

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-5271

⑬ Int. Cl. 5

C 07 C 321/28  
B 01 J 27/04  
C 07 C 319/24  
321/30  
323/09  
323/20  
323/22  
// C 07 B 61/00

識別記号

庁内整理番号

8217-4H

8217-4H

8217-4H

8217-4H

8217-4H

3 0 0

⑭ 公開 平成4年(1992)1月9日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全9頁)

⑮ 発明の名称 芳香族ポリスルフィドの製造方法

⑯ 特 願 平2-103679

⑰ 出 願 平2(1990)4月19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

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

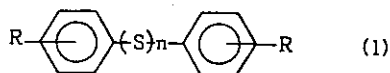
明 細 書

1. 発明の名称

芳香族ポリスルフィドの製造方法

2. 特許請求の範囲

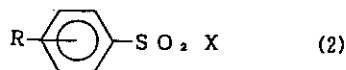
(1) 一般式 (1)



〔式中、Rは水素、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキルチオ基、アセチル基、炭素数1～12のアルキル基、ハロゲン原子またはフェニル基を表す。nは2～8の整数を表す。〕

で表される芳香族ポリスルフィドを製造するに際し、

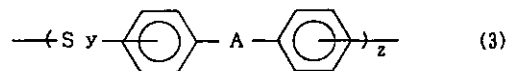
一般式 (2)



〔式中、Rは前記と同じ意味を有し、Xは水素またはハロゲン原子を表す。〕

で表される化合物にヨウ化水素を硫化水素の存在下で反応させることを特徴とする一般式 (1) の芳香族ポリスルフィドの製造方法。

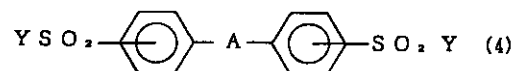
(2) 一般式 (3)



〔式中、Aは単結合、-S-または-S-S-を表す。yは2～8の整数、zは1以上の整数を表す。〕

で表される芳香族ポリスルフィドを製造するに際し、

一般式 (4)



〔式中、Yは水素またはハロゲン原子を表す。Aは単結合、-S-または-S-S-を表す。〕

- で表される化合物にヨウ化水素を硫化水素の存在下で触媒として反応させることを特徴とする一般式(3)の芳香族ポリスルフィドの製造方法。
- (3) 反応温度が10~150℃の温度範囲である請求項(1)または(2)記載の製造方法。
- (4) ヨウ化水素の使用量が請求項(1)記載の一般式(2)の芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸に対し、0.0005~1.0倍モルである請求項(1)記載の製造方法。
- (5) ヨウ化水素の使用量が請求項(2)記載の一般式(4)の芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸に対し、0.001~2.0倍モルである請求項(2)記載の製造方法。
- (6) 硫化水素の使用量が請求項(1)記載の一般式(2)の芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸に対し、1.5~10.0倍モルである請求項(1)記載の製造方法。
- (7) 硫化水素の使用量が請求項(2)記載の一般式(4)の芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸に対し3.0~20.0倍モルである請

Synthesis, 40, 80(1960))。

- ③ m-ニトロベンゼンスルホニルクロライドにヨウ化水素を触媒として二酸化硫黄または二酸化硫黄を発生しうる化合物を反応させてジ(m-ニトロフェニル)ジスルフィドを製造する方法(USP 2571440)。

[発明が解決しようとする課題]

しかし、前記した公知方法について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、ベンゼンスルフィン酸を原料とした場合には反応時間が長く収率も低い。また、特にトルエンスルホニルクロライドを原料とした場合、目的物であるジ(m-ニトロフェニル)ポリスルフィドは生成しない。
- ②の方法においては、多量の高価なヨウ化水素を必要とし、経済的に不利なばかりでなく、副生成物としてヨウ素が原料のm-ニトロベンゼンスルホニルクロライドに対して2.5倍モルも生成するために後処理が困難となる。
- ③の方法においては、二酸化硫黄を使用した場合、

