

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-15037

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 07 C 22/04  
17/14  
25/02

識別記号

庁内整理番号

8619-4H  
8619-4H  
8619-4H

⑭ 公開 平成2年(1990)1月18日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 モノクロロメチル芳香族炭化水素の製造方法

⑯ 特 願 昭63-165252

⑰ 出 願 昭63(1988)7月1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 八 田 正 和 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 飯 田 幸 生 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 製鉄化学工業株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

㉑ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

明 細 書

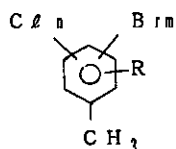
1. 発明の名称

モノクロロメチル芳香族炭化水素の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 側鎖メチル芳香族炭化水素を塩素を用いて紫外線照射下でメチル基をクロロ化してモノクロロメチル芳香族炭化水素を製造するに際し、芳香族化合物を溶媒とすることを特徴とするモノクロロメチル芳香族炭化水素の製造方法。

(2) 側鎖メチル芳香族炭化水素が構造式(I)で示される化合物である特許請求の範囲(1)記載の方法。



構造式(I)

(ただしRは水素、メチルまたはtert-ブチル基を示しnおよびmは各々0~5であり、m+nは5を越えない。)

(3) 芳香族化合物がベンゼン、モノクロロベンゼンまたはジクロロベンゼンよりなる群の少なくとも1つである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(4) クロロ化の温度が-20℃以上80℃以下の温度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、芳香族側鎖メチル基の選択的なモノクロロ化によるモノクロロメチル芳香族炭化水素の製造法に係り、さらに詳しくは、紫外線の照射下に分子状塩素でモノクロロ化を行なう方法に関する。

モノクロロメチル芳香族炭化水素の用途は広範であり、最も単純な化合物であるベンジルクロリドの有用性は広く知られている。また、キシレンのクロロ化で得られた $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジクロロキシレンはグリコールやエステルの合成中間体として有用である。さらにp-tert-ブチルベンジルクロリドは、農薬合成の中間体として有用である。これらの有用性は、側鎖クロロメチル基の高い化

学反応性に帰因している。従って、側鎖メチル基を、選択的にモノクロロ化する技術を開発することは産業上意義深い。

#### 従来の技術

芳香族側鎖メチル基をモノクロロ化する研究は、従来より、数多くなされてきた。この反応は、アゾビスイソブチロニトリル、ベンソペルオキシドや紫外線照射下のようなラジカル発生条件下で、側鎖メチル芳香族炭化水素を塩素を用いてクロロ化する方法が一般的である。このクロロ化反応において一番重要な点は、いかに効率良くモノクロロメチル基化反応を行なうかということであった。

一般的に塩素化反応は逐次的に進み、原料のメチル基が残っているにもかかわらず、生じたモノクロロメチル基がさらに塩素化を受けてジクロロメチル基あるいはさらにクロロ化が進んでトリクロロメチル基が生じる。その結果モノクロロメチル基合成の反応の選択率が低下する。

従来、この選択率を向上させるには2つの方法が採用されてきた。1つは反応に使用する塩素量

を少なくし、反応の転化率を小さくする方法である。この方法を用いるとモノクロロメチル基への反応の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生ずる。この方法はメチル基を2個以上有する芳香族化合物、たとえばキシレンのクロロ化による $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジクロロキシレンの製造(特開昭 53 - 65830, 特開昭 57 - 65830)に有用である。

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。特公昭 63- 11340においてp-tert-ブチルベンジルクロリドの製法が示されているが、この方法に従うと反応温度30℃以下、転化率80%で(モノクロロメチル体) / (ジクロロメチル体)を重量比8.8で得ている。この化合物の場合は、tert-ブチル基がクロロ化された異性体が、9℃で(モノクロロメチル体) / (モノクロロtert-ブチル体)の重量比が3.3で生じると同特許中に記載されている。

以上述べたように、従来行なわれてきた方法は、

モノクロロメチル体の選択率を向上させることにおいては、一応の成功を納めたが、そのためには転化率を抑える必要があり、転化率を上げるとジクロロ体、トリクロロ体等の副生成物が増加するという欠点があった。さらに、反応時の吹き抜けにより塩素が有効利用されていないという問題もあった。

#### 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排除して選択率よく芳香族側鎖メチル基をモノクロロ化し、さらにその際塩素を有効に利用する製造方法を提供することにある。

#### 問題を解決するための手段

上記問題点を解決するために、本発明者らは鋭意検討を加えた。その結果側鎖メチル芳香族炭化水素と塩素をベンゼン溶媒中で紫外線照射下に反応させると高いモノクロロメチル体の選択率が得られることを見出し本発明の端緒を得た。通常、光クロロ化反応は無溶媒四塩化炭素、クロロホルム等の脂肪族炭化水素の塩素化物を溶媒に用いて

反応を行なうので、ベンゼンのような芳香族化合物を溶媒に用いると、選択率が向上することは意外な発見であった。

さらに、それ自体がクロロ化を受けない種々の芳香族化合物について検討を加えたところ、モノクロロベンゼン、o, mおよびp-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、モノプロモベンゼン、ジプロモベンゼン等を溶媒に用いた場合、モノクロロ体がすぐれた選択率でかつ、収率良く得られることを見出した。就中、上記芳香族化合物の中で、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンを用いるのが工業的見地から有利である。

