

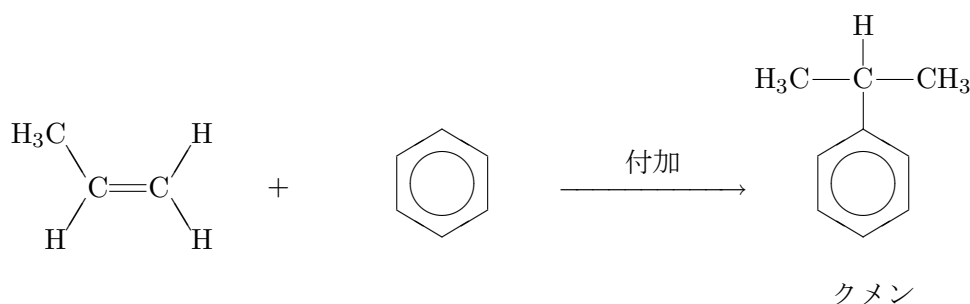
フェノール類の合成

哲猫

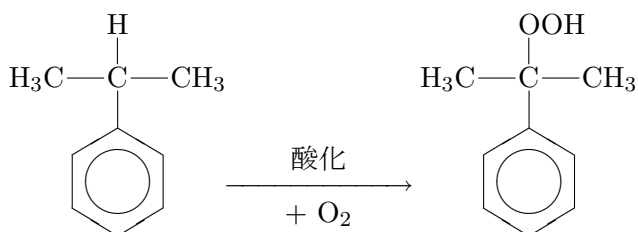
2007年7月29日

ベンゼンの炭素原子を直接酸化することができればフェノールを合成することができるが、現在ではベンゼン環の直接酸化によって効率よくフェノールを合成する方法が開発されてはいない(経済的にペイする触媒が見つければ別である)。

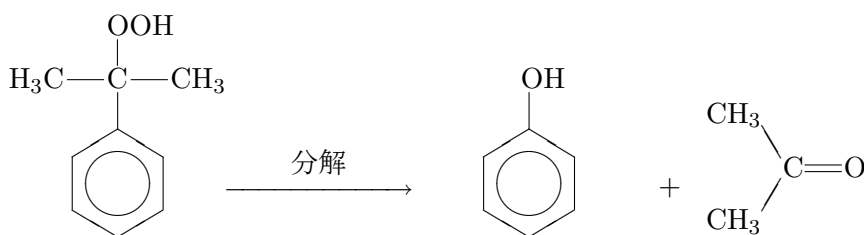
フェノールの合成法としては、クメン法というものがあり、高校化学の教科書でも大切な反応として扱われているが、実際上も非常に重要な反応である。クメン法というのは、プロペンに触媒をベンゼンを付加してできるクメン(イソプロピルベンゼン、(1-メチルエチル)ベンゼン)を出発物質として、フェノールを合成する反応で、フェノールと同時にアセトンが得られるという利点もある。ところで、クメンの生成反応は、見方を変えると、ベンゼンに対する親電子置換反応でもある。触媒として用いたプロトン(H⁺)がプロペンに付加すると、CH₃-⁺CH-CH₃が生成し、これがベンゼン環のπ電子と結びつき、クメンが生成し、プロトンが外れるということになる。この反応はフリーデル・クラフツ反応なのである。



クメンで、ベンゼン環に直接結びついている炭素原子の反応性が大きいので、クメンを酸化剤で酸化すると過酸化物(クメンヒドロペルオキシド)が生成する。尚、ペルオキシドというのは、過酸化物(peroxide)の意味である。

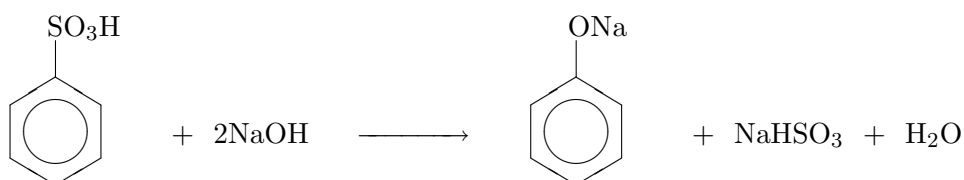
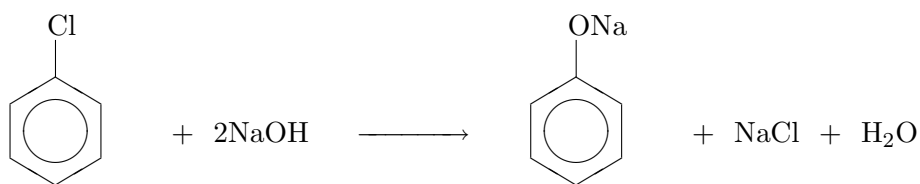


クメンヒドロペルオキシドを酸触媒で分解すると、フェノールとアセトンができる。尚、この反応には転位反応が含まれるので、反応機構についてはここでは言及しないことにする。

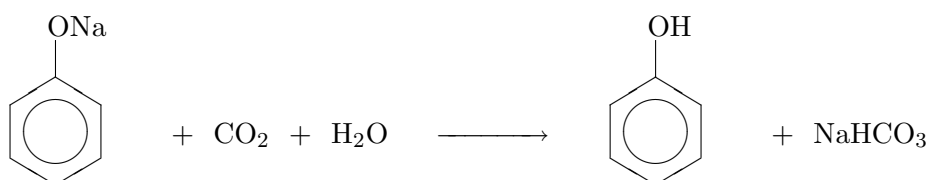


以上がクメン法であるが、フェノールを合成するには、モノ置換ベンゼン(C₆H₅-X)で、置換基Xが付いている炭素原子がδ⁺性になっていれば、OH⁻を使って求核置換反応を起こして、ベンゼン環にヒドロキシ基を直接つなぐという方法もある。ただし、この為には置換基Xが電子吸引性でなければなら

