

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-304059

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 07 C 317/14  
315/02  
317/22

識別記号

庁内整理番号

8217-4H

8217-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)12月17日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 (トリハロゲノメチル) フェニルスルホン類の製造方法

⑯ 特 願 平1-125394

⑰ 出 願 平1(1989)5月17日

⑱ 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

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

⑲ 発 明 者 金 沢 正 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 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

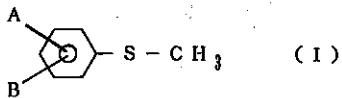
明 細 書

1. 発明の名称

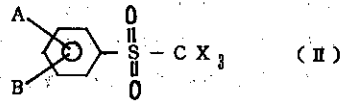
(トリハロゲノメチル) フェニルスルホン類の  
製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)



(式中、A、Bは水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>のアルキル基、ニトロ基またはメトキシ基を示し、AとBが同じ置換基であってもよい。)で表わされるメチルフェニルスルフィドおよびその誘導体と次亜ハロゲン酸塩とを反応させることを特徴とする、下記一般式 (II)



(式中、A、Bは (I) と同じ定義であり、Xはハロゲン原子を示す。) で表わされる (トリハロゲノメチル) フェニルスルホンおよびその誘導体の製造方法。

(2) 次亜ハロゲン酸塩が次亜臭素酸ナトリウムである請求項 (1) 記載の方法。

(3) 次亜ハロゲン酸塩が次亜塩素酸ナトリウムである請求項 (1) 記載の方法。

(4) 反応を水溶液中で行なう請求項 (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、(トリハロゲノメチル) フェニルスルホンおよびその誘導体の新規な製造方法に関する。本発明で得られる (トリハロゲノメチル) フ

フェニルスルホン誘導体の1つである(トリプロモメチル)フェニルスルホンは、ロイコ染料等との組合せにおいて光発色し、感光性樹脂の露光部、未露光部のコントラストを良好にしたり、活性線照射によりハロゲンラジカルを発生させ、ハロゲン化水素を生成し、感光性樹脂と基材との密着性を向上せしめ、耐めっき性を高める等の作用があるといわれており、感光性樹脂組成物の重要な構成成分をなしている。

また1-クロロ-4-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン、4-メチル-2-ニトロ-1-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン、1-メチル-4-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン、1-ニトロ-4-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン等の(トリハロゲノメチル)フェニルスルホン誘導体には、微生物に対する抗菌性があり、ラテックス樹脂用の防菌剤として用いられている。

本発明により得られる化合物は、その特異な構造のゆえに上述したような幅広い用途があり、産

- 3 -

業上の利用価値は極めて大きい。  
 (従来の技術)  
 (発明が解決しようとする問題点)  
 (トリハロゲノメチル)フェニルスルホンの1つである(トリプロモメチル)フェニルスルホンを製造する方法としては、メチルフェニルスルホンを原料とし、臭素化剤として次亜臭素酸ナトリウムを用いて、水-ジオキサン混合溶媒中、室温で反応させる方法、(J. Org. Chem., 51巻, 3369頁, 1986年)が知られている。さらに上記技術を改良し、ジオキサン等有機溶媒と水の混合溶媒系に代えて水単独を反応溶媒として用い、アルカリの存在下に前記反応を行なって効率よく(トリプロモメチル)フェニルスルホンを製造する方法(特願平1-88359)が本出願人によって既に提案されている。

業上の利用価値は極めて大きい。

(従来の技術)

(発明が解決しようとする問題点)

上述の技術において原料として用いるメチルフェニルスルホンは、メチルフェニルスルフィドを過酸化水素、過マンガン酸カリウム、過ほう酸ナトリウム、過硫酸水素カリウム等の酸化剤により

上記の技術において原料として用いるメチルフェニルスルホンは、メチルフェニルスルフィドを過酸化水素、過マンガン酸カリウム、過ほう酸ナトリウム、過硫酸水素カリウム等の酸化剤により

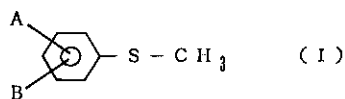
- 4 -

酸化して得る方法が知られている。しかしながら、上記技術において、臭素化の原料として用いるためには単離、精製の必要があり工業的实施にあたっては、決して有利な方法とはいえない。  
 (問題点を解決するための手段)  
 このような状況に鑑みて本発明者等は、メチルフェニルスルフィドを原料として用い、1段の反応で、酸化とメチル基のハロゲン化を同時に行なう方法について鋭意検討した結果、メチルフェニルスルフィドと次亜ハロゲン酸塩とを反応させることにより、酸化とハロゲン化が同時に行われることを見出し本発明に到達した。

