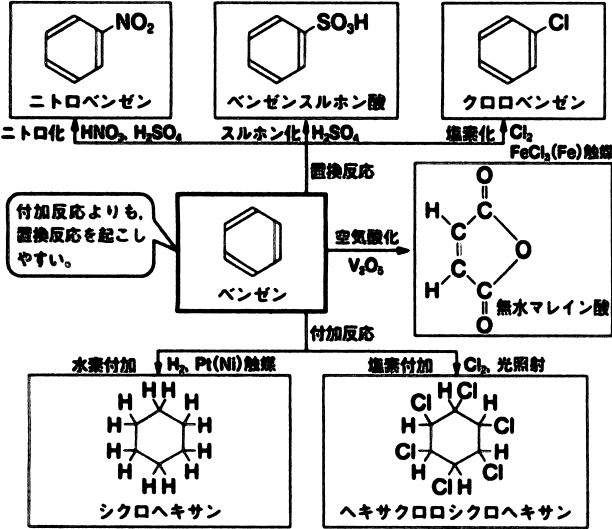


知識28 ベンゼンの置換反応、酸化反応、付加反応

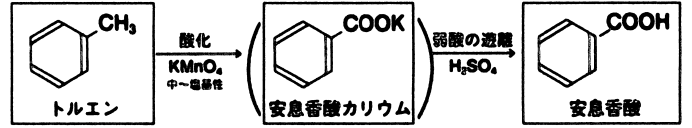
ベンゼン環における反応の起こりやすさは「置換反応」>「付加反応」であるが、適当な触媒の存在下では、ニトロ化、スルホン化、塩素化などの置換反応のほか、付加反応によってシクロヘキサン、ヘキサクロロシクロヘキサンなども生成する。また、ベンゼンは酸化されにくい化合物であるが、適当な触媒の存在下では、空気酸化されて無水マレイン酸となる。



知識29 芳香族炭化水素の側鎖の酸化

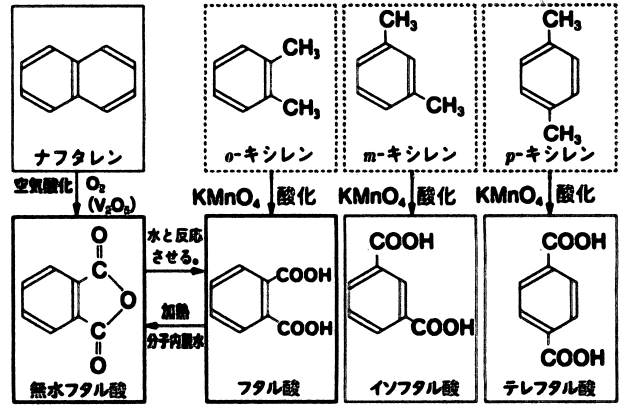
トルエンのメチル基や、エチルベンゼンのエチル基のように、直接ベンゼン環に結合している炭化水素基(または炭素原子から始まる官能基)は、過マンガン酸カリウムで酸化されると、カルボキシ基に変わる。

これは、ベンゼン環に直接結合している炭素原子が、酸化を受けてカルボニル基に、ひいてはカルボキシ基になりやすい状態になっているため、複数の炭素原子を含む官能基であっても、炭素原子数がわずか1個のカルボキシ基に変わる。



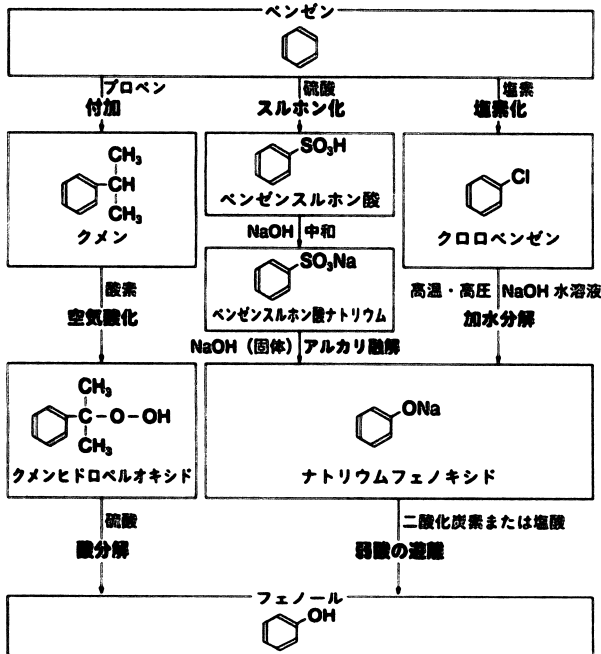
知識30 フタル酸の空気酸化、キシレンのKMnO₄酸化

ナフタレンを空気酸化(V₂O₅触媒存在下)すると無水フタル酸が生成する。無水フタル酸はo-キシレンの酸化(空気中のO₂やKMnO₄などによる)などによってもつくられる。



