

アニリン・トルエン混合液を出発物質とする 大学生のための基礎有機化学実験

戸 谷 義 明 , 中 田 尚 男

(化 学 教 室)

Basic Organic Experiment for the University Students by Using
the Mixture of Aniline and Toluene as Starting Materials

Yoshiaki TOYA and Hisao NAKATA

(Department of Chemistry).

ABSTRACT

An integrated and educationally effective basic organic experiment scheduled for sophomores of the science classes of the Aichi University of Education was developed and described. The course of experiment, which begins with the separation of aniline and toluene from their mixture, contains almost all fundamental procedures of organic chemistry such as solvent extraction, evaporation, distillation, synthetic derivatization, recrystallization and identification of organic compounds.

1 は じ め に

本学では従来、教員養成課程理科の学生を対象に、1年次または2年次(現行は2年次)に必修科目として「化学実験」を実施してきた。「化学実験」は時間割上、週1回135分の授業(実際の所要時間は約270分)15週で構成されている。その内容は物理化学(ガラス細工、精密天秤の操作法)、無機化学(錯体の合成と応用)、分析化学(滴定)、および有機化学(後述)より成り、各分野の最も基礎的な実験の基礎操作の習得を目標としている。そのうち有機化学の実験は説明を含め、3回または4回で行われてきた。

有機化学の実験における基礎操作としては抽出、減圧濃縮、蒸留、再結晶のような分離精製法や、加熱、冷却、還流、攪拌等の合成反応操作、また、融点、沸点の測定、形状観察のような有機化合物の確認法といったものがあるが、学生実験では少ない授業時間のなか、いかにこれらの内容を効率的かつ教育的効果が大きいように組み込むかが重要である。また、各回ごとに独立したテーマで行うよりも、3回ないし4回で一連の実験が完結する、テーマにストーリーを持ったものの方が実際の研究における実験により近いものであると考えられる。こうした見地に立って、1985年度に新しい題材を検討した結果、アニ

リンのトルエン溶液を出発物質とし、両者を2液抽出により分離の後、アニリンはアセチル化してアセトアニリドへと導き、融点により確認し、トルエンは蒸留により精製し、沸点により確認するという一連の実験と指導法を開発した。以下にその詳細および実践した結果、並びに問題点と学生の失敗例への対策について報告する。

2 実 験

4回で完結する学生実験を想定し、次の2.1から2.4の指導マニュアルを作成した。各マニュアルは1回の授業分に相当する。3回で完結させる時は2.1と2.2を1回分として実施した。なお、学生は「化学実験」受講の際に、教科書2冊^{1),2)}を購入済である。有機実験としては新たに実験記録用として薄いノート1冊(ルーズ・リーフ不可)を用意させた。

2.1 有機化学実験の目的と概要。実験における諸注意事項

初回はⅠ 実験の目的と概要、Ⅱ 安全に関する諸注意、Ⅲ 今回の実験におけるルール、Ⅳ 記録ノートの使い方、Ⅴ レポートの書き方と留意点について以下の様に教示する。板書による講義と実演により行い、教科書¹⁾もあるので、Ⅴの内容以外は特に学生にプリント等の配布はしていない。次回からの実験2.2、2.3、2.4の学生用マニュアルを配布する。

Ⅰ 有機化学実験の目的と概要

この実験の目的は、有機化合物の取り扱い方を学ぶとともに、講義、演習で習得した知識を体験し、理解を一層深めることである。具体的には次のようなことになる。

- i) 実験に用いる多種の器具、試材を手にして、その性状を把握し、存分に駆使できる知識と技術とを身に着ける。本実験は本物指向であるので、壊れないプラスチック製器具等でガラス器具の代用をしてはいない。
- ii) ガスの炎・湯・水・氷等を危険なく使いこなして加熱・冷却を行い、上手に実験を制御できるようになる。
- iii) 混合物を分離、精製したり、化学反応による化合物の変換を行い、その原理・手法を学ぶ。
- iv) 種々の化合物の性質を調べて明らかにし、それによる純度の判定や、既知データとの比較により同定する事ができるようになる。従って、実験は1つ1つの操作の意味をよく考えて行い、どういう操作をして、どのような結果が得られたかが重要である。自分の実験の結果が他の人の結果と違う可能性もある。

この実験は2名1組で行い、次回より全3回で完結する。アニリンとトルエンの混合液を出発物質とし、第1回目は両者の性質の違いを利用して、塩基性物質のアニリンと中性物質のトルエンを分配抽出により分離する。第2回目は抽出で得られた液体の芳香族アミン、アニリンをアセチル化して固体のアミド、アセトアニリドへ変換する。第3回目は、アセトアニリドを形状と融点より確認(同定)するとともに、トルエンを蒸留により精製し、形状と沸点で確認(同定)する。

Ⅱ 安全に関する諸注意

有機化学実験には火災、爆発などの突発的な事故や、それに伴う火傷・傷害・薬品による中毒等、多くの危険を伴う。体調を最良に整えて実験に臨み、細心の注意を払うとともに

に、事故の防止法や身体の防護法を心得ておくことが大切である。特に火に関しては、有機化合物は極めて可燃性かつ引火性の大きいものが多いので、次のことを厳守する。

- i) 液体有機化合物をビーカーで加熱してはいけない。必ずフラスコを用い、蒸発を防ぐ。
- ii) 可燃性有機物の近くで、なるべく炎を使わないようにし、使い終わったバーナー等はすぐ消す。当然、実験室内は禁煙である。
- iii) 実験中（特に加熱を伴う場合）は机から離れない。やむを得ぬ場合でも必ず1名は実験を監視する。

万一、火災が起きてしまった時は次のようにする。

- i) 直ちに大声を上げ人を呼んで火を消してもらおう。火を出した本人は気が動転しており、手を下すと被害をより大きくしてしまうことがある。
- ii) 小さな炎ならば、濡れたタオルや雑巾を上からかぶせれば消える。それ以上の場合には消火器を用い、それでも消えぬ時は安全な所へ避難し、消防に連絡する。
- iii) 衣服に火がついたら、本人は床にころがり、まわりの人は、急いで濡れたタオルや雑巾でたたいたり、消火器を用いて火を消す。消えぬ時は非常用シャワーを用いる。
- iv) やけどをした場合、直ちに流水や水で患部を30分以上冷やす。広範囲の場合は、直ちに専門の病院へ行く。

消火器は二酸化炭素消火器を実験室に常備する。室外の非常用シャワーおよび粉末消火器の設置場所を教える。これらの消火装置の性能・使用法を説明する。さらにドラフト内で実際に蒸発皿に入れた有機溶媒に火をつけて、濡れタオルおよび二酸化炭素消火器による消火を実演する。

