

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0041928
(43) 공개일자 2020년04월22일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 327/04 (2006.01) C07C 329/06 (2006.01)
C07C 69/02 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07D 327/04 (2013.01)
C07C 329/06 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7007461</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년08월07일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년03월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/071331</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/034468
국제공개일자 2019년02월21일</p> <p>(30) 우선권주장
17186542.1 2017년08월17일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
바스프 에스이
독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보쉬-스트라세 38</p> <p>(72) 발명자
루돌프, 피터
독일 67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라세 38
아른트, 안-디르크
독일 67056 루트빅샤펜 칼-보쉬-스트라세 38
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
장덕순, 이귀동</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 모노티오카르보네이트 화합물의 제조 방법**(57) 요약**

- 적어도 1개의 메르캅토알콜 기를 갖는 화합물 및 - 디알킬카르보네이트를 촉매의 존재 하에 반응시키는 것에 의한, 적어도 1개의 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물의 제조 방법으로서, 여기서 촉매는 주기계의 IIIb족 또는 IVb족으로부터 선택된 금속의 염인 방법.

(52) CPC특허분류

C07C 69/02 (2013.01)

(72) 발명자

홀럽, 니콜

독일 67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎬 38

모르폴, 베레나

독일 67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎬 38

티엘, 인드레

독일 67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎬 38

명세서

청구범위

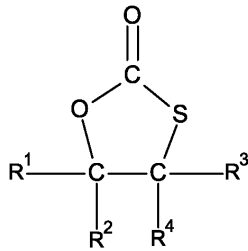
청구항 1

- 적어도 1개의 메르캅토알콜 기를 갖는 화합물 및
- 디알킬카르보네이트

를 촉매의 존재 하에 반응시키는 것에 의한, 적어도 1개의 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물의 제조 방법으로서, 여기서 촉매는 주기계의 IIIb족 또는 IVb족으로부터 선택된 금속의 염인 방법.

청구항 2

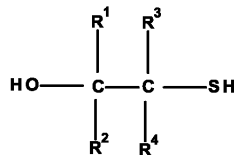
제1항에 있어서, 적어도 1개의 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물이 화학식 I의 화합물인 방법:



여기서 R¹ 내지 R⁴는 서로 독립적으로 수소 또는 50개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기를 나타내며, 여기서 R² 및 R⁴, 및 R² 및 R⁴가 결합되어 있는 2개의 탄소 원자는 고리계를 형성할 수 있다.

청구항 3

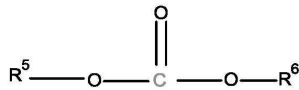
제2항에 있어서, 적어도 1개의 메르캅토알콜 기를 갖는 화합물이 화학식 IIb의 화합물인 방법:



여기서 R¹ 내지 R⁴는 제2항의 의미를 갖는다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 디알킬카르보네이트가 화학식 III의 화합물인 방법:



여기서 R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 비-방향족 탄화수소 기를 나타내거나 또는 함께 2 내지 9개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 가교를 형성할 수 있다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 II의 화합물이 메르캅토에탄올인 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 화학식 III의 디알킬카르보네이트가 디에틸카르보네이트인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 스칸듐 또는 티타늄의 염인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 염의 음이온이 할로게나이드, 알콜레이트 또는 카르복실레이트인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매가 티타늄 테트라 이소프로필레이트인 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명의 목적은
- [0002] - 적어도 1개의 메르캅토알콜 기를 갖는 화합물 및
- [0003] - 디알킬카르보네이트
- [0004] 를 촉매의 존재 하에 반응시키는 것에 의한, 적어도 1개의 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물의 제조 방법으로서, 여기서 촉매는 주기계의 IIIb족 또는 IVb족으로부터 선택된 금속의 염인 방법이다.

