

(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2004-99487

(P2004-99487A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl.⁷

C07C 303/22

C07C 309/14

F I

C07C 303/22

C07C 309/14

テーマコード (参考)

4H006

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-261629 (P2002-261629)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成14年9月6日(2002.9.6)	(71) 出願人	000001959 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号
		(72) 発明者	木村 卓博 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬 工業株式会社化成品研究所内
		(72) 発明者	谷 力 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬 工業株式会社化成品研究所内

最終頁に続く

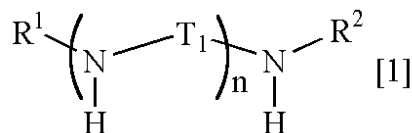
(54) 【発明の名称】 アミノアルキルスルホン酸塩の製造法

(57) 【要約】

【課題】アミノアルキルスルホン酸塩を簡便且つ効率よく工業的規模で製造し得る方法を提供する。

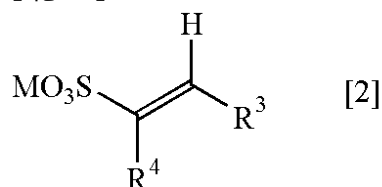
【解決手段】一般式 [1]

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 T_1 はアルキレン基を表し、 n は 0 又は 1 を表す。) で示されるアミン類と一般式 [2]

【化 2】

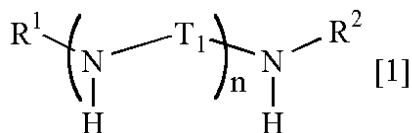


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 [1]

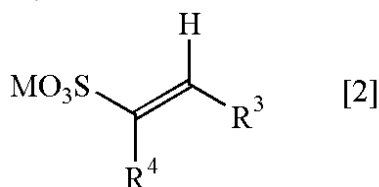
【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、水素原子、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表し、 T_1 はアルキレン基を表し、 n は 0 又は 1 を表す。) で示されるアミン類と

10

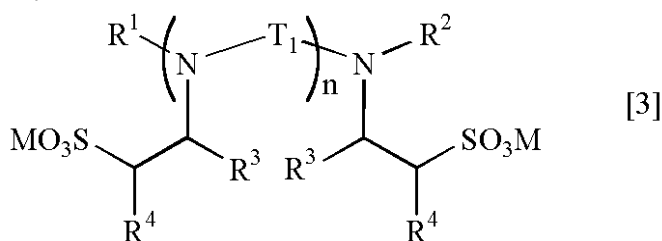
【化 2】



(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、水素原子又は低級アルキル基を表し、 M はアルカリ金属原子又はアンモニウムイオンを表す。) で示されるアルキレンスルホン酸塩を反応

20

【化 3】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 T_1 、 M 及び n は前記に同じ。) で示されるアミノアルキルスルホン酸塩の製造法。

30

【請求項 2】

n が 0 である、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 3】

R^1 及び R^2 の一方が水素原子であり、他方がアルキル基である、請求項 2 に記載の製造法。

【請求項 4】

n が 1 である、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 5】

R^1 及び R^2 がアルキル基である請求項 4 に記載の製造法。

40

【請求項 6】

T_1 で示されるアルキレン基が炭素数 1 ~ 3 のものである、請求項 4 に記載の製造法。

【請求項 7】

R^3 及び R^4 で示される低級アルキル基が炭素数 1 ~ 3 のものである、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 8】

M で示されるアルカリ金属原子がナトリウム原子である、請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 9】

一般式 [2] で示されるアルキレンスルホン酸塩が、ビニルスルホン酸ナトリウムである、請求項 8 に記載の製造法。

50

【請求項 10】

一般式 [1] で示されるアミン類が N - メチルアミンであり、一般式 [3] で示されるアミノアルキルスルホン酸塩が N - メチルタウリンナトリウム塩である、請求項 2 に記載の製造法。