護身法としては次のことを遵守する。

- i) 実験にはタオルを持参し、実験室内では白衣、眼鏡または保護眼鏡を着用する。特にアルカリが目に入ると失明や視力の低下をきたす場合が多い。万一薬品が目に入ったら直ちに20分以上水洗した後、眼科の診察をうける。
- ii) 薬品による中毒防止のため、実験室内では飲食をしない。試薬が皮膚についたら、まず水で洗い、次に石けん等をつけて洗い落とす。
- iii) ゴム栓、ゴム管とガラス器具との接続の際には決して強い力で押し込んではいけない。器具が破損し、手に大ケガをする。特に、ゴム栓の穴にガラス管を通す時は、接続部に水をつけ、ガラス管のゴム栓のすぐ近くの部分を持ち、ゆっくり回しながら通していく。
- iv) 床は濡れるとスリッパしやすいので、濡らさぬように心がけ、濡らした場合は直ちに拭いておく。ハイヒールの着用は避ける。
- v) 実験室内に1人きりで実験をしてはいけない。

なお、保護眼鏡は必要数を常備し、必要な学生に貸与する。

Ⅲ 今回の実験におけるルール

今回の実験で守るべきルールを以下に示す。

- i) 有機反応は水を嫌うものが多い。器具は許可のない限り、与えられた乾いた状態で、そのまま使用し、水洗しない。
- ii) 水は水道水を用いる。蒸留水を用いる必要はない。
- iii) 与えられたり指示された以外の器機は使用しない。器具を勝手に調達しない。上皿天秤の代わりに電子天秤や直示天秤を使用しない。有効数字を考えよ。

- iv) 上皿天秤や机の上に薬品をつけて汚したままにしてはいけない。万一、薬品をこぼして汚した時は、雑巾等で必ずきれいに拭いておく。天秤が壊れるばかりでなく、知らずに手につけ、口から入ったり、やけどになったりする。薬包紙を天秤のまわり等に散らかさない。
- v) 試薬や器具は必ず元の場所に元の通りに戻す。試薬は使用後、必ず強くふたをする。別の試薬と、ふたを交換してはいけない。
- vi) 試材の破損や無駄に注意する。メスシリンダーは使用しない時には机の中央に横にしておく。三角フラスコを減加圧してはいけない。ナス型フラスコはコルク台に立てておく。試薬の取り過ぎに注意し、多過ぎた分は後に測る組に使ってもらう。
- vii) 器具の破損は破損届用紙(学生番号、所属教室、氏名、器具名とカタログで調べた価格、破損理由を本人が記入)で必ず届出る。
- viii) ゴミは可燃物、不燃物に分けて捨てる。また、有機溶媒は流しに捨てない。適当な回収容器または廃溶媒容器に入れる。流しに捨てると塩化ビニルのパイプに穴があいたり、火災の原因や環境汚染の元となる。
- ix) 各組の器具の後始末(洗浄、後かたづけ)は各組独自で行う。これも実験の一部である。ガラス器具は洗剤とブラシを用い、溶けたゴム等の汚れをよく洗い落としてから返却する。但し、メスシリンダーはブラシで洗ってはいけない。
- x) 失敗したと思ったら、直ちに教官の指示を仰ぐ。取り返しがきく場合が多いので、決して許可を得ずに勝手に始めからやり直してはいけない。
- xi) 帰宅の際に各実験台のガスの元栓、水道のコックが完全に締まっていることを確認する。

IV 記録ノートの使い方

ノートを開き、向かって左側のページには実験の予定や手順を、右側のページには実際の操作と観察結果を記録し、以後、これをくり返す。各テーマの実験の結果のまとめと考察を右側のページの記録の後に書いておくといよい。

V レポートの書き方と留意点

レポートは各自、各テーマ(各回ではない)につきレポート用紙2枚、計6枚(表紙別)で提出するか、または記録ノートの余った部分を使い、各テーマ2ページ(開いた左右のページで)、計6ページにまとめ、ノートのまま提出する。レポートの表紙またはノートの表紙に題目(化学実験、有機化学実験)、学生番号、所属教室、氏名、共同実験者名を明示する。形式は文献¹⁰⁾を参考にするとよいが、各テーマごとに、テーマ名、実験の概略と目的、実験観察結果、結果のまとめと考察(最重要)、参考文献等を記述する。与えられたマニュアルに書いてある使用器材、薬品、実験操作等は書く必要はない。マニュアルと異なった操作を行った場合、例えば失敗や誤った操作をしてしまったが、それをどう解決したか等は記述する。マニュアルに示した各テーマの最低必要事項は必ず記載する。最後に今回の実験に対する意見・感想があったら別枚数枠で書く。

2.2 抽出による塩基性・中性物質の分離

以下に示した内容は学生に配布したマニュアルと、ほぼ同じものである。

II. 原 理

一般に溶質 S が互いに混じり合わない溶媒 A (体積 V_A), B (体積 V_B) の間に分配される時, ある一定温度では **scheme 1** に示したような定量的な関係がある。

$$\begin{aligned} \text{分配係数 } k \left(\frac{A}{B} \right) &= \frac{A \text{ 中の } S \text{ の濃度}}{B \text{ 中の } S \text{ の濃度}} \approx \frac{S \text{ の } A \text{ に対する溶解度 (g/100ml)}}{S \text{ の } B \text{ に対する溶解度 (g/100ml)}} \\ &= \frac{A \text{ 中の } S \text{ の総重量} / V_A}{B \text{ 中の } S \text{ の総重量} / V_B} = \frac{A \text{ 中の } S \text{ の総重量} \times V_B}{B \text{ 中の } S \text{ の総重量} \times V_A} \end{aligned}$$

scheme 1

今, ag の S が B 100ml に溶けている。これを A 100ml で抽出する。 $k = 2$ とする。100ml で 1 回抽出して A 中に抽出される S の重さを x_1g とすると **scheme 2** のような関係が成り立つ。

$$2 = \frac{x_1 \times 100}{(a - x_1) \times 100} \quad \text{scheme 2}$$

これを解くと $x_1 = \frac{2}{3}a$ となり, 従って ag のうち $\frac{2}{3}ag$ が抽出で得られる。

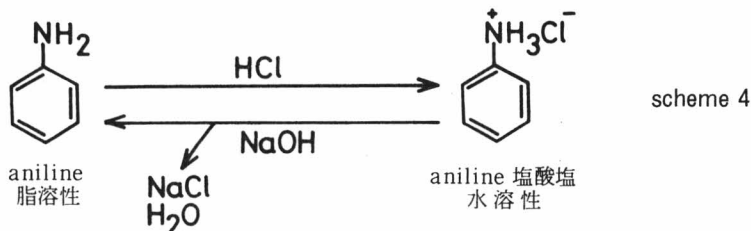
次に A 100ml を 50ml ずつ 2 回に分けて抽出を行う。1 回目, 2 回目に A 中に抽出される S の重さをそれぞれ x_1g , x_2g とすると **scheme 3** のような関係が成り立つ。

$$2 = \frac{x_1 \times 100}{(a - x_1) \times 50} = \frac{x_2 \times 100}{(a - x_1 - x_2) \times 50} \quad \text{scheme 3}$$

これを解くと $x_1 = \frac{a}{2}$, $x_2 = \frac{a}{4}$ となり, 従って ag のうち $\frac{3}{4}ag$ が抽出で得られる。

上の計算からも明らかに大量で 1 回抽出するよりも, 少量に分けて回数をふやして抽出した方が効率がいい。実際の実験に用いる系の分配係数 k は通常極めて大きい値 ($100 >$) である。

