

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-182463

⑬ Int. Cl.⁵

C 07 C 323/09
319/02
319/14

識別記号

庁内整理番号

8217-4H
9049-4H
9049-4H*

⑭ 公開 平成4年(1992)6月30日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲノチオフェノール類およびその誘導体の製造方法

⑯ 特 願 平2-312423

⑰ 出 願 平2(1990)11月17日

⑱ 発 明 者 鈴木 道 夫 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社
第1研究所内

⑲ 発 明 者 畑 啓 之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社
第1研究所内

⑲ 発 明 者 吉 川 正 人 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社
第1研究所内

⑲ 発 明 者 大 江 聡 之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社
第1研究所内

⑳ 出 願 人 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

㉑ 代 理 人 弁理士 細田 芳徳 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

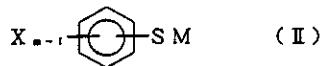
ハロゲノチオフェノール類およびその誘導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)



〔式中、Xは塩素原子および/または臭素原子を表す。mは2または3を表す。〕
で表されるハロゲノベンゼン類と硫化物とを反応させて一般式 (II)



〔式中、Xは塩素原子および/または臭素原子を表す。mは2または3を表す。Mは水素原子またはアルカリ金属を表す。〕
で表されるハロゲノチオフェノール類を製造す

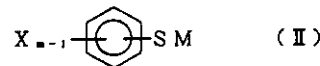
る方法において、該反応の溶媒として極性有機溶媒を用いることを特徴とする、一般式 (II) で表されるハロゲノチオフェノール類の製造方法。

(2) 一般式 (I)



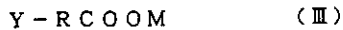
〔式中、Xは塩素原子および/または臭素原子を表す。mは2または3を表す。〕

で表されるハロゲノベンゼン類と硫化物とを極性有機溶媒中で反応させ、一般式 (II)

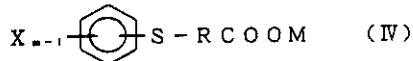


〔式中、Xは塩素原子および/または臭素原子を表す。mは2または3を表す。Mは水素原子またはアルカリ金属を表す。〕

で表されるハロゲノチオフェノール類を得、次いで該ハロゲノチオフェノール類に一般式 (III)



〔式中、Yは塩素原子または臭素原子を表す。Rは炭素数1～12のアルキレン基またはフェニレン基を表す。Mは水素原子またはアルカリ金属を表す。〕
で表されるハロゲン化合物を反応させることを特徴とする一般式(IV)



〔式中、Xは塩素原子および/または臭素原子を表す。mは2または3を表す。Rは炭素数1～12のアルキレン基またはフェニレン基を表す。Mは水素原子またはアルカリ金属を表す。〕
で表されるスルフィド類の製造方法。

(3) 請求項(1)または(2)記載の極性有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルア

〔従来の技術〕

従来、ハロゲノチオフェノール類の製造方法としては下記の方法が知られている。

① 加圧下で液体アンモニア溶媒中、触媒として酢酸銅存在下、クロロベンゼン類と水酸化ナトリウムを125℃で10～20時間反応させハロゲノチオフェノール類を製造する方法。

この方法を用いてジクロロチオフェノールを製造した場合の収率は、17～34%であるが、酢酸銅を加えない場合、ジクロロチオフェノールは生成しない(化工誌 70 1384(1967))。

② クロロベンゼン類と硫化水素を500～600℃で反応させて、相当するハロゲノチオフェノール類を製造する方法。

この方法を用いてトリクロロベンゼンを原料とした場合の反応率は32%、ジクロロチオフェノールの選択率は56%であり、ジクロロベンゼンを原料とした場合の反応率は75%で、クロロチオフェノールの選択率は16%である(Zh. Org. Khim. 11 1132(1975))。

セトアミド、スルホラン、ジメチルスルホキシド、およびエチレングリコールからなる群より選ばれた少なくとも1種類である請求項(1)または(2)記載の製造方法。

(4) 請求項(1)または(2)記載の硫化物が、水酸化ナトリウム、硫化ナトリウムまたは硫化カリウムである請求項(1)、(2)または(3)記載の製造方法。

(5) 請求項(2)記載のハロゲノベンゼン類が、1, 2, 4-トリクロロベンゼンであり、請求項(2)記載のハロゲン化合物がモノクロ酢酸ナトリウムである請求項(2)、(3)または(4)記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲノチオフェノール類およびその誘導体の製造方法に関する。

