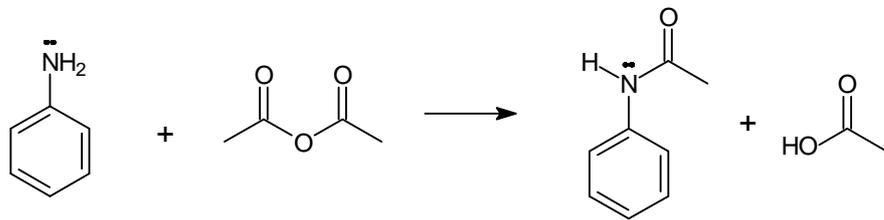


# 苯胺和乙酸酐的乙醯化反應

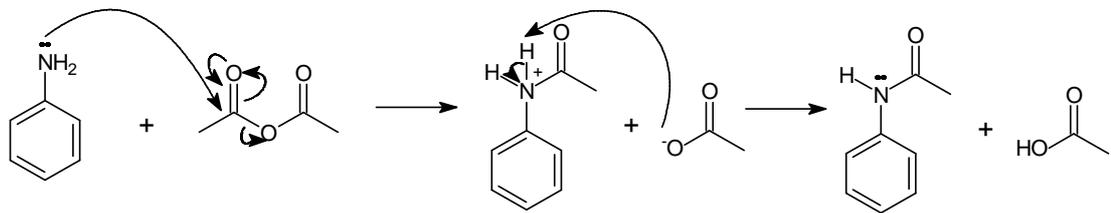
## 一、實驗目的：

苯胺易於進行醯化反應，即胺基中的氫原子被醯基取代，常用的醯化試劑有醋酸、醋酸酐、乙醯氯等。胺基的乙醯化反應在有機合成中是十分有用的，且乙醯苯胺在醫藥界有相當重要的用途。

## 二、實驗方程式：



## 反應機構：



## 三、實驗原理：

### 1、胺的性質：

①胺類化合物具有鹼性，會和酸形成有機銨鹽（organoammonium ion）。

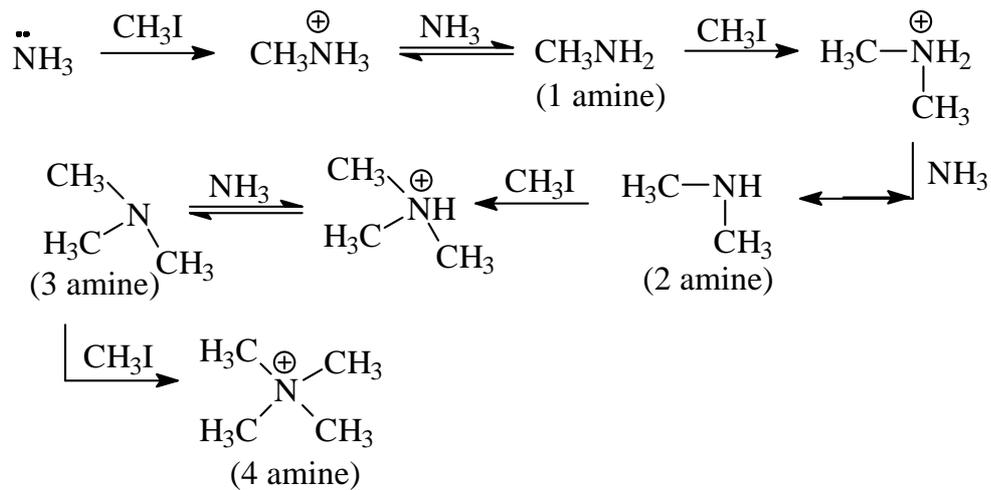
②為氨（ammonia）的有機取代產物，脂肪族胺（alkyl amine）鹼性大於氨，因為烷基為推電子基；芳香族胺（aromatic amine）鹼性小於氨，因為苯基易與氮上未鍵結電子對形成共振，使得氮原子上的電子對不容易提供出去。同理，所以醯胺類並非鹼性的，而是帶有微弱的酸性。



