

## 実験 パラレッドの合成

アセトアニリドを原料に、赤色染料パラレッドを合成する。

パラレッドは、パラニトロアニリンと2-ナフトールのカップリングで生成するがパラニトロアニリンはアニリンをニトロ化してもできない。それはアニリンが硝酸によって酸化されてしまうからである。芳香族アミンをニトロ化するには、一旦、アミノ基をアセチル化してカバーしてから、ニトロ化し、その後アセチル基を加水分解する方法が行われる。

### 1. アセトアニリドの合成

#### (操作)

- ① アニリン約2mlを乾いた50mlビーカーにとり、無水酢酸約3mlを少しずつ加え(発熱するため)よく攪拌し3~4分間放置する。
- ② アセトアニリドの粗結晶が析出したら、30mlの純水を加えて十分に攪拌する。さらに結晶が析出するだろう。

#### (精製)

- ③ 吸引ろ過し、数回水洗いした後、結晶を200mlビーカーに入れる。
- ④ これに純水100mlを加え加熱し結晶を完全に溶解させる。
- ⑤ 加熱をやめしばらく放置してから、教卓に用意された氷水で冷却しアセトアニリドを再結晶させる。溶液が室温ほどに冷えたら吸引ろ過し、少量の水で数回洗ってから結晶を取り出し、乾いたろ紙にはさんで乾燥させる。結晶の形状、色などを観察せよ。

#### (純度を調べる)

- ⑥ 精製した結晶を少量試験管にとり、そこへ少量のさらし粉溶液を入れてみよ。未反応のアニリンが含まれていれば **紫色** になる。

### 2. パラニトロアセトアニリドの合成 (ニトロ化)

- ① 200ml ビーカーに冷水(氷が一つ二つ浮いていればよい)を用意する。試験管に濃硝酸 2ml をはかり取っておく。
- ② 前回つくったアセトアニリド 約2g を乾いた 50ml のビーカーに入れる。酢酸(氷酢酸) 2ml と濃硫酸 4ml とを加え、ビーカーを揺り動かすと溶ける。これを冷水に浸し、温度計で静かにかきまぜながら、15℃前後に冷やす。
- ③ 冷えたら机上に置き、濃硝酸の半分ほどを加え温度計で混ぜながら温度を読む。30℃を超えそうになったら冷水で20~25℃にまで冷却する(冷やしすぎないように注意する)。冷却したら机上に戻し、そのまま混ぜてみる。温度が上がらないようならば残りの濃硝酸を加えて混ぜる。同じように温度調節すること。よくかき混ぜながら10~15分置いておく。**ニトロ化が進むと溶液が黄色味を帯びてくる。**
- ④ 別の50mlビーカーに氷を2個入れ、③の反応液を流し込む。反応液の入っていたビーカーに少量の純水を入れ、ガラス棒で攪拌して沈殿物ともども反応液を注いだビーカーに加える。最後によく攪拌してから3~4分放置した後、吸引ろ過する。氷が残っているときは除いてからろ過する。数回、水洗いすること。

### 3. パラニトロアニリンの合成 (加水分解)

- ① 2. で合成したパラニトロアセトアニリド約0.4gを三角フラスコにとり(口の部分にできるだけつけないように)、9M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5mlと純水5mlとを加える。さらに沸騰石を2~3個入れてから、冷却管をつけて10分間 **穏やかに沸騰させる。**
- ② ①の熱い溶液を冷水で冷やした後、氷を1個入れた50mlビーカーに注ぐ。そこへ10M-NaOHを加えてアルカリ性にする。(リトマス紙で液性を確認しながら加える。約10ml。)
- ③ 生成した粗結晶を吸引ろ過、水洗いする。
- ④ 試験管で、結晶を純水、エタノール各5mlの混合溶液に少し温めて溶かす。しばらく放置して再結晶させ、吸引ろ過、水洗いの後、結晶を乾いたろ紙にはさんで乾燥させる。結晶の形状、色などを観察せよ。

### 4. パラレッドの合成 (ジアゾ化とカップリング)

- ① 3. で合成したパラニトロアニリンのうち約0.1gを試験管にとり純水5mlと6M-HCl 2mlを加え、振り混ぜて溶かす。(溶けにくい時は少し温める)その後、氷水に浸しておく。
- ② 別の試験管に2M-NaNO<sub>2</sub>(亜硝酸ナトリウム水溶液) 2mlをとる、これも氷水に浸す。
- ③ 2-ナフトールを小さじ1杯50mlビーカーにとり、2M-NaOH 5mlを加えて温めて溶かす。この中に木綿片を浸しておく。
- ④ 冷却した①のパラニトロアニリンの塩酸溶液に、冷却した②の2M-NaNO<sub>2</sub>を数回に分けて少し加えてはよく攪拌して反応させる。

#### (ジアゾ化)

- ⑤ ③の溶液に浸してあった木綿片を取り出して余分な溶液をしばった後、シャーレに広げて入れておく。(ビニール手袋、ピンセットを使用せよ)

#### (カップリング)

そこへ④の混合溶液を入れる。

\*ここで木綿片が、鮮やかな赤色に染まれば、これまでの一連の実験は成功である。

