

(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2017-95415

(P2017-95415A)

(43) 公開日 平成29年6月1日(2017.6.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO7C 319/02 (2006.01)	CO7C 319/02	4G169
CO7C 321/26 (2006.01)	CO7C 321/26	4H006
BO1J 27/043 (2006.01)	BO1J 27/043 Z	4H039
BO1J 27/049 (2006.01)	BO1J 27/049 Z	
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-230577 (P2015-230577)	(71) 出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(22) 出願日	平成27年11月26日 (2015.11.26)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
		(72) 発明者	鈴木 三千雄 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内
		(72) 発明者	眞田 翔平 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内
		(72) 発明者	山本 勝政 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内

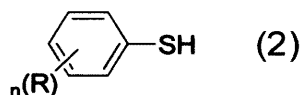
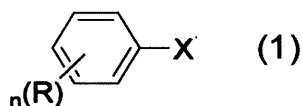
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族チオール化合物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い選択率で、かつ、高い純度で芳香族チオール化合物を製造する方法の提供。

【解決手段】 金属硫化物の存在下、式(1)で表される化合物と、硫化水素との気相反応により、式(2)で表される芳香族チオール化合物を製造する方法。



(Rは夫々独立に、C1~4のアルキル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、C1~2のアルコキシ基又はハロゲン原子；nは0~5の整数；Xはハロゲン原子)

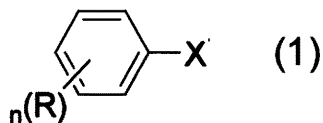
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属硫化物の存在下、下記一般式(1)：

【化 1】



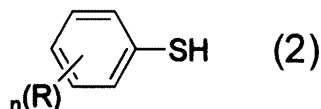
(式(1)中、Rは、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～2のアルコキシ基、又は、ハロゲン原子を示し、nは0～5の整数を示す。Xは、ハロゲン原子を示す。)

10

で表される化合物と、硫化水素との気相反応により、

下記一般式(2)：

【化 2】



(式(2)中、Rは式(1)におけるRと同じ基を示し、nは式(1)におけるnと同じ整数を示す。)

で表される芳香族チオール化合物を製造する工程を備える、芳香族チオール化合物の製造方法。

20

【請求項 2】

式(1)におけるnが1～5の整数であり、かつ、少なくとも一つのRがハロゲン原子である、

又は式(1)におけるnが0の整数である、請求項1に記載の芳香族チオール化合物の製造方法。

【請求項 3】

前記金属硫化物が硫化ニッケルである、請求項1又は2に記載の芳香族チオール化合物の製造方法。

【請求項 4】

前記気相反応が、水素を含む雰囲気下で行われる、請求項1～3のいずれか1項に記載の芳香族チオール化合物の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、医薬、農薬、機能性材料、高分子材料などの原料や添加剤として有用な化合物である芳香族チオール化合物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、芳香族チオール化合物は、医薬、農薬、機能性材料、高分子材料などの原料や添加剤として有用な化合物と知られており、その利用価値は非常に高い。このような芳香族チオール化合物は、例えば、芳香族ハロゲン化合物と硫化水素とを、加熱下で気相反応させることで製造される(特許文献1)。

40

【0003】

さらに、芳香族チオール化合物の誘導体として、ハロゲン原子を置換基に有する芳香族チオール化合物も知られている。この化合物の製造方法としては、例えば、チオフェノールを塩素化し、ジスルフィド化した後、亜鉛等で還元する方法(特許文献2)、メチルチオハロベンゼンを塩素化し加水分解する方法(特許文献3)、ジクロロベンゼンを高温下で硫化水素と反応させる方法(特許文献4)等が知られている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-265242号

【特許文献2】米国特許3331205号

【特許文献3】特開平09-040636号公報

【特許文献4】米国特許4288628号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に開示される芳香族チオール化合物の製造方法では、芳香族チオール化合物の収率を向上させることに成功しているものの、工業的観点からはさらなる収率の向上が求められており、さらには、芳香族チオール化合物の選択率の向上も求められていた。また、特許文献2に開示される製造方法では、塩素化後に還元工程を経るため亜鉛等の塩を含む水が多量に発生し、廃水を無害化する工程が必要となる。その結果、製造工程が煩雑になる上に経済的にも好ましくないという問題があった。さらに、特許文献3に開示の製造方法より得られた芳香族チオール化合物は、目的物以外に分離困難な異性体を含むため、反応後に精留又は再結晶等の精製を実施しなければならず、製造工程が煩雑になるという問題があった。また、特許文献4に開示される製造方法では、高温の条件が必要で、かつ、収率も低いという問題があった。

10

【0006】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、安価に芳香族チオール化合物を製造できるだけでなく、高い選択率で、かつ、高い純度で芳香族チオール化合物を製造することが可能な芳香族チオール化合物の製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、触媒として金属硫化物を、芳香族チオール化合物を得る反応に適用することで、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。

【0008】

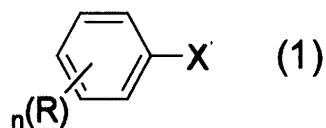
即ち、本発明は、例えば以下の項に記載の主題を包含する。

30

項1．金属硫化物の存在下、下記一般式(1)：

【0009】

【化1】



【0010】

(式(1)中、Rは、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1~2のアルコキシ基、又は、ハロゲン原子を示し、nは0~5の整数を示す。Xは、ハロゲン原子を示す。)

