

論 文**比誘電率の連続測定による無水酢酸とアニリン
またはアニリン誘導体との相互作用の検討 (補遺)**

田 中 浩 史, 鎌 原 伸 博, 籾 尚 子,
小 倉 勲

**Investigation of Interaction between Acetic Anhydride and
Aniline or its Derivatives through Continuous Measurement
of Specific Dielectric Constant (Supplement)**

Hiroshi TANAKA, Nobuhiro KAMAHARA, Naoko YABU
and Isao OGURA

(Received september 30, 1987)

A part of the results on the interaction of acetic anhydride and aniline or its derivatives obtained by the continuous measurement of specific dielectric constant was reported on the previous paper. The other results gathered in this report, and those graphs indicated the states of the formation of molecular compound and of the beginning of reaction especially when acetic anhydride was dropped only once into aniline.

KEYWORDS

molecular compound, specific dielectric constant, aniline, acetic anhydride.

比誘電率の連続測定による分子間相互作用の検討で、分子化合物を作るものと作らないものでは形状を異にし、解離するものにあつては大きな値の比誘電率(DK)曲線を示すことを知り、またアニリンと酢酸の混合においては、かなり興味あるDK曲線を得た¹⁾。今回は酢酸のような解離をしない無水酢酸を使用し、これとアニリンおよびアニリン誘導体との混合を試み、どのような相互作用をし、また前者とどのような相違がもたらされるかの検討を行った。結果の一部はすでに報告²⁾したが、それに関連する実験結果を本報に収録した。

実験の部

装置および測定 18MHzLC発振回路のコイルあるいはコンデンサを用い、1分毎に滴加時間に合わせて分割した試料をビュレットより滴加し、フラスコ内の混合試料を一定温度に保って測定用のU字管を循環させ、測定を実施した。試薬には関東化学製のGR試薬を使用した。

結果と考察

1. アニリンと無水酢酸の混合 アニリンを20,

30, 40および50°Cに保ち, これに当量 (1/6 モル量) の無水酢酸を20分間で滴加し, 得られた DK 値の曲線を Fig. 1 に示した。この程度の温度の違いでは比誘電率の値に大きな違いはなく, 低温での混合程結晶の析出が早かったに過ぎなかった。

All following figures show the curves of specific dielectric constants obtained under various conditions. Ordinate: DK value): Abscissa: time (min.)

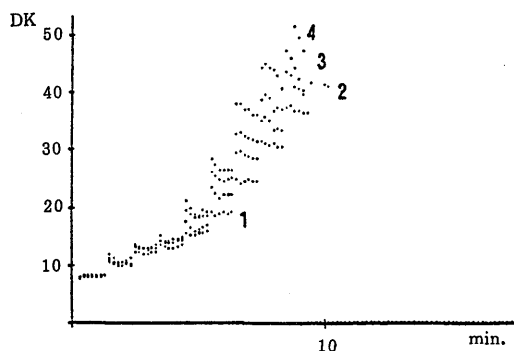


Fig. 1 Acetic anhydride (25.5 g, 1/4 mole, divided into 20 parts) dropped into aniline (23.3 g, 1/4 mole) at 20, 30, 40 and 50 °C for 20 min.
1:20 2:30 3:40 4:50 °C

温度を一定に保ち, 時間を変化させてアニリンを無水酢酸に滴加し, 得られた DK 曲線を Fig. 2 に示した。この場合は前の報告と同様, 滴加量に対する変化は殆ど見られなかった。アニリンに無水酢酸を130°Cで10, 20および30分を要して滴加し, コンデンサで測定して得た DK 曲線を Fig. 3 に示した。この場合は, コイルに比べて測定値にかなりのバラツキが見ら

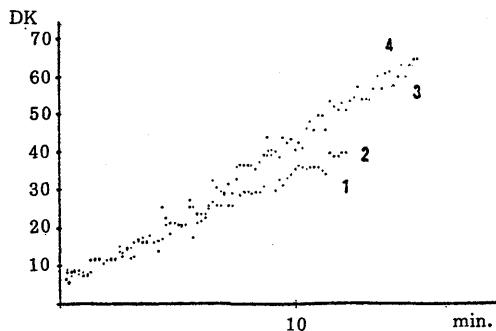


Fig. 2 Aniline (23.3 g, each divided into 10, 15, 20 and 30 parts) dropped into acetic anhydride (25.5 g) at 130 °C for 10, 15, 20 and 30 min.
1:10 2:15 3:20 4:30 min.

