

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報** (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5 - 1025

(43)公開日 平成 5 年(1993) 1 月 8 日

(51) Int.Cl. ⁵ C07C323/52 319/14	識別記号	庁内整理番号 8217-4H	F I	技術表示箇所
---	------	-------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3 - 298260	(71)出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1
(22)出願日	平成 3 年(1991)10月16日	(72)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
(31)優先権主張番号	特願平2 - 332338	(72)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
(32)優先日	平 2 (1990)11月28日	(72)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
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ジクロロフェニルチオグリコール酸の製造法

(57) 【要約】

【構成】モノプロモジクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼンに対して0.5 ~2.5 モル倍のチオグリコール酸塩を極性溶媒中で反応させることを特徴とするジクロロフェニルチオグリコール酸の製造法、および前記の反応により得られる反応混合物に、さらにモノハロゲン酢酸塩を反応させることを特徴とするジクロロフェニルチオグリコール酸の製造法。

【効果】本発明によれば、ジクロロフェニルチオグリコール酸を高収率で工業的に有利に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 モノプロモジクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼンに対して 0.5 ~ 2.5 モル倍のチオグリコール酸塩を極性溶媒中で反応させることを特徴とするジクロロフェニルチオグリコール酸の製造法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の反応により得られる反応混合物に、さらにモノハロゲン酢酸塩を反応させることを特徴とするジクロロフェニルチオグリコール酸の製造法。

【請求項 3】 極性溶媒がジメチルスルホキシドである請求項 1 記載の製造法。

【請求項 4】 極性溶媒がエチレングリコールである請求項 1 記載の製造法。

【請求項 5】 極性溶媒が N - メチル - 2 - ピロリドンである請求項 1 記載の製造法。

【請求項 6】 極性溶媒がスルホランである請求項 1 記載の製造法。

【請求項 7】 モノハロゲン酢酸塩がモノクロロ酢酸ナトリウムまたはモノプロモ酢酸ナトリウムである請求項 2 記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明はジクロロフェニルチオグリコール酸の製造法に関する。ジクロロフェニルチオグリコール酸はチオイソジゴ顔料、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。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】従来、ジクロロフェニルチオグリコール酸の製造法としては下記に挙げる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、トリクロロベンゼンと水硫化ナトリウムを 125 で 10 時間反応させてジクロロチオフェノールとし、次にモノクロロ酢酸ナトリウムを反応させてジクロロフェニルチオグリコール酸を製造する方法。ジクロロフェニルチオグリコール酸の収率は 14 ~ 29% である (工化誌 70 1384(1967))。

(2) ジクロロベンゼンをクロル硫酸でスルホニルクロル化し、次いで酸性下多量の亜鉛末で還元し、ジクロロチオフェノールとし、その後モノクロロ酢酸を反応させて、ジクロロフェニルチオグリコール酸を製造する。収率は 81% である (USP 3440288)。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記した公知方法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、更に、加圧下の反応であるために操作性に問題があり、しかも収率も低い。

(2) の方法においては、工程が長いうえに人体に有害な重金属を含有する排水が多量に出て、環境を汚染する恐れがある。以上の如く公知の方法はいずれも種々の問題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いだされていない。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した状況に鑑み人体に有害な重金属類を使用せずに、温和な反応条件下で工業的に有利にかつ高収率でジクロロフェニルチオグリコール酸を製造する方法を提供すべく鋭意検討を重ねた。その結果、下記反応式 (A) に示すようにモノプロモジクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼンをチオグリコール酸塩と反応させることにより、ジクロロフェニルチオグリコール酸塩が製造できることを見いだした。

