

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5930930号
(P5930930)

(45) 発行日 平成28年6月8日 (2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日 (2016.5.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 303/08	(2006.01)	C O 7 C 303/08
C O 7 C 303/02	(2006.01)	C O 7 C 303/02
C O 7 C 309/05	(2006.01)	C O 7 C 309/05
C O 7 C 309/80	(2006.01)	C O 7 C 309/80
C O 7 D 327/02	(2006.01)	C O 7 D 327/02

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2012-209286 (P2012-209286)
 (22) 出願日 平成24年9月24日 (2012.9.24)
 (65) 公開番号 特開2014-62076 (P2014-62076A)
 (43) 公開日 平成26年4月10日 (2014.4.10)
 審査請求日 平成27年8月26日 (2015.8.26)

(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
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 村上 真耶
 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 小野塚 智洋
 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 藤田 浩司
 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

最終頁に続く

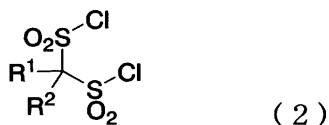
(54) 【発明の名称】 メチレンジスルホニルクロライド化合物、メチレンジスルホン酸化合物およびメチレンジスルホネート化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(2)：

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基を示す。)

で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させ、極性有機溶媒存在中で脱水する工程を含む、

式(3)：

【化2】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式(2)における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

で表されるメチレンジスルホン酸化合物の製造方法。

【請求項 2】

式 (1) :

【化 3】

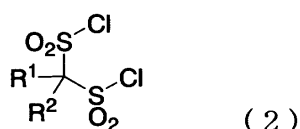


(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。) 10

で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させて、

式 (2) :

【化 4】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (1) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。) 20

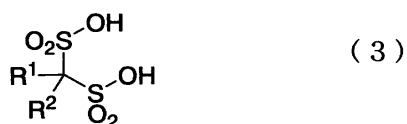
で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程、及び

前記工程で得られたメチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させ、極性有機溶媒存在中で脱水する工程を含む、

請求項 1 に記載の

式 (3) :

【化 5】



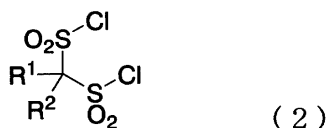
(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (1) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。) 30

で表されるメチレンジスルホン酸化合物の製造方法。

【請求項 3】

式 (2) :

【化 6】



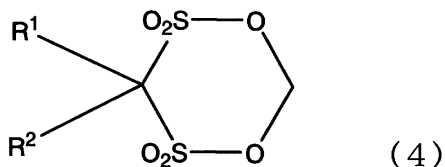
(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。) 40

で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させ、極性有機溶媒存在中で脱水する工程、及び

さらに、脱水剤、並びに、ホルムアルデヒド、トリオキサン、及びパラホルムアルデヒドからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を加え、反応させる工程、を含む、

式 (4) :

【化 7】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (2) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

で表されるメチレンジスルホネート化合物の製造方法。

【請求項 4】

10

式 (1) :

【化 8】



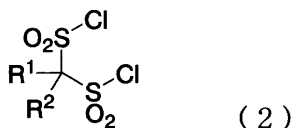
(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させて、

20

式 (2) :

【化 9】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (1) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程、

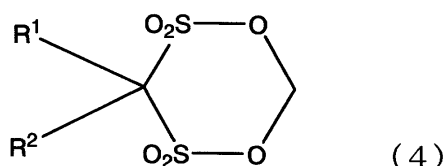
当該メチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させ、極性有機溶媒存在中で脱水する工程、及び

30

さらに、脱水剤、並びに、ホルムアルデヒド、トリオキサン、及びパラホルムアルデヒドからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を加え、反応させる工程、を含む、請求項 3 に記載の

式 (4) :

【化 10】



40

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (2) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

で表されるメチレンジスルホネート化合物の製造方法。

【請求項 5】

式 (1) で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させて、式 (2) で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程において、式 (1) で表されるカルボン酸に対する三塩化ホスホリルの仕込みモル比が 7 ~ 15 である、

請求項 2 又は 4 に記載の方法。

50

【請求項 6】

式 (1) :

【化 1 1】



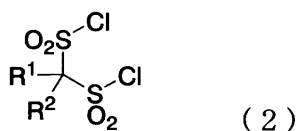
(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

10

で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させて、

式 (2) :

【化 1 2】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (1) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程を含み、

20

当該工程において、式 (1) で表されるカルボン酸に対する三塩化ホスホリルの仕込みモル比が 7 ~ 15 である、

式 (2) で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を製造する方法。

【請求項 7】

式 (1) で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させて、式 (2) で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程が、三塩化ホスホリルとクロロスルホン酸を混合した後に、さらに式 (1) で表されるカルボン酸を混合して反応させて、式 (2) で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程であって、

