(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7627257号
(P7627257)

(45)発行日　令和7年2月5日(2025.2.5)

(24)登録日　令和7年1月28日(2025.1.28)

(51)国際特許分類
C07C 303/06 (2006.01)
C07C 309/05 (2006.01)

FI
C07C 303/06
C07C 309/05

請求項の数　2　（全13頁）

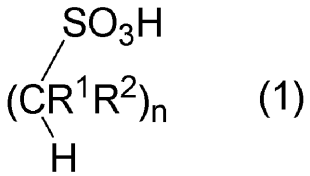
(21)出願番号　特願2022-500391(P2022-500391)
(86)(22)出願日　令和3年2月8日(2021.2.8)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/004489
(87)国際公開番号　WO2021/161944
(87)国際公開日　令和3年8月19日(2021.8.19)
審査請求日　令和5年12月25日(2023.12.25)
(31)優先権主張番号　特願2020-23223(P2020-23223)
(32)優先日　令和2年2月14日(2020.2.14)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　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
(74)代理人　110000796
弁理士法人三枝国際特許事務所
(72)発明者　森山 弘健
兵庫県加古郡播磨町宮西３４６番地の１
住友精化株式会社内
(72)発明者　増原 悠策
兵庫県加古郡播磨町宮西３４６番地の１
住友精化株式会社内
審査官　向井 佑

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　アルカンジスルホン酸化合物の製造方法

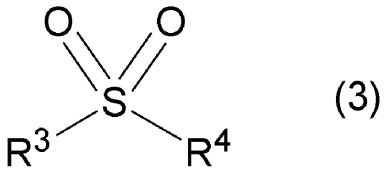
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルカンジスルホン酸化合物の製造方法であって、
少なくとも１種のアルカンスルホン酸化合物と、
ルイス塩基及び三酸化硫黄を有する少なくとも１種の錯体と
を反応することによりアルカンジスルホン酸化合物を得る工程を含み、
前記アルカンスルホン酸化合物は、下記一般式（１）
【化１】



（式（１）中、R^1及びR^2は、同一又は異なって、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～４のアルキル基又は水素原子を示し、ｎは１～４の整数を示し、ｎが２～４の整数であるとき、ｎ個のR^1はそれぞれ同一又は異なってよく、ｎ個のR^2はそれぞれ同一又は異なってよい。）
で表される化合物であり、
前記ルイス塩基は、スルホン化合物を含み、

前記スルホン化合物は、下記一般式（３）

【化２】



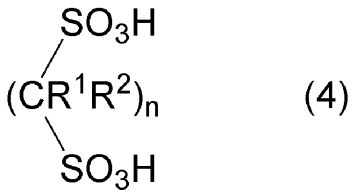
(3)

（式（３）中、R^3及びR^4は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基を示し、R^3とR^4とは、これらが結合する硫黄原子と共にヘテロ原子を介し又は介することなく互いに結合して環状構造を形成してもよい。）

で表される化合物であり、

前記アルカンジスルホン酸化合物は、下記一般式（４）

【化３】



(4)

（式（４）中、R^1、R^2及びｎはそれぞれ、前記式（１）におけるR^1、R^2及びｎと同じである。）

で表される化合物である、アルカンジスルホン酸化合物の製造方法。

【請求項２】

前記スルホン化合物が、スルホラン、３－メチルスルホラン、エチルメチルスルホン及びエチルイソプロピルスルホンからなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、アルカンジスルホン酸化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

従来、アルカンジスルホン酸化合物は、動物の白血病治療薬等の医薬品のみならず、二次電池用電解液の安定剤等の機能性材料の原料としても有用であることが知られており、利用価値の高い化合物であるといえる。斯かるアルカンジスルホン酸化合物は種々の方法で製造することが知られている。

【０００３】

例えば、特許文献１には、メタンジスルホン酸化合物を得る方法として、硫酸第二水銀を用いて、メタンと三酸化硫黄を５．８ＭＰａ、２６０℃の雰囲気下で１．５時間処理することが開示されている。特許文献２には、メタンスルホン酸と三酸化硫黄を反応させることでメタンジスルホン酸を得る方法が開示されている。特許文献３には、ジブロモメタンと亜硫酸塩とを、テトラブチルアンモニウムブロマイドおよびヨウ化カリウムの存在下で反応させることで、メタンスルホン酸塩を得た後、イオン交換樹脂を用いてメタンジスルホン酸を得る方法が開示されている。

