(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5652008号
(P5652008)
(45)発行日　平成27年1月14日(2015.1.14)　(24)登録日　平成26年11月28日(2014.11.28)

(51)Int.Cl.　F I
C07D 333/76 (2006.01)　C07D 333/76

請求項の数 3　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願2010-131780(P2010-131780)
(22)出願日　平成22年6月9日(2010.6.9)
(65)公開番号　特開2011-16796(P2011-16796A)
(43)公開日　平成23年1月27日(2011.1.27)
審査請求日　平成25年3月22日(2013.3.22)
(31)優先権主張番号　特願2009-138549(P2009-138549)
(32)優先日　平成21年6月9日(2009.6.9)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

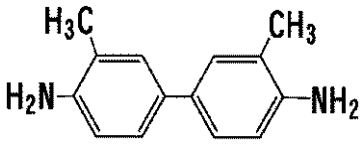
(73)特許権者　000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
(72)発明者　黒澤　和徳
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
宇部興産株式会社内
(72)発明者　大森　潔
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
宇部興産株式会社内
(72)発明者　福田　康法
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
宇部興産株式会社内
(72)発明者　久森　弘樹
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
宇部興産株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ｏ－トリジンスルホンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも、
（工程１）ｏ－トリジンの含水物と発煙硫酸とを反応させる工程、
（工程２）反応混合液を水と混合し、析出したｏ－トリジンスルホンの硫酸塩を分離する工程、
（工程３）ｏ－トリジンスルホンの硫酸塩を水に溶解又は懸濁した状態でアルカリ性にして処理してｏ－トリジンスルホンとし、粗ｏ－トリジンスルホンとして分離する工程、
（工程４）粗ｏ－トリジンスルホンを水に懸濁した状態で酸性にして処理し、次いでｐＨを調整することで精製する工程、
を含んで構成されたことを特徴とするｏ－トリジンスルホンの製造方法。
【請求項２】
工程１において、ｏ－トリジン１モルに対して、反応する三酸化硫黄が４モル以上になるように発煙硫酸を用いて反応させることを特徴とする請求項１に記載のｏ－トリジンスルホンの製造方法。
【請求項３】
工程２において、反応混合液に混合する水の量は、ｏ－トリジンスルホンの硫酸塩を分離した、残りの混合液中の硫酸濃度が１５～３５質量％になるような量にすることを特徴とする請求項１～２のいずれかに記載のｏ－トリジンスルホンの製造方法。
【発明の詳細な説明】

【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリアミド、ポリイミドなどの原料として好適に用いることができる高純度ｏ－トリジンスルホンの製造方法に関する。この製造方法によれば、ｏ－トリジンスルホンを安全で効率よく経済的に得ることができる。
【背景技術】
【０００２】
特許文献１には、ｏ－トリジンスルホンをコポリアミド繊維のジアミン成分として使用することが記載されている。この文献には、使用するｏ－トリジンスルホンについて、ｏ－トリジンを硫酸塩にしたのち、発煙硫酸中でスルホン化することによってｏ－トリジンスルホンを合成することができる旨記載があり、参考例でｏ－トリジン硫酸塩を発煙硫酸中で８０～８５℃に加温してスルホン化したことが記載されている。そして、参考例では、スルホン化した反応混合液を氷水中に注ぎ、析出した沈殿物を濾取し、この沈殿物を水に加えてアルカリ性にして処理した後で沈殿物を濾取し、更にこの沈殿物を水に加え濃塩酸を加えた後で６０～７０℃に加温して溶解させ、その溶液に活性炭とハイドロサルファイトを加えて攪拌処理した後で活性炭を濾過で分離し、その濾液を水酸化ナトリウムで弱アルカリ性にして沈殿物としてｏ－トリジンスルホンを分離することによって、ｏ－トリジンスルホンを得ている。
【０００３】
前記参考例の方法は、反応に発煙硫酸を使用し、後処理では多量の水や酸やアルカリなどを用いて煩雑な操作を行っているが、その製造方法の詳細について検討されていなかった。この為、高純度のｏ－トリジンスルホンをより安全で効率よく経済的に得ることができる製造方法が求められていた。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特公昭５７－３４３６７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明の目的は、ｏ－トリジンと発煙硫酸とを反応させて、高純度のｏ－トリジンスルホンをより安全で効率よく経済的に得ることができる製造方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明は、以下の各項に関する。
１．　少なくとも、
（工程１）ｏ－トリジンと発煙硫酸とを反応させる工程、
（工程２）反応混合液を水と混合し、析出したｏ－トリジンスルホンの硫酸塩を分離する工程、
（工程３）ｏ－トリジンスルホンの硫酸塩を水に溶解又は懸濁した状態でアルカリ性にして処理してｏ－トリジンスルホンとし、粗ｏ－トリジンスルホンとして分離する工程、
（工程４）粗ｏ－トリジンスルホンを水に懸濁した状態で酸性にして処理し、次いでｐＨを調整することで精製する工程、
を含んで構成されたことを特徴とするｏ－トリジンスルホンの製造方法。
【０００７】
２．　工程１のｏ－トリジンとして含水物を用いることを特徴とする前記項１に記載のｏ－トリジンスルホンの製造方法。
【０００８】
３．　工程１において、ｏ－トリジン１モルに対して、反応する三酸化硫黄（SO_3）が４モル以上になるように発煙硫酸を用いて反応させることを特徴とする前記項１～２のい

