(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07F 7/08
C07F 7/10

(45) 공고일자 1999년06월01일
(11) 등록번호 10-0190774
(24) 등록일자 1999년01월21일

(21) 출원번호 10-1994-0002068
(22) 출원일자 1994년02월04일
(65) 공개번호 특1994-0019719
(43) 공개일자 1994년09월14일

(30) 우선권주장 8/014,231 1993년02월05일 미국(US)

(73) 특허권자 휠스 아메리카 인코포레이티드
미국 뉴 저지주 08855-0456 피스캐터웨이 센테니얼 애비뉴80

(72) 발명자 제럴드엘.라슨
미합중국펜실바니아18940뉴타운사우스노어우드애브뉴407
토마스브이.죤
미합중국펜실바니아19067야들레이와드드라이브1207
램알.초울라
미합중국펜실바니아19020벤살렘와싱톤레인6218
치투르에스.수브라마니암
미합중국뉴져지08824켄달파크휠러로드13

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 김지수

(54) 트리알킬실릴니트릴의제조방법

요약

트리알킬실릴 니트릴은, 용매 또는 불활성 가스 대기의 존재 또는 부재하에, 화학량론적 양의 트리알킬실릴 할라이드 및 헥사알킬디실라잔 또는 트리알킬실릴 아민올, 시안화수소와 무수적으로 반응시켜 제조한다. 이 반응에서도 촉매가 전혀 필요 없으며, 반응은 바람직하게는 5℃ 내지 25℃의 온도에서 수행한다.

명세서

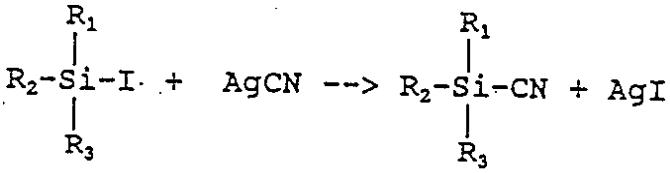
[발명의 명칭]

트리알킬실릴 니트릴의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 트리알킬실릴 니트릴(또한 트릴알킬실릴 시아나이드 및 시아노트리알킬실란으로도 알려짐)의 제조방법에 관한 것이다. 트리알킬실릴 니트릴, 특히 트리메틸실릴 니트릴은 케톤 또는 알데하이드로부터 실릴화된 시아노히드린을 형성하기 위해, 에논에 시아나이드를 공액적으로 가하기 위해, 아실클로라이드로부터 아실니트릴을 형성하기 위해, 케톤을 보호하기 위해, 이민에 가하여 '-아미노 니트릴'을 형성시키기 위해, 및 옥심에 가하여 '-시아노옥심'을 수득하기 위해 사용된다. 트리알킬실릴 니트릴은 카보디이미드, 디이민, 이소시아네이트 및 이소티오시아네이트, 및 니트릴과 반응하여 사이클로 부가물을 생성시킨다. 또한, 트리알킬실릴 니트릴은 아세틸렌, 알렌 및 니트론류에 가해져서 옥시란 및 옥세탄을 개환시킨다. 이는 또한 무기 및 유기 치환체를 포함한 여러가지 친핵성 치환체내에서 시아나이드 이온의 공급원으로서 제공된다. 트리메틸실릴 니트릴은 유기 합성의 목적으로 가장 널리 쓰이는 실리콘 시약 중의 하나로서 기술된 바 있다. [참조 : J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, L. R., Krepski, The Chemistry of Cyanotrimethylsilane, in Advances in Silicon Chemistry (Ed. G. L. Larson), Vol 1, 66 (1991)].

트리알킬실릴 나트릴은 수년동안에 다음과 같이 요오도실란$(R)_3SiI$와 시안화은과의 반응에 의해 제조되어 왔다.



