

第 1 2 章 カルボン酸 問題の解答

予習

★★授業の前にやっておこう!!★★

1.

酸素の酸化数は-II，水素の酸化数は+I，また問題文に記したようにメチル基の炭素の酸化数は-III で，分子全体で 0 となるように計算する。

アセトアルデヒド(0)，アセトン(0)，酢酸(II)，エタノール(-II)

2.

窒素原子は炭素原子や水素原子よりも電気陰性度が大きく-III と考える。それ以外の考え方は前問と同じ。

塩化アセチル(II)，酢酸メチル(II)，アセトアミド(II)，アセトニトリル(II)

★★本文の解答★★

問 1

(1) 4-ブロモペンタン酸 (4-bromopentanoic acid)

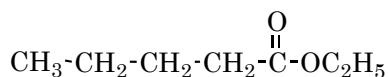
(2) 3-ヒドロキシペンタン酸 (3-hydroxypentanoic acid)

(3) 4-メチル-3-オキソペンタン酸 (4-methyl-3-oxopentanoic acid)

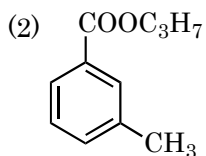
カルボン酸のカルボニル基を 1 とし，炭素鎖に番号を付ける。(3)のように置換基が 2 つ以上ある場合は，番号順ではなく，アルファベットの若い順 (a, b, c の順) に置換基を並べる。

問 2

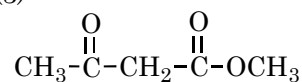
(1)



(2)

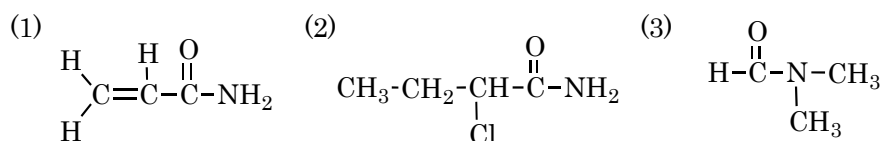


(3)



(2) ではベンゼン環の 3 位に置換基がある。(3) では 3 位にカルボニル基がある。

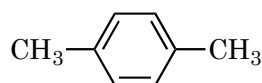
問 3



(2)のように置換基がある場合は置換基の位置を指し示す。(3)では窒素上に2つのメチル基があり、炭素数1のアミドである。

問 4

(1)



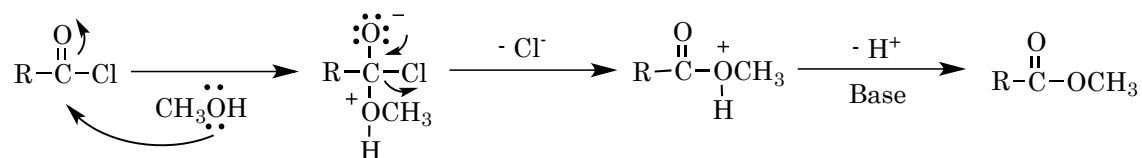
アルキル基はメチル基でなくてもよく、第1級または第2級のアルキル基であれば正解となる。

(2)

酸化剤 KMnO_4 がベンゼン環ではなくアルキル基を酸化することは、ベンゼン環が非常に安定であることを意味する。アルケンが容易に酸化を受けることを考えると、その安定化効果には大差がある。

問 5

(1)

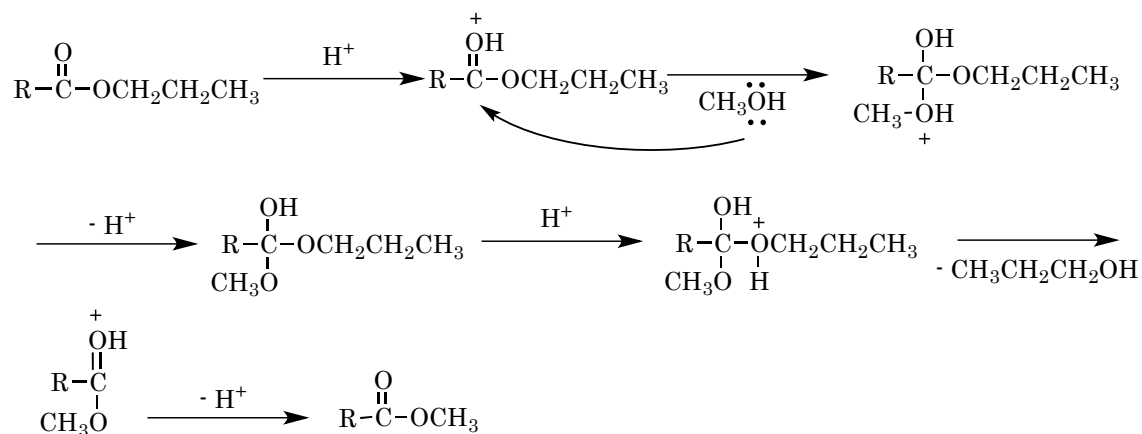


(2)