ずれかに記載のｏ－トリジンスルホンの製造方法。
【０００９】
４．　工程２において、反応混合液に混合する水の量は、ｏ－トリジンスルホンの硫酸塩を分離した、残りの混合液（濾液）中の硫酸濃度が１５～３５質量％になるような量にすることを特徴とする前記項１～３のいずれかに記載のｏ－トリジンスルホンの製造方法。
【発明の効果】
【００１０】
本発明の製造方法によれば、ｏ－トリジンと発煙硫酸とを反応させて高純度のｏ－トリジンスルホンをより安全で効率よく経済的に得ることができる。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
本発明のｏ－トリジンスルホンの製造方法は、少なくとも、
（工程１）ｏ－トリジンと発煙硫酸とを反応させる工程、
（工程２）反応混合液を水と混合し、析出したｏ－トリジンスルホンの硫酸塩を分離する工程、
（工程３）ｏ－トリジンスルホンの硫酸塩を水に溶解又は懸濁した状態でアルカリ性にして処理してｏ－トリジンスルホンとし、粗ｏ－トリジンスルホンとして分離する工程、
（工程４）粗ｏ－トリジンスルホンを水に懸濁した状態で酸性にして処理し、次いでｐＨを調整することで精製する工程、
を含んで構成されたことを特徴とする。
【００１２】
本発明の製造方法で用いる原料のｏ－トリジン類は、下記化学式（１）で表されるようなジメチルベンジジン骨格を有する化合物である。
【００１３】
【化１】



化学式（１）

【００１４】
原料のｏ－トリジン類は、発がん性の疑いがあり慎重な取り扱いが要求される。このため、無水物を用いてもよいが、含水物を用いるのが好ましい。ｏ－トリジンの含水物は１０～３０質量％程度の水を含有しており、粉末になって飛散し難いので比較的安全に取り扱うことができる。また、原料のｏ－トリジン類として、ｏ－トリジンの硫酸塩などの塩を用いても構わない。
【００１５】
発煙硫酸は、硫酸に三酸化硫黄（SO_3）を溶解させたものであり、硫酸に三酸化硫黄が付加した化合物である。発煙硫酸中の三酸化硫黄は、遊離の三酸化硫黄として反応する。本発明において、発煙硫酸は三酸化硫黄を１０～５０質量％、好ましくは２０～３０質量％含有するものを好適に用いることができる。
三酸化硫黄は水と反応して直ちに硫酸になる。
【００１６】
本発明のｏ－トリジンスルホンの製造方法では、先ずｏ－トリジンと発煙硫酸とを反応する工程（工程１）を行う。この反応においては、ｏ－トリジン１モルに対して三酸化硫黄１モルが反応してｏ－トリジンのベンゼン環に１個のスルホキシル基が導入され、もう１モルの三酸化硫黄により脱水されて環状スルホンが形成されるので、理論的にはｏ－トリジン類１モルに対して２モルの三酸化硫黄があれば、ｏ－トリジンスルホンを製造することができる。
【００１７】

しかしながら、本発明においては、ｏ－トリジン１モルに対して、三酸化硫黄が４モル以上、好ましくは５モル以上、更に好ましくは５．５モル以上になるように発煙硫酸を用いて反応させるのが好適である。三酸化硫黄が４モル未満では環状スルホン化反応が効率的に行われず、得られるｏ－トリジンスルホンの収率が低くなりやすい。

なお、原料としてｏ－トリジンの含水物を用いる場合には、それに含有される水１モルと三酸化硫黄１モルとは直ちに反応して硫酸になるため、ｏ－トリジン類に含まれる水と反応して消費される三酸化硫黄の量（水と等モル量）を除いた三酸化硫黄が、ｏ－トリジン類１モルに対して、４モル以上、好ましくは５モル以上、更に好ましくは５．５モル以上になるように発煙硫酸を用いて反応させるのが好適である。

【００１８】

また、発煙硫酸を大過剰に用いると、反応後の後処理が困難になるので、ｏ－トリジン１モルに対して、三酸化硫黄が、好ましくは１０モル以下、より好ましくは８モル以下、更に好ましくは６．５モル以下、特に好ましくは６．１モル以下になるような量の発煙硫酸を用いて反応させるのが好適である。

