

ノート

ラネーニッケルを用いた還元的脱硫反応法による芳香族スルホン酸誘導体の分析について

秋 枝 毅, 宮 城 好 弘, 猪 間 進*

Method of Reductively Desulfonation of Aromatic Sulfonic Acid Derivatives with Raney Nickel

Takeshi AKIEDA, Yoshihiro MIYAGI and Susumu INOMA*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-shi Chiba-ken, 271 Japan

Method of reductively desulfonation of aromatic sulfonic acid derivatives with Raney Nickel was investigated.

As the result, it was found that alkyl or alkylaminobenzene sulfonic acid were converted in to alkyl or alkylaminobenzene, and alkyl or alkylaminonaphthalene sulfonic acid were converted in to alkyl or alkylaminonaphthalene and alkyl or alkylaminotetrahydronaphthalene, respectively.

It was shown that this technique is useful for the analysis of the composition and impurity in aromatic sulfonic acid derivatives.

1 結 言

芳香族スルホン酸及びその塩は、界面活性剤、染料及びその中間体や有機合成原料として広く使用されており、その輸入事例も多い。

芳香族スルホン酸誘導体は、その組成及び用途により関税率表上の取扱いが異なるので、輸入に際しては成分及び単一性の確認が必要となる。

しかし、芳香族スルホン酸誘導体は、強いイオン性を有するので有機溶剤に不溶であり、また、揮発性がほとんどないことから GC 及び GC - MS 等の機器分析により直接分析するのが困難な化合物の一つとなっている。

これまで、芳香族スルホン酸塩の分析法としては、高速液体クロマトグラフィーによる分析^①、また、ハロゲン化誘導体を合成し、GC 及び GC - MS による解析法^②等が報告されているが、高速液体クロマトグラフィーを用いた分析では、成分の確認が十分でないこと、また、ハロゲン化の方法では、劇薬を使用しなければならないなどの問題点がある。

芳香族スルホン酸塩は、ラネーニッケル還元法により脱スルホン化することが知られている^③。そこで、今回は、アルカリ条件のもと、ラネーニッケルを用いた還元的脱硫反応法により芳香族スルホン酸誘導体を揮発性の化合物に誘導し、GC 及び GC - MS による分析を行う方法について検討した結果を報告する。

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

2 実 験

2.1 試料, 試薬及び器具

p - トルエンスルホン酸塩, m - 及び p - キシレンスルホン酸塩, - 及び - ナフタレンスルホン酸塩, 1, 5 - ナフタレンジスルホン酸塩, ドデシルベンゼンスルホン酸塩 (60%, Water), ドデシルベンゼンスルホン酸塩 (99.0%以上, ABS 測定用), o - トルイジンスルホン酸塩, 6 - アミノ - ナフタレンスルホン酸塩, 輸入品 2 種 (芳香族スルホン酸塩化合物), ラネーニッケル (Ni: 48 ~ 52%), 1% 水酸化ナトリウム溶液, イソブチルベンゼン (内部標準物質), 10 ml 容サンプル瓶

2.2 還元的脱硫反応法

まず, 実験条件を決めるために p - トルエンスルホン酸塩を用いて, 反応時間, 試料溶液濃度, ラネーニッケル量, 実験温度とトルエン (反応生成物) 生成量の関係について検討した。

次に, 求めた実験条件の下で, 標準試薬を用いて反応生成物について分析を行い, 更に, この方法を輸入品の分析に応用した。

(操作法) ラネーニッケル 0.2g ~ 0.6g をバイアル瓶に入れ, シリコンゴムを用いて巻き締める。展開法としては, 1N NaOH 溶液 2ml を加えて 2 時間室温で放置する。この時, 発泡及び発熱するので, 注射針を刺して瓶の内圧が高くなるようにする。

展開されたラネーニッケル溶液に, 試料溶液 (0.05 ~ 0.5%) を加えて放置する (30 ~ 3,000min, 室温又は 50)

反応後, 0.5% イソブチルベンゼン (内部標準物質) エチルエーテル溶液 1ml を加えて振り, 生成物を抽出する。エチルエーテル層 0.1 µl を GC に直接注入する。GC - MS を測定する場合には, イオン源の保護のため, 無水硫酸ナトリウムで脱水後, る過し, 濃縮したものを注入した。

(反応式) この反応は, ラネーニッケル中の NiH により, スルホン酸基が脱離し, 相当する芳香族化合物が生成するものと考えられる (Fig. 1)

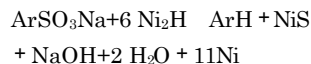


Fig. 1 Formula of reductively desulfonated reaction with ranny nickel

2.3 ガスクロマトグラフィー

装置: 島津 GC - 9A

カラム: ULTRA 1, 0.2mm × 25m

キャリアーガス: He, 0.63ml/min

スプリット比: 80 : 1

注入口温度: 300

カラム温度: 60 or 100 (1min) ~ 280 (6 /min)