請求項(2)記載の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、芳香族ポリスルフィドの製造方法に関する。

芳香族ポリスルフィドは、芳香族チオール製造の際の中間原料として有用な化合物であり、芳香族チオールは、医薬、農業、染料の中間体として種々の用途に用いられている。

[従来技術]

従来、芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸を原料とする芳香族ポリスルフィドの製造方法には、下記に挙げる方法等が知られている。

- ① ベンゼンスルホニルクロライドまたはベンゼンスルフィン酸に硫化水素を反応させる方法(J. Praktische Chemie, [2]37, 207(1888))。
- ② m-ニトロベンゼンスルホニルクロライドにヨウ化水素水を反応させてジ(m-ニトロフェニル)ジスルフィドを製造する方法(Organic

次式に示すように反応に水を必要とするために、原料である芳香族スルホニルクロライドが水により加水分解され、芳香族スルホン酸を副生することとなり収率は低いものとなる。



以上の如く公知の方法はいずれも種々の問題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いるが、未だ満足できるものは見いだされていない。

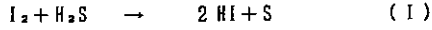
本発明の目的は、まさにこの点にあり、高収率でかつ副生成物のない芳香族ポリスルフィドの製造方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明者は、このような状況に鑑み、上記従来法の欠点を改善し、簡単な操作で高収率で工業的に有利に芳香族ポリスルフィドを製造する方法について鋭意検討を重ねた。

特開平4-5271 (3)

その結果、反応式 (I) 式に示すように硫化水素が水の存在しない状態下でもヨウ素をヨウ化水素に容易に還元しうることに着目し、本発明の端緒を得た。

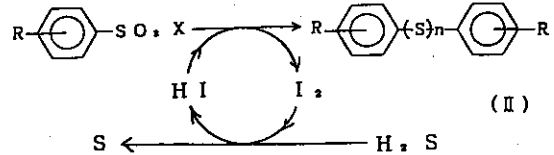


すなわち本発明の方法では、芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸にヨウ化水素を反応させ、相当する芳香族ポリスルフィドに還元する。一方、ヨウ化水素は酸化されてヨウ素となるが、これは前述の反応式 (I) により硫化水素と反応させることによりヨウ化水素を再生し、芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸の還元を再使用される。

上述のように本発明では、芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸にヨウ化水素を硫化水素の存在下で反応させるが、この場合、ヨウ化水素はあたかも触媒のような働きをし、最初の反応に必要な量を添加するだけで、後は見かけ

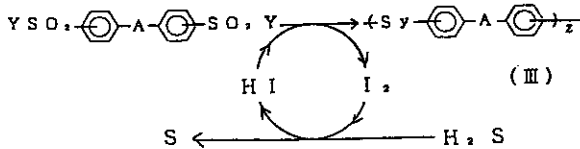
上、芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸に硫化水素を反応させることにより芳香族ポリスルフィドを製造することができる。

上記の本発明に係わる芳香族ポリスルフィドの合成経路について、一般式 (2) で表される化合物を原料とする場合の反応を反応式 (II) に示す。



〔式中、Rは水素、ヒドロキシ基、炭素数1~12のアルキルチオ基、アセチル基、炭素数1~12のアルキル基、ハロゲン原子またはフェニル基を表す。nは2~8の整数、Xは水素またはハロゲン原子を表す。〕

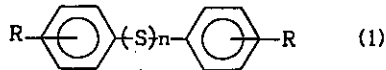
また、一般式 (4) で表される化合物を原料とする場合を反応式 (III) に示す。



〔式中、Yは水素またはハロゲン原子を表す。Aは単結合、-S-または-S-S-を表す。yは2~8の整数、zは1以上の整数を表す。〕

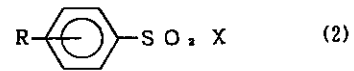
本発明は、上記知見に基づいてなされたものでありその要旨は、

一般式 (1)



