

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-284667

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 213/61

識別記号 庁内整理番号  
6701-4C

⑭ 公開 平成3年(1991)12月16日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 塩素化ビリジンの製造方法と製造用光反応装置

⑯ 特 願 平2-85755

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

⑱ 発 明 者 岡 田 州 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 根本 進 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

塩素化ビリジンの製造方法と製造用光反応装置

2. 特許請求の範囲

(1) 光反応装置に仕込んだビリジンと塩素とを気相下にて反応させて塩素化ビリジンを得るに際し、光反応装置内で塩素を流動させると共に、この塩素流動方向に沿う相異なる複数位置からビリジンを光反応装置に仕込むことを特徴とする塩素化ビリジンの製造方法。

(2) ビリジンの仕込口と塩素の仕込口とを備えた塩素化ビリジン製造用光反応装置において、前記ビリジン仕込口が、塩素仕込口から仕込まれて下方に向けて流動する塩素の流れに沿うように、上下複数位置に設けられていることを特徴とする塩素化ビリジンの製造用光反応装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ビリジンを光塩素化して塩素化ビリジン、特に2,6-ジクロロビリジンを効率良く

得るための方法と、その方法を実施する光反応装置に関する。

(従来の技術)

ビリジンを気相下に光塩素化することで、医薬および農薬の原料等として有用な2,6-ジクロロビリジンを得る方法は従来より数多く知られている。その中で代表的な方法は、反応器内に光源を備え、反応原料を導入するための導入口を上部に備えた通常の光反応装置を用いて、ビリジンと塩素を四塩化炭素及び/又は水等を希釈剤とし、140~220℃の気相下で連続的に反応を行う方法(特公昭55-4742号公報、特公昭55-4744号公報等参照)である。

(発明が解決しようとする課題)

ビリジンを光塩素化する反応は、ビリジンから2-クロロビリジン、さらに2-クロロビリジンから2,6-ジクロロビリジンへと逐次的に進むため、常に2-クロロビリジンと2,6-ジクロロビリジンとを併せて生成する結果となる。この場合、2-クロロビリジンと、2,6-ジクロロ

ビリジンの収率は反応温度、希釈剤の量、反応原料の反応器内での滞留時間等によっても左右されるが、両者の生成量は反応器に導入するビリジンと塩素のモル比により大きく影響される。

そのため、通常の光反応装置を用いた従来の方法で2, 6-ジクロロビリジンを高い比率で得るためには、塩素を過剰に用いることが必要であった。

しかし、その過剰の塩素は有効に利用されず未反応で反応系外へ出てしまうため経済的に不利となる。

従って、工業的に有利に2, 6-ジクロロビリジンを得るためにはビリジンおよび塩素の転化率を、なかんずく回収の困難な塩素の転化率を高く保ち、同時に高い選択率で2, 6-ジクロロビリジンを製造することが望まれる。

(課題を解決するための手段)

本発明は、上記従来技術の課題を解決できる塩素化ビリジンの製造方法と製造用光反応装置とを提供するものである。

物の生成が少なく、反応装置の耐熱性等の問題がなく好ましい。

反応に関与するガスの反応装置内での滞留時間は一般に5秒～60秒が好ましい。

仕込みのビリジンは、そのまま、又は希釈剤で希釈して仕込むが、各仕込位置からの仕込量は均等であっても良いし不均等であっても良い。しかし、2, 6-ジクロロビリジンの選択率を高めるためには、上流側で仕込むビリジンの量を下流側で仕込む量よりも多くするのが好ましい場合もある。

反応にはハロゲン化炭化水素、水等を希釈剤として用いることが出来るが、なかでも水の使用は、ハロゲン化炭化水素を希釈剤として用いた場合にしばしば見られた副生物の生成がないことから好ましい。

反応時のビリジン/塩素/希釈剤のモル比は特に限定されないが、1/0.5～3.0/1～20の範囲での使用が好結果が得られる。使用する希釈剤のモル比は2, 6-ジクロロビリジンの生産性を向

その製造方法の特徴とするところは、光反応装置に仕込んだビリジンと塩素とを気相下にて反応させて塩素化ビリジンを得るに際し、光反応装置内で塩素を流動させると共に、この塩素流動方向に沿う相異なる複数位置からビリジンを光反応装置に仕込む点にある。

その製造用光反応装置の特徴とするところは、ビリジンの仕込口と塩素の仕込口とを備えた塩素化ビリジン製造用光反応装置において、前記ビリジン仕込口が、塩素仕込口から仕込まれて下方に向けて流動する塩素の流れに沿うように、上下複数位置に設けられている点にある。