【請求項 11】

一般式 [1] で示されるアミン類が N , N ' - ジメチルエチレンジアミンであり、一般式 [3] で示されるアミノアルキルスルホン酸塩が N , N ' - ジメチルエチレンジアミノ - 2 , 2 ' - ビス (エタンスルホン酸) ニナトリウムである、請求項 4 に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、アミノアルキルスルホン酸塩を簡便且つ経済的に工業的規模で製造し得る方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アミノアルキルスルホン酸塩は、例えば石鹼やシャンプー等の皮膚洗浄剤、医薬品原料、界面活性剤、pH緩衝剤等の中間原料として知られている。

【0003】

アミノアルキルスルホン酸塩のモノアミン類の合成方法としては、例えば (1) イセチオン酸ナトリウムとメチルアミンを 270 ~ 290 、 200 気圧で反応させる方法 (例えば、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3 等参照。)、 (2) クロロエチルスルホン酸ナトリウムとメチルアミンを反応させた後、得られたアミノエタンスルホン酸塩に水酸化ナトリウムを反応させる方法 (例えば特許文献 4 参照。) 等が知られている。しかし、これらの方法では、メチルアミンを高温高压で反応させる必要があるため工業的規模で製造するには例えば高価な装置等を要する、操作が煩雑となる等の問題点を有している。

20

【0004】

また、アミノアルキルスルホン酸塩のジアミン類の合成方法としては、例えば N - メチルタウリンナトリウム塩と 1 , 2 - ジクロロエタンを水酸化マグネシウムの存在下反応させ、N , N ' - ジメチルエチレンジアミノ - 2 , 2 ' - ビス (エタンスルホン酸) ニナトリウムを生成させ、次いでこれと硫酸を反応させることにより、N , N ' - ジメチルエチレンジアミノ - 2 , 2 ' - ビス (エタンスルホン酸) を生成する方法 (例えば特許文献 5 等参照。) 等が挙げられる。しかしこれらの方法では、例えば副反応を制御するために多量の水酸化マグネシウムを必要とする、反応時の pH を調整しながら経時的に水酸化ナトリウムを添加する必要がある、複数の試薬を必要とする等の問題点を有していた。

30

【0005】

このような状況下、簡便且つ効率よくアミノアルキルスルホン酸塩を工業的に製造する方法の開発が望まれている。

【0006】

【特許文献 1】

ドイツ特許第 1 1 2 2 5 4 0 号明細書 (第 3 - 4、13 頁)

40

【特許文献 2】

米国特許第 1 9 3 2 9 0 7 号明細書 (第 2 頁)

【特許文献 3】

米国特許第 1 9 9 9 6 1 4 号明細書 (第 2 頁)

【特許文献 4】

特開平 6 - 3 4 5 7 1 7 号公報 (第 2 - 4 頁)

【特許文献 5】

国際公開第 9 6 / 3 5 6 6 2 号公報 (第 3、73 - 74 頁)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

50

本発明は、上記した如き状況に鑑みなされたもので、アミノアルキルスルホン酸塩を簡便且つ効率よく工業的規模で製造し得る方法を提供することを課題とする。

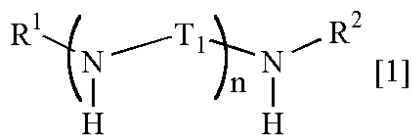
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決する目的でなされたものであり、一般式 [1]

【0009】

【化4】



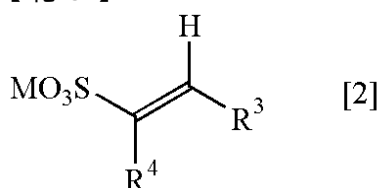
10

【0010】

(式中、 R^1 及び R^2 は夫々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 T_1 はアルキレン基を表し、 n は0又は1を表す。)で示されるアミン類と一般式 [2]