三塩化ホスホリルとクロロスルホン酸との混合時の温度が 0 ~ 20 である、

30

請求項 2、4、5 又は 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メチレンジスルホン酸化合物の製造方法に関する。より詳細には、本発明は、メチレンジスルホニルクロライド化合物を用いたメチレンジスルホン酸化合物の製造方法に関する。またさらに、本発明は、メチレンジスルホン酸化合物の前駆体であるメチレンジスルホニルクロライド化合物の製造方法、およびメチレンジスルホン酸化合物を用いたメチレンジスルホネート化合物の製造方法、にも関する。

【背景技術】

40

【0002】

メチレンジスルホン酸化合物は、動物の白血病治療薬の医薬品等や二次電池用電解液の添加剤等、様々な分野で有用なメチレンジスルホネート化合物を合成するための中間体として知られている。

【0003】

メチレンジスルホン酸化合物の製造方法としては、ジハロゲン化メチレンのスルホン化が知られている。例えば、亜硫酸ナトリウム水溶液にヨウ化カリウム、テトラブチルアンモニウムブロマイド存在下でジブロモメタンを反応させることによりメチレンジスルホン酸化合物を製造する方法 (特許文献 1) 等がある。また、チオ酢酸アルキルエステルの加水分解により製造する方法 (非特許文献 2) 等が知られている。その他に、アルカンジス

50

ルホニルハライドに、過剰量の水を加えることでアルカンジスルホン酸の水和物を得る方法や、アルカンジスルホン酸の水和物を脱水剤（塩化チオニル）により脱水する方法が知られている（特許文献２）。

【０００４】

また、メチレンジスルホニルクロライド化合物の製造方法としては、特定のカルボン酸と、クロロスルホン酸と、三塩化ホスホニルとを反応させて製造する方法等が知られている（特許文献３）。

【０００５】

非特許文献１の方法によると、反応途中で不溶性の副生成物が生じる。これにより原料の攪拌不良や装置の目詰まりなどが起こるため、工業的にメチレンジスルホニルクロライド化合物を製造するのは困難である。

10

【０００６】

また、メチレンジスルホン酸化合物の製造方法は、特許文献２等の方法によると、高価な触媒を用いる必要があることから製造コストが高くなり、経済的でない。さらに、非特許文献２の方法によると、容易にメチレンジスルホン酸化合物を取得することができる。しかし、原料であるチオ酢酸アルキルエステルを合成する際に悪臭物質であるチオ酢酸を用いる必要があることから十分な防臭対策を施す必要がある等、装置や設備が複雑になり、高度の反応操作が求められる場合がある。

【０００７】

一方で、メチレンジスルホニルクロライド化合物に、過剰量の水を加えることでメチレンジスルホン酸化合物を製造する方法においては、反応終了時に反応液中に存在する水を除去しなければならない。しかしながら、得られたアルキルジスルホン酸は水と水素結合を形成するため、脱水が非常に困難である。そのため、特許文献２には、塩化チオニルを添加することで、メチレンジスルホン酸を脱水する方法が報告されているが、大過剰の塩化チオニルを用いる必要があり、また、水と塩化チオニルとを反応させる工程が増えるため、工業的ではない。

20

【０００８】

以上のように、従来の方法では、メチレンジスルホニルクロライド化合物、及び、メチレンジスルホニルクロライド化合物を用いたメチレンジスルホン酸化合物を、工業的に製造する際に適用しにくいものであった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】米国特許第２００６／０１５５１４２号明細書

【特許文献２】特開２００５－３３６１５５号公報

【特許文献３】特開２００６－２０６５１５号公報

【特許文献４】ＷＯ２００７／１２５７３６

【非特許文献】

【００１０】

【非特許文献１】ＢＩＯＯＲＧＡＮＩＣ　ＣＨＥＭＩＳＴＲＹ　２４，２４２－２５０（１９９６）

40

【非特許文献２】Ｊ．Ｍｅｄ．Ｃｈｅｍ．，２００２，４５（３），ｐ５６７－５８３

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明は、メチレンジスルホニルクロライド化合物、及び、メチレンジスルホニルクロライド化合物を用いて得られるメチレンジスルホン酸化合物を、効率よく製造することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

50

本発明者らは、メチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させてメチレンジスルホン酸化合物を生成した後、極性有機溶媒を加えて脱水することで効率的に過剰な水を除去でき、その結果、効率的にメチレンジスルホン酸化合物を得られることを見出し、さらに改良を重ねて本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 3 】

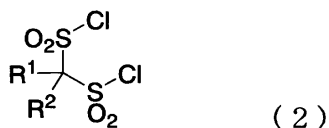
すなわち、本発明は例えば以下の項に記載の主題を包含する。

項 1 .

式 (2) :

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 5 】

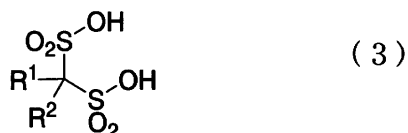
(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させ、極性有機溶媒存在中で脱水する工程を含む、

式 (3) :

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



20

【 0 0 1 7 】

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (2) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

で表されるメチレンジスルホン酸化合物の製造方法。

30

項 2 .

