

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-138169

⑬ Int.Cl.⁵

C 07 C 323/64
315/02
317/44

識別記号

庁内整理番号

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

⑭ 公開 平成2年(1990)5月28日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全7頁)

⑮ 発明の名称 [4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル]酢酸の製法および関連化合物

⑯ 特 願 昭63-292102

⑰ 出 願 昭63(1988)11月18日

⑱ 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 河 村 昌 男 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

㉑ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

[4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル]酢酸の製法および関連化合物

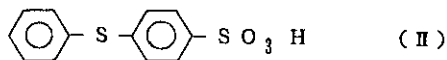
2. 特許請求の範囲

(1) 式(I)



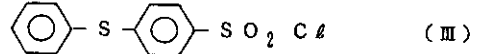
で表わされるジフェニルスルフィドをスルホン化して

式(II)



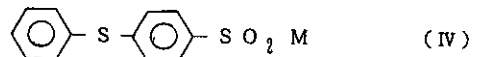
で表わされる4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸となし、これを塩素化して

式(III)



で表わされる4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホンクロリドとなし、これを還元して

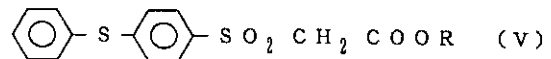
式(IV)



(こゝにMは水素原子、ナトリウム又はカリウムを示す。)

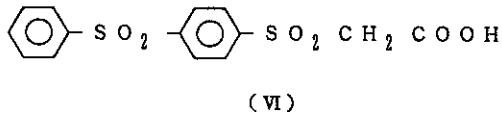
で表わされる4-(フェニルチオ)ベンゼンスルフィン酸又はその塩となし、これをクロロ酢酸、プロモ酢酸またはそれらのエステルと縮合させて

式(V)



(こゝにRは水素原子、メチル基又はエチル基を示す。)

で表わされる〔4-(フェニルチオ)フェニルスルホニル酢酸又は4-(フェニルチオ)フェニルスルホニル酢酸エステルとなし、これを酸化し、あるいは酸化後加水分解することを特徴とする式(VI)



で表わされる〔4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル〕酢酸の製造法。

- (2) クロロ硫酸を用いて塩素化炭化水素溶媒中でスルホン化する請求項(1)記載の方法。
- (3) スルホン化をジクロロエタン中、反応温度 -10°C ~ 50°C で行なう請求項(2)記載の方法。
- (4) 塩化チオニルを用いて塩素化する請求項(1)記載の方法。
- (5) 亜硫酸ナトリウムを用いて還元する請求項(1)記載の方法。

また、その合成経路上の化合物には、医薬、農業や機能性材料合成のための中間体として知られているものもある。

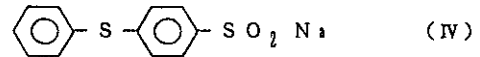
例えば、4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸(II)はナトリウム塩あるいはカリウム塩の形で、ポリカーボネートの難燃化物質としても用いられている(特開昭52-54743号, 特開昭53-50260号, 特開昭53-66958号)。従って本発明に含まれる4-(フェニルチオ)ベンゼンスルフィン酸ナトリウム(IV), [4-(フェニルチオ)フェニルスルホニル]酢酸(V)についても前記した中間体としての用途が期待される。

従来の技術

[4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル]酢酸(VI)の合成方法は、特開昭60-113235号公報に開示されている。即ちP-プロモジフェニルスルホンとチオグリコール酸カリウムを、ジメチルアセトアミド溶媒中で $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ の加熱下に縮合させ、(収率71%)つづいて過酸化水素で酸化(収率93%)している。

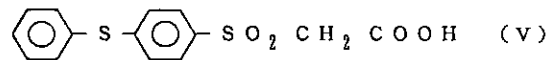
(6) 過酸化水素を用いて酸化する請求項(1)記載の方法。

(7) 式(IV)



で表わされる4-(フェニルチオ)ベンゼンスルフィン酸ナトリウム。

(8) 式(V)



で表わされる[4-(フェニルチオ)フェニルスルホニル]酢酸。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明の目的化合物たる[4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル]酢酸(VI)は、熱現像感光材料として有用な化合物であり、特開昭60-113235号にその銀塩の用途が開示されている。

