

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C07D213/70		C07D213/70
C09K 15/26		C09K 15/26
C10M135/20		C10M135/20

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全10頁)

(21)出願番号	特願平10 - 107551	(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10年(1998)4月17日	(72)発明者	池田 勝也 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	吉田 勝彦 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社研究開発部内
		(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
		(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】新規含硫黄化合物およびその製造方法

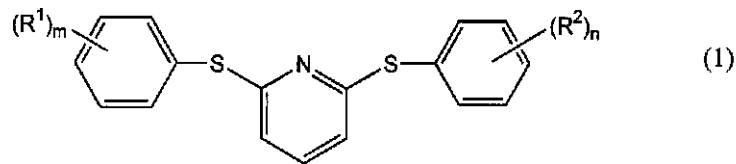
(57) 【要約】

【課題】 ポリフェニルチオエ - テル油の特性である耐熱性および耐酸化性を保持すると共に、入手の容易な原料を用いて簡便に合成し得る新規含硫黄化合物およびそ

の製造方法の提供。

【解決手段】 式(1) :

【化1】



で表される含硫黄化合物。該化合物は、2,6 - ジハロピリジンとベンゼンチオール類とを反応させることによ

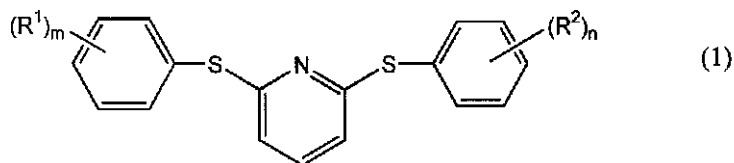
り製造される。

1

2

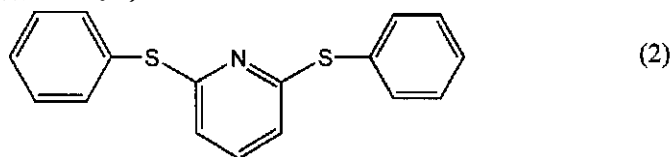
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) :



で表される含硫黄化合物。(式中、R¹およびR²はそれぞれ同一または異なっていてもよく、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 2 4 の炭化水素基を表し、mは 0 ~ 5 の整数を表し、nは 0 ~ 5 の整数を表す。)

【請求項 2】 式 (1) において、mおよびnがそれぞれ 0 である式 (2) :

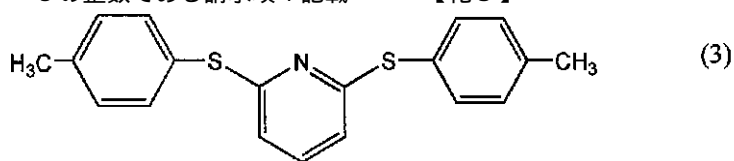


で表される 2 , 6 - ジフェニルチオピリジンである請求項 1 記載の含硫黄化合物。

【請求項 3】 式 (1) において、R¹およびR²が共に炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状アルキル基であり、mが 1 ~ 5 の整数であって、nが 1 ~ 5 の整数である請求項 1 記載

の含硫黄化合物。

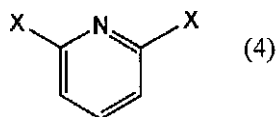
【請求項 4】 式 (1) において、R¹およびR²が共にメチル基であって、mおよびnがそれぞれ 1 である式 (3) :



で表される 2 , 6 - ジ (4 - メチルベンゼンチオ) ピリジンである請求項 1 記載の含硫黄化合物。

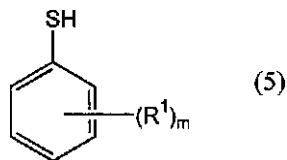
【請求項 5】 式 (4) :

【化 4】



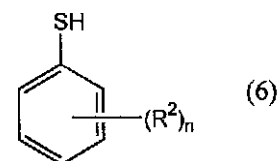
で表される 2 , 6 - ジハロピリジンと式 (5) :

【化 5】



および式 (6) :