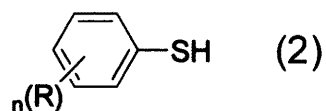
40

で表される化合物と、硫化水素との気相反応により、

下記一般式(2)：

【0011】

【化2】



【0012】

(式(2)中、Rは式(1)におけるRと同じ基を示し、nは式(1)におけるnと同じ

50

整数を示す。)

で表される芳香族チオール化合物を製造する工程を備える、芳香族チオール化合物の製造方法。

項 2 . 式 (1) における n が 1 ~ 5 の整数であり、かつ、少なくとも一つの R がハロゲン原子である、

又は式 (1) における n が 0 の整数である、上記項 1 に記載の芳香族チオール化合物の製造方法。

項 3 . 前記金属硫化物が硫化ニッケルである、上記項 1 又は 2 に記載の芳香族チオール化合物の製造方法。

項 4 . 前記気相反応が、水素を含む雰囲気下で行われる、上記項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の芳香族チオール化合物の製造方法。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明に係る芳香族チオール化合物の製造方法によれば、安価に芳香族チオール化合物を製造できるだけでなく、高い選択率で、かつ、高い純度で芳香族チオール化合物を製造することが可能である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

本実施形態に係る芳香族チオール化合物の製造方法では、下記の工程を備える。

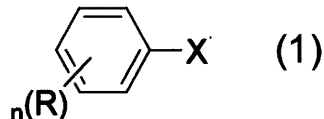
20

【 0 0 1 6 】

金属硫化物の存在下、下記一般式 (1) :

【 0 0 1 7 】

【化 3】



【 0 0 1 8 】

(式 (1) 中、 R は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 2 のアルコキシ基、又は、ハロゲン原子を示し、 n は 0 ~ 5 の整数を示す。 X は、ハロゲン原子を示す。)

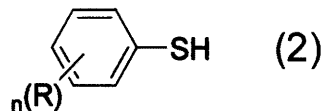
30

で表される化合物と、硫化水素との気相反応により、

下記一般式 (2) :

【 0 0 1 9 】

【化 4】



【 0 0 2 0 】

(式 (2) 中、 R は式 (1) における R と同じ基を示し、 n は式 (1) における n と同じ整数を示す。)

で表される芳香族チオール化合物を製造する工程。

【 0 0 2 1 】

上記工程を備える本実施形態の製造方法によれば、安価に芳香族チオール化合物を製造できるだけでなく、高い選択率で、かつ、高い純度で芳香族チオール化合物を製造することが可能である。なお、本明細書でいう選択率 (%) とは、下記式 (3) で表される式で算出された値をいう。

選択率 (%) = (A / B) × 1 0 0 (3)

50

ただし、式(3)中、Aは「式(2)の化合物と式(2)の化合物が異性化した化合物(式(2)の化合物の異性体)の総モル数」、Bは「反応によって化学変化が生じた式(1)で表される化合物のモル数」を示す。

【0022】

上記式(1)で表される化合物は、目的物である上記式(2)で表される芳香族チオールを製造するための出発原料である。なお、以下では、上記式(1)で表される化合物を「化合物(1)」と、上記式(2)で表される芳香族チオール化合物を「化合物(2)」と略記することがある。

【0023】

化合物(1)において、Xで示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。中でも、反応性及び経済性の観点から、Xで示されるハロゲン原子は、塩素原子又は臭素原子であることが好ましい。

10

【0024】

化合物(1)のRにおいて、上記炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基及びtert-ブチル基等が挙げられる。これらの中でも、化合物(1)の沸点が比較的低く、気相反応を行いやすい観点から、炭素数1~4のアルキル基はメチル基が好ましい。

【0025】

化合物(1)のRにおいて、上記炭素数1~2のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基が挙げられる。これらの中でも、化合物(1)の沸点が比較的低く、気相反応を行いやすい観点から、炭素数1~2のアルコキシ基はメトキシ基が好ましい。

20

【0026】

化合物(1)のRにおいて、nが1~5の整数である場合の好ましいRとしては、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~2のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくはハロゲン原子である。

【0027】

式(1)において、nは0~5の整数を示す。nが1~5の整数である場合は、置換基であるRの数が1~5であることを示し、nが0である場合は、置換基であるRは有しておらず、ベンゼン環にXのみが置換された化合物である。式(1)におけるnは、0~5の整数であることが好ましく、0~2の整数であることがより好ましい。

30

【0028】

化合物(1)において、Rがハロゲン原子である場合、その種類は、上記Xで例示されるハロゲン原子と同様のものが挙げられ、中でも、反応性及び経済性の観点から、塩素原子又は臭素原子であることが好ましい。

【0029】

化合物(1)は、nが1~5の整数であり、かつ、少なくとも一つのRがハロゲン原子であるか、または、nが0の整数であることが好ましい。この場合、芳香族チオール化合物の選択率をより高めることが可能である。

