

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07C 323/41	(45) 공고일자 1998년 12월 01일
	(11) 등록번호 특0156869
	(24) 등록일자 1998년 07월 24일
(21) 출원번호 특 1992-702073	(65) 공개번호 특 1993-700433
(22) 출원일자 1992년 08월 27일	(43) 공개일자 1993년 03월 15일
번역문제출일자 1992년 08월 27일	
(86) 국제출원번호 PCT/JP 91/01773	(87) 국제공개번호 W0 92/12127
(86) 국제출원일자 1991년 12월 26일	(87) 국제공개일자 1992년 07월 23일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스웨덴 프랑스 영국 이탈리아 룩셈부르크 네덜란드 스페인 그리스 국내특허 : 미국 대한민국	
(30) 우선권주장 90-416785 1990년 12월 27일 일본(JP)	
(73) 특허권자 이하라케미칼고오교 가부시끼가이샤 모찌즈끼 노부히코	
(72) 발명자 일본국 도오교도 다이또오꾸 이께노하따 1쪼메 4방 26고 오히 히데오	
(74) 대리인 일본국 시즈오카쎄 이하라군 후지카와쎄 나까노고 2256 이하라케미칼고오교 가부시끼가이샤 겐꾸쇼 나이 이준구, 박해선	

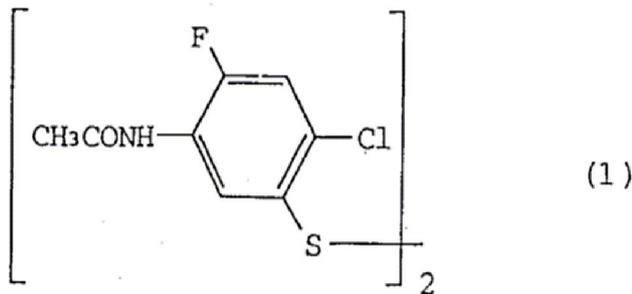
심사관 : 박창희

(54) 신규 디설피드 화합물

요약

간편하게, 게다가 고수율도 5-아미노-2-클로로-4-플루오로-티오펜올로 유도할 수 있는 신규의 디설피드 화합물을 제공한다.

식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 비스-(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디설피드 화합물.



명세서

[발명의 명칭]

신규 디설피드 화합물

[발명의 상세한 설명]

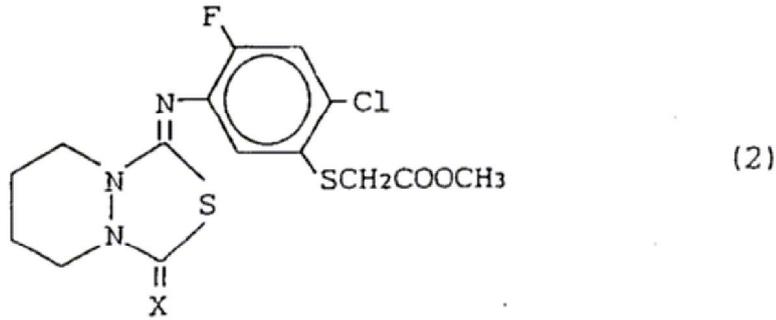
[기술분야]

본 발명은 티아디아자 비시클로노난계 농약, 예를 들면 제초제의 중간원료로서 유용한 비스-(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디설피드를 제공한다.

[배경기술]

