

アゾキシベンゼンの臭素化

山本二郎・田中雄二・岡 貴之
物質工学科

Bromination of Azoxybenzene

Jiro YAMAMOTO, Yuuji TANAKA and Takayuki OKA

Department of Materials Science, Faculty of Engineering,
Tottori University, Tottori, 680-8552 Japan

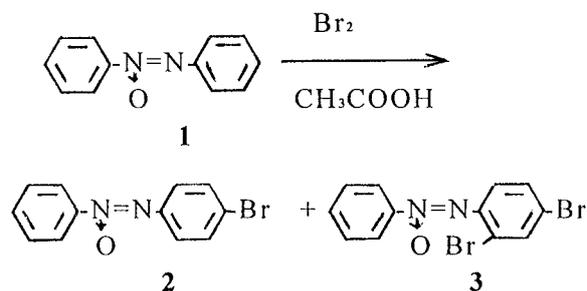
Abstract: When a reaction mixture of azoxybenzene (1) and bromine was boiled in acetic acid, 4-bromo-ONN-azoxybenzene (2) was obtained as the major product with 2,4-dibromo-ONN-azoxybenzene except in a case of molar ratio (1 : bromine=1 : 10). Higher yield of 2 was found by adding FeCl₃ in the reaction mixture of 1 and bromine. On the other hand, when FeBr₃ was added in the reaction mixture, the same or less yields of 2 were found in comparison with the case of no addition of FeBr₃. A maximum yield of 2 was obtained in a reaction conditions which FeCl₃ was used as a catalyst in the molar ratio (1 : Br₂ : FeCl₃=1 : 2 : 1/10).

Keywords: Azoxybenzene, Bromination, FeCl₃, 4-Bromo-ONN-azoxybenzene

1. 緒言

アゾキシベンゼン(1)と臭素の混合物を酢酸中で加熱して、4-ブromo-ONN-アゾキシベンゼン(2)と4,4'-ジブromoアゾキシベンゼン(4)を得たという報告がある[1]. Behrは、酢酸中臭素と1を加熱して単離収率で50%の2を得ている[2]. 本報では、1と臭素の酢酸溶液を加熱して、2の収率が向上するための条件を見いだすとともに、1への臭素の添加量が2および副生成物の収率におよぼす影響を調べようとしたものである。

1と臭素との反応で得られる副生成物はAngelliらによって報告された4ではなく、2,4-ジブromo-ONN-アゾキシベンゼン(3)であることが判明した。1に対し臭素の添加量を多くすると、3の収率が向上し2の収率が低くなった。



1と臭素との反応に塩化鉄(II)(FeCl₃)を加えると、無添加のときより反応が速くなり、臭化鉄(II)(FeBr₃)を加えると反応の速さは無添加のときと同じか低くなった。1に対して2倍モルの臭素と10分の1モルのFeCl₃を加えると、74%の2が得られた。

2 実験

2.1 アゾキシベンゼンの(1)の合成[3]

ニトロベンゼンのメタノール溶液に水酸化ナトリウムを加え、粗製の1を合成した。これをエタノールで再結晶して純粋な1を得た、mp 36.0-38.0 °C (文献値[3];38.0-38.5 °C)。

2.2 アゾキシベンゼン(1)と臭素との反応

操作1 2.0g(0.01 mol)の1を酢酸(15 mL)に溶解し、臭素 1.7g(0.01 mol)を加えて1時間還流した。反応混合物を水に注ぎ、臭素の赤色が消えるまで亜硫酸水素ナトリウムを加えた。反応混合物をエーテルで抽出し、エーテル溶液を5%水酸化ナトリウム水溶液、水、希塩酸の順で洗浄して乾燥した。残留物をカラムクロマトグラフィー[シリカゲル-(ベンゼン:ヘキサン=1:5)]により未反応の1 0.95g(48%)を回収し、2と3の混合物(0.866g)を得た。これをカラムクロマトグラフィーにかけると、40%の2と少量の3が検出された。ガスクロマトグラフィーは島津製GC-8ATP(TCD)を使用した。カラム:SE-30, カラム充填剤:5%OV-17, カラム温度:90-280 °C, 昇温速度:6 °C/min., キャリヤガス: N₂。

