

(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 - 70427**

(43)公開日 平成 5 年(1993) 3 月23日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C323/25 319/22		7419-4H		
C07D213/34		6701-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3 - 262957	(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) 9 月12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 友精化株式会社内
		(72)発明者	畑 啓之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社内
		(72)発明者	坂本 純一 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社内
		(74)代理人	弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ジスルフィド類の製造方法

(57) 【要約】

【構成】本発明は、分子内に窒素原子を含む一般式  
( 1 ) :  $R S S O_3 M$  ( 式中、R は窒素原子を含む有  
機置換基、M はアルカリ金属を示す。 ) で表されるブン  
テ塩を、水および/または水溶性有機溶媒中で酸性下加  
熱することを特徴とする一般式 ( 2 ) :  $R S S R$  ( 式  
中、R は前記と同じ定義である。 ) で表されるジスルフ  
イド類の製造方法に関する。

【効果】本発明の方法によれば、簡易かつ工業的に有利  
にジスルフィド類を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子内に窒素原子を含む一般式 ( 1 )



( 式中、R は窒素原子を含む有機置換基、M はアルカリ金属を示す。 ) で表されるブンテ塩を、水および / または水溶性有機溶媒中で酸性下加熱することを特徴とする一般式 ( 2 )



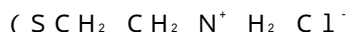
( 式中、R は前記と同じ定義である。 ) で表されるジスルフィド類の製造方法。

【請求項 2】 ブンテ塩が含窒素ハロゲン化合物とチオ硫酸ナトリウムを、水および / または水溶性有機溶媒中で加熱して得られるものである請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 含窒素ハロゲン化合物が一般式 ( 3 )



( 式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖または分岐アルキル基、炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 8 のアシル基、または炭素数 1 ~ 8 のヒドロキシアルキル基を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はそれらが結合する窒素原子と共に複素環を形成しても良い。Alk は 1 ~ 4 個の炭素原子を主鎖とする直鎖または分岐アル



( 式中、m は 3 ~ 1 0 0 0 を示す。 ) で表される含窒素化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明はジスルフィド類の製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

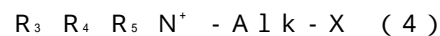
【従来の技術・発明が解決しようとする課題】窒素原子を含むジスルフィド類は非常に多くの化合物が知られ、ファインケミカルの重要な合成中間体である。構造が簡単なシスタミンは放射線障害防護作用を有する医薬品またはその中間体として有用であり、医薬品のパンテチンの重要な出発原料でもある。アミノ酸のシステインもジスルフィド類化合物としてよく知られている。

【 0 0 0 3 】ジスルフィド類の合成方法としては、通常相当するチオール類を合成しさらにそれを酸化する 2 つの工程からなる方法が一般的に知られている。たとえば、シスタミンを得る方法としては、エチレンイミンと硫化水素より得られたシステアミンを過酸化水素で酸化する方法が一般的である ( 特開昭 5 5 - 1 2 7 3 6 0 号、同 5 7 - 6 2 2 5 1 号、同 5 9 - 1 0 8 7 6 1 号、同 5 9 - 1 1 0 6 6 7 号、同 6 0 - 8 2 9 2 号、同 6 1 - 1 0 9 6 1 号参照 )。また、他のジスルフィド類も一般に同様に相当するチオール類の酸化により合成される。

【 0 0 0 4 】一方、相当するハロゲン化物から直接ジスルフィドを得ようとする試みは、工程の短縮、費用の低

キレン基、X は塩素原子または臭素原子を示す。 ) で表される化合物またはその塩である請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 含窒素ハロゲン化合物が一般式 ( 4 )



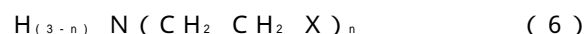
( 式中、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> および R<sub>5</sub> はそれぞれ同一または異なって、水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖または分岐アルキル基を示す。Alk および X は前記と同じ定義である。 ) で表される 4 級アンモニウム塩である請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 5】 含窒素ハロゲン化合物が一般式 ( 5 )



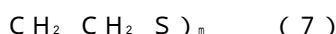
( 式中、Py は 2 -、3 -、4 - ピリジル基のいずれかを示す。X は前記と同じ定義である。 ) で表されるピリジン誘導体またはその塩である請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 6】 含窒素ハロゲン化合物が一般式 ( 6 )



