

## 23 芳香族化合物

(p.280~295)

## 476. ベンゼンの構造と性質

**解答** (ア)  $C_6H_6$  (イ) アセチレン (ウ) 平面 (エ) 正六角  
(オ) 置換 問 エタン>ベンゼン>エチレン>アセチレン

**解説** ベンゼンの分子式は  $C_6H_6$  であり、これはアセチレンの分子式  $C_2H_2$  の3倍に相当し、ベンゼンは触媒の存在下でアセチレンの3分子重合によってもつくられる。

ベンゼンのすべての原子は、同一平面上にあり、炭素原子は正六角形をつくっている<sup>①</sup>。この炭素骨格をベンゼン環という。ベンゼン環は、二重結合が特定の位置に固定されておらず、付加反応がおこりにくい安定な構造をとっている。このため、芳香族化合物では、付加反応よりも、置換反応の方がおこりやすい。また、燃焼時にはすすを発生する。

問 炭素原子間の結合距離は、一般に単結合>二重結合>三重結合である。ベンゼンの炭素原子間の結合距離はすべて等しく、単結合と二重結合の中間の長さである<sup>②</sup>。

## 477. ベンゼンの反応

**解答** (1) A:  $C_6H_5Cl$  クロロベンゼン B:  $C_6H_6Cl_6$  1,2,3,4,5,6-ヘキサクロシクロヘキサン C:  $C_6H_5SO_3H$  ベンゼンスルホン酸  
D:  $C_6H_5NO_2$  ニトロベンゼン (2) (ア) 塩素化(ハロゲン化)

(イ) 付加 (ウ) スルホン化 (エ) ニトロ化

**解説** (ア), (ウ), (エ)は置換反応, (イ)は付加反応である。

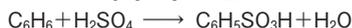
(ア) ベンゼンに鉄粉(触媒)を加えて塩素を通じると塩素化(ハロゲン化)がおこり、クロロベンゼン  $C_6H_5Cl$  を生じる。



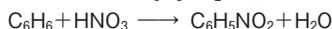
(イ) ベンゼンと塩素の混合物に光(紫外線)を照射すると、付加反応がおこり、1,2,3,4,5,6-ヘキサクロシクロヘキサン  $C_6H_6Cl_6$ <sup>①</sup>を生じる。



(ウ) ベンゼンに濃硫酸を加えて加熱するとスルホン化がおこり、ベンゼンスルホン酸  $C_6H_5SO_3H$  を生じる。



(エ) ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸を加えて反応させるとニトロ化がおこり、ニトロベンゼン  $C_6H_5NO_2$  を生じる。



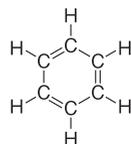
## 478. 芳香族化合物の性質

**解答** (1) (ウ) (2) (イ) (3) (オ)

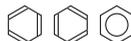
**解説** (1), (2), (3)は、それぞれクロロベンゼン、ベンゼンスルホン酸、ニトロベンゼンである。

- クロロベンゼンのように、分子内にハロゲン原子をもつ有機化合物は、銅線につけてパーナーの炎に入れると、青緑色の炎色反応を示す<sup>①</sup>。
- ベンゼンスルホン酸は水によく溶け、水溶液は強い酸性を示す。
- ニトロベンゼンは淡黄色(純粋なものは無色)で、油状の液体である。水に溶けにくく、水よりも密度が大きい(密度  $1.20 \text{ g/cm}^3$ )。

①ベンゼンは次のような構造式で示される。

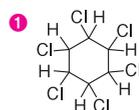


これを省略して、下のような略式のものがよく用いられる。



②炭素原子間の結合距離

化合物	結合距離 (nm)
C—C (エタン)	0.154
C=C (エチレン)	0.134
C≡C (アセチレン)	0.120
C—C間 (ベンゼン)	0.140



ベンゼンヘキサクロリド (BHC)ともよばれる。

①このようなハロゲンの検出法をバイルシュタイテストという。

## 479. 芳香族化合物の異性体

解答



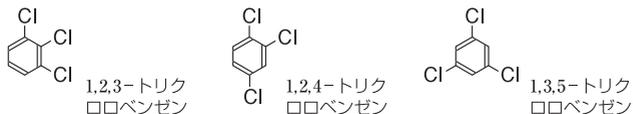
(2) ① 3種類    ② 4種類    ③ 5種類

(3) (ア) 2種類    (イ) 3種類    (ウ) 1種類

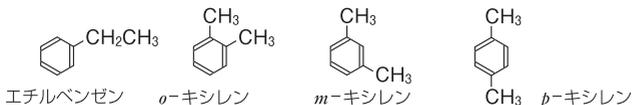
解説

(1) ベンゼン環に置換基が2つ結合した化合物には、*o*-、*m*-、*p*-の異性体が存在する。

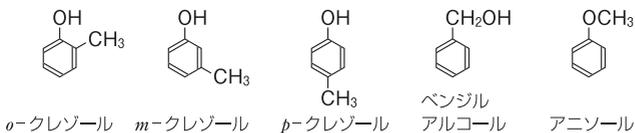
(2) ① 分子式  $C_6H_3Cl_3$  で表される芳香族化合物は次の3種類である。



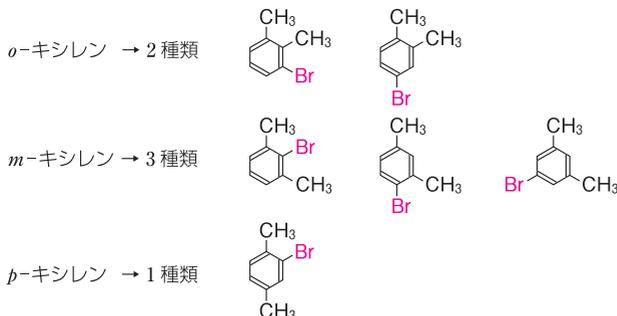
② 分子式  $C_8H_{10}$  で表される芳香族化合物は次の4種類である。



③ 分子式  $C_7H_8O$  で表される芳香族化合物は次の5種類である。



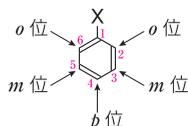
(3) キシレン<sup>①</sup>のベンゼン環に結合した水素原子1個を臭素原子に置換してできる芳香族化合物は、それぞれ次のようになる。



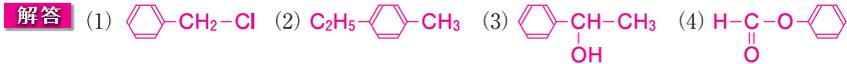
① キシレンには、*o*-、*m*-、*p*-の3種類の構造異性体がある。

### Check 芳香族化合物の構造異性体

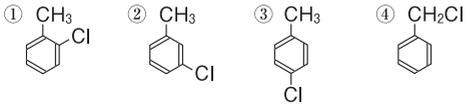
ベンゼン環において、ある置換基Xのすぐ隣りの位置をオルト(*o*-)位、その次の位置をメタ(*m*-)位、さらにその次の位置をパラ(*p*-)位とよぶ。また、置換基の位置は、1～6の数字で表される場合もある。