2.4 質量分析

装置: 日立 M80B 型二重収束質量分析計

データ処理装置 M - 0101

イオン化法: EI 法

イオン化電圧: 70 eV

イオン源温度: 140

GC の条件は, 2.3 とほぼ同じ条件で行った。

3 結果及び考察

3.1 実験条件

Fig. 2 は, p - トルエンスルホン酸塩を用いて反応時間と p - トルエン生成量の関係についてグラフ化したものである。0.5% の試料溶液は, 表面張力を測定する際の濃度であり, 24 時間程度で反応がほぼ平衡に達している。

0.05% の試料溶液の場合には, 反応が平衡に達する時間が短い, 生成量が少ないので良好なガスクロマトグラムが得られないという欠点がある。

ラネーニッケル及び水酸化ナトリウム溶液の量を多くしても大きな差が認められないこと及び展開の際, 激しい発泡が起こるので, 瓶内圧が急激に上がり, 危険が伴う。

これらのことから以後の実験は, 0.2g のラネーニッケルに 1N NaOH 溶液 2ml を加えて展開した後, 0.5% 試料溶液を加えて室温で反応させる方法を採用した。

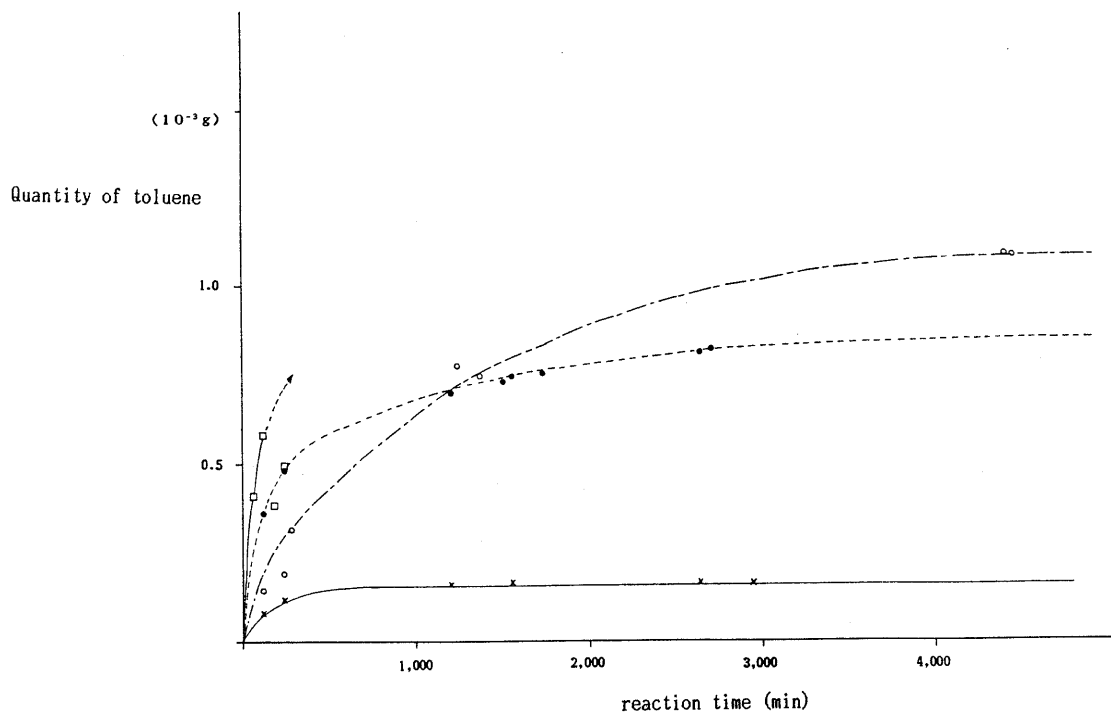


Fig. 2 Relationship of reaction time and quantity of reaction product (toluene) of p-toluene sulfonic acid sodium salt

Concentration of sample solution(%)	Temperature (°C)	Quantity of ranny nickel(g)	IN-NaOH sol. (ml)
● : 0.5	20	0.2	2.0
× : 0.05	20	0.2	2.0
□ : 0.5	50	0.2	2.0
○ : 0.5	20	0.6	2.0

3.2 アルキルベンゼン及びナフタレンスルホン酸塩の反応

アルキルベンゼンスルホン酸塩及びナフタレンスルホン酸塩の反応生成物のガスクロマトグラムを Fig. 3 に示す。アルキルベンゼンスルホン酸塩の反応の場合には、相当するアルキルベンゼンが生成していることがピークの保持時間からわかるが、ナフタレンスルホン酸塩の反応の場合には、相当するナフタリンのピークよりも前にピークが観察される。このピークについて質量分析を行ったところテトラヒドロナフタレン

