



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0096121
 (43) 공개일자 2014년08월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 253/30 (2006.01) *C07C 253/32* (2006.01)
C07C 255/32 (2006.01) *C07C 255/37* (2006.01)
C07D 211/88 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7016094
- (22) 출원일자(국제) 2012년11월16일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년06월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/072849
- (87) 국제공개번호 WO 2013/072466
 국제공개일자 2013년05월23일
- (30) 우선권주장
 1160534 2011년11월18일 프랑스(FR)

- (71) 출원인
로디아 오퍼레이션스
 프랑스 75009 파리 튀 드 클리쉬 25
- (72) 발명자
마리옹, 필립
 프랑스 에프-69390 베르내중 루트 뒤 뷔에 140
자코, 롤랑
 프랑스 에프-69340 프랑슈빌 뒤 데 팡죤 15
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **니트릴 관능기를 포함하는 화합물의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 니트릴 관능기를 포함하는 화합물 및 환형 이미드 화합물의 제조에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 유리하게는 자연 유래 및 재생을 통해 얻어지는 카복실 관능기를 포함한 화합물로부터, 그리고 2-메틸글루타로니트릴(MGN), 또는 2-메틸 글루타로니트릴(MGN), 에틸-2 숙시노니트릴(ESN) 및 아디포니트릴(AdN)을 포함하는 디니트릴 혼합물 N으로부터 니트릴 관능기를 포함하는 화합물을 제조하는 것에 관한 것이다.

(72) 발명자

그리모, 로랑스

프랑스 에프-75003 파리 튀 생 마르탱 167

카르티니, 다미앵

프랑스 에프-17000 라 로셀르 튀 몽미렐 63

엘캄, 로랑

프랑스 에프-75012 파리 튀 레그라베랑 2

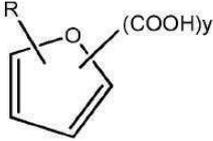
특허청구의 범위

청구항 1

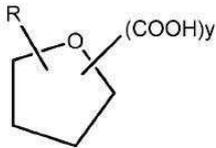
루이스산 촉매의 존재 하에서, 화학식 II의 카복실산 1종 이상,



또는 각각 화학식 IV의 카복실산 1종 이상,



또는 각각 화학식 VI의 카복실산 1종 이상과

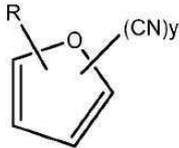


적어도 2-메틸글루타로니트릴(MGN)의 반응에 의한 것인,

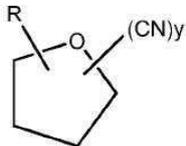
화학식 I의 니트릴 1종 이상,



또는 각각 화학식 III의 니트릴 1종 이상,



또는 각각 화학식 V의 니트릴 1종 이상,



및 적어도 환형 이미드인 3-메틸글루타르이미드의 제조 방법이며, 상기 화학식에서,

x 및 z는 0 또는 1이고, (x+z)는 1 또는 2이며,

v 및 w는 0 또는 1이고, (v+w)는 1 또는 2이고,

R₁은 헤테로원자를 포함할 수 있는 포화 또는 불포화의 선형 또는 분지형 탄화수소 기를 나타내며, (x+z)가 2인 경우에는 4개 내지 34개의 탄소 원자를 포함하며, (x+z)가 1인 경우에는 2개 내지 22개의 탄소 원자를 포함하는 것이고,

y는 1 또는 2이고,

R은 1개 이상의 치환기를 나타내는 것인 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 2-메틸글루타로니트릴(MGN), 2-에틸숙시노니트릴(ESN) 및 아디포니트릴(AdN)을 포함한 디니트릴 혼합물 N을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 디니트릴 혼합물 N은 부타디엔의 이중 하이드로시아화 반응에 의한 아디포니트릴 제조 방법으로부터 수득되는 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 디니트릴 혼합물 N은 중량을 기준으로,
 2-메틸글루타로니트릴을 70% 내지 95%, 바람직하게는 80% 내지 85%,
 2-에틸숙시노니트릴을 5% 내지 30%, 바람직하게는 8% 내지 12%,
 아디포니트릴을 0% 내지 10%, 바람직하게는 1% 내지 5%, 그리고
 100%의 나머지는 다양한 불순물에 해당하는 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 II, IV 및/또는 VI의 화합물은 식물 또는 동물 유래의 재생 가능 물질로부터 수득되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 II의 화합물은 카프로산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 아디프산, 헵탄디오산, 옥탄디오산, 아젤라산, 세바신산, 운테칸디오산, 도데칸디오산, 브라실산(brassylic acid), 테트라데칸디오산, 헥사데칸디오산, 옥타데칸디오산, 에이코산디오산, 도코산디오산, 옥타데센산, 올레산, 리시놀레산, 에루크산, 리놀레산, 리놀렌산, 36개의 탄소 원자를 포함한 지방산 이량체 및 테레프탈산 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, R은