ハロゲノチオフェノール類およびその誘導体は、染料、顔料、電子工業薬品、医薬または農薬等の中間体として有用な化合物である。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、前記の公知方法についてはそれぞれ次のような欠点を有している。

①の方法においては、取扱いが困難な液体アンモニアおよび廃棄が困難な銅化合物を使用し、加圧下での反応であるために操作性等に問題があり、しかも収率も低い。

②の方法においては、500～600℃という高い反応温度下で反応を行ない、更に塩化水素が副生するため、反応操作および反応器の材質等に問題点があり、収率も低い。

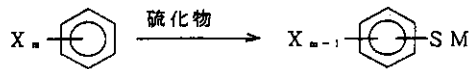
以上の如く公知の方法はいずれも上記の欠点を有しており工業的に有利な方法とは言えない。そのため、当該技術分野では工業的に有利な製造方法の開発が種々試みられてはいるが、未だ満足できる方法は見出されていない。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、温和な条件下、工業的に有利にかつ高収率でハロゲノチオフェノール類およびその誘導体を得る方法について鋭意検討を重ねた。

その結果、溶媒として極性有機溶媒を用いて、一般式 (I) で表されるハロゲンベンゼン類と硫化物を反応させれば、反応式 (A) で示されるように常圧下にて触媒の添加を必要とせず容易に一般式 (II) で表されるハロゲンチオフェノール類が得られること、

〈反応式 (A)〉



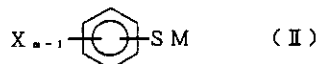
(I) (II)

〔式中、X は塩素原子および/または臭素原子を表す。m は 2 または 3 を表す。M は水素原子またはアルカリ金属を表す。〕

また、生成した一般式 (II) で表されるハロゲンチオフェノール類を、引き続き反応式 (B) に示すように、一般式 (III) で表されるハロゲン化合物と反応させることにより、容易に一般式 (IV) で表されるスルフィド類に導くことができることを見出し本発明に到達した。

〔式中、X は塩素原子および/または臭素原子を表す。m は 2 または 3 を表す。〕

で表されるハロゲンベンゼン類と硫化物とを反応させて一般式 (II)



〔式中、X は塩素原子および/または臭素原子を表す。m は 2 または 3 を表す。M は水素原子またはアルカリ金属を表す。〕

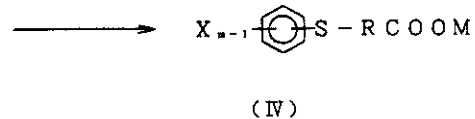
で表されるハロゲンチオフェノール類を製造する方法において、該反応の溶媒として極性有機溶媒を用いることを特徴とする、一般式 (II) で表されるハロゲンチオフェノール類の製造方法、

(2) 一般式 (I)



〔式中、X は塩素原子および/または臭素原子を表す。m は 2 または 3 を表す。〕

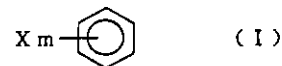
〈反応式 (B)〉



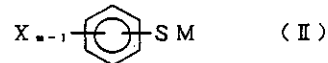
〔式中、X は塩素原子および/または臭素原子を表す。m は 2 または 3 を表す。M は水素原子またはアルカリ金属を表す。Y は塩素原子または臭素原子を表す。R は炭素数 1~12 のアルキレン基またはフェニレン基を表す。〕

すなわち本発明の要旨は、

(1) 一般式 (I)



で表されるハロゲンベンゼン類と硫化物とを極性有機溶媒中で反応させ、一般式 (II)



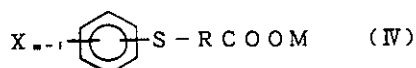
〔式中、X は塩素原子および/または臭素原子を表す。m は 2 または 3 を表す。M は水素原子またはアルカリ金属を表す。〕

で表されるハロゲンチオフェノール類を得、次いで該ハロゲンチオフェノール類に一般式 (III)



〔式中、Y は塩素原子または臭素原子を表す。R は炭素数 1~12 のアルキレン基またはフェニレン基を表す。M は水素原子またはアルカリ金属を表す。〕

で表されるハロゲン化合物を反応させることを特徴とする一般式 (IV)



〔式中、Xは塩素原子および/または臭素原子を表す。mは2または3を表す。Rは炭素数1~12のアルキレン基またはフェニレン基を表す。Mは水素原子またはアルカリ金属を表す。〕