【先行技術文献】

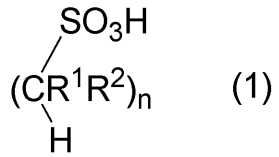
【特許文献】

【０００４】

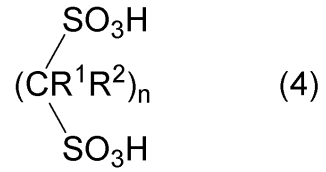
【文献】米国特許２４９３０３８号

【文献】米国特許２８４２５８９号

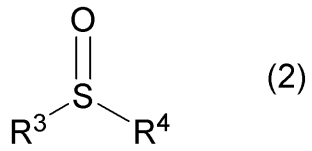
【文献】米国特許出願公開２００６／０１５５１４２号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、特許文献１に開示される方法では、有毒な水銀化合物を用いる必要があることに加え、高温、高圧といった反応条件を要することから、必ずしも工業的な製造には適さなかった。また、特許文献２に開示される方法では、メタンジスルホン酸の収率が低く、工業的製造において不利であるという問題があった。さらに、特許文献３に開示される方法では、大気圧下での反応が可能となるが、工程が煩雑であることに加え、触媒が不純物として残存することや大量のイオン交換樹脂を必要とすることから、工業的規模で実施することが困難であった。
【０００６】
本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、アルカンジスルホン酸化合物を高い収率で、容易かつ安価に製造することが可能であり、工業的に有利なアルカンジスルホン酸化合物の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】
【０００７】
本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のアルカンスルホン酸化合物と、ルイス塩基及び三酸化硫黄を有する錯体とを反応することにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００８】
すなわち、本発明は、例えば、以下の項に記載の主題を包含する。
項１
アルカンジスルホン酸化合物の製造方法であって、
少なくとも１種のアルカンスルホン酸化合物と、
ルイス塩基及び三酸化硫黄を有する少なくとも１種の錯体と
を反応することによりアルカンジスルホン酸化合物を得る工程を含み、
前記アルカンスルホン酸化合物は、下記一般式（１）
【０００９】
【化１】



【００１０】
（式（１）中、R^1及びR^2は、同一又は異なって、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～４のアルキル基又は水素原子を示し、ｎは１～４の整数を示し、ｎが２～４の整数であるとき、ｎ個のR^1はそれぞれ同一又は異なってよく、ｎ個のR^2はそれぞれ同一又は異なってよい。）
で表される化合物であり、
前記アルカンジスルホン酸化合物は、下記一般式（４）
【００１１】
【化２】

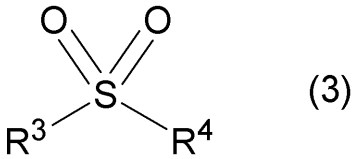


【００１２】
（式（４）中、R^1、R^2及びｎはそれぞれ、前記式（１）におけるR^1、R^2及びｎと同じである。）
で表される化合物である、アルカンジスルホン酸化合物の製造方法。
項２
前記ルイス塩基は、スルホキシド化合物を含み、
前記スルホキシド化合物は、下記一般式（２）
【００１３】
【化３】



(2)

【００１４】
（式（２）中、R^3及びR^4は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数１～１２のアルキル基を示し、R^3とR^4とは、これらが結合する硫黄原子と共にヘテロ原子を介し又は介することなく互いに結合して環状構造を形成してもよい。）
で表される化合物である、項１に記載の製造方法。
項３
前記ルイス塩基は、スルホン化合物を含み、
前記スルホン化合物は、下記一般式（３）
【００１５】
【化４】



(3)

