

2,5-ジブロモテレフタル酸の合成

永 田 実

Synthesis of 2,5-Dibromoterephthalic Acid

MINORU NAGATA

The preparation of 2,5-dibromoterephthalic acid was investigated. The acid is expected to be useful as a copolymer component or additives for flame retardant fibers.

Terephthalic acid was brominated in a presence of fuming sulfuric acid and iodine as a catalyst under mild conditions. The operation of the purification procedure of 2,5-dibromoterephthalic acid from brominated mixtures were performed.

I 緒 言

2,5-ジブロモテレフタル酸は共重合用モノマーとしてあるいは添加剤として、ポリエステル¹⁾やポリアミドなどの縮合系繊維高分子の難燃化に利用されることが期待される。臭素原子の難燃効果は、塩素原子の約2倍とされており²⁾、とくに反応型難燃剤としての効果が期待される。

2,5-ジブロモテレフタル酸の合成法については、2,5-ジブロモ-*p*-シメンと塩酸とを180°Cで加熱する方法³⁾、2,5-ジブロモ-4-メチル安息香酸を過マンガン酸カリウムで酸化する方法⁴⁾、あるいは2,5-ジブロモ-1,4-ビストリブロモメチルベンゼンを濃硫酸と加熱する方法⁵⁾などがある。これらの合成法は、いずれも対応するキシレン誘導体の酸化または加水分解によっている。キシレン誘導体のブロム化と、その生成物の酸化または加水分解との二工程が少なくとも必要なこれらの合成法においては、手間がかかり、収率も低下するのではないかと考えられる。たとえば、秋吉ら⁶⁾はモノクロテレフタル酸を得る目的で、*p*-シメンのクロル化により得た2-クロロ-*p*-シメンの過マンガン酸カリ、または重クロム酸カリによる酸化を試みたが良好な結果を得ていない。

ところで、Rupp⁶⁾はヨウ素を触媒として発煙硫酸の存在下でテレフタル酸からテトラブロモテレフタル酸を合成する時の副生成物として低ブロム化物が生成することを報告している。そこで本研究では、この反応条件をさらに検討した結果、テトラブロモテレフタル酸の合成の場合よりも反応条件をより温和にするこ

とにより、2,5-ジブロモテレフタル酸を主生成物とするブロム化物が比較的好収率で得られることを見出した。またエステル化を利用することにより、2,5-ジブロモテレフタル酸を容易に単離できることが判明したので、これらの結果について以下に報告する。

II 実験, 結果および考察

2.1 テレフタル酸のブロム化

緒言でも述べたように、Rupp⁶⁾がヨウ素を触媒として発煙硫酸の存在下でテトラブロモテレフタル酸を得ているので、この合成条件を参考にして次のように行なった。

すなわち、500ml 4ツ口フラスコにテレフタル酸60g (0.0360mol)、ブロム80g (0.050mol)、濃硫酸150g、無水硫酸50g、触媒としてヨウ素2gを仕込む。攪拌下に油溶を約100°Cまで加温する。反応容器内ではやがてブロムの還流が始まる。ブロムの還流は最初は激しいが次第にゆるやかになり、5hr程度でほぼ終りに近づく。この間反応容器内の温度は約70°Cに保たれ、ブロムが徐々に無水硫酸に吸収されていく。ブロムの還流がほぼ終ると、反応容器内の温度は徐々に高くなっていく。そこで約4hrかけて70°Cから150°Cまで昇温する。ついで150°Cで20min保つ。反応終了後、放冷し、反応混合物を氷水中に注加すると、固体となって生成物が析出する。これを濾別し、水で十分洗浄し、80°Cで10hr減圧乾燥した。収量65g。

2.2 ブロム化テレフタル酸の分離

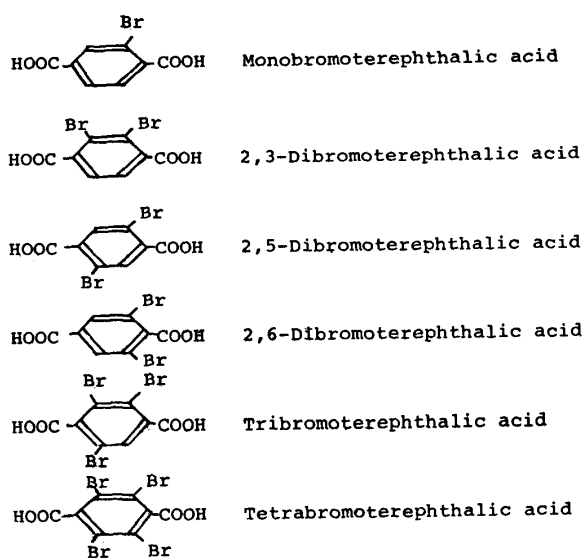
次に上で得た固体生成物65gを10%水酸化ナトリウム水溶液500mlに加えていく。この時このアルカ