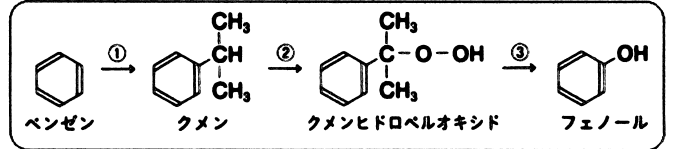
知識31 ベンゼンからのフェノールの合成

フェノールの工業的な製法には、クメン法(知識32で詳述)、アルカリ融解による方法(知識33で詳述)、クロロベンゼンを経由する方法などがある。以下に、これらの方法を一括してまとめた。

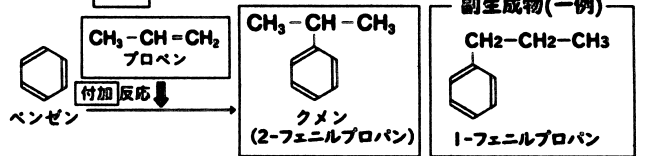


知識32 クメン法によるフェノールの合成

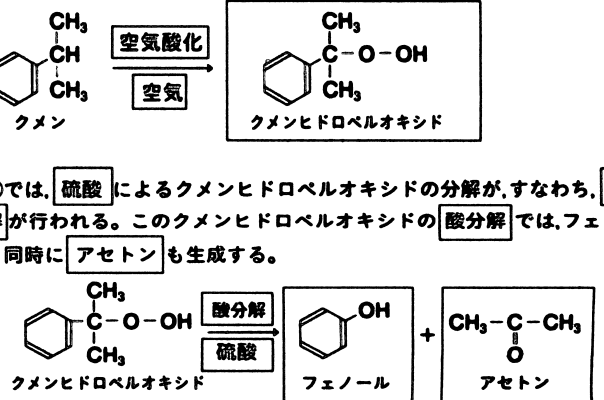
クメン法によるフェノールの合成経路は、次の通りである。



②では、クメンに酸素(空気)を作用させ、クメンの酸化(空気酸化)が行われる。

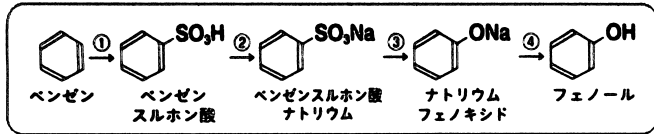


③では、硫酸によるクメンヒドロペルオキシドの分解が、すなわち、酸分解が行われる。このクメンヒドロペルオキシドの酸分解では、フェノールと同時にアセトンも生成する。

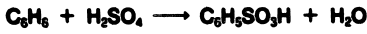


知識33 アルカリ融解によるフェノールの合成

アルカリ融解によるフェノールの合成経路は、次の通りである。



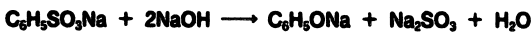
①では、ベンゼンに濃硫酸を作用させ、ベンゼンのスルホン化が行われる。



②では、ベンゼン SO_3H に水酸化ナトリウムを作用させ、中和が行われる。

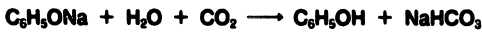


③では、ベンゼン SO_3Na に固体的水酸化ナトリウムを加えて融解する(固体的水酸化ナトリウムを融解させ、そこに固体的ベンゼン SO_3Na を加える)操作、すなわち、アルカリ融解が行われる。



④では、ナトリウムフェノキシドの水溶液に二酸化炭素を通じたり、塩酸を加えたりすることによって、弱酸の遊離が行われる。

ナトリウムフェノキシドは弱い酸であるフェノールと、塩基である水酸化ナトリウムとの中和によって形成される塩である。この塩に、フェノールよりも酸性の強い炭酸水($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$)や塩酸を作用させると、これらの酸が新しい塩を形成し、弱い方の酸であるフェノールが遊離する。