- 바람직하게는 1개 내지 6개의 탄소 원자, 더욱더 바람직하게는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기,
- 바람직하게는 1개 내지 6개의 탄소 원자와 1개 내지 13개의 할로겐 원자, 더욱더 바람직하게는 1개 내지 4개의 탄소 원자와 1개 내지 9개의 할로겐 원자를 갖는 선형 또는 분지형 모노할로겐화, 폴리할로겐화 또는 퍼할로겐화 알킬기,
- 에테르 R₂-O- 또는 티오에테르 R₂-S- 기 (R₂는 1개 내지 6개의 탄소 원자, 더욱더 바람직하게는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 페닐기임),
- 아실옥시 또는 아로일옥시 R₂-CO-O- 기 (R₂기는 위에 주어진 것과 동일한 의미를 지님),
- 아실 또는 아로일 R₂-CO-기 (R₂기는 위에 주어진 것과 동일한 의미를 지님),
- 하이드록실기,
- 할로겐 원자, 바람직하게는 불소 원자

중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, y는 1이고, R은 -CO-O-R₃ (R₃은 화학식 IV 또는 VI에서 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타냄)을 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 IV의 화합물은 2,5-퓨란디카복실산, 2,5-테트라하이드로퓨란 디카복실산, 2-푸로산, 2,5-퓨란디카복실산 모노메틸 에스테르 또는 2,5-테트라하이드로퓨란디카복실산 모노메틸 에스테르인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 매질로부터 화합물을 분리시켜, 한편으로는 적어도 니트릴을, 다른 한편으로는 적어도 환형 이미드인 3-메틸글루타르이미드를 회수하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 적어도 회수된 니트릴을 수소화 반응시켜 상응하는 아민을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 적어도 회수된 환형 이미드 3-메틸글루타르이미드를 알코올과 반응시켜 상응하는 디에스테르를 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 니트릴 관능기를 포함하는 화합물 및 환형 이미드 화합물의 제조에 관한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로 본 발명은 유리하게는 자연 유래 및 재생을 통해 얻어지는 카복실 관능기를 포함한 화합물로부터, 그리고 2-메틸글루타로니트릴(MGN), 2-에틸숙시노니트릴(ESN) 및 아디포니트릴(AdN)을 포함하는 디니트릴 혼합물 N으로부터 니트릴 관능기를 포함하는 화합물을 제조하는 것에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 니트릴 관능기를 포함하는 화합물은 아민 화합물 제조용으로 중요한 생성물이다. 디니트릴 화합물은 예를 들어 폴리아미드와 같은 중합체의 공급원인 단량체 아민을 생성한다. 모노니트릴 화합물은 예를 들어 양이온 계면활성제의 제조에 사용되는 아민 또는 아미드를 생성한다.

[0004] 니트릴 합성을 위한 많은 방법들, 특히 암모니아 및 카복실산을 출발물질로 한 합성 방법들이 제공되었다. 이들 합성 방법은 석유 정제시 나오는 탄화수소 화합물, 및 많은 가스와 에너지를 소비하는 수증기 개질 공정에서 유래되는 수소로부터 얻어진 암모니아를 주로 출발원료로서 사용한다.

[0005] 석유 자원이 고갈되고 있는 것을 감안하여, 보통 에너지 형태로 소비되거나 부가가치가 주어지는 원료 또는 재생가능한 것으로 지칭되는 자원, 또는 재활용 원료를 비롯하여, 수많은 분야에서 사용되는 재료를 제조하는데 중요한 상기 화합물의 합성 방법을 개발하기 위해 많은 연구가 착수되었다. 일반적으로 이러한 재생가능 자원(renewable resource)은 경작형 또는 비경작형 식물 재료, 이를테면 나무, 식물(예컨대, 사탕수수, 옥수수, 카사바, 밀, 지저깨비(rape), 해바라기, 야자나무, 피마자유 나무 등), 또는 동물성 물질(예컨대, 지방(수지(tallow) 및 이와 유사한 것))으로부터 생산된다.

[0006] 이러한 식물 또는 동물 물질은 일반적으로 여러 기계적, 화학적, 그리고 심지어는 생물학적 단계들을 포함하는 방법을 통해 전환된다.

