

(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2008-63320

(P2008-63320A)

(43) 公開日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 319/02</b> (2006.01)	C07C 319/02	4H006
<b>C07C 321/04</b> (2006.01)	C07C 321/04	4H039
<b>C07C 321/06</b> (2006.01)	C07C 321/06	
<b>C07C 323/12</b> (2006.01)	C07C 323/12	
<b>C07B 61/00</b> (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2007-183777 (P2007-183777)	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社
(22) 出願日	平成19年7月13日(2007.7.13)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(31) 優先権主張番号	特願2006-216314 (P2006-216314)	(72) 発明者	松下 明生 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社有機化学研究所内
(32) 優先日	平成18年8月9日(2006.8.9)	(72) 発明者	吉井 清隆 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社有機化学研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	河内 康弘 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社有機化学研究所内
		(72) 発明者	大上 雅良 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社有機化学研究所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジチオール化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、大掛かりな装置を用いることなく高収率で、工業的に安価で簡便なジチオール化合物の製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるジハロゲン化合物と下記一般式(2)で表される水硫化物を相間移動触媒の存在下で反応させる(式中、Xはハロゲン原子を表し、Yはヘテロ原子及び/又は反応に関与しない炭化水素基であり、その炭素水素基中にヘテロ原子又は環構造を含有していてもよい、Mはアルカリ金属を表す。 )。



【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるジハロゲン化合物と下記一般式(2)で表される水硫化物を相間移動触媒の存在下で反応させることを特徴とする、下記一般式(3)で表されるジチオール化合物の製造方法。(式中、Xはハロゲン原子を表し、Yはヘテロ原子及び/又は反応に関与しない炭化水素基であり、その炭素水素基中にヘテロ原子又は環構造を含有していてもよい、Mはアルカリ金属を表す。)



10

## 【請求項 2】

前記炭化水素基中の炭素数が3～10である請求項1記載のジチオール化合物の製造方法。

## 【請求項 3】

前記ジハロゲン化合物が1,6-ジクロロヘキサン、1,5-ジクロロペンタン、1,5-ジクロロ-3-メチルペンタン、1,4-ビス(クロロメチル)シクロヘキサン、1,10-ジクロロデカン、1,12-ジブロモドデカン又は1,2-ビス(2-クロロエトキシ)エタンである請求項1又は2記載のジチオール化合物の製造方法。

## 【請求項 4】

前記相間移動触媒が四級アンモニウム塩である請求項1から3のいずれか1項に記載のジチオール化合物の製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高収率で工業的に安価で簡便なジチオール化合物の新規な製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ジチオール化合物は、医薬、農薬およびゴム薬品の原料および中間体、高屈折率用プラスチックの原料モノマーとしても有用である。

従来、ジチオール化合物を製造する方法としては、以下の方法が知られている。例えば、特許文献1には1,5-ヘキサジエンと硫化水素から触媒の存在下において光照射を行なうことにより1,6-ヘキサジチオールを得る方法が記載されている。しかし、この本方法は、高価な光照射装置を必要とする。また、反応圧力が12から14barと高圧であり大掛かりな装置を必要とする。また、非特許文献1には1,5-ジブromoペンタンと水酸化ナトリウムにより1,5-ペンタンジチオールを製造する方法が記載されている。しかし、1,5-ペンタンジチオールの収率が低い。従って、工業的に安価で簡便なジチオール化合物を製造するための方法の開発が待望されている。

30

【特許文献1】特開平1-172369号公報

【非特許文献1】J. Chem. Soc., 592(1947)

## 【発明の開示】

40

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

本発明は、大掛かりな装置を用いることなく高収率で、工業的に安価で簡便なジチオール化合物の製造方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

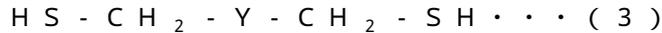
## 【0004】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、相間移動触媒を用いることにより、ジハロゲン化合物から高収率で工業的に安価で簡便にジチオール化合物を製造する方法を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は一般式(1)で表されるジハロゲン化合物と下記一般式(2)で表され