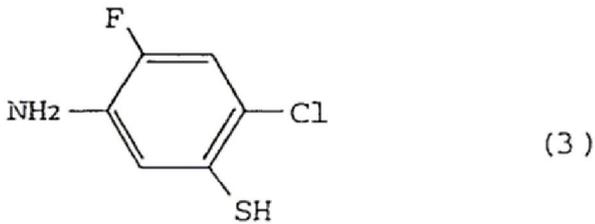
티아디아자 비시클로노난계 농약으로서는, 예를 들면

화학식 1



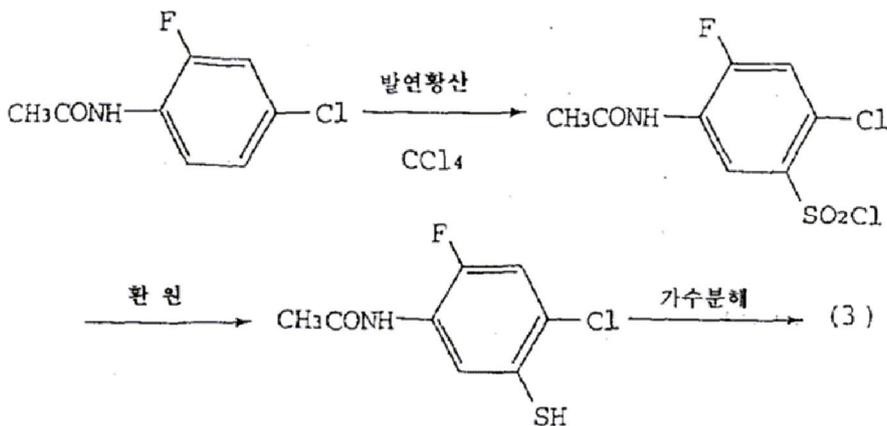
와 같은 구조를 가지며 제초제의 활성 물질로서 사용되고 있는 것이 알려져 있으며(일본국 특개소 63-264489 호 공보참조). 이 식 (2)으로 표시되는 화합물(이하, 화합물 (2)와 같이도 나타낸다. 다른 화합물에 대해서도 동일함)은 식 (3)으로 표시되는 5-아미노-2-클로로-4-플루오로-티오펜올 (미합중국 특허 4613675 호 명세서 참조)을 출발물질로 하여 제조되고 있다.

화학식 2



종래는 상기 화합물 (3)을 수득하는 방법으로, 예컨대 일본국 특개소 60-172958 호 공보와 특개소 62-33148 호 공보에 기재된 방법을 조합한 다음과 같은 방법이 알려져 있다.

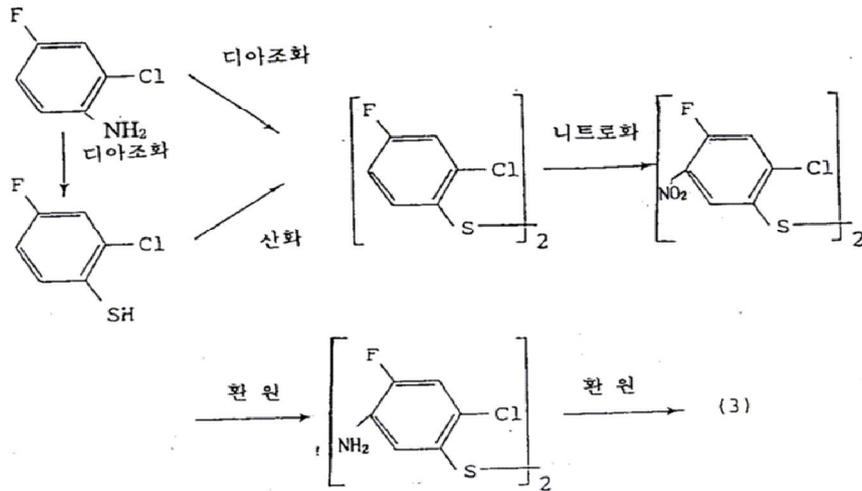
반응식 1



그러나 상기 종래 방법에서는 공업적으로 조작이 번거로운 60% SO₃을 함유하는 발연황산을 사용하지 않으면 안되고, 게다가 사염화탄소를 용매로 하는 반응을 할 때 포스겐이 발생하는 등, 안전성 및 독성 등의 문제가 있었다. 더욱이 클로로술포닐기의 환원에 있어서는 다량의 환원제와 함께 과잉의 산을 사용하지 않으면 안되어, 공업적인 제법으로는 충분치 않았다.

한편, 상기 화합물 (3)을 수득하는 방법으로서는 디술피드 화합물을 경유하는 다음과 같은 방법도 알려져 있다(특개평 2-221254 호 공보 참조).