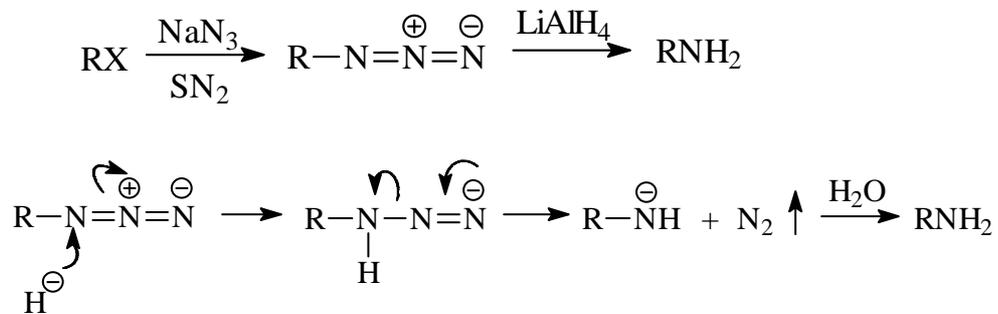
③低分子量的胺類具有魚腥味，低於5個碳以下的胺類可溶於水中，高分子量的胺類不溶於水，但可與酸進行酸鹼中和形成銨鹽而溶解在水中。

## 2、胺類的合成：

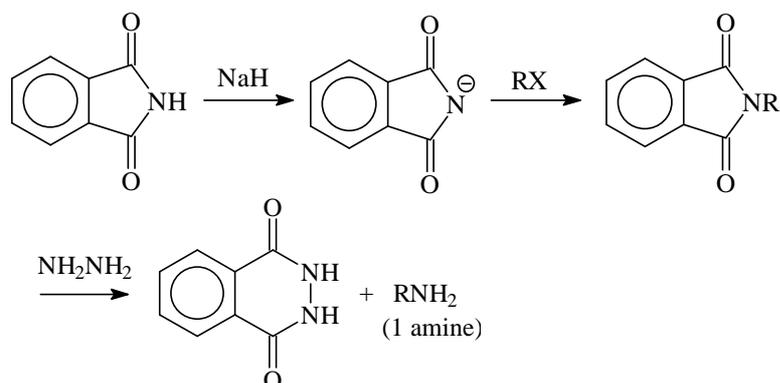
①早期合成胺類的方法，但並無法有效地控制而得到一級、二級或三級胺，最後往往得到四級胺鹽



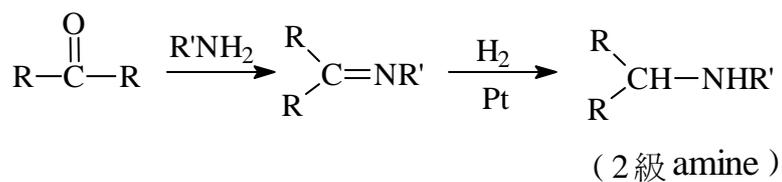
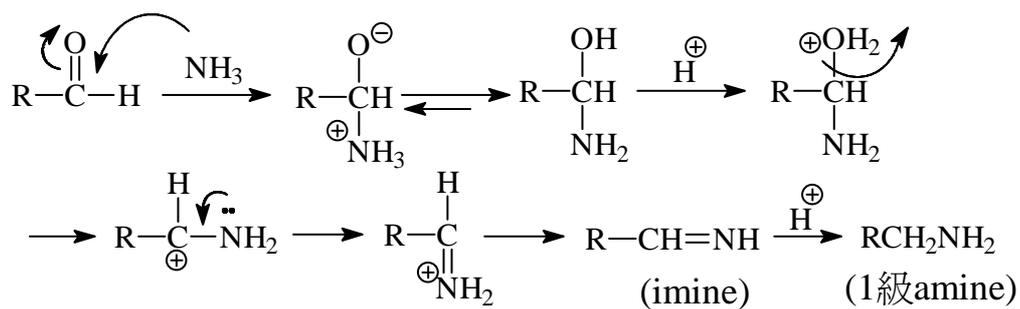
## ②還原疊氮化合物



