

## 11. アセトアニリドの合成

[目的] アニリンと無水酢酸との反応により、アセトアニリドが生成すること（アセチル化反応）を学ぶ。また、その収率を求める。

### [解説]

#### 1. アセトアニリド

人工的に作られた最初の合成解熱剤がアセトアニリドであり、以前はアンチフェブリン (Anti-febrin) の名称で呼ばれた。1853年に仏の化学者 Gerhardt (ジェラルル) により合成され、その解熱効果が1886年に報告された。ただし、服用すると血球の破壊など中毒作用が強いため、現在ではあまり使われていない。無色板状結晶で、融点は113~114℃。

#### 2. 無水酢酸と氷酢酸

「無水酢酸」とは、酢酸2分子を脱水縮合してできる分子である(図1)。同じ「無水」でも、「無水アルコール」のように、水分を除去した純粋なものを意味する場合もあるので、注意を要する。一方、「氷酢酸」とは、純度の高い酢酸(純度96%以上)のことであり、冬季に氷結することから、このような俗称で呼ばれている。純粋な酢酸の融点は17℃。(参考までに食酢は約4%)。

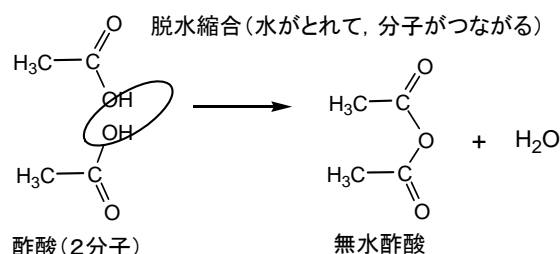
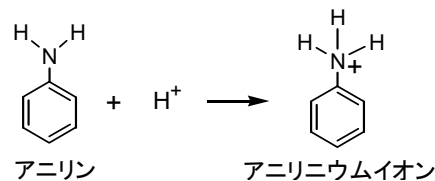


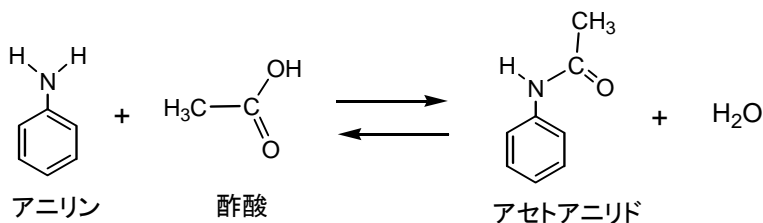
図1. 酢酸の脱水縮合

#### 3. アニリン

アニリンは無色の液体であるが、空气中で徐々に重合するため赤味を帯びる。アニリンは水に難溶であるが、酸性条件にするとアニリニウムイオンとなるため、冷水にもよく溶ける。



アニリンを酢酸とだけ混ぜて加熱しても、アセトアニリドが効率よくできない。これは、反応により生じた水が原因で逆反応(アセトアニリドの加水分解)が起こるからである。そのため、アニリンと無水酢酸とを反応させる。ただし、この2つは混ぜただけでも急激に反応してしまうので、危険を避けるために無水酢酸を氷酢酸で薄めて反応に用いる。



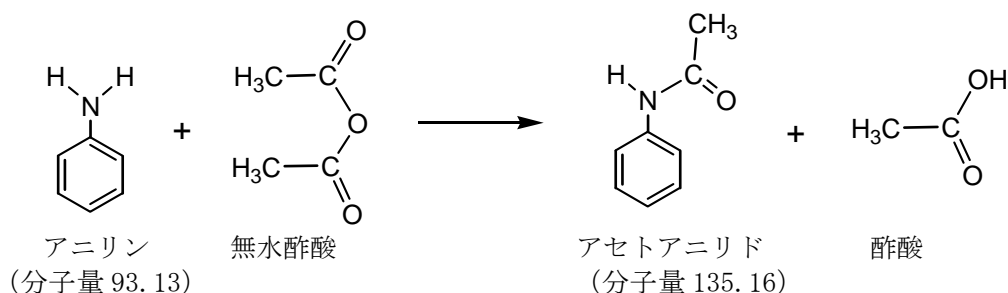
#### 4. 再結晶

適当な溶媒に固体物質を溶かし、温度差などを利用して過飽和状態をつくり、徐々に結晶を成長させる。分子が規則正しく配列して結晶ができるので、分子の形や大きさの違う不純物は結晶粒の外へ排除され、物質の純度が上がる。

## [実験]

### ①アセチル化反応

乾燥した 100 ml ナス型フラスコにアニリンを 5 ml とり、無水酢酸  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  と氷酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の混合物（体積比は 1 : 1）を 10 ml 加える。<sup>1)</sup> これに沸騰石を 1～2 個入れ、還流冷却器を取り付ける（59 ページ図参照）。組立て終了後、冷却水を流してから、スライダック（電圧コントローラー）の目盛りを A の位置にセットし、マントルヒーターで加熱する。沸騰が始まるのを確認してから、10 分以上加熱還流を続ける。次に、スライダックの電源を切り、そのまま余熱を利用して反応させる。<sup>2)</sup> この操作によって、次のようなアセチル化反応が進行し、アセトアニリドが生成する。



### ②吸引ろ過

沸騰がおさまリ、室温に下がるまで放置する。次に 300 ml ビーカーに水道水を 100 ml 用意し、その中にフラスコの内容物を注ぎ入れながらよく攪拌すると、アセトアニリドが結晶として析出する。これを吸引ろ過し（4 ページ参照）、得られた結晶を以下のように洗浄する。まず吸引を中断し、結晶が浸る程度の水を加えて、ろ紙に触れないように注意しながらガラス棒等で沈殿をかき混ぜる。次に吸引を再開し、結晶を薬ビンの蓋等で圧搾して、充分に水を取り除く。

### ③再結晶による精製

得られた粗アセトアニリドを再結晶法によって精製する。再結晶溶媒として希酢酸（酢酸：水＝1：2、体積比）約 25 ml を入れた 50 ml ビーカーに、粗アセトアニリドをブフナーロートから移し取る。

（ビンの蓋についた結晶も、薬さじを使ってできるだけ回収する）。結晶が完全に溶解するまで穏やかに加熱する。ビーカーを三脚からおろし、沸石があれば除去する。<sup>3)</sup> そのまま室温付近になるまでゆっくり放冷し、さらに 300 ml ビーカーで氷冷して、結晶を析出させる。先に行なったと同様に吸引ろ過をして、水洗し、圧搾する。さらにペーパータオル等で結晶から水分を充分に除去し、秤量する。測定した収量をもとに、アニリンの比重を 1.02 として、アセトアニリドの収率を求める。

## [課題]

1. 未反応の無水酢酸は水と混ざり、どうなったのか、反応式で示しなさい。
2. 粗アセトアニリドの中に残った未反応のアニリンは、どのようにして除去されたのか。

- 
- 1) 注入時、一部反応して発熱する。また氷酢酸や無水酢酸は皮膚に触れると炎症を起こすので注意する。
  - 2) 本来の合成実験では 1 時間加熱するところ、反応時間を全体で約 20 分に短縮している。
  - 3) 本来ならば、溶液を熱しろ過すべきであるが、結晶が析出してロートが詰まりやすいので省略する。