

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報** (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7 - 316132

(43)公開日 平成 7 年(1995)12月 5 日

| | | | | |
|---|-----------|-------------------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ C07D213/61 C07B 63/00 | 識別記号 A | 庁内整理番号 7419-4H | F I | 技術表示箇所 |
|---|-----------|-------------------|-----|--------|

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

| | | | |
|----------------------------------|--|---|--|
| (21)出願番号 (62)分割の表示 (22)出願日 | 特願平7 - 166905 特願平1 - 197675の分割 平成 1 年(1989) 7 月28日 | (71)出願人 (72)発明者 (72)発明者 (72)発明者 (74)代理人 | 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 畑 啓之 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 岡田 州平 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 都倉 良一 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 弁理士 細田 芳徳 |
|----------------------------------|--|---|--|

(54)【発明の名称】 2 - クロロピリジンの分離精製方法

(57)【要約】

【構成】 2 - クロロピリジンおよびピリジンからなる混合液から 2 - クロロピリジンを分離する方法において、
鉱酸を加えて混合液の pH を 0 ~ 4 とした後、水蒸気蒸留することを特徴とする 2 - クロロピリジンの分離精製方法。

【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ピリジン等を含む塩素化反応混合液から水蒸気蒸留により 2 - クロロピリジンを分離精製する方法を提供するものである。本発明により、従来使用されていた、四塩化炭素等の安全衛生上好ましくないハロゲン化炭化水素を使用しないで反応混合液から容易に高純度の 2 - クロロピリジンを効率よく回収することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 - クロロピリジンおよびピリジンからなる混合液から 2 - クロロピリジンを分離する方法において、鉍酸を加えて混合液の pH を 0 ~ 4 とした後、水蒸気蒸留することを特徴とする 2 - クロロピリジンの分離精製方法。

【請求項 2】 鉍酸が塩酸である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 鉍酸が硫酸である請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【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ピリジン等を含む反応混合物水溶液から収率よくその成分である 2 - クロロピリジンを分離精製する方法に関する。さらに詳しくは該反応混合物水溶液より、有機溶剤による抽出を行うことなく、高純度の 2 - クロロピリジンを分離回収する方法に関する。2 - 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。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 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 5 2 - 3 9 3 6 号公報、USP 3 2 9 7 5 5 6 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 5 6 - 4 7 4 4 号公報）等が良く知られている。

【 0 0 0 3 】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。

【 0 0 0 4 】例えば、四塩化炭素を用いると得られる反応液は水層と四塩化炭素層の 2 層に分かれ、水層にはピリジンおよび 2 - クロロピリジンの塩酸塩が主に含まれ、四塩化炭素層には 2, 6 - ジクロロピリジンが主に含まれる。従って反応液からの 2, 6 - ジクロロピリジンの取得は、もっぱら四塩化炭素等の溶剤による抽出により行われている。

【 0 0 0 5 】このように四塩化炭素は、反応希釈剤および抽出溶剤の両方の役目を果たす有用な溶剤であり、好適に用いられる。しかしながら、光塩素化反応に際し四塩化炭素を希釈剤として用いた場合、四塩化炭素から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。

【 0 0 0 6 】これらの高塩素化物を通常の蒸留によって分離除去することは困難で、製品中に不純物として混入したり、蒸留塔の閉塞など好ましからぬ現象を引き起

す。さらには、上記の希釈剤として用いられるハロゲン化炭化水素は、近年、発癌性の問題等、安全衛生上その使用が困難になりつつある。そこで四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素を用いないクロロピリジン類の製法および分離方法の開発が急がれている。

【 0 0 0 7 】

【課題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ることを見出した。

【 0 0 0 8 】さらに本発明者らは、ピリジン、2 - クロロピリジン、2, 6 - ジクロロピリジン等を含む水性反応液より有機溶剤による抽出を行うことなく、上記 3 成分を分離取得する方法について検討した結果、該水性反応液を水蒸気蒸留する方法が好適であるとの結論に達した。