であることが確認され、ナフタレンスルホン酸塩の場合には、還元的脱硫反応の際に更にナフタレン環の還元が起こることがわかった。

ドデシルベンゼンスルホン酸塩 (60%, Water) の反応生成物のガスクロマトグラムを Fig. 4 に示す。長い保持時間にわたって多数のピークが検出される。各々のピークについて、質量分析を行った結果 (Fig. 5), 質量数 218, 232, 246, 260 に分子イオンピークが観察され、分子量分析を有するアルキルベンゼンの混合物であることがわかる。従って、この標準試薬は、

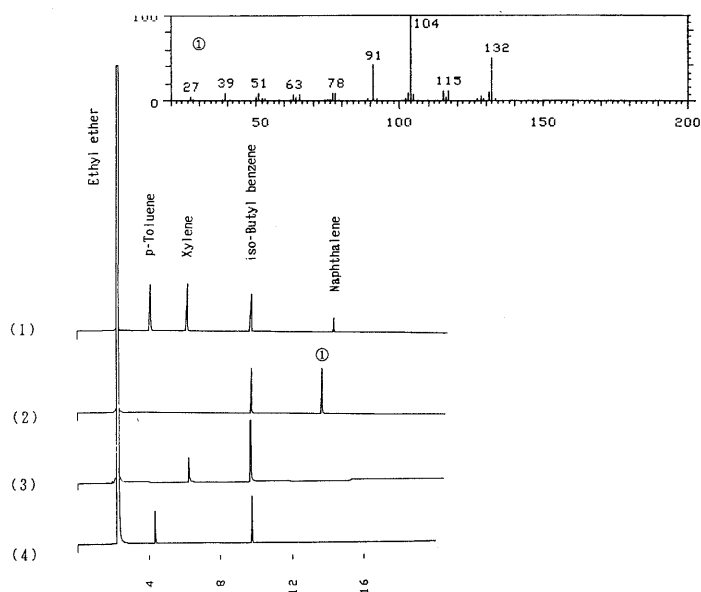


Fig. 3 Gas chromatogram and mass spectrum of reaction products

- (1) Standard solution
- (2) α -or β -Naphthalene sulfonic acid sodium salt
- (3) m-or p-Xylene sulfonic acid sodium salt
- (4) p-Toluene sulfonic acid sodium salt

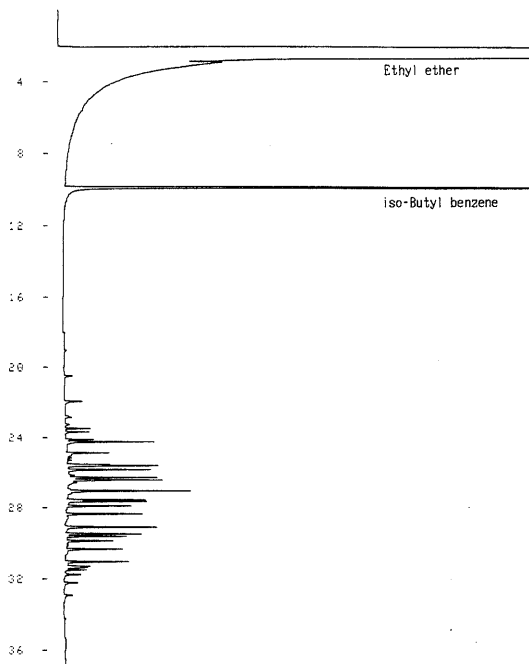


Fig. 4 Gas chromatogram of reaction products of dodecylbenzene sulfonic acid sodium salt (60%, water)

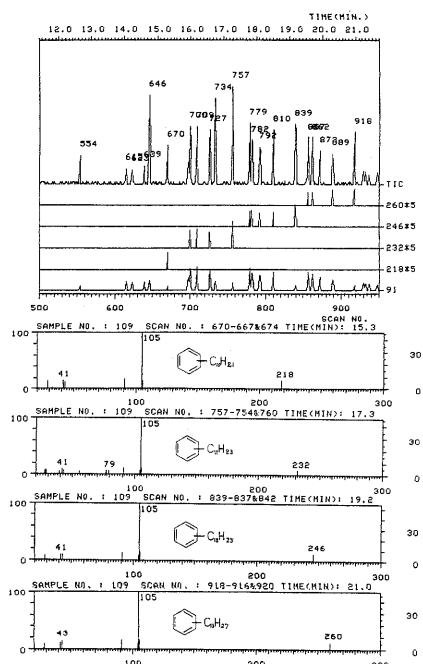


Fig. 5 Mass chromatogram and mass spectra of reaction products of dodecylbenzene acid sodium salt (60%, water)