【 0 0 0 5 】また、更に上記反応において、ジクロロフェニルチオグリコール酸塩の収率を上げるべくチオグリコール酸塩を当量以上加えると、かえって目的物であるジクロロフェニルチオグリコール酸塩の収率が低下するという現象が見られた。本発明者らはこの現象について更に検討した結果、チオグリコール酸塩を当量以上加えると反応式 (B) に示すように生成したジクロロフェニルチオグリコール酸塩と未反応のチオグリコール酸塩との反応が優先的に進行し、ジクロロチオフェノール塩が生成し、その結果ジクロロフェニルチオグリコール酸塩とジクロロチオフェノール塩の混合物を与えることを見いだした。一方この反応混合物にモノハロゲン酢酸塩を加えると、反応式 (C) に従ってジクロロチオフェノール塩は容易にジクロロフェニルチオグリコール酸塩となる。従って反応式 (A) によって一工程でジクロロフェニルチオグリコール酸塩を製造する場合よりさらに収率が向上することを見いだし本発明に到達した。

【 0 0 0 6 】

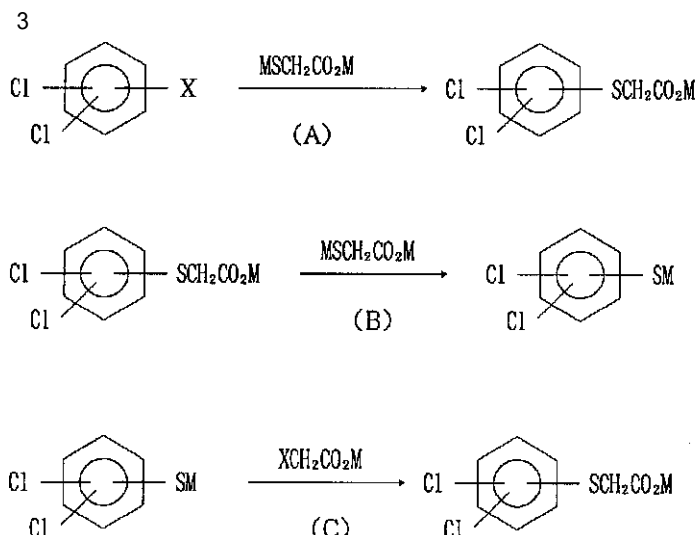
【化 1】

10

20

30

40



〔式中、Xは塩素原子または臭素原子を表わす。Mはアルカリ金属を表わす。〕

【0007】本発明はこれらの知見をもとに完成されたものであり、その要旨は

(1) モノプロモジクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼンに対して0.5~2.5モル倍のチオグリコール酸塩を極性溶媒中で反応させることを特徴とするジクロロフェニルチオグリコール酸の製造法、および

(2) 前記(1)記載の反応により得られる反応混合物に、さらにモノハロゲノ酢酸塩を反応させることを特徴とするジクロロフェニルチオグリコール酸の製造法に関する。

【0008】本発明における原料化合物であるモノプロモジクロロベンゼンとしては、1-ブロム-2,5-ジクロロベンゼン、1-ブロム-2,4-ジクロロベンゼン、1-ブロム-3,4-ジクロロベンゼン、1-ブロム-2,3-ジクロロベンゼン、1-ブロム-2,6-ジクロロベンゼン、1-ブロム-3,5-ジクロロベンゼンが挙げられ、トリクロロベンゼンとしては、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が挙げられる。

【0009】モノプロモジクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼンとチオグリコール酸塩との反応は、通常極性溶媒中に行なうが、用いる極性溶媒としては、特に限定されるものではなくエチレングリコール、ジエチレングリコール、メタノール、エタノール、ブタノール、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、スルホレン等が挙げられる。なかでもジメチルスルホキシド、エチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等を用いた場合には、好収率で反応生成物であるジクロロフェニルチオグリコール酸が得られることが

ら好適に用いることができる。

【0010】溶媒の使用量は原料のトリクロロベンゼンまたはモノプロモジクロロベンゼンに対して1~20重量倍であり、好ましくは1~10重量倍である。また、上記溶媒を2種以上混合して使用してもよい。

