

## 4種ハロゲン及び硫黄原子含有有機化合物の合成

上野 博志\* 山本 真\* 石田 直洋\*\* 長嶋 潜\*\*\*

## Synthesis of an Organic Compound Containing Four Halogens and Sulfur

Hiroshi Ueno\*, Makoto Yamamoto\*, Naohiro Ishida\*\*, Hisomu Nagashima\*\*\*

キーワード: 4種ハロゲン含有, 合成

Keywords: Four halogens, Synthesis

## 1. はじめに

有機ハロゲン硫黄化合物は、PCB（ポリ塩化ビフェニル）、ダイオキシン、難燃剤のPBB（ポリ臭化ビフェニル）など人体に有害なものが多い。そのため、環境問題やRoHS指令などを背景に製品への使用が厳しくなっており、簡便で精度良い分析法の確立が求められている。有機ハロゲン硫黄自動分析装置はハロゲン・硫黄の5元素を一括定量分析できる分析装置として使用されているが、有機化合物を燃焼させ、イオンクロマトグラムで分離させる行程を含むため、1回の分析に時間を要する。さらに、検量線作成時には、各元素ごとに検量線作成のために分析を行わなければならない。試料を分析するまでに相当の時間を要する。ハロゲン4元素及び硫黄の5元素を一分子内にもつ有機化合物があれば、検量線作成時間短縮に有効である。アミン系化合物と塩化スルホニル系化合物の縮合反応を応用し、ハロゲン4元素及び硫黄の5元素を一分子内にもつ有機化合物の合成方法を検討した。

## 2. 実験方法

ハロゲン置換アニリンとハロゲン置換ベンゼン塩化スルホニルとの縮合反応により4ハロゲン及び硫黄含有有機化合物の合成を試みた。試薬は市販のものをそのまま用いた。反応装置は、次の仕様を基本とした。ジムロート冷却管を備えた50ml 3径フラスコを用い、側管付き25ml 滴下ろうとを取り付け、試薬の滴下に用いた。溶液の攪拌にはマグネチックスターラーを用い、必要に応じてオイルバスを用いた加熱、または氷+食塩を用いた冷却を行った。

化合物の同定には、ガスクロマトグラフ質量分析装置（島津製作所製、GC14B+QP5000）及び核磁気共鳴分析（NMR）装置（日本電子製、EX 400）を用いた。元素分析には、CHNコーダー（ヤナコ分析工業製、MT-5）及び有機ハロゲン硫黄分析装置（ヤナコ機器開発研究所製、YS-10）を用

いた。化合物の純度判定には、液体クロマトグラフ（島津製作所製、LC6A）を用いた。

## 3. 結果及び考察

## 3.1 3ハロゲン置換アニリンと1ハロゲン置換ベンゼン塩化スルホニルとの反応

3ハロゲン置換アニリンとして、2-臭化-4-塩化-6-フッ化アニリン（1）を用いた。1ハロゲン置換ベンゼン塩化スルホニルとして、3ハロゲン含有有機ハロゲン硫黄分析検量線作成用物質<sup>(1)</sup>で用いられた4-ヨウ化ベンゼン塩化スルホニル（2）を用いた。反応式を図1に示す。反応溶媒として、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウ

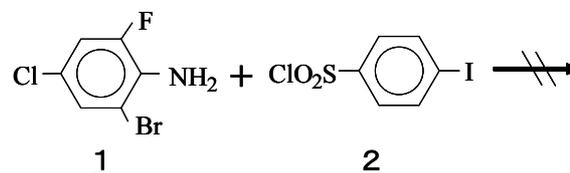


図1 3置換アニリンと1置換ベンゼン塩化スルホニルとの反応

ム-エタノール溶液、水酸化ナトリウム-テトラヒドロフラン（THF）溶液、ピリジン溶液を用いた。大気中室温で反応溶媒10mlに化合物1を約0.01mol加えて攪拌した後、約1.2当量の化合物2を滴下させた。反応を薄層クロマトグラフ（TLC）で追跡したが、反応生成物は観察されなかった。反応溶媒を変化させたり、溶媒還流温度まで加熱させたが、縮合化合物は合成できなかった。

ベンゼン塩化スルホニルはアミノ基の保護やアミノ基の検出に用いられる化合物でアニリンなどのアミン類と非常に反応性が高い。しかしながら、今回の実験では縮合反応は観察されなかった。これは、アニリンの2つのオルト位にハロゲンが置換された化合物を用いたため、立体障害が大きくなったため、または、3つあるハロゲン元素の電子吸引効果によりアニリンの窒素原子の負電荷が弱くなったためと考えられる。

\* 材料グループ

\*\* 東京都水道局（前東京都立産業技術研究所）

\*\*\* 株式会社ナックテクノサービス

### 3.2 2ハロゲン置換アニリンと2ハロゲン置換ベンゼン塩化スルホンとの反応

立体障害の少ない2ハロゲン置換アニリンを用いて、4ハロゲン元素及び硫黄含有化合物の合成を試みた。2ハロゲン置換アニリンとして、4-臭化-2-ヨウ化アニリン(3)、2ハロゲン置換ベンゼン塩化スルホンとして、3-塩化-4-フッ化ベンゼン塩化スルホン(4)を用いて反応を行った。使用した溶媒は、前回と同様に、水酸化