【0030】

化合物(1)の具体例としては、例えば、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、1,2-ジブロモベンゼン、1,3-ジブロモベンゼン、1,4-ジブロモベンゼン、1-クロロ-2-ブロモベンゼン(o-ブロモクロロベンゼン)、1-クロロ-4-ブロモベンゼン(p-ブロモクロロベンゼン)、1,2-ジクロロベンゼン(o-ジクロロベンゼン)、1,4-ジクロロベンゼン(p-ジクロロベンゼン)、1,4-ジヨードベンゼン、1-ブromo-2-メチルベンゼン(o-ブromoトルエン)、1-ブromo-4-メチルベンゼン(p-ブromoトルエン)、1,4-ジクロロ-2-メチルベンゼン、1-クロロ-2-エチル-4-ブロモベンゼン、1,2-ジブromo-4-ブチルベンゼン等が挙げられる。これら例示列挙した化合物の中でも、クロロベンゼン、1,2-ジブromoベンゼン、1-クロロ-2-ブロモベンゼン、1-クロロ-4-ブロモベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、1-ブromo-2-メチルベンゼンが好ましい。この場合

40

50

、より高い選択率で、芳香族チオール化合物が製造され得る。

【0031】

金属硫化物は、化合物(1)と硫化水素との気相反応における触媒としての役割を果たし得る。前記金属硫化物の種類は、特に限定されない。

【0032】

金属硫化物における金属としては、ニッケル、コバルト、パラジウム、白金、鉄、銅、亜鉛、スズ、モリブデン、タングステン等が例示されるが、これらに限定されない。

【0033】

金属硫化物の具体例としては、硫化ニッケル、硫化コバルト、硫化第一鉄、硫化第二鉄、硫化第一銅、硫化第二銅、硫化亜鉛、硫化スズ、硫化モリブデン、硫化タングステン等が挙げられる。

10

【0034】

金属硫化物は、1種類の化合物で構成されていてもよいし、あるいは、2種以上の化合物で構成されていてもよい。

【0035】

金属硫化物は、硫化ニッケルであることが好ましい。この場合、より高い選択率で、かつ、より高い純度で目的物である化合物(2)を製造することが可能である。

【0036】

金属硫化物は、担体等に担持させずにそのままの状態、化合物(1)と硫化水素との気相反応に使用することができるが、金属硫化物が担体に担持された状態で、上記気相反応に使用してもよい。

20

【0037】

この場合の担体としては、シリカゲル、珪藻土、アルミナ、活性炭、ゼオライト、モレクラシーブ、酸化マグネシウム、またはクレイ等が例示される。金属硫化物が担体に担持された、いわゆる担持触媒である場合、担体としては反応性が高く、低温でも反応が進行することから、シリカゲル、珪藻土、アルミナ、ゼオライト、モレクラシーブ、酸化マグネシウム、クレイが好ましく、シリカゲル、珪藻土、アルミナであることがより好ましい。シリカゲル、珪藻土、アルミナを用いることで、より低温での反応が可能でありながら、選択率をより向上させることができる。

【0038】

金属硫化物が担持触媒である場合、金属硫化物の担持量は、担体の総質量に対して0.1~90質量%とすることができる。金属硫化物の担持量がこの範囲であれば、金属硫化物の触媒としての機能が十分に発揮されるとともに担体が少なくなり過ぎないので使用量に見合う効果も十分に発揮され経済的である。金属硫化物の担持量は、担体の質量に対して2~75質量%であることが好ましく、2~30質量%であることがより好ましい。

30

【0039】

金属硫化物が担持触媒である場合、金属硫化物を担体に担持させる方法としては、特に限定されない。例えば、金属塩の水溶液と担体とを混合し、水を留去して乾燥させて残留物を得た後、所定量の残留物を固定床式反応器に充填し、窒素ガスを導入しながら所定の温度に加熱して金属酸化物を合成する。その後、所定の温度で硫化水素と水素の混合ガスを導入して金属酸化物の硫化を行う。

40

【0040】

金属硫化物を担体に担持させる際に使用する硫化水素は、化合物(1)にチオール基(-SH)を導入するための原料と同じであってもよい。前記硫化水素は特に限定されず、例えば、市販の硫化水素を使用することができる。

【0041】

本実施形態の製造方法の気相反応において、化合物(1)と、硫化水素との混合割合は、任意の割合とすることができる。例えば、化合物(1)及び硫化水素をそれぞれ、配管を通じて気相反応が行われる反応器に導入させる場合、化合物(1)の流速(モル/hr)に対して、硫化水素の流速(モル/hr)を1~10倍とすることができる。硫化水素

50

の流速が、化合物(1)の流速に対して1倍以上であれば、目的物である化合物(2)の生成量が多くなり、また、10倍以下であれば、未反応の硫化水素の量が抑制されるので経済的である。硫化水素の流速(モル/hr)は、化合物(1)の流速(モル/hr)に対して2~7倍であることが好ましく、3~5倍であることがさらに好ましい。

【0042】

本実施形態の製造方法では、上記気相反応を、水素を含む雰囲気下で行うこともできる。この場合、芳香族チオール化合物の選択率がより高くなる。選択率がより高くなる理由のとして、その理由は詳らかではないが、用いる金属硫化物の触媒能の劣化が抑制されるとともに触媒の再生が行われるためと考えられる。