アニリンとトルエンの混合液に希塩酸を加え, 酸性にして抽出すると, アニリンは水溶性のアニリン塩酸塩 (溶解度 $100g/100ml^{31})$ となり, 水層に移り, 有機層として水にはほとんど溶けないトルエンが残る。両層を分離後, 水層に水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性にする, 弱塩基性のアニリンが再生する。アニリンは水にわずかにしか溶けず (溶解度 $3.5g/100ml^{31})$, 脂溶性であるので, これをジクロロメタンで抽出する (**scheme 4** を参照)。



II 使用器材

以下に1組(2名)あたりに必要な器材の型式と数(表示のないものは1)を示す。
 三脚, ガスパナー, アルミボウル(直径21cm, ステンレス製のボウルの方が耐久性が良い), 三角フラスコ(容量300ml, 200ml, 100ml, 50ml, 各1), メスシリンダー(容量100ml, 20ml, 各バンパー付, 各1), ビーカー(容量300ml), 分液ろうと(容量500~300ml), ムッフ付カットリング(直径6cm), スタンド, ナス型フラスコ(容量100ml), コルク台(直径7.5cm), ろうと(上径約7cm, 足の太さ8mm以上), ガラス吸引管(内径6mm, 外径8mmのガラス管で作成。全長約10cm), ゴム栓(穴あき, ガラス吸引管およびナス型フラスコの口径に合ったもの), 駒込ピペット(容量5ml, ゴム止め付), 水流ポンプ(水道じゃ口)に常時取り付け, 全長約1m, 内径6mmのポアロンチューブ付)。

以上の他, 共用として上皿天秤(0.1gまで秤量可), 脱脂綿, 薬包紙(10cm×10cm), pH試験紙(アドバンテック製ユニバーサルpH1-11, 比色表付, 9mmの帯を約3mmの長さで切断して使用), シール用フィルム(パラフィルム, ノビックス等), アルミホイル, 油性ペン(数本)を用意する。

III 使用薬品

以下に1組あたりに必要な薬品と量, 実験に必要な諸数値を示す。

アニリン・トルエン混合液(アニリン7mlとトルエン53mlを混合したもの, 60mlとする), 濃塩酸(約17ml), 水酸化ナトリウム(約12g), ジクロロメタン(約120ml), 無水硫酸ナトリウム(約30g)。

アニリン 密度(d) 1.02 g/ml 沸点(bp) 184-186°C³⁾ 式量(fw) 93

トルエン d 0.87 g/ml bp 110.6°C³⁾

ジクロロメタン d 1.33 g/ml bp 39.8°C³⁾

濃塩酸(HCl) 12 mol/l NaOH fw 40

IV 実験操作

まず, 分液ろうとの使用法を, 教科書²⁾を参考に実演して教示する。要点は構造の説明, スリの部分の扱い方, 液の出し入れの方法, 持ち方と振り方, 内圧ガスの抜き方, 空気孔の合わせ方, ムッフ付カットリングとスタンドの使い方等である。なお, 完全に2層になるまで待つよりも, ろうとの足を持って回し, 一部分離してきた下層を順次出していった方が短い時間で済む場合が多い。上層, 下層どちらが有機層であるかは, 下層を一滴水に落として混ざるか否かで判断する。分液ろうとを返却する際はスリの部分はずしておくように指示する。

次に, 以下のマニュアルの説明をする。途中, 水流ポンプの原理と使い方, 駒込

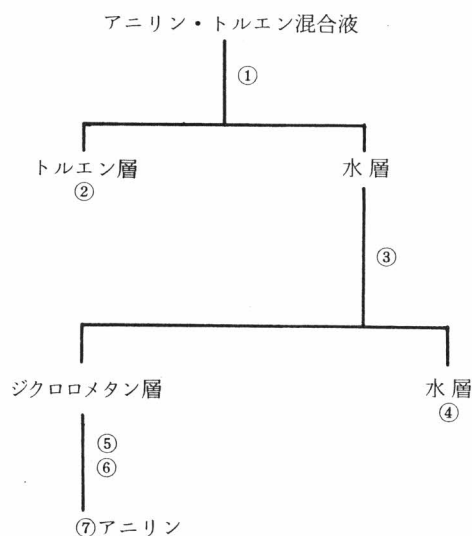


図1 抽出のフロー・チャート

ピペットの使い方、減圧濃縮の操作を実演して教示する。

分離操作をフロー・チャートで示すと図1のようになる。

- ①アニリン・トルエン混合液60mlをメスシリンダー（容量100ml）で測り取り、分液ろうとに入れ、希塩酸100mlおよび30mlで2回抽出する。希塩酸は100ml当りアニリンの2倍molの塩化水素を含む濃度に、メスシリンダー（容量20ml）とビーカーを用い、濃塩酸より必要量だけ調製する。
- ②トルエン層を三角フラスコ（容量100ml）に移し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥する。振り混ぜてみて、加えた無水硫酸ナトリウムが、もはや固まらなくなりサラサラな状態になるまで加える（約15g）。三角フラスコの口にアルミホイル、シール用フィルムの順でふたをし、フィルムの上に油性ペンで記名、提出する。後日、蒸留で精製する。

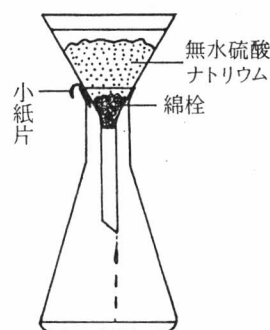
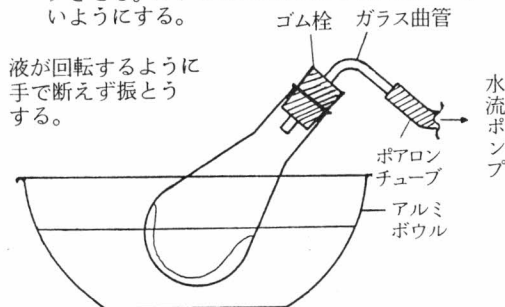


図2 ジクロロメタン層の乾燥

- ③水層2回分を三角フラスコ（容量300ml）に移し、水酸化ナトリウム水溶液を加えて十分アルカリ性（pH試験紙でチェック、紫色）にする。水酸化ナトリウム水溶液は先に加えた希塩酸の1.5倍モルの水酸化ナトリウムをビーカー中、水50mlに溶かして調製する。中和熱が発生するので三角フラスコ中の白濁した溶液をアルミボウルの水で冷却した後、分液ろうとに移す。これをジクロロメタン各50mlで2回抽出する。ジクロロメタンは濡れたメスシリンダー（容量100ml）をそのまま用いて測り取る。

ガラス曲管とポアロンチューブの接続は、はずしやすいように浅め（5～10mm）にしておく。内容物が泡立ってガラス曲管に入りそうになったら、ポアロンチューブを指で折って吸引を一時止める。はずす時は、ポアロンチューブとガラス曲管の間から少しずつ空気をリークさせる。ガラス曲管の曲部に力が加わらないようにする。




