

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

**特許第6147686号
(P6147686)**

(45) 発行日 平成29年6月14日(2017.6.14)

(24) 登録日 平成29年5月26日(2017.5.26)

(51) Int.Cl.

**C07C 319/24 (2006.01)
C07C 321/28 (2006.01)**

F 1

**C07C 319/24
C07C 321/28**

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2014-37675 (P2014-37675)
 (22) 出願日 平成26年2月28日 (2014.2.28)
 (65) 公開番号 特開2015-160833 (P2015-160833A)
 (43) 公開日 平成27年9月7日 (2015.9.7)
 審査請求日 平成29年1月27日 (2017.1.27)

(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 10009841
 弁理士 市川 恒彦
 (72) 発明者 竹内 剛
 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 明見 秀彦
 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 針▲崎▼ 良太
 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】ジフェニルジスルフィドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベンゼンチオールと過酸化水素とを、水と炭化水素溶媒からなる二相系溶媒中において、塩基の存在下に反応させることを特徴とするジフェニルジスルフィドの製造方法。

【請求項 2】

炭化水素溶媒が、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘプタン、トルエン、およびキシレンからなる群より選ばれた少なくとも1種である、請求項1に記載のジフェニルジスルフィドの製造方法。

【請求項 3】

塩基がアルカリ金属炭酸塩である、請求項1または2に記載のジフェニルジスルフィドの製造方法。 10

【請求項 4】

アルカリ金属炭酸塩が炭酸ナトリウムおよび/又は炭酸水素ナトリウムである、請求項3に記載のジフェニルジスルフィドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、農薬、医薬、電子材料等の合成中間体や原体として有用なジフェニルジスルフィドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ジフェニルジスルフィドを含む一般的なジスルフィド化合物の製造方法としては、アルカリで中和したチオール化合物を硫酸と過酸化水素で反応させることにより製造する方法（特許文献1）、チオール化合物を2-(2-メトキシエトキシ)エタノールに溶解し、水酸化ナトリウム存在下、空気を通氣することにより製造する方法（特許文献2）、チオール化合物をアルコールやアセトン等の水溶性有機溶媒に溶解し、過酸化水素水と反応させることにより製造する方法（非特許文献1）等が知られている。

【0003】

しかしながら、特許文献1の製造方法では、大量の硫酸ナトリウムが副生し、廃棄物が多くなるため、工業的に有利な製造方法とはいえない。また、特許文献2の製造方法では、反応に7日程度と長時間を要し、かつ水酸化ナトリウム存在下では相当するスルホン酸化合物を副生し、生成収率が低くなる等の問題があった。さらに、非特許文献1の製造方法では、水溶性有機溶媒と過酸化水素が反応することにより、過酸化物が副生し、ジフェニルジスルフィド化合物中に混入するおそれがある。また、過酸化水素水の水と水溶性有機溶媒が混和し、水溶性有機溶媒を蒸留回収したとしても大量の水が廃液として発生してしまう等、経済性、安全性の観点等から工業的に有利な製造方法とはいえない。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第2024575号明細書

20

【特許文献2】特開平01-165570号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Organic Synthesis, III, 86 (1955)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、農薬、医薬、電子材料等の合成中間体や原体として有用なジフェニルジスルフィドを、工業的に有利な方法で、高収率、高純度で製造することができる製造方法を提供することにある。30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下に示すとおりの、ジフェニルジスルフィドの製造方法に関する。

【0008】

項1. ベンゼンチオールと過酸化水素とを、水と炭化水素溶媒からなる二相系溶媒中に

おいて、塩基の存在下に反応させることを特徴とするジフェニルジスルフィドの製造方法

。

【0009】

項2. 炭化水素溶媒が、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘプタン、トルエン、およびキシレンからなる群より選ばれた少なくとも1種である、項1に記載のジフェニルジスルフィドの製造方法。40

【0010】

項3. 塩基がアルカリ金属炭酸塩である、項1または2に記載のジフェニルジスルフィドの製造方法。

【0011】

項4. アルカリ金属炭酸塩が炭酸ナトリウムおよび/又は炭酸水素ナトリウムである、項3に記載のジフェニルジスルフィドの製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明の製造方法によれば、農薬、医薬、電子材料等の合成中間体や原体として有用な

50

ジフェニルジスルフィドを、工業的に有利な方法で、高収率、高純度で製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明のジフェニルジスルフィドの製造方法は、ベンゼンチオールと過酸化水素とを、水と炭化水素溶媒からなる二相系溶媒中において、塩基の存在下に反応させることを特徴とする。

【0014】

本発明では、塩基の存在下において、ベンゼンチオールと過酸化水素とを、水と炭化水素溶媒からなる二相系溶媒中で攪拌操作等により2つの相を接触させて酸化反応を行う。水と炭化水素溶媒中、すなわち二相系溶媒中で反応させた場合、塩基の存在下においてベンゼンチオールは水相に分配しており、過酸化水素により酸化され生成したジフェニルジスルフィドは炭化水素溶媒の有機相に分配する。従って、生成したジフェニルジスルフィドが、過酸化水素によって更に酸化される等の副反応を抑制でき、収率が上がると考えられる。

