

(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 - 70069

(43)公開日 平成 7 年(1995) 3 月14日

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C07D213/61

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5 - 350848	(71)出願人	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
(22)出願日	平成 5 年(1993)12月27日	(72)発明者	畑 啓之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社製造所別府工場内
(31)優先権主張番号	特願平5 - 63228	(72)発明者	重田 裕基 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社製造所別府工場内
(32)優先日	平 5 (1993) 2 月25日	(74)代理人	弁理士 細田 芳徳
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平5 - 174870		
(32)優先日	平 5 (1993) 6 月21日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 2 , 6 - ジクロロピリジンの分離方法

(57)【要約】

【構成】 2 , 6 - ジクロロピリジン、 2 - クロロピリジン、およびピリジンを含有する混合物から、 2 , 6 - ジクロロピリジンを分離する方法において、蒸留塔内に硫酸を添加して水の存在下に蒸留を行うことを特徴とする 2 , 6 - ジクロロピリジンの分離方法。

【効果】本発明の 2 , 6 - ジクロロピリジンの分離方法は、従来公知の方法と比較して蒸留時に添加する酸量が少なく済み、しかも得られる 2 , 6 - ジクロロピリジンの回収率、純度が向上し、さらに操作も簡易であるため、工業的实施上好ましい。さらに、本発明の方法によれば、発ガン性およびオゾン層破壊で問題になっているハロゲン化炭化水素を用いる必要がなくなるので環境保全上においても好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2, 6 - ジクロロピリジン、2 - クロロピリジン、およびピリジンを含有する混合物から、2, 6 - ジクロロピリジンを分離する方法において、蒸留塔内に硫酸を添加して水の存在下に蒸留を行うことを特徴とする 2, 6 - ジクロロピリジンの分離方法。

【請求項 2】 蒸留塔内に硫酸を連続的に添加し、その添加部位と同じかそれより下部の蒸留塔内に該混合物を連続的に添加して水の存在下に蒸留を行うことを特徴とする請求項 1 記載の分離方法。

【請求項 3】 蒸留塔内に硫酸を添加するに際し、予め該混合物を混合した硫酸を用いることを特徴とする請求項 1 記載の分離方法。

【請求項 4】 蒸留塔の中央部から塔頂までの部位に硫酸を添加するものである請求項 2 又は 3 記載の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水を希釈剤とするピリジンの光塩素化あるいは熱塩素化等で得られた 2, 6 - ジクロロピリジン、2 - クロロピリジン、およびピリジンを含む反応混合物より、収率よく 2, 6 - ジクロロピリジンを分離する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】2, 6 - ジクロロピリジンは医薬、農薬の中間体として有用な化合物であり、そ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, 6 - ジ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）、ピリジンを約 4 0 0 の高温下に塩素化して 2, 6 - ジクロロピリジンを得る方法（DE 2 2 0 8 0 0 7）、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）等がよく知られている。

【0003】これらの反応に従うとピリジンから 2 - クロロピリジンおよび 2, 6 - ジクロロピリジンが同一反応系内において同時に製造される。上記塩素化反応においては、従来、タールの生成防止、原料の燃焼あるいは爆発を防ぐために四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンまたはテトラクロロジフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素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た。

【0004】しかしながら、前記ハロゲン化炭化水素は、近年、発ガン性およびオゾン層破壊等の問題によりその使用がきわめて困難になりつつある。そこでハロゲン化炭化水素を用いない 2 - クロロピリジンおよび 2, 6 - ジクロロピリジンの製法として水を希釈剤とする方法の検討がなされている。

【0005】水を希釈剤として、ピリジンの光塩素化あるいは熱塩素化で得られた 2, 6 - ジクロロピリジン、

2 - クロロピリジン、およびピリジンを含む反応混合物より、収率よく 2, 6 - ジクロロピリジンを分離する方法としては、種々の方法が提案されているが、その中でも効率のよい方法として、特開平 3 - 5 8 9 7 1 号公報記載の方法が挙げられる。この方法によれば 2, 6 - ジクロロピリジンと 2 - クロロピリジン、およびピリジンからなる反応混合物から 2, 6 - ジクロロピリジンを分離するに際し、塩化水素の存在下に蒸留する 2, 6 - ジクロロピリジンの分離精製法が示されている。