【 0 0 0 9 】特公昭 6 0 - 2 0 3 8 5 号公報には、ピリジンおよび 2 - クロロピリジンを含む水溶液に水酸化ナトリウムを加えて pH 11 とし、水共沸蒸留によりピリジンと 2 - クロロピリジンの混合物を留出させて、反応混合物より分離する方法が記載されている。しかし、ここで得られる留出液は混合物であり、単離するにはさらに精製工程を必要とする。

【 0 0 1 0 】また、ピリジン、2 - クロロピリジン、2, 6 - ジクロロピリジンおよび塩酸等よりなる塩素化反応混合水溶液をそのまま水蒸気蒸留すると、2, 6 - ジクロロピリジンと水が留出してくる。しかしこの 2, 6 - ジクロロピリジン中には、かなりの量の 2 - クロロピリジンが混入しており、高純度の 2, 6 - ジクロロピリジンを得るためには、さらに精製する必要がある。

【 0 0 1 1 】そこで本発明者らは、簡単な操作により 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高純度で分離取得する方法について検討した。その結果、塩化水素ガスの存在下水蒸気蒸留すると、留出する 2, 6 - ジクロロピリジンの純度が飛躍的に向上し、さらに、塩酸または硫酸等鉍酸によりピリジンおよび 2 - クロロピリジンを含む水溶液の pH を 0 ~ 4 とした後、水蒸気蒸留すると、ピリジンを含まない高純度の 2 - クロロピリジンと水が留出し、ピリジンと分離できることを見出し本発明に到達した。

【 0 0 1 2 】即ち、本発明の要旨は、(1) 2 - クロロピリジンおよびピリジンからなる混合液から 2 - クロロピリジンを分離する方法において、鉍酸を加えて混合液の pH を 0 ~ 4 とした後、水蒸気蒸留することを特徴とする 2 - クロロピリジンの分離精製方法、(2) 鉍酸が塩酸である上記 (1) 記載の方法、並びに (3)

鉍酸が硫酸である上記(1)記載の方法、に関する。

【0013】本発明で用いる2-クロロピリジンおよびピリジンからなる混合液は、ピリジンの光塩素化反応により得られる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等を含む反応混合物水溶液から、塩化水素ガスの存在下水蒸気蒸留することにより2,6-ジクロロピリジンの分離された混合液などが使用できる。ここで、塩化水素の存在下、水蒸気蒸留すると2,6-ジクロロピリジンのみが高純度で分離され、2-クロロピリジンおよびピリジンからなる混合液が得られる理由は詳らかではないが、2,6-ジクロロピリジンは塩酸塩を形成しないため留出するのに対し、2-クロロピリジンおよび/またはピリジンは、水溶液中または気相中に共存する塩化水素と選択的に反応して塩酸塩を形成し、蒸気圧が小さくなり蒸留釜に還流し留出しないためと考えられる。

【0014】水蒸気蒸留に際し、塩化水素を共存させる方法としては、蒸留釜の気相中に、塩化水素ガスを吹き込む方法のほかに、過剰の塩酸を蒸留釜に添加する方法、反応混合水溶液に塩酸と硫酸を添加し塩化水素を発生させる方法等がある。中でも塩酸を蒸留釜に添加しながら水蒸気蒸留する方法は、塩化水素ガス濃度を一定にすることが容易なため好適に用いられる。

【0015】留出物として得られる2,6-ジクロロピリジン-水留出液からは、常温においては2,6-ジクロロピリジンが固体として析出するために、単に濾過するだけで高純度の2,6-ジクロロピリジンを得ることができる。また、2,6-ジクロロピリジンの融点は、87であるので、留出液を熱時分液することにより高純度の2,6-ジクロロピリジンを得ることもできる。このとき、2,6-ジクロロピリジンを濾過した後の濾液、または分液により得られた塩化水素を含む水溶液を蒸留塔頂よりリサイクルすると、2-クロロピリジンおよび/またはピリジンが、前記に述べたごとく塩酸塩を作って蒸留釜へ移動するため、2,6-ジクロロピリジンと2-クロロピリジンおよび/またはピリジンとの分離の効率を上げることができる。さらに添加する塩酸あるいは硫酸の量を低減させることもできる。

