

## 5-ブロムサリチル酸の合成法

浅岡 忠知・島崎長一郎・松原 和義

## The Preparation of 5-Bromo Salicylic Acid

Tadatomo ASAOKA・Choichiro SHIMASAKI  
Kazuyoshi MATSUBARA

5-Bromo salicylic acid was prepared from salicylic acid and bromine using various solvents such as carbon tetrachloride, carbon disulfide, benzene, acetic acid and iron powder or gritty antimony as halogen carrier.

As the result obtained, combination of carbon tetrachloride solvent and antimony catalyst which hither-to has not been used, showed considerable enhanced yield.

## 1. 緒 言

5-ブロムサリチル酸は従来より、いろいろな方法<sup>1)~4)</sup>にて合成されている。著者らは比較的入手し易い溶媒、触媒などについて検討したところ、高収率で得られる合成条件を見出し、これを新合成法として提案した<sup>5)</sup>。本報はこの提案を行なうにいたった基礎的データが未発表であるので、これらについて報告する。

## 2. 実験方法

内容 500 ml の四つ口フラスコにカキマゼ機、滴下漏斗、温度計および還流冷却器を取り付け、冷却器の上端は臭化水素吸収装置にゴム管で接続してある。四つ口フラスコにサリチル酸 27.6 g (0.2 mol) 金属触媒 4.0 g と溶媒 90 ml を入れ、温度を 70°C にし、かきまぜながら臭素 32.0 g (0.2 mol) を溶媒 50 ml に溶かした溶液を滴下漏斗から 3 時間かけて滴下する。加え終わってからさらに 3 時間かきまぜを続ける。反応混合物を 70~80°C の温水で良く洗浄する。口過物はメタノール 200 ml に溶解し、未溶解の金属触媒粒などを除去するため、再度口過し、口液に水 70~100 ml を加え、室温にして 1 時間内外静置後、生成物を吸引口過し、これをメタノール-水系溶媒にて 2~3 回折出、精製すれば純粋な白色針状結晶となる。

## 3. 実験結果と考察

著者らは文献に示されている方法にて追試を行なったところ、酢酸では 3,5-ジブロム化物が主として生成するし、それとの分離精製が困難である。硫酸は反応後の取り扱いが困難であり、ジブロム化物も副生する。結局、いづれも好結果が得られなかった。なお、水を溶媒として使用した場合には主として、3,5-ジブロムサリチル酸が 50~60% の収率で得られた。表 1 に 2 に示した方法を含めて各種条件下で合成した場合の収率、融点の一例を示した。

この結果より、普通ハロゲン化触媒として使用される鉄粉よりもアンチモン粒の方が収率として約 30% 以上増大することが判った。

溶媒の影響については四塩化炭素、二硫化炭素などは臭素と反応しないが、ベンゼンでは臭化ベンゼンを生成するので、表 1 で示したようにベンゼン溶媒中での収率は低いことが判る。

これを鉄触媒を例にして考えるとつぎのようにいえる。一般に芳香核への臭素化はつぎの 4 段階を経由する反応機構をとるといわれている。

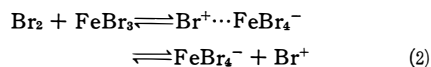
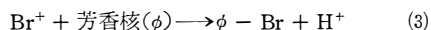


表1 各種合成条件下での収率<sup>\*1</sup>, 融点

実験番号	合 成 条 件			収量(g)	収率(%)	融点(°C)
	溶 媒	触 媒	反応温度(°C)			
3	CCl <sub>4</sub>	Fe	70	23.5	53.8	163 ~165
7	CCl <sub>4</sub>	Sb	70	30.2	69.2	162.5~164.5
9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Fe	70	11.3	25.9	163 ~165
10	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Sb	70	21.0	48.1	162 ~165
11	CS <sub>2</sub>	Fe	45	20.6	47.2	163 ~165
12	CS <sub>2</sub>	Sb	45	31.9	73.1	162.5~165

\*1 表中の収量, 収率は粗生成物のもので, 精製することにより30%内外損失する。



溶媒の極性により, (2)式が異なる。すなわち, 無極性溶媒中では  $\text{Br}^+ \cdots \text{FeBr}_4^-$  の形でかなり大きな錯体を形成し, この錯体が芳香核を攻撃すると考えられ, 酢酸のような極性溶媒中では裸の  $\text{Br}^+$  が切り離され, これが反応試薬となるために反応性に富み, 二臭化物の生成が行なわれ易いと考えた方が定性的に良く説明出来る。本合成条件においては著者らの別の研究における塩化ベンゾイルの金属による自己縮合の反応の場合<sup>6)</sup>と同様に, 使用金属の大部分が回収される。また臭化アンチモン単独では反応しなかった。これら二つの事実から金属表面上の最適位置(活性点)に生成(担持)した金属ハロゲン物化, すなわち, 金属ハロゲン化物—金属系触媒の触媒作

用であると考えるのが妥当である。

最後に実験の一部を担当して戴いた宮島晃修士に感謝致します。

#### 文 献

- 1) Cahours, Ann. Physik [3]13, 99 (1845)
- 2) H.K. Silk, J. Chem. Soc. 85 1228 (1904)
- 3) U. Kopemschm, Ber. 44, 428 (1911)
- 4) L.C. Schultze, Ber 38. 3294 (1905)
- 5) 浅岡忠知, 島崎長一郎, 宮島晃, 有機合成化学協会誌, 29, 1076 (1971)
- 6) 浅岡忠知, 作道栄一, 横堀博則, 田中茂樹 工化, 74, 1855 (1971)