

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-236374

⑬ Int. Cl.⁵
C 07 D 213/61

識別記号 庁内整理番号
7019-4C

⑭ 公開 平成3年(1991)10月22日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑮ 発明の名称 塩素化ビリジンの製造方法

⑯ 特 願 平2-30640

⑰ 出 願 平2(1990)2月9日

⑱ 発 明 者	岡 田 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
⑲ 発 明 者	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
⑲ 発 明 者	坂 本 純 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
⑲ 発 明 者	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
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	
㉑ 代 理 人	弁 理 士 細 田 芳 徳	外 1 名	

明 細 書

1. 発明の名称

塩素化ビリジンの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) ビリジン及び/又は2-クロロビリジンと塩素とを水を希釈剤として紫外線照射下気相で反応せしめ塩素化ビリジンを得るに際し、水、ビリジン、2-クロロビリジンのうち少なくとも1成分の一部又は全部を液状微粒子として仕込むことを特徴とする塩素化ビリジンの製造方法。
- (2) 反応温度が140～220℃である請求項(1)記載の塩素化ビリジンの製造方法。
- (3) 希釈剤として用いる水の量がビリジン及び/又は2-クロロビリジンに対し1～10倍モルである請求項(1)記載の塩素化ビリジンの製造方法。
- (4) ビリジン及び/又は2-クロロビリジンと水との混合物の一部又は全部が液状微粒子である請求項(1)記載の塩素化ビリジンの製

造方法。

- (5) 水の一部又は全部が液状微粒子である請求項(1)記載の塩素化ビリジンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は塩素化ビリジンの製造方法に関する。さらに詳しくは、ビリジン及び/又は2-クロロビリジンの光塩素化によって、医薬及び農薬の原料として有用な2-クロロビリジン及び/又は2、6-ジクロロビリジンを製造する方法に関する。[従来の技術および発明が解決しようとする課題]

2-クロロビリジン及び2、6-ジクロロビリジンの製造方法としては、ビリジンを紫外線照射下に塩素化して2-クロロビリジンを得る方法(特公昭52-3936、USP3297556号等)、2-クロロビリジンを紫外線照射下に塩素化して2、6-ジクロロビリジンを得る方法(特公昭55-4744)等がよく知られている。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。しかしながら、これらのハロゲン化炭化水素を光塩素化反応に際し、希釈剤として用いた場合、例えば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。これらの高塩素化合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い現象を引き起こす。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。

かかる観点から、ハロゲン化炭化水素を反応の希釈剤として用いない方法を開発することが望まれている。その一つの方法として、ハロゲン化炭化水素に替えて希釈剤として水を水蒸気にして用

い、反応器体積あたりの除熱のための伝熱面積が小さくなり除熱が困難になってくる。そのため、従来より光反応ではスケール効果が大きく、スケールを大きくするに従い収率が低下するといわれた。それを防止するため光反応では、小さな装置をたくさんならべて行うのが常となっていた。これらは、上記したように反応熱の効率的な除去ができていなかったことがその一因をなすものと考えられる。

また上記したように、従来、気相における光塩素化反応の希釈剤として用いられていたモル比熱の大きな四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素に替え、モル比熱の小さな水を用いた場合には、塩素化により発生する反応熱の除去がさらに困難となる。そのため、反応熱の除去を充分に図るためには、多量の水を用いることが必要となるが、これでは効率的な塩素化ピリジンの製造方法としては好ましくない。従って希釈剤としての水を水蒸気として用いた上記の公知方法（特公昭52-3935）では、ピリジン及び/又は2-クロロピリ

ジンに対する塩素の比を増加させての生産、即ち仕込濃度を増加させての効率的な生産は困難である。例えば、後述の比較例1に記載したように、ピリジンに対する塩素の仕込濃度を1:1.4にすると温度は230℃に上昇し、タールの生成がみられるなど従来からの公知方法では効率的な塩素化ピリジンの製造には限界があった。また、製造のスケールにおいても、当該公知方法では、たとえ仕込濃度は低くてもスケールを大きくした場合には反応熱の除去が困難となり、工業的実施面における問題点となっていた。

このように、モル比熱の小さな水を希釈剤として用いる場合には、反応により生じる熱をいかにして除去し、過度の温度上昇を防止し、副反応あるいは反応装置に与える悪影響等を抑えるかが大きな問題であり、これらの解決法の開発が期待されている。

