

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5324208号  
(P5324208)

(45) 発行日 平成25年10月23日(2013.10.23)

(24) 登録日 平成25年7月26日(2013.7.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 319/14 (2006.01) C07C 319/14

C07C 323/22 (2006.01) C07C 323/22

C07B 61/00 (2006.01) C07B 61/00 300

請求項の数 1 外国語出願 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2008-324621 (P2008-324621)  
 (22) 出願日 平成20年12月19日 (2008.12.19)  
 (65) 公開番号 特開2009-149646 (P2009-149646A)  
 (43) 公開日 平成21年7月9日 (2009.7.9)  
 審査請求日 平成23年11月2日 (2011.11.2)  
 (31) 優先権主張番号 102007062282.3  
 (32) 優先日 平成19年12月21日 (2007.12.21)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 506207853  
 サルティゴ・ゲーエムベーハー  
 ドイツ・D-40764・ランゲンフェルト・カツベルクシュトラーゼ・1  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

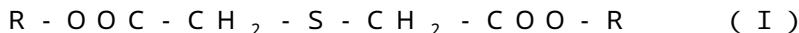
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ジアルキルチオジグリコレートの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 (I) :

(式中、Rは、分岐状もしくは非分岐状のC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>-アルキル基である)

のアルキルチオジグリコレートの製造方法であって、

一般式 (II) :



(式中、Xは、塩素原子または臭素原子であり、Rは、式(I)の化合物について定義したとおりである)

のアルキルハロアセテートを、5~8のpH範囲内のpH緩衝水溶液の存在下、場合により相間移動触媒の存在下で、アルカリ金属硫化物またはアルカリ金属硫化水素塩の水溶液と反応させることを特徴とする、方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>ジアルキル-チオジグリコレートを製造する新規な方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

20

ジアルキルチオジグリコレートは、たとえば導電性ポリマーで使用される特殊化学品を製造するための重要な前駆体である。

【0003】

ジアルキルチオジグリコレートの合成は、原理的には以前からすでに知られている。

【0004】

ジアルキルチオジグリコレートの合成方法には、基本的には以下の2つの方法がある。

a) 酸触媒下でのチオジグリコール酸とアルコールとのエステル化。

b) クロロ酢酸エステルと硫化ナトリウムとの反応。

【0005】

a) 法の顕著な欠点は、塩酸の利用（非特許文献1）または硫酸の利用（非特許文献2）によりチオジグリコール酸をアルコールでエステル化する際に結晶性チオジグリコール酸が必要とされることである。このことは、非常に水に溶けやすいチオジグリコール酸を水相から分離しなければならないことを意味する。この分離では常にチオジグリコール酸の一部が母液中に残り、さらに、固体として単離すると無機塩と一緒にチオジグリコール酸が得られるので、これをもう一度再結晶しなければならない。したがって、水溶液からのエステル化は不満足な結果をもたらす（特許文献1）。

10

【0006】

固体としてのチオジグリコール酸の煩雑な単離を回避するために、（特許文献1）には、エステル化されるべきアルコールでチオジグリコール酸を水相から直接抽出する方法が記載されている。しかし、4個未満の炭素原子を有する対応するアルコールは水に完全に溶解し、したがって、抽出剤として機能しないので、この方法は、4個以上の炭素原子を有するアルコールを用いる場合に実施できるにすぎず、したがって、メチル-、エチル-、およびプロピル-チオジグリコレートの合成には適さない。

20

【0007】

クロロ酢酸エステルと硫化ナトリウムとの反応において特に困難な点は、硫化ナトリウムが非常に強い塩基である一方、クロロ酢酸エステルが非常にpHの影響を受けやすく容易に加水分解することである。

【0008】

硫化ナトリウム水溶液をメチルクロロアセテート中に送入する場合、反応物および/または生成物の加水分解に起因して、中程度の収率でメチルチオジグリコレートが得られるにすぎない。（特許文献2）には、エチルプロモアセテートと硫化ナトリウムとの反応において39%の収率が報告されている。

30

【0009】

クロロ酢酸エステルの加水分解を回避する手段は、（特許文献3）に記載されるように、アセトンのような不活性溶媒中で反応を行うことである。チオジグリコール酸エステルを合成するためのこの無水法では、含水硫化ナトリウムよりもかなり高価な無水硫化ナトリウムが必要とされ、かつ、反応時間が、還流下で煮沸15~20時間であり、不相応に長い。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0010】

【特許文献1】米国特許第2,425,225号明細書

【特許文献2】国際公開第00/45451号パンフレット

【特許文献3】米国特許第2,262,686号明細書

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】シュルツェ（Schulze）、化学雑誌（Zeitschrift fuer Chemie）、1865年、78頁

