

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C07C 319/06

(45) 공고일자 1992년04월06일
(11) 공고번호 특1992-0002886

(21) 출원번호	특1989-0001870	(65) 공개번호	특1989-0012957
(22) 출원일자	1989년02월17일	(43) 공개일자	1989년09월20일
(30) 우선권 주장	8801881 1988년02월17일 프랑스(FR)		
(71) 출원인	소시에떼 나쇼날 엘프 아키테느(프로덕시옹)	장 르블랑제	
	프랑스공화국 92400 꾸르브브와 라 데팡스 6 2 플라스 드라꾸폴르 뚜르 엘프		
(72) 발명자	에마뉴엘 아레츠		
	프랑스공화국 64000 뵈 뤼 데 칸느 2		
(74) 대리인	이준구, 김승호		

심사관 : 김영우 (책자공보 제2730호)

(54) 디티올의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

디티올의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 디티올의 합성, 보다 상세하게는 5 내지 20개의 탄소원자를 갖는 α, ω -디티올의 제조에 관한 것이다.

알킬 디할라이드와 H_2S 의 알칼리성염과의 직접 반응 또는 비스-티오시아네이트, 비스-티오우레탄 또는 비스-티오아세테이트를 경유하는 반응에 의해 디티올을 수득하는 방법["Organic Sulfur Compounds" by N. KARASH, vol. 1, 1961, 199~207]은 여러 단계로 이루어지며, 수율에 있어 개선되어야 할 점이 있다.

벤조페논 또는 티오벤조페논 및 트리알킬 포스파이트로 이루어지는 촉매계의 존재하에 H_2S 를 올레핀과 반응시킴을 특징으로 하는 광화학 공정(프랑스공화국 특허 제2,424,907호 및 유럽특허 제60,754호)은 모노올레핀에 있어서 우수한 결과를 부여한다. 그러나, 디엔의 경우에는 목적하는 디티올의 수율을 해치는 2차 반응(디티올과 디엔의 상호 작용에 의한 중합체의 형성)이 일어난다. 이러한 2차 반응을 제한하기 위해 매우 많은 과량의 황화수소가 반응 매질에 존재하도록 하기 위한 특별한 조작 조건이 최근 프랑스공화국 특허출원 제86/17,640호에 개시된 바 있다.

또 다른 디티올의 수득 방법, 특히 부타디엔으로부터 1,4-부탄디티올의 수득 방법이 미합중국 특허 제3,069,472호에 기술되어 있다. 상기 특허에 개시된 반응 도표는 t-알킬 메르캅탄을 부타디엔에 자유 라디칼 첨가 또는 광화학 첨가시켜 1,4-디-(t-알킬티오)부탄을 형성시키고, 이를 적절한 촉매의 존재하에 분열시켜 1,4-부탄디티올을 수득하는 것을 특징으로 한다. 이러한 분열 반응은 부산물로서 원래의 3차 메르캅탄의 구조에 상응하는 올레핀을 산출한다. 상기 올레핀은 순환공정에 직접 재사용할 수 없고, 또한 분열에 의해 올리고머화되기 쉽다.

훨씬 높은 수율 및 디티올의 선택성을 가지며, 폴리설파이드와 같은 디티올 부산물이 없고, 원래 생성물을 산출하는 화합물의 하나가 동시에 재생된다는 주요 장점을 갖는 공정이 이제 발견되었다.

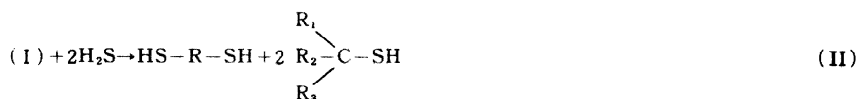
본 발명에 따르는 디티올의 제조방법은 고체 산촉매의 존재하에 황화수소를 하기 일반식(I)의 디-(t-알킬티오)알칸과 반응시킴을 특징으로 한다.



