



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월05일
(11) 등록번호 10-1070547
(24) 등록일자 2011년09월28일

(51) Int. Cl.

C07C 209/48 (2006.01) C07C 211/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7023100

(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년03월12일

심사청구일자 2008년12월09일

(85) 번역문제출일자 2005년12월02일

(65) 공개번호 10-2006-0017528

(43) 공개일자 2006년02월23일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/007761

(87) 국제공개번호 WO 2004/108655

국제공개일자 2004년12월16일

(30) 우선권주장

10/455,706 2003년06월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

JP2002523482 A

GB1397576 A

US2292949 A

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김란

(54) 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민의 저압 제조 방법

(57) 요 약

본원은 니켈과 탄소 상 팔라듐의 조합 촉매계, 또는 단일 팔라듐-도핑 라니형 촉매를 사용하는 1-아미노-2-시아노-1-시클로펜텐의 저압 수소화에 의한 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민의 제조 방법을 기재하고 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 불활성 기체로 펴징되고, 25 내지 50°C의 온도에서 수소로 50 내지 500 psi(344 내지 3447 kPa)로 가압된 용기 중에 적합한 용매와 촉매계를 조합하여 활성 촉매를 준비하며, 상기 촉매계는 니켈 및 탄소 상에 지지된 팔라듐, 또는 팔라듐-도핑 라니(Raney)형 니켈 중 어느 하나를 포함하는 것인 단계;

(ii) 상기 활성 촉매를 1-아미노-2-시아노-1-시클로펜텐, 적어도 동일 물부의 무수 암모니아, 및 수산화나트륨, 수산화리튬 및 수산화칼륨으로 이루어진 군 중에서 선택되는 무기 염기의 수용액과 접촉시키는 단계;

(iii) 용기의 온도를 50 내지 150°C의 온도로 상승시키고 수소의 압력을 500 psi(3447 kPa) 내지 1500 psi(10342 kPa)로 높여 용기를 가압하고, 조 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민을 얻을 수 있는 시간 동안 상기 온도 및 압력을 유지하는 단계;

(iv) 조 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민 생성물을 분리하는 단계; 및

(v) 임의로, 조 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민을 정제하여 보다 순수한 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민을 얻는 단계

를 포함하며, 상기 적합한 용매가 물, 비양성자성 극성 유기 용매, 비양성자성 극성 유기 용매의 조합물, 또는 비양성자성 극성 유기 용매와 물의 조합물인, 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (ii)의 1-아미노-2-시아노-1-시클로펜텐이 아디포니트릴을 비극성 방향족 용매 중에 물당량의 입체 장해 염기와 접촉시켜 1-아미노-2-시아노-1-시클로펜텐을 제조하고; 이 단계의 1-아미노-2-시아노-1-시클로펜텐을 단리함으로써 얻어지는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 단계 (ii)의 1-아미노-2-시아노-1-시클로펜텐이 디옥산/물 용매에 용해되는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 회분식으로 수행되며, 단계 (i) 이후 단계 (ii) 이전에 온도 및 압력을 주변 조건으로 낮추는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민을 중류로 정제하는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 적합한 용매가 디옥산/물 용액인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 탄소 상 팔라듐과 조합된 니켈을 포함하는 조합 촉매계, 또는 단일 팔라듐-도핑 라니(Raney)형 촉매에 의한 1-아미노-2-시아노-1-시클로펜텐(CPI)의 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민(AMC)으로의 선택적, 저압 수소화를 기재하고 있다.

배경기술

[0002] 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민(AMC)은 레이지어(Lazier) 및 호크(Howk)에 의해 맨 처음 보고되었으며, 이들

은 알루미나 상 니켈 또는 미분되고 비지지된(unsupported) 코발트 촉매를 사용하여 2000 내지 3000 psi H_2 에서 CPI의 수소화에 의해 디아민을 제조한 것으로 미국 특허 제2292949호에 기재하고 있다. Ni을 사용한 수득률은 36%였고, Co를 사용한 경우에는 59%였다. 1500 psi 이상인 수소 기체의 압력은 VIII족 금속 촉매의 존재 하에 반응에 사용되었다.

