(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 211/38
C07C 209/26

(45) 공고일자 1996년11월18일
(11) 공고번호 특1996-0015622

(21) 출원번호	특1992-0022915	(65) 공개번호	특1993-0012682
(22) 출원일자	1992년11월30일	(43) 공개일자	1993년07월21일

(30) 우선권주장 P 41 41 962.6 1991년12월19일 독일(DE)
(73) 특허권자 헥스트 악치엔 게젤샤프트 피터스, 라이첼트
독일연방공화국 프랑크푸르트/매인 80
(72) 발명자 클라우스 크니프
독일연방공화국, 4200 오베르하우젠 1, 로젠슈트라세 93
레틀레프 캄프만
독일연방공화국, 4630 보쿰, 프리드 호프 슈트라세 100
쥐르겐 베버
독일연방공화국, 4200 오베르하우젠 11, 분젠슈트라세 17
(74) 대리인 이수웅

심사관 : 김영우 (책자공보 제4726호)

(54) 8-N,N-디알킬아미노트리사이클로[5.2.1.0^{n}]데칸의 제조공정

요약

내용없음

명세서

[발명의 명칭]

8-N,N-디알킬아미노트리사이클로[5.2.1.0$^{2.6}$]데칸의 제조공정

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 8-N,N-디알킬아미노트리사이클로[5.2.1.0$^{2.6}$]데칸의 제조공정에 관한 것이다.

트리사이클로[5.2.1.0$^{2.6}$]데칸과 부합하는 4기(quarternary) 암모늄염은 8-N,N-디알킬아미노트리사이클로[5.2.1.0$^{2.6}$]데칸을 할로겐화알킬(alkyl halide)과 반응시킴으로서 제조될 수 있다.

트리사이클로[5.2.1.0$^{2.6}$]데칸의 4기 암모늄염은 제오라이트(Zeolite)의 생산을 위한 예로써 설명할 수 있다.

9-디메틸아미노테트라하이드로디사이클로[5.2.1.0$^{2.6}$]데칸의 다단식 합성은 P.Wilder, J. Am, Chem, Soc. 81, 655-658(1959)에 기술되어 있다.

케톤(트리사이클로[5.2.1.0$^{2.6}$]데칸-8(9)-원)에서 시작되므로 옥심(oxime)은 하이드록실아민화 반응에 의해 제조된다. 옥심은 두단계(1차는 PtO_2와 H_2로, 2차는 Na로)에서 상응하는 아민(8(9)-아미노트리사이클[5.2.1.0$^{2.6}$]데칸)으로 변형된다.

이 아민은 포름알데하이드와 포름산의 혼합액을 이용하여(9)-디에틸아미노테트라하이드로디사이클로펜타디엔으로 전환될 수 있다. 이 메틸화 반응의 수율은 사용된 1차 아민을 기준으로 48%이고, 전체 제조공정은 기준으로는 상당히 낮다.

8-케토트리사이클로[5.2.1.0]데칸(트리사이클로[5.2.1.0$^{2.6}$]-데칸-8(9)-원)에서 시작되는 N,N-디알킬-8-아미노트리사이클로[5.2.1.0]데칸(8-N,N-디알킬아미노트리사이클로[5.2.1.0$^{2.6}$]데칸의 제조공정은 WO 90/04567에 기술되어 있다.

이 공정에서 케톤은 포름산의 존재하, 160-195℃에서 디알킬포름아마이드와 반응한다. 반응시간은 10-50시간이고, CO_2가 형성된다.

반응중에 압력이 불필요하게 오르는 것을 방지하기 위해 CO_2를 지속적으로 제거한다.

전술된 공정은 기술적으로 아주 복잡할 뿐아니라, 시간이 아주 많이 드는 과정이었다.