배경 기술

- [0005] 모노티오카르보네이트는 화학적 화합물의 합성을 위한 유용한 출발 물질이다. 모노티오카르보네이트의 합성을 위한 다양한 방법이 최신 기술에 기재되어 있다.
- [0006] US 3349100에 개시된 방법에 따르면 알킬렌 모노티오카르보네이트가 에폭시드를 카르보닐술퍼드와 반응시킴으로써 수득된다. 출발 물질로서 포스젠을 사용하는 합성이 US 2828318로부터 공지되어 있다. US 3072676 및 3201416의 목적은 에틸렌 모노티오카르보네이트의 제조를 위한 2-단계-방법이다. 제1 단계에서 메르캅토에탄올 및 클로로 카르복실레이트가 반응하여 히드록시에틸티오카르보네이트를 제공하며, 이는 제2 단계에서 금속 염 촉매의 존재 하에 가열되어 에틸렌 모노티오카르보네이트를 제공한다.
- [0007] US 3517029에 따르면 알킬렌 모노티오카르보네이트가 메르캅토에탄올 및 카르보네이트 디에스테르를 토륨의 촉매 활성 염의 존재 하에 반응시킴으로써 수득된다. 토륨은 희귀한 고가의 원소이다. 상업적 제조에서의 토륨의 어떤 사용이든지 그의 방사능 때문에 문제가 되는 것으로 보인다.
- [0008] US 3201416에는 출발 물질로서 알킬 2-히드록시에틸티오카르보네이트를 사용하는 방법이 개시되어 있다. 알킬 2-히드록시에틸티오카르보네이트는 분자내 에스테르교환을 수행하여 에틸렌 모노티오카르보네이트를 제공한다. 이 방법은 촉매로서 금속 염의 존재 하에 수행된다. 금속 염은 특히 주기계의 IIIb족 및 IVb족의 금속을 포함하는 금속 목록으로부터 선택된다.

발명의 내용

- [0009] 본 발명의 목적은 산업적 규모의 제조에 유용한 모노티오카르보네이트의 제조 방법을 제공하는 것이었다. 방법은 고가의 출발 물질 또는 낮은 이용가능성의 출발 물질을 수반하지 않아야 한다. 방법은 수행하기가 용이해야 하고, 가능한 한 경제적이어야 하며, 모노티오카르보네이트를 높은 수율 및 선택도로 제공한다.
- [0010] 이에 따라, 적어도 1개의 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물의 제조를 위한 상기 방법이 발견되었다.

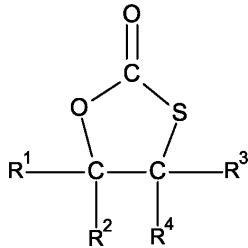
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 적어도 1개의 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물에 대해
- [0012] 모노티오카르보네이트 기는 바람직하게는 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기이다. 5-원 시클릭 모노티오카르보네이트 기는 5개의 구성원을 가지며, 이들 중 3개가 모노티오카르보네이트 -O-C(=O)-S-로부터의 것이고 추

가의 2개의 구성원이 5-원 고리를 폐환하는 탄소 원자인 고리계이다.

[0013] 바람직하게는, 적어도 1개의 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물은 1 내지 5개, 보다 바람직하게는 1 내지 2개의 모노티오카르보네이트 기, 특별히 1개의 모노티오카르보네이트 기를 포함한다.

[0014] 가장 바람직한 실시양태에서, 적어도 1개의 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물은 화학식 I의 화합물이다:



[0015]

[0016] 여기서 R¹ 내지 R⁴는 서로 독립적으로 수소 또는 50개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기를 나타내며, 여기서 R² 및 R⁴, 및 R² 및 R⁴가 결합되어 있는 2개의 탄소 원자는 고리계를 형성할 수 있다.

[0017] R¹ 내지 R⁴ 중 임의의 것이 유기 기를 나타내는 경우에, 이러한 유기 기는 바람직하게는 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기이다. 바람직한 실시양태에서, 이러한 유기 기는 추가의 모노티오카르보네이트 기를 포함하지 않는다. 유기 기는 탄소 및 수소 이외의 다른 원소를 포함할 수 있다. 특히, 이는 산소, 질소, 황 및 클로라이드를, 예를 들어 에테르, 히드록시, 알데히드, 케토 또는 카르복시, 티오에테르 또는 아미노 기의 형태로 포함할 수 있다.

[0018] 바람직한 유기 기는 산소를 포함할 수 있는, 30개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 유기 기이다.

[0019] 특히 바람직한 유기 기는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기 또는 기 -CH₂-O-R⁷ 또는 -CH₂-O-C(=O)-R⁸ 또는 -CH₂-NR⁹R¹⁰이며, 여기서 R⁷ 내지 R¹⁰은 30개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 유기 기이다. 특히, R⁷ 내지 R¹⁰은 산소를, 예를 들어 에테르 기의 형태로 포함할 수 있는 지방족 또는 방향족 기를 나타낸다. 바람직한 실시양태에서, R⁷ 내지 R¹⁰은 알킬 기, 알콕시 기 또는 폴리-알콕시 기를 나타낸다. 가장 바람직한 실시양태에서, R⁷ 내지 R¹⁰은 알킬 기를 나타낸다.

