

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（濃度96%以上）の酢酸のことであり、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℃である。（参考までに、食酢中の酢酸の濃度は約4%）。

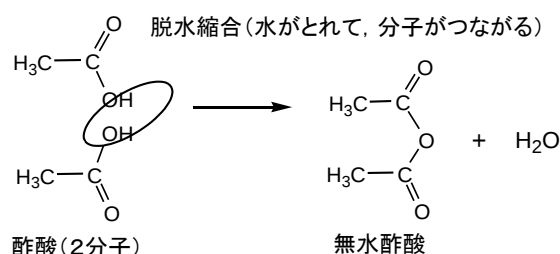
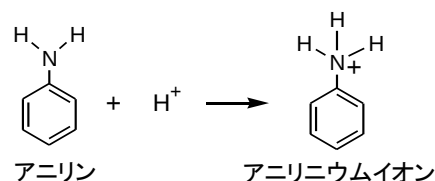


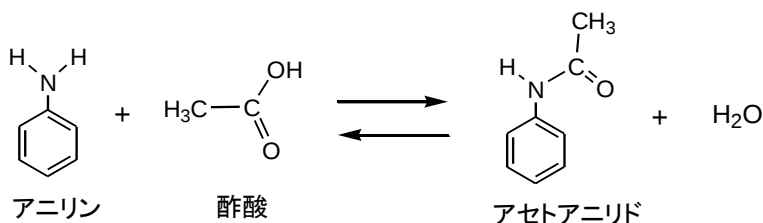
図1. 酢酸の脱水縮合

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。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。



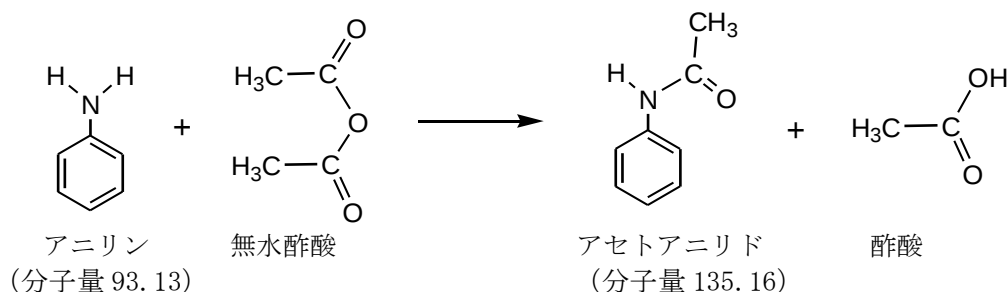
4. 再結晶

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 ナス型フラスコをコルク台にのせ、まずアニリンを 5 ml 入れる。それに、無水酢酸 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ と氷酢酸 CH_3COOH の混合物（体積比 7:3）10 ml を少しずつ加える。¹⁾ 注入が終わったら、ドラフト中でフラスコ内の液を軽く振り混ぜてから、それを実験台に持ち帰り、しばらく放冷する。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

フラスコの温度が室温まで下がるまで待つ。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）、結晶を菓ビンの蓋で圧搾して、水をできるだけ取り除く。次に、ブフナーロートから結晶をペーパータオルに移し、ビンの蓋についた結晶も菓さじを使ってできるだけ回収する。結晶をペーパータオルで何度かはさんで押し、水分を十分に除去した後、秤量する。

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）20～25 ml を入れた 50 ml ビーカーに、粗アセトアニリドを入れる。結晶が完全に溶解するまで穏やかに加熱しながら、ガラス棒で攪拌する。固体が溶け切ったら火を止め、ビーカーを三脚からおろす。²⁾ そのまま室温付近になるまでゆっくり放冷し、結晶の成長の様子を観察し記録する。³⁾ さらに 300 ml ビーカーで氷冷して、結晶を十分に析出させる。⁴⁾ 前と同様に吸引ろ過をしてから、結晶に少量の水をかけて洗い、ビンの蓋で圧搾する。さらにペーパータオル等で結晶から水分を十分に除去し、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) アニリンに（無水酢酸と氷酢酸の）混合液を注入すると、反応してかなり発熱するので、一気に注いではならない。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) 本来ならば、溶液を熱時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。
3) 温度が下がっても結晶がなかなか出てこないときは、ガラス棒で 1 回攪拌すると結晶が出やすくなる。
4) 氷冷の時、ビーカーの外側に近いところだけでなく内側の部分も冷えるように、ガラス棒で攪拌する。