【００１９】

ｏ－トリジンと発煙硫酸との反応は、好適には次の工程で行うことができる。

まず、所定量の発煙硫酸中に所定量のｏ－トリジンを加えて均一に溶解する。この時に発熱が起こるので、高温にならないように必要なら冷却しながら攪拌下に少量ずつｏ－トリジンを加え、５０℃以下、好ましくは１０～３０℃程度で、０．５～２０時間、好ましくは１～１０時間程度攪拌して均一に溶解させるのが好ましい。

次いで、この溶液を徐々に昇温し、最高温度を１００℃以下、好ましくは７０℃以下、より好ましくは６５℃以下、更に好ましくは６０℃以下の温度で、０．１～２０時間、好ましくは１～１０時間程度反応を行う。ここでは反応混合物の温度管理が重要である。最高温度が高くなると、発煙硫酸によるスルホン化が更に進行してスルホン酸化合物（ｏ－トリジンスルホンスルホン酸）が副生し易くなるので好ましくない。通常、最高温度は１０℃以上、好ましくは３０℃以上である。

【００２０】

この反応では、前述のとおり発煙硫酸によってスルホン化が更に進行してベンゼン環の水素の位置がスルホン酸に置換したスルホン酸化合物（ｏ－トリジンスルホンスルホン酸）が、目的物のｏ－トリジンスルホンと共に副生する。この副生成物のスルホン酸化合物は、化学的性質が目的物のｏ－トリジンスルホンと非常に類似しているために分離除去することが容易ではない。さらに、このスルホン酸化合物（ｏ－トリジンスルホンスルホン酸）は、後工程で使用するアルカリに起因するアルカリ金属やアルカリ土類金属などの金属成分と容易に塩を形成してスルホン酸化合物（ｏ－トリジンスルホンスルホン酸）の塩になる。スルホン酸化合物（ｏ－トリジンスルホンスルホン酸）の塩も容易に分離除去することはできない。これらが残存すると、得られたｏ－トリジンスルホンの純度が下がり、不純物として金属成分が含有されることになる。

【００２１】

ｏ－トリジンスルホンに、副生成物のスルホン酸化合物（ｏ－トリジンスルホンスルホン酸）やその金属塩が残存すると、ポリアミドやポリイミドを得るための重合反応に影響が及ぶことがあり好ましくない。

【００２２】

反応終了後の後処理は、次の工程２～４によって好適に行うことができる。

先ず、反応混合液を水と混合し、析出したｏ－トリジンスルホンの硫酸塩を分離する工程（工程２）を行う。具体的には、反応混合液を好ましくは４０℃程度以下の温度まで冷却する。反応混合液には三酸化硫黄が残存しているので、反応混合液を大量の水（好ましくは氷水）に投入して三酸化硫黄を水と反応させて硫酸にする。この結果、目的物であるｏ－トリジンスルホンは、硫酸塩になって析出する。

