

## 1.2.5.6.9.10-ヘキサブロモシクロドデカンの合成とその立体異性体のNMRスペクトルについて (第1報)

藤 井 一  
橋 本 繁  
井 沢 正 一

### Synthesis and NMR Spectra of Stereoisomers of 1, 2, 5, 6, 9, 10-Hexabromocyclododecane [I]

Hajime Fujii  
Shigeru Hashimoto  
Shoichi Izawa

Recently, the addition of bromine to cyclododecatriene-1,5,9 has been reported by several authors. In this paper, the studies made in our laboratory are described.

Two hexabromides, whose melting points are 121°C and 179°C, respectively, were synthesized from t-t-t-cyclododecatriene-1,5,9 by the addition of bromine in some solvents.

The crystals of these two hexabromides exceptionally exhibited an intermediate melting point by mixed examination. Their IR spectra were different from each other by KBr disk method, but almost the same in chloroform. And the elemental analysis gave the same results for them. From these measurements, their empirical formula was estimated to be  $C_{12}H_{18}Br_6$ .

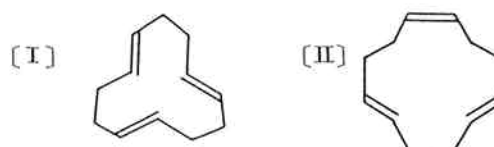
In the NMR spectra of the two isomers, the signals in the higher fields show that the number of methylene proton for both isomers is 12, while the signals in the medium field show that the number of methine proton is 6 and 4 for the isomers melting at 121°C and 179°C, respectively, and the signal in the lower field for the isomer melting at 179°C shows that this isomer has two methine protons of special shift. Hence it seems that the two hexabromides are stereoisomers.

シクロドデカトリエン-1,5,9に臭素付加する反応は、すでに、Saxarkinら<sup>1)</sup>、高橋ら<sup>2)</sup>によって報告されており、ドイツ<sup>3)</sup>、アメリカ<sup>4)</sup>およびカナダ<sup>4)</sup>の特許(1963)などにもある。Saxarkinらは、1,2,5,6-テトラブローモ-t-シクロドセン-9 (融点 158°~159°C) およびヘキサブロモシクロドデカン (融点 177°~178°C, 194°~195°C) を合成している。高橋らは、trans-trans-cis シクロドデカトリエン-1,5,9 [II] より、1-ブロモシクロドデカトリエン-1,5,9 (沸点 128°C), 1,2,5,6-テトラブローモ-t-シクロドセン-9 (融点 158°~159°C) および 1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカン (融点 167°~168°C) を合成している。

本研究においては、trans-trans-trans シクロドデカト

リエン-1,5,9 [I] の臭素付加を行ない。生成した1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカンに2種類の融点を持った結晶を単離したので、それを検討する。すなわち、融点120°~121°Cと融点178.5°~179°Cの2つの結晶を得る。

臭素付加反応は、t-t-tシクロドデカトリエン-1,5,9に対してモル数で3.14倍の臭素を用いた。反応時の溶媒は酢酸、クロロホルムあるいはその混合溶媒などや、その他、四塩化炭素を用いた。なお、極性溶媒を使用する



と結晶を得やすい。クロロホルムと酢酸の10対1混合溶液中において臭素付加を行なうと融点121°Cと179°Cの2種類の結晶をそれぞれ単離できた。このものは、混

融すると中間の融点を示し、元素分析の結果はいずれも $C_{12}H_{18}Br_6$ の計算値に一致した。また、赤外吸収スペクトルによると、KBr錠剤法では、Fig. 1に示すよう