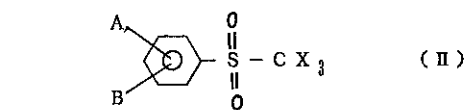
(問題点を解決するための手段)

即ち本発明は、(トリハロゲノメチル)フェニルスルホンおよびその誘導体の新規な製造方法に関するものであり、その要旨は

一般式(I)



- 5 -



(式中、A、Bは(II)と同じ定義であり、Xはハロゲン原子を示す。)

で表わされる(トリハロゲノメチル)フェニルスルホンおよびその誘導体の製造方法である。

上記方法において、次亜ハロゲン酸塩は酸化剤およびハロゲン化剤として両方の試薬の役目を果たすため、酸化とメチル基のハロゲン化が同時に1段の反応で行なわれ、目的物である(トリハロゲノメチル)フェニルスルホンおよびその誘導体

- 6 -

を工業的により有利に得ることが可能となった。

このようなメチルフェニルスルフィドおよびその誘導体から、(トリハロゲノメチル)フェニルスルホンおよびその誘導体を1段の反応で得る方法は、未だ知られていない。

本発明において用いられる次亜ハロゲン酸塩の種類は、目的物である(トリハロゲノメチル)フェニルスルホン誘導体のハロゲン種によって決定させる。

即ち、次亜塩素酸ナトリウム等の次亜塩素酸塩を用いると(トリクロロメチル)フェニルスルホン誘導体が、次亜臭素酸ナトリウム等の次亜臭素酸塩を用いると、(トリプロモメチル)フェニルスルホン誘導体が得られる。

本発明で得ることのできる(トリハロゲノメチル)フェニルスルホン誘導体の例としては、

(トリプロモメチル)フェニルスルホンの他、4-クロロ-2-ニトロ-1-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン、4-メチル-2-ニトロ-1-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン、

1-クロロ-4-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン、4-(1,1-ジメチルエチル)-2-メチル-1-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン、1-メチル-3-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン、1-メトキシ-4-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン、1-メチル-4-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン、1-ニトロ-4-((トリプロモメチル)スルホニル)ベンゼン、(トリクロロメチル)スルホニルベンゼン、1-メチル-4-((トリクロロメチル)スルホニル)ベンゼン、4-クロロ-2-メチル-1-((トリクロロメチル)スルホニル)ベンゼン、1-クロロ-2,5-ジメチル-4-((トリクロロメチル)スルホニル)ベンゼン、1-ニトロ-4-((トリクロロメチル)スルホニル)ベンゼン等があげられる。

本反応には、溶媒として水のほかジオキサン-水、tert-ブタノール-水、1,2-ジエトキシエタン-水などの混合系も使用可能であるが、次亜ハロゲン酸塩との反応性が全くないことから

- 7 -

水が好適に用いられる。

本発明において使用される次亜ハロゲン酸塩の濃度は、特に限定されるものではないが、工業的には濃度10~30%のものが有利に使用できる。その使用量は、溶媒として水を用いる場合は、原料のメチルフェニルスルフィド誘導体1モルに対し5~8倍モル用いるとよい結果が得られる。

反応溶媒として水を用いる場合、メチルフェニルスルフィド誘導体の水への溶解性を向上させるため、反応に先だってアルカリを添加しておく効果的な場合もある。このアルカリは、水に不溶性のメチルフェニルスルフィド誘導体あるいはその反応中間体に作用して、水に対する溶解性を向上せしめ結果的に反応速度を速める効果がある。このとき用いるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどアルカリ金属の水酸化物が挙げられる。その使用量はメチルフェニルスルフィド誘導体に対し、0.5~2倍モルが適量である。

一方、反応生成物である(トリハロゲノメチル)

- 8 -

フェニルスルホン誘導体は、一般に水に難溶性であるため、反応後に析出している結晶を濾過するだけで高収率で高純度の製品を得ることができる。

水を反応溶媒として用いた場合には、反応溶媒として有機溶媒を使用する場合に比べ、溶媒回収操作を必要としない。そのため工業的実施にあたっては特に有利である。

溶媒として用いる水の量は、特に限定されるものではないが、反応生成物である(トリハロゲノメチル)フェニルスルホン誘導体が、一般に難溶性であり、反応の途中から析出してくるためスラリー濃度および容積効率を考慮して決定する必要がある。