식중, R은 탄소수 5 내지 20의 알킬렌기이고, R_1 , R_2 , 및 R_3 는 같거나 서로 다르며, 각각 탄소수 1 내

지 15의 알킬기이다.

본 발명에 따르는 가설파이드분해 반응은 하기의 도표와 같이 나타낼수 있다.

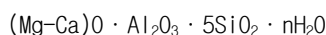


이는 목적하는 디티올 HS-R-SH 및 원래의 디-(t-알킬티오)알칸(I)을 합성하기 위한 순환 방식으로 재사용할 수 있는 3차 메르캅탄 R₁R₂R₃ C-SH를 생성한다.

가설파이드분해 반응은 주위 온도 내지 250℃ 사이의 온도범위, 바람직하게는 85 내지 200℃ 사이의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 수율을 현저히 향상시키고 2차 반응을 피하기 위하여, 반응은 가압 하에 유기 반응물이 액체 상태인 채로 수행되는 것이 유리하다. 5 내지 30바, 특히 10 내지 20바의 압력이 바람직하다. 화학양론적 양에 비하여 상당한 과량의 황화수소를 사용하여 반응을 수행하는 것이 유리하다; 즉 디-(t-알킬티오)알칸 1몰당 H₂S 2 내지 12몰(바람직하게는 4 내지 8몰)을 사용하여 수행하는 것이 권장된다.

고체 산촉매중에서, 제올라이트와 같은 천연 알루미늄실리케이트 및 합성 알루미늄실리케이트, 또는 강한 산성인 이온 교환 수지가 바람직하다. 천연 알루미늄실리케이트의 예로서 다비슨 케미칼

(DAVISON CHEMICAL)사의 제품과 같은 알루미나 함량 1 내지 20%의 실리카-알루미나, 및 필터롤(FILTROL)이라는 상품명으로 시판되고 있는 하기 일반식의 구조를 갖는 몬트모릴로 나이트의 산 유도체를 언급할 수 있다.



제올라이트에 있어서는 X 및 Y형의 것이 바람직하며, 그의 Na₂O로 환산된 나트륨 함량은 15중량% 미만, 바람직하게는 3% 미만이다.

이온 교환 수지로서는 술포기를 함유하며, 중합체성 방향족 구조(폴리스티렌 및 디비닐벤젠) 또는 과플루오르화 지방족 구조를 갖는 산 양이온 교환 수지가 바람직하다. 이들 수지는 과상으로 사용되거나 무기 또는 유기 기질에 결합되어 사용될 수 있으며, 암베르라이트, 암베르리스트, 레바티트, 도엑스, 듀오라이트 및 나피옹이라는 상품명으로 알려져 있다.

기질을 함유하는 인산도 본 발명에 따르는 가설파이드 분해용 촉매로서 동등하게 사용될 수 있다.

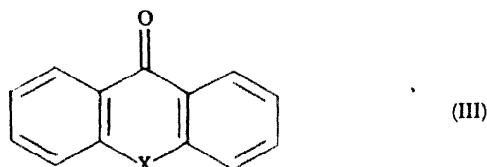
3차 아민은 종류에 의해 분리해내기 간편하도록 최종 생성물인 디티올과는 충분한 비점 차이가 있으며, 디-(t-알킬티오)알칸의 합성을 위한 3차 메르캅탄의 재순환을 촉진하는 것에서 선택하는 것이 바람직하다. 3차 메르캅탄(II)의 예로서, 특히 t-부틸 메르캅탄(융점 66℃), t-옥틸 메르캅탄(융점 150℃), t-노닐 메르캅탄(융점 189~210℃), t-도데실 메르캅탄(융점 228~246℃), 및 t-헥사데실 메르캅탄(융점 277~316℃)이 언급될 수 있다.

본 발명의 방법에서, 디-(t-알킬티오)알칸(I)은 식(II)의 3차 메르캅탄 두 분자를 탄소수 50이상의 비공역 디엔 한 분자에 광화학 첨가시킴으로써 유리하게 제조될 수 있다.