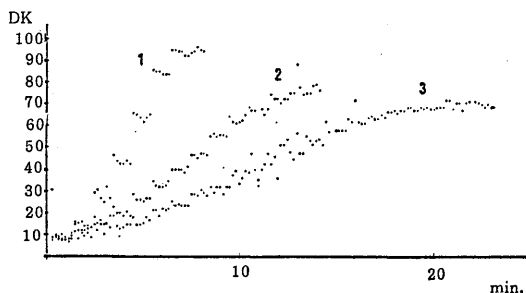


Fig. 3 Acetic anhydride (25.5 g, each divided into 10, 20 and 30 parts) dropped into aniline (23.3 g) at 130 °C for 10, 20 and 30 min. (measured by condenser)
1:10 2:20 3:30 min.

れた。また, 20および100°Cで30分を要して滴加して得た曲線を Fig. 4 に, 一定温度 (130°C) で時間を変化させて滴加した結果を Fig. 5 に示した。

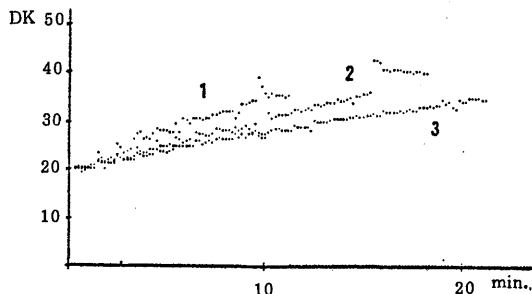


Fig. 4 Acetic anhydride (25.5 g, divided into 30 parts) dropped into aniline (23.3 g) at 20, 100 and 130 °C for 30 min. (measured by condenser)
1:20 2:100 3:130 °C

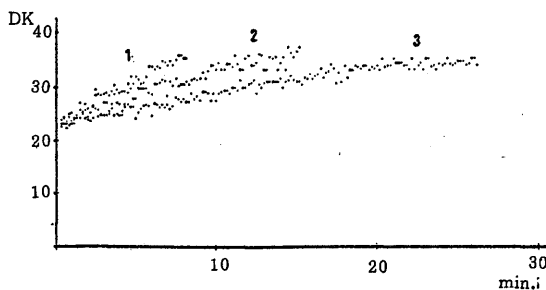


Fig. 5 Aniline (23.3 g, divided into 10, 20 and 30 parts) dropped into acetic anhydride (25.5 g) at 130 °C for 10, 20 and 30 min.
1:10 2:20 3:30 min.

2. アミノ基置換アニリン誘導体と無水酢酸の混合
N-メチルアニリンに無水酢酸を20および100°Cで30分を要して滴加し, 得られた DK 曲線を Fig. 6 に示した。この場合両曲線は重なり, 温度の差による変化は

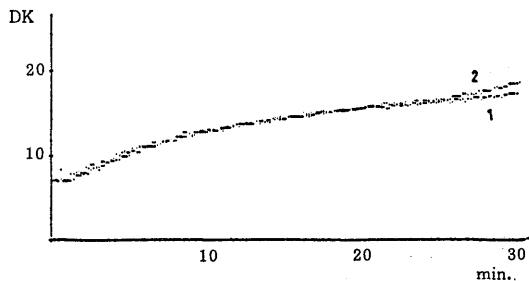


Fig. 6 Acetic anhydride (25.5 g, divided into 30 parts) dropped into aniline (23.3 g) at 20 and 100 °C for 30 min.
1:20 2:100 °C

殆ど見られなかった。これは、アニリンに無水酢酸を滴加して得られた曲線における6, 7分頃迄の形状に類似し、両者は混合によって分子化合物を生ずるが反応の生起はかなり遅く、全量混合後にその兆候が見られたに過ぎなかった。