式 (1) :

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



【 0 0 1 9 】

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

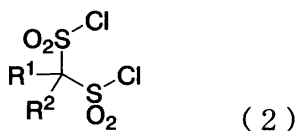
40

で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させて、

式 (2) :

【 0 0 2 0 】

【 化 4 】



【 0 0 2 1 】

50

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (1) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程、及び
前記工程で得られたメチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させ、極性有機溶媒存在中で脱水する工程を含む、

項 1 に記載の

式 (3) :

【0022】

【化5】



10

【0023】

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (1) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

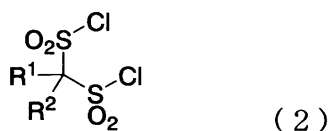
で表されるメチレンジスルホン酸化合物の製造方法。

項 3 .

式 (2) :

【0024】

【化6】



20

【0025】

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させ、極性有機溶媒存在中で脱水する工程、及び

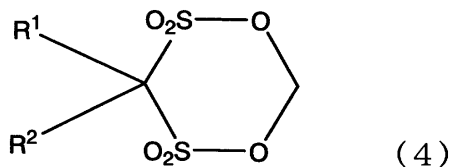
30

さらに、脱水剤、並びに、ホルムアルデヒド、トリオキサン、及びパラホルムアルデヒドからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を加え、反応させる工程、を含む、

式 (4) :

【0026】

【化7】



40

【0027】

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (2) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

で表されるメチレンジスルホネート化合物の製造方法。

【0028】

項 4 .

式 (1) :

【0029】

【化 8】



【 0 0 3 0 】

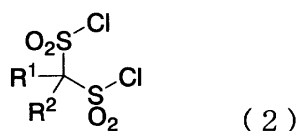
(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させて、
式 (2) :

10

【 0 0 3 1 】

【化 9】



【 0 0 3 2 】

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (1) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

20

で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程、

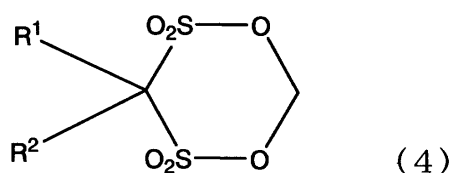
当該メチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させ、極性有機溶媒存在中で脱水する工程、及び

さらに、脱水剤、並びに、ホルムアルデヒド、トリオキサン、及びパラホルムアルデヒドからなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を加え、反応させる工程、を含む、
項 3 に記載の

式 (4) :

【 0 0 3 3 】

【化 10】



30

【 0 0 3 4 】

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (2) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

で表されるメチレンジスルホネート化合物の製造方法。

項 5 .

式 (1) で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させて、式 (2) で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程において、式 (1) で表されるカルボン酸に対する三塩化ホスホリルの仕込みモル比が 7 ~ 15 である、

40

項 2 又は 4 に記載の方法。

項 6 .

式 (1) :

【 0 0 3 5 】

【化 1 1】



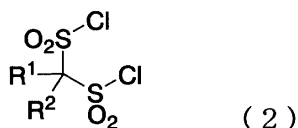
【 0 0 3 6】

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子の一部がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。)

で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させて、
式 (2) :

【 0 0 3 7】

【化 1 2】



【 0 0 3 8】

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式 (1) における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。)

で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程を含み、

当該工程において、式 (1) で表されるカルボン酸に対する三塩化ホスホリルの仕込みモル比が 7 ~ 15 である、

式 (2) で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を製造する方法。

項 7 .

式 (1) で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させて、式 (2) で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程が、

三塩化ホスホリルとクロロスルホン酸を混合した後に、さらに式 (1) で表されるカルボン酸を混合して反応させて、式 (2) で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物を得る工程であって、

三塩化ホスホリルとクロロスルホン酸との混合時の温度が 0 ~ 20 である、

項 2、4、5 又は 6 に記載の方法。

【発明の効果】

【 0 0 3 9】

本発明によれば、メチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させ、極性有機溶媒存在中で脱水することにより、水分含量の低いメチレンジスルホン酸化合物を、高い収率で製造することができる。また、メチレンジスルホニルクロライド化合物の製造にあたり、カルボン酸に対する三塩化ホスホリルの仕込みモル比を 7 ~ 15 とすることにより、メチレンジスルホニルクロライド化合物を、高い収率で取得することができる。このため、工業的に有利である。

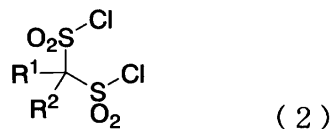
【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 4 0】

本発明は、式 (2) :