上記したように、本発明の要旨は、側鎖メチル芳香族炭素を紫外線照射下、メチル基を塩素でクロロ化してモノクロロメチル芳香族炭化水素を製造するに際し、芳香族化合物を溶媒に用いることを特徴とするモノクロロメチルアルキル芳香族炭化水素の製造方法である。本発明の方法を実施することにより、反応の選択率はもとより、反応の転化率も向上させ得るので高い収率で目的化合物

を得ることができる。しかも溶媒を使用することにより、塩素の吹き抜けがほとんどなくなるので塩素が有効に利用され、反応時間を短縮することも可能となる。

反応は、約-20℃~+80℃で行なうことができるが、経済的には、0℃~50℃が好ましい。本反応に用い得る紫外線源としては、自然光、水銀アークランプ、水素放電管、閃光放電ランプ、レーザー等のこの分野で通常使用される光源より発する紫外線含有光であればよく、特に限定されるものではないが現発明の時点においては高圧あるいは中圧水銀燈の使用が好ましい。

本発明の方法の適用可能な側鎖メチル芳香族炭化水素の一例としてはトルエン、キシレン、tert-ブチルトルエン、クロトルエン、プロトルエン等を挙げることができる。これらの化合物はいずれも芳香環に1~2個のメチル基を有している。これらの化合物を本方法によりクロロ化すると高収率、高選択率でモノクロロメチル基を有する化合物となり、その際塩素も有効に利用さ

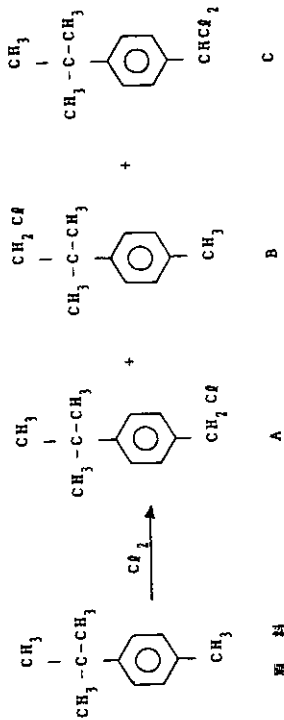
れる。

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1~3

tert-ブチルトルエン100g(0.675モル)を第1表に示す溶媒500mlに溶かして、そこに塩素ガス47.9g(0.675モル)を通気することによりクロロ化反応を行なった。反応は第1表に示す温度で高圧水銀燈よりの紫外線照射下に行なった。塩素ガスは3時間で全量を通気し、その後、1時間反応の熟成を行なった。

結果を第1表に示した。また、溶媒を加えない場合および従来行なわれている四塩化炭素を溶媒に用いた場合の結果も合わせて、比較例1、2として示した。

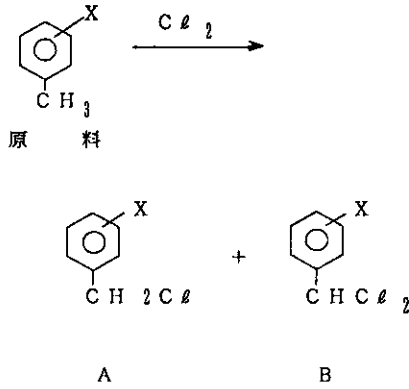


第1表

実施例番号	溶媒	温度	収率(%)			生成物比	
			A	B	C	A/B	A/C
1	ベンゼン	15	87.9	1.1	2.4	80	37
		40	84.5	1.5	3.6	56	23
2	モノクロロベンゼン	15	90.8	1.2	2.8	76	32
		40	85.6	1.6	3.5	54	24
3	ジクロロベンゼン	15	93.3	0.7	0.8	133	117
		40	91.2	1.3	2.2	70	41
比較例1	なし	15	81.0	1.7	4.2	48	19
		40	61.7	1.6	7.6	38	8
比較例2	CCl4	15	74.7	1.7	7.1	44	11
		40	66.3	1.7	6.4	39	10

実施例4~7

第2表に示す化合物を原料とし、溶媒をモノクロロベンゼンとして反応温度15℃で反応を行なった以外は実施例1と同様に反応を行ない、第2表の結果を得た。



第2表

実施例番号	置換基 X	収率 (%)			生成物比 A/B
		A	B	未反応原料	
4	水素	92.6	2.8	4.6	33
5	3-クロロ	92.2	2.1	5.7	44
6	4-ブロモ	93.5	2.5	4.0	37
7	3,4-ジクロロ	91.9	1.6	6.5	57

実施例8

キシレン10.g(0.094モル)をジクロロベンゼン500mlに溶かし、そこへ0℃で3時間を要して塩素13.4g(0.188モル)を通気して紫外線照射下反応を行なわせたところ、o-, m-およびp-キシレンから相当するα, α'-ジクロロキシレンがそれぞれ78.3%, 83.5%および81.4%収率で得られた。

発明の効果

芳香族の側鎖メチル基を紫外線照射下でクロロ化してモノクロロメチル基とする際に、反応溶媒としてモノクロロベンゼン等の芳香族化合物を用いると反応収率および反応の選択率が向上した。モノクロロベンゼンを溶媒としてtert-ブチルトルエンをクロロ化すると通常の溶媒である四塩化炭素を用いる場合と比べ、実施例の第1表に示すようにジクロロメチル基の生成が半減し、しかもtert-ブチルベンジルクロリドの収率も約20%向上し、約90%となった。この純度および収率は反応液からのtert-ブチルベンジ

ルクロリドの単離を容易にし、場合によっては反応液のまま次の反応への使用が可能である。さらに反応には塩素が有効に利用されるので、基質と等モルの塩素を加えれば良く、工業的実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