

(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4-264064

(43) 公開日 平成4年(1992)9月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 321/30		9160-4H		
B 0 1 J 27/138	X	6750-4G		
C 0 7 C 319/06		9049-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-46077

(22) 出願日 平成3年(1991)2月18日

(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

(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 青山 蓑 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 4, 4'-チオビスベンゼンチオール¹の製造方法

(57) 【要約】

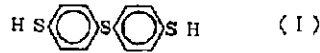
【目的】 4, 4'-チオビスベンゼンチオール¹の新規製造方法。

【構成】 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、一旦、ポリ〔チオ-1, 4-フェニレン (ジチオ) -1, 4-フェニレン〕を合成し、これを還元剤で還元して4, 4'-チオビスベンゼンチオール¹を製造する。

【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、次いで還元することを特徴とする式 (I) :

【化1】



で表される4, 4'-チオビスベンゼンチオール

【請求項2】 溶媒が酢酸エチル、アセトニトリル、クロロホルム、N, N-ジメチルホルムアミド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。

【請求項3】 触媒が塩化亜鉛である請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 触媒が亜鉛末である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 触媒がヨウ素である請求項1記載の製造方法。

*【発明の詳細な説明】

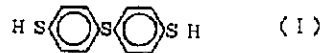
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、4, 4'-チオビスベンゼンチオール

【0002】

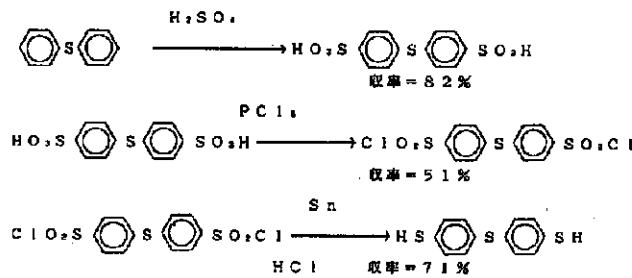
【従来の技術および課題】 従来、式 (I) :

【化2】



で示される4, 4'-チオビスベンゼンチ奥ールの製造方法としては、例えば、薬学雑誌 69 403 (1949) に記載されている反応式 (A) で表される方法が知られている。反応式 (A) :

【化3】



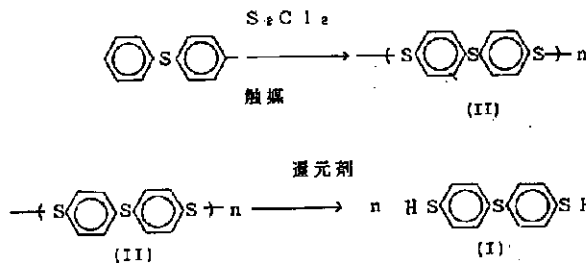
しかし、この方法によると4, 4'-チオビスベンゼンチ奥ールの収率はジフェニルモノスルフィド基準で30%であり、収率が低いばかりでなく、重金属を含む廃水が多量に排出される等の欠点を有している。

【0003】

【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、前記従来法の欠点を改善し、従来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, 4'-チオビスベンゼンチ奥ールの製造方法について鋭意検討を重ねた。

※【0004】 その結果、以下の反応式 (B) に示すように有機溶媒中、ある種の反応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、後記実施例1に記載のごとく、一旦ポリ [チオ-1, 4-フェニレン (ジチオ) -1, 4-フェニレン] (化合物 II) 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, 4'-チオビスベンゼンチオール (I) が製造できることを見だし、本発明に至った。反応式 (B) :

【化4】



(式中、nは1以上の整数を表す。)

このように一旦生成したポリ [チオ-1, 4-フェニレン (ジチオ) -1, 4-フェニレン] を分解すると同時

に還元して4, 4'-チオビスベンゼンチオールを得る方法は従来になく新規な方法である。

【0005】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原料のジフェニルモノスルフィドに対して1モル倍であるが、前記従来技術では、原料のジフェニルモノスルフィドに対して6モル倍必要であり、この点においても非常に有利である。すなわち、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、次いで還元することの特徴とする式(1)で表される4, 4'-チオビスベンゼンチオール¹⁰の製造方法を提供するものである。

【0006】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、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、プロピオン酸エチル等のエステル類、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、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、スルホラン等の有機溶媒が挙げられる。原料として用いるジフェニルモノスルフィド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2~10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い。