【0016】2,6-ジクロロピリジンを含まない2-クロロピリジンおよびピリジンからなる反応混合水溶液からは、水溶液のpHを塩酸、硫酸等鉍酸により0~4に調整した後、水蒸気蒸留を行えば2-クロロピリジンとピリジンの分離は、容易に行うことができる。pH0~4の範囲では、水溶液中のピリジンは、鉍酸塩を形成し、蒸気圧をもたず、このpH範囲で鉍酸塩を形成しない2-クロロピリジンのみが蒸気圧をもつこととなり留出するためと考えられる。

【0017】留出物として得られる2-クロロピリジン-水留出液からは、留出液が常温において2-クロロピリジン層と水層に分かれているため単に分液するだけで

高純度の2-クロロピリジンを得ることができる。

【0018】2,6-ジクロロピリジン、2-クロロピリジンを含まない反応混合水溶液からは、水溶液のpHを4以上とした後、水蒸気蒸留すると、ピリジン-水が留出する。

【0019】かくして、ピリジンと塩素を水を希釈剤として光反応させ、得られた塩素化反応混合液より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それぞれ有機溶剤抽出によることなく、水蒸気蒸留により高純度で分離可能となる。なお、ここでいう水蒸気蒸留とは、水蒸気を蒸留釜に吹き込む蒸留方法のほか、蒸留釜中に水を添加しながら蒸留を行う方法も含むものとする。

【0020】

【実施例】以下、実施例及び参考例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

【0021】実施例1

(4 × 2 × 4 mm) 磁製ラシヒリングを充填した15 mm × 100 mmの充填塔を備えた500 ml四つ口フラスコ(蒸留釜)を用い、ピリジン50 g、2-クロロピリジン50 gおよび水50 gよりなる混合物に36%塩酸を72.5 g添加してpHを2とした後、水蒸気蒸留を行った。留出液124.8 g中には、2-クロロピリジン47.7 g(回収率95.4%)が含まれていた。液-液分離して得られた2-クロロピリジンの純度は99.6%であった。

【0022】参考例1

(4 × 2 × 4 mm) 磁製ラシヒリングを充填した15 mm × 100 mmの充填塔を備えた500 ml四つ口フラスコ(蒸留釜)に、ピリジン3.8 g、2-クロロピリジン19.5 g、2,6-ジクロロピリジン36.5 g、36%塩酸67.1 g及び水67.5 gよりなる混合物を仕込み、さらに36%塩酸を20 g添加しながら、水蒸気蒸留を行った。留出液147.3 g中には、2,6-ジクロロピリジン35.3 g(回収率96.7%)が含まれていた。熱時液-液分離して得られた2,6-ジクロロピリジンのガスクロマトグラフによる純度は99.6%であった。

【0023】参考例2

仕込み後添加する鉍酸を36%塩酸20 gに代えて、参考例1で得られた2,6-ジクロロピリジン-水留出液から液-液分離した塩化水素を含む水層20 gを用いた以外は参考例1と同様の方法により水蒸気蒸留を行った。留出液165 g中には、2,6-ジクロロピリジン34.1 g(回収率93.4%)が含まれていた。参考例1と同様に液-液分離して得られた2,6-ジクロロピリジンの純度は99.5%であった。

【0024】参考例3

36%塩酸20 gの代わりに98%硫酸20 gを用いた

以外は、参考例 1 と同様の方法により水蒸気蒸留を行った。留出液 1 5 4 g 中には、2 , 6 - ジクロロピリジン 3 4 . 3 g (回収率 9 4 . 0 %) が含まれていた。参考例 1 と同様に液 - 液分離して得られた 2 , 6 - ジクロロピリジンの純度は 9 9 . 6 % であった。

【 0 0 2 5 】

【 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ピリジン等を含む塩素化反応混合液から水蒸気蒸留により 2 - クロロピリジンを分離精製する方法を提供するものである。本発明により、従来使用されていた、四塩化炭素等の安全衛生上好ましくないハロゲン化炭化水素を使用しないで反応混合液から容易に高純度の 2 - クロロピリジンを効率よく回収することができる。