(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 317/44
C07C 315/04

(45) 공고일자 1999년11월15일
(11) 등록번호 10-0231615
(24) 등록일자 1999년08월31일

(21) 출원번호 10-1992-0004816
(22) 출원일자 1992년03월25일
(65) 공개번호 특1992-0018018
(43) 공개일자 1992년10월21일

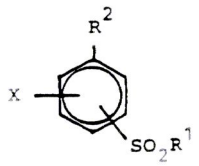
(30) 우선권주장 P4109819.6 1991년03월26일 독일(DE)
(73) 특허권자 헥스트 아크티엔게젤샤프트 엥겔하르트, 라피체
독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 브뤼닝스트라세 50
(72) 발명자 프라이문트뢰루샤이트
독일연방공화국데-6233켈크하임(타우누스)암젤베그24
(74) 대리인 김창세, 장성구

심사관 : 박창희

(54) 알칸설포닐벤조산의 제조방법

요약

하기 일반식(I)의 알칸설포닐알킬벤젠으로부터 코발트 및 브롬이온과, 특히 일반식에서 R^2 의 정의가 메틸이 아닌 경우에는 망간이온을 또한 함유하는 촉매의 존재하에, 또한, 2a 및/또는 3a족 금속이온의 존재하에, 아세트산 및/또는 프로피온산 중에서 분자산소를 사용하여 알칸설포닐벤조산을 제조하는 방법.



I

상기 식에서, R^1 및 R^2는 같거나 다를 수 있으며, 탄소수 1 내지 4의 알킬이나, R^2에서는 t-부틸을 제외하며, X는 H, F, Cl, Br 또는 NO_2이다.

명세서

[발명의 명칭]

알칸설포닐벤조산의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 아세트산, 프로피온산 또는 이들의 혼합물 중에서 분자 산소를 사용하여 알칸설포닐알킬벤젠으로부터 상응하는 알칸설포닐벤조산을 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다.

알칸설포닐벤조산은 농약 및 제초제의 전구체이다(US 특허 제 4,704,467 호, EP-OS 제 203,428 호).

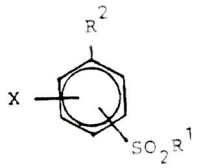
WO 90/13537 호에는 아세트산 또는 프로피온산중에서 분자산소를 사용하여, 치환되거나 치환되지 않은 알칸설포닐알킬벤젠을 산화시켜 상응하는 알칸설포닐벤조산을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 이 산화 반응은 상기 산에 가용성이며 코발트이온과 브롬이온, 경우에 따라 망간이온을 포함하는 촉매의 존재하에 승압 및 120℃보다 높은 온도에서 수행한다.

알칸설포닐벤조산은 냉각시에 반응용액으로부터 결정화되는데, 이는 농도에 따라 좌우되며, 이를 여과에 의해 분리한다. 여액에는 촉매 및 상당량의 생성물이 용존되어 있다. 그렇기 때문에, 바람직한 양태로, 반응중에 형성된 물을 여액으로부터 제거하고 그 모액을 그 다음 산화 반응을 위한 반응 매질로서 재순환시킨다.

그러므로, 본 발명의 목적은 특히 알칸설포닐벤조산을 고순도 및 고수율로 수득하고 모액의 재순환에 문제가 없는 알칸설포닐벤조산의 제조방법을 제공하는데 있다.

본 방명에 이르러 놀라웁게도, 반응이 또한 2a족 금속이온, 3a족 금속이온, 또는 2a족 금속이온과 3a금속이온의 존재하에 수행될 때 코발트이온과 브롬이온, 또는 코발트이온과 브롬이온과 망간이온의 존재하에, 아세트산, 프로피온산 또는 이들의 혼합물 중에서 분자산소를 사용하여 간단한 방법으로 하기 일반

식(I)의 알칸설포닐알킬벤젠으로부터 알칸설포닐벤조산을 제조할 수 있음을 알게 되었다:



I

상기 식에서 R^1 및 R^2는 같거나 다를 수 있으며, 탄소수 1 내지 4의 알킬이나, R^2에서는 t-부틸이 제외되며; X는 H, F, Cl, Br 또는 NO_2이다.

