

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-290987

(P2007-290987A)

(43) 公開日 平成19年11月8日(2007.11.8)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C07C 329/02	(2006.01)	C07C 329/02		4H006
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00	300	4H039

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2006-118805 (P2006-118805)	(71) 出願人	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(22) 出願日	平成18年4月24日 (2006. 4. 24)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆
		(74) 代理人	100113000 弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471 弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	米原 史 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学 株式会社内
		Fターム(参考)	4H006 AA02 AC60 BA51 BB11 BD21 BE52 4H039 CA80 CD10 CD20

(54) 【発明の名称】 クロロチオールホルメートの製造法

(57) 【要約】

【課題】メルカプタン及びホスゲンからクロロチオールホルメートを収率良く製造する。

【解決手段】第2級アミン又は第3級アミンの存在下に有機溶媒中でメルカプタンとホスゲンを反応させる。その際、メルカプタン及びホスゲンを反応系内に供給しながら反応させる。有機溶媒としては、芳香族炭化水素が好ましく用いられる。この方法は、メルカプタンとしてアルケニルメルカプタンを用いて、アルケニルクロロチオールホルメートを製造する場合に、有利に採用される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 2 級アミン又は第 3 級アミンの存在下に有機溶媒中でメルカプタンとホスゲンとを反応させることによりクロロチオールホルメートを製造する方法であって、メルカプタン及びホスゲンを反応系内に供給しながら反応させることを特徴とするクロロチオールホルメートの製造方法。

【請求項 2】

有機溶媒が芳香族炭化水素である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

メルカプタンがアルケニルメルカプタンである請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、メルカプタン ($R-SH$; R = アルキル基など) 及びホスゲンからクロロチオールホルメート [$R-S-C(=O)-Cl$; R = アルキル基など] を製造する方法に関する。クロロチオールホルメートは、例えば医薬や農薬の原料として有用である。

【背景技術】**【0002】**

クロロチオールホルメートを製造する方法の 1 つとして、第 2 級アミン又は第 3 級アミンを触媒に用いて、メルカプタンとホスゲンとを反応させる方法が知られている。例えば、米国特許第 3 2 9 9 1 1 4 号明細書 (特許文献 1) には、メルカプタン及び第 3 級アミンを仕込み、これにホスゲンを供給しながら反応を行うことが開示されている。また、特開昭 5 6 - 2 0 5 6 7 号公報 (特許文献 2) には、ホスゲンを仕込み、これにメルカプタン及び第 2 級アミンを供給しながら反応を行うことが開示されている。

20

【0003】

【特許文献 1】 米国特許第 3 2 9 9 1 1 4 号明細書

【特許文献 2】 特開昭 5 6 - 2 0 5 6 7 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、これら従来の方法では、クロロチオールホルメートの収率及び品質が必ずしも十分とはいえなかった。そこで、本発明の目的はメルカプタン及びホスゲンからクロロチオールホルメートを収率良く、高品質で製造する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】**【0005】**

本発明者らは鋭意研究を行った結果、メルカプタンとホスゲンとの反応を、第 2 級アミン又は第 3 級アミンを触媒に用いて、有機溶媒中で、かつ、両原料を併注しながら行うことにより、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。すなわち、本発明は、第 2 級アミン又は第 3 級アミンの存在下に有機溶媒中でメルカプタンとホスゲンとを反応させることによりクロロチオールホルメートを製造する方法であって、メルカプタン及びホスゲンを反応系内に供給しながら反応させることを特徴とするクロロチオールホルメートの製造方法を提供するものである。

40

【発明の効果】**【0006】**

本発明によれば、メルカプタン及びホスゲンからクロロチオールホルメートを収率良く、高品質で製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0007】**

原料のメルカプタンは、脂肪族メルカプタン、脂環式メルカプタン又は芳香族メルカプタンであることができ、その典型的な例は、次の式 (1) で示すことができる。

50

【0008】



【0009】

(式中、Rは、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。)

【0010】

ここで、アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、アルケニル基の例としては、アリル基(2-プロペニル基)、メタリル基(2-メチル-2-プロペニル基)、クロチル基(2-ブテニル基)などが挙げられる。また、シクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられ、アラルキル基の例としては、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