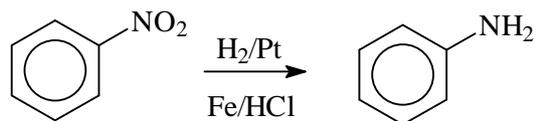
## ③加柏利合成法 (Gabriel Synthesis)



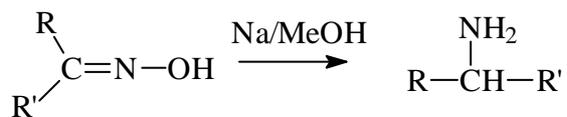
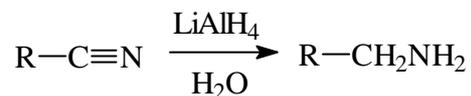
④ 還原胺化反應



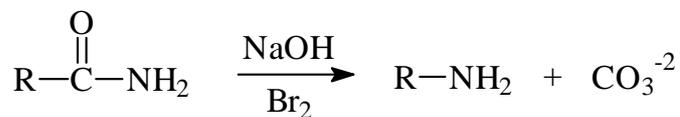
⑤ 還原硝基化合物



⑥ 還原醯胺類、腈類及污類

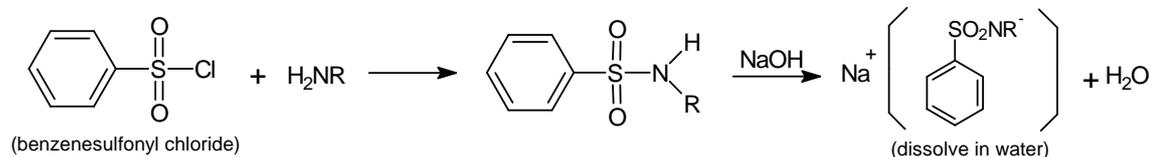


⑦ 何夫曼的重排反應

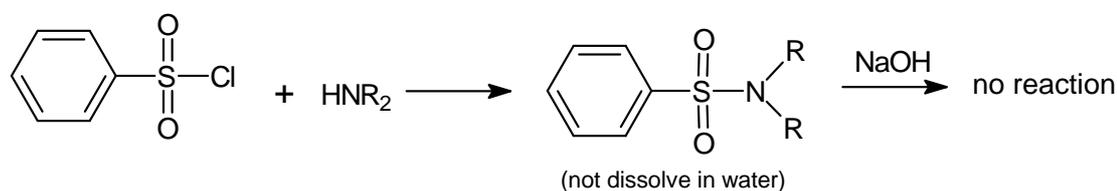


### 3、辛士柏試驗 (Hinsberg test)：用來鑑定一級、二級或三級胺

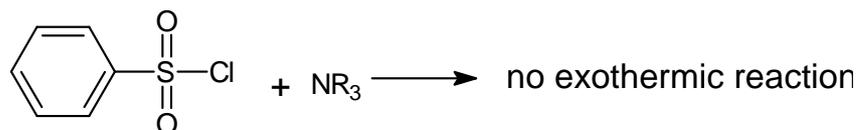
①一級胺：與苯磺醯氯作用形成 N-取代苯磺醯胺，然後和過量的氫氧化鈉溶液發生酸鹼反應產生可溶於水的鈉鹽。



