

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
B01J 23/90

(45) 공고일자 1984년07월26일
(11) 공고번호 84-001030

(21) 출원번호	특1983-0001581(분할)	(65) 공개번호	특1984-0004661
(22) 출원일자(22) 출원일자	IND="분할">1983년04월14일	(43) 공개일자	1984년10월22일
(62) 원출원	특허 특1980-0002037 원출원일자 : 1980년05월24일		
(71) 출원인	이하라 케미칼 고오교오 가부시기 가이사 모찌스끼 기타시 일본국 도교도 다이도오구 이께노하다 1조메 4반 26고		
(72) 발명자	나까야마 요시기 일본국 시스오까겐 시미스시 구사나기 1448-3 야마나시 고오지 일본국 시스오까겐 시미스시 오까스훈쵸 247-7 야자와 지히로 일본국 가나가와켄 요꼬하마시 고오호꾸구 시노하라기다 2조메 11반 12고 306		
(74) 대리인	신중훈		

심사관 : 김동수 (책자공보 제953호)

(54) 알킬벤젠 핵염소화물의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

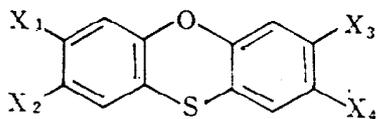
알킬벤젠 핵염소화물의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 선택성 좋게 알킬벤젠의 p-위의 핵염소화물을 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

알킬벤젠의 핵염소화물은, 의약, 농약을 비롯해서 각종 유기합성 화학의 원료로서 유용하다. 특히 p-클로로톨루엔등의 알킬벤젠의 p-위의 핵염소화물의 수요량이 많다.

본 발명자는, 이미 알킬벤젠의 p-위의 핵염소화물을 선택성 좋게 제조하는 방법으로서, 알킬벤젠을 루이스산 및 일반식



(식중의 X₁, X₂, X₃, 및 X₄는 각각 동일하거나 상이한 수소원자, 전자흡인성기 또는 공여성기를 나타낸다)

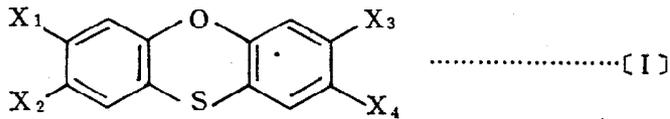
로 표시되는 페노키사틴 화합물로 이루어진 촉매의 존재하에 염소에 의해서 핵염소화 하는 방법을 개발하였다.

이 방법은, 촉매의 안정성이 좋으므로, 촉매를 추가하거나 교환하는 일없이 알킬벤젠의 핵염소화를 5~6 반복해서 수득을 좋게 행하는 것이 가능하나, 이 이상 알킬벤젠의 핵염소화의 회수를 거듭하면 p-위에 대한 염소화의 선택성이 악화한다. 이것은 알킬벤젠의 알킬기에 대한 o-위의 핵염소화물과 p-핵염소화물과의 비소위 o/p비가 증대하므로써 나타내어 진다.

본 발명자는 상기 촉매를 사용해서 알킬벤젠의 핵염소화를 다시 반복해서 행하여도, p-위의 핵염소의 선택성이 저하하지 않는 방법을 개발하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 핵염소화를 행한 후, 목적 생성물인 핵염소화물을 예를 들면 증류등에 의해서 분리한 뒤의 촉매를 함유한 잔류물을 할로겐화수소로 처리했을 경우에는 이 촉매를 사용해서 다시 반복해서 알킬벤젠의 핵염소화를 행하여도 o/p비는 증대하지 않고 높은 수득율로 p-염소화물을 제조할 수 있는 것을 발견하고, 이식견에 따라

서 본 발명을 하기에 이르렀다.