이러한 카라쉬(Karash)형 광화학 첨가반응은 대기압하에 비공역 디엔 및 과량의 3차 메르캅탄(II)의 액체 혼합물, 바람직하게는 디엔에 대한 3차 메르캅탄의 몰비가 2 내지 4의 범위인 혼합물에 자외선(200 내지 400nm)을 방출하는 램프를 사용하여 방사함으로써 수행될 수 있다.

광화학 반응은 온화한 온도 조건에서, 일반적으로, -10℃ 내지 +60℃의 범위(바람직하게는 20 내지 50℃의 범위)에서 수행될 수 있으며, 촉매 없이도 수행될 수 있다. 그러나, 반응의 수율 및 생산성을 향상시키기 위해서는 유기포스파이트나 유기포스핀과 결합된 방향족 케톤으로 구성되는 촉매, 또는 일종의 아세토페논 유도체나 벤조일 포스핀 옥사이드로 이루어지는 특정 촉매의 존재하에 수행하는 것이 바람직하다.

사용가능한 방향족 케톤으로서, 하기식(III)의 크산텐계 화합물뿐만 아니라 벤조페논, 및 벤젠고리중 어느 하나 또는 둘다에 할로겐원자, 알킬, 알콕시 또는 알킬티오기와 같은 하나 이상의 치환기가 있는 벤조페논의 유도체를 언급할 수 있다.

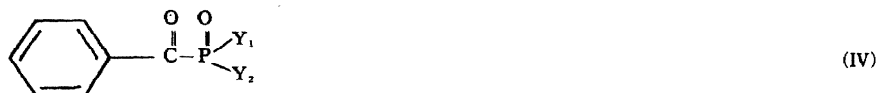


[식중, X는 산소원자 또는 황 원자이며, 벤젠 고리는 3개 이하의 할로겐, 알킬 또는 아릴 치환기를 가질 수 있다.] 이들 케톤은 유기포스파이트, 바람직하게는 트리메틸 포스파이트, 트리부틸 포스파이트, 트리도데실 포스파이트와 같은 트리알킬 포스파이트, 또는 트리메틸 포스핀, 트리에틸 포스핀 또는 트리부틸 포스핀과 같은 유기 포스핀과 혼합하여 사용된다.

촉매로서 사용가능한 아세토페논 유도체로서, 특히 α,α-디알콕시-α-페닐아세토페논, α-알콕시-α-페닐 아세토페논, α,α-디알콕시아세토페논, α,α-디알킬-α-히드록시아세토페논 및 α,α-디알킬-α-모르폴리노아세토페논[식중, 알콕시 및 알킬기는 1 내지 8개의 탄소원자를 함유할 수 있다.] 뿐만아니라 그 벤젠 고리(들)상에 예를 들면 알킬, 알콕시 또는 알킬티오기가 치환된 유도체를

연급할 수 있다.

벤조일포스핀 옥사이드계의 촉매로서, 하기식(IV)의 화합물을 연급할 수 있다.



식중, 벤젠 고리는 예를 들면 알킬, 알콕시 또는 알킬티오기와 같은 여러 가지 치환기를 가질 수 있고, Y₁ 및 Y₂는 지방족 또는 방향족 탄화수소기이다.

촉매계가 방향족 케톤과 유기 포스파이트 또는 유기 포스핀과의 혼합물일 경우에, 이들 각 성분이 사용되는 농도는 사용되는 디엔 1ℓ 당 0.005 내지 0.1몰의 범위이다. 기타 촉매(아세토페논류, 벤조일 포스핀 옥사이드류)에 있어서 사용되는 농도는 디엔 1ℓ 당 0.0001 내지 0.1몰의 범위이다.