【 0 0 4 1】

【化 1 3】



【 0 0 4 2】

で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させ、極性有機溶媒存在中で脱水する工程を含む、

式(3)：

【0043】

【化14】



【0044】

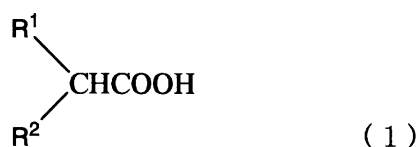
で表されるメチレンジスルホン酸化合物の製造方法に係る。なお、式(2)、式(3)及び後述する式(4)中の R^1 及び R^2 は、後述する式(1)中の R^1 及び R^2 と同じ原子又は基を示す。すなわち、式(2)、式(3)及び後述する式(4)中の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4(1、2、3又は4)のアルキル基を示す。前記炭素数1～4のアルキル基は、直鎖又は分岐鎖であってよい。具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、イソプロピル基が好ましく例示される。上記の通り、当該アルキル基の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子は好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、より好ましくは塩素原子である。また、置換される水素原子数は、好ましくは1、2、3、又は4個であり、より好ましくは1又は2個である。中でも R^1 が水素であることが好ましい。 R^1 が水素である場合、 R^2 としては、水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基が好ましい。また、直鎖のアルキル基であることが好ましい。中でも、炭素数1～4の直鎖のアルキル基がより好ましく、置換のない炭素数1～4の直鎖のアルキル基が特に好ましい。

【0045】

式(2)で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物の好ましい製造方法の一例として、特定のカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させて当該メチレンジスルホニルクロライド化合物を得る製造方法が挙げられる。特に、前記カルボン酸と三塩化ホスホリルの仕込みモル比を7～15とする製造方法が好ましく挙げられる。当該特定のカルボン酸は、次の式(1)で表されるカルボン酸である。

【0046】

【化15】



【0047】

式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、または水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4(1、2、3又は4)のアルキル基を示す。

【0048】

前記炭素数1～4のアルキル基は、直鎖又は分岐鎖であってよい。具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、イソプロピル基が好ましく例示される。上記の通り、当該アルキル基の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子は好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、より好ましくは塩素原子である。また、置換される水素原子数は、好ましくは1、2、3又は4個であり、より好ましくは1又は2個である。

【0049】

中でも R^1 が水素であることが好ましい。 R^1 が水素である場合、 R^2 としては、水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基が好ましい。また

、直鎖のアルキル基であることが好ましい。中でも、炭素数 1 ~ 4 の直鎖のアルキル基がより好ましく、置換のない炭素数 1 ~ 4 の直鎖のアルキル基が特に好ましい。

【 0 0 5 0 】

前記式 (1) のカルボン酸の具体例としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、イソ酪酸等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、酢酸、プロピオン酸、酪酸であることが好ましい。これらのカルボン酸を使用することで、高収率でメチレンジスルホン酸化合物を得ることが出来る。

【 0 0 5 1 】

当該製造方法においては、前記式 (1) で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させる際に、該カルボン酸に対する三塩化ホスホリルの仕込みモル比を好ましくは 7 ~ 15 とすることにより不溶性の副生成物 (ポリマー化合物) の生成を効率よく抑制することができる。

10

【 0 0 5 2 】

限定的な解釈を望むものではないが、これは、前記式 (1) で表されるカルボン酸に対する三塩化ホスホリルの仕込み量を、特にモル比で 7 ~ 15 にすることにより、反応後の反応液中に存在する未反応の前記式 (1) のカルボン酸、三塩化ホスホリル、及びクロロスルホン酸、並びに、メチレンジスルホニルクロライド化合物、反応により副生する化合物の組成比が、不溶性の副生成物 (ポリマー化合物) の生成を抑制するために好適な値となるためと考えられる。

【 0 0 5 3 】

20

また、下述するように、三塩化ホスホリルとクロロスルホン酸を混合すると発熱が起こるが、当該発熱により反応系の温度が急激に上がると不溶性の副生成物が生じやすくなると考えられ、このため、上記モル比に加え、三塩化ホスホリルとクロロスルホン酸の混合時の温度管理によっても、不溶性の副生成物 (ポリマー化合物) の生成を好ましく抑制することができると考えられる。

【 0 0 5 4 】

前記仕込みモル比 (7 ~ 15) は、より好ましくは 8 ~ 12 であり、さらに好ましくは 8 ~ 10 である。モル比が、7 以上である場合、不溶性の副生成物 (ポリマー化合物) の生成が好ましく抑制され得る。15 以下である場合、より効率的に反応が進行し、収率がより向上し得る。

30

【 0 0 5 5 】

また、特に限定されないが、当該製造方法において、クロロスルホン酸の使用割合 (仕込みモル比) は、カルボン酸 1 モルに対して、1 . 9 ~ 3 であることが好ましく、2 ~ 2 . 2 であることがより好ましい。