50

る水硫化物を相間移動触媒の存在下で反応させることを特徴とする、下記一般式(3)で表されるジチオール化合物の製造方法である。(式中、Xはハロゲン原子を表し、Yはヘテロ原子及び/又は反応に関与しない炭化水素基であり、その炭素水素基中にヘテロ原子又は環構造を含有していてもよい、Mはアルカリ金属を表す。)



【発明の効果】

【0005】

本発明により、大掛かりな装置を用いることなく医薬、農薬およびゴム薬品の原料および中間体、高屈折率用プラスチックの原料モノマーとしても有用であるジチオール化合物を、高収率で、工業的に安価で簡便に製造することができる。また、安価なチオール化剤を用い、1つの工程によりジチオール化合物を得ることができ、経済的、工業的価値が極めて大きい。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明でいうジハロゲン化合物とは、炭素鎖の両末端にハロゲン原子を有するものをいう。ジハロゲン化合物のXにあたるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくは、塩素原子、臭素原子、特に好ましくは塩素原子である。

20

【0007】

一般式(1)で表されるジハロゲン化合物のYとしては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子及び/又は脂肪族(脂環式を含む)又は芳香族(芳香脂肪族を含む)の炭化水素基が挙げられる。炭化水素基は、反応に関与しない置換基、例えばアルキル基等を有していてもよく、その炭素鎖中にヘテロ原子(硫黄原子、酸素原子、窒素原子)や環構造(脂環構造、芳香環構造、複素環構造等)などの反応に関与しない原子又は原子団を含有していてもよい。

【0008】

前記炭化水素基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、ドデカン-1,12-ジイル基、シクロヘキサン-1,1-ジイル基、シクロヘキサン-1,2-ジイル基、シクロヘキサン-1,4-ジイル基等のアルキレン基や、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基、3-メチルペンタン-1,5-ジイル基、ジメチルメチレン基、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジイル基等の置換基を有するアルキレン基や、シクロヘキサン-1,4-ジメチル基(位置異性体を含む)等の炭素鎖中に環構造を有するアルキレン基や、2-チアプロパン-1,3-ジイル基、3-チアペンタン-1,5-ジイル基、4-チアヘプタン-1,7-ジイル基、1,3-ジチアプロパン-1,3-ジイル基、2,4-ジチアペンタン-1,5-ジイル基、2,3-ジチアブタン-1,4-ジイル基、3,4-ジチアヘキサン-1,6-ジイル基、3,5-ジチアヘプタン-1,7-ジイル基、2,5-ジチアヘキサン-1,6-ジイル基、3,6-ジチアオクタン-1,8-ジイル基、4,5-ジチアオクタン-1,8-ジイル基、4,6-ジチアノナン-1,9-ジイル基、4,7-ジチアデカン-1,10-ジイル基、3,7-ジチアノナン-1,9-ジイル基、4,8-ジチアウンデカン-1,11-ジイル基、2-オキサプロパン-1,3-ジイル基、3-オキサペンタン-1,5-ジイル基、4-オキサヘプタン-1,7-ジイル基、1,3-ジオキサプロパン-1,3-ジイル基、2,4-ジオキサペンタン-1,5-ジイル基、3,5-ジオキサヘプタン-1,7-ジイル基、2,5-ジオキサヘキサン-1,6-ジイル基、3,6-ジオキサオクタン-1,8-ジイル基、4,6-ジオキサノナン-1,9-ジイル基、4,7-ジオキサデカン-1,10

30

40

50

- ジイル基、3, 7 - ジオキサノナン - 1, 9 - ジイル基、4, 8 - ジオキサウンデカン - 1, 11 - ジイル基、1, 4 - ジチアン - 2, 5 - ジイル基、1, 4 - ジオキサン - 2, 5 - ジイル基等の炭素鎖中にヘテロ原子を有するアルキレン基や、1, 4 - ジチアン - 2, 5 - ジメチル基（前記シクロヘキサン - 1, 4 - ジメチル基に対応する；位置異性体を含む）、1, 4 - ジオキサン - 2, 5 - ジメチル基（前記シクロヘキサン - 1, 4 - ジメチル基に対応する；位置異性体を含む）等の炭素鎖中にヘテロ原子及び環構造を有するアルキレン基や、1, 2 - フェニレン基、1, 3 - フェニレン基、1, 4 - フェニレン基、2, 5 - トリレン基、3, 4 - トリレン基、1, 2 - キシリレン基、1, 3 - キシリレン基、1, 4 - キシリレン基、1, 4 - ナフチレン基、4, 4' - ビフェニレン基等のアリーレン基や、ピリジン - 2, 5 - ジイル基、3, 4 - チエニレン基、1, 3, 4 - チア