原料のP-プロモジフェニルスルホンは、通常、プロモベンゼンとベンゼンスルホニルクロリドを、等モル以上の無水塩化アルミニウムを触媒として縮合することにより合成される。

この方法においては、P-プロモフェニルスルホンとチオグリコール酸との縮合に $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ の高温を要すること、ジメチルアセトアミドという高価な溶媒を必要とすること、さらに原料のP-プロモジフェニルスルホンは一般に市販されておらず、この合成時に用いる塩化アルミニウムの廃水処理にかなりの費用を要することなど、工業的製法として数々の難点があった。

また、本発明の合成途上で得られる中間体4-(フェニルチオ)ベンゼンスルフィン酸ナトリウム(IV)および[4-(フェニルチオ)フェニルスルホニル]酢酸(V)は、何れも新規化合物であり、公知文献には記載が無い。

発明が解決しようとする問題点

従来知られている[4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル]酢酸(VI)の製法は、特開

昭60-113236号公報に記載されたものだけであり、この方法は前記のように数々の難点を持っていた。

特に、塩化アルミニウムを用いると廃水中に水酸化アルミニウムを生ずるので、その処理に多額の費用を要することは当業界でよく知られている。そこで、本発明者らは、かかる廃棄物処理の必要のないこと、ならびにできるだけ簡略化された工程で目的物を得ることを主眼に検討を進めた。

問題点を解決するための手段

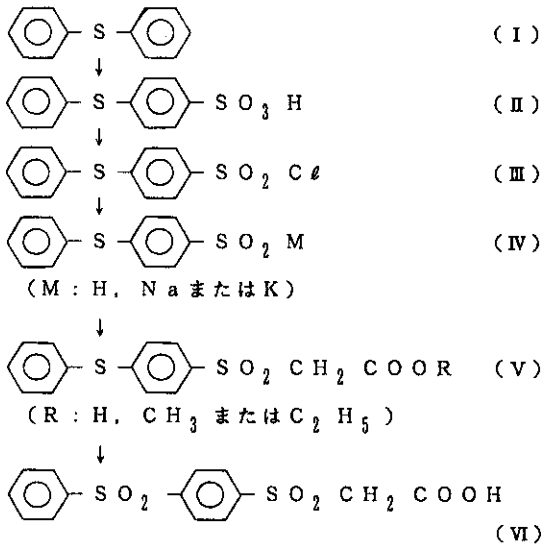
本発明の方法により〔4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル〕酢酸(VI)を製造するに際し、特に留意すべき所は次の2点であった。まず容易に入手できる安価な物質を出発原料として選ぶこと、ならびに廃棄物処理の必要な金属化合物を使用しないことである。

この様な状況に鑑み、本発明者らは、工業的に有利な製法について鋭意検討した結果、ジフェニルスルフィド(I)を出発原料とし、これのスルホン化物である4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸(II)を経て、〔4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル〕酢酸(VI)を合成することを着想した。そこで種々の合成ルートについて検討した結果、後述の工程に従って反応を行なえば、前記2点の留意点について配慮する必要がなく、かつ工業的に有利に目的物が得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明の要旨は、ジフェニルスルフィド(I)を限定された条件下にスルホン化して4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸(II)となし、これをクロル化して4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホニルクロリド(III)となし、次いでこれを亜硫酸ナトリウムで還元して4-(フェニルチオ)ベンゼンスルフィン酸ナトリウム(IV)を得、さらにこれをクロロ酢酸と縮合させて〔4-(フェニルチオ)フェニルスルホニル〕酢酸(V)となし、これを酸化して〔4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル〕酢酸(VI)を製造する方法である。

(以下、各化合物を(I), (II), (III)の如く略すことがある。)

上述の製造方法を反応式で示すと下記のとおりである。



本発明の第1段階たる4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸(II)を得る方法としては、液体二酸化硫黄を反応溶媒として用い、ジフェニルスルフィドを三酸化硫黄でスルホン化する方法(Gazz. Chim. Ital. 114 543 (1984))が知られているが、この方法は溶媒の沸点が低く、また三酸化硫黄の反応性が激しすぎるため、取扱が困難であり実用化されていない。本発明者らは、この化合物を効率よく合成するために検討を重ね、ジフェニルスルフィドとクロロ硫酸を塩素化炭化水素中で反応させる方法を見出し、昭和63年5月17日特許出願した。従って本発明においても、化合物(II)を得るのにこの方法を用いるのが好ましい。