り水溶液に不溶の物質が存在したのでこれを濾別した。この不溶性物質は 8.3g 存在し、元素分析などからヘキサブロモベンゼンであることを確認した。濾液にはブrom化テレフタル酸および未反応のテレフタル酸のそれぞれのアルカリ塩が溶けこんでいると考えられるので、これに希塩酸を徐々に加えてこの液を酸性にして遊離のジカルボン酸を析出させ、これを濾別し、大量の水でくり返し洗浄後、80°Cで 10hr 減圧乾燥した。収量 56g。

このジカルボン酸の中には未反応のテレフタル酸が含まれている可能性があるため、これをメタノールおよびエーテルで抽出を試みたところ、テレフタル酸と考えられる未抽出物質は 3g しか得られなかった。この結果から、テレフタル酸のブrom化テレフタル酸への転化率はかなり高いことが推定される。

2.3 ブrom化テレフタル酸のエステル化

上記反応混合物から 2,5-ジブrom化テレフタル酸を単離するのは、これをジエステル化する方法によって行なった。すなわち、ブrom化テレフタル酸には次のような生成物が考えられるので、これを硫酸とメタノールでエステル化する方法をとった。



エステル化の条件は、テレフタル酸の硫酸とメタノールによるエステル化の方法⁷⁾に準じて行なった。すなわち 2.2 で得たブrom化テレフタル酸 56g をメタノール 400ml に溶解し、80g の濃硫酸を加え 3hr 還流を行ない、反応終了後室温まで冷却した。その結果、メタノールに不溶のエステル化物が析出するので、これを濾別し、メタノールと水で十分洗浄した。減圧乾燥後の収量は 46g であった。ここでテトラブrom化テレフタル酸は、オルト位に存在する 2 個のブrom原子の立体障害のため、この条件下ではエステル化

されないと考えられる。また同じような理由から、トリブrom化テレフタル酸、2,6-ジブrom化テレフタル酸も、2 個のブrom原子がオルト位にあるカルボキシ基はエステル化されないために、モノメチルエステルすなわち酸性エステルであると考えられる。それ故、ジメチルエステル化されるのは、モノブrom化テレフタル酸、2,3-ジブrom化テレフタル酸および目的物の 2,5-ジブrom化テレフタル酸であろう。テトラブrom化テレフタル酸および 2 個の酸性エステルはメタノールに可溶⁶⁾であり、濾液中に存在するものと思われるが、念のため上記のエステル化物から 5%水酸化ナトリウム溶液で抽出除去を試みたところ、抽出物はほとんど無量であった。このジエステル混合物の組成を調べるためガスクロマトグラフによる分離を検討した。ガスクロマトグラフ装置は島津製作所製 GC-4 CPT 型で、分離カラムには DEG-Polyester (15%セライト 545) を充填した 3mmφ×2m ステンレスカラムを使用した。なお試料は固体であるのでこれをクロロホルムに溶解させ分析に供した。その結果、図 1 に示されているようなクロマトグラムを得た。これからわかるように溶媒のクロロホルムを除いて 2 個のピークが観察された。この 2 個のピークが 3 個のジエステルのいずれかに相当するものと思われ、2,3 および 2,5-ジブrom化テレフタル酸のジメチルエステルは異性体であるので、保持時間が接近し、ピークが重なっていることも考えられる。そこでこのピークを同定するために、このものの元素分析を行な

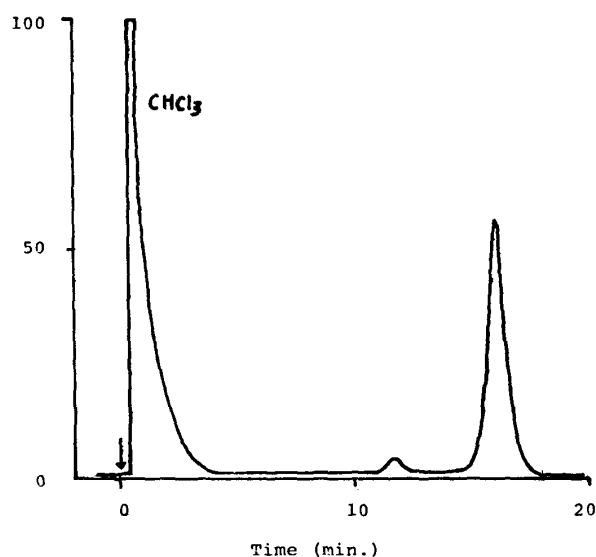


Fig. 1 Gas chromatogram of diesters of brominated terephthalic acid. Separation column, DEG-polyester (2m×3mmφ) at 215°C; Carrier gas, He at a rate of 50 ml/min.; Detector, TCD.