[0003] 쳐버트(Chabert)의 영국 특허 제1397576호에는 니켈 22 내지 43%, 크롬 0.2 내지 1.8%, 철 1.5 내지 5%를 함유하며, 잔량은 알루미늄 및 부수적인 불순물로 채워진 분체 라니형 촉매의 존재 하에 CPI의 촉매 수소화를 위한 방법이 기재되어 있다. 이 방법은 93°C 및 1160 내지 1305 psi의 수소압에서 수성 수산화나트륨 및 에탄올에서 진행된다. AMC의 수득률은 54%이다.

[0004] 문헌 [Klenke and Gilbert, Journal of Organic Chemistry, (2001), 66, 2480-2483]에는 Boc-보호 아민의 존재 하에 니켈과 탄소 상 팔라듐의 조합물을 사용하여 니트릴을 환원하기 위한 방법이 개시되어 있다. 이 참고 문헌에는 2-이미노니트릴을 상응하는 디아민으로 환원하기 위한 이들 촉매 조합물의 사용이 개시되어 있지 않을 뿐만 아니라, 이러한 전환을 위한 팔라듐-도핑 라니형 니켈의 사용에 대해서도 전혀 개시되어 있지 않다.

[0005] AMC는 폴리우레탄 가교제, 폴리아미드 개질제, 금속 퀼레이트제 및 다른 다수의 용도를 위한 애폴시-경화제의 제제화에 유용한 귀중한 분자이다. AMC는 여러가지 촉매 수소화 방법에 의해 CPI로부터 제조되어 왔다. 이들 종래 기술의 방법의 대부분은 고압 수소, 고수준의 부식성 수산화나트륨을 필요로 하거나, 또는 낮은 AMC 순도 및(또는) 수득률을 야기한다.

[0006] 본 발명의 목적은 고수준의 수성 수산화나트륨을 사용하지 않으면서 비교적 저압의 수소를 사용하는 경제적인 AMC의 고수득률 제조를 위한 방법을 제공하는 것이다. AMC 제조에 대한 상기 개선점의 조합은 보다 용이한 작업 및 전체 제조 비용의 절감을 제공한다.

[0007] <발명의 요약>

[0008] 본원은 (i) 불활성 기체로 펴징되고, 25 내지 50°C의 온도에서 수소로 50 내지 500 psi(344 내지 3447 kPa)로 가압된 용기 중에 적합한 용매와 촉매계를 조합하여 활성 촉매를 준비하며, 상기 촉매계는 니켈 및 탄소 상에 지지된 팔라듐, 또는 팔라듐-도핑된 라니형 니켈 중 어느 하나를 포함하는 것인 단계; (ii) 상기 활성 촉매를 1-아미노-2-시아노-1-시클로펜텐, 적어도 동일 몰부의 무수 암모니아, 및 수산화나트륨, 수산화리튬 및 수산화칼륨으로 이루어진 군 중에서 선택되는 무기 염기의 수용액과 접촉시키는 단계; (iii) 용기의 온도를 50 내지 150 °C로 상승시키고 수소압을 500 psi(3447 kPa) 내지 1500 psi(10342 kPa)로 높여 용기를 가압하고, 조 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민을 얻기에 충분한 시간 동안 상기 온도 및 압력을 유지시키는 단계; (iv) 조 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민 생성물을 분리하는 단계; 및 (v) 임의로 조 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민을 정제하여 보다 순수한 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민을 얻는 단계를 포함하는, 2-(아미노메틸)-1-시클로펜틸아민의 제조 방법을 기재하고 있다.

발명의 상세한 설명

[0009] 본원은 (i) 니켈과 탄소 상에 지지된 팔라듐과의 조합물을 포함하는 이중 또는 조합 촉매계, 또는 (ii) 팔라듐-도핑 라니형 니켈의 존재 하에 CPI의 AMC로의 저압 수소화 방법을 기재하고 있다. 이 방법은 500 내지 1500 psi(3447 내지 10342 kPa) H_2 의 압력, 50 내지 150°C의 온도에서 암모니아 및 수성 무기 염기를 1 내지 12시간 동안 첨가하면서 수행된다.