( 式中、n は 2 または 3 を示す。X は前記と同じ定義である。 ) で表されるアミン化合物またはその塩である請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 7】 一般式 ( 7 )



減の見地からも工業的に有利であるので、長年にわたってなされてきたが、まだ成功には至っていない。たとえば、ハロゲン化炭化水素と二硫化ナトリウムを反応させて一挙にジスルフィドに導く方法は、得られるジスルフィドにモノスルフィドとポリスルフィドが不純物として含まれるため、これらを除去しなければならず、プロセスが長くなり工業的ではない。

【 0 0 0 5 】別の方法としては、ハロゲン化炭化水素とチオ硫酸ナトリウムを反応させて相当するブンテ塩としたのち、このブンテ塩を固体で取り出し、高温で加熱分解する方法が知られている ( Chem. Ber., 7, 646 ( 187 4 ) )。



しかしながら、この方法では求めるジスルフィドの収率が低く、更に水溶性のブンテ塩を一旦反応液より取り出して乾燥し、得られた固体を加熱分解する操作が必要であるので、工業的实施においては問題を有している。

【 0 0 0 6 】他の方法としてはブンテ塩にヨウ素又は 1 0 モル % のチオ尿素を加え、酸性条件下で加熱する方法が知られている ( J. Chem. Soc., 2172 ( 1962 ) )。この方法によるとジスルフィドが直接得られるものの、チオ尿素は触媒として働くだけで、反応系内にそのままの形でとどまるので、反応後チオ尿素とジスルフィドを分離する必要がある。さらにヨウ素は高価な原料であり、コスト向上の原因となるため工業的に有利とはいえない。このようなことから、当業界では短い工程で簡易にジスル

フィド類を得る有利な方法の開発が期待されているが、未だ満足できる方法は見い出されていない。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】従来より、シスタミンを 1 工程で得ようとする多くの研究がなされているが、特開昭 5 7 - 6 2 2 5 1 号公報では、中間体のブンテ塩を塩酸で処理するとシステアミン（チオール）が生じ、ブンテ塩を過酸化水素で処理して初めてシスタミン（ジスルフィド）が生じると記載されている。他にも分子内に窒素原子を含むブンテ塩を塩酸性下に分解するとチオールが得られるとしている例がある（薬学雑誌、77, 73 0(1957)）。このようにブンテ塩の酸分解はチオールを合成する手段として古来より有名であり、一般的にもそう信じられている。しかしながら、本発明者らは前記課題を解決するため、チオールを経ずにジスルフィド類を 1 工程で得る方法について検討を重ねた結果、前記ブンテ塩を水および/または水溶性の有機溶媒中で酸性下、



【 0 0 1 0 】本明細書において、R は窒素原子を含む有機置換基、例えばアルキルアミノアルキル基、トリアルキルアンモニウムアルキル基、ピリジルアルキル基等が例示される。M はナトリウム、カリウム等のアルカリ金属を示す。

【 0 0 1 1 】ブンテ塩を得る方法としては、前記のようにハロゲン化炭化水素や、そのハロゲンがアルコールの硫酸エステルに変わった化合物とチオ硫酸ナトリウムを反応させる方法等が知られている。本発明の方法において用いられるブンテ塩の調製方法は、特に限定されるものではないが、原料の入手の容易さ、コスト的な問題、製品の分離の容易さ等を勘案すれば、ハロゲン化炭化水素とチオ硫酸ナトリウムより得る方法が有利に用いられる。特に分子内に窒素を含有する含窒素ハロゲン化合物とチオ硫酸ナトリウムを反応させて相当するブンテ塩とした後、前記のように反応系を酸性下加熱することによりジスルフィド類が 1 工程で収率よく得られる。

【 0 0 1 2 】即ち、本発明で用いることのできるブンテ塩は、下記に示す一般式 ( 3 )、( 4 )、( 5 ) で示す含窒素ハロゲン化合物とチオ硫酸ナトリウムを、水および/または水溶性有機溶媒中で加熱して得られるものが好適なものとして例示される。ここで、含窒素ハロゲン化合物としては、

$\text{R}_1 \text{R}_2 \text{N} - \text{Alk} - \text{X}$  で表される化合物またはその塩 ( 3 )

$\text{R}_3 \text{R}_4 \text{R}_5 \text{N}^+ - \text{Alk} - \text{X}$  で表される 4 級アンモニウム塩 ( 4 )