ったところ次の結果を得た。C : 33.29%, H : 2.38 %, Br 45.00%。これはジブロモテレフタル酸ジメチルエステルの計算値と良く一致している。(C₁₀H₈O₄Br₂としての計算値 C : 34.09%, H : 2.27%, Br 45.45%。このことからこの混合物中にはモノプロモジメチルエステルは含まれてなく、2,3および2,5-ジブロモテレフタル酸ジメチルの2個のピークであると考えられる。2,3-ジブロモテレフタル酸が2,5-ジブロモテレフタル酸よりも立体的な影響を考慮するとかなり生成し難いので、小さい方のピークが2,3-ジブロモテレフタル酸であることが推定される。この2個のピークの面積比は7/93であったが、メタノールによりくり返し再結晶を試みたところ、はじめの小さなピークが小さくなり、こん跡程度にまでなった。こうして純粋な2,5-ジブロモテレフタル酸ジメチルエステルが得られた。元素分析値 実測値 C : 33.91%, H : 2.47%, Br 45.26% C₁₀H₈O₄Br₂としての計算値 C : 34.09%, H : 2.27%, Br 45.45 %

融 点 143~144°C

なおこの2,5-ジブロモテレフタル酸ジメチルエステルは新規物質である。

2,5-ジブロモテレフタル酸はこのジメチルエステルを20%水酸化ナトリウム水溶液で1hr 還流加熱させてけん化し、さらにメタノール-水(重量比 50:50)混合溶液から再結晶をくり返して精製した。収量40g

元素分析値 実測値 C ; 30.11%, H ; 1.42%
Br 48.92% C₈H₄O₄Br₂としての計算値
C ; 29.63%, H ; 1.23%, Br 49.38%

このようにして得た2,5-ジブロモテレフタル酸の収率はテレフタル酸をもとにして34%であった。

さらに収率を上げるためにたとえば、テレフタル酸に対して無水硫酸の量を多くしたり、反応温度を高くしたり、反応時間を長くするなど、反応条件を2.1の条件よりも激しくすると、テトラブロモテレフタル酸

が主生成物となったり、あるいはヘキサブロモベンゼンの生成が多くなったりした。また無水硫酸を用いずに濃硫酸のみでブロム化を行なったり、無水硫酸の量を減らしてブロム化を検討したが、いずれもブロムが無水硫酸に吸収されないためか、反応温度が上がらずブロム化物はほとんど得られなかった。

Ⅲ 要 約

共重合生成物あるいは添加剤として、繊維高分子材料の難燃化に有用と考えられる、2,5-ジブロモテレフタル酸の合成について検討を加えた。

ヨウ素を触媒として発煙硫酸の存在下でテレフタル酸のブロム化を行なった結果、温和な条件でブロム化を行なうと、2,5-ジブロモテレフタル酸が満足すべき収率で得られることが判明した。またブロム化生成物からエステル化法により、2,5-ジブロモテレフタル酸を容易に単離、精製できた。

本研究にご指導たまわった京都工芸繊維大学内野規人教授ならびに清造 剛助教授に深く感謝します。

(1977年7月29日受理)

文 献

- 1) B. J. Eisenberg, E. D. Weil ; *Tex. Chem. Colorist.*, **6**, 257 (1974).
- 2) J. W. Lyons ; "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", Wiley. Inter., p. 370(1970).
- 3) Ad. Claus ; *Chem. Ber.*, **13**, 904 (1880).
- 4) B. Schultz ; *Chem. Ber.*, **18**, 1762 (1885).
- 5) Gen. Aniline works; U. S. P. 1867766 (1928).
- 6) E. Rupp ; *Chem. Ber.*, **29**, 1626 (1896).
- 7) J. Tomazewski, M. Wajnryb, A. Zawdzki ; *Chem. Abstr.*, 4074 (1956).
- 8) 秋吉三郎, 岡村陸彦, 橋本静信 ; 工化, **57**, 214 (1954).