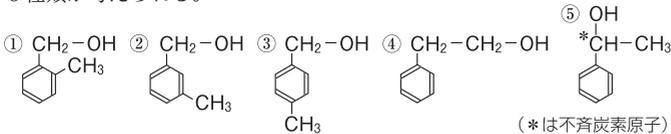
## 480. 芳香族化合物の異性体



**解説** (1) 分子式  $C_7H_7Cl$  で表される芳香族化合物には、次の4種類が考えられる。



これらのうち、ベンゼン環に置換基が1つ結合した化合物は④である。  
 (2) ベンゼン環の  $p$  位に2つの置換基が結合した芳香族化合物なので、分子式  $C_9H_{12}$  で表される化合物は  $X-C_6H_4-Y$  と表すことができる。 $C_9H_{12}$  から  $C_6H_4$  を引くと、 $X$  と  $Y$  の原子数の合計が求められ、 $C_3H_8$  となる。したがって、 $X$  と  $Y$  は  $CH_3-$  と  $C_2H_5-$  となる。  
 (3) 分子式  $C_9H_{10}O$  で表される芳香族化合物のアルコールには、次の5種類が考えられる。



これらのうち、不斉炭素原子をもつものは、⑤だけである。  
 (4) 分子式  $C_7H_6O_2$  で表され、 $-COO-$  の構造をもつ化合物には、次の2種類が考えられる。



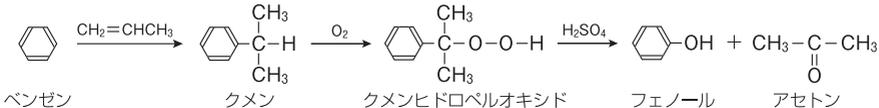
安息香酸はカルボン酸、ギ酸フェニルはエステルである。

## 481. フェノールの製法

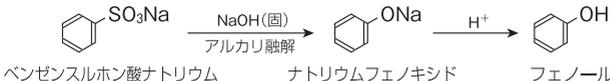


(1) **クメン法** ① **アルカリ融解**

**解説** フェノールは、工業的にはベンゼンとプロペンから次のような工程で合成される。この製法を**クメン法**という<sup>①</sup>。



また、ベンゼンスルホン酸ナトリウムのアルカリ融解でも合成できる。

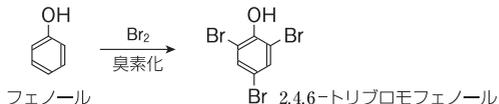


①クメン法は、アセトンの工業的製法でもある。

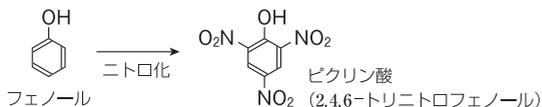
## 482. フェノールの性質

**解答** (1) (ア) 塩化鉄(Ⅲ) (イ) 2,4,6-トリブロモフェノール  
(ウ) ピクリン酸(2,4,6-トリニトロフェノール) (2) 炭酸

**解説** (1) フェノール類は、一般に、塩化鉄(Ⅲ)水溶液によって呈色する。フェノールは、オルト位、パラ位で置換反応をしやすく、ベンゼンよりもはるかに反応性が高い。フェノールは臭素水とは触媒なしで反応し、2,4,6-トリブロモフェノールを生じる<sup>①</sup>。



また、フェノールをニトロ化すると、最終的にニトロ基が3個導入されたピクリン酸を生じる<sup>②</sup>。



(2) 弱酸の塩に、より強い酸を加えると、強い酸が塩になり弱酸が遊離する。下線部の反応では、生成するフェノールが弱酸である。



### Check 酸の強さ

塩化水素、硫酸、スルホン酸 > カルボン酸 > (炭酸) > フェノール類  
弱酸の塩に、より強い酸を加えると、弱酸が遊離する。

## 483. フェノールとアルコール

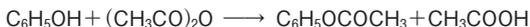
**解答** (1) (イ), (エ), (オ), (キ) (2) (ア), (カ) (3) (ウ), (ク)

**解説** フェノールとエタノールはいずれもヒドロキシ基をもち<sup>①</sup>、類似点と相違点をもつ。

**フェノールの性質** フェノールは無色の固体(融点41℃)で、水に少し溶けて弱い酸性を示し、水酸化ナトリウムと反応する。



また、フェノールは無水酢酸と反応してエステルを生じる。

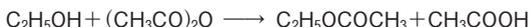


フェノールは、塩化鉄(Ⅲ)FeCl<sub>3</sub>水溶液と反応して青紫色を呈する<sup>②</sup>。

**エタノールの性質** エタノールは無色の液体で、水によく溶け、水溶液は中性である。ナトリウムと反応して水素を発生するが、水酸化ナトリウムとは反応しない。



また、水酢酸や無水酢酸と反応してエステルを生じる。



酸化すると、アセトアルデヒドを経て酢酸に変化する。



<sup>①</sup>ベンゼンの臭素化には、鉄触媒が必要である。

<sup>②</sup>フェノールのニトロ化は容易におこる。これに対して、ベンゼンのニトロ化はおこりにくい。

<sup>①</sup>  $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OH}$   
エタノール



<sup>②</sup>フェノール類の検出に用いられる。

## Check エタノールとフェノールの比較

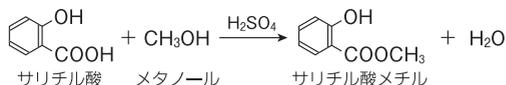
	エタノール	フェノール
常温における状態	液体	固体
水溶液の性質	中性。水によく溶ける	弱酸性。水にわずかに溶ける
Na との反応	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa を生じて H <sub>2</sub> を発生	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa を生じて H <sub>2</sub> を発生
NaOH との反応	反応しない	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa を生成
無水酢酸との反応	エステルを生成	エステルを生成

### 484. サリチル酸



(2) a (ウ) b (イ) (3) ① (ア), (ウ) ② (ア), (イ)

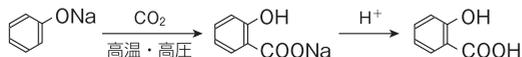
解説 (1) サリチル酸を濃硫酸の存在下でメタノールと反応させると、カルボキシ基がエステル化され、サリチル酸メチルを生じる。



