

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl.⁵
C07F 9/65(45) 공고일자 1990년01월18일
(11) 공고번호 특허1990-0000039

(21) 출원번호	특1987-0006574	(65) 공개번호	특1989-0000506
(22) 출원일자	1987년06월27일	(43) 공개일자	1989년03월14일
(71) 출원인	한국과학기술원 이상수 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1		
(72) 발명자	정일남 서울특별시 강동구 가락동 1-2 현대아파트 21-1303 유복열 서울특별시 강남구 반포동 주공 3단지 313동 204호 황상요 서울특별시 강남구 도곡동 527번지 도곡아파트 52동 510호		
(74) 대리인	박장원		

심사관 : 신현문 (책자공보 제1721호)

(54) 실릴 피롤리딘 유도체의 제조방법

요약

내용 없음.

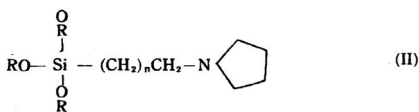
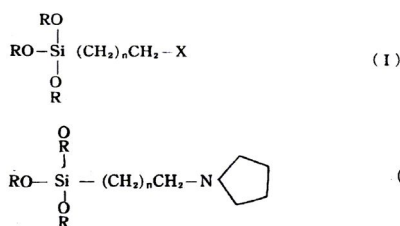
명세서

[발명의 명칭]

실릴 피롤리딘 유도체의 제조방법

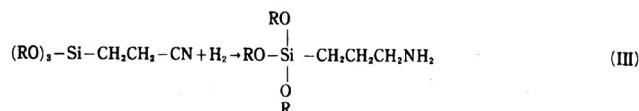
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 할로실란 유도체와 피롤리딘을 반응시켜 실릴 피롤리딘 유도체, 보다 자세히 설명하면 일반식(I)로 표시되는 할로실란 유도체와 피롤리딘을 반응시켜 일반식(II)로 표시되는 실릴 피롤리딘 유도체를 제조하는 새롭고도 진보된 제조방법에 관한 것이다. 일반식(II)의 실릴 피롤리딘 유도체는 실리콘수지 제조용 출발물질, 예컨대 트리히드로클로로실란, 디히드로디클로로실란, 히드로트리클로로실란 등의 실란류 재분배 반응에 사용되는 실리콘 촉매의 출발물질로 사용된다.

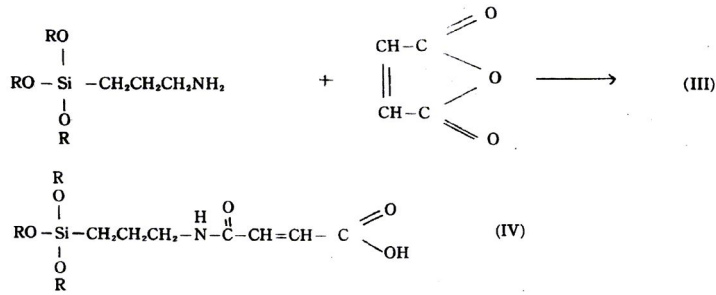


일반식(I)에 있어서, R은 메틸, 에틸, n-부틸, 이소부틸 등의 탄소수가 1에서 4까지의 지방족 알킬기를 표시하며, X는 염소, 브롬 등의 할로겐 원소를 나타내며, n은 1-2까지의 정수이고, 일반식(II)에 있어서 R과 n은 일반식(I)의 R 및 n과 서로 동일하다.

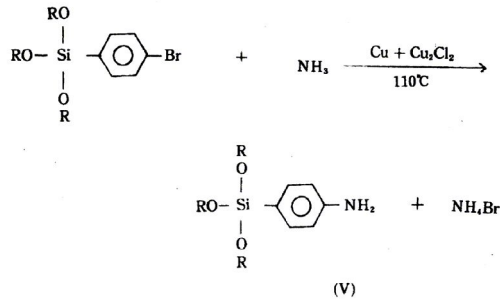
일반식(II)로 표시되는 실릴 피롤리딘 유도체는 현재까지 알려진 바 없는 새로운 유도체이다. 그러나 이와 유사한 유도체의 제조방법이 여러 문헌에 소개되고 있는데, 예컨대 미국특허 3,665,072에 의하면 트리아록시실란과 아릴아민을 반응시켜 일반식(III)의 아미노프로필 실란류를 제조하는 것이다. 그러나 이 방법은 알릴 아민의 독성 때문에 취급하기가 번거롭고 또 환경오염에 대한 규제등으로 제한을 받게되었다. 따라서 비록 오래된 방법(J. Am. Chem. Soc., 73,5130(1951))이긴 하지만 시아노에틸 실란류를 수소화하여 일반식(III)의 아미노프로필 실란류를 제조할 수 있다.



생성된 일반식(III)의 아미노프로필 실란류는 다시 무수말레르산과 같은 사이클릭 카르복시산과 반응하여 일반식(V)의 산(미국특허 3,956,353)을 제조하고 이를 중합에멀전에 이용하고 있다.



한편 아미노아릴 실란류를 제조함에 있어서, 할로아릴실란 유도체를 구리촉매 존재하에 과량의 암모니아를 첨가하여 일반식(V)로 표시되는 아미노아릴 실란류를 제조(미국특허 3,646,087)하고 있다.