$C_{10} \sim C_{13}$ のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩の混合物からなるものと考えられる。

n - ドデシルベンゼンスルホン酸塩(99%以上 ,ABS 測定用) の反応生成物のガスクロマトグラムを Fig. 6 に示す。前述のドデシルベンゼンスルホン酸塩(60% , Water) の還元的脱硫反応生成物のガスクロマトグラムに比較して、短い保持時間内に 5 本のピークが観察される。これらのピークについて、質量分析を行っ

たところいずれも質量数 246 に分子イオンピークを有しており、開裂パターンから、主ピークが、2 - ドデシルベンゼンであり、他のピークも同じ分子量を有する 3 - , 4 - , 5 - , 6 - ドデシルベンゼンであることがわかった。従って、この標準試薬は、ドデシルベンゼンスルホン酸塩の異性体混合物からなるものと考えられた。

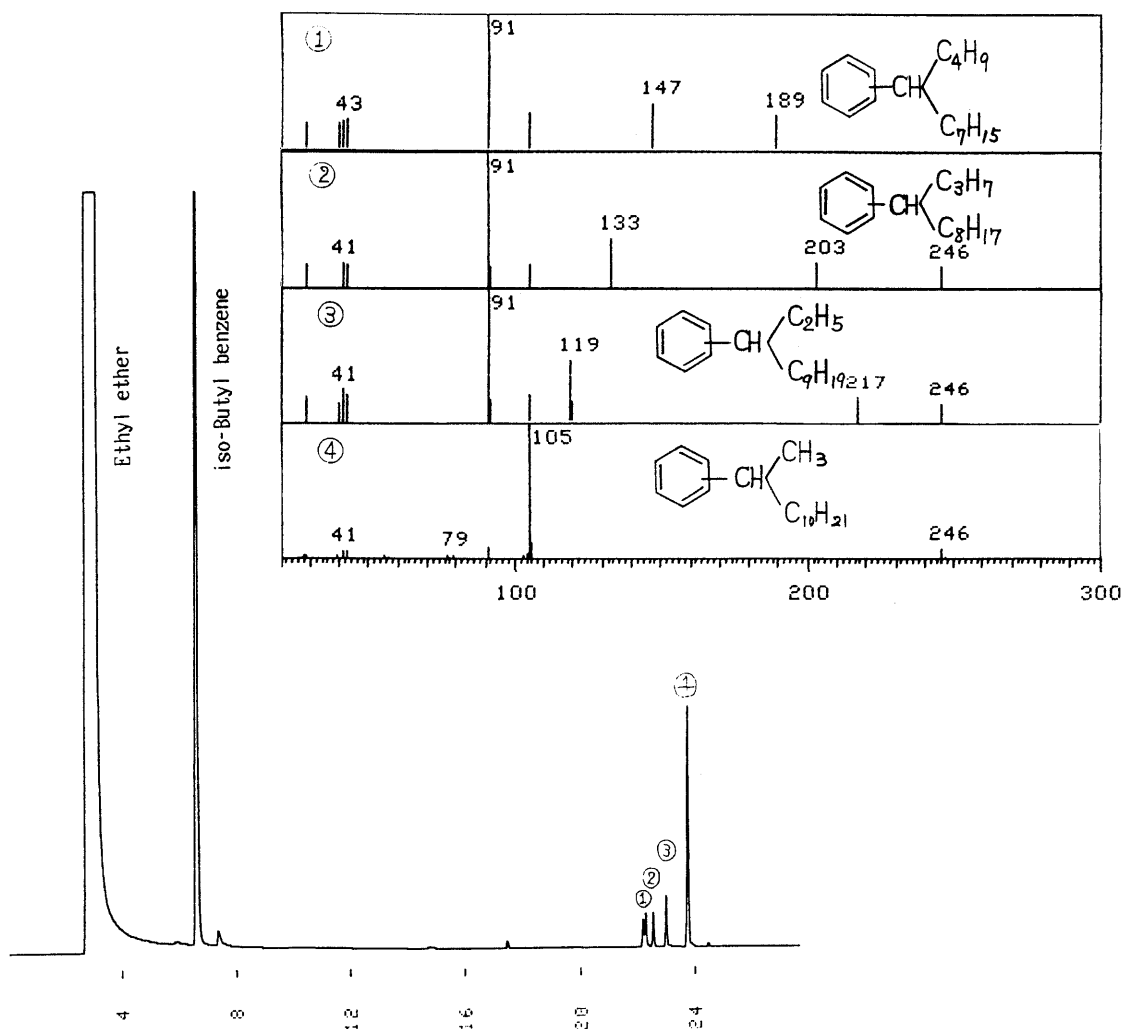


Fig. 6 Gas chromatogram and mass spectra of reaction products of dodecylbenzene sulfonic acid sodium salt (more than 99.0%, for ABS)

