

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-69454

⑮ Int. Cl.⁵

C 07 C 323/66
319/20

識別記号

庁内整理番号

8217-4H
8217-4H

⑬ 公開 平成2年(1990)3月8日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸の製法

⑰ 特 願 昭63-221067

⑱ 出 願 昭63(1988)9月2日

⑲ 発 明 者 畑 啓 之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 製鉄化学工業株式会社内

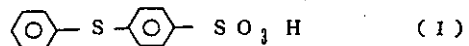
⑳ 発 明 者 河 村 昌 男 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 製鉄化学工業株式会社内

㉑ 発 明 者 加 藤 邦 興 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 製鉄化学工業株式会社内

㉒ 発 明 者 飯 田 幸 生 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 製鉄化学工業株式会社内

㉓ 出 願 人 製鉄化学工業株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

明 細 書



1. 発明の名称

4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸の製法

2. 特許請求の範囲

(1) ジフェニルスルフィドとクロロ硫酸を塩素化炭化水素溶媒中で反応させることを特徴とする4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸の製法。

(2) 塩素化炭化水素溶媒がジクロロエタン、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼンよりなる群から選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) ジフェニルスルフィドに対するクロロ硫酸のモル比が0.8~1.2、反応温度-10℃~50℃で反応を行なう特許請求の範囲(1)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、一般式(I)で表わされる4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸の製法に関する。

4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸は比較的新しい化合物(ケミカルアブストラクト・レジストNo. 95684-39-2)であって、従来、難燃化剤(米国特許出願No. 626933, 733015, 733017)としての用途が開示されている。

しかしながら、近年この化合物は、医薬、農薬、機能性材料合成等のための重要な合成中間体として、広くその有用性が認められつつある。4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸は、それ自体でも有用であるが、スルホニルクロリドやチオールに導くことが可能で、その結果、種々の化合物合成の出発物質となり得る。さらに2つのフェニル基には含まれた2価硫黄部分を酸化して、その酸化数を変化させることにより、幅広い用途が期待できる。

従来の技術

この化合物は前述のように有用であるにもかかわらず、その使用範囲は今まで主に難燃化剤に限

定されてきた。この原因の1つとして、この化合物の工業的製法が未だ確立されておらず、安価に大量に、供給され得なかったことが考えられる。

4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸のバリウム塩の存在は古くより知られていた(Ber., 26, 993(1893))。

しかしながらこの時点においてはスルホン酸の置換位置がわかっておらず、しかも遊離酸の形で単離することはできなかった。

4位にスルホン酸基が入っていることは1956年にバリウム塩のIRをはかることにより始めて明らかとなったが(J. Chem. Soc., 3246(1956))、この時点においても4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸を遊離酸の形で得ることはできなかった。

上記スルホン酸塩は、それ自身が種々の化合物合成の出発物質となり得る。しかし、スルホン酸塩は一般に水溶液から取り出されるため、乾燥に時間を要したり、塩化チオニル等を用いて酸クロリドとするときには、系内に塩が生ずる等の問題

方法は工業的に実施可能な方法とはなり得なかった。

発明が解決しようとする問題点

以上示してきたように、従来の方法はスルホン化剤、反応溶媒共に工業化という見地から見ると、それぞれ大きな問題点を有していた。そこで本発明者らは4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸を製造するに際し、安価な原料であるジフェニルスルフィドをスルホン化する方法について鋭意検討し、工業的に実施可能な製法を確立するべく努力した。この際、ジフェニルスルフィドは当然O-, P-配向性であるので、P-異性体のみを収率よく得ることも考慮する必要があった。

問題点を解決するための手段

本発明の方法により4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸を製造するに際し、留意すべき点は次の2点であった。まず、フェニルチオ基を持つフェニル環はO-, P-配向性を有するためにP-異性体のみを選択率よく得ること、つぎにジフェニルスルフィドは硫黄原子をはさんでフェ

ニル環を2個有するので、両フェニル環にスルホン酸基の導入された化合物を作らないことであった。

従来、ジフェニルスルフィドのスルホン化としては先に挙げた三酸化硫黄を用いる方法が知られているが、上記2つの条件を満足し、かつ工業的に利用可能なスルホン化剤について鋭意検討を加えたところ、クロロ硫酸がこの用途に好適であることを見出した。

