

(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 - 78308

(43)公開日 平成 5 年(1993) 3 月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C321/30		9160-4H		
B01J 21/02				
21/06				
23/06				
23/74	301			

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3 - 86164	(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) 3 月25日	(72)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
		(72)発明者	畑 啓之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第 1 研究所内
		(72)発明者	北岸 信之 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
		(74)代理人	弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 4 - フェニルチオベンゼンチオール⁵の製造方法

(57)【要約】

【構成】本発明は、ジフェニルモノスルフィドを溶媒中、触媒の存在下で一塩化硫黄と反応させ、ビス(チオフェニルチオベンゼン)を得、次いで該ビス(チオフェニルチオベンゼン)を還元することを特徴とする4 - フェニルチオベンゼンチオール⁵の製造方法である。

【効果】本発明の製造方法によれば、溶媒中、触媒存在下ジフェニルモノスルフィドと一塩化硫黄を反応させ、次いで得られた反応生成物を還元するという極めて簡単な操作で、かつ重金属を含む廃水の発生が少ない、4 - フェニルチオベンゼンチオール⁵を簡易にかつ高収率で工業的に有利に製造することができる。

1

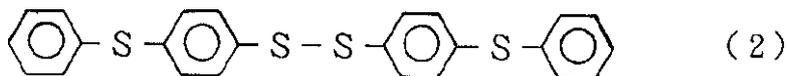
2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジフェニルモノスルフィドを溶媒中、触

媒の存在下で一塩化硫黄と反応させ、式 (2)

【化 1】



で表されるビス (チオフェニルチオベンゼン) を得、次いで該ビス (チオフェニルチオベンゼン) を還元するこ

とを特徴とする式 (1)

【化 2】



で表される 4 - フェニルチオベンゼンチオール の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【請求項 2】 反応溶媒がモノクロロベンゼン、酢酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 記載の製造方法。

【産業上の利用分野】本発明は、4 - フェニルチオベンゼンチオール の製造方法に関する。4 - フェニルチオベンゼンチオールは医薬、農薬や電子工業薬品を製造する際の原料として有用な化合物である。

【 0 0 0 2】

【請求項 3】 触媒がルイス酸である請求項 1 記載の製造方法。

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】従来、4 - フェニルチオベンゼンチオール の製造方法としては、例えば Ann. Chim. 46, 1069 (1956)

【請求項 4】 ルイス酸が塩化亜鉛、四塩化チタン、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化ビスマス、四塩化ジルコニウムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 3 記載の製造方法。

20

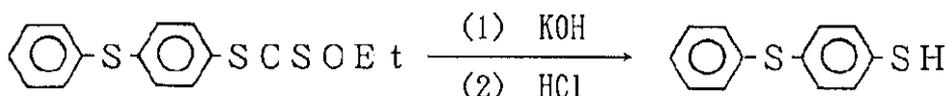
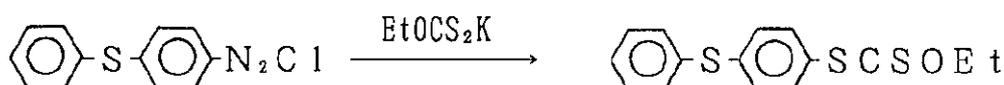
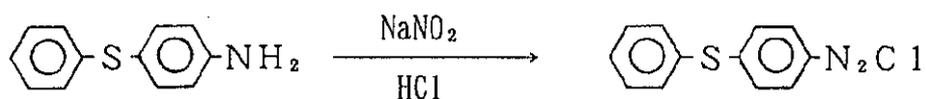
に記載されている反応式 (A) で表されるジアゾ化反応を経る方法及び反応式 (B) で表されるジフェニルモノスルフィドをスルホン化し、次いで塩素化して得られる 4 - (フェニルチオ) ベンゼンスルホニルクロリド (特開平 2 - 138169 号公報) を公知の還元方法、例えば亜鉛末で還元する方法が知られている。

【請求項 5】 触媒が亜鉛、チタン、アルミニウム、鉄からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属粉末あるいは金属粒である請求項 1 記載の製造方法。