【0007】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、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化錫、塩化チタン等のルイス酸触媒のほか亜鉛、アルミニウム、鉄、錫、チタン等の金属およびヨウ素等が挙げられ、塩化亜鉛、亜鉛末、ヨウ素等が好ましい。反応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0.01~1モル倍、好ましくは0.05~0.2モル倍である。触媒量が少ないと反応に長時間を要し、触媒量が多いと副反応生成物が多くなり、得策でない。本発明で使用する一塩化硫黄の使用量は原料のジフェニルモノスルフィドに対して0.7~5モル倍、好ましくは1.0~3モル倍である。一塩化硫黄の使用量が少ないとフェニルチオベンゼンチオールが主に副生し、一塩化硫黄の使用量が多くとともにそれに見合う効果はなく経済的に不利である。ジフェニルモノスルフィドと一塩化硫黄との反応温度としては、通常10℃~100℃であり、好ましくは40℃~70℃である。

【0008】本発明ではこの反応により一旦ポリ〔チオ-1, 4-フェニレン(ジチオ)-1, 4-フェニレン〕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, 4'-チオビスベンゼンチオールを得る。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、例えば、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、亜鉛末、鉄粉または水素化リチウムアルミニウム等を用いることができる。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、溶媒置換の後、添加してもよい。

【0009】例えば、亜鉛末を還元剤として用いる場合、一塩化硫黄との反応後、反応液に20~50℃で塩化水素ガスを吹き込みながら亜鉛末を一塩化硫黄に対して1~5モル倍、好ましくは1~2.5モル倍添加して還元を行う。または一塩化硫黄との反応後、溶媒を留去し、モノクロロベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類を原料ジフェニルモノスルフィドに対して1~5重量倍、好ましくは1.5~3重量倍添加し溶媒置換を行い、その後塩化水素ガスまたは濃塩酸を加え、亜鉛末で還元する。

【0010】トリ-n-ブチルホスフィンを還元剤として用いる場合、一塩化硫黄の反応に用いた溶媒を留去後、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール等のアルコール類またはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を原料ジフェニルモノスルフィドに対して通常2~15重量倍好ましくは5~10重量倍用い、トリ-n-ブチルホスフィンを一塩化硫黄に対して通常1~4モル倍好ましくは1~2モル倍添加し、水をトリ-n-ブチルホスフィンに対して通常1~5モル倍好ましくは1~3モル倍添加し、30~80℃で還元を行う。

【0011】硫化ナトリウムまたは硫化カリウムを還元剤として用いる場合、一塩化硫黄との反応に用いた溶媒を留去後、メタノール、エタノール等のアルコール類、またはテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類から選ばれた溶媒をジフェニルモノスルフィドに対して通常5~30重量倍、好ましくは10~25重量倍用い、硫化ナトリウムまたは硫化カリウムを一塩化硫黄に対して通常0.5~3モル倍好ましくは0.8~1.5モル倍用い、50~70℃で還元を行う等の方法により4, 4'-チオビスベンゼンチオールを高収率で工業的に有利に得ることができる。

【0012】

【発明の効果】以上のごとく、本発明によれば、溶媒中、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、次いで還元するという極めて簡単な操作により、4, 4'-チオビスベンゼンチオールを高収率で工業的に有利に得ることができる。

【0013】

【実施例】以下、実施例、比較例を挙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酢酸エチル200g、ジフェニルモノスルフィド46.6g(0.25モル)、塩化亜鉛3.4g(0.025モル)を仕込み、常温で攪拌しながら滴下ロートより

5

一塩化硫黄81.0g(0.6モル)を加え、温度を60℃にまで上げ、その温度で6時間攪拌を続けた。反応終了後、減圧下で溶媒を留去し、濃縮物を得た。濃縮物を2分し、一方を二硫化炭素と塩酸で洗浄し、乾燥する*

	炭素	水素	硫黄
計算値 $[(C_{12}H_8S_2)_n]$ として	58.03%	3.25%	38.72%
分析値	58.24%	3.38%	38.39%

[赤外分光スペクトル(KBr)] 1570 cm^{-1} 、1472 cm^{-1} 、1386 cm^{-1} 、1090 cm^{-1} 、1009 cm^{-1} 、810 cm^{-1} 、553 cm^{-1} 、481 cm^{-1}

【0014】この結果よりこの淡黄色固体はポリ[チオ-1,4-フェニレン(ジチオ)-1,4-フェニレン]と同定した。残りの濃縮物にテトラヒドロフラン200g、水12.5g(0.69モル)とトリ-n-ブチルホスフィン70g(0.35モル)を加え、60℃で3時間攪拌し還元反応を行った。その後反応液を濾過し、濾液を濃縮し、モノクロロベンゼン100gと5%水酸化ナトリウム水溶液50gを加えた。水相を分離した後塩酸を加えて酸性化し、析出した固体を濾過し、水とメタノールで洗浄後乾燥した。4,4'-チオビスベンゼンチオール₂₀の収量は、25.8gであった。収率82.2%。融点115~116℃。結果をまとめて第1表に示す。

