(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3911705号
(P3911705)
(45)発行日　平成19年5月9日(2007.5.9)　(24)登録日　平成19年2月9日(2007.2.9)

(51)Int.Cl.　F I
C07C 253/30 (2006.01)　C07C 253/30
C07C 255/65 (2006.01)　C07C 255/65

請求項の数 2　(全 6 頁)

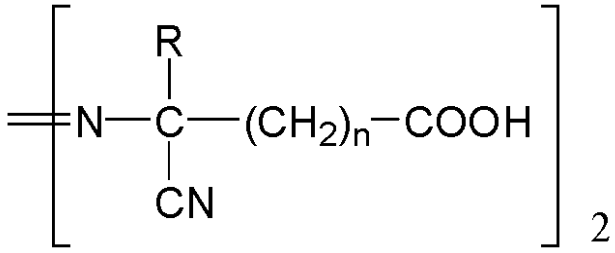
(21)出願番号　特願平6-152951
(22)出願日　平成6年6月10日(1994.6.10)
(65)公開番号　特開平7-330705
(43)公開日　平成7年12月19日(1995.12.19)
審査請求日　平成13年5月14日(2001.5.14)

(73)特許権者　000252300
和光純薬工業株式会社
大阪府大阪市中央区道修町３丁目１番２号
(72)発明者　嶋　村　信　孝
埼玉県川越市的場１６３３　和光純薬工業株式会社　東京研究所内
(72)発明者　伊　藤　俊　康
埼玉県川越市的場１６３３　和光純薬工業株式会社　東京研究所内
(72)発明者　橋　本　　隆
東京都中央区日本橋本町４－５－１３　和光純薬工業株式会社　東京支店内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アゾビスシアノカルボン酸クロリドの製造方法

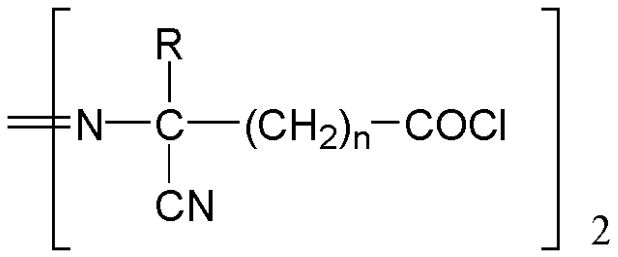
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式［Ｉ］
【化１】



［Ｉ］

（式中、ＲはＣ$_1$～Ｃ$_4$のアルキル基を表し、ｎは１～５の整数を表す。）
で示されるアゾビスシアノカルボン酸と塩化チオニルとをアセトニトリルを反応溶媒として用いて反応させることを特徴とする一般式［II］

