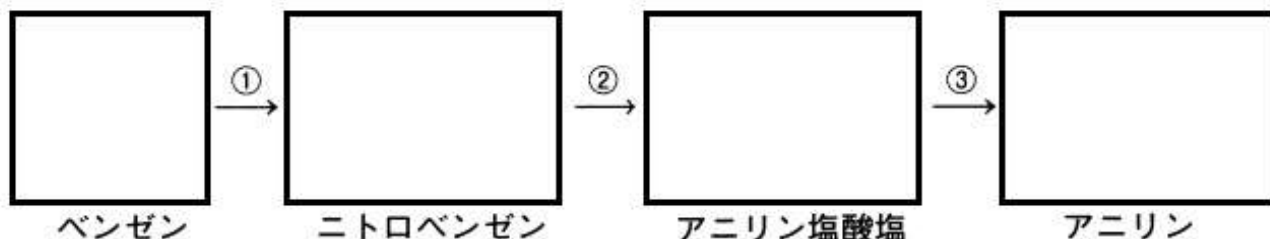


知識39 ベンゼンからのアニリンの合成

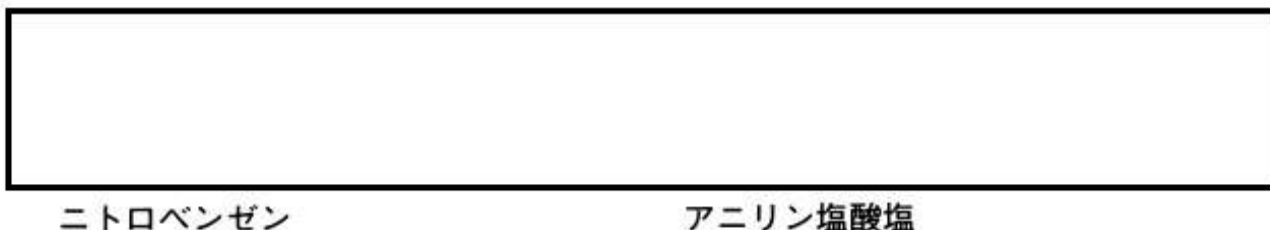
ベンゼンからのアニリンの合成経路は次の通りである。



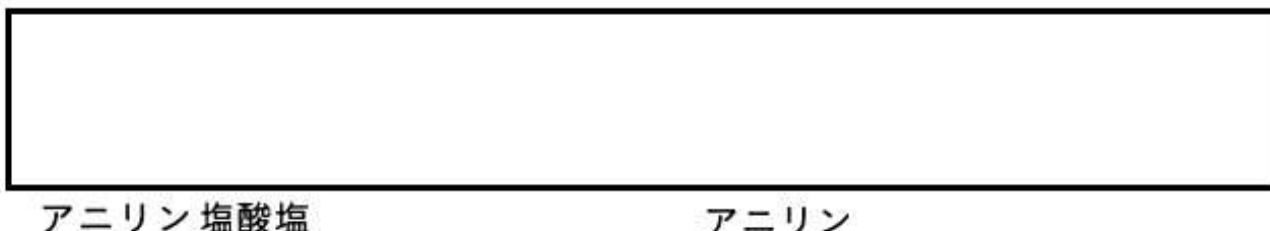
①では、ベンゼンに を作用させて、ベンゼンの を行う。生成する は、 で、水よりも , いくぶんか甘い芳香をもつ。



②では、ニトロベンゼンに を作用させて、ニトロベンゼンの が行われる。生成する は、 なので、この段階における反応の完了は、



③では、アニリン塩酸塩に を作用させて、 が行われる。アニリン塩酸塩は、弱塩基であるアニリンと塩酸との中和によって得られる塩である。これに強塩基である水酸化ナトリウム水溶液を加えると、弱塩基である が遊離する。



遊離したアニリンは、 によって回収される。

知識40 アニリンの性質

アニリンは、常温・常圧で、である。水には
が、には溶ける。また、を示すので、には水溶性の
塩を形成して溶解する。は、されやすく、
によって赤紫色～濃紫色に呈色する。この呈色反応()は、
に利用される。