本発明による塩素化ビリジンの製造において、塩素の流動方向は鉛直下向である必要はないが、液状物の流れを考慮すると、鉛直下向または斜め下向が好適である。

本発明で用いる光反応装置の光源は塩素分子をラジカルに開裂させ得るものであれば良く、例えば高圧水銀灯が用いられる。

また、反応温度は140℃～220℃の範囲が副反応

上させる見地から少ない方が好ましいが、希釈剤の量が少ないと反応熱の除去が困難となり、逆に多すぎると反応速度が遅くなる。水を希釈剤として用いる場合、水および/またはビリジンの一部または全部を液状微粒子として仕込むと反応温度の過度の上昇を防止することができるので好適である。

ビリジンの仕込み箇所数は特に限定されないが、通常2～4箇所から仕込むと好結果が得られる。

なお、最終的に反応により得られる生成物は凝縮して液状とし、受器に貯めるようにするのが良い。

(作用)

本発明による塩素化ビリジンの製造方法においては、光反応装置内で流動する塩素に対し、塩素流動方向に沿う相異なる複数位置からビリジンが仕込まれるため、上流位置から仕込まれたビリジンは高濃度の塩素と接触し、反応の結果の生成物は2, 6-ジクロロビリジンが主たる物となる。

一方、下流位置から仕込まれたビリジンは上流側より低濃度の塩素と接触し、反応の結果の生成物は 2-クロロビリジンが上流側よりも多くなるが、塩素の転化率を高めることができる。

すなわち、塩素とビリジンとを一括して光反応装置に仕込むのに比べ、本発明方法によれば、上流位置ではビリジンに対し塩素濃度が高くなり、2, 6-ジクロロビリジンの選択率を高めることで反応系全体の 2, 6-ジクロロビリジンの選択率を高めることができる。

また、塩素とビリジンとを一括して光反応装置に仕込むものに比べ、下流位置ではビリジンに対し塩素濃度が低くなり、塩素の転化率を高めることで反応系全体の塩素の転化率を高めることができる。

本発明による塩素化ビリジンの製造用光反応装置によれば、本発明による塩素化ビリジンの製造方法を容易に実施できるものである。

すなわち、塩素仕込口から塩素を仕込み、上下複数位置のビリジン仕込口それぞれからビリジン

中央に光源冷却管 8 を置き、反応器 2 のほぼ中央に高圧水銀灯 3 を固定した。

また、最上方の反応器 2 の上面には塩素の吹込管 4、及びビリジンと水の混合物の導入管 5 を接続した。中央及び最下方の反応器 2 の上面には上方側の反応器 2 の底部からの反応ガスの流入管 6 を接続し、側面にはビリジンの導入管 7 を接続した。最下方の反応器 2 の底部には図外冷却器を取り付けた 1 リットル四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、各反応器 2 の二重管部に油を循環させ、図外の油浴で加熱し、反応器 2 内の温度を 130℃ に昇温させた。

ついで、ビリジンと水の混合物（モル比、ビリジン：水=0.33：7）を図外気化器を経て最上方の反応器に 346.4g/H で導入したのち、全反応器の光源を点灯した。

続いて、塩素を 242.3g/H で通気して反応を開始すると、反応器内温度は 170℃ まで昇温した。

を仕込めば、塩素は上方から下方に向けて流動し、比較的上方位置から仕込まれたビリジンは高濃度の塩素と接触し、比較的下方位置から仕込まれたビリジンは低濃度の塩素と接触する。これにより、2, 6-ジクロロビリジンの選択率を高め、かつ、塩素の転化率を高めることができる。

（発明の効果）

本発明による塩素化ビリジンの製造方法によれば、従来の製造方法に比べ、はるかに高い塩素の転化率と高い選択率で 2, 6-ジクロロビリジンが得られる。

また、本発明による塩素化ビリジンの製造用光反応装置によれば、上記本発明による塩素化ビリジンの製造方法を容易に実施できる。

（実施例 1）

第 1 図に本実施例に係る光反応装置 1 の概略構成を示す。

これは、容積 2.5 リットルの円筒形二重管式ガラス製の反応器 2 を 3 個垂直方向に直列につないだものである。各反応器 2 には図外温度計及び中

その後、中央及び最下方の反応器 2 に気化器を経てビリジンを各々 59.8g/H で導入し、三つの反応器 2 に導入したビリジンの合計と最上方の反応器に導入した塩素、水とのモル比が 1：1.5：7 になるようにした。また、各反応器での平均滞留時間は 25 秒～35 秒になるようにした。

反応終了後、受器内の反応液を分析し、1 時間当たりの生成量に換算すると、2-クロロビリジン 58.8g/H、2, 6-ジクロロビリジン 202.7g/H、及び未反応ビリジン 26.7g/H を含んでいた。2-クロロビリジンの選択率は 26.8% であり、2, 6-ジクロロビリジンの選択率は 70.9% であった。また、ビリジンの塩素化に使われた塩素は反応に用いた塩素の 95.6% であった。