その量は、原料がメチルフェニルスルフィドである場合には、メチルフェニルスルフィド1モルに対し、800~2000gが適量であり、置換基を有し水溶性が低下したメチルフェニルスルフィド誘導体に対しては、その量を増加させる必要があることは言うまでもない。

反応温度は0~100℃の範囲、好ましくは

- 9 -

-469-

- 10 -

40~80℃の範囲である。この温度範囲では、一般に(トリハロゲンメチル)フェニルスルホン誘導体の結晶状態も良好で好結果が得られる。温度が低すぎると反応速度が遅く、反応に長時間を要し、温度が高すぎる場合には、反応速度は速くなるが、副反応生成物も増加する等の理由によりいずれも得策でない。

(実施例)

以下に本発明の方法を実施例により詳細に説明するが、本発明は本実施例により何ら制約を受けるものではない。

実施例 1

メチルフェニルスルフィド12.4g(0.10モル)および水100gよりなる混合液を60℃とした後、24wt%の次亜臭素酸ナトリウム水溶液263g(0.53モル)を同温度で2時間を要して滴下した。さらに同温度で2時間攪拌した後、反応液を20℃に冷却し、結晶として析出している(トリプロモメチル)フェニルスルホンを濾取した。乾燥後の重量は37.7g(収率96%)で

- 11 -

表 - 1

実施例	A	B	収率
2	4-Cℓ	H	84%
3	3-CH <sub>3</sub>	H	88%
4	4-CH <sub>3</sub>	H	95%
5	4-NO <sub>2</sub>	H	82%
6	4-CH <sub>3</sub> O	H	97%
7	2-CH <sub>3</sub>	4-tert-Bu	94%
8	2-NO <sub>2</sub>	4-Cℓ	80%
9	2-NO <sub>2</sub>	4-CH <sub>3</sub>	81%

(\*表中A, Bは一般式(I)における定義と同じ)

実施例 10

メチルフェニルスルフィド12.4g(0.10モル)および水100gよりなる混合液を60℃とした後、12wt%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液328.8g(0.53モル)を同温度で2時間を要して滴下した。さらに同温度で4時間攪拌した

- 13 -

あった。

実施例 2~9

表-1に示すメチルフェニルスルフィド誘導体(0.10モル), 水500gおよび水酸化ナトリウム8g(0.20モル)よりなる混合液を60℃とした後、24wt%の次亜臭素酸ナトリウム水溶液263g(0.53モル)を同温度で2時間を要して滴下した。さらに同温度で3時間攪拌した後、反応液を20℃に冷却し、析出している結晶を濾取し、乾燥した。結果を表-1に示す。

- 12 -

後、反応液を20℃に冷却し、結晶として析出している(トリクロロメチル)フェニルスルホンを濾取した。乾燥後の重量は24.5gであった。(収率94%)

実施例 11~13

表-2に示すメチルフェニルスルフィド誘導体(0.10モル), 水500gおよび水酸化ナトリウム8g(0.20モル)よりなる混合液を60℃とした後、12wt%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液328.8g(0.53モル)を同温度で2時間を要して滴下した。さらに同温度で4時間攪拌した後、反応液を20℃に冷却し、析出している結晶を濾取し、乾燥した。結果を表-2に示す。

表 - 2

実施例	A	B	収率
11	4-CH <sub>3</sub>	H	92%
12	3-Cℓ	2-CH <sub>3</sub>	88%
13	4-NO <sub>2</sub>	H	82%

(\*表中A, Bは一般式(I)における定義)

- 14 -

と同じ)

(発明の効果)

本発明は、入手容易なメチルフェニルスルフィドおよびその誘導体を原料として用いる新規な(トリハロゲンメチル)フェニルスルホンおよびその誘導体の製造方法であり、その実施にあたっては、

- (1) 温和な条件下での1段階反応であるため、効率よく実施することができる。
- (2) 高収率で高純度の製品を得ることができる。
- (3) 原料が入手し易く、安価なものである。
- (4) 水溶媒でも反応が行なえるため、有機溶剤の回収工程が不要となる。

などの効果がみられ、工業的に有利に目的物を製造することが可能となる。

出願人 製鉄化学工業株式会社  
代表者 増田裕治