【0011】本発明で使用するチオグリコール酸塩の使用量は、モノプロモジクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼンに対して通常0.5~2.5モル倍である。0.5モル倍より少ない量では未反応のモノプロモジクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼンが多くなる。一方、通常1.0モル倍程度をこえて使用する場合は、前記した理由によりモノハロゲノ酢酸塩を加えて副生したジクロロチオフェノール塩をジクロロフェニルチオグリコール酸塩とする方法が、目的物であるジクロロフェニルチオグリコール酸の収率を向上させる上で好ましい。しかし、2.5モル倍より多くを用いた場合にはジクロロフェニルチオフェノール塩の副生が多くなるため、更に多量のモノハロゲノ酢酸塩が必要となり得策ではない。

【0012】チオグリコール酸塩としては、チオグリコール酸にアルカリ金属の水酸化物またはアルカリ金属の炭酸化物を加えて製造したものが使用可能である。また、上記チオグリコール酸塩は反応系内において調製することも可能である。この場合用いるアルカリ金属の水酸化物またはアルカリ金属の炭酸化物の一例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムまたは炭酸水素カリウムなどが挙げられ、その使用量はチオグリコール酸に対し1.6~3.0モル倍が適量である。

【0013】本発明においてモノプロモジクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼンをチオグリコール酸塩と反応させる時の反応温度としては、50~220℃が好ましく、さらに好ましくは80~190℃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る。反応時間としては、1~6時間が好ましく、6時間よりも長いと副反応により収率が低下することがある。

【0014】モノハロゲン酢酸塩を反応混合物に加える場合、用いるモノハロゲン酢酸塩としてはモノクロロ酢酸ナトリウム、モノクロロ酢酸カリウム、モノプロモ酢酸ナトリウム、モノプロモ酢酸カリウム等が挙げられる。その使用量は生成したジクロロチオフェノール塩に対して通常1.0 ~ 4.0 モル倍である。

【0015】ジクロロチオフェノール塩とモノハロゲン酢酸塩との反応温度としては、10~200 が好ましく、より好ましくは50~120 である。ジクロロチオフェノール塩とモノハロゲン酢酸塩の反応は反応速度が大きいため、1時間で充分である。得られた反応混合物を酸性化することにより、容易にジクロロフェニルチオグリコール酸塩をジクロロフェニルチオグリコール酸とすることができる。なお、本発明において、特にトリクロロベンゼンを使用して、2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸塩を得る場合には、副生した異性体の 2,4 - ジクロロフェニルチオグリコール酸塩を分離するため反応混合物から溶媒を留去した後、水を加えて加熱、冷却し晶析する。この操作により、2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸塩のみが晶析し、該塩に上記の酸性化処理を施すことにより、2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸を高純度で得ることができる。酸性化のために用いられる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸またはリン酸等が挙げられ、その使用量はジクロロフェニルチオグリコール酸塩に対して通常1.0 ~ 4.0 モル倍であり好ましくは1.0 ~ 3.0 モル倍である。

【0016】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

実施例 1

攪拌器、温度計、冷却器を備えた300 mlの4つ口フラスコに1 - プロモ - 2,5 - ジクロロベンゼン24.9g (0.110 モル)、チオグリコール酸13.19(0.143 モル)、95 % NaOH12.06 g (0.286モル)、ジメチルスルホキシド 100gを仕込み、120 で4時間攪拌した。その後、ジメチルスルホキシドを減圧下留去し、残留物に水100 gを加え、約100 で溶解させたのち晶析、濾過し、2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸ナトリウムを得た。これを水100 gに加熱溶解し、濃塩酸で酸析、濾

過、乾燥し、淡黄白色粉末の2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸19.6gを得た。1 - プロモ - 2,5 - ジクロロベンゼンに対する収率は75.1%であった。

