

Über Bromierungen mit Dibromoisocyanursäure unter ionischen Bedingungen, 1. Mitt.:

Monobromierungen

Von

W. Gottardi

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Dezember 1967)

Dibromoisocyanursäure (*DBI*) — in konz. Schwefelsäure gelöst — zeichnet sich durch eine besondere Bromierungsfähigkeit von aromatischen Verbindungen mit stark desaktivierenden Gruppen (Substituenten 2. Ordnung) aus. Ihre Verwendbarkeit bei Monobromierungen sowie die Abhängigkeit der äußerst kurzen Reaktionszeiten von den Reaktionsbedingungen werden beschrieben. Ein Vergleich mit anderen Bromierungsmethoden bzw. Bromierungsmitteln (aus der Klasse der N—Br-Verbindungen) zeigt die große Überlegenheit der *DBI*.

Dibromoisocyanuric acid (*DBI*) in conc. sulfuric acid has been found to be a powerful brominating agent for aromatic compounds having strongly deactivating substituents. The use of *DBI* for monobromination and the dependence of the very high reaction rate on the reaction conditions is described. Comparison with other brominating methods and agents of the N—Br-type shows the superiority of *DBI*.

In der Klasse der N—Br-Verbindungen stellt die Dibromoisocyanursäure (*DBI*) einen der jüngsten Vertreter dar. Die Verbindung, die im wäßrigen System aus Dilithiumcyanurat und Brom dargestellt werden kann, hat einen Bromgehalt von 55,7% und weist mit einem Zersetzungspunkt von über 300° C eine für N—Br-Verbindungen ungewöhnlich hohe thermische Stabilität auf¹.

¹ W. Gottardi, Mh. Chem. 98, 507 (1967).

Es zeigte sich nun, daß *DBI*, in konz. Schwefelsäure gelöst, ungewöhnlich stark bromierend auf aromatische Verbindungen mit desaktivierenden Substituenten wirkt. So wird zum Beispiel Nitrobenzol in einstufiger Reaktion bei Zimmertemperatur zum Pentabromnitrobenzol bromiert. *DBI* kann aber auch für Monobromierungen verwendet werden, worüber in dieser Arbeit berichtet wird. Die Einführung von mehr als einem Bromatom führt — mit Ausnahme von Perbromierungen — nicht zu reinen Substanzen. Perbromierungen werden Gegenstand einer späteren Arbeit sein.

Über die Kernbromierung von Aromaten mit stark desaktivierenden Gruppen sind in der Literatur nicht allzu viele Beispiele zu finden. Neben der Verwendung von Brom in Gegenwart von Katalysatoren hat sich, vor allem für besonders reaktionsträge aromatische Verbindungen wie *m*-Dinitrobenzol, unterbromige Säure in mineralsaurer Lösung bewährt². In einer erst vor 3 Jahren erschienenen Arbeit wurde über die Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in halbkonz. Schwefelsäure berichtet, die u. a. die Monobromierung von Nitrobenzol gestattet³.

Als Reaktionsmedium für die hier zu besprechenden Bromierungen mit *DBI* wurde konz. Schwefelsäure verwendet, welche sowohl als Lösungsmittel als auch als Katalysator diente. *DBI* allein wirkt auf die untersuchten Substanzen nicht bromierend.

Das Reaktionsprodukt war im Falle stark desaktivierter Verbindungen, wie Benzoesäure, Nitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol und *m*-Dinitrobenzol, sehr rein und, wie zu erwarten, in *m*-Stellung substituiert, die Ausbeuten lagen bei 90% der Theorie.

Weniger stark desaktivierte Verbindungen, wie Benzaldehyd, Acetophenon und Benzophenon, hingegen lieferten keine reinen Produkte. Immerhin gelang es, *m*-Bromacetophenon in 42% Ausbeute zu isolieren.

Die Bromierung ist selektiv auf den aromatischen Kern gerichtet. Aliphatische Seitenketten, wie die Methylgruppe des 2,4-Dinitrotoluols sowie die Acetylgruppe des Acetophenons, werden nicht bromiert. Allerdings ist im letzteren Falle konz. Schwefelsäure als Reaktionsmedium erforderlich. Bei Verwendung von 70proz. Schwefelsäure enthielt das Reaktionsprodukt eine zu Tränen reizende Substanz, die in konz. Schwefelsäure nicht auftrat.