また、サリチル酸を無水酢酸と反応させると、アセチル化がおり、アセチルサリチル酸を生じる。



(2) ナトリウムフェノキシドの固体に高温・高圧下で二酸化炭素を反応させると、サリチル酸ナトリウムが生成する。これに強酸を加えると、サリチル酸が遊離する。



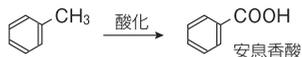
(3) ① カルボキシ基をもつ化合物が示す反応であり、カルボキシ基がエステル化されているサリチル酸メチルは反応しない。

② フェノール性ヒドロキシ基をもつ化合物が示す性質であり、ヒドロキシ基がアセチル化されているアセチルサリチル酸は呈色しない。

### 485. 芳香族カルボン酸

解答 (ア), (オ)

解説 (ア) (正) トルエンをKMnO<sub>4</sub>で酸化すると、ベンゼン環に結合したメチル基が酸化されてカルボキシ基になり、安息香酸が生じる。



(イ) (誤) 安息香酸は炭酸よりも強い酸であり、炭酸水素ナトリウムと反応して、二酸化炭素を発生し、安息香酸ナトリウムを生じる。



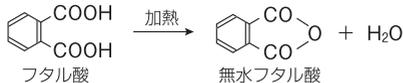
(ウ) (誤) 安息香酸はカルボン酸であり、アルコールとエステル結合を形成する。無水酢酸は、酢酸 2 分子の縮合で生じた化合物であり、酢



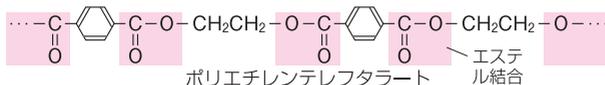
サリチル酸はカルボキシ基とヒドロキシ基をもち、カルボン酸とフェノール類の両方の性質を示す。

酸と同様に、アルコールと反応してエステルを形成する。

(エ) (誤) テレフタル酸は2つのカルボキシ基がパラ位に位置しており<sup>①</sup>、分子内で脱水はおりにくい。分子内で容易に脱水を行うのは、オルト位にカルボキシ基をもつフタル酸である。



(オ) (正) テレフタル酸はカルボキシ基を2つもち、エチレングリコール HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH はヒドロキシ基を2つもつ。これらの物質が縮合重合すると、カルボキシ基とヒドロキシ基の間でエステル結合が形成され、高分子化合物のポリエチレンテレフタレート (PET)<sup>②</sup>を生じる。

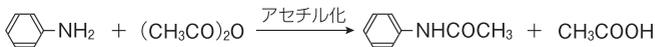


## 486. アニリンの性質

**解答** (ウ), (エ)

**解説** (ア) (正) アニリンを硫酸酸性のニクロム酸カリウム水溶液で酸化すると、黒色染料として用いられるアニリンブラックを生じる。

(イ) (正) アニリンと無水酢酸を反応させると、アセチル化がおり、アセトアニドを生じる<sup>①</sup>。

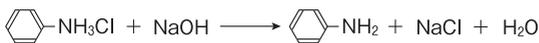


(ウ) (誤) 塩化ベンゼンジアゾニウムは、アニリンに塩酸酸性の条件下で、亜硝酸ナトリウムを反応させて得られる。



(エ) (誤) 塩化鉄(III)水溶液による呈色は、フェノール類が示す反応である。アニリンは、さらし粉水溶液を加えると赤紫色を呈する。

(オ) (正) 弱塩基のアニリンの塩であるアニリン塩酸塩に、強塩基の水酸化ナトリウムを加えると、弱塩基のアニリンが遊離する。



## 487. ジアゾ化とアゾ染料

**解答** (1) (ア) アセチル化 (イ) ジアゾ化

(ウ) ジアゾカップリング(カップリング)



(3) アゾ基



(5) 塩化ベンゼンジアゾニウムは不安定で、高温の水溶液中では分解しやすいから。

**解説** アニリンは無水酢酸によってアセチル化<sup>①</sup>され、アセトアニドを生じる。



② PETのように、分子内にエステル結合を多数もつ高分子を**ポリエステル**という。

① -NH-CO-を**アミド結合**といい、アミド結合をもつ化合物を総称して**アミド**という。

① CH<sub>3</sub>CO-を**アセチル基**といい、アセチル基を導入する反応を**アセチル化**という。

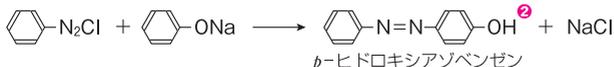
アニリンを塩酸に溶かしたのち、水冷しながら亜硝酸ナトリウム  $\text{NaNO}_2$  水溶液を加えると、ジアゾ化がおり、塩化ベンゼンジアゾニウムが得られる。



塩化ベンゼンジアゾニウムは不安定で、高温の水溶液中では窒素を放出してフェノールになる。



塩化ベンゼンジアゾニウムにナトリウムフェノキッドを反応させるとアゾカップリングがおり、橙色の *p*-ヒドロキシアゾベンゼン (*p*-フェニルアゾフェノール)を生じる。これは、アゾ染料に用いられる。



② -N=N- をアゾ基といい、アゾ基をもつ化合物をアゾ化合物という。

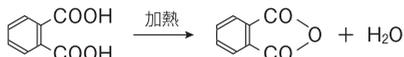
### Check アゾ染料の合成

アゾ基 -N=N- をもつ色素をアゾ染料という。アゾ染料を合成するには、まず、芳香族アミンから酸性で亜硝酸塩を用いてジアゾニウム塩をつくり(ジアゾ化)、次いで、フェノール類などと結合(ジアゾカップリング)させる。

## 488. 芳香族化合物の特徴

**解答** (1) (オ) (2) (イ) (3) (ア) (4) (ウ) (5) (工)

**解説** (1) フタル酸を加熱すると、分子内で脱水して無水フタル酸を生じる。



このような反応は、マレイン酸<sup>①</sup>にもみられる。

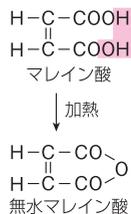
(2) アニリンは水には溶けにくい、塩酸には水溶性のアニリン塩酸塩をつくってよく溶ける。

(3) 炭酸よりも弱い酸であるフェノール類が示す性質である。

(4) 塩化ベンゼンジアゾニウムは熱に不安定で、温度が上昇すると分解して窒素とフェノールを生じる。

(5) (ア)の *o*-クレゾールや(オ)のフタル酸、(カ)のアセチルサリチル酸などの酸は水酸化ナトリウム水溶液に塩をつくって溶ける。一方、(イ)のアニリンなどの塩基は塩酸に塩をつくって溶ける。また、(ウ)の塩化ベンゼンジアゾニウムは塩であり、水溶性である。したがって、塩酸にも水酸化ナトリウム水溶液にも溶けにくいのは炭化水素である(エ)の *p*-キシレンである。