〔式中、Rは水素、ヒドロキシ基、炭素数1~12のアルキルチオ基、アセチル基、炭素数1~12のアルキル基、ハロゲン原子またはフェニル基を表す。nは2~8の整数を表す。〕

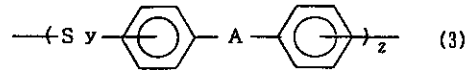
で表される芳香族ポリスルフィドを製造するに際し、一般式 (2)



〔式中、Rは前記と同じ意味を有し、Xは水素またはハロゲン原子を表す。〕

で表される化合物にヨウ化水素を硫化水素の存在下で反応させることを特徴とする前記一般式 (1)

の芳香族ポリスルフィドの製造方法、および一般式 (3)

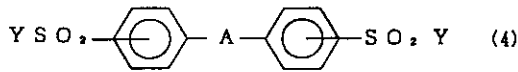


〔式中、Aは単結合、-S-または-S-S-を表す。yは2~8の整数、zは1以上の整数を表す。〕

で表される芳香族ポリスルフィドを製造するに際

し、

一般式(4)



[式中、Yは水素またはハロゲン原子を表す。Aは単結合、-S-または-S-S-を表す。]で表される化合物にヨウ化水素を硫化水素の存在下で反応させることを特徴とする一般式(3)の芳香族ポリスルフィドの製造方法に関するものである。

本発明における原料化合物である一般式(2)、(4)で表される化合物は、それ自体公知化合物であるか、もしくは公知の合成法により合成できる化合物である。

一般式(2)の化合物において、Rは水素、ヒドロキシ基、炭素数1~12のアルキルチオ基、アセチル基、炭素数1~12のアルキル基、ハロゲン原子またはフェニル基を表す。ここで、Rが炭素数

1~12のアルキルチオ基の場合、そのアルキル部分は直鎖または分枝状のいずれでもよく、メチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、イソプロピルチオ、n-ブチルチオ、iso-プロピルチオ、sec-ブチルチオ、tert-ブチルチオ、n-ドデシルチオ等が例示される。

Rが炭素数が1~12のアルキル基としては、直鎖または分枝状のいずれでもよく、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、iso-プロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ドデシル等が例示される。

Rがハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

また、Xは水素またはハロゲン原子を表すが、ここでハロゲン原子としては前記Rの場合と同様にフッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。一般式(4)の化合物において、Yは水素またはハロゲン原子を表すが、ハロゲン原子としては前記Xの場合と同様である。

一般式(4)の化合物を用いた場合には、原料が

2官能であるがために重合反応が起こり $\alpha$ が1以上の低重合体が生成する場合が多い。しかし、これらも還元すれば容易に相当する芳香族ポリスルフィドとなるため前述の芳香族チオール製造の原料として問題なく用いられる。

本発明において反応温度としては、10~150℃が好ましく、より好ましくは40~100℃である。10℃より低い温度では反応速度が遅く、また、150℃より高い温度では副反応の起きるおそれがあり避けるべきである。

本発明で使用するヨウ化水素は、通常、硫化水素とヨウ素との反応により生成するものを用いるが、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム等ヨウ素化合物と後述の酸とを反応させて得られるもの、または市販のヨウ化水素水を用いてもよい。その使用量は一般式(2)で表される芳香族スルホンハライドまたは芳香族スルフィン酸に対して、0.0005~1.0倍モル、好ましくは0.01~0.1倍モルである。0.0005倍モルより少ないと実質的に反応が進行せず、また1.0倍モルより多く加えてもそ

れに見合う効果が得られない。また一般式(4)で表される芳香族スルホンハライドまたは芳香族スルフィン酸に対しては、通常0.001~2.0倍モル、好ましくは0.02~0.2倍モルである。0.001倍モルより少量では上記と同様に実質的に反応が進行しなかったり、また2.0倍モルより多すぎてもそれに見合う効果が得られないため得策でない。