アニリンは、化合物である。例
えば、アニリンを適当な溶媒に溶かして臭素水を加えると、すみやかに、
が生成する。

知識41 アニリンからのアセトアニリドの合成

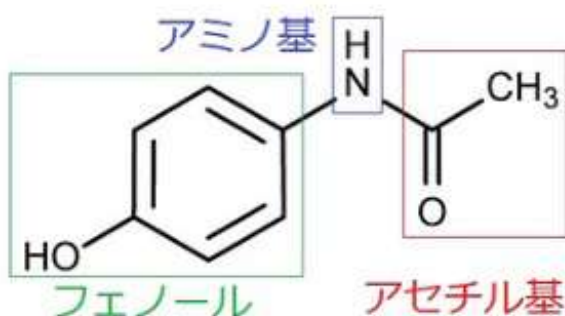
アニリンにを作用させると、両者の間でが起き、
をもつが生成する。



アニリン

アセトアニリド

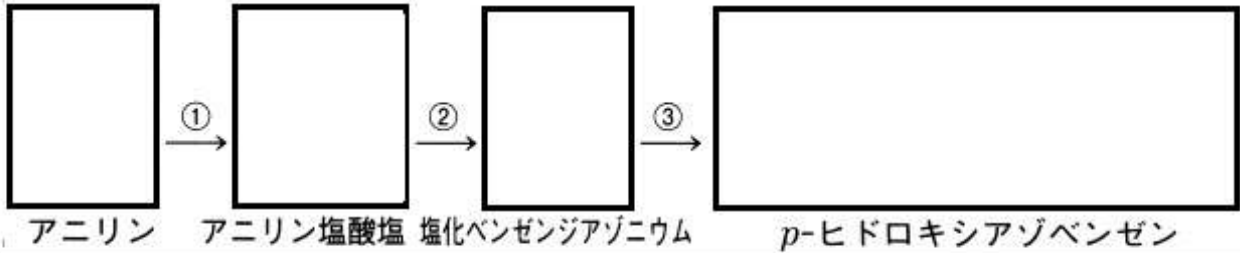
アセトアニリドはをもつので、この反応はと呼
ばれる。ちなみに、アセトアニリドは、かつてはとして用い
られていた。



アセトアミノフェン
(カロナール、ラックル、タイレノール、
バファリンナの一部、
小児用バファリンの一部など。)

知識42 アニリンからのアゾ染料の合成

アニリンからのアゾ染料(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)の合成経路は次の通り。



①では、アニリンを で して、 とする。

②では、アニリン塩酸塩を で して、 とする。

①と②とを合わせて、『アニリンに亜硝酸ナトリウムを塩酸溶液中で作用させる』として、次のように考えてもよい。



アニリン

塩化ベンゼンジアゾニウム

③では、塩化ベンゼンジアゾニウムを (フェノールと NaOH) で して、代表的な (アゾ基 -N=N- をもち、染料などとして用いられる化合物) の 1 つである

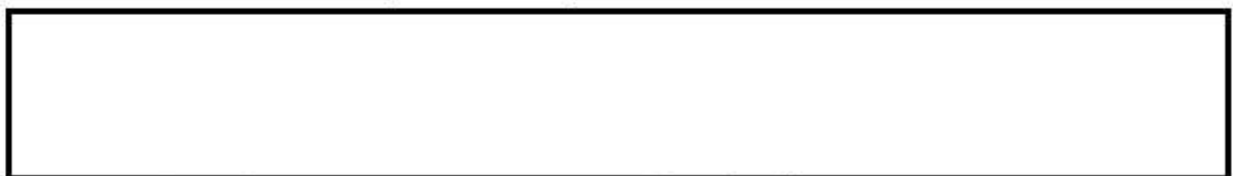
() とする。



塩化ベンゼンジアゾニウム

p-ヒドロキシアゾベンゼン

ちなみに、塩化ベンゼンジアゾニウムの生成時など、同化合物の水溶液を扱うときには、 必要がある。同水溶液を加熱すると、次のような が起こるためである。



塩化ベンゼンジアゾニウム

フェノール

知識43 エステルのけん化②

- ① フェノール類とカルボン酸とのエステルに水酸化ナトリウム水溶液を加え、加熱して十分に反応(けん化)させる。

反応液中

反応液中

- ② 反応終了後に、二酸化炭素を通じてから、エーテルを加え分液ろうとを用いてエーテル層と水層とを分離する。
- ③ エーテル層からエーテルを蒸発させたところ物質が得られたとすれば、その物質は、エステルを構成する である。

反応液中

エーテル層へ

- ④ また、水層に強酸を加えると、弱酸の遊離によって得られる物質は、エステルを構成する である。

水層中

遊離(エーテル抽出)

フェノール類とカルボン酸とのエステル

① けん化

(水酸化ナトリウム水溶液、加熱)