[0007] 또한, 재활용 원료에 관해서는, 특히, 부타디엔의 하이드로시아노반응에 의해 수득되는 헥사메틸렌디아민 및 카프롤락탐(폴리아미드 생성용 단량체들임)의 합성에 사용되는 주요 화학 중간생성물인 아디포니트릴을 제조하는 경우에 2-메틸글루타로니트릴 또는 2-에틸숙시노니트릴과 같이 대부분 분지형 디니트릴 화합물을 포함한 일련의 디니트릴 부산물이 생성된다. 이러한 수득된 분지형 디니트릴 화합물들의 혼합물은 증류법에 의해 아디포니트릴로부터 분리된다. 일반적으로 완전한 분리가 이루어지지 않기 때문에, 분지형 디니트릴 화합물들의 혼합물에는 아디포니트릴이 낮은 비율로 포함되어 있을 수도 있다.

[0008] 이들 부산물 또는 혼합물에 부가가치를 부여하기 위한 여러 해결방안이 제시되었다. 그 중 하나는, 특정 폴리아미드의 제조를 위한 단량체로서 또는 비타민 B3(니코틴아미드)의 제조를 위한 중간생성물로서 사용되는 특히 2-메틸펜타메틸렌디아민(MPMD)을 제조하기 위한 일차 아민을 제공하기 위해, 디니트릴 화합물을 수소화시키는 것으로 이루어진다. 이 방법에는 2-메틸글루타로니트릴 및 2-메틸펜타메틸렌디아민의 정제 단계가 요구된다.

[0009] 공업적으로는, 이러한 부산물을 연소시켜 증기 또는 에너지 형태로 경제적으로 이용하기도 한다. 그러나, 이러한 연소법에는 생성된 산화질소를 제거하기 위한 가스 처리가 요구될 수 있고, 연소 결과로 이산화탄소 가스가 생성되어 대기로 배출된다.

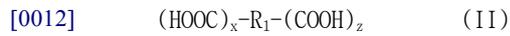
발명의 내용

해결하려는 과제

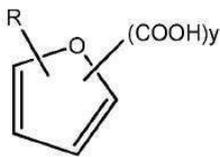
[0010] 따라서, 이러한 디니트릴 화합물 또는 혼합물에 부가가치를 부여하고, 디니트릴 화합물 또는 혼합물을 부가가치를 가질 수 있으며 경제적으로 유리한 화학적 화합물로 전환시키기 위한 새로운 경로를 찾아야 하는 상당한 필요성과 요구가 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 이러한 취지에서, 본 발명은 루이스산 촉매의 존재 하에서, 화학식 II의 카복실산 1종 이상,

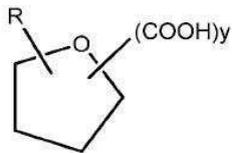


[0013] 또는 각각 화학식 IV의 카복실산 1종 이상,



[0014]

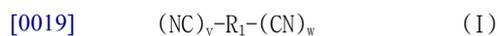
[0015] 또는 각각 화학식 VI의 카복실산 1종 이상과



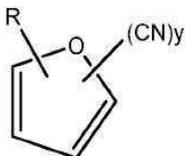
[0016]

[0017] 적어도 2-메틸글루타로니트릴(MGN)의 반응에 의한 것인,

[0018] 화학식 I의 니트릴 1종 이상,

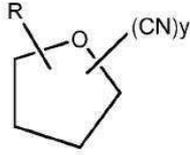


[0020] 또는 각각 화학식 III의 니트릴 1종 이상,



[0021]

[0022] 또는 각각 화학식 V의 니트릴 1종 이상,



[0023]

[0024] 및

[0025] 적어도 환형 이미드인 3-메틸글루타리미드의 제조 방법을 제공하며, 상기 화학식에서,

[0026] x 및 z는 0 또는 1이고, (x+z)는 1 또는 2이며,

[0027] v 및 w는 0 또는 1이고, (v+w)는 1 또는 2이고,

[0028] R₁은 헤테로원자를 포함할 수 있는 포화 또는 불포화 선형 또는 분지형 탄화수소 기를 나타내며, (x+z)가 2인 경우에는 4 내지 34개의 탄소 원자를 포함하며, (x+z)가 1인 경우에는 2 내지 22개의 탄소 원자를 포함하는 것이고,

[0029] y는 1 또는 2이고,

[0030] R은 1개 이상의 치환기를 나타낸다.

[0031] 화학식 IV 또는 VI의 카복실산은 1개 이상의 치환기를 가질 수 있다.

[0032] 유리하게, 2-메틸글루타로니트릴(MGN), 2-에틸숙시노니트릴(ESN) 및 아디포니트릴(AdN)을 포함한 디니트릴 혼합물 N을 이용한다. 그러면 적어도 환형 이미드인 3-메틸글루타리미드 및 3-에틸숙시미드가 수득된다.

[0033] 바람직하게, 디니트릴 혼합물 N은 부타디엔의 이중 하이드로시아화 반응에 의한 아디포니트릴 제조 방법으로부터 얻어지는 혼합물이다. 바람직하게는 아디포니트릴로부터 분지형 디니트릴(2-메틸글루타로니트릴, 2-에틸숙시노니트릴)을 분리가능하게 하는 증류 분획물에 해당된다.