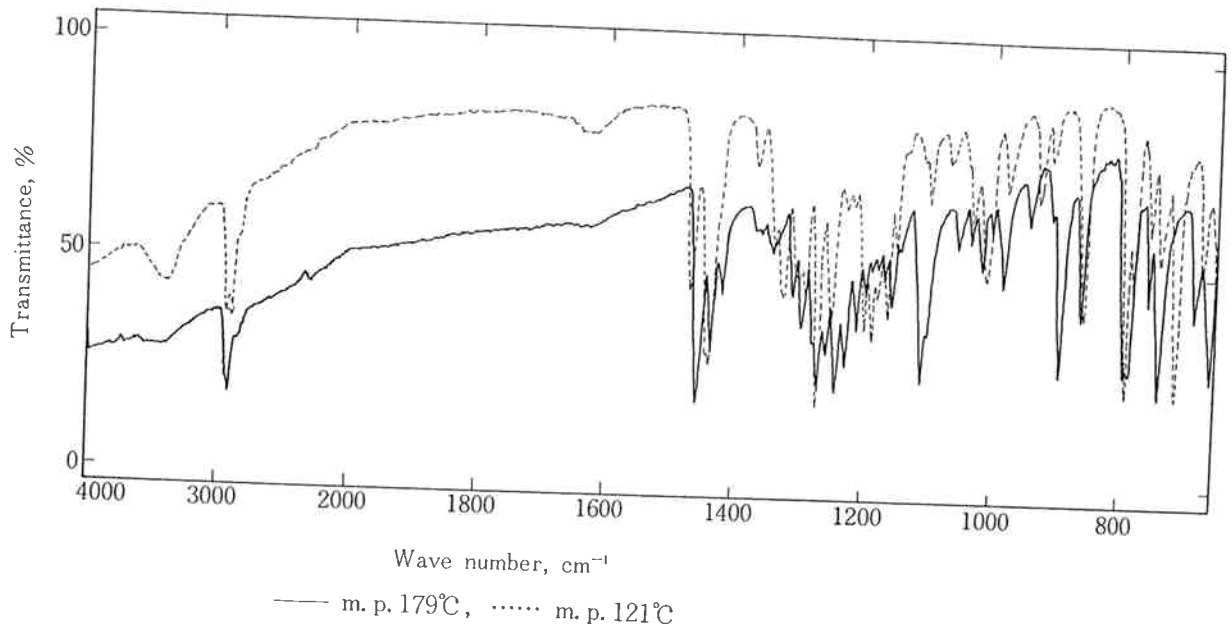


Fig. 1 I R spectra of two crystals of hexabromocyclododecane (m.p. 121°C, 179°C) by the KBr disk method

