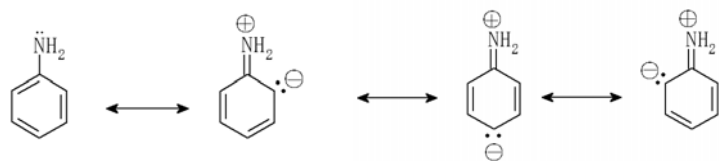


アニリン aniline

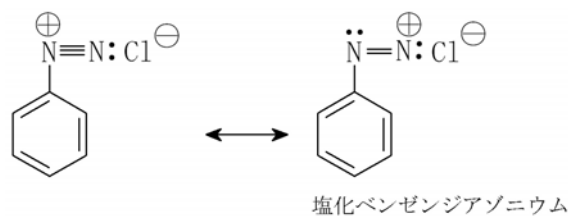
代表的な芳香族アミンで、アミノベンゼン、フェニルアミンともいう。1826年ウンフェルドルベン O. Unverdorben はインジゴの分解生成物の一つをクリスタリン crystallin と命名し、34年ルンゲ F. F. Runge はコールタールから得られる油状物質がさらし粉溶液によって鮮やかな青色を示すのを観察し、ギリシア語の kyanos(青色)とラテン語のoleum(油)からキュアノール kyanol と呼んだ。フリツェ C. J. Fritzsche はインジゴをアルカリで加熱分解し、蒸留で得られた油状物質をアニリンと命名し、構造を提案した。インド産植物のインジゴをサンスクリット語で nīlī といい、アラビア人は定冠詞をつけて al nil と呼んでいた。スペイン人はさらに変更して anil といっていたので、フリツェはこの物質にアニリンの名をつけた。一方、1842年ツィニン N. N. Zinin はニトロベンゼンを硫化アンモニウムで還元して得られる油状物質をベンジダム benzidam と命名した。A. W. von ホフマンもニトロベンゼンを水素で還元して得られる塩基性油状物質の構造を確認(1843)、これがベンジダム、アニリンと同一物質であることを明らかにした。

【性質】

特異の臭気をもつ無色の液体で、融点 -5.98°C 、沸点 184.55°C 、比重 $1.022(20^{\circ}\text{C})$ 。酸化されやすく、光または空気的作用でしだいに黄色から褐色、ついにはほとんど黒色となるが、亜鉛を加えて蒸留すると無色に精製される。水にはわずかししか溶けないが、ベンゼン、エチルアルコール、エーテルなどにはよく溶ける。塩基解離指数 $\text{pK}_b=9.404(25^{\circ}\text{C})$ の弱い塩基で、塩酸、硫酸、酢酸などと反応して水に溶けやすい結晶性の塩をつくる。同じ第一アミンに属するメチルアミン CH_3NH_2 は $\text{pK}_b=3.32(25^{\circ}\text{C})$ で、アニリンはこれに比べるとかなり塩基性が弱い。これは、芳香族アミンでは窒素原子上の非共有電子対がベンゼン環に非局在化するためである。これを化学式に示すような共鳴による安定化で説明することもできる。



したがって、電子求引性の置換基によって塩基性は低下する。ニトロ基で置換した p-ニトロアニリンは $\text{pK}_b=13.009(25^{\circ}\text{C})$ である。アニリンを含む水にさらし粉の水溶液を加えると赤紫色を呈する。この呈色反応はきわめて鋭敏なので、アニリンの検出に用いられる。アニリンの塩酸酸性水溶液を氷冷しながら亜硝酸ナトリウムを加えるとジアゾ化が起こり、塩化ベンゼンジアゾニウムを生じる。



これはフェノール、アニリンなどと反応してアゾ化合物をつくるが、この反応でアゾ染料など多くの化合物が合成される。アニリンはカルボン酸またはその無水物と反応して一種のアミドであるアニリドを生じる。アニリンは有毒で、吸入すると中枢神経がおかされ、めまい、頭痛などを起こすが、重症のものでは黄疸、けいれん、昏睡状態になり、慢性中毒では全身衰弱になる。皮膚にふれると炎症を起こす。

