(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3575635号
(P3575635)
(45)発行日　平成16年10月13日(2004.10.13)　(24)登録日　平成16年7月16日(2004.7.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C07C 317/22	C07C 317/22		
B01J 27/125	B01J 27/125	X	
B01J 27/128	B01J 27/128	X	
B01J 27/138	B01J 27/138	X	
C07B 61/00	C07B 61/00	300	

請求項の数 3　(全 11 頁)　最終頁に続く

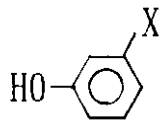
(21)出願番号　特願平7-10210
(22)出願日　平成7年1月25日(1995.1.25)
(65)公開番号　特開平8-198841
(43)公開日　平成8年8月6日(1996.8.6)
審査請求日　平成11年1月20日(1999.1.20)
審判番号　不服2001-21655(P2001-21655/J1)
審判請求日　平成13年12月4日(2001.12.4)

(73)特許権者　000144290
株式会社三光開発科学研究所
大阪府茨木市五日市１丁目１０番２４号
(74)代理人　100065385
弁理士　山下　穣平
(72)発明者　斉藤　寅之助
大阪府茨木市五日市一丁目１０番２４号
株式会社三光開発科学研究所内
(72)発明者　小田　茂
滋賀県守山市下之郷町６５７番１号　株式会社三光開発科学研究所内
(72)発明者　川端　英二
滋賀県守山市下之郷町６５７番１号　株式会社三光開発科学研究所内

最終頁に続く

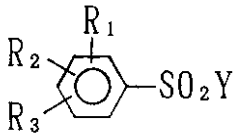
(54)【発明の名称】スルホニル化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（２）
【化１】



(2)

［一般式（２）で、Ｘは水素原子又は低級アルキル基を表す。］
示されるフェノール化合物と、一般式（３）
【化２】

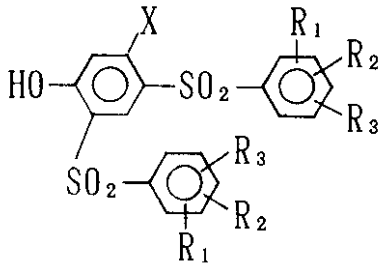


(3)

［一般式（３）で、Ｙはハロゲン原子を表し、R_1、R_2及びR_3は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表す。］

で示されるスルホニルハライド化合物とを、ルイス酸系触媒の存在下に反応させることを特徴とする、一般式（１）

【化３】



(1)

［一般式（１）で、Ｘ、R_1　、R_2　及びR_3　は一般式（２）及び一般式（３）における定義と同じである。］

で示されるスルホニル化合物の製造方法。

【請求項２】

一般式（２）で示されるフェノール化合物がフェノール、ｍ－クレゾール、ｍ－エチルフェノール又はｍ－イソプロピルフェノールであり、一般式（３）で示されるスルホニルハライド化合物がベンゼンスルホニルクロライド、トシルクロライド、４－エチルベンゼンスルホニルクロライド又は４－イソプロピルベンゼンスルホニルクロライドである、請求項１記載の製造方法。

【請求項３】

ルイス酸系触媒が塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛又は塩化マグネシウムである、請求項１又は２記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

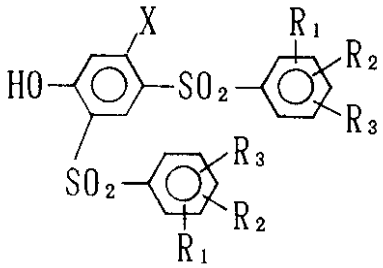
【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、一般式（１）

【０００２】

【化４】



(1)

【０００３】

［一般式（１）で、Ｘは水素原子又は低級アルキル基を表し、R_1　、R_2　及びR_3　は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表す。］