반응식 2



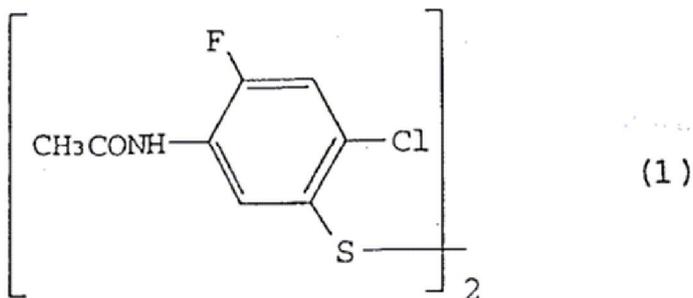
그러나 상기의 방법으로는 디아조화의 조작이 번잡하고, 게다가 저수율이며, 니트로화도 부반응이 주로 진행하고, 그 수율도 낮은 등, 디설피드 화합물을 경유하는 것이 좋은 결과에 연계되어 있지 않아, 반드시 우수한 방법이라고 말하기 어려웠다.

본 발명은 상술한 종래 기술의 난점을 해소하고 간편하게 더욱이 고수율로 상기 식 (3)으로 표시되는 5-아미노-2-클로로-4-플루오로-티오펜올로 유도할 수 있는 신규의 디설피드 화합물을 제공하는 것을 목적으로 하여 이루어졌다.

[발명의 개시]

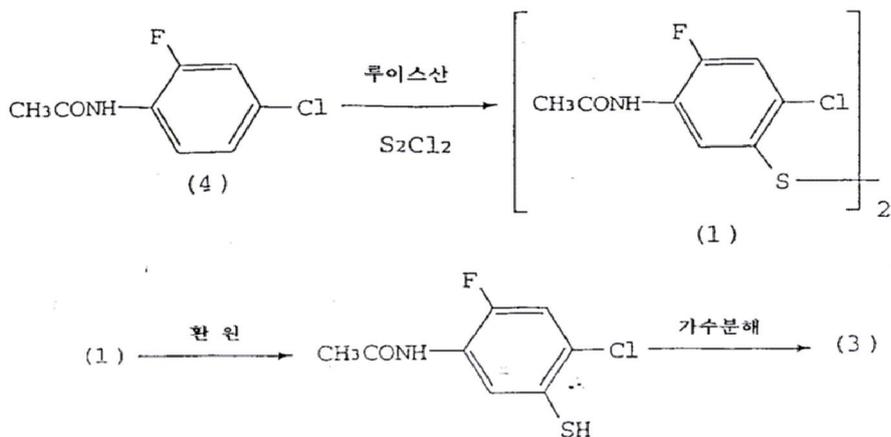
상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 하기 일반식 (1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 비스-(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디설피드 화합물을 제공한다.

화학식 3



이하에서, 다음의 반응식에 따라, 일반식 (1)로 표시되는 본 발명 비스-(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디설피드 화합물, 및 이 디설피드 화합물 (1)을 상기 5-아미노-2-클로로-4-플루오로-티오펜올 (3)로 유도하는 방법을 설명한다.

반응식 3



즉, 본 발명의 디설피드 화합물인 비스-(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디설피드 (1)를 얻기 위한 조작으로서, 루이스산의 존재하, 4-클로로-2-플루오로아세트 아닐리드 (4)와 일염화 황을, 0 - 100℃, 바람직하게는 20 - 50℃ 에서 반응시키는 것이다.

상기 조작에서 사용하는 루이스산으로는 예컨대, 염화 알루미늄, 염화철, 염화 아연 등을 들 수가 있으나, 그중에서도 고수율로 얻어지는 알루미늄의 사용이 바람직하다.

또 용매는 반응을 원활히 진행시키는 데 있어, 반응에 불활성인 용매이면 사용하지 않아도 무방하다. 이 용매로는 예컨대, 할로겐화 탄화수소 등의 유기 용매가 바람직하고, 디클로로메탄, 클로로포름, 디클로로에탄 등을 사용하여도 무방하다.