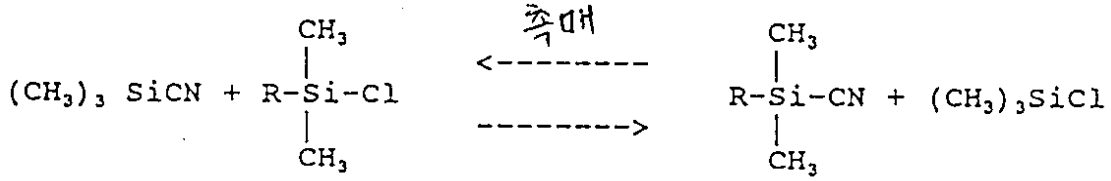
트리메틸실릴 니트릴은 또한 상응하는 설파이드, 브로마이드 및 클로라이드로부터 수득되어 왔다. 문헌[참조: W. C. Groutas, D. Felker, Synthetic Application of Cyanotrimethylsilane, Iodotrimethylsilane, Azidotrimethylsilane, and Methylthio-trimethylsilane, Synthesis, Nov., 861 (1980)]은 시안화은과 클로로트리메틸실란과의 반응에 의해 80%의 수율로 수득됨을 보고하고 있다. 시안화은의 명백한 소모에도 불구하고, 이는 수년간 트리알킬실릴니트릴의 제조를 위해 선택된 시약이었다

[참조 : Rasmussen, et al., 68].

트리알킬실린 니트릴은 또한 DMF 중에서 클로로트리메틸실란과 시안화수은 칼륨의 반응으로, 헥사메틸디실라잔과 시안화수소의 반응으로, 염화알루미늄의 존재하에 메톡시트리에틸실란과 피발로일시아나이드의 반응으로 및 클로로트리페닐실란과 시아노트리에틸실란 간의 시아나이드 교환반응으로부터 적당한 수율로 수득된 바 있다[참조 : Rasmussen et al., 68-69). 헥사메틸디실라잔과 시안화수소간의 반응은 공개되어 있다 [참조 : J. Amer. Chem. Soc., 80, 4151-4153에서의 듀퐁 연구원들의 연구내용, 1958)]. 듀퐁 연구원의 연구내용에서는 36.7%의 트리메틸실릴니트릴 및 45%의 시안화암모늄의 수율을 기술하고 있다. 이 시안화암모늄은 니트릴 염이기 때문에 취급하기가 대단히 어렵다.

트리메틸실릴 니트릴은 트리메틸클로로실란 및 시안화 수소의 디에틸 에테르 용액을 석유중 리튬 분산액과 반응시킴에 의해 제조해 왔다. 이 방법의 변형이 미합중국 특허 제 3,032,575호의 주제이다. 이 변형법에서는 LiH 및 시안화수소로부터 우선 시안화리튬을 형성시킨 후, 이 시안화리튬으로부터 트리알킬실릴니트릴을 제조하는 것을 취해왔다.

72% 트리메틸실릴 니트릴의 적당한 수율은 비스(트리메틸실릴)설파이드와 디시아노디메틸실란의 반응으로 수득되었다. [참조 : M. D. Mizhiritskii, V. O. Reikhsfel'd, Zh. Obshch. Khim., Vol. 55, 1537 (1985)]. 플루오라이드 이온 촉매 작용을 사용하여 n-부틸디메틸실릴 니트릴, t-부틸디메틸실릴 니트릴 및 페닐디메틸실릴 니트릴을 90 내지 100%의 수율로 합성하는 방법이 관측된 바도 있다 [참조 : Rasmussen et al. 71page]. 이들 반응은 다음의 반응식을 포함한다 :



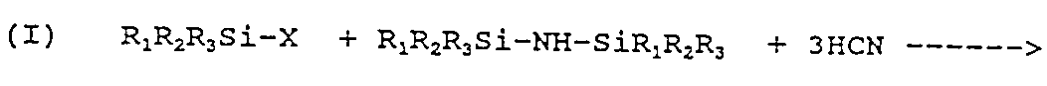
고수율은 일반적으로 트리메틸클로로실란이 형성되면 이를 증류시켜 수득한다 [참조 : Rasmussen et al., 71page]. 생성되는 트리알킬실릴 니트릴 각 몰당 부산물로서 1몰의 트리메틸실릴 클로라이드가 생성됨에 주목해야 한다.