析出したｏ－トリジンスルホンの硫酸塩を濾取する。この操作によって、溶解成分である硫酸などの溶解性の不純物を除くことができる。

【００２３】
ここで使用する水の量は、大量であるほど濾液の硫酸濃度が薄くなり、取り扱いは容易になるかも知れないが、本発明では比較的多くの発煙硫酸を用いているため極めて大きな装置が必要になり、目的物の量に比べて過大な装置が必要になるから実際的ではない。この工程で使用する水の量は、結果として、濾液の硫酸の濃度が１５～３５質量％、好ましくは２０～２６質量％程度になるように決めるのが、反応工程や精製工程も含めた工程全体の装置の大きさのバランスや濾液の後処理の容易性を勘案すると好適である。濾液の硫酸濃度が３５質量％以上の場合は安全性の面で取り扱いが難しく、１５質量％以下では取り扱う全体の液量が過大になって装置の大型化や生産性の悪化を招くので好ましくない。
すなわち、使用する水の量は、前記条件を満たすように決めるのが好ましい。原料のｏ－トリジンの量、発煙硫酸の濃度や量などに依存するので一義的に決められないが、通常用いる水の量は、原料のｏ－トリジン１００質量部当たり３０００～４５００質量部、好ましくは３０００～４０００質量部、より好ましくは３０００～３５００質量部程度が好適である。
【００２４】
次いで、ｏ－トリジンスルホンの硫酸塩を水に溶解又は懸濁した状態でアルカリ性にして処理してｏ－トリジンスルホンとし、粗ｏ－トリジンスルホンとして分離する工程（工程３）を行う。すなわち、濾取したｏ－トリジンスルホンの硫酸塩からなるウエット結晶は、特に乾燥する必要はなく、再び水に加えて懸濁させ、これに水酸化ナトリウム水溶液のようなアルカリを加えて液をアルカリ性にし、遊離のｏ－トリジンスルホンとする。水の量は、限定するものではないがｏ－トリジンスルホンの硫酸塩１００質量部に対して通常１０００～３０００質量部好ましくは２０００～３０００質量部程度であり、アルカリを加えることによってｐＨが７～１０程度のアルカリ性にするのが好適である。この操作は、液を懸濁状態のままで好適に行うことができる。アルカリは、ｏ－トリジンスルホンの硫酸塩をアルカリ性の環境にするのが目的であるから、特に限定されるものではなく、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウムなどの強アルカリがよく、それらは水溶液にして加えるのが好ましい。
この懸濁液を濾過して粗ｏ－トリジンスルホンを得ることができる。
【００２５】
この濾取した粗ｏ－トリジンスルホン中には、加えたアルカリ成分に起因した例えば硫酸ナトリウムのような塩が多量に残存している。
また、反応混合液には副生成物であるスルホン酸化合物類（ｏ－トリジンスルホンスルホン酸）の硫酸塩が含まれ、前記処理によっても分離除去できず残存しているので、この副生成物もスルホン酸化合物（ｏ－トリジンスルホンスルホン酸）のナトリウム塩のような塩になって、粗ｏ－トリジンスルホン中に残存している。
【００２６】
このため、粗ｏ－トリジンスルホンはさらに精製する必要があり、粗ｏ－トリジンスルホンを水に懸濁した状態で酸性にして処理し、次いでｐＨを調整することで精製する工程（工程４）を行う。
すなわち、粗ｏ－トリジンスルホン類の精製は、酸性水溶液で処理して、前工程で加えたアルカリと反応して生じた塩を取り除く方法によって好適に行われる。
具体的には、特許文献１に記載されているように、大量の水と塩酸でｏ－トリジンスルホンを塩酸塩にして溶解し、更に活性炭やハイドロサルファイトで不純物を除去した後で、水酸化ナトリウム水溶液を加えて弱アルカリ性にｐＨ調整することによってｏ－トリジンスルホンを沈殿させ、濾過して回収する方法でも可能かも知れない。しかし、この方法では、ｏ－トリジンスルホンの塩酸塩は水への溶解度が非常に低いために液量が多くなるので、非常に大きな装置が必要になり、生産性も良くない。
本発明のｏ－トリジンスルホンの製造方法においては、粗ｏ－トリジンスルホンを塩酸塩として完全に溶解させず、酸性水溶液中で懸濁させた状態のままで処理し、その後水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ成分を加えてｐＨを調製することによって、必要な品

質のｏ－トリジンスルホンを得る。この方法によれば、取り扱う液量が比較的少なくて済み、従って過大な装置を必要とせず、生産性は良好である。

【００２７】

酸性水溶液中で懸濁させた状態のままで処理する方法において、洗浄の効果・効率を考えた場合、酸性にするために用いる酸は比較的溶解性が高い塩酸を用いるのが好ましい。硫酸や燐酸などの他の酸でも構わないが、洗浄の効果・効率が悪くなる。

【００２８】

また、得られるｏ－トリジンスルホンに含有されるナトリウムなどの金属成分の量を減少させるためには、粗ｏ－トリジンスルホンを酸性水溶液で処理した後のアルカリ成分によるｐＨ調整において、特許文献１に記載のような弱アルカリ性に調整するのではなく、ｐＨを好ましくは７以下、より好ましくは６以下、更に好ましくは５以下、特に好ましくは４以下、更に好ましくは３以下、特に好ましくは２．５以下であって、１．５以上の酸性領域に調整することが好適である。このような調整によって、濾過に要する期間を大幅に短縮できるので生産効率を改善することができる。また、ナトリウムなどの金属成分の含有量を好ましくは１５０ｐｐｍ以下好ましくは１００ｐｐｍ以下より好ましくは８０ｐｐｍ以下に抑制することができる。

【００２９】

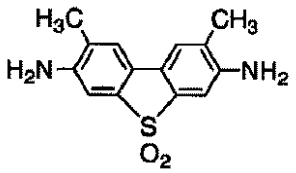
前記精製後、濾過によって得られたｏ－トリジンスルホンは、好ましくはエタノールなどで洗浄した後で、好ましくは減圧下、１３０℃以下、特に１００～１２０℃程度の温度範囲で加熱することによって好適に乾燥することができる。

