

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4154896号
(P4154896)

(45) 発行日 平成20年9月24日 (2008. 9. 24)

(24) 登録日 平成20年7月18日 (2008. 7. 18)

(51) Int. Cl.

C O 7 D 213/64

(2006. 01)

F 1

C O 7 D 213/64

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-16613 (P2002-16613)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成14年1月25日 (2002. 1. 25)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2003-221383 (P2003-221383A)		東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
(43) 公開日	平成15年8月5日 (2003. 8. 5)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成16年11月29日 (2004. 11. 29)		弁理士 中山 亨
		(72) 発明者	阪口 裕史
			兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化
			学工業株式会社内
		(72) 発明者	佐々木 雅樹
			兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化
			学工業株式会社内
		審査官	井上 明子
		(56) 参考文献	特開平9-151172 (JP, A)
			最終頁に続く

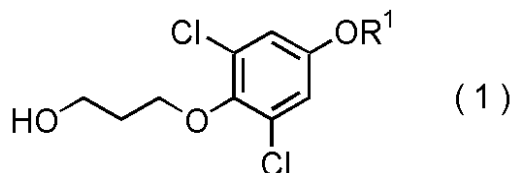
(54) 【発明の名称】 エーテル化合物の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)

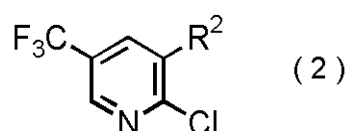
【化 1】



(式中、R¹はハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基または3, 3-ジハロ-10
2-プロペニル基を表す。)

で示されるアルコール化合物と、式 (2)

【化 2】

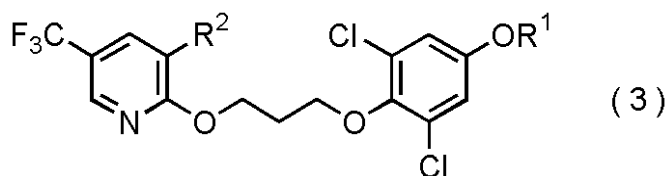


(式中、R²は水素原子またはハロゲン原子を表す。)

で示されるピリジン化合物とを炭化水素化合物中、アルカリ金属水酸化物若しくはアルカ
リ土類金属水酸化物の存在下で、反応系から水を留去しながら反応させることを特徴とす 20

る式 (3)

【化 3】



(式中、R¹およびR²は前記と同じ意味を表す。)

で示されるエーテル化合物の製造法。

【請求項 2】

炭化水素化合物が脂肪族炭化水素化合物である請求項 1 記載のエーテル化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

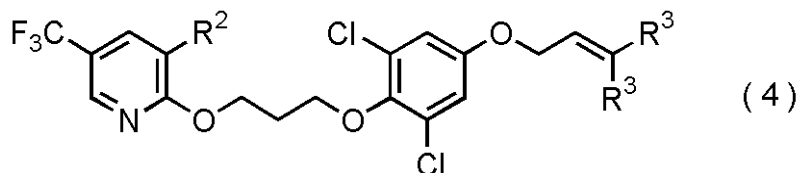
本発明は、殺虫、殺ダニ剤の有効成分またはその製造中間体として有用なエーテル化合物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

式 (4)

【化 4】

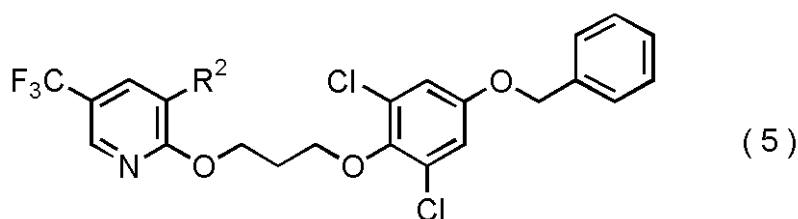


(式中、R²は水素原子またはハロゲン原子を表し、R³はハロゲン原子を表す。)

で示されるジハロプロペン化合物が殺虫・殺ダニ剤の有効成分として有用であり、また、

式 (5)

【化 5】



(式中、R²は水素原子またはハロゲン原子を表す。)