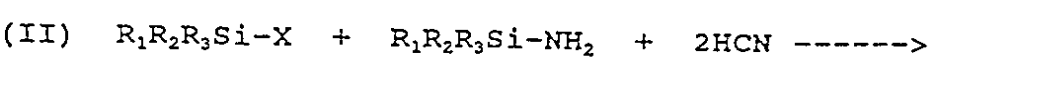
트리메틸실릴 니트릴의 정량적 수율은 클로로트리메틸실란과 시안화칼륨의 등몰 혼합물로부터 관찰된 바 있다 [참조 : F. Duboudin, P. Cazeau, F. Moulines, O. Laporte, A New, One-Pot Synthesis of Silylated Cyanohydrins, Synthesis, March, 212 (1982)]. 비록 상기 저자들이 초자기구와 용매의 철저한 건조가 실행되지 않았음을 주목하였으나, 동일한 반응에 대해서도 또한 71%의 수율이 관찰되었다 [참조 : J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, A Simple, Safe and Inexpensive Preparation of Trimethylsilyl Cyanide, Synthesis, July 1979, page 523]. 그러나, 이 방법은 트리알킬실릴 니트릴 몰당 부산물로서 염화칼륨 1몰을 생성시킨다. 또한, 라스무센과 하일만은 용매로서 값이 비싸고 재순환이 어려운, 무수 N-메틸피롤리돈의 사용을 보고하였다.

시안화수소의 사용은 문헌에 기술되어 있다 [참조 : B. Uznanski, An Improved Preparation of Trimethylsily Cyanide, Synthesis, October, 154 (1978)]. 이에 따르면, 트리메틸실릴 클로라이드를 디에틸 에테르 중에서 25몰% 과량의 시안회수소 및 트리에틸아민과 반응시켜 70% 수율로 트리메틸실릴 니트릴을 생성시킨다. 이 방법은 적당한 수율로만 생산하며 부산물로서 등몰량의 트리에틸아민 하이드로클로라이드를 생성한다.

시아나이드 염이 관련된 당해분야의 현재 기술상태는 엠. 티. 리츠(M. T. Reetz)에게 허여된 미합중국 특허 제4,429,145에 기술되어 있다. 이 리츠의방법은 시안화칼륨을 사용한다. 이 리츠의 방법은 용매로서의 무수 N-메틸피롤리돈과 촉매로서의 10몰%의 요오드화칼륨을 사용한다. 두가지 화학물질은 모두 값이 비싸고 재순환되기가 어렵다. 본 발명에서 트리알킬실릴 나트릴은 용매 또는 불활성 가스 대기의 부재 또는 존재하에, 화학량론적 양의 트리알킬실릴 할라이드 및 헥사알킬디실라잔 또는 트리알킬실릴 아민을 시안화수소와 무수적으로 반응시켜 제조한다.

본 발명의 방법하에서, 트리알킬실릴 니트릴은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있는 2가지의 서로 다른 반응(I 및 II)으로 제조된다.





식 I을 따르건 또는 II를 따르건, 시약은 바람직하게는 화학량론적 양으로 반응시킨다. 따라서, 식 I에 따른, 바람직한 몰비는 다음과 같다: 즉, 시안화수소에 대한 트리알킬실릴 할라이드의 비는 1:3이고; 시안화수소에 대한 헥사알킬디실라잔의 비는 1:3이며 헥사알킬실라잔에 대한 트리알킬실릴 할라이드의 비는 1:1이다. 식 II에 따른, 바람직한 몰비는 다음과 같다 : 즉, 시안화수소에 대한 트리알킬실릴 할라이드의 비는 1:2이고; 트리알킬실릴 아민에 대한 트리알킬실릴 할라이드의 비는 1:1이며 시안화수소에 대한 트리알킬실릴 아민의 비는 1:2이다. 반응물의 화학량론적 양은 생성을 정제 및 안전성과 관련된 문제점을 최소화 하는 것이 바람직하다. 5중량% 미만의 약간 과량의 트리알킬실릴 할라이드가 허용되나 일반적으로 과량의 시안화수소는 피해야만 한다. 만일 바람직한 몰비가 ±0.2 범위내에 한정된다면 반응물은

실질적으로 바람직한 몰비내에 있게 될 것이다.