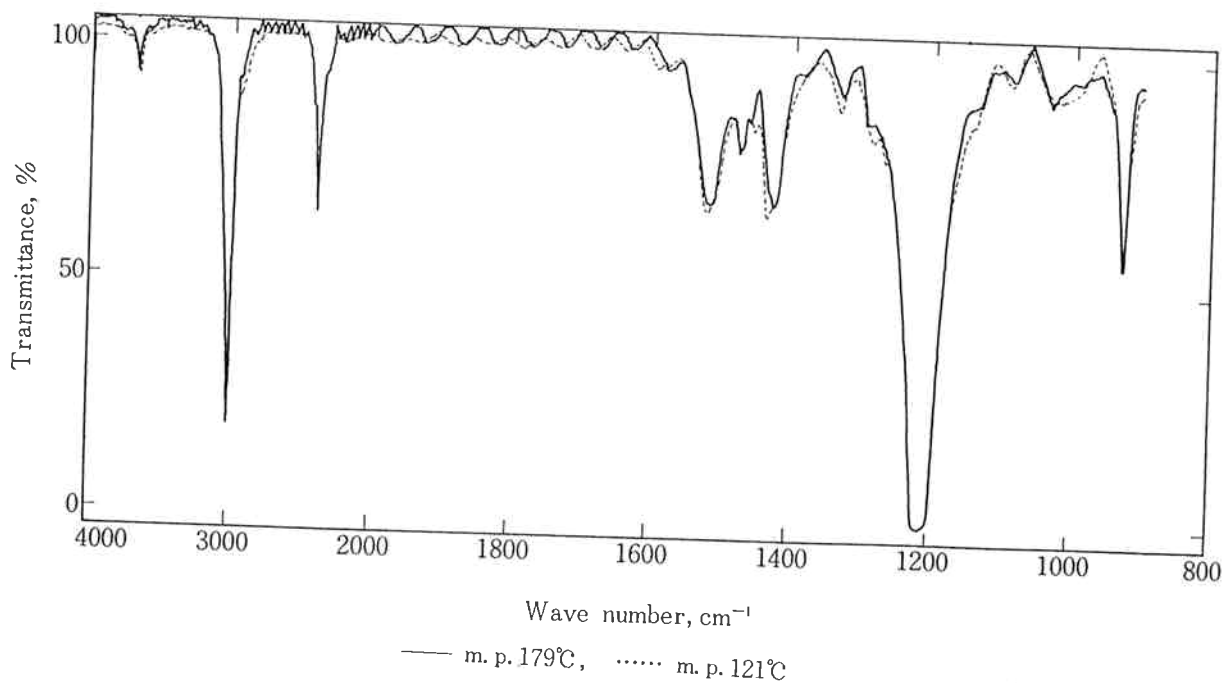


Fig. 2 I R spectra of two crystals of hexabromocyclododecane (m.p. 121°C, 179°C) in chloroform

に、やや異なった吸収を示すが、クロロホルム溶液中においては、Fig. 2のごとく、類似した吸収スペクトルを示す。なお、2種類の結晶についてNMRスペクトル

を検討した結果では、二重結合に付加した臭素原子が、それと同一の炭素原子に結合している水素原子( $\alpha$ 位水素原子)の内に、一部に特殊なシフトを示すものが認め

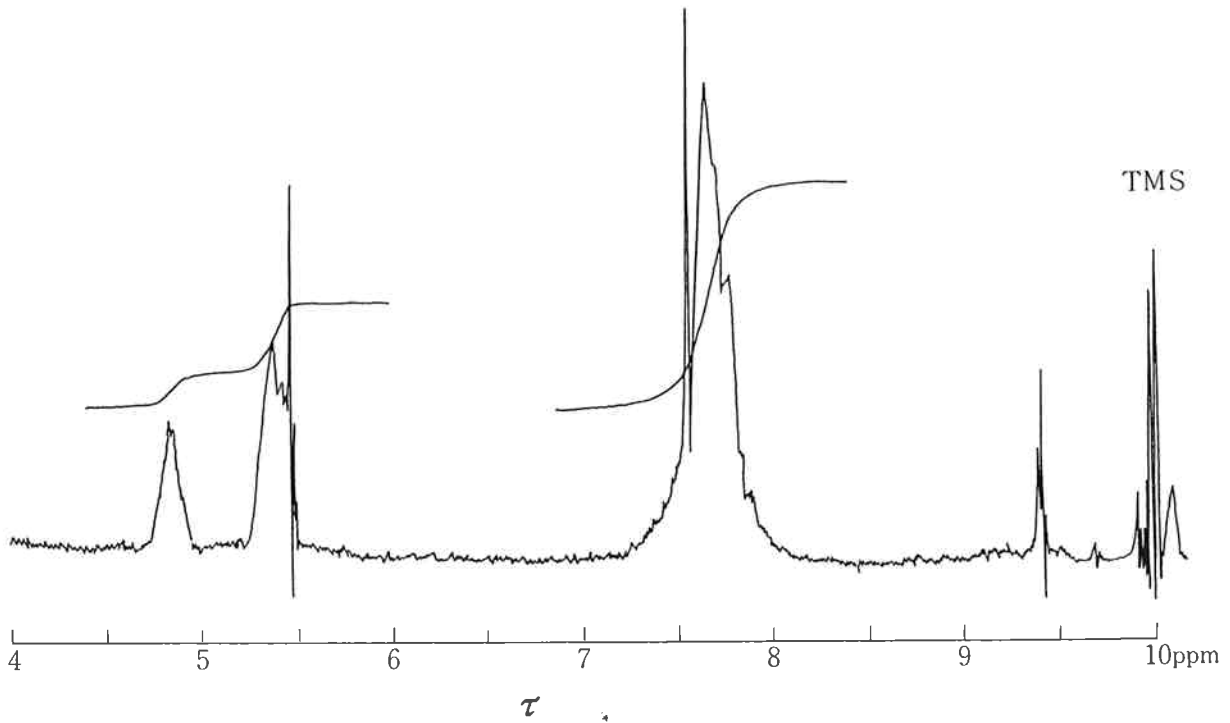


Fig. 3 N M R spectrum of hexabromocyclododecane isomer melting at 179°C in pyridine.

