実験テーマ：Sandmeyer 反応による *p*-クロロトルエンの合成

第1週目 実験操作

[1] 塩化銅(I)溶液の調製

CuCl：白色結晶性化合物。比重：4.14 (25℃)。水に難溶（溶解度：1.5g/100m*l*）

$$2\ CuSO_4 \cdot 5H_2O + 4\ NaCl + NaHSO_3 + NaOH \rightarrow 2\ \underline{CuCl} + 3\ Na_2SO_4 + 2\ HCl + 10\ H_2O$$

FW: 249.71 58.45 104.97 40.01 99.02

300m*l* 三角フラスコに硫酸銅(II)5水和物 30g と熱水 100m*l* を入れ、完全に溶解した後、塩化ナトリウム 14g を加えて溶かす。（必要に応じて加熱する）

硫酸銅(II)5水和物 30g： mol、塩化ナトリウム 14g： mol

200m*l* 三角フラスコに亜硫酸水素ナトリウム 7.0g と水酸化ナトリウム 4.5g を入れ、さらに水 50m*l* を加えて攪拌・溶解し、亜硫酸水素ナトリウム溶液を調製する。

*ゆっくり加えながら よく振る。

亜硫酸水素ナトリウム 7.0g： mol

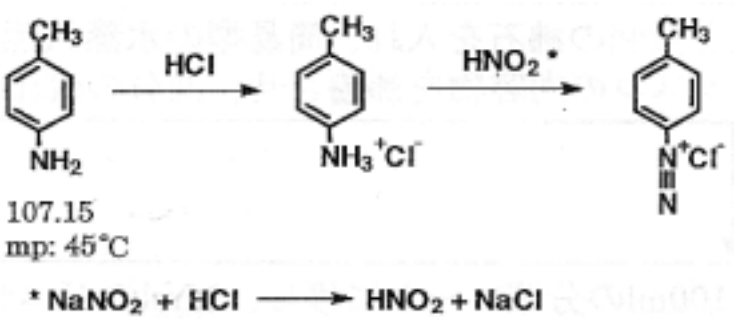
水酸化ナトリウム 4.5g： mol

CuCl の白色沈殿が生成する。冷水浴中にフラスコを斜めに傾けて放冷する。

ここで反応が定量的に進んだとすると、生成した塩化銅(I)は： mol

[2] *p*-トルイジンのジアゾ化反応

500m*l* 丸底フラスコに *p*-トルイジン 11.0g と水 15m*l* を入れる。
濃塩酸を 25m*l* 量り取り、そのうちの 10m*l* を丸底フラスコに加え、アミンを溶解する。
アミンが溶解後、氷浴中に丸底フラスコを移し、残りの濃塩酸を加える。



p-トルイジン 11.0g： mol、濃塩酸 25m*l*： mol

*温度を 0～5℃に保つように、フラスコ内に砕氷を加える。

100m*l* 三角フラスコに亜硝酸ナトリウム 7.0g と水 20m*l* を入れ、完全に溶解した後、氷浴中で氷冷する。

*少量ずつ加える。

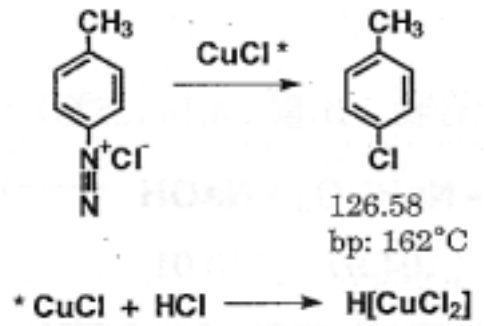
亜硝酸ナトリウム 7.0g： mol

p-メチルベンゼンジアゾニウム塩の透明な水溶液ができる。

ここで反応が定量的に進んだとすると、生成したジアゾニウム塩は： mol

[3] Sandmeyer **反応（ハロゲン化）**

上記操作［2］で調製した丸底フラスコに入った
p-メチルベンゼンジアゾニウム塩の透明な水溶液。



上記操作［1］で調製した塩化銅(I)の上澄み液をデカンテーションで捨て、残りの白色固体を 200m*l* の水で一度洗浄した後、上澄み液を同様に捨てる。洗浄した白色固体に 45m*l* の濃塩酸を加えて溶かす。

濃塩酸 45m*l*：　　mol

時々振り混ぜながら数分間放置すると錯体が析出する。その後、窒素ガスを発生しながら錯体は分解し、油状物が分離するので、窒素の発生が止むまで室温で放置する。

ここで反応が定量的に進んだとすると、生成した *p*-クロロトルエンは：

mol（　　g）

50m*l* の水と数個の沸騰石を入れ、簡易型の水蒸気蒸留装置を組む。
直火でフラスコの内容物を沸騰させ、油分の留出が終わるまで蒸留を続ける。

留出液を 100m*l* の分液ロートに移し、25m*l* のジエチルエーテルを加えて抽出し、10%水酸化ナトリウム水溶液 25m*l* で洗浄する。さらに、飽和食塩水 25m*l* で洗浄し、分液した後、有機層を三角フラスコに回収し、無水硫酸ナトリウム 5g を加える。

無水硫酸ナトリウムをろ別し、50m*l* 三角フラスコに保存する（準備室にて保管）。

第2週目　減圧蒸留により *p*-クロロトルエンの精製を行う。

課　題

1. Sandmeyer 反応について調べ、その反応の特徴（適用範囲など）を記述せよ。
2. *p*-トルイジンのジアゾ化反応において 0～5℃ではなく、30℃以上の温度で行った場合、副生成物として何が多く生成するか。また、その副生成物は上記操作のどの段階で除くことができるか。