ジクロロメタンは不燃性であるので、アルミボウルを三脚の上に載せ、ガスバーナーで加熱する。

図3 減圧濃縮

- ④抽出済の水層はビーカーに保存し、アニリンの収量を確認した後、流しに廃棄する。

- ⑤ジクロロメタン層2回分は、図2に示したように、少量の綿でやわらかく栓をしたろうとに無水硫酸ナトリウム約15gを載せたものを通して乾燥し、三角フラスコ（容量200ml）に受ける。無水硫酸ナトリウムに数mlのジクロロメタンをかけて洗う。最後に、ろうとの上に手のひらを当て、かるく押してやると、無水硫酸ナトリウムに保持されているジクロロメタン溶液を下に流し出すことができる。

- ⑥図3に示したように、ナス型フラスコとゴム栓を付けたガラス曲管（ゴム栓との接続注意、)を用い、減圧してジクロロメタン溶液を濃縮する。ナス型フラスコへ駒込ピペットを用い少量ずつジクロロメタン溶液を移し、これを振とうした状態で水流ポンプ（必ず水道のじゃ口を全開にして使用する）で吸引、減圧してジクロロメタンを除いていく。ナス型フラスコ

が冷えてきたら、湯で加熱しながら濃縮を続け、最終的にナス型フラスコが冷えなくなり、暖めても泡が出なくなるまで濃縮する。濃縮が不完全であると、次回のアセチル化の際に支障をきたす可能性がある。

- ⑦アニリンを空の重量を秤量した三角フラスコ（容量50 ml）に流し込んで移し、収量を求めた後、アルミホイル、シール用フィルムの順でふたをし、フィルムの上に油性ペンで記名、提出する。

V 練習問題

$k \left(\frac{A}{B} \right) = 2$ とし、B 100 ml に溶けている S ag を A 100 ml で抽出する。50 ml ずつにして2回抽出した場合と、 $\frac{100}{3}$ ml ずつにして3回抽出した場合ではどちらが多くSを得ることができるか。計算せよ。

VI レポートに最低必要な事項

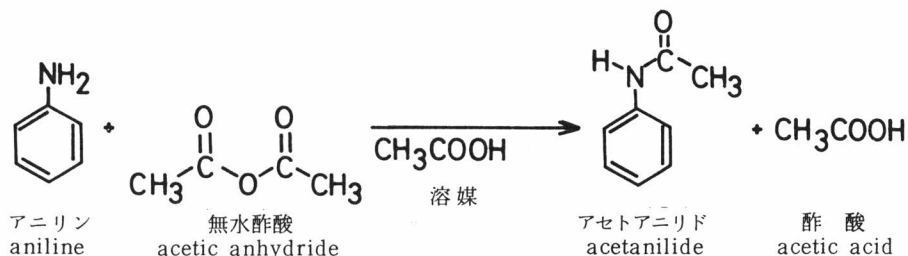
- 濃塩酸、水酸化ナトリウムの必要量の計算結果（必要量は使用薬品の項参照）。
- アニリンの形状、色、臭い、収量、回収率。
- 練習問題の計算と答（解 2回では $\frac{3}{4}$ ag, 3回では $\frac{98}{125}$ ag, 従って3回）。

2.3 アセトアニリドの合成

今回は教卓の上に後述する還流反応装置を組み立てておく。以下に示したマニュアルは学生に配布したものと、ほぼ同じである。これに従って説明を行い、途中、吸引ろ過を実演して見せる。熱時ろ過は巡回の際に指導する。

I 原理

scheme 5 に示した反応により芳香族アミンであるアニリンを、酢酸溶媒中、無水酢酸でアセチル化し、カルボン酸アミドであるアセトアニリドに変換する。この反応は一方的に進行し、可逆反応ではない。



scheme 5

II 使用器材

以下に1組（2名）あたりに必要な器材の型式と数（表示のないものは1）を示す。三脚、ガスバーナー、セラミック板（石綿付金あみの代用品⁴⁾、15 cm × 15 cm）、ナス型フラスコ（容量100 ml）、空気冷却管（全長約75 cm、内径6 mm、外径8 mmの端を丸めたガラス管）、ゴム栓（穴あき、空気冷却管およびナス型フラスコの口径に合ったもの）、コルク台（直径7.5 cm）、メスシリンダー（容量20 ml、バンパー付）、ビーカー（容量300 ml）、ステンレス製薬さじ（全長約20 cm）、アルミボウル（直径21 cm）、ブフナーろうと（ろ紙直径5.5 cmま

たは7 cm, ろ過びんに合うゴム栓をつけたもの), ろ過びん (容量500 ml, 小倉硝子製), 水流ポンプ (既述と同じもの), 三角フラスコ (容量200 ml), ろうと (既述と同じもの), プラスチックカップ (アセトアニリド風乾用, 直径8.3 cm, 深さ3.7 cm, 市販のかき氷のカップ)。

以上の他, 共用として上皿天秤 (0.1 g まで秤量可), ろ紙 (直径7 cm, 5.5 cm), 薬包紙 (10 cm × 10 cm), 沸石 (フナコシ薬品製), 小紙片 (2 cm × 3 cm 程度の大きさ, 記名提出用) を用意する。また製氷機で砕氷を作り, 供給する。

Ⅲ 使用薬品

以下に1組あたりに必要な薬品と量, 取り扱いにおける注意を示す。

アニリン (各組保存物), 無水酢酸 (d 1.08, bp 139 °C³⁾, fw 102, 最大約15 ml), 酢酸 (bp 118 °C³⁾, 最大約14 ml)。

無水酢酸と酢酸はドラフト中で測り取り, 使用後は必ずふたをしめる。手についたらすぐ水でよく洗う。両者を間違えない。

Ⅳ 実験操作

① 図4に示したような還流反応装置を組み立てた後, ナス型フラスコをはずす。

② アニリンをナス型フラスコに注ぎ移す。アニリンの入っていた三角フラスコ (容量50 ml) はメスシリンダーで測り取った酢酸〔溶媒, アニリンの収量(g)の約2倍の体積(ml)使用〕で2~3回に分けて洗い, 洗液はナス型フラスコのアニリンへ加える。この操作と次の操作はドラフト中, もしくは流しの上で行う。

③ アニリンの酢酸溶液に, アニリンの2倍モル (理論量の2倍。アニリンに, まだ水が含まれている可能性もあり, 反応を完全に進行させるため) の無水酢酸を, 酢酸を測り取ったメスシリンダーを洗わずにそのまま使用して加える。各組で得られたアニリンの量から無水酢酸の必要量を計算せよ。アニリンの入っていた三角フラスコ (容量50 ml) とメスシリンダーは, 刺激臭を防ぐため, 使用後, 直ちに水洗しておく。

④ 沸石2コを加えた後, ナス型フラスコを再び装置に組み込み, おだやかに約30分間加熱還流する。反応液の温度は沸点で一定に保たれる。加熱時間 (還流が始まってから加熱を止めるまで) を記録しておく。バーナーの炎は, 沸とうが始まる前は少し強めにし, その後は黄色い色が消え, 還元炎が見えない程度の炎にしておだやかな還流を保つ。空気冷却管の途中で蒸気が液化し, ナス型フラス