【化２】



［ II ］

（式中、Ｒ、ｎは前記と同じ。）
で示されるアゾビスシアノカルボン酸クロリドの製造方法。

【請求項２】
アゾビスシアノカルボン酸が、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)又は5,5'-アゾビス(5-シアノヘキサン酸)である請求項１記載のアゾビスシアノカルボン酸クロリドの製造方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明はアゾ高分子重合開始剤（以下、ＭＡＩと略記する。）やマクロモノマー等の原料として有用なアゾビスシアノカルボン酸クロリドの新規な製造方法に関する。
【０００２】
【発明の背景】
近年、高分子化合物の開発は汎用のものから付加価値が高い機能性ポリマーへと進展し、中でもミクロ相分離構造に由来する多相構造をとり得ることにより諸機能の効果的な発現が期待されるブロックポリマーやグラフトポリマーの製造がさかんになって来ている。
【０００３】
これらブロックポリマーやグラフトポリマーの製造方法は、例えばブロックポリマーではリビング重合法、セグメント結合法、高分子開始剤法等が知られているが、特に高分子開始剤法はブロックポリマーの製造に対し簡便な方法として注目されており、中でも幹ポリマーにアゾ基を含むプレポリマーを重合開始剤として用い、第２モノマーを重合させてブロックポリマーを得る方法は、アゾ高分子重合開始剤〔ＭＡＩ〕法として脚光をあびている。
【０００４】
このＭＡＩを製造する方法としては、例えばJ.Furukawa,S.Yamashita,Angew.Makromol.Chem.,1,92(1967)に記載されている様に、分子内に２個の水酸基と、１つのアゾ基をもつアゾビスシアノペンタノールを用いてウレタン結合を持つＭＡＩを合成する方法などが知られている。
しかし、近年、H.Inoue,A.Ueda,S.Nagai,J.Polym.Sci.,A26,1077(1988)、J.Apply.Polym.Sci.,35,2039(1988)、上田明,永井進,高分子論文集,33,131(1976), 44,469(1987)、J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.,22,1611(1984)等に記載されている様に、ブロックポリマーの分子設計が容易に出来るという観点から、水酸基より反応性の高い酸クロリド基をもつアゾビスシアノカルボン酸クロリドをＭＡＩの原料とする方法が主流となっている。
【０００５】
一方、グラフトポリマーにおいては、幹ポリマーに反応性の官能基（例えば水酸基）を導入し、これと反応する官能基（例えば酸クロリド基）をもつ枝ポリマーを反応させる方法や、枝ポリマーとなるマクロモノマーと幹ポリマーとなるモノマーを共重合させてグラフトポリマーとするマクロモノマー法等が知られている。特にマクロモノマー法はグラフト効率、簡便さといった点から近年、非常に注目されている。
【０００６】
このマクロモノマーの製造方法としては末端反応性ポリマーにメタクリル酸クロリド、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、4-ヒドロキシスチレン、ビニルピリジン等の反応性モ

ノマーを結合させる方法が一般的であるが、この末端反応性ポリマーは、アゾビスシアノペンタン酸クロリド、アゾビスシアノペンタノール、アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕等の反応性の官能基を持つラジカル重合開始剤を用いることにより容易に合成でき、特にアゾビスシアノペンタン酸クロリドを使う方法はポリマー末端に反応性の高い酸クロリド基が導入出来るため脚光をあびている。

【０００７】

これらＭＡＩやマクロモノマーの製造に使用されるアゾビスシアノカルボン酸クロリドの製造方法としては、D.Smith,Makromol.Chem.,103,301(1967)に記載されている、4,4'-アゾビスシアノペンタン酸をベンゼン溶媒中で五塩化リンと反応させる方法、東ドイツ特許第100710号明細書に記載のエチルエーテル中、ピリジンを脱塩酸剤として塩化チオニルと反応させる方法、英国特許第2115810号明細書中に記載のテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）溶媒中、ピリジンを触媒として塩化チオニルと反応させる方法、更には、上田明,永井進,高分子論文集,33,131(1979)中に記載の塩化チオニルをクロル化剤及び溶媒として使用する方法等が知られている。

【０００８】

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら五塩化リンを用いるMakromol.Chem.,103,301(1967)記載の方法は、使用する五塩化リン自体が毒性の強い化合物であり、更に、反応副生物であるオキシ塩化リンも毒性が強く、生成物からの除去が困難であるという問題がある。

また、高分子論文集記載の方法では、五塩化リンより毒性は低いものの、刺激性のある塩化チオニルを4,4'-アゾビス（4ーシアノペンタン酸）に対して５当量と多量に使用しなければならず、かつ、反応時間が約10時間と長いわりには収率は42.3%と低いという欠点があった。

更に、東ドイツ特許に記載の方法では、目的物を高収率で得てはいるものの、脱塩酸剤のピリジンや副生するピリジン塩酸塩の除去が困難であり、英国特許に記載の方法では、溶媒にＴＨＦを使用しているため生成する塩酸と溶媒のＴＨＦが反応してα,ω-ブタンクロルヒドリンが生成し、これが更に目的とする酸クロリドと反応してエステル体が生成してしまい、含量が低下するという欠点を有していた。

【０００９】

【発明の目的】

本発明は上記した如き状況に鑑み成されたもので、五塩化リンの如く毒性の強いハロゲン化剤を使用することなく、短時間で容易に且つ収率良く、高品質のアゾビスシアノカルボン酸クロリドが得られるアゾビスシアノカルボン酸クロリドの新規で且つ極めて効果的な製造方法を提供することを目的とする。