즉 본 발명은 알킬벤젠을 루이스산 및 일반식[1]



(식중의 X_1, X_2, X_3 및 X_4 는 각각 동일하거나 혹은 상이한 수소원자, 전자 흡인성기 또는 전자 공여성기를 나타낸다).

으로 표시되는 페노키사틴 화합물로 이루어지는 촉매의 존재하에 핵염소화 하고, 이어서 목적 생성물인 핵염소화물을 분리하고, 촉매를 함유한 잔류물에 새로이 알킬벤젠을 가해서 염소에 의해서 핵염소화를 행하므로써 알킬벤젠의 핵염소화물을 연속적으로 제조함에 있어서, 임의의 단계에서 상기 촉매를 함유한 잔류물에 할로겐화수소를 도입하여 촉매를 활성화하는 것을 특징으로 하는 알킬벤젠의 핵염소화물의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 있어서 염소화되는 알킬벤젠으로서는, 각종의 직쇄상 및 분지쇄상 알킬벤젠 및 치환 알킬벤젠을 들 수가 있으나, 특히 알킬기의 탄소수가 1~4의 것이 적당하다.

본 발명에 있어서 사용되는 루이스산은, 통상의 의미의 루이스산 뿐만이 아니라, 핵염소화 반응중에 루이스산을 형성하거나, 혹은, 루이스산으로서의 기능을 하는 금속 또는 화합물을 포함하는 것으로서 예를 들면 안티몬, 철, 주석, 납, 알루미늄, 몰리브덴, 텔루르 등의 금속, 이들의 할로겐화물, 산화물, 황화물, 카르보닐화합물 등을 들 수 있고, 특히 바람직한 예로서는, 3염화안티몬, 염화 제1철, 염화 제2철, 4염화텔루르, 옥시염화안티몬, 3산화 안티몬, 4산화안티몬, 5산화 안티몬, 산화 제2철, 황화납, 황화 제1철, 황2화철, 몰리브덴헥사카르보닐, 철펜타카르보닐등을 들 수가 있다.

또, 일반식[1]에서 표시되는 페노키사틴 화합물로서 일반식[1]에 있어서의 X_1, X_2, X_3 및 X_4 는 수소원자 전자 흡입성기 또는 전자 공여성기로서, 이들은 각각 동일하거나 또는 상이한 것이어도 된다. 여기서 전자 흡입성기로서는, 염소원자, 브롬원자, 플루오르원자와 같은 할로겐원자 아세틸기와 같은 알카노일기벤조일기와 같은 알로일기, 티트로기, 술폰닐기, 시아노기, 트리플루오로메틸기 등을 들 수가 있고, 전자여공성기로서는, 알킬기, 알콕시기등을 들 수가 있다.

본 발명에 있어서, 루이스산과 페노키사틴 화합물은 단독으로 사용해도 혼합해서 사용해도 된다.

또, 본 발명에 의해서 알킬벤젠의 핵염소화를 행하는데는, 루이스산과 페노키사틴 화합물의 총량으로, 알킬벤젠의 양의 0.001~5.0중량%, 바람직하기는 0.01~1.0중량%의 비율로 촉매를 존재시키고, 반응혼합물의 비점 이하의 온도에서 염소화제를 도입한다. 온도가 너무높을 경우에는, 다염소화물의 생성량이 많아지고, p-염소화물의 수득율이 감소되어 바람직하지 못하다. 한편, 영하 10℃ 이하의 저온에서도 반응은 행할 수 있어, p-염소화물의 선택율은 높아지나, 반응속도가 늦어져서 경제적이 못되므로, 통상은 0~80℃의 온도에서 공업적으로는 20~70℃의 온도로 행하는 것이 적절하다. 이때의 염소화제로서는 염화티오닐, 차아염소산염 등의 관용되고 있는 염소화제를 사용할 수가 있으나, 특히 바람직한 것은 염소가스이다. 이 염소가스를 사용할 경우에는, 감압, 가압의 어느것이라도 되나 통상은 상압에서 행한다.