[0010] 본원에 사용되는 촉매는 슬러리형 입자이며, 이는 CPI를 방법에 충전하기 전에 50 내지 500 psi(344 내지 3447 kPa) H_2 의 압력, 25 내지 50°C에서 1 내지 4시간 동안 적합한 용매계에서 예비 활성화되어야 한다. 1-아미노-2-시아노-1-시클로펜텐(CPI)인 출발 2-이미노니트릴은 아디포니트릴의 염기 촉매 고리화 반응으로 제조한다. 이 방법은 문헌 [Thompson, Q.E.; J. Am. Chem. Soc., (1958), 80, 5483-5487]에 개시되어 있다. 아디포니트릴을 비극성 방향족 용매, 예컨대 톨루엔 중 입체 장해 염기, 예컨대 소듐 t-부톡시드(1:1 몰당량)로 처리하여 대략 75%의 수득률 및 97%를 초과하는 순도로 CPI를 제조한다.

[0011] CPI의 저압 수소화를 위해 적합한 촉매로는 니켈 함유 촉매, 바람직하게는 비지지된 금속 니켈 또는 골격 니켈 (예를 들면, 데구사(Degussa) Ni B113W, 라니 Ni 2800)과 탄소 상에 지지된 5 내지 10 중량%의 팔라듐(예를 들면, 헤레우스(Heraeus) K0236 탄소 상 10% 팔라듐)의 조합물, 또는 팔라듐-도핑 라니 Ni 2000의 단일 촉매계가 있다. Pd-도핑 라니 Ni 촉매가 바람직하다.

[0012]

탄소 상 팔라듐과 조합된 니켈의 촉매계를 사용하는 경우, 탄소 상 팔라듐 촉매의 적재량은 니켈 촉매에 대해 5 내지 20 중량%이며, 이는 Ni에 대해 0.25 내지 2 중량%의 Pd에 상당한다. 팔라듐-도핑 라니 니켈인 단일 촉매계에서, 팔라듐의 도핑 수준은 니켈 함량에 대해 0.25 내지 1.0 중량%이며, 0.5 중량%가 바람직하다. 슬러리 촉매는 분체, 과립, 또는 다른 비교적 미세한 입자의 형태일 수 있지만, 고정층 촉매는 보다 큰 과립, 압출물, 정제, 구상물 등으로 사용할 수 있다. CPI에 대한 촉매의 총 적재량은 1 g 촉매/10 g CPI이지만, 전환률을 향상시키기 위해서 보다 많은 적재량이 요구될 수 있다. 양 촉매계에 대해, 촉매는 사용 전에, 오토클레이브 등의 반응 용기 중에 촉매를 물, 비양성자성 극성 유기 용매, 비양성자성 극성 유기 용매의 조합물, 또는 비양성자성 극성 유기 용매와 물의 조합물, 바람직하게는 디옥산/탈이온수(3:1 v/v)의 용매 블렌드와 조합하고, 대략 25 내지 50°C로 온도를 상승시키고, 2 부피의 N₂로 페징한 후, 50 psi(344 kPa) 내지 500 psi(3447 kPa)의 압력을까지 수소를 첨가함으로써, 촉매를 활성화시킨다. 이들 조건을 1 내지 4시간 동안 유지하여 촉매계를 활성화시킨다.

[0013]

촉매계를 활성화한 후, 통상적으로 500 psi(3447 kPa) 내지 1500 psi(10342 kPa)의 수소의 존재 하에 반응 용기 중에서 저압 수소화를 수행한다. 질소 또는 아르곤을 초기에 사용하여 반응 용기로부터 공기를 제거하고, 질소 또는 아르곤을 반응 도중 첨가하여 니켈 촉매에 대한 미량 산소의 영향을 최소화시킬 수 있다. 촉매를 CPI, 적어도 동일 몰부의 무수 암모니아(5/1 몰비의 NH₃/CPI가 바람직함), 및 무기 염기 수용액과 접촉시킨다. 적합한 염기로는 나트륨, 칼륨 및 리튬의 수산화물을 들 수 있다.