10

【0009】

また、前記炭化水素基中の炭素数は1 ~ 20、好ましくは3 ~ 10である。本発明において用いられるジハロゲン化合物の具体例としては、1, 6 - ジクロロヘキサン、1, 5 - ジクロロペンタン、1, 5 - ジクロロ - 3 - メチルペンタン、1, 4 - ビス（クロロメチル）シクロヘキサン、1, 10 - ジクロロデカン、1, 12 - ジブロモドデカン又は1, 2 - ビス（2 - クロロエトキシ）エタンなどが挙げられる。

【0010】

一般式(2)で表される水硫化物のMにあたるアルカリ金属としては、カリウム、ナトリウムなどが挙げられる。

20

【0011】

本発明で用いられる相間移動触媒としては、15 - クラウン5エーテル、18 - クラウン6 - エーテルなどの環状ポリエーテル類、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの非環状ポリエーテル類、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムプロミドなどのホスホニウム塩、クリプタンド〔2.2.1〕、クリプタンド〔2.2.2〕等の環状ポリエーテルアミン類、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムプロミド、テトラブチルアンモニウムヨウダイド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、アリコート336などの四級アンモニウム塩などが挙げられる。この中で、四級アンモニウム塩が好ましく用いられる。

30

【0012】

本発明において用いられる水硫化物の使用量は、ジハロゲン化合物1モルに対して1.5モルから10モル、更には2モルから5モルであることが好ましい。また、相間移動触媒の使用量は、ジハロゲン化合物1モルに対して0.001モルから0.5モル、更には0.01モルから0.2モルが好ましい。

【0013】

ジハロゲン化合物と水硫化物の混合方法に特に制限はない。すなわち、ジハロゲン化合物に水硫化物を少量ずつ加えることもできるし、水硫化物にジハロゲン化合物を少量ずつ加えることも可能である。また、ジハロゲン化合物と水硫化物は、溶媒に溶解したものを加えることもできるし、溶媒に溶解せず、そのまま加えることもできる。

40

【0014】

本発明における反応温度は、0 ~ 120、更には10 ~ 100の範囲が好ましい。また、反応は大気圧下において行なうことができる。本発明においては、反応の進行を妨げない程度において水を用いることができる。水の使用量は、ジハロゲン化合物1重量部に対して1 ~ 10重量部程度である。また、反応系を希釈するために有機溶媒を適宜用いることができる。有機溶媒としては、アルコール（メタノール、エタノール、ブタノール等）、脂肪族炭化水素（ヘキサン、ヘプタン等）、芳香族炭化水素（トルエン、キシレン等）、脂肪族エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等）、脂肪族アミド（N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等）

50

、脂肪族スルホキシド（ジメチルスルホキシド等）などが挙げられる。有機溶媒は、単独でまたは２種類以上を混合して用いることができる。

【0015】

反応によって得られたジチオール化合物は、反応後、例えば、洗浄、中和、抽出、濃縮、ろ過等の後処理を行う。更に、蒸留、カラムクロマトグラフィー、再結晶等により精製されたジチオール化合物を得ることができる。本発明においては蒸留精製が好ましく用いられる。

【実施例】

【0016】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に制限されるものではない。

10

【0017】

[実施例1]