で表されるスルフィド類の製造方法に関する。

本発明における原料化合物である一般式(I)で表される化合物としては、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン等のトリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリプロモベンゼン、1, 2, 3-トリプロモベンゼン、1, 3, 5-トリプロモベンゼン等のトリプロモベンゼン、1-ブロモ-2, 5-ジクロロベンゼン、1-ブロモ-2, 4-ジクロロベンゼン、1-ブロモ-3, 4-ジクロロベンゼン等のモノプロモジクロロベンゼン、1, 4-ジプロモ-2-クロロベンゼン、1, 5-ジプロモ-2-クロロベンゼン等のジプロモモノクロロベンゼン、1, 2-ジクロロベン

ゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン等のジクロロベンゼン、1-ブロモ-2-クロロベンゼン、1-ブロモ-3-クロロベンゼン、1-ブロモ-4-クロロベンゼン等のプロモクロロベンゼン、1, 2-ジプロモベンゼン、1, 3-ジプロモベンゼン、1, 4-ジプロモベンゼン等のジプロモベンゼンが挙げられる。

本発明で用いられる極性有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、アセトアミド、ホルムアミド、カプロラクタム、1, 1'-エチレンジピロリドン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、アセトニトリル、キノリン、ピリジン、ルチジン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、スルホレン、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジメチルスルホキシド、およびエチレングリコールからなる群より

選ばれた少なくとも1種類である。ハロゲンベンゼン類に対する使用量は通常1~20重量倍であり、好ましくは1.5~10重量倍である。また、ここに挙げた溶媒を2種以上混合して使用してもよい。

本発明で用いられる硫化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硫化ナトリウムまたは硫化カリウム等が挙げられ、好ましくは水酸化ナトリウムである。その使用量はハロゲンベンゼン類に対して通常0.5~10モル倍、好ましくは1.0~4.0モル倍である。0.5モル倍より少ない量では、未反応原料が多くなり、10モル倍より多い量では副生成物が生成し、好ましくない。

本発明において一般式(I)の化合物と硫化物の反応温度としては、通常50~220℃、好ましくは120~170℃である。50℃よりも低い温度では反応速度が小さく、また、220℃よりも高い温度では副反応により収率が低下することがあり、好ましくない。

このようにして得られたものは、一般式(II)で表されるMがナトリウム等のアルカリ金属であ

るハロゲンチオフェノール類の塩であり、この塩は常法により、例えば酸性化することによりハロゲンチオフェノール類とすることができる。酸性化用の酸としては、塩酸、硫酸、硝酸またはりん酸等が挙げられ、その使用量は硫化物に対して通常1.0~5.0モル倍、好ましくは1.0~3.0モル倍である。

本発明のもう一つの態様は、上記したようにハロゲンベンゼン類と硫化物とを極性有機溶媒中で反応させて得られたハロゲンチオフェノール類を引き続き一般式(III)で表されるハロゲン化合物と反応させてスルフィド類を得ることである。

一般式(III)で表されるハロゲン化合物としては、Yが塩素原子または臭素原子であり、Rが炭素数1~12のアルキレン基またはフェニレン基であるハロゲン化合物が挙げられる。その具体例としては、酢酸、プロピオン酸、n-吉草酸、iso-吉草酸、ラウリン酸等の直鎖または分岐状アルキル基がハロゲン化されたハロゲン化脂肪酸カルボン酸やp-クロロ安息香酸、o-プロモ安

息香酸等の核ハロゲン化安息香酸である。

一般式(Ⅲ)のハロゲン化合物の使用量は一般式(Ⅰ)のハロゲンベンゼン類に対して、通常1.0～3.0モル倍が適量である。

本発明において一般式(Ⅱ)のハロゲノチオフェノール類と一般式(Ⅲ)で示されるハロゲン化合物を反応させる時の反応温度は、通常10～200℃、好ましくは50～120℃である。この反応により一般式(Ⅳ)で表されるスルフィド類を得ることができる。

上記反応により得られるスルフィド類は必要により酸性化して取り出すが、酸性化用の酸としては、塩酸、硫酸、硝酸またはりん酸等が用いられ、その使用量は硫化物に対して通常1.0～5.0モル倍、好ましくは1.0～3.0モル倍である。