10

【0015】

更に、ジフェニルジスルフィドは融点が約62であることから、水溶媒のみでは、比較的高い温度(62以上)で反応を行う必要があり、その結果としてベンゼンスルホン酸が多く副生していた。本発明においては、炭化水素溶媒を加え二相系溶媒中で反応させることによって、比較的低い温度(例えば50以下)で反応を進行させることができ、ベンゼンスルホン酸の副生を極微量に抑制できると考えられる。

20

以下に本発明を詳細に説明する。

【0016】

本発明にかかる製造方法において、用いられるベンゼンチオールは、市販されているものをそのまま使用してもよいし、適宜製造したものを使用してもよい。ベンゼンチオールの製造方法としては特に限定されず、例えば、フェニルジアゾニウム塩を、アルカリ水溶液の存在下、硫黄と反応させる方法(特表2004-511464号公報)等の公知の方法により製造することができる。

【0017】

本発明にかかる製造方法において、用いられる過酸化水素は、水溶液又は有機溶媒溶液として用いることができるが、取り扱いやすさの観点から、水溶液である過酸化水素水を用いることが好ましい。水溶液として用いる場合の過酸化水素濃度は特に限定されないが、好ましい下限は1質量%、好ましい上限は60質量%である。過酸化水素濃度が1質量%未満であると、水の量が多くなり、容積効率が悪化するおそれがある。過酸化水素濃度が60質量%を超えると、副反応が発生したり、余剰な過酸化水素による酸素発生に伴う不活性ガス処理が必要となる等、経済的に有利でなくなるおそれがある。これらの中でも、市販品として入手が容易な30~35質量%の過酸化水素水が好適に用いられる。

30

【0018】

前記過酸化水素の使用割合は、特に制限されるものではないが、収率を向上させる観点および経済性の観点等から、ベンゼンチオール1モルに対して0.48~0.70モルであることが好ましく、0.48~0.60モルであることがより好ましく、0.50~0.55モルであることがさらに好ましい。過酸化水素の使用割合が、ベンゼンチオール1モルに対して0.48モル未満の場合は、ベンゼンチオールの残存量が多くなり、純度が低下するおそれがある。また、過酸化水素の使用割合が、ベンゼンチオール1モルに対して0.70モルを超える場合は、使用量に見合う効果がなく経済的でない。

40

【0019】

本発明にかかる製造方法において、用いられる水の使用量は、特に制限されるものではないが、収率を向上させる観点および経済性の観点等から、ベンゼンチオール100質量部に対して50~1000質量部であることが好ましく、50~500質量部であることがより好ましく、50~200質量部であることがさらに好ましい。

50

なお、前記した過酸化水素において、過酸化水素水を用いる場合、過酸化水素水の濃度に応じた相当量の水が反応系内に混入するため、溶媒として用いる水の使用量も適宜調整することが好ましい。

【0020】

本発明にかかる製造方法において、用いられる炭化水素溶媒としては、特に限定されるものではないが、具体的には、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられる。これらの中でも、経済性、取扱の容易さ等の観点から、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘプタン、トルエン、および、キシレンが好ましく用いられる。

10

【0021】

なかでも、ジフェニルジスルフィドの溶解度の観点等から、トルエン、キシレン、および、シクロヘキサンがより好適に用いられる。これら、炭化水素溶媒は1種単独で使用してもよいし、あるいは2種以上を併用してもよい。

【0022】

前記炭化水素溶媒の使用量は特に制限されるものではないが、生成したジフェニルジスルフィドの濃度が10～70質量%となるような範囲が好ましい。さらに30～70質量%となるような範囲が特に好ましい。10質量%未満の場合、ジフェニルジスルフィドの収率が低下するおそれがあり、70質量%を超えると反応後の炭化水素溶媒の相の粘度が高くなり、副生成物の分離、除去が難しくなるおそれがある。

20

【0023】

本発明にかかる製造方法において、二相系溶媒における水と炭化水素溶媒との質量比は、通常、水：炭化水素溶媒 = 1 : 10 ~ 10 : 1、好ましくは 1 : 5 ~ 5 : 1、より好ましくは 1 : 2 ~ 2 : 1 の範囲である。水と炭化水素溶媒との質量の差を小さくすると、反応時の両相の混和性が高まり、ベンゼンスルホン酸の副生を抑制できると考えられる。

【0024】

本発明にかかる製造方法において、用いられる塩基としては、特に限定されるものではないが、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、および炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸マグネシウムおよび炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、アンモニアおよびN-メチルモルホリン等のアミン類、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化カルシウム等の金属水酸化物等が挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属炭酸塩が好適に用いられ、炭酸ナトリウムおよび/又は炭酸水素ナトリウムがより好適に用いられる。これら塩基は1種単独で使用してもよいし、あるいは2種以上を併用してもよい。なかでも、経済性、および高い収率で得られる等の観点から、炭酸ナトリウムが好適に用いられる。

