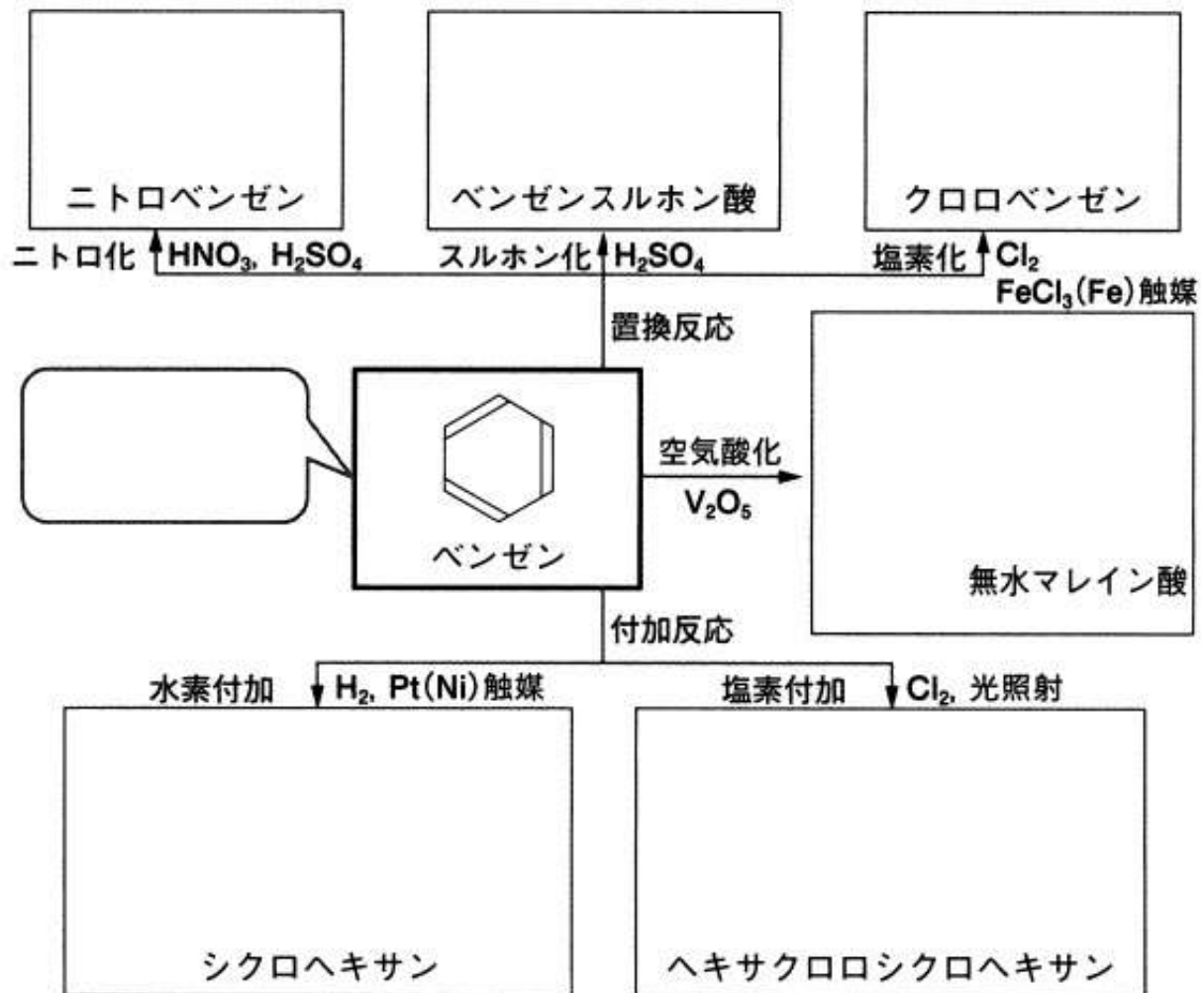


知識28 ベンゼンの置換反応, 酸化反応, 付加反応

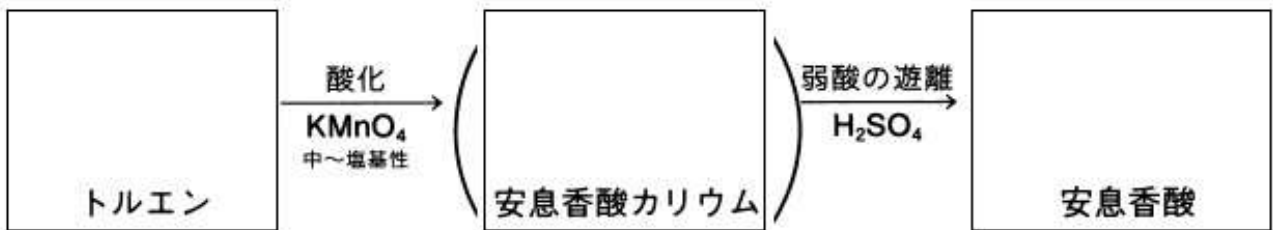
ベンゼン環における反応の起こりやすさは「 > 」であるが, 適当な触媒の存在下では, , , などののほか, によってシクロヘキサン, ヘキサクロロシクロヘキサンなども生成する。