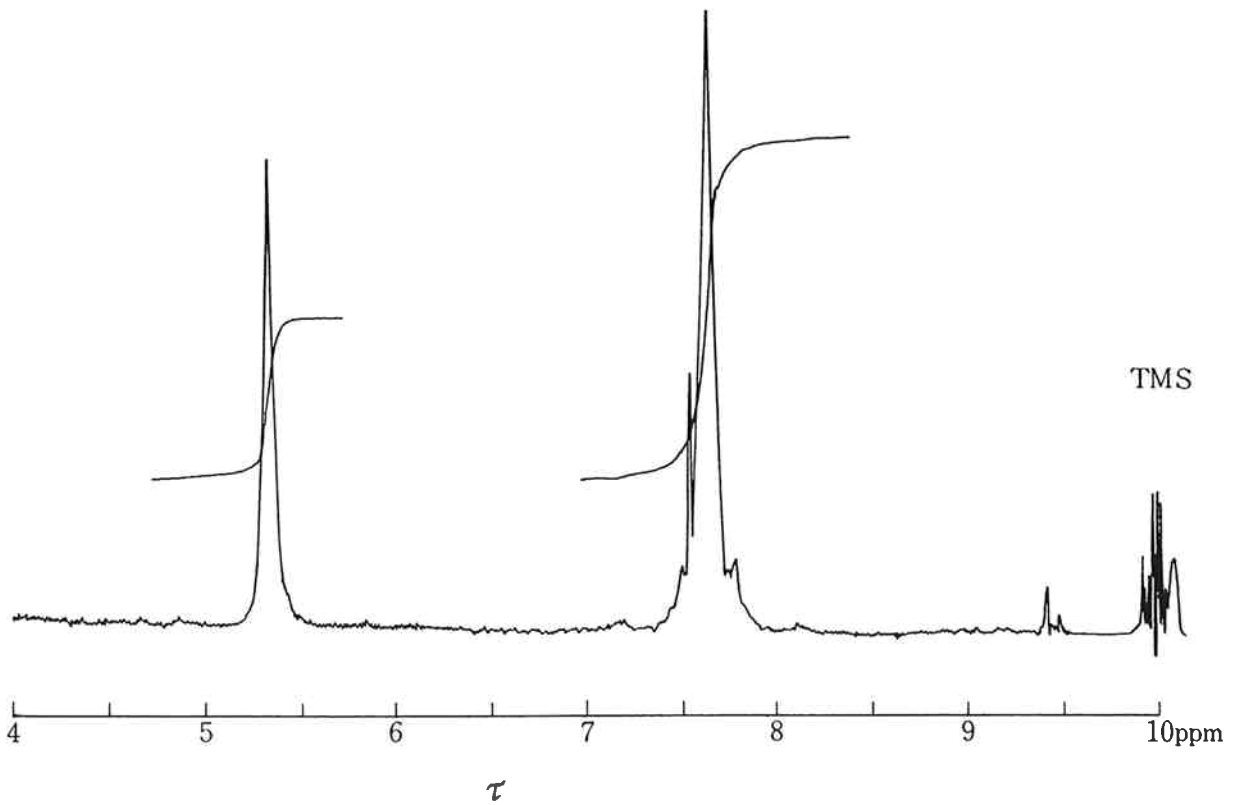


Fig. 4 N M R spectrum of hexabromocyclododecane isomer melting at 121°C in pyridine