① マレイン酸も加熱によって分子内で脱水し、無水マレイン酸を生じる。



## 489. 芳香族化合物の識別

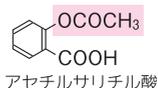
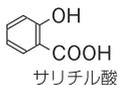
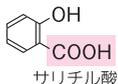
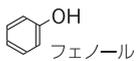
**解答** (1) (オ) (2) (工) (3) (イ) (4) (ウ)

**解説** (1) アニリンはさらし粉水溶液で赤紫色に呈色する。

(2) ベンズアルデヒドはホルミル基をもち、還元作用を示すので、アンモニア性硝酸銀水溶液と反応して銀を生成する(銀鏡反応)。

(3) フェノールもサリチル酸も酸なので、水酸化ナトリウム水溶液に溶ける。また、いずれもフェノール性ヒドロキシ基をもち、塩化鉄(Ⅲ)水溶液で呈色する。しかし、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けるのは、カルボキシ基をもつサリチル酸だけである<sup>①</sup>。

(4) サリチル酸とアセチルサリチル酸はいずれもカルボキシ基をもつので、水酸化ナトリウム水溶液や炭酸水素ナトリウム水溶液に溶ける。しかし、塩化鉄(Ⅲ)水溶液で呈色するのは、フェノール性ヒドロキシ基をもつサリチル酸だけである<sup>②</sup>。



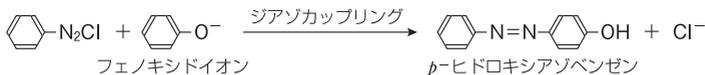
① 酸の強さは、カルボン酸 > (炭酸) > フェノール類である。

② アセチルサリチル酸では、ヒドロキシ基がアセチル化されており、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えても呈色しない。

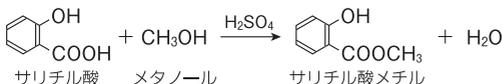
## 490. 芳香族化合物の反応

**解答** (イ)、サリチル酸メチル (ウ)、2,4,6-トリニトロトルエン

**解説** (ア) (正) 塩基性水溶液中でフェノールはフェノキシドイオンになっている。これを塩化ベンゼンジアゾニウムと反応させると、橙色の*p*-ヒドロキシアゾベンゼン(*p*-フェニルアゾフェノール)が得られる。

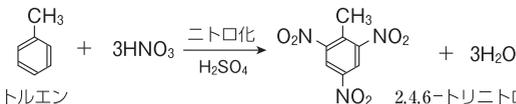


(イ) (誤) サリチル酸とメタノールの反応で生じるエステルはサリチル酸メチルである。



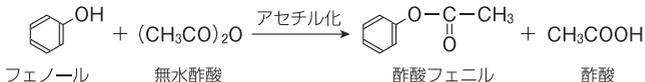
アセチルサリチル酸は、サリチル酸と無水酢酸の反応で生じる。

(ウ) (誤)  $-\text{CH}_3$  は、オルト、パラ配向性の官能基で、トルエンを十分にニトロ化すると、2,4,6-トリニトロトルエン(TNT)<sup>①</sup>を生じる。

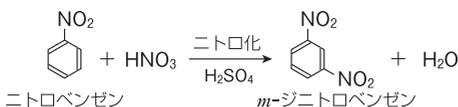


同じオルト、パラ配向性の官能基である $-\text{OH}$ をもつフェノールをニトロ化すると、ピクリン酸<sup>②</sup>(2,4,6-トリニトロフェノール)が生じる。

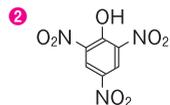
(エ) (正) フェノールを無水酢酸と反応させると、アセチル化がおり、酢酸フェニルを生じる。



(オ) (正) ニトロ基 $-\text{NO}_2$ は、メタ配向性の官能基であり、ニトロベンゼンをニトロ化すると、メタ位にニトロ基が置換され、*m*-ジニトロベンゼンが生じる。



① トルエンはオルト位、パラ位で置換反応がおりやすい。



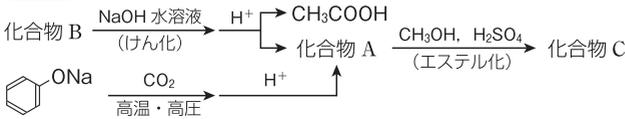
② ピクリン酸(2,4,6-トリニトロフェノール)

### 491. 解熱鎮痛剤

**解答** A サリチル酸 B アセチルサリチル酸 C サリチル酸メチル



**解説** 問題文中のA, B, Cの関係をまとめると、次のようになる。



ナトリウムフェノキシドと二酸化炭素との反応で得られる化合物Aは、サリチル酸である。サリチル酸をメタノールでエステル化して得られる化合物Cは、サリチル酸メチルであり、消炎塗布剤として用いられる。化合物Bをけん化したのち、酸性にすると、サリチル酸と酢酸が得られることから、化合物Bはサリチル酸と酢酸が結合したアセチルサリチル酸と判断できる。アセチルサリチル酸は、解熱鎮痛剤の有効成分として用いられる。

### 492. 芳香族化合物の分離

**解答** (1) (ア) (2) (イ) (3) (エ) (4) (エ)

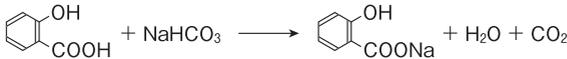
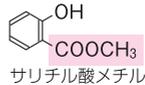
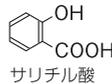
**解説** (1) アニリンは塩基性の物質なので、塩酸を加えるとアニリン塩酸塩になり、水層に抽出される。

(2) フェノールは酸性の物質なので、水酸化ナトリウム水溶液を加えるとナトリウム塩になり、水層に抽出される。

(3) 安息香酸もフェノールも酸性の物質であるが、安息香酸は炭酸よりも強い酸、フェノールは弱い酸なので、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、安息香酸だけがナトリウム塩になり、水層に抽出される。



(4) サリチル酸の分子内にはカルボキシ基とフェノール性ヒドロキシ基があり、サリチル酸メチルの分子内にはフェノール性ヒドロキシ基はあるが、カルボキシ基はエステル化されている。したがって、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、サリチル酸のみがナトリウム塩になり、水層に抽出される。



### 493. 芳香族化合物の反応

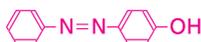
**解答** (1) A ニトロベンゼン B アセトアニリド C フェノール



D ベンゼンスルホン酸

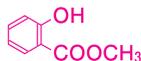


E *p*-ヒドロキシアゾベンゼン (*p*-フェニルアゾフェノール)



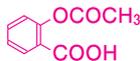
芳香族化合物は、水に溶けにくく、エーテルに溶けやすいものが多いが、塩をつくると水に溶けやすくなる。