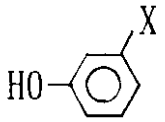
で示される新規なスルホニル化合物の製造方法に関する。本発明に係わるスルホニル化合物は、感熱記録材料用顕色剤や各種化学工業用原料、農、医薬中間体及び高分子改質用添加剤等としての有用性が大きく期待される。

【０００４】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

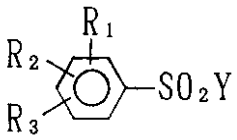
本発明に係わる上記一般式（１）で示されるスルホニル化合物及びその製造方法は未だ文献には発表されていない。本発明者らは先に上記一般式（１）で示されるスルホニル化合物及びその製造方法を開発し、特許出願したが、該製造方法では工程が複雑で、工業的にさらに合理化が求められた。

【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、本発明に係わるスルホニル化合物のさらに工業的に有利な製造方法につき検討を重ねた結果、本発明方法に到達した。
すなわち、本発明の製造方法は、一般式（２）
【０００６】
【化５】



(2)

【０００７】
［一般式（２）で、Ｘは水素原子又は低級アルキル基を表す。］
で示されるフェノール化合物と、一般式（３）
【０００８】
【化６】



(3)

【０００９】
［一般式（３）で、Ｙはハロゲン原子を表し、R_1、R_2及びR_3は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表す。］
で示されるスルホニルハライド化合物とを、ルイス酸系触媒の存在下に反応させることを特徴とする、前記一般式（１）で示されるスルホニル化合物の製造方法である。
【００１０】
本発明の製造方法で用いられる一般式（２）で示される化合物としては、フェノール、ｍ－クレゾール、ｍ－エチルフェノール、ｍ－イソプロピルフェノール等が例示される。
本発明の製造方法で用いられる一般式（３）で示されるスルホニルハライド化合物としては、ベンゼンスルホニルクロライド、トシルクロライド、４－エチルベンゼンスルホニルクロライド、４－イソプロピルベンゼンスルホニルクロライド、２－メチルベンゼンスルホニルクロライド、２，５－ジメチルベンゼンスルホニルクロライド、２，４－ジメチルベンゼンスルホニルクロライド、４－クロロベンゼンスルホニルクロライド、４－ブロモベンゼンスルホニルクロライド、３，４－ジメチルベンゼンスルホニルクロライド、２，４，６－トリメチルベンゼンスルホニリクロライド、４－シクロヘキシルベンゼンスルホニルクロライド等及びそれらのブロマイド又はアイオダイドが例示されるが、工業的にはクロライド化合物が好ましい。
【００１１】
一般式（３）で示される化合物の使用量は、一般式（２）で示される化合物１モルに対し０．５モルないし１０モル、好ましくは１．５モルないし、４．０モルである。
本発明の製造方法で用いられるルイス酸系触媒としては、塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛及び塩化マグネシウム等が好ましい。これらの使用量は、一般式（２）で示される化合物１モルに対して1×10^{-5}モルないし０．５モル、好ましくは、０．００１モルないし０．１モルである。
【００１２】
本発明の製造方法においては、原料として使用される一般式（３）で示されるスルホニルハライド化合物を溶媒兼用として過剰に使用してもよく、あるいは溶媒として四塩化炭素、二硫化炭素、クロロホルム、ニトロベンゼン、１，２－ジクロロエタン、ｏ－ジクロロ

ベンゼン、ｐ－ジクロロベンゼン、１，１，２－トリクロロエタン、１，１，１，２－テトラクロロエタン、１，１，２，２－ｓｙｍ－テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン等を用いてもよく、これらの溶媒は二種以上の混合物として使用してもよい。その使用量は一般式（２）及び一般式（３）で示される化合物の合計重量に対して０～１０倍量、好ましくは０～５倍量である。