また, ベンゼンは化合物であるが, 適当な触媒の存在下では, 空気酸化されてとなる。



知識29 芳香族炭化水素の側鎖の酸化

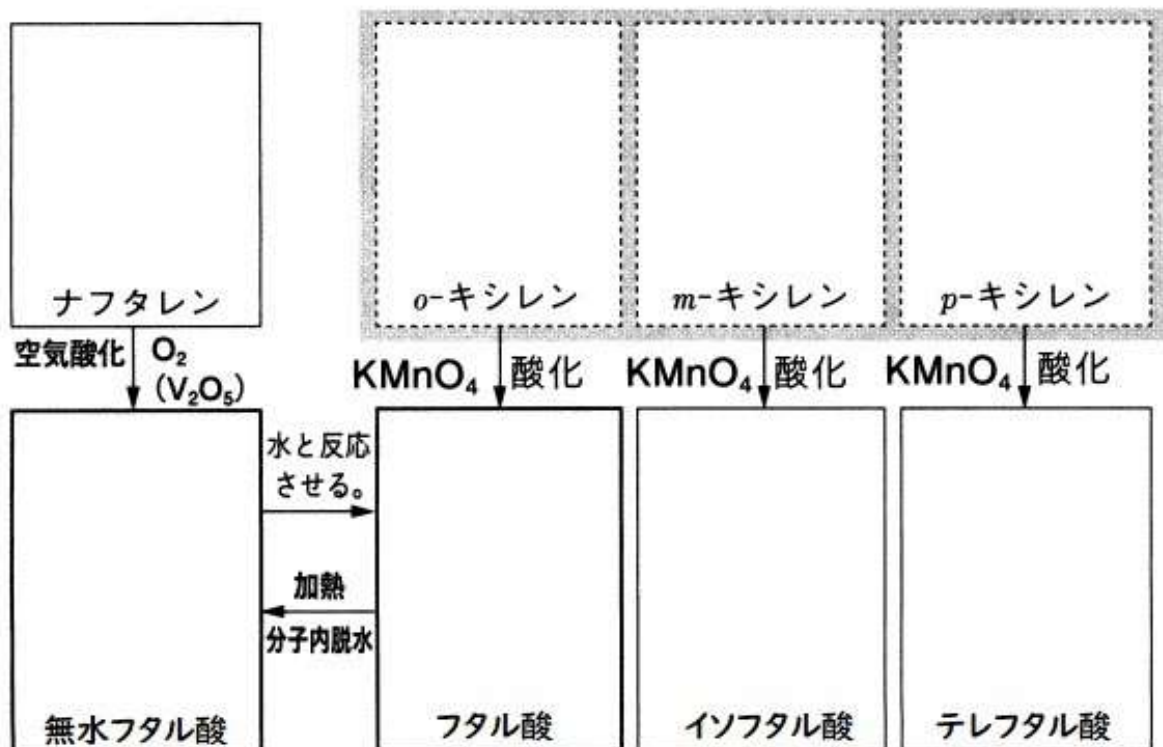
トルエンのメチル基や、エチルベンゼンのエチル基のように、直接ベンゼン環に結合している (または) は、 で酸化されると、 になる。