30

【0025】

前記塩基の使用割合は、特に制限されるものではないが、収率を向上させる観点および経済性の観点等から、ベンゼンチオール1モルに対して0.001~0.1モルであることが好ましく、0.003~0.05モルであることがより好ましく、0.005~0.03モルであることがさらに好ましい。塩基の使用割合が、ベンゼンチオール1モルに対して0.001モルより少ない場合は、副生したベンゼンスルホン酸により、塩基が中和され、途中で反応が止まり、原料のベンゼンチオールが残存するおそれがある。また、塩基の使用割合が、ベンゼンチオール1モルに対して0.1モルを超える場合は、副反応が起こりやすく、収率が低下するおそれがある。

40

【0026】

本発明にかかる製造方法において、ベンゼンチオール、過酸化水素、水、炭化水素溶媒、塩基の添加順序は、特に制限されるものではないが、操作性および反応時の温度制御の容易さ等の観点から、水および炭化水素溶媒を仕込み、ベンゼンチオール、塩基を添加した後、過酸化水素を徐々に添加する方法が好ましい。

50

【0027】

前記反応における反応温度の上限は、50であることが好ましく、40であることがより好ましく、35であることがさらに好ましい。反応温度が50より高い場合は、副反応が起こりやすく、収率および純度が低下するおそれがある。また、反応温度の下限は、0であることが好ましい。反応温度が0より低い場合は、生成したジフェニルジスルフィドが析出し、攪拌不良になるおそれがある。

【0028】

反応時間は、反応温度等により異なるが、通常、0.5～48時間であり、好ましくは1～24時間である。

【0029】

かくして得られるジフェニルジスルフィドは、反応終了後、分液により水相を除去した後、炭化水素溶媒を留去する方法等により単離することができる。なお、留去した炭化水素溶媒は回収し、再度反応に使用することが可能であり、分液により回収した水相も処理後に再度反応に使用することができる。このことからも、本発明は工業的に有利な製造方法であると言える。

【0030】

本発明の製造方法により製造したジフェニルジスルフィドは非常に高純度であり、そのままで農薬、医薬、電子材料等の合成中間体や原体として使用できるが、さらに、必要に応じて、酢酸エチル、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、および水等の溶媒による再結晶等の常法により精製することができる。

【実施例】

【0031】

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

【0032】

実施例1

攪拌機、温度計および冷却器を備え付けた300mL容の四つ口フラスコに、水63.5g、およびトルエン55.1gを仕込み、更に、ベンゼンチオール55.1g(0.50モル)、および炭酸ナトリウム0.53g(0.005モル)を仕込んだ。内温を5～30に保ちながら、35質量%過酸化水素水25.3g(0.26モル)を2時間かけて滴下し、反応溶液を得た。

【0033】

トルエン相を分取した後、トルエンを留去して白色の固体54.3gを得た。ベンゼンチオールに対する収率は99.5%であり、HPLC分析による純度は99.8%であった。

【0034】

実施例2

攪拌機、温度計および冷却器を備え付けた300mL容の四つ口フラスコに、水63.5g、およびキシレン62.1gを仕込み、更に、ベンゼンチオール55.1g(0.50モル)、および炭酸ナトリウム0.26g(0.0025モル)を仕込んだ。内温を5～30に保ちながら、35質量%過酸化水素水24.3g(0.25モル)を2時間かけて滴下し、反応溶液を得た。

【0035】

キシレン相を分取した後、キシレンを留去して白色の固体54.0gを得た。ベンゼンチオールに対する収率は99.0%であり、HPLC分析による純度は99.6%であった。

【0036】

実施例3

攪拌機、温度計および冷却器を備え付けた500mL容の四つ口フラスコに、水63.5g、およびシクロヘキサン126.0gを仕込み、更に、ベンゼンチオール55.1g(

10

20

30

40

50

0.50モル)、および炭酸ナトリウム1.60g(0.015モル)を仕込んだ。内温を5~30に保ちながら、35質量%過酸化水素水26.7g(0.28モル)を2時間かけて滴下し、反応溶液を得た。

【0037】

シクロヘキサン相を分取した後、シクロヘキサンを留去して白色の固体54.0gを得た。ベンゼンチオールに対する収率は99.1%であり、HPLC分析による純度は99.7%であった。

【0038】

比較例1(炭化水素溶媒なし)

実施例1において炭化水素溶媒のトルエンを使用しなかった以外は同様に反応を行った。
10
その際、生成したジフェニルジスルフィドは固化しており、分離が不可能であった。そこで、ジフェニルジスルフィドが溶融する65~75まで温度を上げ、水相を除去後冷却し、白色固体のジフェニルジスルフィドを45.9g得た。結果、ベンゼンチオールに対する収率は84.0%であり、HPLC分析による純度は97.0%であった。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 勝政
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 三原 健治

(56)参考文献 特開2001-302616(JP,A)
特開2013-155144(JP,A)
Organic Syntheses,2003,Vol.80,p.184-189

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C
CAPLUS/REGISTRY(STN)
JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580(JDREAMIII)