

## 実験38. ピクリン酸の合成

(スルホン化とニトロ化)

ピクリン酸は、フェノールを直接ニトロ化しても得られないことはないが、硝酸によるフェノールの酸化分解を極力押えるため、はじめにスルホン化した後、スルホン酸基をニトロ基で置換してピクリン酸を得る方法が一般にとられる。

### 1. ピクリン酸の合成

- (1) フェノール 1 ml の入っている試験管に濃硫酸 conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を 2 ml 加え、おだやかに加熱して溶かす。溶けたら流水で冷却しておく。
- (2) 別の試験管に濃硝酸 conc.  $\text{HNO}_3$  を 6 ml とり、流水で冷却しながら、(1)のスルホン化物の溶液を少しずつ加えては、ガラス棒でよくかき混ぜる。 $\text{HNO}_3$  が分解して  $\text{NO}_2$  が発生するから、換気の良いところで行う。また、大量に発生するようなら混合を一時やめ、十分に冷却すること。  
〈注〉逆に加えると吹き出すので絶対にやらないこと。また、少量ずつよく混ぜながら混合しないと、酸化されて黒い濁った混合物となって失敗する。
- (3)  $\text{NO}_2$  の発生がほぼやんだら、湯浴で（沸騰してもよい）約15分間加熱する。この時混合溶液は濃い黄色になっているだろう。  
※. 液が濁ってきたら15分たたなくても加熱をやめてよい。
- (4) (3)の反応液を 50 ml 位の氷水の入ったビーカーに溶液を注ぎ込み、ピクリン酸の粗結晶を遊離させる。
- (5) 粗結晶を吸引ろ過し、純水を少量ずつ、2, 3回に分けて注いで洗浄する。ここで得られた粗結晶は2の(2)、(3)、(4)に用いる。

### 2. ピクリン酸の性質

※. 注意：(1)では試薬のピクリン酸を、(2)~(4)では1-(5)で得られたピクリン酸の粗結晶を用いること。

- (1) ピクリン酸の結晶（教卓にある試薬）を試験管に小さじ1/3くらい取り、少量の水に溶かし、リトマス紙で液性を調べよ。  
次いで、炭酸水素ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$  の粉末を少量加えてみよ。
- (2) 1-(5)で得られたピクリン酸の粗結晶少量を水に溶かして水溶液をつくる。  
次いで、白色の毛糸と木綿の小片を浸して沸騰するまでおだやかに加熱した後、水洗する。毛糸と木綿では染まり具合を比較せよ。
- (3) ピクリン酸の粗結晶の少量をピンセットでつまんで、バーナーの炎にかざしてみよ。

- (4) 下図のように短い試験管を金網で巻いて、中にピクリン酸の粗結晶を小さじ半分程入れ、ゆるくコルク栓をはめてスタンドに固定し、加熱せよ。

〈注意〉

加熱するとコルク栓がとぶので、試験管の口は斜上（人のいない方向）に向けておくこと。