【0017】実施例 2

攪拌器、温度計、冷却器を備えた300 ml 4つ口フラスコに1 - プロモ - 2,5 - ジクロロベンゼン24.9g (0.110モル)、チオグリコール酸13.19 g (0.143モル)、95% NaOH12.06 g (0.286モル)、ジメチルスルホキシド100 gを仕込み、120 で4時間攪拌した。100 まで冷却後、同温度で副生した2,5 - ジクロロチオフェノール塩をモノクロロ酢酸ナトリウム5.13g (0.044モル) で1時間処理した。その後、ジメチルスルホキシドを減圧下留去し、残留物54.5gに水100 gを加え、100 で溶解させたのち晶析、濾過し、2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸ナトリウムを得た。これを水100 gに加熱溶解し、濃塩酸で酸析、濾過、乾燥し、淡黄白色粉末の2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸23.5gを得た。1 - プロモ - 2,5 - ジクロロベンゼンに対する収率は90.0%であった。

【0018】実施例 3

実施例 1において1 - プロモ - 2,5 - ジクロロベンゼンを1,2,4 - トリクロロベンゼン20.0g (0.110モル) に変える以外は実施例 1と同じ処方にて、淡黄白色粉末の2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸15.4gを得た。1,2,4 - トリクロロベンゼンに対する収率は、59.0%であった。

【0019】実施例 4

実施例 2において、1 - プロモ - 2,5 - ジクロロベンゼンを1,2,4 - トリクロロベンゼン20.0g (0.110モル) に変える以外は、実施例 2と同じ処方にて淡黄白色粉末の2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸18.0gを得た。1,2,4 - トリクロロベンゼンに対する収率は、74.0%であった。

【0020】実施例 5 ~ 7

表 1 に示す反応温度、チオグリコール酸のモル比および反応時間で反応を行うこと以外は、全て実施例 4と同様にして2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸を得た。結果を表 1 に示す。

【0021】

40 【表 1】

表 1

実施例	ハロゲンベンゼン類	チオグリコール酸	チオグリコール酸 /ハロゲンベンゼン (モル比)	溶媒	反応温度 反応時間	モノハロゲン 酢酸塩	ジクロロフェニル チオグリコール酸 収率
1	 24.9g (0.110モル)	13.19g (0.143モル)	1. 3	ジメチルスル ホキシド 100g	120 °C 4時間	—	75.1%
2	 24.9g (0.110モル)	13.19g (0.143モル)	1. 3	ジメチルスル ホキシド 100g	120 °C 4時間	ClCH ₂ CO ₂ Na 5.13g (0.044モル)	90.0%
3	 20.0g (0.110モル)	13.19g (0.143モル)	1. 3	ジメチルスル ホキシド 100g	120 °C 4時間	—	59.0%
4	 20.0g (0.110モル)	13.19g (0.143モル)	1. 3	ジメチルスル ホキシド 100g	120 °C 4時間	ClCH ₂ CO ₂ Na 5.13g (0.044モル)	74.0%
5	 20.0g (0.110モル)	5.06g (0.055モル)	0. 7	ジメチルスル ホキシド 100g	100 °C 6時間	—	55.7%
6	 20.0g (0.110モル)	13.19g (0.143モル)	1. 3	ジメチルスル ホキシド 100g	140 °C 3時間	ClCH ₂ CO ₂ Na 5.13g (0.044モル)	72.1%
7	 20.0g (0.110モル)	12.15g (0.132モル)	1. 2	ジメチルスル ホキシド 100g	120 °C 5時間	ClCH ₂ CO ₂ Na 5.13g (0.044モル)	70.4%

【0022】実施例8 温度計、冷却器及び攪拌器を備えた500 mlのフラスコに1 - ブロモ - 2,5 - ジクロロベンゼン45.2g (0.2モル)、95%の水酸化カリウム23.7g (0.4モル)、チオグリコール酸18.4g (0.2モル) とN - メチル - 2 - ピロリドン320gを加え、140 ~ 150 で2時間攪拌した。高速液体クロマトグラフィー分析で反応液を分析すると、ジクロロフェニルチオグリコール酸塩とジクロロチオフェノール塩の混合物であった。その後、溶媒を留去し、水300gとトルエン50gを加え、分液し、水層に濃塩酸45gを加えて、室温まで冷却し、晶析物を濾過後、乾燥し、2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸28.7gを得た。融点129 ~ 131。収率60.5%。結果をまとめて表2に示す。