【００１６】
（式（３）中、R^3及びR^4は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数１～１２のアルキル基を示し、R^3とR^4とは、これらが結合する硫黄原子と共にヘテロ原子を介し又は介することなく互いに結合して環状構造を形成してもよい。）
で表される化合物である、項１又は２に記載の製造方法。
項４
前記スルホキシド化合物がジメチルスルホキシドである、項２に記載の製造方法。
項５
前記スルホン化合物が、スルホラン、３－メチルスルホラン、エチルメチルスルホン及びエチルイソプロピルスルホンからなる群より選択される少なくとも１種である、項３に記載の製造方法。
【発明の効果】
【００１７】
本発明に係る製造方法よれば、アルカンジスルホン酸化合物を高い収率で、容易かつ安価に製造することが可能であり、工業的に有利である。
【発明を実施するための形態】
【００１８】
以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書中において、「含む」とは、「本質的にからなる」と、「からなる」をも包含する（The term "comprising" includes "consisting essentially of” and "consisting of."）。
【００１９】

本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値又は実施例から一義的に導き出せる値に置き換えてもよい。また、本明細書において、「～」で結ばれた数値は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。

【００２０】

本発明のアルカンジスルホン酸化合物の製造方法は、少なくとも１種のアルカンスルホン酸化合物と、ルイス塩基及び三酸化硫黄を有する少なくとも１種の錯体とを反応することによりアルカンジスルホン酸化合物を得る工程を含む。以下、この工程を「工程Ａ」と表記する。

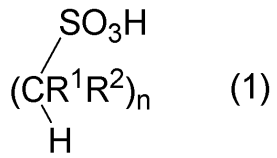
【００２１】

（アルカンスルホン酸化合物）

工程Ａにおいて使用するアルカンスルホン酸化合物は、下記一般式（１）で表される化合物である。

【００２２】

【化５】



(1)

【００２３】

ここで、式（１）中、R^1及びR^2は、同一又は異なって、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～４のアルキル基又は水素原子を示し、ｎは１～４の整数を示す。式（１）において、ｎが２～４の整数であるとき、ｎ個のR^1はそれぞれ同一又は異なってよい。また、ｎが２～４の整数であるとき、ｎ個のR^2はそれぞれ同一又は異なってよい。

【００２４】

式（１）のR^1及びR^2において、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～４のアルキル基の種類は特に限定されない。このハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数１～４のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、クロロプロピル基、ブロモメチル基等が挙げられる。

【００２５】

式（１）において、R^1は、水素原子、メチル基、エチル基又はｎ－プロピル基が好ましく、中でも水素原子がより好ましい。R^2は、水素原子、メチル基、エチル基又はｎ－プロピル基が好ましく、中でも水素原子がより好ましい。式（１）において、R^1及びR^2は、同一であることが好ましい。

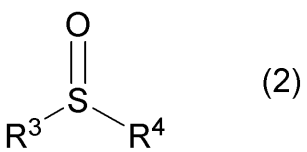
【００２６】

式（１）において、ｎが２～４の整数、つまり、ｎが２、３、又は４であるとき、式（１）で表される化合物中のｎ個のR^1は、同一又は異なってよく、また、同様にｎ個のR^2は、同一または異なってよい。式（１）において、ｎが２～４の整数であるとき、式（１）で表される化合物中のｎ個のR^1はすべて同一であることが好ましく、ｎが２～４の整数であるとき、式（１）で表される化合物中のｎ個のR^2はすべて同一であることが好ましい。

