

(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2001 - 288170

(P 2 0 0 1 - 2 8 8 1 7 0 A)

(43)公開日 平成13年10月16日(2001.10.16)

(51)Int.Cl. ⁷ C07D213/71	識別記号	F I C07D213/71	テ-マコード (参考) 4C055
--	------	-------------------	----------------------

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願2000 - 101797(P 2000 - 101797)

(22)出願日 平成12年 4 月 4 日(2000.4.4)

(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

(72)発明者 藤澤 映志

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住

友精化株式会社精密化学品研究所内

(72)発明者 畑 啓之

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住

友精化株式会社精密化学品研究所内

Fターム(参考) 4C055 AA00 BA46 CA01 DA01 FA13

FA32

(54)【発明の名称】 (トリプロモメチルスルホニル)ピリジンの製造法

(57)【要約】

【課題】 工業的に有利に (トリプロモメチルスルホニル)ピリジンを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 ハロゲン化ピリジンとチオグリコール酸とを、塩基と水の存在下に反応させてカルボキシメチルチオピリジンとなし、次いで、酸化および臭素化することを特徴とする (トリプロモメチルスルホニル)ピリジンの製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ハロゲン化ピリジンとチオグリコール酸とを、塩基と水の存在下に反応させてカルボキシメチルチオピリジンとなし、次いで、酸化および臭素化することを特徴とする（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンの製造法。

【請求項 2】ハロゲン化ピリジンとチオグリコール酸との反応を、加圧下で行う請求項 1 記載の（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンの製造法。

【請求項 3】塩基が、アルカリ金属の水酸化物である請求項 1 または 2 記載の（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンの製造法。

【請求項 4】酸化および臭素化を、塩基と水の存在下に臭素を用いて行うことを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項記載の（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンの製造法。

【請求項 5】塩基が、アルカリ金属の水酸化物である請求項 4 記載の（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンの製造法。

【請求項 6】酸化および臭素化を、次亜臭素酸塩を用いて行うことを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項記載の（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンの製造法。

【請求項 7】次亜臭素酸塩が、次亜臭素酸のアルカリ金属塩である請求項 6 記載の（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンの製造法。

【請求項 8】ハロゲン化ピリジンが、2 - クロロピリジンである請求項 1 ないし 7 いずれか 1 項記載の（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンの製造法に関する。さらに詳しくは、光照射によりラジカルを発生する能力を有する（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンの製造法に関する。

【0002】（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンは、可視光線、紫外光線、レーザー光線等の活性線の照射により、ハロゲンラジカルを生じるため重合反応の開始剤として有用であり、また、ハロゲン化銀写真のカブリ防止剤としても有用な化合物である。さらに、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させる等の機能が期待される化合物である。

【0003】

【従来の技術】（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンを製造する方法としては、例えば、ピリジンチオールとクロロ酢酸を反応させてカルボキシメチルチオピリジンとなし、さらに酸化してカルボキシメチルスルホニルピリジンとした後、臭素化して（トリプロモメチルスル

ホニル）ピリジンを得る方法等が知られている。

【0004】ここで原料であるピリジンチオールは、一般にハライド化合物とチオウレアとをアルコール中で反応させて得られるが、反応率が低いという問題がある。

【0005】また、ピリジンチオールとクロロ酢酸を反応させてカルボキシメチルチオピリジンを合成する方法としては、アルコール等の水と混和する溶媒中で塩基を用いて反応させる方法等が知られている。しかしながら、次の酸化工程においては、一般に酸触媒存在下で行われるため、塩基を中和し、大量の水を添加してカルボキシメチルチオピリジンを単離する必要があり、経済的な方法とは言い難い。

【0006】さらに、カルボキシメチルチオピリジンを酸化してカルボキシメチルスルホニルピリジンを合成する方法としては、酸触媒存在下で過酸化水素を用いる方法や、酢酸溶媒中、酸触媒存在下で各種酸化剤を用いる方法等が知られているが、ピリジン誘導体を前記酸触媒の存在下で酸化した場合、ピリジン環の窒素原子まで酸化され、N - オキサイドが副生する。この N - オキサイドは爆発等の危険性があり、工業的にスルホンを製造する上で大きな問題となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、工業的に有利に（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンを製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、容易に入手可能なハロゲン化ピリジンを出発原料とし、反応途中で単離することなく、工業的に有利に（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンを製造する方法を見出した。

【0009】すなわち、本発明は、ハロゲン化ピリジンとチオグリコール酸とを、塩基と水の存在下に反応させてカルボキシメチルチオピリジンとなし、次いで、酸化および臭素化することを特徴とする（トリプロモメチルスルホニル）ピリジンの製造法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明においては、まず、ハロゲン化ピリジンとチオグリコール酸とを、塩基と水の存在下に反応させてカルボキシメチルチオピリジンを製造する。