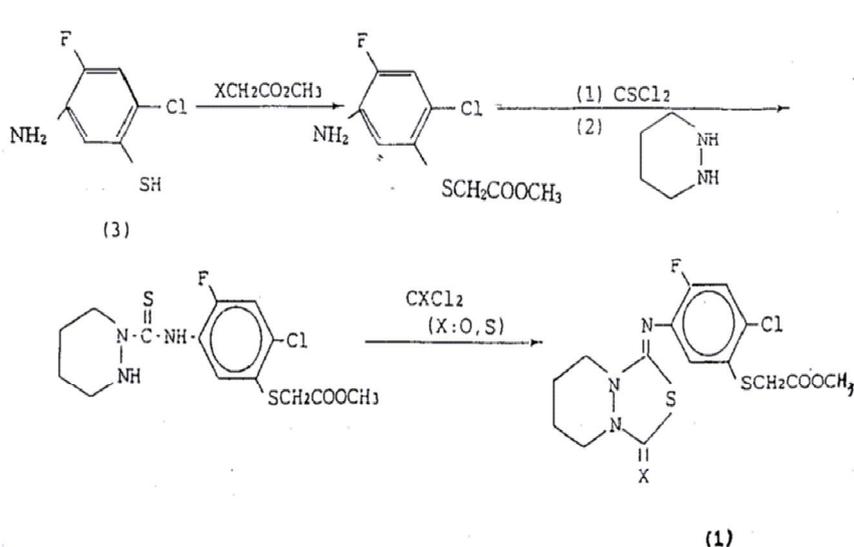
상기 조작에서 사용하는 일염화황의 사용량은 화합물 (4)을 기준으로 하여 0.5 몰 또는 2 이상, 바람직하게는 0.6 - 2.5 배몰의 범위를, 또 루이스산의 사용량은 화합물 (4)를 기준으로서 1 - 5 배몰, 바람직하게는 2 - 2.5 배몰의 범위를 각각 예시할 수가 있고, 한편 유기용매를 사용하는 경우는 교반할 수 있는 양 이상만 있으면 된다.

또 원료로 사용되는 4-클로로-2-플루오로아세트 아닐리드(4)는 특개소 51-51521 공보에 기재된, 아닐린류를 아실화하는 방법에 의해 용이하게 얻을 수가 있다.

상기와 같이해서 수득된 본 발명의 디설피드 화합물 (1)은 아세트산 중, 금속아연으로 환원하고, 또 알칼리 수용액으로 가수 분해함으로써 5-아미노-2-클로로-4-플루오로-티오펜 (3)로 유도할 수가 있다.

또한 상기 5-아미노-2-클로로-4-플루오로-티오펜 (3)은 이하에서 표시한 바와 같이 특개소 63-264489 호 공보에 기재된 티아자자비시클로노난계 제조제의 활성 화합물로 유도할 수가 있다.

반응식 4



본 발명은 루이스산의 존재하, 4-클로로-2-플루오로 아세트아닐리드(4)와 일염화황을 반응시켜, 신규의

비스-(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디술피드(1)를 제공하는 것이다. 또 이하의 참고예에 표시한 바와 같이, 본 발명의 디술피드 화합물(1)은 환원, 가수분해에 의해, 5-아미노-2-클로로-4-플루오로-티오페놀 (3)으로 변환시킬 수 있다.