【 0 0 5 6 】

前記式 (1) で表されるカルボン酸、三塩化ホスホリル、及び、クロロスルホン酸を反応させる方法は、特に限定されないが、例えば、まず三塩化ホスホリルとクロロスルホン酸を混合した後に、該カルボン酸を混合 (好ましくは添加) する方法等が挙げられる。なお、三塩化ホスホリルとクロロスルホン酸を混合する際には、希釈熱等により発熱するので、安全性の観点等からクロロスルホン酸を三塩化ホスホリルへ滴下する方法が好ましい。混合 (好ましくは滴下) する際の温度としては、0 ~ 20 であることが好ましい。混合にかかる時間 (好ましくは滴下時間) は 0 . 5 ~ 3 時間で滴下することが好ましい。なお、上記の通り、当該混合により発熱があるが、発熱したとしても混合中の温度は 0 ~ 20 の範囲内であることが好ましい。また、三塩化ホスホリルとクロロスルホン酸との混合液に該カルボン酸を添加する際には、該カルボン酸を当該混合液へ滴下する方法が好ましい。滴下する温度としては、0 ~ 20 であることが好ましい。滴下時間は例えば 0 . 5 ~ 3 . 0 時間で滴下することが好ましい。ゆっくりと滴下することで、発熱を抑制することができる。一括添加をした場合には反応液の温度が急激に上昇し、不溶性の副生成物 (ポリマー化合物) の生成の原因となる物質を増やすおそれがある。

40

【 0 0 5 7 】

50

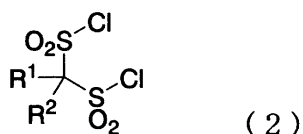
前記原料の混合後、混合液を加熱し反応させる。加熱温度としては、70～140 程度とすることが好ましく、90～120 程度とすることがより好ましい。反応時間は、特に限定されないが、通常、10～20時間程度である。

【0058】

かくして、式(2)で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物が得られる。

【0059】

【化16】



10

【0060】

式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式(1)における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。

【0061】

式(2)のメチレンジスルホニルクロライド化合物の具体例としては、例えば、メタンジスルホニルクロライド、エタン-1, 1-ジスルホニルクロライド、プロパン-1, 1-ジスルホニルクロライド、ブタン-1, 1-ジスルホニルクロライド、2-メチル-プロパン-1, 1-ジスルホニルクロライド等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、メタンジスルホニルクロライド、エタン-1, 1-ジスルホニルクロライド、プロパン-1, 1-ジスルホニルクロライドが挙げられる。

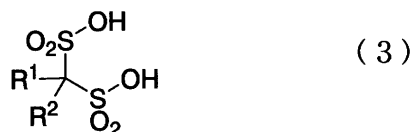
20

【0062】

式(2)で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させ、極性有機溶媒存在中で脱水することにより、メチレンジスルホン酸化合物を効率的に得ることができる。なお、得られるメチレンジスルホン酸化合物は、上記の通り、式(3)で表されるメチレンジスルホン酸化合物である。

【0063】

【化17】



30

【0064】

式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ式(1)における、 R^1 及び R^2 と同じ原子または基を示す。

【0065】

水の使用割合(仕込み量)としては、特に限定されないが、メチレンジスルホニルクロライド化合物に対して過剰量存在することが好ましい。例えば、前記メチレンジスルホニルクロライド化合物1モルに対して、10～40モルであることが好ましく、20～30モルであることがより好ましい。水が過剰に存在することで、効率的に反応が進行し、高収率でメチレンジスルホン酸化合物を得ることが出来る。水の仕込みモル比が10モル以上の場合には、原料が未反応のままとなるおそれがより低減される。また、40モル以下の場合には過剰に存在する水の除去が困難となるおそれがより低減される。

40

【0066】

メチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させる際の反応温度としては、60～100 とすることが好ましく、95～100 とすることがより好ましい。

【0067】

式(2)で表されるメチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させることにより、式(3)で表されるメチレンジスルホン酸化合物が生成される。

【0068】

50

なお、式(3)で表されるメチレンジスルホン酸化合物は、水存在下では、通常水分子と水素結合を形成していると考えられている。上記の製造方法では過剰量の水と反応させているため、得られるメチレンジスルホン酸化合物は水分子と水素結合を形成していると考えられる。この状態をメチレンジスルホン酸化合物の水和物が形成されると表記することもあるが、本明細書では、メチレンジスルホン酸化合物中に水が存在すると記載する。

【0069】

メチレンジスルホン酸化合物中の水は、特に、下述する工程によりメチレンジスルホネート化合物を合成する反応において、脱水縮合反応を阻害するおそれがある。したがって、本発明にかかるメチレンジスルホン酸化合物は、下述する工程によりメチレンジスルホネート化合物を合成する際には、できるだけ水を除くことが望ましい。特に限定はされないが、メチレンジスルホン酸化合物中の水の含量は約3質量%以下にすることが好ましい。より好ましくは2質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下、よりさらに好ましくは0.5質量%以下である。

【0070】

しかしながら、通常メチレンジスルホン酸化合物は、水分子と水素結合を形成していることから、水の含量を約3質量%以下にすることは通常困難である。例えば、トルエン等の溶媒を添加し、共沸させた場合にも水分含量は低くならない。また、高温(120程度)にすることで水を除去させようとした場合には、高温により、メチレンジスルホン酸化合物が分解し、不純物が生成するおそれがある。