본 발명에 따른, 치환체(R_1, R_2, R_3)는 다음과 같다.

(A) R_1 =R_2 =R_3 = C_1-C_{16} 알킬 그룹;

(B) R_1 = t-부틸 및 R_2 =R_3 =C_1-C_6 알킬 그룹 및

(C) R_1 = 아릴 그룹 및 R_2 = R_3 =C_1-C_6 알킬 그룹.

각각의 치환체의 조합 (A)-(C)에서, X는 Cl, Br 또는 I일 수 있다. 또한, 각각의 배역에서, C_1-C_6 알킬 그룹은 이소프로필, 이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 네오펜틸, n-헥실 및 기타 그룹을 포함하는 측쇄, 비측쇄, 포화, 불포화, 치환되거나 사이클릭 그룹일 수 있다. 아릴 그룹은 페닐, 벤질, 나프틸, 펜안트릴, 안트라닐 및 기타 그룹을 포함할 수 있고 일반적으로 3개 이하의 환을 포함할 수 있다. 또한, 이런 아릴 그룹은 할로, 알킬, 아르알킬, 아릴, 알콕시, 시아노, 에테르 및 기타 그룹을 포함하는 하나 이상의 치환체를 지닐 수 있다.

본 발명의 방법을 사용함으로써, 부산물로서의 염의 형성을 트리알킬실릴 니트릴 몰당 1몰에서 트리알킬실릴 니트릴 3몰당 1몰 까지 감소시킬 수 있음에 주목해야 한다. 또한, 알킬리 요오드화물 또는 이온교환 수지와 같은 촉매는 더 이상 필요하지 않다.

공간 수율은 용매 무함유 공정으로 실질적으로 개선시킬 수 있으며 생성물은 증류 또는 증류 없이 고순도로 수득할 수 있다. 유독성 생성물의 취급을 제한하고 수율과 순도을 극대화하기 위해서는, 용매의 부재가 바람직하다. 용매가 사용되는 경우, 헥산, 옥탄, 톨루엔, 클로로카본 및 기타가 바람직하다. 이 반응은, 물이 생성물을 분해시키기 때문에, 실질적으로 무수 조건 하에서 수행되어야만 한다. 따라서, 반응 용기나 반응제 모두는 반응개시 전에 철저히 건조시켜야만 한다. 반응 용기가 1000ppm 미만의 물을 함유한다면, 반응 조건은 실질적으로 무수조건이 된다.

반응식 Ⅰ을 따르거나 Ⅱ를 따르거나, 이 반응은 0℃ 내지 60℃, 바람직하게는 5℃ 내지 25℃ 사이의 제안된 범위 내의 온도에서 실시되어야만 한다. 이 반은 0℃이하 또는 60℃를 초과하는 온도에서 수행할 수도 있으나 이렇게 하는 것에 뚜렷한 장점은 없다. 또한, 이 제안된 범위는 또한 상이한 반응제가 사용되거나 또는 반응이 압력하에서 수행될 때도 유용하다.

불활성 가스 대기가 적용될 수도 있으나, 그것이 요구되는 것은 아니다. 불활성 가스가 사용되는 경우, 비용과 입수용이성에서 볼때, 바람직한 가스는 질소이다. 헬륨 및 아르곤과 같은 다른 불활성 가스도 사용될 수 있다. 불활성 대기를 유지시키기 위해서는 약간의 가압상태인 불활성 가스로도 충분하다.

건조된 반응 용기에 최초에 트리알킬실릴 할라이드 및 헥사알킬디실라잔(식 Ⅰ) 또는 트리알킬실릴아민(식 Ⅱ)을 충전 시키고 이 혼합물을 교반시키는 것이 유리하다. 또한 시안화수소를 5℃의 온도에서 혼합물에 공급하다는 것이 유리하다. 시안화 수소가 첨가될때, 반응 혼합물을 15℃까지 점진적으로 가온시키는 것이 바람직하다. 시안화수소의 첨가가 완료된 후, 트리알킬실릴니트릴로의 완전한 전환은 20℃에서 대략 1 내지 36시간 내에 완료될 수 있다.

