

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-268159

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月1日

C 07 D 213/61
B 01 D 11/04

C

8314-4C
6525-4D

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 クロロピリジン類の分離方法

⑯ 特 願 平1-88686

⑰ 出 願 平1(1989)4月8日

⑱ 発 明 者 畑 啓 之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 製鉄化学工業株式
会社内

⑲ 発 明 者 岡 田 州 平 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 製鉄化学工業株式
会社内

⑳ 発 明 者 都 倉 良 一 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 製鉄化学工業株式
会社内

㉑ 出 願 人 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

クロロピリジン類の分離方法

2. 特許請求の範囲

(1) ピリジンと塩素を水を希釈剤として光反応させ、得られた2-クロロピリジン、2,6-ジクロロピリジンおよびピリジンを含む塩素化反応混合液から2,6-ジクロロピリジン、2-クロロピリジンおよびピリジンを分離する方法において

- (a) 塩素化反応混合液のpHを1以下にした後、有機溶媒で抽出することにより、2,6-ジクロロピリジンを分離し、
- (b) 有機溶媒で抽出した残りの水相のpHを2~5とした後、有機溶媒で抽出することにより、2-クロロピリジンを分離し、
- (c) 残された水相のpHを7~13とした後、有機溶媒で抽出することにより、ピリジンを分離する

ことを特徴とする2,6-ジクロロピリジン、2-

クロロピリジンおよびピリジンの分離方法。

(2) 有機溶媒が芳香族炭化水素である請求項(1)記載の方法。

(3) 芳香族炭化水素が、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンからなる群より選ばれたものである請求項(2)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ピリジンの光塩素化に際し、水を希釈剤として用い、得られた2-クロロピリジン、2,6-ジクロロピリジンおよび未反応のピリジンを含む塩素化反応混合液から収率よく2,6-ジクロロピリジン、2-クロロピリジンおよびピリジンを分離する方法に関する。

2-クロロピリジンおよび2,6-ジクロロピリジンは、医薬、農薬の中間体として非常に有用である。

(従来技術)

(発明が解決しようとする問題点)

2-クロロピリジンおよび2,6-ジクロロピリジンの製造方法としては、ピリジンを紫外線照射下に塩素化して2-クロロピリジンを得る方法(特公昭52-3936、USP3297556号等)2-クロロピリジンを紫外線照射下に塩素化して、2,6-ジクロロピリジンを得る方法(特公昭56-4744)等が良く知られている。

上記光塩素化反応においては、タールの生成防止、原料の燃焼あるいは爆発を防ぐため、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよびテトラクロロジフルオロエタン等を反応の希釈剤として用いることが一般的に行われている。中でも四塩化炭素が好適に用いられているが、この場合、四塩化炭素よりの生成物と思われるヘキサクロロエタンが副生する。また、トリクロロエチレンを希釈剤として用いた場合には、ペンタクロロエタンが副生する。これらの高塩素化物を通常の蒸留によって分離精製することは困難で、製品中に不純物として混入したり、蒸留塔の閉塞等好ましくならぬ現象を引き起こす。(特公昭60

ロピリジン、2,6-ジクロロピリジンおよび未反応のピリジンを含む塩素化反応混合液から収率よく、2,6-ジクロロピリジン、2-クロロピリジンおよびピリジンを逐次回収する方法を提供するものである。

また、本発明は、2-クロロピリジンと塩素とを光反応させて得られる2,6-ジクロロピリジンおよび2-クロロピリジンよりなる塩素化反応混合液から2,6-ジクロロピリジンおよび2-クロロピリジンを回収する場合にも実施可能である。

前述の特公昭60-20385号公報では、反応混合溶液に鉱酸を添加することにより2-クロロピリジンを鉱酸塩となし、これを水抽出によって分離し、アルカリ中和後蒸留することにより2-クロロピリジンを回収している。

しかし、この方法では、反応混合液中に多量のピリジンが含有される場合、以下のことが知見として得られた。

(1) 反応混合液中に鉱酸を添加後、水抽出するとピリジンと2-クロロピリジンの双方が抽出さ

-20385)同公報には、反応液中に存在する2-クロロピリジンを鉱酸塩となし、これを水抽出によって分離し、アルカリ中和後蒸留する2-クロロピリジンの精製法が開示されているが、高純度の2-クロロピリジンを収率よく回収するには満足すべき方法とはいえない。

さらには、上記の希釈剤として用いられる含ハロゲン炭化水素は、近年発ガン性の問題等、安全衛生上その使用が困難になりつつある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、これらの状況に鑑みて、2-クロロピリジンおよび2,6-ジクロロピリジンの製造に際し、希釈剤としてハロゲン化炭化水素を用いない方法について鋭意検討を行った。

その結果、ピリジンを塩素化して2-クロロピリジンおよび2,6-ジクロロピリジンを製造するに際し、水を希釈剤として用いた場合に好結果が得られ、本発明の端緒を得た。

本発明は、塩素化に際し、水を希釈剤としてピリジンと塩素とを光反応させ、得られた2-クロ

れてしまう。

(2) ピリジンと2-クロロピリジンを含む混合液から両者の蒸留による分離は難しく、そのため高純度のピリジンおよび2-クロロピリジンの回収率が低下してしまう。

本発明者らは、前記したピリジンと2-クロロピリジンを含む混合液からピリジンと2-クロロピリジンを分離する方法について更に検討の結果、両者の鉱酸塩にはそれぞれ、もはや鉱酸塩を形成し得ない特定のpH範囲が存在することを見出した。即ち前記した鉱酸添加後のピリジン、2-クロロピリジン両鉱酸塩を含む混合液を、2-クロロピリジンが、もはや塩を形成し得ず、水不溶性となるpH範囲まで中和し、遊離する2-クロロピリジンを有機溶媒により抽出分離する。次いでピリジンが塩を形成し得ないpH範囲に保って、同様にピリジンを抽出分離する。かくすることにより、両者を反応混合液から別々に分離回収することが可能となった。