본 발명에 따르는 방법은 탄소수 5 내지 20의 비공역 디엔으로부터 디티올을 제조하는데 일반적으로 사용될 수 있다. 특히 그 탄화수소쇄의 양쪽 말단에 SH기를 갖는 매우 유용성 있는 디티올이 α,ω-디엔으로부터 수득된다. 이러한 종류의 α,ω-디엔의 비제한적인 예로서, 펜타디엔, 헥사디엔, 옥타디엔, 데카디엔, 운데카디엔, 도데카디엔, 헥사데카디엔 및 에이코사디엔을 연급할 수 있다.

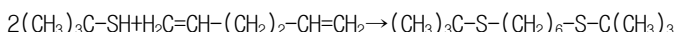
두단계(광화학 첨가반응 및 가설파이드 분해 반응)는 각각 비연속적으로 또는 연속적으로 수행될 수 있다. 그러나, 가장 실용적인 수행 방식으로는, 공정이 연속적으로 수행되며, 가설파이드 분해 단계에서 목적하는 디티올과 동시에 생성된 3차 메르캅탄(II)을, 비공역 디엔과의 반응에 의해 디-(t-알킬티오)알칸을 제조하기 위해 사용되는 광화학 반응 용기로 재순환시키는 순환 공정으로서 조작하는 것이 가능하다.

하기의 실시예는 본 발명을 제한함이 없이 설명하는 것이다.

[실시예 1:1,6-헥사디티올]

(a) 1,6-디-(t-부틸티오)헥산의 제조

하기의 반응식에 따라 t-부틸 메르캅탄의 1,5-헥사디엔에 대한 첨가 반응이 사용 용적 300ml인 스테인레스 스틸 실린더로 구성되는 반응 용기에서 수행된다.



상기 실린더의 축에는 수은 증기 램프를 갖는 동축 석영 튜브가 장치되어 있고, 그의 최대 방출은 350nm의 파장에서이다.

액체 매질의 냉각 및 교반은 재순환 펌프 및 매질의 온도를 25±2℃로 유지시켜 주는 열교환기로 이루어지는 외부 루프에 의해 보장된다.

상기 반응 용기에 1시간당 270g(3몰)의 t-부틸 메르캅탄, 및 α,α-디메톡시-α-페닐아세토페논 128mg을 함유하는 1,5-헥사디엔 82g(1몰)[이는 디엔 1ℓ 당 약 0.004몰에 해당한다]의 혼합물을 도입한다. 반응 용기에서 나오는 액체 생성물을 측량하고 기체상 크로마토그래피에 의해 분석한다. 1,5-헥사디엔의 변환율은 96%, 1,6-디-(t-부틸티오)헥산의 생성 속도는 1시간당 246g으로 사용된 1,5-헥사디엔을 기준으로 94%의 수율에 해당한다. 과량의 메르캅탄 및 변환되지 않은 1,5-헥사디엔을 증류에 의해 제거하여 반응 용기의 상단으로 재순환시킬 수 있다.

다른 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 조작을 되풀이하여 하기 표에 나타난 결과를 수득한다.

촉매계 (몰/헥사디엔 1리터)	헥사디엔의 변환율(%)	1,6-디-(t-부틸 티오)헥산의 수율(%)
α,α-디메틸-α-페닐아세토페논(0.004)	95	94
α-메톡시-α-페닐아세토페논(0.004)	88	86.1
α-메톡시-α-페닐아세토페논(0.01)	92	90
α,α-디메틸-α-히드록시아세토페논(0.004)	36.7	84.9
α,α-디메톡시아세토페논(0.004)	35	83
벤조페논(0.01) + 트리부틸 포스파이트(0.02)	65	63.6
티오크산톤(0.01) + 트리부틸 포스파이트(0.02)	62	60.7

(b) 1,6-헥산디티올의 제조

1,6-디-(t-부틸티오)헥산을 1,6-헥산디티올로 가설파이드 분해하기 위해, 사용 용적이 200ml이고, 미리 건조시킨 상품명 암베리리스트 15로 알려진 양이온 교환 수지로 충전된 직경 25mm인 관상 반응 용기를 사용한다.