②二級胺：與苯磺醯氯作用形成 N,N-取代苯磺醯胺沉澱。N,N-取代苯磺醯胺因為不具有酸性氫，故不溶解於氫氧化鈉溶液。

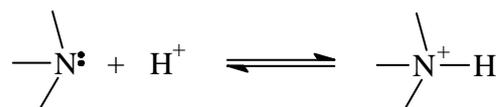


③三級胺：不與苯磺醯氯作用，故無任何變化發生（無放熱現象）。

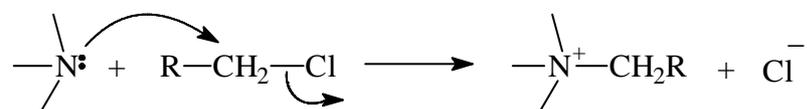


### 4、胺類的反應：

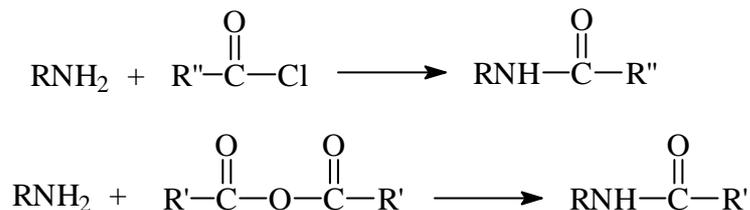
①當鹼的角色，接受質子



②作為親核性試劑與鹵烷類進行親核性取代反應



③利用胺與醯氯類或酸酐反應轉化成醯胺類，



#### 四、實驗步驟：

##### (1) 乙醯苯胺的合成：

取一個乾淨的 50 毫升三角錐瓶 + 0.3 毫升苯胺 + 5 毫升蒸餾水

↓ (冰浴下)

慢慢地滴入 0.5 毫升乙酸酐

↓

攪拌兩分鐘 (生成白色固體)

↓

隔水加熱至固體溶解

↓

加入 0.02 克活性碳

↓

過濾 (趁熱過濾)

↓

靜置至室溫後冰浴 2 分鐘

↓

抽氣過濾收集固體

↓

以水為溶劑進行再結晶

↓

結晶完成後抽氣過濾收集晶體

↓

烘乾、稱重

↓

計算產率

(2) Hinsberg test :

取三隻乾淨的試管，標上記號，分別各加入 3 滴胺類（一級、二級或三級胺）

↓

加入 4 滴苯磺醯氯 (benzenesulfonyl chloride) (需在通風櫃內)

↓

搖晃攪拌 → 無放熱反應 → 三級胺

↓ (放熱反應，並產生沉澱)

冷卻

↓

加入 1 毫升 10% 氫氧化鈉溶液

↓

搖晃攪拌 → 沉澱不溶解 → 二級胺

↓

沉澱溶解

↓

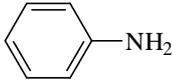
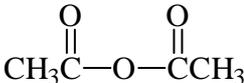
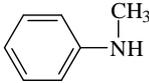
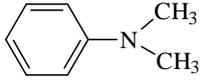
一級胺

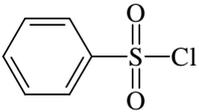
胺類	放熱與否	現象	溶於氫氧化鈉	結果
苯胺	+	乳狀	+	1°-amine
N-甲基苯胺	+	乳狀	-	2°-amine
N,N-二甲基苯胺	-	×	-	3°-amine
Unknown 1				
Unknown 2				

## 五、儀器裝置：

加熱攪拌器、三角錐形瓶、試管及燒杯等。

## 六、藥品性質：

<p>Aniline 苯胺 <math>C_6H_5NH_2</math></p> 	<p>無色油狀可燃液體，比重 1.022，沸點 184~186°C。露在空氣中逐漸氧化褪色。有魚腥味，有毒！微溶於水，易溶於醇、醚中。溶液呈鹼性，與鹽酸及硫酸等作用形成鹽類。化學性質活潑易起氧化、重氮化、烷基化以及醯化等取代反應。為合成染料、藥物、樹脂及橡膠硫化促進劑等的中間體。</p>
<p>Acetic Anhydride 乙酸酐 <math>(CH_3CO)_2O</math></p> 	<p>無色透明有刺激性液體。沸點 139°C，比重 1.082，溶於水後水解成醋酸。能與水、鹼液、醇、醚等起複分解作用。廣泛用作乙醯化劑，是製備阿斯匹靈、醋酸纖維的原料。</p>
<p>N-Methyl Aniline N-甲基苯胺 <math>CH_3NHC_6H_5</math></p> 	<p>無色或微黃色液體。有毒！對肝臟有極大損害。暴露在空氣中逐漸氧化成棕色。比重 0.989，沸點 194~196°C，熔點 -57°C。略溶於水，溶於乙醇及乙醚。用於有機合成中作脫酸劑，也是製作染料、藥物等的原料。</p>
<p>N,N-Dimethyl Aniline N,N-二甲基苯胺 <math>(CH_3)_2NC_6H_5</math></p> 	<p>油狀液體，有毒！對肝臟有極大損害。比重 0.956，沸點 192~194°C，熔點 2°C。不溶於水，易溶於乙醇、乙醚及氯仿中。溶液呈鹼性，與酸作用成鹽，用於有機合成中作脫酸劑。重要化工原料。用於染料、藥物工業中。</p>

