(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 47/55

(45) 공고일자 1999년08월02일
(11) 등록번호 10-0214900
(24) 등록일자 1999년05월20일

(21) 출원번호 10-1992-0012592
(22) 출원일자 1992년07월15일
(65) 공개번호 특1993-0002295
(43) 공개일자 1993년02월22일

(30) 우선권주장 P4123461.8 1991년07월16일 독일(DE)
(73) 특허권자 훽스트 악티엔게젤샤프트
독일연방공화국 데-6230 프랑크푸르트 암 마인 80 브뤼닝스트라세 50
(72) 발명자 테오도르 파펜푸스
독일연방공화국 데-6000 프랑크푸르트 암 마인 하인리히-블라이허-스트라세40
앙드레아스 칸쉬크-콘라드젠
독일연방공화국 데-6084 게른샤임/라인트로파우어 스트라세 7베
(74) 대리인 김창세, 장성구, 김영

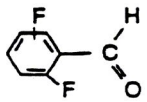
심사관 : 이승실

(54) 디플루오로벤즈알데하이드의 제조방법

요약

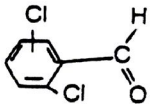
본 발명은 약 160℃ 내지 약 250℃ 의 온도에서 촉매로서 하기 일반식(3)의 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르의 존재하에 극성 비양성자성 용매중에서 하기 일반식(2)의 디클로로벤즈알데하이드를 알칼리 금속 불푸오르화물과 반응시킴으로써 높은 수율로 하기 일반식(1)의 디플루오로벤즈알데하이드를 제조하는 방법에 관한 것이다 :

[일반식 1]



(1)

[일반식 2]



(2)

[일반식 3]

$$RO-(CH_2-CH_2-O)_n-R \qquad (3)$$

상기식에서, 제2불소 원자는 4 또는 6 위치에 존재하고, 제2염소 원자는 4 또는 6위치에 존재하며, R은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필 그룹이고, n은 1 내지 약 50이다.

명세서

[발명의 명칭]

디플루오로벤즈알데하이드의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르의 존재하에 극성 비양성자성 용매중에서 상응하는 디클로로벤즈알데하이드를 알칼리금속 불소화물과 반응시켜 높은 수율로 2,4- 및 2,6- 디플루오로벤즈알데하이드를 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다. 디플루오로벤즈알데하이드는 약제 및 농작물 보호 물질 제조의 중요한 전구체이다.

독일 특허 제 3,637,156호에는 2,4-디클로로벤즈알데하이드를 210 내지 215℃의 온도에서 15시간에 걸쳐 이론치의 68% 수율로 설폴란중의 불소화칼륨을 사용하여 제조할 수 있다고 기재되어 있다. 2,4-디클로로벤즈알데하이드 대 설폴란의 중량비는 상기 특허에서 1 : 5.7 이며, 이 비는 만족스럽지 못한 공간-시간 수율을 생성한다.

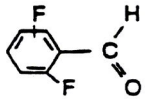
또한, 유럽 특허 제 289,942호에는 용매의 부재하에 테트라페닐포스포늄 브롬화물 및 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 사용하여 4-클로로벤즈알데하이드와 불소화칼륨의 반응에 의해 4-플루오로벤즈알데하이드를 이론치의 60% 수율로 제조함이 기재되어 있다. 테트라페닐포스포늄 브롬화물 부재하의 반응은

4-플루오로벤즈알데하이드를 형성시키지 못한다. 이러한 공지된 공정의 단점은 값이 비싼 테트라페닐포스포늄 브롬화물을 사용한다는 것이다.

따라서 상기 언급된 디플루오로벤즈알데하이드를 산업적으로 보다 편리하게 제조하는 공정에 상당한 관심이 쏠리고 있다.

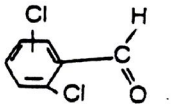
하기 일반식(1)의 디플루오로벤즈알데하이드는 약 160℃ 내지 약 250℃, 바람직하게는 약 200℃ 내지 약 230℃의 온도에서 촉매로서 하기 일반식(3)의 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르의 존재하에 극성 비양성자성 용매내에서 하기 일반식(2)의 디클로로벤즈알데하이드를 알칼리 금속 불소화물과 반응시킴으로써 높은 수율로 제조하는 것이 유리하다고 놀랍게도 밝혀졌다 :

[일반식 1]



(1)

[일반식 2]



(2)

[일반식 3]

$$RO-(CH_2-CH_2-O)_n-R \qquad (3)$$

상기식에서, 제2불소 원자는 4 또는 6 위치에 존재하고, 제2염소 원자는 4 또는 6위치에 존재하며, R은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필 그룹이고, n은 1 내지 약 50이다.

실례로서 언급될 수도 있는 개개의 에틸렌 글리콜 디알킬(C_1-C_3)에테르는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 250, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 500, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 1000 및 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 2000이다(주어진 숫자는 평균 분자량을 나타낸다).

사용할 수 있는 알칼리금속 불소화물은 불소화나트륨, 불소화칼륨, 불소화비듐 또는 불소화세슘, 또는 이들의 배합물이다. 특히 불소화칼륨, 불소화비듐 또는 불소화세슘, 또는 이들의 배합물이 적합하다.

적합한 극성 비양성자성 용매는, 예를들면 디페닐설폰, 테트라메틸렌 설폰, 디메틸 설폭사이드, 테트라메틸렌 설폭사이드, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 또는 N-메틸피롤리돈, 또는 이들의 혼합물이다.