【００３０】

本発明において得られるｏ－トリジンスルホンは、下記化学式（２）（３）（４）で表される異性体の混合物である。

【００３１】

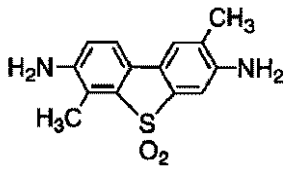
【化２】



化学式（２）

【００３２】

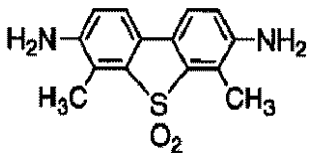
【化３】



化学式（３）

【００３３】

【化４】



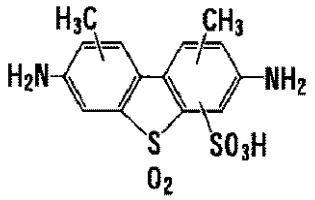
化学式（４）

【００３４】

なお、本発明における副生成物のｏ－トリジンスルホンスルホン酸は、下記化学式（５）で表される化合物である。

【００３５】

【化５】



化学式（５）

【００３６】

本発明によれば、副生成物のｏ－トリジンスルホンスルホン酸の含有量が少ない高純度のｏ－トリジンスルホンをより安全で効率よく経済的に得ることができる。このような高純度のｏ－トリジンスルホンは、ポリアミドやポリイミドなどのポリマーのジアミン成分として好適に用いることができる。

【実施例】

【００３７】

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は実施例に限定されるものではない。

【００３８】

以下の例で用いた測定方法は次のとおりである。

［ＨＰＬＣ分析］

ＨＰＬＣ分析条件は以下のとおり。

測定装置：高速液体クロマトグラフ　Ｌ－７０００シリーズ　日立製作所製

カラム：ＯＤＳ－８０Ｔｓ　２５０ｍｍ×４．６ｍｍ

カラム温度：４０℃

溶離液：ＭｅＯＨ／$Ｈ_2Ｏ$

流量：１ｍｌ／ｍｉｎ

グラジエント：５／９５（０－１０ｍｉｎ）→５０／５０（１９－４５ｍｉｎ）

検出器：紫外吸光検出器

検出波長：２５４ｎｍ

この分析条件で、リテンションタイム５～４５分のピークをカウントした。例えばリテンションタイムが２２～２４分付近にｏ－トリジンスルホンスルホン酸の異性体の複数のピーク、２４～２８分付近にｏ－トリジンスルホンの異性体の複数のピークが得られた。

【００３９】

［純度の算出］

ｏ－トリジンスルホンの純度（％）とｏ－トリジンスルホンスルホン酸の含有量（％）は、ＨＰＬＣ分析結果（ピーク面積）から下式に従って計算した。

【００４０】

【数１】

$$\text{o-トリジンスルホン純度(\%)} = \frac{\text{o-トリジンスルホンの異性体の複数のピークの総面積}}{\text{全ピークの総面積}} \times 100$$

【００４１】

【数２】

$$\text{o-トリジンスルホンスルホン酸含有量(\%)} = \frac{\text{o-トリジンスルホンスルホン酸の異性体の複数のピークの総面積}}{\text{全ピークの総面積}} \times 100$$

【００４２】

［硫酸塩からなるウエット結晶のＨＰＬＣ測定から収率（％）の算出］

前記の純度算出で純度が確認された高純度のｏ－トリジンスルホンを標準品として用い

、標準品とｏ－トリジンスルホン硫酸塩のサンプルを、それぞれＨＰＬＣ測定を行い、得られる両者のｏ－トリジンスルホンのピーク面積から、下式に従ってｏ－トリジンスルホン硫酸塩サンプルのｏ－トリジンスルホン純度を求めた。

【００４３】

【数３】

$$\text{o-トリジンスルホン硫酸塩のo-トリジンスルホン純度(\%)} = \frac{\text{o-トリジンスルホン硫酸塩サンプルのピーク面積} \times \text{標準品o-トリジンスルホン注入量} \times (\text{標準品純度(\%)} \times 100)}{\text{o-トリジンスルホン硫酸塩サンプルの注入量} \times \text{標準品のピーク面積}} \times 100$$

算出したｏ－トリジンスルホン硫酸塩のｏ－トリジンスルホン純度とｏ－トリジンスルホン硫酸塩の質量より、ｏ－トリジンスルホン硫酸塩として得られたｏ－トリジンスルホンのモル数を求め、下記算出式に従って収率（％）を算出した。

【００４４】

【数４】

$$\text{収率(\%)} = \frac{\text{得られたo-トリジンスルホンのモル数}}{\text{仕込んだo-トリジンのモル数}} \times 100$$

【００４５】

［収率の算出］

収率（％）は下式に従って算出した。

【００４６】

【数５】

$$\text{収率(\%)} = \frac{\text{得られたo-トリジンスルホンのモル数}}{\text{仕込んだo-トリジンのモル数}} \times 100$$

【００４７】

［金属の含有量］

金属成分の含有量（ｐｐｍ）は、試料を硫酸と硝酸で加熱分解後、超純水で定容して検液とし、ＩＣＰ－ＡＥＳ法により下記の測定装置を用いて分析を行った。単位は（μｇ／ｇ）＝（ｐｐｍ）である。