금속이온은 해당 카복실산의 염의 형태로 첨가하는 것이 바람직하다. 브롬화물은 HBr 용액의 형태로나, 또는 편의상 브롬화 마그네슘, 브롬화 칼슘, 브롬화 코발트 또는 브롬화 망간의 형태로 첨가할 수 있다. 2a족의 적절한 금속이온 및 3a족의 적절한 금속이온으로는 특히 마그네슘이온, 칼슘이온, 스트론튬이온, 바륨이온 및 알루미늄이온이 있으나, 이중에서도 Mg^{2+}가 바람직하고, 특히 Ca^{2+}가 바람직하다.

2-클로로-4-메탄설포닐톨루엔의 산화반응에서 칼슘 아세테이트의 사용(실시예 참조)으로, 촉매의 활성을 유지시키면서, 모액을 예를 들어 9회나 재순환시킬 수 있다. 빙초산으로 세척한 후, 생성물은 무색이고, 물로 세척될 수 있는데. 이때 폐수는 코발트이온이나 망간이온으로 오염되지 않는다.

각 산화반응의 초기에, 2a족 금속이온, 3a족 금속이온, 또는 2a족 금속이온과 3a족 금속이온 전체 대 코발트이온 및 경우에 따라 망간이온 전체의 몰비는 (0.1 내지 10) : 1, 바람직하게는 (0.3 내지 3) :1, 특히 바람직하게는 (0.5 내지 1.5) : 1이고, 2a 족 금속이온, 3a 족 금속이온, 또는 2a 족 금속이온과 3a 족 금속이온의 양은 편리하게는 알칸설포닐알킬벤젠의 1 내지 5몰% 에 해당한다.

R^1 및 R^2에 대해 적절한 알킬그룹은 각각의 경우에 메틸, 에틸, n- 및 이소-프로필, n-, 2급- 및 이소-부틸이고, R^1의 경우에는 t-부틸도 포함된다. 산화반응중에, 라디칼 R^2가 산화되어 COOH 그룹을 생성한다. 메틸 그룹 R^2의 산화에는 산소 1.5몰이 요구된다.

출발 화합물은 쉽게 입수할 수 있으며, 알칸설포닐 톨루엔은 예를들어 톨루엔설폰산을 환원시켜 나트륨 톨루엔설피네이트를 생성하거나 톨루엔설폰산을 디메틸 설페이트 또는 디에틸 설페이트와 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

본 발명의 방법은 알킬 그룹의 산화에 특히 효과가 있고, 예를들어 p-크실렌의 메틸 그룹 2개를 산화시켜 테레프탈산을 생성하는데 사용되는 조건하에 수행하는 것이 유리하다. 이러한 효과가 좋은 산화조건을 적용함으로써, 고도의 전자-구인성 알칸설포닐 그룹에 대해 벤젠환이 추가로 불활성화 치환체 X를 포함할 경우에 조차도 알킬 그룹을 벤젠환상에서 산화시킬 수 있다. 그러나, 그러한 산화조건하에서, 알칸설포닐 그룹은 그대로 유지된 채로 벤젠환상에서 알킬 그룹만이 산화되는 것은 놀라운 일이다. 예를 들면, 알칸설포닐 그룹과는 대조적으로, 아세토페논의 아세틸 그룹은 상기 조건하에 산화에 의해 쉽게 분해된다.

일반적으로, 아세트산, 프로피온산 또는 이들의 혼합물은 무수 형태로 사용되나, 산화반응중에 물이 생성된다. 그러나, 그 반응계는 일반적으로 물을 15%이하로 포함하며, 특히 최대 5%정도이다. 무수 아세트산을 사용하는 것이 바람직하다.