【００１３】

本発明の製造方法においては、反応の温度は一般的には２０℃～２７０℃である。

次に本発明のスルホニル化合物の製造方法の実施態様の例を述べる。

反応機に一般式（２）で示される化合物を１モル、場合によっては、溶媒を一般式（２）及び一般式（３）で示される化合物の合計重量に対して０．１～５倍量、触媒を０．００１モルないし０．１モル仕込み、攪件下に６０℃～１４０℃に調整しながら、一般式（３）で示される化合物を１．５モルないし４．０モル滴下しながら反応をつづけ、滴下後、釜温を１２０℃ないし２２０℃まで徐々に昇温させ、反応を完結させる。次に反応生成物を水洗し、必要があれば再結晶法により精製して、一般式（１）で示される化合物を得る。

【００１４】

本発明の製造方法で得られる一般式（１）で示されるスルホニル化合物としては、（１）　２，４－ビス（フェニルスルホニル）フェノール、（２）　２，４－ビス（４－メチルフェニルスルホニル）フェノール、（３）　２，４－ビス（４－エチルフェニルスルホニル）フェノール、（４）　２，４－ビス（４－イソプロピルフェニルスルホニル）フェノール、（５）　２，４－ビス（２－メチルフェニルスルホニル）フェノール、（６）　２，４－ビス（２，５－ジメチルフェニルスルホニル）フェノール、（７）　２，４－ビス（２，４－ジメチルフェニルスルホニル）フェノール、（８）　２，４－ビス（４－クロロフェニルスルホニル）フェノール、（９）　２，４－ビス（４－ブロモフェニルスルホニル）フェノール、（１０）　２，４－ビス（３，４－ジメチルフェニルスルホニル）フェノール、（１１）　２，４－ビス（２，４，６－トリメチルフェニルスルホニル）フェノール、（１２）　２，４－ビス（４－シクロヘキシルフェニルスルホニル）フェノール、（１３）　２，４－ビス（フェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（１４）　２，４－ビス（４－メチルフェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（１５）　２，４－ビス（４－エチルフェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（１６）　２，４－ビス（４－イソプロピルフェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（１７）　２，４－ビス（２－メチルフェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（１８）　２，４－ビス（２，５－ジメチルフェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（１９）　２，４－ビス（２，４－ジメチルフェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（２０）　２，４－ビス（４－クロロフェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（２１）　２，４－ビス（４－ブロモフェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（２２）　２，４－ビス（３，４－ジメチルフェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（２３）　２，４－ビス（２，４，６－トリメチルフェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（２４）　２，４－ビス（４－シクロヘキシルフェニルスルホニル）－５－メチルフェノール、（２５）　２，４－ビス（フェニルスルホニル）－５－エチルフェノール、（２６）　２，４－ビス（４－メチルフェニルスルホニル）－５－エチルフェノール、（２７）　２，４－ビス（４－エチルフェニルスルホニル）－５－エチルフェノール、（２８）　２，４－ビス（４－イソプロピルフェニルスルホニル）－５－エチルフェノール、（２９）　２，４－ビス（２－メチルフェニルスルホニル）－５－エチルフェノール、（３０）　２，４－ビス（２，５－ジメチルフェニルスルホニル）－５－エチルフェノール、（３１）　２，４－ビス（２，４－ジメチルフェニルスルホニル）－５－エチルフェノール、（３２）　２，４－ビス（４－クロロフェニルスルホニル）－５－エチルフェノール、（３３）　２，４－ビス（４－ブロモフェニルスルホニル）－５－エチルフェノール、（３４）　２，４－ビス（３，４－ジメチルフェニルスルホニル）－５－エチルフェノール、（３５）　２，４－ビス（２，４，６－トリメチルフェニルスルホニル）－５－エ