測定装置：ＩＣＰ－ＡＥＳ・エスアイアイ・ナノテクノロジー社製ＳＰＳ５１００型

【００４８】

〔実施例１〕

（工程１）温度計、還流冷却器、撹拌機を付けた内容量５００ｍｌの四つ口フラスコに、３０質量％発煙硫酸３５０ｇ（三酸化硫黄として１．３１ｍｏｌ）を入れ、内温を３０℃から４０℃に保ちながら、２０質量％含水ｏ－トリジン３８．７ｇ（ｏ－トリジンとして３１．０ｇ、０．１４６ｍｏｌ）を発熱に注意しながら少しずつ添加した。水で分解する分を除いた三酸化硫黄とｏ－トリジンとのモル比（三酸化硫黄／ｏ－トリジン）は６．０であった。その後、内温３０℃で３０分撹拌し、更に３０分掛けて６０℃に昇温し、同温度で１時間撹拌、更に３０分掛けて８０℃に昇温し、同温度で１．５時間撹拌した。

（工程２）この反応液を４０℃まで冷却した後、約１０００ｍｌの氷水に注ぎ、析出したｏ－トリジンスルホン硫酸塩の薄い褐色の結晶を濾過してウエット結晶１６９．９ｇを得た。この硫酸塩結晶からなるウエット結晶をＨＰＬＣで分析したところｏ－トリジンスルホンの量は３８．４ｇ（０．１４０ｍｏｌ）であり、これは収率９５．９％に相当した。また、このときの濾液の硫酸濃度は２５．９質量％であった。

（工程３）得られた硫酸塩結晶からなるウエット結晶を水７５０ｍｌに加え、更に４０

質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを９にし、９０℃に加温し、生じた遊離のｏ－トリジンスルホンの粗結晶を濾取した。

（工程４）この粗ｏ－トリジンスルホンを水６００ｍｌに投入し、３６質量％塩酸水溶液９５ｇを加えて懸濁した状態で酸性にして加温し８０℃で２時間撹拌した。この液を冷却し、室温で４０質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを２に調整し析出した黄色結晶を濾取した。

（後処理）結晶を水及びエタノールで洗浄した後、減圧下１１０℃で乾燥して、ｏ－トリジンスルホンの黄色結晶３７．９ｇ（０．１３８ｍｏｌ）を収率９４．５％で得た。得られた結晶のｏ－トリジンスルホン純度はＨＰＬＣ分析で９８．７％（三種類の異性体合計）であり、不純物ｏ－トリジンスルホンスルホン酸の含有量は１．２２％、ナトリウム含有量は８２ｐｐｍで品質上問題はなかった。

前記一連の操作において、操作容量が大きいのは、反応液を氷水に注いだ工程２で約１３００ｍｌであり、粗ｏ－トリジンスルホンを水に懸濁した状態で酸性にして処理し、次いでｐＨを調整することで精製する工程４で約９００ｍｌであった。

【００４９】

〔比較例１〕

特許文献１の参考例に準じてｏ－トリジンスルホンの製造を試みた。

（工程１）温度計、還流冷却器、撹拌機を付けた内容量５００ｍｌの四つ口フラスコに、３０質量％発煙硫酸３５６ｇ（三酸化硫黄として１．３３ｍｏｌ）を入れ、内温を３０℃から４０℃に保ちながら、２０質量％含水ｏ－トリジン３８．７ｇ（ｏ－トリジンとして３１．０ｇ、０．１４６ｍｏｌ）を発熱に注意しながら少しずつ添加した。水で分解する分を除いた三酸化硫黄とｏ－トリジンのモル比（三酸化硫黄／ｏ－トリジン）は６．２であった。その後、内温３０℃で３０分撹拌し、更に３０分掛けて６０℃に昇温し、同温度で１時間撹拌、更に３０分掛けて８０℃に昇温し、同温度で１．５時間撹拌した。

（工程２）この反応液を４０℃まで冷却した後、約１８００ｍｌの氷水に注ぎ、析出したｏ－トリジンスルホン硫酸塩の薄い褐色の結晶を濾過してウェット結晶を得た。濾液の硫酸濃度は１６．４質量％だった。

（工程３）得られた硫酸塩結晶を水７５０ｍｌに加え、更に４０質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性にし、９０℃に加温し、生じた遊離のｏ－トリジンスルホンの粗結晶を濾取した。

（工程４）この粗結晶を水１８００ｍｌに投入し、３６質量％塩酸水溶液３６０ｇを加えて加温して８０℃とし、塩酸塩として溶解させ２時間撹拌した。この液の不溶物を濾別後、液を冷却し、室温で４０％水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを９に調整し析出した黄色結晶を濾取した。

（後処理）結晶を水及びエタノールで洗浄した後、減圧下１１０℃で乾燥して、ｏ－トリジンスルホンの黄色結晶３４．４ｇ（０．１２５ｍｏｌ）を収率８５．６％で得た。得られた結晶のｏ－トリジンスルホン純度はＨＰＬＣ分析で９８．２％（三種類の異性体合計）であり、品質上問題なかった。