【0011】

【化5】



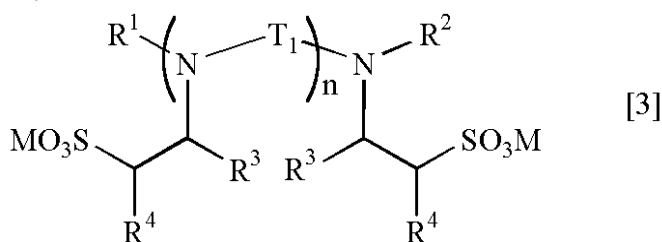
20

【0012】

(式中、 R^3 及び R^4 は夫々独立して、水素原子又は低級アルキル基を表し、 M はアルカリ金属原子又はアンモニウムイオンを表す。)で示されるアルキレンスルホン酸塩を反応させることを特徴とする、一般式 [3]

【0013】

【化6】



30

【0014】

(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 T_1 、 M 及び n は前記に同じ。)で示されるアミノアルキルスルホン酸塩の製造法、の発明である。

【0015】

即ち、発明者等は上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、上記一般式 [1] で示されるアミン類と一般式 [2] で示されるアルキレンスルホン酸塩を反応させることにより、一般式 [3] で示されるアミノアルキルスルホン酸塩を簡便且つ効率よく工業的に製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0016】

一般式 [1] 及び [3] に於いて、 R^1 及び R^2 で示されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数1~12、好ましくは1~6、より好ましくは1~3のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 sec -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、

50

ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、ネオヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*sec*-ヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、ネオヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、ネオオクチル基、*n*-ノニル基、イソノニル基、*sec*-ノニル基、*tert*-ノニル基、ネオノニル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*sec*-デシル基、*tert*-デシル基、ネオデシル基、*n*-ウンデシル基、イソウンデシル基、*sec*-ウンデシル基、*tert*-ウンデシル基、ネオウンデシル基、*n*-ドデシル基、イソドデシル基、*sec*-ドデシル基、*tert*-ドデシル基、ネオドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基等が挙げられ、中でもメチル基が好ましい。

10

【0017】

R^1 及び R^2 で示されるアリール基としては、通常 6 ~ 10 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、中でもフェニル基が好ましい。

【0018】

R^1 及び R^2 で示されるアラルキル基としては、通常炭素数 7 ~ 9 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられ、中でもベンジル基が好ましい。

【0019】

T_1 で示されるアルキレン基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 12、好ましくは 1 ~ 6、より好ましくは 1 ~ 3 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ブチレン基、2-メチルプロピレン基、ペンタメチレン基、ペンチレン基、2-メチルテトラメチレン基、2,2-ジメチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘキシレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ヘプタメチレン基、ヘプチレン基、オクタメチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノナメチレン基、ノニレン基、デカメチレン基、デシレン基、ヘンデカメチレン基、ドデカメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基等が挙げられ、中でもエチレン基が好ましい。

20

30

【0020】

また、一般式 [1] 及び [3] に於ける R^1 及び R^2 は、一方が水素原子であり他方がアルキル基であるもの、または共にアルキル基であるものが好ましい。

【0021】

一般式 [2] に於いて、 R^3 及び R^4 で示される低級アルキル基は、直鎖状、分枝状或いは環状の何れでもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3 のものが挙げられ、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、ネオヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、中でもメチル基が好ましい。

40

【0022】

M で示されるアルカリ金属原子としては、例えばリチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子等が挙げられ、中でもナトリウム原子、カリウム原子が好ましい。

【0023】

また、一般式 [2] に於ける R^3 及び R^4 は、共に水素原子であるものが好ましい。

【0024】

一般式 [1] で示されるアミン類の好ましい具体例としては、例えばアンモニア、例えば

50

メチルアミン、エチルアミン等のモノアミン類、例えばN, N' - ジメチルメチレンジアミン、N, N' - ジメチルエチレンジアミン等のジアミン類等が挙げられ、中でもメチルアミン、N, N' - ジメチルエチレンジアミンが好ましい。