チルフェノール、（３６）　２，４－ビス（４－シクロヘキシルフェニルスルホニル）－５－エチルフェノール、（３７）　２，４－ビス（フェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール、（３８）　２，４－ビス（４－メチルフェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール、（３９）　２，４－ビス（４－エチルフェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール、（４０）　２，４－ビス（４－イソプロピルフェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール、（４１）　２，４－ビス（２－メチルフェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール、（４２）　２，４－ビス（２，５－ジメチルフェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール、（４３）　２，４－ビス（２，４－ジメチルフェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール、（４４）　２，４－ビス（４－クロロフェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール、（４５）　２，４－ビス（４－ブロモフェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール、（４６）　２，４－ビス（３，４－ジメチルフェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール、（４７）　２，４－ビス（２，４，６－トリメチルフェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール、（４８）　２，４－ビス（４－シクロヘキシルフェニルスルホニル）－５－イソプロピルフェノール等が例示される。これらのうち特に好ましい化合物は　（１）～（４）　、（７）　、（８）　、（１３）～（１６）、（１９）、（２０）、（２５）～（２８）、（３１）、（３２）等である。

【００１５】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によって説明する。

実施例１

１リットル容反応機に、フェノール９４ｇｒ及び無水塩化第二鉄１ｇｒを仕込み、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら８０℃まで昇温させ、同温度でベンゼンスルホニルクロライド３７０ｇｒを２時間にわたって滴下した。滴下終了後、同温度で５時間保持した後、ゆっくりと１５０℃まで昇温させ、同温度で２４時間保持して反応を完結させた。

【００１６】

次に、上記の方法で得た反応液を５％水酸化ナトリウム水溶液１０００ｇｒ中に流し込み、９５℃で２時間攪拌した後、濾過した。その濾液を、次に、９０℃に調整した６％希硫酸１０００ｇｒ中に攪拌しながらゆっくりと滴下して結晶物を析出させた。その結晶物を濾別し、水１リットルで水洗した後、その結晶物をメチルイソブチルケトン１リットル中に加温溶解し、水１００ｍｌを加えて、油分を水洗した。

【００１７】

油分を分取し、更に油分を水１００ｍｌで２回水洗した。次に油分中の水を共沸脱水により除去した後、活性炭３ｇｒ及び活性白土１ｇｒを用いて脱色した。このようにして得られた溶液を冷却して白色結晶性粉末３１０ｇｒを得た。融点１５７℃。このもののＩＲ分析、Ｈ－ＮＭＲ分析及び元素分析（表１）の結果から、本品は２，４－ビス（フェニルスルホニル）フェノールであることが確認された。

【００１８】

【表１】

元素分析値（%）	C	H	S
実測値	57.8	3.8	17.0
計算値 ($C_{18}H_{14}O_5S_2$ として)	57.7	3.8	17.1

このものの赤外線吸収スペクトログラムを図１に示す。図１において縦軸は透過率（％）を示し、横軸は波数（ｃｍ$^{-1}$）を示す。

【００１９】

実施例２～８

実施例１で用いたフェノール、ベンゼンスルホニルクロライド及びメチルイソブチルケトンを、それぞれ表２に示す化合物及び量に変更した以外は、実施例１と同様に操作した。それらの結果を表３に示す。

【００２０】

【表２】

実施例	一般式（２）の化合物（ｇｒ）	一般式（３）の化合物（ｇｒ）	再結晶溶媒（リットル）
2	フェノール（９４）	トシルクロライド（４００）	メチルイソブチルケトン（１）
3	ｍ－クレゾール（１０８）	ベンゼンスルホニルクロライド（３７０）	ｎ－ブタノール（１）
4	ｍ－クレゾール（１０８）	4-イソプロピルベンゼンスルホニルクロライド（４６０）	トルエン（１）
5	ｍ－エチルフェノール（１２２）	ベンゼンスルホニルクロライド（３７０）	トルエン（１）
6	ｍ－エチルフェノール（１２２）	トシルクロライド（４００）	トルエン（１）
7	フェノール（９４）	2,4-ジメチルベンゼンスルホニルクロライド（４３５）	トルエン（１）
8	フェノール（９４）	４－クロロベンゼンスルホニルクロライド（４４０）	トルエン（１）