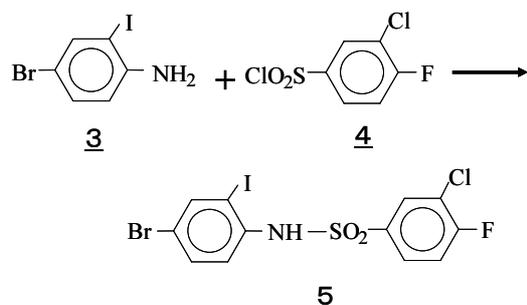


図2 化合物5の合成経路

ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム-エタノール溶液、水酸化ナトリウム-THF溶液、ピリジン溶液を用いた。水酸化ナトリウムを塩基に用いると縮合反応は起こらなかったが、塩基をピリジンにすると、縮合化合物が検出された。合成反応条件例は、化合物3, 1.00g (3.37mmol) をピリジン 3ml に溶解させた溶液に、化合物4, 1.00g (4.40mmol) をピリジン 4ml に溶解させた溶液を氷冷下で攪拌しながら約30分かけて滴下した。滴下終了後、溶液を室温で3日間静置した後、溶液にトルエン 100ml を加え食塩水 100ml で3回洗浄した。溶液を無水硫酸マグネシウム約5gで一夜乾燥させた後、ろ過して硫酸マグネシウムを取り除き、エバポレーターを用いて溶媒を除去させると青色物質が得られた。この物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶液:ヘキサン~10%酢酸エチル含有トルエン溶液)を用いて、N-(2'-ヨウ化-4'-臭化フェニル)-3-塩化-4-フッ化ベンゼンスルホンアミド(5)(薄黄白色結晶,粗収率76%)を分離した。粗結晶をトルエン・ヘキサン溶液から再結晶し、白色結晶(融点 133°C, 収率 51%)を得た。合成経路を図2に示す。

反応速度は、温度を上昇させると加速される。収率向上のため、反応温度をピリジン還流温度まで上昇させたが、縮合反応は起こらなかった。不安定な反応中間体を經由する場合などは、冷却すると収率は向上する場合がある。滴下後、氷冷下で3日間静置をさせたが、目的とする化合物は得られなかった。また、反応時間を約1ヶ月にさせたが、収率の向上は見られなかった。

### 3.3 化合物5の同定

化合物5の質量スペクトルは、塩素、臭素、ヨウ素に起因する同位体ピークが現れ、質量数は一致した。

化合物5のNMRスペクトルを図3に示す。 $\delta$  6.7付近から $\delta$  7.9付近までに7種類の吸収が現れており、7種類の水素原子が化合物5に存在していることがわかる。

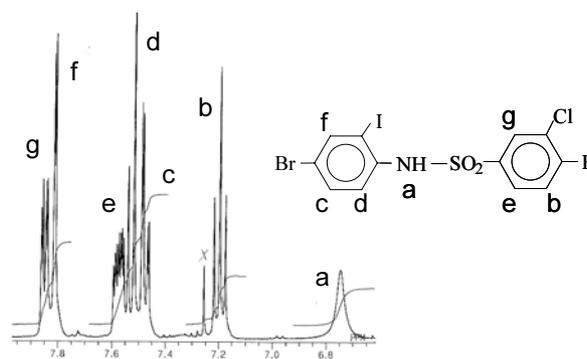


図3 化合物5のNMRスペクトル

これにより、化合物3と化合物4が縮合していることが確認された。それぞれの吸収の帰属は、結合定数やフッ素原子とのスピン-スピン結合の有無などから決定した。

化合物5の元素分析結果を表1に示す。各元素とも理論値と分析値が近い数値を示した。これにより、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素及び硫黄原子が1分子内に含まれる化合物であることが確認された。

表1 化合物5の元素分析結果(単位:重量%)

	フッ素	塩素	臭素	ヨウ素	硫黄	水素	炭素	窒素
分析値	3.77	6.94	16.22	25.53	6.88	1.49	29.11	3.12
理論値	3.87	7.23	16.29	25.87	6.54	1.44	29.38	2.86

化合物5の液体クロマトグラフ(検出器:UV225nm, ODSカラム, 展開溶媒:アセトニトリル/水)の結果から算出された純度は99.5%以上だった。再結晶により、高純度な化合物が得られたことがわかった。

また、化合物5は、Sci Finderの分子式検索で新規化合物であることが判明した。

## 4. まとめ

2ハロゲン置換アニリン3と2置換ベンゼン塩化スルホン4を室温で3日間ピリジン中で反応させることにより、4種ハロゲン及び硫黄原子含有化合物5を合成することができた。この化合物は、有機ハロゲン硫黄自動分析装置の検量線作成に有用な化合物と考えられる。Sci Finderで分子式検索したところ合成した化合物は新規化合物であった。現在、特許を出願している(特願 2006-083377)。今後、有機ハロゲン硫黄自動分析装置に応用して実用性を検証していく予定である。

(平成18年10月24日受付,平成18年12月4日再受付)

## 文 献

- (1) 金子真理奈, 上野博志, 山本真, 三森啓介, 長嶋潜: 第70回有機微量分析研究懇談会要旨集, p.44 (2003)