酸塩化物の構造にはイオンになると非常に安定で優れた脱離基となる塩素原子がある。例題 12-5 にも示したように、カルボニル炭素がアンモニアの攻撃を受けると直ちに塩素イオンが脱離できる。一方、例題 12-5 の前の式(2)に示したエステルのアミド化ではアルコキシ基が脱離するが、アルコキシ基は良好な脱離基ではない。このように脱離基の良し悪しが反応性の違いに影響していて、よい脱離基を持つ物質は合成が難しい。

問 6

(1)



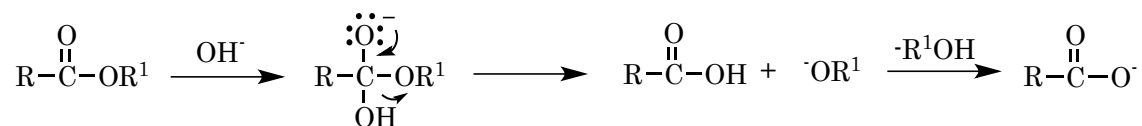
(2)

エステル交換反応は可逆な平衡反応であるため、行いたい反応を有利にするために、多量のアルコールを用いたり、元のアシル基を含むアルコールを除いたりする。例えば、上記(1)の交換反応式では、多量のメタノールが必要で、不足すると生成したメチルエステルが再びプロピルエステルに戻ることが考えられる。生成したプロパノールは除くことが望ましいが、この反応ではメタノールの方がプロパノールよりも炭素鎖が短く、低沸点であることから、現実には除去することは容易ではない。

▲▲演習問題 A 基本を確認しましょう▲▲

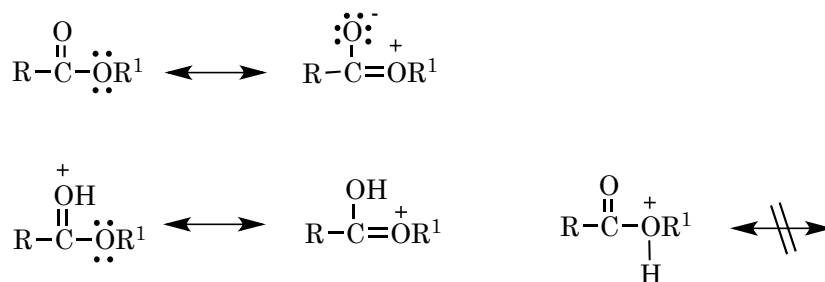
1 2-A 1

反応は不可逆である。エステルはヒドロキシイオンの攻撃を受けて、一旦カルボン酸が生成するが、強塩基条件下ではカルボキシラートイオンとなり、共鳴安定化を受け、反応しなくなる。



1 2-A 2

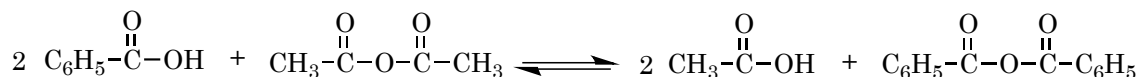
酸塩化物とアミンが反応してアミドが生成する際には、必ず塩酸が発生する。アミンはその塩酸との反応で塩基としても作用するので、過剰量用いなければアミドの収率は低下してしまう。第1級アミンとの反応例を下に示した。



▲▲演習問題B もっと使えるようになりましょう▲▲

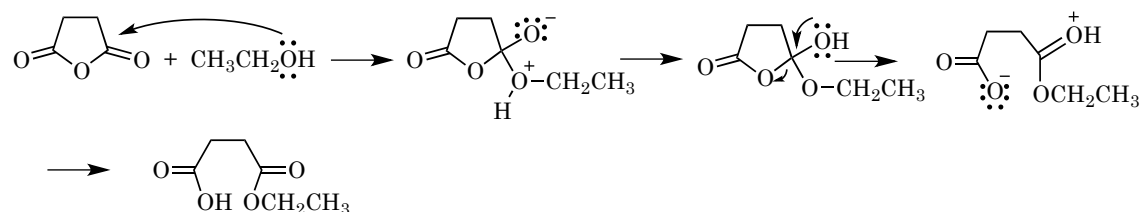
1 2－B 1

無水酢酸と安息香酸の反応には平衡があり，生成物は酢酸と無水安息香酸である。無水安息香酸が生成するように平衡を動かすためには，これらの中で最も沸点が低い酢酸を除去すればよい。



