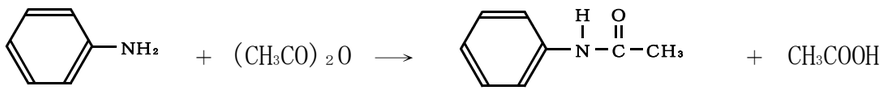
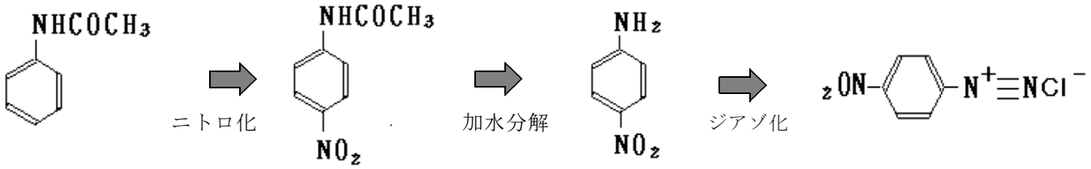
パラニトロアニリンの合成

♥　アニリンを無水酢酸ともに加熱するとアセトアニリドができる(アセチル化)。



アニリン　　無水酢酸　　アセトアニリド
$C_6H_5NHCOCH_3$

♣　アセトアニリドをニトロ化して得られるパラニトロアセトアニリドを、加水分解して得られるパラニトロアニリンをジアゾ化し、さらに２－ナフトールを用いて、カップリングさせると
パラレッド（パラニトロアニリンレッド）が得られる。



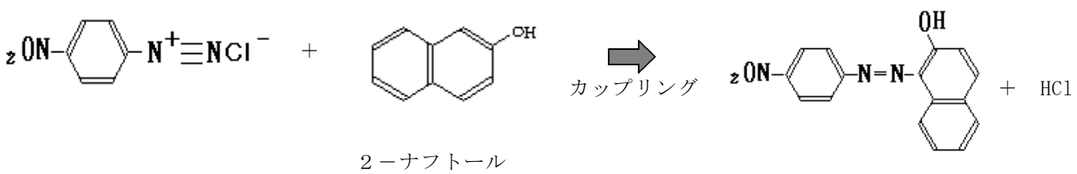
アセトアニリド　　パラニトロアセトアニリド　　パラニトロアニリン　　ﾊﾟﾗﾆﾄﾛ塩化ﾍﾞﾝｾﾞﾝｼﾞｱｿﾞﾆｳﾑ

◆硝酸を用いて、アニリンから直接ニトロ化を行い、ニトロアニリンを生成しようとしても、
アニリンが硝酸によって酸化されてしまうからできないので、下記の手順で行う。

アニリン　⟶　アセトアニリド　⟶　パラニトロアセトアニリド　⟶　パラニトロアニリン
アセチル化　　ニトロ化　　加水分解

♠　ジアゾカップリング

パラニトロアニリンのジアゾ液に、２－ナフトール液に浸した木綿片を入れる。



２－ナフトール　　パラレッド

アセトアニリドの合成実験

アセトアニリドを合成するときには、無水酢酸と氷酢酸の混合物を使う。
この混合物の代わりに酢酸だけを用いても、長時間、高温で反応させたらアセトアニリドが得られるというのですが、なぜ、長時間、高温で反応させるのでしょうか？

アニリンに酢酸を加えただけでは　アンモニウム塩ができるだけで、この塩から脱水する反応にエネルギーが必要、且つ 活性化エネルギーも大きい。よって、長時間の高温が必要になる。

通常は無水酢酸を作用させる方法が簡便である。

アンモニウム塩からの脱水は実用的なものではない。

ニトロアセトアニリド

ベンゼン環での配向性は「オルトーパラ配向性」か「メタ配向性」のどちらかである。
o-ニトロアセトアニリドよりもp-ニトロアセトアニリド のほうが多く生成される理由は、オルト位は立体的に大きな置換基のアセトアミノ基が隣にあるため（立体障害のため）結合しにくい。よって、空いているパラ位へ結合した反応物が多く生成する。

メタの生成物も少しはできるということでしょうか？
資料では，オルト体：２１％，メタ体：痕跡量，パラ体：７９％となっている。
厳密に言えばできているのだろうが，通常的にはできないとしても良い。