Mit 1,3,5-Trinitrobenzol fand auch unter extremen Bedingungen (Oleum, 100° C) keine Reaktion statt. In gleicher Weise konnten auch Pyridin, Pyridin-*N*-oxid, Triphenylamin und Triphenylphosphin nicht bromiert werden.

Sämtliche Bromierungen wurden bei Zimmertemperatur und in homogener Lösung durchgeführt. Da jedoch die Reaktion bei der

² *D. H. Derbyshire* und *W. A. Waters*, *J. chem. Soc.* **1950**, 573.

³ *F. L. Lambert*, *W. D. Ellis* und *R. J. Parry*, *J. Org. Chem.* **30**, 304 (1965).

Monobromierung nicht stehenbleibt, muß die genau berechnete Menge des Bromierungsmittels zur Lösung der zu bromierenden Verbindung gegeben werden, und nicht umgekehrt.

Eine Ausnahme bildet *m*-Dinitrobenzol, das in konz. Schwefelsäure auch bei Überschuß an Bromierungsmittel nur Monobromierung erleidet, während in Oleum die Reaktion bis zur Perbromierung führt.

Da die Löslichkeit von *DBI* in konz. H_2SO_4 nur 5% beträgt, kann bei größeren Ansätzen zur Einsparung von Schwefelsäure festes *DBI* teilweise zur Lösung des Aromaten gegeben werden. Es waren dadurch keine Einbußen an Reinheit und Ausbeute festzustellen.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegossen, filtriert und die entstandene Cyanursäure mit verdünnter NaOH vom Bromierungsprodukt getrennt. Im Falle der Alkalilöslichkeit bzw. der öligen Konsistenz des Reaktionsproduktes wurde mit Äther, in dem Cyanursäure unlöslich ist, extrahiert.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr abhängig von der Konzentration der verwendeten Säure, wobei mit der Abnahme des Wassergehaltes die Reaktionsgeschwindigkeit stark zunimmt.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Reaktionszeit

a) Von der Säurekonzentration:

(2,4-Dinitrotoluol, 20° C)

% H_2SO_4	Zeit (Min.)
95,8	20
98,3	8
99,6	1

b) Von der Temperatur:

(Nitrobenzol in 95,8proz. H_2SO_4)

Temp.	Zeit (Min.)
0° C	45
20° C	5
50° C	1

c) Vom Substrat:


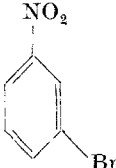
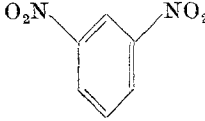
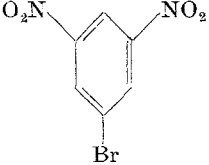
(20° C, 95,8proz. H_2SO_4)

Substrat	Zeit (Min.)
<i>m</i> -Dinitrobenzol	24
2,4-Dinitrotoluol	20
Nitrobenzol	5
Benzoessäure	1

Tab. 1 zeigt einen Vergleich der Reaktionszeiten für Monobromierungen bei verschiedenen Säurekonzentrationen, Temperaturen und Substraten. Als Reaktionszeit wurde die Zeit verstanden, die verstrich bis die Reaktionsmischung nicht mehr oxydierend war, wobei die Reaktionspartner in genau stöchiometrischen Mengen eingesetzt wurden.

Ein Vergleich der wesentlichsten Reaktionsdaten einiger Bromierungsmethoden von Mononitro- und *m*-Dinitrobenzol zeigt die große Überlegenheit der Bromierung mit *DBI* (Tab. 2).

Tabelle 2. Monobromierungen von Mono- und *m*-Dinitrobenzol

	→			
1. Br ₂ , Fe ⁵	120° C	1,5 Stdn.	85%	
2. <i>NBS</i> *, H ₂ SO ₄ (50%) ³	85° C	3 Stdn.	70%	
3. <i>DBI</i> ** ⁴ , H ₂ SO ₄ (96%)	20° C	5 Min.	88%	
	→			
1. Br ₂ , H ₂ SO ₄ , Ag ₂ SO ₄ ²	100° C	11 Stdn.	52%	
2. <i>DBI</i> ** ⁴ , 15proz. Oleum	20° C	1 Min.	86%	

* *NBS* = N-Brom-succinimid.