본 발명에 있어서, 촉매의 활성화는 목적 생성물인 핵염소화물을 예를 들면 증류등에 의해서 분리한 후의 촉매를 함유한 잔류물에 임의의 단계에서 할로겐화수소를 도입해서 처리하므로써 행한다. 여기서 사용하는 할로겐화수소로서는, 플루오르수소, 염화수소, 브롬화수소 등을 들 수 있다. 또, 할로겐화수소의 도입량 및 도입시간에 특히 제한은 없으나, 바람직하기는 20~1000ml/min으로 10분~24시간의 범위이다.

본 발명에 있어서, 핵염소화반응 및 촉매의 활성화를 함께 있어서 용매를 특히 사용할 필요는 없으나, 반응을 원활하게 행할 목적으로 불활성 용매를 사용해도 되고, 원료인 알킬벤젠을 용매로서 사용해도 된다. 또 촉매를 활성화 시킴에 있어서, 염소화 되어야할 알킬벤젠의 잔존하고 있어도 된다.

본 발명에 있어서, 촉매의 활성화에 사용하는 할로겐화수소는, 알킬벤젠의 핵염소화에 있어서 부생하는 염화수소를 사용할 수가 있으므로 매우 경제적이다.

본 발명에 의해서, p-클로로알킬벤젠을 선택성 좋게 반복해서 제조할 수가 있고, m-클로로체 및 폴리클로로체의 생성을 극히 적게할 수가 있다. 또, 촉매를 반복해서 사용할 수 있으므로, 생성 p-클로로알킬벤젠당의 촉매량을 대폭 감소할 수 있을 뿐만이 아니라, 폐액 및 찌꺼기의 양을 경감할 수 있으므로 폐기물 처리의 면에서도 바람직하고, 본 발명의 공업적가치는 극히 높다.

다음에, 실시예에 의해서 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[실시예 1]

교반기, 온도계, 가스취입관 및 환류콘덴서를 구비한 1ℓ 4구 플라스크에, 톨루엔 368g, 3염화안티몬 0.1g 및 2,3,7,8-테트라클로로 페노키사틴 0.14g을, 혼합하여 교반하면서 온도가 50℃가 될 때까지 가열하고, 온도를 50~55℃로 유지하면서 염소가스를 300ml/min의 속도로 도입해서 5시간 반응시켰다. 반응종료 후, 증류해서 톨루엔의 핵염소화물을 분리하고, 촉매를 함유한 잔류물에 새로이 톨루엔을 가해서 재차 염소가스를 도입해서 상기와 마찬가지로 염소화반응을 행하였다. 이와 같이해서 염소화반응을 6회 반복해서 행하였다. 6회째의 반응 혼합물로부터, 톨루엔의 핵염소화물을 분리한 뒤, 촉매를 함유한 잔류물에 교반하면서 염화수소를 100ml/min로 1시간 도입해서 처리하였다. 이어서, 새로이 톨루엔을 가해서 상기와 마찬가지로 염소화 반응을 반복해서 다시 7회, 합계 13회 행하

였다.

생성된 모노클로로톨루엔은 어느회도 o/p비는 0.85~0.87로, 핵염소화물은 확인되지 않았다. 또, 6회째 종류후의 잔류물을 분석한 바, 사용한 2,3,7,8-테트라클로로페노키사틴의 52%가 10-옥시체에 산화되고 있었으나, 염화수소로 처리한 뒤에는 그 80%가 2,3,7,8-테트라클로로페노키사틴으로 되어있는 것을 알았다.

또, 2,3,7,8-테트라클로로페노키사틴의 절대량은, 첫회부터 13회째까지 변화가 없고, 10-옥시체에 산화되는 이외는 분해등의 화학변화를 받고 있지 않는 것이 판명되었다. 7회째의 염소화 반응전에 염화수소 처리를 행하지 않는 이외에는 실시예 1과 같이 해서 톨루엔의 염소화반응을 9회 반복해서 행하였다.