【0011】前記ハロゲン化ピリジンとしては、特に限定されないが、例えば、2 - ハロゲン化ピリジン、3 - ハロゲン化ピリジン、4 - ハロゲン化ピリジン等が挙げられる。それらの具体例としては、2 - クロロピリジン、3 - クロロピリジン、4 - クロロピリジン、2 - ブロモピリジン、3 - ブロモピリジン、4 - ブロモピリジン等が挙げられる。中でも、2 - クロロピリジンが好適に用いられる。なお、前記ハロゲン化ピリジンは、市販

品として容易に入手することができる。

【0012】前記チオグリコール酸の使用量は、ハロゲン化ピリジンに対して、通常、1～2倍モル、好ましくは1～1.5倍モルである。チオグリコール酸の使用量が1倍モル未満の場合、未反応のハロゲン化ピリジンが多くなり、反応が完結しにくい。一方、チオグリコール酸の使用量が2倍モルを越える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

【0013】前記塩基としては、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等が挙げられる。塩基の使用量は、チオグリコール酸に対して、通常、2～4倍モル、好ましくは2.1～3倍モルである。塩基の使用量が2倍モル未満の場合、反応が完結しにくい。一方、塩基の使用量が4倍モルを越える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

【0014】前記水の量は、特に限定されないが、塩基1モルに対して、通常、40～800gである。

【0015】前記反応においては、常圧下でも反応は進行するが、加圧下で反応させることにより反応温度を高くすることができ、反応を円滑に進行させることができる。前記加圧下で反応させる場合の反応温度は、通常、110～150、好ましくは120～140である。反応温度が110未満の場合、反応が遅く、反応に長時間を要する。一方、反応温度が150を越える場合、反応は早くなるが、副生成物が増加し、収率が低下するおそれがある。前記反応温度における圧力は、通常、40～375kPa(ゲージ圧)である。反応時間は、温度により異なるが、通常、2～10時間である。

【0016】前記反応においては、通常、反応は不均一系で進行するため相間移動触媒を添加して反応を円滑に進行させることができる。前記相間移動触媒としては、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムプロマイド等の第4級アンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムプロマイド等の第4級ホスホニウム塩等が好適に用いられる。相間移動触媒の使用量は、ハロゲン化ピリジンに対して、通常、0.1～50重量%である。

【0017】前記反応においては、原料であるハロゲン化ピリジンが、水不溶性であるため反応は液-液の2相系で行われるが、生成物であるカルボキシメチルチオピリジンがアルカリ金属の塩となっているため水溶性となり、反応終了時の反応液は均一系となり、中和、分液およびろ過等の操作をすることなく、次の酸化および臭素化反応を行うことができる。

【0018】次いで、前記方法により得られたカルボキシメチルチオピリジンを酸化および臭素化することにより(トリプロモメチルスルホニル)ピリジンを製造することができる。

【0019】カルボキシメチルチオピリジンを酸化およ

び臭素化する方法としては、(A)塩基と水の存在下に臭素を用いて酸化および臭素化を同時に行う方法、

(B)次亜臭素酸塩を用いて酸化および臭素化を同時に行う方法等が挙げられる。

【0020】前記(A)の塩基と水の存在下に臭素を用いて酸化および臭素化を同時に行う方法において用いられる臭素の使用量は、ハロゲン化ピリジンに対して、5～20倍モル、好ましくは5.5～10倍モルである。臭素の使用量が5倍モル未満の場合、反応が完結しにくい。一方、臭素の使用量が20倍モルを越える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

【0021】前記の塩基としては、特に限定されないが、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物が挙げられる。塩基の使用量は前記臭素に対して、通常、2～8倍モル、好ましくは2～5倍モルである。塩基の使用量が2倍モル未満の場合、反応が完結しにくい。一方、塩基の使用量が8倍モルを越える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

【0022】前記の水の量は、特に限定されないが、塩基1モルに対して、40～800gである。

【0023】前記(B)の次亜臭素酸塩を用いて酸化および臭素化を同時に行う方法について用いられる次亜臭素酸塩としては、特に限定されないが、次亜臭素酸ナトリウム、次亜臭素酸カリウム等の次亜臭素酸のアルカリ金属塩等が挙げられる。中でも、次亜臭素酸ナトリウムが好適に用いられる。

【0024】前記の次亜臭素酸塩の使用量は、ハロゲン化ピリジンに対して、5～20倍モル、好ましくは5.5～10倍モルである。次亜臭素酸塩の使用量が5倍モル未満の場合、反応が完結しにくい。一方、次亜臭素酸塩の使用量が20倍モルを越える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

【0025】前記(A)および(B)の方法における反応温度は、いずれの場合も、通常、5～70、好ましくは10～60である。反応温度が5未満の場合、反応が遅く、反応に長時間を要する。一方、80を越える場合、反応は早くなるが、副生成物が増加し、収率が低下するおそれがある。反応時間は、反応温度により異なるが、通常、5～24時間である。