本発明の目的は、まさにこの点にあり、効率的な反応熱の除去を可能にし、高濃度での反応を可能とした工業的に有利な塩素化ピリジンの製造方

法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、希釈剤として水を用いた場合、上記の反応熱の除去問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、反応に用いる原料のうち液体である水、ピリジン又は2-クロロピリジンのうち少なくとも一成分の一部又は全部を液状微粒子として反応器内に仕込み、その蒸発潜熱により反応熱を除去すると、反応温度の過度の上昇を防止し、また液状微粒子として仕込む量を調整することにより、反応温度を一定に保つことが出来、効率的に反応を行なわせることが出来る事を見だし、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、ピリジン及び/又は2-クロロピリジンと塩素とを水を希釈剤として紫外線照射下気相で反応せしめ塩素化ピリジンを得るに際し、水、ピリジン、2-クロロピリジンのうち少なくとも一成分の一部または全部を液状微粒子として仕込むことを特徴とする塩素化ピリジンの製造方法である。

の高い仕込濃度を達成するためには、反応熱の除去は大きな課題であり、本発明による液体原料の一部または全部を液状微粒子となして仕込む方法が大いにその効果を発揮する。

本発明において希釈剤として用いる水の量は、ピリジン及び/または2-クロロピリジンに対し、1~10倍モルが適量である。10倍モルを超える量では、容積効率が悪くなるため得策でなく、また、1倍モルより少ない量では除熱がうまくいかず良い結果が得られない。

反応器の大きさは特に制限はなく、工業的なスケールのものをも用いることができる。

反応器には塩素はガス状で流入させ、ピリジン、2-クロロピリジン及び水のうち少なくとも一成分の一部又は全部を液状微粒子として仕込むために用い、残りは気化器を通してガス状で反応器に流入させる。このとき液状微粒子として仕込むものは水のみでもよいし、水とピリジン及び/又は2-クロロピリジンの混合物、あるいはピリジン及び/又は2-クロロピリジンであってもよい。

本発明の方法を実施すれば、反応時の上記液体成分を反応器内に液状で噴霧するため、その沸点に達するまでの顕熱と蒸発潜熱をもって反応温度を制御し、2-クロロピリジン及び/又は2、6-ジクロロピリジンを効率的に製造することができる。

本発明では通常の光塩素化装置が使用できる。光源には塩素分子をラジカルに開裂させ得るものであればいかなるものでも利用可能であるが、一般的には高圧水銀灯が用いられる。反応槽内での反応に関与するガスの滞留時間は10~40秒が好適である。反応時のピリジン及び/又は2-クロロピリジン/塩素/水のモル比は、その目的物が2-クロロピリジンか2、6-ジクロロピリジンかで一義的には定まらないが、効率的生産のためには、希釈剤の量を少なくして、ピリジン及び/又は2-クロロピリジン、塩素の反応器への仕込濃度を増やす必要がある。例えば、ピリジン及び/又は2-クロロピリジンと、これらに対する塩素の仕込み量を1:2とすることもできる。こ

所定の反応温度に保つため過剰の反応熱の除去に見合う分の水、ピリジン及び/又は2-クロロピリジンを反応器内に液状微粒子として導入すればよい。液状微粒子として導入する場所は、特に限定されるものではなく、反応器の上方あるいは側面より噴霧すればよい。液状微粒子を導入する箇所は1点でも良いが、複数個の点から導入すると、更に効果的である場合が多い。液体原料を液状微粒子とする方法としては、一般に工業的に用いられている方法ならば特に限定されず、液体を適度に噴霧できるものであれば如何なるものでも使用可能である。例えば、ポンプから圧送した液をスプレーノズルを通して噴霧状にする方法や圧電素子による微粒子状液体の生成方法も利用できる。なかでも広い範囲に噴霧させるためには全面散水型のノズルの使用は特に効果的である。

[発明の効果]

本発明は、水を希釈剤として用いる、気相光塩素化法における2-クロロピリジン及び/又は2、6-ジクロロピリジンの改良された製造方法

を提供するものである。

従来、上記反応における反応熱の除去は、非常に困難で、特にスケールが大きくなるに従い除熱は大きな問題となっていた。

本発明の方法によると、液体の気化熱を利用して反応熱の除去を行うために、除熱が原因でこれまで困難であったスケールアップも可能となり、さらに希釈剤の使用量を少なくすることができるため、高濃度での反応が可能となる。その結果、ビリジンをまたは2-クロロビリジンの転化率を高めることができるので工業的に有利に2-クロロビリジンをまたは2,6-ジクロロビリジンを製造することができる。

[実施例]

