

ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミドを 修飾した樹脂を用いる芳香族エーテル，アセトアニリド誘導体 およびアルケンのブロモ化

岡本 巖*・楠本 政雄・野津 高志
富士本 博・柿並 孝明*・梶返 昭二**

Bromination of Aromatic Ethers, Acetanilides and Alkenes with Polymer-Bound Benzyltrimethylammonium Tribromide

Tusyoshi OKAMOTO, Masao KUSUMOTO, Takashi NODU,
Hiroshi FUJIMOTO, Takaaki KAKINAME, and Shoji KAJIGAESHI

Abstract

Bromo-substituted aromatic ethers and stereospecific anti-dibromo adducts were obtained by passing the solution of reactive aromatic ethers in dichloromethane-methanol and the solution of alkenes in dichloromethane through the column packed with styrene polymer-bound benzyltrimethylammonium tribromide in quantitative yields, respectively. However, usually, it was difficult to obtain bromo-substituted acetanilides by this method.

結果を報告する。

1. 緒 言

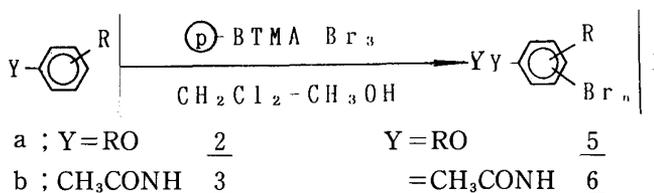
ポリマー担持されたハロゲンを用いる有機化合物のハロゲン化に関する報告が、すでにいくつかなされている¹⁾²⁾。最近、著者らも、ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド (BTMA Br₃) を用いる種々の有機化合物のブロモ化に関する研究³⁾の一環として BTMA Br₃ を修飾した樹脂 (Ⓢ-BTMA Br₃) (1) を調製し、このものを使用したフェノール類⁴⁾や芳廊族のアミンの核ブロモ化⁵⁾について報告した。

このたび著者らは、さらにこの 1 を用いる有機化合物のブロモ化反応の適応性を広げるために、1 を用いる芳香族エーテル類 (2)、アセトアニリド誘導体 (3) の核ブロモ化およびアルケン類 (4) のブロモ化を検討したので、

2. 結果と考察

著者らの用いた樹脂状ブロモ化剤 (1) (赤橙色) は、第四級アンモニウム基を持つ強塩基性アニオン交換樹脂 AGI-X₂ (100-200メッシュ、塩化物型)⁶⁾から既報⁴⁾の方法を用いて調製した。

1 をカラム管に充填し、2 のジクロロメタン-メタノール (2 : 1) 溶液をカラム上部に少量ずつ添加した。展開溶液として同じくジクロロメタン-メタノール (2 : 1) 溶液を用い、流出液から 2 のプロモ置換体 (5) を得た (式 1 a ; Y=RO)。結果を表 1 にまとめた。



*宇部工業高専門学校物質工学科

**山口大学工学部工業化学科

この際、カラム上部の赤橙色の 1 は無色の P-BTMA Br (8) となる。この 8 はまた、臭素のジクロロメタン溶液をカラム上部から流下させることにより、もとの 1 に再生出来る。

表 1 に示したように、2a-2e および 2g では、主にモノプロモ置換体が得られた。さらに反応性の高い 2f や 2h ではジプロモ置換体 5f および 5h が、また 2i からはトリプロモ置換体 5i が定量的に得られたが、これからは、いずれもそれらのモノプロ置換体は単離出来ず、段階的なプロモ化は出来なかった。また、反応性の低いニトロ誘導体では 5 が得られなかった。

アセトアニリド誘導体 (3) についても同様な操作を行い、3 のプロモ置換体 (6) (式 1 b ; $\text{Y}=\text{CH}_3\text{CONH}$) の合成を試みたが、アセトアニリド (3a) から 4-プロモアセトアニリド (6a) を収率 91% で得たのみで、その他の 3 のいずれも反応が完結せず、3 と 6 の混合物が得られ、目的の 6 の単離は出来なかった。そこで、反応性の低い芳香族化合物のプロモ化で開発した酢酸-塩化亜鉛系⁷⁾を適用して、3 の酢酸溶液に 1 と塩化亜鉛を加えた加温下反応させると 6 が得られたが、1 の定量的使用の困難さと反応後の後処理の複雑化で、樹脂状試剤の利点が