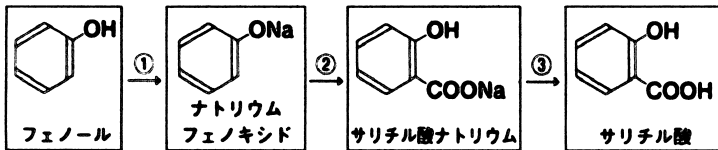
弱い酸の塩 より強い酸 弱い酸 より強い酸の塩



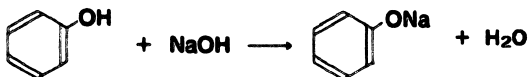
弱酸の塩 強酸 弱酸 強酸の塩

知識36 フェノールからのサリチル酸の合成

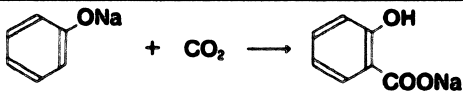
フェノールからの、サリチル酸の合成経路は、次の通りである。



①では、フェノールに水酸化ナトリウム水溶液を作用させ、中和を行う。



②では、ナトリウムフェノキシドに二酸化炭素を加温・加圧下(125°C, $4 \sim 7 \times 10^5 \text{ Pa}$)で作用させ、サリチル酸ナトリウムを合成する。



③では、サリチル酸ナトリウムに塩酸(または希硫酸)を作用させ、弱酸の遊離を行う。サリチル酸ナトリウムは、酸であるサリチル酸と塩基である水酸化ナトリウムとの中和によって形成される塩である。この塩にサリチル酸よりも強い酸である塩酸を作用させると、塩酸が新しい塩を形成して、より弱い酸であるサリチル酸が遊離する。

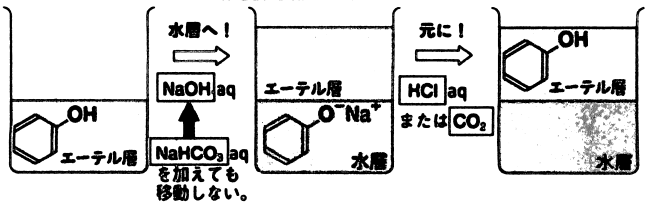


弱酸の塩 強酸 弱酸 強酸の塩

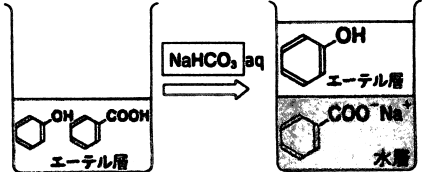
サリチル酸は、フェノール性のヒドロキシ基とカルボキシ基をもつ。すなわち、フェノール類としての性質とカルボン酸としての性質をもつ。よって、(フェノール類として)カルボン酸との間でエステルを形成し、また、(カルボン酸として)ヒドロキシ基をもつ化合物との間でもエステルを形成する(知識37で詳述)。

知識34 フェノールの性質

フェノールは、常温・常圧で、無色の結晶である。水には少ししか溶けなが、エーテルには溶ける。また、フェノール(フェノール類)は、一般に、水酸化ナトリウム水溶液には水溶性の塩を形成して溶解する。ただし、カルボン酸とは異なり、炭酸水素ナトリウム水溶液には溶解しない。



前述の溶解性を利用すると、芳香族のカルボン酸との混合物から、フェノール類を分離できる。



フェノール(フェノール類)は、アルコールと同様に、金属ナトリウムと反応して水素を発生する。このような、水酸化ナトリウム水溶液や金属ナトリウムとの反応性の類似性や違いを利用すると、下表の例(同じ分子式 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ をもつ構造異性体)のように、フェノール類、アルコール、エーテルを判別できる。

化学式と名称	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ o-クレゾール	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ベンジルアルコール	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ メチルフェニルエーテル
分類	フェノール類	アルコール	エーテル
NaOH と	○ 反応する。	× 反応しない。	× 反応しない。
Na と	○ 反応する。	○ 反応する。	× 反応しない。

← $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ 構造異性体

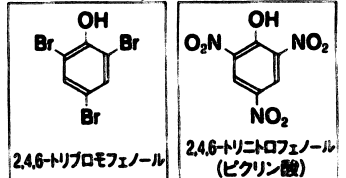
フェノール類は、一般に、塩化鉄(III)水溶液によって青紫～赤紫に呈色するので、この呈色反応によっても他と判別できる。