【化 6】



で表されるベンゼンチオール類とを反応させることを特徴とする式 (1) で表される含硫黄化合物の製造方法。

50

【化 2】

【化 3】

30

40

ル化合物は、チオフェノール金属塩とm - ジハロベンゼンとから得られることが示されているが原料であるm - ジハロベンゼンは工業的に入手することが困難であり、更にm - ジハロベンゼンの反応性が低いため高温で長時間反応する必要があるなど実用性の点で問題がある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリフェニルチオエ - テル油の特性である耐熱性および耐酸化性を保持すると共に、入手の容易な原料を用いて簡便に合成し得る含硫黄化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

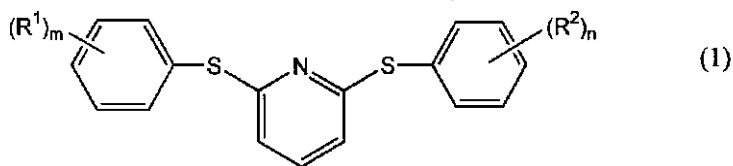
【 0 0 0 5 】

【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べく、鋭意検討を重ねた結果、入手が容易な 2 , 6 - ジハロピリジンとベンゼンチオール類とを反応させて得られる新規含硫黄化合物が酸化安定性および熱安定性に優れた潤滑油、潤滑油添加剤、グリ - ス、酸化防止剤等として有用であることを見出し本発明を完成した。

【 0 0 0 6 】すなわち、本発明の要旨は、(1) 式

(1) :

【化 7】

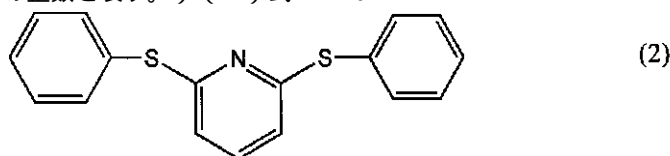


で表される新規含硫黄化合物、(式中、R¹ および R² はそれぞれ同一または異なっていてもよく、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 2 4 の炭化水素基を表し、m は 0 ~ 5 の整数を表し、n は 0 ~ 5 の整数を表す。) (2) 式

(1) において、m および n がそれぞれ 0 である式

(2) :

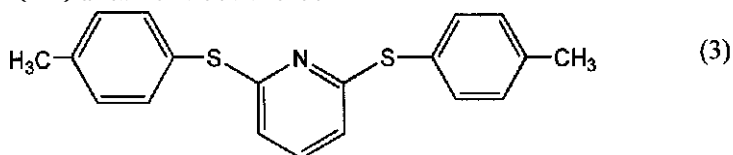
【化 8】



で表される 2 , 6 - ジフェニルチオピリジン、(3) 式 (1) において、R¹ および R² が共に炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状アルキル基であり、m が 1 ~ 5 の整数であって、n が 1 ~ 5 の整数である (1) 記載の新規含硫黄化合物、

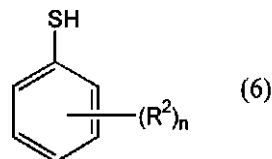
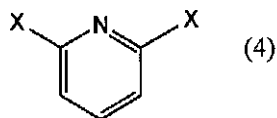
(4) 式 (1) において、R¹ および R² が共にメチル基であり、m および n がそれぞれ 1 である式 (3) :

【化 9】



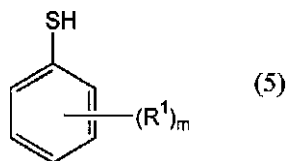
で表される 2 , 6 - ジ (4 - メチルベンゼンチオ) ピリジン、(5) 式 (4) :

【化 1 0】



で表される 2 , 6 - ジハロピリジンと式 (5) :

【化 1 1】



40 で表されるベンゼンチオール類とを反応させることを特徴とする式 (1) で表される新規含硫黄化合物の製造方法、(式中、R¹ および R² はそれぞれ同一または異なっていてもよく、ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 2 4 の炭化水素基を表し、m は 0 ~ 5 の整数を表し、n は 0 ~ 5 の整数を表す。) (6) 塩基の存在下で反応を行う (5) 記載の製造方法、に関する。

【発明の実施の形態】

【 0 0 0 7 】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の新規含硫黄化合物は、式 (1) で表される。式中、R¹

および式 (6) :