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なる。



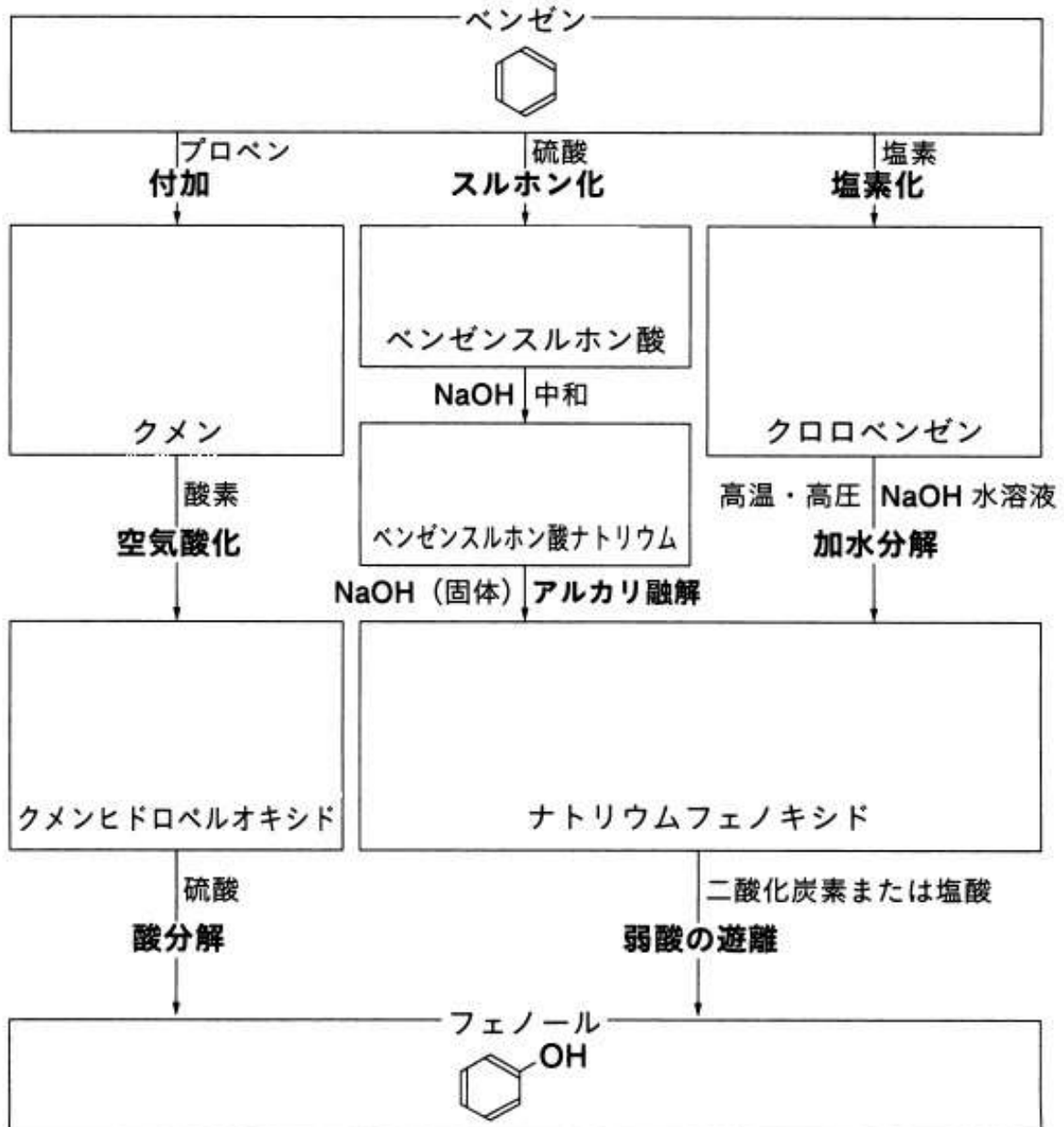
知識30 フタル酸の空気酸化、キシレンのKMnO4酸化

ナフタレンを 酸化 (触媒存在下) すると が生成する。 は 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。



