

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-58971

⑬ Int. Cl.⁵
C 07 D 213/61

識別記号 庁内整理番号
8314-4C

⑭ 公開 平成3年(1991)3月14日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑮ 発明の名称 クロロピリジン類の分離精製方法
⑯ 特 願 平1-197675
⑰ 出 願 平1(1989)7月28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精製方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 2, 6-ジクロロピリジンと2-クロロピリジンおよび/またはピリジンからなる混合液から2, 6-ジクロロピリジンを分離する方法において、塩化水素の存在下で水蒸気蒸留することを特徴とする2, 6-ジクロロピリジンの分離精製方法。
- (2) 水蒸気蒸留に際し、留出した2, 6-ジクロロピリジン-水留出液から塩化水素を含む水層を分離し、これを蒸留塔内にリサイクルさせることを特徴とする請求項(1)記載の方法。
- (3) 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。

- (4) 鉱酸が塩酸である請求項(3)記載の方法。
- (5) 鉱酸が硫酸である請求項(3)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, 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, 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回収する方法に関する。

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

特開平3-58971(2)

(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。

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。

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。

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。

特公昭60-20385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pH11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、

素等の溶剤による抽出により行われている。

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。

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。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。

(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。

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。

特公昭60-20385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pH11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。

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。

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就中、水蒸気蒸留により分離される2,6-ジクロロピリジンの純度を向上させる方法について数多くの検討を重ねた結果、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することを見出した。さらに、ピリジンおよび2-クロロピリジンを含む水溶液から、2-クロロピリジンを分離する方法については、塩酸または硫酸等鉱酸により水溶

特開平3-58971 (3)

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、ピリジンと分離出来ることを見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、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2,6-ジクロロピリジンと2-クロロピリジンおよび/またはピリジン等からなる塩素化反応混合液から2,6-ジクロロピリジンを分離する方法において、塩化水素の存在下で水蒸気蒸留することを特徴とする、2,6-ジクロロピリジンの分離精製方法、および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に関する。

上記方法において、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

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。

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。

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

ピリジンに、2-クロロピリジンおよび/またはピリジンは、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。

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。なかでも塩酸を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。

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

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。

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。

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。

(実施例)

以下に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これら実施例によりなら制限されるものではない。

特開平3-58971(4)

実施例1

(4φ×2φ×4mm)磁製ラシヒリングを充填した15mmφ×100mmの充填塔を備えた500ml4ツ口フラスコ(蒸留釜)に、ピリジン3.8g、2-クロロピリジン19.5g、2,6-ジクロロピリジン36.5g、36%塩酸67.1g及び水67.5gよりなる混合物を仕込み、さらに36%塩酸20gを添加しながら水蒸気蒸留をおこなった。留出液147.3g中には2,6-ジクロロピリジンが35.3g(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。

実施例2

仕込み後添加する塩酸を36%塩酸20gに代えて、実施例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20gを用いた以外は実施例1と同様の方法により水蒸気蒸留をおこなった。

留出液165gの中には2,6-ジクロロピリ

ジン34.1g(回収率93.4%)が含まれていた。実施例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。

ジジン34.1g(回収率93.4%)が含まれていた。実施例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。

実施例3

36%塩酸20gの代わりに98%硫酸20gを用いた以外は、実施例1と同様の方法により水蒸気蒸留をおこなった。

留出液154gの中には2,6-ジクロロピリジン34.3g(回収率94.0%)が含まれていた。実施例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99.6%であった。

実施例4

ピリジン50g、2-クロロピリジン50gおよび水50gよりなる混合物に36%塩酸を72.5g添加してpHを2とした後水蒸気蒸留をおこなった。

留出液124.8g中には、2-クロロピリジン47.7g(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

(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2,6-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2,6-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