[0034] 이러한 디니트릴 혼합물은 일반적으로 다음과 같은 조성(중량을 기준으로 함)을 가진다:

[0035] 2-메틸글루타로니트릴: 70% 내지 95%, 바람직하게는 80% 내지 85%;

[0036] 2-에틸숙시노니트릴: 5% 내지 30%, 바람직하게는 8% 내지 12%,

[0037] 아디포니트릴: 0% 내지 10%, 바람직하게는 1% 내지 5%,

[0038] 100%의 나머지는 다양한 불순물.

[0039] 본 발명의 방법은 전술된 바와 같은 화학식 II, IV 또는 VI의 카복실산을 사용한다.

[0040] 유리하게, 화학식 II, IV 또는 V의 카복실산은 식물 또는 동물 유래의 재생가능 물질로부터 유도된다.

[0041] 재생가능 물질 또는 재생가능 자원은 그 원료를 인간의 시간 척도로 단기간에 걸쳐 재구성시킬 수 있는 천연, 동물 또는 식물 자원이다. 소비되는 대로 가능한 한 빨리 재생가능한 원료가 특히 필요하다.

[0042] 화석 물질로부터 수득되는 재료들과는 달리, 재생가능 원료는 다량의 ¹⁴C를 함유하고 있다. 바람직하게, 본 발명의 니트릴은 재생가능 원료로부터 수득되는 유기 탄소로 구성된다. 따라서, 이러한 바람직한 특성은 ASTM D6866 표준에 기재되어 있는 방법들 중 한 가지 방법을 따라, 구체적으로는 상기 표준에 기재되어 있는 질량분석법 또는 액체 섬광 계수법에 따라 ¹⁴C 함량을 구하여 봄으로써 확실해질 수 있다.

[0043] 이들 재생가능 자원은 경작형 또는 비경작형 식물 재료, 예를 들면 나무, 식물(예컨대, 사탕수수, 옥수수, 카사바, 밀, 지저깨비, 해바라기, 야자나무, 피마자유 나무 등), 또는 동물성 물질(예컨대, 지방(수지 및 이와 유사한 것))으로부터 생산될 수 있다.

[0044] 예를 들어, 화학식 II, IV 또는 VI의 카복실산은 식물유 또는 천연 다당류, 예를 들면 전분 또는 전분 추출이 가능한 셀룰로오스(예를 들면, 옥수수, 밀 또는 감자)와 같은 재생가능 자원으로부터 수득될 수 있다. 특히 다양한 전환 공정, 구체적으로 종래 화학적 공정으로부터 유래될 수 있으며, 효율적 전환 공정 또는 발효 전환 공

정으로부터도 유래될 수 있다.