【0015】実施例2

第1表に示した量のジフェニルモノスルフィド、一塩化硫黄、触媒および溶媒を用いて所定の温度で反応を行い、ジフェニルモノスルフィドと一塩化硫黄を反応させ、次いで溶媒留去後メタノール1000gと硫化ナトリウム9水塩150g(0.6モル)を加え、60℃で1時間反応させ還元を行った。反応液を塩酸で酸性にし析出した結晶を、テトラヒドロフラン250gを加え溶解させた。溶液を濾過し、濾液からメタノールとテトラヒドロフランを留去し、残渣にモノクロロベンゼン200gを加え抽出し、再結晶した。4,4'-チオビスベ

6

*と淡黄色固体24.5gが得られた。この固体の元素分析の結果および赤外分光スペクトルの結果を以下に示す。

[元素分析]

	炭素	水素	硫黄
計算値 $[(C_{12}H_8S_2)_n]$ として	58.03%	3.25%	38.72%
分析値	58.24%	3.38%	38.39%

ンゼンチオール₂₀の収量は49.5gであった。収率79.0%。結果をまとめて第1表に示す。

10 【0016】実施例3

第1表に示した量のジフェニルモノスルフィド、一塩化硫黄、触媒および溶媒を用いて所定の温度で反応を行い、ジフェニルモノスルフィドと一塩化硫黄を反応させ、次いでガス吹き込み管から塩化水素ガス95g(2.6モル)を吹き込みながら亜鉛末72.5g(1.1モル)を40℃に加え、60℃で3時間反応させ還元を行った。反応液を濾過した後濾液を濃縮し、モノクロロベンゼンで再結晶し、4,4'-チオビスベンゼンチオール₂₀47.1gを得た。収率75.2%。結果をまとめて第1表に示す。

【0017】実施例4

実施例3において塩化水素ガスに代えて35%塩酸260g(2.5モル)を用いた以外は実施例3と同様にして4,4'-チオビスベンゼンチオールを得た。収量は45.7gであった。収率73.0%。結果をまとめて第1表に示す。

【0018】実施例5~8

第1表に示した量のジフェニルモノスルフィド、一塩化硫黄、触媒および溶媒を用いて所定の温度で反応を行い、ジフェニルモノスルフィドと一塩化硫黄を反応させ、次いで第1表に示した還元剤、溶媒を用い、実施例1の還元方法と同様にして4,4'-チオビスベンゼンチオールを得た。結果をまとめて第1表に示す。

[表1]

第1表

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	溶媒	HSPHSPHSII 収率%
1	46.6g (0.25モル)	81.0g (0.6モル)	塩化亜鉛 3.4g 0.025モル	酢酸エチル 200g	60℃ 4時間	n-Bu ₃ P	THF(注1)	82.2
2	46.6g (0.25モル)	81.0g (0.6モル)	塩化亜鉛 3.4g 0.025モル	酢酸エチル 200g	64℃ 4時間	Na ₂ S・9H ₂ O 150g (0.6モル)	メタノール 1000g	79.0
3	46.6g (0.25モル)	81.0g (0.6モル)	塩化亜鉛 3.4g 0.025モル	酢酸エチル 200g	64℃ 4時間	Zn 72.5g (1.1モル)	酢酸エチル 200g	75.2
4	46.6g (0.25モル)	81.0g (0.6モル)	塩化亜鉛 3.4g 0.025モル	酢酸エチル 200g	64℃ 4時間	Zn 72.5g (1.1モル)	酢酸エチル 200g	73.0
5	46.6g (0.25モル)	81.0g (0.6モル)	塩化亜鉛 3.4g 0.025モル	アセトニトリ 200g	60℃ 4時間	n-Bu ₃ P 140g (0.7モル)	THF 400g 水 25g	62.0

【表2】

第1表(つづき)

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	溶媒	HSPHSPHSII 収率%
6	46.6g (0.25モル)	81.0g (0.6モル)	塩化亜鉛 3.4g 0.025モル	クロロホルム200g DMF 25g (注2)	68℃ 4時間	n-Bu ₃ P 140g (0.7モル)	THF 400g 水 25g	49.1
7	46.6g (0.25モル)	81.0g (0.6モル)	亜鉛 1.6g 0.025モル	酢酸エチル 200g	68℃ 4時間	n-Bu ₃ P 140g (0.7モル)	THF 400g 水 25g	72.0
8	46.6g (0.25モル)	81.0g (0.6モル)	ヨウ素 3.0g 0.025モル	酢酸エチル 200g	64℃ 3時間	n-Bu ₃ P 140g (0.7モル)	THF 400g 水 25g	57.6

(注1)THF=テトラヒドロフラン

(注2)DMF=N,N-ジメチルホルムアミド

フロントページの続き

(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