(昭和 45 年 12 月 7 日受理)

1, 2, 3, 4-テトラブロモベンゼンの合成

古 山 英 一*福 士 幸 雄*

Synthesis of 1, 2, 3, 4-tetrabromobenzene.

Hideichi FURUYAMA* and Sachio FUKUSHI*

Synthesis of 1, 2, 3, 4-tetrabromobenzene was not reported except one paper published during the 1800's, and its details have not ever been published. Now, 1, 2, 3, 4-tetrabromobenzene was systematically synthesized in our laboratory.

Reaction products were examined by IR and elemental analyses, and the final product was identified as 1, 2, 3, 4-tetrabromobenzene by instrumental analyses (IR, NMR, GC). Finally its melting point was measured both by usual method and DTA curve.

I. 緒 言

多臭素置換ベンゼン 12 種の化合物のうち, 1, 2, 3, 4-テトラブロモベンゼンの合成について報告する。この物質についての文献は 1800 年代に一報あるのみでケミカル・アブストラクトでもその後, この物質について見出すことはできなかった。われわれは次のような合成計画をたて, 赤外スペクトルで追いながら実施し, mp 58.2~59.2°C の 1, 2, 3, 4-テトラブロモベンゼンを得た。

II. 実験結果および考察

1. 2,6-ジブロモ-4-ニトロアニリン (2) (2) の合成についてはすでに多くの方法^{1~3)}が報告されているが林の方法³⁾を幾分, 改良しておこなった。既報の方法^{1~3)}は反応時におけるかくはんに問題があると考えられたので, 無水塩化鉄を (1) に対して, 4~5% 用いたところ, (2) を 99% の収率で得た。

2. 3,4,5-トリブロモニトロベンゼン (3) (2) を硫酸-酢酸溶液 (酢酸 1 に対して濃硫酸 1/2 の割合) で溶解させてジアゾ化し, 臭化第一銅の他にガッターマン銅と臭化水素酸を少量用いてサンドマイヤー反応をおこない, 85% の収率で (3) を得た。

3. 3,4,5-トリブロモアニリン (4) 林の方法³⁾によった。この方法は水蒸気蒸留で (4) を得ているが, 操作を簡便にするため, 塩酸塩の形で吸引口過をおこない, この塩酸塩を過剰の水酸化ソーダ溶液で強アルカリ性にし, 収率 84% で (4) を得た。

4. 3,4,5-トリブロモアセトアニリド (5) (5) の合成は通常の方法でおこなったが酢酸の量を多くしないと無水酢酸を滴下してから数分でかくはんが困難になる。収率 95% で (5) が得られた。

* 千葉工業大学化学教室 ()

* Department of Chemistry, Chiba Institute of Technology, ()

5. 3,4,5,6-テトラブロモアセトアニリド (6) アミノ基のままではペンタブロモアニリンが生成するので (4) のアミノ基をアセトアニリドの形にし、触媒として、無水塩化鉄・無水臭化アルミニウムの混合物を用いて反応をおこない、収率 89% で (6) を得た。

6. 3,4,5,6-テトラブロモアニリン (7) 通常の方法でおこなった。ペンタブロモアニリンは mp 261~262°C を示すはずであるが、(7) は mp 130~137°C で収率 99% で得た。

7. 1,2,3,4-テトラブロモベンゼン (8) 林の方法³⁾に準じておこない、収率 65% で (8) を得た。目的物の 1,2,3,4-テトラブロモベンゼン (8) は元素分析、IR スペクトルおよびガスクロマトグラフ⁴⁾で確認した。図 1 に 3,4,5,6-テトラブロモアニリン、図 2 に 1,2,3,4-テトラブロモベンゼンの IR スペクトルを示し、NH₂ の対称、非対称伸縮 (3400 cm⁻¹) と NH の伸縮

(1600 cm⁻¹, 1200 cm⁻¹) の消失から脱アミンされているものとした。また図 2 は Scherer ら⁵⁾の 1,2,3,4-テトラクロロベンゼンに全く対応している。図 3 に DTA 曲線を示す。図 3 では昇華が 150°C 付近から始まり、沸点と区別ができない。この曲線から mp 57°C を得たが毛細管法では 58.2~59.2°C (補正) で、他のブロモベンゼン類も毛管法の方が高めになる傾向がある。また mp 47.5°C と記載されている文献⁶⁾もある (合成法については不明)。