操作2 1 2.0g(0.01 mol), 臭素 3.2g(0.02 mol)および FeCl₃ 0.16g(0.001 mol)の酢酸溶液(15 mL)を操作1で述べたと同じ方法により2と3の混合物を得た。混合物をエタノールに溶かして放置すると、少量の3が沈殿するのでこれをろ別した。ろ液を留去すると2.11g(74%)の2が得られた。

4-プロモ-ONN-アゾキシベンゼン(2)
mp 73.0-74.0 °C (文献値[1]:73.0-73.5 °C)。

IR(KBr)(cm⁻¹): 1560(-N=N-), 520(C-Br)。

¹H-NMR(CDCl₃)(ppm): 7.50-8.38(H, m, Aromatics)。

GC-MS(m/z): 356(M⁺), 235(C₆H₃Br₂), 107(C₆H₅NO)。

ニトロベンゼンと2,4-ジブロモアニリンとから2,4-ジブロモアゾベンゼンを得、これを酢酸中過酸化水素で酸化して3を導いた。この方法で得た3のIRは、1と臭素との反応で得られた生成物のIRと一致した。

3 結果と考察

1と臭素との反応で、2のほかに4ができると報告されたが[1], 4はできなく3の生成が認められた。

1と臭素との等モル反応および1に対し2倍モルの臭素を用いた反応からは、未反応の1が回収されたが、4倍モル以上の臭素を使用すると1は全まったく回収されなかった。1に対して臭素の添加量が多くなると、2の収率が低くなって3の収率が上昇し、モル比(臭素/1)が10になると3の収率が2の収率を上まわった(図1)。

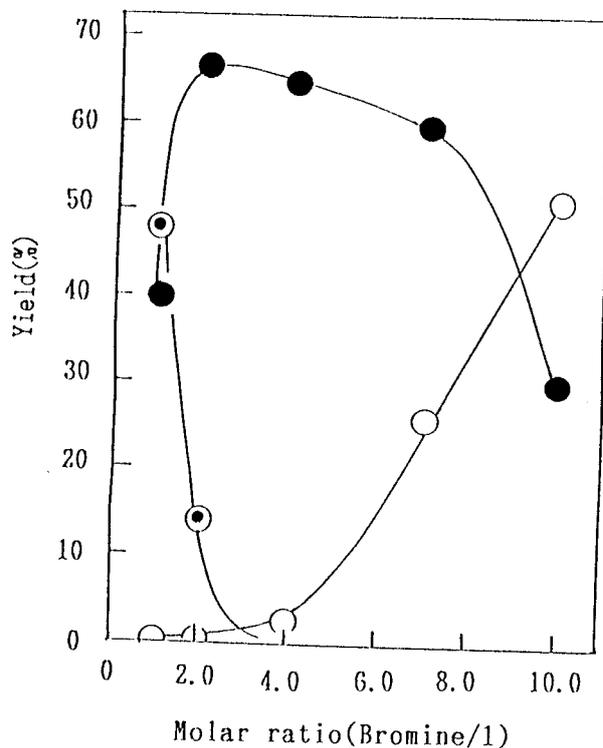


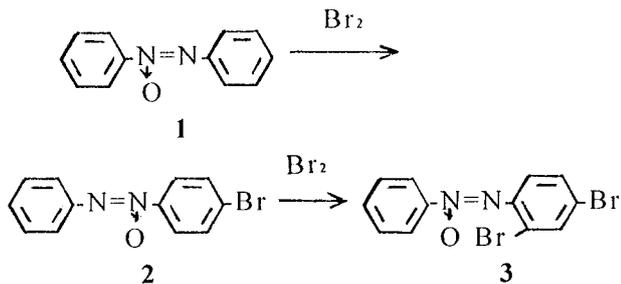
Fig. 1 The reaction of azoxybenzene with bromine

Azoxybenzene(0.01 mol) was boiled with bromine in acetic acid (15 ml) for 4 h.