【0071】

本発明においては、得られたメチレンジスルホン酸化合物を極性有機溶媒存在中で脱水することによって、効率的に、水分含量を低くできる。限定的な解釈を望むものではないが、これは、メチレンジスルホン酸化合物と水素結合している水分子が極性有機溶媒に置換され、水が反応系外に出て行きやすくなるためと考えられる。

【0072】

前記極性有機溶媒としては、非プロトン性極性有機溶媒が好ましく、具体的にはジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルピロリジン、ジメチルホルムアミド等が好ましく例示される。これらの中でも、スルホランが好ましい。極性有機溶媒は、本発明の効果を損なわない限り、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0073】

前記極性有機溶媒は、例えば、下述する工程によりメチレンジスルホネート化合物を合成する際の反応溶媒としても用いることができる。従って、水を除去した後、極性有機溶媒を蒸留除去する必要がなく、引続き、メチレンジスルホネート化合物の合成が可能となる。

【0074】

前記極性有機溶媒の使用量としては、メチレンジスルホニルクロライド化合物1モルに対して、3~10モル程度であることが好ましく、5~7モル程度であることがより好ましい。3モル程度以上である場合、好ましく水が置換され、水含量を効率よく低下させることができる。10モル程度以下である場合、溶媒の除去がより容易であり、より効率的にメチレンジスルホン酸化合物の取得ができる。

【0075】

前記極性有機溶媒の添加方法としては、特に限定されない。メチレンジスルホニルクロライド化合物と水を反応させる前に混合しても、反応終了後の反応液に添加してもよい。好ましくは、反応終了後の反応液から減圧留去等により水をある程度(例えば水分含量17質量%程度になるまで)留去した後に、添加する方法が、作業効率の観点等から好ましい。

【0076】

極性有機溶媒を添加した後、脱水することにより、通常の方法に比べ、水の含量を大幅に減少させることができる。特に、水の含量を約3質量%以下にする方法としては、限定されないが、極性有機溶媒を添加した反応液の温度が0~80の範囲において、例えば

10

20

30

40

50

、減圧留去、乾燥剤による脱水等を行う方法が挙げられる。これらの中でも、減圧留去では、温度が 60 ~ 80 であることが好ましい。温度が 60 以上である場合、水含量をより効率よく低下させることができる。80 以下である場合、反応液中のメチレンジスルホン酸化合物が分解されて純度が低下するおそれが、より低減される。また、減圧度は特に限定されないが、例えば 3 ~ 10 mmHg であることが好ましい。

【0077】

かくして得られたメチレンジスルホン酸化合物から更に公知の方法により、環状のメチレンジスルホネート化合物を合成することができる。

【0078】

当該公知の方法としては、例えば国際公開 WO 2007 / 125736 号パンフレットに記載の方法が好ましく例示できる。具体的には、メチレンジスルホン酸化合物とホルムアルデヒド化合物とを脱水剤の存在下で反応させて、環状のメチレンジスルホネート化合物を合成する方法である。

10

【0079】

以下に、上記方法により得られたメチレンジスルホン酸化合物から更に環状のメチレンジスルホネート化合物を合成する方法の好ましい一態様を詳述する。

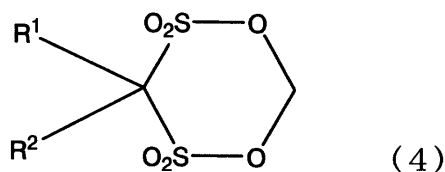
【0080】

上記のようにして、式(3)で表されるメチレンジスルホン酸化合物を極性有機溶媒存在中で脱水した後、反応液にさらに、脱水剤、並びに、ホルムアルデヒド、トリオキサン、及びパラホルムアルデヒドからなる群より選択される少なくとも1種の化合物を加え、反応させることにより、式(4)：

20

【0081】

【化18】



【0082】

で表されるメチレンジスルホネート化合物製造することができる。なお、式(4)中、R¹及びR²は、それぞれ式(1)における、R¹及びR²と同じ原子または基を示す。

30

【0083】

ここで用いる脱水剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、五酸化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン、塩化チオニル、塩化アセチル、無水酢酸等を挙げることができる。これらの中でも、反応性が高い観点から、五酸化リンが好ましい。これらの脱水剤は、1種単独又は2種以上を組み合わせ用いることができる。脱水剤の使用量は、特に限定されないが、メチレンジスルホン酸化合物1モルに対して、好ましくは0.6 ~ 1.0モル、より好ましくは0.8 ~ 3モルである。

【0084】

ホルムアルデヒド、トリオキサン、及びパラホルムアルデヒドからなる群より選択される少なくとも1種の化合物(以下「ホルムアルデヒド化合物」とも呼ぶ)も用いられる。ホルムアルデヒド化合物の使用量は、特に限定されないが、メチレンジスルホン酸化合物1モルに対して、好ましくは0.2 ~ 1.0モル、より好ましくは0.3 ~ 3モルである。