망간이온은 방향족 환에 결합된 에틸, 프로필 및 부틸 그룹의 목적하는 산화 반응에 필요하지만, 2a족 금속이온, 3a족 금속이온, 또는 2a족 금속이온과 3a족 금속이온, 코발트이온과 브롬이온의 조합 사용만으로도 충분한 메틸 그룹의 산화반응에도 또한 유리하다. 망간이온의 존재로 촉매의 활성을 그대로 유지한채 코발트 이온의 필요량을 줄일 수 있다.

일반적으로, 코발트이온 대 망간이온의 농도 비는 1 : (0.2 내지 3) 바람직하게는 1 : (0.3 내지 1.2)이다. 코발트이온과 망간이온 대 브롬이온의 전체 농도비는 편리하게는 1 : (0.01 내지 2), 바람직하게는 1 :(0.1 내지 1), 특히 바람직하게는 1 : (0.2 내지 0.7)이다. 코발트이온과 망간이온의 전체 농도는 액상 혼합물 1ℓ당 금속이온 0.01 내지 0.2몰의 범위가 유리하며, 0.02 내지 0.15몰이 바람직하고, 0.04 내지 0.12몰이 특히 바람직하다.

분자산소는 건조 공기의 형태로 액체 반응기상에 도입시키는 것이 바람직하다. 이 방법은 1.5 내지 8바아, 바람직하게는 2.4 내지 7바아, 특히 바람직하게는 2.8 내지 6 바아의 산소분압에서 수행한다. 반응온도는 120 내지 220℃, 바람직하게는 130 내지 180℃, 특히 바람직하게는 135 내지 160℃의 범위내이다.

벤젠환상에서 알킬 그룹을 완전하고도 신속히 산화시키기 위해서는, 액상 혼합물 1ℓ당 코발트이온 및 망간이온 0.04 내지 0.12몰의 촉매농도를 사용하고 산소가 액상 혼합물에 이입되는 지점에서 적어도 2.4 내지 2.5바아의 높은 산소분압을 적용하는 것이 특히 유리하다. 이러한 2가지 기준방책을 조화시키면 요구되는 반응온도를 낮게 유지시킬 수 있다. 극한조건 이 결부되지 않는다면 알칸설포닐 그룹이 산화되는 정도는 무시할 수 있을 정도이다.

알칸설포닐벤조산은 냉각시에 반응용액으로부터 결정화되는데, 이는 농도에 따라 좌우되고, 이를 여과에 의해 분리해낼 수 있다. 그러나, 여액은 대개의 경우 상당량의 용존물과 전체의 촉매를 함유하고 있다. 그에 대한 공정의 유리한 양태로서, 반응중에 생성된 물을 칼럼상에서 여액으로부터 분리하고, 그 모액을 다음 산화공정을 위한 반응 매질로서 재순환시킨다. 이로인해, 촉매가 절약되고 폐수는 심하게 오염

되지 않으며 연속되는 배치의 1회 수율은 높아진다.

하기 실시예에서 "OAc"는 아세테이트를 말한다.

[실시예 1]

온도계, 교반기, 환류냉각기 및 압력유지 밸브가 장착된 1ℓ들이 스테인레스강 오토클레이브에 2-클로로-4-메탄 설포닐톨루엔 250g, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 15g, $Ca(OAc)_2$ 10g, 62% 브롬화수소 수용액 2g 및 빙초산 455g의 혼합물을 넣고 16 바아의 질소 압하에 150℃로 가열시킨다. 다음에는 침지관을 써서 공기(16바아)를, 액상 혼합물에 통과시킨다. 즉시 발열반응이 시작되며 냉각에 의해 온도를 155 내지 160℃로 유지시킨다. 배기가스중의 산소함량은 공기 공급량의 조정에 의해 5 내지 6 용량% 로 유지시킨다. 발열반응이 끝났으면, 뜨거운 반응용액을 회수하여 교반시키면서 20℃로 냉각시킨다. 침전된 결정을 흡인여과해 내어 빙초산 50ml 씩으로 4회 세척하고, 물 75ml 씩으로 3회 세척한 후 완만한 기류중에 80℃ 및 65 밀리바아에서 건조시킨다.