本発明で用いられる硫化水素は、硫化水素ガスあるいは反応液中において硫化水素を生成しうる後述の硫化物より生成した硫化水素が用いられる。硫化水素を生成しうる硫化物としては、例えば硫化ナトリウム、水酸化ナトリウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、硫化鉄、硫化亜鉛等が挙げられ、その使用量は一般式(2)で表される芳香族スルホンハライドまたは芳香族スルフィン酸に対して、通常1.5~10.0倍モル、好ましくは2.5~8.0倍モルである。1.5倍モルより少ないと実質的に反応が進行せず、10.0倍モルより多く用いてもそれに見合う効果は得られない。また一般式(4)で表される芳香族スルホンハライドまたは芳香族ス

## 特開平4-5271 (5)

ルフィン酸に対しては、通常3.0～20.0倍モル、好ましくは5.0～16.0倍モルである。

3.0倍モルより少量では還元反応が実質的に進行せず、また20.0倍モルより多すぎてもそれに見合う効果が得られないため得策でない。

ヨウ素化合物からヨウ化水素あるいは硫化物から硫化水素を生成させるためには、前記のようなヨウ素化合物あるいは硫化物を溶媒に添加した後、硫酸または塩酸等の酸を加えて生成させることができる。

このような溶媒としてはジオキサン、テトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチルのようなエステル類、アセトニトリル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような極性溶媒類、メタノール、エタノールのようなアルコール類を例にあげることができる。また、それ自身酸性であるギ酸、酢酸のような有機酸を溶媒として用いても良い。この場合、前記のような酸の

添加は不要となる。添加する硫酸または塩酸等の酸の量は反応が常に酸性状態に保たれ、ヨウ化水素あるいは硫化水素の必要量を生成しうる量であれば良い。

水の添加は本発明の方法では特に必要ではないが、一般式(2)または一般式(4)で示される芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸に対して、通常0.001～10倍モル、好ましくは1～6倍モル加えると反応の速度が著しく向上する場合が多い。このとき副生成物である芳香族スルホン酸がほとんど生成しないのは驚くべきことである。

このようにして得られた芳香族ポリスルフィドは、公知の手段により芳香族チオールに製造され、医薬、農薬、染料の中間体の中間原料として用いられる。

### 〔発明の効果〕

本発明によれば、芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸にヨウ化水素を硫化水素の存在下で反応させるという極めて簡単な操作に

より、芳香族ポリスルフィドを高収率で工業的に有利に得ることができる。

### 〔実施例〕

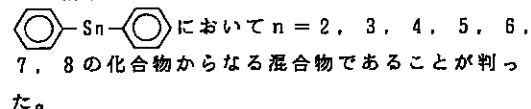
以下、実施例、比較例をあげても本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

硫化水素用吹き込み管、温度計、冷却器、攪拌器を備えた200mlのフラスコにベンゼンスルホニルクロライド17.7g (0.1モル)、ヨウ素0.13g (0.0005モル)、テトラヒドロフラン70g、水10gを仕込み、温度を40～60℃に保ちながら硫化水素12.7g (0.37モル)を吹き込んだ。その温度を保持しながら1時間攪拌を続けた後、テトラヒドロフランを留去し、20%の水酸化ナトリウム水溶液40gとトルエン50gを加え、トルエン溶液を濃縮して、ジフェニルポリスルフィド15gを得た。

得られたポリスルフィドを電界脱離法質量分析(FD-MS)したところm/e=218, 250, 282, 314, 346, 378, 410にマスペクトルを得た。

この結果よりこのポリスルフィドは、一般式



得られたポリスルフィドを還元するために16%の硫化ナトリウム水溶液72gを加えて1時間攪拌し、塩酸で酸性にしてトルエンにて抽出し、濃縮を行い、チオフェノール10.4gを得た。この結果からベンゼンスルホニルクロライドの95%がポリスルフィドの生成に用いられたことが判明した。