【化 3】

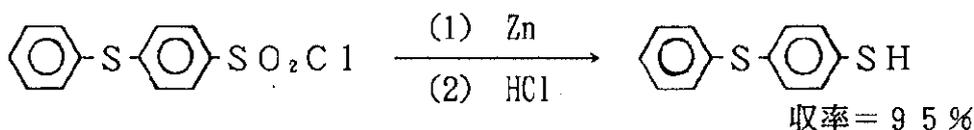
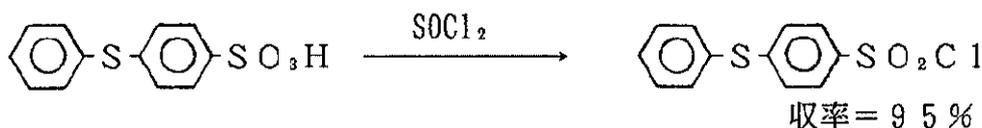
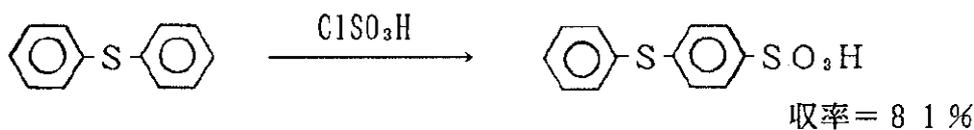
【請求項 6】 触媒がヨウ素である請求項 1 記載の製造方法。

反応式 (A)



【化 4】

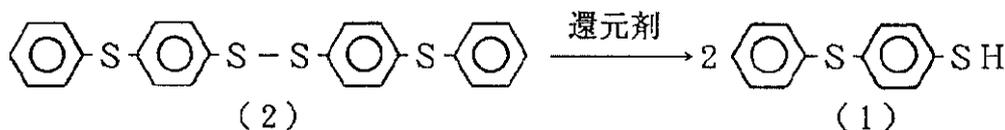
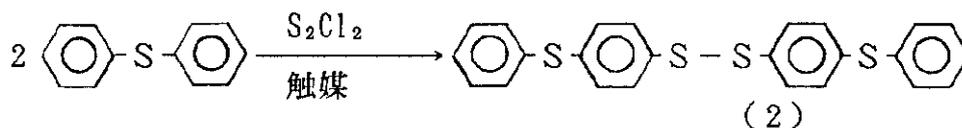
3
反応式 (B)



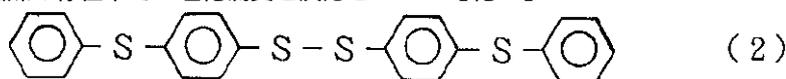
【0003】しかしながら、反応式 (A) で表される方法は容積効率が悪く、多量のガスの発生を伴うためその制御に細心の注意を要する。更に、原料である 4 - アミノフェニルチオベンゼンは、一般的な原料とは言えず、4 - アミノフェニルチオベンゼンの合成工程も考えると、反応式 (A) で表される方法は工程数が多く、工業的に有利な方法とは言い難い。また反応式 (B) で表される方法では、還元の際に亜鉛をフェニルチオベンゼンスルホニルクロリドに対して理論上においても 3 モル倍必要とするため、亜鉛を含む廃水が多量に発生するという欠点を有している。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような状況に鑑み、上記従来法の種々の欠点を改善し、従来
30
反応式 (C)



【0006】即ち、本発明の要旨は、ジフェニルモノスルフィドを溶媒中、触媒の存在下で一塩化硫黄と反応さ



で表されるビス (チオフェニルチオベンゼン) を得、次いで該ビス (チオフェニルチオベンゼン) を還元するこ

法よりも少ない工程数で、高収率で、かつ重金属を含む廃水の発生が少ない、工業的に有利な 4 - フェニルチオベンゼンチオール製造方法について鋭意検討を重ねた。

【0005】その結果、以下の反応式 (C) で表されるように有機溶媒中、ある種の触媒の存在下ジフェニルモノスルフィドと一塩化硫黄を反応させ、一旦、ビス (チオフェニルチオベンゼン) (式 (2) で表される化合物) を合成し、次いでこれを還元剤を用いて還元することにより 4 - フェニルチオベンゼンチオール (式 (1) で表される化合物) を製造できることを見だし、本発明に至った。