【化 1 2】

50 および R² はそれぞれ同一または異なっていてもよく、

ハロゲン原子または炭素数 1 ~ 2 4 の炭化水素基を表す。m は 0 ~ 5 の整数、n は 0 ~ 5 の整数を表す。

【0008】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子および沃素原子が挙げられる。

【0009】炭素数 1 ~ 2 4 の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 2 4 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 2 4 の分岐状アルキル基、炭素数 3 ~ 2 4 の直鎖状アルケニル基、炭素数 3 ~ 2 4 の分岐状アルケニル基、炭素数 6 ~ 2 4 のシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。これらのなかでは、好ましい炭化水素基は炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状アルキル基である。

【0010】式(1)で表される新規含硫黄化合物の具体例としては、例えば 2, 6 - ジフェニルチオピリジン、2, 6 - ジ(2 - クロロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3 - クロロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - クロロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - プロモベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3 - プロモベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - プロモベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - ヨードベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3 - ヨードベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ヨードベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - フルオロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3 - フルオロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - フルオロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 5 - ジクロロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 6 - ジクロロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3, 4 - ジクロロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 5 - ジプロモベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 6 - ジプロモベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3, 4 - ジプロモベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 5 - ジヨードベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 6 - ジヨードベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3, 4 - ジヨードベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 5 - ジフルオロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 6 - ジフルオロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3, 4 - ジフルオロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 4, 5 - トリクロロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 4, 5 - トリプロモベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 4, 5 - トリヨードベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 4, 5 - トリフルオロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 3, 5, 6 - テトラクロロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 3, 5, 6 - テトラプロモベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 3, 5, 6 - テトラヨードベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 3, 5, 6 - テトラフルオロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタクロロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 3, 4, 5, 6 - ペン

タプロモベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタヨードベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - クロロ - 4 - プロモベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - プロモ - 4 - クロロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 4 - ジクロロ - 5 - プロモベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 4 - ジプロモ - 5 - クロロベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - メチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3 - メチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - メチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - エチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3 - エチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - エチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - プロピルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3 - プロピルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - プロピルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - ブチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(3 - ブチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ブチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ベンチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ヘキシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - シクロヘキシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ヘプチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - オクチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ノニルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - デシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ウンデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ドデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - トリデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - テトラデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ペンタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ヘキサデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ヘプタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - オクタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ノナデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - イコシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ヘンイコシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ドコシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - トリコシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - テトラコシルベンゼンチオ)ピリジン、6 - ジ(4 - クロロ - 2 - メチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - クロロ - 3 - メチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - クロロ - 4 - メチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - クロロ - 2 - エチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - クロロ - 4 - エチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - クロロ - 4 - エチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - クロロ - 4 - プロピルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - クロロ - 4 - ブチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ

(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタメチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - エチル - 4, 6 - ジメチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4, 6 - ジメチル - 2 - プロピルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4, 6 - ジメチル - 2 - ブチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4, 6 - ジメチル - 2 - ペンチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4, 6 - ジメチル - 2 - ヘキシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - シクロヘキシル - 4, 6 - ジメチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - オクチル - 4, 6 - ジメチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - オクタデシル - 4, 6 - ジメチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4, 6 - ジメチル - 2 - テトラコシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - オクチル - 4 - メチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2, 6 - ジオクチル - 4 - メチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(2 - エチル - 6 - オクチル - 4 - メチルベンゼンチオ)ピリジン、2 - フェニルチオ - 6 - (4 - メチルベンゼンチオ)ピリジン、2 - フェニルチオ - 6 - (4 - クロロベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - クロロベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - オクチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - オクチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ノニルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ノニルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - デシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - デシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ウンデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ウンデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ドデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - トリデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - トリデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - テトラデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - テトラデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ペンタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ペンタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ヘキサデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ヘキサデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ヘプタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ヘプタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - オクタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - オクタデシルベンゼンチオ)ピリジン等が挙

