

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4366704号
(P4366704)

(45) 発行日 平成21年11月18日 (2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年9月4日 (2009.9.4)

(51) Int.Cl.
C O 7 D 213/74 (2006.01)F I
C O 7 D 213/74

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-325437	(73) 特許権者	000004307
(22) 出願日	平成10年11月16日 (1998.11.16)		日本曹達株式会社
(65) 公開番号	特開2000-143630 (P2000-143630A)		東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(43) 公開日	平成12年5月26日 (2000.5.26)	(74) 代理人	100113860
審査請求日	平成17年8月2日 (2005.8.2)		弁理士 松橋 泰典
		(72) 発明者	鈴木 順次
			富山県高岡市向野本町300 日本曹達株
			式会社 高岡工場内
		(72) 発明者	荻原 敦
			富山県高岡市向野本町300 日本曹達株
			式会社 高岡工場内
		(72) 発明者	松下 政幸
			富山県高岡市向野本町300 日本曹達株
			式会社 高岡工場内

最終頁に続く

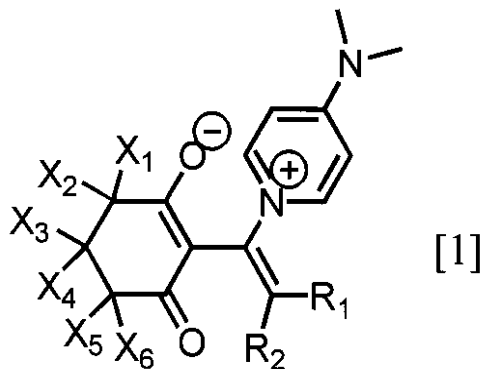
(54) 【発明の名称】 4-ジメチルアミノピリジンの回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 [1]

【化1】



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して水素原子又は低級アルキル基を $X_1 \sim X_6$ はそれぞれ水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又はその環内に硫黄原子又は酸素原子を含有する複素環基を示す。)で表される化合物を、水難溶性有機溶媒中、水の存在下に分解することを特徴とする4-ジメチルアミノピリジンの回収方法。

【請求項 2】

X_3 が低級アルキルチオ低級アルキル基、3 - テトラヒドロチオピラニル基又は4 - テトラヒドロピラニル基である請求項 1 記載の回収方法。

【請求項 3】

有機溶媒がトルエンである請求項 1 又は 2 記載の回収方法。

【請求項 4】

分解を 2 級アミンの存在下に行う請求項 1 ~ 3 記載の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明は、4 - ジメチルアミノピリジン（以下DMA Pという）の回収方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

DMA Pは、種々の反応の触媒に利用されており、特にシクロヘキサジオン系化合物のO - アシル体のC - アシル体への転位触媒として利用されている。そして、副反応としてDMA Pとシクロヘキサジオン系化合物の反応物が生成する。従来、この反応物を130 ~ 140 で6 ~ 7時間かけて熱分解させ、DMA Pを回収していたが、回収率が悪い、シクロヘキサジオン系化合物が回収できない、分解の温度が高いため、工業的な回収方法とはいえない等の問題点があった。

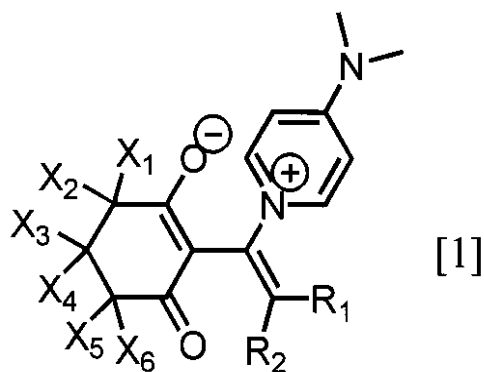
【0003】

20

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、DMA Pの工業的に有利な回収方法を鋭意研究した結果、反応物を加水分解することにより前記問題点が解決できることを見出し、本発明を解決した。即ち、本発明は、式[1]

【化 2】



30

（式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ水素原子又は低級アルキル基を、 $X_1 \sim X_6$ はそれぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基又はその環内に硫黄原子又は酸素原子を含有する複素環基を示す。）で表される化合物を水難溶性有機溶媒中、水の存在下に分解することを特徴とするDMA Pの回収方法である。

40

【0004】

【発明の実施の形態】

本発明に適用できる化合物としては、特に制限はないが、 R_1 、 R_2 のうち一方が水素原子で他方がメチル、エチル、プロピル等の低級アルキル基である化合物、 X_1 、 X_2 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子で X_3 がエチルチオプロピル等の低級アルキルチオ低級アルキル、3 - テトラヒドロチオピラニル、4 - テトラヒドロピラニル等の複素環基を有する化合物が例示できる。