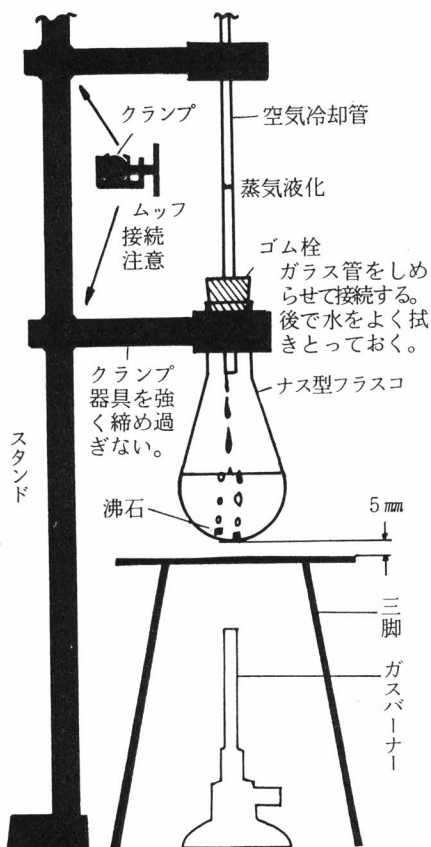


図4 還流反応装置

コに戻るのが観察される。加熱が強すぎると熱い反応液（腐食性大）や、その蒸気（刺激臭）が冷却管の上から吹き出し、大変危険である。

- ⑤反応容器をクランプにつけたままスタンドからはずし、流水で冷やす。冷却後、空気冷却管を取り去り、反応液を、ビーカーに入った約200 mlの水を葉さじで搅拌したところへ注ぎ込む。ナス型フラスコを数mlの水で2～3回洗い、洗液もビーカーに加える。反応で余った無水酢酸は、この時点で分解される（無水酢酸10mlは、わずか1.9 mlの水で、完全に酢酸に分解される）。

- ⑥ビーカーのまわりを氷水で冷却しながら、約15分間搅拌を続け、結晶を完全に析出させる。不完全であると、次の吸引ろ過のろ液が濁ったり、ろ液中に結晶が析出する。

- ⑦アセトアニリドの粗結晶を図5に示したような吸引ろ過によって集める。まず、ブフナーろうとの上に

ろ紙を載せ、これを使用溶媒（今回は水）で湿らせた後、水流ポンプを全開にして接続、吸引し、ろ紙がブフナーろうとに密着したことを確認する。次にろ紙の上へビーカーの内容物を搅拌しながら注ぎ込む。ビーカーに残った固体は数mlの水で洗い落としろ紙の上へ移す。ろ紙の上の粗結晶に、1～2回、浸るぐらいの水を加えて水洗し、酢酸を除いた後、結晶を葉さじで押さえて水を切る。水流ポンプの接続をはずし、ブフナーろうとをろ過びんよりはずす。

- ⑧湿ったアセトアニリドを、葉さじを用いてろ紙、ブフナーろうとからきれいに落とし、葉包紙に載せて重さを測る。これをビーカー（水洗して使用）に入れ、水から再結晶する。湿アセトアニリド5 gに対し、水100 mlの比率で水を加え、バーナーで加熱して溶かす。断えず葉さじを入れたまま搅拌し、突沸を防ぐ。この溶液を放冷すると結晶が析出するが、完全に溶かした時点で、ゴミ等の不要物や、黒褐色の油状物がある場合は、ろうとの上にふわふわに脱脂綿を敷いたように詰め、これへ、溶液を素早く通して熱時ろ過をする。ろ液は三角フラスコ（容量200 ml）に受け、放冷する。素早くろ過しないと、ろうとの中で結晶が析出して詰まってしまう。冷却して油状物が出てきた時は、10～20 mlの水を加えて再結晶し直す。溶液がわずかに濁り出した時点で、微量のアセトアニリド結晶核を加えてもよい。室温近くまで放冷の後、アルミボウルの氷水中で冷却する。
- ⑨結晶を前と同様に吸引ろ過（新しいろ紙を使用。結晶の水洗は不要）して集めた後、空の重さを測ったプラスチックカップへ結晶を移し、氏名を書いた小紙片を入れて提出する。自然に乾燥（風乾）し、次回実験時に収量、融点を測定する。

V. レポートに最低必要な事項

- i) 酢酸、無水酢酸の使用量の計算結果。
- ii) 還流時間。
- iii) アセトアニリド粗結晶の収量、再結晶に使用した水の量。
- iv) アセトアニリドの形状、色、臭い、収量、収率（アニリンからの）、融点、純度（理由）。

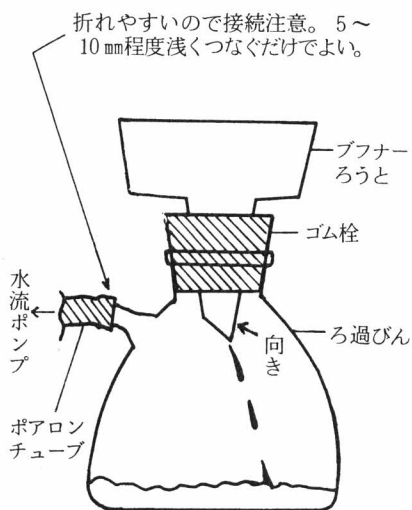


図5 吸引ろ過

なお、結晶形は一般に板状、柱状、針状に区別する。

2.4 アセトアニリドの融点測定および蒸留によるトルエンの精製

最終回は教卓の上に後述する蒸留装置を組み立てておき、また、融点測定の実演の用意をしておく。以下に示したマニュアルは学生に配布したものと、ほぼ同じであり、これに従って説明を行い、融点測定は実演して教示する。最後にレポートの提出場所と期限（通常は1週間後）を指定する。

I 原 理

- 合成したアセトアニリドの融点を測定し、文献値と比較するとともに、融点幅より純度を調べる。
- 抽出分離したトルエンを蒸留により精製し、純粋なトルエンを得る。沸点を文献値と比較するとともに、沸点範囲より純度について考察する。

II 使用器材

以下に1組当たり必要な器材の型式と数（表示のないものは1）を示す。

a) アセトアニリドの融点測定

軟質ガラス管（内径6 mm，外径8 mm，1名約20 cm程度，毛細管作成用），ガスバーナー，紙ヤスリ小片（毛細管切断用），ステンレス製スパーテル（全長約15 cm），スライドガラス，融点測定装置（図6参照，クランプ・ムッフ付）。

以上の他、共用として上皿天秤（0.1 gまで秤量可，収量測定用），アセトアニリド回収容器を用意する。

b) 蒸留によるトルエンの精製

ろうと（上径約7 cm，足の太さ8 mm以上），三角フラスコ（容量100 ml，1，50 ml，2），メスシリンダー（容量20 ml），三脚，ガスバーナー，セラミック板（15 cm × 15 cm⁴⁾），枝つき丸底フラスコ（容量100 ml），温度計（0～200℃または0～360℃），リービッヒ冷却管（全長約50 cm，冷却水部約30 cm），黒ゴム管（冷却水用，2），アダプター（図7参照），ゴム栓（穴あき，蒸留装置に合ったもの，3），スタンド（2），ムッフ付クランプ（2）。