III. 実験

1. 2,6-ジブロモ-4-ニトロアニリン (2) (1) 69 g

(0.5 mol) を酢酸 700 ml に加熱溶解させ、無水塩化鉄 2 g を加える。湯浴温度を 65~70°C に保ち、激しくかくはんしながら、100 ml の酢酸に溶解させた臭素 160 g (2 mol) を滴下する。以下、林の方法³⁾でおこない、収量 147 g, 収率 99%, mp 203~205°C の (2) を得る。酢酸で再結晶すれば mp 205~206°C の黄色針状結晶となる。

分析値 (再結晶物) C 24.33%, H 1.43%, N 9.33%, Br 53.62%

C₆H₃N₂O₂Br₂ としての計算値 C 24.35%, H 1.36%, N 9.47%, Br 54.00% であった。なお (2)~(8) までの合成にはすべて粗製物のまま用いた。

2. 3,4,5-トリブロモニトロベンゼン (3)

(2) 59.2 g (0.2 mol) を酢酸 400 ml, 濃硫酸 200 ml の混合溶液に溶解させ、10~15°C に冷却しながら亜硝酸ソーダ末 11 g を少量ずつ 25 分間で添加しジアゾ化させる。添加後、約 2 時間、同温で放置し、ときどきかくはんする。硫酸塩が消失すると透明度を増したジアゾ化溶液となる。一方、反応フラスコに新しく作った臭化第一銅溶液を 0~5°C に冷却し、さらに臭化水素酸 15 ml, ガッターマン銅 2 g を加え、温度 0~5°C に保ちながら上記のジアゾ化溶液を 2~3 時間で滴下する。滴下後、同温で 1 時間、その後 25°C で 1 時間かくはんし、80°C まで浴温をあげて反応を終了する。生成物を吸引口過し、酢酸で抽出して銅を除去する。酢酸を除き、乾燥すると収量 61.5 g, 収率 85%, mp 104~116°C の (3) を得る。粗製物は 1:4 の *n*-ヘプタンで分別結晶法を用いて未反応物を分離し、母液の溶媒を除去し、水蒸気蒸留をおこなえば黄白色の (3) を得る。エタノールで再結晶すれば mp 113~114°C の無色板状結晶となる。

分析値 (再結晶物) C 20.16%, H 6.06%, N 3.92%,

図 1 3,4,5,6-テトラブロモアニリンのスペクトル (KBr) (ポリスチレン波数補正)

図 2 1,2,3,4-テトラブロモベンゼンのスペクトル (KBr) (ポリスチレン波数補正)

図 3 1,2,3,4-テトラブロモベンゼン示差熱分析 (標準試料 α -Al₂O₃)

Br 65.96%

$C_6H_2NO_2Br_3$ としての計算値 C 20.03%, H 5.60%, N 3.89%, Br 66.62% であった。

3. 3, 4, 5-トリブロモアニリン (4) (3) 62 g (0.17 mol) を林の方法³⁾でおこない、反応後、生成物を 5~10°C に冷却し、析出した複塩を吸引口過し、冷水で 2~3回、水洗してとり出し、水酸化ソーダ液を加え、強アルカリ性になると、わづか着色した沈殿物が分離してくる。これを口過し、アルカリ分がほぼなくなるまで冷水で洗い、乾燥する。収量 48 g, 収率 84%, mp 115~128°C で (4) を得る。3 倍量の *n*-ヘキサンで分別結晶し、不溶分を水蒸気蒸留すると白色の (4) を得る。エタノールで再結晶すれば mp 129~130°C の無色針状結晶となる。分析値 (再結晶物) C 22.05%, H 1.29%, N 4.01, Br 72.16%