で示される化合物がその製造中間体として有用であることが知られている (特開平 9-151172 号公報)。

そして、該公報には 1-ベンジルオキシ-3, 5-ジクロロ-4-[3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)プロピルオキシ]ベンゼン (上記式 (5) において R²が水素原子である化合物) の製造法として、3-(2, 6-ジクロロ-4-ベンジルオキシ)フェノキシ-1-プロピルアルコールと 2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジンとを N, N-ジメチルホルムアミド中で塩基の存在下に反応させる方法が具体的に記載されている。

しかしながら、この方法は溶媒として N, N-ジメチルホルムアミドを使用する上に、収率が必ずしも十分なものとはいえない。

本発明は、工業的に汎用性が高い炭化水素化合物を溶媒として用いて式 (3)

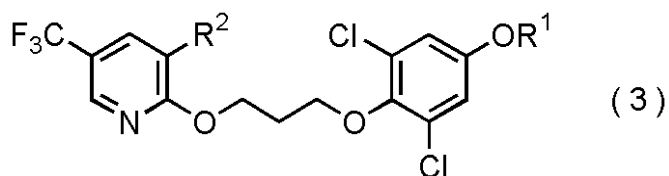
【化 6】

10

20

30

40



(式中、 R^1 はハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基または3,3-ジハロー2-プロペニル基を表し、 R^2 は水素原子またはハロゲン原子を表す。)

で示されるエーテル化合物を高収率で得る方法を提供することを課題とする。

【0003】

【課題を解決するための手段】

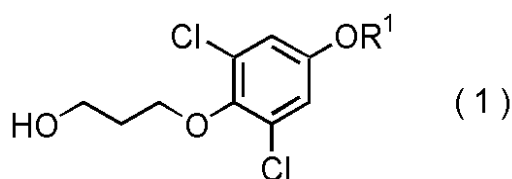
本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、式(1)で示されるアルコール化合物と式(2)で示されるピリジン化合物とをアルカリ金属水酸化物若しくはアルカリ土類金属水酸化物の存在下、炭化水素化合物中で、反応系から水を留去しながら反応させることにより式(3)で示されるエーテル化合物が高収率かつ高品質で得られることを見出し本発明を完成した。

【0004】

即ち、本発明は

式(1)

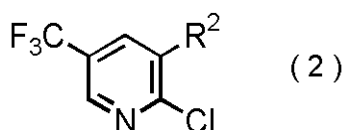
【化7】



(式中、 R^1 はハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基または3,3-ジハロー2-プロペニル基を表す。)

で示されるアルコール化合物と、式(2)

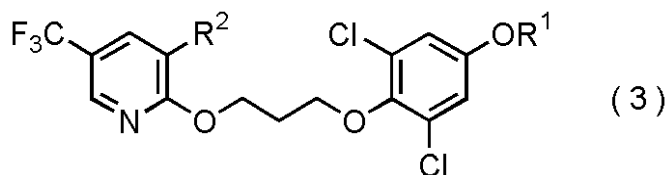
【化8】



(式中、 R^2 は水素原子またはハロゲン原子を表す。)

で示されるピリジン化合物とを炭化水素化合物中、アルカリ金属水酸化物若しくはアルカリ土類金属水酸化物の存在下で、反応系から水を留去しながら反応させることを特徴とする式(3)

【化9】



(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ意味を表す。)

で示されるエーテル化合物の製造法(以下、本発明製造法と記す)を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明において、ハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基としては、例えばベンゼン環がハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基があげられ、具体的には例えばベンジル基および4-クロロベンジル基があげられ、3,3-ジハロー2-プロペニル基としては、例えば3,3-ジクロロ-2-プロペニル基および3,3-ジブromo-2-プロ

10

20

30

40

50

ロペニル基があげられる。

【0006】

R²で示されるハロゲン原子としては例えば塩素原子があげられる。

【0007】

本発明製造法は式(1)で示されるアルコール化合物と式(2)で示されるピリジン化合物とを炭化水素化合物中、アルカリ金属水酸化物若しくはアルカリ土類金属水酸化物の存在下で、反応系から水を留去しながら反応させることを特徴とする。