- : 4-Bromo ONN-azoxybenzene (2)
- : 2,4-Dibromo-ONN-azoxybenzene (3)
- ⊙ : Recovered azoxybenzene (1)

2と臭素の混合物を酢酸中80 °Cで3時間加温すると、単離収率で1%の3が得られ、98%の2が回収されたので、3は2がさ

らに臭素化されて生成したと思われる。



1 と臭素との反応で, FeCl₃ および FeBr₃ が 2 の収率におよぼす影響を表 1 に示す。1 と臭素の等モルを反応において 10 分の 1 モルの FeCl₃ 加えると, FeCl₃ 無添加の

Table 1 Bromination of azoxybenzene in the presence of iron chloride(II) or iron bromide(II)

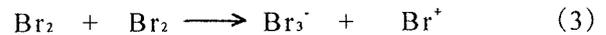
Entry	Reactant ratio 1 : Br ₂	Catalyst FeX ₃ (mol)	Product(%)		Recovery(%) 1
			2	3	
1	1 : 1	none	40	trace	48
2	1 : 1	FeCl ₃ , 0.001	46	0.5	44
3	1 : 1	FeCl ₃ , 0.01	36	12	46
4	1 : 1	FeBr ₃ , 0.001	40	0.0	52
5	1 : 2	none	65	trace	13
6	1 : 2	FeCl ₃ , 0.001	74	0.5	12
7	1 : 2	FeBr ₃ , 0.001	58	0.4	13

Azoxybenzene(0.01 mol) was boiled with bromine in acetic acid (15 ml) for 4 h.

ときより 2 と 3 の収率がわずかに向上した (Entry 1, Entry 2). 1 と等モル FeCl₃ 用いて臭素化すると, 2 の収率は 10 分の 1 モルの FeCl₃ を添加したときより 10% 低くなったが, 3 の収率は高くなった (Entry 2, Entry 3). FeCl₃ の添加量が多くなると, 2 と臭素との反応も促進されて 3 の収率が高くなったと考えられる。1 と臭素との反応に FeBr₃ を加えると, 2 の収率は無添加のときと変わらず 3 の生成は認められなかった (Entry 1, Entry 4). 1 に対して 2 倍モル臭素を用いると, 等モル反応の場合より 2 の収率がほぼ 25% 上昇した (Entry 1, Entry 5). この反応に 10 分の 1 モルの FeCl₃ を添加すると, 2 の収率は向上したが, 同じ反応条件で FeBr₃ を添加すると,

ルイス酸無添加のときより 2 の収率がやや低くなった (Entry 5, Entry 6, Entry 7). 1 に対して 2 倍モルの臭素を用い, 1 の 10 分の 1 モルの FeCl₃ を加えたときの 2 の単離収率は 74% であって, Beh[1] が得た 2 の収率を 24% 上まわった。

臭素化を行う際にしばしば FeCl₃ や FeBr₃ が触媒として用いられてきた。臭素に FeCl₃ あるいは FeBr₃ を混合したときまたは臭素が単独で存在するときは, それれ次のような反応が進んで平衡に達し, 臭素カチオンが発生する [5]. 触媒として FeCl₃ を用いると, 式 (1) が式 (2) および式



(3) に比べて平衡が速く右側に移動したために, 反応系に多く臭素カチオンが存在することになり, 1 の臭素化が促進されて 2 の収率が高くなったと推定される。

参考文献および脚注

- [1] A. Angelli, B. Valori, A. Atti, *accad. Lincei*, **21**, I 155 (1911); *Chem. Abstr.* **6**, (1912).
 [2] L. C. Behr, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3672 (1954).
 [3] A. Lachmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **24**, 1178 (1902).
 [4] 図 1 およ表 1 に示された収率は, 2 と 3 の混合物の質量と GC% とから算出されたものである。
 [5] 上尾庄次郎, "有機合成化学反応" [上], 広川書店 (1975) p16.

(受理 平成 10 年 8 月 25 日)