即ち、スルホン化をジクロルエタン中でクロロ硫酸を用い反応温度-10~50℃の低温で行なうと好結果が得られた。反応温度が高過ぎると副生成物が増加し、低過ぎると反応速度が遅く経済的に不利である。

スルホン化剤としてクロロ硫酸は、P-配向性

を有するので本発明に適しており、塩素化炭化水素溶媒としては、ジクロロエタン以外にもクロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等を用いることができる。

(II)の塩素化剤としては、塩化チオニルが最も有効であったが勿論、一般的な五塩化リン、オキシ塩化リン等も用いることが出来、これに限定されるものではない。但し塩素ガスを用いると、核塩素化が起るので好ましいとは言えない。

(III)の還元には一般に用いられる還元剤の多くが使用可能であるが、廃棄物処理の面から考えると亜硫酸ナトリウムを用いるのが最も好ましい。

(IV)とクロロ酢酸、プロモ酢酸またはそれらのエステルとの縮合反応は、溶媒系にとらわれず容易に進む反応であるから、有機溶媒または水性溶媒中で適宜行なうことができるが、経済的見地から通常クロロ酢酸を用いる。

(IV)から(V)への縮合反応にクロロ酢酸エチル又は、クロロ酢酸メチル等のエステル類を用いた場合は、〔4-(フェニルチオ)フェニルス

ルホニル〕酢酸エステルが得られるが、この場合は通常の方法により加水分解を行なって〔4-(フェニルチオ)フェニルスルホニル〕酢酸を得る。

ルホニル〕酢酸エステルが得られるが、この場合は通常の方法により加水分解を行なって〔4-(フェニルチオ)フェニルスルホニル〕酢酸を得る。

(V)の酸化反応は、過酸化水素または過酢酸等の一般的な過酸を用いることにより効率よく進むが、通常過酸化水素を用いる。過酸化水素を用いる場合は、触媒としてタングステン酸ナトリウムを加えるとより効果的である。

(I)から(II)、(II)から(III)への反応は通常、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素溶媒中に行ない、(III)から(IV)、(IV)から(V)、(V)から(VI)への反応はいずれも水性溶媒中に行なう。そのため、(I)から(III)までの反応は1つの反応容器で行なうことができ、(III)から(VI)までの反応も1つの容器で行なうことができる。

前記特開昭60-113235号公報に記載の方法が、P-プロモベンゼンより3工程を要し、別々の容器を用いて(VI)を得ていることと対比すると大

巾な簡略化が可能である。

即ち、その実施態様の一例を具体的に示すと、(I)のジクロロエタン溶液に0℃でクロロ硫酸を滴下して熟成後、得られた反応液にそのまま塩化チオニルとジメチルホルムアミドを加え1時間還流する。反応液を水で洗浄後、ジクロロエタンを留去すると(III)が約80%の収率で得られる。

さらに(III)から(IV)へも一連の操作が可能である。即ち80~90℃の亜硫酸ナトリウム水溶液をpH8~9に保ちながら(III)と水酸化ナトリウム水溶液を滴下し熟成する。次いでクロロ酢酸ナトリウムを加え、加熱下に(IV)と縮合させる。ジクロロエタンで(V)以外の成分を反応液より抽出した後、過酸化水素と触媒量のタングステン酸ナトリウムを加え、(V)を(VI)に酸化する。反応液にジクロロエタンを加えて(VI)以外の不純物を抽出し、残った水溶液を塩酸で中和すると(VI)が析出する。これをろ過、乾燥して目的化合物(VI)が約70%の収率で得られる。

このようにすると、前記特開昭60-113235号公

報に記載の方法が、3工程を別々の容器で不連続操作で行なうのに比べると、本発明の方法は(I)から(III)、(III)から(VI)を各々一連の操作で行なうことができるため、決して工程が多いとは言えない。

本発明においてはジフェニルスルフィドをスルホン化して4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸となし、これを塩素化、還元、縮合した後、最後に酸化して〔4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル〕酢酸を製造したが、4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸を先に酸化して4-(フェニルスルホニル)ベンゼンスルホン酸となし、これを塩素化、還元、縮合して〔4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル〕酢酸とすることも可能である。

