

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C07C 51/02

(11) 공개번호 특2000-0057793
(43) 공개일자 2000년09월25일

(21) 출원번호	10-2000-0003077
(22) 출원일자	2000년01월22일
(30) 우선권 주장	99102286.4 1999년02월09일 EP0(EP)
(71) 출원인	론자 아게 토마스 케플러, 자비네 루츠
(72) 발명자	스위스 체하-3945 감펠/발리스 힐트브란트슈테판
	스위스체하-3930비스프베레트슈트라쎄8아 한젤만파울
(74) 대리인	스위스체하-3902브리크글리스홀쯔아크라25 이윤민, 이철

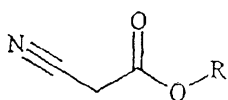
심사청구 : 없음

(54) 시아노아세틱 에스테르의 제조방법

요약

하기 화학식 1 을 갖는 시아노아세틱 에스테르는 알칼리금속 시아노아세테이트와 그에 상응하는 하기 화학식 2 의 할라이드를 상-전이 촉매 존재하에 수성상/유기상 2-상계내에서 반응시킴으로써 제조한다:

화학식 1



(식 중, R 은 C₁₋₁₀-알킬, C₃₋₁₀-알케닐 또는 아릴-C₁₋₄-알킬이다),

화학식 2

R - X

(식 중, X는 염소, 브롬 또는 요오드이다).

명세서

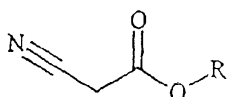
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하기 화학식 1 을 갖는 시아노아세틱 에스테르의 제조방법에 관한 것이다:

[화학식 1]



(식 중, R 은 C₁₋₁₀-알킬, C₃₋₁₀-알케닐 또는 아릴-C₁₋₄-알킬이다).

이하에서, C₁₋₁₀-알킬은 1 내지 10 개의 탄소원자를 갖는 임의의 직쇄 또는 측쇄의 일차, 이차 또는 삼차 알킬기로서 특히, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 또는 데실과 같은 알킬기로 이해되어야 한다.

C₃₋₁₀-알케닐은 3 내지 10 개의 탄소 원자와 하나 이상의 C=C 이중결합을 갖는 상응하는 기로 이해되어야 하는데, 여기서 이중결합은 하나 이상의 포화 탄소원자에 의해 자유 원자가로부터 분리된 것이 유리하다.

이것들은 특히 알릴, 메탈릴, 2-부테닐 (크로틸), 3-부테닐 등을 포함한다.

아릴-C₁₋₄-알킬은 특히 예컨대 벤질, 페네틸 또는 3-페닐프로필과 같이 페닐치환된 C₁₋₄-알킬기로서 이해되어야 하는데, 여기서 페닐기는 또한 예컨대 C₁₋₄-알킬, C₁₋₄-알콕시 또는 할로겐 같은 하나 이상의 동일 또는 상이한 치환체들을 가질 수 있다.

시아노아세틱 에스테르 합성을 위한 종래의 방법은 수용액내에서 소듐 아세테이트를 시안화시킨 후, 적절한 알콜로 산-촉매 에스테르화를 행하고, 생성되는 물은 공비증류로 제거하는 것이다. 이러한 2 단계 방법의 불가결한 단점은 이어지는 에스테르화가 사실상 물이 없는 조건하에서만 가능하기 때문에, 시안화 과정 후 물을 제거시켜야 한다는 점이다. 공업적 규모에서는 통상 물을 증발시킴으로써 수행한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

중간체로서 생성되는 소듐 시아노아세테이트는 한층 더 수용성이 강하므로, 용매로서 물 속에서 에스테르화하는 방법이 바람직하다.

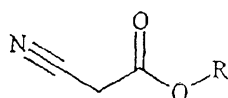
따라서, 시안화 후에 얻어지는 소듐 시아노아세테이트의 수용액을 바로 에스테르화할 수 있는 방법을 개발하는 것이 본 발명의 목적이었다.

본 발명에 의하면, 이러한 목적은 특허청구범위 중 제 1 항의 방법에 의해 달성된다.

발명의 구성 및 작용

다음 화학식 1 을 갖는 시아노아세틱 에스테르는 알칼리금속 시아노아세테이트를 화학식 2 의 할라이드와 상-전이 촉매 존재하에 수성상/유기상 2-상계내에서 반응시킴으로써 제조할 수 있다는 것을 발견하였다:

[화학식 1]



(식 중, R 은 C₁₋₁₀-알킬, C₃₋₁₀-알케닐 또는 아릴-C₁₋₄-알킬이다),

[화학식 2]

R - X

(식 중, R 은 상기 정의한 대로이며, X 는 염소, 브롬 또는 요오드이다).

사용되는 유기상은 할라이드 (2) 그 자체 또는 유기용매와의 혼합물 내일 수 있다.

바람직하게 사용되는 알칼리 금속 시아노아세테이트는 소듐 시아노아세테이트이다.

소듐 시아노아세테이트는 특히 소듐 클로로아세테이트를 소듐 시아나이드와 반응시켜 얻어지는 수용액의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

X 는 염소나 브롬이 바람직하다.

바람직하게 사용되는 상-전이 촉매는 4차 암모늄 염이다. 특히 바람직한 4 차 암모늄 염은 테트라-n-C₄₋₁₀-알킬암모늄, 벤질트리-n-C₁₋₈-알킬암모늄 또는 메틸트리-n-C₄₋₁₀-알킬암모늄 할라이드, 특히 클로라이드와 브로마이드이다.

유기상 내에서 용매로서 3 차 부틸 메틸 에테르 또는 클로로벤젠을 사용하는 것이 또한 바람직하다.