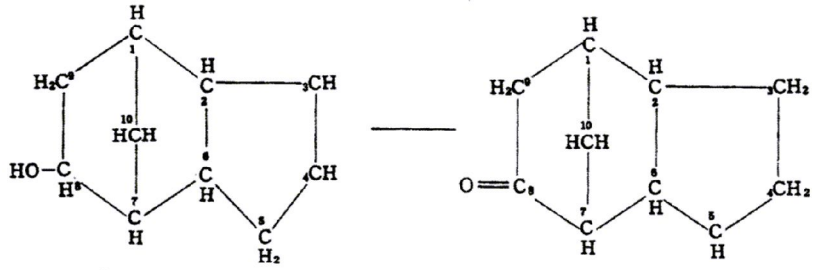
본 발명의 목적은 필요로 하는 8-N,N-디알킬아미노트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸을 고효율로 제조하고, 전환에 필요한 시간을 줄이는 공정의 개발에 있다.

이러한 목적은 8-N,N-디알킬아미노트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸의 제조공정으로 이루어진다. 이 공정에서 트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8(9)-원은 가압 기온상태하, 수수소를 포함한 백금함유 담체 촉매(Supported catalyst)의 존재하에서 HNR_1R_2(R_1과 R_2는 탄소수 1-6개의 알킬기를 갖는다)의 아민과 반응한다.

이 전환에서 요구되는 트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8(9)-원은 산업적 규모에서, 디사이클로펜타디엔으로부터 얻어진다. 불포화 알콜인 8(9)-하이드록시트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데-3-엔은 산성촉매제(황산이나 양이온교환기)의 존제하에서 물의 첨가로 형성된다.

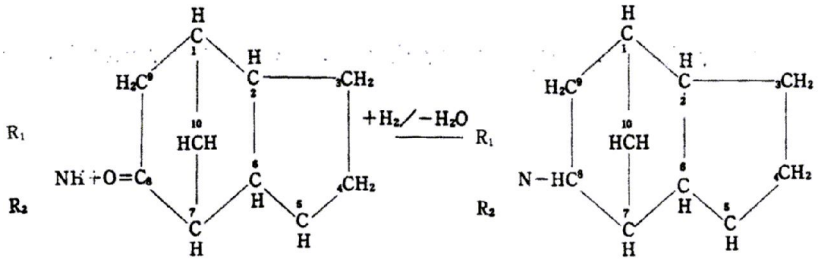
그리고, 고온에서 니켈이 함유된 촉매제의 사용으로 트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8(9)-원으로 전환될 수 있다.

반응 평형에 따른 분자내 수소의 재배치인 이러한 전환에서 8(9)번 위치의 하이드록시기는 케토기로 전환된다. 그리고 이 반응에서 방출된 수소는 3번 위치의 C-C 이중 결합에 첨가된다.



8(9)-하이드록시-트리사이클로-[5.2.1.$0^{2.6}$]데-3-엔　　트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8(9)-원

불호화 알콜은 이런 방법으로 트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]-데칸-8(9)-원으로 전환된다. 그리고 다음과 같이 평형을 이룬다.



트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8(9)-원　　8-N,N-디알킬아미노트리사이클로-[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸

필요로 하는8-N,N-디알킬아미노트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]-데칸은 트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8(9)-원과 R_1R_2NH 아민으로부터 형성된다.

트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8(9)-원과 R_1R_2NH 아민의 초기물질은 동량으로 사용된다. 다양화하자면, 초기물질이 초과하는 것도 가능하다.

트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8(9)-원과 R_1R_2NH 아민은 몰비 0.2:1에서 1:1, 적절하게는 0.7:1에서 0.9:1로 반응한다.

R_1R_2NH 아민의 R_1, R_2 잔기는 같을 수도 다를 수도 있는데, 탄소수 1-6개 특히 1-4개, 적절하게는 1-3개를 갖는 알킬잔기이다.

적당한 아민은 디메틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 디-n-부틸아민, 디-i-부틸아민, 디-n-펜틸아민, 디-3-메틸부틸아민, 디-n-헥실아민, 디-i-헥실아민, N-메틸에틸아민, 디-메틸프로필아민, N-메틸부틸아민, N-메틸펜틸아민, N-메틸헥실아민, N-에틸프로필아민, N-에틸부틸아민, N-에틸펜틸아민, N-에틸헥실아민, N-프로필부틸아민, N-프로필펜틸아민, N-프로필헥실아민, N-부틸펜틸아민, N-부틸헥실아민, 특히 디메틸아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 그중 적절한 것을 디메틸아민이다.