発明の効果

本発明は、安価な原料であるジフェニルスルフィドに、安価な試薬を反応させ、新規化合物4-(フェニルチオ)ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、〔4-(フェニルチオ)フェニルスルホニル〕

酢酸を経て〔4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル〕酢酸を製造する新規な方法を提供するのである。化学式上この反応は5工程となっているが、反応を通して行なうと實際上2工程以下にすることができ、従来法に比べ工程的、装置的にも簡素化できた。用いる有機溶媒も1種類だけでよく、しかも従来法に見られる廃棄物処理の必要も無い、工業的にすぐれた方法である。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明の方法を具体的に説明する。融点はメトラー自動融点測定装置

(FP80)を用いて測定し、すべて未補正である。IRスペクトルは日立270-30型赤外分光光度計を用いて測定した。 ^1H および ^{13}C -NMRは日立製R-90Hを用い、テトラメチルシランを内部標準として測定した。

実施例1

(1) 攪拌棒、温度計、滴下ロートおよび冷却管を備えた4つ口の1ℓフラスコにジフェニルスルフィド186g(1.0モル)と1,2-ジクロロエ

タン600gを仕込んで反応器内の温度を0℃とした。次いで滴下ロートよりクロロ硫酸116.5g(1.0モル)を3時間かけて滴下した後、引き続き0℃に保持して2時間攪拌した。生じた白色結晶を濾過して乾燥すると4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸216g(融点90~91℃)が得られた。(収率81.2%)

g(0.7モル)、炭酸水素ナトリウム5.9g(0.07モル)を水500mlに溶解し、溶液を80~85℃に保ちつつ、4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホニルクロリド199.2g(0.7モル)を3時間かけて攪拌しながら添加した。また、この間反応液のpHを8.5~9に保つように4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホニルクロリドの滴下に合わせて、30%水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後30分間、同温度にて熟成した。この反応液を5℃まで冷却すると、白色結晶が析出してきた。これを濾過、乾燥することにより、4-(フェニルチオ)ベンゼンスルフィン酸ナトリウム161g(融点318℃(分解))を得た。(収率84.5%)

このもののIR、NMRデータ等下記に示す。
 IR(KBr) ν : 1010 cm^{-1} (S=O)
 ^1H -NMR(CD_3OD) δ (ppm): 7.2~7.5(7H, m, フェニル) 7.62(2H, d, フェニル)

(2) (1)で用いたのと同様のフラスコに4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホン酸213g(0.8モル)、1,2-ジクロロエタン700gおよびN,N-ジメチルホルムアミド70gを仕込んで反応器内の温度を82℃付近まで昇温し攪拌した。次いで、塩化チオニル143g(1.2モル)を1時間かけ滴下した後、同温度に保持して1時間攪拌した。反応液を5℃付近まで冷却後、水300gで反応液を2回水洗し、さらに溶媒を留去することにより4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホニルクロリド216g(融点75~76℃)を得た。(収率94.8%)

(3) 同様のフラスコに亜硫酸ナトリウム88.2g(0.7モル)、炭酸水素ナトリウム5.9g(0.07モル)を水500mlに溶解し、溶液を80~85℃に保ちつつ、4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホニルクロリド199.2g(0.7モル)を3時間かけて攪拌しながら添加した。また、この間反応液のpHを8.5~9に保つように4-(フェニルチオ)ベンゼンスルホニルクロリドの滴下に合わせて、30%水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後30分間、同温度にて熟成した。この反応液を5℃まで冷却すると、白色結晶が析出してきた。これを濾過、乾燥することにより、4-(フェニルチオ)ベンゼンスルフィン酸ナトリウム161g(融点318℃(分解))を得た。(収率84.5%)

元素分析

	C	H	S
分析値	52.84%	3.48%	23.62%
計算値	52.93%	3.33%	23.55%

(4) 同様のフラスコに4-(フェニルチオ)ベンゼンスルフィン酸ナトリウム136g(0.5モル)、クロロ酢酸ナトリウム58.3g(0.5モル)および水500mlを仕込んで反応液を90~95℃で3時間攪拌した。この反応液を20℃付近まで冷却し、35%塩酸を用いてpH2まで酸折し、折出した白色結晶を濾過、水洗、乾燥して、〔4-(フェニルチオ)フェニルスルホニル〕酢酸131g(融点92~93℃)を得た。(収率85.1%)