さらに2,6-ジクロロピリジン、2-クロロピ

リジン、ピリジンの3成分を含む反応混合液からも、予め、鉍酸塩を形成しない2,6-ジクロロピリジンのみを溶媒により抽出分離した後、上記方法を用いれば、前記3成分が別々に分離回収できることを見出し、本発明に到達した。

以下に本発明の実施態様を説明する。

ピリジンと、希釈剤として用いた水および塩素よりなる混合気を気相にて光反応させると一部固形物を含む、2-クロロピリジン、2,6-ジクロロピリジンおよび未反応ピリジンからなる塩素化反応混合液が得られる。

該反応混合液に、鉍酸を添加してpHを1以下とすると、含有される成分のうち、ピリジンおよび2-クロロピリジンは鉍酸塩を形成し、水溶性となっている。それに対し、2,6-ジクロロピリジンは鉍酸塩を形成せず、水不溶性となり析出してくる。反応混合液を有機溶媒で抽出すると、先ず2,6-ジクロロピリジンのみが有機溶媒相に抽出される。

次いで、2,6-ジクロロピリジン抽出後の水相

ロロピリジンは溶解するが、水には不溶な溶媒であれば何れも使用できる。その一例を示すと、四塩化炭素、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等があげられるが、前記した安全衛生上の理由によりトルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどが好ましく用いられる。

以下に本発明を実施例により詳細に説明する。

(実施例)

塩素吹込管、ピリジン-水混合物気化器、温度計などを備付けた容積1ℓの円筒形二重管式ガラス製反応器の中央部に光源冷却管を置き、反応器のほぼ中心に光源ランプを固定した。別に反応器の直ぐ下部に冷却器を取り付けた容積1ℓの四つ口フラスコを受器として置き、未凝縮ガスはこの冷却器を通してアルカリ水溶液に吸収させるようにした。

先ず反応器の二重管部に油を循環させ、別に用意

を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等アルカリ金属の水酸化物によりpH2~5に調整すると、塩酸塩を形成し、溶解していたピリジンと2-クロロピリジンのうち2-クロロピリジンは、もはや塩酸塩を形成し得ず、水不溶性となり遊離する。これを有機溶媒で抽出すると2-クロロピリジンのみが有機相に抽出されることとなる。

2-クロロピリジン抽出後の水相を更にpH8~13とすると、上述と同様にして有機溶媒でピリジンが有機相に抽出される。

かくして塩素化反応混合液中のピリジン、2-クロロピリジン、2,6-ジクロロピリジンは、各々の有機溶媒溶液として分離することができる。

有機溶媒溶液からピリジン、2-クロロピリジン、2,6-ジクロロピリジンの回収は、蒸留により容易に行うことができる。また蒸留により抽出溶剤を留去した後、水蒸気蒸留することによっても容易に回収可能である。

上記した抽出に使用可能な有機溶媒としては、ピリジン、2-クロロピリジンおよび2,6-ジク

してある油浴によって反応器内の温度を130℃に昇温させた。

次いでピリジン-水混合物(モル比1:10)を気化器を経由して反応器に導入した後、光源ランプを点灯した。続いて塩素を通気して反応させると器内の温度は170℃まで上昇した。

反応には2時間を要し、この間に使用した原料はそれぞれピリジン85g、水193g、塩素81gであった。生成した反応液は2層に分離しており、その下層部分には結晶が析出していた。この両層を分析した結果、2,6-ジクロロピリジン40.0g、2-クロロピリジン11.7gおよび未反応ピリジン53.5gを含んでいた。

20gの濃塩酸を添加し、反応液のpHを1以下にした後、この反応液にクロロベンゼン500mlを加え90℃でよく攪拌後分液した。クロロベンゼン層には2,6-ジクロロピリジンが含まれていた。次いで水層に新たにクロロベンゼン500mlを加えた後、40%苛性ソーダ水溶液でpHを3とし、よく攪拌後90℃で分液した。クロ

特開平2-268159(4)

ロベンゼン層には2-クロロピリジンが含まれていた。最後に水層を40%苛性ソーダでpH10とした後、クロロベンゼン500mlで抽出するとピリジンはクロロベンゼン層に抽出分離された。各クロロベンゼン層を精留すると2,6-ジクロロピリジン、2-クロロピリジンおよびピリジンが各々35.2g、8.5gおよび48.1g得られた。回収率は各々88.0%、72.6%、89.9%であった。

(発明の効果)

本発明は、ピリジンと塩素を水を希釈剤として光反応させ、得られた2-クロロピリジン、2,6-ジクロロピリジンおよび未反応ピリジンを含む塩素化反応混合液から2,6-ジクロロピリジン、2-クロロピリジンおよびピリジンを逐次分離する方法を提供するものである。

本発明により、塩素化反応希釈剤として、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン等の安全衛生上、好ましくない含ハロゲン炭化水素を使用し

ないで、水を希釈剤として用いた反応混合液から容易に高純度の2,6-ジクロロピリジン、2-クロロピリジンおよびピリジンを効率よく回収することができる。

出願人

製鉄化学工業株式会社
代表者 増田裕治