このようにして本発明の方法を用いることにより、スルフィド類をハロゲンベンゼン類から簡易かつ高収率に一貫して製造することができるので、工業的に有利である。

また、本発明の方法により得られる一般式(

一般式(Ⅳ')で表される化合物としては、例えばp-ブロモフェニルメチルスルフィド、p-クロロフェニルフェニルスルフィド、p-クロロフェニルメチルスルフィド、o-ブロモフェニルiso-ブロピルスルフィド、p-ブロモフェニルベンジルスルフィド、ジクロロフェニル-tert-ブチルスルフィド、ジクロロフェニルメチルスルフィド、ジブロモフェニル-n-ドデシルスルフィド等が挙げられる。

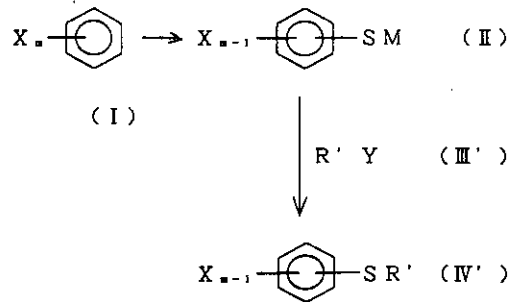
このように本発明の方法により得られる一般式(Ⅱ)で表されるハロゲノチオフェノール類は、種々のハロゲン化合物と反応させることにより対応する種々のハロゲノチオフェノール類の誘導体を与えることができるものである。

〔発明の効果〕

本発明によれば、常圧下極性有機溶媒中でハロゲンベンゼン類を硫化物と反応させるという極めて簡単な操作により、ハロゲノチオフェノール類を高収率で工業的に有利に得ることができる。更に、生じたハロゲノチオフェノール類を単離する

Ⅱ)で表されるハロゲノチオフェノール類を、前記の一般式(Ⅳ)で表されるスルフィド類を得た場合と同様にして、引き続き一般式(Ⅲ')で表されるハロゲン化炭化水素と反応させて、反応式(C)で示されるように一般式(Ⅳ')で表されるハロゲノチオフェノール類の誘導体を得ることができる。

〈反応式(C)〉



〔式中、X, m, M, Yは前記に同じ。R'は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表す。〕

ことなく、引き続きハロゲン化炭化水素類などの種々のハロゲン化合物と反応させることにより容易に種々のハロゲノチオフェノール類の誘導体を製造することができる。

〔実施例〕

以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
実施例1

温度計、冷却器および攪拌器を備えた500mlのフラスコに1, 2, 4-トリクロロベンゼン36.3g(0.2モル)、70%水酸化ナトリウム32.0g(0.4モル)とN-メチル-2-ピロリドン320gを仕込み、1時間かけて温度を140℃に上げ、その温度でさらに1時間攪拌を続けた。その後、温度を100℃に下げて、減圧下でN-メチル-2-ピロリドンを留去し、水200gとトルエン50gを加え、分液した。水相に濃塩酸25gを加え酸性となし、トルエン50gを加え、抽出し、得られたトルエン溶液からトルエンを留去し、さらに減圧蒸留(沸点132～134℃/30Torr)にてジクロロチオ

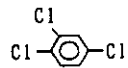
フェノール 26.9g を得た。収率 75.0%。ガスクロマトグラフィー分析の結果、得られたジクロロチオフェノール中には 2, 5-ジクロロチオフェノール (98.0%) と 2, 4-ジクロロチオフェノール (2.0%) が存在し、3, 4-ジクロロチオフェノールはほとんど存在しなかった。

実施例 2~8

第 1 表に示した 1, 2, 4-トリクロロベンゼン、硫化物および各種溶媒を用い、実施例 1 と同じように反応させ、ジクロロチオフェノールを得た。結果を第 1 表に示す。

(以下余白)

第 1 表

実施例		硫化物	溶媒	反応温度 反応時間	ジクロロチオフェノール 収率	異性体比率 (注)		
						2,5-	2,4-	3,4-
1	36.3g (0.2モル)	70% NaSH 32.0g (0.4モル)	N-メチル-2-ピロリドン 320g	140℃ 2時間	75.0%	98.0	2.0	0
2	36.3g (0.2モル)	70% NaSH 32.0g (0.4モル)	N,N-ジメチルホルムアミド 320g	140℃ 2時間	56.3%	98.0	2.0	0
3	36.3g (0.2モル)	70% NaSH 32.0g (0.4モル)	スルホラン 640g	150℃ 4時間	57.3%	91.0	7.7	1.3
4	36.3g (0.2モル)	70% NaSH 32.0g (0.4モル)	ジメチルスルホキシド 320g	150℃ 5時間	45.3%	95.5	4.0	0.5
5	36.3g (0.2モル)	70% NaSH 64.0g (0.8モル)	N,N-ジメチルホルムアミド 320g	140℃ 1時間	62.2%	97.0	3.0	0
6	36.3g (0.2モル)	44% K ₂ S 100.4g (0.4モル)	エチレングリコール 80g	150℃ 6時間	42.4%	96.0	4.0	0
7	36.3g (0.2モル)	60% Na ₂ S 52.0g (0.4モル)	エチレングリコール 80g	150℃ 6時間	40.2%	97.5	2.5	0
8	36.3g (0.2モル)	70% NaSH 32.0g (0.4モル)	N,N-ジメチルホルムアミド 240g スルホラン 80g	150℃ 1時間	50.2%	97.2	2.6	0.2