10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開平 3 - 5 8 9 7 1 号公報記載の方法においては、蒸留により 2, 6 - ジクロロピリジンの分離を良くするために、蒸留時の塩化水素濃度を高く保つ必要がある。この塩化水素濃度保持のために蒸留釜中の反応液組成によっては多量の塩酸または硫酸を添加する必要がある。すなわち、反応液中の塩酸量はピリジンの塩素化率により決定されるが、塩素化率を高くして 2 - クロロピリジンよりも 2, 6 - ジクロロピリジンを多く得ようとする場合には塩酸生成量が多くなり、蒸留のために少量の酸を添加するだけでよい。しかし、逆に塩素化率を低くして 2, 6 - ジクロロピリジンよりも 2 - クロロピリジンを多く得ようとする場合には塩酸生成量が少なくなるので、多量の酸を添加する必要が生じる。また、2, 6 - ジクロロピリジンの蒸留に引き続き、2 - クロロピリジンおよびピリジンを反応液より回収するためには反応液の pH 調整が必要であり、先に添加した酸量に相当する量のアルカリを加えることが必要となる。

30 【0007】このように特開平 3 - 5 8 9 7 1 号公報記載の方法では、反応液組成によっては蒸留時に加える酸の必要量が多く、その酸は 2 - クロロピリジンおよび未反応のピリジンの回収に至る一連の回収工程で中和する必要があり、それに要するアルカリ量も多くなることから、決して経済的に満足できる方法とはいえない。

40 【0008】さらに、特開平 3 - 5 8 9 7 1 号公報記載の方法では、2, 6 - ジクロロピリジンと水の混合物が留分として留出してくるが、この留分には塩酸と少量の 2 - クロロピリジンも含まれる。この留分は水層と油層の 2 層に分液でき、塩酸と 2 - クロロピリジンの大部分は水層中に含まれるため、分液することにより水とともに除かれるが、少量の塩酸と 2 - クロロピリジンが油層の 2, 6 - ジクロロピリジン中に含まれてくる場合がある。これが 2, 6 - ジクロロピリジンの品位低下の原因となる。そのために、純度の高い 2, 6 - ジクロロピリジンを得るにはさらに 2, 6 - ジクロロピリジンに洗浄等の処理を加える必要がある。

【0009】

50 【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の状況に鑑み、水を希釈剤とするピリジンの光塩素化あるいは熱塩素化で得られた 2, 6 - ジクロロピリジン、2 - ク

ロロピリジン、およびピリジンを含む混合液より、収率よく、また効率よく 2, 6 - ジクロロピリジンを分離する方法、就中、水の存在下における 2, 6 - ジクロロピリジンの蒸留時に使用する酸量を減少させる方法を開発すべく鋭意検討を重ねた。

【0010】その結果、添加する酸として硫酸を用い、その添加場所を蒸留釜にではなく、蒸留塔に添加した場合、特開平 3 - 5 8 9 7 1 号公報記載の方法に比べて添加する酸量を少なくでき、しかも留分より分液して得られる 2, 6 - ジクロロピリジンに含まれる塩酸と 2 - ク

ロロピリジンの量が微量となるため、2, 6 - ジクロロピリジンの純度が高くなることを見出し、本発明に到達した。

【0011】即ち、本発明の要旨は、(1) 2, 6 - ジクロロピリジン、2 - クロロピリジン、およびピリジンを含む混合物から、2, 6 - ジクロロピリジンを分離する方法において、蒸留塔内に硫酸を添加して水の存在下に蒸留を行うことを特徴とする 2, 6 - ジクロロピリジンの分離方法、(2) 蒸留塔内に硫酸を連続的に添加し、その添加部位と同じかそれより下部の蒸留塔内に該混合物を連続的に添加して水の存在下に蒸留を行うことを特徴とする前記(1)記載の分離方法、(3) 蒸留塔内に硫酸を添加するに際し、予め該混合物を混合した硫酸を用いることを特徴とする前記(1)記載の分離方法、並びに(4) 蒸留塔の中央部から塔頂までの部位に硫酸を添加するものである前記(2)又は(3)記載の分離方法に関する。