【００２７】

式（１）において、ｎは１であることが特に好ましく、この場合、目的物であるアルカンジスルホン酸化合物の収率が特に高くなりやすい。

【００２８】
アルカンスルホン酸化合物は、式（１）で表される化合物である限りは特に制限されず、好ましくは、メタンスルホン酸（式（１）において、R^1＝R^2＝Ｈ、ｎ＝１）、エタンスルホン酸（式（１）において、R^1＝CH_3、R^2＝Ｈ、ｎ＝１）、１－プロパンスルホン酸（式（１）において、R^1＝CH_2CH_3、R^2＝Ｈ、ｎ＝１）、２－プロパンスルホン酸（式（１）において、R^1＝R^2＝CH_3、ｎ＝１）、１－ブタンスルホン酸（式（１）において、R^1＝R^2＝Ｈ、ｎ＝４）等が挙げられる。
【００２９】
工程Ａで使用する前記アルカンスルホン酸化合物は、市販品から入手することができ、あるいは、公知の方法又は公知の方法から容易に想到する方法によって得ることもできる。例えば、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ　Ｌｅｔｔｅｒｓ（２００９），５０（４６），６２３１－６２３２を参考に、メチルトリオキソレニウム（ＶＩＩ）／過酸化水素を触媒として対応するジスルフィド化合物を酸化する方法によって前記アルカンスルホン酸化合物を合成することができる。あるいは、国際公開第２００４／０５８６９３号を参考に、対応するチオール化合物を、過酸化水素を用いて酸化する方法によって前記アルカンスルホン酸化合物を合成することもできる。
【００３０】
工程Ａで使用する前記アルカンスルホン酸化合物は、１種単独とすることができ、あるいは、２種以上を組み合わせて用いることもできる。
【００３１】
（ルイス塩基及び三酸化硫黄を有する錯体）
工程Ａでは、少なくとも１種の錯体を使用する。斯かる錯体は、ルイス塩基及び三酸化硫黄（SO_3）を有する。工程Ａで使用する錯体は、例えば、ルイス塩基と三酸化硫黄とが配位結合した構造を有し得る。この場合、例えば、ルイス塩基１分子と、三酸化硫黄１分子とで錯体が形成される。あるいは、三酸化硫黄１分子に２分子以上のルイス塩基が配位することもあり、この場合、２分子以上のルイス塩基はすべて異なる種類であっても、一部又は全部が同一種であってもよい。
【００３２】
前記錯体において、ルイス塩基は、三酸化硫黄と錯体を形成することができる限り、その種類は特に限定されない。例えば、ルイス塩基としては、三酸化硫黄と配位結合することが可能な化合物を挙げることができ、中でも三酸化硫黄に配位しやすいという観点から、ルイス塩基はＳ＝Ｏ結合を有する化合物であることが好ましい。このようなルイス塩基としては、スルホキシド化合物及びスルホン化合物を挙げることができる。
【００３３】
従って、工程Ａで使用する錯体は、スルホキシド化合物及び三酸化硫黄を有する錯体を含むことができる。あるいは、工程Ａで使用する錯体は、スルホン化合物及び三酸化硫黄を有する錯体を含むことができる。以下、スルホキシド化合物及びスルホン化合物について説明する。
【００３４】
スルホキシド化合物としては、例えば、下記一般式（２）で表される化合物が挙げられる。
【００３５】
【化６】



(2)

【００３６】
ここで、式（２）中、R^3及びR^4は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい

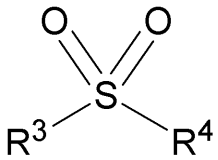
炭素数１～１２のアルキル基を示す。式（２）において、R^3とR^4とは、これらが結合する硫黄原子と共にヘテロ原子を介し又は介することなく互いに結合して環状構造を形成してもよい。

【００３７】

また、スルホン化合物は、例えば、下記一般式（３）で表される化合物が挙げられる。

【００３８】

【化７】



(3)

【００３９】

ここで、式（３）中、R^3及びR^4は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数１～１２のアルキル基を示し、R^3とR^4とは、これらが結合する硫黄原子と共にヘテロ原子を介し又は介することなく互いに結合して環状構造を形成してもよい。つまり、式（３）におけるR^3及びR^4は、式（２）におけるR^3及びR^4と同義である。

【００４０】

式（２）及び式（３）のR^3及びR^4において、炭素数１～１２のアルキル基が置換基を有する場合、その置換基の種類は特に制限されない。具体的な置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基等が挙げられる。

【００４１】

式（２）及び式（３）のR^3及びR^4において、炭素数１～１２のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、２－シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。これらのアルキル基にあっても、前述の置換基を有していてもよい。目的物であるアルカンジスルホン酸化合物の収率が高くなりやすいという点で、炭素数は１～６であることが好ましい。従って、炭素数１～１２のアルキル基としては上記例示列挙したうち、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基であることが好ましい。

【００４２】

式（２）及び式（３）において、R^3とR^4とが、これらが結合する硫黄原子と共にヘテロ原子を介し又は介することなく互いに結合して環状構造を形成してもよい。つまり、式（２）及び（３）で表される化合物中の硫黄原子を環員として含む環状構造を形成してもよい。この場合、例えば、R^3とR^4が有する炭素原子どうしが化学結合を形成して環状構造が形成され得る。例えば、R^3とR^4が有する末端の炭素原子どうしの共有結合により硫黄原子と共に環状構造を形成することができる。環状構造は、例えば、硫黄原子を含む飽和環である。環状構造が前記硫黄原子の他にヘテロ原子を有する場合は、ヘテロ原子の種類は特に限定されない。

