

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4045795号
(P4045795)

(45) 発行日 平成20年2月13日 (2008. 2. 13)

(24) 登録日 平成19年11月30日 (2007. 11. 30)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 41/22 (2006. 01) C O 7 C 41/22
C O 7 C 43/23 (2006. 01) C O 7 C 43/23 G
C O 7 B 61/00 (2006. 01) C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-387259 (P2001-387259)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成13年12月20日 (2001. 12. 20)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2003-183207 (P2003-183207A)		東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
(43) 公開日	平成15年7月3日 (2003. 7. 3)	(74) 代理人	100093285
審査請求日	平成16年11月2日 (2004. 11. 2)		弁理士 久保山 隆
		(74) 代理人	100113000
			弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471
			弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	阪口 裕史
			兵庫県宝塚市高司4 丁目2 番 1 号 住友化
			学工業株式会社内
		(72) 発明者	松尾 三四郎
			兵庫県宝塚市高司4 丁目2 番 1 号 住友化
			学工業株式会社内

最終頁に続く

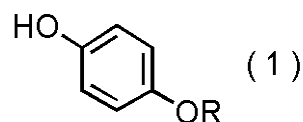
(54) 【発明の名称】 2, 6-ジクロロフェノール化合物の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)

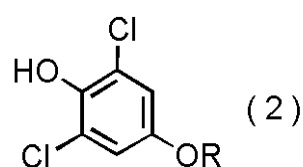
【化 1】



(式中、R は 3, 3-ジハロー-2-プロペニル基又はハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基を表す。)

で示されるフェノール化合物と塩化スルフリルとを第二級アミンの存在下で反応させることを特徴とする、式 (2)

【化 2】



(式中、R は前記と同じ意味を表す。)

で示される 2, 6-ジクロロフェノール化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2，6－ジクロロフェノール化合物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

特開平8－337549号公報および特開平9－151172号公報において、ある種の2，6－ジクロロフェノール化合物が殺虫・殺ダニ活性を有するジハロプロペン化合物の製造中間体として有用であることが記載されている。そして、該公報には、2，6－ジクロロフェノール化合物の製造法として、フェノール化合物と次亜塩素酸－t－ブチルとを

10

反応させる製造法が記載されている。しかしながら、この製造法は収率が高いものではなく、求める2，6－ジクロロフェノール化合物の製造法としては必ずしも十分なものではなかった。

本発明は殺虫・殺ダニ活性を有するジハロプロペン化合物の製造中間体として有用なある種の2，6－ジクロロフェノール化合物の製造法を提供することを課題とする。

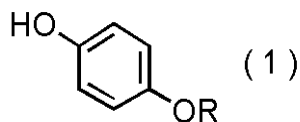
【0003】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、下記式(2)で示される2，6－ジクロロフェノール化合物を高収率で製造する方法を見出すべく鋭意検討した。その結果、式(1)

【化3】

20

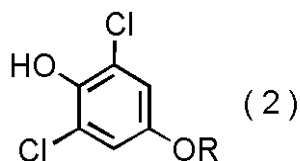


(式中、Rは3，3－ジハロ－2－プロペニル基またはハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基を表す。)

で示されるフェノール化合物と塩化スルフリルとを第二級アミンの存在下で反応させることにより、式(2)

【化4】

30



(式中、Rは前記と同じ意味を表す。)

で示される2，6－ジクロロフェノール化合物が高純度かつ高収率で得られることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、

式(1)で示されるフェノール化合物と塩化スルフリルとを第二級アミン化合物の存在下で反応させることを特徴とする、式(2)で示される2，6－ジクロロフェノール化合物の製造法(以下、本発明製造法と記す。)を提供する。

40

【0004】

【発明の実施の形態】

本発明において、Rで示される3，3－ジハロ－2－プロペニル基としては、例えば3，3－ジクロロ－2－プロペニル基および3，3－ジブromo－2－プロペニル基があげられる。またハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基としては例えば、ベンゼン環の水素原子がハロゲン原子に置換されていてもよいベンジル基があげられ、具体的には例えばベンジル基および4－クロロベンジル基があげられる。