[0014]

수소화가 수행되는 반응 용기는 용기의 온도를 50 내지 150°C로 상승시키고, 수소압을 500 psi(3447 kPa) 내지 1500 psi(10342 kPa)로 높임으로써 가압된다. 온도 및 수소압은 반응 전체에 걸쳐 유지되어 촉매 수명을 유지하고, AMC로의 전환율 및 AMC에 대한 선택률을 향상시킨다. 50 내지 150°C의 온도는 수소화 도중 CPI의 AMC로의 전환에 바람직하다. 150 내지 200°C의 고온은 용인할 수 없는 2차 및 3차 아민의 고농도를 야기하는 것으로 관찰되었다.

[0015]

본 발명의 방법은 적합한 용매 중에 수행된다. 적합한 용매로는 물, 비양성자성 극성 유기 용매, 비양성자성 극성 유기 용매의 조합물, 또는 비양성자성 극성 유기 용매와 물의 조합물이 있다. 이들의 예로는 디옥산, 디에틸 에테르, 테트라히드로푸란, 물 및 이들의 조합물을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 1:1 v/v 디옥산/물 내지 5:1 v/v 디옥산/물의 디옥산/물 조합물을 포함하는 용액이 바람직하며, 3:1 v/v 디옥산/물의 디옥산/물 조합물이 가장 바람직하다.

[0016]

본 방법은 통상적으로 교반 회분식(슬러리 촉매)으로 진행되며, 상기 촉매는 상기 절차로 활성화되며, 그 후 CPI, 50% 수성 무기 염기(CPI에 대해 대략 2 중량%의 용액)가 오토클레이브에 충전된다. 또한 물을 별도로 첨가하면서, 수성 무기 염기를 무기 염기로서 첨가할 수도 있다. 이 방법이 회분식으로 수행되는 경우, 단계 (i)의 촉매 활성화 후이지만 활성 촉매가 CPI, 무수 암모니아 및 수성 무기 염기와 접촉하기 전에, 온도 및 압력을 주변 조건으로 만든다.

[0017]

본 발명의 방법에 사용되는 CPI는 아디포니트릴을 비극성 방향족 용매 중에 물당량의 입체 장해 염기와 접촉시켜 제조할 수 있다. 이 CPI는 단리되며, 디옥산/물 용액에 용해될 수 있다.

[0018]

AMC의 정제를 수행할 수 있으며, 이는 N₂ 또는 아르곤 등의 불활성 기체 하에 진공 여과한 다음 진공 증류로 촉매로부터 반응 혼합물을 분리함으로써 수행된다. AMC는, 예를 들어 폴리우레탄 가교제, 폴리아미드 개질체, 금속 퀄레이트체 등을 위해 에폭시 경화제의 제제화에 유용한 분자이다.

실시예

[0019]

실시예 1: 니켈 및 팔라듐/탄소의 혼합물을 사용한 1-아미노-2-시아노-1-시클로펜텐(CPI)의 2-아미노메틸-시클로펜틸아민(AMC)으로의 수소화

[0020]

데구사 니켈 촉매(B113W) 30 그램, 헤레우스 K0236 10% Pd/C 촉매 5 그램, 1,4-디옥산 480 mL 및 탈이온수 160 mL를 1000 cc 오토클레이브에 충전하였다. 혼합물을 오토클레이브 중에서 2 부피의 질소로 N₂ 페징하였다. 그 후, 혼합물을 35°C에서 3시간 동안 300 psi(2068 kPa)의 수소로 활성화하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 배기하고, 2 부피의 질소로 페징하였다. CPI 50 그램, 50% 수성 NaOH 1 그램 및 무수 암모니아 75 그램을 첨가하였다. 반응물을 75°C 및 1500 psi(10342 kPa) 수소에서, 반응 도중 1500 psi ± 100 psi(10342 kPa ± 689 kPa)의 압력을 유지하도록 수소로 재가압하면서 12시간 동안 교반하였다. 12시간 후에 반응물을 냉

각하고, 배기하고, 탈이온수로 세정하였다. 반응 혼합물을 N_2 분위기 하에 조립 소성 유리 필터 깔때기를 통해 여과하고, 진공 하에 맑은 점성의 황색 오일로 농축하였다. 분획 절단기를 갖춘 비로(Vigreux) 컬럼을 사용하여 오일을 증류하여 48°C, 4 mmHg(0.53 kPa) 압력에서 생성물을 수집하였다. 기체 크로마토그래피에 의한 생성물의 순도는 99%를 초과하였다. 생성물의 수득률은 65%였다.