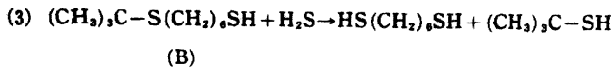
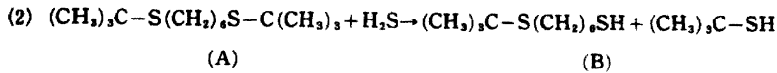
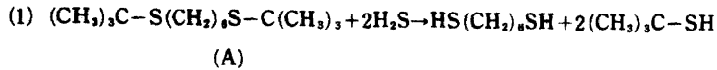
상기 내용물을 통하여 1시간당 52.4g(0.2몰)의 1,6-디-(t-부틸티오)헥산 및 40.8g(1.2몰)의 H₂S를 통과시킨다.

반응 용기내의 압력을 15바로 유지시킨다. 반응 용기를 둘러싸고 있는 이중 덮개를 통하여 일정한 온도로 유지된 오일을 순환시킴으로써 조절된 다른 온도에서 반응을 관찰한다.

각각의 정해진 온도에서 수행된 실험에 대하여 조한 반응 생성물을 분석한다. 원래의 1,6-디-(t-부틸티오)헥산의 변환율이 얻어지고, 1,6-헥산디티올의 생성 속도 및 선택성 뿐만 아니라, 가설파이드 분해에서 생성되고 1,6-디-(t-부틸티오)헥산(화합물 A)의 설파이드가 두 개중의 하나를 변환시켜 6-

t-부틸티오-헥산티올(화합물 B)[이는 재순환시키고, 경우에 따라서는 반응 온도를 증가시킴으로써 최종 생성물인 디티올로 변환된다]을 생성시킨 것에 해당되는 중간 생성물의 선택성이 얻어진다.

이들 서로 다른 반응은 하기의 도표에 의해 표시될 수 있다.



결과를 하기 표에 나타낸다.

온도 (°C)	화합물 A의 변환율	헥산디티올의 생성속도(g/h)	선택성	
			헥산디티올	화합물 B
110	80.2	7.3	30.5	67.1
130	89	16	60	38
150	95	21.3	75	23

[실시예 2]

하기의 반응 조건을 사용하고, 세가지 서로 다른 촉매, 즉 암베리스트 15, 필터를 71 및 제올라이트 Y-62(유니온 카바이드사의 상품)로 실시예 1-(b)를 반복한다.

촉매 충전량: 200ml

조작 압력: 15바

온도: 150°C

시간당 투입량: -화합물 A: 62.9g/h

-H₂S: 49g/h

수득된 결과를 하기 표에 나타낸다.

촉 매	화합물 A의 변환율	헥산디티올의 생성속도(g/h)	선택성	
			헥산디티올	화합물 B
암베리스트 15	91	23.6	72	26
필터를 71	88	22.1	70	28
제올라이트 Y-62	86	21.3	69	29

[실시예 3: 1,10-데칸디티올]

(a) 1,10-디-(t-부틸티오)데칸의 제조

1시간당 t-부틸 메르캅탄 270g, 1,9-데카디엔 138g 및 α, α-디메톡시-α-페닐아세토페논 179mg(이는 디엔 1ℓ 당 0.0038몰에 해당함)의 혼합물을 연속적으로 도입하는 것을 제외하고는 실시예 1-(a)에서와 같은 조작을 수행한다.

반응기의 배출구로부터 회수된 액체 혼합물은 1,9-데카디엔 91%의 전환율 및 1,10-디-(t-부틸티오)데칸의 생성속도 276.7g/hr에 해당하며, 사용된 1,9-데카디엔을 기준으로 87%의 수율에 상응한다. 과량의 메르캅탄 및 변환되지 않은 1,9-데카디엔을 증류에 의해 제거한다.

