

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C07D 241/44

(45) 공고일자 1991년06월24일
(11) 공고번호 특1991-0004174

(21) 출원번호	특1984-0002769	(65) 공개번호	특1984-0009301
(22) 출원일자	1984년05월21일	(43) 공개일자	1984년12월26일
(30) 우선권주장	90771 1983년05월25일 일본(JP)		
(71) 출원인	닛폰 가야꾸 가부시끼가이사 사까노 쓰네까즈 일본국 도오쿄오도 지요다꾸 후지미 1쵸오메 11-2		

(72) 발명자 이시꾸라 쓰까사
일본국 사이따마켄 아게오시 까미 1043
(74) 대리인 장용식

심사관 : 김의박 (책자공보 제2339호)

(54) 2-퀴녹살리놀의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

2-퀴녹살리놀의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 다음 일반식(I)을 갖는, 유리상태의 2-퀴녹살리놀 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 이 방법은 다음 일반식(II)을 갖는 유리상태의 2-퀴녹살리놀-4-옥사이드 화합물을 래니족매와, 알카리금속이나 알카리토금속의 수산화물, 또는 수산화암모늄의 존재하에, 히드라진으로 환원시키는 것이다.

[일반식 1]



상기식 모두에서, R은 수소, 할로겐 또는 트리플로로메틸기이다.

2-퀴녹살리놀은 약품과 농화학제제에 유용한 중간체로서 대단히 유용하다.

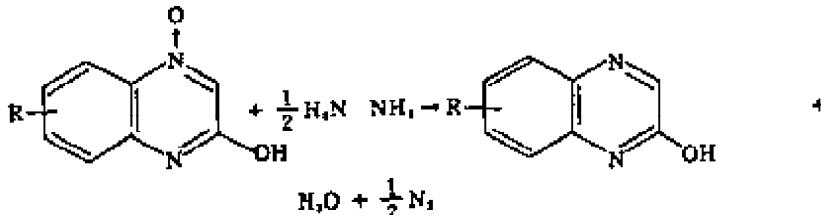
환원에 의하여 일반식(I)의 2-퀴녹살리놀-4-옥사이드 화합물로부터 일반식(II)의 2-퀴녹살리놀 화합물을 제조하는 방법중 몇 개는 다음과 같이 알려져 있다.

"화학초록"(Vol. 61, 4352b, 1964)에는 환원을 트리페닐포스핀에 의하여 180°C에서 수행한다고 되어 있다. 이 방법은 고가의 시약(트리페닐포스핀)이 사용되고 이 반응이 고온에서 수행된다는 점에서 공업적으로 불리하다. 일본 특허공개공보 제37791/1975는 2-퀴녹살리놀-4-옥사이드 화합물의 환원을 철, 아연, 주석 트리페닐포스핀, 아비산나트륨, 황화암모늄 또는 아이티온산나트륨과 함께 산의 존재하에 수행하는 방법을 기재하고 있다. 이 방법에서는 2-퀴녹살리놀-4-옥사이드 화합물이 산성조건 하에서 불안정하기 때문에 목적화합물이 대단히 낮은 수율로 생성된다. 일본 특허공개공보 제49873/1982에는 2-퀴녹살리놀-4-옥사이드 화합물의 환원을 알카리수용액내에서 아연, 철, 또는 주석에 의하여 수행하는 방법이 기재되어 있다. 이 방법에서는 부산물인 금속산화물로부터 목적화합물을 분리하는 단계와 분리된 금속산화물을 후처리하는 단계등 고가의 단계가 요구되고, 목적화합물의 수

율이 대단히 낮아서 75 내지 78% 정도이다. 따라서 이 방법은 공업적으로 불리하다. 일본 특허공개 공보 제188757/1982는 2-퀴녹살리놀-4-옥사이드 화합물의 환원을 알카리수용액내에서 수소화붕소나트륨에 의하여 수행하는 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 고가의 시약(수소화붕소나트륨)이 사용된다는 점에서 공업적으로 불리하다. 일본 특허공개공보 제197270/1982는 2-퀴녹살리놀-4-옥사이드 화합물의 환원을 알카리수용액내에서 아황산이나 아황산염에 의하여 수행하는 것을 기술하고 있다. 이 방법도 역시 과량으로 사용된 아황산염 화합물을 반응후에 후처리하여야 하는 대단히 고가인 단계를 요구하며, 목적화합물의 수율이 72 내지 86% 정도로 대단히 낮다는 점에서 공업적으로 불리하다.

본 발명자는 가격이 저렴하고, 종래방법에 연관된 결점을 갖지 않는 2-퀴녹살리놀-4-옥사이드화합물로부터 2-퀴녹살리놀 화합물을 제조하는 방법을 발견하고자 연구하였는바, 2-퀴녹살리놀-4-옥사이드 화합물을 래니촉매와, 알칼리금속이나 알카리토금속의 수산화물이나 수산화암모늄의 존재하에 히드라진으로 환원시키면 2-퀴녹살리놀 화합물을 높은 수율로 얻을 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이와같은 발견을 근거로 한 것이다.