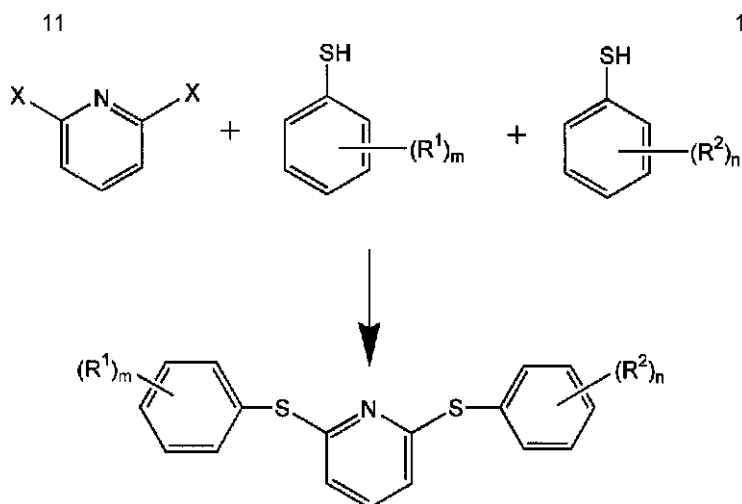
げられる。

【0011】好ましくは、2, 6 - ジフェニルチオピリジン、2, 6 - ジ(4 - メチルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - オクチルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - オクチルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ノニルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ノニルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - デシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - デシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ウンデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ウンデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ドデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ドデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ドデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ドデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - テトラデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - テトラデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ペンタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ペンタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ヘキサデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ヘキサデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ヘプタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2, 6 - ジ(4 - ヘプタデシルベンゼンチオ)ピリジン、2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - オクタデシルベンゼンチオ)ピリジン等が挙げられる。

【0012】特に好ましくは、式(1)において、mおよびnがそれぞれ0である2, 6 - ジフェニルチオピリジン、 R^1 がドデシル基であり、 $m = 1$ 、 R^2 がメチル基で、 $n = 1$ である2 - (4 - メチルベンゼンチオ) - 6 - (4 - ドデシルベンゼンチオ)ピリジン、 R^1 および R^2 がドデシル基で、mおよびnがそれぞれ1である2, 6 - ジ(4 - ドデシルベンゼンチオ)ピリジン、 R^1 および R^2 がメチル基で、mおよびnがそれぞれ1である2, 6 - ジ(4 - メチルベンゼンチオ)ピリジン等が挙げられる。

【0013】次に、本発明の新規含硫黄化合物の製造方法について詳細に説明する。即ち、本発明の新規含硫黄化合物は、以下の反応式に示すように、2, 6 - ジハロピリジンとベンゼンチオール類とを塩基の存在下に反応させることにより得ることができる。

【化13】



(式中、Xはハロゲン原子を、R¹およびR²はそれぞれ同一または異なっていてもよく、ハロゲン原子または炭素数1～24の炭化水素基を表し、mは0～5の整数を表し、nは0～5の整数を表す。)

【0014】反応に用いられる2,6-ジハロピリジンは、ピリジンをハロゲン化することにより容易に得ることができる。特に、ジクロロ体は工業的に生産された市販品を用いることもできる。2,6-ジハロピリジンの具体例としては、2,6-ジクロロピリジン、2,6-ジブromoピリジン、2,6-ジフルオロピリジン、2,6-ジヨードピリジン等が挙げられ、好ましくは、2,6-ジクロロピリジン、2,6-ジブromoピリジンが挙げられる。

【0015】反応に用いられるベンゼンチオール類は、例えば、Can. J. Chem., 53, 1480 (1975)等に記載されるようなジアゾニウム塩と硫化アニオンとの求核置換反応により容易に得られる。

