

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2-240031

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 25/02
17/14
22/04

識別記号 庁内整理番号
8619-4H
8619-4H
8619-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)9月25日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑮ 発明の名称 α -クロロアルキル芳香族炭化水素の製造方法

⑯ 特 願 平1-61187

⑰ 出 願 平1(1989)3月13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

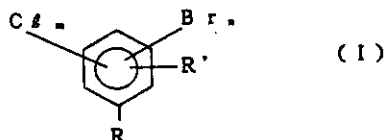
明 細 書

1. 発明の名称

α -クロロアルキル芳香族炭化水素の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式 (I) で表される、側鎖アルキル基を有する芳香族炭化水素を紫外線照射下、塩素を用いて、側鎖アルキル基を塩素化し、 α -クロロアルキル芳香族炭化水素を製造するに際し、含窒素化合物を添加することを特徴とする α -クロロアルキル芳香族炭化水素の製造方法。



(ただし R は、 $C_1 \sim C_3$ のアルキル基、 R' は、水素、メチル基、またはメトキシ基を示し、 m および n は各々 $0 \sim 5$ であり $m+n$ は 5 を越え

ない。)

(2) 側鎖アルキル芳香族炭化水素がトルエンである特許請求の範囲 (1) 記載の方法。

(3) 側鎖アルキル芳香族炭化水素が o -、 m - または p -キシレンである特許請求の範囲 (1) 記載の方法。

(4) 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。

(5) 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。

(6) 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。

(7) 含窒素化合物の添加量が、原料の側鎖アルキル芳香族炭化水素に対して $0.2 \sim 2.5$ 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、側鎖アルキル芳香族炭化水素のアルキル基の α 位を、紫外線照射下、塩素を用いて塩素化し、 α -クロロアルキル芳香族炭化水素を得

ることを目的とする α -クロロアルキル芳香族炭化水素の製造方法に関する。

本発明により得られる α -クロロアルキル芳香族炭化水素は、活性ハロゲン化合物であり、加水分解によりアルコール化合物へ、また加アンモニア分解によりアミノ化合物へと容易に変換可能なため、医薬、農薬および合成繊維の中間体として、はなはだ重要な化合物である。

(従来技術)

芳香族化合物の側鎖アルキル基の α 位を塩素化し、選択的に、モノ置換塩素化物を得る方法は、従来より種々の方法が知られている。例えば、アゾビスイソプロチロニトリル、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。

一般に側鎖アルキル基の塩素化反応は、逐次的に進み、原料が残っているにもかかわらず、生成

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側鎖アルキル芳香族炭化水素のアルキル基を塩素化し、モノ置換塩素化物である α -クロロアルキル芳香族炭化水素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、側鎖アルキル芳香族炭化水素

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を生じていた。

従来このモノ置換塩素化物を選択率よく得るために、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。

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-ブチルベンジルクロリド

の紫外線照射下、塩素による光塩素化に際し、含窒素化合物或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。

一般に光塩素化反応は、光源より距離の遠い部分において核塩素化などの副反応が起こり易くなる。従って光が弱かったり、スケールを大きくした時などに副反応が起こり選択率が低下することとなる。今回、発明者等が見出した含窒素化合物のハロゲン酸塩は原料の側鎖アルキル芳香族炭化水素に不溶であるため光を遮断する。そのため光源から遠いところでは光が弱くなり、従来知見からすると選択率が低下するはずであった。にも拘らず、本発明の含窒素化合物の添加によって、選択率が向上したことは意外な発見であった。

反応の選択率が向上した原因は詳らかではないが、含窒素化合物の添加により、芳香族化合物の α -位の水素原子がラジカルとして遊離し易くなり、その後へ塩素が反応し、選択的に α -クロロ芳香族化合物が生成するものと思われる。

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。

反応に使用しう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、原料の側鎖アルキル芳香族炭化水素に対して等モル以下が好ましく、更に好ましくは0.2~2.5モル%が適当である。2.5モル%をこ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みられない。

反応温度は、特に限定はされないが、-10~50℃付近であればよい。

本発明に適用可能な側鎖にアルキル基を有する芳香族炭化水素の具体例としては、トルエン、キシレン、クロロトルエン、プロモトルエン、エチルベンゼン、メトキシトルエン、エチルトルエン、プロピルベンゼン等を挙げることができる。

これらの化合物は、芳香環に1~2個のアルキル基を有している。これらの化合物を本発明の方法により塩素化すると高収率、高選択率で相当するモノ置換塩素化物を得ることができる。

この反応には、ベンゼン、モノクロルベンゼン、ジクロル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、反応終了後塩酸塩として濾過することにより、容易に系外に除去可能である。

(実施例)

本発明の方法をさらに詳しく、しかも具体的に実施例により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1~2

第1表に示す側鎖アルキル芳香族炭化水素3.0モルにピリジン塩酸塩2.2g(0.019モル)を加え、そこに塩素ガス213g(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10℃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。表中、選択率は消費された原料に対する生成物のモル百分率を表す。

なお含窒素化合物を加えなかった場合の値は比較例にて示した。

第 1 表

実施例	原料	生成物	生成物	
			収率(%)	選択率(%)
1	トルエン	ベンジルクロリド	77.7	90.8
2	m-キシレン	m-メチルベンジルクロリド	75.7	89.2
比較例	トルエン	ベンジルクロリド	69.5	78.4

実施例3~11

実施例1において溶媒として四塩化炭素1₂を用い、原料として第2表に示したアルキル芳香族炭化水素を用い、また原料に対して第2表のモル%になるようにピリジン塩酸塩を添加し、それ以外の条件は実施例1と同様にして、第2表の結果を得た。表中、選択率は消費された原料に対する生成物のモル百分率を表す。ただし、実施例6および8については反応温度を-5℃とした。

第 2 表

実施例	原料	生成物	ピリジン塩酸塩 添加量 (モル%)	α-7001444 芳香族炭化水素	
				収率(%)	選択率(%)
3	トルエン	ベンジルクロリド	20	76.1	91.6
4	m-キシレン	m-メチルベンジルクロリド	20	65.3	84.3
5	p-キシレン	p-メチルベンジルクロリド	20	61.8	80.4
6	p-メチルトルエン	p-メチルベンジルクロリド	10	60.4	80.8
7	エチルベンゼン	α-クロロエチルベンゼン	15	78.6	92.1
8	イソプロピルベンゼン	α-クロロイソプロピルベンゼン	15	74.2	88.4
9	3-クロロトルエン	3-クロロベンジルクロリド	5	75.4	89.3
10	4-プロモトルエン	4-プロモベンジルクロリド	1	77.0	90.6
11	3,4-ジクロロトルエン	3,4-ジクロロベンジルクロリド	1	79.6	92.6

(発明の効果)

側鎖アルキル芳香族炭化水素を紫外線照射下、塩素と反応させ α -クロロアルキル芳香族炭化水素を合成するに際し、本発明の含窒素化合物を添加することにより、高選択率で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实施において、経済的效果は、大きい。

出願人 製鉄化学工業株式会社
代表者 増田裕治