$\text{Py} - \text{CH}_2 - \text{X}$  で表されるピリジン誘導体またはそ

好ましくは pH 4 を越えない範囲で、更に好ましくは pH 2 以下にて加熱するだけで意外にも 1 工程で相当するジスルフィド類が得られることを見だし本発明に到達した。

【 0 0 0 8 】即ち、本発明の要旨は、分子内に窒素原子を含む一般式 ( 1 )



( 式中、R は窒素原子を含む有機置換基、M はアルカリ金属を示す。 ) で表されるブンテ塩を、水および/または水溶性有機溶媒中で酸性下加熱することを特徴とする一般式 ( 2 )



( 式中、R は前記と同じ定義である。 ) で表されるジスルフィド類の製造方法に関する。

【 0 0 0 9 】反応式で表せば、以下の通りである。

【化 1】

の塩 ( 5 )

が例示される。

【 0 0 1 3 】ここに、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 8 の直鎖または分岐アルキル基、炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 8 のアシル基、炭素数 1 ~ 8 のヒドロキシアルキル基を示す。炭素数 1 ~ 8 のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基等が例示される。炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基としてはアリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が例示される。炭素数 2 ~ 8 のアシル基としてはアセチル基、プロピオニル基、ヘキサノイル基等が例示される。炭素数 1 ~ 8 のヒドロキシアルキル基としては前記のアルキル基にヒドロキシル基が置換したものが例示される。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はそれらが結合する窒素原子と共に複素環を形成してもよいが、そのような複素環としてはピロリジン、ピペリジン、ピロール、モルホリンが例示される。

【 0 0 1 4 】Alk としてはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の 1 ~ 4 個の炭素原子を主鎖とする直鎖または分岐アルキレン基が例示される。 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  および  $\text{R}_5$  で示される炭素数 1 ~ 8 の直鎖または分岐アルキル基としては、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  について記載した前記のものと同様なものが例示される。

【 0 0 1 5 】含窒素ハロゲン化合物の具体例としては、ジメチルアミノメチルクロリド、2 - アミノエチルクロリド、2 - アミノエチルプロミド、3 - アミノプロピルクロリド、2 - (メチルアミノ)エチルクロリド、2 - (ジメチルアミノ)エチルクロリド、3 - (ジメチルア

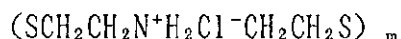
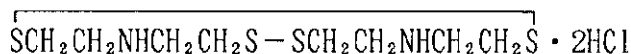
ミノ)プロピルクロリド、4-ジメチルアミノブチルクロリド、2-(ジメチルアミノ)-1-メチルエチルクロリド、2-(ジエチルアミノ)エチルクロリド、2-(ジプロピルアミノ)エチルクロリド、2-(ジオクチルアミノ)エチルクロリド、2-(エチルオクチルアミノ)エチルクロリド、2-(1-ピロリジニル)エチルクロリド、2-(1-ピペリジノ)エチルクロリド、2-(4-モルホリノ)エチルクロリド、2-(1-ピペラジノ)エチルクロリド、2-(1-ピロリル)エチルクロリド、塩化(2-クロロエチル)トリメチルアンモニウム、塩化(2-クロロエチル)トリエチルアンモニウム



(式中、nは2または3を示す。Xは塩素原子または臭素原子を示す。)で表されるアミン化合物またはその塩。その具体例としては、ビス(2-クロロエチル)アミン、トリス(2-クロロエチル)アミン等が例示される。

【0016】含窒素ハロゲン化合物中の窒素原子は、1級、2級、3級又は4級のいずれであってもよく、また複素環に含まれる窒素原子であってもよい。4級の窒素原子の場合、窒素原子の周り対アニオンが存在するが、対アニオンの種類は特に制限されない。

【0017】本発明で用いるブテ塩は、このような含窒素ハロゲン化合物とチオ硫酸ナトリウムを、水および/または水溶性有機溶媒中で加熱して得られるものである。ここで用いられる水溶性有機溶媒としては、通常水のみを用いるのが工業的に有利であるが、反応基質が水に溶解しにくい場合には反応性を向上させる目的でアルコール類、エーテル類等の水と混和してそれ自身は反応には関与しない溶媒を反応系に添加すると効果的な場合が多い。アルコール類の一例としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール等を挙げることができ、エーテル類としてはジオキサン、ジメチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。ま