【0005】

分解に使用できる水難溶性有機溶媒としては、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等が

50

使用できるが、分解温度等の関係からトルエンが好ましい。分解は、DMA Pを使用したO-アシル化合物からC-アシル化合物への転位反応に使用した、実際の反応液を使用し
て行なう場合、この反応液を塩酸等の鉱酸水溶液でDMA P及び式[1]で表される化合
物を抽出し、必要により水難溶性有機溶媒を加え、更に苛性ソーダ等の塩基で中和し、過
剰の水を分解した後、90～130、好ましくは、100～110の範囲で行なわれ
る。分解終了後は、水洗等の処理を行なうことにより、DMA Pの有機溶媒として回収す
ることができる。もちろん、必要によりDMA Pを単離することは可能であるが、通常は
、溶液のまま、次の転位反応にくり返し使用される。

【0006】

また、分解時、ジメチルアミン等のアミン、あるいは、t-ブチルメルカプタン、エチル
メルカプタン等のある種のメルカプタン類を存在させることにより、より分解がスムーズ
に進行する。

10

尚、式[1]で表される化合物は、 $X_1 \sim X_6$ の置換基の種類によっては互変異性体が存在
するが、本発明はそれら全ての化合物が含まれる。

【0007】

[実施例]

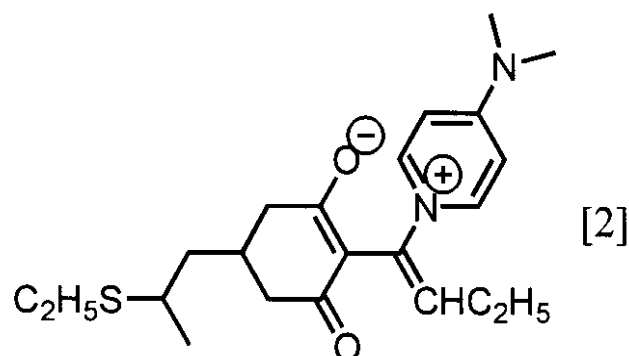
以下に実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、以下の実施例に限定され
るものではない。

[実施例1]

25.66gのDMA Pを使用して行った転位反応液から希塩酸を用いて抽出したDMA
P(18.43g; 71.8%)及び式[2]

20

【化3】



30

で表されるDMA Pと5-(2-エチルチオプロピル)-2-ブタノイルシクロヘキセン
-2-オン-1との反応物(APAと略称: 7.44g; 9.1%相当)を含有する水溶
液(ジメチルアミン、0.42gを含む)にトルエン435g及び28%苛性ソーダ水溶
液135gを添加し、充分攪拌後静置した。

溶液はトルエン層、水層及びAPAを含む中間層に分離した。

水層を除いた後、トルエン層と中間層を加熱し内温が100になるまで共沸蒸留により
水分を留去した。

40

100～105で2時間加熱してAPAを分解させた後、冷却し少量の水(6g)を加
え分液、水層は初めの水層と合わせトルエン435gで抽出した。

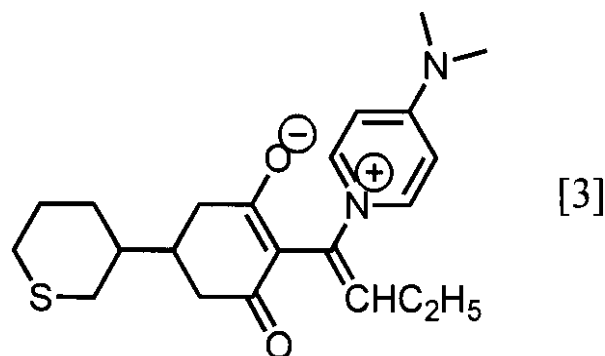
トルエン層を合わせてHPLCで分析した結果DMA P、20.05gを含み回収率は水
層中の量に対して108.8%、反応に使用した量に対して78.1%であった。

【0008】

[実施例2]

式[3]

【化4】



10

で表される化合物 3.87 g (10 mmol) をトルエン 75 g 中に入れ、水 4 g と 50 % ジメチルアミン水溶液 0.18 g (2 mmol) を加えた。

内温が 105 になるまで水分を共沸脱水で除いた後、その温度で 2 時間加熱した。

HPLC で分析した結果、DMA P 1.20 g (9.82 mmol : 収率 98.2 %) が生成し、式 [3] で表される化合物の残存量は 0.01 g 以下であった。