【0043】

水素を含む雰囲気下で上記気相反応を行う方法としては特に制限されないが、例えば、硫化水素と水素とを混合させて混合ガスとし、この混合ガスを反応系(気相反応が行われる反応器)に導入する方法が挙げられる。あるいは、硫化水素及び水素はそれぞれ独立に反応系内に導入させてもよく、水素ガスの反応系内への導入方法が限定されるわけではない。

【0044】

上記のように水素を含む雰囲気下で気相反応を行う場合、気相反応が行われる反応器に導入する水素の流速は、反応器に導入する硫化水素の流速(モル/hr)に対して0~0.3倍とすることができる。気相反応の反応器に導入する水素の流速(モル/hr)は、反応器に導入する硫化水素の流速(モル/hr)に対して0~0.2倍であることがより好ましい。

【0045】

式(1)で表される化合物と硫化水素との気相反応では、溶媒は使用せずに行うことができるが、必要に応じて溶媒を使用してもよい。

【0046】

気相反応で溶媒を用いる場合は、溶媒としては原料である化合物(1)を溶解する溶媒であることが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、フェノール、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の溶媒が挙げられる。

【0047】

気相反応における反応温度は、例えば、150~500 とすることができる。反応温度がこの範囲であれば、芳香族チオール化合物をより高い選択率で得ることができ、また、副生成物の増加も抑制することができる。気相反応におけるより好ましい反応温度は、250~400 である。

【0048】

気相反応における圧力は、経済的な観点から、ゲージ圧で10MPa以下の加圧下又は常圧で行うことが好ましく、0.2MPa以下の加圧下又は常圧で行うことがより好ましい。

【0049】

本実施形態の製造方法では、触媒(金属硫化物)の充填体積に対する原料ガスの空間速度(SV)を、例えば、10~500/hrとして、気相反応を行うことができる。ここで、原料ガスとは、化合物(1)と、硫化水素又は硫化水素と水素との混合ガスと、必要に応じて加えられる溶媒との混合物である。上記範囲の空間速度(SV)であれば、芳香族チオール化合物をより高い選択率で得ることができる。より好ましい空間速度(SV)は50~400/hrである。なお、ここでいう空間速度(SV: Space Velocity)とは、反応器内を通過する1時間当たりの上記原料ガス量を、反応器内の触媒の体積で除した値をいう。

【0050】

本実施形態の製造方法では、気相反応によって芳香族チオール化合物が生成し、当該芳香族チオール化合物には、上記式(2)で表される化合物が含まれる。具体的には、化合物(1)と硫化水素との気相反応により、式(1)におけるXがSH基(チオール基)に

10

20

30

40

50

置換されることで、式(2)で表される化合物が生成する。なお、上記式(2)で表される化合物における六員環に対するRの結合位置は、式(1)と同じである。

【0051】

前記式(2)で表される化合物は、出発原料である上記式(1)で表される化合物の種類に応じて、例えば、チオフェノール、o-クロロチオフェノール、m-クロロチオフェノール、p-クロロチオフェノール、o-ブromチオフェノール、m-ブromチオフェノール、p-ブromチオフェノール、p-ヨウドチオフェノール、o-トルエンチオール、2-メチル-4-クロロチオフェノール、3-エチル-4-クロロチオフェノール、2-ブrom-4-ブチルチオフェノール等が挙げられる。なお、式(1)におけるnが0である場合には、得られる式(2)で表される化合物はチオフェノールである。

10

【0052】

本実施形態の製造方法では、金属硫化物を触媒として用いることで、化合物(1)と硫化水素との反応をより低温で行うことができることから、安価に芳香族チオール化合物を製造できる。さらに、金属硫化物を触媒として用いることで、高い選択率で芳香族チオール化合物が製造される。具体的に、化合物(1)と硫化水素との気相反応では、化合物(2)の他、種々の副生成物(例えば、SH基を有していない化合物やRが脱離した化合物)が生成するが、本実施形態の製造方法では、金属硫化物を触媒として用いるので、種々の副生成物を抑制することができる。

【0053】

また、生成する化合物(2)は異性化が起こりやすい化合物であるが、本実施形態の製造方法のように金属硫化物を触媒として用いて反応を行えば、化合物(2)の異性化を抑制することができるので、高純度で目的の化合物(2)を製造することができる。

20

【0054】

例えば、式(1)において、Xに対してオルト位にハロゲン原子が結合している場合、生成した化合物(2)は、チオール基に対してオルト位にハロゲン原子が結合した芳香族チオール化合物であるが、異性化が起こるとチオール基に対してメタ位又はパラ位にハロゲン原子が結合した化合物(異性体)も副生することがある。しかし、本実施形態では化合物(2)の異性化が抑制され得るので、他の異性体の生成量が非常に少量となる(後述の実施例を参照)。そのため、従来は、反応生成物中に目的とは別の異性体が多く混合する問題があったが、本実施形態では、そのような異性化が生じる問題も抑制される。その結果、目的とする式(2)で表される化合物を高純度で得ることができる。