【００１０】

【問題を解決するための手段】

上記目的を達成するため本発明は以下の構成より成る。

「一般式［Ｉ］

【化１】

（式中、ＲはC_1～C_4のアルキル基を表し、ｎは１～５の整数を表す。）

で示されるアゾビスシアノカルボン酸と塩化チオニルとをアセトニトリルを反応溶媒として用いて反応させることを特徴とする一般式［II］

【化２】

（式中、Ｒ、ｎは前記と同じ。）

で示されるアゾビスシアノカルボン酸クロリドの製造方法。」

【００１１】

即ち、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、アゾビスシアノカルボン酸と塩化チオニルとをアセトニトリルを反応溶媒として用いて反応させた場合には、前述した従来法の問題点を全て克服し、短時間で容易に且つ収率良く、高品質のアゾビスシアノカルボン酸クロリドを製造し得ることを見出し本発明を完成するに到った。

【００１２】
一般式［Ｉ］および［II］に於いて、Ｒで示されるＣ1～Ｃ4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基が挙げられ、プロピル基及びブチル基の場合、直鎖状、分枝状の何れにても可である。
【００１３】
本発明で用いられるアセトニトリルの使用量は反応に支障がなければ特に限定されないが、あまり少ないと反応に時間を要し、あまり多すぎると経済的に不利である。従って、アセトニトリルの使用量としては、アゾビスシアノカルボン酸に対し通常１～100倍容、好ましくは２～50倍容、更に好ましくは５～20倍容の範囲から適宜選択される。
尚、反応に支障のない範囲であれば、アセトニトリル中に他の溶媒が適宜混在していても良いことは言うまでもない。換言すれば、本発明に於いて使用可能な反応溶媒としてはアセトニトリル単独溶媒のみならずアセトニトリルを主体とする混合溶媒もこれに含まれる。
アセトニトリルと併用可能な他の反応溶媒としては、アゾビスシアノカルボン酸と塩化チオニルとを反応させてアゾビスシアノカルボン酸クロリドを製造する反応を阻害しない溶媒であれば何れでもよいが、特に、生成する塩酸と反応しない溶媒を使用することが好ましい。これらアセトニトリルと併用可能な他の反応溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、例えばｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、例えばクロロホルム、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素類、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。
【００１４】
また、本発明に於いて用いられる塩化チオニルの使用量については特に限定されないが、通常、アゾビスシアノカルボン酸に対して1.1～2.0当量程度で充分である。即ち、本発明に於いては、塩化チオニルの使用量を従来法でのそれに比べて著しく低減することが可能である。反応温度については通常０～50℃、好ましくは０～30℃であり、反応時間は反応温度等により若干異なるが、通常１～８時間程度で充分である。
【００１５】
本発明を実施するには例えば以下の如くして行えば良い。
即ち、アゾビスシアノカルボン酸と、これに対して約1.1～2.0当量の塩化チオニルとをアセトニトリル中、０～50℃、好ましくは０～30℃で１～８時間反応させる。反応終了後は反応液を減圧濃縮し、溶媒等を留去すれば高品質のアゾビスシアノカルボン酸クロリドを得ることが出来る。
必要に応じて、これを更に適当な溶媒、例えばジクロルメタン－イソプロピルエーテル等を用いて再結晶する等は任意である。
【００１６】
本発明の製造方法に於いて、原料として用いられるアゾビスシアノカルボン酸は、例えば4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)（和光純薬工業(株)製、商品名V-501）等の市販品を乾燥処理した後に用いても良いし、或いは、例えば特公昭55－34162号報等に記載の方法に準じて以下の如き方法により合成したものを用いても良い。
即ち、相当するケトカルボン酸をアルカリ存在下に抱水ヒドラジンと反応させてケタジンとし、次いでこれにシアン化水素を付加してヒドラゾ体とした後、臭素等の酸化剤でこれを酸化すれば目的とするアゾビスシアノカルボン酸が得られる。必要に応じてこれを再結晶等により精製する等は任意である。
【００１７】
以下に参考例及び実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。
【００１８】
【実施例】
参考例１
水 25mlに4-アセチル酪酸50g（0.384mol）を溶解し、これに攪拌下に25%ＮａＯＨ水溶液6

