

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-198162

⑬ Int. Cl.⁵
C 07 C 323/09
319/02

識別記号 庁内整理番号
8217-4H
9049-4H

⑭ 公開 平成4年(1992)7月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲノチオフェノール類の製造法

⑯ 特 願 平2-332339

⑰ 出 願 平2(1990)11月28日

⑱ 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

⑲ 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

⑲ 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

⑲ 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

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 代 理 人 弁理士 細田 芳徳 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲノチオフェノール類の製造法

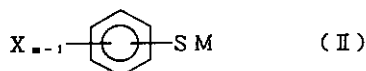
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



(式中、Xは塩素原子および/または臭素原子を表わす。mは2または3を表わす。)

で表されるハロゲノベンゼン類に対して1.5～5.0モル倍のチオグリコール酸塩を反応させることを特徴とする一般式(II)



(式中、Xは塩素原子および/または臭素原子を表わす。mは2または3を表す。Mは水素原子またはアルカリ金属を表わす。)

で表されるハロゲノチオフェノール類の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はハロゲノチオフェノール類の製造法に関する。

ハロゲノチオフェノール類は染料、顔料、電子工業薬品、医薬または農業の中間体として知られている有用な化合物である。

[従来技術]

従来、ハロゲノチオフェノール類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、クロロベンゼン類と水硫化ナトリウムを125℃で10～20時間反応させハロゲノチオフェノール類を製造する方法。ジクロロチオフェノールの収率は17～34%であるが、酢酸銅を加えない場合、ジクロロチオフェノールは生成しない。また、モノクロロチオフェノールはこの方法では生成しない。(工化誌 70 1384 (1967))

② クロロベンゼン類と硫化水素を500～600℃

で反応させて、相当するハロゲノチオフェノール類を製造する方法。トリクロロベンゼンを原料とした場合の転化率は32%、ジクロロチオフェノールの選択率は56%であり、ジクロロベンゼンを原料とした場合の転化率は75%で、クロロチオフェノールの選択率は16%である。(Zh. Org. Khim. 11 1132 (1975))

〔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、加圧下での反応であるために操作性等に問題があり、しかも収率も低い。

②の方法においては、500～600℃という高い反応温度下で反応を行ない、更に塩化水素が副生するため、操作性および反応器の材質に問題があり、収率も低い。

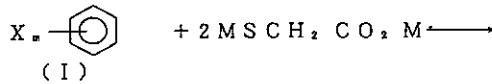
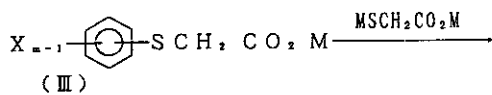
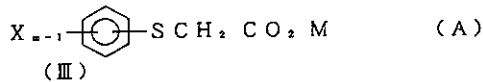
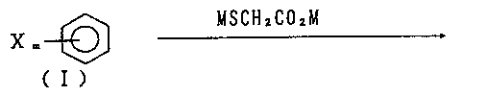
以上の如く公知の方法はいずれも上記の欠点を有しており工業的に有利な方法とは言えない。そ

のため、当該技術分野では工業的に有利な製造方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。

〔課題を解決するための手段〕

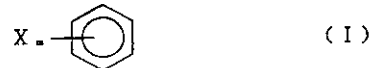
本発明者らは、温和な条件下、工業的に有利かつ高収率でハロゲノチオフェノール類を得る方法について鋭意検討を重ねた。

その結果、反応式(A)で示されるように常圧下にて触媒の添加を必要とせず一般式(I)で表わされるハロゲノベンゼン類をチオグリコール酸塩と反応させることにより、一旦、一般式(III)で表されるハロゲノフェニルチオグリコール酸塩が生成するものの、ハロゲノベンゼンの種類によっては、直ちに反応式(B)に示すように、生成したハロゲノフェニルチオグリコール酸塩が過剰に存在するチオグリコール酸塩と反応し、結局、反応式(C)に従って容易に一般式(II)で表されるハロゲノチオフェノール類を生成することを見だし本発明を完成した。



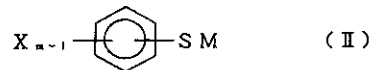
〔式中、Xは塩素原子および/または臭素原子を表わす。mは2または3を表す。Mは水素またはアルカリ金属を表わす。〕