30

【0055】

特に、上記式(1)中、nの値が1、かつ、Rがハロゲン原子であって、オルト位又はパラ位にそのハロゲン原子が結合している化合物(1)である場合、より高い選択率かつ高い純度で化合物(2)を得ることができる。

【0056】

本実施形態の製造方法では、具体的に下記の手順で気相反応を実施することができる。ただし、本発明が、これらの例示のみに限定されるわけではない。

【0057】

まず、所定体積量の金属硫化物を反応器に充填した状態で所定の温度に加熱する。ここで用いられる反応器の種類は特に限定されない。次いで、所定のモル比で混合された式(1)で表される化合物及び硫化水素を、予め所定の温度に加熱した状態で前記反応器に導入する。上記のようにして、反応器内にて化合物(1)と硫化水素とを反応させる。

40

【0058】

上記の反応後は、反応生成物(すなわち、化合物(2)の化合物を含む生成物)、未反応の化合物(1)及び必要に応じて添加された溶媒が液状となるまで反応器を冷却する。これにより、反応混合液が得られる。その後、気液分離器等により、前記反応混合液と気相部のガスとを分離する。このとき、気相部のガスには、未反応の硫化水素、副生するハロゲン化水素及び必要に応じて添加された水素が含まれるが、硫化水素とハロゲン化水素は、硫化水素ナトリウム(水酸化ナトリウム)水溶液に吹き込む方法で分離することがで

50

きる。硫化水素と水素は、固定床式反応器に戻され、反応に再利用してもよい。

【0059】

前記反応混合液は、蒸留等の処理がなされることによって、未反応化合物(1)及びその他の副生成物が分離され、これにより、目的物である化合物(2)の芳香族チオール化合物を取得することができる。

【実施例】

【0060】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の態様に限定されるものではない。

【0061】

(合成例1; 硫化ニッケル触媒の合成)

内径25mm、長さ700mmのステンレス管に、塩基性炭酸ニッケル・4水和物40gを充填し、その上部と下部にガラスウールを充填した状態で保持した。引続き、窒素を流速0.27mol/hrで前記ステンレス管に導入しながら、30分間、500℃に加熱し、さらに、硫化水素を流速0.27mol/hrで前記ステンレス管に導入し、1時間、500℃加熱することで、硫化ニッケル触媒を得た。

【0062】

(合成例2; 硫化コバルト触媒の合成)

塩基性炭酸ニッケル・4水和物の代わりに塩基性炭酸コバルト41gを用いた以外は合成例1と同様の方法で行うことにより、硫化コバルト触媒を得た。

【0063】

(合成例3; シリカゲル担持硫化ニッケル触媒の合成)

硝酸ニッケル・6水和物32gを500mlの純水に溶解させた後、101.3gのシリカゲルを加え、エバポレーターを用い80℃、30~2mmHgで水を減圧留去して、固形物を得た。その後、前記固形物50mlを内径25mm、長さ700mmのステンレス反応管に充填した。引続き、窒素を流速0.27mol/hrで前記ステンレス管に導入しながら、30分間、500℃に加熱し、さらに、流速0.27mol/hrの硫化水素と流速0.053mol/hrの水素とを混合して前記ステンレス管に導入し、1時間、500℃加熱することで、シリカゲル担持硫化ニッケル触媒を得た。

【0064】

(合成例4; 市販品を硫化処理した硫化ニッケル触媒の合成)

塩基性炭酸ニッケル・4水和物の代わりに日揮触媒化成株式会社製触媒N112(ニッケル触媒、Ni含有量50質量%)30gを用いた以外は合成例1と同様の方法で行うことにより、硫化ニッケル触媒を得た。

【0065】

(合成例5; シリカゲル担持硫化ラネーニッケル触媒の合成)

日揮触媒化成株式会社製ラネーニッケルN154DをNaOH水溶液で脱アルミニウム処理を行い、得られた固形物50gにシリカゲル50gを加えて攪拌を行った。得られた固体30mlを内径25mm、長さ700mmのステンレス管に充填し、その上部と下部にガラスウールを充填した状態で保持した。引続き、窒素を流速0.27mol/hrで前記ステンレス管に導入しながら、30分間、400℃に加熱し、さらに、硫化水素を流速0.27mol/hrで前記ステンレス管に導入し、1時間、400℃加熱することで、シリカゲル担持硫化ラネーニッケル触媒を得た。

【0066】

(合成例6; 酸化マグネシウム担持銀-硫化ニッケル触媒の合成)

硝酸ニッケル・6水和物23.2gを320mlの純水に溶解し、30gの酸化マグネシウム及び8.5gの硝酸銀を加え、10分間攪拌した。これに炭酸アンモニウム・1水和物142gを800mlの純水に溶解させた溶液をゆっくり加え攪拌した。生成した沈殿をろ過し、3Lの純水で洗浄した後、固形物を取り出して110℃で5時間乾燥した。得られた固体50mlを、内径25mm、長さ700mmのステンレス管に充填し、その

10

20

30

40

50

上部と下部にガラスウールを充填した状態で保持した。引続き、窒素を流速 0.27 モル / hr で前記ステンレス管に導入しながら、30 分間、500 に加熱し、さらに、硫化水素を流速 0.27 モル / hr で前記ステンレス管に導入し、1 時間、500 に加熱することで、酸化マグネシウムに担持された銀 - 硫化ニッケル触媒を得た。