逆に、無水酢酸に N-メチルアニリンを滴加して得た DK 曲線を Fig. 7 に示した。この場合は、滴加量の増加に応じて降下する曲線を得たに過ぎなかった。

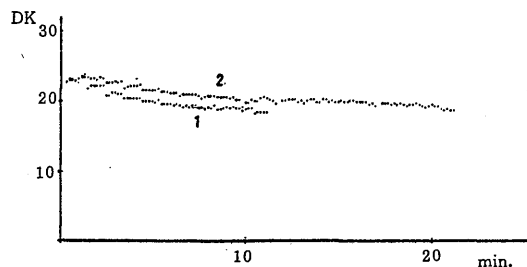


Fig. 7 N-Methylaniline (26.8 g, 1/4 mole, each divided into 10 and 20 parts) dropped into acetic anhydride (25.5 g) at 130 °C for 10 and 20 min.
1:10 2:20 min.

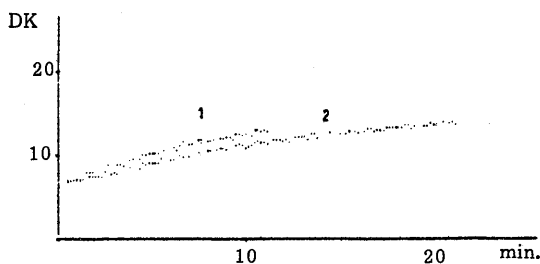


Fig. 8 Acetic anhydride (25.5 g, each divided into 10 and 20 parts) dropped into N, N-dimethylaniline (30.3 g, 1/4 mole) at 130 °C for 10 and 20 min.
1:10 2:20 min.

N, N-ジメチルアニリンを使用した場合の結果を Fig. 8 及び 9 に示したが、この場合もほぼ前者と同様の曲線が得られたに過ぎなかった。

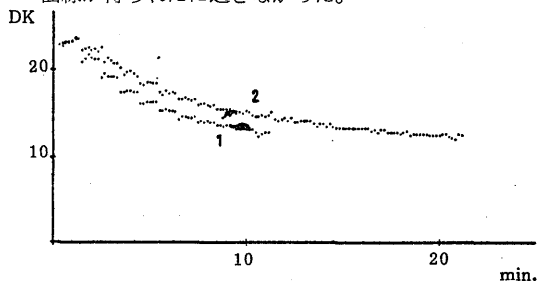


Fig. 9 N, N-Dimethylaniline (30.3 g, each divided into 10 and 20 parts) dropped into acetic anhydride (25.5 g) at 130 °C for 10 and 20 min.
1:10 2:20 min.

N-メチルアニリンのほかに N-エチルおよび N-ブチルアニリンのそれぞれに無水酢酸を10および20分を要して滴加して得た曲線を、比較のためアニリンを用いて得た曲線も加えて、Fig. 10 および11に示した。いずれも類似した曲線で、N-メチルアニリンの場合と同様な状況が考えられる。

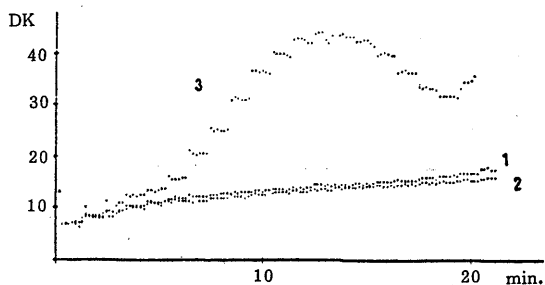


Fig. 10 Acetic anhydride (25.5 g, divided into 20 parts) dropped into N-methyl (26.8 g), N-ethyl (30.3 g), N-butyl (37.3 g) and N, N-dimethylaniline (30.3 g) at 130 °C for 20 min.
1:N-methyl 2:N-ethyl 3:N-butyl
4:N, N-dimethylaniline 5:aniline