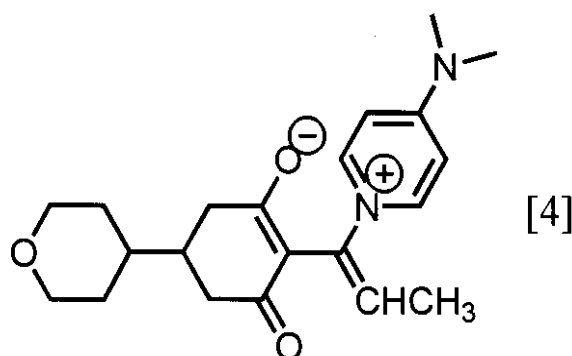
【0009】

[実施例 3]

7.45 g の DMA P を使用して行った転位反応液から希塩酸を用いて抽出した DMA P (5.79 g ; 77.7 %) 及び式 [4]

20

【化 5】



30

で表される化合物 (O - APA と略称 : 2.85 g ; 13.1 % 相当) を含有する水溶液にトルエン 150 g 及び 28 % 苛性ソーダ水溶液 70 g を添加し、充分攪拌後静置した。溶液はトルエン層、水層及び O - APA を含む中間層に分離した。

水層を除いた後、トルエン層と中間層にジメチルアミン塩酸塩 2.19 g を加え内温が 95 になるまで共沸蒸留により水分を留去した。

95 ~ 100 で 4 時間加熱して O - APA を分解させた後、冷却し少量の水 (4 g) を加え分液、水層は初めの水層と合わせトルエン 150 g で抽出した。

40

トルエン層を合わせて HPLC で分析した結果 DMA P、6.36 g を含み回収率は水層中の量に対して 109.8 %、反応に使用した量に対して 85.4 % であった。

【0010】

[参考例 1]

25.66 g の DMA P を使用して行った転位反応液から希塩酸を用いて抽出した DMA P (18.43 g ; 71.8 %) 及び式 [2] で表される APA (7.44 g ; 9.1 % 相当) を含有する水溶液 (実施例 1 と同じもの) にトルエン 435 g 及び 28 % 苛性ソーダ水溶液 135 g を添加し、充分攪拌後静置した。

溶液はトルエン層、水層及び APA を含む中間層に分離した。トルエン層を分離後水層、

50

中間層は更にトルエン 435 g で抽出した。

トルエン層を合わせて H P L C で分析した結果 D M A P、17.91 g を含み回収率は水層中の量に対して 97.2 %、反応に使用した量に対して 69.8 % であった。

【0011】

[比較例1]

16.6 g の D M A P を使用した転位反応液から得られた 5.64 g の O - A P A を含む中間層 24.0 g に水、トルエンをそれぞれ 10 m l 加えた後塩酸で p H を 8 ~ 9 に調整した。

この溶液を加熱し溶媒と水を留去した後、更に 140 で 7 時間加熱した。反応液を H P L C で分析した結果、1.27 g の D M A P (O - A P A からの理論値に対して 66 %) が生成していたが、副生物が多く単純な手段ではこれらから D M A P を分離できず、次ロットの反応に使用することはできなかった。

10

【0012】

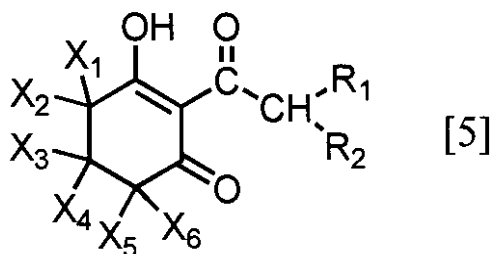
【発明の効果】

本発明の回収方法は、加水分解により D M A P を回収するので、反応温度は、90 ~ 110 と比較的低温で反応が進行するので工業的回収方法として有用である。

更に、転位反応に使用した有機溶媒溶液として回収できるので、そのまま、次回の転位反応に使用できる、反応物から D M A P を分解させて得られる式 [5]

【化6】

20



30

で表されるシクロヘキサン系化合物が回収できる等優れた回収方法である。

フロントページの続き

(72)発明者 野口 修治

富山県高岡市向野本町 3 0 0 日本曹達株式会社 高岡工場内

審査官 瀬下 浩一

(56)参考文献 特開昭 5 4 - 0 6 3 0 5 2 (J P , A)

日本農薬学会誌, 日本, 1 9 8 5 年, Vol.10, pages 301-313

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C07D 213/00

CAPlus/REGISTRY(STN)

CASREACT(STN)