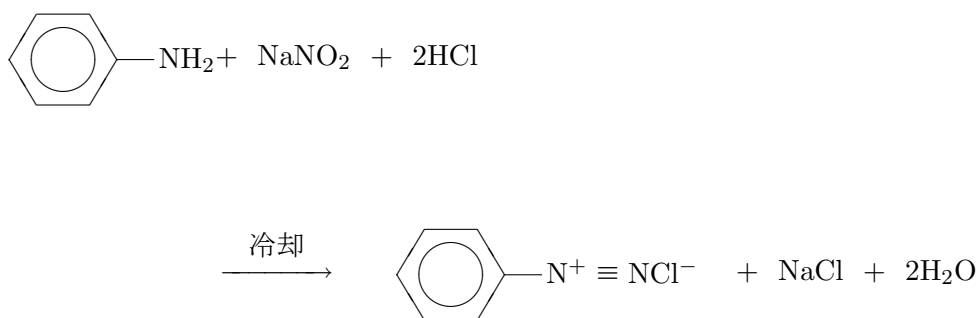
ない。クロロベンゼンはCl原子が電気陰性度が大きいので、Cl原子が付いているC原子の $\delta+$ 性が大きくなる。また、ベンゼンスルホン酸は、スルホ基(-SO₃H)が電子吸引性が大きいので、スルホ基が付いているC原子の $\delta+$ 性が大きくなる。そこで、親電子置換反応を利用してベンゼンを塩素化してクロロベンゼンを合成したり、ベンゼンと発煙硫酸を反応させてベンゼンスルホン酸を合成して、これらと強塩基を反応させれば、フェノキシドが合成できる。



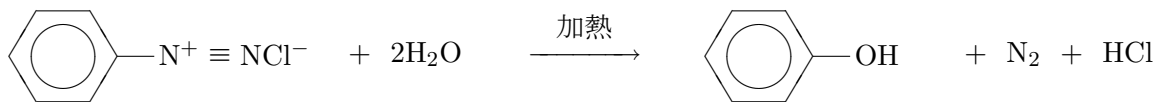
こうしてできるナトリウムフェノキシド C₆H₅ONa は弱酸であるフェノールと強塩基の塩であるから、フェノールよりも強い酸(二酸化炭素で良い)をナトリウムフェノキシドに作用させれば、弱酸であるフェノールが遊離してくることになる。



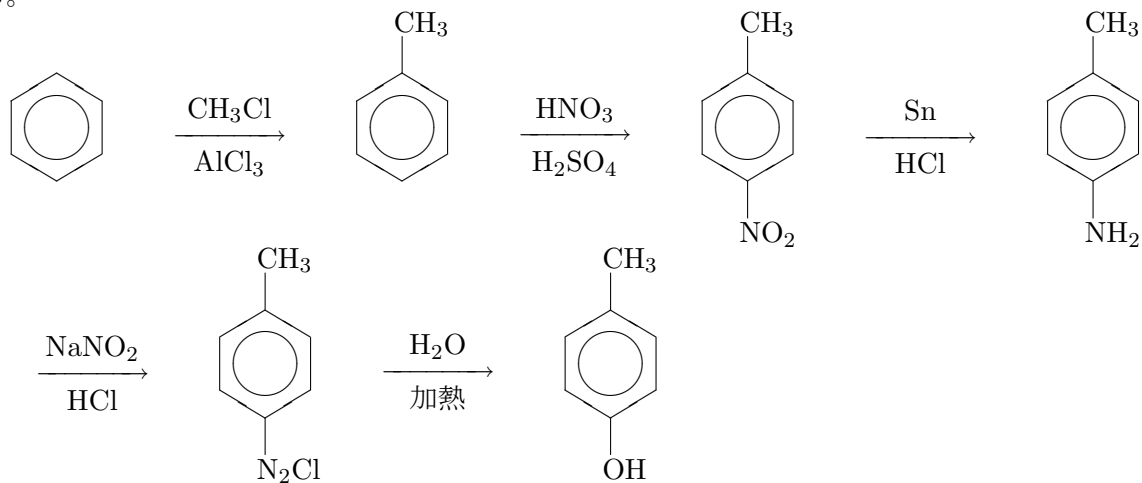
フェノールを合成するもう1つの方法として、ベンゼンジアゾニウムイオン C₆H₅N₂⁺ の熱分解がある。この方法を使うと一般のフェノール類が合成できる。ベンゼンジアゾニウムイオンは、アニリン塩酸塩 C₆H₅NH₃Cl 水溶液に、亜硝酸ナトリウムを冷却させながら加えることで得られる。



こうして得られたベンゼンジアゾニウム塩の水溶液を加熱すると、熱に対して不安定なベンゼンジアゾニウムイオンが分解して、窒素とフェノールになる。



この反応を利用すると、一般のフェノール類が合成できる。例えば、p-クレゾール (4-メチルフェノール) は、ベンゼンとクロロメタンを、 AlCl_3 を触媒触媒として、反応 (フリーデル・クラフツ反応) させトルエン $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ を得て、トルエンに混酸を作用させて、p-ニトロトルエンを作り、p-ニトロトルエンを還元して、p-メチルアニリンを得、これを亜硝酸ナトリウムでジアゾ化した後、熱分解すれば合成できる。



尤も、p-クレゾールであれば、トルエンを親電子置換反応を利用して塩素化して、p-クロロトルエンとし、これをアルカリ融解した方が少ないステップで合成は可能である。或いは、プロピレンにトルエンを付加して、これを酸化分解するというクメン法を利用して合成できる。