【0067】

(合成例 7 ; アルミナ担持硫化ニッケル触媒の合成)

塩基性炭酸ニッケル・4 水和物 40 g を 500 ml の純水に溶解させた後、29.1 g のアルミナを加えた。その後、溶媒を除去して得られた固形物 40 g を、内径 25 mm、長さ 700 mm のステンレス管に充填し、その上部と下部にガラスウールを充填した状態で保持した。引続き、窒素を流速 0.27 モル / hr で前記ステンレス管に導入しながら、30 分間、500 に加熱し、さらに、硫化水素を流速 0.27 モル / hr で前記ステンレス管に導入し、1 時間、500 に加熱することで、アルミナに担持された硫化ニッケル触媒を得た。

10

【0068】

(合成例 8 ; アルミナ担持硫化コバルト - 硫化モリブデン触媒の合成)

塩基性炭酸ニッケル・4 水和物の代わりに和光純薬製のアルミナに担持させた酸化コバルト - 酸化モリブデン 40 g を用いた以外は合成例 1 と同様の方法で行うことにより、アルミナ担持硫化コバルト - 硫化モリブデン触媒を得た。

【0069】

(合成例 9 ; シリカゲル担持硫化パラジウム触媒の合成)

硝酸パラジウム 25 g にシリカゲルを 40 g 加えて攪拌を行った。得られた固体 30 ml を内径 25 mm、長さ 700 mm のステンレス管に充填し、その上部と下部にガラスウールを充填した状態で保持した。引続き、窒素を流速 0.27 モル / hr で前記ステンレス管に導入しながら、30 分間、400 に加熱し、さらに、硫化水素を流速 0.27 モル / hr で前記ステンレス管に導入し、1 時間、400 に加熱することで、シリカゲル担持硫化パラジウム触媒を得た。

20

【0070】

上記合成例 1 ~ 9 で得られた触媒を用いて、下記実施例及び比較例を行った。

【0071】

(実施例 1)

内径 25 mm、長さ 700 mm のステンレス管に、合成例 1 で得られた触媒 30 ml を充填し、その上部と下部にガラスウールを充填して触媒層を保持して反応管とした。なお、反応管の下端には背圧弁を取り付けて、反応管の内部圧力を調整できるようにした。この反応管を電気炉で 360 まで加熱し、この温度を気相反応の反応温度とした。一方、o - プロモクロロベンゼン (式 (1) で表される化合物) を流速 0.134 モル / hr とし、前記 o - プロモクロロベンゼンに流速 0.295 モル / hr の硫化水素を混合させて混合物を調製し、この混合物を予熱した後、前記反応管に導入して気相反応を行った。

30

【0072】

反応後のガスを冷却することによって未反応の硫化水素及び副生した臭化水素ガスを分離して反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o - プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール (目的物)、p - クロロチオフェノール及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

40

【0073】

(実施例 2)

内径 25 mm、長さ 700 mm のステンレス管に、合成例 1 で得られた触媒 30 ml を充填し、その上部と下部にガラスウールを充填して触媒層を保持して反応管とした。なお、反応管の下端には背圧弁を取り付けて、反応管の内部圧力を調整できるようにした。この反応管を電気炉で 360 まで加熱し、この温度を気相反応の反応温度とした。一方、o - プロモクロロベンゼン (式 (1) で表される化合物) を流速 0.134 モル / hr とし、前記 o - プロモクロロベンゼンに流速 0.295 モル / hr の硫化水素及び流速 0.

50

0.4 mol/h の水素を混合させて混合物を調製し、この混合物を予熱した後、前記反応管に導入して気相反応を行った。

【0074】

反応後のガスを冷却することによって未反応の硫化水素及び副生した臭化水素ガスを分離して反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o-プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成したo-クロロチオフェノール(目的物)、p-クロロチオフェノール及びm-クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

【0075】

(実施例3)

合成例1で得られた触媒の代わりに合成例2で合成した触媒30mlを用いた以外は実施例1と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o-プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成したo-クロロチオフェノール(目的物)、p-クロロチオフェノール及びm-クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

10

【0076】

(実施例4)

合成例1で得られた触媒の代わりに合成例3で合成した触媒30mlを用いた以外は実施例2と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o-プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成したo-クロロチオフェノール(目的物)、p-クロロチオフェノール及びm-クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

20

【0077】

(実施例5)

合成例1で得られた触媒の代わりに合成例4で合成した触媒30mlを用い、反応温度を340に変更した以外は、実施例1と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o-プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成したo-クロロチオフェノール(目的物)、p-クロロチオフェノール及びm-クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

【0078】

(実施例6)

合成例1で得られた触媒の代わりに合成例5で合成した触媒30mlを用いた以外は実施例1と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o-プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成したo-クロロチオフェノール(目的物)、p-クロロチオフェノール及びm-クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

30

【0079】

(実施例7)

合成例1で得られた触媒の代わりに合成例6で合成した触媒30mlを用いた以外は実施例1と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o-プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成したo-クロロチオフェノール(目的物)、p-クロロチオフェノール及びm-クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

