

## 実験37 パラレッドの合成

(ニトロ化, 加水分解, ジアゾ化・カップリング)

前回の実験（実験36）で合成した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（アニリンなどアミノ基をもつ化合物）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. パラニトロアセトアニリドの合成（ニトロ化）

- (1) 50 mLビーカーに実験36で合成したアセトアニリドの結晶約2gを入れ、氷酢酸 conc.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2mLを加え、更に濃硫酸 conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4mLを加えて溶かす。
- (2) ビーカーを氷水に浸し、温度計で静かにかきまぜながら 15°C 前後に冷却する。
- (3) 氷水から取り出し、濃硝酸 conc.  $\text{HNO}_3$  2mLを少しづつ加える。ニトロ化がおこって温度が急激に上昇するだろう。40°C以上になる様だったら再び氷水に浸して冷却する。30~35°C位で充分に攪拌しながら反応させる。ニトロ化が進むと溶液が黄色味を帯びてくる。（あまり温度が高くなり過ぎると分解してしまうので注意!!）  
温度上昇があまり見られないときには、お湯で少し温めて30°C位にし、よく攪拌を続ける。

※注：ここで反応が不充分だと実験2でパラニトロアニリンの粗結晶がいくらも得られないでの、よく攪拌しながら充分に反応させる。

- (4) 温度が上昇しなくなるまで充分に攪拌を続けよ。（10~15分程度かかるであろう。）  
次に、50 mLビーカーに氷を3、4個入れ、その中に反応液を流し込む。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ともに反応液を注いだビーカーに加える（数回行う）。  
最後によく攪拌してから、少し放置して結晶を大きくする。
- (5) 結晶を吸引ろ過し（参考資料：吸引濾過の方法を参照）、水洗する。  
(精製には、エタノールからの再結晶が用いられるが、ここでは省略する)  
得られた結晶をろ紙に挟み、さらに紙を重ねて水分を取り除いておく。

### 2. パラニトロアニリンの合成（加水分解）

- (1) 1. で合成したパラニトロアセトアニリドを三角フラスコにとり（口の部分にできるだけ付けないように）、9M- $\text{H}_2\text{SO}_4$  5mLと純水 5mLを加え、素焼片を2~3個入れて、冷却管をつけて10~15分間弱だやかに沸騰させる。
- (2) この熱い溶液を冷水で冷やした後、氷を3、4個入れた 50 mLのビーカーに注ぐ。  
さらに 10M- $\text{NaOH}$  約 14mL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）
- (3) 生成した粗結晶を吸引ろ過、水洗する。
- (4) 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し、放置し再結晶させ、再び吸引ろ過、水洗し、結晶を乾いたろ紙に挟んで乾燥させる。  
結晶の形状、色はどうか。（得られた結晶が少ない班は、液量を考えよ）

### 3. パラレッドの合成（ジアゾ化とカップリング）

- (1) 2. で合成したパラニトロアニリンのうち 0.1g 位に純水 5mLと 6N- $\text{HCl}$  2mLを加え、振り混ぜて溶かす。溶けにくい時は、少し温める。
- (2) 氷水入りのビーカーに浸し、別の試験管に 2M- $\text{NaNO}_2$ （亜硝酸ナトリウム）2mLをとり、これも氷水に浸す。
- (3) 2-ナフトールを小さじ1杯 小ビーカーにとり、2M- $\text{NaOH}$  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) 冷却したパラニトロアニリンの HCl 溶液に、氷水に浸しておいた 2M- $\text{NaNO}_2$  を数回に分けて少し加えてはガラス棒でよく攪拌して反応させる。（ジアゾ化）
- (5) (3)の溶液に浸してあつた木綿片を取り出して余分な溶液を絞っておく。洗ってはいけない。(4)の混合溶液を別のビーカーに入れ、その中にこの木綿片を広げて入れ、しばらく放置せよ。（カップリング）

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。