$C_6H_3NBr_3$ としての計算値 C 21.85%, H 1.22%, N 4.25%, Br 72.68% であった。

4. 3, 4, 5-トリブロモアセトアニリド (5) (4) 55g (0.17 mol) を通常の方法で反応させる。収量 59 g, 収率 95%, mp 223~226°C の (5) を得る。酢酸で再結晶すれば mp 241~242°C の無色針状結晶を得る。

分析値 (再結晶物) C 25.69%, H 1.65%, N 3.49%, Br 64.64%

$C_6H_5NOBr_3$ としての計算値 C 25.84%, H 1.63%, N 3.77%, Br 64.46% であった。

5. 3, 4, 5, 6-テトラブロモアセトアニリド (6) (5) 54 g (0.14 mol) を酢酸 400 ml に溶解させ、無水塩化鉄 3 g, 無水臭化アルミニウム 3 g の混合物を加える。湯浴温度を 65~70°C に保ち、100 ml の酢酸に溶解させた臭素 120 g (1.5 mol) を 45~50 分間で滴下する。滴下後、3 時間、同温でかくはんをつづけると析出していた結晶が溶解し、反応は終了する。生成物を氷水中に流し込み、吸引口過し、過剰の臭素がなくなるまで水洗いし乾燥させる。収量 59 g, 収率 89%, mp 202~207°C の (6) を得る。酢酸で再結晶すれば mp 218~219°C の無色針状結晶となる。

分析値 (再結晶物) C 21.39%, H 1.11%, N 3.19%, Br 70.97%

$C_6H_2NOBr_4$ としての計算値 C 21.32%, H 1.12%, N 3.11%, Br 70.89% であった。

6. 3, 4, 5, 6-テトラブロモアニリン (7) (6) 55 g (0.12 mol) を用い、収量 49 g, 収率 99%, mp 130~137°C の (7) を得る。エタノールで再結晶すれば mp 139~140°C の無色針状結晶となる。

分析値 (再結晶物) C 17.17%, H 0.73%, N 3.01%, Br 77.71%

$C_6H_3NBr_4$ としての計算値 C 17.63 %, H 0.74%, N 3.43%, Br 78.20% であった。

7. 1, 2, 3, 4-テトラブロモベンゼン (8) (7) 65 g (0.16 mol) をエタノール 210 ml に溶解させ、さらに濃硫酸 60 ml を加える。浴温を 5~10°C に保ち、亜硝酸ソーダ末 30 g を水 65 ml に溶かした溶液を 45 分間で滴下した後、ガッターマン銅 5 g, 硫酸銅 10 g を加えて、浴温 25°C で 1.5 時間かくはんをつづける。次に浴温を 1 時間かけて 80°C まであげて反応を終了する。反応フラスコのまま、水蒸気蒸留をおこなうと淡黄色の (8) を得る。収量 40 g, 収率 65%, mp 37~57°C であった。粗製物をさらに水蒸気蒸留で未反応物をわけ、留出物をエタノールで分別結晶すれば mp 58~59°C の 1, 2, 3, 4-テトラブロモベンゼン (8) の無色針状結晶を得る。

臭素分析の実測値 (再結晶物) Br 81.73%

$C_6H_2Br_4$ としての計算値 Br 81.18% あった。

終りにこの実験について種々、ご教示を頂いた東大、功乃泰碩教授、大木道則教授、山口大学の林隆之教授に厚く謝意を申し添えます。また元素分析をお願いした東大、応微研の長谷教授をはじめ、同所の諸氏、および示差熱分析をお願いした島津製作所、東京研究所の木高譲氏に深く感謝いたします。

(1967 年 11 月、有機ハロゲン化合物討論会で一部講演)

文 献

- 1) A. Claus, R. Wallbaum, *J. Prakt. Chem.* [2] **56** 58 (1897)
- 2) R. Shepherd, *J. Org. Chem.* **12** 281 (1947)
- 3) 林隆之, 工化 **59** 715 (1956)
- 4) 中田昌宏, 福士幸雄, 富田弘, 益子洋一郎, 工化 **73** 929 (1970)
- 5) J.R. Scherer, J.C. Evans, *Spectrochim Acta* **19** 1739 (1963)
- 6) E. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds.* Vol 13A, 118 Elsevier (1954)