40

【0080】

(実施例8)

合成例1で得られた触媒の代わりに合成例7で合成した触媒30mlを用い、反応温度を340に変更した以外は、実施例1と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o-プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成したo-クロロチオフェノール(目的物)、p-クロロチオフェノール及びm-クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

【0081】

50

(実施例 9)

合成例 1 で得られた触媒の代わりに合成例 8 で合成した触媒 30 ml を用いた以外は実施例 2 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o - ブロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール (目的物)、p - クロロチオフェノール及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

【0082】

(実施例 10)

合成例 1 で得られた触媒の代わりに合成例 3 で合成した触媒 30 ml を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o - ブロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール (目的物)、p - クロロチオフェノール及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

10

【0083】

(実施例 11)

o - ブロモクロロベンゼンの代わりに o - プロモトルエン (式 (1) で表される化合物) を用いた以外は、実施例 4 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o - プロモトルエンの反応率、並びに生成した o - トルエンチオール (目的物)、m - トルエンチオール、及び p - トルエンチオールの各々の収率を算出した。

20

【0084】

(実施例 12)

o - ブロモクロロベンゼンの代わりに p - ブロモクロロベンゼン (式 (1) で表される化合物) の 51.0 質量%トルエン溶液を用い、触媒量を 50 ml、反応温度を 200 に変更した以外は、実施例 2 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、p - ブロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール、p - クロロチオフェノール (目的物) 及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

【0085】

(実施例 13)

合成例 1 で得られた触媒の代わりに合成例 9 で合成した触媒 50 ml を用い、反応温度を 350 に変更した以外は、実施例 12 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、p - ブロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール、p - クロロチオフェノール (目的物) 及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

30

【0086】

(実施例 14)

内径 25 mm、長さ 700 mm のステンレス管に、合成例 1 で得られた触媒 30 ml を充填し、その上部と下部にガラスウールを充填して触媒層を保持して反応管とした。なお、反応管の下端には背圧弁を取り付けて、反応管の内部圧力を調整できるようにした。この反応管を電気炉で 325 まで加熱し、この温度を気相反応の反応温度とした。一方、p - ジクロロベンゼン (式 (1) で表される化合物) 44.4 質量%のトルエン溶液を流速 0.134 モル/h r とし、前記 p - ジクロロベンゼンに流速 0.442 モル/h r の硫化水素及び流速 0.06 モル/h r の水素を混合させて混合物を調製し、この混合物を予熱した後、前記反応管に導入して気相反応を行った。

40

【0087】

反応後のガスを冷却することによって未反応の硫化水素及び副生した塩化水素ガスを分離して反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、p - ジクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール、p - クロロチオフェノール (目的物) 及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

50

【 0 0 8 8 】

(比較例 1)

合成例 1 で得られた触媒の代わりにシリカアルミナ 3 0 m l を用い、反応温度を 4 1 0 に変更し、硫化水素の流速を 0 . 7 2 4 モル / h r に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o - プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール (目的物)、p - クロロチオフェノール及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

【 0 0 8 9 】

(比較例 2)

合成例 1 で得られた触媒の代わりにシリカアルミナ 3 0 m l を用い、反応温度を 4 1 0 に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o - プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール (目的物)、p - クロロチオフェノール及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

10

【 0 0 9 0 】

(比較例 3)

合成例 1 で得られた触媒の代わりにシリカアルミナ 3 0 m l を用い、反応温度を 3 4 0 に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o - プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール (目的物)、p - クロロチオフェノール及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

20

【 0 0 9 1 】

(比較例 4)

合成例 1 で得られた触媒の代わりに活性炭 3 0 m l を用い、o - プロモクロロベンゼンの代わりに o - ジクロロベンゼンを用い、反応温度を 3 5 0 に変更し、硫化水素の流速を 0 . 4 6 9 モル / h r に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o - ジクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール (目的物)、p - クロロチオフェノール及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

【 0 0 9 2 】

(比較例 5)

合成例 1 で得られた触媒の代わりにシリカアルミナ 3 0 m l を用い、反応温度を 3 4 0 に変更した以外は、実施例 2 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、o - プロモクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール (目的物)、p - クロロチオフェノール及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

30

【 0 0 9 3 】

(比較例 6)

o - プロモクロロベンゼンの代わりに p - ジクロロベンゼンを用い、p - ジクロロベンゼンの 4 4 . 4 質量 % のトルエン溶液を使用して、触媒量を 5 0 m l、反応温度を 5 4 0 に変更した以外は、比較例 1 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、p - ジクロロベンゼンの反応率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール、p - クロロチオフェノール (目的物) 及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

40

【 0 0 9 4 】

(比較例 7)

合成例 1 で得られた触媒の代わりに活性炭 5 0 m l を用い、o - プロモクロロベンゼンの代わりに p - プロモクロロベンゼンを用い、反応温度を 3 4 0 に変更し、硫化水素の流速を 0 . 4 6 9 モル / h r に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で反応液を得た。前記反応液の組成をガスクロマトグラフにより分析し、p - プロモクロロベンゼンの反応