3.3 芳香族アミンのスルホン酸塩の反応

o-トルイジン-5-スルホン酸塩の反応生成物の
ガスクロマトグラムを Fig. 7 に示す。1 本のピーク

が検出され、質量分析の結果、o-トルイジンであることが確認された

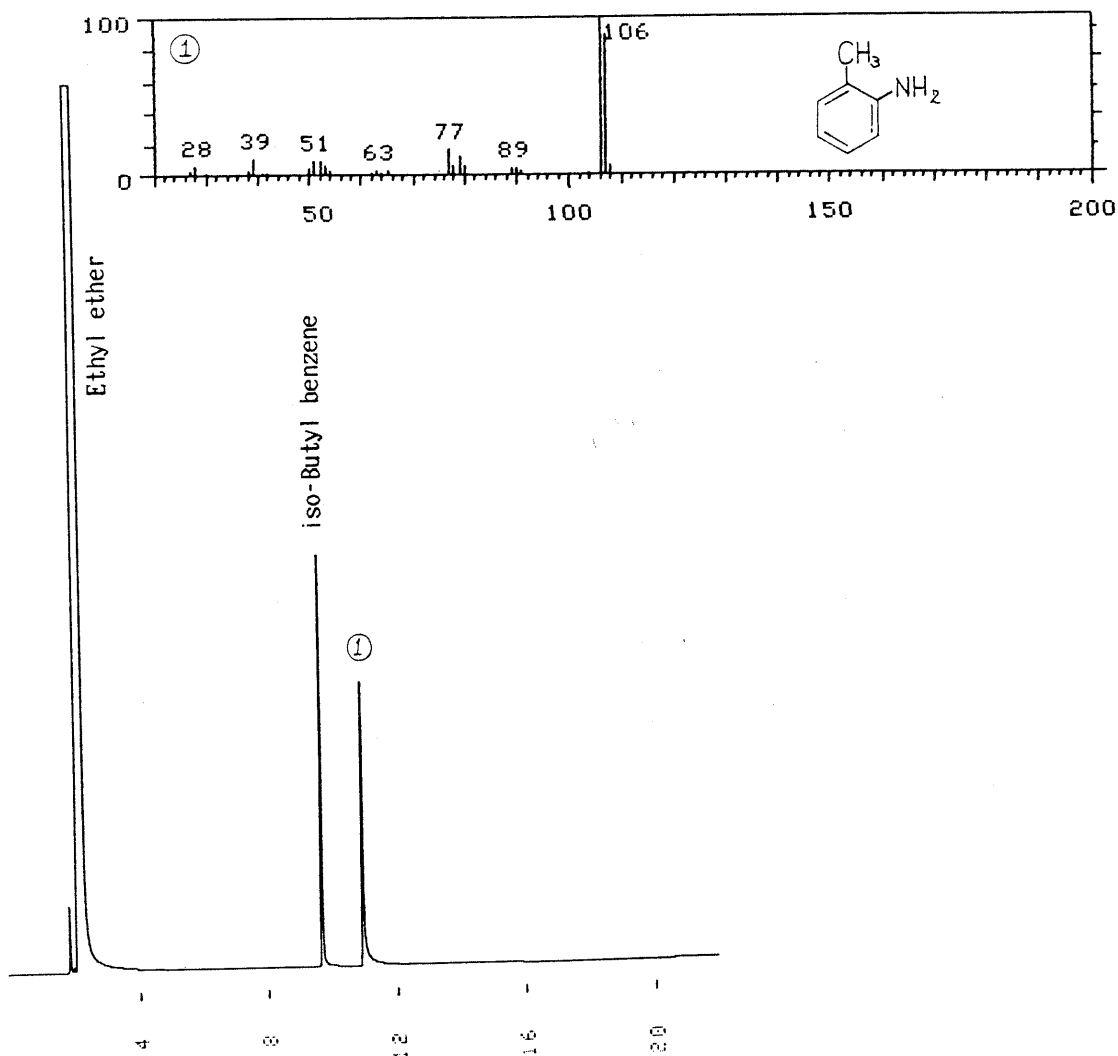


Fig. 7 Gas chromatogram and mass spectra of reaction products of o-toluidine-5-sulfonic acid sodium salt

アミノナフタレンスルホン酸塩の反応生成物のガスクロマトグラムを Fig. 8 に示す。この場合には、2 本のピークが検出され、質量分析の結果から、最初のピークが、2-アミノテトラヒドロナフタレン、次のピークが、2-アミノナフタレンと確認された。なお、2-アミノテトラヒドロナフタレンは、還元的