以上の他、共用として上皿天秤（0.1 gまで秤量可），脱脂綿，沸石（フナコシ薬品製），廃溶媒容器，トルエン回収容器を用意する。

III 使用薬品

アセトアニリド（各組組成品，純品のmp 113－115℃³⁾），トルエン（各組保存物，純品のbp 110.6℃³⁾），ジクロロメタン（10 ml，bp 39.8℃³⁾）。

IV 実験操作

- アセトアニリドの融点測定（各自最低1回は行

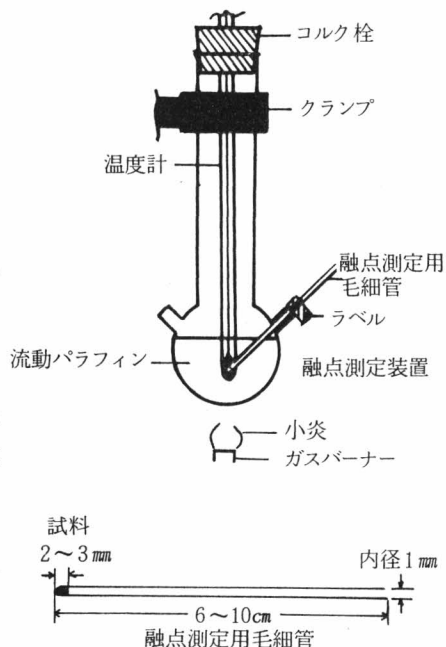


図6 融点測定

う。図6参照)

- ① 強火のガスバーナーでガラス管を細工し、内径1 mm程度の毛細管を引く。これを6～10 cmの長さに、紙ヤスリ(使用後、捨てずに返却)で傷をつけて引っぱって切断し、細い方の一端を、バーナーの炎の縁の部分を使い、玉にならぬように融封し、融点測定用毛細管を作成する。
- ② アセトアニリドの収量を測定後、その大粒の結晶を選び、少量をスライドガラスの上に載せ、スパテルを用いて細かくつぶす。この粉末を融点測定用毛細管に、底から2～3 mm程度になるように、すき間なく、しっかりと詰める。詰め方は、まず、毛細管の開いた口を結晶粉末の山に突っ込む。次に口を上にして、短時間管を手から放して管の底を机上で弾ませる、または、机上に垂直にガラス管を立て、その中に毛細管を落として机上で弾ませる。これをくり返す。
- ③ スタンドに融点測定装置をセットし、測定用毛細管を側管から差し込み、試料の入っている部分を温度計の水銀球部に接触させる。毛細管が固定しにくい時は、毛細管に紙を巻いて側管に固定するが、紙テープかラベルを用いる方法⁵⁾もある。測定装置の中の液体は流動パラフィンである。
- ④ 測定装置の液部をバーナーの小炎で加熱し、試料の融け始めの温度と完全に融けた時の温度とを読みとる。加熱のし方が重要で、予想融点の20℃ぐらい下(今回は10℃下)までは強く熱してもよいが、それ以降は毎分1～2℃の一定速度で温度が上昇していくように、小炎を近づけたり遠ざけたりしながら、ゆっくりと加熱する。特に融点付近では融け始めてから融け終わるまで加熱の調子を変えてはいけない。融点は○～○℃と表示

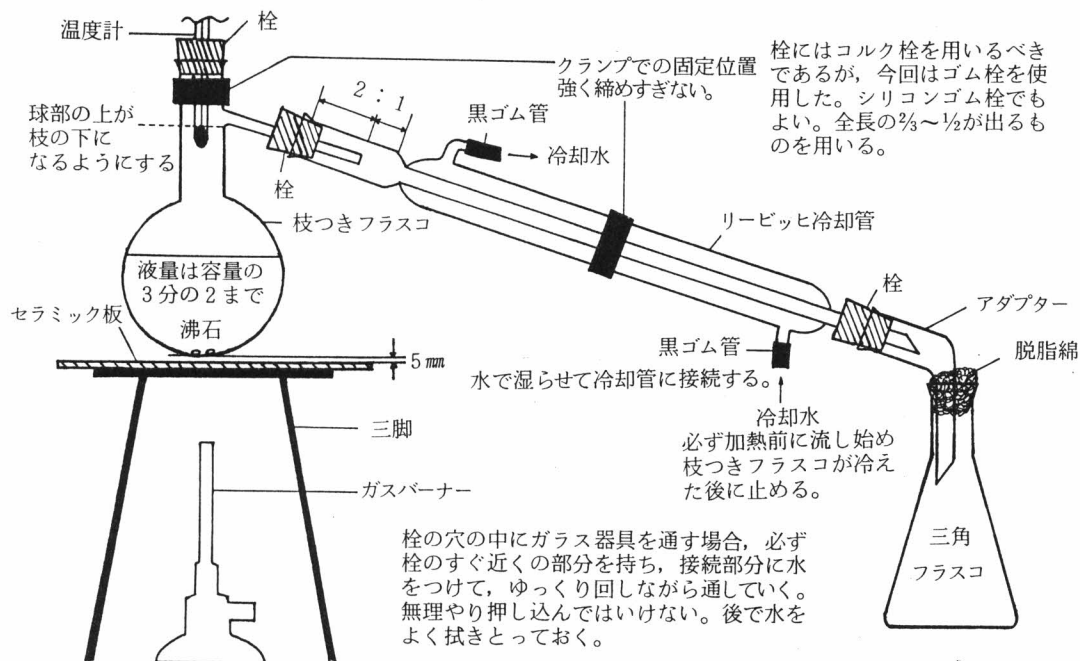


図7 蒸留装置

し、融点の幅が1～2℃であれば、一般に試料は純粋である。融点が既知の値より低く、かつ幅が広い場合は、混合物による凝固点降下が原因と考えられ、不純であり、精製し直す必要がある（今回は行わない）。毛細管は刺さりやすいので後始末はきちんとしておく。純粋であると確認されたアセトアニリドは、回収容器に入れ、プラスチックカップは洗浄して返却する。