【0016】ベンゼンチオール類の具体例としては、ベンゼンチオールの他、置換ベンゼンチオール類、例えば、2-クロロベンゼンチオール、3-クロロベンゼンチオール、4-クロロベンゼンチオール、2-ブromoベンゼンチオール、4-ブromoベンゼンチオール、4-ヨードベンゼンチオール、2-フルオロベンゼンチオール、3-フルオロベンゼンチオール、4-フルオロベンゼンチオール、2,5-ジクロロベンゼンチオール、2,6-ジクロロベンゼンチオール、3,4-ジクロロベンゼンチオール、2,5-ジブromoベンゼンチオール、2,6-ジブromoベンゼンチオール、3,4-ジブromoベンゼンチオール、2,5-ジヨードベンゼンチオール、2,5-ジフルオロベンゼンチオール、2,6-ジフルオロベンゼンチオール、3,4-ジフルオロベンゼンチオール、2,4,5-トリクロロベンゼンチオール、2,4,5-トリブromoベンゼンチオール、2,4,5-トリフルオロベンゼンチオール、2,3,5,6-テトラクロロベンゼンチオール、2,3,5,6-テトラフルオロベンゼンチオール、2,3,4,5,6-ペンタクロロベンゼンチオール、2,3,4,5,6

20
30
40
50

-ペンタフルオロベンゼンチオール、2-メチルベンゼンチオール、3-メチルベンゼンチオール、4-メチルベンゼンチオール、2-エチルベンゼンチオール、4-エチルベンゼンチオール、4-プロピルベンゼンチオール、4-ブチルベンゼンチオール、4-ペンチルベンゼンチオール、4-ヘキシルベンゼンチオール、4-シクロロヘキシルベンゼンチオール、4-ヘプチルベンゼンチオール、4-オクチルベンゼンチオール、4-ノニルベンゼンチオール、4-デシルベンゼンチオール、4-ウンデシルベンゼンチオール、4-ドデシルベンゼンチオール、4-トリデシルベンゼンチオール、4-テトラデシルベンゼンチオール、4-ペンタデシルベンゼンチオール、4-ヘキサデシルベンゼンチオール、4-ヘプタデシルベンゼンチオール、4-オクタデシルベンゼンチオール、4-ノナデシルベンゼンチオール、4-イコシルベンゼンチオール、4-ヘンイコシルベンゼンチオール、4-ドコシルベンゼンチオール、4-トリコシルベンゼンチオール、4-テトラコシルベンゼンチオール、4-クロロ-2-メチルベンゼンチオール、2-クロロ-3-メチルベンゼンチオール、2-クロロ-4-メチルベンゼンチオール、4-クロロ-2-エチルベンゼンチオール、2-クロロ-4-エチルベンゼンチオール、2-クロロ-4-プロピルベンゼンチオール、2-クロロ-4-ブチルベンゼンチオール、2-クロロ-4-ヘキシルベンゼンチオール、2-クロロ-4-(シクロロヘキシル)ベンゼンチオール、2-クロロ-4-ドデシルベンゼンチオール、2-クロロ-4-テトラコシルベンゼンチオール、4-フルオロ-2-メチルベンゼンチオール、2-フルオロ-3-メチルベンゼンチオール、2-フルオロ-4-メチルベンゼンチオール、2-エチル-4-フルオロベンゼンチオール、4-エチル-2-フルオロベンゼンチオール、2-フルオロ-4-プロピルベンゼンチオール、2-フルオロ-4-ブチルベンゼンチオール、2-フルオロ-4-ヘキシルベンゼンチオール、2-フルオロ-4-(シクロロヘキシル)ベンゼンチオール、2-フルオロ-4-ドデシルベンゼンチオール、2-フルオロ-4-テトラコシルベンゼンチオール