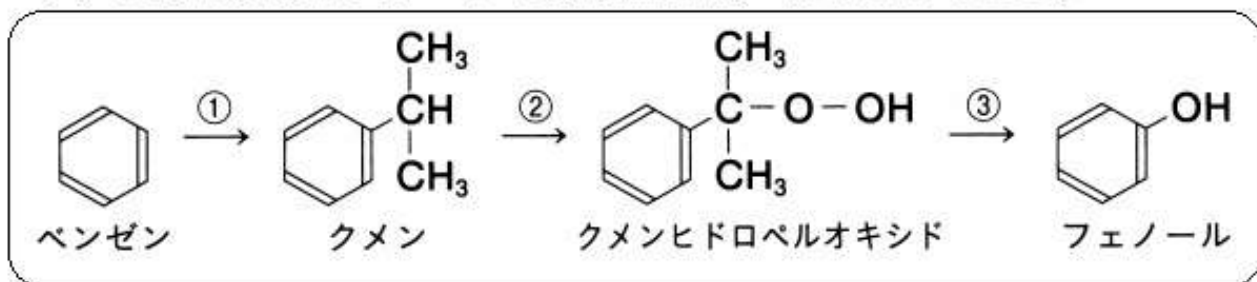
知識31 ベンゼンからのフェノールの合成

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)、クロロベンゼンを經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

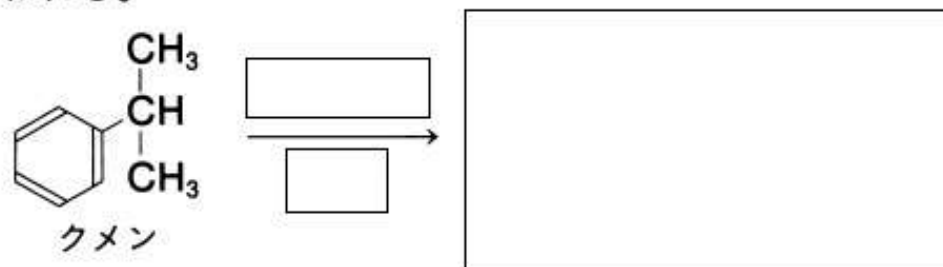
クメン法によるフェノールの合成経路は、次の通りである。



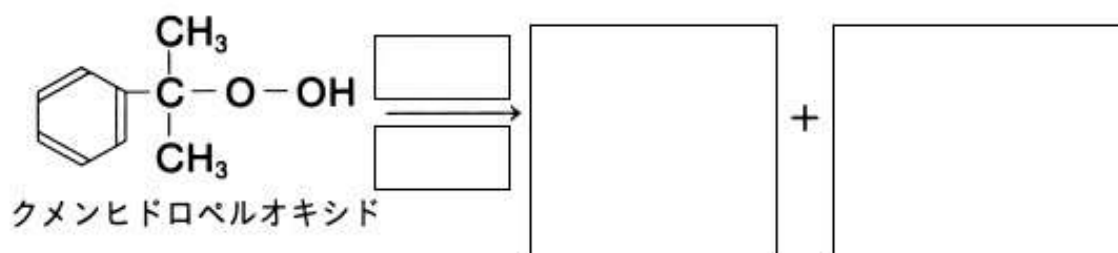
①では、ベンゼンに を作用させ、 へのベンゼンの が行われる。



②では、クメンに を作用させ、クメンの が行われる。

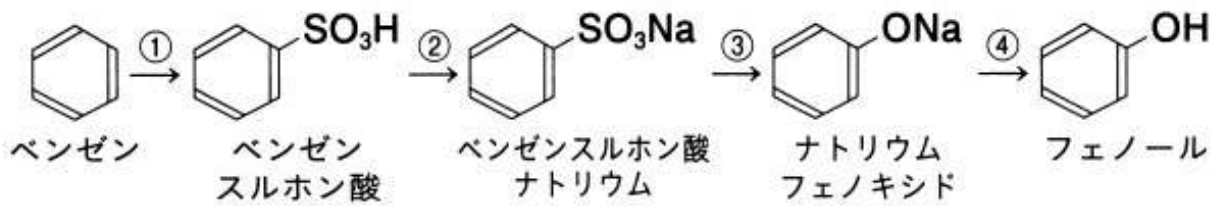


③では、 によるクメンヒドロペルオキシドの分解が、すなわち、 が行われる。このクメンヒドロペルオキシドの では、フェノールと同時に も生成する。



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 を作用させ、ベンゼンの が行われる。

②では、ベンゼンスルホン酸に を作用させ、 が行われる。

③では、ベンゼンスルホン酸ナトリウムに を加えて (固体の水酸化ナトリウムを融解させ、そこに固体のベンゼンスルホン酸ナトリウムを加える)操作、すなわち、 が行われる。