打ち消され、1 は 6 のプロモ化剤としては不適であることがわかった。結果を表 2 に示す。

次に 1 によるアルケン (4) のプロモ化は、1 を充填したカラム管に 4 のジクロロメタン溶液を流下しておこなった (式 2)。

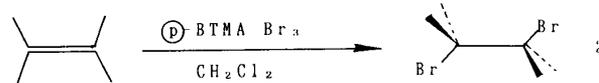


表 3 に示すように好収率で目的のジプロモ付加体 (7) が得られた。これらの生成物は全て立体特異的にアンチジプロモ付加体であり、ベンジルトリメチルアンモニウムトリプロミド (BTMA Br_3) を用いた場合⁸⁾と同様の結果が得られた。

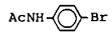
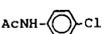
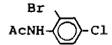
以上のことにより、樹脂状試剤 1 は、試剤の定量的使用が出来ないことから段階的なプロモ化が出来ない限界があるものの、芳香族エーテル以上の反応性を有する芳香族化合物の核プロモ化反応は、操作の簡便さや試薬の回収・再生が容易なことから装置の大型化、工業化の利用が期待できる。

Table 1 Bromination of Aromatic Ethers by Use of P-BTMA Br_3

Substrate 2	Product 5	Yield ^{a)} %	MP(°C) or BP(°C/mmHg)			
			found	reported		
	(2a)		(5a)	92	259-262/760	258-260/760 ⁹⁾
	(2b)		(5b)	99	65-66	67.5-68.5 ¹⁰⁾
	(2c)		(5c)	92	250/760	139-140/17 ¹¹⁾
	(2d)		(5d)	94	oil	28-29 ¹²⁾
	(2e)		(5e)	64	oil	30-32 ¹³⁾
	(2f)		(5f)	97	111-112	108-109 ¹⁴⁾
	(2g)		(5g)	75	243-245/760	86/3 ¹³⁾
	(2h)		(5h)	97	143-144	142-143 ¹⁶⁾
	(2i)		(5i)	98	131-132	129-130 ¹⁷⁾

a) Yield of isolated product.

Table 2 Bromination of Acetanilide Derivatives by Use of P-BTMA Br_3

Substrate 3	Product 6	Yield ^{a)} %	MP(°C) or BP(°C/mmHg)	
			found	reported
 (3a)	 (6a)	91	163-164	168.8 ¹⁸⁾
 (3b)	 (5b)	99 ^{b)}	133-135	134.6 ¹⁸⁾

a) Yield of isolated product.

b) Reaction was carried out at 70°C for 48 h in AcOH-ZnCl₂ system.

Table 3 Bromination of Alkenes by Use of P-BTMA Br_3 in Dichloromethane

Substrate 4	Product 7	Yield ^{a)} %	MP(°C) or BP(°C/mmHg)	
			found	reported
 (4a)	 (dl) (7a)	98	oil	110-112/23 ¹⁹⁾
Ph-CH=CH ₂	Ph-CHBr-CH ₂ Br (7b)	94	73-74	72 ²⁰⁾
Ph-C(CH ₃)=CH ₂	Ph-CBr(CH ₃)-CH ₂ Br (7c)	99	oil	95-97/0.07 ²¹⁾
Ph-CH=CH-Ph	Ph-CHBr-CHBr-Ph (7d)	88	230-233	237 ²²⁾
Ph-CH=CH-COOCH ₃	Ph-CHBr-CHBr-COOCH ₃ (7e)	99	117-119	117 ²³⁾

a) Yield of isolated product.

3. 実 験

3.1 樹脂状プロモ化試剤(1)の調製

1は既報⁴⁾の方法によって調製した。即ち、アニオン交換樹脂 AGI-X₂を1M 水酸化ナトリウム溶液で処理したのち水洗し、ついで1M 臭化水素酸で処理した。水洗・乾燥後、さらに臭素のジクロロメタン溶液を作用させた。このものをジクロロメタンで洗浄し、減圧乾燥して安定な赤橙色樹脂 1を得た。

3.2 1を用いる 2のプロモ化

2のプロモ化の例として2, 4-ジブロモ-3, 5-ジメチルアニソール(5f)の合成について述べる。

3-5-ジメチルアニソール (2f) (0.68g, 5 mmol) のジクロロメタン (20mL)-メタノール (20mL) 溶液をカラム管につめた 1 (50g) に吸着させ、ジクロロメタン-メタノール(3:1)混合溶媒を展開溶媒として7 mL/10min の速度で200mL 流下した。流出液を濃縮後、5%-亜硫酸水素ナトリウム水溶液 (10mL) で処理し、エーテル (40 mL X 4) で抽出した。エーテル溶液を硫酸マグネシウムで乾燥し、エーテルを留去して、2, 4-ジブロモ-3, 5-ジメチルアニソール (5f) 1.43 g, 収率97%; mp111-112°C (lit.¹⁴⁾108-109°C) を得た。なお、融点、沸点は全て未補正值である。