【非特許文献2】セカ（Seka）、化学報告（Berichte）、第58巻、1925年、1786頁

50

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0012】**

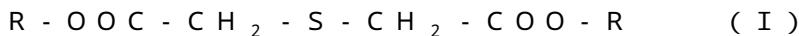
本発明の目的は、単純化された方法でかつこれまでの先行技術によるよりも良好な収率で所望の生成物を与える、ジアルキルチオジグリコレートの製造方法を提供することであった。

**【課題を解決するための手段】****【0013】**

驚くべきことに、好適な反応条件を構築することにより、メチルクロロアセテートとアルカリ金属硫化物またはアルカリ金属硫化水素塩とからジメチルチオジグリコレートを与える水溶液中の反応において、実際に非常に高い収率が得られることを見いたした。きわめて重要なことは、硫化物化合物が急速に消費されること、このために溶液のpHを5 < pH < 8 の範囲内に保持することである。

**【0014】**

したがって、本発明は、一般式(I)：



(式中、Rは、分岐状もしくは非分岐状のC<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル基である)

のアルキルチオジグリコレートの製造方法を提供する。この方法は、一般式(II)：



(式中、Xは、塩素原子または臭素原子であり、Rは、式(I)の化合物について定義したとおりである)

のアルキルハロアセテートを、5 ~ 8 のpH範囲内のpH緩衝水溶液の存在下、場合により相間移動触媒の存在下で、アルカリ金属硫化物またはアルカリ金属硫化水素塩の水溶液と反応させることを特徴とする。

**【発明を実施するための形態】****【0015】**

水性緩衝溶液は、好ましくは、ニアルカリ金属リン酸水素塩またはアルカリ金属リン酸二水素塩または酢酸アンモニウムまたは塩化アンモニウムの緩衝溶液である。ニアルカリ金属リン酸水素塩の例は、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> またはNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> であり、アルカリ金属リン酸二水素塩の例は、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> およびNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> である。

**【0016】**

使用する硫化物源は、アルカリ金属硫化物(硫化ナトリウムもしくは硫化カリウム)またはアルカリ金属硫化水素塩(硫化水素ナトリウムもしくは硫化水素カリウム)のいずれの水溶液であってもよい。アルカリ金属硫化物水溶液の濃度は、5 ~ 20重量%であり、アルカリ金属硫化水素塩溶液の濃度は、5 ~ 50重量%である。

**【0017】**

試薬は、それ自体公知の方法で、たとえば、ポンプを利用して、好適なラインを介して、またはスタティックミキサーを利用して、加熱式ジャケット付き槽内で、攪拌しながら緩衝水溶液中に計量導入することができる。

**【0018】**

典型的には、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキルハロアセテートは、アルカリ金属硫化物またはアルカリ金属硫化水素塩と一緒に1 : 1 ~ 3 : 1 のモル比で計量導入する。このモル比は、好ましくは2 : 1 である。計量添加は、同時にまたは何回かに分けて行うことが可能であるが、好ましくは同時に行われる。

**【0019】**

同時計量添加は、一般的には、0.5 ~ 24時間かけて行う。計量添加を行う温度は、10 ~ 60 であるべきであり、好ましくは20 ~ 40 の範囲内である。

**【0020】**

場合により、相間移動触媒の存在下で反応を行うことが可能である。好適な市販の触媒の例は、テトラブチルアンモニウムクロライド、トリブチルメチルアンモニウムクロライ

10

20

30

40

50

ド、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド、メチルトリデシルアンモニウムクロライド、ポリエチレングリコール400～40000、クラウンエーテル、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン、またはトリアルキルホスホニウム塩である。好ましくは、テトラブチルアンモニウムクロライドまたはポリエチレングリコール400を相間移動触媒として使用する。

#### 【0021】

反応の間、pHを5～8に保持することを確実にしなければならない。

#### 【0022】

反応終了後、粗生成物を、緩衝水溶液から取り出す。たとえば抽出により、これを行うことが可能である。この目的のために、反応溶液を水非混和性溶媒と混合し、水相を有機相から除去する。その後、続いて、たとえば蒸留により、抽出剤を有機相から除去することができる。残渣は、理論量の88～95%の収率で所望の生成物を含有する。

10

#### 【0023】

緩衝水溶液から粗生成物を取り出すために使用する抽出剤は、分岐状もしくは非分岐状のC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>-ジアルキルエーテル〔たとえば、ジエチルエーテル(DEC)およびメチルtert-ブチルエーテル(MTB)など〕、または分岐状もしくは非分岐状のジアルキルケトン〔たとえば、メチルイソブチルケトン(MIBK)など〕、または分岐状もしくは非分岐状のC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>-炭化水素〔たとえば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、もしくはシクロヘキサンなど〕、または芳香族化合物〔たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、もしくはジクロロベンゼンなど〕であってよい。好ましくは、トルエンを抽出剤として使用する。