② 反応終了後に、二酸化炭素を通じる。
次いで、エーテルを加える。

エーテル層 ↓

水層 ↓

③ エーテルを蒸発させる。 ↓

④ 強酸を加える。 ↓

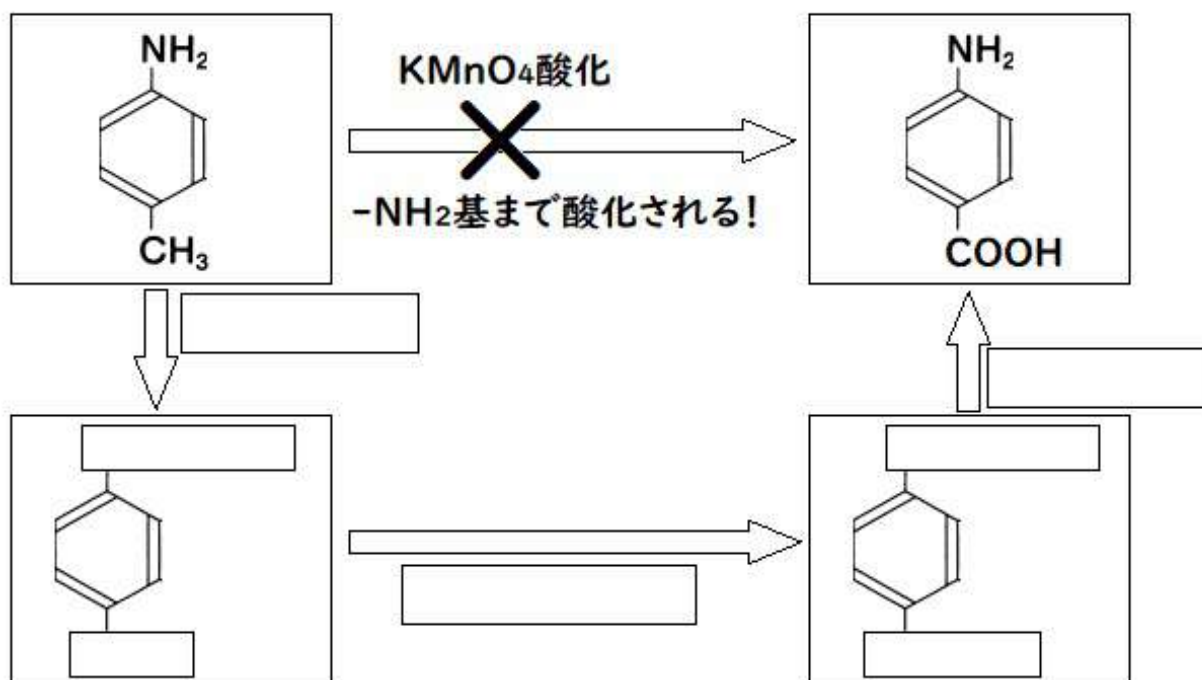
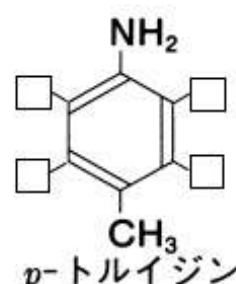
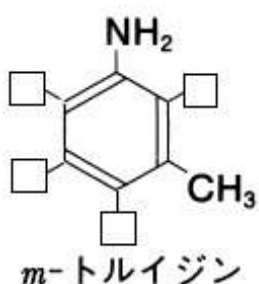
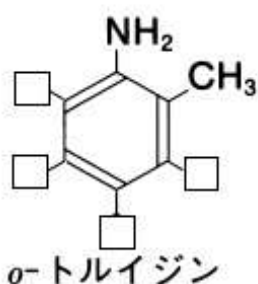
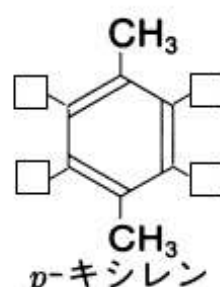
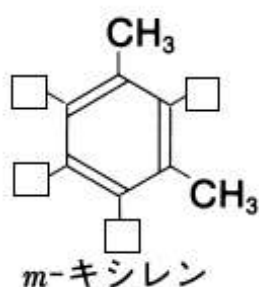
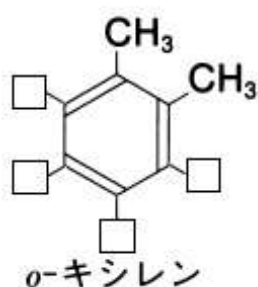
注;アルコールとカルボン酸とのエステルについては、知識25を参照。

知識44 芳香族二置換体(*o*-, *m*-, *p*-)の判別

キシレンのように同じ官能基をもつベンゼンの二置換体では、ベンゼン環の水素原子1個を元々もっているもの以外の官能基に置き換えたとき、得られる構造異性体は、*o*-体では2種類、*m*-体では3種類あるが、*p*-体では1種しかない。

また、トルイジンのように異なった官能基をもつベンゼンの二置換体では、ベンゼン環の水素原子1個を元々もっているもの以外の官能基に置き換えたとき、得られる構造異性体は、*o*-体と*m*-体では4種類、*p*-体では2種類である。

異性体の数に関するこのような情報は、*o*-, *m*-, *p*-の決定に役立つ。



知識45 芳香族化合物の分離

芳香族化合物の溶解性に関する知識(アミノ基をもつ化合物は に溶ける。フェノール性のヒドロキシ基をもつ化合物は 水溶液に溶ける。カルボキシ基をもつ化合物は、 水溶液にも、 水溶液にも溶ける。中性の化合物は、)を活用すると、次のように、種々の芳香族化合物の混合エーテル溶液から、各化合物を分離できる。