脱硫反応の際に、ナフタレン環の還元により生成したものと考えられる。このように、ナフタレンスルホン酸塩の還元的脱硫反応は、ナフタレン環の還元が起こったものと相当するナフタレン環が生成したものと 2 種類の化合物が生成することがわかる。

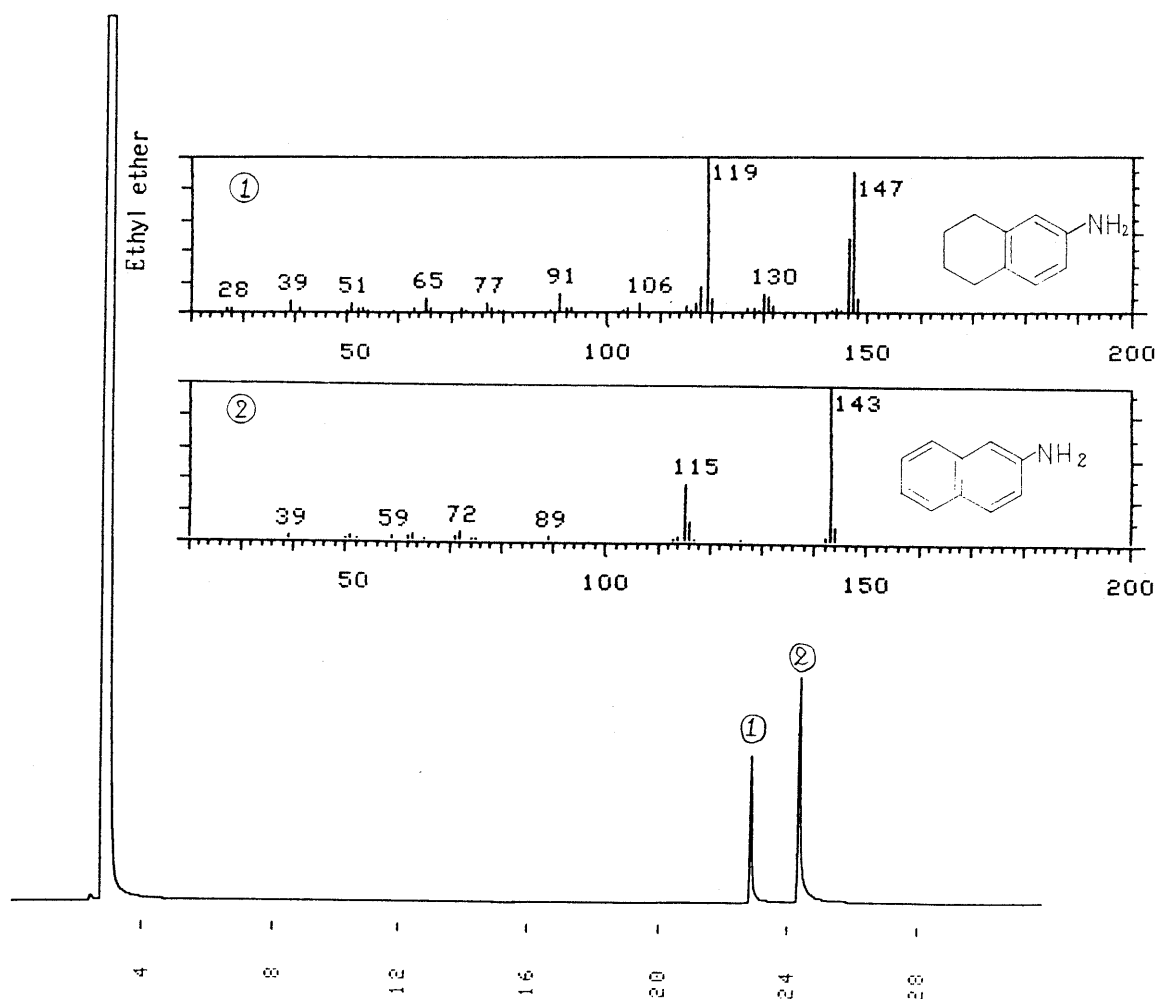


Fig. 8 Gas chromatogram and mass spectra of reaction products of 6-amino-1-naphthalene sulfonic acid sodium salt

3.4 輸入品の分析

輸入された 2 種の芳香族スルホン酸誘導体について、上記のラネーニッケルを用いた還元的脱硫反応法による分析を試みた。

Fig. 9 に輸入品 A (Surface active agent と称するもの) の反応生成物のガスクロマトグラムを示す。多数のピークが観察され、保持時間が大きく異なることから混合物からなることを示唆する。各々のピークについて、質量分析を行った結果 (Fig. 10), 最初のピーク群がモノブチルテトラヒドロナフタレン及び