【0025】

一般式[2]で示されるアルキレンスルホン酸塩の具体例としては、例えばビニルスルホン酸アルカリ金属塩(例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩等。)、ビニルスルホン酸アンモニウム塩等が挙げられ、中でもビニルスルホン酸ナトリウム塩、ビニルスルホン酸カリウム塩が好ましく、就中、ビニルスルホン酸ナトリウム塩がより好ましい。

【0026】

一般式[3]で示されるアミノアルキルスルホン酸塩の好ましい具体例としては、モノアミン類の例示としては、例えばタウリン、N - メチルタウリン、N - エチルタウリン等のアルカリ金属塩(例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩等。)、アンモニウム塩等が挙げられ、ジアミン類の例示としては、例えばN, N' - ジメチルメチレンジアミノ - 1, 1' - ビス(エタンスルホン酸)、N, N' - ジメチルエチレンジアミノ - 2, 2' - ビス(エタンスルホン酸)等の二アルカリ金属塩(例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩等。)、二アンモニウム塩等が挙げられ、中でも、例えばN - メチルタウリンナトリウム塩、N - メチルタウリンカリウム塩等のモノアミン類、例えばN, N' - ジメチルエチレンジアミノ - 2, 2' - ビス(エタンスルホン酸)二ナトリウム、N, N' - ジメチルエチレンジアミノ - 2, 2' - ビス(エタンスルホン酸)二カリウム等のジアミン類が好ましく、就中、N - メチルタウリンナトリウム塩、N, N' - ジメチルエチレンジアミノ - 2, 2' - ビス(エタンスルホン酸)二ナトリウム等がより好ましい。

【0027】

一般式[1]で示されるアミン類及び一般式[2]で示されるアルキレンスルホン酸塩は、市販品を用いても、常法により適宜製造したものをを用いてもよい。

【0028】

反応溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール等のアルコール類、例えばアセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、例えばN, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド類、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、水等が挙げられる。これらの溶媒は夫々単独で用いても、二種以上適宜組み合わせ用いてもよい。

【0029】

一般式[2]で示されるアルキレンスルホン酸塩の使用量は、使用する一般式[1]で示されるアミン類の種類によっても異なるが、一般式[1]で示されるアミン類1モルに対して、通常0.6 ~ 40倍モル、好ましくは1.0 ~ 2.4倍モルである。

【0030】

反応温度は、通常0 ~ 200、好ましくは50 ~ 100である。また、例えばヘリウムガス、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス等を用いて反応系に圧力を加えることにより反応温度を上昇させてもよい。この場合、加える圧力は、大きすぎても反応効率は高くないため、通常1 ~ 100 kg / cm²、好ましくは2 ~ 10 kg / cm²である。

【0031】

反応時間は、反応温度、使用するアミン類及びアルキレンスルホン酸塩の種類、反応溶媒、これらの濃度等の反応条件により異なるが、通常5分 ~ 10時間である。

【0032】

本発明の製造法により得られた一般式[3]で示されるアミノアルキルスルホン酸塩は、例えば下記方法により対応するアミノアルキルスルホン酸を製造し、晶析処理を行った後、適当な水酸化アルカリ金属類(例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等。)で処理すれば、対応するアミノアルキルスルホン酸塩が高純度で得られる。

10

20

30

40

50

【0033】

対応するアミノアルキルスルホン酸を製造するには、下記方法が挙げられる。

【0034】

即ち、例えば一般式[3]で示されるアミノアルキルスルホン酸塩のうち、 $n = 0$ であるもの(以下、1量体と略記する。)の場合は、当該1量体の水溶液を濃縮し、これに水溶性有機溶媒(例えばメタノール、エタノール、酢酸、プロピオン酸、ジメチルホルムアミド等。)及び有機酸(例えば酢酸等)を添加し $20 \sim 30$ で攪拌反応させる。反応終了後、反応液を $-5 \sim -10$ で1時間静置させ、結晶を熟成させた後、得られた晶析物を洗浄、減圧乾燥させることにより対応するアミノアルキルスルホン酸が得られる。