(注) 数字は各異性体の存在比率を百分率で表す。

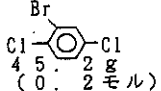
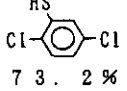
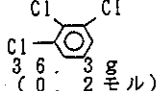
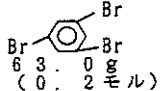
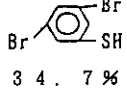
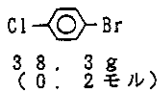
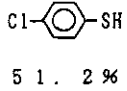
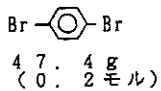
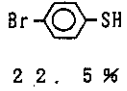
2, 5- : 2, 5-ジクロロチオフェノール、2, 4- : 2, 4-ジクロロチオフェノール、
3, 4- : 3, 4-ジクロロチオフェノールを表す。

実施例 9 ~ 13

第 2 表に示したハロゲンベンゼン類、硫化物および各種溶媒を用い、実施例 1 と同じように反応させ、ハロゲンチオフェノール類を得た。結果を第 2 表に示す。

(以下余白)

第 2 表

実施例	ハロゲンベンゼン類	硫化物	溶媒	反応温度 反応時間	ハロゲンチオフェノール類
9	 4.5.2 g (0.2 モル)	44% K ₂ S 100.4 g (0.4 モル)	エチレングリコール 80 g	150 °C 5 時間	 73.2 %
10	 3.6.3 g (0.2 モル)	70% NaSH 32.0 g (0.4 モル)	N,N-ジメチルホルムアミド 320 g	140 °C 2 時間	68.5 % (注)
11	 6.3.0 g (0.2 モル)	70% NaSH 32.0 g (0.4 モル)	N-メチル-2-ピロリドン 320 g	120 °C 1 時間	 34.7 %
12	 3.8.3 g (0.2 モル)	70% NaSH 32.0 g (0.4 モル)	エチレングリコール 80 g	150 °C 8 時間	 51.2 %
13	 4.7.4 g (0.2 モル)	70% NaSH 32.0 g (0.4 モル)	N,N-ジメチルホルムアミド 320 g	150 °C 3 時間	 22.5 %

(注) 異性体の存在比率を百分率で下記に表す。

2, 6-ジクロロチオフェノール : 60.9%、2, 3-ジクロロチオフェノール : 39.1%

特開平 4-182463 (8)

実施例 1 4

実施例 1 で使用したのと同様なフラスコに 1, 2, 4-トリクロロベンゼン 36.3g (0.2 モル)、70%水酸化ナトリウム 32.0g (0.4 モル) と N-メチル-2-ピロリドン 320g を仕込み、1 時間かけて温度を 140 °C に上げ、その温度でさらに 1 時間攪拌を続けた。その後、温度を 100 °C に下げてモノクロ酢酸ナトリウム 23.3g (0.2 モル) を加え、その温度で 1 時間攪拌を続けた。減圧下で N-メチル-2-ピロリドンを留去し、水 200g とトルエン 50g を加え、分液後、水溶液に濃塩酸 25g を加え、室温まで冷却後ろ過により析出してきた白色固体を得た。この白色固体をエタノール水で再結晶し、乾燥してジクロロフェニルチオグリコール酸 36.3g を得た。融点 129 ~ 131 °C。収率 76.5% であった。高速液体クロマトグラフィー分析の結果、得られたジクロロフェニルチオグリコール酸中には 2, 5-ジクロロフェニルチオグリコール酸 (98.0%) と 2, 4-ジクロロフェニルチオグリコール酸 (2.0%) が存在し、3, 4-