이 방법으로 수득한 트리알킬실릴 니트릴은 암모늄 할라이드 부산물로부터 여과시켜 정제할 수 있다. 이 암모늄 할라이드는 부산물중에 잔류하는 미량의 트리알킬실릴 니트릴을 회수하기 위해 어떠한 탄화수소 용매로도 세척할 수 있다. 본 발명에 따라 수득되는 트리알킬실릴 니트릴의 수율은 이론치의 90%를 초과할 수 있다. 수득된 트리알킬실릴 니트릴의 순도은 가스 크로마토그래피 분석으로 측정되는 바와 같이, 97%이상이다.

시안화수소의 발생을 피하기 위해서는, 트리알킬실릴 니트릴 생성물이 습기 또는 하이드록실 용매와 접촉하도록 해서는 안된다. 암모늄 할라이드 부산물은 소량의 시안화물을 함유하는 것으로 간주해야만 하며 이에 따른 취급에 주의해야 한다.

다음의 특정 실시예들은 본 발명을 더 상세히 설명한다.

(실시예 1)

트리메틸실릴 니트릴의 제조

무수 질소 대기하에 180g(1.66몰)의 트리메틸실릴 클로라이드 및 269g(1.66몰)의 헥사메틸실라잔을 건조된 반응 용기에 가하고 교반시킨다. 그 후 용기를 5℃까지 냉각시키고 0.5시간 이상에 걸쳐 135g(5.00몰)의 시안화수소를 충전시킨다. 시안화수소를 첨가하는 동안, 반응 혼합물을 15℃의 온도까지 가온시킨다. 시안화수소 첨가후, 대략 20℃의 온도에서 1시간 동안 반응 혼합물을 교반한다. 질소대기하에서 염화암모늄의 백색 침전물로부터 트리메틸실릴 니트릴을 여과한다. 염화암모늄을 헥산(4 × 250㎖)으로 세척하고 부산물과 함께 잔류하는 트리메틸실릴 니트릴 잔사를 수득한다. 증류시켜 용매를 제거하고, 담황색 잔사로서 448g의 트리메틸실릴 니트릴을 분리한다. 총 수율은 순수한 생성물 이론치의 98.2%이다.

(실시예 2)

페닐디메틸실릴 니트릴의 제조

무수 질소 대기하에서 56.8g(0.33몰)의 페닐디메틸클로로실란 및 95.0g(0.33몰)의 1,3-디페닐테트라메틸 디실라잔을 건조된 반응 용기에 가하고, 교반시키며 5℃의 온도로 냉각시킨다. 0.25시간에 걸쳐 27g(1.00몰)의 시안화수소를 반응 혼합물에 가하고, 이 동안 반응 혼합물이 20℃의 온도까지 가온되도록 한다. 시안화 수소를 완전히 가한 후, 반응 혼합물을 20℃에서 24시간 교반 시킨다. 염화 암모늄 침전물을 여과시켜 제거하고 헥산(2 × 100㎖)으로 세척한다. 여과시켜 용매를 제거하고, 담황색 액체로서 총 137g 양의 페닐디메틸실릴 니트릴을 수득한다. 수율은 소량의 출발 클로로실란 및 디실라잔으로 오염된

생성된 이론치의 85.1%이다.

(실시예 3)

t-부틸디메틸실릴 니트릴의 제조

무수 질소 대기로 채워진 건조 반응 용기에 용매로서 100㎖의 펜탄, 37.6g(0.25몰)의 t-부틸디메틸실릴 클로라이드 및 32.7g(0.25몰)의 t-부틸디메틸실릴 아민을 충전시킨다. 이 용기를 5℃의 온도까지 냉각시킨다. 그후, 0.25시간 이상에 걸쳐 13.5g(0.50몰)의 시안화수소를 가하고, 이 동안 반응 혼합물을 20℃까지 승온시킨다. 시안화수소를 첨가한 후, 반응 혼합물을 20℃에서 12시간 교반한다. 침전된 염화암모늄을 질소 대기하에서 반응 혼합물로부터 여과한다. 그후 제거된 염화 암모늄을 펜탄(2 × 100㎖)으로 세척한다.