④では、ナトリウムフェノキシドの水溶液に を通じたり、 酸を加えたりすることによって、 が行われる。

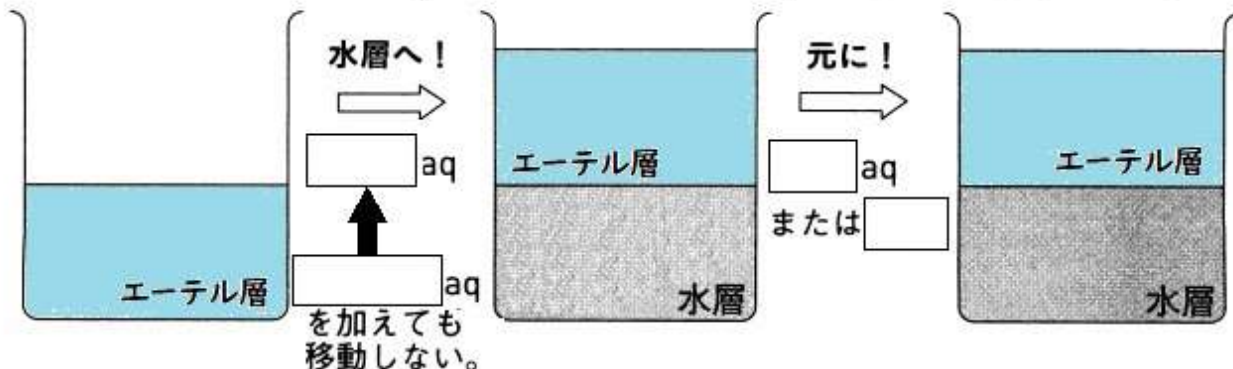
ナトリウムフェノキシドは弱い酸であるフェノールと、塩基である水酸化ナトリウムとの中和によって形成される塩である。この塩に、フェノールよりも酸性の強い炭酸水 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) や塩酸を作用させると、これらの酸が新しい塩を形成し、弱い方の酸であるフェノールが遊離する。

弱い酸の塩 より強い酸 弱い酸 より強い酸の塩

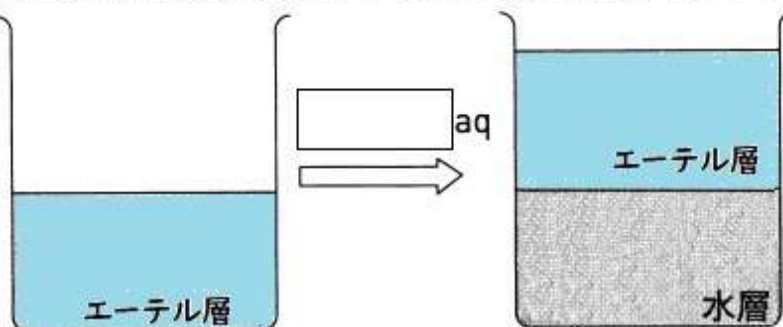
弱酸の塩 強酸 弱酸 強酸の塩

知識34 フェノールの性質

フェノールは、常温・常圧で、である。水には が、には溶ける。また、フェノール(フェノール類)は、一般に、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、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、と反応して 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 C_7H_8O 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	<chem>CC1=CC=CC=C1O</chem> o-クレゾール	<chem>OC1=CC=CC=C1</chem> ベンジル アルコール	<chem>COC1=CC=CC=C1</chem> メチルフェニル エーテル
分類			
NaOH と			
Na と			

← C_7H_8O
構造異性体

フェノール類は、一般に、によって 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 を起こしやすい化合物である。