【0005】

本発明製造法は、式(1)で示されるフェノール化合物と、塩化スルフリルとを第二級ア

50

ミンの存在下で反応させることを特徴とする。

該反応は、通常溶媒中で行われる。反応に用いられる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ベンゾトリフルオリド等の芳香族ハロゲン化炭化水素類およびこれらの混合物があげられる。

該反応に用いられる第二級アミンとしては、例えばジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ（sec-ブチル）アミン、エチルプロピルアミン等のジアルキルアミン；ジアリルアミン、ジ（3-ブテニル）アミン等のジアルケニルアミン；アリルプロピルアミン等のアルキルアルケニルアミン；およびジシクロプロピルアミン、ジシクロブチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジシクロアルキルアミンがあげられる。反応に用いられる第二級アミンの量は式（1）で示されるフェノール化合物1モルに対して、通常0.001～1モルの割合であり、反応後処理時の操作性の点から好ましくは0.001～0.1モルの割合である。

【0006】

該反応に用いられる塩化スルフルルの量は、式（1）で示されるフェノール化合物1モルに対して、通常1.5～3.0モルの範囲であり、収率の点から好ましくは2.0～2.5モルの割合である。

該反応の反応温度は通常0～100℃の範囲であり、反応時間は通常1～24時間の範囲である。

【0007】

該反応は例えば以下のいずれかの方法で行われる。

1) 式（1）で示されるフェノール化合物、第二級アミンおよび塩化スルフルルを一度に溶媒に溶解して攪拌する方法。

2) 式（1）で示されるフェノール化合物および第二級アミンを溶媒に溶解し、ここに攪拌下で塩化スルフルルを滴下する方法。

3) 第二級アミンを溶媒に溶解し、ここに攪拌下で式（1）で示されるフェノール化合物および塩化スルフルルを同時に滴下する方法。

【0008】

該反応の進行状況は例えば高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー等の分析手段で反応混合物を分析することにより確認することができる。

反応終了後は例えば、以下のいずれかの後処理操作を行うことにより、式（2）で示される2,6-ジクロロフェノール化合物を単離することができる。

1) 反応混合物を酸性水（例えば、塩酸および硫酸水）に注加してから、水-有機溶媒で分液し、得られた有機層を濃縮する。

2) 反応混合物を弱塩基性水（例えば、炭酸水素ナトリウム水）に注加してから、水-有機溶媒で分液し、得られた有機層を濃縮する。

2) 反応混合物に還元剤（例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、およびチオ硫酸ナトリウム）の水溶液を加え、0～100℃で0.1～24時間攪拌する。その後、これを水-有機溶媒で分液し、得られた有機層を濃縮する。

【0009】

単離された式（2）で示される2,6-ジクロロフェノール化合物はカラムクロマトグラフィー、再結晶等によりさらに精製することもできる。

【0010】

【実施例】

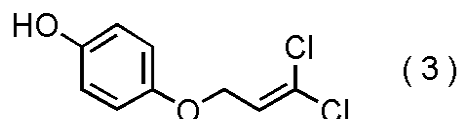
以下、実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0011】

実施例1

式 (3)

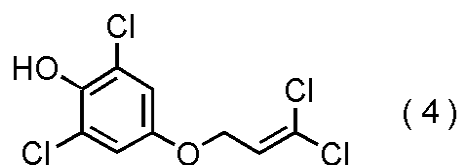
【化5】



で示される 4-(3,3-ジクロロ-2-プロペニルオキシ)フェノール 5.05 g (純度 99%) およびジシクロヘキシルアミン 0.08 g をトルエン 23.7 g に溶解し、65~70℃で攪拌しながら塩化スルフリル 6.41 g を 5 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、65~70℃で 3 時間攪拌した。その後、10% 亜硫酸ナトリウム水溶液 20 g を反応混合物に加え、さらに 65~70℃で 1 時間攪拌した。これを室温まで冷却した後、分液した。有機層を 5% 塩酸、飽和食塩水、水で順次洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮して、式 (4)

10

【化6】



で示される 2,6-ジクロロ-4-(3,3-ジクロロ-2-プロペニルオキシ)フェノール 6.6 g を粗生成物として得た。

20

この粗生成物を液体クロマトグラフィーで分析したところ含量 96% であった。(収率 96%)