10

【0011】

中でも、Rがアルケニル基、特に炭素数3~5程度の低級アルケニル基であるアルケニルメルカプタンを原料に用いて、アルケニルクロロチオールホルメートを製造する場合に、本発明の方法は有利に採用される。

【0012】

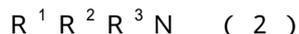
上記のようなメルカプタンをホスゲンと反応させることにより、対応するクロロチオールホルメートが得られる。ホスゲンの使用量は、メルカプタンに対して、通常1モル倍以上、好ましくは1.05~2モル倍である。なお、ホスゲンは、ガス状のものを用いてもよいし、液状のものを用いてもよい。

20

【0013】

上記反応は、触媒として第2級アミン又は第3級アミンを用いることにより、円滑に進行させることができ、その典型的な例は、次の式(2)で示すことができる。

【0014】



【0015】

(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、 R^3 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。)

【0016】

ここで、アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、シクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また、アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。中でも、 R^1 、 R^2 及び R^3 が共にアルキル基、特に炭素数1~5程度の低級アルキル基であるトリアルキルアミンが好ましく用いられる。

30

【0017】

第2級アミン又は第3級アミンの使用量は、メルカプタンに対して、通常0.001~0.2モル倍、好ましくは0.005~0.1モル倍である。尚、第2級アミン又は第3級アミンは、必要に応じてそれら2種以上を用いることもでき、また、第2級アミンと第3級アミンを併用することもできるが、このような場合、合計使用量が上記範囲となるようにすればよい。

40

【0018】

上記反応では、副反応として、例えば、メルカプタン2分子が酸化されてジスルフィドが生成する反応や、メルカプタンがクロロチオールホルメートと反応してジチオールカーボネートが生成する反応が起こり易く、またメルカプタンがアルケニルメルカプタンである場合には、アルケニルメルカプタンのメルカプト基が別のアルケニルメルカプタンの二重結合に付加して2分子ないしそれ以上の付加体が生成する反応や、アルケニルクロロチオールホルメートの二重結合に塩化水素が付加する反応も起こり易い。特にこの塩化水素付加体は、得られたアルケニルクロロチオールホルメートをアルケニルチオールカルボニル化剤として使用する場合、同様の反応性を示すため、品質上、問題となり易い。そこで

50

、本発明では、これら副反応を抑制して、クロロチオールホルメートを収率良く、高品質で製造するため、メルカプタンとホスゲンとの反応を、有機溶媒中で、かつ、両者を反応系内に供給しながら行う。

【0019】

有機溶媒としては、反応後の後処理で反応液を水と混合して油水分離するという操作を採用し易いことから、水と非混和性のものが好ましく用いられる。具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタンのような脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンのような脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンのようなハロゲン化脂肪族炭化水素；モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルのようなエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステルなどが挙げられる。中でも芳香族炭化水素が好ましく用いられる。

10

【0020】

有機溶媒の使用量は、メルカプタンに対して、通常1～10重量倍、好ましくは1～5重量倍である。

【0021】

有機溶媒は、全部をメルカプタン及びホスゲンの供給前に仕込んでおいてもよいし、全部をメルカプタン及びホスゲンと共に供給してもよいし、一部をメルカプタン及びホスゲンの供給前に仕込んでおき、一部をメルカプタン及びホスゲンと共に供給してもよい。例えば、メルカプタンと混合して供給することもできる。また、触媒についても、同様である。

20

【0022】

なお、メルカプタンの供給及びホスゲンの供給は、それぞれ、間隔を空けることなく連続的に行ってもよいし、所定の間隔を空けて間歇的に行ってもよい。また、メルカプタンの供給開始とホスゲンの供給開始、及びメルカプタンの供給終了とホスゲンの供給終了は、それぞれ、必ずしもちょうど一致させる必要はなく、本発明の効果を損なわない範囲でずらしてもよい。通常は、ホスゲンと共に供給されるメルカプタンの量が、使用するメルカプタン全体の70%以上となるようにすればよく、また、メルカプタンと共に供給されるホスゲンの量が、使用するホスゲン全体の70%以上となるようにすればよい。例えば、メルカプタンの一部を仕込んでおいたり、ホスゲンの一部を仕込んでおいたりすること