본 발명의 반응은 다음과 같이 진행한다.



상기식에서 R은 위에서 정의한 바와 같다.

본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에서 사용될 알카리금속과 알카리토금속의 수산화물을 예로서 열거하면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리티움, 수산화칼슘, 수산화바륨, 수산화마그네슘 또는 이들의 혼합물이 있다. 이들 화합물중 수산화나트륨과 수산화칼륨이 특히 바람직하다. 수산화암모늄도 역시 사용될 수 있다.

수산화물은 사용된 용제의 양을 기준으로 1 내지 20중량%, 바람직하게는 3 내지 15중량%의 양으로 사용된다.

본 발명에서 사용된 래니촉매의 실례로는 니켈, 코발트, 동, 철, 팔라듐 및 이들의 혼합물과 같은 금속과 소량의 크로미움, 올리브덴, 납, 망간, 카드뮴등과 이들과의 혼합물등이 있다.

이들 촉매중 래니닉켈과 래니코발트촉매가 특히 바람직하다. 이들 래니촉매는 아황산염, 산성아황산염, 아황산, 황화나트륨, 황화수소, 황화물 및 티올과 같은 유황화합물의 수용액에 이들을 침지시킴으로써 사용할 수 있다.

목적화합물의 수율 및 질과 사용될 촉매의 양의 관점에서 산성아황산염 수용액으로 처리한 래니닉켈 촉매가 특히 바람직하다. 산성아황산염으로서는 산성아황산나트륨이나 산성아황산칼륨이 사용된다. 촉매는 출발물인 2-퀴녹살리놀-4-옥사이드화합물의 양을 기준으로 0.1 내지 10중량%의 양으로 사용된다.

일반적으로 히드라진은 수화물의 형태로 이론적인 양의 1.0내지 2.0배의 양으로 사용된다. 물은 반응용제로서 바람직하지만 물과 유기용제의 혼합물도 역시 사용될 수 있다. 출발물에 존재하는 아세트산염, 시안산염, 탄산염등은 본 발명 반응의 수행을 방해하지 않는다. 반응온도는 0 내지 100°C 범위의 온도, 바람직하게는 40 내지 80°C 범위의 온도이다. 반응시간은 촉매의 형태, 반응온도등에 따라서 변하지만 일반적으로 10분 내지 12시간이다.

반응완결후 과산화수소나 활성탄과 같은 산화제로 반응혼합물을 처리하여 과다하게 환원된 부산물을 산화시킴으로써 목적 화합물을 얻을 수 있다.

반응이 완결된 후 반응혼합물로부터 촉매를 제거하고, 염산과 황산과 같은 산으로 2-퀴녹살리놀 화합물을 함유하는 알칼리 수용액을 중화시켜 목적 화합물을 결정으로서 얻는다.

다음의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것으로 본 발명을 제한시키기 위한 것은 아니다.

[실시예 1]

수성래니닉켈 페이스트(0.5g의 금속닉켈을 함유)와 5.0g의 80% 히드라진 하이드레이트 수용액 5.0g을 2-퀴녹살리놀-4-옥사이드 16.2g과 8g의 수산화나트륨을 함유하는 200g의 수용액에 40 내지 50°C의 온도에서 가하고, 생성되는 혼합물을 40 내지 70°C에서 5시간동안 교반하고, 이로써 환원반응을 종결시켰다. 다음에 촉매를 여과로 회수하고, 50 내지 60°C의 온도에서 여액에 35% 염산을 적가하여 pH를 4로 조정하였다. 침전된 결정을 여과로 수집하고, 물로 세척 건조하여 융점이 268°C인 2-퀴녹살리놀 13.4g(수율 92%)를 얻었다.

[실시예 2]

수성래니닉켈 페이스트(0.5g의 금속닉켈을 함유)와 5.0g의 80% 히드라진 하이드레이트수용액을, 40 내지 50°C에서 19.7g의 6-클로로-2-퀴녹살리놀-4-옥사이드와 8g의 수산화나트륨을 함유하는 수용액 200g에 적가하고, 생성되는 혼합물을 5시간 동안 40 내지 70°C에서 교반하고, 이로써 환원반응을 종결시켰다. 다음에 촉매를 여과로 수집하고, 50 내지 60°C에서 여액에 35% 염산을 적가하여 pH를 4로 조정하였다. 침전된 결정을 여과로 수집하고, 물로 세척하고 건조시켜 300°C 이상의 융점을 갖는 6-

클로로-2-퀴녹살리놀 16.2g(수율 90%)을 얻었다.