20

#### 【0024】

本発明に係る方法を用いて、相当するC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキルハロアセテートを使用することによって、エステル部分にC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキル基を有するジアルキルチオジグリコレートを製造することができる。好ましくは、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルエステル、すなわち、ジメチルチオジグリコレート、ジエチルチオジグリコレート、ジプロピルチオジグリコレート、またはジブチルチオジグリコレートを製造する。特に好ましいのは、ジメチルチオジグリコレートおよびジエチルチオジグリコレートである。

#### 【0025】

記載の方法により得られるジアルキルチオジグリコレートは、蒸留精製を行うことなく直接さらなるプロセスに供することができる。硫化ナトリウムが実質上定量的かつ迅速に変換されるので、抽出空気も廃水も有意量の硫化水素を含有しない。

30

#### 【0026】

以下の実施例は、本発明をさらに例示することを意図したものであり、その範囲を限定しようとするものではない。

#### 【実施例】

#### 【0027】

##### 実施例1

1リットルのジャケット付きガラス製反応器内で、17.9gのリン酸二水素ナトリウム二水和物を84.2gの水に溶解させ(pH=3.9)、6.7gの水酸化ナトリウム溶液(32%)でpH=6.0に調整した。この緩衝溶液を33に加温し、13.0gのトリブチルメチルアンモニウムクロライド溶液(水中75%)および40.0gのメチルクロロアセテートと混合した。同時に、611.2gの硫化ナトリウム溶液(水中16%)および182.1gのメチルクロロアセテートを30～35にて2時間以内で計量導入した。続いて、さらなる19.3gの硫化ナトリウム溶液(水中16%)を計量導入し、混合物を33にてさらに1時間攪拌した。反応溶液を130mbarのトルエンと混合し、激しく攪拌し、次に、下相を除去した。トルエンを約300mbaで留去した後、93%のジメチルチオジグリコレートと6%のトルエンとを含む226.6gの透明液体を得た。これは、理論量の93%の収率に相当する。

40

#### 【0028】

50

### 実施例 2

1リットルのジャケット付きガラス製反応器内で、35.8gのリン酸二水素ナトリウム二水和物を168.4gの水に溶解させ( $\text{pH} = 3.9$ )、24.4gの水酸化ナトリウム溶液(32%)で $\text{pH} = 7.0$ に調整した。この緩衝溶液を33に加温し、13.0gのトリプチルメチルアンモニウムクロライド溶液(水中75%)および40.0gのメチルクロロアセテートと混合した。同時に、269.8gの硫化水素ナトリウム溶液(水中26%)および182.1gのメチルクロロアセテートを30~35にて2時間以内で計量導入した。水酸化ナトリウム溶液(水中32%)の同時添加により $\text{pH}$ を7に保持した。続いて、さらなる8.5gの硫化水素ナトリウム溶液(水中26%)を計量導入し、混合物を33にてさらに1時間攪拌した。反応溶液を130mlのトルエンと混合し、激しく攪拌した。続いて、下相を除去した。トルエンを約300mbarで留去した後、91%のジメチルチオジグリコレートと6%のトルエンとを含む236.4gの透明液体を得た。これは、理論量の95%の収率に相当する。

### 【0029】

### 実施例 3

1リットルのジャケット付きガラス製反応器内で、17.9gのリン酸二水素ナトリウム二水和物を84.2gの水に溶解させ( $\text{pH} = 3.9$ )、6.7gの水酸化ナトリウム溶液(32%)で $\text{pH} = 6.0$ に調整した。この緩衝溶液を33に加温し、13.0gのトリプチルメチルアンモニウムクロライド溶液(水中75%)および40.0gのメチルクロロアセテートと混合した。同時に、611.2gの硫化ナトリウム溶液(水中16%)および182.1gのメチルクロロアセテートを30~35で2時間以内で計量導入した。続いて、さらなる19.3gの硫化ナトリウム溶液(水中16%)を計量導入し、混合物を33にてさらに1時間攪拌した。反応溶液を130mlのトルエンと混合し、激しく攪拌した。続いて、下相を除去した。トルエンを約300mbarで留去した後、93%のジメチルチオジグリコレートと6%のトルエンとを含む226.6gの透明液体を得た。これは、理論量の93%の収率に相当する。