[0020] R² 및 R⁴, 및 R² 및 R⁴가 결합되어 있는 2개의 탄소 원자는 고리계, 예를 들어 5 또는 6원 고리계를 형성할 수 있다. 고리계의 탄소 원자는 치환기 예컨대, 예를 들어, 알킬 기 또는 카르복실 기, 예컨대 카르복실산 또는 카르복실산 에스테르 기를 가질 수 있다.

[0021] 바람직한 실시양태에서 화학식 I에서의 R¹ 내지 R⁴ 중 2개, 3개 또는 모든 4개는 수소를 나타내고, 나머지 기 R¹ 내지 R⁴는 유기 기를 나타낸다.

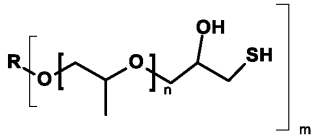
[0022] 가장 바람직하게는, 화학식 I에서의 R¹ 내지 R⁴ 중 3개 또는 모든 4개는 수소를 나타내고, R¹ 내지 R⁴의 나머지 기는 유기 기를 나타낸다.

[0023] 가장 바람직한 실시양태에서 R¹ 내지 R⁴의 4개가 모두 수소이다.

[0024] 반응물에 대해

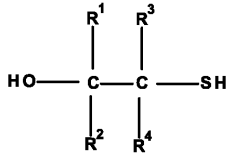
[0025] 적어도 1개의 메르캅토알콜 기를 갖는 화합물은 바람직하게는 1 내지 5개, 보다 바람직하게는 1 내지 2개의 메르캅토알콜 기, 특별히 1개의 메르캅토알콜 기를 포함한다.

[0026] 1개 초과인 메르캅토알콜 기를 갖는 화합물에 대한 예는 하기 화학식 IIa의 화합물이다:



[0027] 여기서 m은 적어도 2, 바람직하게는 2 내지 5의 정수이고, R은 m-가 유기 기이다.

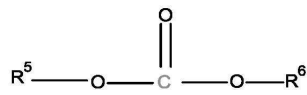
[0028] 가장 바람직하게는, 적어도 1개의 메르캅토알콜 기를 갖는 화합물은 화학식 IIb의 화합물이다:



[0030] 여기서 R¹ 내지 R⁴는 상기 의미 및 상기 바람직한 의미를 갖는다.

[0032] 따라서, 화학식 II의 화합물은 가장 바람직한 실시양태의 경우에 메르캅토에탄올이다 (R¹ 내지 R⁴가 수소임).

[0033] 디알킬카르보네이트는 바람직하게는 화학식 III의 화합물이다:



[0034] 여기서 R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 1 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 비-방향족 탄화수소 기를 나타내거나 또는 함께 2 내지 9개의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌 가교를 형성할 수 있다.

[0036] 바람직하게는, R⁵ 및 R⁶은 서로 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 비-방향족 탄화수소 기를 나타내거나 또는 함께 에틸렌 또는 프로필렌 가교인, 2 또는 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 가교를 형성한다.

[0037] 가장 바람직한 실시양태에서 R⁵ 및 R⁶은 둘 다 알킬 기, 특별히 에틸 기이다. 따라서, 화학식 III의 디알킬카르보네이트는 가장 바람직한 실시양태에서 디에틸카르보네이트이다.

[0038] 다양한 디알킬카르보네이트 및/또는 디알케닐카르보네이트의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0039] 촉매에 대해

[0040] 촉매는 주기계의 IIIb족 또는 IVb족으로부터 선택된 금속의 염이다.

[0041] 바람직한 것은 스칸듐 또는 티타늄의 염, 특히 티타늄의 염이다.

[0042] 염의 음이온은 무기 또는 유기 음이온일 수 있다.

[0043] 적합한 무기 음이온은, 예를 들어, 황 원자를 갖는 음이온, 예컨대 술페이트, 또는 인 원자를 갖는 음이온, 예컨대 포스페이트, 질소 원자를 갖는 음이온, 예컨대 니트레이트, 또는 할라이드 예컨대 클로라이드이다. 바람직한 무기 음이온은 할라이드이다. 가장 바람직한 것은 클로라이드이다.