【0012】

2,6-ジクロロ-4-(3,3-ジクロロ-2-プロペニルオキシ)フェノール

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 4.57 (2H, d)、5.50 (1H, brs)、6.11 (1H, t)、6.85 (2H, s)

【0013】

実施例 2

4-(3,3-ジクロロ-2-プロペニルオキシ)フェノール 4.38 g (純度 100%) およびジエチルアミン 0.03 g をトルエン 26.3 g に溶解し、65~70℃で攪拌しながら塩化スルフリル 5.61 g を 3 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、65~70℃で 1 時間攪拌した。室温まで冷却してから、反応混合物に飽和重曹水 20 g を加え、分液した。有機層を 5% 塩酸 10 g および水 10 g で順次洗浄した後、減圧下濃縮して 2,6-ジクロロ-4-(3,3-ジクロロ-2-プロペニルオキシ)フェノール 5.76 g を粗生成物として得た。

30

この粗生成物を液体クロマトグラフィーで分析したところ含量 95% であった。(収率 95%)

【0014】

実施例 3

4-(3,3-ジクロロ-2-プロペニルオキシ)フェノール 4.38 g (純度 100%) およびジイソプロピルアミン 0.04 g をトルエン 26.3 g に溶解し、65~70℃で攪拌しながら塩化スルフリル 5.61 g を 3 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、65~70℃で 1 時間攪拌した。室温まで冷却してから、反応混合物に飽和重曹水 20 g を加え、分液した。有機層を 5% 塩酸 10 g および水 10 g で順次洗浄した後、減圧下濃縮して 2,6-ジクロロ-4-(3,3-ジクロロ-2-プロペニルオキシ)フェノール 5.76 g を粗生成物として得た。

40

この粗生成物を液体クロマトグラフィーで分析したところ含量 96% であった。(収率 96%)

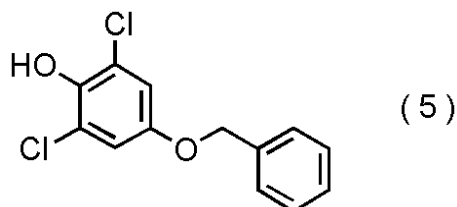
【0015】

50

実施例 4

4-ベンジルオキシフェノール 10.0 g (純度 100%) およびジシクロヘキシルアミン 0.18 g をトルエン 43.25 g を溶解し、65～70℃で攪拌しながら塩化スルフル 13.48 g を 8 時間かけて滴下した。滴下終了後、65～70℃で 1 時間攪拌した。その後、10%亜硫酸ナトリウム水溶液 50 g を反応混合物に加え、さらに 65～70℃で 1 時間攪拌した。有機層を 5%塩酸、飽和食塩水、水で順次洗浄し無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮して、式 (5)

【化 7】



10

で示される 2, 6-ジクロロ-4-ベンジルオキシフェノール 13.1 g を粗生成物として得た。

この粗生成物を液体クロマトグラフィーで分析したところ含量 96%であった。(収率 94%)

【0016】

2, 6-ジクロロ-4-ベンジルオキシフェノール

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm): 4.98 (2H, s), 5.47 (1H, s), 6.92 (2H, s), 7.39 (5H, s)

【0017】

上記の実施例において、粗生成物の含量はフタル酸ジフェニルを内部標準物質として用い、以下の条件で分析することにより求めた。

装置: 島津製作所 GC-14A ガスクロマトグラフィー装置

カラム: J & W Scientific 社製 DB-1 (0.53 mm ϕ $\times$ 30 m、膜厚 1.5 μm)

移動層: ヘリウム 5 ml/分

検出器: FID

30

気化器温度: 300℃

検出器温度: 300℃

カラム温度: 80℃ (5分) $\rightarrow$ 10℃/分 $\rightarrow$ 300℃ (20分)

【0018】

【発明の効果】

本発明製造法によれば殺虫・殺ダニ活性を有するジハロプロペン化合物の製造中間体として有用な式 (2) で示される 2, 6-ジクロロフェノール化合物を高収率で製造することができる。

フロントページの続き

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開昭59-025344 (JP, A)
特開平09-051172 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 41/22
C07C 43/23