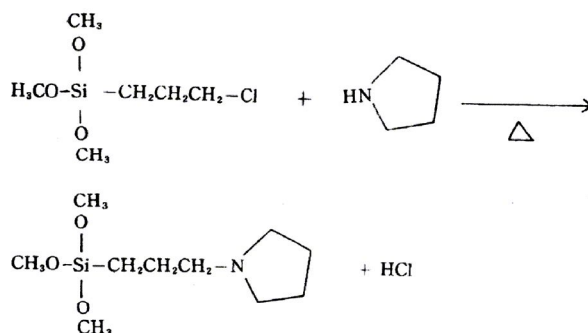
이상의 공지자료를 검토하여 보면, 시아노, 할로겐등의 관능기를 가지고 있는 실란 유도체는 반응조건에 따라 다르긴 하지만 최종적으로 아민유도체의 제조에 관한 것이 공통적이라 하겠다.

본 발명자들은 상기 공지자료에서와 같은 기술사상을 바탕으로 새로운 물질을 제조하고 이를 응용하고자 연구하던차, 기대 이상의 새로운 효과를 나타내는 화합물을 제조하게 되었는데, 본 발명의 일반식(II)로 표시되는 실릴 피롤리딘 유도체가 또 다른 실란 유도체와 중합하여 망상구조를 형성하고 이것이 실란류의 불균등화 반응촉매로 유용하게 사용할 수 있음을 알게 되었다.

본 발명의 제조방법을 설명하면 일반식(I)로 표시되는 할로실란 유도체와 피롤리딘을 가열반응시킴으로써 일반식(II)의 실릴 피롤리딘 유도체를 제조하는 것이다. 본 발명의 제조방법을 더욱 구체적으로 설명하면 일반식(I)의 할로실란 유도체는 공기화합물로 용이하게 구입할 수 있으며 피롤리딘도 구입하거나 또는 피롤을 환원시켜 얻을 수 있다.

반응조건은 일반식(I)의 할로실란 유도체 1몰에 대하여 피롤리딘 2-3몰이 적당하나 바람직하기는 2.5몰이 좋다. 반응조건은 약 2-3atm 가압하에 100℃ 내지 170℃에서 5시간이내 수행하는 것이 바람직하며, 반응 후 진공하에 증류하면 원하는 일반식(II)의 실릴 피롤리딘 유도체가 얻어진다. 일반식(I)에 있어서 R은 메틸, 에틸, 부틸등 탄소수가 1에서 4까지의 지방족 알킬기가 적당하나, 원료 구입을 고려하여 메틸기가 바람직하며, X는 염소, 브롬등의 할로겐을 사용하면 좋으나 원료가격을 참작하여 염소가 바람직하며 n은 1 내지 2의 정수이다.

본 발명의 제조방법을 보다 알기쉽게 화학식으로 표시하면, R이 메틸이고 n이 2이며 X가 염소인 경우 다음과 같은 제조공정으로 일반식(II)의 실릴 피롤리딘 유도체가 제조된다.

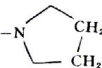


다음의 실시예는 본 발명을 더욱 명확히 밝혀줄 것이나 본 발명의 범위가 이에 국한된다는 것은 아니다.

[실시예 1]

용량 1l의 오토클레브(2atm)에 199g(1몰)의 3-클로로프로필트리메톡시 실란과 178g(2.5몰)의 피롤리딘을 가하고 145±5℃에서 5시간 가열하였다. 반응후 생성물을 실온으로 식힌다음, 상층을 분리 회수하여 감압(1mmHg)하에 증류하였더니 30℃에서 미반응 피롤리딘(13g)을 회수하였고 71±1℃에서 236g(수율 90%)의 3-(트리메톡시실릴)프로필피롤리딘을 얻었다.

$\text{nmr}(\delta) : 0.61, \text{ multiplet}(2\text{H}), \text{SiCH}_2$;

1.3-1.9, **multiplet** (6H), $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-, -\text{N}$ 

2.3-2.6, **multiplet** (6H), $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$  ;

3.5, **singlet** (9H), $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

[실시예 2]

실시예 1과 같은 반응조건이나 3-클로로프로필트리메톡시 실란 대신에 2-클로로메틸트리메톡시 실란을 사용하여 반응시켰더니 2-(트리메톡시 실릴)에틸 피롤리딘(수율 85%)이 얻어졌다.

$\text{nmr}(\delta) : 0.60, \text{ multiplet}(2\text{H}), \text{SiCH}_2$;

1.62, **triplet** (4H), $-\text{N}$  ;

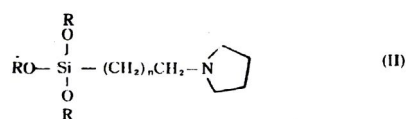
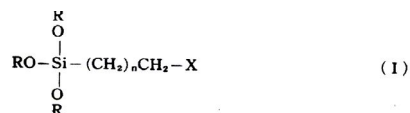
2.3-2.6, **multiplet** (6H), $-\text{CH}_2-\text{N}$  ;

3.5, **Singlet** (9H), $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식 (I)의 할로실란 유도체와 피롤리딘을 약 2-3atm 가압하에 100°C - 150°C 에서 반응시킴을 특징으로 하는 일반식 (II)의 실릴 피롤리딘 유도체를 제조하는 방법.



일반식 (I)에 있어서, R이 메틸, 에틸, n-부틸 또는 이소부틸기를 표시하여 X는 염소 또는 브롬을 표시한다. n은 1-2의 정수이다. 일반식 (II)에 있어서, R이 메틸, 에틸, n-부틸 또는 이소부틸기를 표시한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 일반식 (I)의 할로실란 유도체와 피롤리딘과의 몰비가 1 : 2-3으로 이루어진 것이 특징인 일반식 (II)의 실릴 피롤리딘 유도체의 제조방법.