40

【0085】

当該方法においては、反応温度は特に限定はされないが、例えば、好ましくは0 ~ 200、より好ましくは50 ~ 150である。また、反応時間は反応温度により異なるが、例えば0.1 ~ 1.0時間程度である。

【0086】

当該方法の反応は、脱水縮合反応であるため、水が存在すると反応の進行が阻害される。この点、上述の効率的な脱水により水含有量が低減されているため、反応進行が阻害さ

50

れるおそれが小さく有利である。また、当該方法は、式(3)で表されるメチレンジスルホン酸化合物を極性有機溶媒存在中で脱水した後、さらに、脱水剤並びにホルムアルデヒド化合物を加えることで行うことができる。すなわち、極性有機溶媒を除去することなく、引き続き、式(4)で表されるメチレンジスルホネート化合物の合成が可能となる。

【実施例】

【0087】

以下に実施例および比較例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明は、この実施例によってなんら限定されるものではない。

【0088】

実施例 1

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた1 L容の4つ口フラスコに、窒素気流下で三塩化ホスホリル460.0 g(3.00モル)を仕込み氷浴することで5まで冷却した。ここにクロロスルホン酸76.9 g(0.66モル)を滴下ロートにより10に維持しながら30分かけて滴下した。さらに、プロピオン酸22.2 g(0.30モル)を10に維持しながら30分かけて滴下した。次にオイルバスにより反応液を1時間かけて110まで昇温した。反応液を110に保持したまま15時間還流した。反応終了後、反応液から減圧留去により過剰の三塩化ホスホリルを除去した。得られた褐色溶液を120~140 / 2~5 mmHgにて減圧蒸留を行い、初留を分離後、エタン-1,1-ジスルホニルクロライド49.21 g(0.22モル)を取得した。エタン-1,1-ジスルホニルクロライドの収率は、プロピオン酸に対して72.2%であった。

【0089】

実施例 2

実施例1において、三塩化ホスホリル460.0 g(3.00モル)に代えて、三塩化ホスホリル368 g(2.40モル)を用いた以外は実施例1と同様にして、エタン-1,1-ジスルホニルクロライド63.8 g(0.28モル)を取得した。エタン-1,1-ジスルホニルクロライドの収率は、プロピオン酸に対して93.7%であった。

【0090】

実施例 3

実施例1において、三塩化ホスホリル460.0 g(3.00モル)に代えて、三塩化ホスホリルを552.0 g(3.60モル)を用いた以外は実施例1と同様にして、エタン-1,1-ジスルホニルクロライド43.9 g(0.19モル)を取得した。エタン-1,1-ジスルホニルクロライドの収率は、プロピオン酸に対して64.5%であった。

【0091】

参考例 1

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた500 mL容の4つ口フラスコに、窒素気流下で三塩化ホスホリル184.0 g(1.20モル)を仕込み氷浴することで5まで冷却した。ここにクロロスルホン酸76.9 g(0.66モル)を滴下ロートにより10に維持しながら30分かけて滴下した。さらに、プロピオン酸22.2 g(0.30モル)を10に維持しながら30分かけて滴下した。次にオイルバスにより反応液を1時間かけて110まで昇温した。反応液を110に保持したまま5時間還流したところ、反応液中に黒色の粘性不溶物が系内に多量に生成したため、攪拌が困難となった。これにより蒸留操作が行なえず、目的物を取得することができなかった。

【0092】

参考例 2

実施例1において、三塩化ホスホリル184.0 g(1.20モル)に代えて、三塩化ホスホリルを920.0 g(6.00モル)を用いた以外は比較例1と同様にして、エタン-1,1-ジスルホニルクロライド18.19 g(0.08モル)を取得した。エタン-1,1-ジスルホニルクロライドの収率は、プロピオン酸に対して26.7%であった。

【 0 0 9 3 】

以上の各例について、条件と結果を表 1 にまとめた。

【 0 0 9 4 】

【表 1】

	カルボン酸に対する仕込みモル比		反応液の性状	収率 (%)
	三塩化ホスホリル	クロロスルホン酸		
実施例 1	10.0	2.2	微量の不溶物有	72.2
実施例 2	8.0	2.2	不溶物無し	93.7
実施例 3	12.0	2.2	不溶物無し	64.5
参考例 1	4.0	2.2	多量の不溶物有	—
参考例 2	20.0	2.2	不溶物無し	26.7