【0012】本発明の分離方法において、蒸留塔内に硫酸を添加して水の存在下に蒸留を行うことにより 2, 6 - ジクロロピリジンが高純度で得られる理由は、硫酸と水の存在下に蒸留を行うと、2, 6 - ジクロロピリジンは硫酸と塩を形成しないために蒸気のまま留出し、一方、2 - クロロピリジンおよびピリジンは硫酸と反応して塩を形成し、蒸気圧が小さくなり留出ししないためであると考えられる。特に特開平 3 - 5 8 9 7 1 号公報記載の方法と比較して、

1. 添加する硫酸が塩酸と比較して 2 - クロロピリジンと塩を作り易いこと、
2. 蒸留釜中ではなく蒸留塔内に硫酸を添加すると、2 - クロロピリジンおよびピリジンと酸との接触効率、塩形成効率を高くすることができること、
3. 硫酸は不揮発性の酸であるため、塩酸の場合とは異なり蒸留塔頂部より留出することはないこと、等の理由により 2, 6 - ジクロロピリジンが塩酸、2 - クロロピリジン、およびピリジンの含有量の少ない高純度のものとなり、収率よく、効率よく混合物から 2, 6 - ジクロロピリジンを分離することができる。

【0013】本発明の分離方法の対象となる混合物は、2, 6 - ジクロロピリジン、2 - クロロピリジン、およびピリジンを含む混合物であり、例えば、水を希釈

剤とするピリジンの光塩素化あるいは熱塩素化等で得られた 2, 6 - ジクロロピリジン、2 - クロロピリジン、およびピリジンを含む反応混合物等が用いられる。混合物の組成は、特に限定されることなく、本発明の方法に用いることができる。

【0014】本発明の方法に用いる蒸留装置としては、通常の蒸留に用いる蒸留装置を何等問題なく用いることができる。その具体例としては、蒸留釜と棚段型蒸留塔、充填塔型蒸留塔等の組合せが挙げられる。棚段型蒸留塔としては、泡鐘トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ等を有したものが、また充填塔型蒸留塔としては、ラシヒリング、レシヒリング、ポールリング等の不規則充填物またはテクノパック(川崎エンジニアリング、ジャパン製)等の規則充填物を充填したものが用いられる。

【0015】本発明における前記の反応混合物は、これらの蒸留装置の蒸留釜に仕込んで蒸留を行うか、あるいは硫酸を蒸留塔内に連続的に添加する場合には、その添加部位と同じ高さかそれより下部の蒸留塔内に反応混合物を連続的に添加してもよい。また、蒸留塔内に硫酸を添加するに際し、予め前記混合物を混合した硫酸を用いる方法も効果的である。この場合、混合比は硫酸(純分)の重量比で反応混合物 1 に対して、通常 0.02 ~ 0.3 である。

【0016】蒸留塔内に硫酸を添加する方法としては、蒸留塔内で硫酸と蒸気が接触可能になるような方法であれば、特に限定されることなく、例えば硫酸を連続的、断続的に添加する方法等が挙げられる。このとき硫酸を添加する部位は特に限定されず、添加された硫酸が蒸留にともなって蒸留塔を上がってくる 2 - クロロピリジン、およびピリジンと十分接触できるような所であればどこでもよいが、添加部位が蒸留塔の中央部から塔頂までの部位であれば、特に効率よく 2, 6 - ジクロロピリジンの分離を行うことができるので好ましい。また、硫酸を添加する時期も特に限定されることなく、蒸留の状態に応じて適宜調整される。

【0017】また、前記のように硫酸を連続的に蒸留塔に添加する場合、その部位と同じ高さかそれより下部(例えば、高さ 300 mm の蒸留塔の場合、塔頂部より 0 ~ 150 mm の位置)の蒸留塔内に混合物、例えば水を希釈剤として用いたピリジンの光塩素化反応混合物を連続的に添加して水の存在下で蒸留を行うと、2, 6 - ジクロロピリジンが留出液中に連続的に得られる。ピリジン、2 - クロロピリジンは硫酸と塩を形成し、塩酸、硫酸とともに蒸留塔を流下するため、2, 6 - ジクロロピリジンを連続プロセスで分離することができる。この場合、硫酸を添加する部位は特に限定されないが、前記と同様に蒸留塔の中央部から塔頂までの部位であるのが好ましい。また、この方法では混合物中のピリジンおよび 2 - クロロピリジンと硫酸との接触効率が良くなるので硫酸の使用量を大巾に減少させることができる。蒸留