ここで、 $(SCH_2CH_2N^+H_2Cl^-CH_2CH_2S)_n$ の化合物は、新規化合物であり、耐熱性樹脂、金属捕捉剤としての用途が期待される。

【0020】さらに本発明に用いられるブテ塩においては、主鎖中の炭素原子の一部が窒素原子と環を形成していてもよい。その一例としては2-ピリジルメチル基、3-ピリジルメチル基、4-ピリジルメチル基、2-ピロリルメチル基、3-ピロリルメチル基、2-インドリルメチル基、3-インドリルメチル基、2-ピペリ

ウム、塩化(2-クロロエチル)ジメチルエチルアンモニウム、2-ピリジルメチルクロリド、3-ピリジルメチルクロリド、4-ピリジルメチルクロリド、(2-アセトアミノ)エチルクロリド、ビス(2-ヒドロキシメチル)アミノエチルクロリド等が挙げられる。置換し得るアルキル基の長さには特に制限はないがC<sub>18</sub>程度までなら十分利用可能であり、そのアルキル基は分岐していても良いし、アラルキル基であっても良い。さらに上記一般式(3)、(4)、(5)、で表される化合物に加えて一般式(6)で表される含窒素ハロゲン化合物も本発明に用いられ得る。

(6)

た、加熱の条件は含窒素ハロゲン化合物の種類によって異なるが、通常60~還流温度で0.5~10時間が好ましい。

【0018】本発明に用いられるブテ塩中の窒素原子と硫黄原子との位置関係は、特に制約されないが、窒素原子と硫黄原子が1~4個の炭素原子を主鎖とする直鎖または分岐アルキレン基を介して結合していれば本発明のジスルフィド合成に特に有効である。すなわち一般式(3)、(4)において、Alkとしてはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等のアルキレン基を挙げることができる。また、硫黄原子と直接結合している炭素原子に置換基があっても特に問題はない。たとえば2-アミノ-1-メチルエチル基、2-アミノ-1、1-ジメチルエチル基等である。

【0019】また、本発明において含窒素ハロゲン化合物として前記一般式(6)で示される化合物を用いた場合、ブテ塩としては例えばNH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SSO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>やN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SSO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub>等の多価のブテ塩が得られる。この中でNH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SSO<sub>3</sub>Na)<sub>2</sub>を原料として用いた場合には反応条件により下記の化合物を合成することができる。

【化2】

ジメチル基、3-ピペリジルメチル基、4-ピペリジルメチル基、2-ピロリジニルメチル基、3-ピロリジニルメチル基等である。また、以上で示したブテ塩の対カチオンとしては、ナトリウム、カリウム等が用いられ、経済的にはナトリウムが有利である。

【0021】本発明においてブテ塩からジスルフィド類を得る反応に用いられる反応溶媒としては、前記ブテ塩の生成反応に用いたのと同様に水および/または水溶性有機溶媒が挙げられる。通常水のみを用いるのが工

業的に有利であるが、反応基質が水に溶解しにくい場合には反応性を向上させる目的でアルコール類、エーテル類等の水と混和してそれ自身は反応には関与しない溶媒を反応系に添加すると効果的な場合が多い。アルコール類の一例としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール等を挙げることができ、エーテル類としてはジオキサン、ジメチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

【0022】本発明におけるブンテ塩からジスルフィド類を得る反応は、酸性下加熱することによりなされるが、ここで用いられる酸としては、鉍酸が有利である。ブンテ塩を含有する溶液に鉍酸を加えて反応系を酸性にして加熱する。鉍酸としては塩酸、硫酸等が一般的であるが他の鉍酸であっても問題はない。上記の溶液に通常鉍酸/ブンテ塩を当量比で0.2~3.0となるように加え加熱する。鉍酸を添加した後で反応液のpHが好ましくは4を越えない範囲、特に好ましくは2以下となっていれば良い。鉍酸を加える量が多いとすぐにジスルフィドが生じるが必要以上に鉍酸を添加したことになり経済的でなく、逆に少ないとジスルフィドの生成に時間がかかるので好ましくない。鉍酸の添加は一括でも分割でも良い。添加時の反応液の温度は20~還流温度であり、鉍酸を加えた後通常60~還流温度で10分~5時間加熱すると収率良くジスルフィドが得られる。加熱温度がこの範囲より低いと反応時間が長くなるために好ましくない。鉍酸以外にも酢酸等の有機酸も本発明に利用できるが、反応収率が若干悪くなること、及び製品のジスルフィドに有機酸が混入してくるために有利とは言えない。得られた反応液よりジスルフィドを単離するには通常の方法、例えば反応液をアルカリ性として含窒素ジスルフィドを遊離させ、有機溶媒で抽出すれば良い。水と混じり合わない溶媒で有れば抽出溶媒として利用可能である。生成物によってはアルカリ性とするのみで水と分離してくる物もある。