30

【0023】

メルカプタンは、冷却して供給するのが望ましい。これにより、前記のような副反応を更に抑制することができ、クロロチオールホルメートの収率を高めることができる。また、メルカプタンとホスゲンとの反応は発熱反応であり、高温ほど前記のような副反応が起こり易い傾向にあるところ、メルカプタンを冷却して供給することにより、除熱し易くなる。さらに、メルカプタンを冷却することにより、供給前に保存中のメルカプタンの安定性を高めることもできる。メルカプタンの冷却温度は、その種類にもよるが、通常-20～5程度である。

【0024】

反応温度は通常0～80、好ましくは30～50である。また、反応は通常、常圧付近で実施されるが、必要により加圧下又は減圧下で行ってもよい。反応方式としては、連続式、半連続式、回分式のいずれも採用することができる。

40

【0025】

反応後の後処理操作については適宜選択されるが、例えば、反応混合物に水、好ましくは酸性水を加えて、過剰のホスゲンが残存していれば、これを加水分解し、次いで油水分離することにより、有機相として、クロロチオールホルメートの有機溶媒溶液を得るのがよい。こうして得られた溶液は、必要に応じて洗浄や蒸留、晶析などにより精製した後、各種用途に使用できる。

【実施例】

50

【0026】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0027】

実施例 1

ホスゲンガス導入管、還流冷却器、温度計、攪拌器及びジャケット付き滴下ロートを備えたガラス製反応器に、アリルメルカプタン15.53g(0.209モル)、トリエチルアミン1.06g(0.010モル)及びキシレン145.47gを入れて攪拌し、反応器内の気相部に窒素を導入して窒素気流下とした。アリルメルカプタン46.60g(0.628モル)、トリエチルアミン3.16g(0.031モル)及びキシレン55.24gの混合液をジャケット付き滴下ロートに入れ、0℃に冷却した。この冷却した混合液を、反応液の温度を39~41℃に保ちながら、7.5時間かけて滴下すると共に、ホスゲン99.11g(1.002モル)を7.5時間かけて液中に導入し、さらに39~41℃で3.4時間保温した。得られた反応液を0~5℃に冷却し、2重量%塩酸152.21gを添加して未反応のホスゲンを分解した後、油水分離し、有機相として、アリルククロチオールホルメートのキシレン溶液311.99gを得た。この溶液をガスクロマトグラフィー〔水素炎イオン化検出器(FID)による内部標準法〕により分析した結果、未反応のアリルメルカプタンの含量は0.20g(0.003モル)、アリルククロチオールホルメートの含量は109.39g(0.801モル)であり、アリルメルカプタンの転化率は99.7%、アリルメルカプタンに基づくアリルククロチオールホルメートの選択率は95.9%、収率は95.6%であった。また、ガスクロマトグラムにおける、アリルククロチオールホルメートのピーク面積に対するアリルククロチオールホルメートの2重結合に塩化水素が付加した付加体のピーク面積は0.6%であった。

10

20

【0028】

比較例 1

実施例1と同様の反応器に、アリルメルカプタン53.10g(0.716モル)、トリエチルアミン3.62g(0.036モル)及びキシレン66.90gの混合液を入れて攪拌し、反応器内の気相部に窒素を導入して窒素気流下とした。続いてホスゲン85.00g(0.859モル)を、反応液の温度を39~41℃に保ちながら、7.5時間かけて液中に導入し、さらに39~41℃で3.4時間保温した。得られた反応液を0~5℃に冷却し、2重量%塩酸130.55gを添加して未反応のホスゲンを分解した後、油水分離し、有機相として、アリルククロチオールホルメートのキシレン溶液159.43gを得た。この溶液をガスクロマトグラフィー(同上)により分析した結果、未反応のアリルメルカプタンの含量は0.254g(0.003モル)、アリルククロチオールホルメートの含量は50.29g(0.588モル)であり、アリルメルカプタンの転化率は99.5%、アリルメルカプタンに基づくアリルククロチオールホルメートの選択率は82.5%、収率は82.1%であった。また、ガスクロマトグラムにおける、アリルククロチオールホルメートのピーク面積に対するアリルククロチオールホルメートの2重結合に塩化水素が付加した付加体のピーク面積は9.6%であった。

30