【００４３】

式（２）で表されるスルホキシド化合物の具体例としては、例えば、ジメチルスルホキシド、エチルメチルスルホキシド、メチルｎ－プロピルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジブチルスルホキシド、ジ－ｎ－オクチルスルホキシド、ジドデシルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシドなどが挙げられ、中でも式（２）で表されるスルホキシド化合物は、ジメチルスルホキシドが好ましい。

【００４４】

式（３）で表されるスルホン化合物の具体例としては、例えばトリメチレンスルホン、ヘキサメチレンスルホン、トリメチレンジスルホン、テトラメチレンジスルホン、ヘキサメチレンジスルホン、スルホラン、３－メチルスルホラン、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、メチルｎ－プロピルスルホン、エチルｎ－プロピルスルホン、ジ－ｎ－プロピルスルホン、メチルイソプロピルスルホン、エチルイソプロピルスルホン、ジイソプロピルスルホン、ｎ－ブチルメチルスルホン、ｎ－ブチルエチルスルホン、ｔ－ブチルメチルスルホン、ｔ－ブチルエチルスルホン等が挙げられる。中でも式（３）で表されるスルホン化合物は、スルホラン、３－メチルスルホラン、エチルメチルスルホン、エチルイソプロピルスルホンが好ましく、スルホラン、３－メチルスルホランがより好ましく、スルホランがさらに好ましい。

【００４５】

工程Ａで使用する好ましい錯体は、目的物の収率が高くなりやすいという点で、式（２）で表されるスルホキシド化合物及び三酸化硫黄を有する錯体、及び、式（３）で表されるスルホン化合物及び三酸化硫黄を有する錯体からなる群より選ばれる少なくとも１種である。より具体的には、工程Ａで使用する錯体を構成するルイス塩基は、好ましくはジメチルスルホキシド、スルホラン、３－メチルスルホラン、エチルメチルスルホン及びエチルイソプロピルスルホンからなる群より選ばれる少なくとも１種であり、さらに好ましくはスルホラン、３－メチルスルホラン、エチルメチルスルホン及びエチルイソプロピルスルホンからなる群より選ばれる少なくとも１種であり、特に好ましくはスルホランである。

【００４６】

工程Ａで使用する錯体は１種単独でもよいし、異なる２種以上を使用することもできる。例えば、工程Ａで使用する錯体は、前記スルホキシド化合物及び三酸化硫黄を有する錯体ただ１種のみであってもよいし、前記スルホキシド化合物及び三酸化硫黄を有する錯体を２種以上併用することができる。同様に、工程Ａで使用する錯体は、前記スルホン化合物及び三酸化硫黄を有する錯体ただ１種のみであってもよいし、前記スルホン化合物及び三酸化硫黄を有する錯体を２種以上併用することができる。また、工程Ａで使用する錯体は、スルホキシド化合物及び三酸化硫黄を有する錯体及びスルホン化合物及び三酸化硫黄を有する錯体の両方を含むことができる。

【００４７】

工程Ａで使用する錯体は市販品から入手することができ、あるいは、公知の方法を参考に合成することができる。例えば、スルホランが三酸化硫黄に配位した錯体の場合、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ．１９７６，２６，５１３－５１６を参考に合成することができる。

【００４８】

錯体の製造方法の一例として、ルイス塩基（例えば、式（２）で表されるスルホキシド化合物又は式（３）で表されるスルホン化合物）と、三酸化硫黄とを混合する工程により得ることができる。以下、この工程を「混合工程」と表記する。前記混合工程において、ルイス塩基と三酸化硫黄との混合割合は特に限定されない。例えば、錯体が形成されやすく、その収率が高くなりやすいという点で、三酸化硫黄１モルに対してルイス塩基は０．１～１０モルであることが好ましく、０．２～８モルであることがより好ましく、０．３～６モルであることがさらに好ましい。