られたことより、臭素がトランス付加したとすれば、臭素付加反応のときに生成した異性体であろう。臭素付加の空間配列がエクアトリヤルかあるいはアキシヤルであ

るかは、水素原子の空間配列の検討により求められるであろう。この両臭化物は、脱臭素反応をすると、t-t-シクロドデカトリエン-1,5,9 [I] に戻っていた。取

率は再結晶まで行なって59~63%であるので、ほとんどt-t-t型に戻り得るトランス付加した構造である。

融点121°Cと179°Cの2種の結晶は、いずれも加熱などによって、一方の融点の結晶より他方の融点の結晶に変化するようなことはなかった、常に同一の融点を示した。

Fig. 3 および Fig. 4 に、それぞれ、融点 178.5°~179°C および 120°~121° の 2 種の結晶の NMR スペクトルを示す。1-, 2-, 5-, 6- および 9-, 10-位の炭素原子に結合する水素原子の臭素によるシフトは 3-, 4-, 7-, 8- および 11-, 12-位の炭素に結合する水素原子に比べると、2.33ppm およびそれ以上低磁場に吸収曲線を得る。したがって、同一炭素原子に臭素原子が結合していることを示している。もし、β位のみの吸収を示す水素原子数を12個とすると、α位の吸収を示す水素原子数は、融点 178.5°C~179°C の Fig. 3 では4個となり、融点 120°~121°C の Fig. 4 では6個となる。すなわち、178.5°~179°C の結晶はα位の水素原子の内の一部に、α位とβ位の臭素原子によるシフト以外に、特殊なシフトが生起する。Fig. 3 に示すように、α位の水素原子の内2個が0.53ppm 低磁場へシフトしている。このα位の水素原子の低磁場へのシフトは、環が原因の立体的な影響によるものと考えられる。一般に臭素原子によるβ位のシフトは0.24ppm である。そしてこのシフトを全水素原子が受けているので各吸収間の相対的シフトには現われていない。また、前述の特殊な低磁場へのシフトはβ位のシフトより明らかに大きいことを示している。

融点178.5°~179°C の結晶と融点120°~121°C の結晶はNMRのスペクトルにより立体異性体と考えられる。この両結晶が臭素付加時の方向性による生成物であるとすれば2-, 9-および10-位の炭素原子に分子の面の上方より2原子の臭素が付加したかあるいは3原子の臭素が付加したかという2通りの付加方向が考えられる。付加後炭素骨格が自由回転したとすれば、必ずしもt-t-t型の炭素配列を示しているとは考えられない。たとえばt-t-c型の配列にもなっていることも考えねばならない。

この両6臭化物の構造は、t-t-t型のシクロドデカトリエン-1, 5, 9に臭素がトランス付加をして、炭素骨格が自由回転をして安定化した構造となったものと考えられるので、今後さらにNMRスペクトルを用いて細部の検討を行ないたい。

原料としてのシクロドデカトリエン-1, 5, 9の合成は1957年以来 G. Wilke<sup>5) 6) 7) 8)</sup> および H. Müller<sup>8)</sup> らによって数多くの報告がなされている。また、東洋曹達

工業(株)においても、t-t-t型が合成されており<sup>9)</sup>、本研究の実験に用いた。

ヘキサブロモシクロドデカンをポリスチレンおよびポリプロピレンの難燃剤として用いるドイツ特許は1959年および1962年に見られ、それぞれ、日本特許公告昭38-16837、および昭40-25269に再出願されている。

## 実 験

### [1] 原料 t-t-t シクロドデカトリエン-1, 5, 9 の分離精製

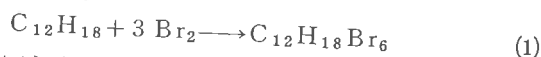
合成されたシクロドデカトリエンの内にt-t-t型が92%含有されている。これを分離精製した。原料を-10°Cまで冷却し、晶出した結晶を濾過取得し、この粗結晶をメタノールで約3回再結晶し、室温で減圧乾燥した。結晶の赤外吸収スペクトルは強いトランス二重結合の吸収波数 978cm<sup>-1</sup>, 953cm<sup>-1</sup> を示した。アセトンに溶解してガスクロマトグラフで測定した。純度はt-t-t シクロドデカトリエン-1, 5, 9が98.6%, t-t-c シクロドデカトリエン-1, 5, 9が1.4%となった。

ガスクロマトグラフ測定条件

カラム	(Silicon DC 550)
温度	150°C
キャリアーガス	ヘリウム
ガス流量	40ml/min.