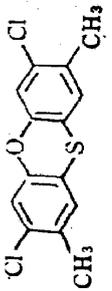
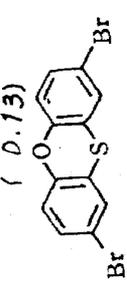
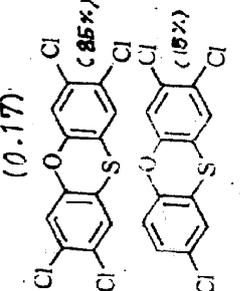
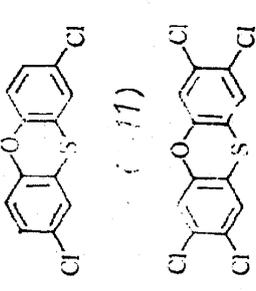
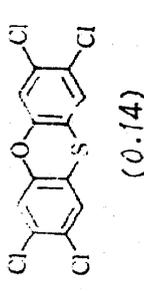
생성된 모노클로로톨루엔의 o/p비는 첫회부터 6회째까지는 0.86으로 변화가 없고 핵염소화물도 확인되지 않았으나, 7회째에서는 o/p비는 1.5이며, 핵염소화물도 다량으로 검출되었다. 또, 9회째 종류후에는, 2,3,7,8-테트라클로로페노키사틴은 10%밖에 존재하지 않고, 나머지는 10-옥시체이었다.

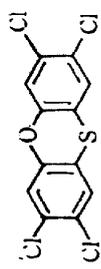
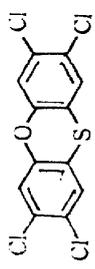
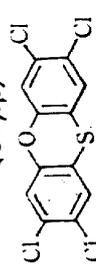
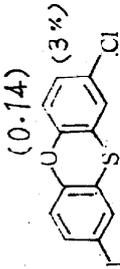
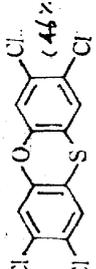
[실시예 2]

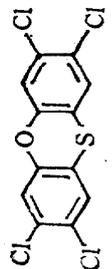
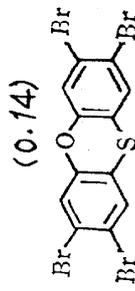
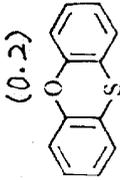
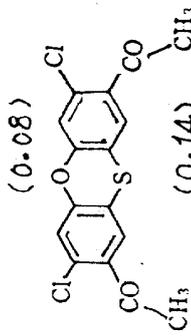
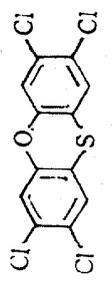
톨루엔의 염소화를 촉매의 종류 및 촉매량을 변화시키는 이외는 실시예 1와 마찬가지로 행하였다. 염화수소처리도 실시예 1와 같이 7회째의 반응을 시작하기 전에 행하였다.

결과를 제1표에 나타낸다.

[제 1 표]

알킬벤젠 계 (량, g)	루이스산 (량, g)	조 축 매 (량, g)	반응온도	O/P 비												
				반			부			회			수			
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1 불루엔 (368)	SbCl ₅ (0.10)		50~5°C	0.85	0.86	0.86	0.86	0.86	0.87	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
2 "	SbCl ₅ (0.10)		40~45°C	0.85	0.86	0.86	0.86	0.86	0.87	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.87	0.86
3 "	SbCl ₅ (0.10)		40~45°C	0.81	0.80	0.81	0.81	0.81	0.82	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81
4 "	SbCl ₅ (0.10)		50~5°C	0.84	0.86	0.85	0.86	0.86	0.87	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
	SbCl ₅ (0.10)		50~5°C	0.85	0.84	0.86	0.86	0.86	0.87	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86