1.5g（0.384mol）を25～30℃で滴下した後、更に80%抱水ヒドラジン12g（0.192mol）を加えて3.5時間攪拌反応させた。次いでこの反応液にシアン化水素12.8g（0.474mol）を15～20℃で滴下し１時間攪拌反応させた。一夜放置後濃塩酸47.5g（0.47mol）を加え、氷冷下で25%臭素酸ナトリウム水溶液42.4g（0.070mol）を滴下し30分間攪拌した後析出晶をろ取した。得られた結晶を水150mlに分散し、10%ＮａＯＨ水溶液でpHを11に調製した後活性炭1.7gを加えて処理し、活性炭をろ去後、ろ液を硫酸でpH2.5として結晶を析出させた。析出晶をろ取し、水、n-ヘキサンで洗浄後乾燥して5,5'ーアゾビス（5-シアノヘキサン酸）の白色結晶42,9gを得た。

IR(KBr):2240cm^{-1}(ーCN),1700cm^{-1}(C=O)

NMR(DMSO-d_6):δ1.65ppm（メソ体）,1.67ppm（ラセミ体）(6H,s,CH_3),

1.4～1.6ppm(4H,m,CH_2)（COOHに対しγ位のCH_2）,

2.05～2.11ppm(4H,m,CH_2)（COOHに対しβ位のCH_2）,

2.28～2.34ppm(4H,m,CH_2)（COOHに対しα位のCH_2）

UV(アセトニトリル):λ_{max} 349nm,$E_{1cm}^{1\%}$=0.620

m.p:109.6～112.2℃（分解）

【００１９】

実施例１

アセトニトリル 100mlに4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)（和光純薬工業(株)製、商品名V-501）10g（0.036mol）を加え、これに５℃で塩化チオニル 17.1g（0.144mol）を１時間かけて滴下後、５±５℃で２時間攪拌反応させた。反応後溶媒を減圧下に留去し残査をジクロルメタンーイソプロピルエーテルから再結晶して4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)クロリドの白色結晶 9.3gを得た。　収率82.2%。

m.p 75.6℃（分解）　含量 COClより99.1%　λ_{max} 351nm　ε＝22.1（CH_2Cl_2）

【００２０】

実施例２

アセトニトリル 30mlと1,2-ジクロルエタン 20mlとの混合溶媒に、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)（和光純薬工業(株)製、商品名V-501）10g（0.036mol）及び塩化チオニル 11g（0.092mol）を加え、25±２℃で２時間攪拌反応させた。反応後、実施例１と同様に処理して、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)クロリドの白色結晶 9.1gを得た。収率80.4%。

含量 COClより99.4%　λ_{max} 351nm　ε＝22.2（CH_2Cl_2）

【００２１】

実施例３

アセトニトリル 154mlに、参考例１で得た5,5'-アゾビス(5-シアノヘキサン酸)15.4g（0.05mol）及び塩化チオニル 24.0g（0.20mol）を加え、20℃で４時間攪拌反応させた。反応後減圧下に溶媒を留去し残査をジクロルメタンーイソプロピルエーテルから再結晶して5,5'-アゾビス(5-シアノヘキサン酸)クロリドの白色結晶 12.9gを得た。収率74.8%。

m.p 75℃（分解）　含量 COClより99.8%　λ_{max} 347nm　ε＝27.0（CH_2Cl_2）

【００２２】

【発明の効果】

以上述べた如く、本発明は、ＭＡＩやマクロモノマー等の製造に使用されるアゾビスシアノカルボン酸クロリドを製造する方法を提供するものであり、本発明の製造方法によれば、五塩化リンのように毒性が強く、危険性の高い化合物を使用する必要はなく、また脱塩酸剤等も必要とせず、更には除去し難い副生物が生成するおそれもないので、短時間で容易に且つ収率良く、高品質のアゾビスシアノカルボン酸クロリドを得ることができる、という効果を奏するので、斯業に貢献するところ大なる発明である。

フロントページの続き

審査官　爾見　武志

(56)参考文献　特開平６－１１６２２６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－７１０３６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－８４５２７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C255/65