### 【0030】

### 実施例 4

1リットルのジャケット付きガラス製反応器内で、35.8gのリン酸二水素ナトリウム二水和物を168.4gの水に溶解させ( $\text{pH} = 3.9$ )、11.4gの水酸化ナトリウム溶液(32%)で $\text{pH} = 6.0$ に調整した。この緩衝溶液を33に加温し、13.0gのポリエチレングリコール400および40.0gのメチルクロロアセテートと混合した。同時に、611.2gの硫化ナトリウム溶液(水中16%)および182.1gのメチルクロロアセテートを30~35で2時間以内で計量導入した。続いて、さらなる19.3gの硫化ナトリウム溶液(水中16%)を計量導入し、混合物を33にてさらに2時間攪拌した。反応溶液を130mlのトルエンと混合し、激しく攪拌した。続いて、下相を除去した。トルエンを約300mbarで留去し後、88%のジメチルチオジグリコレートと1%のメチルチオグリコレートと1%のメチルクロロアセテートと6%のトルエンとを含む227.2gの透明液体を得た。これは、理論量の90%の収率に相当する。

### 【0031】

### 実施例 5

1リットルのジャケット付きガラス製反応器内で、15.8gの冰酢酸を168.4gの水に溶解させ( $\text{pH} = 2.3$ )、19.0gのアンモニア水溶液(26%)で $\text{pH} = 6.0$ に調整した。この緩衝溶液を33に加温し、16.0gのトリプチルメチルアンモニウムクロライド溶液(水中75%)および40.0gのメチルクロロアセテートと混合した。同時に、611.2gの硫化ナトリウム溶液(水中16%)および182.1gのメチルクロロアセテートを30~35にて2時間以内で計量導入した。続いて、さらなる19.3gの硫化ナトリウム溶液(水中16%)を計量導入し、混合物を33にてさらに1時間攪拌した。反応溶液を130mlのトルエンと混合し、激しく攪拌した。続い

て、下相を除去した。トルエンを約300mbarで留去した後、92%のジメチルチオジグリコレートと6%のトルエンとを含む223.8gの透明液体を得た。これは、理論量の90%の収率に相当する。

#### 【0032】

##### 実施例6

1リットルのジャケット付きガラス製反応器内で、35.8gのリン酸二水素ナトリウム二水和物を168.4gの水に溶解させ( $\text{pH} = 3.9$ )、12.2gの水酸化ナトリウム溶液(32%)で $\text{pH} = 6.0$ に調整した。この緩衝溶液を33に加温し、13.0gのトリプチルメチルアンモニウムクロライド溶液(水中75%)および40.0gのエチルクロロアセテートと混合した。同時に、611.2gの硫化ナトリウム溶液(水中16%)および275.3gのエチルクロロアセテートを30~35にて2時間以内で計量導入した。続いて、さらなる19.3gの硫化ナトリウム溶液(水中16%)を計量導入し、混合物を33にてさらに1時間攪拌した。続いて、さらなる19.3gの硫化ナトリウム溶液(水中16%)を計量導入し、混合物を33にてさらに2時間攪拌した。反応溶液を130mlのトルエンと混合し、激しく攪拌した。続いて、下相を除去した。トルエンを約300mbarで留去した後、90%のジエチルチオジグリコレートと9%のトルエンとを含む277.2gの透明液体を得た。これは、理論量の95%の収率に相当する。10

---

フロントページの続き

(72)発明者 ラールス・ロデフェルト  
　　ドイツ・D - 5 1 3 7 5 ・レーフェルクーゼン・アム・シェルフェンプラント・110ア-  
(72)発明者 ヴィトルト・プロダ  
　　ドイツ・D - 5 3 8 1 9 ・ノインキルヒエン - ジールシールト・レンゲールター・シュトラーセ・  
　　4 1  
(72)発明者 ヨアヒム・ゾマー  
　　ドイツ・D - 6 1 2 0 0 ・ヴォルファーシャイム・ホーヘンヴェーク・3  
(72)発明者 ヨアヒム・ヴェステン  
　　ドイツ・D - 4 2 6 5 9 ・ソリンゲン・スペールベールシュトラーセ・10  
(72)発明者 ハートムート・リヒター  
　　ドイツ・D - 4 0 7 6 4 ・ランゲンフェルト・モンシャーダーヴェーク・32

審査官 目代 博茂

(56)参考文献 特開平02-304061(JP,A)  
特表2005-535721(JP,A)  
特表2005-505512(JP,A)  
特開昭50-071622(JP,A)  
国際公開第00/045451(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 3 1 9 /  
C 0 7 C 3 2 3 /  
C 0 7 B 6 1 /  
C A p l u s ( S T N )  
C A S R E A C T ( S T N )