すなわち本発明の要旨は、
一般式(I)



(式中、Xは塩素原子および/または臭素原子を表わす。mは2または3を表わす。)

で表されるハロゲノベンゼン類に対して1.5～5.0モル倍のチオグリコール酸塩を反応させることを特徴とする一般式(II)



(式中、Xは塩素原子および/または臭素原子を表わす。mは2または3を表す。Mは水素原子またはアルカリ金属を表わす。)

で表されるハロゲノチオフェノール類の製造法に関する。

本発明における原料化合物である一般式(I)で表される化合物としては、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等のトリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリブロモベンゼン、1, 2, 3-トリブロモベンゼン、1, 3, 5-トリブロモベンゼン等のトリブロモベンゼン、1-ブロモ-2, 5-ジクロロベンゼン、1-ブロモ-2, 4-ジクロロベンゼン、1-ブロモ-3, 4-ジクロロベンゼン等のモノブロモジクロロベンゼン類、1, 4-ジブロモ-2-クロロベンゼン、1, 5-ジブロモ-2-クロロベンゼン等のジブロモモノクロロベンゼン類、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン等のジクロロベンゼン、1-ブロモ-2-クロロベンゼン、1-ブロモ-3-クロロベンゼン、1-ブロモ-4-クロロベンゼン等のプロモクロロベンゼン、1, 2-ジブロモベンゼン、1, 3-ジブロモベンゼン、1, 4-ジブロモベンゼン等のジブロモベンゼンが挙げられる。

本発明で用いられる溶媒は特に限定されるものではないが、通常例えば、エチレングリコール、

である。1.5 モル倍より少ない量では未反応ハロゲノベンゼンが多くなり、5.0 モル倍よりも多い量を用いてもそれに見合う効果はなく経済的に不利である。

また、原料のハロゲノベンゼンがモノブロモジクロロベンゼンまたはトリクロロベンゼンである場合に、0.8 ~ 2.5 モル倍のチオグリコール酸塩と反応させると、ジクロロチオフェノール塩の他にジクロロフェニルチオグリコール酸塩も生成されるため、原料がこれらの場合にジクロロチオフェノール塩の収率を上げるにはチオグリコール酸塩を2.5 ~ 5.0 モル倍用いるのが好ましい。

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用いられ、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としては、例えば、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である。その使用量はチオグリコール酸に対して通常1.6

ジエチレングリコール、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、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、トルエン、キシレン等が挙げられ、好ましくは極性溶媒が用いられる。ハロゲノベンゼン類に対する溶媒の使用量は、通常1 ~ 20重量倍であり、好ましくは1.5 ~ 10重量倍である。また、ここに挙げた溶媒を2種以上混合して使用してもよく、この際トルエンまたはキシレンは共沸脱水溶媒としても使用することができる。

本発明で使用するチオグリコール酸塩の使用量は、原料のハロゲノベンゼンの反応性が種類により異なるため一概には定まらないが、通常1.5 ~ 5.0 モル倍であり、好ましくは2.0 ~ 4.0 モル倍

~ 3.0 モル倍である。

本発明において、一般式(I)の化合物とチオグリコール酸塩の反応温度としては、通常50 ~ 220 °C、好ましくは120 ~ 170 °Cである。50 °Cよりも低い温度では反応速度が小さく、また、220 °C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り好ましくない。

このようにして得られたものは、一般式(II)で表されるMがナトリウム等のアルカリ金属であるハロゲノチオフェノール類の塩でありこの塩は常法により酸性化し、ハロゲノチオフェノール類とすることができる。酸性化用の酸としては、塩酸、硫酸、硝酸またはりん酸が挙げられ、その使用量はチオグリコール酸に対して通常1.0 ~ 5.0 モル倍、好ましくは1.0 ~ 3.0 モル倍である。

また、本発明により得られたハロゲノチオフェノール類は、単離することなく、一般式(IV)または(V)



特開平 4-198162 (4)



(式中、Yは塩素原子または臭素原子を表す。

Rは炭素数1~12のアルキレン基またはフェニレン基を表す。Mは水素原子またはアルカリ金属を表す。R'は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表す。)