【００４９】

前記混合工程においてルイス塩基と、三酸化硫黄とを混合する際、例えば、混合時の温度を０～１００℃とすることができる。また、両者の混合においては、一方を他方に滴下する方法を採用することもできる。混合後、例えば、錯体は白色結晶として得られるので、この白色結晶を適宜の手法で取り出すことにより、錯体を得ることができる。特にルイス塩基としてスルホランを採用する場合は、前記混合工程を含む製造方法によって錯体を得ることが好ましい。なお、錯体の形成の有無は、例えば、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルから判断することができる。

【００５０】

工程Ａで使用する錯体を別途合成して入手する場合、斯かる錯体の合成は工程Ａにおけるアルカンスルホン酸化合物と錯体との反応の前にあらかじめ合成を行って錯体を単離し、単離した錯体を工程Ａの反応に使用することができる。あるいは、あらかじめ合成した錯体は必ずしも単離することなく、錯体の合成で得られた反応物をそのまま錯体として工程Ａにおける前記反応に使用することができる。

【００５１】

（工程Ａにおける反応）

工程Ａでは、前記少なくとも１種のアルカンスルホン酸化合物と、前記少なくとも１種の錯体とを反応する。

【００５２】

工程Ａの反応で使用する錯体の使用量は、目的物であるアルカンジスルホン酸化合物の収率が高くなりやすいという点で、アルカンスルホン酸化合物１モルに対して０．１モル以上であることが好ましく、０．２モル以上であることがより好ましく、０．３モル以上であることがさらに好ましい。また、工程Ａの反応で使用する錯体の使用量は、より経済的であるという点で、アルカンスルホン酸化合物１モルに対して１０モル以下であることが好ましく、８モル以下であることがより好ましく、６モル以下であることがさらに好ましい。ここでいう「アルカンスルホン酸化合物１モル」は、アルカンスルホン酸化合物を２種以上使用する場合は、それらの総量が１モルであることを意味する。

【００５３】

工程Ａの反応では、例えば、反応容器に前記アルカンスルホン酸化合物と、前記錯体とを含む原料Ａを収容し、その反応容器内で反応を行うことができる。この場合、原料Ａは、必要に応じて溶媒に溶解又は分散することもできる。溶媒を使用する場合、その使用量は特に限定されず、例えば、前記アルカンスルホン酸化合物の総量１００質量部に対して１５００質量部以下とすることができ、１０００質量部以下であることが好ましい。

【００５４】

原料Ａを溶媒に溶解又は分散させる場合、使用できる溶媒は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択することができる。斯かる溶媒としては、例えば、炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アミド系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒、スルホン系溶媒、硫酸等が挙げられる。炭化水素系溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、デカン等が挙げられる。ハロゲン系溶媒としては、例えばジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン等が挙げられる。エーテル系溶媒としては、例えばジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル等が挙げられる。ケトン系溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エステル系溶媒としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。アミド系溶媒としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等が挙げられる。ニトリル系溶媒としては、例えばアセトニトリル等が挙げられる。スルホキシド系溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド等が挙げられる。スルホン系溶媒としては、例えばエチルメチルスルホン、エチルイソプロピルスルホン、スルホラン、３－メチルスルホラン等が挙げられる。

【００５５】

また、錯体を前述のようにルイス塩基と三酸化硫黄との反応により合成する場合、前記ルイス塩基を三酸化硫黄に対して過剰に使用して、三酸化硫黄と錯形成をせずに残存した遊離のルイス塩基を、実質的に工程Ａの反応における溶媒として用いてもよい。従って、過剰量のルイス塩基を三酸化硫黄と反応させて錯体を合成した場合は、得られた反応物を生成することなく、そのまま工程Ａの反応で使用する錯体として適用することができ、残存するルイス塩基は、工程Ａの反応における溶媒としての役割を果たすことができる。特にルイス塩基として、スルホランを過剰量使用した場合は、残存するスルホランは工程Ａ

の反応用溶媒として兼用することが好ましい。

【００５６】

工程Ａで使用する原料Ａは、溶媒以外に他の添加剤等が含まれてもよいし、あるいは、原料Ａは、前記アルカンスルホン酸化合物と、錯体のみであってもよく、さらには、原料Ａは、前記アルカンスルホン酸化合物と、錯体と、溶媒のみであってもよい。