例えば、フェノールの水溶液に を加えると、すみやかに、

の 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、 (

臭素との反応↓

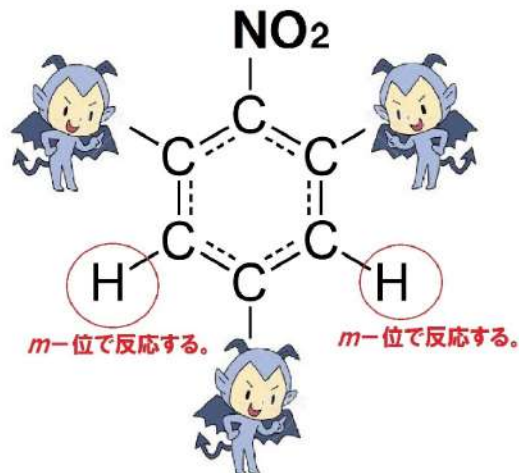
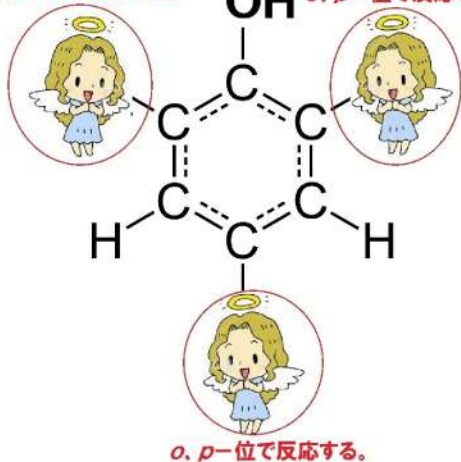
硝酸との反応↓

)を十分に反応させると、強い を示す、 結晶の が生成する。 は、かつては として用いられた。

o,p-配向性

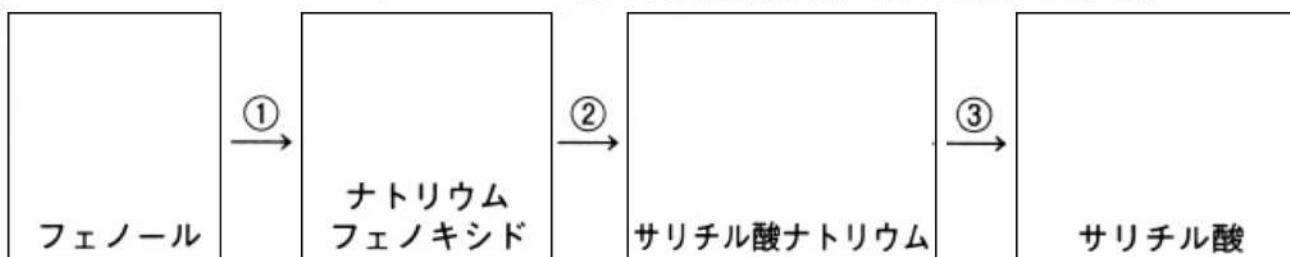
m-配向性

o, p-位で反応する。



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 を作用させ、 を行う。

②では、ナトリウムフェノキシドに を (125°C, $4 \sim 7 \times 10^5$ 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 を作用させ、 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、 基と 基とをもつ。すなわち、 としての性質と としての性質とをもつ。よって、(フェノール類として) との間でエステルを形成し、また、(カルボン酸として) との間でもエステルを形成する(知識37で詳述)。

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、 (作用, 内服薬)や
 (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、とを作用させると、
 ()が生成する。このとき、特に加熱の必要はない。

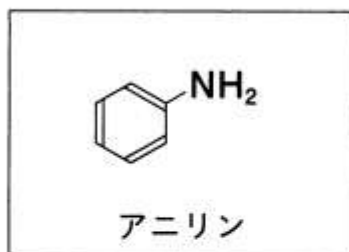
矢印に注意!

化

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、とを加え、加熱すると、 ()が生成する。

矢印に注意!

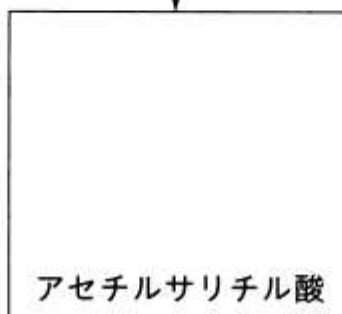
化



無水酢酸 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
アセチル化

無水酢酸 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
アセチル化 (エステル化)

メタノール CH_3OH
エステル化

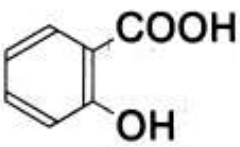
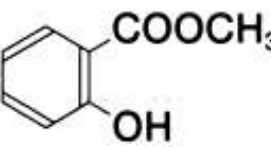
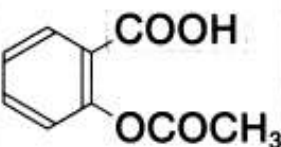


知識38 サリチル酸とその誘導体の性質

サリチル酸やサリチル酸メチルのように、基をもっていれば、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基をもっていれば、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
			
FeCl₃(aq)			
NaHCO₃(aq)			