[0044] 적합한 유기 음이온은, 특히, 최대 20개의 탄소 원자, 바람직하게는 최대 10개의 탄소 원자를 갖는 음이온이다. 음이온은 비-이온성 형태의 헤테로원자, 예를 들어 에테르 또는 알데히드 기 형태의 산소, 티오에테르 기 형태의 황 및 아미노 기 형태의 질소를 포함할 수 있다.

[0045] 바람직하게는, 유기 음이온은 모노알콜레이트, 디- 또는 트리알콜레이트, 모노카르복실레이트, 디- 또는 트리카르복실레이트, 또는 특히 아세틸아세토네이트인 1,3 디카르보닐엔올레이트이다.

[0046] 모노알콜레이트, 디알콜레이트 또는 트리알콜레이트는 지방족 또는 방향족 알콜레이트일 수 있다.

[0047] 특히, 모노 알콜레이트는 지방족 알콜레이트 예컨대 R¹¹-O⁻ (여기서 R¹¹은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 유기

기입)이며, 이는 비-이온성 형태의 상기 헤테로원자를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서 R¹¹은 C1 내지 C10 알킬 기이다. 바람직한 알킬 기는, 예를 들어 에틸 기 또는 이소프로필 기이고; 상응하는 음이온은 에틸레이트 또는 이소프로필레이트이다.

[0048] 특히, 디- 또는 트리알콜레이트는 화학식 R¹²(-O⁻)_n (여기서 R¹²는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 2가 또는 3가 유기 기이고, n은 2 또는 3임)의 지방족 알콜레이트이며, 이는 비-이온성 형태의 상기 헤테로원자를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서 이는 R¹²가 C1 내지 C10 알킬렌 기인 디알콜레이트이다.

[0049] 모노카르복실레이트, 디- 또는 트리카르복실레이트는 지방족 또는 방향족 카르복실레이트일 수 있다.

[0050] 특히, 모노카르복실레이트는 지방족 카르복실레이트 예컨대 R¹³-(C=O)-O⁻ (여기서 R¹³은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 유기 기입)이며, 이는 비-이온성 형태의 상기 헤테로원자를 포함할 수 있다. 바람직한 실시양태에서 R¹³은 C1 내지 C10 알킬 기이다. 바람직한 알킬 기는, 예를 들어 에틸 기 또는 이소프로필 기이고; 상응하는 음이온은 아세테이트 또는 이소프로폭실레이트이다.

[0051] 특히, 디- 또는 트리카르복실레이트는 지방족 카르복실레이트 예컨대 디옥살레이트 또는 화학식 R¹⁴(-(C=O)-O⁻)_m (여기서 R¹⁴는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 2가 또는 3가 유기 기이고, m은 2 또는 3임)의 화합물이며, 이는 비-이온성 형태의 상기 헤테로원자를 포함할 수 있다. 바람직한 트리카르복실레이트에 대한 예로서 시트레이트가 언급될 수 있다. 추가의 바람직한 실시양태에서 m은 2이고 R¹⁴는 C1 내지 C10 알킬렌 기이다. 바람직한 알킬렌 기는, 예를 들어 에틸렌 기 또는 부틸렌 기이다.

[0052] 바람직한 염은 할라이드, 알콜레이트 또는 카르복실레이트로부터 선택된 음이온과의 티타늄 염이다.

[0053] 가장 바람직한 염은 티타늄 알콜레이트, 특히 티타늄-테트라 이소프로필레이트이다.

[0054] 반응에 대해

[0055] 적어도 1개의 메르캅토알콜 기를 갖는 화합물 및 디알킬카르보네이트는 임의의 몰비로 반응할 수 있다. 너무 많은 미반응 화합물을 회피하기 위해 메르캅토알콜 기 대 디알킬카르보네이트의 바람직한 몰비는 바람직하게는 0.5 : 1 내지 1 : 0.5, 특히 0.7 : 1 내지 1 : 0.7이다.

[0056] 촉매는, 예를 들어, 메르캅토알콜 기 mol당 0.0001 내지 0.2 mol의 양으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 메르캅토알콜 기 mol당 0.001 내지 0.05 mol의 양으로 사용된다. 가장 바람직한 실시양태에서, 촉매는 메르캅토알콜 기 mol당 0.005 내지 0.05 mol의 양으로 사용된다.