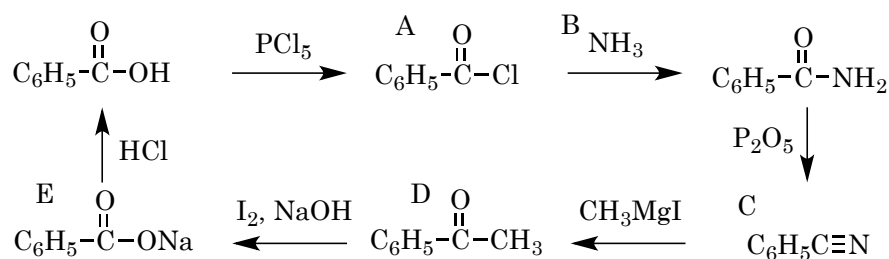
1 2－B 2

環状酸無水物とアルコールの反応では，二酸の1つがカルボン酸で1つがエステルとなる物質 (ethyl hydrogen succinate) が得られる。



1 2－B 3

カルボン酸誘導体はニトリルを含めて相互変換が容易であることを理解しよう。ケトンやアルデヒドへの構造変換も行うことができる。

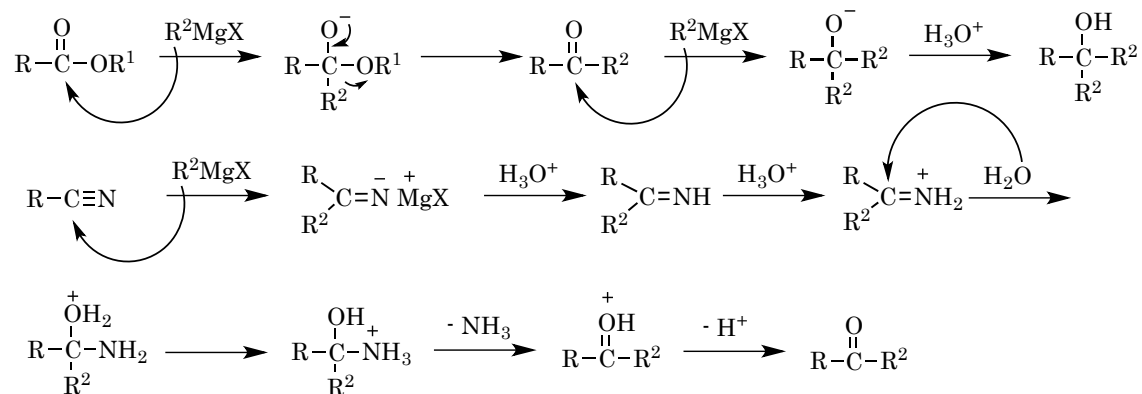


1 2－B 4

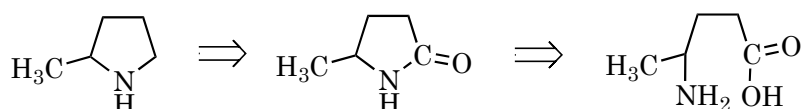
エステルのグリニャール反応ではアルコキシ基が脱離し，直ちにケトンが生成する。ケトンはエステルよりもグリニャール試薬との反応性が高く，2つ目のグリニャール試薬が反応し，アルコールが生成する。

一方，ニトリルのグリニャール反応では脱離するものがない。窒素上のアニオンにマグネシウムが配位して，水を加えるまでそのまま反応系中で存在し，反応後に水を加えることでイミン (imine) が生成する。ケトンとアンモニアから生成したイミンは非常に不安定で，加水分解により，ケトンが生成する。すなわち，

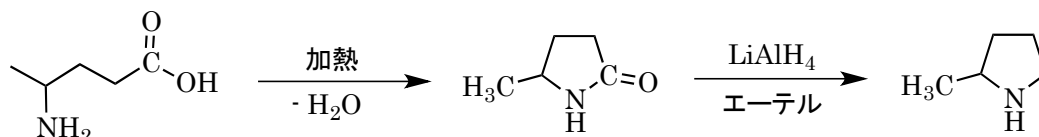
ニトリルのグリニャール反応では反応液中でケトンが生成せず，アニオン型で保護された形で存在するために，結果としてケトンが選択的に得られる。



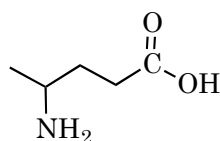
12-B5



最終生成物がアミンで，その前の物質がアミドであることから，カルボニル基はメチル基のない炭素に存在していたことになる。また，アミドの前の物質がアミノ酸で，脱水により得られていることから，元のアミノ酸は環状ではない構造となる。この式を合成手順に従って書き直すと，次の式ようになる。



原料は次の化合物である。



なお，カルボン酸を原料としたアミドの合成は一般に高温を要するが，この例はひずみの少ない五員環が生成するため，反応の進行は比較的容易である。