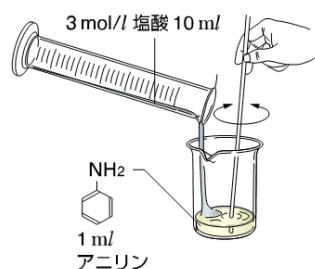
【製法】工業的にはニトロベンゼンを水素で接触還元するか、亜鉛(またはスズ、鉄)と塩酸で還元してつくる。また、クロロベンゼンを液体アンモニアでアミノ化したり、フェノールにアンモニアを加えて分解しても得られる。実験室ではニトロベンゼンの水素による還元の方法が用いられるが、硫化水素または硫化ナトリウムで還元することもある。

【利用】アニリンはベンゼンとともに有機化学および合成化学工業上、大きな役割を果たしている。とくに染料合成は、1856年イギリスの W. H. パーキンが不純なアニリンを重クロム酸塩と硫酸で酸化して紫色の色素モーブを得たことに始まる。ついでナタンソン J. Natanson もアニリンからマゼンタ(フクシン)を合成し、当時の合成染料はアニリンを原料とするところからアニリン染料と呼ばれていた。アニリンはほかに樹脂、医薬品、香料の製造原料や溶媒などに用いられる。

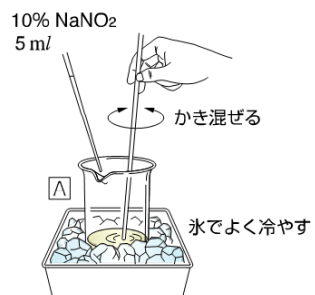
アゾ染料 azo dye

分子内にアゾ基 $-\text{N}=\text{N}-$ をもつ染料の総称。一般に繊維の染色に使用され、その過程に溶解・染着という現象が存在するのが普通である。しかし染料のなかには、水系に微粒子状に分散して繊維に固溶体の形で溶解染色する分散染料もあれば、油溶染料のように溶媒に溶解して着色溶液をつくるものもある。アゾ染料中のアゾ基の数は1個、2個、3個、4個など多様であるが、モノアゾおよびジスアゾ形が大部分である。アゾ基の形成は、芳香族第一アミンを亜硝酸ナトリウムでジアゾ化し、ついでフェノール類、ナフトール類、あるいは芳香族アミン類とカップリングさせて行う。つまりアゾ色素はジアゾ成分とカップリング成分の組合せにより合成されるため、両成分の多種の組合せを選ぶことにより非常に多くの品種を容易に合成することができる。主として直接染料、酸性染料、分散染料、反応染料、アゾイック染料、媒染染料、油溶染料などに分類される。特色としては、色や染色特性の多様な品種が得られること、各種の置換基を適宜導入することにより、水溶性、金属と錯塩をつくる性質、繊維に対する反応性などを付与することができることが挙げられる。日光、洗濯などに対する堅牢度は一般には中級であるが、構造のくふうによりかなり高級なものもある。製造が容易で安価なため、染料、有機顔料の大半がアゾ色素で占められている。近年、セルロース繊維を染色する代表的な染料であったアゾ染料の直接染料は、ベンジジンの発癌性などの理由により使用が減ったが、かわりにクロロトリアジン環など繊維と反応性をもつ基を含むアゾ染料である反応染料、青色まで可能となった分散染料が発展した。