b) 蒸留によるトルエンの精製

- ①図2の方法で、綿を詰めたろうとを用い、トルエンをろ過し、無水硫酸ナトリウムを除く。ろ液は三角フラスコ（容量100 ml）で受ける。無水硫酸ナトリウムにジクロロメタン10mlを数回に分けて加えて洗い、洗液も同様にろ過してトルエンに加える。
- ②図7のような蒸留装置を組み立てた後、枝つきフラスコ部をはずし、枝の向きを上にして、フラスコの口からトルエンを注ぎ込む。沸石2個を加え、枝つきフラスコを再び装置に組み込み、蒸留を開始する。
- ③始めは還元炎のみえる強めの炎で加熱し、内容物が沸とうし始めたら、炎を弱め、1滴/秒または3滴/2秒の速度で留出するように火力を調節する。留出速度が保たれるように次第に火力を強くしていく必要がある。集めた留分の沸点範囲を記録する。なお、沸石を入れ忘れて加熱してしまった時は、一度冷却した後、沸石を加え、再加熱する。加熱した状態で沸石を加えると、突沸して液が吹き出し、極めて危険である。
- ④留出し始めてからトルエンの定沸点になるまでのジクロロメタンとトルエンの混合物である前留（約20ml、水で白く濁る場合がある）は空の重量を秤量した三角フラスコ（容量50ml）に受けて重さを測る。トルエン定沸点部（通常2～3℃範囲）である本留は三角フラスコ（容量100 ml）に受けて重さを測る。枝つき丸底フラスコ内の液の大部分が留出し底から7～10mmの液量になるか、沸点が再び上昇し始めたら加熱をやめ、蒸留を止める。沸点上昇部である後留が出た場合（通常は出ない）は、三角フラスコ（容量50ml、前留と別のもの）に受けて重さを測る。蒸留は必ず少量液が残っている状態で止め、フラスコを乾固してはならない。場合によっては爆発することがある。
- ⑤各留分は重さと形状、色、臭い等を確認の後、前留（および後留）は廃有機溶媒容器へ、本留はトルエン回収容器へ間違えずに入れる。枝つき丸底フラスコに残った残渣は廃有機溶媒容器に入れる。各容器には必ずふたをしておく。

V レポートに最低必要な事項

- i) 前留（および後留）の沸点範囲と重さ、形状。
- ii) 本留（トルエン）の形状、色、臭い、収量、回収率（53mlからの）、沸点範囲、純度の考察。

3 結果と考察

今回開発した指導法は、有機化学実験の全くの初心者を対象としたもので、原理から操作まで極めて詳細かつ丁寧に作成した。受講学生の中には高校時、化学の学習にウェイトを置かず、大学に入ってからカリキュラムの関係上、有機化学の講義、演習が未履修の者もいた（現行では改善された）。また、化学を専攻してきた者でも、高校時の化学実験の経験は少なく、今回の実験が有機化学実験初体験である者がほとんどであるので、これで妥当と思われる。

本法は有機化学実験におけるほとんどの基本操作を、系統的なテーマの実験を行いながら、安全に、かつ短期間で修得できるものであるが、その特徴を2.1～2.4の順に以下に解説する。

2.1では有機化学実験を安全に行うための教育と化学者のフィーリング、センスを身につけてもらう事に重点を置いた。大学の授業の中で、このような内容を学ぶことができるのは、この機会しかない者も多い。将来教師となり、事故を起こさずに実験を行って生徒を指導する上には、安全教育が重要である事は言うまでもない。また、化学に携わる者にとって最低限必要な微妙な感覚、すなわち機器や薬品を大切に扱い、他人に迷惑をかけないように整理、整頓や、安全に心掛けるといったようなことは、後の卒業研究ばかりでなく、全ての事に通ずるものがあると考えた。安全教育の中では消火の実演と、学生への保護眼鏡の貸与が効果が大いと思われる。二酸化炭素消火器を、音に驚かずに使用できるようになるし、小さな炎なら消せるという安心感は大きい。1985年度より今日まで、有機化学実験において火災事故や、薬品による事故は全く起きていない。

2.2は大学入試問題等にもよく出題される溶媒抽出による分離の実験である。2.3のアセトアニリドの合成に関連し、さらに2.4の蒸留操作に結びつく実験として考案、導入した。分液ろうとの使用法、減圧濃縮、駒込ピペットの使用法、水流ポンプの使用法、有機溶媒の乾燥法等、非常に多くの実験の基礎操作が、実験の中に配置されている。

最初にアニリンに混ぜる有機溶媒としては、水にほとんど混じらず、酸や塩基に安定で、アニリンと反応しないという基本的な性質とともに、蒸留に適当な沸点で学生が既知、毒性が低く、安価であることが要求された。これらに全て該当するトルエンを選んだ。

濃塩酸や水酸化ナトリウムの必要量の計算は、高校の化学の復習であるが、学生は、かなり手こずっており、十分、取り入れた意味はあった。抽出効率については一度に多くの溶媒で抽出するより、溶媒を少量ずつ用い、回数をふやして抽出した方がよいことを式で示した。洗浄の理論と全く同じである。

水層からのアニリンの抽出溶媒としてはトルエンと同様の性質をもつ以外に、低沸点で除きやすいことを考慮し、エチルエーテルとジクロロメタンに候補を絞った。エチルエーテルは水とある程度混ざり、毒性も少ないので、図3に示した減圧濃縮には都合がいいが、反面、無水硫酸ナトリウムによる乾燥が不十分になる。また、引火性が強いので、ガスバーナーが使用できない。一方、ジクロロメタンは、水とほとんど混ざらないので、乾燥しやすいが、減圧濃縮では、流しの先の塩化ビニル配管の腐食や、毒性、環境汚染が問題である。しかし、エチルエーテルに比べて安価であり、引火性がなく、抽出実験において、トルエン/水の場合と上層、下層が逆転するのが魅力的であったのでジクロロメタンを選択した。既述の問題点の改善については後述する。

2.3は、ほとんどの有機化学実験書に取り上げられているアニリンのアセチル化によるアセトアニリドの合成である。一般的なアセチル化の方法は次の4種に分けられる。

- i) アニリンを酢酸と4～8時間加熱還流する⁶⁾
- ii) アニリンを酢酸/無水酢酸の系で20～30分加熱還流する^{5), 8), 11)}
- iii) アニリンに室温下、無水酢酸を加え、5～15分放置する⁷⁾
- iv) アニリンを塩酸塩にし、これに酢酸ナトリウムと無水酢酸を加えて攪拌する^{8), 12)}

ここでは還流反応の操作が含まれ、時間的にも都合がいいii)の方法を選んだ。

抽出で得られたアニリンの量が各組で異なるため、使用する酢酸と無水酢酸の量も各組で変わってくる。この計算も高校の化学の復習である。アニリンは乾燥が不完全で水が含まれていると予想し、無水酢酸は理論値の2倍用いた。

粗結晶を析出させる水の量は、アセトアニリドが酢酸に溶けやすいことを考慮し、約10%⁷⁾、最大で15%程度の酢酸溶液になるように200 mlに設定した。アセトアニリドの水100 mlへの溶解量は10℃で0.5 g、80℃で4.7 g、100℃で7.0 gである⁷⁾。更に、83.2℃以上では固体でなく液体として分離する。従って、再結晶ではアセトアニリドが83.2℃以下で析出し始めるよう十分な量の水を使用する必要がある⁷⁾。それでアセトアニリド粗結晶の重さを測って再結晶に使用した。熱時ろ過のことも考慮し、少し水は多めにした。

熱時ろ過は本来、保温ろうとで行うべきであるが、マニュアルに示したような簡単な方法で、ごみや褐色油状物をきれいに除くことができた。得られたアセトアニリドは、わずかにピンクないし褐色に着色していた。これを無色にするには活性炭を加えて熱時ろ過すればよいが、綿栓では活性炭が通り抜けるので、保温ろうとを用い、ろ紙でろ過しなければならぬ。保温ろうとがない為、これは行わなかった。