(b) 1,10-데칸디티올의 제조

미리 건조된 200ml의 암베리스트 15수지로 충전된 반응 용기를 이용하여 실시예 1-(b)에서와 같은 조작을 행한다. 이들 내용물을 통하여 1시간당 1,10-디-(t-부틸티오)데칸 63.6g 및 H₂S 40.8g을 통과시키고, 이때 반응 용기의 압력을 15바로, 온도를 140°C로 유지시킨다.

이러한 방식으로 1시간당 23g의 1,10-데칸디티올이 얻어지며, 이는 그의 91%가 변환되는 1,10-디-(t-부틸티오)데칸을 기준으로 56%의 수율에 해당된다. 잔류 변환물은 주로 단일 설파이드기의 가설파이드 분해로부터 형성된 10-t-부틸티오-데칸디올로 대표된다. 상기 메르캅탄 설파이드는 1,10-데칸디티올로부터 증류에 의해 쉽게 분리될 수 있으며, 재순환시켜 더 조작하면 디티올로 변환할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

천연 알루미늄실리케이트, 합성 알루미늄실리케이트 또는 이온교환수지 존재하에 황화수소를 하기 일반식(I)의 디-(t-알킬티오)알칸과 반응시키는 것을 특징으로 하는 하기 일반식(X)의 디티올의 제조방법



식중 R은 탄소수 5내지 20의 알킬렌기이고, R₁, R₂ 및 R₃는 같거나 서로 다르며 각각 탄소수 1내지 15의 알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 반응이 주위온도 내지 250℃의 범위내의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 3

제1 또는 2항에 있어서, 반응이 5 내지 30바의 범위내의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 4

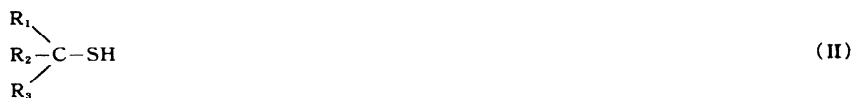
제1 또는 2항에 있어서, 디-(t-알킬티오)알칸 1몰당 2내지 12몰의 H₂S가 사용되는 방법.

청구항 5

제1 또는 2항에 있어서, 디-(t-알킬티오)알칸이 α, ω-디-(t-알킬티오)알칸인 방법.

청구항 6

제1 또는 2항에 있어서, 반응의 부산물로 생성된 하기식(II)의 3차 메르캅탄이 원래의 디-(t-알킬티오)알칸의 제조에 순환 방식으로 재사용되는 방법.



(상기 식중, R₁, R₂ 및 R₃는 제1항에서 정의한 바와 같다,

청구항 7

제6항에 있어서, 단순 종류에 의해 분리될 수 있도록 3차 메르캅탄(II)의 비점이 최종 생성물인 디티올의 비점과는 충분한 차이가 있는 것에서 선택되는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 3차 메르캅탄(II)이 탄소수 5~20의 비공역 디엔에 광화학적으로 첨가되는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 디엔 1몰당 2내지 4몰의 3차 메르캅탄이 사용되는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 광화학 첨가반응이 -10℃ 내지 +60℃의 온도범위에서 수행되는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 광화학 반응이 아세토페논 유도체, 벤조일 포스핀 옥사이드, 및 방향족 케톤과 유기 포스파이트 또는 유기 포스핀과의 조합에서 선택된 촉매의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 비공역 디엔이 탄소수 5 내지 20의 α, ω-디엔인 방법.

청구항 13

제2항에 있어서, 반응이 85℃ 내지 200℃의 범위내의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 14

제3항에 있어서, 반응이 10 내지 20바의 범위내의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 15

제4항에 있어서, 디-(t-알킬티오)알칸 1몰당 4 내지 8몰의 H₂S가 사용되는 방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 광화학 첨가반응이 20 내지 50℃의 온도 범위에서 수행되는 방법.