【0023】一般に2位にアミノ基を持つチオール、例えばシステアミンは酸素により比較的速やかに酸化されてシスタミンを与えるとされている(J. Am. Chem. Soc., 67,1845(1945))。しかしながら実際にはこの速度は思ったほど速くはない。前記の文献には2位にアミノ基を持つチオールは酸素により酸化されやすいとされるが、3位、4位にアミノ基を持つチオールに関してはそのような記載はない。シスタミンを得るためには過酸化水素で酸化しているのが現実である(特開昭55-127360号、同57-62251号、同59-108761号、同59-110667号、同60-8292号、同61-10961号参照)。本発明の反応を窒素雰囲気下で行っても収率良くジスルフィドが得られること、及び反応の経時変化を追いかけても相当するチオールが検出されないことから、本発明の反応はチオールが

一旦系内に生じそれが酸化を受けてジスルフィドとなる機構ではないと考えられる。

【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

2-アミノエチルクロリド塩酸塩 11.6g (0.100モル)、チオ硫酸ナトリウム・5水塩 24.9g (0.100モル)及び水50gを反応器に仕込み100で2時間加熱しブンテ塩を調製した。この反応はほぼ定量的に進行した。この反応液に36%塩酸を10.2g (0.100モル)添加した。このときのpHは1以下であった。この溶液を更に30分間100に加熱した。この時点で分析すると原料の2-アミノエチルクロリドはすべて消失し、ビス(2-アミノエチル)ジスルフィド塩酸塩が10.2g (0.045モル)生成していた。この反応液を室温まで冷却した後に苛性ソーダ溶液を加えて反応液をアルカリ性とし、酢酸エチル200gにて5回抽出を行った。この酢酸エチル層を一つにまとめ塩化水素ガスを吹き込むと、ビス(2-アミノエチル)ジスルフィド塩酸塩が析出した。濾過、乾燥によりビス(2-アミノエチル)ジスルフィド塩酸塩が9.6g (0.043モル)、収率86%で得られた。

【0025】実施例 2

3-(ジメチルアミノ)プロピルクロリド塩酸塩 15.8g (0.100モル)、チオ硫酸ナトリウム・5水塩 24.8g (0.100モル)及び水50gを反応器に仕込み100で2時間加熱し、実施例1と同様に反応を行った。その後36%塩酸10.1g (0.100モル)をこの反応液に加えた。このときのpHは1以下であった。この溶液を更に1時間加熱した。この反応液を室温まで冷却した後苛性ソーダでアルカリ性となし、酢酸エチル200gで2回抽出した。得られた酢酸エチル溶液に塩化水素ガスを通気して、生成物を塩酸塩として析出させた。析出物を濾過、乾燥するとビス(3-(ジメチルアミノ)プロピル)ジスルフィド塩酸塩が12.4g (0.040モル)、収率80%で得られた。

【0026】実施例 3

反応基質を3-(ジメチルアミノ)プロピルクロリド塩酸塩に代えて3-アミノプロピルクロリド塩酸塩13.0g (0.100モル)とし、抽出に酢酸エチル200gを3回用いた以外は実施例2と同様に反応を行い、ビス(3-アミノプロピル)ジスルフィド塩酸塩が9.9g (0.039モル)、収率78%で得られた。

【0027】実施例 4

反応基質を3-(ジメチルアミノ)プロピルクロリド塩酸塩に代えて2-(ジメチルアミノ)エチルクロリド塩酸塩14.4g (0.100モル)とした以外は実施例2と同様に反応を行い、ビス(2-(ジメチルアミノ)エチル)ジスルフィド塩酸塩が11.5g (0.041