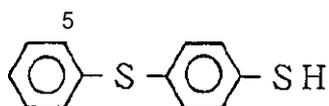
【化 5】

せ、式 (2)

【化 6】

とを特徴とする式 (1)

【化 7】



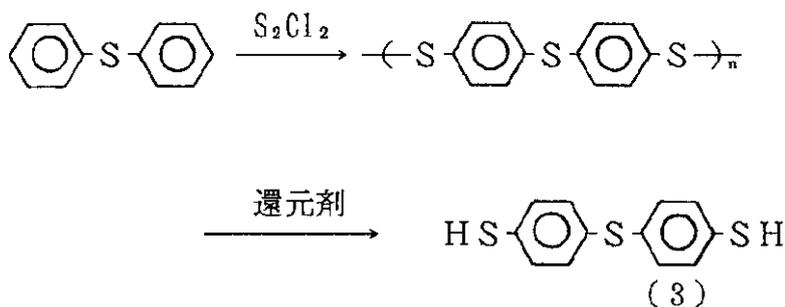
で表される 4 - フェニルチオベンゼンチオール⁵の製造方法に関する。

【 0 0 0 7 】このように一旦生成したビス(チオフェニルチオベンゼン)を還元して 4 - フェニルチオベンゼンチオールを得る方法は従来にない新規な方法である。この方法によれば、還元剤として、例えば亜鉛末を使用した場合、必要な亜鉛の理論値はビス(チオフェニルチオベンゼン)に対して 1 モル倍であり、反応式 (B) による従来法より亜鉛の使用量を少なくすることができ、非常に有利である。

【 0 0 0 8 】本発明でジフェニルモノスルフィドと一塩化硫黄との反応に使用する反応溶媒としては、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロホルム、塩化メチレン、エチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素類、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、スルホラン等が挙げられる。また反応基材であるジフェニルモノスルフィドそのものを反応溶媒として用いてもよい。溶媒の使用量は、一塩化硫黄に対して通常 1 ~ 1 0 重量倍であり、好ましくは 1 . 5 ~ 8 重量倍である。また、ここに挙げた溶媒は通常、単独でまたは 2 種以上混合して使用される。

【 0 0 0 9 】ジフェニルモノスルフィドと一塩化硫黄との反応の際使用する反応触媒としては、塩化アルミニウ

反応式 (D)



【 0 0 1 1 】本発明の反応温度としては、通常 1 0 ~ 1 5 0 であり、好ましくは 2 0 ~ 7 0 である。1 0 0 より低い温度では反応に長時間を要し、1 5 0 より高い温度では副反応生成物が増加するため好ましくない。

【 0 0 1 2 】本発明では、ジフェニルモノスルフィドと一塩化硫黄を反応させ、一旦、ビス(チオフェニルチオベンゼン) (式 (2) で表される化合物) を合成し、次いでこれを還元剤を用いて還元することにより 4 - フェ

ニルチオベンゼンチオールを得るが、ここで用いられる還元剤としては、芳香族ジスルフィドを還元することができる通常の還元剤が用いられ、通常の方法によって行われる。例えば、亜鉛、鉄等の金属と塩酸、硫酸等の鉱酸、トリ - n - ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、硫化ナトリウム、硫化カリウム、水素化リチウムアルミニウム等を用いることにより行われる。これらの還元剤は一塩化硫黄との反応の終了後の反応液中に引き続き添加してもよく、また反応溶媒を留去し、溶媒置換の

ム、塩化第二鉄、塩化亜鉛、四塩化錫、二塩化錫、四塩化チタン、塩化ビスマス、四塩化ジルコニウム、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、塩化カドミウム、塩化銅、塩化鉛等のルイス酸、アルミニウム、鉄、亜鉛、錫、チタン、ビスマス、ジルコニウム、カドミウム、銅、鉛等の金属末あるいは金属粒及びヨウ素が挙げられ、好ましくは塩化亜鉛、四塩化チタン、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化ビスマス、四塩化ジルコニウム、亜鉛、チタン、アルミニウム、鉄、ヨウ素等である。触媒の使用量は原料ジフェニルモノスルフィドに対して、通常 0 . 0 0 1 ~ 1 モル倍、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 2 モル倍である。触媒量が 0 . 0 0 1 モル倍よりも少ないと反応に長時間を要し、1 モル倍よりも多くを用いてもそれに見合う効果が得られず、得策でない。