【0035】

また、当該アミノアルキルスルホン酸塩のうち、 $n = 1$ であるもの(以下、2量体と略記する。)の場合は、当該2量体の水溶液に、有機酸又は鉱酸(例えば塩酸、硫酸等。)を添加し $20 \sim 30$ で攪拌反応させる。反応終了後、反応液を $0 \sim 30$ で1時間静置させ、結晶を熟成させた後、得られた晶析物を洗浄、減圧乾燥させることにより対応するアミノアルキルスルホン酸が得られる。

【0036】

このようにして得られたアミノアルキルスルホン酸は、水酸化アルカリ金属類(例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)を溶解させたアルコール(例えばエタノール等。)溶液中に添加され、 $25 \sim 30$ で1時間攪拌反応させる。反応終了後、得られた晶析物を濾取し、洗浄、減圧乾燥させることにより、一般式[3]で示されるアミノアルキルスルホン酸塩をその溶液状態若しくは晶析物として得られる。

【0037】

反応後の後処理等は、この分野に於いて通常行われる後処理法に準じて行えばよい。

【0038】

本発明の、一般式[3]で示されるアミノアルキルスルホン酸塩の製造法は、従来法が有していた、高温高压条件下で反応を行うためコストがかかり且つ危険が伴うという欠点を有することなく、安全に、経済的且つ高収率に一般式[3]で示されるアミノアルキルスルホン酸塩を工業的に製造し得る。

【0039】

以上、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0040】

【実施例】

実施例1. N-メチルタウリンの合成

25%ビニルスルホン酸ナトリウム塩水溶液 100.0g(192mmol)及び40%メチルアミン水溶液 16.4g(211mmol)をステンレス製オートクレーブに添加し、 100 ± 5 で3時間攪拌反応させた。反応終了後、水を減圧濃縮し、メタノール 120mL及び酢酸 12.1g(201mmol)を加え、 $20 \sim 30$ で1時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液を -10 に冷却して同温度で1時間攪拌させた後、結晶を濾取、減圧乾燥し、目的物 22.7gを白色結晶として得た(収率85%)。

【0041】

実施例2. N, N'-ジメチルエチレンジアミノ-2, 2'-ビス(エタンスルホン酸)二ナトリウムの合成

25%ビニルスルホン酸ナトリウム塩水溶液 602.2g(1.16mol)中にN, N'-ジメチルエチレンジアミン(三井化学(株)社製) 51.0g(0.58mol)を添加し、還流下 $100 \sim 105$ で4時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液を冷却し、濃硫酸 56.8g(0.58mol)を添加し $20 \sim 30$ で1時間晶析させた。結晶を濾取、減圧乾燥しN, N'-ジメチルエチレンジアミノ-2, 2'-ビス(エタンスルホン酸) 167.3gを白色結晶として得た(収率95.0%)。

【0042】

10

20

30

40

50

次いで、水酸化ナトリウム 46.3 g (1.16 mol) をエタノール 1000 mL に溶解した溶液に、得られた N, N' - ジメチルエチレンジアミノ - 2, 2' - ビス (エタンスルホン酸) 167.3 g (0.55 mol) を溶解させ、25 ~ 30 で1時間 攪拌反応させた。結晶を濾取、減圧乾燥し目的物 189.4 g を白色結晶として得た (収率 94.0%)。

【0043】

実施例 3. N, N' - ジメチルエチレンジアミノ - 2, 2' - ビス (エタンスルホン酸) 二カリウム

水酸化ナトリウム 46.3 g (1.16 mol) の代わりに水酸化カリウム 64.9 g (1.16 mol) を用いた以外、実施例 2 と同様の操作を行い、目的物 207.0 g を白色結晶として得た (収率 94.0%)。 10

【0044】

【発明の効果】本発明のアミノアルキルスルホン酸塩の製造法は、従来法が有していた、例えばメチルアミンを高温高圧で反応させる必要があるため工業的規模で製造するには高価な装置を必要とする等の問題点を有することなく、簡便且つ効率よく工業的にアミノアルキルスルホン酸塩を製造し得る。