## F サリチル酸メチル

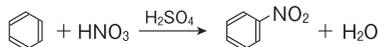


- (2) (ア) ニトロ化 (イ) アセチル化 (ウ) ジアゾ化 (エ) スルホン化  
 (オ) ジアゾカップリング(カップリング) (カ) エステル化  
 (キ) アセチル化

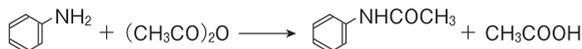
## G アセチルサリチル酸



**解説** (ア) ベンゼンを濃硝酸と濃硫酸の混合物(混酸)と反応させると、ニトロ化がおこり、ニトロベンゼンが生じる。



(イ) アニリンに無水酢酸を反応させると、アセチル化<sup>①</sup>がおこり、アミド<sup>②</sup>であるアセトアニリドが生じる。



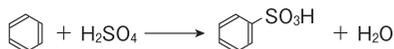
(ウ) アニリンに、氷冷しながら塩酸と亜硝酸ナトリウムを反応させると、ジアゾ化がおこり、塩化ベンゼンジアゾニウムが生じる。



塩化ベンゼンジアゾニウムは、高温では不安定であり、加水分解して窒素とフェノールを生じる。



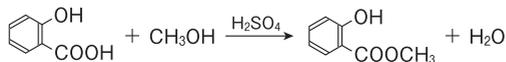
(エ) ベンゼンに濃硫酸を反応させると、スルホン化がおこり、ベンゼンスルホン酸が生じる。



(オ) 塩化ベンゼンジアゾニウムとナトリウムフェノキシドを反応させると、ジアゾカップリングがおこり、橙色の *p*-ヒドロキシアゾベンゼン(*p*-フェニルアゾフェノール)が生じる。



(カ) サリチル酸に濃硫酸の触媒下でメタノールを反応させると、エステル化がおこり、サリチル酸メチルが生じる。



(キ) サリチル酸に無水酢酸を反応させると、アセチル化がおこり、エステルであるアセチルサリチル酸が生じる。



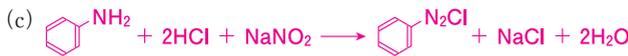
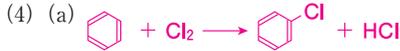
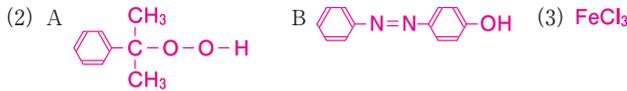
**①**アセチル基  $\text{CH}_3\text{CO}-$ を導入する反応を**アセチル化**という。

**②**アミド結合  $-\text{NHCO}-$ をもつ化合物を**アミド**という。

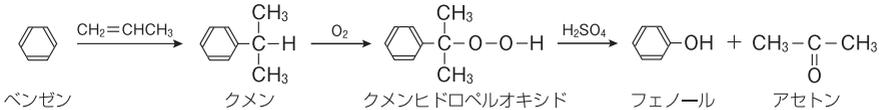
## 494. フェノールとその誘導体

**解答** (1) (ア) クメン (イ) アセトン

(ウ) 塩化ベンゼンジアゾニウム



**解説** フェノールの工業的製法は、クメン法とよばれる。クメン法によるフェノールの合成の流れを次に示す。



また、フェノールは、高温・高圧下でのクロロベンゼンと水酸化ナトリウム水溶液との反応でもつくることができる<sup>①</sup>。



(3) ベンゼンの塩素化では、鉄が塩化鉄(Ⅲ)となり触媒として働く。また、フェノール類は塩化鉄(Ⅲ)水溶液で青紫～赤紫の呈色を示す。

## 495. 置換基の配向性

**解答** 操作1：② 操作2：⑤

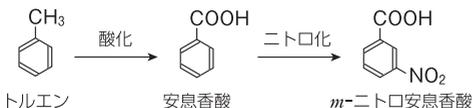
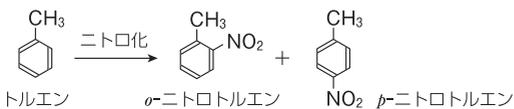


**解説** トルエンから操作1によって化合物Aを合成し、化合物Aから操作2によって化合物Bを合成する。そして、化合物Bからエステル化によって化合物Cにする。化合物Cはメタ位に $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ と $-\text{NO}_2$ をもつエステルである。

トルエンから3つの操作を経て、化合物C (*m*-ニトロ安息香酸エチル)を合成するには、トルエンの $-\text{CH}_3$ を酸化して安息香酸にすることと、ニトロ化によってメタ位にニトロ基を導入する操作が必要である。ここで、メチル基 $-\text{CH}_3$ はオルト・パラ配向性で、カルボキシ基 $-\text{COOH}$ はメタ配向性なので、はじめにニトロ化を行う<sup>①</sup>と、オルト位またはパラ位にニトロ基が入り、メタ位にニトロ基がある化合物Cを合成できない。したがって、トルエンを安息香酸に酸化して、メタ配向性の $-\text{COOH}$ に変換したのちニトロ化を行えばよい。

①フェノールの合成法には、このほかベンゼンスルホン酸ナトリウムのアルカリ融解もある。

①トルエンを十分にニトロ化すると、2,4,6-トリニトロトルエン(TNT)が生じることからも、オルト・パラ配向性であることがわかる。



操作1の酸化の操作は、②であり、操作2のニトロ化の操作は⑤である。  
 なお、操作3のエステル化の操作は④である。



## 496. 芳香族化合物の分離

**解答** (1) 分液ろうと



**解説** (1) 有機化合物の有機溶媒(エーテルなど)と水への溶解性の差を利用し、分液ろうとを用いて有機化合物を分離する<sup>①</sup>。一般に、芳香族化合物は水に溶けにくいですが、塩をつくると水に溶けるようになるため、水層中に抽出させて分離することができる。

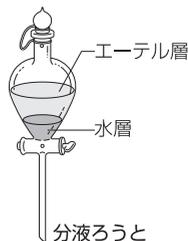
(2) トルエン、フェノール、アニリン、安息香酸を含むジエチルエーテル溶液に塩酸を加えると、塩基性のアニリンは塩酸と反応してアニリン塩酸塩をつくり、水層Ⅰ(下層)へ移る。

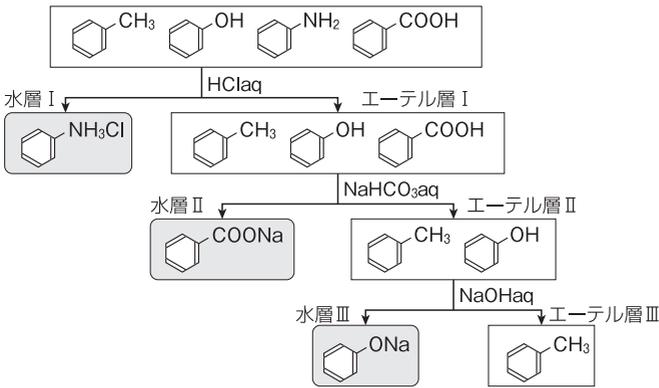
トルエン、フェノール、安息香酸は塩酸と反応しないので、エーテル層Ⅰ(上層)に残る。これを分離したのち、エーテル層Ⅰに炭酸水素ナトリウム水溶液を加えてよく振り混ぜると、安息香酸は炭酸水素ナトリウムと反応してナトリウム塩をつくり、水層Ⅱへ移る。

