

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-196736

⑬ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成2年(1990)8月3日
C 07 C 22/04		8619-4H	
B 01 J 27/24			
	1 0 2		
C 07 C 17/14		6779-4H	
// A 01 N 29/10			
C 07 B 61/00	3 0 0		
審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)			

⑮ 発明の名称 P-tert-ブチルベンジルクロリドの製造方法

⑯ 特 願 平1-16558

⑰ 出 願 平1(1989)1月25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
⑲ 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
⑳ 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

p-tert-ブチルベンジルクロリドの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) p-tert-ブチルトルエンの側鎖メチル基を、紫外線照射下、塩素により光塩素化し、p-tert-ブチルベンジルクロリドを得るに際し、含窒素化合物を加えることを特徴とするp-tert-ブチルベンジルクロリドの製造方法。
- (2) 含窒素化合物がアンモニウム化合物である特許請求の範囲(1)記載の方法。
- (3) 含窒素化合物が含窒素芳香族化合物である特許請求の範囲(1)記載の方法。
- (4) 含窒素化合物がピリジン誘導体である特許請求の範囲(1)記載の方法。
- (5) 含窒素化合物の添加量が、原料のp-tert-ブチルトルエンに対して0.2~25モル%である特許請求の範囲(1)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、p-tert-ブチルトルエンの側鎖メチル基を、紫外線照射下、塩素と反応させ、p-tert-ブチルベンジルクロリドを得るに際し、含窒素化合物を添加することを特徴とするp-tert-ブチルベンジルクロリドの製造方法に関する。

本発明によって得られるp-tert-ブチルベンジルクロリドは公知の物質であり、殺虫、殺ダニ、殺線虫等の農薬および殺菌剤等化学品の中間体として有用な化合物である。

(従来技術)

芳香族化合物の側鎖メチル基を塩素化し、メチル基の1つの水素を選択的に、塩素化してモノ置換体を得る方法は、従来より種々の方法が知られている。例えば、アソビスイソプロピロニトリル、ベンゾイルペルオキシド等のラジカル開始剤の存在下または紫外線照射下、塩素を導入する方法がある。

この塩素化反応において重要な点は、いかに選択的に、かつ効率よくモノ置換塩素化物を得ることができるかということである。

一般に塩素化反応は、逐次的に進み、未反応のメチル基が残っているにもかかわらず、生成したモノ置換塩素化物がさらに塩素化を受けて、ジ置換塩素化物或はさらに塩素化が進んでトリ置換塩素化物が生成する。

その結果、モノ置換塩素化物合成の反応選択率が低下し、生成物の精製工程を必要としたり、得られる製品が、純度の悪い物であったりする等の不都合が生じていた。

従来このモノ置換塩素化物を高い反応選択率で得るために、2つの方法が採用されていた。

1つは、反応に使用する原料である塩素の使用量を少なくし、もう一方の原料である被塩素化合物の転化率を低くする方法である。

この方法を採用すると、モノ置換塩素化合物の反応選択率は向上するが、多量に残存する原料を回収する必要があり、有用な方法とは言えない。

を得る製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上記問題点を解決するために、本発明者らは、添加物による反応選択率の向上効果について鋭意検討を加えた結果、*p*-tert-ブチルトルエンの紫外線照射下、塩素による光塩素化に際し、含窒素化合物またはそのハロゲン酸塩を添加することにより反応の選択率が向上することを見出し本発明に到達した。

一般に含窒素化合物のハロゲン酸塩は原料の *p*-tert-ブチルトルエンに不溶であるために、光を遮断する。そのため光源から遠いところでは、光が弱くなり、従来の知見からすると選択率が低下する筈であった。にもかかわらず本発明の含窒素化合物の添加によって選択率が向上することは予想外のことであった。

本光塩素化反応において、反応選択率向上に効果のある含窒素化合物種をスクリーニングしたところ、以下に例示する化合物に効果が認められた。その具体例を挙げると、アンモニア、トリエチル

もう1つの方法は、反応温度を下げて反応の選択率を向上させる方法である。例えば特公昭 63-11340号公報の実施例では *p*-tert-ブチルトルエン50gを30℃以下で塩素化して転化率80%で *p*-tert-ブチルベンジルククロリド35gを得ている。

しかしながらこの方法は、本発明者らの追試実験によると小さなスケールの実験においては反応収率、反応選択率ともに向上するが、大きなスケールでは、光源より遠い部分において核の塩素化等の副反応が優先して起こり、収率、選択率は、ともに低下してしまう。この問題を解決するためには紫外線の強度(W数)を大きくする必要があり、従って工業的合成方法としては、不適當である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、大スケールで選択率よく *p*-tert-ブチルトルエンの側鎖メチル基を塩素化し、モノ置換塩素化物である *p*-tert-ブチルベンジルククロリド

アミン、ピロール、ピロリジン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、2-クロルピリジン、 γ , γ' -ピピリジル、ピペリジンピリミジン、ピラジン、ピペラジン、1,3,5-トリアジン、モルホリン、インドール、キノリン、カルバゾールおよびその塩酸塩、臭酸塩およびN-メチルピリジニウムクロリドなどであるがここに挙げた化合物に限定されるものではない。