【0008】

該反応は、炭化水素化合物中で行われる。反応に用いられる炭化水素化合物としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、3-メチルペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素化合物およびトルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物があげられる。反応に用いられる炭化水素化合物の量は、一般式(1)で示されるアルコール化合物1重量部に対して、通常は0.3～50重量部の範囲であり、中でも反応速度の点からは10重量部以下であることが好ましい。

【0009】

該反応において、式(1)で示されるアルコール化合物と式(2)で示されるピリジン化合物との量比は、式(1)で示されるアルコール化合物1モルに対して、式(2)で示されるピリジン化合物が通常0.9～2モルの割合である。

【0010】

反応に用いられるアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムおよび水酸化バリウムがあげられる。その量は反応が進行する範囲内で変化し得るが、通常は式(1)で示されるアルコール化合物1モルに対して0.9モル以上の割合であり、式(2)で示されるピリジン化合物1モルに対して1.2モル以下の割合である。なお、反応に用いられるアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物は、水溶液の形態で反応混合物に加えることもできる。

【0011】

該反応の反応温度は通常50～200℃の範囲である。また、該反応は必要に応じて反応系から水が留去されやすいように減圧下で行うこともできる。

反応系から水を留去する方法としては、例えば(1)常圧若しくは減圧下、水の沸点以上の温度で反応を行い、反応系から水を留去する方法、(2)常圧若しくは減圧下、反応溶媒の沸点以上の温度で反応を行い、反応溶媒と共に水を留去する方法があげられる。

なお、この場合、例えばディーンスターク水分離器を用いることにより、留出物を反応溶媒と水とに分離して、反応溶媒は再び反応系に戻すこともできる。

【0012】

該反応は例えば以下のようにして行うことができる。

1) 式(1)で示されるアルコール化合物；式(2)で示されるピリジン化合物；アルカリ金属水酸化物若しくはアルカリ土類金属水酸化物；および炭化水素化合物を混合し、常圧または減圧下で加熱して水を留去する。

2) 式(1)で示されるアルコール化合物；式(2)で示されるピリジン化合物；および炭化水素化合物を混合し、常圧または減圧下で加熱しながら、アルカリ金属水酸化物若しくはアルカリ土類金属水酸化物の水溶液を徐々に滴下し、同時に水を留去する。

3) 式(2)で示されるピリジン化合物；アルカリ金属水酸化物若しくはアルカリ土類金属水酸化物；および炭化水素化合物を混合し、常圧または減圧下で加熱しながら、式(1)で示されるアルコール化合物を徐々に滴下し、同時に水を留去する。

4) 式(2)で示されるピリジン化合物と炭化水素化合物とを混合し、常圧または減圧下で、アルカリ金属水酸化物若しくはアルカリ土類金属水酸化物の水溶液および式(1)で示されるアルコール化合物を並行して滴下し、同時に水を留去する。

【0013】

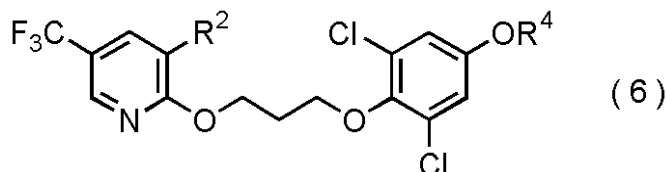
該反応の進行状況は例えば高速液体クロマトグラフィー等のクロマトグラフィーにより反応混合物を分析することにより確認することができる。

反応終了後は、反応混合物に水を加え、これを有機溶媒抽出し、得られた有機層を濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(3)で示されるエーテル化合物を単離することができる。

【0014】

本発明製造法により製造することができる式(6)

【化10】

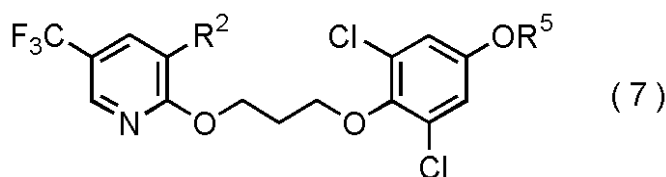


10

(式中、R²は水素原子またはハロゲン原子を表し、R⁴はハロゲン原子で置換されていてもよいベンジル基を表す。)