ル、3, 4 - ジクロロ - 2 - メチルベンゼンチオール、
 2, 3 - ジクロロ - 4 - メチルベンゼンチオール、2,
 5 - ジクロロ - 4 - メチルベンゼンチオール、2, 4 -
 ジクロロ - 3 - メチルベンゼンチオール、2, 5 - ジク
 ロロ - 3 - メチルベンゼンチオール、3, 4 - ジクロロ
 - 2 - エチルベンゼンチオール、2, 5 - ジクロロ - 4
 - エチルベンゼンチオール、2, 5 - ジクロロ - 4 - プ
 ロピルベンゼンチオール、2, 5 - ジクロロ - 4 - プ
 チルベンゼンチオール、2, 5 - ジクロロ - 4 - ヘキシル
 ベンゼンチオール、2, 5 - ジクロロ - 4 - (シクロヘ
 キシル) ベンゼンチオール、2, 5 - ジクロロ - 4 - ド
 デシルベンゼンチオール、2, 5 - ジクロロ - 4 - テト
 ラコシルベンゼンチオール、3, 4 - ジフルオロ - 2 -
 メチルベンゼンチオール、2, 3 - ジフルオロ - 4 - メ
 チルベンゼンチオール、2, 5 - ジフルオロ - 4 - メチ
 ルベンゼンチオール、2, 4 - ジフルオロ - 3 - メチル
 ベンゼンチオール、2, 5 - ジフルオロ - 3 - メチルベ
 ンゼンチオール、3, 4 - ジフルオロ - 2 - エチルベン
 ゼンチオール、2, 5 - ジフルオロ - 4 - エチルベンゼ
 ンチオール、2, 5 - ジフルオロ - 4 - プロピルベンゼ
 ンチオール、2, 5 - ジフルオロ - 4 - プチルベンゼン
 チオール、2, 5 - ジフルオロ - 4 - ヘキシルベンゼン
 チオール、2, 5 - ジフルオロ - 4 - (シクロヘキシ
 ル) ベンゼンチオール、2, 5 - ジフルオロ - 4 - ドデ
 シルベンゼンチオール、2, 5 - ジフルオロ - 4 - テト
 ラコシルベンゼンチオール、2, 3, 5, 6 - テトラク
 ロロ - 4 - メチルベンゼンチオール、2, 5 - ジクロロ
 - 4 - エチルベンゼンチオール、2, 3, 5, 6 - テト
 ラクロロ - 4 - プロピルベンゼンチオール、2, 3,
 5, 6 - テトラクロロ - 4 - プチルベンゼンチオール、
 2, 3, 5, 6 - テトラクロロ - 4 - ヘキシルベンゼン
 チオール、2, 3, 5, 6 - テトラクロロ - 4 - (シク
 ロヘキシル) ベンゼンチオール、2, 3, 5, 6 - テト
 ラクロロ - 4 - ドデシルベンゼンチオール、2, 3,
 5, 6 - テトラクロロ - 4 - テトラコシルベンゼンチオ
 ール、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - メチルベン
 ゼンチオール、2, 5 - ジフルオロ - 4 - エチルベンゼ
 ンチオール、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - プ
 ロピルベンゼンチオール、2, 3, 5, 6 - テトラフル
 オロ - 4 - プチルベンゼンチオール、2, 3, 5, 6 -
 テトラフルオロ - 4 - ヘキシルベンゼンチオール、2,
 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - (シクロヘキシル)
 ベンゼンチオール、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ -
 4 - ドデシルベンゼンチオール、2, 3, 5, 6 - テト
 ラフルオロ - 4 - テトラコシルベンゼンチオール、2、
 3 - ジメチルベンゼンチオール、2, 4 - ジメチルベン
 ゼンチオール、2, 5 - ジメチルメチルベンゼンチオ
 ール、2, 6 - ジメチルベンゼンチオール、3, 4 - ジメ
 チルベンゼンチオール、3, 5 - ジメチルベンゼンチオ
 ール、2, 5 - ジエチルベンゼンチオール、2 - メチル

- 4 - プチルベンゼンチオール、2 - メチル - 4 - ヘキ
 シルベンゼンチオール、2 - メチル - 4 - ドデシルベン
 ゼンチオール、2 - メチル - 4 - テトラコシルベンゼン
 チオール、2 - エチル - 4 - プチルベンゼンチオール、
 2 - エチル - 4 - ヘキシルベンゼンチオール、2 - エチ
 ル - 4 - ドデシルベンゼンチオール、2 - エチル - 4 -
 テトラコシルベンゼンチオール、2, 4, 6 - トリメチ
 ルベンゼンチオール、2, 3, 4, 5, 6 - ペンタメチルベ
 ンゼンチオール等が挙げられる。