** *DBI* = Dibromoisocyanursäure.

Anstelle von konz. Schwefelsäure eignet sich auch konz. (70proz.) Perchlorsäure als Reaktionsmedium für Monobromierungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch bedeutend geringer als in konz. H₂SO₄. Für Nitrobenzol zum Beispiel ergab sich in 70proz. HClO₄ eine Reaktionszeit von 5 Stdn., während sie in konz. H₂SO₄ nur 5 Min. beträgt.

Hochkonz. Salpetersäure, in der *DBI* ausgezeichnet löslich ist, scheidet infolge ihrer nitrierenden Wirkung auf aromatische Verbindungen aus. *m*-Dinitrobenzol, das gegen dieses Reaktionsmedium resistent ist, wurde außerdem sogar bei Verwendung von wasserfreier Salpetersäure nicht bromiert.

Trifluoressigsäure als eine der stärksten organischen Säuren löst *DBI* nur sehr schlecht und ist in ihrer katalysierenden Wirkung der Schwefelsäure bedeutend unterlegen. 3täg. Rühren einer Suspension von *DBI* in Trifluoressigsäure (5facher Überschuß an *DBI*) bewirkte bei Nitrobenzol nur Monobromierung.

⁴ L. Horner und E. H. Winkelmann, Angew. Chem. 71, 349 (1959).

⁵ J. R. Johnson und C. G. Gauerke, Org. Synth. Coll. Vol. I (2. Aufl.), 123 (1956).

Oleum, Fluorsulfonsäure und wasserfreie Perchlorsäure stellen die wirksamsten Reaktionsmedien dar und sind vor allem für Perbromierungen geeignet. Reaktionszeiten von weniger als einer Minute, wie sie z. B. bei der Monobromierung einer so reaktionsträgen Verbindung wie *m*-Dinitrobenzol in Oleum beobachtet wurden, weisen auf ihre hervorragenden katalytischen Eigenschaften hin.

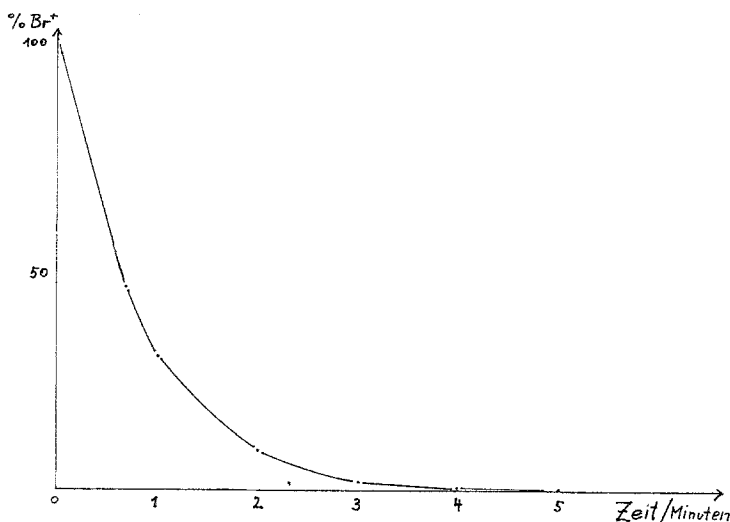


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Monobromierung von Nitrobenzol mit *DBI* (95,8proz. H_2SO_4 , $20^\circ C$)

Bei der Prüfung anderer N—Br-Verbindungen auf ihre Verwendbarkeit als Bromierungsmittel in konz. H_2SO_4 zeigte sich, daß vor allem N-Bromsuccinimid und Bromantin (1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin) neben *DBI* dafür geeignet sind. N-Bromacetamid, N-Bromcaprolactam und N,N-Dibromtoluolsulfonamid erleiden hingegen in konz. H_2SO_4 augenblicklich Zersetzung. Während jedoch Lösungen von *DBI* und Bromantin unbegrenzt haltbar sind, zersetzt sich auch *NBS* langsam unter Bromentwicklung.

In den beiden Diagrammen (Abb. 1 und 2), die die jodometrisch ermittelte Abnahme der Reaktionslösung an positivem Brom bei der Monobromierung von Nitrobenzol in konz. H_2SO_4 zeigen, sind bedeutende Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen *NBS*, Bromantin und *DBI* festzustellen. So ist bei Verwendung von *DBI* die Reaktion nach 5 Min. beendet, während sie mit Bromantin ungefähr 40 Stdn. und mit *NBS* über 50 Stdn. benötigt.