【 0 0 9 5 】

実施例 4

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた 200 mL 容の 4 つ口フラスコに、水 45.4 g (2.52 モル) を仕込み 10 に冷却した。ここに、実施例 1 と同様の方法で得られたエタン - 1, 1 - ジスルホニルクロライド 22.7 g (0.10 モル) を 0 に維持しながら 1 時間かけて滴下した。次にオイルバスにより 100 に昇温し、8 時間還流した。反応終了後、水分を 60 / 3 mm H g にて 1 時間減圧留去をした。これにより水分含量 17 質量 % の淡黄色のオイルが得られた。さらにここにスルホラン 80.0 g を添加し、80 / 3 mm H g にて 3 時間減圧留去を行い、水分含量 0.1 質量 % のエタン - 1, 1 - ジスルホン酸のスルホラン溶液 96.2 g (0.098 モル) 取得した。エタン - 1, 1 - ジスルホン酸の収率は、エタン - 1, 1 - ジスルホニルクロライドに対して 98.0 % であった。

なお、水分含量はカール・フィッシャー法により求めた。以下の例も同じである。

【 0 0 9 6 】

比較例 1

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた 200 mL 容の 4 つ口フラスコに、水 45.4 g (2.52 モル) を仕込み 10 に冷却した。ここに、エタン - 1, 1 - ジスルホニルクロライド 22.7 g (0.10 モル) を 1 時間かけて滴下した。次にオイルバスにより 100 に昇温し、8 時間還流した。反応終了後、水分を 60 / 3 mm H g にて 1 時間減圧留去をした。これにより水分含量 17 質量 % の淡黄色のオイルが得られた。さらに同じ条件にて、3 時間減圧留去を続けたが、水分含量は 17 質量 % のままであった。

【 0 0 9 7 】

比較例 2

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた 200 mL 容の 4 つ口フラスコに、水 45.4 g (2.52 モル) を仕込み 10 に冷却した。ここに、実施例 1 と同様の方法で得られたエタン - 1, 1 - ジスルホニルクロライド 22.7 g (0.10 モル) を 0 に維持しながら 1 時間かけて滴下した。次にオイルバスにより 100 に昇温し、8 時間還流した。反応終了後、水分を 60 / 3 mm H g にて 1 時間減圧留去をした。これにより水分含量 17 質量 % の淡黄色のオイルが得られた。さらにここにトルエン 80.0 g を添加し、80 / 3 mm H g にて 3 時間減圧留去を行なったが、水分含量は 17 質量 % のままであった。

【 0 0 9 8 】

比較例 3

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを備え付けた 200 mL 容の 4 つ口フラスコに、水 45.4 g (2.52 モル) を仕込み 10 に冷却した。ここに、実施例 1 と同様の方法で得られたエタン - 1, 1 - ジスルホニルクロライド 22.7 g (0.10 モル) を 1 時間かけて滴下した。次にオイルバスにより 100 に昇温し、8 時間還流した。反

応終了後、水分を $60 / 3 \text{ mmHg}$ にて1時間減圧留去をした。これにより水分含量 17 質量%の淡黄色のオイルが得られた。この淡黄色オイルを $140 / 3 \text{ mmHg}$ にてさらに減圧留去を行なったところ、水分含量 2.6 質量%の黒色粘性オイルとなった。

【0099】

実施例 5

攪拌機、冷却管および温度計を備え付けた 300 mL 容の 4 つ口フラスコに窒素気流下、実施例 4 と同様の方法で得られたエタン - 1, 1 - ジスルホン酸のスルホラン溶液 96.2 g (0.098 モル) を仕込み、100 に昇温した。昇温後、パラホルムアルデヒド 4.1 g (0.136 モル) と五酸化ニリン 27.8 g (0.196 モル) を添加し、12 時間保温した。その後、室温まで冷却し、アセトニトリル 78.4 g と水 32.3 g を添加し、分液操作を行なった。分液後、油層を $40 / 3 \text{ mmHg}$ にて3時間減圧濃縮を行った。その後、濃縮液を 5 まで冷却し、水 81.3 g を1時間かけて滴下した。これにより生成した結晶を濾別により取得した。取得した結晶を水、イソプロパノール、及びヘキサンで洗浄し、 $40 / 3 \text{ mmHg}$ にて3時間減圧留去することにより、メチレンエタンジスルホネートの白色結晶 13.0 g (0.06 モル) を取得した。メチレンエタンジスルホネートの収率は、エタン - 1, 1 - ジスルホニルクロライドに対して、65.7 % であった。

【0100】

比較例 4

攪拌機、冷却管および温度計を備え付けた 300 mL 容の 4 つ口フラスコに窒素気流下、比較例 2 と同様の方法で取得した黒色粘性オイル 16.2 g (0.098 モル) とスルホラン 80.0 g を加え、100 に昇温した。昇温後、パラホルムアルデヒド 4.1 g (0.136 モル) と五酸化ニリン 27.8 g (0.196 モル) を添加し、12 時間保温した。この反応液を GC (ガスクロマトグラフィー) 法にて測定した結果、目的物 (エチレン 1, 1 - ジスルホネート) は確認されなかった。

フロントページの続き

審査官 黒川 美陶

(56)参考文献 特開2006-206515(JP,A)
特開2005-336155(JP,A)
特開2006-188449(JP,A)
特開2012-131724(JP,A)
国際公開第2007/125736(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 303/
C07C 309/
C07D 327/