### [2] 1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサブロモシクロドデカンの合成

t-t-tシクロドデカトリエン-1, 5, 9へ臭素を付加して、1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサブロモシクロドデカンを合成する。



t-t-tシクロドデカトリエン-1, 5, 9の20grを50~100mlの溶媒に溶かし、200mlの四ロフラスコに入れ、63grの臭素を約1時間で滴下しながら反応させる。温度は10~20°Cに保ち、十分にかきまぜる。

反応終了後、溶媒を留出し、冷却して結晶を晶出させる。再結晶をして分析する。

つぎに種々の溶媒を用いたときの合成結果を示す。

#### (1) 酢酸溶媒

t-t-tシクロドデカトリエン-1, 5, 9の20grを50ml酢酸に溶かし、20°C以下の温度に保ち、かきまぜながら、63.5grの臭素を滴下する。一夜放置すると、結晶が晶出した。反応の途中においても結晶が析出したが臭素の滴下を継続するうちに消失し、溶液の粘度が上昇した。結晶は口過し、酢酸およびメタノールで洗浄して乾燥し、33.6gr.を得る。クロロホルムで再結晶し融点 178°~

179°Cのもの17.1grを得る。

元素分析値 C 22.55%, H 2.84%, Br 74.32%  
C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>6</sub>としての

計算値 C 22.46%, H 2.81%, Br 74.73%

この結晶を分子式 C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>6</sub>として臭化エチレン溶媒を用いて氷点降下法による分子量測定を行なって、測定値621, 計算値642となる。

上記口過母液より溶媒の一部を留出して、3gr.の結晶が得られたが、さらに、その母液からは結晶状態にならない粘稠な液が得られた。

#### (2) クロロホルム溶媒

t-t-tシクロドデカトリエン-1,5,9の20gr.を100mlクロロホルムに溶かし、60.8gr.の臭素を滴下し反応した。反応温度13°C, 滴下に要した時間は約1時間であった。一夜放置後も結晶は析出せず、クロロホルムを減圧留出して濃縮し、粗結晶70gr.を得る。クロロホルムで再結晶し、融点165°~166°Cのもの18.9grを得る。混合物と思われる。

元素分析値 C 22.52%, H 2.95%,

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>6</sub>としての

計算値 C 22.46%, H 2.81%.

#### (3) クロロホルムと酢酸の混合溶媒

t-t-tシクロドデカトリエン-1,5,9の20grを50mlのクロロホルムと5mlの酢酸の混合溶媒中に溶かし、61.8gr.の臭素を滴下しながら反応させた。反応温度12.4°C 臭素滴下時間1時間20分とし、反応終了後に冷却するとただちに結晶が晶出した。口過すると20.3gr.が得られた。融点178.5°~179°C。つぎに母液は溶媒を減圧留出し、冷却すると結晶が晶出した。メタノールで洗浄し、28.4grを得る。融点120°~121°C。なお、その他粘稠液10.9grが残存した。結晶はクロロホルムを用いて再結晶を行ない、いずれも白色の結晶が得られた。収量は融点120~121°Cのもの13.2gr, 融点178.5°~170°Cのもの15.3grを得る。

元素分析値 融点120°~121°Cのもの C 22.57%, H 2.87%, Br 74.31%.

融点178.5°~179°Cのもの C 22.57%, H 2.77% Br 74.05%.

計算値 C 22.46%, H 2.81%, Br 74.73%.

臭素は付加反応の溶媒のクロロホルムに、少量の酢酸を加えると、クロロホルムのみの場合では混合結晶が得られたが、2種の結晶をそれぞれ単離することができた。また、酢酸のみでは沸点が高いため留出が困難なために濃縮しにくい、反応後残存臭素は、アンモニア水、あるいは炭酸アンモニア水で洗浄する。

#### (4) 四塩化炭素溶媒

t-t-tシクロドデカトリエン-1,5,9の20grを50mlの四塩化炭素に溶かし、-3.4°Cに保ちながら、かきまぜる中に、63.5grの臭素を50mlの四塩化炭素に溶かして2時間10分を要して滴下する。反応後、減圧70°Cで四塩化炭素を留出すると、フラスコ中に暗褐色の粘稠な液を得る。これをアセトンに溶かして結晶生成を試みたが、極めて困難であった。すなわち純度の低いものが得られた。

元素分析値 C 26.48%, H 3.69%, Br 68.05%.