釜からは上記のピリジン及び 2 - クロロピリジンの塩を含む液を連続的に抜き出し、その後公知の方法、例えば特開平 3 - 5 8 9 7 1 号公報に記載の方法によりピリジン、2 - クロロピリジンを単離することができる。

【 0 0 1 8 】用いる硫酸としては、高濃度であるほど 2 , 6 - ジクロロピリジンの分離蒸留が効率的に進むが、その濃度は一般的に 5 w t % 以上の水溶液であればよく、好ましくは 1 0 w t % 以上である。酸の濃度が 5 w t % よりも希薄であっても 2 , 6 - ジクロロピリジンの分離は十分に進むが、その場合には添加する硫酸量が増え蒸留塔内の液量が増加するために単位時間当たりの処理量が減少するので好ましくない。

【 0 0 1 9 】蒸留塔に添加する硫酸の量は、蒸留に供しようとする混合物（例えば、反応混合物等）の組成により適宜調整すればよいが、一般的には水の存在下での蒸留にともなって蒸留塔を上がってくる 2 - クロロピリジン、およびピリジンと反応し塩を形成するに十分な量であればよい。即ち、硫酸の量は純分として重量比で反応物 1 に対して、通常 0 . 0 2 ~ 0 . 3 である。

【 0 0 2 0 】本発明において、蒸留塔からの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、冷却により 2 , 6 - ジクロロピリジンが固体として析出するので、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。あるいは、2 , 6 - ジクロロピリジンの融点は 8 7 であるので、留出液を 9 0 以上で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水層中には若干量の 2 , 6 - ジクロロピリジンが溶解しているので、該水層に硫酸を添加した後、蒸留塔にリサイクルすることにより、2 , 6 - ジクロロピリジンの収率を向上させることができる。

【 0 0 2 1 】かくして、水を希釈剤としてピリジンと塩素を反応させ、得られた反応混合物より有機溶剤抽出によることなく、水の存在下での蒸留により高純度で 2 , 6 - ジクロロピリジンが分離可能となる。

【 0 0 2 2 】

【実施例】以下、実施例および比較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ら限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】実施例 1

水を希釈剤としてピリジンの光塩素化反応を行い、ピリジン 1 5 . 2 g、2 - クロロピリジン 7 8 . 0 g、2 , 6 - ジクロロピリジン 1 4 6 . 0 g、3 6 % 塩酸 2 6 8 . 4 g および水 2 7 0 . 0 g よりなる反応混合物を得た。

【 0 0 2 4 】得られた反応混合物を磁製ラシヒリング（4 mm × 2 mm × 4 mm）を充填した 3 0 mm × 3 0 0 mm の充填塔を備えた 2 リットル 4 ツ口フラスコ（蒸留釜）に仕込み、7 0 % 硫酸 2 5 g を充填塔の塔

頂部より、蒸留釜には水 5 0 0 g を 6 0 分間にわたって添加しながら蒸留を行った。留出液 7 1 4 . 3 g 中には 2 , 6 - ジクロロピリジンが 1 4 5 . 1 g（回収率 9 9 . 4 %）および塩化水素 1 . 5 g が含まれ、硫酸は含まれていなかった。これを熱時（9 5 ）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 9 9 . 8 % であり、2 - クロロピリジン、ピリジンは認められなかった。塩化水素の含量は 0 . 0 3 w t % であった。

10 【 0 0 2 5 】実施例 2

蒸留塔の塔頂部より 1 5 0 mm の位置から 7 0 % 硫酸を添加した以外は実施例 1 と同様にして 2 , 6 - ジクロロピリジンの分離を行った。その結果、留出液 7 0 5 . 7 g が得られ、その中には 2 , 6 - ジクロロピリジンが 1 4 5 . 6 g（回収率 9 9 . 7 %）および塩化水素 3 . 1 g が含まれ、硫酸は含まれていなかった。これを熱時（9 5 ）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 9 9 . 8 % であり、2 - クロロピリジン、ピリジンは認められなかった。塩化水素含量は 0 . 0 6 w t % であった。