- [0045] 화학식 II의 화합물이 지방 1가산인 경우, 이러한 지방 1가산은 예를 들면 식물유 또는 동물유를 화학적 전환 (오일의 가수분해 반응)시켜 얻을 수 있다.
- [0046] 화학식 II의 화합물이 2가산인 경우, 이러한 2가산은 위의 방법에 따라 얻은 지방 1가산을 발효시켜 얻을 수 있다. 예를 들어, 1가산을 2가산으로 전환시키기 위해 *Candida tropicalis* 개질형 이스트를 사용할 수 있다. 이에 대해 특히 국제특허 제91/06660호 및 미국특허 제4 474 882호 문헌을 참조할 수 있다. 2가산은 식물유 또는 동물유를 화학적 전환시켜 얻을 수도 있다.
- [0047] 다당류가 출발물질인 경우, 화학식 II의 화합물은 일반적으로 발효작용을 통해 얻어진다.
- [0048] 2,5-퓨란디카복실산은 예를 들어 점액산(mucic acid) 또는 하이드록시메틸퍼프랄로부터 수득가능하다.
- [0049] R₁ 라디칼은 지방족 라디칼, 방향족 또는 지환족 라디칼을 포함한 기일 수 있으며, 예를 들면 하이드록실 관능기, 에스테르 관능기 및 이와 유사한 것으로 관능화될 수 있다.
- [0050] 화학식 II의 화합물은 예를 들어 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 카프로산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 아디프산, 헵타디오산, 옥타디오산, 아젤라산, 세바신산, 운데칸디오산, 도데칸디오산, 브라실산(brassylic acid), 테트라테칸디오산, 헥사테칸디오산, 옥타테칸디오산, 에이코산디오산, 도코산디오산, 옥타데센산, 올레산, 리시놀레산, 에루크산, 리놀레산, 리놀렌산, 탄소수 36의 지방산 이량체, 테레프탈산 및 이소프탈산 중에서 선택될 수 있다.
- [0051] 유리하게, 화학식 II의 화합물은 카프로산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 아디프산, 헵타디오산, 옥타디오산, 아젤라산, 세바신산, 운데칸디오산, 도데칸디오산, 브라실산, 테트라테칸디오산, 헥사테칸디오산, 옥타테칸디오산, 에이코산디오산, 도코산디오산, 옥타데센산, 올레산, 리시놀레산, 에루크산, 리놀레산, 리놀렌산, 탄소수 36의 지방산 이량체, 테레프탈산 및 이소프탈산 중에서 선택된다.
- [0052] 아젤라산은 올레산을 오존분해시켜 얻을 수 있다.
- [0053] 헵타디오산 및 세바신산은 피마자유로부터 얻을 수 있다.
- [0054] 도데칸디오산은 코코넛유 또는 야자핵유로부터 생산가능한 라우르산으로도 알려져 있는 도데칸산을 생발효시켜 얻을 수 있다.
- [0055] 브라실산은 지저깨비 내에 에스테르 형태로 존재하는 것으로 분류된 에루크산으로부터(특히, 에루크산을 오존분해시켜) 얻을 수 있다.
- [0056] 테트라테칸디오산은 코코넛유 또는 야자핵유로부터 생산가능한 미리스트산을 생발효시켜 얻을 수 있다.
- [0057] 헥사테칸디오산은 주로 야자유에 존재하는 팔미트산을 생발효시켜 얻을 수 있다.
- [0058] 옥타테칸디오산은 모든 식물유에 존재하기도 하지만 특히는 동물 지방에 존재할 수 있는 것으로 분류된 스테아르산을 생발효시켜 얻을 수 있다.
- [0059] 에이코산디오산은 주로 유채씨 내에서 발견되는 아라키드산을 생발효시켜 얻을 수 있다.
- [0060] 도코산디오산은 피마자유로부터 추출되는 운데실렌산을 복분해시켜 얻을 수 있다.
- [0061] 탄소수 36의 선형 지방족 2가산은 예를 들면 크라프트 공정을 통해 전환된 침엽수의 부산물로부터 수득되는 지방산 이량체이다. 또한 상기 2가산은 구체적으로 유럽특허 제0 471 566호 문헌에 기재된 바와 같이 불포화 일염기성 장쇄 탄화수소 지방산(이를테면, 리놀레산 및 올레산)을 올리고머화시키거나 중합시켜 얻을 수 있다.
- [0062] 유리하게, R은
- [0063] - 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자, 더욱더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기,
- [0064] - 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소 원자와 1 내지 13개의 할로겐 원자, 더욱더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자와 1 내지 9개의 할로겐 원자를 갖는 선형 또는 분지형 모노할로겐화, 폴리할로겐화 또는 퍼할로겐화 알킬기,