6	"	SbCl ₅ (0.05)		50~5°C	0.85	0.86	0.84	0.86	0.85	0.86	0.87	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
			(0.14)														
7	"	FeCl ₃ (0.07)		50~5°C	0.89	0.90	0.91	0.90	0.92	0.89	0.89	0.90	0.90	0.89	0.90	0.89	0.90
			(0.14)														
8	"	Fe (0.02)		50~5°C	0.89	0.89	0.90	0.91	0.90	0.91	0.89	0.89	0.90	0.89	0.90	0.89	0.90
			(0.14)														
9	"	SbCl ₅ (0.10)		50~5°C	0.86	0.85	0.86	0.85	0.86	0.86	0.87	0.85	0.84	0.85	0.85	0.86	0.85
			(0.14)														
10	"	SbOCl ₃ (0.07)		50~5°C	0.86	0.85	0.85	0.86	0.87	0.86	0.87	0.86	0.85	0.86	0.85	0.86	0.85
			(0.14)														

11	"	Sb ₂ O ₃ (0.06)		50~5°C	0.85	0.86	0.87	0.85	0.86	0.87	0.86	0.87	0.85	0.87	0.85	0.86
12	"	SbCl ₃ (0.09)		40~45°C	0.86	0.85	0.87	0.85	0.86	0.87	0.86	0.85	0.87	0.86	0.87	0.86
13	"	CbCl ₃ (0.09)		50~5°C	1.01	0.87	0.86	0.85	0.86	0.37	0.85	0.86	0.87	0.85	0.86	0.86
14	"	SbCl ₃ (0.1)		30~35°C	0.92	0.94	0.95	0.93	0.92	0.96	0.92	0.93	0.94	0.92	0.93	0.94
15	"	AlCl ₃ (0.11)		30~35°C	0.92	0.93	0.91	0.93	0.94	0.92	0.95	0.91	0.92	0.91	0.92	0.93

[실시예 3]

톨루엔 368g의 대신에 에틸벤젠 424g을 혼합하는 이외는 실시예 1과 같이해서, 13회 반복하여 에틸벤젠의 염소화반응을 행하였다. 7회째의 반응을 행하기 전에 실시예 1과 같이 잔류물의 염화수소처리를 행하였다.

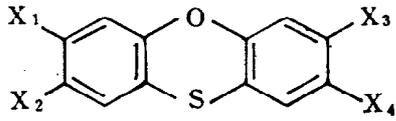
생성된 모노클로로에틸벤젠은 어느회도 O/P비는 0.60-0.64로, 핵염소화물은 확인되지 않았다.

[실시예 4]

톨루엔 368g의 대신에 큐멘 480g을 혼합하는 이외는 실시예 1과 같이해서, 13회 반복해서 큐멘의 염소화를 행하였다. 7회째의 반응을 행하기 전에 실시예 1과 같이 잔류물의 염화수소처리를 행하였다. 생성된 모노클로로 큐멘은 어느회도 O/P비는 0.45-0.48이며, 핵염소화물은 확인할 수 없었다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

알킬벤젠을 루이스산 및 일반식



(식중의 X_1, X_2, X_3 및 X_4 는 각각 동일하거나 혹은 상이한 수소원자, 전자흡인성기 또는 전자공여성기를 나타낸다)으로 표시되는 페노키사틴화합물로 된 촉매의 존재하에 핵염소화 하고, 이어서 목적생성물인 핵염소화물을 분리하고, 촉매를 함유하는 잔류물에 새로이 알킬벤젠을 가해서 핵염소화를 행하므로써 알킬벤젠의 핵염소화물을 연속적으로 제조하는 임의의 단계에서 상기 촉매를 함유한 잔류물에 할로겐화수소를 도입공정을 포함한 것을 특징으로 하는 알킬벤젠의 핵 염소화의 제조방법.