【化 8】

【 0 0 1 0 】本発明で使用する一塩化硫黄の使用量はジフェニルモノスルフィドに対して、通常 0 . 1 ~ 1 . 5 モル倍、好ましくは 0 . 5 ~ 1 . 5 モル倍である。一塩化硫黄の使用量が 0 . 1 モル倍より少ないと、後で還元して得られる目的物である 4 - フェニルチオベンゼンチオールの収率が低く、1 . 5 モル倍を越えて使用した場合には、目的物の他に反応式 (D) の反応により得られる 4 , 4 ' - チオビス(ベンゼンチオール) (式 (3) で表される化合物) が副生し、これを分離しなければならず、4 - フェニルチオベンゼンチオールの収率が低くなるため経済的に不利である。

10

20

30

50

後に添加してもよい。

【0013】還元剤の使用量はジフェニルモノスルフィドに対し、通常0.05～5モル倍、好ましくは0.1～2.5モル倍である。還元反応の温度は20～100、好ましくは20～70である。還元剤の添加は、前記のように反応溶媒を置換することなく、あるいは置換した後に行われる。

【0014】例えば、亜鉛末と硫酸により還元反応を行う場合、ジフェニルモノスルフィドと一塩化硫黄との反応に際し、モノクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、トルエン、キシレン等の水不溶性溶媒を用いる場合には還元反応終了後水層との分液に問題はないが、水溶性溶媒を用いている場合に溶媒置換を行わずに還元反応を行うと、還元反応後の目的物4-フェニルチオベンゼンチオールを含む有機層と水層との分液が困難となるため、還元反応に先立ち反応溶媒を水不溶性溶媒に置換した後に行うのが好ましい。還元反応は、反応液にそのまま、あるいは溶媒を置換した後に塩酸をジフェニルモノスルフィドに対して通常0.1～10モル倍、好ましくは2～5モル倍加え、亜鉛末をジフェニルモノスルフィドに対して通常0.05～5モル倍、好ましくは1～2.5モル倍加えて20～70で行う。

【0015】このようにして得られた4-フェニルチオベンゼンチオールの単離・精製は、通常の有機化合物において用いられる方法と同様にして行われ、例えば減圧蒸留または再結晶などにより、目的化合物である4-フェニルチオベンゼンチオールを得ることができる。

【0016】

【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、攪拌器、滴下ロートを備えたフラスコにモノクロロベンゼン90g、テトラヒドラフラン10g、一塩化硫黄32.4g(0.24モル)、塩化亜鉛0.27g(0.002モル)を常温で仕込み、攪拌しながら50に加熱し、滴下ポートよりジフェニルモノスルフィド37.3g(0.2モル)を加え、その温度で2時間攪拌を続け、20まで冷却しビス(チオフェニルチオベンゼン)を得た。次いで35%濃塩酸75g(0.72モル)と亜鉛末23.5g(0.36モル)を加え、60で1時間攪拌を続けた。その後反応液を濾過し、有機層を分液した後濃縮し、150～152(2mmHg)で減圧蒸留し、4-フェニルチオベンゼンチオール34.1gを得た。収率78.0%。結果をまとめて表1に示す。

【0017】実施例 2

表1に示した量のジフェニルモノスルフィド、一塩化硫黄、触媒及び溶媒を用いて所定の温度で反応を行った。次いで溶媒を留去し、表1に示した溶媒に置換した後、表1に示した量の亜鉛末と濃塩酸を用いて実施例1と同じように還元を行い、4-フェニルチオベンゼンチオールを得た。結果をまとめて表1に示す。

【0018】実施例 3～12

表1に示した量のジフェニルモノスルフィド、一塩化硫黄、触媒及び溶媒を用いて所定の温度で反応を行い、引き続きまたは表1に示した溶媒に溶媒置換をした後、亜鉛末と濃塩酸を用いて実施例1または実施例2と同じように還元を行い、4-フェニルチオベンゼンチオールを得た。結果をまとめて表1に示す。