- [0065] - 에테르 R₂-O- 또는 티오에테르 R₂-S- 기 (R₂는 1 내지 6개의 탄소 원자, 더욱더 바람직하게는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기, 또는 페닐기를 나타냄),
- [0066] - 아실옥시 또는 아로일옥시 R₂-CO-O- 기 (R₂기는 위에 주어진 것과 동일한 의미를 지님),
- [0067] - 아실 또는 아로일 R₂-CO-기 (R₂기는 위에 주어진 것과 동일한 의미를 지님),
- [0068] - 하이드록실기,
- [0069] - 할로겐 원자, 바람직하게는 불소 원자
- [0070] 중에서 선택된다.
- [0071] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, y는 1이고, R은 -CO-O-R₃ (R₃은 화학식 IV 또는 VI에서 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 나타냄)을 나타낸다.
- [0072] 바람직하게, 화학식 IV 또는 VI의 화합물은 2,5-퓨란디카복실산, 2,5-테트라하이드로퓨란디카복실산, 2-푸로산, 2,5-퓨란디카복실산 모노메틸 에스테르 및 2,5-테트라하이드로퓨란디카복실산 모노메틸 에스테르 중에서 선택된다.
- [0073] 본 발명의 방법과 관련하여, 여러 카복실산의 혼합물, 예를 들면, 화학식 II 또는 IV 또는 VI의 카복실산과 또 다른 카복실산의 혼합물, 또는 화학식 II(또는 IV 또는 VI)의 여러 카복실산의 혼합물을 사용할 수 있다. 산 혼합물의 예로, 팜유 또는 코코넛유에서 생성되는 코코넛산, 탈로우산 및 이와 유사한 것을 언급할 수 있다
- [0074] 본 발명의 반응은 루이스산 촉매의 존재 하에 수행된다. 루이스산의 예로, AlCl₃, FeCl₃, ZnCl₂, TiCl₄ 또는 란타니드 트리플레이트, 이를테면 Yb(OTf)₃을 언급할 수 있다.
- [0075] 사용되는 촉매의 양은 사용되는 반응물질들의 몰수에 대해 유리하게는 0.1 몰% 내지 4 몰%, 바람직하게는 0.5 몰% 내지 2 몰%이다.
- [0076] 반응 매질은 미량의 물을 포함할 수 있다.
- [0077] 본 발명의 방법은 150 내지 350°C의 온도에서 수행하는 것이 유리하다. 이용되는 압력은 일반적으로 대기압 내지 몇몇 bar이다.
- [0078] 본 발명의 방법은, 통상적 가열에 대한 대안으로, 극초단파를 반응 혼합물에 인가함으로써 수행될 수도 있다. 조사 시간은 유리하게 10 내지 30분, 바람직하게는 5 내지 15분이다.
- [0079] 유리하게, 2-메틸글루타로니트릴(MGN)의 양 또는 혼합물 N의 사용량은 니트릴 관능기로 전환되어야 하는 화학식 II 또는 IV 또는 VI의 카복실산의 산 관능기 당 적어도 하나의 2-메틸글루타로니트릴(MGN) 또는 2-에틸숙시노니트릴(ESN) 분자가 반응 매질에 도입될 수 있도록 정한다.
- [0080] 화학식 II 또는 IV 또는 VI의 산으로서 2가산을 사용하는 경우, (예를 들면, 니트릴 관능기를 더 적게 사용함으로써) 이에 상응하는 디니트릴 또는 산 니트릴을 얻는 것이 가능하다.
- [0081] 화학식 (II) 또는 (IV) 또는 (VI)의 화합물과 본 발명에 따른 디니트릴의 혼합물 N 사이의 반응시, 이미드가 형성되며, 구체적으로는 MGN으로부터 3-메틸글루타르이미드가 수득되고, ESN으로부터 3-에틸숙신이미드가 수득된다.
- [0082] 유리하게, 또한 본 발명의 방법은 한편으로는 적어도 화학식 (I) 또는 (III) 또는 (V)의 니트릴을, 다른 한편으로는 적어도 환형 이미드를 반응 매질로부터 회수하는 단계를 포함한다.
- [0083] 이러한 회수 단계는 증류법과 같은 임의의 공지된 방법에 따라 반응 매질로부터의 화합물을 분리시킴으로써 수행가능하다.
- [0084] 제1 유리한 구현예에 따르면, 반응성 증류법에 의해 화합물을 얻을 수 있다. 이는 얻고자 하는 화학식 (I) 또는 (III) 또는 (V)의 니트릴의 비점이 반응 온도보다 낮을 때(특히, 탄소수가 낮은 니트릴의 경우) 니트릴이 형성되는 대로 증류시킬 수 있어, 반응의 평형상태가 니트릴이 형성되는 쪽으로 이동하게 되기 때문에 특히 유리하다. 이러한 반응성 증류법은 예를 들어 화학식 (I) 또는 (III) 또는 (V)의 니트릴이 2,5-디시아노테트라하이드로퓨란 또는 모노니트릴, 이를테면 옥타니트릴이거나 노나니트릴일 때 이용될 수 있다.

[0085] 제2 유리한 구현예에 따르면, 화합물은 뜨거운 물을 사용한 추출법으로 분리가능하다. 이는 이미드가, 특히 지방 니트릴과는 다르게, 일반적으로 수용성이기 때문이며, 이로써 시행하기 용이한 경로를 통해 잘 분리시킬 수 있게 한다. 이러한 경로는, 분리시키고자 하는 니트릴의 비점과 이미드의 비점이 서로 가까워, 결과적으로 예를 들면 종래의 증류법으로는 분리시키기 어려운 경우에 특히 바람직하다. 상기 뜨거운 물을 사용한 추출법은 예를 들어 화학식 (I)의 니트릴이 라우로니트릴이거나 올레오니트릴인 경우, 또는 화학식(II)의 산 혼합물을 사용하는 경우에 적용가능하다. 추출이 진행되는 동안 물의 온도는 일반적으로 50℃ 이상이다.