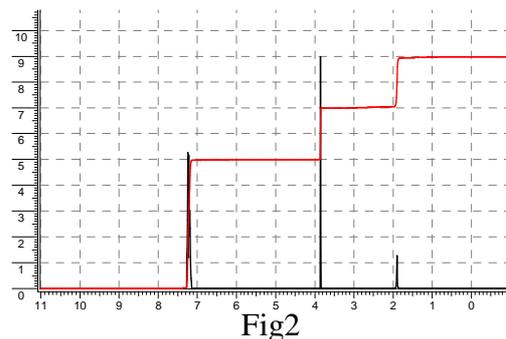
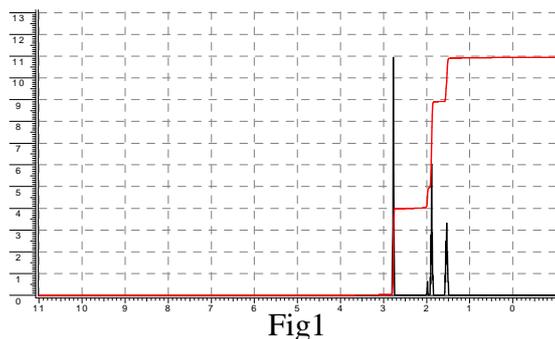
<p>Benzenesulfonyl Chloride 苯磺酰氯 <math>C_6H_5ClO_2S</math></p> 	<p>無色油狀易固化液體。比重 1.3842，沸點 251~252°C，熔點 14.5°C。遇冷水穩定。不溶於水，易溶於乙醇、乙醚中。化學性質活潑，能與氨、胺、醇反應分別生成苯磺酰胺、苯磺酸酯。用作分離一級、二級或三級胺的試劑，也是染料、醫藥工業重要的中間體。</p>
--	--

### 七、注意事項：

- 1、一級、二級或三級胺的試劑有魚腥臭味且有毒，需在通風櫃內小心取用。。
- 2、為求實驗準確性，試管需仔細洗淨，並標示記號；試藥不可過量。
- 3、實驗完畢，廢液需倒入廢液回收桶。

### 八、實驗問題：

- 1、實驗中，Unknown 1 的分子式為  $C_5H_{11}N$ ， $H^1$ -NMR 光譜如 Fig1，試問其結構式為何？
- 2、實驗中，Unknown 2 的分子式為  $C_7H_9N$ ， $H^1$ -NMR 光譜如 Fig2，試問其結構式為何？



- 3、請寫出辛士柏試驗（Hinsberg test）實驗方程式？

# 苯胺和乙酸酐的乙醯化反應 實驗報告

學系：            姓名：            學號：            組別：            日期：

## 數據及結果：

1、

反應物名稱	結構式	分子量	用量	莫耳數
苯胺				
乙酸酐				

產物	顏色	分子量	理論莫耳數	理論值
結構式：		熔點	晶型	實際值

\*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = \_\_\_\_\_%

2、

胺類	放熱與否	現象	溶於氫氧化鈉	結果
苯胺				
N-甲基苯胺				
N,N-二甲基苯胺				
Unknown 1				
Unknown 2				