前記一連の操作において、操作容量が大きいのは、反応液を氷水に注いだ工程２で約２０００ｍｌであり、粗ｏ－トリジンスルホンを水に懸濁した状態で酸性にして処理し、次いでｐＨを調整することで精製する工程４で約２６００ｍｌであったので、非常に大きな装置が必要になった。

【００５０】

〔実施例２〕

（工程１）温度計、還流冷却器、撹拌機を付けた内容量１００ｍｌの四つ口フラスコに、３０質量％発煙硫酸７０ｇ（三酸化硫黄として０．２６ｍｏｌ）を入れ、内温を３０℃から４０℃に保ちながら、３６質量％含水ｏ－トリジン８．７１ｇ（ｏ－トリジンとして５．５７ｇ、０．０２６２ｍｏｌ）を発熱に注意しながら少しずつ添加した。水で分解する分を除いた三酸化硫黄とｏ－トリジンとのモル比（三酸化硫黄／ｏ－トリジン）は３．３であった。その後、内温３０℃で３０分撹拌し、更に３０分掛けて６０℃に昇温し、同

温度で１時間撹拌、更に３０分掛けて８０℃に昇温し、同温度で１．５時間撹拌した。
（工程２）この反応液を４０℃まで冷却した後、約１８５ｍｌの氷水に注ぎ、析出したｏ－トリジンスルホン硫酸塩の薄い褐色の結晶を濾過してウエット結晶を得た。このウエット結晶をＨＰＬＣで分析したところｏ－トリジンスルホンの量は５．７７ｇ（０．０２１０ｍｏｌ）であり、これは収率８０．２％に相当した。また、このときの濾液の硫酸濃度は２６．９質量％であった。
（工程３～後処理）得られた硫酸塩結晶からなるウエット結晶を水１５０ｍｌに加え、更に４０質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを９にし、９０℃に加温し、生じた遊離のｏ－トリジンスルホンの粗結晶を濾取した。この粗ｏ－トリジンスルホンを水１２０ｍｌに投入し、３６質量％塩酸水溶液１９ｇを加えて懸濁した状態で酸性にして加温し８０℃で２時間撹拌した。この液を冷却し、室温で４０質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを２に調整し析出した黄色結晶を濾取した。結晶を水及びエタノールで洗浄した後、減圧下１１０℃で乾燥して、ｏ－トリジンスルホンの黄色結晶５．７０ｇ（０．０２０８ｍｏｌ）を収率７９．１％で得た。

【００５１】

〔実施例３〕

（工程１）温度計、還流冷却器、撹拌機を付けた内容量１００ｍｌの四つ口フラスコに、３０質量％発煙硫酸７８ｇ（三酸化硫黄として０．２９ｍｏｌ）を入れ、内温を３０℃から４０℃に保ちながら、３６質量％含水ｏ－トリジン８．７４ｇ（ｏ－トリジンとして５．５９ｇ、０．０２６３ｍｏｌ）を発熱に注意しながら少しずつ添加した。水で分解する分を除いた三酸化硫黄とｏ－トリジンとのモル比（三酸化硫黄／ｏ－トリジン）は４．５であった。その後、内温３０℃で３０分撹拌し、更に３０分掛けて６０℃に昇温し、同温度で１時間撹拌、更に３０分掛けて８０℃に昇温し、同温度で１．５時間撹拌した。
（工程２）この反応液を４０℃まで冷却した後、約２１０ｍｌの氷水に注ぎ、析出したｏ－トリジンスルホン硫酸塩の薄い褐色の結晶を濾過してウエット結晶を得た。このウエット結晶をＨＰＬＣで分析したところｏ－トリジンスルホンの量は６．４９ｇ（０．０２３６ｍｏｌ）であり、これは収率８９．７％に相当した。また、このときの濾液の硫酸濃度は２６．６質量％であった。
（工程３～後処理）得られた硫酸塩結晶からなるウエット結晶を水１５０ｍｌに加え、更に４０質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを９にし、９０℃に加温し、生じた遊離のｏ－トリジンスルホンの粗結晶を濾取した。この粗ｏ－トリジンスルホンを水１２０ｍｌに投入し、３６質量％塩酸水溶液１９ｇを加えて懸濁した状態で酸性にして加温し８０℃で２時間撹拌した。この液を冷却し、室温で４０質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを２に調整し析出した黄色結晶を濾取した。結晶を水及びエタノールで洗浄した後、減圧下１１０℃で乾燥して、ｏ－トリジンスルホンの黄色結晶６．４２ｇ（０．０２３４ｍｏｌ）を収率８８．８％で得た。