以下、比較例及び実施例により更に詳しく本発明を説明するが、本発明はもとより、これに限定されるものではない。

比較例1

塩素吹き込み管、ビリジン-水混合物気化器、温度計等を備えた容積2.5リットルの円筒形二重

未反応ビリジン58g (0.73モル) を含んでいた。

更に、ビリジンに対する塩素のモル比をビリジン/塩素/水=1/1.4/10まで増加させようとしたが、反応温度が230℃まで上昇し、光源冷却管上にタールの生成が認められた。

実施例1

比較例1に用いたのと同じ反応装置を用い、仕込みモル比をビリジン/塩素/水=1/2.00/9.92とし、ビリジン-水混合液の8割を気化器を通して反応器に導き、残り2割は反応器上部より液状微粒子として仕込んだ以外は、比較例1と同様にして反応を行った。塩素/ビリジンモル比の増加による反応温度の上昇は見られず、反応温度は170℃であった。2時間の反応中、器内にタール等の付着は全くなく、反応は円滑に終始した。この反応でビリジン198g (2.51モル)、水448g (24.89モル) 及び塩素356g (5.01モル) が使用された。反応終了後、受器内の反応液を分析したところ、2-クロロビリジン5

管式ガラス製反応器の中央部に光源冷却管を置き、反応器のほぼ中央に高圧水銀灯を固定した。反応器のすぐ下に冷却器を取り付けた別の1リットル4つ口フラスコを受器として置き、未凝縮ガスは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。

まず、反応器二重管部に油を循環させ、別に用意してある油浴で反応器内の温度を130℃に昇温させた。ついでビリジン-水混合物(モル比1:10)を気化器を経て反応器に導入したのち、光源を点灯した。続いて塩素を通過して反応を開始すると、器内温度は170℃まで昇温した。モル比をビリジン/塩素/水=1/1.05/10.34とし、滞留時間を22~26秒とし、反応時間2時間でビリジン210g (2.66モル)、水495g (27.5モル)、及び塩素198g (2.79モル) を導入した。

反応終了後、受器内の反応液を分析したところ、2-クロロビリジン148g (1.30モル)、2,6-ジクロロビリジン80g (0.54モル) 及び

2g (0.46モル)、2,6-ジクロロビリジン270g (1.82モル) 及び未反応ビリジン7g (0.09モル) を含んでいた。

実施例2

実施例1においてビリジンに替えて2-クロロビリジンを用い、仕込みモル比を2-クロロビリジン/塩素/水=1/1.00/2.19とし、滞留時間を26~34秒とし、2-クロロビリジン-水混合液の4割を液状微粒子として仕込んだ以外は実施例1と同様に反応を行った。2時間の反応中、器内にタール等の付着は全くなく、反応温度は170℃であり反応は円滑に終始した。この反応で2-クロロビリジン735g (6.48モル)、水255g (14.17モル) 及び塩素460g (6.48モル) が使用された。反応終了後、受器内の反応液を分析したところ、2,6-ジクロロビリジン700g (4.73モル) 及び未反応の2-クロロビリジン184g (1.62モル) を含んでいた。

実施例3

特開平3-236374 (5)

反応スケールを20倍の50リットルスケールとした以外は実施例1と同様に反応を行った。ただしピリジン-水混合液の7割を気化器を通して反応器に導き、残り3割は反応器上部より液状微粒子として仕込んだ。モル比はピリジン/塩素/水=1/2.02/9.54であった。2時間の反応中、器内にタール等の付着は全くなく、反応温度は180℃であり反応は円滑に終始し、スケールを大きくしても除熱は小さなスケールと同様に行えた。この反応でピリジン3.91kg(49.5モル)、水8.50kg(472.2モル)及び塩素7.10kg(100.0モル)が使用された。反応終了後、受器内の反応液を分析したところ、2-クロロピリジン0.96kg(8.5モル)、2,6-ジクロロピリジン5.41kg(36.5モル)及び未反応ピリジン0.21kg(2.6モル)を含んでいた。

実施例4

仕込みモル比をピリジン/塩素/水=1/0.70/3.33とし、滞留時間を16~24秒とし、水の3割を気化器を通して反応器に導き、残り7

割は反応器上部より液状微粒子として仕込んだ以外は、実施例3と同様にして反応を行った。2時間の反応中、器内にタール等の付着は全くなく、反応温度は180℃であり反応は円滑に終始した。この反応でピリジン12.94kg(163.8モル)、水9.80kg(544.7モル)及び塩素8.18kg(115.2モル)が使用された。反応終了後、受器内の反応液を分析したところ、2-クロロピリジン1.80kg(104.0モル)、2,6-ジクロロピリジン0.72kg(4.9モル)及び未反応ピリジン3.79kg(48.0モル)を含んでいた。

特許出願人 住友精化株式会社

代理人 弁理士 細田芳徳 ほか1名