50

率、並びに、生成した o - クロロチオフェノール、p - クロロチオフェノール（目的物）及び m - クロロチオフェノールの各々の収率を算出した。

【 0 0 9 5 】

【表 1】

実施例 ／比較例	触媒	化合物(1)	硫化水素/化 合物(1)[モル 比]	水素/硫化水 素[モル比]	反応温度 [°C]	化合物(1)の 反応率[%]	選択率 [%]	目的化合物 (化合物(2)) (o-体)	異性体 (p-体)	異性体 (m-体)
実施例1	硫化ニッケル(合成例1)	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0	360	20.1	72.0	98.0	0	2.0
実施例2	硫化ニッケル(合成例1)	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0.14	360	30.2	75.6	97.5	0	2.5
実施例3	硫化コバルト(合成例2)	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0	360	9.4	70.5	98.5	0	1.5
実施例4	シリカゲル担持硫化ニッケル (合成例3)	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0.14	360	74.5	63.0	99.4	0	0.6
実施例5	硫化ニッケル(合成例4)	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0	340	36.0	75.5	97.5	0	2.5
実施例6	シリカゲル担持硫化ラネーニッケル (合成例5)	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0	360	51.5	54.1	98.2	0	1.8
実施例7	MgO担持銀-硫化ニッケル(合成例 6)	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0	360	33.8	79.2	98.5	0	1.5
実施例8	アルミナ担持硫化ニッケル(合成例7)	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0	340	60.0	57.0	98.1	0	1.9
実施例9	アルミナ担持硫化コバルト-硫化 モリブデン(合成例8)	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0.14	360	22.0	73.5	99.0	0	1.0
実施例10	シリカゲル担持硫化ニッケル (合成例3)	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0	360	37.1	65.0	98.4	0	1.6
実施例11	シリカゲル担持硫化ニッケル (合成例3)	o-プロモトルエン	2.2	0.14	360	35.0	55.1	98.5	0	1.5
比較例1	シリカアルミナ	o-プロモクロロベンゼン	5.4	0	410	4.4	53.0	98.4	0	1.6
比較例2	シリカアルミナ	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0	410	2.0	50.0	99.5	0	0.5
比較例3	シリカアルミナ	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0	340	1.5	72.0	65.5	1.2	33.3
比較例4	活性炭	o-ジクロロベンゼン	3.5	0	350	17.1	16.0	100.0	0	0
比較例5	シリカアルミナ	o-プロモクロロベンゼン	2.2	0.14	340	3.0	75.4	72.0	1.0	27.0

【表 2】

実施例 ／比較例	触媒	化合物(1)	硫化水素/化合物(1)[モル比]	水素/硫化水素[モル比]	反応温度 [°C]	化合物(1)の 反応率[%]	選択率 [%]	目的化合物 (化合物(2)) (p-体)	異性体 (o-体)	異性体 (m-体)
実施例 12	硫化ニッケル(合成例 1)	p-プロモクロロベンゼン	2.2	0.14	200	21.7	92.7	98.5	0	1.5
実施例 13	シリカゲル担持硫化パラジウム (合成例 9)	p-プロモクロロベンゼン	2.2	0.14	350	17.7	83.1	93.4	0.3	6.3
実施例 14	硫化ニッケル(合成例 1)	p-ジクロロベンゼン	3.3	0.14	325	21.9	47.0	76.4	0.4	23.2
比較例 6	シリカアルミナ	p-ジクロロベンゼン	5.4	0	540	44.5	23.6	40.5	2.1	57.4
比較例 7	活性炭	p-プロモクロロベンゼン	3.5	0	340	4.3	67.4	76.0	1.0	23.0

表 1 及び表 2 には、各実施例及び比較例の反応条件、及び反応結果を示している。反応結果としては、芳香族チオール化合物の選択率（式（2）の化合物が異性化した化合物も含む）、並びに、得られた芳香族チオール化合物中の目的物（化合物（2））及びその異性体の割合も示している。

【0098】

表 1 及び表 2 からわかるように、金属硫化物の存在下にて式（1）で表される化合物（1）と硫化水素との気相反応を行うと、芳香族チオール化合物が高い選択率で得られていることがわかる。

【0099】

また、化合物（1）がオルト体である実施例 1 ~ 11 の場合、目的物のオルト体の割合が高く、異性化が抑制されていることがわかる。また、化合物（1）がパラ体である実施例 12 ~ 14 の場合、目的物のパラ体の割合が高く、異性化が抑制されていることがわかる。以上より、本実施形態の製造方法によれば、高い選択率で芳香族チオール化合物を製造でき、しかも、得られた芳香族チオール化合物は目的物以外の異性体の含有率が低く、高純度で式（2）で表される芳香族チオール化合物を製造できることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0100】

本発明によると、医薬、農薬、機能性材料、高分子材料などの原料や添加剤として有用な芳香族チオール化合物を工業的に安価にかつ高選択的に製造することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G169 AA02 AA03 BA01B BA02B BA06B BB09A BB09B BC59B BC67A BC67B
CB25 DA06
4H006 AA02 AC63 BA05 BA14 BA20 BA21 BA25 BA36 BA55 BA81
BC13 BE90
4H039 CA99 CD20