[0021] 실시예 2: 팔라듐-촉진 라니 2000 니켈을 사용한 CPI의 AMC로의 수소화

촉매가 0.5 중량% 팔라듐-촉진 라니 Ni 2000인 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 촉매 전처리를 실시하였다. 촉매 1 그램 + 출발 CPI 10 그램을 가열하고, 150°C에서 1500 psi(10342 kPa) H_2 (재가압하면서) 및 과잉의 NH_3 로 6시간 동안 교반하였다. 기체 크로마토그래피는 AMC로의 전환율이 100%이며, AMC로의 선택률이 95%를 초과함을 나타냈다.

[0023] 비교예 1: Ni을 첨가하지 않는 효과를 나타내기 위해 5% Pd/C를 사용한 CPI의 AMC로의 수소화

디옥산 50 mL, 탈이온수 15 mL 및 5% 헤레우스 K0203 Pd/C 2 그램을 100 cc 오토클레이브에 충전하였다. 혼합물을 35°C에서 3시간 동안 H_2 로 300 psi(2068 kPa)로 가압하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 배기한 후, CPI 5 g을 첨가한 다음 무수 암모니아 4 g을 첨가하였다. 용기를 150°C에서 H_2 로 1500 psi(10342 kPa)로 가압(필요에 따라 재가압함)하고, 6시간 동안 가열하였다. 그 후, 혼합물을 실온으로 냉각하고, 배기하고, 3 부피의 N_2 로 펴징하고, 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 생성물은 미반응 CPI 92% 및 AMC 0%였다.

[0025] 비교예 2: Pd/C를 첨가하지 않은 효과를 나타내기 위해 Ni을 사용한 CPI의 AMC로의 수소화

디옥산 50 mL, 탈이온수 15 mL 및 데구사-홀스(Huls) B111W 니켈 2 그램을 100 cc 오토클레이브에 충전하였다. 혼합물을 35°C에서 3시간 동안 H_2 로 300 psi(2068 kPa)로 가압하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 배기한 후, CPI 5 g을 첨가한 다음 무수 암모니아 4 g을 첨가하였다. 용기를 150°C에서 H_2 로 1500 psi(10342 kPa)로 가압(필요에 따라 재가압함)하고, 6시간 동안 가열하였다. 그 후, 혼합물을 실온으로 냉각하고, 배기하고, 3 부피의 N_2 로 펴징하고, 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 생성물은 미반응 CPI 95% 및 AMC 0%를 함유하였다.

[0027] 비교예 3: Ni을 첨가하지 않고, 용매 혼합물을 메탄올로 바꾸고, 온도 및 압력을 낮추는 효과를 나타내기 위해 5% Pd/C를 사용한 CPI의 AMC로의 수소화

CPI 5 그램을 메탄올 25 mL, NH_3 1 g 및 헤레우스 K0227 5% Pd/C 촉매 1 g과 함께 100 cc 오토클레이브에 충전하였다. 오토클레이브를 N_2 로 3회 펴징한 후, 300 psi(2068 kPa) H_2 로 6시간 동안 60°C로 가열하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고, N_2 로 3회 펴징하고 오토클레이브 외부로 흡인 제거하였다. 생성물의 기체 크로마토그래피는 99%의 미반응 CPI를 나타냈다.

[0029] 비교예 4: Pd을 첨가하지 않고, 용매 혼합물을 메탄올로 바꾸고, 압력을 낮추는 효과를 나타내기 위해 Ni을 사용한 CPI의 AMC로의 수소화

CPI 5 g, 데구사-홀스 B111W 니켈 슬러리 0.2 g, 150 °C, 1000 psi(6895 kPa) H_2 및 메탄올 50 mL 중 NH_3 1 g으로 1시간 동안 비교예 3에서와 동일한 절차 및 장치를 사용하였다. 기체 크로마토그래피는 AMC의 흔적이 없고 주로 미반응 CPI임을 나타냈다.