#### 実施例2

実施例1で使用したのと同様なフラスコに4-クロロフェニルスルホニルクロライド21.1g (0.1モル)、ヨウ化カリウム0.17g (0.001モル)ジオキサン70g、塩酸5gを仕込み、温度を50～65℃に保ちながら硫化水素12.5g (0.37モル)を吹き込んだ。同じ温度で1時間攪拌を続けた後、実施例1と同様の処理を行い4,4'-ジクロロジフェニルポリスルフィド14.8gを得た。その後、ポリスルフィドを還元するため、20%水酸化ナト

## 特開平4-5271 (6)

リウム100 gを加え、室温で硫化水素10.2 g (0.30モル) を吹き込み、ジオキサンを留去後、塩酸で酸性にしてトルエンにて抽出し、濃縮を行い、4-クロロチオフェノール13.2 gを得た。この結果から4-クロロフェニルスルホニルクロリドの91%がポリスルフィドの生成に用いられたことが判明した。

### 実施例 3

温度計、冷却器、攪拌器を備えた100ml のフラスコにp-トルエンスルホニルクロライド3.8 g (0.02モル)、ヨウ素0.13 g (0.0005モル)、テトラヒドロフラン20 g、硫酸7.0 g (0.07モル) を仕込み、温度を50~60℃に保ちながら硫化ナトリウム・9水塩19.2 g (0.08モル) を加え、同じ温度で30分間攪拌を続けた。その後、実施例1と同じような操作を行なって、4, 4'-ジメチルジフェニルポリスルフィド2.0 gを得た。さらに、実施例1と同じように還元を行いトルエンチオールを1.7 g得た。この結果からトルエンスルホニルクロライドの68%がポリスルフィドの生成に用

24モル) を吹き込んだ。

同じ温度で1時間攪拌を続けた後実施例1と同様にしてジフェニルポリスルフィド12.1 gを得た。その後、実施例1と同じような操作を行なって、チオフェノール10.7 gを得た。この結果からベンゼンスルフィン酸の97%がポリスルフィドの生成に用いられたことが判明した。

### 実施例 6

実施例1で使用したのと同様なフラスコに4, 4'-チオビス(フェニルスルフィン酸) 15.7 g (0.05モル)、ヨウ素0.13 g (0.0005モル)、メタノール100 g、水5 gを仕込み、温度を50~60℃に保ちながら硫化水素8.2 g (0.24モル) を吹き込み、同じ温度で1時間攪拌を続けた。その後、実施例1と同じような操作を行なって、4, 4'-チオビス(フェニルチオール) を8.0 g得た。この結果から4, 4'-チオビス(フェニルスルフィン酸) の64%がポリスルフィドの生成に用いられたことが判明した。

### 実施例 7-10

いられたことが判明した。

### 実施例 4

実施例1で使用したのと同様なフラスコに4, 4'-チオビス(フェニルスルホニルクロライド) 19.3 g (0.05モル)、ヨウ素0.13 g (0.0005モル)、テトラヒドロフラン70 g、水5 gを仕込み、温度を50~66℃に保ちながら硫化水素11.7 g (0.34モル) を吹き込み、同じ温度で1時間攪拌を続けた。その後、実施例1と同じような操作を行なって、芳香族ポリスルフィドを8.5 g得た。さらに、実施例1と同じように還元を行い、4, 4'-チオビス(フェニルチオール) を8.1 g得た。この結果から、4, 4'-チオビス(フェニルスルホニルクロライド) の64%がポリスルフィドの生成に用いられたことが判明した。

### 実施例 5

実施例1で使用したのと同様なフラスコにベンゼンスルフィン酸14.2 g (0.1モル)、ヨウ素0.13 g (0.0005モル)、メタノール100 gを仕込み、温度を50~60℃に保ちながら硫化水素8.2 g (0.