20 【 0 0 2 6 】実施例 3

水を希釈剤としてピリジンの光塩素化反応を行い、ピリジン 3 6 . 9 g、2 - クロロピリジン 1 1 4 . 3 g、2 , 6 - ジクロロピリジン 5 7 . 8 g、3 6 % 塩酸 1 8 1 . 3 g および水 5 1 0 . 6 g よりなる反応混合物を得た。

【 0 0 2 7 】得られた反応混合物を磁製ラシヒリング（4 mm × 2 mm × 4 mm）を充填した 3 0 mm × 3 0 0 mm の充填塔を備えた 2 リットル 4 ツ口フラスコ（蒸留釜）に仕込み、7 0 % 硫酸 5 0 g を充填塔の塔頂部より、蒸留釜には水 2 0 0 g を 3 0 分間にわたって添加しながら蒸留を行った。留出液 2 8 3 . 5 g 中には 2 , 6 - ジクロロピリジンが 5 7 . 7 g（回収率 9 9 . 8 %）および塩化水素 0 . 2 g が含まれ、硫酸は含まれていなかった。これを熱時（9 5 ）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 9 9 . 8 % であり、2 - クロロピリジン、ピリジンおよび塩化水素は認められなかった。

40 【 0 0 2 8 】実施例 4

実施例 3 で用いたのと同じ反応混合物を蒸留塔の塔頂部より 1 5 0 mm の位置から連続的に加え、7 0 % 硫酸 7 5 g を蒸留塔の塔頂部より連続的に加えて蒸留を行った。蒸留釜から 2 - クロロピリジンおよびピリジンの塩を含む液を連続的に抜き出した。塔頂からの留出液 2 9 0 . 9 g 中には 2 , 6 - ジクロロピリジンが 5 7 . 6 g（回収率 9 9 . 7 %）および塩化水素 0 . 6 g が含まれ、硫酸は含まれていなかった。これを熱時（9 5 ）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 9 9 . 8 % であり、2 - クロロピリジン、ピリジンは認められなかった。塩化水

素の含量は0.1%であった。

【0029】実施例5

実施例3で用いたのと同じ反応混合物を予め70%硫酸100gに混合し、蒸留塔の塔頂部より150mmの位置から連続的に加えて蒸留を行った。蒸留釜からは2-クロロピリジンおよびピリジンの塩を含む液を連続的に抜き出した。塔頂からの留出液285.0g中には2,6-ジクロロピリジンが57.7g(回収率99.8%)および塩化水素0.3gが含まれ、硫酸は含まれていなかった。これを熱時(95)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99.9%であり、2-クロロピリジン、ピリジンは認められなかった。塩化水素の含量は0.1%であった。

【0030】比較例1

磁製ラシヒリング(4mm x 2mm x 4mm)を充填した30mm x 300mmの充填塔を備えた2リットル4ツ口フラスコ(蒸留釜)に、実施例3において用いたのと同じ反応混合物を仕込み、蒸留釜に70%硫酸

180gおよび水200gを添加しながら蒸留を行った。留出液291.5g中には2,6-ジクロロピリジンが57.2g(回収率99.0%)、2-クロロピリジン0.7gおよび塩化水素7.8gが含まれていた。一方、硫酸およびピリジンは含まれていなかった。これを熱時(95)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99.2%であり、2-クロロピリジン0.2gおよび塩化水素0.7gが含まれていた。

10 【0031】

【発明の効果】本発明の2,6-ジクロロピリジンの分離方法は、従来公知の方法と比較して蒸留時に添加する酸量が少なく済み、しかも得られる2,6-ジクロロピリジンの回収率、純度が向上し、さらに操作も簡易であるため、工業的实施上好ましい。さらに、本発明の方法によれば、発ガン性およびオゾン層破壊で問題になっているハロゲン化炭化水素を用いる必要がなくなるので環境保全上においても好ましい。