【００５７】

工程Ａの反応で使用する反応容器の種類は特に限定されず、例えば、公知の反応容器を広く採用することができる。

【００５８】

工程Ａで行う反応条件も特に限定されない。例えば、工程Ａで行う反応温度は特に限定されず、仕込みの原料種、仕込み量等の条件に応じ、適宜設定することができる。例えば、反応温度は０～２００℃とすることができ、目的物の収率が高くなりやすいという点で、５０～１８０℃であることが好ましく、８０～１７０℃であることがより好ましく、１００～１６０℃であることがさらに好ましい。反応時間は反応温度に応じて適宜設定することができ、例えば、１～４８時間程度とすることができる。

【００５９】

工程Ａの反応おいて、反応温度を調節する方法も特に限定されず、例えば、前記原料Ａが収容した反応容器を加熱することで、適宜の反応温度に設定することができる。

【００６０】

反応は、攪拌機等で原料Ａを攪拌しながら行うことができる。また、反応は、すべての原料を順不同に反応容器に仕込んでから、所定の温度に維持して行うことができる。あるいは、反応は、いずれかの原料を滴下しながら行ってもよい。

【００６１】

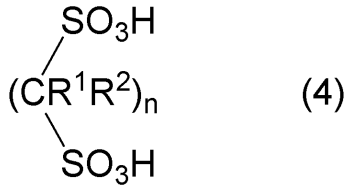
工程Ａの反応は、加圧下、減圧下及び大気圧下のいずれの条件下で行うこともできる。また、工程Ａの反応は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うこともできる。反応は、不活性ガスを吹き込みながら行うこともできる。

【００６２】

工程Ａの反応によって、目的物であるアルカンジスルホン酸化合物が生成する。このアルカンジスルホン酸化合物は、下記一般式（４）で表される化合物である。

【００６３】

【化８】



(4)

【００６４】

ここで、式（４）中、R^1、R^2及びｎはそれぞれ、前記式（１）におけるR^1、R^2及びｎと同じである。

【００６５】

式（４）で表されるアルカンジスルホン酸化合物の具体例としては、例えば、メタンジスルホン酸（R^1＝R^2＝Ｈ、ｎ＝１）、エタンジスルホン酸（R^1＝CH_3、R^2＝Ｈ、ｎ＝１）、１－プロパンジスルホン酸（R^1＝CH_2CH_3、R^2＝Ｈ、ｎ＝１）、２－プロパンジスルホン酸（R^1＝R^2＝CH_3、ｎ＝１）、１－ブタンジスルホン酸（R^1＝R^2＝Ｈ、ｎ＝４）等を挙げることができる。

【００６６】

工程Ａで得られたアルカンジスルホン酸化合物は、従来公知の精製操作及び単離操作によって単離することができ、その方法は特に限定されるものではない。例えば、工程Ａの反応後に得られる反応液から溶媒等を用いて抽出して洗浄し、その後に晶析する方法等に

よって、工程Ａで得られたアルカンジスルホン酸化合物を単離することができる。得られたアルカンジスルホン酸化合物を別の反応の原料として用いる場合には、必ずしも単離する必要はなく、アルカンジスルホン酸化合物を含む前記反応液を直接、その後の反応に用いることができる。例えば、工程Ａで得られたアルカンジスルホン酸化合物は、メチレンジスルホネート化合物を製造するための原料として使用することができる。

【００６７】

通常、三酸化硫黄を使用するアルカンジスルホン酸化合物の製造では、三酸化硫黄とアルカンスルホン酸化合物との反応が起こりにくいので、アルカンジスルホン酸化合物の収率は低い。これに対し、工程Ａのように、アルカンスルホン酸化合物を、ルイス塩基－三酸化硫黄（SO_3）錯体（例えば、ルイス塩基がSO_3に配位した錯体）と反応させる場合、斯かる錯体中の三酸化硫黄はアルカンスルホン酸化合物と効率よく反応するため、生成するアルカンジスルホン酸化合物の収率が向上する。

【００６８】

本開示は、本明細書に説明した構成要件を任意の組み合わせを全て包含する。また、上述した本開示の各実施形態について説明した各種特性（性質、構造、機能等）は、本開示に包含される主題を特定するにあたり、どのように組み合わせられてもよい。すなわち、本開示には、本明細書に記載される組み合わせ可能な各特性のあらゆる組み合わせからなる主題が全て包含される。