モノブチルナフタレンの異性体混合物であり、後半のピーク群がジブチルテトラヒドロナフタレン及びジブチルナフタレンの異性体混合物であることが確認された。ナフタレンスルホン酸塩の反応の場合には、還元的脱硫反応の際に、ナフタレン環の還元が起こったものと相当するナフタレン環が生成したものと 2 種類の化合物が生成することから、輸入品 A は、モノブチルナフタレンスルホン酸塩及びジブチルナフタレンスルホン酸塩の異性体混合物からなるものと考えられる。

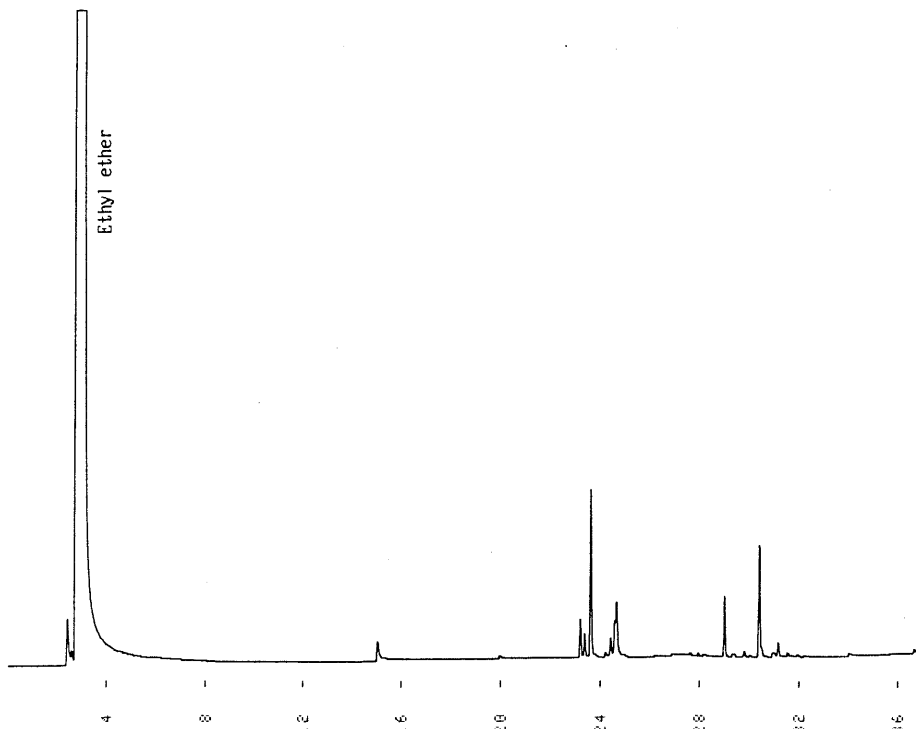


Fig. 9 Gas chromatogram of reaction products of imported good A

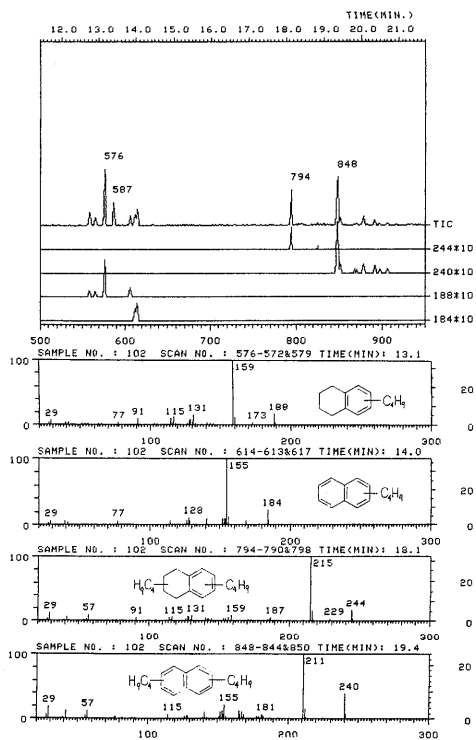


Fig. 10 Mass chromatogram and mass spectra of reaction products of imported good A

Fig. 11 に輸入品 B (2 - Aminonaphthalene sulfonic acid sodium salt と称するもの) の反応生成物のガスクロマトグラムを示す。主ピーク 1 本のみ、微少ピーク 1 本が認められる。各ピークについて質量分析を行った結果、最初のピークが 2 - アミノテトラヒドロナフタレン、微少ピークが 2 - アミノナフタレンであることが確認された。ナフタレンスルホン酸塩の場合

には、還元的脱硫反応の際に、ナフタレン環の還元が起こったものと相当するナフタレン環が生成したものの 2 種類の化合物が生成すること及び核磁気共鳴スペクトルの結果から、輸入品 B は、品名どおり 2 - アミノナフタレン - 6 - スルホン酸塩であると考えられる。