따라서 본 발명은, 특개소 63-264489 호에 기재된 제조활성을 갖는 티아디아자 비시클로노난계 화합물의 유용한 중간체로 될 수 있는 것이다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

이하에서, 실시예, 참고예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[실시예 1]

[비스-(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디술피드의 제조]

냉각관, 온도계, 교반기를 구비한 100ml의 반응 플라스크 속에서, 4-클로로-2-플루오로-아세트아닐리드 7.5g (0.04 몰)을 디클로로메탄 40 cc에 현탁시켜, 무수염화 알루미늄 10.7g (0.08 몰)을 가하고, 실온에서 30분 교반한 후, 일 염화량 4.1g(0.03몰)을 가하고, 실온에서 30분 교반한 후, 40℃ 에서 3시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 빙수 200g 중에 반응액을 주입하고, 유기층을 아세트산 에틸 150ml로 추출하고 건조시킨 후, 용매인 디클로로메탄, 아세트산 에틸을 감압 증류 제거하고, 또 소량의 아세트산 에틸로 세정하고, 비스(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디술피드(1) 7.4g 을 수득했다. 수율은 84.7% 였다.

이하에 물성 및 확인 데이터를 나타낸다.

물성 : 융점 241 - 3℃

확인데이터

¹H-NMR [SO(CD₃)] : 9.8 (2H, s), 7.39-8.49 (4H, q), 2.10 (6H, s)

MS : 436(P) + 2, P + 4 에 염소동위체에 의한 피이크

[실시예 2]

[비스-(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디술피드의 제조]

냉각관, 온도계, 교반기를 구비한 100ml의 반응 플라스크 속에서, 4-클로로-2-플루오로-아세트아닐리드 7.5g (0.04 몰)을 디클로로메탄 40 cc에 현탁시켜, 무수염화 알루미늄 10.7g (0.08 몰)을 가하고, 실온에서 30분 교반한 후, 일 염화량 8.1g(0.06몰)을 적가 깔때기에서 적가하였다. 적가 종료후, 40℃ 에서 3시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 빙수 200g 중에 반응액을 주입하고, 유기층을 아세트산 에틸 150ml로 추출하고, 건조시킨 후, 용매인 디클로로메탄, 아세트산 에틸을 감압 증류 제거하고, 또 소량의 아세트산 에틸로 세정하고, 비스(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디술피드 (1) 6.9g 을 수득했다. 수율은 79.3% 였다.

[참고예 1]

[5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로-티오페놀의 제조]

200ml의 반응 플라스크 중에서, 비스-(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디술피드 6.4g (0.0146 몰)과 아연 9.8g (0.149 몰)을 아세트산 100 cc에 현탁시켜, 환류하에 6 시간 반응시켰다. 실온까지 냉각하여 무기물을 여과하고, 아세트산을 감압 증류 제거한 바, 5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로-티오페놀을, 융점 142.5 - 144℃의 백색 결정으로서 4.8.g을 수득했다. 수율은 73.1% 였다.

[참고예 2]

[5-아미노-2-클로로-4-플루오로-티오페놀의 제조]

100ml의 반응 플라스크에, 5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로-티오페놀 4.8g (0.022 몰), 수산화나트륨 2.55g (0.064 몰), 물 25.5 cc를 가하고, 환류하, 4 시간 교반하여 균일용액으로 하였다. 실온까지 냉각하여, 10% 염산으로 중화하고, 석출된 고체를 아세트산 에틸 25 cc로 추출하고, 탈수 및 감압 증류 제거함으로써, 5-아미노-2-클로로-4-플루오로-티오페놀을, 당황색 결정으로서 3.8.g을 수득했다. 수율은 97.9% 였다.

물성 : 융점 64.5-66.0℃

확인데이터

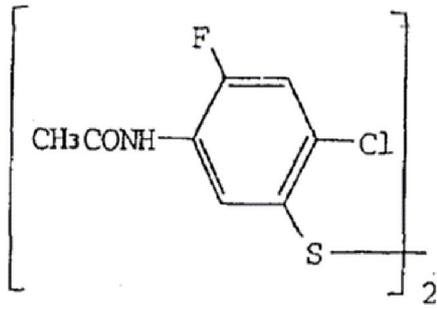
¹H-NMR (CDCl₃) : 3.42 (2H, s), 3.70 (1H, s), 6.68 (1H, d, J=8Hz), 6.97 (1H, d, J=10Hz)

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 (1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 비스-(5-아세트아미노-2-클로로-4-플루오로벤젠) 디술피드

피드 화합물.



(1)