[0086] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 당업자에 공지된 방법에 따라, 상기와 같이 회수된 화학식 (I) 또는 (III) 또는 (V)의 니트릴을 수소화시킴으로써 이에 상응하는 아민을 형성한다. 화학식(III)의 니트릴이 회수될 때, 니트릴 관능기의 수소화 반응뿐만 아니라 퓨란 고리의 이중결합의 수소화 반응을 포함하는 니트릴의 수소화로 인해 화학식(V)의 화합물에 해당하는 아민이 생성될 수 있다. 이로써, 모든 탄소가 바이오계(바이오계 카복실산, 다시 말해서 재생가능 원료로부터 취득되는 카복실산으로부터 취득되기 때문임)이고, 질소 원자가 회수되는(보통 하소되어 이산화탄소 및 산화질소 - 시행 법률을 충족하도록 처리해야 하는 그린하우스 가스들- 를 생성하는 부산물로부터 유도되기 때문임) 아민을 얻는다. 디아민은 폴리아미드 제조용 원료로 사용될 수 있으며, 따라서 중합반응에 사용된 산에 따라 부분적 또는 완전한 바이오계가 되는지 결정된다. 상기 아민은 계면활성제의 제조용으로도 사용가능하다.

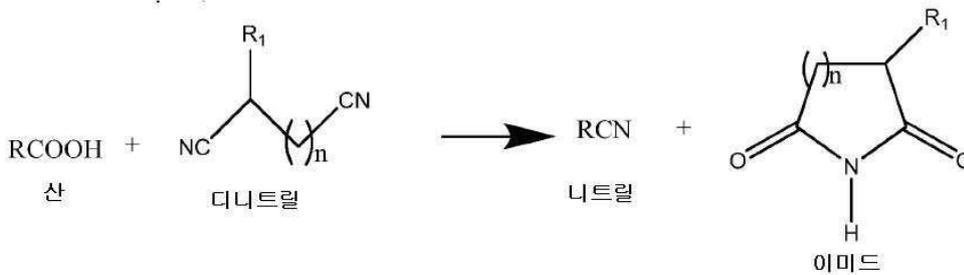
[0087] 본 발명의 또 다른 특정 구현예에 따르면, 본 발명의 방법에 따라 회수된 환형 이미드를 알코올과 반응시켜 이에 상응하는 디에스테르를 형성할 수 있다. 이러한 방법에 대해 공지되어 있으며, 특히는 국제출원공개 제 2008/009792호 및 제2009/056477호 문헌에 기재되어 있다. 디에스테르를 용매로 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0088] 본 발명의 다른 상세한 사항 또는 이점들은 하기에 제공된 실시예를 통해 보다 분명해질 것이다.

실시예들

[0090] 본 실시예들에서는 아래와 같은 반응을 수행하였다:



이때, n=2
R1 = H 또는 CH3

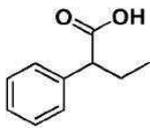
[0091] 본 실시예들의 조작 조건과 그 결과들을 아래의 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	산	디니트릴	촉매 물%	과정	DC% 산	RY% 니트릴	RY% 이미드
비교예 1	화합물 1	글루타로니트릴	-	열	44	40	42
1	화합물 1	글루타로니트릴	AlCl ₃ 2%	열	85	83	84
2	화합물 1	글루타로니트릴	Yb(OTf) ₃ 1%	열	90	69	85
3	화합물 1	글루타로니트릴	ZnCl ₂ 1%	열	68	66	67
비교예 2	화합물 1	글루타로니트릴	-	극초단파	74	62	68
4	화합물 1	글루타로니트릴	AlCl ₃ 1%	극초단파	85	75	80

5	화합물 1	글루타로니트릴	ZnCl ₂ 1%	극초단파	86	86	86
6	화합물 1	2-메틸-글루타로니트릴	AlCl ₃ 1%	열	84	76	83
7		글루타로니트릴	AlCl ₃ 1%	극초단파	83	83	83
8		글루타로니트릴	AlCl ₃ 1%	극초단파	57	52	55
9		글루타로니트릴	AlCl ₃ 1%	극초단파	84	80	82
10		글루타로니트릴	AlCl ₃ 1%	극초단파	66	40	65

[0094] 표 1에서 언급된 화합물 1은 아래와 같다:



[0095]

[0096] 표 1에 언급된 촉매의 몰 퍼센트는 산 및 디니트릴 반응물질들의 전체 몰을 기준으로 표현한 것이다.

[0097]

표 1에서 언급된 열 및 극초단파 두 과정을 이하 설명한다.

[0098]

열 과정:

[0099]

