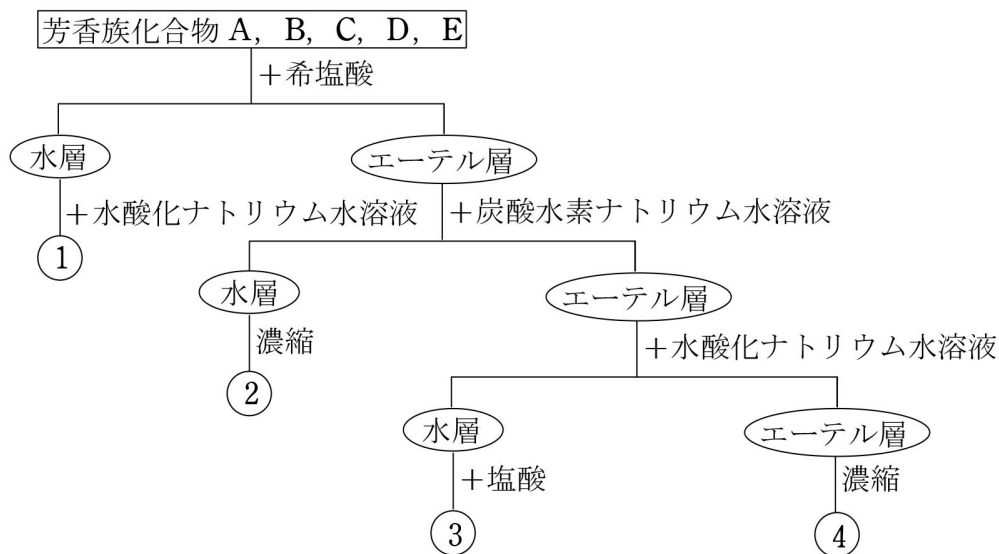
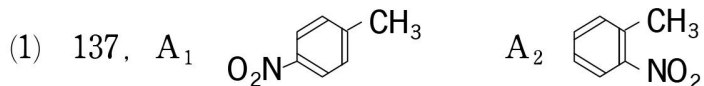


5種類の芳香族化合物(A, B, C, D, E)を含むエーテル溶液を下図にしたがい、①～④に分離した。以下の問いに答えよ。ただし、化合物Aは室温でのニトロ化により合成されたため、おもに2種類の異性体(A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>)として存在しているものとする。



- (1) 化合物A (A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>)は炭素、水素、酸素、窒素からなる分子量200以下の化合物である。化合物A (137.3 mg)を完全に燃焼させると、二酸化炭素(308.7 mg)と水(63.3 mg)を生じた。また、元素分析を行ったところ、化合物Aは質量比で窒素原子を10.2%含んでいることがわかった。化合物Aの分子量および構造式を書け。  
H=1.0, C=12, N=14, O=16
- (2) 化合物Aは①～④のいずれに移行するか、その番号を書け。
- (3) 融点159℃の化合物Bは無水酢酸と反応して分子式C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>の化合物となった。また、融点123℃の化合物Cにメタノールと硫酸を反応させることにより安息香酸メチルを得た。化合物Bと化合物Cが②に移行した状態の名称を書け。なお、化合物Bはオルト置換体であることがわかっている。
- (4) 化合物Dは③に分離された。また、③の前段階の水層には化合物F(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa)として存在していた。化合物Dの名称を書け。
- (5) 化合物A<sub>1</sub>にスズ、塩酸を反応させることにより、メチルアニリン塩酸塩を生成した。そのメチルアニリン塩酸塩に水酸化ナトリウム水溶液を反応させると、分子式C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>Nの化合物Eを生じた。化合物Eに亜硝酸ナトリウム水溶液、塩酸を反応させると、化合物Gを生じた。さらに、化合物Gに化合物Fを反応させると、化合物Hを得た。化合物Hの構造式を書け。ただし、化合物A<sub>1</sub>とは、(1)で解答したA<sub>1</sub>の構造式と一致しているものとする。

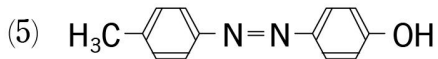
## 解答



(2) ④ (3) B… サリチル酸ナトリウム

C… 安息香酸ナトリウム

(4) フェノール



## 解説

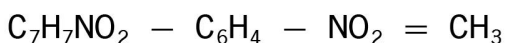
(1) A の組成式を求めると,

$$C : 308.7 \times \frac{12}{44} \doteq 84.2 \text{ (mg)} \quad H : 63.3 \times \frac{2.0}{18} \doteq 7.03 \text{ (mg)}$$

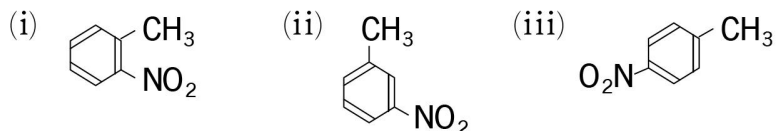
$$N : 137.3 \times 0.102 = 14.0 \text{ (mg)} \quad O : 137.3 - (84.2 + 7.03 + 14.0) = 32.1 \text{ (mg)}$$

$$C : H : N : O = \frac{84.2}{12} : \frac{7.03}{1.0} : \frac{14.0}{14} : \frac{32.1}{16} \doteq 7 : 7 : 1 : 2 \quad C_7H_7NO_2$$

$$(C_7H_7NO_2)_n \leq 200 \quad n = 1 \text{ (} n \text{ は整数)} \quad \text{よって, A の分子式も } C_7H_7NO_2$$



A はニトロ化合物なので, A として考えられる構造は, 次の 3 種。



A はトルエンのニトロ化により合成されたので, オルト体とパラ体である。

参考：メチル基は電子供与性であるから, ベンゼン環の *o*, *p* 位の反応性が大きくなる。これを知らないと,  $A_1$ ,  $A_2$  は答えられない。

(2) ニトロ化合物は中性であるから, ④に移行する。①にはアミン, ②にはカルボン酸, ③にはフェノール類がそれぞれ分離される。

(3) B の分子式は  $C_9H_8O_4 - CH_3CO$  (アセチル基) + H =  $C_7H_6O_3$  (*o*-置換体, サリチル酸) である。C は安息香酸である。

(5)  $A_1$  はジアゾニウム塩を経てアゾ化合物をつくるから, *p*-置換体。