언급된 일반식(2)의 사용된 출발 화합물은 2,4- 또는 2,6-디클로로벤즈알데하이드이다.

정량비에 관한한, 1mol 의 2,4- 또는 2,6-디클로로벤즈알데하이드를 약 0.8 내지 약 1.6mol, 바람직하게는 약 1.0mol 내지 약 1.4mol 의 알칼리금속 불소화물과 반응시키는 것이 편리하다.

촉매로서 제공되는 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르는 사용된 디클로로벤즈알데하이드 1mol을 기준으로 약 10 내지 약 50g 의 양으로 사용하는 것이 편리하다.

반응 현탁액을 전체 반응을 통해 충분히 혼합하여 본 발명의 공정을 수행하는 것이 중요하다.

본 발명에 따른 공정은 일반적으로 대기압에서 수행한다. 그러나, 과압 또는 감압도 사용할 수 있다. 사용된 극성 비양성자성 용매의 비점에 따라, 과압을 사용하는 것이 유리할 수도 있다.

하기 실시예들은 본 발명을 제한하지 않으면서 예시하기 위해 제공되어 있다.

[실시예 1]

334g(5.76mol)의 불소화칼륨을 960g의 설폴란에 현탁시킨다. 420g(2.4mol)의 2,4-디클로로벤즈알데하이드 및 60g(0.3mol)의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 현탁액에 가한다. 이어서 혼합물을 격렬하게 교반하면서 질소하에 220℃에서 13시간동안 가열한다. 이어서 220℃/10mmHg 이하에서 휘발성인 모든 구성 물질을 반응 현탁액으로부터 증류시키고, 그 결과로서 기체 크로마토그라피 분석에 따라 254.6g(이론치의 74.7%)의 2,4-디플루오로벤즈알데하이드 및 36.2g(이론치의 9.5%)의 클로로플루오로벤즈알데하이드를 함유한 312.4g 의 조 증류물을 수득한다.

후속 부분 분리법에 의해 245.9g(이론치의 72.2%)의 2,4-디플루오로벤즈알데하이드를 수득한다.

반응을 960g의 설폴란 대신 1120g의 디페닐 설폰을 사용하여 실시예 1에 기재된 나머지 절차에 따라 수행하는 경우, 실질적으로 동일한 결과가 수득된다.

[실시예 2]

테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 대신 60g(0.24mol)의 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 250을 사용하여 실시예 1의 공정을 수행한다. 이러한 경우, 기체 크로마토그라피 분석에 따라 252.6g(이론치의 74%)의 2,4-디플루오로니트로벤젠 및 33.4g(이론치의 8.8%)의 클로로플루오로벤즈알데하이드를 함유한 388.7g의 조 증류물이 수득된다.

960g의 설폴란 대신 1120g의 디페닐 설폰을 사용하고, 나머지 절차를 제시된 바와 같이 수행하는 경우,

실질적으로 동일한 결과가 수득된다.

[실시예 3]

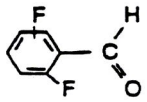
테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 대신 60g(0.06mol)의 폴리에틸렌 클리콜 디메틸 에테르 1000을 사용하여 실시예 1의 공정을 수행한다. 기체 크로마토그라피 분석에 따라 240.3g(이론치의 70.5%)의 2,4-디플루오로벤즈알데하이드 및 19.8g(이론치의 5.2%)의 클로로플루오로벤즈알데하이드를 함유한 314.9g의 조 증류물이 수득된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

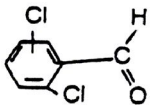
약 160℃ 내지 약 250℃ 의 온도에서 촉매로서 하기 일반식(3)의 에틸렌 클리콜 디알킬 에테르의 존재하에 극성 비양성자성 용매중에서 하기 일반식(2)의 디클로로벤즈알데하이드를 알칼리 금속 불소화물과 반응시킴을 포함하는, 높은 수율로 하기 일반식(1)의 디플루오로벤즈알데하이드를 제조하는 방법 :

[일반식 1]



(1)

[일반식 2]



(2)

[일반식 3]

$$RO-(CH_2-CH_2-O)_n-R \qquad (3)$$

상기식에서, 제2불소 원자는 4 또는 6 위치에 존재하고, 제2염소 원자는 4 또는 6위치에 존재하며, R은 메틸, 에틸, 프로필 또는 이소프로필 그룹이고, n은 1 내지 약 50이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응을 약 200℃ 내지 약 230℃의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응을 불소화나트륨, 불소화칼륨, 불소화루비듐 또는 불소화세슘, 또는 이들의 배합물을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 방응을 불소화칼륨, 불소화루비듐 또는 불소화세, 또는 이들의 배합물을 사용하여 수행하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, 사용한 극성 비양성자성 용매가 테트라메틸렌 설폰, 디메틸 설폭사이드, 테트라메틸렌 설폭사이드, 디페닐 설폰, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 또는 N-메틸피롤리돈, 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응을 촉매로서 테트라메틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 250, 폴리에틸렌 클리콜 디메틸 에테르 500, 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 1000 또는 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 2000(숫자는 평균 분자량을 나타냄)의 존재하에 수행하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, 반응 현탁액을 전체 반응시 충분히 혼합하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제4항중 어느 한 항에 있어서, 대기압, 과압 또는 감압을 사용하는 방법.