で示されるエーテル化合物は、例えば特開平9-151172号公報に記載の方法に準じて式(7)

【化11】



20

(式中、R²は水素原子またはハロゲン原子を表し、R⁵は3,3-ジハロ-2-プロペニル基を表す。)

で示されるジハロプロペン化合物に変換することができる。

【0015】

式(1)で示されるアルコール化合物は例えば特開平9-151172号公報に記載の方法またはそれに準じてた方法により製造することができる。

【0016】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0017】

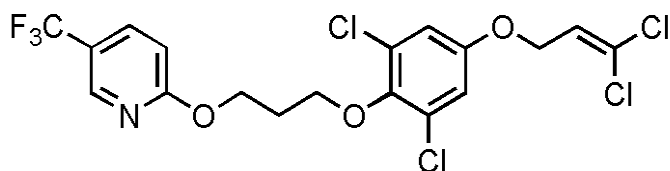
実施例1

2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン13.02g(純度:96.7%)とヘキサン21.14gとの混合物に加熱還流下、水を留去しながら(ディーンスターク水分離器による)、5時間かけて48.3%水酸化ナトリウム水溶液5.75gと3-[2,6-ジクロロ-4-(3,3-ジクロロアリルオキシ)]フェノキシ-1-プロピルアルコール21.14g(純度:94.6%)とを並行して滴下した。滴下終了後、20時間加熱還流下で水を留去した。その後、反応混合物に水32gおよびヘキサン42gを加えて分液した。有機層を3%水酸化ナトリウム水溶液32g、3%塩酸32gおよび水32gで順次洗浄した後、濃縮して1-(3,3-ジクロロアリルオキシ)-3,5-ジクロロ-4-[3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)プロピルオキシ]ベンゼン28.62g(純度:94.6%、収率:95%)を得た。

40

【0018】

1-(3,3-ジクロロアリルオキシ)-3,5-ジクロロ-4-[3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)プロピルオキシ]ベンゼン



【0019】

実施例 2

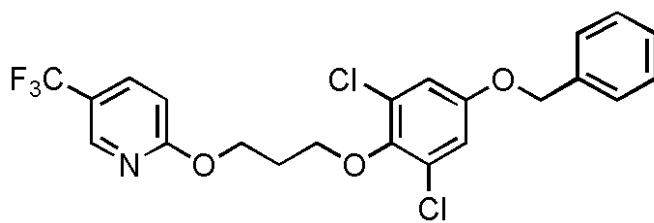
3-(2,6-ジクロロ-4-ベンジルオキシ)フェノキシ-1-プロピルアルコール 5.00 g (純度: 94.7%)、2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン 3.15 g およびヘプタン 5.00 g を混合し、加熱還流下、水を留去しながら (ディーンスターク水分離器による)、5 時間かけて、48.5% 水酸化ナトリウム水溶液 1.43 g を滴下した。滴下終了後、19 時間加熱還流下で水を留去した。その後、反応混合物に水 10 g およびヘプタン 10 g を加えて分液した。有機層を 3% 水酸化ナトリウム水溶液 10 g、5% 塩酸 10 g および水 10 g で順次洗浄し、1-ベンジルオキシ-3,5-ジクロロ-4-[3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)プロピルオキシ]ベンゼン 6.36 g (純度: 96.3%、収率 90%) を得た。

10

【0020】

1-ベンジルオキシ-3,5-ジクロロ-4-[3-(5-トリフルオロメチルピリジン-2-イルオキシ)プロピルオキシ]ベンゼン

20



【0021】

上記実施例において、純度分析は以下の条件で行った。

高速液体クロマトグラフィー

カラム: L-column (化学物質評価研究機構製)

30

移動層: アセトニトリル/水 = 8/2

移動層流量: 1 ml/分

カラム温度: 40 °C

検出器: 紫外吸光光度計 (波長 270 nm)

内部標準: フタル酸 ジ(2-エチルヘキシル)

【0022】

【発明の効果】

本発明製造法によれば、式 (1) で示されるアルコール化合物と、式 (2) で示されるピリジン化合物とを反応させることにより式 (3) で示されるエーテル化合物を高収率で得ることができる。

40

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 213/64

CAOLD(STN)

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)