ルフィド 30.5% を得た。収率 65.0%。ガスクロマトグラフィー分析の結果、得られたジクロロフェニル-tert-ブチルスルフィド中には 2, 3-ジクロロフェニル-tert-ブチルスルフィド (40.5%) と 2, 6-ジクロロフェニル-tert-ブチルスルフィド (59.5%) が存在した。

参考例 2 ~ 3

第 3 表に示したハロゲノベンゼン類およびハロゲン化合物を用い、実施例 1 4 と同じように反応させ、ハロゲノチオフェノール類の誘導体を得た。結果を第 3 表に示す。

ジクロロフェニルチオグリコール酸はほとんど存在しなかった。

実施例 1 5

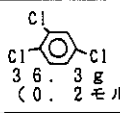
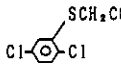
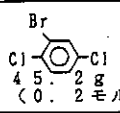
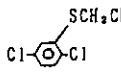
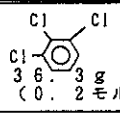
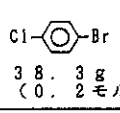

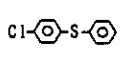
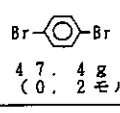

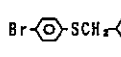
第 3 表に示したハロゲノベンゼン類およびハロゲン化合物を用い、実施例 1 4 と同じように反応させ、ハロゲノチオフェノール類の誘導体を得た。結果を第 3 表に示す。

参考例 1

実施例 1 で使用したのと同様なフラスコに 1, 2, 3-トリクロロベンゼン 36.3g (0.2 モル)、70%水酸化ナトリウム 32.0g (0.4 モル) と N-メチル-2-ピロリドン 320g を仕込み、1 時間かけて温度を 140 °C に上げ、その温度でさらに 1 時間攪拌を続けた。その後、温度を 80 °C に下げて tert-ブチルクロライド 18.5g (0.2 モル) を加え、その温度で 1 時間攪拌を続けた。減圧下で N-メチル-2-ピロリドンを留去し、水 200g とトルエン 50g を加え、分液後、トルエン溶液からトルエンを留去し、さらに減圧蒸留 (沸点 90 ~ 92 °C / 0.3 Torr) にてジクロロフェニル-tert-ブチルス

(以下余白)

第 3 表

実施例	芳香族ベンゼン類	芳香族フェノール類 合成条件	ハロゲン化 化合物	反応温度 反応時間	芳香族フェノール類の 誘導体収率
14	 36.3 g (0.2 モル)	実施例 1 と同じ	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ 23.3 g (0.2 モル)	100°C 1 時間	 76.5%
15	 45.2 g (0.2 モル)	実施例 9 と同じ	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ 26.1 g (0.2 モル)	80°C 1 時間	 70.5%
参考例 1	 36.3 g (0.2 モル)	実施例 1 と同じ	$(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$ 18.5 g (0.2 モル)	80°C 1 時間	(注) 65.0%
参考例 2	 38.3 g (0.2 モル)	実施例 12 と同じ	 62.8 g (0.4 モル)	120°C 1 時間	 40.5%
参考例 3	 47.4 g (0.2 モル)	実施例 13 と同じ	 12.6 g (0.1 モル)	80°C 1 時間	 34.7%

(注) 異性体の存在比率を百分率で下記に表す。

- 2, 3-ジクロロフェニル-tert-ブチルスルフィド: 40.5%
- 2, 6-ジクロロフェニル-tert-ブチルスルフィド: 59.5%

比較例

実施例 1 で使用したのと同様なフラスコに 1, 2, 4-トリクロロベンゼン 36.3 g (0.2 モル)、70% 水酸化ナトリウム 32.0 g (0.4 モル) とケロシン 320 g を仕込み、1 時間かけて温度を 140°C に上げ、さらにその温度で 10 時間攪拌を続けた。その後、水 200 g を加え、温度を室温まで下げ、水層を分離し、得られた水層に濃塩酸 50 g とトルエン 50 g を加え、分離し、得られたトルエン溶液からトルエンを留去したが、残存物はなく、ジクロロチオフェノールは生成していなかった。また、先に分離したケロシン溶液を GC クロマトグラフィーで分析したところ、1, 2, 4-トリクロロベンゼンが 36 g 残存していた。

特許出願人 住友精化株式会社

代理人 弁理士 細田 芳徳 (ほか 1 名)

第 1 頁の続き

©Int. Cl.⁵

C 07 C 323/52
323/62

識別記号

庁内整理番号

8217-4H
8217-4H