3. 核置換アニリン誘導体と無水酢酸の混合 室温で結晶している *p*-トルイジンを除き、*o*- および *m*-トルイジンにそれぞれ無水酢酸を10および20分で滴加し、その DK 値を測定した。*o*-トルイジンは滴加終了前に結晶が析出したが (Fig. 12), *m*-トルイジンでは等モル量の滴加が可能であった (Fig. 13)。比較の為、*o*- および *m*-トルイジンに20分で滴加して得た曲線を Fig. 14 に示した。曲線の形状より、*m*-トルイジンはアニリンとほぼ同様の混合状況を示したが、*o*-

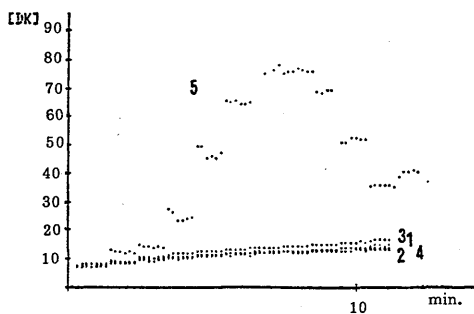


Fig. 11 Acetic anhydride (25.5 g, divided into 10 parts) dropped into N-methyl, N-ethyl, N-butyl and N, N-dimethylaniline at 130 °C for 10 min.

1:N-methyl 12:N-ethyl 13:N-butyl
4:N, N-dimethylaniline 5:aniline

トルイジンは曲線の上昇が、*m*-トルイジン程急ではなかった。これは、メチル基による立体障害と考えられる。

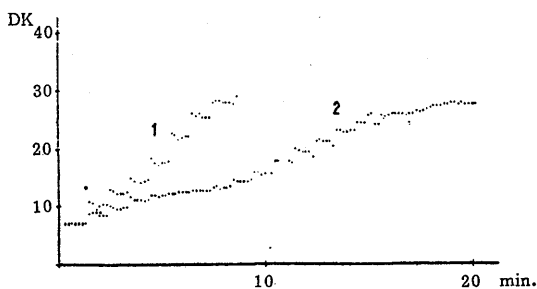


Fig. 12 Acetic anhydride (25.5 g, each divided into 10 and 20 parts) dropped into *o*-toluidine (26.8 g, 1/4 mole) at 130 °C for 10 and 20 min.

1:10 2:20 min.

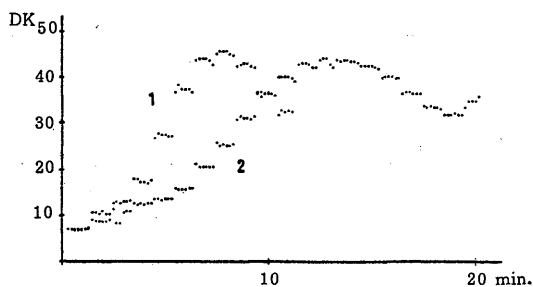


Fig. 13 Acetic anhydride (25.5 g, each divided into 10 and 20 parts) dropped into *m*-toluidine (26.8 g) at 130 °C for 10 and 20 min.

1:10 2:20 min.

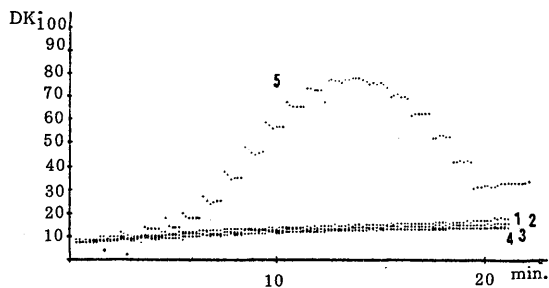


Fig. 14 Acetic anhydride (25.5 g, divided into 20 parts) dropped into *o*- and *m*-toluidine at 130 °C for 20 min.