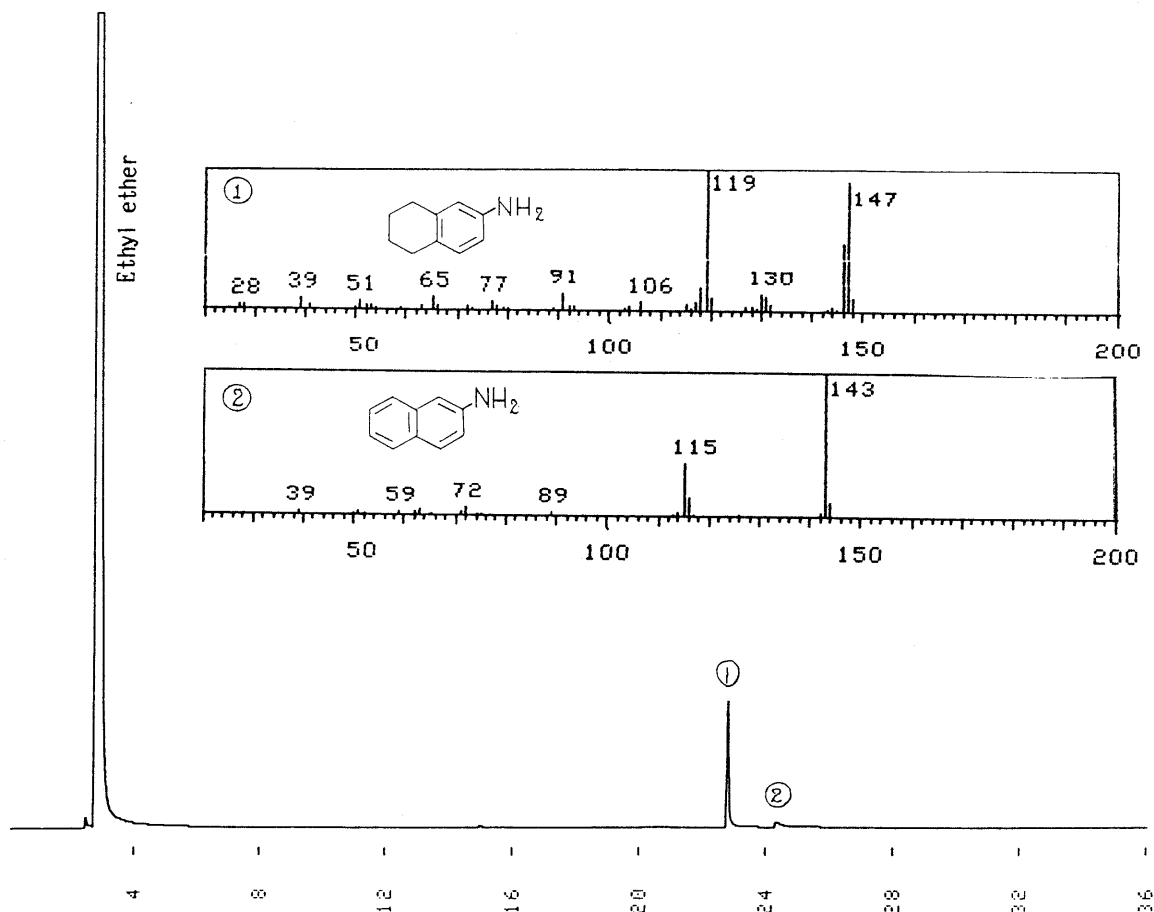


Fig. 11 Gas chromatogram and mass spectra of reaction products of imported good B

4 要 約

ラネーニッケルを用いた芳香族スルホン酸誘導体の還元的脱硫反応法について検討した。

その結果、アルキルベンゼンスルホン酸誘導体及びアルキルアミノベンゼンスルホン酸誘導体の場合には、相当するアルキルベンゼン及びアルキルアミノベンゼン

が、アルキルナフタレンスルホン酸誘導体及びアミノナフタレンスルホン酸誘導体の場合には、相当するアルキルナフタレン及びアミノナフタレンの他、更に、ナフタレン環が還元されたアルキルテトラヒドロナフタレン及びアミノテトラヒドロナフタレンが生成することがわかった。

この方法を輸入品に応用し、良好な結果が得られた。

文 献

- 1) 大城博伸, 佐藤宗衛, 大野幸雄: 本誌 21, 71 (1980)
- 2) 杉本成子, 古川俊呼, 秋枝 毅: 本誌 28, 69 (1988)
- 3) 日本分析化学会編 “分析化学便覧” 改訂二版, 丸善, p. 367 (1971)