即ちクロロ硫酸をスルホン化剤とするときには、ジフェニルスルフィド自身が液体であるので、反応溶媒を用いなくても、単に後者中に前者を滴下、攪拌するだけで反応は進行する。しかし生成物である4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸が固体として、系内に析出してくるため、反応を完結させることは困難で溶媒の使用が必要となる。そこで本発明者らは、溶媒について種々検討した結果、塩素化炭化水素溶媒が最も好い結果を与えることを見出した。塩素化炭化水素溶媒としては、クロロ硫酸と反応せず、ジフェニルスルフィ

ドを溶解させるものであれば、特に制限されるものではないが、就中、ジクロロエタン、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等を用いれば好収率で目的物が得られる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

上記溶媒中で反応を行なった場合、通常90%以上の反応収率が得られる。反応液よりの生成物の取り出しも非常に簡単で、反応中に析出してきた生成物を単に濾取するだけで良い場合が多い。反応に低沸点の溶媒、たとえばジクロロエタン等を用いた場合には、得られた結晶の乾燥も低い温度でよく、4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸を、熱変性させることなく純度よく得ることができる。生成物中には副生成物の2-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸は見い出されず、反応が位置選択的に進んでいることが確認できた。

本反応は反応温度 -10°C ~ 50°C で行なうことが好ましい。反応温度が 50°C より高いと両フェニル基の4, 4'位にスルホン基の導入された

4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸 3.6分
4, 4'-チオジベンゼンスルホン酸 2.7分

実施例 1

攪拌棒、温度計を備えた1ℓ 4つ口フラスコにジフェニルスルフィド186g (1mol)とジクロロエタン750gをあらかじめ仕込み、温度を 0°C とした。そこへクロロ硫酸116.5g (1mol)を反応温度を 0°C に保ちながら3時間を要して滴下した。同温度で2時間攪拌後析出した結晶を濾取し、乾燥すると純度99%の4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸216g (対ジフェニルスルフィド収率81%)得られた。濾液には39g (対ジフェニルスルフィド収率15%)の4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸が含まれていた。両収率を合計して反応収率(96%)また前者の収率(81%)を以て取得収率とした。

得られた結晶の融点は $87\sim 88^{\circ}\text{C}$,

$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 分析値は文献値
(Gazz. Chim. Ital.,

副生成物が増加し、また -10°C より低いと反応速度が遅くなり経済的に不利となる。

ジフェニルスルフィドに対するクロロ硫酸の使用量は、モル比で0.6~1.2、好ましくは0.8~1.2である。0.6よりも少ないと、未反応のジフェニルスルフィドの回収に手間がかかり、1.2よりも大きいと両方のフェニル基の4, 4'位がスルホン化されたジスルホン酸が生成する。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明の方法を具体的に説明する。

生成物の定量法

生成物の定量は液体クロマトグラフィー(LC)を用いて行なった。条件は以下の通りである。

機種 島津 LC-6A

カラム YMC-ODS (A-312)

6φ×150mm

移動相 メタノール:水 7:3 1ml/min

オープン温度 50°C

保持時間

1.14, 543 (1984))と一致した。結晶中に4, 4'-チオジベンゼンスルホン酸は認められなかった。

実施例 2~4

反応に用いる溶媒の種類を変化させた以外は実施例1と同様に反応を行ない、表の結果を得た。

表

実施例 番号	反応溶媒	4-(フェニルチオ) ベンゼンスルホン酸 取得収率(%)
2	クロロホルム	79
3	ジクロロメタン	76
4	クロロベンゼン	80

発明の効果

本発明により、従来は合成が困難とされていた4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸を容易に合成することが可能となった。即ち、工業的に安価なクロロ硫酸をスルホン化剤として、塩素化炭化水素溶媒中でジフェニルスルフィドをスルホン化することにより、選択率よく、4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸を得ることができる。溶媒はごく一般的な塩素化炭化水素溶媒が使用可能であり、生成物は反応中に結晶として得られるので、濾過のみで生成物を収率よく得ることができる。低沸点の溶媒を選ぶと製品の乾燥も容易で、経済的にもより有利に、本発明の方法を実施することができる。

出願人 製鉄化学工業株式会社

代表者 増田裕治