백금을 함유한 담체 촉매는 백금에 대한 특별한 요구 함량이 있는 것은 아니다. 촉매제는 0.1-10 특히

0.2-7, 그중 적절하게는 0.5-5% 백금중량비이다. 또한, 고용량의 백금 촉매제가 사용될 수도 있다.

적절한 담체는 규조토, 실리카겔, SiO_2, Al_2O_3 또는 활성탄, 특히 Al_2O_3나 활성탄, 그중 적절한 것은 활성탄이다. 또한, 전술한 물질의 혼합물이 담체로서 사용될 수도 있다.

본 발명에 따른 공정은 수소의 첨가가 요구된다. 스토이치오메틱양을 기준으로 과잉의 수소를 사용하는 것이 좋다. 수소를 이용하여 예정 압력을 설정하고, 다음 전환에 필요한 양만큼의 수소를 첨가하는 것이 좋다. 비록 반응이 저압에서 미리 일어났다 할지라도, 압력의 조정은 0.5-15, 특히 1.0-10, 적절하게는 1.5-8MPa로 할 수 있었다.

전환은 가압하에서 증가하는데, 적당한 온도는 30-150℃ 범위이고, 특히 40-130℃, 적절하게는 50-120℃이다.

본 발명에 따른 공정은 지속적으로 또는 회분 시스템(batchwise)으로 수행될 수 있다. 이 공정은 특히 회분 시스템으로 적당하다.

다음 예는 본 발명을 설명한 것이다. 그러나, 본 발명은 이들 구체적인 구현예에만 한정되는 것은 아니다.

실험편(Experimental part)

실예 1

8-N,N-디알킬아미노트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸의 제조.

트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8-원 2250g(15몰) 담체로서 활성탄에 백금을 5%(백금중량비) 포함한 촉매제 11.25g을 회전교반기 가진 가압솥(autoclave, 5ℓ 용량)에 무산소적으로 넣는다.

디메틸아민 877g(19.5몰)이 별도의 용기에 있으며, 이 용기와 연결된 모세관을 통해서 디메틸아민을 수소가스의 가압으로 가압솥에 주입한다.

다음에 수소를 1.9MPa 기압으로 주입한다.

반응 혼합물을 교반하면서 40분 동안 100℃까지 가열한다.

반응의 결과로 압력은 0.8MPa로 떨어진다.

그러면, 수소가스를 첨가하여 반응 압력을 2.0Mpa로 조정하고 수소의 반복 추가에 의해 이 압력 수준을 유지한다.

수소 첨가 1시간 후 반응이 완료된다. 반응 혼합물을 몇시간 정도 더 반응하도록 놓아둔다. 그 다음 반응 생성물을 냉각하고, 가압여과를 통해 촉매와 분리한다.

반응의 결과는 다음과 같다.(각 경우는 사용된 케톤에 기준한다.)

전환율:96.2%, 선택율:98.5%, 수율:94.8%

실예 2

트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8-원 300g(2몰), 예 1에서 기술된 촉매제 1.5g이 사용되며, 회전 교반기가 장치된 가압솥(1ℓ 용량)에 무산소적으로 넣는다.

디메틸아민 117g(2.6몰)이 따로 준비되어 수소를 이용하여 가압솥에 주입된다. 가압솥은 디메틸아민으로 가득찬다.

반응 산물은 예 1에서 기술된 것과 마찬가지로 처리한다.

수소 첨가 55분후에 반응이 완료된다. 혼합 반응이 더 일어나도록 몇시간 그대로 둔다. 그 다음 반응생성물을 냉각하고, 가압 여과를 통해 촉매와 분리한다.

반응의 결과는 다음과 같다.(각 경우는 사용된 케톤에 기준한다)

전환율:96.5%, 선택율:98.1%, 수율:94.7%

실예 3

예 2에 기술된 공정을 적용한다.

반응 산물을 가압하에서 여과에 의해 촉매와 분리한다.(촉매는 재사용된 것임)

수소첨가는 55분후에 완료된다.