で表されるハロゲン化合物と反応させ、染料、顔料、電子工業薬品、医薬、農薬等の中間体として有用なハロゲノチオフェノール誘導体を製造することもできる。

〔実施例〕

以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

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45.2 g (0.2 モル)、トルエン100 gとエチレングリコール80 gを仕込み、温度を60℃に上げ、95%の水酸化カリウム70.9 g (1.2 モル)を加え、

チオフェノール25.2 gを得た。収率70.5%。ガスクロマトグラフィー分析の結果、得られたジクロロチオフェノール中には2, 5-ジクロロチオフェノール(98.0%)と2, 4-ジクロロチオフェノール(2.0%)が存在し、3, 4-ジクロロチオフェノールはほとんど存在しなかった。結果をまとめて第1表に示す。

実施例 3-7

第1表に示したハロゲノベンゼン類、チオグリコール酸、およびエチレングリコールを用い、実施例1と同じように反応させ、ハロゲノチオフェノール類を得た。また、溶媒としてN, N-ジメチルホルムアミドを用い、実施例2と同じように反応させ、ハロゲノチオフェノール類を得た。結果を第1表に示す。

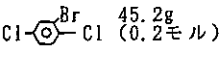

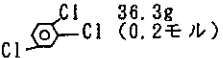

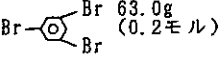

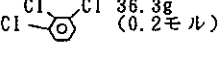

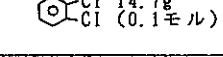

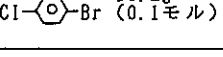

〔以下余白〕

次にチオグリコール酸55.3 g (0.6 モル)を加え、トルエンとの共沸脱水により水分を抜いて、140~160℃で4時間攪拌した。冷却後、水200gとトルエン50gを加え、分液をした。分離した水溶液に濃塩酸70gとトルエン100gを加え、分離したトルエン溶液からトルエンを留去し、さらに減圧蒸留(132~134℃/30Torr)にて、2, 5-ジクロロチオフェノール25.9gを得た。収率72.2%。結果をまとめて第1表に示す。

実施例 2

実施例1で使用したのと同様なフラスコに1, 2, 4-トリクロロベンゼン36.3 g (0.2 モル)、95%の水酸化ナトリウム70.9 g (1.2 モル)、チオグリコール酸55.3 g (0.6 モル)とN-メチル-2-ピロリドン320 gを加え、135~140℃で1時間攪拌した。その後、溶媒を留去し、トルエン50gと水300 gを加えて分液を行ない、水溶液に濃塩酸70gとトルエン100 gを加え、分離したトルエン溶液からトルエンを留去し、さらに減圧蒸留(126~128℃/20Torr)にてジクロロチ

第 1 表

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	クロロチオフェノ ール類 収率
1	 45.2g (0.2モル)	55.3g (0.6モル)	3.0	トルエン 100g エチレングリコール 80g	140 ~ 160°C 4時間	 72.2%
2	 36.3g (0.2モル)	55.3g (0.6モル)	3.0	N-メチル-2- ピロリドン 320g	135 ~ 140°C 1時間	 70.5% (注1)
3	 63.0g (0.2モル)	46.1g (0.5モル)	2.5	エチレン グリコール 80g	150 °C 2時間	 61.0%
4	 36.3g (0.2モル)	55.3g (0.6モル)	3.0	N,N-ジメチル ホルムアミド 320g	140 °C 2時間	 70.2% (注2)
5	 14.7g (0.1モル)	20.3g (0.22モル)	2.2	エチレン グリコール 20g	165 °C 13時間	 55.5%
6	 19.2g (0.1モル)	27.6g (0.3モル)	3.0	エチレン グリコール 40g	160 °C 10時間	 52.5%

(注1) 異性体の存在比率を百分率で下記に表す。

2, 5-ジクロロチオフェノール: 98.0%

2, 4-ジクロロチオフェノール: 2.0%

(注2) 異性体の存在比率を百分率で下記に表す。

2, 6-ジクロロチオフェノール: 61.2%

2, 3-ジクロロチオフェノール: 38.8%

(発明の効果)

本発明によれば、常圧下でハロゲンベンゼン類をチオグリコール酸塩と反応させるという極めて簡単な操作により、ハロゲンチオフェノール類を高収率で工業的に有利に得ることができる。

特許出願人 住友精化株式会社

代理人 弁理士 細田芳徳 (ほか1名)