モル)、収率82%で得られた。

【0028】実施例5

反応基質を3-(ジメチルアミノ)プロピルクロリド塩酸塩に代えて4-(ジメチルアミノ)ブチルクロリド塩酸塩17.2g(0.100モル)とした以外は実施例2と同様に反応を行い、ビス(2-(ジメチルアミノ)ブチル)ジスルフィド塩酸塩が13.5g(0.040モル)、収率80%で得られた。

【0029】実施例6

反応基質を3-(ジメチルアミノ)プロピルクロリド塩酸塩に代えてジメチルアミノメチルクロリド塩酸塩13.0g(0.100モル)とした以外は実施例2と同様に反応を行い、ビス(ジメチルアミノメチル)ジスルフィド塩酸塩が9.0g(0.036モル)、収率72%で得られた。

【0030】実施例7

反応基質を3-(ジメチルアミノ)プロピルクロリド塩酸塩に代えて2-(1-ピペリジノ)エチルクロリド塩酸塩18.4g(0.100モル)とした以外は実施例2と同様に行い、ビス(2-(1-ピペリジノ)エチル)ジスルフィド塩酸塩が13.5g(0.037モル)、収率74%得られた

【0031】実施例8

反応基質を3-(ジメチルアミノ)プロピルクロリド塩酸塩に代えて2-(ジメチルアミノ)-1-メチルエチルクロリド塩酸塩15.8g(0.100モル)とした以外は実施例2と同様に行い、ビス(2-(ジメチルアミノ)-1-メチルエチル)ジスルフィド塩酸塩が12.7g(0.041モル)、収率82%で得られた。

【0032】実施例9

反応基質を3-(ジメチルアミノ)プロピルクロリド塩酸塩に代えて2-ピリジルメチルクロリド塩酸塩16.4g(0.100モル)とした以外は実施例2と同様に行い、ビス(2-ピリジルメチル)ジスルフィド塩酸塩が12.6g(0.039モル)、収率78%で得られた。

【0033】実施例10

塩化(2-クロロエチル)トリメチルアンモニウム15.8g(0.100モル)、チオ硫酸ナトリウム24.8g及び水50gを反応器に仕込み100で2時間加熱した。反応液に36%塩酸を10.1g(0.100モル)加えた。このときのpHは1以下であった。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 幹生

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内

この溶液をさらに1時間加熱した。生成物を反応液からブタノール100gで3回抽出した。ブタノール層を1つにまとめ濃縮乾固すると、二塩化2,2'-ジチオビスエチレン-1,1'-ビス(トリメチルアンモニウム)が11.4g(0.037モル)、収率74%で得られた。

【0034】実施例11

ビス(2-クロロエチル)アミン塩酸塩17.8g(0.100モル)、チオ硫酸ナトリウム49.6g(0.200モル)及び水50gを反応器に仕込み100で2時間加熱した。反応液に36%塩酸を20.3g(0.200モル)加えた。このときのpHは1以下であった。この溶液を更に1時間加熱した。加熱中に沈殿が生成してくるので濾過取得した。得られた生成物は相当するジスルフィド塩酸塩のポリマー( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_2\text{C}_1^-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ )<sub>n</sub> 16.8g(モノマーとして0.098モル)であった。ゲルパーミシヨクロマト法による分子量測定によれば37000を中心とする分布を有していた。

元素分析(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>NC<sub>1</sub>S<sub>2</sub>として)

分析値 C 27.70, H 5.98, N 8.41, S 37.08, Cl 20.55%

計算値 C 27.98, H 5.87, N 8.16, S 37.34, Cl 20.65%

融点 187 (結晶構造変化)

223.2~226.1 (分解)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)

3.56 (broad singlet)

IR cm<sup>-1</sup> (KBr)

30 3450, 2960, 2750, 2450, 1640, 1580, 1470, 1430, 1140, 630

【0035】

【発明の効果】分子内に窒素原子とハロゲン原子を有する化合物にチオ硫酸ナトリウムを反応させてブテ塩とした後、そのまま反応液を酸性にすると相当するジスルフィドが一挙に高収率で生成する。従来、ジスルフィドを得る方法としては一旦チオールを得、つぎにそのチオールを酸化してジスルフィドとする2工程反応であるので、本発明の方法はハロゲン原子を含む基質よりジスルフィドを一挙に得る方法として優れている。更に、ジスルフィドの硫黄源は安価なチオ硫酸ナトリウムに由来しているので工業的見地からも優れている。

(72)発明者 真子 恵一郎

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内

(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  
友精化株式会社内