【００２１】

【表３】

実施例	一般般式（1）中の				収　量 gr	融　点 ℃	赤外線吸収スペクトログラム
	X	R_1	R_2	R_3			
2	H	H	4-CH_3	H	３４０	１７０	図　2
3	CH_3	H	H	H	３３０	１８９	図　3
4	CH_3	H	4-$CH(CH_3)_2$	H	４００	１７６	図　4
5	C_2H_5	H	H	H	３３５	１６６	図　5
6	C_2H_5	H H	4-CH_3	H	３６０	１８０	図　6
7	H	2-CH_3	4-CH_3	H	３２０	１０５	図　7
8	H	H	4-Cl	H	３８０	１６７	図　8

図２～８において縦軸は透過率（％）を示し、横軸は波数（ｃｍ$^{-1}$）を示す。

【００２２】

比較例

２リットル容反応機に１－クロロベンゼン－２，４－ジスルホニルクロライド３０９ｇｒ、ベンゼン２０ｇｒ及び無水塩化第二鉄２ｇｒを仕込み、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら１５０℃まで昇温させ、同温度で２０時間にわたってベンゼン１５０ｇｒを滴下した。途中で結晶物が生成し始めた。滴下終了後、同温度で２時間熟成した後、ベンゼン５００ｇｒをゆっくりと仕込んだ。室温で析出した結晶物を濾別し、更に結晶物をメタノール１リットルで洗浄して白色結晶性粉末２８０ｇｒを得た。融点１９６℃。

【００２３】

次に、オートクレーブ反応機に、上記の白色結晶性粉末１９６ｇｒ及び１０％水酸化ナトリウム水溶液６００ｇｒを仕込み、２００℃、１５Ｋｇ／ｃｍ^2　で５時間加水分解反応を続けた。

冷却後、攪拌しながら１０％希硫酸をゆっくりと滴下してｐＨ４にした。析出した結晶物を濾別し、更にその結晶物をｎ－ブタノールで再結晶精製して白色結晶粉末１６０ｇｒを得た。融点１５７℃。

【００２４】

上記の方法で得られた白色結晶粉末のＩＲ分析、Ｈ－ＮＭＲ分析及び元素分析の結果から、上記の方法で得られた白色結晶粉末は２，４－ビス（フェニルスルホニル）フェノールであることが確認された。

前記の実施例と比較例とを対照すれば明らかなように、本発明の製造方法は比較例に記載の製造方法に比べて工程が少なく、且つ原料も工業的に多量に造られている安価な原料で

あり、本発明の製造方法は工業的に有利な製造方法であることがわかる。

【００２５】

【発明の効果】

本発明の製造方法により、感熱記録材料用顕色剤や各種工業原料、農、医薬中間体及び高分子添加剤等として有用性が高い新規なスルホニル化合物を、安価な薬品類を用いて、少ない工程数で、かつ高収率、高品質で、工業的に有利に製造し得る。

【図面の簡単な説明】

【図１】実施例１で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図２】実施例２で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図３】実施例３で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図４】実施例４で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

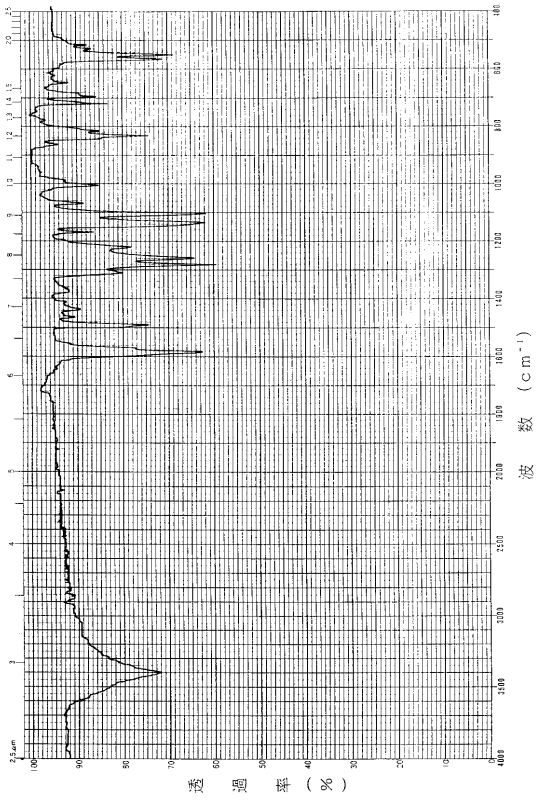
【図５】実施例５で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図６】実施例６で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