（実施例 2）

実施例 1 で用いた容積 2.5 リットルの反応器を 2 個垂直方向に直列につなぎ、上方の反応器にビリジンと水の混合物（モル比、ビリジン：水=0.5：7）を 246.3g/H、塩素を 158.5g/H、第二の反応器にビリジンを 58.8g/H 導入し、各反応

器での平均滞留時間を15秒～25秒とした以外は実施例1と同様にして反応を行なった。

反応終了後、受器内の反応液を分析し、1時間当たりの生成量に換算すると、2-クロロピリジン42.6g/H、2,6-ジクロロピリジン132.8g/H、及び未反応ピリジン14.7g/Hを含んでいた。2-クロロピリジンの選択率は28.8%であり、2,6-ジクロロピリジンの選択率は68.9%であった。また、ピリジンの塩素化に使われた塩素は反応に用いた塩素の97.2%であった。

#### (実施例3)

第2図に、本実施例に係る光反応装置1の概略構成を示す。

これは、容積7.5リットルの単一の円筒形ガラス製反応器2を図外リボンヒーターにより被覆し、この反応器2の上面に塩素の吹込管4とピリジンと水の混合物の導入管5を接続したものである。また、反応器2の内部の上、中、下部3位置には光源冷却管8と光源3とを備えている。各光源3の上下間2位置には、反応器2の側面からピリジ

ン70.1g/H、2,6-ジクロロピリジン205.4g/H、及び未反応ピリジン21.9g/Hを含んでいた。2-クロロピリジンの選択率は31.0%であり、2,6-ジクロロピリジンの選択率は66.7%であった。また、ピリジンの塩素化に使われた塩素は反応に用いた塩素の96.3%であった。

#### (比較例1)

実施例1で用いた容積2.5リットルの反応器を1個のみ用い、導入するピリジンと水の混合物(モル比、ピリジン:水=1:7)を144g/H、塩素を75.1g/Hとし、平均滞留時間を55秒～65秒とした以外は実施例1と同様にして反応を行なった。

反応終了後、受器内の反応液を分析し、1時間当たりの生成量に換算すると、2-クロロピリジン28.9g/H、2,6-ジクロロピリジン53.6g/H、及び未反応ピリジン5.3g/Hを含んでいた。2-クロロピリジンの選択率は39.9%であり、2,6-ジクロロピリジンの選択率は56.8%であった。また、ピリジンの塩素化に使われた塩素は

ンの導入管7が接続されている。なお、反応器2の上面と側面のピリジン導入位置には図外温度計が備えられている。また、反応器2のすぐ下に冷却器を取り付けた図外1リットル四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、リボンヒーターを用いて反応器2内の温度を130℃に昇温させた。ついでピリジンと水の混合物(モル比、ピリジン:水=0.33:7)を導入管5を経て反応器2の上面より346.4g/Hで導入したのち反応器2の3つの光源3を点灯した。続いて塩素を242.3g/Hで通気して反応を開始すると、器内上部温度は170℃まで昇温した。その後、反応器2の側面の2カ所の導入管7より気化させたピリジンを各々59.8g/Hで導入し、ピリジン、塩素、水の合計のモル比が1:1.5:7になるようにした。また、反応器での平均滞留時間は50秒～60秒とした。

反応終了後、受器内の反応液を分析し、1時間当たりの生成量に換算すると、2-クロロピリジ

ンに用いた塩素の92.6%であった。

#### (比較例2)

実施例2の操作においてピリジンを分割せずに全量最上方の反応器に導入すること以外は実施例2と同様にして反応を行なった。

反応終了後、受器内の反応液を分析して1時間当たりの生成量に換算すると、2-クロロピリジン62.9g/H、2,6-ジクロロピリジン110.4g/H、及び未反応ピリジン11.5g/Hを含んでいた。2-クロロピリジンの選択率は41.2%であり、2,6-ジクロロピリジンの選択率は55.5%であった。また、ピリジンの塩素化に使われた塩素は反応に用いた塩素の91.6%であった。

なお、本発明は上記実施例に限定されず、例えば反応装置1として第3図に示すようなものを用いてもよい。これは、二つの反応器2を上下直列につなぎ、各反応器2の側面にそれぞれ2つの光源3と2つのピリジン仕込み口とを有するものである。なお上記実施例と同様部分は同一符号で示し説明は省略する。

また、塩素を反応器 2 の側面から仕込むようにしてもよく、要は、塩素仕込口から仕込まれた塩素が下方に向けて流動し、この塩素の流れに沿う上下複数位置からビリジンを仕込まれる光反応装置であれば良い。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図乃至第 3 図は、それぞれ本発明の光反応装置の概略構成を示す図である。

特許出願人 住友精化株式会社  
代理人 弁理士 根本 進ほか 1 名