1, 6 - ジクロロヘキサン (186 g, 1.2 mol) に水 (100 ml)、テトラブチルアンモニウムブロミド (7.74 g, 0.024 mol) を加えた。窒素雰囲気下、混合液を 50 に加熱し、44 重量% 水酸化カリウム (KSH) 水溶液 (590 g, 3.6 mol) を 3 時間かけて滴下した。反応混合液を 50 でさらに 3 時間攪拌混合した。反応液を室温 (25) まで冷却した。冷却した後の反応液を分液し、下層 (水層) を除去した。油層 (上層) に、2 M - HCl 水溶液 (61.8 g) に食塩 (10.5 g) を溶解したものを加えて、室温で 15 分間攪拌した。混合液を分液し、下層 (水層) を除去することにより、粗 1, 6 - ヘキサンジチオール (177.4 g) を得た。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) (株式会社島津製作所製 LC-10) で定量を行った結果、1, 6 - ヘキサンジチオールの純度は、85% であり、反応率は 83% (1, 6 - ジクロロヘキサン基準) であった。次いで、減圧蒸留を行い、1, 6 - ヘキサンジチオールを 145 g で得た (bp. 122 - 123 / 20 torr)。HPLC で定量を行った結果、1, 6 - ヘキサンジチオールの純度は 99.4% であり、蒸留単離率は 80% (1, 6 - ジクロロヘキサン基準) であった。

20

【0018】

[実施例2]

1, 5 - ジクロロペンタン (7.05 g, 50 mmol) に水 (3.8 ml)、テトラブチルアンモニウムブロミド (0.81 g, 2.5 mmol) を加えた。窒素雰囲気下、反応混合液を 50 に加熱し、44 重量% 水酸化カリウム水溶液 (24.6 g, 150 mmol) を 2 時間かけて滴下した。反応混合液を 50 でさらに 3 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、分液し、1, 5 - ペタンジチオールを反応率 82% (1, 5 - ジクロロペンタン基準) で得た。

30

【0019】

[実施例3]

1, 5 - ジクロロ - 3 - メチルペンタン (114.8 g, 0.740 mol) に水 (61.8 ml)、テトラブチルアンモニウムブロミド (11.93 g, 0.037 mol) を加えた。窒素雰囲気下、混合液を 50 に加熱し、44 重量% 水酸化カリウム (KSH) 水溶液 (364.3 g, 2.22 mol) を 3 時間かけて滴下した。反応混合液を 50 でさらに 4 時間攪拌混合した。反応液を室温 (25) まで冷却した。冷却した後の反応液を分液し、下層 (水層) を除去した。油層 (上層) に、2 M - HCl 水溶液 (38.1 g) に食塩 (6.49 g) を溶解したものを加えて、室温で 15 分間攪拌した。混合液を分液し、下層 (水層) を除去することにより、粗 1, 5 - ジメルカプト - 3 - メチルペンタン (104.5 g) を得た。高速液体クロマトグラフィー (HPLC) (株式会社島津製作所製 LC-10) で定量を行った結果、1, 5 - ジメルカプト - 3 - メチルペンタンの純度は、78% であり、反応率は 73% (1, 5 - ジクロロ - 3 - メチルペンタン基準) であった。次いで、減圧蒸留を行い、1, 5 - ジメルカプト - 3 - メチルペンタンを 75.0 g で得た (bp. 10

40

50

6 - 107 / 12 torr)。HPLCで定量を行った結果、1, 5 - ジメルカプト - 3 - メチルペンタンの純度は99.4%であり、蒸留単離収率は67% (1, 5 - ジクロロ - 3 - メチルペンタン基準)であった。

【0020】

[実施例4]

1, 4 - ビス(クロロメチル)シクロヘキサン(10.9 g, 60 mmol)に水(5 ml)、テトラブチルアンモニウムブロミド(1.94 g, 6 mmol)を加えた。窒素雰囲気下、反応混合液を70 に加熱し、44重量%水酸化カリウム水溶液(29.5 g, 180 mmol)を2時間かけて滴下した。反応混合液を70 でさらに3時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、分液し、1, 4 - ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサンを反応収率80% (1, 4 - ビス(クロロメチル)シクロヘキサン基準)で得た。

10

【0021】

[実施例5]