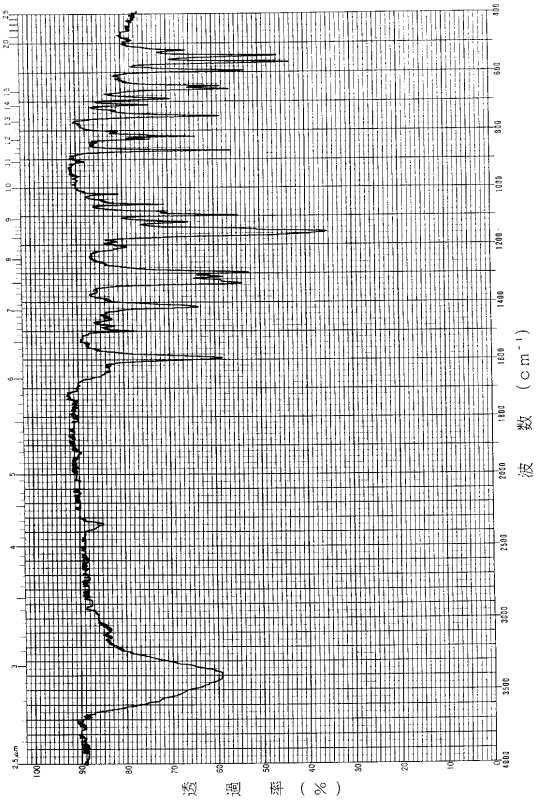
【図７】実施例７で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図８】実施例８で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