하기 실시예들은 본 발명에 따른 방법의 실행을 제한없이 보여주고 있다. 모든 반응은 약 250 ml 의 내부 부피를 가진 오토클레이브 안에서 수행하였다. 수득율은 내부 표준물질을 이용하여 가스 크로마토그래피로 결정하였다.

실시예 1

메틸 시아노아세테이트

3 차 부틸 메틸 에테르/물 2:1 의 15 ml 내 시아노아세트산 1.70 g (0.02 mol), 수산화나트륨 0.8 g (0.2 mol) 및 테트라부틸암모늄 브로마이드 0.64 g (2.0 mmol) 의 혼합물에 메틸 클로라이드 10.0 g (9.9 당량, 0.20 mol)을 넣었다. 반응 혼합물을 30 분 동안에 100 °C (기름 배쓰 온도 110 °C) 의 내부온도까지 가열했으며, 그동안 오토클레이브내의 압력은 4 에서 10 바아로 증가하였다. 100 °C 에서 3.5 시간 지난 후, 오토클레이브를 냉각시키고 증기를 배출했다. 1 M 수산화나트륨 수용액 3.10 g 을 이용하여, 수성상의 pH 를 2.9 에서 5.9 로 조정했으며, 유기상은 분리시켰고, 수성상은 3 차 부틸 메틸 에테르 (2 x 6 ml) 로 추출하였다. 합해진 유기상은 소듐 설페이트로 건조시키고, 디메틸 숙시네이트 (내부 표준물질로서) 를 혼합하였으며, 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 메틸 시아노아세테이트 1.36 g (68 %) 을 얻었다.

비교예 1

메틸 시아노아세테이트

테트라부틸암모늄 브로마이드의 첨가없이, 실시예 1 에 기술된 방법을 반복하였다. 메틸 시아노아세테이트의 수득율은 겨우 13 % 였다.

실시예 2

에틸 시아노아세테이트

클로로벤젠/물 (2:1) 15 ml 내의 시아노아세트산 1.70 g (0.02 mol), 수산화나트륨 0.8 g (0.02 mol), 에틸 브로마이드 10.90 g (0.10 mol, 5 당량) 및 테트라부틸암모늄 브로마이드 0.64 g (2.0 mmol) 의 혼합물을 30 분 동안에 100 °C 의 내부온도까지 가열하고, 3.5 시간 동안 100 °C 에서 교반하였다 (기름 배쓰 온도 110 °C) . 그 다음 반응혼합물을 냉각하였으며, 상을 분리하고 수성상 (pH = 6.85) 은 3 차 부틸 메틸 에테르 (2 x 5 ml) 로 추출하였다. 합해진 유기상은 소듐 설페이트로 건조시키고, 디메틸 속시네이트 (내부 표준물질로서) 를 섞었으며, 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 에틸 시아노아세테이트 1.46 g (65 %) 을 얻었다.

실시예 3

벤질 시아노아세테이트

3 차 부틸 메틸 에테르/물 (v:v = 2:1) 15 ml 내의 시아노아세트산 1.7 g (0.02 mol), 수산화나트륨 0.8 g (0.02 mol), 벤질 클로라이드 7.60 g (0.06 mol, 3 당량) 및 테트라부틸암모늄 브로마이드 0.64 g (2.0 mmol) 의 혼합물을 3 시간 동안 100 °C 에서 교반하였다 (기름 배쓰 온도 110 °C) . 그 다음 1 M 수산화나트륨 수용액 3.15 g 을 이용하여, 수성상의 pH 를 0.2 에서 6.3 으로 조정했으며, 유기상을 분리제거하였고, 수성상은 3 차 부틸 메틸 에테르 (2 x 5 ml) 로 추출하였다. 합해진 유기상은 소듐 설페이트로 건조시키고, 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 벤질 시아노아세테이트 2.45 g (70 %) 을 얻었다.

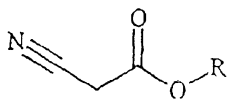
발명의 효과

본 발명의 시아노아세틱 에스테르 합성방법으로서, 기존 방법의 단점인 시안화 과정 후 물을 제거하는 과정없이, 시안화 후에 얻어지는 소듐 아세테이트 수용액을 바로 에스테르화할 수 있었다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

알칼리금속 시아노아세테이트를 하기 화학식 2 의 할라이드와 상-전이 촉매 존재하에 수성상/유기상 2-상계내에서 반응시키는 것을 특징으로 하는, 하기 화학식 1 의 시아노아세틱 에스테르의 제조방법:

[화학식 1]



(식 중, R 은 C₁₋₁₀-알킬, C₃₋₁₀-알케닐 또는 아릴-C₁₋₄-알킬이다),

[화학식 2]

R - X

(식 중, R 은 상기 정의한 대로이며, X 는 염소, 브롬 또는 요오드이다).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 사용하는 알칼리 금속 시아노아세테이트가 소듐 시아노아세테이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 소듐 시아노아세테이트는 소듐 클로로아세테이트와 소듐 시아나이드의 반응에서 얻어지는 수용액의 형태로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항의 어느 한 항에 있어서, X 가 염소 또는 브롬인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항의 어느 한 항에 있어서, 사용하는 상-전이 촉매가 4 차 암모늄 염인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 사용하는 4 차 암모늄 염이 테트라-n-C₄₋₁₀-알킬암모늄, 벤질트리-n-C₁₋₈-알킬암모늄 또는 메틸트리-n-C₄₋₁₀-알킬암모늄 할라이드, 바람직하게는 클로라이드와 브로마이드인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항의 어느 한 항에 있어서, 유기상이 용매로서 3 차 부틸 메틸 에테르 또는 클로로벤

젠을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.