1, 4 - ビス(クロロメチル)シクロヘキサン(10.9 g, 60 mmol)に水(5 ml)、テトラブチルアンモニウムブロミド(1.94 g, 6 mmol)を加えた。窒素雰囲気下、20 で反応混合液に44重量%水酸化カリウム水溶液(29.5 g, 180 mmol)を0.5時間かけて滴下した。反応混合液を20 で20時間攪拌後、反応液を分液し、1, 4 - ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサンを反応収率85% (1, 4 - ビス(クロロメチル)シクロヘキサン基準)で得た。

20

【0022】

[実施例6]

1, 4 - ビス(クロロメチル)シクロヘキサン(10.9 g, 60 mmol)に水(5 ml)、テトラブチルアンモニウムブロミド(1.94 g, 6 mmol)を加えた。窒素雰囲気下、反応混合液を70 に加熱し、34重量%水酸化ナトリウム水溶液(29.7 g, 180 mmol)を2時間かけて滴下した。反応混合液を70 で4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、分液し、1, 4 - ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサンを反応収率80% (1, 4 - ビス(クロロメチル)シクロヘキサン基準)で得た。

【0023】

[実施例7]

1, 4 - ビス(クロロメチル)シクロヘキサン(10.9 g, 60 mmol)に水(5 ml)、アリコート336(1.77 g, 4.4 mmol)を加えた。窒素雰囲気下、反応混合液を70 に加熱し、34重量%水酸化ナトリウム水溶液(29.7 g, 180 mmol)を2時間かけて滴下した。反応混合液を70 で4時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、分液し、1, 4 - ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサンを反応収率77% (1, 4 - ビス(クロロメチル)シクロヘキサン基準)で得た。

30

【0024】

[実施例8]

1, 10 - ジクロロデカン(12.7 g, 60 mmol)に水(5 ml)、テトラブチルアンモニウムブロミド(0.97 g, 3 mmol)を加えた。窒素雰囲気下、反応混合液を70 に加熱し、34重量%水酸化ナトリウム水溶液(29.7 g, 180 mmol)を2時間かけて滴下した。反応混合液を70 で5時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、分液し、1, 10 - デカンジチオールを反応収率77% (1, 10 - ジクロロデカン基準)で得た。

40

【0025】

[実施例9]

1, 12 - ジブロモドデカン(19.7 g, 60 mmol)に水(5 ml)、テトラブチルアンモニウムブロミド(0.97 g, 3 mmol)を加えた。窒素雰囲気下、反応混合液を70 に加熱し、34重量%水酸化ナトリウム水溶液(29.7 g, 180 mmol)を2時間かけて滴下した。反応混合液を70 で5時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、分液し、1, 12 - ドデカンジチオールを反応収率77% (1, 12 - ジブロ

50

モードカン基準)で得た。

【0026】

[実施例10]

1, 2 - ビス(2 - クロロエトキシ)エタン(22.5 g, 120 mmol)に水(10 ml)、テトラブチルアンモニウムブロミド(1.94 g, 6 mmol)を加えた。窒素雰囲気下、反応混合液を50 に加熱し、34重量%水酸化ナトリウム水溶液(59.4 g, 360 mmol)を2時間かけて滴下した。反応混合液を50 で5時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、分液し、1, 2 - ビス(2 - メルカプトエトキシ)エタンを反応収率70%(1, 2 - ビス(2 - クロロエトキシ)エタン基準)で得た。

【0027】

[実施例11]

1, 6 - ジクロロヘキサン(9.30 g, 60 mmol)にトルエン(9.30 ml)、水(5 ml)、テトラブチルアンモニウムブロミド(0.97 g, 3 mmol)を加えた。窒素雰囲気下、反応混合液を50 に加熱し、34重量%水酸化ナトリウム水溶液(29.7 g, 180 mmol)を2時間かけて滴下した。反応混合液を50 で7時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、分液し、1, 6 - ヘキサンジチオールを反応収率83%(1, 6 - ジクロロヘキサン基準)で得た。

【0028】

[比較例1]

テトラブチルアンモニウムブロミドを加えない以外は、全て実施例3と同様に操作を行った。得られた反応液を分析した結果、1, 4 - ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサンは全く生成していないことが確認された。

10

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC63 BA65 BE90 TA04 TB36 TC09  
4H039 CA60 CD20