혼합반응이 더 일어나도록 몇시간 동안 놓아둔다.

반응 산물을 냉각하고, 가압 여과로 촉매와 분리한다. 반응 결과는 다음과 같다.(각 경우는 사용된 케톤에 기준한다.)

전환율: 96.5%, 선택율:98.2%, 수율 94.8%

실예 4

예 2에 기술된 공정을 적용한다.

예 3에 쓰이고, 가압 여과에 의해 분리된 촉매가 사용된다.(촉매는 2차 재새용된 것임)

수소의 첨가는 70분후 완료되고, 혼합 반응이 더 일어나도록 몇시간 둔다.

반응 산물을 냉각하고, 가압 여과로 촉매와 분리한다.

반응 결과는 다음과 같다.(케톤 기준)

전환율:96.4%, 선택율:97.8%, 수율:94.3%

반응조건과 GC(Gas Chromatography) 분석에 의해 결정된 반응 산물의 성분이 다음 표에 기술되어 있다.

[표]

예		1	2	3	4
온도	[℃]	100	100	100	100
압력	[MPa]	2.0	2.0	2.0	2.0
반응시간 (후반응 포함)	[분]	120	115	115	130
초기물질; 케톤	[g]	2250	300	300	300
디메틸아민	[g]	877	117	117	117
몰비 케톤[1]; 디메틸아민		0.77 : 1	0.77 : 1	0.77 : 1	0.77 : 1
촉매(%중량비, 케톤 기준)		0.025	0.025	0.025	0.025
반응 산물의 성분(%중량비)					
초기유출		0.43	0.62	1.64	1.26
이성질체		0.45	0.54	0.27	0.55
디메틸아미노트리사이클로데칸[2]		92.62	92.23	91.47	91.03
3차 아민 케톤[3]		0.35	0.32	0.45	0.45
불용성 케톤[3]		3.61	3.38	3.34	3.39
알콜[4]		2.46	2.86	2.75	3.24
고 끓는점 화합물		<0.08	<0.05	<0.08	<0.08

1) 트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8-원

2) 8-N,N-디알킬아미노트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸

3) 트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8-온-3-엔

4) 8-하이드록시트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸+8-하이드록시트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데-3-엔

(57) 청구의 범위

청구항 1

가압 가온상태 및 수소를 포함한 백금함유 담체 촉매의 존재하에서, 트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8-(9)-온을 R_1R_2NH(R_1과 R_3는 탄소수 1~6개를 갖는 알킬기이다)과 반응시키는 것을 특징으로 하는 8-N,N-디알킬아미노트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸의 제조공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8(9)-온과 R_1R_2NH를 0.2:1~1:1몰비로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조공정.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 R_1과 R_2 각각 서로 같거나 다른 아민을 사용하는 것을 특징으로 하는

제조공정.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 R_1과 R_2가 각각 탄소수 1～4의 알킬기인 아민을 특징으로 하는 제조공정.

청구항 5

제9항에 있어서, 상기 R_1과 R_2가 각각 메틸기인 아민을 사용하는 것을 특징으로 하는 제조공정.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 백금함유 담체 촉매가 0.1～10% 백금중량비를 갖는 것을 특징으로 하는 제조 공정.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 백금함유 담체 촉매가 Al_2O_3, 규조토, 실리카겔, SiO_2, 활성탄을 담체로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조공정.

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 트리사이클로[5.2.1.$0^{2.6}$]데칸-8(9)-온과 R_1R_2NH를 0.7:1-0.9:1몰비로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조공정.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 R_1과 R_2가 각각 탄소수 1~3의 알킬기인 아민을 사용하는 것을 특징으로 하는 제조공정.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 백금함유 담체 촉매가 0.2~7% 백금중량비를 갖는 것을 특징으로 하는 제조공정.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 백금함유 담체 촉매가 0.5~5% 백금중량비를 갖는 것을 특징으로 하는 제조공정.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 백금함유 담체 촉매가 Al_2O_3, 활성탄을 담체로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조공정.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 백금함유 담체 촉매가 활성탄을 담체로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조공정.