상기한 바와 유사한 방법으로 반응을 수행한후에 50 내지 60°C에서 반응혼합물에 35% 과산화수소수 용액 3.0g을 가하고 이 용액을 20분간 처리하였다. 다음에 여과로 촉매를 제거하고, 상기한 바에 유사한 방법으로 여액을 처리하여 6-클로로-2-퀴녹살리놀 16.8g(수율 93%)을 얻었다.

상기한 바에 유사한 방법으로 반응을 수행한후에 50°C에서 반응혼합물에 2g의 활성탄을 가하고, 이 용액을 20분간 처리하였다. 다음 촉매와 활성탄을 제거하고, 35% 염산을 가하여 여액의 pH를 4로 조정하여 16.6g(수율 92%)의 6-클로로-2-퀴녹살리놀을 얻었다.

[실시예 3]

수성래니Nickel 페이스트(50g의 금속Nickel을 함유)를 200g의 물에 교반하면서 혼탁시키고, 50g의 15% 산성 아황산나트륨 수용액을 적가하였다. 이 혼합물을 20 내지 30°C에서 1시간동안 교반하여 처리된 촉매(I)를 얻었다.

처리된 촉매(I)(0.3g의 금속Nickel을 함유)과 80% 히드라진 하이드레이트 수용액 4.0g을 19.7g의 6-클로로-2-퀴녹살리논-4-옥사이드와 28g의 수산화칼륨을 함유하는 수용액 240g에 40 내지 50°C에서 적가하고, 이 반응을 40 내지 80°C에서 5시간동안 수행하였다. 촉매가 제거된후 여액을 산성화시켜서 17.3g(수율 96%)의 6-클로로-2-퀴녹살리놀을 얻었다.

[실시예 4]

처리된 촉매(I)(0.3g의 금속Nickel함유)과 4.0g의 80% 히드라진 하이드레이트 수용액을, 40 내지 50°C에서 23.0g의 6-트리플로로메틸-2-퀴녹살리놀-4-옥사이드와 8g의 수산화나트륨을 함유하는 수용액 300g에 적가하고, 반응을 40 내지 80°C에서 5시간동안 수행하였다. 촉매를 여과로 제거하고 여액을 산성화시켜 260°C의 융점을 갖는 6-트리플로로메틸-2-퀴녹살리놀 20.1g(수율 94%)을 얻었다.

[실시예 5]

래니Nickel 페이스트대신에 수성래니코발트페이스트(0.5g의 금속코발트함유)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2의 과정을 반복하였다. 15.7g(수율 87%)의 6-클로로-2-퀴녹살리놀을 얻었다. (과산화수소처리와 활성탄 처리는 수행하지 않았다)

[실시예 6]

수산화칼륨대신에 수산화마그네슘 29g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3의 과정을 반복하였다. 15.8g(수율 88%)의 6-클로로-2-퀴녹살리놀을 얻었다.

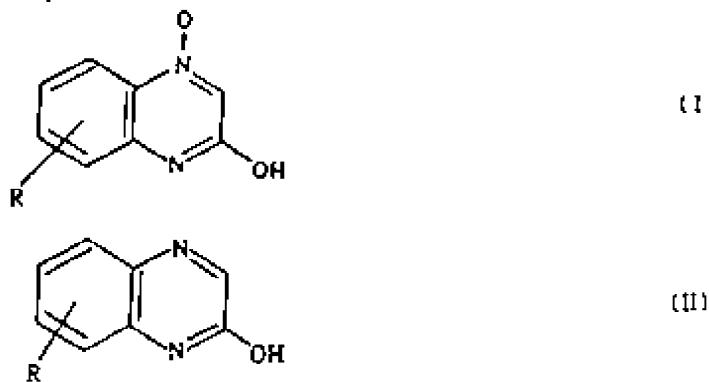
[실시예 7]

수산화칼륨대신에 29% 수산화암모늄 수용액 60.3g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3의 과정을 반복하였다. 16.0g(수율 89%)의 6-클로로-2-퀴녹살리놀을 얻었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음 일반식(I)을 갖는 유리상태의 2-퀴녹살리논-4-옥사이드 화합물을 래니촉매와, 알카리금속이나 알카리토금속의 수산화물이나 수산화암모늄의 존재하에 히드라진에 의하여 환원시키는 것을 특징으로 하여, 다음 일반식(II)을 갖는 유리형태의 2-퀴녹살리놀 화합물을 제조하는 방법.



상기 식들에서 R은 수소, 할로겐 또는 트리플로로메틸기이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 래니촉매를 유황화합물의 수용액으로 처리하는 것을 특징으로 하는 2-퀴녹살리놀 화합물의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 래니촉매는 산성아황산염 수용액으로 처리된 래니니켈인 것을 특징으로 하는 2-퀴녹살리놀 화합물의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 수산화물이 수산화나트륨이나 수산화칼륨인 것을 특징으로 하는 2-퀴녹살리놀 화합물의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 반응이 40 내지 80°C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 2-퀴녹살리놀 화합물의 제조방법.