フェノールは炭酸よりも弱い酸であり、炭酸水素ナトリウムとは反応しない。また、トルエンも反応しないので、エーテル層Ⅱにはフェノールとトルエンが残る。これを分離したのち、エーテル層Ⅱに水酸化ナトリウム水溶液を加えると、フェノールが塩をつくり、水層Ⅲへ移る。

したがって、エーテル層Ⅲにはトルエンが残る。

① ジエチルエーテルは水よりも密度が小さいので、エーテル層は上層になる。

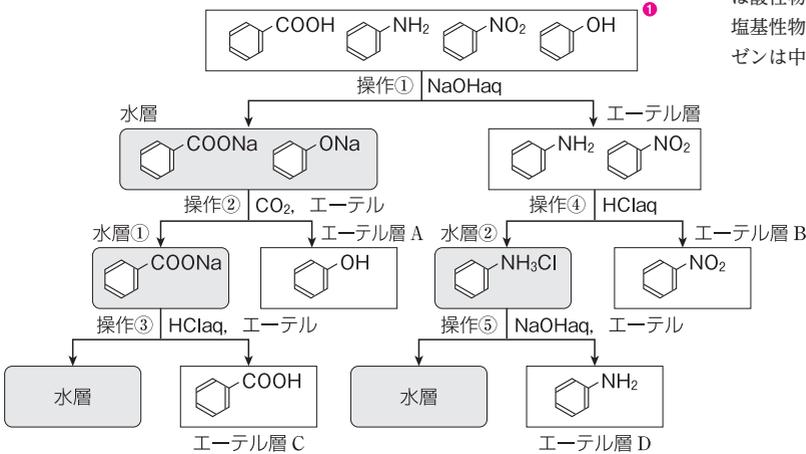




497. 芳香族化合物の分離

**解答** (1) A : フェノール B : ニトロベンゼン C : 安息香酸  
 D : アニリン (2) 水層① : 安息香酸ナトリウム, c1ccccc1C(=O)[O-]  
 水層② : アニリン塩酸塩, c1ccccc1N (3) B

**解説** (1), (2) 本問で扱われている分離は、次のようになる。



操作②で CO<sub>2</sub> を吹きこんだとき、安息香酸の塩は反応せず、フェノールの塩は反応して、フェノールが遊離する。これは、酸の強さがカルボン酸 > 二酸化炭素 > フェノールの順であるためである。

(3) ナフタレン C<sub>10</sub>H<sub>8</sub><sup>②</sup> は芳香族炭化水素であり、官能基をもたず、NaOH(aq) にも HCl(aq) にも溶けないので、ニトロベンゼンと同様にエーテル層 B に分離される。

① 安息香酸とフェノールは酸性物質、アニリンは塩基性物質、ニトロベンゼンは中性物質である。

② ナフタレンは昇華性を示す物質である。



ナフタレン

## 498. 医薬品の合成

**解答** (1) (ア) ニトロ (イ) 還元 (2) Oc1ccc(N)cc1.NCl

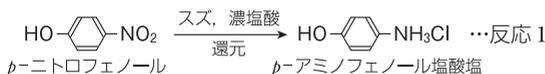


(4) アセチル化

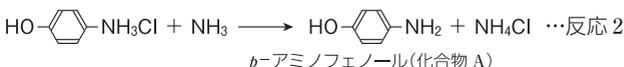


**解説** 出発物質である *p*-ニトロフェノールの構造とアセトアニロフェンの構造を比べながら考える。フェノール性ヒドロキシ基は変化していないので、ニトロベンゼン  $C_6H_5NO_2$  からアニリン  $C_6H_5NH_2$  を経てアセトアニリド  $C_6H_5NHCOCH_3$  を合成する変化と同様に、ニトロ基  $-NO_2$  をアミノ基  $-NH_2$  に変化させて、これをアセチル化して  $-NHCOCH_3$  にすればよいと推測できる。

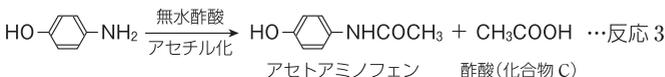
塩酸中で *p*-ニトロフェノールをスズによって還元すると、ニトロ基  $-NO_2$  がアミノ基  $-NH_2$  に変化するが、この時点では、アミノ基の部分は塩酸塩  $-NH_3Cl$  となっている(反応1)。



ここにアミノ基よりも強い塩基性を示す物質を加えれば、 $-NH_3Cl$  をアミノ基  $-NH_2$  にすることができるが、酸性の官能基であるフェノール性ヒドロキシ基まで塩にすることを避けるために、比較的弱い塩基であるアンモニアを用いている。一般に、ベンゼン環に結合したアミノ基の塩基性は、アンモニアよりも弱い<sup>①</sup>。したがって、ここでは弱塩基の遊離がおこり、*p*-アミノフェノール(化合物A)が生成する(反応2)。



アミノ基  $-NH_2$  をアセチル化する反応は、酢酸を用いてもゆっくりではあるが進行する。しかし、問題文中の化合物BとCの関係から、Bが無水酢酸であることが推測できる(反応3)。



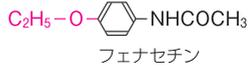
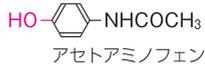
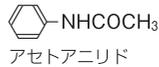
*p*-アミノフェノール分子内で無水酢酸と反応する可能性がある官能基はフェノール性ヒドロキシ基とアミノ基であるが、無水酢酸との反応性はアミノ基の方が圧倒的に大きい<sup>②</sup>。したがって、反応3では、アミノ基のアセチル化のみが進行してアセトアニロフェンが得られる。

**①** 塩基性の強さの比較  
 $NaOH > NH_3 > C_6H_5NH_2$

**②** アセチル化のされやすさ  
アミノ基  $>$  フェノール性ヒドロキシ基

**補足** アセトアミノフェン

アセトアミノフェンは、かぜ薬の成分の1つであり、解熱・鎮痛作用を示す。かつては、アセトアニリドが解熱剤として広く用いられていたが、これは赤血球を溶解するなどの副作用があったため、現在は用いられていない。このアセトアニリドの構造の一部を変化させ、副作用を弱めて、効能を高めた医薬品がアセトアミノフェンやフェナセチン<sup>③</sup>である。