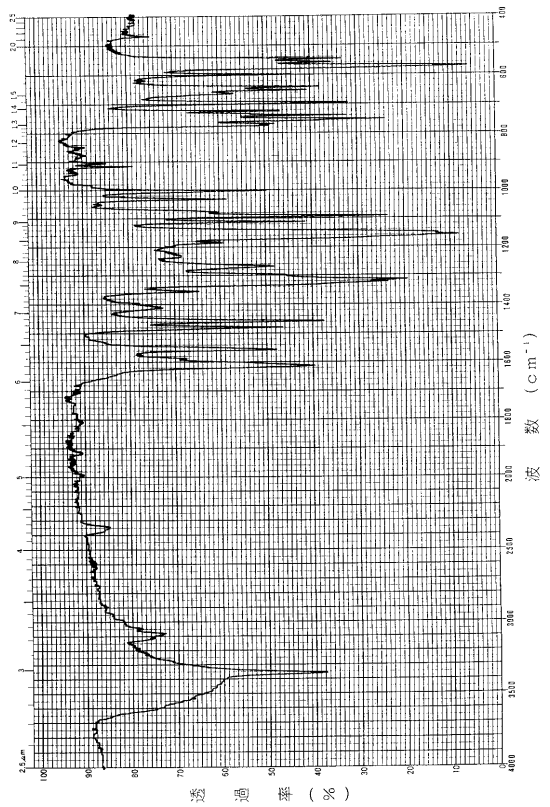
【図１】



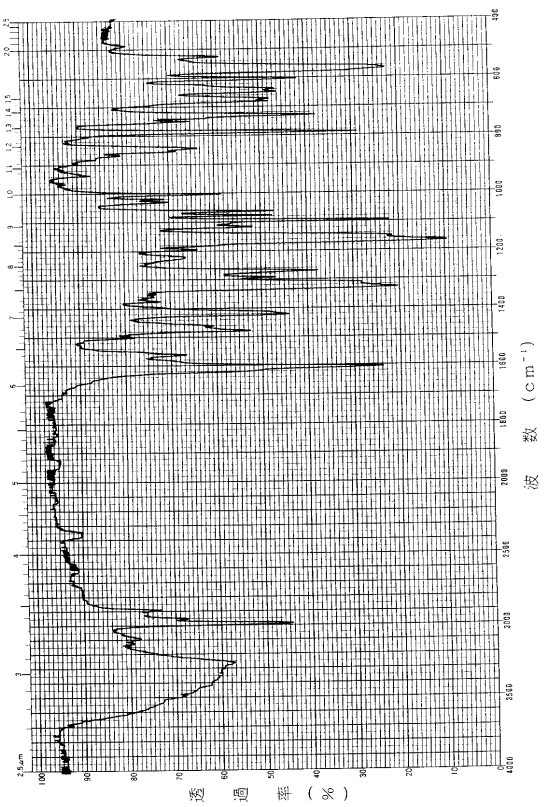
【図２】



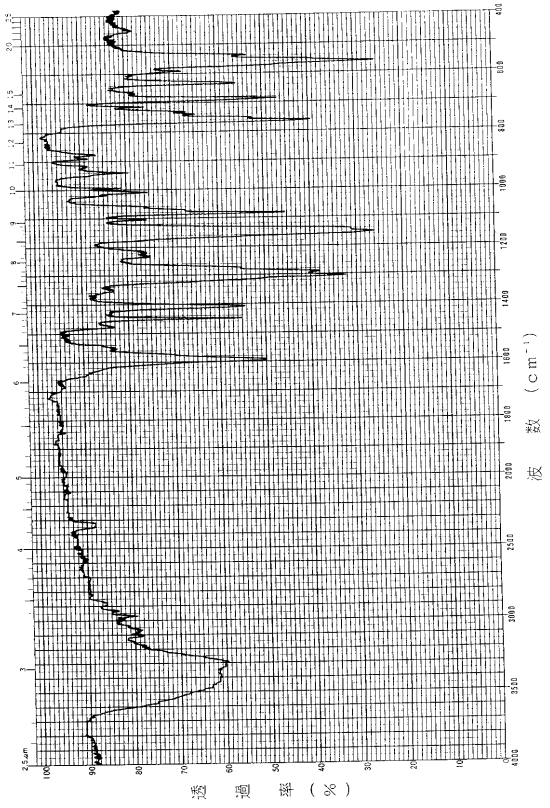
【図３】



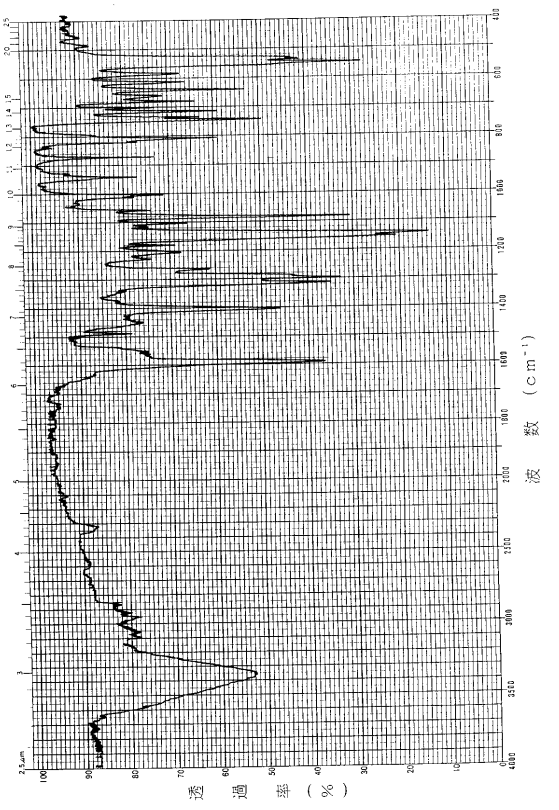
【図４】



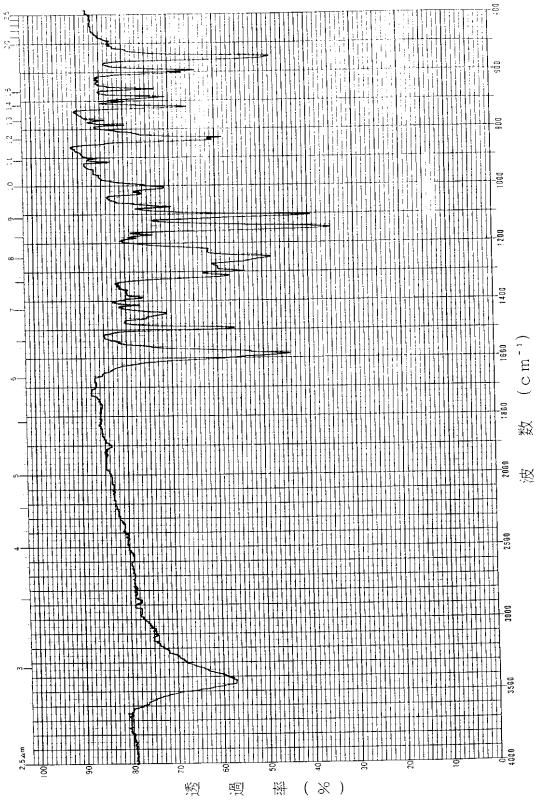
【図５】



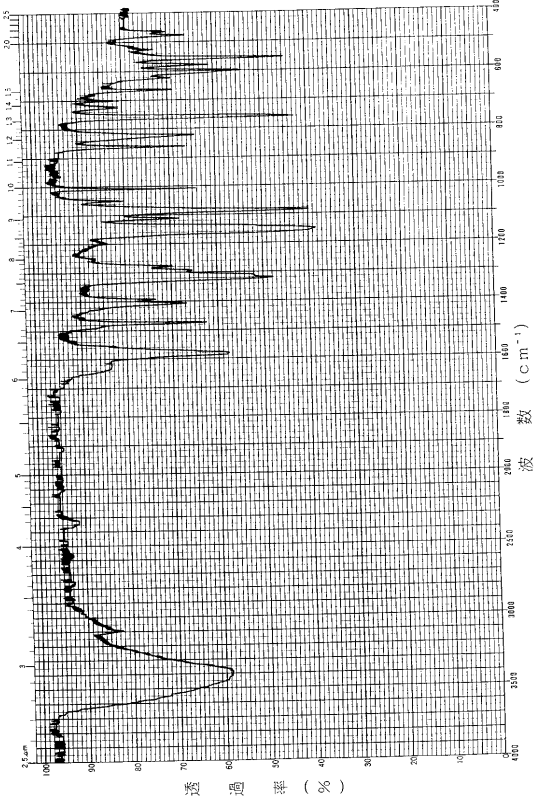
【図６】



【図７】



【図８】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
C07C 315/00	C07C 315/00

合議体
審判長　西川　和子
審判官　唐木　以知良
審判官　井上　彌一

(56)参考文献　特開昭６３－２９６９（ＪＰ，Ａ）
特開平４－３１６５５２（ＪＰ，Ａ）
特開平２－４５４６２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－１９７４１（ＪＰ，Ａ）
「科学大辞典８」（昭和３７．２．２８）共立出版株式会社発行，Ｐ．８－１０

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07C317/22
C07C315/00
B01J 27/128
B01J 27/138