【0019】

30 【表1】

表 1

実施例	原料 PhSPh / S ₂ Cl ₂	触媒	溶媒	反応温度 反応時間	還元剤	還元反応時 の溶媒	PhSPHSH 収率 %
1	37.3g 32.4g (0.2モル) (0.24モル)	ZnCl ₂ 0.27g (0.002モル)	1,2-ジクロロベンゼン 90g THF 10g	50℃ 2時間	Zn 23.5g (0.36モル)	溶媒置換札	78.0
2	37.3g 32.4g (0.2モル) (0.24モル)	FeCl ₃ 3.2g (0.02モル)	酢酸エチル 50g THF 50g	30℃ 3時間	Zn 23.5g (0.36モル)	100g モノクロロ ベンゼン	69.3
3	37.3g 32.4g (0.2モル) (0.24モル)	TiCl ₄ 3.8g (0.02モル)	酢酸エチル 100g	50℃ 6時間	Zn 23.5g (0.36モル)	溶媒置換札	70.0
4	37.3g 32.4g (0.2モル) (0.24モル)	AlCl ₃ 2.8g (0.02モル)	THF 100g	50℃ 2時間	Zn 23.5g (0.36モル)	100g モノクロロ ベンゼン	67.9
5	37.3g 27.0g (0.2モル) (0.2モル)	ZnCl ₂ 2.7g (0.02モル)	ジエチルジグリコール ジメチルエーテル 100g	50℃ 5時間	Zn 19.6g (0.30モル)	100g モノクロロ ベンゼン	67.7
6	37.3g 32.4g (0.2モル) (0.24モル)	BiCl ₃ 6.3g (0.02モル)	酢酸エチル 95g THF 5g	50℃ 2時間	Zn 23.5g (0.36モル)	溶媒置換札	58.1

表 1 (続き)

実施例	原料 PhSpH / S ₂ Cl ₂	触媒	溶媒	反応温度 反応時間	還元剤	還元反応時 の溶媒	PhSpSH 収率 %
7	37.3g (0.2モル) 32.4g (0.24モル)	ZrCl ₄ 4.7g (0.02モル)	酢酸エチル 95g THF 5g	50℃ 4時間	Zn 23.5g (0.36モル)	溶媒置換し	58.4
8	37.3g (0.2モル) 32.4g (0.24モル)	亜鉛末 0.13g (0.002モル)	モノクロロベンゼン 90g THF 10g	50℃ 2時間	Zn 23.5g (0.36モル)	溶媒置換し	75.3
9	37.3g (0.2モル) 32.4g (0.24モル)	鉄粉 1.1g (0.02モル)	酢酸エチル 50g THF 50g	30℃ 3時間	Zn 23.5g (0.36モル)	100g モノクロロ ベンゼン	67.5
10	37.3g (0.2モル) 32.4g (0.24モル)	チタン末 0.96g (0.02モル)	酢酸エチル 100g	50℃ 6時間	Zn 23.5g (0.36モル)	溶媒置換し	68.5
11	37.3g (0.2モル) 32.4g (0.24モル)	7μミニクム粒 0.54g (0.02モル)	THF 100g	50℃ 2時間	Zn 23.5g (0.36モル)	100g モノクロロ ベンゼン	66.6
12	37.3g (0.2モル) 32.4g (0.24モル)	ヨウ素 2.6g (0.01モル)	酢酸エチル 95g THF 5g	50℃ 4時間	Zn 23.5g (0.36モル)	溶媒置換し	55.2

(注) THF-テトラヒドロフラン

【 0 0 2 0 】

【発明の効果】本発明によれば、溶媒中、触媒存在下ジフェニルモノスルフィドと一塩化硫黄を反応させ、次の

40 で得られた反応生成物を還元するという極めて簡単な操作により、4-フェニルチオベンゼンチオールを簡易にかつ高収率で工業的に有利に製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

B 0 1 J 27/06

27/10

27/125

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

27/128

27/138

C 0 7 C 319/20

9049 - 4 H

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

(72)発明者 佐藤 誠

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

(72)発明者 木村 聡

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