【００５２】

〔実施例４〕

（工程１）温度計、還流冷却器、撹拌機を付けた内容量１００ｍｌの四つ口フラスコに、３０質量％発煙硫酸８５ｇ（三酸化硫黄として０．３２ｍｏｌ）を入れ、内温を３０℃から４０℃に保ちながら、３６質量％含水ｏ－トリジン８．７３ｇ（ｏ－トリジンとして５．５９ｇ、０．０２６３ｍｏｌ）を発熱に注意しながら少しずつ添加した。水で分解する分を除いた三酸化硫黄とｏ－トリジンとのモル比（三酸化硫黄／ｏ－トリジン）は５．５であった。その後、内温３０℃で３０分撹拌し、更に３０分掛けて６０℃に昇温し、同温度で１時間撹拌、更に３０分掛けて８０℃に昇温し、同温度で１．５時間撹拌した。
（工程２）この反応液を４０℃まで冷却した後、約２２０ｍｌの氷水に注ぎ、析出したｏ－トリジンスルホン硫酸塩の薄い褐色の結晶を濾過してウエット結晶を得た。このウエット結晶をＨＰＬＣで分析したところｏ－トリジンスルホンの量は６．８２ｇ（０．０２４９ｍｏｌ）であり、これは収率９４．７％に相当した。また、このときの濾液の硫酸濃度は２７．４質量％であった。

（工程３～後処理）得られた硫酸塩結晶からなるウエット結晶を水１５０ｍｌに加え、更に４０質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを９にし、９０℃に加温し、生じた遊離のｏ－トリジンスルホンの粗結晶を濾取した。この粗ｏ－トリジンスルホンを水１２０ｍｌに投入し、３６質量％塩酸水溶液１９ｇを加えて懸濁した状態で酸性にして加温し８０℃で２時間撹拌した。この液を冷却し、室温で４０質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを２に調整し析出した黄色結晶を濾取した。結晶を水及びエタノールで洗浄した後、減圧下１１０℃で乾燥して、ｏ－トリジンスルホンの黄色結晶６．７３ｇ（０．０２４５ｍｏｌ）を収率９３．２％で得た。

【００５３】

〔実施例５〕

（工程１）温度計、還流冷却器、撹拌機を付けた内容量１００ｍｌの四つ口フラスコに、３０質量％発煙硫酸１０３ｇ（三酸化硫黄として０．３９ｍｏｌ）を入れ、内温を３０℃から４０℃に保ちながら、３６質量％含水ｏ－トリジン８．７８ｇ（ｏ－トリジンとして５．６２ｇ、０．０２６５ｍｏｌ）を発熱に注意しながら少しずつ添加した。水で分解する分を除いた三酸化硫黄とｏ－トリジンとのモル比（三酸化硫黄／ｏ－トリジン）は８．０であった。その後、内温３０℃で３０分撹拌し、更に３０分掛けて６０℃に昇温し、同温度で１時間撹拌、更に３０分掛けて８０℃に昇温し、同温度で１．５時間撹拌した。

（工程２）この反応液を４０℃まで冷却した後、約３００ｍｌの氷水に注ぎ、析出したｏ－トリジンスルホン硫酸塩の薄い褐色の結晶を濾過してウエット結晶を得た。このウエット結晶をＨＰＬＣで分析したところｏ－トリジンスルホンの量は７．０９ｇ（０．０２５８ｍｏｌ）であり、これは収率９７．４％に相当した。また、このときの濾液の硫酸濃度は２５．２質量％であった。

（工程３～後処理）得られた硫酸塩結晶からなるウエット結晶を水１５０ｍｌに加え、更に４０質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを９にし、９０℃に加温し、生じた遊離のｏ－トリジンスルホンの粗結晶を濾取した。この粗ｏ－トリジンスルホンを水１２０ｍｌに投入し、３６質量％塩酸水溶液１９ｇを加えて懸濁した状態で酸性にして加温し８０℃で２時間撹拌した。この液を冷却し、室温で４０質量％水酸化ナトリウム水溶液を加えてｐＨを２に調整し析出した黄色結晶を濾取した。結晶を水及びエタノールで洗浄した後、減圧下１１０℃で乾燥して、ｏ－トリジンスルホンの黄色結晶６．９８ｇ（０．０２５４ｍｏｌ）を収率９６．１％で得た。

【産業上の利用可能性】

【００５４】

本発明の製造方法によれば、ｏ－トリジンと発煙硫酸とを反応させて高純度のｏ－トリジンスルホンをより安全で効率よく経済的に得ることができる。

フロントページの続き

審査官　江間　正起

(56)参考文献　特公昭５７－０３４３６７（ＪＰ，Ｂ１）
特開２０１１－０１６７９７（ＪＰ，Ａ）
有機化合物結晶作製ハンドブック－原理とノウハウ－，丸善株式会社，２００８年　7月２５日，第2－3、２１－２３頁
化学便覧　応用化学編　第6版，丸善株式会社，２００３年　1月３０日，第１７６－１７８頁

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｄ　３３３／７６
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）