第1表に示した4-クロロフェニルスルホニルクロライド、ヨウ素化合物、各種の硫化物および各種の溶媒を用い、実施例1と同じように反応させ、芳香族ポリスルフィドを得た。結果を第1表に示す。

[以下余白]

第1表

実施例	Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -Cl	ヨウ素化合物	硫化物	溶 媒	芳香族ポリスルフィドの収量	芳香環収支 (注1)
7	21.1g (0.1モル)	NaI 0.15g (0.001モル)	H <sub>2</sub> S 12.0g (0.35モル)	メチルソルホン 70g 塩酸 10g	14.6g	92%
8	同上	57%HI水 0.22g (0.001モル)	H <sub>2</sub> S 12.5g (0.37モル)	メチルソルホン 70g 水 5g	15.2g	95%
9	同上	I <sub>2</sub> 0.13g (0.0005モル)	NaSH 21.3g (0.38モル)	酢酸 70g	14.7g	92%
10	同上	I <sub>2</sub> 0.13g (0.0005モル)	K <sub>2</sub> S 41.9g (0.38モル)	酢酸 70g	14.8g	93%

(注1) 芳香環収支はポリスルフィドを還元して相当する芳香族チオールとなし下式にて求めた。  
 芳香環収支 = [(芳香族チオールのモル数) / (芳香族スルホンハライドのモル数)] × 100

(以下余白)

実施例11-15

第2表に示す芳香族スルホンハライド、およびヨウ素、硫化水素を用い実施例1と同じように反応させ、相当する芳香族ポリスルフィドを得た。それらの結果を第2表に示す。

(以下余白)

第2表

実施例	芳香族スルホンハライド	ヨウ素	硫化水素	溶 媒	芳香族ポリスルフィドの収量	芳香環収支 (注2)
11	Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -Br 25.5g (0.1モル)	0.13g (0.0005モル)	12.5g (0.37モル)	メチルソルホン 70g 水 10g	14.8g	93%
12	HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -Cl 19.3g (0.1モル)	同上	12.5g (0.37モル)	メチルソルホン 70g 水 5g	12.9g	92%
13	CH <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -Cl 21.8g (0.1モル)	同上	12.5g (0.37モル)	メチルソルホン 70g 水 5g	15.5g	93%
14	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SO <sub>2</sub> -Cl 25.2g (0.1モル)	同上	12.5g (0.37モル)	メチルソルホン 70g 水 5g	18.1g	90%
15	EtO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -Cl 20.4g (0.05モル)	同上	12.5g (0.37モル)	メチルソルホン 70g 水 5g	11.1g	75%

(注2) 芳香環収支はポリスルフィドを還元して相当する芳香族チオールとなし下式にて求めた。  
 芳香環収支 = [(芳香族チオールのモル数) / (芳香族スルホンハライドのモル数)] × 100

比較例1

実施例2において、ヨウ化カリウムを添加しない以外は、実施例2と同様にして反応を行った。反応温度を50~65℃に保ちながら硫化水素34.0g (1.0モル) を吹き込み、同じ温度で1時間攪拌を続けたが、吹き込んだ硫化水素の内33.1gが吹き抜けた。

その後、実施例2と同様に20%水酸化ナトリウムと硫化水素で還元を行ったが、4-クロロチオフェノールを得ることはできなかった。以上の結果から4, 4'-ジクロロジフェニルポリスルフィドが生成していないことが明らかとなった。

比較例2

硫化水素用吹き込み管、温度計、冷却器、攪拌器を備えた1ℓのフラスコに4-クロロフェニルスルホンクロライド21.1g (0.1モル) と57%ヨウ化水素水111.2g (0.5モル) を仕込み、78℃で2時間攪拌を行なった。フラスコ壁には副生したヨウ素が多量に付着していた。冷却後5%亜硫酸ナトリウム水745gとクロロホルム100gを

特開平4-5271 (8)

手続補正書 (自発)