【0017】好ましくは、4 - メチルベンゼンチオ
 ール、4 - エチルベンゼンチオール、4 - プロピルベンゼ
 ンチオール、4 - プチルベンゼンチオール、4 - ペンチ
 ルベンゼンチオール、4 - ヘキシルベンゼンチオール、
 4 - シクロヘキシルベンゼンチオール、4 - ヘプチルベ
 ンゼンチオール、4 - オクチルベンゼンチオール、4 -
 ノニルベンゼンチオール、4 - デシルベンゼンチオ
 ール、4 - ウンデシルベンゼンチオール、4 - ドデシルベ
 ンゼンチオール、4 - トリデシルベンゼンチオール、4
 - テトラデシルベンゼンチオール、4 - ペンタデシルベ
 ンゼンチオール、4 - ヘキサデシルベンゼンチオール、
 4 - ヘプタデシルベンゼンチオール、4 - オクタデシル
 ベンゼンチオール、4 - ノナデシルベンゼンチオール、
 4 - イコシルベンゼンチオール、4 - ヘンイコシルベン
 ゼンチオール、4 - ドコシルベンゼンチオール、4 - ト
 リコシルベンゼンチオール、4 - テトラコシルベンゼン
 チオール、ベンゼンチオール等が挙げられる。

【0018】特に好ましくは、ベンゼンチオール、4 -
 メチルベンゼンチオール、4 - オクチルベンゼンチオ
 ール、4 - ノニルベンゼンチオール、4 - デシルベンゼン
 チオール、4 - ウンデシルベンゼンチオール、4 - ドデ
 シルベンゼンチオール、4 - トリデシルベンゼンチオ
 ール、4 - テトラデシルベンゼンチオール、4 - ペンタデ
 シルベンゼンチオール、4 - ヘキサデシルベンゼンチオ
 ール、4 - ヘプタデシルベンゼンチオール、4 - オクタ
 デシルベンゼンチオール等が挙げられる。

【0019】ベンゼンチオール類の合計使用量は、2,
 6 - ジハロピリジンに対して2 ~ 5倍モル、好ましくは
 2 ~ 3倍モルである。ベンゼンチオール類の使用量が2
 倍モルより少ないと目的含硫黄化合物の収率が低下し、
 5倍モルを超えて用いても、それに見合う効果が得られ
 ず、経済的でないため好ましくない。

【0020】本発明に用いられる塩基としては、例え
 ば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化
 物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の金属炭酸塩、ト
 リメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミ
 ン、トリプチルアミン、N, N - ジメチルアニリン等の
 第3級アミン、ナトリウムメチラートやナトリウムエチ
 ラート、カリウムtert - プチラート等の金属アルコ
 ラート等が挙げられる。好ましくは、ナトリウムメチラ

ートやナトリウムエチラート、カリウムtert-ブチラート等の金属アルコラート等であり、更に好ましくは、ナトリウムメチラートおよびカリウムtert-ブチラートである。

【0021】塩基の使用量は、2,6-ジハロピリジンに対して、通常2~5倍モル、好ましくは2~3倍モルである。塩基の使用量が2倍モルより少ないと目的含硫黄化合物の収率が低下し、5倍モルを超えて用いても、それに見合う効果が得られず、経済的でない。

【0022】反応温度は、0~250、好ましくは100~200である。反応温度が250を超えると副生成物が増加し、目的とする含硫黄化合物の収率が低下する。また、反応温度が0より低いと反応速度が遅く、実用的でない。

【0023】反応は無溶媒でも進行するが、極性有機溶媒を用いることもできる。極性有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0024】また、水と有機溶剤との2相系中で反応させることもできる。前記有機溶剤としては、例えばトルエンやキシレン等の炭化水素類、モノクロロベンゼンやo-ジクロロベンゼン等のハロゲン系炭化水素類が挙げられる。この場合、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロリド等の第四級アンモニウム塩を相間移動触媒として用いると、反応は円滑に進行する。

【0025】反応は、常圧、すなわち大気圧で進行させることができるが、加圧下で反応させることもできる。加圧下で反応を行う場合、圧力範囲は1~15Kg/cm²に設定するのが好ましく、1~10Kg/cm²に設定するのがより好ましい。

【0026】反応時間は反応温度により異なるが、通常1~15時間程度である。反応の進行は液体クロマトグラフィーにより確認することができる。反応終了後、生成物は再結晶等の方法により単離精製することができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