1:*m*- 2:*o*-toluidine

室温で結晶の 3,4-キシリジンを除き, 2,3-, 2,5-, 2,6- および 3,5-キシリジンに無水酢酸を上記同様に滴加し, それ等の DK 値の変化を求めた。これらはアニリンあるいはトルイジンを使用した場合より結晶の生成が早く, いずれも10分程度, とくに 2,6-キシリジンでは, 5分程の測定ができたに過ぎなかった。曲線の上昇傾向はいずれもほぼ同じで, これらを纏めて Fig. 15 に示した。

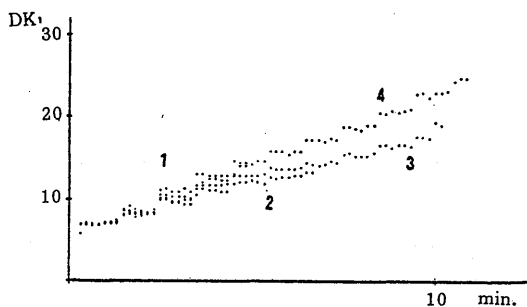


Fig. 15 Acetic anhydride (25.5 g, divided into 20 parts) dropped into 2,3-, 2,5-, 2,6- and 3,5-xylydine (30.3 g, 1/4 mole) at 130 °C for 20 min.

1:2,3- 2:2,5- 3:2,6- 4:3,5-xylydine

上記のほか, N-メチル-*o*-トルイジンに20分を要して無水酢酸を滴加して得た DK 曲線を, Fig. 16 に示した。当然ながらアミノ基置換誘導体に置換の影響は強く表れ, N-メチルアニリン類似の曲線を示した。また, 2,4,6-トリメチルアニリンを使用した場合, キシリジンに類似の曲線を示すように見られたが, 僅か 1, 2 回の無水酢酸の滴加で結晶が析出し, 以後の測定は不能であった。

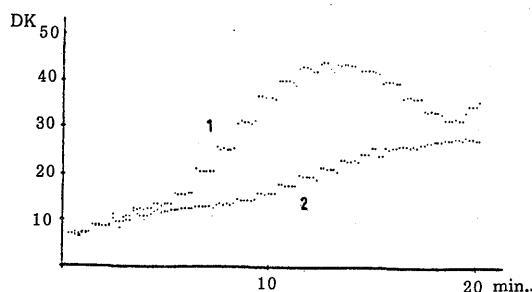


Fig. 16 Acetic anhydride (25.5 g, divided into 20 parts) dropped into N-methyl-*p*-toluidine (30.3 g, 1/4 mole) at 130 °C for 20 min.

1: N-methyl-*p*-toluidine
2: N-methylaniline 3: *m*-toluidine

前に報告²⁾したように、アニリンに無水酢酸を滴加した場合まず分子化合物が出来、それが約20%程度蓄積されたところでアシル化が起こり、それにより生成した酢酸のため DK 値は大きくなるが、アセトアニリドの生成量の増加に従ってその値は次第に低下すると思われる結果が示された。

逆の滴加では、DK 曲線は徐々に上昇した。この場合も、混合で生じた分子化合物がある量に達した後反応は起きるが、多量に存在する無水酢酸が滴加された

アニリンと分子化合物を作るため、反応で生じた酢酸は分子化合物の生成や解離を妨害され、反応がさらに進行して酢酸の生成量が増加しても、アセトアニリドの生成量も増加し、曲線には大きな変化はもたらされないものと思われた。

N-置換アニリン誘導体はいずれもアニリンのような大きな反応性を示さず、また核置換誘導体では立体障害によると思われる結果も得た。

1分毎に試料を滴加し、DK 値を1分間に6回測定してその変化の曲線を求めたのであるが、その1分間の測定値の変化でも (Fig. 9, 10, 11 参照) 初めは上昇し、その後降下して再び上昇することが観察された。これはまず分子化合物が出来、ついで反応してアセトアニリドが生成し、生じた酢酸により再び値が上昇する反応全般の状況が、1回の滴加においてもその値から示されているものと考えられた。

文 献

- 1) 小倉 勲, 田中浩史, 岸沢 一, 川西三千世, 山口正雄: 近大原研年報, **23**, 45 (1986).
- 2) 小倉 勲, 田中浩史, 鎌原伸博: Chem. Express **2**, 393 (1987).