<sup>③</sup>フェナセチンも、長期間服用したときに、腎臓に障害を生じるなどの副作用があることがわかり、現在、用いられていない。

**Check** 有機化合物の合成

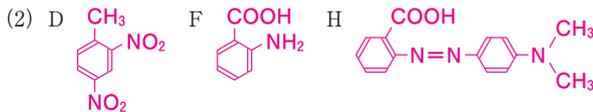
無機試薬から反応を推測する。

濃硝酸と濃硫酸 ⇒ ニトロ化      スズと塩酸 ⇒ ニトロ基の還元

過マンガン酸カリウム ⇒ ベンゼン環に結合した炭化水素基の酸化

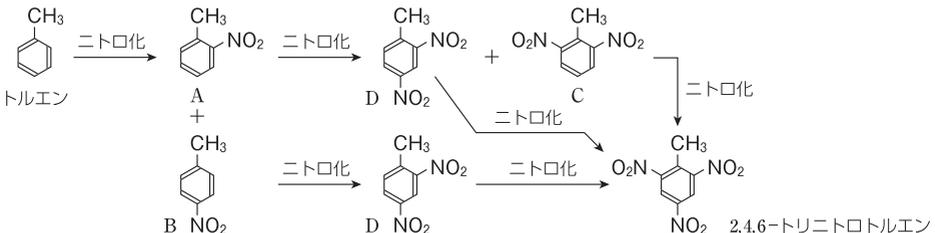
**499. メチルレッドの合成** .....

**解答** (1) 操作(i)を行わず塩基性にしなかったことから、アニリンはアニリン塩酸塩となっている。アニリン塩酸塩は水への溶解性が大きく、ジエチルエーテルにはほとんど溶解せず、抽出できなかったから。



**解説** (1) 操作(i)は、生成したアニリン塩酸塩を塩基性にしてアニリンを遊離させ(弱塩基の遊離)、水層からジエチルエーテル層へアニリンを抽出するために行う。この操作(i)を行わないと、水溶性のアニリン塩酸塩が水に溶けたままになるので、ジエチルエーテル層に抽出されない。

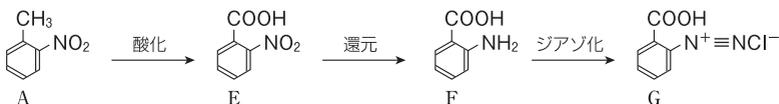
(2) トルエンのメチル基はオルト・パラ配向性である。トルエンを混酸(濃硝酸+濃硫酸)でニトロ化すると、-NO<sub>2</sub>が1つ導入された化合物AとBが得られた。AとBをさらにニトロ化すると、Aからは化合物CとDの2種類が得られ、Bからは化合物Dのみが得られた。



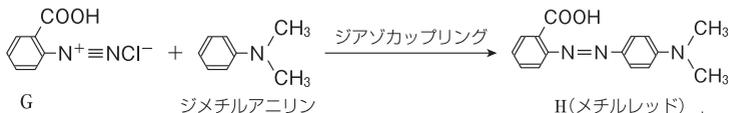
以上のことから、化合物Aは*o*-ニトロトルエン、化合物Bは*p*-ニトロトルエンであり、化合物Cは2,6-ジニトロトルエン、化合物Dは2,4-ジニトロトルエンであることがわかる。

化合物Aを酸化するとトルエンのメチル基-CH<sub>3</sub>が酸化されてカルボキシ基-COOHになった化合物Eになる。これを還元するとニトロ基がアミノ基になった化合物Fが得られる。さらにジアゾ化によって化合

物Gが得られる。



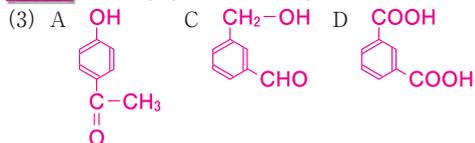
化合物Gとジメチルアニリンをジアゾカップリング(カップリング)させると、化合物H(メチルレッド)が得られる。



**補足** ジメチルアニリンのオルト位は  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  の立体障害のため反応しにくく、パラ位で化合物Gと反応する。

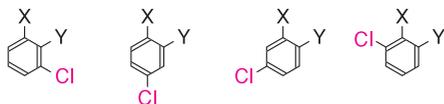
## 500. 二置換体の構造異性体

**解答** (1)  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  (2)  $\text{CHI}_3$

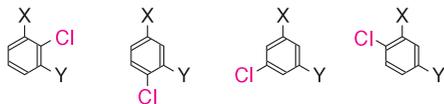


**解説** (1) 芳香族化合物Aは、炭素、水素、酸素からなり、ベンゼン環に2つの置換基が結合している。この2つの置換基をX、Yとすると、化合物Aのベンゼン環の水素原子のうち1つを塩素原子で置き換えた化合物が2種類存在することから、X、Yはパラ位にあることがわかる。

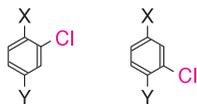
オルト位(4種類)



メタ位(4種類)



パラ位(2種類)



問題 501

C, H, Oの各質量は, 次のようになる。

$$\text{炭素 C} : 572 \text{ mg} \times \frac{12}{44} = 156 \text{ mg}$$

$$\text{水素 H} : 117 \text{ mg} \times \frac{2.0}{18} = 13 \text{ mg}$$

$$\text{酸素 O} : 221 \text{ mg} - (156 \text{ mg} + 13 \text{ mg}) = 52 \text{ mg}$$

したがって, C, H, Oの組成比は次のように求められる。

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{156}{12} : \frac{13}{1.0} : \frac{52}{16} = 4 : 4 : 1$$

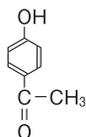
化合物 A の組成式は  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})_n = 68n$  となる。A はベンゼン環 ( $\text{C}_6\text{H}_m$   $= 72 + 1.0m$  ( $m=1 \sim 4$ )) を含み, 分子量は 200 以下なので, 次式が成り立つ。

$$72 + 1.0m \leq 68n \leq 200 \quad n=2$$

したがって, A の分子式は  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  である。

(2), (3) 化合物 A に塩化鉄(III)水溶液を加えると, 紫色を示すことから, A にはフェノール性のヒドロキシ基がある。また, A にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると, 特有の臭いをもつ黄色沈殿(ヨードホルム  $\text{CHI}_3$ )が生じることから, A は  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-$  もしくは  $\text{CH}_3-\text{CO}-$  の構造をもつ。A の分子式  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  から  $\text{C}_6\text{H}_4$  および  $\text{OH}$  を除くと,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  が残り, これは  $\text{CH}_3-\text{CO}-$  であるとわかる。

したがって, A は  $-\text{OH}$  と  $-\text{COCH}_3$  をパラ位にもつことから, 図のような構造式で書ける。



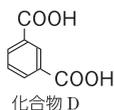
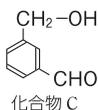
化合物 A