【0026】前記(A)および(B)の方法においては、水溶液の均一系で行われるが、反応が進行するにたが、生成した(トリプロモメチルスルホニル)ピリジンが固体として析出するため、最終的には固-液系で反応は終了する。反応終了後、生成した(トリプロモメチルスルホニル)ピリジンをろ別し、洗浄、乾燥することにより高純度の(トリプロモメチルスルホニル)ピリジンを高収率で得ることができる。

【0027】かくして得られた(トリプロモメチルスルホニル)ピリジンは、使用上問題のない程度の純度であるが、さらに高純度品を必要とするときは、モノクロロ

10

20

30

40

50

ベンゼン等で再結晶することにより、純度を高めることもできる。

【0028】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0029】実施例1

攪拌機、温度計および圧力計を備えた0.5L容の耐圧反応容器に、2-クロロピリジン22.7g(0.2モル)、チオグリコール酸20.3g(0.22モル)、水酸化ナトリウム19.6g(0.49モル)および水60gを仕込み、1時間を要して130℃まで昇温した。昇温後、130～140℃で7時間反応させた。この時の圧力は、170～260kPa(ゲージ圧)であった。

【0030】次いで、攪拌機、温度計、冷却器および滴下ロートを備えた1L容の4つ口フラスコに前記反応液、水酸化ナトリウム144g(3.6モル)および水340gを仕込み、10～20℃で3時間を要して臭素255.7g(1.6モル)を滴下し、滴下後、20～30℃で10時間反応させた。

【0031】反応終了後、結晶として析出した反応生成物をろ別し、洗浄、乾燥して2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン73.3g(0.186モル)を得た。2-クロロピリジンに対する収率は、93%であった。

【0032】実施例2

攪拌機、温度計および圧力計を備えた0.5L容の耐圧反応容器に、2-クロロピリジン22.7g(0.2モル)、チオグリコール酸20.3g(0.22モル)、水酸化ナトリウム19.6g(0.49モル)および水60gを仕込み、1時間を要して130℃まで昇温した。昇温後、130～140℃で7時間反応させた。この時の圧力は、170～260kPa(ゲージ圧)であった。

【0033】次いで、攪拌機、温度計、冷却器および滴下ロートを備えた1L容の4つ口フラスコに前記反応液を仕込み、20～30℃で3時間を要して27重量%次亜臭素酸ナトリウム水溶液660.5g(1.5モル)を滴下し、滴下後、20～30℃で6時間反応させた。

【0034】反応終了後、結晶として析出した反応生成物をろ別し、洗浄、乾燥して2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン70.9g(0.18モル)を得た。2-クロロピリジンに対する収率は、90%であった。

【0035】実施例3

攪拌機、温度計および圧力計を備えた0.5L容の耐圧反応容器に、2-クロロピリジン22.7g(0.2モル)、チオグリコール酸20.3g(0.22モル)、水酸化カリウム28.1g(0.5モル)および水100gを仕込み、1時間を要して130℃まで昇温した。昇温後、130～140℃で5時間反応させた。この時の圧力は、170～260kPa(ゲージ圧)であった。

10 【0036】次いで、攪拌機、温度計、冷却器および滴下ロートを備えた1L容の4つ口フラスコに前記反応液を仕込み、10～20℃で3時間を要して27重量%次亜臭素酸ナトリウム水溶液660.5g(1.5モル)を滴下し、滴下後、20～30℃で6時間反応させた。

【0037】反応終了後、結晶として析出した反応生成物をろ別し、洗浄、乾燥して2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン72.4g(0.184モル)を得た。2-クロロピリジンに対する収率は、92%であった。

20 【0038】実施例4

攪拌機、温度計および圧力計を備えた0.5L容の耐圧反応容器に、2-クロロピリジン22.7g(0.2モル)、チオグリコール酸19.3g(0.21モル)、水酸化ナトリウム18.4g(0.46モル)、水100gおよびテトラブチルアンモニウムプロマイド2gを仕込み、1時間を要して130℃まで昇温した。昇温後、120～130℃で5時間反応させた。この時の圧力は、100～170kPa(ゲージ圧)であった。

30 【0039】次いで、攪拌機、温度計、冷却器および滴下ロートを備えた1L容の4つ口フラスコに前記反応液、水酸化ナトリウム144g(3.6モル)および水340gを仕込み、10～20℃で3時間を要して臭素255.7g(1.6モル)を滴下し、滴下後、20～30℃で10時間反応させた。

【0040】反応終了後、結晶として析出した反応生成物をろ別し、洗浄、乾燥して2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン69.3g(0.176モル)を得た。2-クロロピリジンに対する収率は、88%であった。

40 【0041】

【発明の効果】本発明によると、容易に入手可能な八口ゲン化ピリジンを出発原料とし、反応途中で単離することなく、工業的に有利に(トリプロモメチルスルホニル)ピリジンを製造することができる。