#### [3] 1,2,5,6,9,10-ヘキサブROMシクロドデカンの脱臭素反応

合成した6臭化物を亜鉛末を用いて脱臭素して、もとのシクロドデカトリエンに戻す。t-t-t型のシクロドデカトリエンを出発物として臭素付加反応を行なって、脱臭素にて何型に戻るかを検討する。

##### (1) 融点120°~121°Cの結晶の脱臭素反応

融点120°~121°Cの結晶5grと亜鉛末2.4grを20mlのエチルアルコールと1mlの10%KOHの溶液中加入して、5時間加熱還流を行なう。



反応物を口過し、口液よりエチルアルコールを蒸発し、冷却すると、結晶が析出する。口過、洗浄する。収率63%, 融点35°Cとなった。混融して融点降下を示さない。すなわち、t-t-tシクロドデカトリエン-1,5,9に戻っていた。

##### (2) 融点178.5°~179°Cの結晶の脱臭素反応。

融点178.5°~179°Cの結晶15grと亜鉛末7grを60mlのエチルアルコールと1mlの10%KOHの溶液中加入し、83°C5時間加熱還流する。反応物を口過し、口液のアルコールを留出し、エーテルで抽出する。抽出液を濃縮し、8mmHgで減圧蒸留し、結晶を得る。収率59%, ガスクロマトグラフによると、ほとんど、t-t-t型であることが確認された。

ガスクロマトグラフ測定, t-t-t型98.2%, t-t-c型1.8%.

#### [4] 1,2,5,6,9,10-ヘキサグロモシクロドデカンの溶解度

融点178.5°~179°Cの結晶について、25°Cにおける溶解度を求めた。単一溶媒における溶解度はTable 1に示し、混合溶媒における溶解度はTable 2に示す。

**Table 1.** Solubility of hexabromocyclododecane in single solvent

Solvent	Solubility gr./100gr.
acetic acid	1.5
acetone	10.4
benzene	2.5
bromoform	3.3
carbon tetrachloride	1.8
chloroform	2.9
cyclohexane	2.5
ether	2.6
ethyl acetate	11.9
methanol	1.6
nitrobenzene	4.2
petroleum ether	1.9

**Table 2.** Solubility of hexabromocyclododecane in mixed solvent

chloroform ml.	methyl acetate ml.	Solubility gr/100ml.
100	0	2.9
75	25	3.3
50	50	4.5
25	75	6.6
0	100	10.4

本研究を行なうに際して、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルは、東北大学非水溶液化学研究所吉越

昭教授、神戸大学北谷正行氏および相模中央化学研究所の御好意により測定された。ここに厚く感謝の意を表します。なお、元素分析を担当された林光恵氏(旧姓松村)に感謝いたします。

### 文 献

- 1) D. N. Saxarkin, B. B. Korneba; *Doklady Acad. Nauk S. S. S. R.*, **132**, 1078, (1960).
- 2) 高橋, 山口; “日化” **83**, No.9 1042, (1962).
- 3) M. Minsinger, R. Aurnhammer and R. Koenig; *Ger. P.* 1,147,574 (1963).  
R. Aurnhammer, R. Koenig and M. Minsinger; *Ger. P.* 1,147,575 (1963).
- 4) H. Müller Tamm, K. Buchholz and F. Stastny; *U. S. P.* 3,093,599 (1963). *Can. P.* 666,921 (1963).
- 5) G. Wilke; *Angew. Chem.*, **69**, 397, (1957), **73**, 33 (1961). *J. Polymer Sci.*, **38**, 45 (1959).
- 6) G. Wilke, M. Kroner; *Angew. Chem.*, **71**, 574, (1959).
- 7) G. Wilke, B. Bogdanoric; *ibid.*, **73**, 755, 756, (1961).
- 8) G. Wilke, H. Müller; *Ger. P.* 1,043,329 (1958).
- 9) 小野, 木原, 西田; “東洋曹達研究報告” **8**, No. 2 97, (1964).