(例) フェノール(紫)、o-クレゾール(青)、サリチル酸(赤紫)など。

知識35 フェノールの反応性

フェノールは、ベンゼンよりも置換反応を起こしやすい化合物である。臭素との反応、硝酸との反応

例えば、フェノールの水溶液に臭素水を加えると、すみやかに、2,4,6-トリブロモフェノールの白色沈殿が生じる。この沈殿形成反応は、フェノールの検出に利用される。また、混酸(体



積比で濃硫酸:濃硝酸=3:1の混合液)を十分に反応させると、強い酸性を示す、黄色結晶のピクリン酸(2,4,6-トリニトロフェノール)が生成する。ピクリン酸は、かつては爆薬として用いられた。

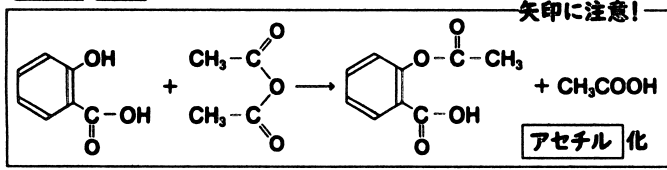
o,p-配向性 フェノール、アニリン、トルエンなど	m-配向性 ニトロベンゼンなど
<p>o,p-位で反応する。</p>	<p>m-位で反応する。</p>
ベンゼンより高い反応性。	ベンゼンより低い反応性。

知識37 サリチル酸からの医薬品の合成

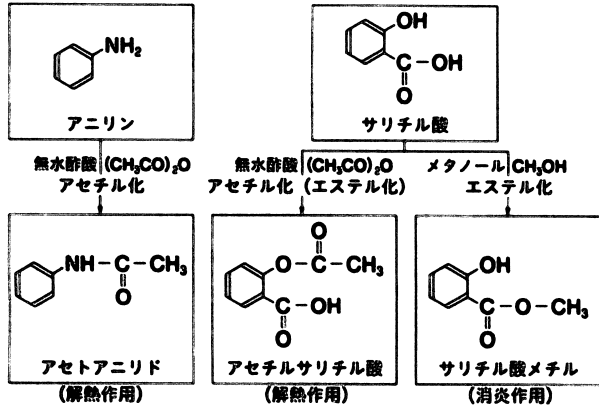
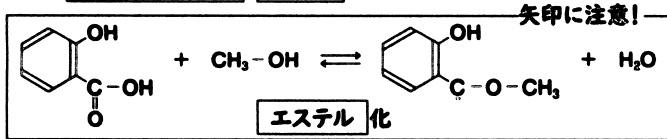
サリチル酸からは、アセチルサリチル酸 (解熱鎮痛作用, 内服薬) や

サリチル酸メチル (消炎鎮痛作用, 外用塗布薬) などの医薬品が合成される。

サリチル酸はフェノール性のヒドロキシ基をもち、フェノール類としての性質をもっているため、カルボン酸との間にエステルを形成する。例えば、サリチル酸に、無水酢酸と濃硫酸を作用させると、アセチルサリチル酸 (結晶) が生成する。このとき、特に加熱の必要はない。



また、サリチル酸はカルボキシ基をもち、カルボン酸としての性質をもっているため、アルコール(またはフェノール類)との間にエステルを形成する。例えば、サリチル酸に、メタノールと濃硫酸を加え、加熱すると、サリチル酸メチル (油状物質) が生成する。



知識38 サリチル酸とその誘導体の性質

サリチル酸やサリチル酸メチルのように、フェノール性のヒドロキシ

基をもっていれば、塩化鉄(III) FeCl₃ 水溶液で呈色する。

サリチル酸やアセチルサリチル酸のように、炭酸よりも強い酸性を示す官能基であるカルボキシ基をもっていれば、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けて二酸化炭素を発生する。一方で、サリチル酸メチルのように、(酸性の官能基としては)炭酸よりも弱い酸性を示す官能基であるフェノール性のヒドロキシ基しかもっていなければ、炭酸水素ナトリウム水溶液には溶けない。

サリチル酸とその誘導体の諸性質の比較を、次表に簡単にまとめた。

	サリチル酸	サリチル酸メチル	アセチルサリチル酸
FeCl ₃ (aq)	呈色する。○	呈色する。○	呈色しない。×
NaHCO ₃ (aq)	溶ける。○	溶けない。×	溶ける。○