【0028】実施例1

攪拌機、温度計、ジムロート型冷却管を備えた5リットルの4つ口フラスコに、2,6-ジクロロピリジン296.2g(2.0モル)およびベンゼンチオール440.7g(4.0モル)およびN,N-ジメチルホルムアミド1200gを仕込み、反応温度が20~70の間で28%ナトリウムメチラート溶液848.9g(4.4モル)を2時間かけて滴下した。滴下終了後、メタノールを留去し、120で2時間攪拌を続けた後、20まで冷却した。この反応液に、塩化メチレン

1500gを添加して30分攪拌後、さらに水を1000g加えて30分攪拌し、反応液を分液した。有機層を水1000gでさらに2回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、塩化メチレンを留去して淡黄色の固体を得た。この固体を再結晶して精製することにより、白色針状結晶を得た。

【0029】この新規含硫黄化合物の構造を決定するために分析を行った。結果を下記に示す。

融点：101.0~101.4

10 元素分析値

理論値(%) C:69.11 H:4.44 S:21.71 N:4.74

分析値(%) C:69.23 H:4.29 S:21.59 N:4.89

赤外吸収スペクトル(KBr, cm⁻¹)

1473, 1438, 1413, 1371, 1307, 1162, 1139, 777, 756, 690, 688, 509

1H-核磁気共鳴スペクトル(CDC1₃溶媒、テトラメチルシラン基準)(ppm)

6.54(d, J=7.7Hz, 2H, ピリジン環3, 5位水素)

7.0~7.6(m, 10H, ベンゼン環水素および、1H, ピリジン環4位水素)

質量分析

(M+H)⁺=296

上記の分析の結果から白色針状結晶は、2,6-ジフェニルチオピリジンと同定された。収量は502.2gで、収率は原料の2,6-ジクロロピリジンに対して85.0%であった。

30

【0030】実施例2

攪拌機、温度計、ジムロート型冷却管を備えた5リットルの4つ口フラスコに、2,6-ジクロロピリジン148.1g(1.0モル)および4-メチルベンゼンチオール248.4g(2.0モル)およびN,N-ジメチルホルムアミド1200gを仕込み、反応温度が20~70の間で28%ナトリウムメチラート溶液848.9g(4.4モル)を2時間かけて滴下した。滴下終了後、メタノールを留去し、120で5時間攪拌を続けた後、20まで冷却した。この反応液に、塩化メチレン500gを添加して30分攪拌し、さらに水を1000g加えて30分攪拌した。結晶が析出し、スラリー状態の反応液を濾過し、淡黄色の固体を得た。この固体を再結晶して精製することにより、白色針状結晶を得た。

【0031】この新規含硫黄化合物の構造を決定するために分析を行った。結果を下記に示す。

融点：193.6~194.4

元素分析値

理論値(%) C:70.55 H:5.30 S:19.82 N:4.33

50

17

分析値 (%) C : 70.64 H : 5.25 S : 19.69 N : 4.42

赤外吸収スペクトル (KBr, cm^{-1})

2360, 2337, 1595, 1552, 1547, 1490, 1411, 1209, 1178, 1157, 1147, 1094, 943, 835, 810, 789, 775, 706, 667, 513, 444

^1H -核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃ 溶媒、テトラメチルシラン基準) (ppm)

7.39 (d, J = 7.7 Hz, 1H, ピリジン環 4 位水素)

7.39 (d, J = 7.9 Hz, 4H, ベンゼン環 3, 5 位水素)

7.11 (d, J = 7.9 Hz, 4H, ベンゼン環 2, 6 位水素)

18

6.39 (d, J = 7.7 Hz, 2H, ピリジン環 3, 5 位水素)

2.31 (s, 6H, -S-C₆H₄-CH₃)

質量分析

(M+H)⁺ = 324

上記の分析の結果から白色針状結晶は、2,6-ジ(4-メチルベンゼンチオ)ピリジンと同定された。収量は 307.3 g で、収率は原料の 2,6-ジクロロピリジンに対して 95.0% であった。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、酸化安定性および熱安定性に優れた潤滑油、潤滑油添加剤、グリ-ス、酸化防止剤等として好適な新規含硫黄化合物を入手の容易な原料を用いて簡便に製造することができる。

フロントページの続き

(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