反応に使用する含窒素化合物の量は特に限定されるものではないが、装置、ハンドリングの面からは原料の *p*-tert-ブチルトルエンに対して等モル以下が好ましく、更に好ましくは0.2~25モル%が適当である。25モル%を越える量を添加しても、反応速度、収率、選択率等いずれも添加に見合う効果が得られないので経済的に不利である。添加量が0.2モル%より少ないと含窒素化合物の添加の効果が見られない。

反応温度は、特に限定はされないが、通常0~50℃付近であればよい。

この反応には、ベンゼン、モノクロルベンゼン、

ジクロロベンゼン等を溶媒として用いることもできる。

添加した含窒素化合物は、塩素化により発生した塩化水素によって塩酸塩の形で存在するため、反応終了後濾過することにより容易に系外へ除去することができる。

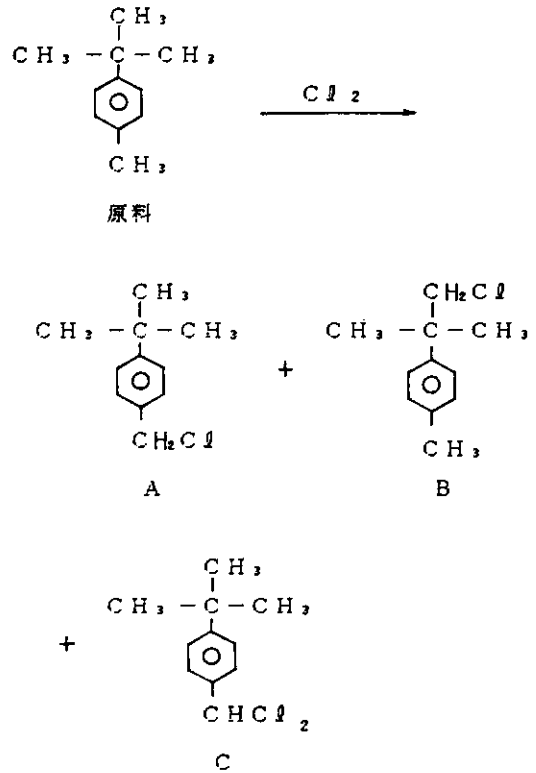
(実施例)

本発明の方法を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれにより限定されるものではない。

実施例 1-5

p-tert-ブチルトルエン 444 g (3.0 モル) に第 1 表に示す含窒素化合物 2.2 g を加えそこに塩素ガス 213 g (3.0 モル) を通気することにより塩素化反応を行なった。100W の高圧水銀灯を用い 15℃ で反応した。塩素ガスは 3 時間で全量を通気し、その後 30 分間熟成した。結果を第 1 表に示した。含窒素化合物を加えない場合の値は比較例にて示した。

A, B, C は次式に示す化合物である。



第 1 表

実施例番号	含窒素化合物 (2.2g)	添加量 (モル%)	未反応原料 (%)	取 率 (%)			A 選択率 (%)
				A	B	C	
1	塩化アンモニウム	1.37	14.3	68.4	1.1	0.1	81.0
2	ピリジン塩酸塩	0.63	14.2	71.3	1.9	2.9	83.1
3	2-クロロピリジン塩酸塩	0.49	16.5	67.9	1.7	3.6	81.3
4	7,7'-ジピリジル	0.47	12.4	75.1	1.0	3.4	85.7
5	ピラジン	0.92	16.5	74.2	0.9	3.1	88.9
比較例	なし	-	15.2	59.6	2.2	4.9	70.3

実施例 6

実施例 2 においてピリジン塩酸塩を 43.0 g に増加した以外は実施例 2 と同様に行なった。未反応原料は 11.9% であり A, B, C をそれぞれ 78.2, 1.2, 2.0% の収率で得た。A の選択率は 88.8% であった。

実施例 7

p-tert-ブチルトルエン 1332 g (9.0 モル) にピリジン塩酸塩 26.6 g (0.23 モル) を加え、そこに 100W 高圧水銀灯より紫外線を照射下、塩素 639 g (9.0 モル) を 6 時間を要して、反応温度 15℃ で通気することにより反応を行なった。その結果未反応原料は 11.4% であり、A, B, C が各々 83.1, 0.9, 0.7% の収率で得られた。A の選択率は 93.8% であった。

実施例 8

p-tert-ブチルトルエン 2220 g (15.0 モル) にピリジン塩酸塩 44.4 g (0.38 モル) を加え、そこに 100W 高圧水銀灯より紫外線を照射下、塩素 1065 g (15.0 モル)

を10時間を要して、反応温度15℃で通気することにより反応を行なった。その結果未反応原料は10.9%であり、A, B, Cをそれぞれ80.9, 1.4, 0.6%の収率で得た。Aの選択率は90.8%であった。

(発明の効果)

p-tert-ブチルトルエンを紫外線照射下、塩素と反応させp-tert-ブチルベンジルクロリドを合成するに際し、大きなスケールの場合には、選択率の低下が見られたが、本発明の含窒素化合物を添加することにより、スケールが大きくなった場合でも、比較的低エネルギーの紫外線照射で選択率良く目的物を得ることができる。

また添加した含窒素化合物は、反応終了後塩酸塩として濾過することにより系外への除去が可能である。従って塩素化反応液は、特別な精製工程を必要とせず次工程に用いることができるため工業的実施において、経済的効果は大きい。

出願人 製鉄化学工業株式会社

代表者 増田 裕治