【0023】実施例9

実施例8と同様に1 - ブロモ - 2,5 - ジクロロベンゼン45.2g (0.2モル)、95%の水酸化カリウム23.7g (0.4モル)、チオグリコール酸18.4g (0.2モル) とN - メチル

- 2 - ピロリドン320gを加え、140 ~ 150 で2時間攪拌した。その後、反応液にモノクロロ酢酸ナトリウム30.4g (0.26モル)を加え、90 で1時間攪拌し、溶媒を留去し、水300gとトルエン50gを加えて分液した。水層に濃塩酸45gを加え、室温まで冷却し、析出物を濾過、乾燥し、2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸34.0gを得た。収率71.7%。結果をまとめて表2に示す。







【0024】実施例10 ~ 13

表2に示したモノプロモジクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼン、チオグリコール酸、水酸化カリウムおよび溶媒を用い、実施例8または実施例9と同じように反応させ、2,5 - ジクロロフェニルチオグリコール酸を得た。結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

表 2

実施例	ハロゲンベンゼン類	チオグリコール酸	チオグリコール酸 / ハロゲンベンゼン (モル比)	溶媒	反応温度 反応時間	モノハロゲン 酢酸塩	ジクロロフェニル チオグリコール酸 収率
8	 45.2g (0.2モル)	18.4g (0.2モル)	1. 0	N-メチル- 2-ピロリドン 320 g	140 ~ 150℃ 2時間	—	60.5%
9	 45.2g (0.2モル)	18.4g (0.2モル)	1. 0	N-メチル- 2-ピロリドン 320 g	140 ~ 150℃ 2時間	ClCH ₂ CO ₂ Na 30.4g (0.26モル)	71.7%
10	 45.2g (0.2モル)	36.8g (0.4モル)	2. 0	エチレン グリコール 80 g	150 °C 2時間	—	41.2%
11	 45.2g (0.2モル)	36.8g (0.4モル)	2. 0	エチレン グリコール 80 g	150 °C 2時間	ClCH ₂ CO ₂ Na 30.4g (0.26モル)	73.3%
12	 36.3g (0.2モル)	25.8g (0.28モル)	1. 4	スルホリン 320 g	160 °C 3時間	—	41.5%
13	 36.3g (0.2モル)	25.8g (0.28モル)	1. 4	スルホリン 320 g	160 °C 3時間	BrCH ₂ CO ₂ Na 20.9g (0.13モル)	54.5%

【0026】比較例実施例8と同様に1-ブロモ-2,5-ジクロロベンゼン45.2g (0.2モル)、95%の水酸化カリウム23.7g (0.4モル)、チオグリコール酸18.4g (0.2モル)とn-デカン320gを加え、140~150で10時間攪拌した。反応液を高速液体クロマトグラフィー分析で分析したが、2,5-ジクロロフェニルチオグリコール酸および2,5-ジクロロチオフェノールのピークを確認することはできなかった。その後、反応液に水200gを加え、温度を室温まで下げ、n-デカン溶液を高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、原料の

30

が未反応で残存していた。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、常圧下でモノプロモジクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼンをチオグリコール酸塩と反応させることにより、ジクロロフェニルチオグリコール酸塩またはジクロロフェニルチオグリコール酸塩とジクロロチオフェノール塩の混合物を得ることができる。またさらに、この混合物にモノハロゲン酢酸塩を加えて反応させるという極めて簡単な操作により、ジクロロフェニルチオグリコール酸を高収率で工業的に有利に得ることができる。

フロントページの続き

(72)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

(72)発明者 加賀野 宏和
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

(72)発明者 五田 博
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

(72)発明者 中野 雅仁
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

(72)発明者 寺本 真樹
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