총 61g의 t-부틸디메틸실릴 니트릴을 수득하며, 이는 소량의 출발 클로로실란으로 오염된 생성물의 이론치의 86.5%의 수율이다.

(실시예 4)

t-부틸디페닐실릴 니트릴의 제조

5.4g(0.20몰)의 시안화수소를, 앞서 건조 용기에 충전시키고 5℃까지 냉각시킨, 25.7g(0.10몰)의 t-부틸디페닐실릴 클로라이드, 25.5g(0.10몰) t-부틸디페닐실릴 아민 및 용매로서 50㎖의 톨루엔의 교반 혼합물에 0.25시간 이상에 걸쳐 가한다. 첨가하는 동안, 반응물을 20℃의 온도까지 승온시키며, 이동안 백색 고형물의 염화 암모늄이 침전된다. 시안화수소의 첨가가 완료된 후 반응 혼합물을 20℃에서 교반하고, 질소 대기하에서 여과하며 톨루엔(2 × 50㎖)으로 염화암모늄 케이크를 세척한다. 혼합된 여과물을 증류시켜 용매를 제거하고 무색 오일로서 (비점: 150-151℃/3㎜Hg) t-부틸디페닐실릴 니트릴(이론치의 85%)을 분리한다.

(실시예 5)

트리-n-헥실실릴 니트릴의 제조

0.25시간 이상에 걸쳐 2.7g(0.10몰)의 시안화수소를, 앞서 건조 용기에 충전시키고 5℃까지 냉각시킨, 16.0g(0.05몰)의 트리-n-헥실실릴 클로라이드와 15.0g(0.05몰)의 트리-n-헥실실릴 아민의 교반 혼합물에 가한다. 첨가하는 중에, 반응물을 20℃까지 승온시키며, 이동안 백색 고형물의 염화암모늄이 침전된다. 시안화수소의 첨가가 완료된 후 20℃에서 24시간 동안 반응 혼합물을 교반시킨다. 그후 질소 대기하에서 반응 혼합물을 여과하고 디에틸 에테르(2 ×25㎖)로 염화암모늄 케이크를 세척한다. 혼합된 여과물을 증류시켜 용매를 제거하고 25g의 트리-n-헥실실릴 니트릴(이론치의 81%)을 무색 오일(비점 : 149-151℃/0.2㎜Hg)로서 분리시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

시안화수소, $(R_1)(R_2)_2Si-X$, 및 $(R_1)(R_2)_2Si-NH-Si(R_1)(R_2)_2$를 포함하는 $(R_1)(R_2)_2Si-CN$(상기식에서, X는 Cl, Br 또는 I이고, R_1은 아릴 그룹 또는 C_1-C_6 알킬 그룹이며, R_2는 C_1-C_6 알킬 그룹이다) 제조용의 , 실질적으로 무수인 반응 혼합물.

청구항 2

실질적으로 무수 조건 하에서, $(R_1)(R_2)_2Si-X$ 및 $(R_1)(R_2)_2Si-NH-Si(R_1)(R_2)_2$를 시안화수소와 반응시킴을 특징으로 하는, $(R_1)(R_2)_2Si-CN$(상기식에서, X는 Cl, Br 또는 I이고, R_1은 아릴 그룹 또는 C_1-C_6 알킬 그룹이며, R_2는 C_1-C_6 알킬 그룹이다)의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, R_1 및 R_2가 메틸 그룹이고 X가 Cl인 방법.

청구항 4

제 2항에 있어서, R_1이 페닐 그룹이고, R_2가 메틸 그룹이며, X가 Cl인 방법.

청구항 5

제 2항에 있어서, 반응을 0℃ 내지 60℃의 온도범위 내에서 수행하는 방법.

청구항 6

제 2항에 있어서, 반응을 5℃ 내지 25℃의 온도범위 내에서 수행하는 방법.

청구항 7

제 2항에 있어서, 반응을 용매 중에서 수행하는 방법.

청구항 8

제 2항에 있어서, 용매가 펜탄인 방법.

청구항 9

제 2항에 있어서, 반응을 불활성 가스 대기하에서 수행하는 방법.