

臭素の利用研究(第1報)

イソプレンテトラブロミドの合成研究

桂	川	寛	二
伊	藤	幹	雄
木	原	啓	一

Studies on the Further New Uses of Bromine (Part I)

The Preparation of Isoprene Tetrabromide

Kanzi KATSURAGAWA
Mikio ITOH
Keiichi KIHARA

By treatment with bromine in light petroleum containing small amounts of dioxane, isoprene was readily converted into isoprene tetrabromide in 95% yield. Dioxane proved to be an efficient catalyst in the addition of bromine to branched olefins.

1. はじめに

アルキル臭化物の合成法の中で、二重結合への臭素の付加反応は最も基本的なものである。しかし立体障害等による反応性の小さい二重結合への臭素の付加反応は、光照射又は臭素錯体を使用することなどが必要であった。ここでは反応性の小さいイソプレンの臭素付加によるイソプレンテトラブロミドの合成における添加物並びに溶媒の効果について検討した結果を報告する。

イソプレンに炭化水素又はハロゲン化炭化水素溶媒中で臭素を加えると、臭素1分子が付加したイソプレンジブロミドは生成するが、2分子が付加したイソプレンテトラブロミドは生成しない。したがって A. V. Dombrowskii は、イソプレンにジオキサンジブロミド又はピリジンジブロミドを反応させそれぞれ89%、73%の収量でイソプレンテトラブロミドを得たことを報告している¹⁾。我々は、ジオキサン、ピリジンの臭素錯体を理論量用いることなく少量用いることにより、又安定な錯体を作ることが知られていないエーテル、ジメチルスルホキドも

少量添加することにより、炭化水素溶媒中で臭素2分子の付加したイソプレンテトラブロミドが生成することを見出した。更にこのように少量のジオキサンを添加し、炭化水素溶媒中で反応を行なうと、従来の方法のように反応に先だつてジオキサンジブロミド及びピリジンジブロミドを合成する必要がなくて又従来の方法に較べよい収量でイソプレンテトラブロミドが得られることがわかった。なおイソプレンテトラブロミドは沸点が高く、又熱安定性が悪いいため減圧蒸留中に分解し蒸留による精製はきわめて困難であり、生成物の純度を高めるためには、反応において高い純度の生成物を得ることが必要であった。このように純度の高い生成物を収量よく得るためには、本報告で述べる方法が最も適当であらうと思われる。

2. 実験方法

環流冷却器付反応器に、イソプレン10g (0.147モル)、溶媒及び添加物を加え、マグネティックスターラーで攪拌しながら臭素47g (0.194モル)を徐々に滴下し、臭素

Table 1

Exp. No.	Solvent ml		additive g		Reaction Temperature °C	Product g	Purity*
1	dioxane	50	—	—	0~5	46.6	80.5
2	diethyl ether	//	—	—	//	40.2	91.4
3	DMSO	//	—	—	//	—	78.2
4	CH ₃ OH	50	dioxalle	0.5	//	—	48.3
5	CCl ₄	//	//	//	//	42.3	49.6
6	CHCl ₃	//	//	//	//	57.8	79.6
7	benzene	//	//	//	//	49.4	93.5
8	n-hexane	100	dioxane	0.5	//	52.0	98.1
9	//	//	//	0.1	//	51.6	95.7
10	//	//	//	//	25~45	52.1	80.0
11	petroleum ether	100	dioxane	0.5	0~5	55.2	98.1
12	//	//	//	0.1	//	55.1	96.3
13	//	//	//	//	20~24	57.2	95.3
14	//	25	UV	—	0~5	—	96.5
15	//	//	diethyl ether	0.5	0~5	52.0	93.1
16	//	//	pyridine	//	//	47.5	93.6
17	//	//	DMSO	//	//	52.7	91.5

*purity (Gas Chromatography Area%)

isoprene 10 g (0.147 mole), Bromine 47g(0.294 mole)

添加後90分間攪拌を続けた。その後反応生成物を薄い炭酸ソーダ水溶液で洗い、溶媒は減圧下にロータリーエバポレーターで蒸発除去し、生成物の重量を求めた。次いで生成物をガスクロマトフィーで分析し、面積パーセントからイソプレンテトラブロミドの純度を算出した。

ガスクロ測定条件は、カラム 3 mmφ×3.2 m, 充填剤 DC550, 温度 Inj 145°C, Colm. 180°C, Pet, 180°C, キャリヤーガス He で行った。