平成2年6月8日

特許庁長官 殿



加えてヨウ素を還元し、水層と有機層を分離して、有機層を濃縮し、4, 4'-ジクロロジフェニルポリスルフィド10.0gを得た。

これに16%の硫化ナトリウム50gを加えて還元を行い、4-クロロチオフェノール9.5gを得た。この結果から、4-クロロフェニルホニルクロリドの65%が4, 4'-ジクロロジフェニルポリスルフィドの生成に用いられたことが判明した。

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)

1. 事件の表示

平成2年特許願第103679号

2. 発明の名称

芳香族ポリスルフィドの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

名称 住友精化株式会社

代表者 社長 増田 裕治

4. 代理人

居 所 〒540 大阪市中央区北浜東2番12号

天満八軒家ビル4階

細田・根本国際特許事務所

電 話 06(949)0035

氏 名 (9583) 弁理士 細田 芳徳

(ほか1名)



5. 補正命令の日付 自発

(別紙)

6. 補正の対象

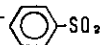
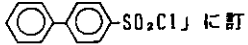
明細書の「特許請求の範囲」の欄及び「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通りに訂正する。

(2) 明細書第17頁第4行、「あげても」を「あげて」に訂正する。

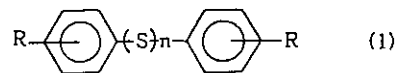
(3) 明細書第18頁第2行、化学構造式中の「Sn」を「(S)n」に訂正する。

(4) 明細書第25頁、第2表の実施例14に関する芳香族スルホニルハライドの欄中の化学構造式、「」を「」に訂正する。

(5) 明細書第27頁第6~7行、「4-クロロフェニルホニルクロリド」を「4-クロロフェニルスルホニルクロリド」に訂正する。

特許請求の範囲

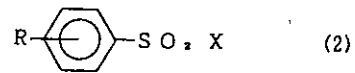
(1) 一般式(1)



〔式中、Rは水素、ヒドロキシ基、炭素数1~12のアルキルチオ基、アセチル基、炭素数1~12のアルキル基、ハロゲン原子またはフェニル基を表す。nは2~8の整数を表す。〕

で表される芳香族ポリスルフィドを製造するに際し、

一般式(2)



〔式中、Rは前記と同じ意味を有し、Xは水素またはハロゲン原子を表す。〕

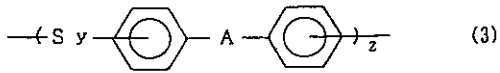
で表される化合物にヨウ化水素を硫化水素の存在下で反応させることを特徴とする一般式(1)



特開平4-5271 (9)

の芳香族ポリスルフィドの製造方法。

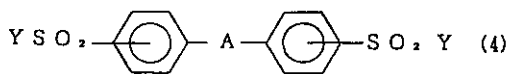
(2) 一般式 (3)



[式中、Aは単結合、-S-または-S-S-を表す。yは2~8の整数、zは1以上の整数を表す。]

で表される芳香族ポリスルフィドを製造するに際し、

一般式 (4)



[式中、Yは水素またはハロゲン原子を表す。Aは単結合、-S-または-S-S-を表す。]で表される化合物にヨウ化水素を硫化水素の存在下で反応させることを特徴とする一般式 (3)

の芳香族ポリスルフィドの製造方法。

- (3) 反応温度が10~150℃の温度範囲である請求項(1)または(2)記載の製造方法。
- (4) ヨウ化水素の使用量が請求項(1)記載の一般式(2)の芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸に対し、0.0005~1.0倍モルである請求項(1)記載の製造方法。
- (5) ヨウ化水素の使用量が請求項(2)記載の一般式(4)の芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸に対し、0.001~2.0倍モルである請求項(2)記載の製造方法。
- (6) 硫化水素の使用量が請求項(1)記載の一般式(2)の芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸に対し、1.5~10.0倍モルである請求項(1)記載の製造方法。
- (7) 硫化水素の使用量が請求項(2)記載の一般式(4)の芳香族スルホニルハライドまたは芳香族スルフィン酸に対し3.0~20.0倍モルである請求項(2)記載の製造方法。