[0057] 적어도 1개의 메르캅토알콜 기를 갖는 화합물 및 디알킬카르보네이트는 승온에서, 예를 들어 50 내지 150°C, 특히 80 내지 140°C의 온도에서 반응할 수 있다. 반응은 감압에서 또는 승압에서 수행될 수 있다. 통상적으로 반응은 정상 압력에서 수행된다. 반응에서 부산물로서 알콜이 수득된다. 알콜은 R⁵-OH, 제각기 R⁶-OH이다. 바람직하게는, 알콜은 반응 동안 증류에 의해 제거된다.

[0058] 출발 물질 중 적어도 1종이 통상적으로 액체이므로, 추가의 용매는 요구되지 않는다. 그러나, 목적하는 경우에, 용매가 사용될 수도 있다. 적합한 용매는, 예를 들어, 방향족, 톨루엔, 크실렌, 에테르, 폴리에테르 예컨대 글림, 디메틸포름아미드, THF, 디옥산, 아세토니트릴, 디메틸술폰시드이다.

[0059] 반응은, 예를 들어, 기체 크로마토그래피를 통해 모니터링될 수 있다. 출발 물질의 소모가 특정 수준에 도달하는 즉시, 반응 혼합물은 실온으로 냉각될 수 있고 반응이 중단된다. 수득된 생성물 혼합물은 통상의 방법에 의해 후처리될 수 있다. 특히, 생성물 혼합물은 수득된 모노티오카르보네이트 화합물을 분리하고 정제하기 위해 진공 하에 증류될 수 있다.

[0060] 상기 기재된 방법은 매우 경제적이며 효과적인 방법이고, 산업적 규모의 제조에 큰 적합성을 갖는다. 상기 방법은 낮은 이용가능성의 출발 물질 예컨대 톨륨을 수반하지 않는다. 상기 방법은 모노티오카르보네이트 기를 갖는 화합물을 매우 높은 수율 및 선택도로 제공한다.

[0061] 실시예

[0062] 실시예 1: 촉매 티타늄 테트라 이소프로필레이트

[0063] 티타늄 테트라이소프로필레이트 (2.27 g, 0.008 mol)를 자기 교반 막대, 적하 깔때기, 온도계 및 환류 응축기가 장착된 400 mL 4구 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 반응 장치를 불활성 기체로 퍼징한 다음, 디에틸카르보네이트 (118.13 g, 1 mol)를 실온에서 촉매에 첨가하였다. 메르캅토에탄올 (59.38 g, 0.76 mol)을 실온에서 15 min의 기간에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 밝은 오렌지색 용액을 110-130°C로 가열하며, 그 동안 에탄올이 증류에 의해 반응 혼합물로부터 제거되었다. 반응을 기체 크로마토그래피 분석을 통해 모니터링하였다. 약 11 h 후에 메르캅토에탄올의 잔류 양은 기체 크로마토그램의 피크 면적으로부터 결정 시 1% 미만이었으며, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 4 mbar 및 45-90°C의 반응 혼합물의 온도에서의 반응 혼합물의 분별 진공 증류는 >98%의 순도를 갖는 모노 티오카르보네이트의 분획을 초래하였다. 모노 티오카르보네이트의 수율은 모든 피크의 면적 (총 카운트) 대비 기체 크로마토그램에서의 티오카르보네이트 피크의 피크 면적으로부터 결정되었다. 모노 티오카르보네이트의 선택도는 출발 물질 메르캅토에탄올의 피크를 제외한 모든 피크 대비 티오카르보네이트 피크의 피크 면적으로부터 결정되었다.

[0064] 실시예 2 내지 5

[0065] 티타늄 테트라이소프로필레이트가 동일한 양 (mol)의, 표에 명명된 다른 촉매로 대체된 것을 제외하고는, 실시예 1을 반복하였다.

[0066] 표: 실시예 1 내지 6으로부터의 모노 티오카르보네이트의 수율 및 선택도

실시예	촉매	티오카르보네이트의 수율 [면적 %]	부산물 대비 티오카르보네이트의 선택도 [면적%]
1	티타늄 테트라이소-프로필레이트	72	87
2	티타늄 테트라클로라이드	28.5	74
3	알루미늄 아세테이트	0.1	4
4	알루미늄클로라이드	4.5	32
5	톨루엔 술폰산	0	0
6	붕산	0	0

[0067]