수율 : 2-클로로-4-(메탄설포닐) 벤조산 248.0g(이론치의 86.5%),

융점 : 193 내지 194℃

[실시예 2]

아세트산으로 세척하는 동안 수득된 실시예 1의 여액 및 액체를 칼럼에서 대기압하에 증류시킨다. 물이 먼저 분리되고 대략 440g 의 용액이 증류 플라스크에 남는 정도의 양의 아세트산을 증류시킨다. 바닥온도는 121℃이다.

1ℓ들이 산화반응 오토클레이브에 2-클로로-4-메탄설포닐톨루엔 204.7g, $Ca(OAc)_2$ 2.3g, 62% HBr 수용액 1.9g 및 농축된 모액(440g)의 혼합물을 넣는다. 산화반응 및 후처리 조작을 실시예1에서와 같이 수행한다.

수율 : 2-클로로-4-(메탄설포닐) 벤조산 220.7g(이론치의 94.1%),

융점 : 192 내지 193℃

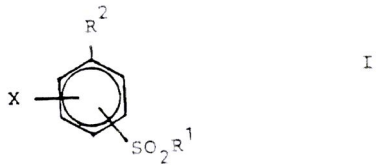
[실시예 3 내지 10]

실시예 2의 과정을 8회 반복하는데, 각각의 경우에 물이 제거된 그 전회의 배치에서 나오는 모액을 사용한다. 실시예 3 내지 10 의 평균 수율은 219.7g(이론치의 93.6%)이고 융점은 191 내지 193℃ 이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

1.5 내지 9바아의 산소분압 및 120 내지 220℃의 반응온도에서, 아세트산, 프로피온산 또는 이들의 혼합물 중에서 코발트이온과 브롬이온, 또는 코발트이온과 브롬이온과 망간이온의 존재하에, 2a족 금속이온, 3a족 금속이온 또는 2a족 금속이온과 3a족 금속이온의 존재하에, 분자산소를 사용하여, 하기 일반식(I)의 알칸설포닐알킬벤젠으로부터 알칼설포닐벤조산을 제조하는 방법.



I

상기 식에서, R^1 및 R^2는 같거나 다를 수 있으며, 탄소수 1 내지 4의 알킬이나, R^2에서는 t-부틸이 제외되며, X는 H, F, Cl, Br 또는 NO_2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 아세트산을 사용하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 2항에 있어서, 2a족 금속이온, 3a족 금속이온, 또는 2a족 금속이온과 3a족 금속이온으로서 마그네슘이온, 칼슘이온, 스트론튬이온, 바륨이온 또는 알루미늄이온을 사용하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, Ca^{2+}를 칼슘 아세테이트의 형태로 도입시키는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 2a족 금속이온, 3a족 금속이온, 또는 2a족 금속이온과 3a족 금속이온 전체 대 코발트이온, 또는 코발트이온과 망간이온 전체의 몰비가 (0.1 내지 10) : 1인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 2a 족 금속이온, 3a 족 금속이온, 또는 2a 족 금속이온과 3a 족 금속이온의 양이 알칸 설포닐알킬벤젠의 1 내지 5몰%인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 코발트이온과 망간이온을 1:(0.2 내지 3)의 농도비로 사용하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 코발트이온과 망간이온의 전체농도 대 브롬이온의 농도의 비가 1 : (0.01 내지 2)인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 코발트이온 및 망간이온의 전체농도가 0.01 내지 0.2 몰 (금속이온)/ℓ(액상 혼합물)인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 반응기중의 산소분압이 2.4 내지 7 바아인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 반응온도가 130 내지 180℃인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 침전된 결정성 생성물을 여과해내고 모액을 반응매질로서 재순환시키는 방법.