3.3 1を用いる 3のプロモ化

a) 3. 2 と同様な操作で行った。

b) 酢酸—塩化亜鉛系の反応例として4-クロロアセトアニリド (3b) のプロモ化について述べる。

3b (1.06g, 5 mmol), 1 (5g), 塩化亜鉛 (2g) を酢酸 (50mL) 中に加え, 70°C, 48時間加熱攪拌したのち樹脂状試剤 (8) を濾過, 濾液は酢酸をできるだけ留去したのち, 5%—亜硫酸水素ナトリウム水溶液 (10mL) と炭酸水素ナトリウム水溶液で処理したのちジクロロメタン (40mL X 4) で抽出した。ジクロロメタン溶液を硫酸マグネシウムで乾燥後, 溶媒を留去すると, 2-プロモ-4-クロロアセトアニリド (6b) 1.44 g, 収率99%; mp 133-135°C (lit.¹⁸⁾, 134.6°C) が得られた。

なお, この場合 8 から 1 への再生はかなり困難であった。

3.4 1による4のプロモ化

代表例として d1-1, 2-ジプロモ-1-フェニルエタン (7b) の合成について述べる。

スチレン (4b) (0.52 g, 5 mmol) のジクロロメタン (30mL) 溶液を用い, ジクロロメタンを展開溶液として 3. 2 と同様な操作を行って, 7b 1.24 g, 収率94%; mp 73-74°C (lit.²⁰, 72°C) を得た。

参考文献

- 1) S. Cacchi, L. Caglioti, E. Cernia, *Synthesis*, 1979, 64.
- 2) A. Bongini, G. Cainelli, M. Centento, F. Manescalchi, *ibid.*, **1980**, 143.
- 3) 梶返昭二, 柿並孝明, 有合化, **46**, 986 (1988).
- 4) T. Kakinami, H. Suenaga, T. Yamaguchi, T. Okamoto, S. Kajigaeshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3373 (1989).
- 5) 岡本 巖, 柿並孝明, 楠本政雄, 米丸 聡, 梶返昭二, 日化誌, **1990**, 112.
- 6) U.S.A., BIO-Rad 社から市販されている (和光純薬から入手可能)。
- 7) S. Kajikaeshi, T. Kakinami, M. Moriwaki, T. Tanaka, S. Fujisaki, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 439 (1989).
- 8) S. Kajikaeshi, T. Kakinami, M. Moriwaki, S. Fujisaki, M. Tashiro, *Adv. Mater. Stud. Kyushu Univ.*, **2**, 87 (1988).
- 9) H. E. Ungnade, L. Rubin., *J. Org. Chem.*, **16**, 1131 (1951).
- 10) W. F. Short., H. Stromberg., A. E. Wills., *J. Chem. Soc.*, **1936**, 319.
- 11) S. Kajikaeshi, M. Moriwaki, T. Tanaka, S. Fujisaki, T. Kakinami, T. Okamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, **1990**, 897.
- 12) M. Tomita, *J. Pharm. Soc. Japan.*, **56**, 814 (1936); *Chem. Abstr.*, **32**, 8426 (1938).
- 13) K. Auwers, H. Schütte., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **421**, 59 (1920).
- 14) T. C. Bruce, N. Kharasch, R. J. Winzler., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4569.
- 15) H. Davidge, A. G. Davies., J. Kenyon., R. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4569.
- 16) H. Leuchs, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **460**, 1 (1928).
- 17) S. Kajigaeshi, T. Kakinami, H. Yamasaki, S. Fujisaki, T. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2681 (1988).
- 18) R. J. Hartman, E. W. Kanning, J. E. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1304 (1940).
- 19) M. S. Kharasch, J. S. Sallo, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, **39**, 134 (1956).
- 20) M. Fournier, F. Fournier, J. Berthelot, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **21**, 134 (1956).
- 21) J. Casanova, H. R. Rogers, *J. Org. Chem.*, **39**, 2419 (1974).
- 22) J. Wislicenus, F. Seeler, *Ber.*, **28**, 2702 (1895).
- 23) J. J. Sudborough, K. J. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **33**, 670 (1903).

(平成2年9月20日受理)