Eine Erklärung für die ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit der Dibromoisocyanursäure bei Bromierungen unter ionischen Bedingungen

dürfte in einer starken Polarisierung der N—Br-Bindung liegen. Im Gegensatz dazu ist der annähernd unpolare Charakter der N—Br-Bindung im *NBS* bewiesen und wird auch als Ursache für die ausgezeichnete Verwendbarkeit bei Bromierungen unter radikalischen Bedingungen angesehen⁴.

Zusammenfassend kann *DBI* als ein ausgezeichnetes Bromierungsmittel für Aromaten mit stark desaktivierenden Substituenten bezeichnet

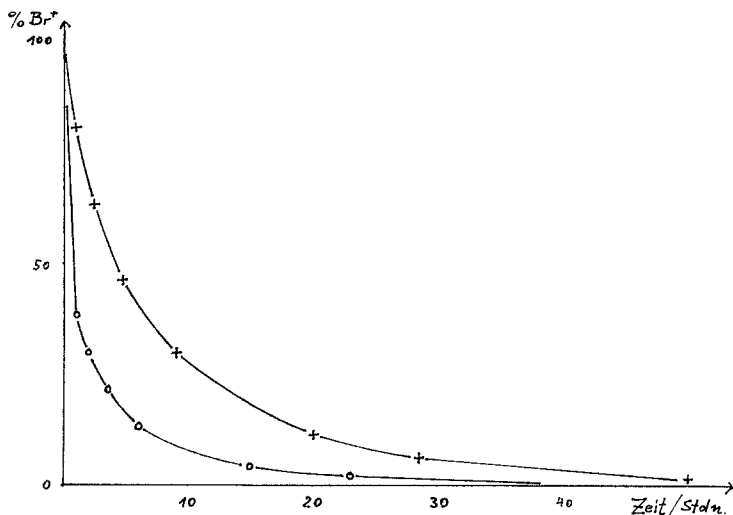


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Monobromierung von Nitrobenzol mit *NBS* (+ + +) und Bromant ($\circ \circ \circ$) (95,8proz. H_2SO_4 , 20°C)

werden. Obwohl die Reaktion nicht bei einer Monobromierung stehenbleibt, ist es möglich, durch genau stöchiometrische Ansätze die Monobromderivate in reiner Form zu erhalten. Durch die Wahl des Reaktionsmediums besteht die Möglichkeit, die Reaktionszeiten bei Zimmertemperatur im Bereich zwischen 1 Min. und mehreren Stunden zu variieren.

Weitere Vorteile sind das Fehlen von Nebenreaktionen, z. B. Seitenkettenbromierung, gute Ausbeuten, leichte Aufarbeitung der Reaktionsprodukte sowie keine Geruchsbelästigung durch Brom und Bromwasserstoffsäure.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden bei Zimmertemp. ausgeführt. Die verwendete konz. Schwefelsäure hatte einen Gehalt von 95,8%. Die Identität der Bromierungsprodukte wurde durch Vergleich der Schmelzpunkte und IR-Spektren sowie durch den Mischschmelzpunkt (keine Depression) mit anderen, nach Literaturangaben dargestellten Proben sichergestellt.

Monobromierung von Nitrobenzol

Zu 2,46 g Nitrobenzol (0,02 Mol) in 10 g konz. Schwefelsäure wurde unter Rühren (Magnetrührer) eine Lösung von 2,9 g *DBI* (0,01 Mol) in 50 g konz. Schwefelsäure gegeben. Nach 15 Min. Stehen bei Zimmertemp. wurde auf Eis gegossen, der kristalline Niederschlag abgesaugt, einige Min. mit verd. NaOH digeriert, neuerlich filtriert und mit Wasser gewaschen. Ausb. (nach Trocknen im Vak. über P_2O_5): 3,75 g *m*-Bromnitrobenzol (88% d. Th.), Schmp. (aus Alkohol): 54° C (Lit.²: 55—56° C).

Monobromierung von 2,4-Dinitrotoluol

Zu 1,82 g 2,4-Dinitrotoluol (0,01 Mol) in 20 g konz. Schwefelsäure wurde eine Lösung von 1,45 g *DBI* (0,005 Mol) in 25 g konz. Schwefelsäure gegeben und nach 30 Min. Stehen auf Eis gegossen.

Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie beim Nitrobenzol angegeben. Ausb. 2,54 g 6-Brom-2,4-dinitrotoluol (97% d. Th.), Schmp. (aus Alkohol) 58° C (Lit.²: 57,5—58° C).

*Monobromierung von m-Dinitrobenzol**a) DBI in konz. Schwefelsäure gelöst*

Zu 1,68 g *m*-Dinitrobenzol (0,01 Mol) in 15 g konz. H_2SO_4 wurden 1,45 g *DBI* (0,005 Mol) in 25 g konz. Schwefelsäure gegeben. Nach 45 Min. Stehen wurde, wie beim Nitrobenzol angegeben, aufgearbeitet. Ausb. 2,12 g 1,3-Dinitro-5-brombenzol (86% d. Th.), Schmp. (aus Alkohol) 77° C (Lit.²: 77° C).

b) DBI in konz. Schwefelsäure suspendiert

Zu 3,36 g *m*-Dinitrobenzol (0,02 Mol) in 20 ml konz. H_2SO_4 wurden 2,9 g *DBI* (0,01 Mol) in fester Form zugegeben und 45 Min. gerührt, wobei alles in Lösung ging. Die Aufarbeitung ergab 4,25 g 1,3-Dinitro-5-brombenzol (86% d. Th.).

c) In 15proz. Oleum

Es wurde wie in a) vorgegangen, die beiden Reaktionspartner jedoch in je 15 ml Oleum (15%) gelöst. Nach 5 Min. wurde auf Eis gegossen und aufgearbeitet. Ausb. 2,16 g 1,3-Dinitro-5-brombenzol (87,4% d. Th.).

Bei allen drei Methoden, auch bei Verwendung von sorgfältigst gereinigten Ausgangssubstanzen, ist bei der Monobromierung von *m*-Dinitrobenzol eine geringe Zersetzung unter Bromentwicklung festzustellen.

Monobromierung von Benzoesäure

Zu 2,44 g Benzoesäure (0,02 Mol) in 20 g konz. H_2SO_4 wurden unter Rühren 2,9 g *DBI* (0,01 Mol) in 50 g konz. H_2SO_4 gegeben. Nach 10 Min. wurde auf Eis gegossen, filtriert, gewaschen und getrocknet. Extraktion mit Äther (zur Abtrennung der unlöslichen Cyanursäure) und Eindampfen im Vak. ergab 3,72 g *m*-Brom-benzoesäure (92% d. Th.). Schmp. (Methanol/ H_2O) 156° C (Lit.²: 152—154° C).

Monobromierung von Acetophenon

Zu 4,8 g Acetophenon (0,04 Mol) in 20 g konz. H_2SO_4 wurden langsam unter Rühren 5,8 g *DBI* (0,02 Mol), in 100 g konz. H_2SO_4 gelöst, getropft. Nach 15 Min. wurde auf Eis gegossen und das ausgefallene ölige Produkt mit

Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit verd. NaOH und Wasser gewaschen, getrocknet (CaSO_4) und im Vak. eingedampft. Das zurückbleibende leicht gelbbraune Öl (6,67 g) wurde destilliert; die bei $75\text{--}80^\circ$ (0,5 Torr) übergehende Mittelfraktion war reines m-Bromacetophenon, Ausb. 3,36 g (42% d. Th.). *Oxim*: Schmp. 101°C (Lit.⁶: $100\text{--}101^\circ\text{C}$).

Darstellung der Dibromoisocyanursäure¹

Zu einer Lösung von 12,9 g Cyanursäure (0,1 Mol) und 4,79 g LiOH (0,2 Mol) in 1 l Wasser werden bei 20° auf einmal 20 ml Brom gegeben. Durch kräftiges Schütteln bringt man hierauf alles Brom in Lösung und läßt im Eisschrank langsam abkühlen. Nach 24stdg. Stehen im Eisschrank, wobei die Reaktionsmischung gelegentlich umgeschüttelt wird, wird abgesaugt, mit eiskaltem Bromwasser gewaschen, gut abgepreßt und im Vak. zuerst über KOH, dann über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 25,4 g rechteckige Blättchen (88% d. Th.). Die so gewonnene Substanz enthält 98—99% der ber. Menge positives Brom und ist ohne weitere Reinigung für die Bromierungsreaktionen verwendbar.

⁶ D. E. Pearson und H. W. Pope, J. Org. Chem. **21**, 381 (1956).