アセトアニリドは昇華するので加熱乾燥することができない。風乾が妥当である。

2.4 は融点測定と常圧蒸留の実験である。

融点測定については、各実験書に詳しく記述があり、ここでは省略するが毛細管の切断の際は、通常のヤスリでは砕けてしまうので、紙ヤスリかアンブルカッターを用いた。

トルエン蒸留では、ジクロロメタンを加えてわざと前留が長く出るようにしたが、加えない場合は、直ちに定沸点になった。

ジクロロメタンを加えた場合に、前留に水と思われる白濁が生じたが、その原因としては次のことが考えられる。トルエン層の乾燥が不十分であったか、またはトルエンよりジクロロメタンに水が溶けやすいため、無水硫酸ナトリウムをジクロロメタンで洗った際にこれに水が溶け込み、トルエン層に水が混ざったとする。この溶液を蒸留すると、トルエンと水が共沸(85℃、トルエン：水 = 8 : 2⁹⁾)し、水が濃縮されて留出して濁る可能性がある。

以上のような本指導法に従い、実際に学生実習を実施した結果と問題点、失敗例およびそれらへの対策について以下に述べる。

実験は一度に36～42名の学生1クラスを対象に、教官1人が担当し、4年間に18クラス程行い、試行錯誤の結果、徐々に改良を加えていった。4回授業が行えたのは数回で、あとは3回の授業で完結した。2.1と2.2を1回で実施した場合は、2.1の内容を1時間程度に抑えてもなお、全体で5時間以上を要し、内容量も多いので学生は大変だったと思う。

2.2におけるアニリンの収量は4～5 g程度であるが、濃縮が不完全であると回収率が見かけ上、良くなるという問題がある。これは減圧濃縮を十分に行うことにより防ぐことができる。抽出操作では有機層と水層の区別を間違えたり、2回抽出する際に、1回目の2層を分離しないまま、さらに2回目の溶媒を加えて振ってしまう例も多く、学生に頭の中をよく整理して実験を行ってもらわないといけない。減圧濃縮の際に、ナス型フラスコの振とうが不十分だったり、液量を多く入れすぎて突沸させる例や、常圧に戻すときに一気に戻して液を跳ねさせたり、ガラス吸引管やゴム栓を汚す者がほとんどであり、巡回指導の重点であった。水流ポンプが全開にしてなくて、水がフラスコに逆流した例もあった。

ジクロロメタンを直接減圧濃縮する際の環境汚染等の問題点については、1988年度、図7のような蒸留装置（但し、セラミック板の代わりにアルミボウルを置き、湯浴で枝つきフラスコを加熱し、受器の三角フラスコを水で冷却する）を用い、大部分のジクロロメタンを速い速度で留出、回収した後、図3のように減圧濃縮することによって改善した。しかし、ジクロロメタン層の量が多いので、蒸留を一度止めて、ジクロロメタン層をつぎ足し、沸石を加え直す必要があり、時間的にも減圧濃縮の3倍以上はかかり、授業回数が全3回の時には実施不可能であり、今後の再検討を要する。

2.3におけるアセトアニリドの収率は30～70%程度であった。ここでは酢酸と無水酢酸を間違える例が必ずあった。酢酸のみで反応を行うと、わずかにしか生成物が得られないし、無水酢酸のみで反応を行うと、結晶が析出せず、ジアセチル体と思われる油状物が分離する。この場合は水酸化ナトリウムを加えて溶液をアルカリ性にして攪拌を続けていると、アセトアニリドが析出した。アセチル基が1つ加水分解されたと考えられる。また、2.1でアニリンの濃縮が不十分であると、アセトアニリドの収率が、見かけ上、著しく低くなってしまいが、反応自体には影響はなく、還流の際に空気冷却管よりジクロロメタンが逃げてしまいうらしく、粗結晶を出す時点で油状物が出て困ることはなかった。

2.4の融点測定では、毛細管の作成に手間どる例が多かったが、これはガラス管の加熱不足であり、バーナーの炎が弱い、または炎の高温の部分をうまく使いこなしていないかである。また、融点測定装置を加熱する速度が早過ぎ、熱伝導や融解の温度が昇温に追いつかず、見かけ上、融点幅が広がっている例が多かった。測定値は文献値に近い値で、各1～4℃程度の融点幅であった。

トルエンの蒸留では、前留と本留の境の見きわめが難しかった。前留は約20mlが目安である。本留のトルエンは無色で、収量は20～30ml、沸点範囲は2～3℃であった。沸点は留出速度が変わっても変化するが、これを一定に保つように徐々に加熱を強くしていく所が難しいようで、途中で沸点が下がってしまう例も多かった。ほとんどが、後留が開始する前に蒸留を終了したが、後留が出たという組は、急激な加熱を行ったか、温度を読み誤ったと思われる。

4 お わ り に

ここに示した一連の実験は、使用薬品の安全性や価格の点で手頃であり、有機化学実験の基礎操作をほとんど全て網羅しているのみならず、かつ、液体、固体両方の有機化合物の取り扱いを修得することができるものである。実践をくり返した結果、問題点や学生にとって難かしかったり、失敗、誤解しやすい箇所が明らかになった。問題点は改善し、難かしい箇所は、試行錯誤が必要であるが、目安を示し、失敗、誤解しやすい箇所は丁寧な指導とともに、実際の失敗例を話して聞かせることにより、相当解決することができている。実習を受けたある学生からは、高価な器具類をたくさん使い、いかにも実験らしい実習であったという感想を得た。この実験が少しでも学生の有機化学に対する理解を深め、化学的センスやフィーリングを養うのに貢献することを期待する。

（平成元年9月16日 受理）

引用文献

- 1) 化学同人編集部編, “実験を安全に行うために”, 化学同人 (1975). 新版 (1989).
- 2) 化学同人編集部編, “続・実験を安全に行うために”, 化学同人 (1977). 新版 (1987).
- 3) “*The Merck Index*”, 11th Ed., Merck & Co., Inc. (1989).
- 4) 石綿の発ガン性が近年問題となっている。詳しくは次の文献を参照されたい。石弘之, 現代化学, 194, 25 (1987).
- 5) 右田俊彦編著, “実験有機合成化学”, 裳華房 (1986).
- 6) 三橋達雄, “有機化学実験法”, 培風館 (1971), p.82.
- 7) 名古屋大学教養部化学教室編, “化学実験指導書”, 中部日本教育文化会, p.159.
- 8) 後藤俊夫訳 フィーザー “有機化学実験”, 原書4版, 丸善 (1980), p.173.
- 9) “*Handbook of Chemistry and Physics*”, 57th Ed., CRC Press (1976).
- 10) 泉美治, 小川雅弥, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝哲夫監修, “化学のレポートと論文の書き方”, 化学同人 (1985).
- 11) 大学自然科学教育研究会編著, “一般教育 化学実験” 東京教学社 (1976), p.104.
- 12) 須賀恭一, 鈴木皓司, 戸澤満智子編著, “化学実験—基礎と応用—”, 東京教学社 (1985), p.136.