유리관에 있는 산(3.0 mmol) 및 촉매(0.06 mmol, 0.02 당량을 이용 - 실시예 1에서는 0.12 mmol, 0.04 당량을 이용)의 혼합물에, 디니트릴(3.0 mmol, 1.0 당량)을 첨가하였다. 그런 후에는 유리관을 (스크류 마개를 사용하여) 기밀 상태로 밀폐하고, 5시간 동안 200℃에서 기계식으로 교반하였다. 반응이 끝나면, 미정제 반응 생성물을 10 ml의 에탄올이 담긴 50 ml-환저형 플라스크에 옮겼다. 필요하다면, 반응 혼합물이 에탄올에 용해되도록 촉진하기 위해, 유리관을 60℃의 초음파 배스에 넣는다. 그런 후, 이 혼합물에 3 g의 실리카를 첨가하여, 에탄올이 증발된 다음 고품 증착물이 생성되도록 하였다. 끝으로, 실리카 컬럼 상에서의 크로마토그래피(구배: M₁ 내지 M₀, 이어서 M₀)를 수행한 후, 순수 니트릴을 수득하였다. 환형 이미드의 경우, 에틸 아세테이트로 용리한 후에 수득되었다. 원하는 니트릴로의 전환도는 상기 미정제 생성물을 ¹H NMR로 분석함으로써 결정하였다. 위에 나타난 수율은 정제 단계 후 단리된 생성물의 수율이다.

[0100]

극초단파 과정:

[0101]

해당 목적을 위해 설계된 유리관에 있는 산(3.0 mmol) 및 촉매(0.06 mmol, 0.02 당량)의 혼합물에, 디니트릴(3.0 mmol, 1.0 당량)을 첨가하였다. 그런 후에는 유리관을 적합한 마개를 사용하여 밀폐하고, 10분 동안 300℃에서 자석식 교반하면서 극초단파 작용(사용된 기기: Anton Paar사의 Monowave[®] 300) 하에 두었다. 반응이 끝나면, 미정제 반응 생성물을 10 ml의 에탄올이 담긴 50 ml-환저형 플라스크에 옮겼다. 필요하다면, 반응 혼합물이 에탄올에 용해되도록 촉진하기 위해, 유리관을 60℃의 초음파 배스에 넣는다. 그런 후, 이 혼합물에 3 g의 실리카를 첨가하여, 에탄올이 증발된 다음 고품 증착물이 생성되도록 하였다. 끝으로, 실리카 컬럼 상에서의 크로마토그래피(구배: M₁ 내지 M₀, 이어서 M₀)를 수행한 후, 순수 니트릴을 수득하였다. 환형 이미드의 경우, 에틸 아세테이트로 용리한 후에 수득되었다. 원하는 니트릴로의 전환도는 상기 미정제 생성물을 ¹H NMR로 분석함으로써 결정하였다. 위에 나타난 수율은 정제 단계 후 단리된 생성물의 수율이다.

[0102]

주(註):

[0103]

M₀은 80:20 디클로로메탄/에틸 아세테이트 혼합물이다.

- [0104] M₁은 90:10 석유 에테르/M₀ 혼합물이다.
- [0105] M₂는 80:20 석유 에테르/M₀ 혼합물 및 이와 유사한 것이다.
- [0106] M₉는 10:90 석유 에테르/M₀ 혼합물이다.
- [0107] **비교예 6**
- [0108] 200 mmol의 2-메틸글루타로니트릴을 100 ml 3구 플라스크에 넣고, 여기에 200 mmol의 2-페닐부탄산을 첨가하였다. 이를 교반하고, 생성된 현탁액에 4 mmol의 85% 오르토인산을 첨가하였다. 그런 후에는 반응 매질을 5시간 동안 200℃에서 가열하였다. 해당 시간이 지나면, 반응 매질을 분석하고, 이에 따른 결과를 얻었다:
- [0109] MGN의 DC% = 52%, MGI에 대한 RY% = 51%, 2-페닐부탄니트릴에 대한 RY% = 45%.
- [0110] **실시예 11**
- [0111] 200 mmol의 2-메틸글루타로니트릴 및 100 mmol의 도데칸디오산을 100 ml 3구 플라스크에 넣었다. 이 현탁액에 3 mmol의 무수 AlCl₃을 첨가하였다. 그런 후에는 교반하면서 200℃까지 가열하였다. 혼합물을 이 조건 하에 5시간 동안 유지하였다. 이어서, 반응 매질을 분석하고, 이에 따른 결과를 얻었다:
- [0112] MGN의 DC% = 90%, MGI에 대한 RY% = 88%, 2-페닐부탄니트릴에 대한 RY% = 81%.
- [0113] **실시예 12**
- [0114] 130 g(1200 mmol)의 2-메틸글루타로니트릴 및 20 g(120 mmol)의 이소프탈산을 250 ml-유리 반응기에 넣었다. 이렇게 생성된 백색 현탁액을 교반하고, 여기에 0.32 g(2.4 mmol)의 무수 염화알루미늄을 첨가하였다. 혼합물을 서서히 270℃까지 가열하고, 이 조건에 4시간 동안 유지하였다.
- [0115] 온도가 상승되는 동안, 이소프탈산은 MGN에 용해되었다.
- [0116] 이어서, 반응 매질을 GC로 분석하였다. MGI에 대한 RY%로 76%를 얻었고, 1,3-디시아노벤젠의 수율로 69%를 얻었다.