3. 結果及び考察

反応結果を Table 1 に記した。この表での生成物の重量は、溶媒除去後の重量であり、理論収量 100% は、57 g である。次に純度とは生成物のガスクロ分析におけるイソプレンテトラブロミドの面積パーセントをさしている。

[1] ジオキサン、エーテル、ジメチルスルホキシド溶媒中での反応

実験番号 1~3 に上記溶媒中での反応結果を示した。これらの溶媒中では、炭化水素及びハロゲン化炭化水素溶媒中とは異なり、イソプレンに臭素を添加するのみでイソプレンテトラブロミドが生成する。このことは、イソプレンへの臭素の付加反応がイオンの付加反応であるので、イオン反応を促進する。これら極性溶媒を使用したことによりイソプレンテトラブロミドが生成したと

も考えられる。しかしながらこれらの溶媒中での反応では、反応中に臭化水素の生成が認められ、置換副反応又は生成物からの脱臭化水素反応が起っている。したがって生成物の量が少なくイソプレンテトラブロミドの合成法としては、これら溶媒の使用は好ましくない。

[2] ジオキサン少量添加時の反応

次に他溶媒中でのジオキサンの添加効果について検討した。生成物の理論収量の重量の約 1% にあたる 0.5 g のジオキサンを添加した。これらの溶媒中では、ジオキサンを添加しないとイソプレンテトラブロミドは生成しないが、触媒量のジオキサンを添加することによりイソプレンテトラブロミドを合成出来た。まず実験番号 5.6 の四塩化炭素及びクロロホルムであるが、このようにハロゲン化炭化水素を溶媒に用いると良い収量でイソプレンテトラブロミドは得られない。先の溶媒に較べ極性は小さく、次にのべる炭化水素とよく似ているにもかかわらずこのように収量が悪いのかははっきりしない。ただイソプレンテトラブロミドの安定性が悪いので、このようなハロゲン化炭化水素溶媒中では分解が抑えられずこのような結果になったものと推測される。特に四塩化炭素の場合には収量が悪く、溶媒としての使用が好ましくない。次にベンゼン、n-ヘキサン、石油エーテルを溶媒として使用した場合には良い収量で生成物が得られ又純度もよく、適当な溶媒である。このことより、溶

媒の使用にあたっては反応の促進よりむしろ、臭素との反応性の小さい、生成物の安定化にきく溶媒の選択が大切になってくることがわかる。次に実験番号8~13にジオキサン量及び反応温度を変化させた結果を示した。これらの結果ではジオキサン量を0.5gを0.1gに減少させてもほとんど変化が見られず、微量で添加物としての役割をはたしていた。次に反応温度については、20°C~24°Cにおいては、0°C~5°Cの場合とあまり差はないが、25°C~45°Cまで温度をあげると純度低下が起った。臭素の付加反応においては、副反応を抑えるために低温で反応を行うことが普通であり、この反応においても同様なことがいえる。

〔3〕 石油エーテル中での他の添加物の効果

実験番号14に紫外線照射下の反応結果を示した。この場合には、他の反応と異なりラジカルの付加反応が起っていると考えられ、純度のよい生成物を得ることができた。次に実験番号15~17に、エーテル、ピリジン、ジメチルスルホキシドを添加した時の結果を示した。ジオキサン、ピリジンは臭素と錯体を作り、これらの錯体によりイソブレンテトラブロミドが生成することは既に知られている。一方、エーテル、ジメチルスルホキシドではこのようなことが知られていないが少量の添加により効

果が認められた。これらの結果は、臭素に対し電子を供与し弱い相互作用を示す化合物が臭素付加反応において触媒作用を示すものと思われる。つまりプロモニウムイオンは生成しなくとも臭素と相互作用を持つ化合物を加えることにより臭素に分極が起き反応性が増したものと考えられる。

4. ま と め

イソブレンをモデルとして臭素の付加反応における添加物の効果及び溶媒について検討した。その結果反応性の小さい二重結合への臭素付加反応においてジオキサン等の微量の添加が効果があること、次に溶媒としては炭化水素溶媒が適当であることが認められた。これらの結果はイソブレン以外の化合物においても適用の可能性はあるのではなかろうか。特に蒸留により精製の困難な臭素化合物を合成する場合には適した方法であろうと思われる。

文 献

- 1) A. V. Dombrovskii; *Chemical Abstract*, **49**, 54846, (1955).