このもののIR、NMRデータ等下記に示す。
 IR(KBr) ν : 1720 cm^{-1} (C=O)
 ^1H -NMR(CD_3OD) δ (ppm): 4.30(2H, s, CH_2), 7.2~7.5(7H, m, フェニル)

フェニル) 7.62 (2H, d, フェニル)

$^{13}\text{C-NMR}$ (d_o-DMSO) δ (ppm) :
58.6 (-CH₂-) 166.7 (C=O)

元素分析	C	H	S
分析値	54.47%	4.02%	20.88%
計算値	54.53%	3.92%	20.80%

(5) 同様のフラスコに〔4-(フェニルチオ)フェニルスルホニル〕酢酸123.2g (0.4モル)、タングステン酸ナトリウム2水塩1.3g、水酸化ナトリウム15.2g (0.38モル) および水350mlの混合物を50℃に加熱し、35%過酸化水素水80gを50~60℃で滴下した。滴下後95℃で1時間攪拌した後、70℃まで放冷し、反応液を1,2-ジクロロエタン100mlで2回洗浄した。この反応液を20℃付近まで冷却後、35%塩酸を用いてpH2まで酸析した。析出した白色結晶をろ過、水洗、乾燥して〔4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル〕酢酸129g (融点194~195℃(分解))を得た。(収率98.3%)

に合わせて30%水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。滴下終了後、30分間同温度にて熟成した。この反応液を5℃に冷却すると、白色結晶が析出してきた。これをろ過、乾燥することにより4-(フェニルチオ)ベンゼンスルフィン酸ナトリウム87gを得た。(収率64%)

(2) (1)と同様のフラスコに4-(フェニルチオ)ベンゼンスルフィン酸ナトリウム81.6g (0.3モル)、クロロ酢酸ナトリウム35g (0.3モル) および水300mlを仕込み、90~95℃で3時間攪拌した。この反応液を50℃付近まで放冷後、タングステン酸ナトリウム2水物0.8gを添加し、35%過酸化水素水60gを反応温度を50~60℃に保ちながら滴下した。滴下後95℃で1時間攪拌した後、70℃まで放冷し、反応液を1,2-ジクロロエタン80mlで2回洗浄した。この反応液を20℃付近まで冷却後、35%塩酸を加えてpH2まで酸析した。析出した白色結晶をろ過、水洗、乾燥して〔4-(フェニルスルホニル)フェニルスルホニル〕酢酸91

実施例2

(1) 攪拌棒、温度計、滴下ロートおよび冷却管を備えた4つ口の1ℓフラスコにジフェニルスルフィド93g (0.5モル)と1,2-ジクロロエタン400gを仕込んで反応器内の温度を0℃とした。次いで滴下ロートより、クロロ硫酸58.3g (0.5モル)を3時間かけて滴下した後、引き続き0℃で2時間攪拌した。

続いて、N,N-ジメチルホルムアミド35gを添加後、反応液を82℃付近に昇温し、攪拌しながら塩化チオニル71.4g (0.6モル)を1時間かけ滴下した。同温度で1時間攪拌した後、反応液を5℃付近に冷却し、水200gで2回反応液を水洗した。この反応液から溶媒を留去し、80℃付近に保温し液状に保った。(液状濃縮物)。

亜硫酸ナトリウム63g (0.5モル) および炭酸水素ナトリウム4.2g (0.05モル)を水350mlに溶解し、80~85℃に保った溶液に液状濃縮物を3時間かけて滴下した。この際、反応液のpHを8.5~9に保つように液状濃縮物の滴下

gを得た。(収率89%)

出願人 製鉄化学工業株式会社

代表者 増田裕治

第 1 頁の続き

		識別記号	庁内整理番号	
⑤Int. Cl. ³				
C 07 C	323/65		8217-4H	
C 09 K	9/02	C	8930-4H	
⑦発明者	加藤	邦興	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
⑦発明者	田中	平夫	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
⑦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