【実施例】

【００６９】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の態様に限定されるものではない。

【００７０】

［製造例１］

撹拌機、冷却管、温度計及び滴下ロートを備えた四つ口フラスコに、ルイス塩基としてスルホラン３６．１ｇ（０．３０モル）を仕込み、そこへ三酸化硫黄１２．０ｇ（０．１５モル）を３０分かけて滴下して混合液を得た後、該混合液を６０℃まで昇温し、この温度で混合液を３０分間撹拌した。得られた反応液を２０℃まで冷却し、そのまま１時間撹拌した後、析出した白色結晶を乾燥窒素雰囲気で濾別し、その後、ジクロロメタンで洗浄した。得られたウェット体を乾燥窒素雰囲気で乾燥させることにより、ルイス塩基及び三酸化硫黄からなる錯体２０．１ｇ（０．１０モル）を得た。この錯体がスルホラン－三酸化硫黄錯体であることは、下記に示す^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析結果から判断できた。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：２．２８（４Ｈ），３．１７（４Ｈ）

なお、比較として遊離のスルホランの^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析の結果は、

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_3$）δ（ｐｐｍ）：２．２３（４Ｈ），３．０４（４Ｈ）であった。

【００７１】

（実施例１）

撹拌機、冷却管、温度計及び滴下ロートを備えた四つ口フラスコに、原料Ａとして、製造例１で得られたスルホラン－三酸化硫黄錯体４０．１ｇ（０．２０モル）及びメタンスルホン酸１９．２ｇ（０．２０モル）を仕込んだ。フラスコ内の原料Ａを撹拌しつつ、１５０℃まで昇温し、この温度で反応を５時間続けることで反応液を得た。得られた反応液を適量採取してイオンクロマトグラフィー分析を行い、この分析で得られたピークの面積値に基づき、仕込みのメタンスルホン酸を基準として生成物である式（４）で表されるメタンジスルホン酸（R^1及びR^2が水素原子であり、ｎが１である化合物）の生成収率を算出した。その結果、得られたメタンジスルホン酸の生成収率は７５ｍｏｌ％であった。

【００７２】

（実施例２）

原料Ａの調製において、スルホラン－三酸化硫黄錯体の使用量を８０．１ｇ（０．４０

モル）に変更したこと以外は実施例１と同様の手順によって式（４）で表されるメタンジスルホン酸（R^1及びR^2が水素原子であり、ｎが１である化合物）を製造し、生成収率を算出した。その結果、得られたメタンジスルホン酸の生成収率は８２ｍｏｌ％であった。

【００７３】

（比較例１）

攪拌機、冷却管、温度計及び滴下ロートを備えた四つ口フラスコに、メタンスルホン酸１９．２ｇ（０．２０モル）及び三酸化硫黄１６．０ｇ（０．２０モル）からなる原料を仕込んだ。フラスコ内の原料を攪拌しつつ、１５０℃まで昇温し、この温度で反応を５時間続けることで反応液を得た。得られた反応液を適量採取してイオンクロマトグラフィー分析を行い、この分析で得られたピークの面積値に基づき、仕込みのメタンスルホン酸を基準として生成物である式（４）で表されるメタンジスルホン酸（R^1及びR^2が水素原子であり、ｎが１である化合物）の生成収率を算出した。その結果、得られたメタンジスルホン酸の生成収率は４０ｍｏｌ％であった。

【００７４】

以上の結果から、各実施例で行われた製造方法によれば、工程Ａを含むことで良好に反応を進行させることができ、高い生成収率で目的物である式（４）で表されるメタンジスルホン酸を得ることができることがわかった。すなわち、本発明に係る製造方法によれば、アルカンジスルホン酸化合物を高い収率で、容易かつ安価に製造することが可能であり、工業的に有利であることが実証された。

フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許第０２８４２５８６（ＵＳ，Ａ）
中国特許出願公開第１０８８４０８５２（ＣＮ，Ａ）
特開昭５４－０９８７３８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－１０６８１９（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０９６０４９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ ３０３／０６
Ｃ０７Ｃ ３０９／０５