芳香族化合物 B, C は, いずれも A の構造異性体であり, ベンゼン環に 2 つの置換基が結合している。B に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると, 二酸化炭素を発生することから, B にはカルボキシ基  $-\text{COOH}$  が存在する<sup>②</sup>。

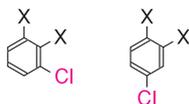
一方, 化合物 C にアンモニア性硝酸銀溶液を加えて温めると, 銀が析出することから(銀鏡反応), C は還元性を示すホルミル基  $-\text{CHO}$  をもつことがわかる。また, C は塩化鉄(III)水溶液での呈色を示さなかったので, フェノール性ヒドロキシ基をもたない。

さらに, B, C を過マンガン酸カリウムで酸化すると, いずれも二価カルボン酸 D が得られた。D のベンゼン環の水素原子のうち, 1 つを塩素原子で置き換えた化合物が 3 種類存在することから, D の 2 つのカルボキシ基は, メタ位にあることがわかる。

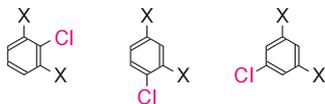
以上のことから, C, D の構造式は図のようになる。



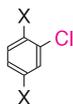
オルト位(2種類)



メタ位(3種類)



パラ位(1種類)



① 不飽和度は次のように求められる。

不飽和度 =

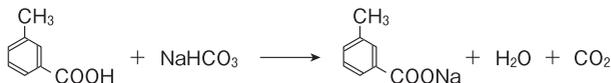
$$\frac{2 \times 8 + 2 - 8}{2} = 5$$

ベンゼン環の不飽和度は 4 なので, ベンゼン環以外に二重結合または環状構造を含むことがわかる。

② 酸の強さ

カルボン酸 > (炭酸) > フェノール

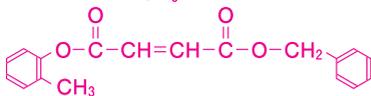
(4) (3)から、化合物Bは、メタ位にカルボキシ基とメチル基をもつので、化学反応式は次のように示される。



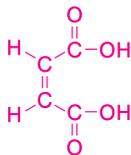
## 501. 芳香族化合物の構造推定 .....

**解答** (1) B  C  (2) 水酸化ナトリウム (水酸化カリウム)

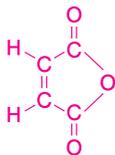
(3) A



D



E



**解説** (1) 分子式が  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$  である化合物Aを、酸性条件下でおだやかに加水分解すると、3種類の化合物(B, C, D)が得られた。



実験1の化合物Bの元素分析から、各原子の質量は、

$$\text{C} : 308\text{mg} \times \frac{12}{44} = 84.0\text{mg}$$

$$\text{H} : 72\text{mg} \times \frac{2.0}{18} = 8.0\text{mg}$$

$$\text{O} : 108\text{mg} - (84.0\text{mg} + 8.0\text{mg}) = 16\text{mg}$$

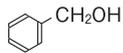
したがって、C, H, Oの原子数の比は、次のようになる。

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{84.0}{12} : \frac{8.0}{1.0} : \frac{16}{16} = 7 : 8 : 1$$

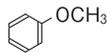
BおよびCの組成式は  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  であり、分子式は  $(\text{C}_7\text{H}_8\text{O})_n$  となる。Aの分子式から、 $n=2$  になることはないので、分子式も  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ <sup>①</sup> と決まる。 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ の化合物には、次のものがある。



クレゾール  
(*o*-, *m*-, *p*-)



ベンジルアルコール



アニソール

実験2から、Bはフェノール性のヒドロキシ基をもち、Cはフェノール性のヒドロキシ基をもたないことがわかる。

実験3から、Bを酸化するとオルト位に官能基をもつサリチル酸が得られるので、Bもオルト位に官能基をもつことがわかる。その官能基は、 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O} - (\text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}) = \text{CH}_3$  となり、Bは *o*-クレゾールと決まる。

次に、Cとしてアニソールとベンジルアルコールが考えられるが、アニソールはエステル結合が形成できないので、Cはベンジルアルコールとなる。

**①** 不飽和度は次のように求められる。

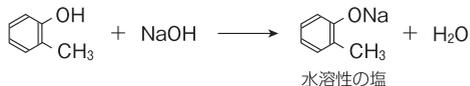
不飽和度 =

$$\frac{2 \times 7 + 2 - 8}{2} = 4$$

ベンゼン環の不飽和度は4なので、ベンゼン環以外には二重結合や環状構造は含まれていない。

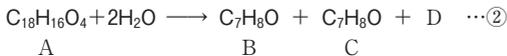
問題 A

(2) Bはフェノール性ヒドロキシ基をもつので、水酸化ナトリウム水溶液<sup>2</sup>でナトリウム塩を生じて水溶性となる。



一方、Cは水に不溶であり、水酸化ナトリウム水溶液にも溶けないので、分液ろうとを用いて分離できる。

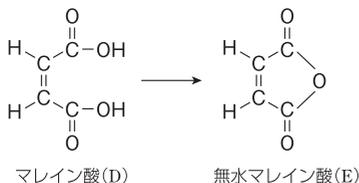
(3) 次の関係から、化合物Dの分子式を求める。



$$\text{D} = \text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} - 2(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}) = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$$

分子式から、Dはマレイン酸またはフマル酸であると推測できる<sup>3</sup>。

ここで、実験4から、Dを加熱すると、五員環の環状構造をもつEが得られたことから、シス形の位置にカルボキシ基を2つもつマレイン酸が脱水して無水マレイン酸(酸無水物<sup>4</sup>)になったことがわかる。



したがって、Dがマレイン酸、Eが無水マレイン酸である。

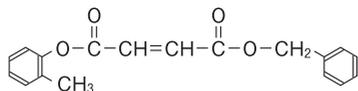
なお、116mgのDを160℃に加熱すると、18mgの水と、五員環構造を含む化合物Eが98mg得られたことから、質量の関係は次のようになる。



分子量      116      18      98

質量          116mg 18mg 98mg

化合物Aは、Bのヒドロキシ基とCのヒドロキシ基を、Dの2つのカルボキシ基と脱水縮合させたジエステルであり、次の構造をもつ。



<sup>2</sup>水酸化カリウム水溶液でもよい。

<sup>3</sup>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>の不飽和度は次のようになる。

$$\frac{4 \times 2 + 2 - 4}{2} = 3$$

ここまでの条件から2つのカルボキシ基をもつと考えられるので、C=C結合を1つもつと推測できる。

<sup>4</sup>分子内の2つのカルボキシ基から1分子の水が脱離して生じる化合物のことを酸無水物という。