① アニリンに希塩酸を加える。

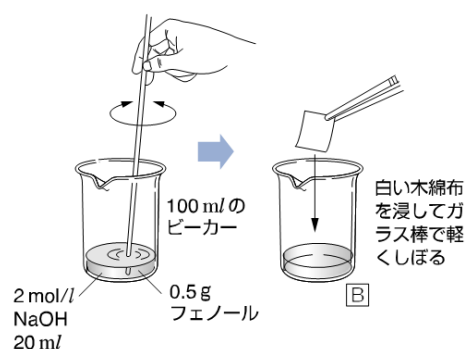


② 亜硝酸ナトリウム水溶液を少しずつ加え、よくかき混ぜる。

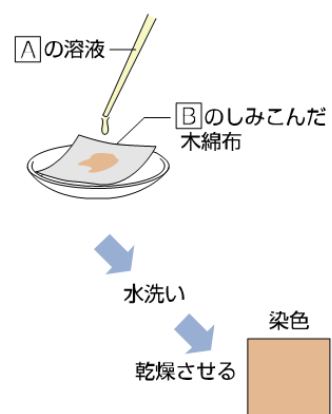


(塩化ベンゼンジアゾニウムは熱によって分解されやすいため、冷却しながら反応させる。冷却しないと、 $C_6H_5N_2Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl + N_2$ のように反応する。)

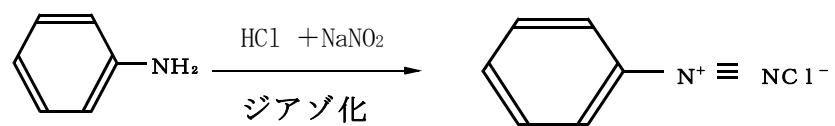
③ 別のビーカーにフェノールを入れ、水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶かす。



④ 木綿布を時計皿に広げ、Aの溶液を駒込ピペットで滴下する。



① アニリンを塩酸と亜硝酸ナトリウムで反応させると、塩化ベンゼンジアゾニウムができる。これを**ジアゾ化**という。

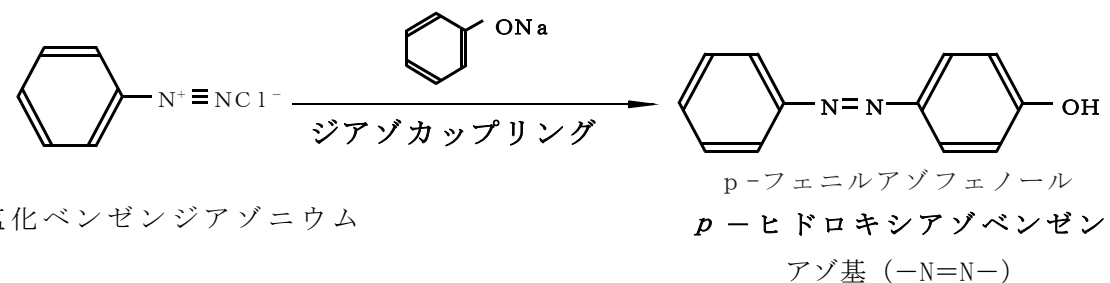


アニリン

塩化ベンゼンジアゾニウム

($-N^+ \equiv N$) ジアゾ基

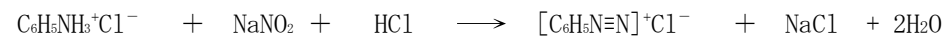
②さらに、塩化ベンゼンジアゾニウムをナトリウムフェノキシド（又はフェノールと水酸化ナトリウム）と反応させると橙赤色沈殿のp-フェニルアゾフェノール（p-ヒドロキシアゾベンゼン）ができる。この反応は**ジアゾカップリング**と呼ばれる。



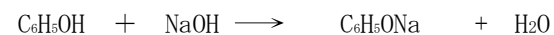
① アニリンに塩酸を加えると、アニリン塩酸塩ができる。



② 亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。(要冷却)



③ フェノールと水酸化ナトリウムから、ナトリウムフェノキシドが生成する。



④ 塩化ベンゼンジアゾニウムを注ぐと、ジアゾカップリングが起こる。



塩化ベンゼンジアゾニウムに、2-ナフトール（+水酸化ナトリウム）を作用させると、1-フェニルアゾ-2-ナフトール（オイルオレンジ）ができる。